



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102804044 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080026853. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 04. 28

G02F 1/1337(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 20/20(2006. 01)

2009-154166 2009. 06. 29 JP

C08G 73/10(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/003061 2010. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/001579 JA 2011. 01. 06

(71) 申请人 夏普株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 水崎真伸 仲西洋平

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

代理人 龙淳

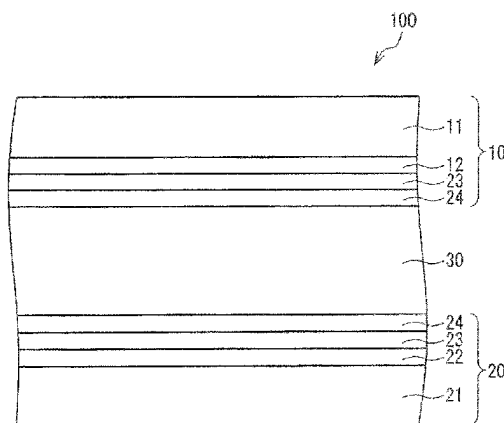
权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 2 页

(54) 发明名称

液晶显示装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够降低发生影像残留的可能性的液晶显示装置。液晶装置(100)具备:一对玻璃基板(11)、(21),在该玻璃基板(11)、(21)间配置的液晶层(30),在该液晶层(30)与至少1个玻璃基板(11)、(21)之间配置的取向层(23),和在该取向层(23)与液晶层(30)之间设置、规定构成液晶层(30)的液晶分子的倾斜方向的取向维持层(24)。上述取向层(23)与取向维持层(24)共价结合。



1. 一种液晶显示装置,其特征在于,具备:
一对基板;
在该基板间配置的液晶层;
在该液晶层与至少 1 个基板之间配置的取向层;
在该取向层与液晶层之间设置、规定构成液晶层的液晶分子的倾斜方向的取向维持层,其中,

所述取向层与取向维持层共价结合。

2. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其特征在于:

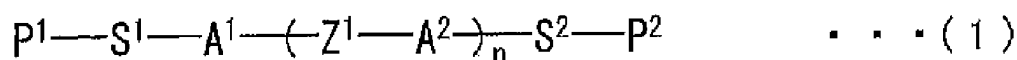
所述液晶层是垂直取向型的液晶层。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向维持层由具有交联结构的聚合物形成。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向维持层通过使含有下述通式 (1) 所示的单体的单体成分聚合而形成,



在通式 (1) 中, P^1 和 P^2 彼此独立地表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基;

A^1 和 A^2 彼此独立地表示 1,4-亚苯基、萘-2,6-二基或构成这些基团的一部分碳原子被杂原子取代的基团,这些基团中所含的氢原子可以被卤原子或甲基取代;

Z^1 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 或 A^1 与 A^2 的直接结合;

S^1 和 S^2 彼此独立地表示 $-(CH)_m-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ 、 P^1 与 A^1 的直接结合 (S^1 的情况)、或 P^2 与 A^2 的直接结合 (S^2 的情况),在此, m 是 1 以上 6 以下的整数, n 是 0、1 或 2。

5. 如权利要求 4 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述通式 (1) 中的 P^1 和 P^2 都表示甲基丙烯酸酯基或丙烯酸酯基, Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合,并且, n 为 0 或 1。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述通式 (1) 中的 A^1 表示 1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、3,4,5-三氟萘-2,6-二基或构成这些基团的一部分碳原子被作为杂原子的氮原子取代的基团。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述取向层是垂直取向用聚酰亚胺或垂直取向用聚酰胺酸。

8. 如权利要求 7 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述垂直取向用聚酰亚胺或所述垂直取向用聚酰胺酸,具有聚合引发官能团,该聚合引发官能团具有引发用于形成所述取向维持层的单体成分的聚合反应的功能,

并且所述垂直取向用聚酰亚胺或所述垂直取向用聚酰胺酸具有该聚合引发官能团与该单体成分共价结合的结构。

9. 如权利要求 8 所述的液晶显示装置,其特征在于:

所述聚合引发官能团通过波长大于 330nm 且在 400nm 以下范围内的紫外线的照射而产生自由基,引发所述单体成分的聚合反应。

10. 如权利要求 9 所述的液晶显示装置,其特征在於:

作为所述聚合引发官能团,具有胺和芳香族酮两者。

11. 如权利要求 8 至 10 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在於:

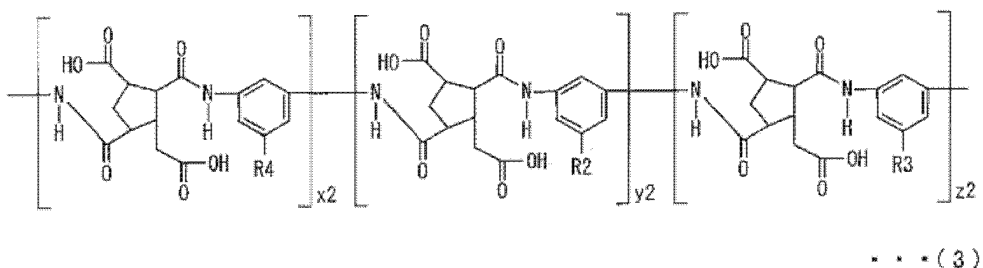
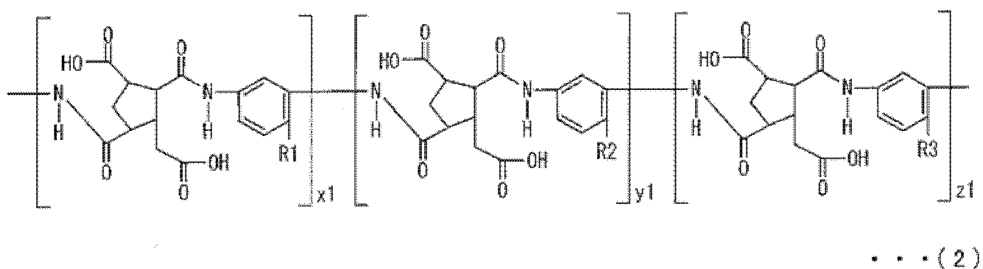
所述垂直取向用聚酰亚胺或所述垂直取向用聚酰胺酸含有光反应性官能团,该光反应性官能团用于通过光的照射使构成液晶层的液晶分子在規定方向上取向。

12. 如权利要求 11 所述的液晶显示装置,其特征在於:

所述光反应性官能团是选自肉桂酸酯基、查耳酮、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的至少 1 种。

13. 如权利要求 7 至 12 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在於:

所述垂直取向用聚酰亚胺或所述垂直取向用聚酰胺酸是通式 (2) 或 (3) 所示的任一种的结构,



在通式 (2) 或 (3) 中, R1 和 R4 表示用于通过光的照射使构成液晶层的液晶分子在規定方向上取向的光反应性官能团、或者用于使液晶分子垂直取向的垂直取向性官能团,

R2 和 R3 表示具有引发用于形成所述取向维持层的单体成分的聚合反应的功能、且相互不同的聚合引发官能团,

x1、x2、y1、y2、z1 和 z2 表示各自的重复单元数,均为 1 以上,

各重复单元所包含的羧基可以以规定的比例被酰亚胺化,

各重复单元可以无规地排列。

14. 如权利要求 1 至 13 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在於:

所述取向层和取向维持层限制所述液晶分子,使得在不施加电压的状态下,构成所述液晶层的液晶分子从所述取向层的主面的法线方向倾斜。

15. 如权利要求 1 至 14 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在於:

所述液晶显示装置具有多个像素,

在各像素中设置有在不施加电压的状态或施加电压的状态的任一种状态下构成所述液晶层的液晶分子的基准取向方位相互不同的多个畴。

16. 如权利要求 15 所述的液晶显示装置,其特征在於:

所述多个畴是 4 个畴。

17. 一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于:
该制造方法用于制造液晶显示装置,
所述液晶显示装置具备:一对基板;
在该基板间配置的液晶层;
在该液晶层与至少1个基板之间配置的取向层;
在该取向层与液晶层之间设置、规定构成液晶层的液晶分子的倾斜方向的取向维持层,

所述液晶显示装置的制造方法包括:

