



(45) 授权公告日 2014. 10. 08

权利要求书4页 说明书23页 附图6页

1. 一种液晶显示装置,其特征在于,包括:
 具有像素电极的有源矩阵基板;
 具有相对电极的相对基板;
 设置在所述有源矩阵基板与所述相对基板之间的垂直取向型的液晶层;和
 在所述有源矩阵基板与所述液晶层之间、以及所述相对基板与所述液晶层之间设置的取向维持层,该取向维持层含有多官能单体聚合而得到的聚合物,

所述有源矩阵基板和所述相对基板中的至少一个还具有取向膜,

所述取向膜含有:聚酰亚胺;和多官能单体聚合而得到的聚合物,

所述取向膜中含有的所述聚合物的所述多官能单体由通式 (1) $\text{Pb1-Ab1-(Zb1-Ab2)}_n\text{-Pb2}$ 表示,在通式 (1) 中, Pb1 和 Pb2 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, Ab1 和 Ab2 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, Zb1 为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 基或单键, n 为 0 或 1,

Ab1 和 Ab2 中的至少一个被至少 1 个氟基取代,

所述取向维持层中含有的所述聚合物的所述多官能单体由通式 (2) $\text{Pa1-Aa1-(Za1-Aa2)}_n\text{-Pa2}$ 表示,在通式 (2) 中, Pa1 和 Pa2 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, Aa1 和 Aa2 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, Za1 为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 基或单键, n 为 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其特征在于:

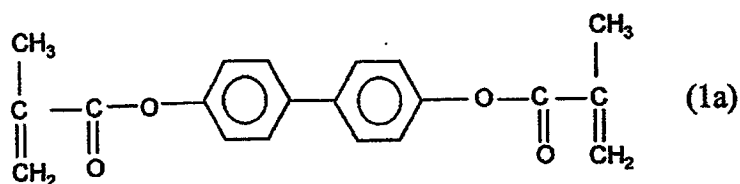
所述取向膜中含有的所述聚合物的所述多官能单体具有多个乙烯基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向膜中含有的所述聚合物的所述多官能单体包括二甲基丙烯酸酯单体。

4. 如权利要求 3 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述二甲基丙烯酸酯单体由结构式 (1a) 表示:



5. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向维持层中含有的所述聚合物的所述多官能单体具有多个乙烯基。

6. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其特征在于:

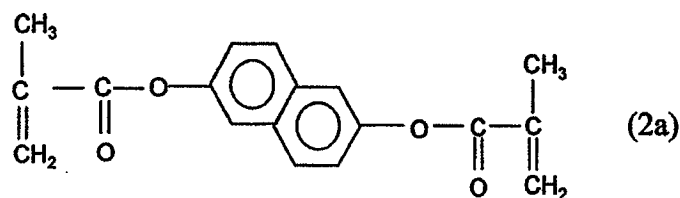
Aa1 和 Aa2 中的至少一个被至少 1 个氟基取代。

7. 如权利要求 5 所述的液晶显示装置,其特征在于:

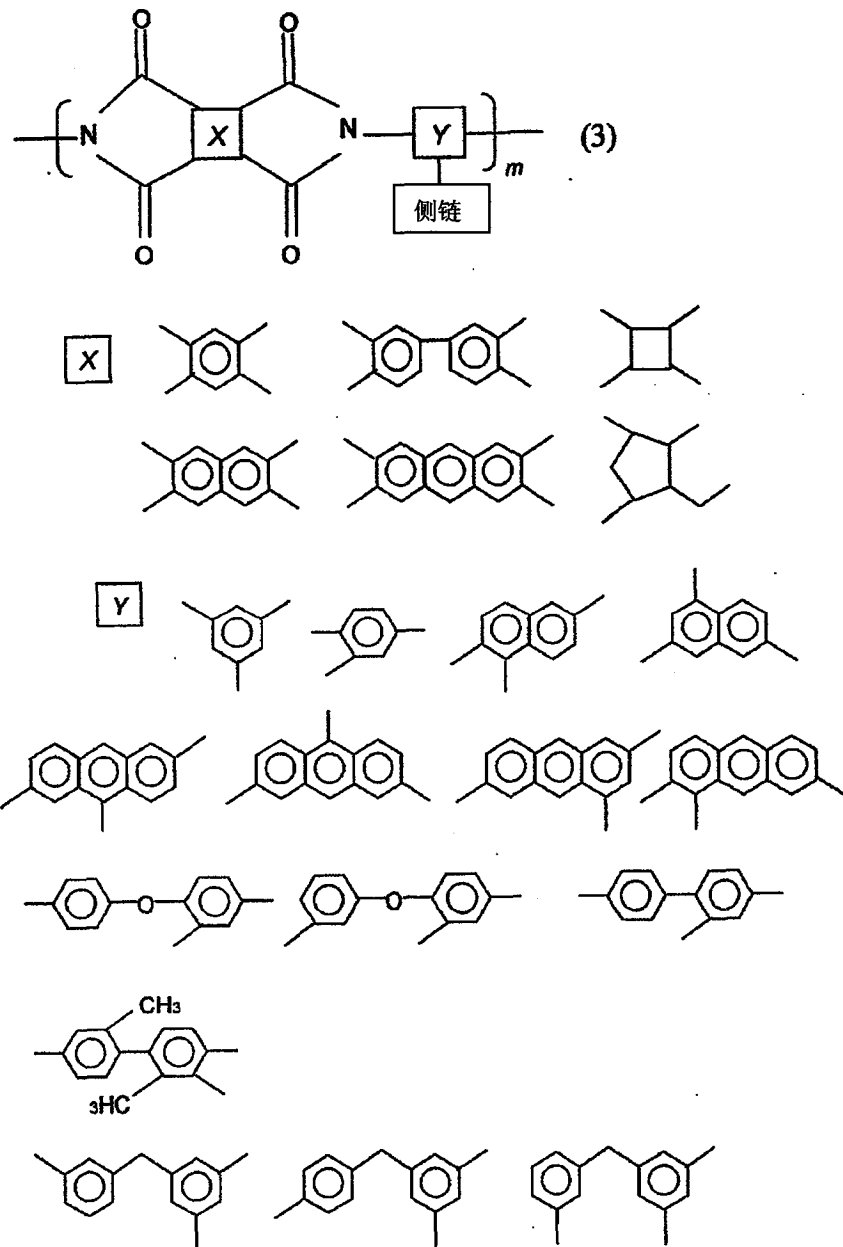
所述取向维持层中含有的所述聚合物的所述多官能单体包括二甲基丙烯酸酯单体。

8. 如权利要求 7 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述二甲基丙烯酸酯单体由结构式 (2a) 表示:



9. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:
所述聚酰亚胺是包含由通式 (3) 表示的结构聚酰亚胺:



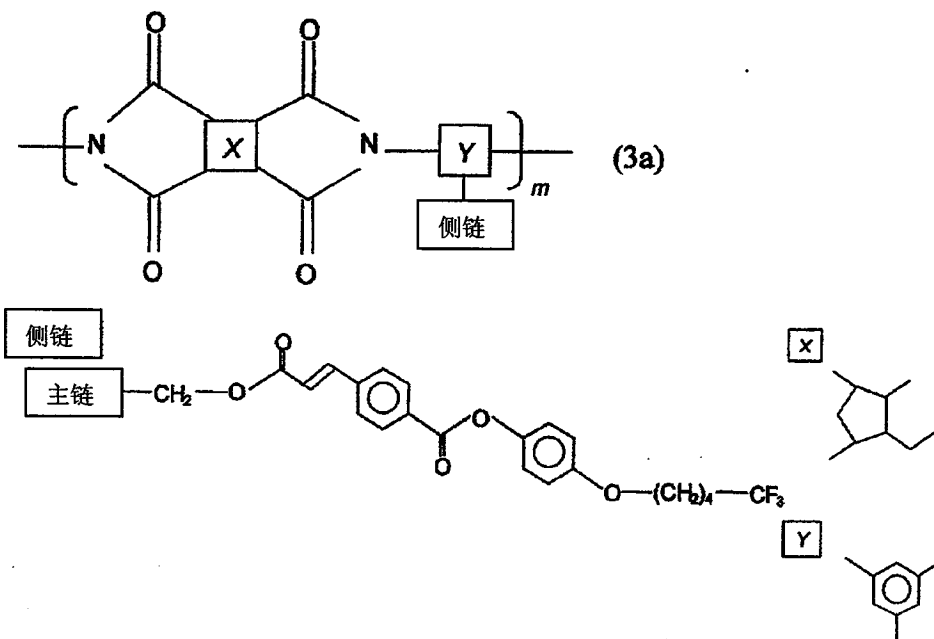
10. 如权利要求 9 所述的液晶显示装置,其特征在于:
所述聚酰亚胺具有光反应性官能基。

11. 如权利要求 10 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述光反应性官能基为选自肉桂酸酯基、查耳酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的任一个。

12. 如权利要求 10 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述聚酰亚胺为包含由结构式 (3a) 表示的结构的聚酰亚胺：

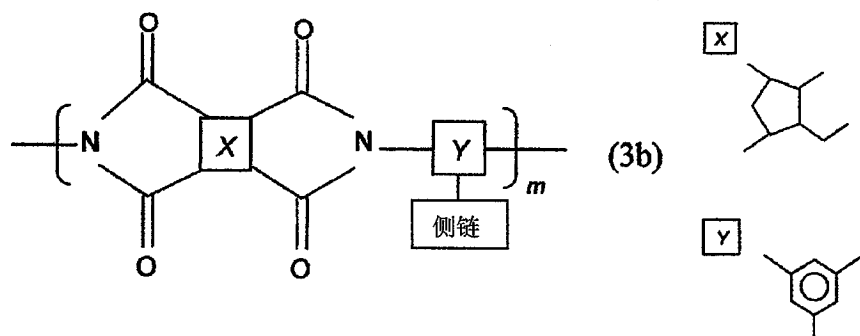


13. 如权利要求 9 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述聚酰亚胺在侧链具有垂直取向性基。

14. 如权利要求 13 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述聚酰亚胺由结构式 (3b) 表示:



15. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向膜按照在不施加电压时所述液晶层的液晶分子从所述取向膜的主面的法线方向倾斜的方式限制所述液晶分子。

16. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述液晶显示装置具有多个像素,

所述液晶层,在所述多个像素的各个中,具有基准取向方位相互不同的多个液晶畴。

17. 如权利要求 16 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述多个液晶畴为 4 个液晶畴。

18. 一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于,包括:

形成有源矩阵基板和相对基板的工序;和

在所述有源矩阵基板与所述相对基板之间形成垂直取向型的液晶层,并且在所述有源矩阵基板与所述液晶层之间、以及所述相对基板与所述液晶层之间形成含有多官能单体聚

合而得到的聚合物的取向维持层的工序,

形成所述有源矩阵基板和所述相对基板的工序包括:

准备设置有像素电极的第一绝缘基板和设置有相对电极的第二绝缘基板的工序;和

在所述像素电极和所述相对电极中的至少一个上形成取向膜的工序,该取向膜含有聚酰亚胺、和多官能单体聚合而得到的聚合物,

所述取向膜中含有的所述聚合物的所述多官能单体由通式 (1) $Pb1-Ab1-(Zb1-Ab2)_n-Pb2$ 表示,在通式 (1) 中, $Pb1$ 和 $Pb2$ 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, $Ab1$ 和 $Ab2$ 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, $Zb1$ 为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 基或单键, n 为 0 或 1,

$Ab1$ 和 $Ab2$ 中的至少一个被至少 1 个氟基取代,

所述取向维持层中含有的所述聚合物的所述多官能单体由通式 (2) $Pa1-Aa1-(Za1-Aa2)_n-Pa2$ 表示,在通式 (2) 中, $Pa1$ 和 $Pa2$ 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, $Aa1$ 和 $Aa2$ 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, $Za1$ 为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 基或单键, n 为 0 或 1。

19. 如权利要求 18 所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:

形成所述取向膜的工序包括:

准备取向膜材料的工序,该取向膜材料含有所述聚酰亚胺的前体和所述多官能单体;
和

赋予所述取向膜材料,进行加热处理,使所述聚酰亚胺的前体酰亚胺化形成所述聚酰亚胺,并且形成使所述多官能单体聚合而得到的聚合物的工序。

20. 如权利要求 19 所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:

进行所述加热处理的工序包括:进行预烘焙,之后在比所述预烘焙的温度高的温度进行后烘焙的工序。

21. 如权利要求 18 ~ 20 中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:

形成所述取向维持层的工序包括进行光照射的工序。

液晶显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶显示装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 液晶显示装置不仅作为便携式电话的显示部等小型的显示装置使用也作为大型电视机使用。以往经常使用的 TN(Twisted Nematic:扭转向列)模式的液晶显示装置具有比较狭窄的视野角,但近年制作出了 IPS(In-Plane-Switching:面内开关)模式和 VA(Vertical Alignment:垂直取向)模式这些广视野角的液晶显示装置。在这样的广视野角模式中,VA 模式能够实现高对比度比,因此在很多液晶显示装置中被采用。

[0003] 作为 VA 模式的一种,已知有在 1 个像素区域形成多个液晶畴的 MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多畴垂直取向)模式。在 MVA 模式的液晶显示装置中,在夹着垂直取向型液晶层相对的一对基板中的至少一个的液晶层一侧设置有取向限制构造。取向限制构造例如为设置在电极的线状的狭缝(开口部)或肋(突起构造)。通过取向限制构造,从液晶层的一方或两侧赋予取向限制力,形成取向方向不同的多个液晶畴(典型地为 4 个液晶畴),实现了视野角特性的改善。

[0004] 另外,作为 VA 模式的一种,还已知有 CPA(Continuous Pinwheel Alignment:连续焰火状排列)模式。一般的 CPA 模式的液晶显示装置中,设置有具有对称性高的形状的像素电极,并且与液晶畴的中心对应地在相对电极设置有突起物。该突起物也被称为铆钉。当施加电压时,根据由相对电极和对称性高的像素电极形成的倾斜电场,液晶分子呈放射形状倾斜取向。另外,通过铆钉的倾斜侧面的取向限制力,液晶分子的倾斜取向被稳定化。这样,通过 1 个像素内的液晶分子呈放射形状取向,进行视野角特性的改善。

[0005] 与通过取向膜限制液晶分子的预倾方向的 TN 模式的液晶显示装置不同,在 MVA 模式的液晶显示装置中,通过线状的狭缝或肋对液晶分子赋予取向限制力,因此,对像素区域内的液晶分子的取向限制力根据离狭缝或肋的距离而不同,像素内的液晶分子的响应速度会产生差异。同样,在 CPA 模式中像素内的液晶分子的响应速度也会产生差异,另外,像素电极的尺寸越大,响应速度的差异越显著。另外,在 VA 模式的液晶显示装置中,设置有狭缝、肋或铆钉的区域的光的透过率低,因此难以实现高亮度。

[0006] 为了避免上述问题,已知有对于 VA 模式的液晶显示装置,也使用按照在不施加电压时从取向膜的主面的法线方向倾斜的方式对液晶分子赋予取向限制力的取向膜(例如,参照专利文献 1)。取向膜按照在不施加电压时液晶分子也从其主面的法线方向倾斜的方式限制液晶分子,由此,实现了响应速度的提高。另外,取向膜按照 1 个像素内的液晶分子对称地取向的方式限制液晶分子的预倾方位,由此进行视野角特性的改善。在专利文献 1 所公开的液晶显示装置中,在液晶层,根据第一取向膜的 2 个取向区域和第二取向膜的 2 个取向区域的组合,形成有 4 个液晶畴,由此,实现了广视野角化。

[0007] 然而,被赋予预倾斜的液晶显示装置有在长期可靠性方面不充分的情况。因此,已知有使用 Polymer Sustained Alignment Technology(聚合物稳定取向技术,以下称为“PSA

技术”)来改善长期可靠性(例如,参照专利文献2)。PSA技术是在液晶材料中混合少量的聚合性化合物(例如聚合性单体),在有源矩阵基板与相对基板之间赋予液晶材料后,在向像素电极与相对电极之间施加电压的状态下,向聚合性化合物照射紫外光来形成聚合物的技术。当使用PSA技术时,生成聚合物时的液晶分子的取向状态被维持(记忆),因此能够控制液晶分子的预倾方向。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平11-352486号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2008-076950号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 通常,在液晶显示装置中,当长时间持续显示同一图案时,即使切换显示,前面的图案也会残留。这样的现象也被称为影像残留。例如,在画面的一部分区域长时间显示白色,在其它区域长时间显示黑色之后,当在液晶面板整体显示相同的中间灰度时,之前显示白色的区域比之前显示黑色的区域看起来稍微明亮。

[0014] 这样的影像残留的原因之一是由于电荷的蓄积。在显示黑色的区域蓄积的电荷量,与在显示白色的区域蓄积的电荷量不同,由于液晶中的杂质离子在取向膜与液晶层的界面蓄积而产生电场。因此,将整体切换为相同的灰度等级时,显示过白色和黑色的区域各自的液晶层被施加不同的电压而被识别为影像残留。

[0015] 这样的由电荷的蓄积引起的影像残留,通过在各像素施加极性反转的电压,能够在某种程度上抑制。由电荷的蓄积引起的影像残留也被称为DC影像残留,为了抑制DC影像残留而施加极性反转的电压的驱动也被称为极性反转驱动。此外,严格地说,即使进行极性反转驱动,也难以施加极性完全对称的电压,也有产生的影像残留被识别为闪烁的情况。

[0016] 另外,即使预倾角微小地变化也会产生影像残留。当预倾角变化时会对V-T特性产生影响,因此,即使施加相同电压,透过率也会变化。白显示时的施加电压与黑显示时的施加电压不同,因此,预倾角的变化量根据施加电压而不同,之后,将整体切换为相同的灰度等级时,有由于预倾角的变化而识别到影像残留的情况。认为这是由于施加电压越高,液晶分子的倾斜越大(预倾角越小)。这样的影像残留即使进行极性反转驱动也不能抑制,也被称为AC影像残留。如专利文献2也公开的那样,当使用上述的PSA技术时,能够某种程度地抑制AC影像残留。然而,有即使由混合在液晶材料中的单体形成聚合物,影像残留也依然残留的情况。

[0017] 本发明鉴于上述课题而做出,其目的是提供抑制了影像残留的液晶显示装置及其制造方法。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本发明的液晶显示装置包括:具有像素电极的有源矩阵基板;具有相对电极的相对基板;设置在上述有源矩阵基板与上述相对基板之间的垂直取向型的液晶层;和在上述有源矩阵基板与上述液晶层之间、以及上述相对基板与上述液晶层之间设置的取向维持层,该取向维持层含有多官能单体聚合而得到的聚合物,上述有源矩阵基板和上述相对基

板中的至少一个还具有取向膜,上述取向膜含有聚酰亚胺、和多官能单体聚合而得到的聚合物。

[0020] 在某一实施方式中,上述取向膜中含有的上述聚合物的上述多官能单体具有多个乙烯基。

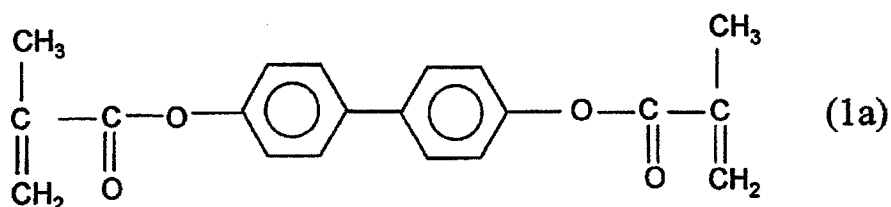
[0021] 在某一实施方式中,上述取向膜中含有的上述聚合物的上述多官能单体由通式(1) $Pb1-Ab1-(Zb1-Ab2)_n-Pb2$ 表示,在通式(1)中, $Pb1$ 和 $Pb2$ 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, $Ab1$ 和 $Ab2$ 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, $Zb1$ 为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 基或单键, n 为 0 或 1。

[0022] 在某一实施方式中, $Ab1$ 和 $Ab2$ 中的至少一个被至少 1 个氟基取代。

[0023] 在某一实施方式中,上述取向膜中含有的上述聚合物的上述多官能单体包括二甲基丙烯酸酯单体。

[0024] 在某一实施方式中,上述二甲基丙烯酸酯单体由结构式(1a)表示:

[0025]



[0026] 在某一实施方式中,上述取向维持层中含有的上述聚合物的上述多官能单体具有多个乙烯基。

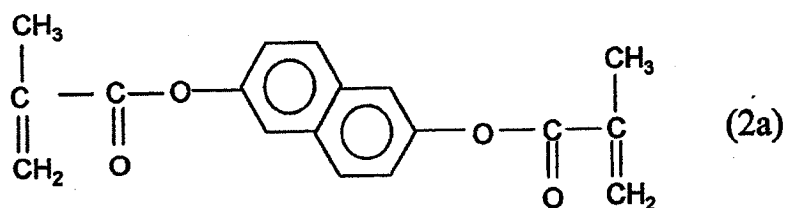
[0027] 在某一实施方式中,上述取向维持层中含有的上述聚合物的上述多官能单体由通式(2) $Pa1-Aa1-(Za1-Aa2)_n-Pa2$ 表示,在通式(2)中, $Pa1$ 和 $Pa2$ 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, $Aa1$ 和 $Aa2$ 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, $Za1$ 为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 基或单键, n 为 0 或 1。

[0028] 在某一实施方式中, $Aa1$ 和 $Aa2$ 中的至少一个被至少 1 个氟基取代。

[0029] 在某一实施方式中,上述取向维持层中含有的上述聚合物的上述多官能单体包括二甲基丙烯酸酯单体。

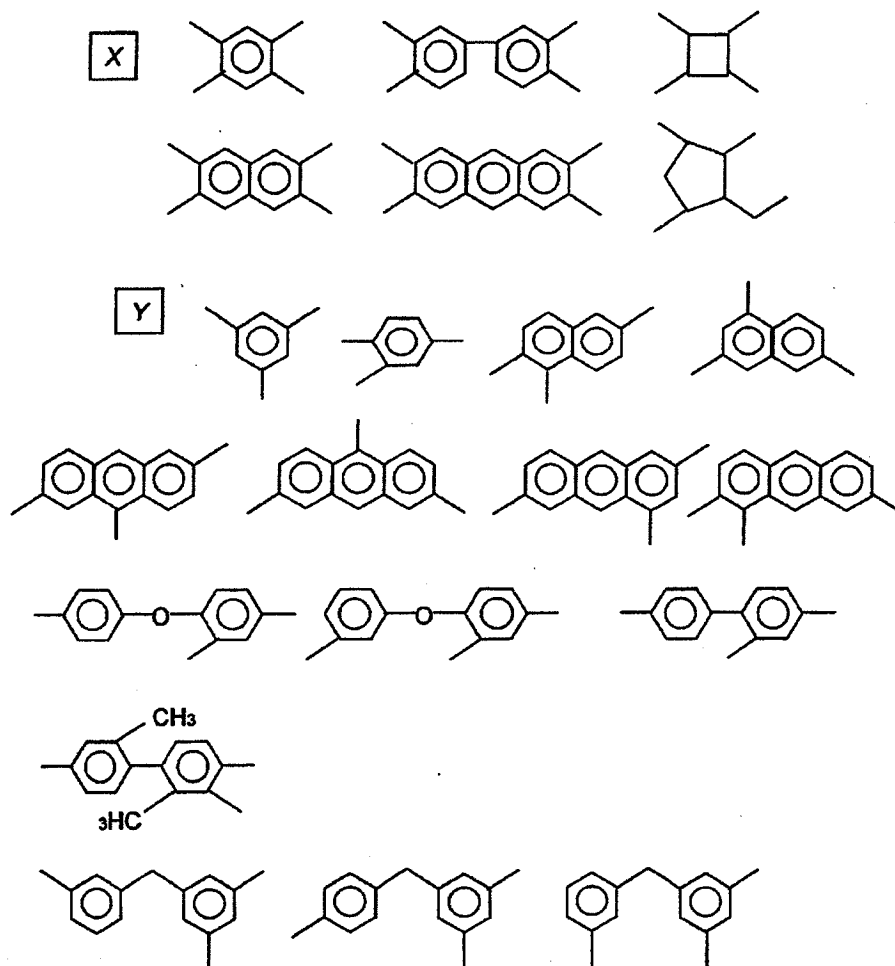
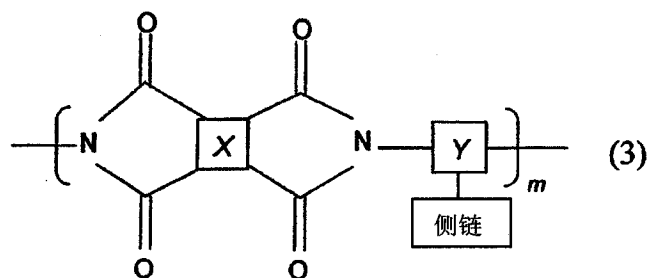
[0030] 在某一实施方式中,上述二甲基丙烯酸酯单体由结构式(2a)表示:

[0031]



[0032] 在某一实施方式中,上述聚酰亚胺是包含由通式(3)表示的结构的聚酰亚胺:

[0033]

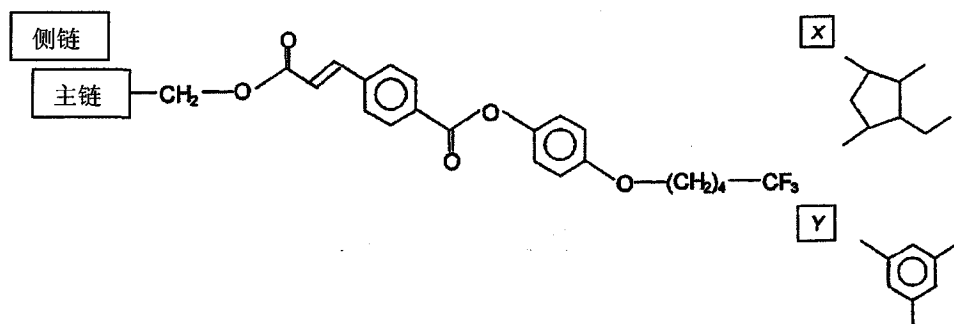
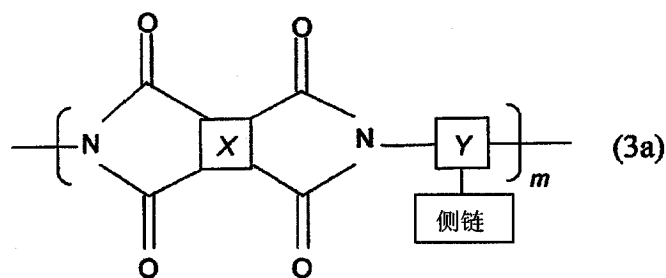


[0034] 在某一实施方式中,上述聚酰亚胺具有光反应性官能基。

[0035] 在某一实施方式中,上述光反应性官能基为选自肉桂酸酯基、查耳酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的任一个。

[0036] 在某一实施方式中,上述聚酰亚胺为包含由结构式 (3a) 表示的结构的聚酰亚胺:

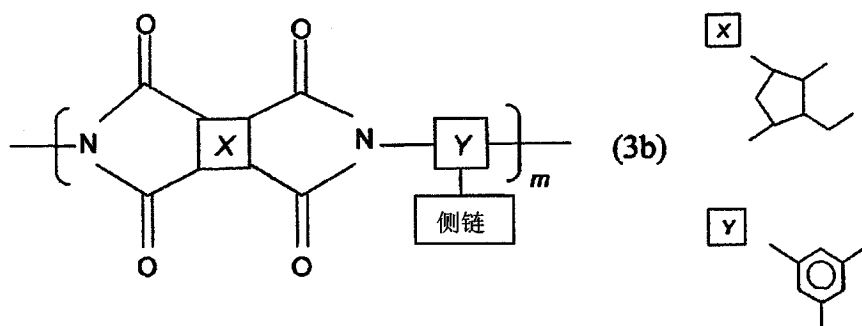
[0037]



[0038] 在某一实施方式中,上述聚酰亚胺在侧链具有垂直取向性基。

[0039] 在某一实施方式中,上述聚酰亚胺由结构式 (3b) 表示:

[0040]



[0041] 在某一实施方式中,上述取向膜按照在不施加电压时上述液晶层的液晶分子从上述取向膜的主面的法线方向倾斜的方式限制上述液晶分子。

[0042] 在某一实施方式中,上述液晶显示装置具有多个像素,上述液晶层,在上述多个像素的各个中,具有基准取向方位相互不同的多个液晶畴。

[0043] 在某一实施方式中,上述多个液晶畴为 4 个液晶畴。

[0044] 本发明的液晶显示装置的制造方法包括:形成有源矩阵基板和相对基板的工序;和在上述有源矩阵基板与上述相对基板之间形成液晶层,并且在上述有源矩阵基板与上述液晶层之间、以及上述相对基板与上述液晶层之间形成含有多官能单体聚合而得到的聚合物的取向维持层的工序,形成上述有源矩阵基板和上述相对基板的工序包括:准备设置有像素电极的第一绝缘基板和设置有相对电极的第二绝缘基板的工序;和在上述像素电极和上述相对电极中的至少一个上形成取向膜的工序,该取向膜含有聚酰亚胺、和多官能单体聚合而得到的聚合物。

[0045] 在某一实施方式中,形成上述取向膜的工序包括:准备取向膜材料的工序,该取向膜材料含有上述聚酰亚胺的前体和上述多官能单体;和赋予上述取向膜材料,进行加热处理,使上述聚酰亚胺的前体酰亚胺化形成上述聚酰亚胺,并且形成使上述多官能单体聚合