使用于形成所述取向维持层的单体成分与具有聚合引发官能团的所述取向层接触的工序,其中,所述聚合引发官能团具有引发该单体成分的聚合反应的功能;和

接着进行所述单体成分的聚合反应,在所述取向层与液晶层之间形成与所述取向层共价结合的取向维持层的工序。

18. 如权利要求17所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:

所述单体成分溶解在构成液晶层的液晶分子中。

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:进行光的照射以引发所述单体成分的聚合反应。

液晶显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具备取向维持层的液晶显示装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 在液晶显示装置领域中,作为对液晶材料赋予所谓的预倾角的技术,已知使用构成取向维持层的聚合物的取向维持(Polymer Sustained Alignment :PSA)技术(参照专利文献1)。PSA 相关的技术,具体而言,使用包含能够聚合的单体(取向维持层的原料)的液晶材料代替以往的液晶材料。然后,在施加电压的状态下使单体聚合,形成聚合物,在该聚合物中存储液晶材料的倾斜方向。其中,该单体的聚合反应,使用添加在液晶材料层中的聚合引发剂进行。

[0003] 在专利文献1中报告了下述内容:如果采用PSA的技术,与不使用PSA的多畴垂直取向模式(Multi-Domain Vertical Alignment mode :MVA)相比,能够改善响应速度以及提高透过率。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本国公开专利公报特开2003-177418号公报(2003年6月27日公开)

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 但是,在上述PSA或者将多畴化与PSA组合的技术(设置有4个多畴的4D-PSA技术等)中,发生电的影像残留和以预倾角变化为原因的影像残留。特别是以预倾角变化为原因的影像残留,其发生的主要原因有很多,非常复杂,至今尚不能完全改善。另外,通过照射较短波长区域的光(例如,较短波长(波长330nm以下)的紫外线)来进行上述单体的聚合反应,所以,也会发生电的影像残留。并且,如果添加的聚合引发剂在液晶材料层上残留,由于该聚合引发剂所具有的自由基与液晶材料之间的相互作用,发生电的影像残留。

[0009] 在PSA相关的技术中,推测以预倾角变化为原因的影像残留的主要原因如下。首先,由于主要依赖于取向维持层的预倾角的稳定性不充分,所以,推测在通入AC(交流)电的同时预倾角发生变化的原因。特别是在作为取向维持层的原料的单体的浓度低时,取向维持层变薄,取向层的性质(特别是取向层的侧链的性质)所带来的影响变大,因而发生该现象。

[0010] 因此,为了避免上述问题,考虑使用在液晶材料中的溶解性更高的上述单体,进一步提高液晶材料中的单体浓度。但是,单体相对于液晶材料的溶解性越高,聚合反应生成物从液晶材料的相分离越难,所以,难以形成取向维持层。因此,出现以液晶中溶解存在的聚合物或低聚物(聚合反应生成物)的浓度为高浓度的状态作为显示器使用的情况。另外,如果进一步提高上述单体的浓度,完成该单体的聚合反应就需要更长的时间,出现以未反

应的单体在液晶中残留的状态作为显示器使用的情况。

[0011] 可以认为如果以上述那样的作为取向维持层的原料的单体、聚合物和低聚物在液晶中残留的状态作为显示器使用,就会出现下述那样的问题。即,通过该显示器所具备的背光源光等的照射,发生单体的聚合反应、上述聚合物和低聚物的进一步的聚合反应,从而形成不希望的取向维持层。或者,如果由于该背光源光等的照射而形成不希望的取向维持层,也会发生其逆反应(即,上述单体、低聚物和聚合物从取向维持层相对于液晶层溶出的反应)。即,不希望的取向维持层的形成与取向维持层的溶解平衡地进行,预倾角产生变化,发生影像残留。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 为了解决上述技术问题,本发明的液晶显示装置的特征在于,具备:在基板间配置的液晶层,取向层和在该取向层与液晶层之间设置、规定液晶分子的倾斜方向的取向维持层,其中,取向层与取向维持层共价结合。

[0014] 根据上述构成,由于取向层与取向维持层以共价结合牢固地结合,取向维持层的不希望的溶出和再形成得到抑制。其结果,在使用液晶显示装置的过程中,液晶分子的预倾角难以发生实质性的变化,能够获得抑制以预倾角变化为原因的影像残留的产生的效果。

[0015] 为了解决上述问题,本发明的液晶显示装置的制造方法用于制造具备在基板间配置的液晶层、取向层和规定液晶分子的倾斜方向的取向维持层的液晶显示装置,该液晶显示装置的制造方法的特征在于,包括:使用于形成取向维持层的单体成分与具有聚合引发官能团的取向层接触的工序,其中,该聚合引发官能团具有引发该单体成分的聚合反应的功能;和进行单体成分的聚合反应,在取向层与液晶层之间形成与取向层共价结合的取向维持层的工序。

[0016] 根据上述方法,由于取向层与取向维持层以共价结合牢固地结合,取向维持层的不希望的溶出和再形成得到抑制。其结果,液晶分子的预倾角难以发生实质性的变化,能够获得抑制以预倾角变化为原因的影像残留的产生的效果。并且,与在液晶分子中混入引发单体成分的聚合反应的聚合引发剂的情况不同,不存在液晶层中残留有聚合引发剂的可能性。结果,能够制造不存在由于该聚合引发剂所具有的自由基与液晶材料之间的相互作用而发生电的影像残留的可能性的液晶显示装置。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明,提供一种能够抑制以预倾角变化为原因的影像残留的产生的液晶显示装置及其制造方法。并且,还提供一种能够抑制发生电的影像残留的可能性的液晶显示装置及其制造方法。

附图说明

[0019] 图1是表示本发明的液晶显示装置的示意构成的截面图。

[0020] 图2是用于说明本发明的液晶显示装置的像素的构成例的图。

具体实施方式

[0021] 本发明的液晶显示装置具备在基板间配置的液晶层,取向层,和在该取向层与液晶层之间设置、规定液晶分子的倾斜方向的取向维持层,其中,取向层与取向维持层共价结

合。

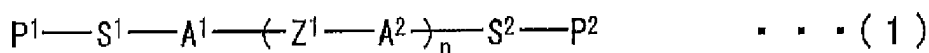
[0022] 本发明的液晶显示装置以上述构成为前提,液晶层也可以是垂直取向型的液晶层。

[0023] 在上述构成中,通常使用不进行摩擦处理的垂直取向方式专用的取向层。因此,发生取向维持层的不希望的溶出和再形成、对液晶分子的取向维持带来不良影响的可能性更高。由此,使取向层与取向维持层共价结合,抑制取向维持层的不希望的溶出的效果就更为显著。

[0024] 本发明的液晶显示装置以上述构成为前提,取向维持层也可以由具有交联结构的聚合物形成。根据该构成,能够进一步降低取向维持层的不希望的溶出,能够进一步获得减少影像残留的效果。

[0025] 另外,作为取向维持层,例如,可以是使单体成分聚合而形成的,该单体成分含有下述通式(1)所示的单体。

[0026]



[0027] (在通式(1)中, P^1 和 P^2 彼此独立地表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基; A^1 和 A^2 彼此独立地表示1,4-亚苯基、萘-2,6-二基或构成这些基团的一部分碳原子被杂原子取代的基团,这些基团中所含的氢原子可以被卤原子(优选氟原子)或甲基被取代; Z^1 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 或 A^1 与 A^2 的直接结合; S^1 和 S^2 彼此独立地表示 $-(CH)_m-$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ 、 P^1 与 A^1 的直接结合(S^1 的情况)、或 P^2 与 A^2 的直接结合(S^2 的情况),在此,m是1以上、6以下的整数,n是0、1或2。)其中,上述杂原子,例如是选自氧原子、氮原子和硫原子中的任一种原子。其中,在 $n=2$ 、且 Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合时,通式(1)表示按照 $P^1-S^1-A^1-A^2-A^2-S^2-P^2$ 的顺序结合的化学结构。

[0028] 另外,上述的取向维持层可以是,例如通式(1)中的 P^1 和 P^2 均表示甲基丙烯酸酯基或丙烯酸酯基, Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合,并且n是0或1的层,或者也可以是通式(1)中的 A^1 为1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、3,4,5-三氟萘-2,6-二基或构成这些基团的一部分碳原子被作为杂原子的氮原子取代的基团。