而得到的聚合物的工序。

[0046] 在某一实施方式中,进行上述加热处理的工序包括:进行预烘焙,之后在比上述预烘焙的温度高的温度进行后烘焙的工序。

[0047] 在某一实施方式中,形成上述取向维持层的工序包括进行光照射的工序。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明,能够提供抑制了影像残留的液晶显示装置。

附图说明

[0050] 图 1 是本发明的液晶显示装置的实施方式的示意图。

[0051] 图 2(a) ~ (c) 分别是用于对本实施方式的液晶显示装置的制造方法进行说明的示意图。

[0052] 图 3(a) 是表示聚酰亚胺的侧链的示意图,(b) 是表示离子化部位的产生的示意图,(c) 是表示离子化部位向液晶层溶出的示意图,(d) 是表示在本实施方式的液晶显示装置中离子化部位向液晶层溶出被抑制的示意图。

[0053] 图 4(a) 是表示未反应的交联剂向液晶层溶出的示意图,(b) 是表示在本实施方式的液晶显示装置中未反应的交联剂向液晶层溶出被抑制的示意图。

[0054] 图 5(a) 是本实施方式的液晶显示装置中的取向膜的示意图,(b) 是取向膜的示意图,(c) 是表示液晶畴的中央的液晶分子的取向方向的示意图。

[0055] 图 6 是表示本实施方式的液晶显示装置中的 1 个液晶畴的液晶分子的取向方向的示意图。

[0056] 图 7 是表示从观察者一侧看到的第一、第二取向膜的取向处理方向的示意图。

[0057] 图 8 是表示从观察者一侧看到的第一、第二取向膜的取向处理方向的示意图。

[0058] 图 9 是表示相对于通电时间的预倾角变化量的图。

[0059] 图 10 是表示相对于通电时间的预倾角变化量的图。

具体实施方式

[0060] 以下,参照附图,对本发明的液晶显示装置及其制造方法的实施方式进行说明。

[0061] 图 1 表示本实施方式的液晶显示装置 100 的示意图。液晶显示装置 100 包括:具有第一取向膜 110 的有源矩阵基板 220;具有第二取向膜 120 的相对基板 240;和设置在有源矩阵基板 220 与相对基板 240 之间的液晶层 260。另外,液晶显示装置 100 还包括:位于液晶层 260 与有源矩阵基板 220 之间的第一取向维持层 210;和位于液晶层 260 与相对基板 240 之间的第二取向维持层 230。

[0062] 有源矩阵基板 220 还具有第一绝缘基板 222 和像素电极 224,第一取向膜 110 覆盖像素电极 224。另外,相对基板 240 还具有第二绝缘基板 242 和相对电极 244,第二取向膜 120 覆盖相对电极 244。例如,第一、第二绝缘基板 222、242 为透明的玻璃基板。

[0063] 在液晶显示装置 100,设置有沿着多行和多列的矩阵状的像素。在有源矩阵基板 220,对各像素设置有至少 1 个开关元件(例如,薄膜晶体管(Thin Film Transistor:TFT))(在此没有图示),有源矩阵基板 220 也被称为 TFT 基板。在本说明书中,“像素”是指在显示中表现特定的灰度等级的最小单位,在彩色显示中,例如,对应于表现 R、G 和 B 各自的灰

度等级的单位,也被称为点。R 像素、G 像素和 B 像素的组合构成 1 个彩色显示像素。“像素区域”是指与显示的“像素”对应的液晶显示装置 100 的区域。

[0064] 此外,虽然没有图示,但是在有源矩阵基板 220 和相对基板 240 分别设置有偏光板。因此,2 个偏光板配置成隔着液晶层 260 相互相对。2 个偏光板的透过轴(偏光轴)配置成相互正交,配置成一个沿着水平方向(行方向)、另一个沿着垂直方向(列方向)。

[0065] 此外,虽然在此没有图示,但液晶显示装置 100 包括液晶面板、驱动液晶面板的驱动电路和控制驱动电路的控制电路。另外,液晶显示装置 100 根据需要可以包括背光源。

[0066] 第一取向维持层 210 位于第一取向膜 110 与液晶层 260 之间。第二取向维持层 230 位于第二取向膜 120 与液晶层 260 之间。第一、第二取向维持层 210、230 各自含有聚合物 poa。聚合物 poa 通过作为前体的多官能单体的聚合形成。具体地说,在将混合有多官能单体的液晶材料赋予到有源矩阵基板 220 与相对基板 240 之间后,通过使前体聚合形成聚合物 poa,聚合物 poa 从液晶层 260 相分离,形成第一、第二取向维持层 210、230。

[0067] 第一取向膜 110 含有聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob。同样,第二取向膜 120 含有聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob。聚酰亚胺 pi 通过使其前体酰亚胺化形成。聚合物 pob 通过多官能单体(前体)的聚合形成。聚合通过对多官能单体赋予热或光来进行。

[0068] 第一取向膜 110 由取向膜材料形成。取向膜材料为将聚酰亚胺 pi 的前体和多官能单体溶解在溶剂中而得到的材料。例如,涂敷取向膜材料后,进行加热处理,进行溶剂的蒸发和酰亚胺化·聚合,由此形成含有聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob 的第一取向膜 110。加热处理,例如在不同温度进行 2 次。同样,涂敷取向膜材料后,进行加热处理,进行溶剂的蒸发和酰亚胺化·聚合,由此形成含有聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob 的第二取向膜 120。

[0069] 由以上可知,在本实施方式的液晶显示装置 100 中,在有源矩阵 220 与液晶层 260 的边界附近,存在有第一取向维持层 210 内的聚合物 poa 和第一取向膜 110 内的聚合物 pob。同样,在相对基板 240 与液晶层 260 的边界附近,存在有第二取向维持层 230 内的聚合物 poa 和第二取向膜 120 内的聚合物 pob。在本说明书的以下的说明中,有时将液晶层 260 一侧的聚合物 poa 称为上侧聚合物 poa,将绝缘基板 222、242 一侧的聚合物 pob 称为下侧聚合物 pob。另外,在以下的说明中,有时将作为上侧聚合物 poa 的前体的多官能单体表示为多官能单体 ma,将作为下侧聚合物 pob 的前体的多官能单体表示为多官能单体 mb。

[0070] 液晶层 260 含有具有负的介电常数各向异性的向列型液晶材料(液晶分子 262)。第一取向膜 110 和第二取向膜 120 分别被处理成:相对于垂直取向膜的表面,液晶分子 262 的预倾角小于 90° 。液晶分子 262 的预倾角为第一取向膜 110 和第二取向膜 120 的主面与被限制在预倾方向的液晶分子 262 的长轴所成的角度。

[0071] 液晶层 260 虽然为垂直取向型,但是通过第一取向膜 110 和第二取向膜 120,其附近的液晶分子 262 从第一、第二取向膜 110、120 的主面的法线方向稍微倾斜。预倾角例如在 85° 到 89.7° 的范围内。预倾角例如通过晶体旋转法测定。另外,液晶分子 262 的预倾方向被聚酰亚胺 pi 的侧链限制。在以下的说明中,有时将该成分也称为预倾角表现成分。

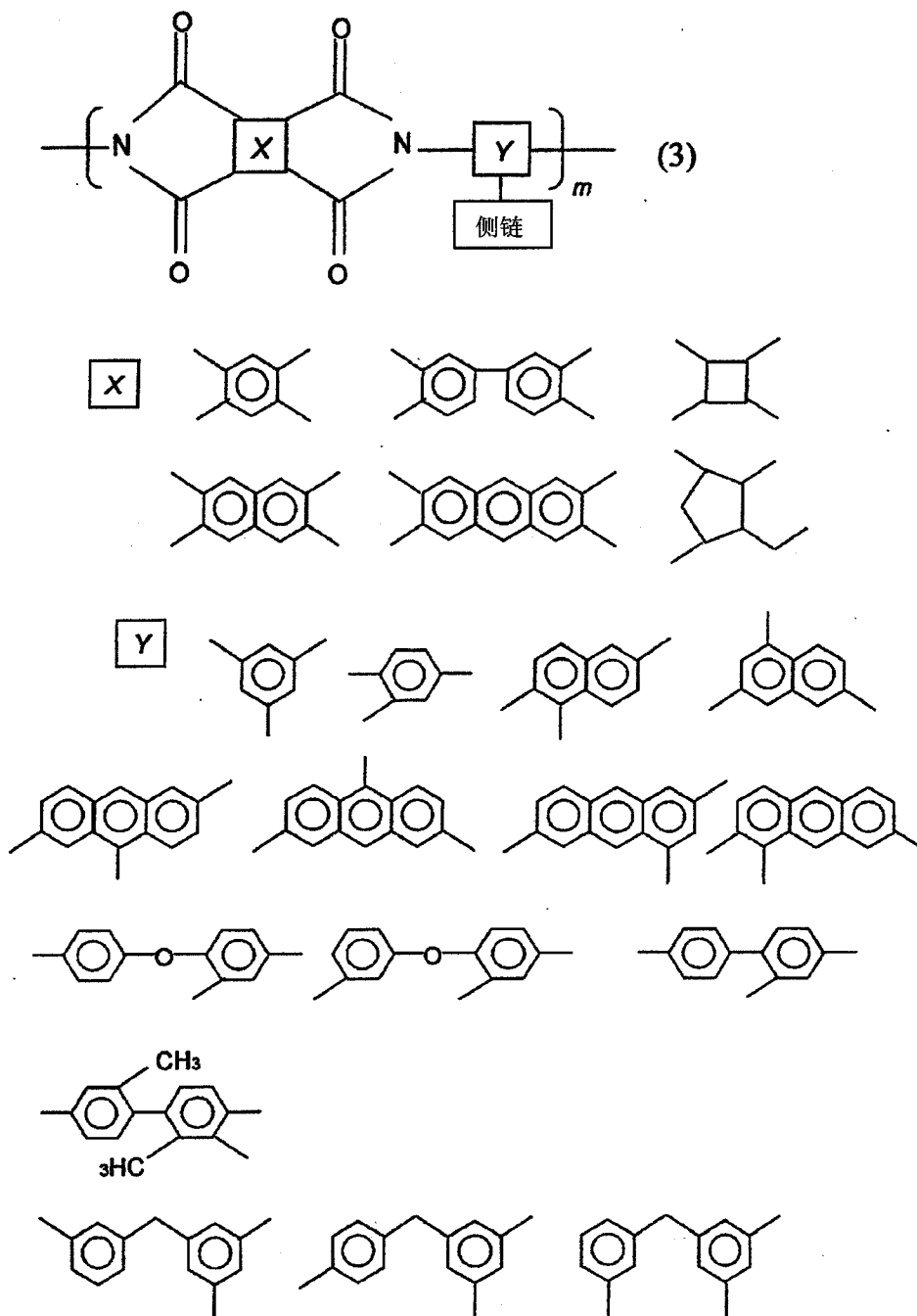
[0072] 此外,由第一取向膜 110 产生的液晶分子 262 的预倾方位与由第二取向膜 120 产生的液晶分子 262 的预倾方位不同。例如,由第一取向膜 110 产生的液晶分子 262 的预倾方位与由第二取向膜 120 产生的液晶分子 262 的预倾方位 90° 交叉。此外,在此,在液晶层 260 中未添加手性剂,当向液晶层 260 施加电压时,液晶层 260 内的液晶分子 262 按照第

一、第二取向膜 110、120 的取向限制力取得扭转取向。但是,根据需要也可以在液晶层 260 中添加手性剂。液晶层 260 与正交尼科耳配置的偏光板组合进行常黑模式的显示。

[0073] 另外,第一、第二取向膜 110、120 各自可以在每个像素具有多个取向区域。例如,将第一取向膜 110 的一部分遮蔽,从某个方向对第一取向膜 110 的规定区域照射光后,从不同的方向对没有照射光的其它区域照射光。另外,第二取向膜 120 也同样地形成。通过这样,能够在第一、第二取向膜 110、120 各自形成赋予不同的取向限制力的区域。

[0074] 聚酰亚胺 pi 可以在主链或侧链含有光反应性官能基。聚酰亚胺 pi 例如包含由通式 (3) 表示的结构。

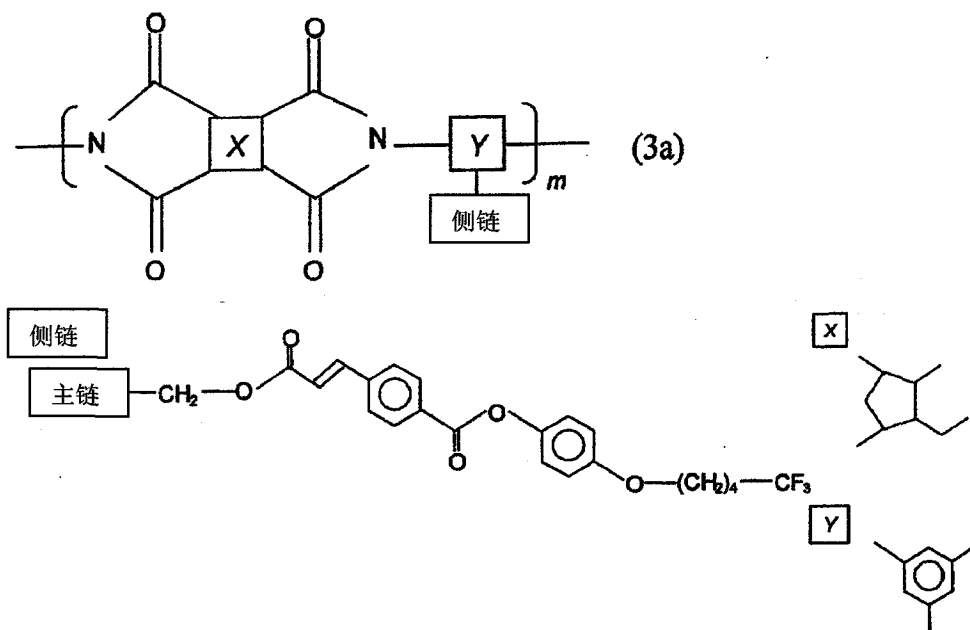
[0075]



[0076] 另外,聚酰亚胺 pi 的侧链可以含有光反应性官能基。在该情况下,通过光照射,在侧链形成二聚化位点。含有这样的聚酰亚胺 pi 的取向膜也被称为光取向膜。光反应性官能

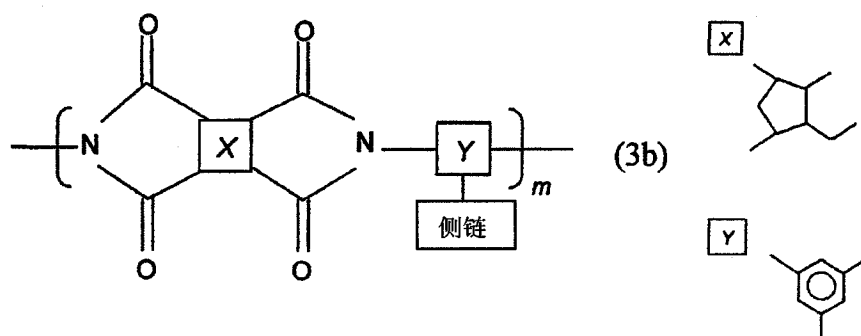
基为例如肉桂酸酯基、查耳酮基、二苯乙炔基、香豆素基或偶氮苯基。在该情况下,通过对第一、第二取向膜 110、120 从其主面的法线方向的倾斜方向照射光,对聚酰亚胺 pi 赋予取向限制力,使得在不施加电压时液晶分子 262 从第一、第二取向膜 110、120 的主面的法线方向倾斜地取向。这样的聚酰亚胺 pi 也被称为光取向性聚酰亚胺,这样的处理也被称为光取向处理。光取向处理以非接触方式进行,因此,不会像摩擦处理那样产生由摩擦引起的静电,能够提高成品率。另外,聚酰亚胺 pi 的侧链可以含有氟原子。通过侧链含有氟原子,上述的影像残留被某种程度地抑制。例如,聚酰亚胺 pi 包含由结构式 (3a) 表示的结构。

[0077]



[0078] 或者,聚酰亚胺 pi 的侧链可以具有垂直取向性基。在侧链具有垂直取向性基的聚酰亚胺 pi 也被称为垂直取向性聚酰亚胺。在第一、第二取向膜 110、120 形成后,通过对第一、第二取向膜 110、120 进行摩擦处理或离子束照射,能够对液晶分子 262 赋予预倾斜。例如,作为聚酰亚胺 pi 的前体,使用 JSR 株式会社制造的 AL60101。在该情况下,聚酰亚胺 pi 由结构式 (3b) 表示:

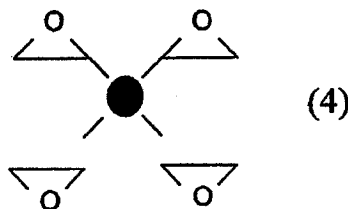
[0079]



[0080] 在此,聚酰亚胺的侧链为饱和脂肪族或不饱和脂肪族化合物。

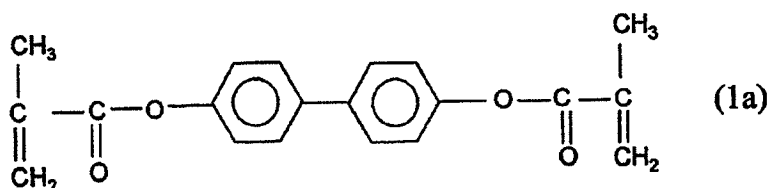
[0081] 另外,可以在取向膜材料中混合交联剂。交联剂例如为环氧类交联剂,例如使用由结构式 (4) 表示的化合物。通过使用这样的交联剂,能够抑制 DC 影像残留。

[0082]



[0083] 聚合物 pob 是使多官能单体 mb 聚合而得到的聚合物。例如,多官能单体 mb 具有多个乙烯基。例如,多官能单体 mb 由通式 (1) $\text{Pb1-Ab1-(Zb1-Ab2)}_n\text{-Pb2}$ 表示。在此,在通式 (1) 中, Pb1 和 Pb2 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, Ab1 和 Ab2 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, Zb1 为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 基或单键, n 为 0 或 1。具体地说,多官能单体 mb 为联苯基二甲基丙烯酸酯。多官能单体 mb 例如由结构式 (1a) 表示。

[0084]



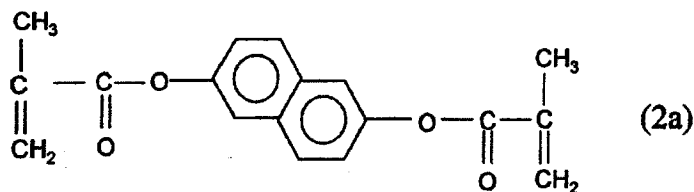
[0085] 此外,在多官能单体 mb 中,在上述的通式 (1) 中, Ab1 和 Ab2 中的至少一个可以被至少 1 个氟基取代,例如,联苯基二甲基丙烯酸酯中的联苯基可以被氟基取代。通过多官能单体 mb 具有氟基,在第一、第二取向膜 110、120 的表面存在更多的多官能单体 mb 及其聚合物,预倾角的稳定化效果增大。另外,多官能单体 mb 优选具有对称结构,例如,优选偶数个氢基被氟基取代。

[0086] 第一、第二取向膜 110、120 不仅含有聚合物 pob 还含有聚酰亚胺 pi,第一、第二取向膜 110、120 的耐热性、耐溶剂性和吸湿性等特性,与仅由聚酰亚胺形成的一般的取向膜相比,实质上没有降低。另外,第一、第二取向膜 110、120 具有聚合物 pob,由此,第一、第二取向膜 110、120 在结构上被稳定化。

[0087] 如上所述,取向维持层 210、230 含有聚合物 poa。聚合物 poa 为多官能单体 ma 聚合而得到的聚合物,多官能单体 ma 具有多个乙烯基。例如,多官能单体 ma 由通式 (2) $\text{Pa1-Aa1-(Za1-Aa2)}_n\text{-Pa2}$ 表示。在此,在通式 (2) 中, Pa1 和 Pa2 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, Aa1 和 Aa2 独立地表示 1,4-亚苯基、1,4-环己烷或 2,5-噻吩、或者萘-(2,6)-二基或蒽-(2,7)-二基, Za1 为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 基或单键, n 为 0 或 1。

[0088] 具体地说,多官能单体 ma 由结构式 (2a) 表示。

[0089]



[0090] 另外, Aa1 和 Aa2 中的至少一个可以被至少 1 个氟基取代。此外,在液晶显示装置

100 中,在第一取向膜 110 中,存在聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob,另一方面,在第一取向维持层 210 中,存在聚合物 poa,但不存在聚酰亚胺 pi。同样,在第二取向膜 120 中,存在聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob 两者,另一方面,在第二取向维持层 230 中,存在聚合物 poa,但不存在聚酰亚胺 pi。

[0091] 在本实施方式的液晶显示装置 100 中,在液晶层 260 的界面,不仅存在上侧聚合物 poa 也存在下侧聚合物 pob。因此,取向功能的变化被充分抑制,液晶层 260 的液晶分子 262 的预倾角被维持。此外,当单体为单官能单体时,作为聚合物形成的细长的直链状的聚合物容易变形,因此不能充分抑制取向功能的变化,但是由于单体为多官能单体,其聚合物能够充分抑制取向功能的变化。

[0092] 上侧聚合物 poa 和下侧聚合物 pob 各自的浓度能够通过核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance :NMR)、傅里叶变换红外光谱法 (Fourier Transform Infrared Spectrometry :FT-IR) 或质谱法 (Mass Spectrometry :MS) 等化学分析来测定。例如,上侧聚合物 poa 和下侧聚合物 pob 各自的浓度能够用飞行时间型二次离子质谱法 (Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry :TOF-SIMS) 测定。或者,上侧聚合物 poa 和下侧聚合物 pob 的浓度也能够用 X 射线光电子能谱法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS) 测定。此外,在 XPS 中,例如能够使用 Ulvac-Phi 公司制造的装置一边用 C60 进行蚀刻一边分析深度方向的原子。

[0093] 在本实施方式的液晶显示装置 100 中,如上所述,在液晶层 260 的界面存在聚合物 poa、pob。由此,液晶分子 262 的预倾方向被固定化。可认为这是因为:预倾角表现成分的变形被聚合物 poa、pob 抑制,其结果,液晶分子 262 的取向方向被维持。

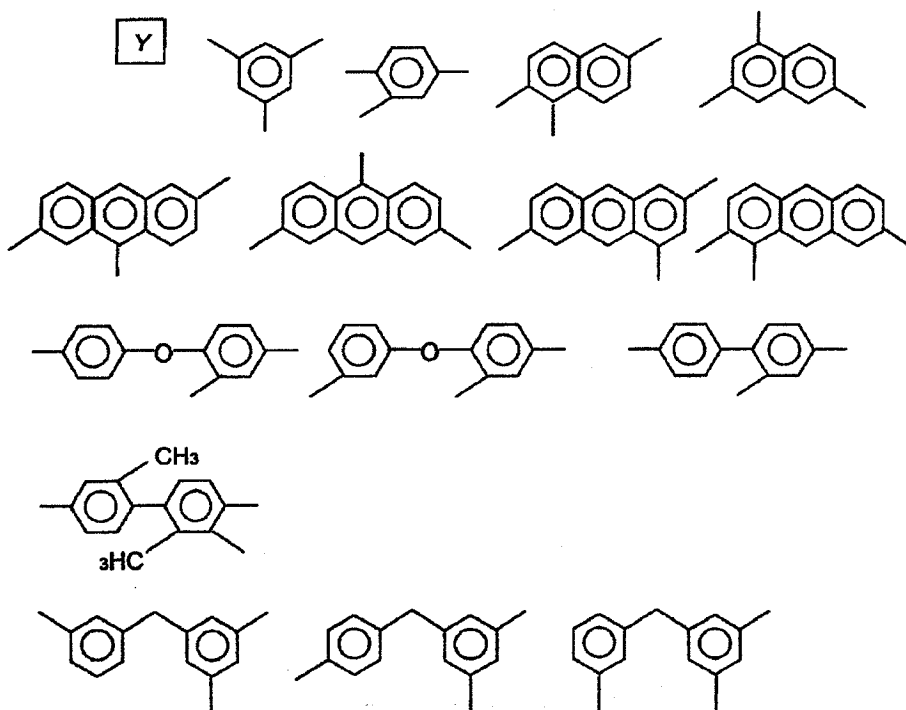
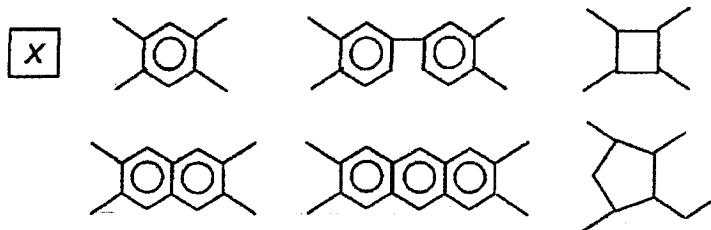
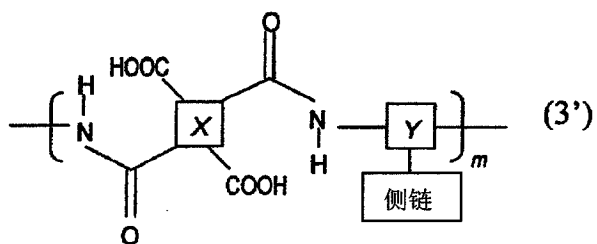
[0094] 另外,第一、第二取向膜 110、120 具有聚合物 pob,由此,由取向处理时的损伤产生的杂质等被固定,杂质离子的产生被抑制。因此,残留 DC 电压和电压保持率被改善,作为结果,影像残留的发生被抑制。

[0095] 以下,参照图 2,说明液晶显示装置 100 的制造方法。

[0096] 首先,如图 2(a) 所示,在第一绝缘基板 222 上形成像素电极 224。此外,在图 2(a) 中虽然没有图示,但在第一绝缘基板 222 与像素电极 224 之间,设置有 TFT 和与其连接的配线等。接着,形成覆盖像素电极 224 的第一取向膜 110。

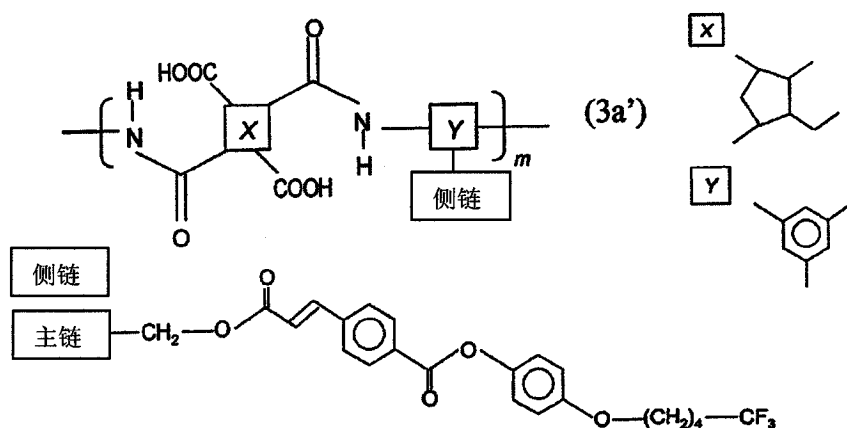
[0097] 第一取向膜 110 的形成如以下那样进行。首先,取向膜材料为将聚酰亚胺 pi 的前体和多官能单体 mb 溶解在溶剂中而得到的材料(混合物)。例如,聚酰亚胺 pi 的前体(聚酰胺酸)包含由通式(3')表示的结构。

[0098]



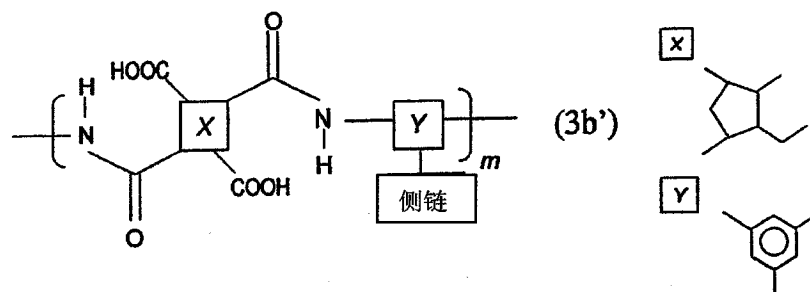
[0099] 聚酰亚胺 pi 的前体可以具有肉桂酸酯基作为光反应性官能基。另外,该侧链可以含有氟原子。通过侧链含有氟原子,上述的影像残留被某种程度地抑制。具体地说,聚酰亚胺 pi 的前体包含通式 (3a') 表示的结构。

[0100]



[0101] 或者,聚酰亚胺 pi 的前体可以在侧链具有垂直取向性基,可以使用 JSR 株式会社制造的 AL60101。具体地说,聚酰亚胺 pi 的前体由结构式 (3b') 表示:

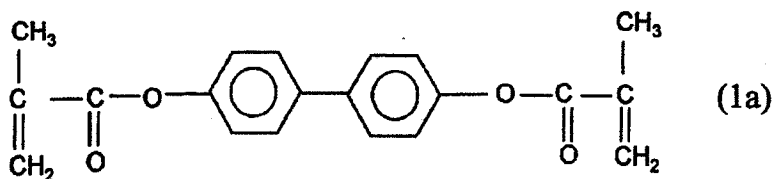
[0102]



[0103] 在此,侧链为饱和脂肪族或不饱和脂肪族化合物。

[0104] 在本实施方式中,如上所述,取向膜材料含有多官能单体 mb。多官能单体 mb,例如,可以具有 2 个以上的直接结合的环结构或 1 个以上的缩环结构。例如,作为多官能单体 mb,使用甲基丙烯酸酯类单体或丙烯酸酯类单体。具体地说,多官能单体 mb 由结构式 (1a) 表示。