[0029] 本发明的液晶显示装置以上述构成为前提,取向层可以是垂直取向用聚酰亚胺或垂直取向用聚酰胺酸。

[0030] 另外,本发明的液晶显示装置,上述垂直取向用聚酰亚胺或垂直取向用聚酰胺酸优选具有聚合引发官能团,该聚合引发官能团具有引发用于形成取向维持层的单体成分的聚合反应的功能,并且具有该聚合引发官能团与该单体成分共价结合的结构。

[0031] 根据上述构成,与在液晶分子中混入引发单体成分的聚合反应的聚合引发剂的情况不同,不存在液晶层中残留有聚合引发剂的可能性。结果,不存在由于该聚合引发剂所具有的自由基与液晶材料之间的相互作用而发生电的影像残留的可能性。

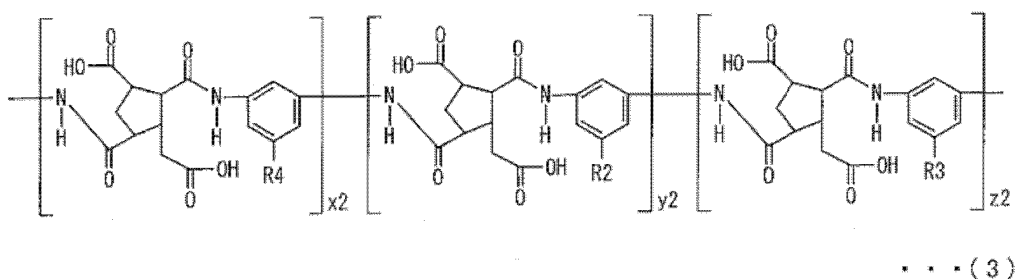
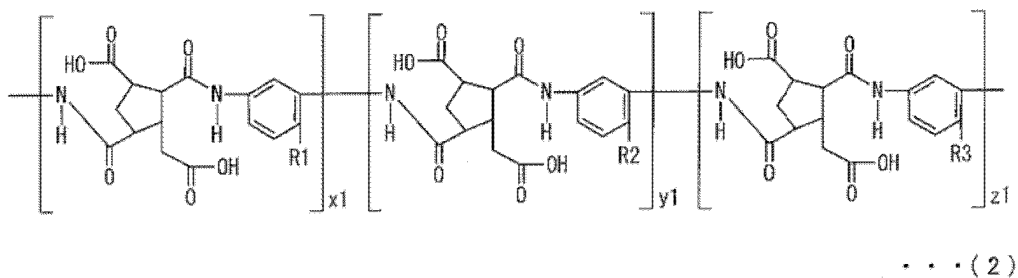
[0032] 另外,在本发明的液晶显示装置中,上述的聚合引发官能团优选由于波长大于330nm、且在400nm以下范围内的光的照射而产生自由基,引发上述单体成分的聚合反应。例如,作为聚合引发官能团,优选具有胺和芳香族酮两者。

[0033] 根据上述构成,由于能够通过能量强度较低的光进行上述单体成分的聚合,所以,可以减少导致构成液晶显示装置的其它材料分解等的可能性。

[0034] 在本发明的液晶显示装置中,上述垂直取向用聚酰亚胺或垂直取向用聚酰胺酸可以含有光反应性官能团,该光反应性官能团用于通过光的照射使构成液晶层的液晶分子在规定的方向上取向。作为光反应性官能团,例如,可以列举选自肉桂酸酯基、苯基苯乙烯酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的至少 1 种。

[0035] 另外,作为上述垂直取向用聚酰亚胺或上述垂直取向用聚酰胺酸,可以列举下述通式 (2) 或 (3) 所示的物质。

[0036]



[0037] (R1 和 R4 表示光反应性官能团或用于使液晶分子垂直取向的垂直取向性官能团, R2 和 R3 表示相互不同的聚合引发官能团, x1、x2、y1、y2、z1 和 z2 表示各自的重复单元数,均为 1 以上,各重复单元所包含的羧基可以以规定的比例(从 0% 至 100% 之间)被酰亚胺化,各重复单元可以无规地排列)。

[0038] 在本发明的液晶显示装置中,取向层和取向维持层限制液晶分子,使得在不施加电压的状态下从取向层的主面的法线方向倾斜。

[0039] 本发明的液晶显示装置可以具有多个像素,在各像素中设置有在不施加电压的状态或施加电压的状态的任一种状态下液晶分子的基准取向方位相互不同的多个畴。并且,上述多个畴可以是 4 个畴。

[0040] 本发明的液晶显示装置的制造方法用于制造具备在基板间配置的液晶层、取向层和规定液晶分子的倾斜方向的取向维持层的液晶显示装置,该制造方法包括:使用于形成取向维持层的单体成分与具有聚合引发官能团的取向层接触的工序,其中,该聚合引发官能团具有引发该单体成分的聚合反应的功能;和进行单体成分的聚合反应,在取向层与液晶层之间形成与取向层共价结合的取向维持层的工序。

[0041] 本发明的液晶显示装置的制造方法以上述方法为前提,上述单体成分可以使用溶解在构成液晶层的液晶分子中的单体成分。还可以为了引发所述单体成分的聚合反应而进行光的照射。

[0042] 以下,进一步详细地说明本发明的实施方式。

[0043] [实施方式 1]

[0044] (液晶显示装置)

[0045] 图 1 是表示本实施方式的液晶显示装置 100 的示意构成的截面图。液晶显示装置 100 大致具有对置配置的对置基板 10 和有源矩阵基板 20 夹持液晶层 30 的结构。在此,对置基板 10 具有在玻璃基板 11 的一面上依次叠层有对置电极 12、取向层(和取向膜同样意义)23 和取向维持层 24 的结构。另外,有源矩阵基板 20 具有在玻璃基板 21 的一面上依次叠层有像素电极 22、取向层 23 和取向维持层 24 的结构。并且,对置基板 10 上的取向维持层 24 与有源矩阵基板 20 上的取向维持层 24 彼此对置,在其之间夹持着液晶层 30。在液晶显示装置 100 中,采用各取向层 23 与各取向维持层 24 彼此共价结合的结构。其中,取向维持层 24 是指与取向层一起规定构成液晶层 30 的液晶分子的倾斜方向的层,这里,液晶分子的倾斜方向是指沿着不施加电压的状态下的预倾角的方向,或者指液晶驱动(施加电压)时的倾斜方向。

[0046] 换言之,液晶显示装置 100 具备一对玻璃基板(基板)11、21,在基板 11、21 之间配置的液晶层 30,在液晶层与基板 11、21 之间配置的取向层 23、23,和在各取向层 23、23 与液晶层 30 之间设置的取向维持层 24、24,彼此邻接的各取向层 23 与各取向维持层 24 具有共价结合的结构。

[0047] 通过取向层 23 与取向维持层 24 彼此共价结合这一本发明的特征之一,在液晶显示装置 100 中,能够降低作为构成取向维持层 24 的材料单体、其聚合物及其低聚物发生分解、相对于液晶层 30 溶出的可能性。另外,由于该单体、其聚合物及其低聚物的溶出减少,所以,在使用液晶显示装置 100 的过程中,可以降低这些单体等再次发生聚合反应而在取向维持层 24 上结合的可能性。即,由于取向维持层 24 的不希望的溶出和形成得到抑制,所以,在使用液晶显示装置 100 的过程中,液晶分子的预倾角难以发生实质性的变化,以预倾角的变化为原因的影像残留的发生得到抑制。

[0048] 另外,只要液晶显示装置 100 具备用于使液晶分子在规定方向上取向的取向层和取向维持层,则不管所使用的液晶分子的种类、取向层的种类和该液晶分子的驱动方式的种类,都能够适用。进一步具体而言,例如,可以广泛地使用在垂直取向(Vartical Alignment:VA)方式、TN(Twisted Nematic:扭转向列)方式或 IPS(In-Plane Switching:面内开关)方式等中使用的液晶分子和取向层。另外,液晶分子和取向层以外的构成,可以采用适合于使用的驱动方式的适当的构成。其中,在上述例示中,在液晶显示装置 100 的驱动方式是垂直取向方式时效果更为显著。即,在垂直取向方式的情况下,虽然作为液晶层和取向层使用垂直取向方式专用的层,但是通常不对该取向层进行摩擦处理。因此,在垂直取向方式中,为了维持液晶分子的取向,特别优选设置足够量的取向维持层,这是因为发生该取向维持层的不希望的溶出和再形成、对液晶分子的取向维持造成不良影响的可能性更高的缘故。

[0049] 另外,在液晶显示装置 100 中,由取向层 23 和取向维持层 24 限制的液晶分子的方向没有特别限定,但更优选限制上述液晶分子,使得在不施加电压的状态下,该液晶分子的长轴从取向层 23 的主面的法线方向倾斜规定的角度(即相对于垂直于取向层的方向的预倾角的程度)。这样,如果以垂直取向方式相对于液晶分子赋予倾斜,响应特性就会得到改

善,并且,由于不必设置肋等,因而具有改善透过率和结构简单化的效果。并且,通过使用取向维持层对液晶分子赋予倾斜,与没有取向维持层的情况相比,具有能够大幅减少由于倾斜角的变化引起的影像残留和电的影像残留的效果。并且,在取向层与取向维持层化学结合时,构成取向维持层的单体或低分子量聚合物向液晶层的渗出消失,具有更进一步抑制影像残留的发生的效果。

[0050] 另外,如图2所示,优选液晶显示装置100具有多个像素(在图2中只表示1个)40,该像素40设置有多个畴41,该多个畴41在不施加电压的状态或施加电压的状态的任一个状态下构成液晶层30的液晶分子表示相互不同的基准取向方位。即,更优选所谓的多畴方式,进一步特别优选多畴垂直取向(Multi-domain Vertical Alignment)方式。优选包括多畴垂直取向方式的多畴方式的理由是因为视野角特性提高。在此,各像素40内设置的液晶显示用的畴41的数量没有特别限定,例如,可以如图2所示为4个。其中,在图2中,作为像素40的1个构成,合并表示薄膜晶体管43和作为像素电极22的具有梳齿型结构的电极42。

[0051] 其中,作为取向层的构成材料和取向维持层的构成材料使用的具体的化合物名称,在以下的[液晶显示装置的制造方法]部分以及实施例中进行例示。

[0052] [液晶显示装置的制造方法]

[0053] 以下,具体说明图1所示的液晶显示装置100的制造方法的1个例子。

[0054] 如上所述,液晶显示装置100的特征之一在于邻接的取向层23与取向维持层24共价结合的结构。该结构可以通过包括下述工序的制造方法制得:使用于形成取向维持层24的单体成分与具有聚合引发官能团的取向层23接触的工序,其中,该聚合引发官能团具有引发该单体成分的聚合反应的功能;和接着进行该单体成分的聚合反应,在取向层23与液晶层30之间形成与取向层23共价结合的取向维持层24的工序。

[0055] 作为制造方法的更具体的一例,首先,准备在玻璃基板11的一面上依次叠层有对置电极12和取向层23的对置基板10、和在玻璃基板21的一面上依次叠层有像素电极22和取向层23的有源矩阵基板20。

[0056] 接着,以取向层23、23彼此之间隔开规定的间隔相互对置的方式贴合对置基板10和有源矩阵基板20,并且,在该间隔中配置液晶分子与上述单体成分的混合物。在此,作为液晶分子与上述单体成分的混合物,例示上述单体成分溶解在构成液晶层的液晶分子中的混合物。

[0057] 接着,通过与单体成分和聚合引发官能团的种类相适应的适当的方法(例如,照射来自外部的光或赋予热能),进行该单体成分的聚合反应,在取向层23与液晶层30之间形成与取向层23共价结合的取向维持层24。

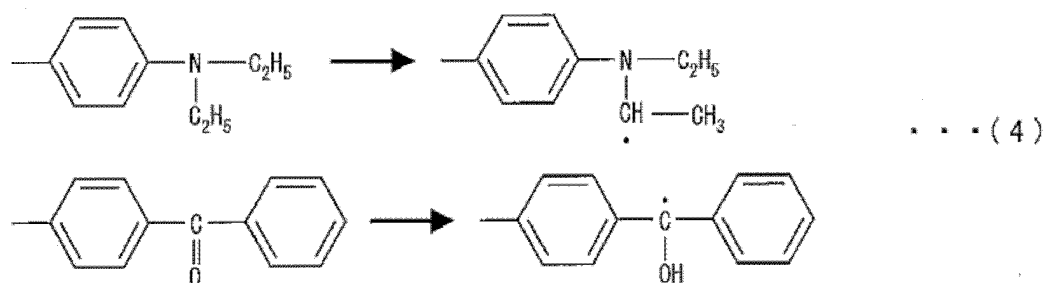
[0058] 具备具有引发单体成分的聚合反应的功能的聚合引发官能团的取向层23,例如,可以通过在作为取向层的公知的骨架(例如,聚酰亚胺类骨架、聚酰胺酸类骨架、聚硅氧烷类骨架或聚乙烯类骨架,但不限于此)中导入聚合引发官能团来制造。在此,聚合引发官能团的导入,可以在形成作为取向层的公知的骨架之后进行,或者也可以在形成作为取向层的公知的骨架的同时(即,混合作为取向层的公知的单体成分和含有聚合引发官能团的单体成分进行聚合)进行,但从制造的容易程度的观点出发,更优选同时进行。

[0059] 另外,作为取向层,可以例示具备具有引发上述单体成分的聚合反应的功能的聚

合引发官能团、并且具有该聚合引发官能团与单体成分共价结合的结构垂直取向用聚酰亚胺或垂直取向用聚酰胺酸。并且,该垂直取向用聚酰亚胺还可以含有用于通过光的照射使构成液晶层的液晶分子在规定的方向上取向(即,通过光的照射对液晶分子赋予预倾角)的光反应性官能团。在此,作为光反应性官能团,可以使用所谓的作为光取向层材料公知的材料,其中,更优选选自肉桂酸酯基、苯基苯乙烯酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的至少1种。

[0060] 另外,作为上述聚合引发官能团,优选由于波长大于330nm、且在400nm以下范围内的紫外线的照射而产生自由基、引发上述单体成分的聚合反应的官能团。更优选由于波长大于360nm、且在400nm以下范围内的紫外线的照射而引发上述单体成分的聚合反应的官能团。作为这样的聚合引发官能团,例如,可以列举在末端含有芳香族酮或胺的基团。进一步具体而言,例如可以列举下述通式(4)所例示的在末端含有芳香族酮或芳香族胺的官能团。另外,作为更具体的例子,有后述的实施例中的化合物(12)和(13)所具有的聚合引发官能团。

[0061]



[0062] 其中,在上述通式(4)中,箭头的左侧表示紫外线照射前的状态,箭头的右侧表示通过紫外线照射成为自由基的状态。

[0063] 另外,作为本发明的取向层特别适合的形态,作为聚合引发官能团,具有在末端含有芳香族酮的基团和在末端含有胺(可以是芳香族胺)的基团两者,通过这些基的组合产生自由基。

[0064] 作为本发明中使用的取向层的适合的例示,可以例举以上述通式(2)和(3)所示的层。其中,在通式(2)和(3)中,各重复单元所含的羧基的酰亚胺化的比例没有特别限定,但是从防止电的影像残留、确保取向稳定性和确保良好的电压保持率的观点出发,优选大于0%,更优选在50%以上。并且,通式(2)中的3种重复单元的构成比率,只要能够满足本发明的取向层所要求的取向特性和聚合引发剂特性,就没有特别限定,优选 $x_1 : (y_1+z_1)$ 在1:1至99:1的范围内,更优选在9:1至19:1的范围内。另外,在任何情况下,优选 $y_1 : z_1$ 大致为1:1。通式(3)中的3种重复单元的构成比率同样优选 $x_2 : (y_2+z_2)$ 在1:1至99:1的范围内,更优选在9:1至19:1的范围内。另外,在任何情况下,优选 $y_2 : z_2$ 大致为1:1。通式(2)和(3)中的 x_1, x_2, y_1, y_2, z_1 和 z_2 表示聚合物中所包含的各自的重复单元的数量,均为1以上。另外,相当于聚合度(聚合物中所含的全部重复单元的总数)的 $x_1+y_1+z_1$ 的值以及 $x_2+y_2+z_2$ 的值都优选在10以上、1000以下的范围内。