[0105]

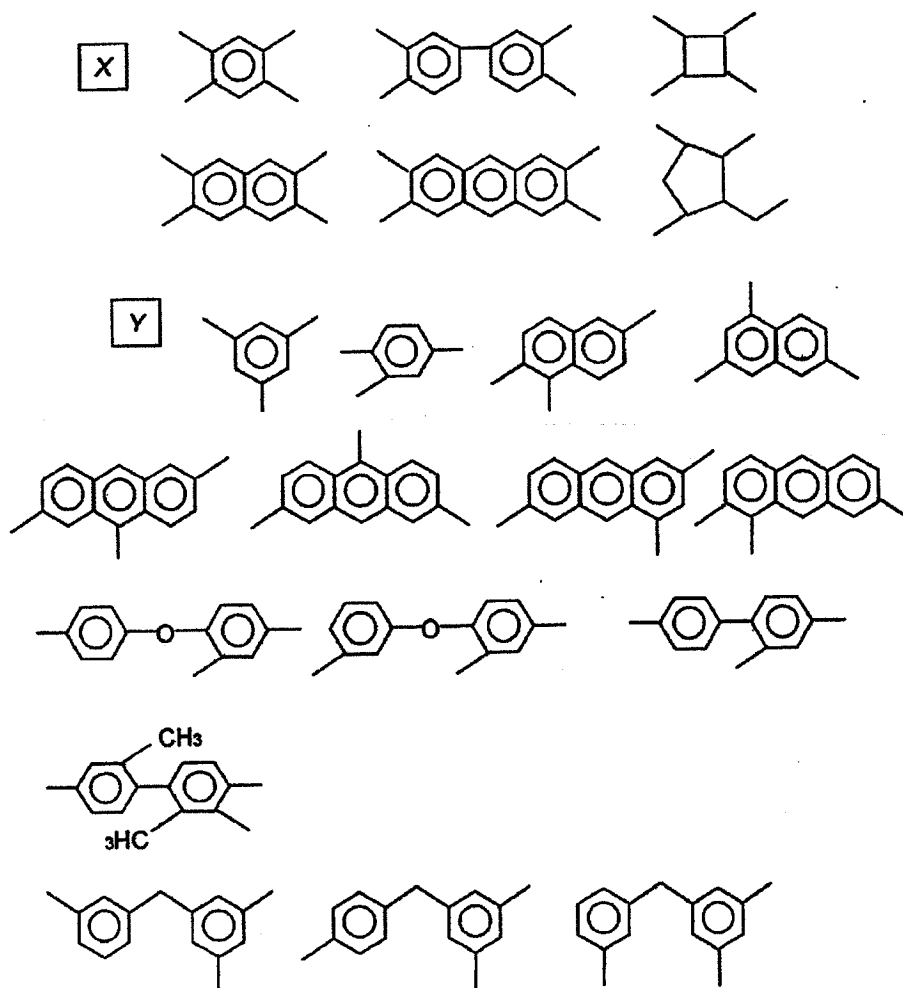
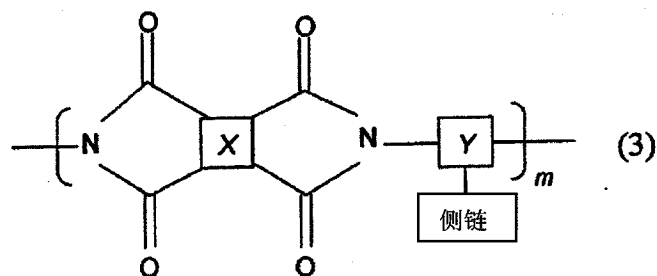


[0106] 另外,溶剂例如含有 γ -丁内酯和 N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone : NMP)。多官能单体 mb 相对于取向膜材料的浓度例如为 2wt% 以上 20wt% 以下。

[0107] 接着,在像素电极 224 上涂敷取向膜材料。取向膜材料的涂敷用印刷法、喷墨法或旋涂法进行。

[0108] 接着,进行加热处理。作为加热处理,例如,可以在不同温度进行 2 次加热处理。具体地说,在进行第一加热处理后,在比第一加热处理的温度高的温度进行第二加热处理。通过第一加热处理,溶剂的大部分被除去。此外,在以下的说明中,溶剂实质上被除去后的物质也称为取向膜。通过其后的第二加热处理,酰亚胺化进行,取向膜稳定化。第一加热处理也被称为临时烧制或预烘焙,第二加热处理也被称为正式烧制或后烘焙。通过加热处理,聚酰胺酸酰亚胺化形成聚酰亚胺 pi。聚酰亚胺 pi 包含例如由通式 (3) 表示的结构。

[0109]



[0110] 此外,聚酰胺酸可以不被完全酰亚胺化,其一部分可以仍旧是聚酰胺酸。另外,通过加热处理,多官能单体mb聚合形成聚合物pob。多官能单体mb为在后烘焙的温度以下的温度聚合的物质。聚合物pob也存在于第一取向膜110的表面。通过这样形成第一取向膜110。

[0111] 接着,对第一取向膜110进行取向处理。取向处理可以在形成第一取向膜110时的第一加热处理(预烘焙)后进行,也可以在第二加热处理(后烘焙)后进行。取向处理,例如通过对第一取向膜110照射光来进行。例如,以 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下的照射量,从相对于第一取向膜110的主面的法线方向倾斜的方向对第一取向膜110照射波长 250nm 以上 400nm 以下的范围内的光。此外,当照射量大于 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,有取向膜劣化、电压保持率降低的情况。另外,光的照射角度只要在从第一取向膜110的主面的法线方向倾斜 5°

以上 85° 以下的范围即可,优选为 40° 以上 60° 以下。此外,当照射角度小时,难以赋予预倾角,当照射角度大时,赋予相同的预倾角很耗费时间。另外,光可以是非偏振光,也可以是直线偏振光、椭圆偏振光或圆偏振光。但是,在使用肉桂酸酯基作为光反应性官能基的情况下,使用直线偏振光。或者,作为取向处理,可以对第一取向膜 110 进行摩擦处理或离子束照射。

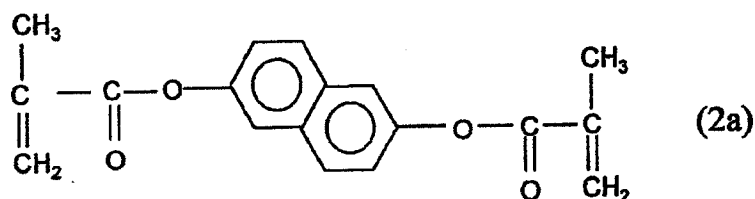
[0112] 如图 2(b) 所示,在第二绝缘基板 242 上形成相对电极 244。接着,在相对电极 244 上形成第二取向膜 120。

[0113] 第二取向膜 120 的形成如以下那样进行。首先,准备取向膜材料。该取向膜材料可以是与第一取向膜 110 的取向膜材料同样的材料。涂敷取向膜材料,进行加热处理。通过加热处理,溶剂的大部分被除去。通过其后的第二加热处理,酰亚胺化进行,取向膜稳定化。聚酰胺酸酰亚胺化形成聚酰亚胺 pi。另外,通过加热处理,多官能单体 mb 聚合形成聚合物 pob,聚合物 pob 也存在于第二取向膜 120 的表面。之后,对第二取向膜 120 进行取向处理。取向处理与第一取向膜 110 的取向处理同样地进行。

[0114] 接着,如图 2(c) 所示,以第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相对的方式贴合有源矩阵基板 220 和相对基板 240。在本说明书中,将在形成液晶层之前,贴合有源矩阵基板和相对基板而形成的部件也称为“空面板”。

[0115] 接着,准备液晶材料。在液晶材料中,混合有多官能单体 ma。具体地说,多官能单体 ma 例如由结构式 (2a) 表示。

[0116]



[0117] 液晶材料被赋予到空面板的第一取向膜 110 与第二取向膜 120 之间。此外,如上所述,已对第一、第二取向膜 110、120 进行了取向处理,液晶分子 262 在不施加电压时也按照从第一、第二取向膜 110、120 的主面的法线方向倾斜的方式取向。另外,已形成了聚合物 pob,仅此就能够某种程度地抑制由预倾角的变化引起的影像残留。此外,为了使液晶分子 262 的取向稳定化,可以在注入液晶材料后,将液晶面板加热一定时间,之后,迅速冷却。

[0118] 之后,对液晶面板照射光。光的照射,可以在向像素电极 224 与相对电极 244 之间施加电压的状态下进行,也可以在不施加电压的状态下进行。此外,在进行光照射时施加电压的情况下,能够使液晶分子 262 的预倾角较大地变化。

[0119] 另外,在光照射中,作为光源例如使用不可见光或荧光灯。通过光的照射,混合在液晶材料中的多官能单体 ma 聚合形成聚合物 poa。聚合物 poa 从液晶层 260 相分离,形成含有聚合物 poa 的第一、第二取向维持层 210、230。

[0120] 此外,当在液晶材料内残存未反应的单体时,电压保持率 (Voltage Holding Ratio :VHR) 降低。因此,出于减少残存单体的目的,可以长时间照射紫外光。例如,用不可见光持续照射直到使用气相色谱看不见来自多官能单体 ma 的峰为止。

[0121] 如以上那样形成液晶面板。之后,在液晶面板上安装没有图示的驱动电路、控制电路,制作液晶显示装置 100。

[0122] 此外,取向膜材料的多官能单体 mb 越多,第一、第二取向膜 110、120 的表面的聚酰胺酸内的羧酸露出量越低,下侧聚合物 pob 的浓度越增加。这样的下侧聚合物 pob 会与液晶材料中的多官能单体 ma 或相分离前的上侧聚合物 poa 发生自由基反应,因此,液晶材料中存在的多官能单体 ma 或低分子量的上侧聚合物 poa 会迅速减少,含有上侧聚合物 poa 的第一、第二取向维持层 210、230 从液晶层 260 的相分离被促进。

[0123] 在本实施方式的液晶显示装置 100 中,第一、第二取向膜 110、120 含有聚合物 pob,由此,残留 DC 电压和电压保持率被改善。以下,说明其理由。

[0124] 在液晶显示装置的第一、第二取向膜不含有聚合物的情况下,当为了多官能单体 ma 的聚合而照射光时,有取向膜的一部分向液晶层溶出的情况,由此,有残留 DC 电压和电压保持率恶化的情况。例如,如图 3(a) 所示,当向结构式 (3a) 表示的聚酰亚胺 pi 的侧链照射光时,如图 3(b) 所示,其一部分分离成为离子化部位,如图 3(c) 所示,向液晶层溶出。与此相对,在本实施方式的液晶显示装置 100 中,如图 3(d) 所示,在第一、第二取向膜 110、120 中存在聚合物 pob,由此,离子化部位向液晶层 260 溶出被抑制。

[0125] 或者,在取向膜材料含有交联剂的情况下,如图 4(a) 所示,当为了多官能单体 ma 的聚合而照射光时,未反应的交联剂会向液晶层溶出。与此相对,在本实施方式的液晶显示装置 100 中,如图 4(b) 所示,在第一、第二取向膜 110、120 中存在聚合物 pob,由此,交联剂向液晶层 260 溶出被抑制。

[0126] 此外,在上述的 PSA 技术中,在施加电压的状态下形成聚合物。在这样一边施加电压一边照射用于形成聚合物的紫外光的情况下,需要对液晶面板施加电压的器件和照射紫外光的器件一体化的复杂的制造装置。另外,为了得到规定的取向,在对液晶面板长时间施加电压后照射紫外光,因此需要长时间使用该制造装置。另外,在通过滴下液晶材料形成液晶面板的液晶层的情况下,通常,在使用大型的母玻璃基板同时制作出多个液晶面板之后,分割大型的母玻璃基板取出各个液晶面板。在这样同时制作多个液晶面板的情况下,为了对多个液晶面板同时施加电压,需要设计成在母玻璃基板上形成特殊的配线。

[0127] 另外,在制作尺寸特别大的液晶面板的情况下,难以对各像素的液晶层均匀地施加电压,当在施加不均匀电压的状态下进行紫外光的照射时,预倾角会有偏差。另外,当在聚合物形成时施加电压的情况下,为了进行视野角特性的改善,需要在像素电极和相对电极设置肋、狭缝或铆钉,其结果,工序数目增加,并且实质的开口率降低。

[0128] 与此相对,在本实施方式的制造方法中,在聚合物 poa、pob 形成时可以不施加电压。因此,即使不使用复杂的制造装置也能够容易地制造液晶显示装置 100。另外,即使在滴下液晶材料形成液晶层 260 的情况下也能够容易地制作液晶面板。另外,在聚合物 poa、pob 形成时可以对所有的像素的液晶层 260 施加电压,因此能够抑制液晶分子 262 的预倾角的偏差。另外,能够不在像素电极 224 和相对电极 244 设置肋、狭缝或铆钉而进行透过率、对比度比和视野角的改善。

[0129] 但是,可以在像素电极 224 和相对电极 244 设置狭缝、肋和 / 或铆钉。或者,可以不在像素电极 224 和相对电极 244 设置狭缝、肋和 / 或铆钉,可以根据由相对电极 244 和对称性高的像素电极 224 形成的倾斜电场使液晶分子 262 取向。由此,能够使施加电压时的液晶分子 262 的取向限制力进一步增大。

[0130] 另外,为了使不施加电压时液晶分子 262 从第一、第二取向膜 110、120 的主面的法

线方向的倾斜增大,可以在用于形成第一、第二取向维持层 210、230 的光照射时,向像素电极 224 与相对电极 244 之间施加电压。

[0131] 此外,在上述的说明中,第一、第二取向膜 110、120 由相同的取向膜材料形成,第二取向膜 120 的特性与第一取向膜 110 同样,但本发明并不限于此。第二取向膜 120 的特性也可以与第一取向膜 110 不同,另外,第一、第二取向膜 110、120 也可以由不同的取向膜材料形成。例如,第一取向膜 110 的聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob 中的至少一个,可以与第二取向膜 120 的聚酰亚胺 pi 和聚合物 pob 中的至少一个不同。

[0132] 另外,在上述的说明中,第一、第二取向膜 110、120 分别含有聚合物 pob,但本发明并不限于此。也可以第一、第二取向膜 110、120 的仅一个含有聚合物 pob。但是,在第二取向膜 120 的特性与第一取向膜 110 不同的情况下,在第一、第二取向膜 110、120 中残存的杂质有成为非对称的趋势,因此优选第二取向膜 120 的特性与第一取向膜 110 同样。

[0133] 另外,在上述的说明中,有源矩阵基板 220 和相对基板 240 分别具有第一、第二取向膜 110、120,但本发明并不限于此。也可以有源矩阵基板 220 和相对基板 240 的仅一个具有第一、第二取向膜 110、120。