[0065] 另外,以通式(2)和(3)表示的取向层的构成材料的重均分子量均优选在3000以上、1000000以下的范围内,更优选在10000以上、100000以下的范围内。并且,在通式(2)

和 (3) 中,各重复单元的排列没有特别限定,例如,可以是无规共聚物或嵌段共聚物等。

[0066] 在本发明中,例如,能够利用取向层所具有的聚合引发官能团,适当地使作为形成取向维持层的原料的公知的单体成分聚合,从而制造取向维持层。单体成分中所含的单体既可以是 1 种,或者也可以是 2 种以上的混合物。另外,为了提高取向维持层的稳定性,优选由具有交联结构的聚合物形成取向维持层。另外,为了形成具有交联结构的聚合物,单体成分中可以含有至少 1 种为双官能性的单体(即,具有 2 个涉及聚合反应的官能团的单体),但并不特别限定于双官能性的单体。

[0067] 作为用于形成取向维持层的优选的单体的例示,可以列举包含上述通式 (1) 所示的单体的单体成分。其中,为了使利用紫外线照射的聚合容易、并且与液晶分子比较好地混合、溶解,优选通式 (1) 中的 P^1 和 P^2 均表示甲基丙烯酸酯基, Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合,并且, n 是 0 或 1;或者通式 (1) 中的 A^1 表示 1,4-亚苯基或萘-2,6-二基。

[0068] 另外,在以与液晶分子的混合物的方式提供上述单体成分时,单体成分在该混合物中所占的比例更优选在 0.05 质量%以上且在 2.5 质量%以下的范围内。

[0069] 如上述的说明,在本发明中,利用插入取向层中的聚合引发官能团,进行用于形成取向维持层的单体成分的聚合反应。因此,与聚合引发剂和单体成分同时混合在液晶分子中提供的方法不同,能够防止聚合引发剂残留在液晶分子中。结果,不存在由于该聚合引发剂所具有的自由基与液晶材料之间的相互作用而发生电的影像残留的可能性。

[0070] [其它形态]

[0071] 在图 1 所示的液晶显示装置 100 中,说明书了对置基板 10 上的取向层 23 与取向维持层 24 进行共价结合、并且有源矩阵基板 20 上的取向层与取向维持层 24 进行共价结合的情况。但是,本发明的液晶显示装置,只要至少一个取向层和取向维持层进行化学的共价结合,就能够发挥其效果。

[0072] 本发明的液晶显示装置可以具备:具有像素电极的有源矩阵基板、具有对置电极的对置基板、在上述有源矩阵基板和上述对置基板之间设置的垂直取向型的液晶层、在上述有源矩阵基板和上述液晶层之间以及上述对置基板和上述液晶层之间设置的取向层、和在上述液晶层和上述取向层之间设置的取向维持层,上述取向层和上述取向维持层化学地结合,其中,化学地结合可以是共价结合。

[0073] 本发明的液晶显示装置的制造方法可以包括:准备有源矩阵基板和対置基板的工序;在上述有源矩阵基板和上述对置基板之间形成液晶层,并且,在上述有源矩阵基板和上述液晶层之间以及上述对置基板和上述液晶层之间形成取向层,再在上述液晶层和上述取向层之间通过取向层中的自由基的聚合引发、单体发生聚合而形成取向维持层的工序。

[0074] 并且,上述形成取向维持层的工序可以包括:准备含有自由基聚合引发官能团的取向层、作为取向维持层的原料的单体和液晶材料的工序;使该单体溶解在液晶材料中的工序;通过来自取向层的自由基的聚合引发,使液晶材料中的该单体聚合的工序。

[0075] 实施例

[0076] [实施例 1]

[0077] (1) 取向层材料的制造例

[0078] 1. 原料单体 (A) 的合成

[0079] 下面表示在侧链中含有具有联二萘的光聚合引发剂(聚合引发官能团)的二胺单

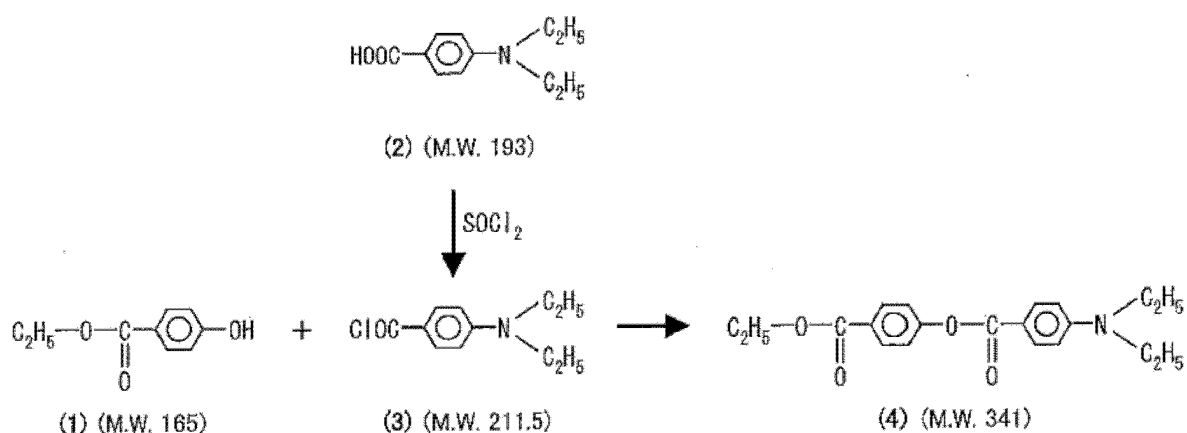
体（原料单体 (A)）合成的一个例子。其中，在反应式中，以 M. W. 表示的是各化合物的分子量。

[0080] （步骤 A）

[0081] 首先，在含有 0.96g (5mmol) 4-(二乙氨基)苯甲酸（下述反应式中的化合物 (2)）的苯溶液 (20mL) 中滴加亚硫酸氯，在室温、氮气氛围下使之反应，合成 4-(二乙氨基)苯甲酰氯（下述反应式中的化合物 (3)），4.65mmol，收率 93%）。

[0082] 接着，在含有 0.42g (2.5mmol) 4-羟基苯甲酸乙酯（下述反应式中的化合物 (1)）和 0.5g (5mmol) 三乙胺的苯溶液 (20mL) 中，在室温、氮气氛围下滴加含有 0.53g (2.5mmol) 上述得到的 4-(二乙氨基)苯甲酰氯的苯溶液 (5mL)。之后，在室温下反应 2 小时。反应结束后，用水提取杂质，接着，利用柱色谱（展开溶剂：甲苯/乙酸乙酯 (4/1)）进行精制，得到 0.733g (收率 86%) 的目的化合物（反应式中的化合物 (4)）。

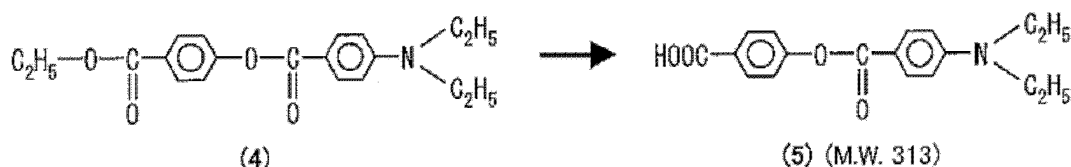
[0083]



[0084] （步骤 B）

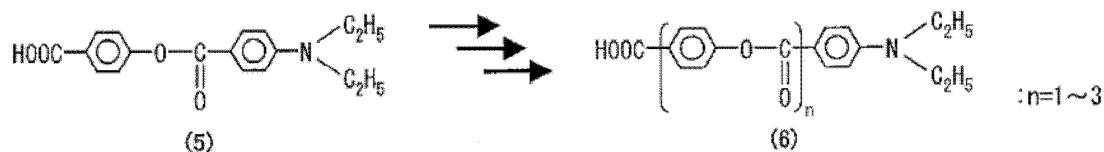
[0085] 接着，在含有 0.7g (2mmol) 上述化合物 (4) 的 THF (四氢呋喃)/甲醇混合溶液 (20mL) 中，滴加氢氧化钠水溶液，接着滴加盐酸，搅拌 1 小时，从而合成羧酸化合物（反应式中的化合物 (5)）(0.6g, 1.9mmol)。

[0086]



[0087] 然后，通过反复进行多次 (n 次) 上述的步骤 A 和 B，合成下述反应式所示的化合物 (6)。进一步具体而言，按照上述步骤 A 和 B 使上述羧酸化合物（化合物 (5)）与 4-羟基苯甲酸乙酯（化合物 (1)）进行缩合反应，合成 $n = 2$ 的上述化合物 (6)，进一步使 4-羟基苯甲酸乙酯与这里得到的化合物进行缩合反应，合成 $n = 3$ 的化合物 (6)。

[0088]



[0089] 并且，另外在 20mL THF 中溶解 3g 硝基苯基乙酸（下述反应式中的化合物 (7)），在

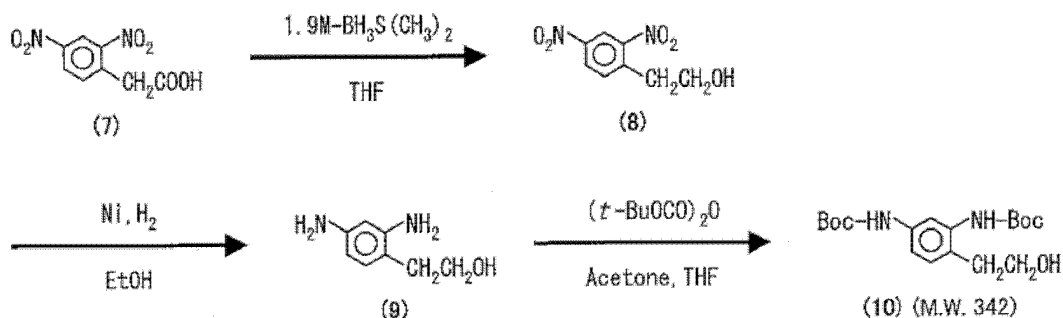
其中滴加硼烷二甲硫醚 (dimethylborane sulfide) 的 1.9M 甲苯溶液 (7mL)。在室温下放置一夜,滴加 10mL 50 重量% 甲醇水溶液,使反应停止。之后,使用 10mL 氯仿提取反应生成物,对提取的氯仿层利用 5 重量% 的碳酸氢钠水进行洗净,接着利用水进行洗净。然后,反复进行该操作直至反应生成物不被提取到氯仿层中为止,进行反应生成物的浓缩。

[0090] 接着,将这里得到的液体溶解在 20mL 氯仿中,利用氧化铝柱色谱进行精制。对通过色谱得到的馏出液进行浓缩,在该浓缩物中加入甲苯 / 正庚烷溶液 (体积比 :6/4),分离得到以 70℃ 进行热提取获得的成分。倾析上层成分,进行冷却,从而得到 2,4-二硝基苯基乙醇 (反应式中的化合物 (8)) (1.2g、收率 42.7%)。

[0091] 接着,将 0.4g 得到的化合物 (8) 溶解在 8mL SOLMIXAP-I (Japan Alcohol Trading CO., LTD 生产的商品名) 中,在其中加入 0.06g 阮内镍,加入高压釜中。对反应体系进行氢气置换,在室温下以 0.4MPa 的压力放置一夜。利用 HPLC (高速液相色谱) 确认反应停止,通过 Celite (Celite Coration 生产的商品名) 过滤反应液。接着,对滤液进行浓缩直至不再馏出。对这样操作得到的粗液体进行减压蒸馏,得到 0.69g 的 2,4-二氨基苯基乙醇 (反应式中的化合物 (9)) (收率 80%)。

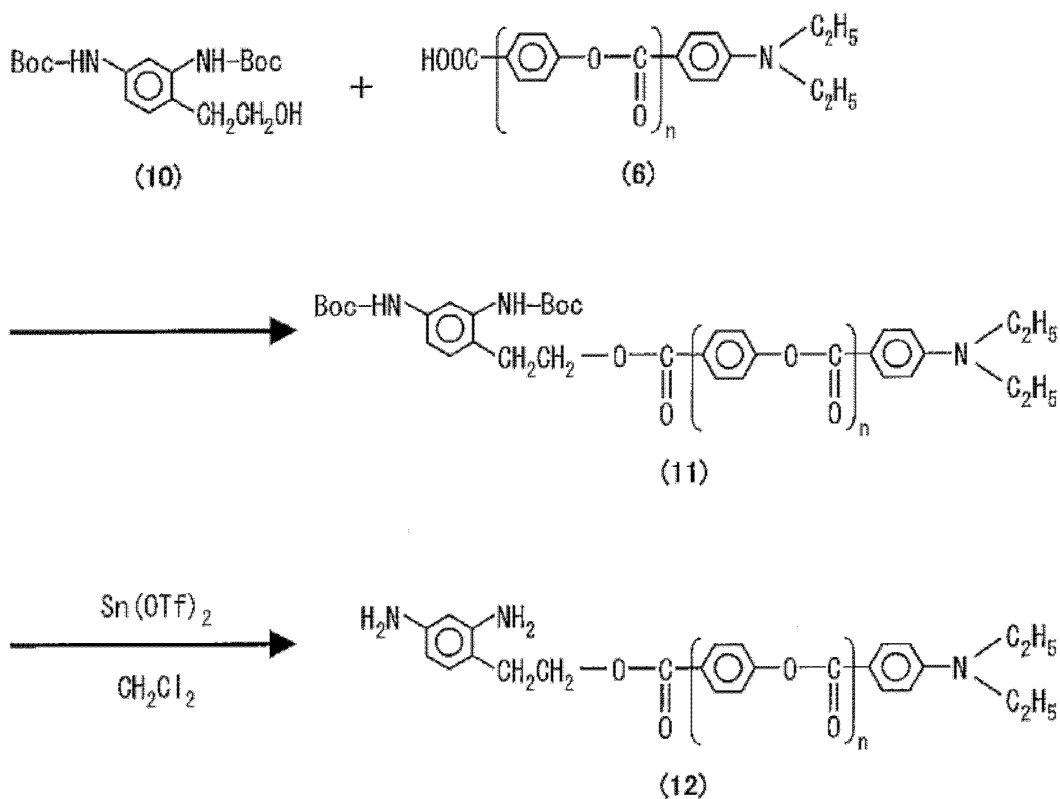
[0092] 将 0.6g 上述化合物 (9) 溶解在 5mL 丙酮中,在其中滴加叔丁氧基羧酸酐 (t-butoxy carbonyl anhydride) (1.8g/THF 5mL)。滴加后,升温到回流温度,放置一夜。反应结束后,对反应液进行浓缩、干燥,得到上述化合物 (9) 的氨基被 Boc 保护的 Boc 体 (下述反应式中的化合物 (10)) (0.13g、收率 94%)。

[0093]



[0094] 接着,通过使上述化合物 (10) 与化合物 (6) 进行缩合反应,合成下述反应式所示的化合物 (11)。接着,为了进行 Boc 体的脱保护,将化合物 (11) 溶解在二氯甲烷中,以 0℃ 在其中分批投入三氟甲磺酸锡 (II) ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$)。接着,在室温进行反应后,加入 5 重量% NaHCO_3 水溶液进行中和。之后,用水进行洗净直至达到中性,用无水硫酸镁对有机层进行干燥,通过 Celite 过滤分离。通过浓缩滤液得到目的原料单体 (A) (下述反应式中的化合物 (12))。

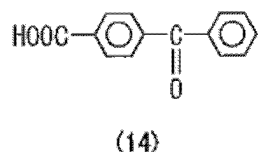
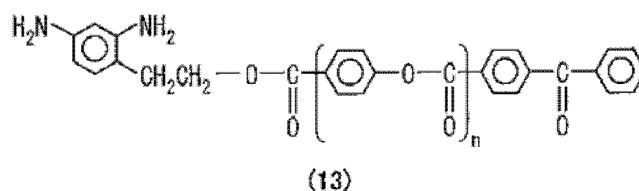
[0095]



[0096] 2. 原料单体 (B) 的合成

[0097] 在侧链中含有光聚合引发剂 (聚合引发官能团) 的另外的二胺单体 (原料单体 (B): 下述化合物 (13)), 例如, 使用下述化合物 (14) 代替上述化合物 (2) 作为合成的起始物质, 除此之外, 按照与上述原料单体 (A) 的合成法相同的方法得到。