[0134] 此外,在上述的说明中,聚合物 pob 通过加热处理形成,但本发明并不限于此。聚合物 pob 也可以通过光的照射形成。例如,在该光照射中,优选使用主要射出波长 365nm 的紫外光 (i 线) 的光源。照射时间例如为约 500 秒,光的照射强度为约 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 。在照射光进行聚合的情况下,即使光的照射强度在 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下,多官能单体 mb 也会充分聚合。光的波长优选在 250nm 以上 400nm 以下的范围内,更优选在 300nm 以上 400nm 以下的范围内。然而,即使用比 400nm 大的波长的光,聚合也充分地进行。另外,即使用波长 300nm 以下的光也能够进行聚合,但是当照射波长 200nm 附近的远紫外线时会发生有机物的分解,因此优选尽可能减少照射量。

[0135] 另外,液晶显示装置 100 可以是实现了 4 分割取向的 4D-RTN (4Domain-Reverse Twisted Nematic : 4 畴反转扭转向列) 模式。以下,参照图 5 和图 6 说明 4D-RTN 模式的液晶显示装置。

[0136] 在图 5(a) 中,表示了被有源矩阵基板 220 的第一取向膜 110 限制的液晶分子的预倾方向 PA1 和 PA2,在图 5(b) 中,表示了被相对基板 240 的第二取向膜 120 限制的液晶分子的预倾方向 PB1 和 PB2。在图 5(c) 中,表示了施加电压的状态下液晶畴 A ~ D 的中央的液晶分子的取向方向、和由于取向紊乱而看起来发暗的区域 (畴线) DL1 ~ DL4。此外,畴线 DL1 ~ DL4 不是所谓的向错线。

[0137] 在图 5(a) ~ 图 5(c) 中,示意性地表示了从观察者一侧观看时的液晶分子的取向方向。在图 5(a) ~ 图 5(c) 中,表示了按照圆柱状的液晶分子的端部 (大致圆形部分) 朝向观察者的方式倾斜。

[0138] 如图 5(a) 所示,第一取向膜 110 具有第一取向区域 OR1 和第二取向区域 OR2。被第一取向区域 OR1 限制的液晶分子,从第一取向膜 110 的主面的法线方向向 -y 方向倾斜,被第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 限制的液晶分子,从第一取向膜 110 的主面的法线方向向 +y 方向倾斜。另外,第一取向区域 OR1 与第二取向区域 OR2 的边界线,在列方向 (y 方向) 延伸,并位于像素的行方向 (x 方向) 的大致中心。这样,在第一取向膜 110,设置有预倾方位不同的第一、第二取向区域 OR1、OR2。

[0139] 另外,如图 5(b) 所示,第二取向膜 120 具有第三取向区域 OR3 和第四取向区域 OR4。被第三取向区域 OR3 限制的液晶分子从第二取向膜 120 的主面的法线方向向 +x 方向倾斜,该液晶分子的 -x 方向的端部朝向前面侧。另外,被第二取向膜 120 的第四取向区域 OR4 限制的液晶分子从第二取向膜 120 的主面的法线方向向 -x 方向倾斜,该液晶分子的 +x 方向的端部朝向前面侧。这样,在第二取向膜 120,设置有预倾方位不同的第三、第四取向区域 OR3、OR4。

[0140] 取向处理方向,与将沿着液晶分子的长轴朝向取向区域的方向投影在该取向区域而得到的方位角成分对应。将第一、第二、第三和第四取向区域的取向处理方向分别也称为第一、第二、第三和第四取向处理方向。

[0141] 在第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1,在第一取向处理方向 PD1 进行了取向处理,在第二取向区域 OR2,在与第一取向处理方向 PD1 不同的第二取向处理方向 PD2 进行了取向处理。第一取向处理方向 PD1 与第二取向处理方向 PD2 大致反平行。另外,在第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3,在第三取向处理方向 PD3 进行了取向处理,在第四取向区域 OR4,在与第三取向处理方向 PD3 不同的第四取向处理方向 PD4 进行了取向处理。第三取向处理方向 PD3 与第四取向处理方向 PD4 大致反平行。

[0142] 如图 5(c) 所示,在像素的液晶层形成 4 个液晶畴 A、B、C 和 D。液晶层 260 中,被第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1 和第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3 夹着的部分成为液晶畴 A,被第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1 和第二取向膜 120 的第四取向区域 OR4 夹着的部分成为液晶畴 B,被第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 和第二取向膜 120 的第四取向区域 OR4 夹着的部分成为液晶畴 C,被第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 和第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3 夹着的部分成为液晶畴 D。此外,第一、第二取向处理方向 PD1、PD2 与第三、第四取向处理方向 PD3、PD4 所成的角度大致为 90° ,各液晶畴 A、B、C、D 中的扭转角大致为 90° 。

[0143] 图 6 表示液晶畴 A 的液晶分子 262 的取向方向。第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1 与第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角度为 90° ,液晶分子 262 的扭转角为 90° 。此外,虽然在此没有图示,但其它的液晶畴 B、C 和 D 的液晶分子 262 也同样地扭转。

[0144] 再次参照图 5(c)。液晶畴 A~D 的中央的液晶分子的取向方向,成为由第一取向膜 110 产生的液晶分子的预倾方向和由第二取向膜 120 产生的液晶分子的预倾方向的中间的方向。在本说明书中,将液晶畴的中央的液晶分子的取向方向称为基准取向方向,将基准取向方向中沿着液晶分子的长轴从背面向前面的方向的方位角成分(即,将基准取向方向投影在第一取向膜 110 或第二取向膜 120 的主面而得到的方位角成分)称为基准取向方位。基准取向方位使对应的液晶畴具有特征,对各液晶畴的视野角特性施加支配性的影响。在此,当将显示画面(纸面)的水平方向(左右方向)作为方位角方向的基准,取逆时针旋转为正(当将显示面比作钟表的表盘时,将 3 点钟方向作为方位角 0° ,以反时针旋转为正)时,4 个液晶畴 A~D 的基准取向方向按照成为任意 2 个方向的差大致等于 90° 的整数倍的 4 个方向的方式设定。具体地说,液晶畴 A、B、C、D 的基准取向方位分别为 225° 、 315° 、 45° 、 135° 。

[0145] 如图 5(c) 所示,在液晶畴 A、B、C、D 分别形成畴线 DL1~DL4。与像素电极 224 的边缘部 EG1 的一部分平行地产生畴线 DL1,与边缘部 EG2 的一部分平行地形成畴线 DL2。另

外,与像素电极 224 的边缘部 EG3 的一部分平行地形成畴线 DL3,与边缘部 EG4 的一部分平行地形成畴线 DL4。另外,在液晶畴 A ~ D 各自与其它液晶畴相邻的边界区域,观察到由虚线表示的向错线 CL。向错线 CL 为上述的中央部的暗线。向错线 CL 与畴线 DL1 ~ DL4 连续,产生了逆 J 状的暗线。此外,在此,暗线为逆 J 状,但暗线也可以为 8 字状。

[0146] 此外,在上述的液晶显示装置中实现了 4 分割取向,但本发明并不限于此。在液晶显示装置 100 中也可以实现 2 分割取向。图 7 表示第一、第二取向膜 110、120 的取向处理方向。如上所述,按照第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1、PD2 与第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角度成为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90° 。

[0147] 或者,液晶显示装置 100 也可以不被取向分割。图 8 表示第一、第二取向膜 110、120 的取向处理方向。如上所述,按照第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1 与第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角度成为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90° 。

[0148] 另外,上述的液晶显示装置为 RTN 模式,但本发明并不限于此。液晶显示装置也可以为 CPA 模式。

[0149] 以下,对本实施例的液晶显示装置进行说明。

[0150] [实施例 1]

[0151] 以下,参照图 1、图 6 和图 8,说明实施例 1 的液晶显示装置。实施例 1 的液晶显示装置也以 RTN 模式动作。

[0152] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然没有图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们上形成像素电极 224。同样,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然没有图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们上形成相对电极 244。

[0153] 接着,准备取向膜材料。取向膜材料是在将由结构式 (3a') 表示的聚酰亚胺 pi 的前体(聚酰胺酸)溶解在溶剂中后,进一步溶解多官能单体 mb 而得到的材料。聚酰亚胺 pi 的前体在侧链具有肉桂酸酯基。另外,多官能单体 mb 为由结构式 (1a) 表示的联苯基二甲基丙烯酸酯。多官能单体 mb 相对于取向膜材料的浓度为 10wt%。

[0154] 首先,在像素电极 224 上涂敷取向膜材料。取向膜材料的涂敷用印刷法、喷墨法或旋涂法进行。作为第一加热处理(预烘焙),在 90°C 加热 1 分钟,某种程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(后烘焙),在 200°C 加热 40 分钟。通过这样的加热处理,形成第一取向膜 110,该第一取向膜 110 含有聚酰胺酸酰亚胺化而得到的聚酰亚胺 pi 和多官能单体 mb 聚合而得到的聚合物 pob。另外,聚酰亚胺 pi 的酰亚胺化率为约 50%。之后,通过从相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 的方向以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射峰值波长 330nm 的 P 偏振光,进行光取向处理。同样,涂敷上述的取向膜材料,在相对电极 244 上形成第二取向膜 120,进行光取向处理。

[0155] 接着,按照第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对、并且第一取向膜 110 的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角度成为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合,并按照有源矩阵基板 220 与相对基板 240 的间隔成为 $4\mu\text{m}$ 左右的方式固定。具体地说,在有源矩阵基板 220 上涂敷密封材料,在相对基板 240 上散布珠子后,将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合。

[0156] 接着,在具有负的介电常数各向异性的向列型液晶材料中混合由结构式(2a)表示的多官能单体 ma。多官能单体 ma 相对于液晶材料的浓度为 0.6wt%。接着,将液晶材料注入到有源矩阵基板 220 与相对基板 240 之间,在 130℃进行加热骤冷。

[0157] 接着,用不可见光进行照射形成多官能单体 ma 的聚合物。此外,当在液晶材料中残存多官能单体 ma 时,电压保持率和残留 DC 电压会恶化,因此,用不可见光持续照射直到使用气相色谱看不到来自多官能单体 ma 的峰。

[0158] 图 6 表示实施例 1 的液晶显示装置中的液晶分子 262 的取向状态。如图 8 所示,按照第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1 与第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角度成为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90°。此外,在此,有源矩阵基板 220 的偏光板的偏光轴与第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1 平行,相对基板 240 的偏光板的偏光轴与第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 平行。通过这样制作出实施例 1 的液晶面板。

[0159] 此外,为了比较制作出 3 个液晶面板。在比较例 1-1 的液晶面板的制作中,在液晶材料中不混合多官能单体 ma,另外,在取向膜材料中不混合多官能单体 mb。因此,比较例 1-1 的液晶面板不具备取向维持层,另外,其取向膜不含有聚合物。此外,在该比较例 1-1 的液晶面板中,不进行液晶材料内的单体的聚合,因此不进行不可见光的照射。

[0160] 另外,在比较例 1-2 的液晶面板的制作中,在液晶材料中混合由结构式(2a)表示的多官能单体 ma 并进行光聚合,但在取向膜材料中不混合多官能单体 mb。因此,比较例 1-2 的液晶面板的取向膜不含有聚合物。此外,在该比较例 1-2 的液晶面板中,为了进行液晶材料内的单体的聚合,用不可见光进行照射。如上所述,用不可见光持续照射直到看不到来自多官能单体 ma 的峰为止,实施例 1 的液晶面板,不可见光的照射时间为 30 分钟,比较例 1-2 的液晶面板,照射时间为 2 小时。

[0161] 另外,在比较例 1-3 的液晶面板的制作中,在液晶材料中不混合多官能单体 ma,但在取向膜材料中混合由结构式(1a)表示的多官能单体 mb 并进行热聚合。因此,比较例 1-3 的液晶面板不具备取向维持层,但取向膜含有聚合物。

[0162] 接着,分别对比较例 1-1、1-2、1-3 和实施例 1 的液晶面板,在 70℃下施加 1V 的电压,测定初始 VHR。比较例 1-1、1-3 和实施例 1 的液晶面板中初始 VHR 为 99%,比较例 1-2 的液晶面板中初始 VHR 为 98%。为了确保长期可靠性,认为需要初始 VHR 为 99%以上,比较例 1-2 的液晶面板中得不到满足的值。

[0163] 另外,通过闪烁消除法测定残留 DC 电压。在 40℃下施加 2V 的 DC 失调电压后进行残留 DC 电压的测定。比较例 1-1 的液晶面板的残留 DC 电压为 +150mV,比较例 1-2 的液晶面板的残留 DC 电压为 +90mV,比较例 1-3 和实施例 1 的液晶面板的残留 DC 电压为 -20mV。比较例 1-1 的液晶面板中初始 VHR 比较好,但残留 DC 电压非常高。另外,在比较例 1-2 的液晶面板中,从初始 VHR 和残留 DC 电压的结果来看,认为由于取向膜不含有聚合物,在光照射时取向膜的一部分作为杂质溶出到液晶层中。

[0164] 另外,对制作出的比较例 1-1、1-2、1-3 和实施例 1 的液晶面板,在 40℃下进行持续施加频率 60Hz 的 $\pm 10V$ 的电压的通电试验,之后,测定倾斜角变化量。

[0165] 图 9 是表示比较例 1-1、1-2、1-3 和实施例 1 的液晶面板中相对于通电时间的倾斜角变化量的图。在此,将比较例 1-1、1-2、1-3 的液晶面板的结果进行对比,在比较例 1-1 的

液晶面板中,当通电时间变长时,预倾角变化量增大,但在比较例 1-2、1-3 的液晶面板中,即使通电时间变长,预倾角变化量的增大也被抑制。这可认为:液晶分子的预倾角,由在液晶材料中混合的多官能单体 ma 聚合而得到的上侧聚合物 poa 或在取向膜材料中混合的多官能单体 mb 聚合而得到的下侧聚合物 pob 维持。此外,由上侧聚合物 poa 产生的效果比由下侧聚合物 pob 产生的效果大。

[0166] 另外,将比较例 1-2、1-3 和实施例 1 的液晶面板的结果进行比较,含有上侧聚合物 poa 和下侧聚合物 pob 两者的实施例 1 的液晶面板的预倾角变化量与比较例 1-2、1-3 的液晶面板相比小一些。这样,实施例 1 的液晶面板的预倾角变化量被改善。

[0167] [实施例 2]

[0168] 以下,参照图 1、图 6 和图 8,说明实施例 2 的液晶表示装置。实施例 2 的液晶显示装置也以 RTN 模式动作。

[0169] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然没有图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们上形成像素电极 224。同样,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然没有图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们上形成相对电极 244。

[0170] 接着,准备取向膜材料。取向膜材料是在将聚酰亚胺 pi 的前体(聚酰胺酸)溶解在溶剂中后,进一步溶解多官能单体 mb 和交联剂而得到的材料。聚酰亚胺 pi 的前体为由结构式(3b')表示的聚酰胺酸(JSR 株式会社制造的 AL60101)。多官能单体 mb 为由结构式(1a)表示的联苯基二甲基丙烯酸酯。交联剂为由结构式(4)表示的环氧类交联剂。