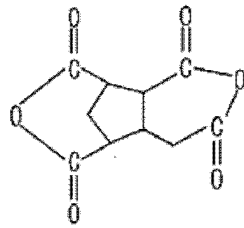
[0098]



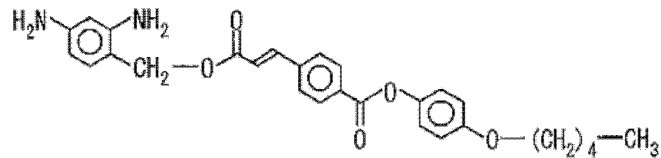
[0099] 3. 取向层材料的制造

[0100] 在 γ -丁内酯中溶解 0.09 摩尔下述含有光反应性官能团的二胺化合物 (16) 以及各为 0.005 摩尔的上述 2 种化合物 (12) 和 (13) (单体原料 (A)、(B)), 配制取向层材料用的单体溶液。接着, 在该单体溶液中加入 0.10 摩尔在下述表示的酸酐 (15), 在 60°C 反应 12 小时, 从而得到下述化学式所示的无规结构的聚酰胺酸 (20)。其中, 位于下述二胺化合物 (16) 末端的甲基, 即使为各种氟代甲基 (-CF₃、-CHF₂、-CH₂F), 也可以得到显示同等性能的取向层。

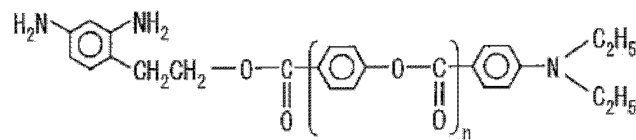
[0101]



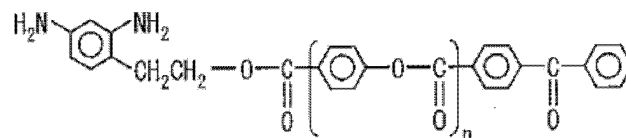
(15)



(16)

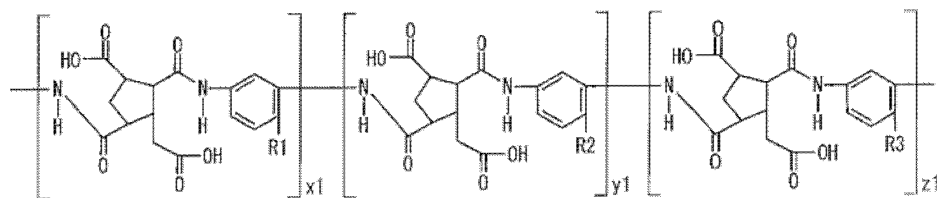


(12)

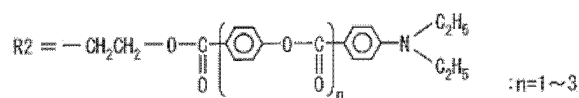
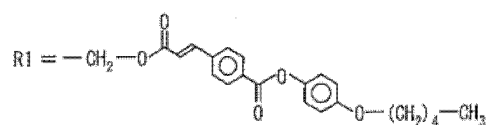


(13)

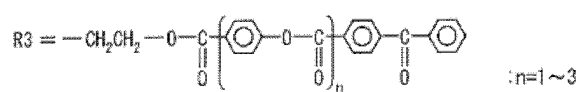
[0102]



(20)



:n=1~3



:n=1~3

[0103] 所得的含有光官能团的聚酰胺酸(20)中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量均为10摩尔%。

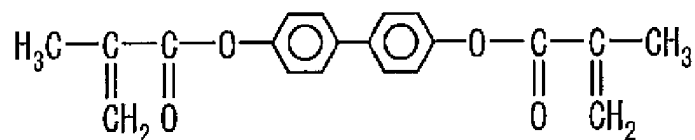
[0104] 另外,通过适当变更反应中使用的上述化合物(16)与化合物(12)和(13)的摩尔比,能够得到该化合物(12)和(13)的导入量均为0摩尔%、5摩尔%、15摩尔%的含有光官能团的聚酰胺酸(20)。

[0105] (2) 液晶单元的制成例

[0106] 在玻璃基板11的一面上形成对置电极12,接着,在该对置电极12上形成由上述得到的含有光官能团的聚酰胺酸(20)构成的垂直取向层的膜。另外,在玻璃基板21的一面上形成像素电极22,接着,在像素电极22上形成由上述得到的含有光官能团的聚酰胺酸(20)构成的垂直取向层的膜(也参照图1)。接着,分别对玻璃基板11和玻璃基板21从斜向照射直线偏振光,实施光取向处理。

[0107] 接着,在玻璃基板21的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板11的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板21、11的贴合,在玻璃基板21、11间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的下述双官能性单体(17)。在注入液晶后,以130℃进行加热急冷,接着对液晶单元照射波长为365nm的紫外线2小时,从而进行双官能性单体(17)的聚合反应。其中,在聚合反应时,不在液晶单元上施加电压。

[0108]



(17)

[0109] 其中,上述双官能性单体(17)相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式(1)中的 P^1 和 P^2 都表示甲基丙烯酸酯基、 S^1 表示 P^1 与 A^1 的直接结合、 A^1 和 A^2 都表示1,4-亚苯基、 Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合、 S^2 表示 P^2 与 A^2 的直接结合、 n 是1的化合物。

[0110] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 都如上所述为0、5、10、15摩尔%。另外,此时的双官能性单体(17)的液晶中的浓度固定为0.3重量%。后述的测定结果在以下的表1中表示。

[0111] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 都固定为10摩尔%,使双官能性单体(17)的液晶中的浓度变化为0、0.15、0.3、0.6重量%。后述的测定结果在以下的表2中表示。

[0112] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 为0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体(17)的浓度为0.3重量%,并且,将聚合条件设定为以在波长360nm具有峰值的黑光照射2小时。后述的测定结果在以下的表3中表示。

[0113] 用偏光板夹住如上所述操作制成的液晶单元,放置在背光源上,通电100小时。通电以10V、30Hz的条件进行。然后,测定背光源上的通电后的VHR(Voltage Holding ratio: 电压保持率)、残留DC(rDC: 残留直流电压)和倾斜角变化量(Δ 倾斜)。VHR的测定以1V、70℃的条件进行。另外,测定残留DC时的DC偏离电压为2V,利用闪烁消去法进行。

[0114] [表1]

[0115]	引发剂导入量 (摩尔%)	m = 0 (比较例)	m = 5 (实施例)	m = 10 (实施例)	m = 15 (实施例)
	VHR (%)	95.1	99.1	99.2	99.2
	rDC (mV)	450	30	20	20
	Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.18	0.03	0.03	0.03
	残留单体率 (%)	50	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0116] 如表 1 所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团, VHR、rDC、 Δ 倾斜均得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂的情况下(表中的 m = 0: 比较例),在波长 365nm 的紫外线照射下双官能性单体 (17) 不发生聚合,残留单体增多。结果, VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0117] [表 2]

[0118]	单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.15 (实施例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)
	VHR (%)	94.5	98.5	99.2	99.2
	rDC (mV)	500	40	20	20
	Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.15	0.07	0.03	0.03
	残留单体率 (%)	无	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0119] 如表 2 所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的光取向层时,双官能性单体 (17) 的浓度越高, VHR、rDC、 Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体 (17) 的浓度越高,越不易受到对于基底的光取向层的影像残留特性的不稳定的影响。另一方面,在不使用双官能性单体 (17) 时(表中的“单体浓度” = 0: 比较例), VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0120] [表 3]

[0121]

	比较用液晶单元(比较例)
VHR (%)	97.9
rDC (mV)	340
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.09
残留单体率 (%)	0.1 以下

[0122] 如表 3 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外线的影,发生双官能性单体 (17) 的聚合,可以认为实质上不存在残留单体。但是,与表 1 和表 2 所示的实施例相比, VHR、rDC、 Δ 倾斜都差,发生影像残留。可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比, VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。另外,可以认为 Δ 倾斜差的主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (17) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。

[0123] 以上,如表 1 至表 3 中表示的结果所示,通过使用取向层的侧链中导入有聚合引发剂功能的光取向层和取向维持层的组合,在背光源上进行通电试验时,VHR、rDC、 Δ 倾斜均显示优于比较例的值,不会发生影像残留。