[0171] 首先,在像素电极 224 上涂敷取向膜材料。取向膜材料的涂敷用印刷法、喷墨法或旋涂法进行。作为第一加热处理(预烘焙),在 90℃加热 1 分钟,某种程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(后烘焙),在 200℃加热 40 分钟。通过这样的加热处理,形成第一取向膜 110,该第一取向膜 110 含有聚酰胺酸酰亚胺化而得到的聚酰亚胺 pi 和多官能单体 mb 聚合而得到的聚合物 pob。聚酰亚胺 pi 的酰亚胺化率为约 50%。之后,对第一取向膜 110 的主面进行摩擦处理。同样,涂敷上述的取向膜材料,在相对电极 244 上形成第二取向膜 120,并进行摩擦取向处理。

[0172] 接着,按照第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对、并且第一取向膜的取向处理方向 PD1 与第二取向膜的取向处理取向 PD3 所成的角度成为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合,并按照有源矩阵基板 220 与相对基板 240 的间隔成为 4 μm 左右的方式固定。具体地说,在有源矩阵基板 220 上涂敷密封材料,在相对基板 240 上散布珠子后,将有源矩阵基板 220 和相对基板 240 贴合。

[0173] 接着,在具有负的介电常数各向异性的向列型液晶材料中混合由结构式(2a)表示的多官能单体 ma。多官能单体 ma 相对于液晶材料的浓度为 0.6wt%。接着,将液晶材料注入到有源矩阵基板 220 与相对基板 240 之间,在 130℃进行加热骤冷。

[0174] 之后,用不可见光进行照射形成多官能单体 ma 的聚合物。此外,当在液晶材料中残存多官能单体 ma 时,电压保持率和残留 DC 电压会恶化,因此,用不可见光持续照射直到使用气相色谱看不到来自多官能单体 ma 的峰,使混合在液晶材料中的多官能单体 ma 减少。通过这样制作出实施例 2 的液晶面板。

[0175] 此外,为了比较制作出 3 个液晶面板。在比较例 2-1 的液晶面板的制作中,在液晶材料中不混合多官能单体 ma,另外,在取向膜材料中混合交联剂但不混合多官能单体 mb。

因此,比较例 2-1 的液晶面板不具备取向维持层,另外,其取向膜不含有聚合物。此外,在该比较例 2-1 的液晶面板中,不进行液晶材料内的单体的聚合,因此不进行不可见光的照射。

[0176] 另外,在比较例 2-2 的液晶面板的制作中,在液晶材料中混合由结构式 (2a) 表示的多官能单体 ma 并进行光聚合,在取向膜材料中混合交联剂但不混合多官能单体 mb。因此,比较例 2-2 的液晶面板的取向膜不含有聚合物。此外,在该比较例 2-2 的液晶面板中,进行液晶材料内的单体的聚合,因此用不可见光进行照射。如上所述,用不可见光持续照射直到看不到来自多官能单体 ma 的峰为止,实施例 2 的液晶面板,不可见光的照射时间为 30 分钟,比较例 2-2 的液晶面板,照射时间为 2 小时。

[0177] 另外,在比较例 2-3 的液晶面板的制作中,在液晶材料中不混合多官能单体 ma,在取向膜材料中混合由结构式 (1a) 表示的多官能单体 mb 和交联剂并进行热聚合。因此,比较例 2-3 的液晶面板不具备取向维持层,取向膜含有聚合物。

[0178] 接着,分别对比较例 2-1、2-2、2-3 和实施例 2 的液晶面板,在 70℃ 下施加 1V 的电压,测定初始 VHR。比较例 2-1、2-3 和实施例 2 的液晶面板中初始 VHR 为 99%,比较例 2-2 的液晶面板中初始 VHR 为 97%,比较例 2-2 的液晶面板中得不到满足的值。

[0179] 另外,通过闪烁消除法测定残留 DC 电压。在 40℃ 下施加 2V 的 DC 失调电压后进行残留 DC 电压的测定。比较例 2-1、2-3 和实施例 2 的液晶面板的残留 DC 电压为 -10mV,比较例 2-2 的液晶面板的残留 DC 电压为 +60mV。在比较例 2-1 的液晶面板中,可认为由于取向膜内的交联剂,残留 DC 电压比较低。另外,在比较例 2-2 的液晶面板中,从初始 VHR 和残留 DC 电压的结果来看,可认为由于取向膜不含有聚合物,在光照射时取向膜的一部分作为杂质溶出到液晶层中。

[0180] 另外,对制作出的比较例 2-1、2-2、2-3 和实施例 2 的液晶面板,在 40℃ 下进行持续施加频率 60Hz 的 $\pm 10V$ 的电压的通电试验,之后,测定倾斜角变化量。

[0181] 图 10 是表示比较例 2-1、2-2、2-3 和实施例 2 的液晶面板中相对于通电时间的倾斜角变化量的图。在此,将比较例 2-1、2-2、2-3 的液晶面板的结果进行对比,在比较例 2-1 的液晶面板中,当通电时间变长时,预倾角变化量增大,但在比较例 2-2、2-3 的液晶面板中,即使通电时间变长,预倾角变化量的增大也被抑制。这可认为:液晶分子的预倾角,由在液晶材料中混合的多官能单体 ma 聚合而得到的上侧聚合物 poa 或在取向膜材料中混合的多官能单体 mb 聚合而得到的下侧聚合物 pob 维持。此外,由上侧聚合物 poa 产生的效果比由下侧聚合物 pob 产生的效果大。

[0182] 另外,将比较例 2-2、2-3 和实施例 2 的液晶面板的结果进行比较,含有上侧聚合物 poa 和下侧聚合物 pob 两者的实施例 2 的液晶面板的预倾角变化量小于比较例 2-2、2-3 的液晶面板的预倾角变化量。这样,实施例 2 的液晶面板的预倾角变化量被改善。

[0183] 此外,为了参考,在本说明书中援用作为本申请的基础申请的特愿 2008-303176 号的公开内容。

[0184] 产业上的可利用性

[0185] 本发明的液晶显示装置,能够抑制由预倾角的变化引起的影像残留。另外,本发明的液晶显示装置不仅适合用于液晶电视,也适合用于 DID(数字信息显示器)。

[0186] 符号说明

[0187] 100 液晶显示装置

- [0188] 110 第一取向膜
- [0189] pi 聚酰亚胺
- [0190] pob 下侧聚合物
- [0191] 120 第二取向膜
- [0192] 210 第一取向维持层
- [0193] poa 上侧聚合物
- [0194] 220 有源矩阵基板
- [0195] 222 第一绝缘基板
- [0196] 224 像素电极
- [0197] 230 第二取向维持层
- [0198] 240 相对基板
- [0199] 242 第二绝缘基板
- [0200] 244 相对电极
- [0201] 260 液晶层
- [0202] 262 液晶分子

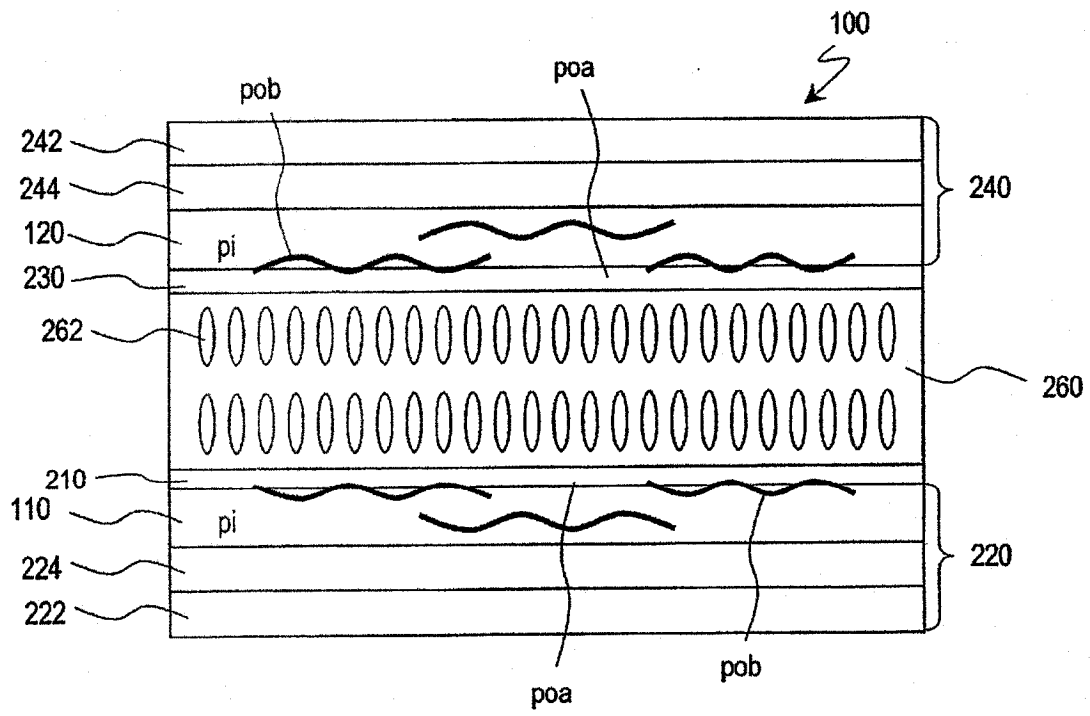


图 1

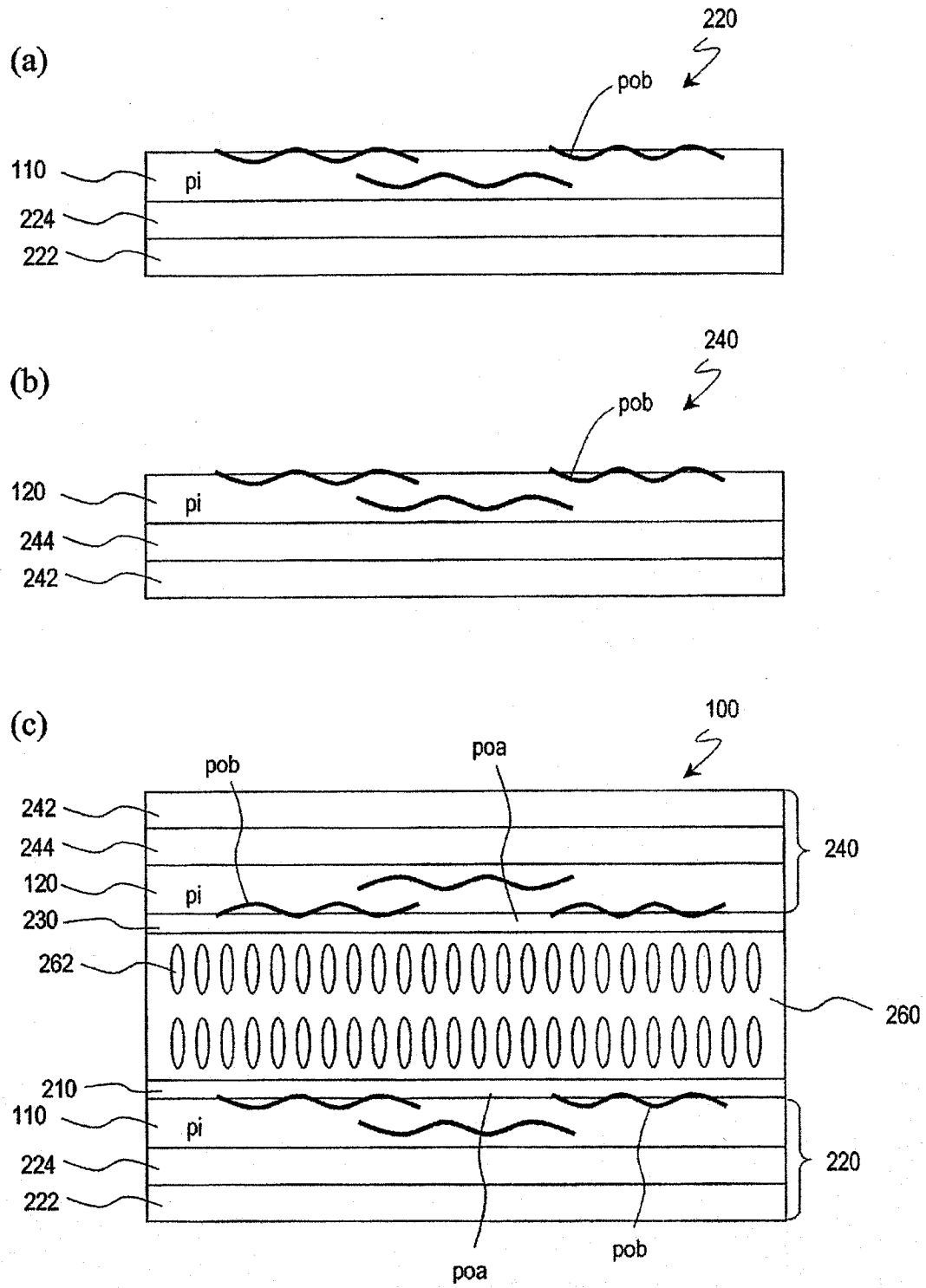


图 2

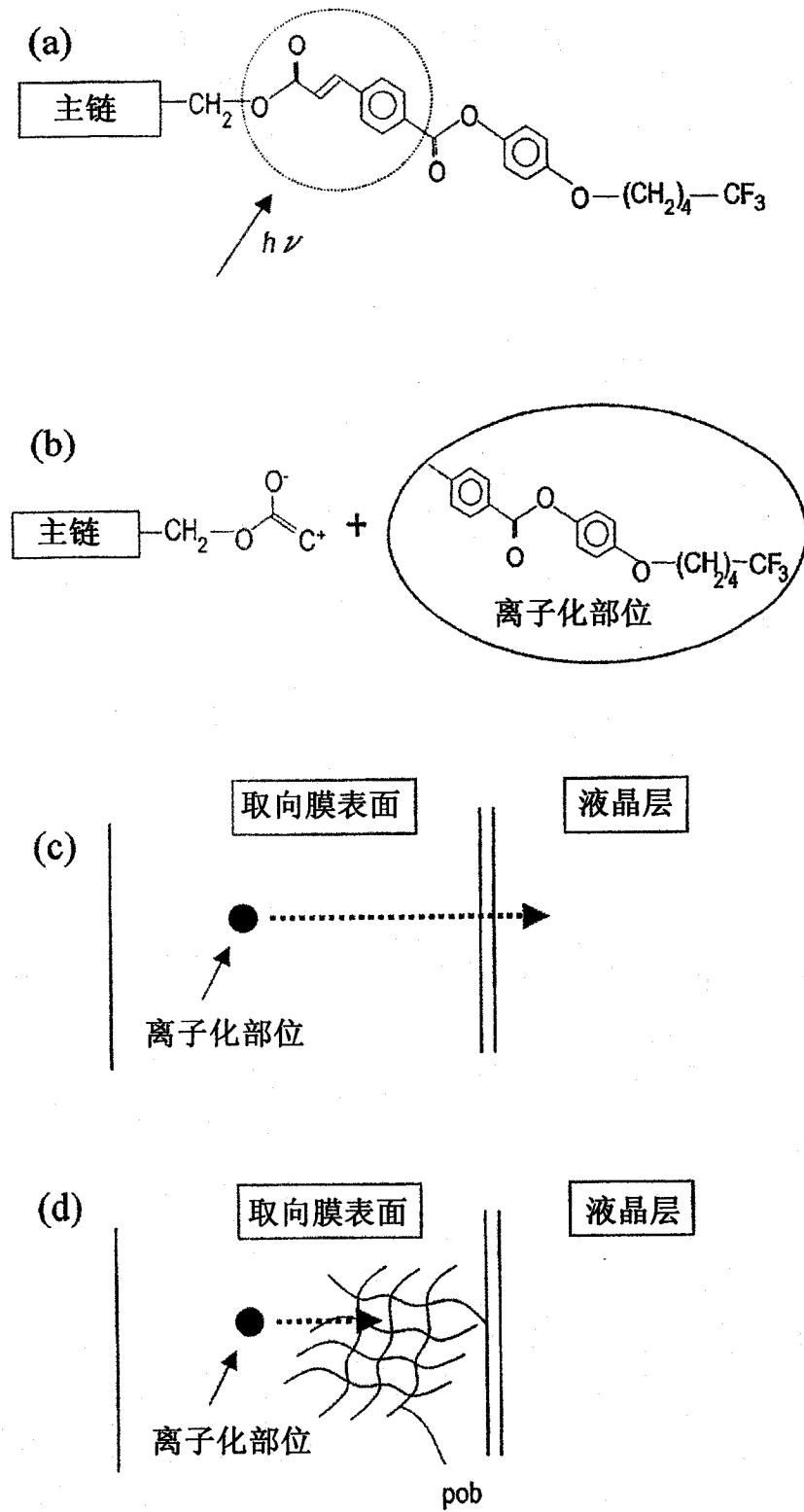


图 3

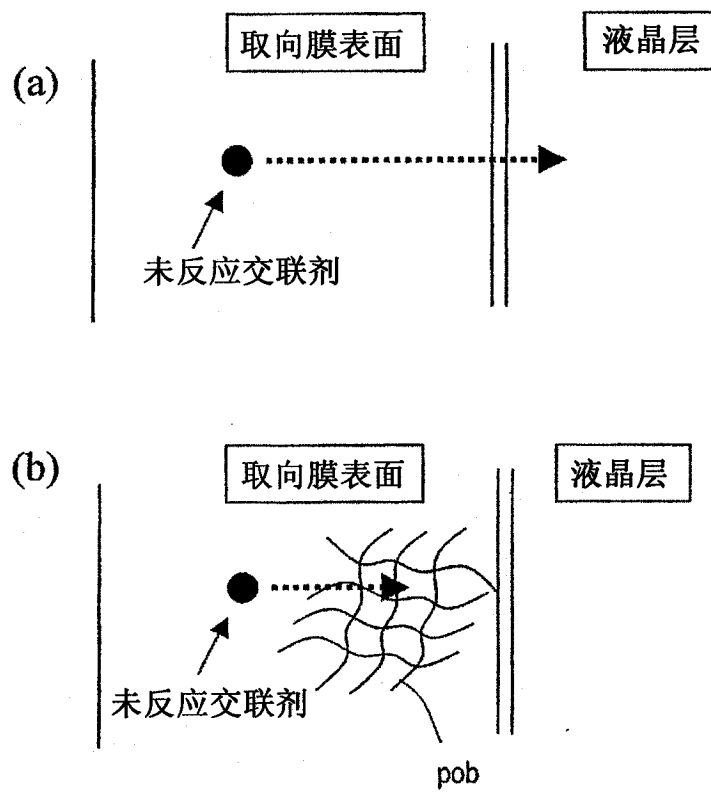


图 4

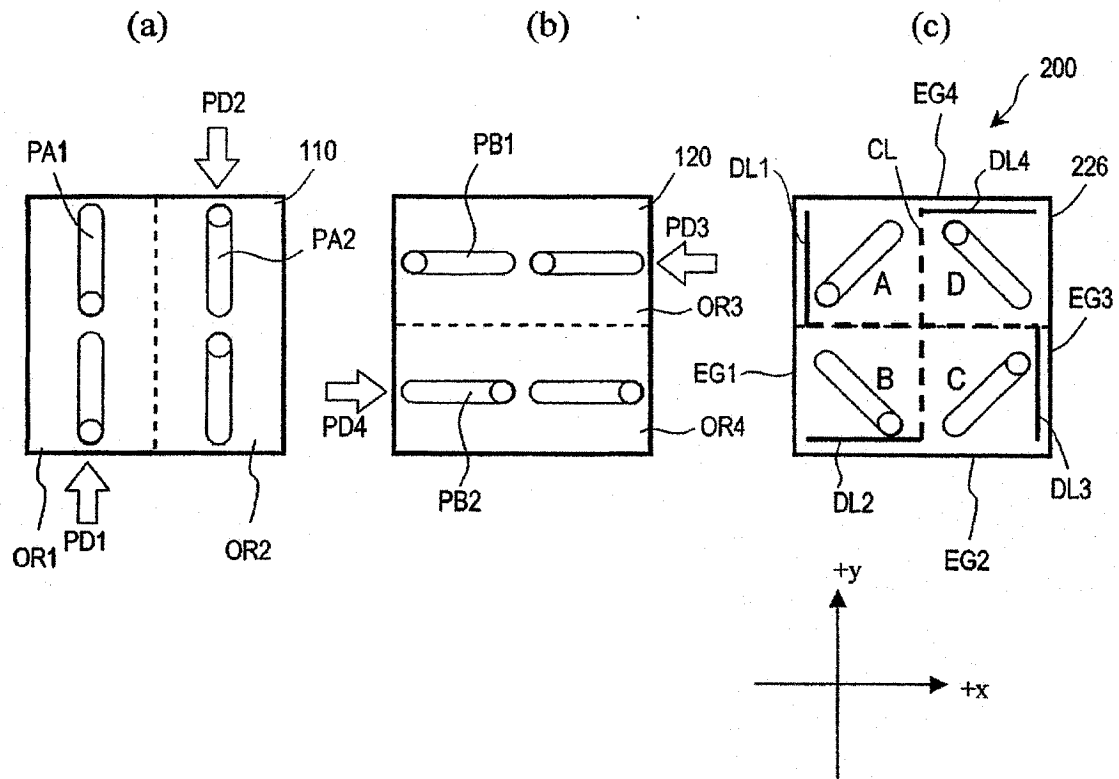


图 5

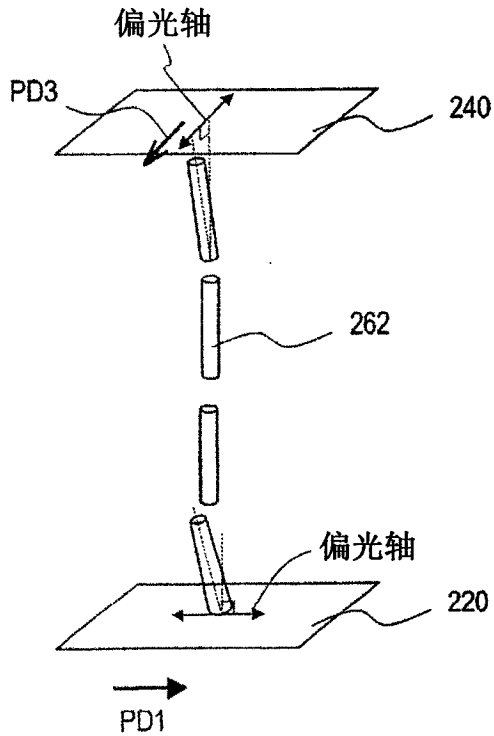


图 6

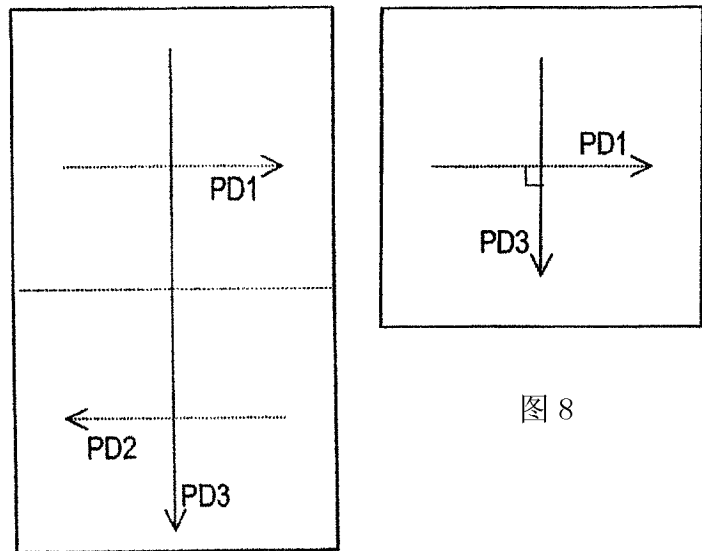


图 8

图 7

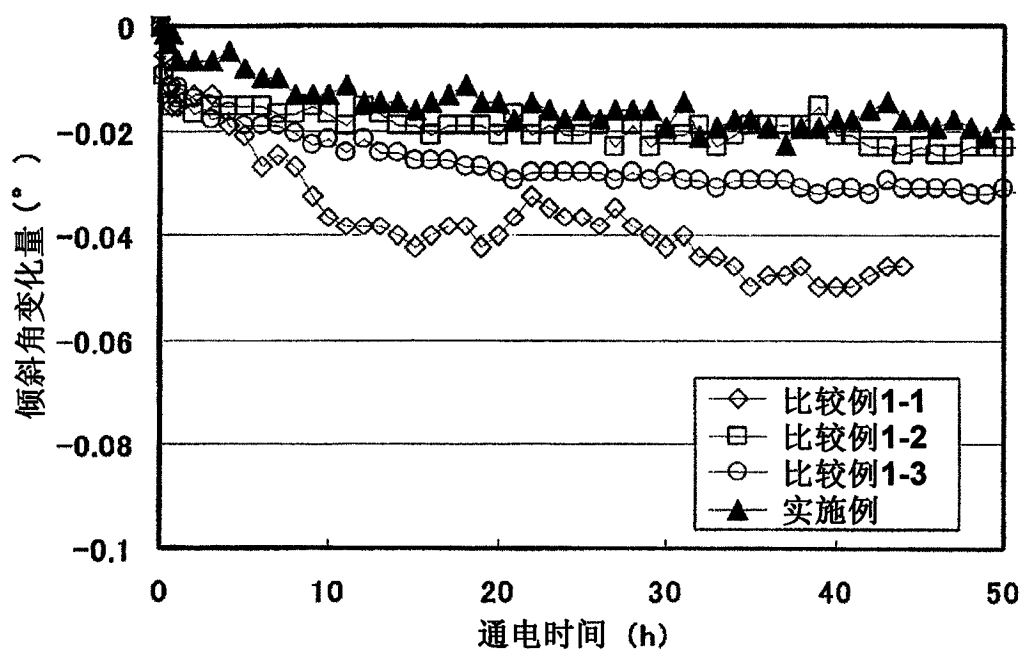


图 9

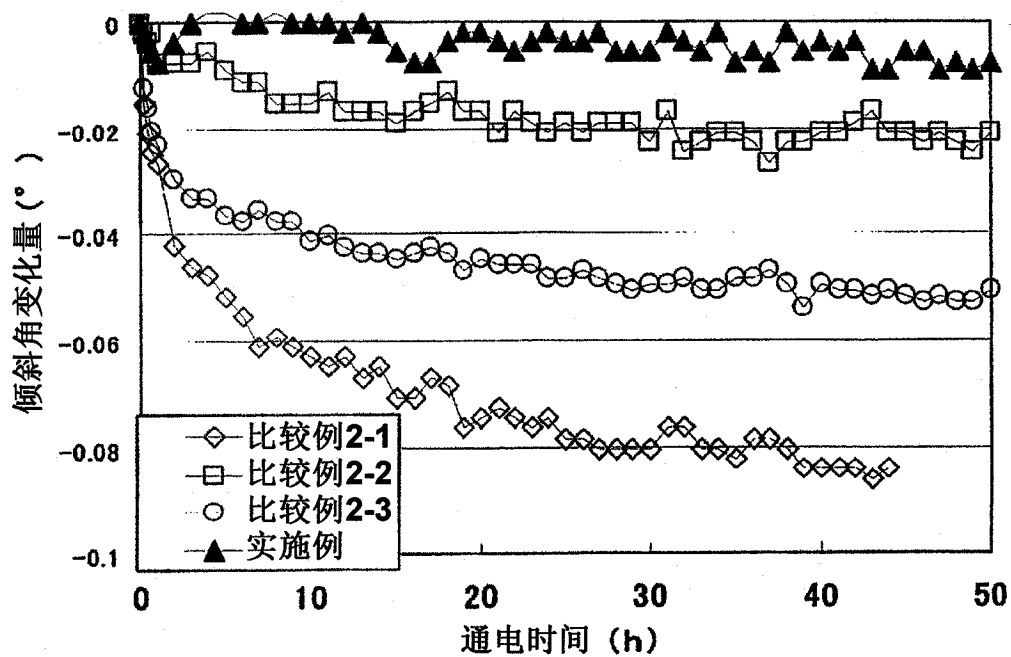


图 10

专利名称(译)	液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN102224450B	公开(公告)日	2014-10-08
申请号	CN200980147299.0	申请日	2009-06-25
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
[标]发明人	水崎真伸 仲西洋平		
发明人	水崎真伸 仲西洋平		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/00 C08F290/14 C08L33/04 C08L79/08		
CPC分类号	Y10T428/1023 C08G73/12 C08G73/1078 G02F1/133723 G02F1/133788 C08L79/08 G02F2001/133742 G02F2001/133397 G02F1/133753 G02F2001/133715 C08L79/085 Y10T428/1005		
审查员(译)	张玉艳		
优先权	2008303176 2008-11-27 JP		
其他公开文献	CN102224450A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供液晶显示装置及其制造方法。本发明的液晶显示装置(100)包括：具有像素电极(224)的有源矩阵基板(220)；具有相对电极(244)的相对基板(240)；垂直取向型的液晶层(260)；和在有源矩阵基板(220)与液晶层(260)之间、以及相对基板(240)与液晶层(260)之间设置的取向维持层(210、230)。取向维持层(210、230)含有多官能单体聚合而得到的聚合物(poa)。有源矩阵基板和相对基板中的至少一个还具有位于液晶层一侧的取向膜(110、120)，取向膜(110、120)含有：聚酰亚胺(pi)；和多官能单体聚合而得到的聚合物(pob)。