[0124] 可以认为这种现象的主要理由如下。

[0125] 1. 通过使取向层与取向维持层共价结合,来自取向维持层的聚合物的溶出实质上消失,由于预倾角的变动引起的倾斜影像残留得到改善。

[0126] 2. 通过使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层,能够以能量较低(即,波长较长)的紫外线进行聚合,所以,构成液晶单元的材料劣化实质上消失,电的影像残留得到改善。

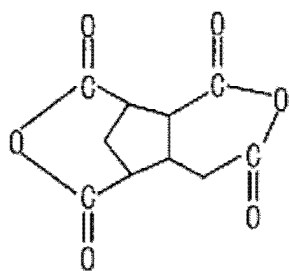
[0127] 3. 并且,因为取向层与聚合引发剂化学结合,所以,在液晶层中不存在聚合引发剂,因此,不会发生由于引发剂引起的电的影像残留。

[0128] [实施例 2]

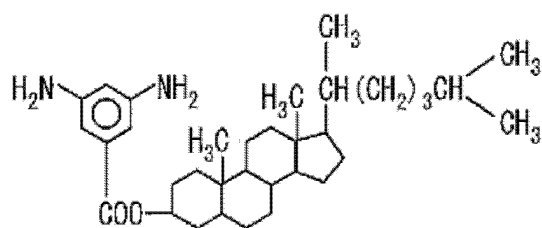
[0129] (1) 取向层材料的制造例

[0130] 在 γ -丁内酯中溶解 0.09 摩尔下述反应式所示的含有垂直取向基的二胺化合物(18)和各自为 0.005 摩尔的 2 种含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)(与实施例 1 中的单体原料(A)、(B)相同),配制取向层材料用的单体溶液。接着,在该单体溶液中加入 0.10 摩尔下述反应式所示的酸酐(15),在 60℃ 反应 12 小时,得到下述化学式所示的无规结构的聚酰胺酸(21)。

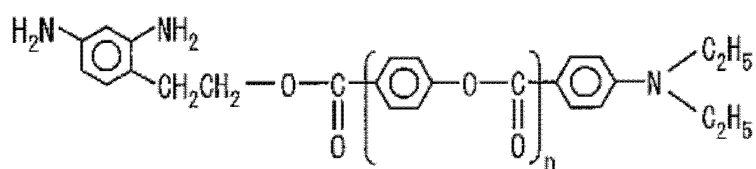
[0131]



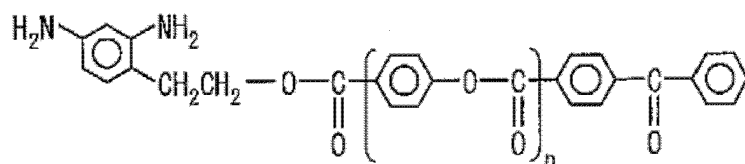
(15)



(18)

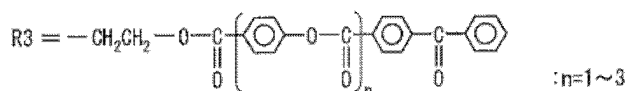
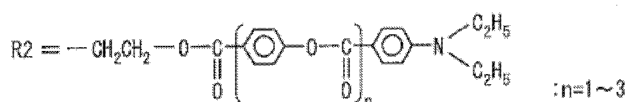
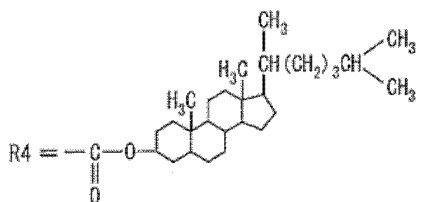
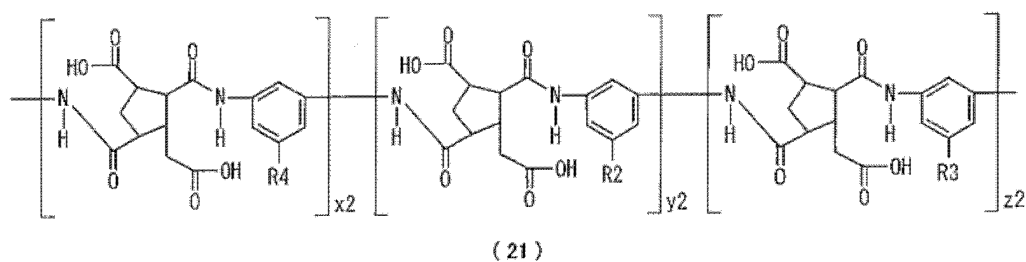


(12)



(13)

[0132]



[0133] 所得的含有垂直取向基的聚酰胺酸 (21) 中的、含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量均为 10 摩尔%。

[0134] 另外,通过适当变更反应中使用的上述含有垂直取向基的二胺化合物 (18) 与含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的摩尔比,能够得到该化合物 (12) 和 (13) 的导入量均为 0 摩尔%、5 摩尔%、15 摩尔%的含有垂直取向基的聚酰胺酸 (21)。

[0135] (2) 液晶单元的制成例

[0136] 在玻璃基板 11 的一面上形成对置电极 12,接着,在该对置电极 12 上形成由上述得到的具有垂直取向功能的聚酰胺酸 (21) 构成的取向层的膜。另外,在玻璃基板 21 的一面上形成像素电极 22,接着,在像素电极 22 上也形成由上述聚酰胺酸 (21) 构成的取向层的膜(也参照图 1)。其中,在本实施例中,作为像素电极 22,使用具有图 2 所示的梳齿型结构的电极 42。

[0137] 接着,在玻璃基板 21 的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板 11 的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板 21、11 的贴合,在玻璃基板 21、11 间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的下述双官能性单体 (17)。在注入液晶后,以 130℃ 进行加热急冷,接着对液晶单元一边施加电压,一边照射波长为 365nm 的紫外线 1 小时,从而进行双官能性单体 (17) 的聚合反应。此后,再以不在液晶单元上施加电压的状态,对该液晶单元照射波长为 365nm 的紫外线 3 小时。

[0138] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都如上所述为 0、5、10、15 摩尔%。另外,此时的双官能性单体 (17) 的液晶中的浓度固定为 0.3 重量%。后述的测定结果在以下的表 4 中表示。

[0139] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都固定为 10 摩尔%,使双官能性单体 (17) 的液晶中的浓度变化为 0、0.15、

0.3、0.6 重量%。后述的测定结果在以下的表 5 中表示。

[0140] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 为 0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体(17)的浓度为 0.3 重量%,并且,对液晶单元一边施加电压,一边照射在波长 360nm 具有峰值的黑光,再以不在液晶单元上施加电压的状态,继续照射 3 小时。后述的测定结果在以下的表 6 中表示。

[0141] 用偏光板夹住如上所述操作制成的液晶单元,放置在背光源上,通电 100 小时。通电以 10V、30Hz 的条件进行。然后,测定背光源上的通电后的 VHR(Voltage Holding ratio: 电压保持率)、残留 DC(rDC: 残留直流电压)和倾斜角变化量(Δ 倾斜)。VHR 的测定以 1V、70°C 的条件进行。另外,测定残留 DC 时的 DC 偏离电压为 2V,利用闪烁消去法进行。

[0142] [表 4]

引发剂导入量 (摩尔%)	$m = 0$ (比较例)	$m = 5$ (实施例)	$m = 10$ (实施例)	$m = 15$ (实施例)
VHR (%)	97.6	99.1	99.5	99.5
rDC (mV)	310	-30	-30	-40
Δ 倾斜 (°)	0.34	0.03	0.03	0.03
残留单体率 (%)	70	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0144] 如表 4 所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团,VHR、rDC、 Δ 倾斜均得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂的情况下(表中的 $m = 0$: 比较例),在波长 365nm 的紫外线照射下双官能性单体(17)不发生聚合,残留单体增多。结果,VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0145] [表 5]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.15 (实施例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)
VHR (%)	98.5	99.4	99.5	99.5
rDC (mV)	不取向	-20	-30	-30
Δ 倾斜 (°)	不取向	0.18	0.03	0.03
残留单体率 (%)	无	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0147] 如表 5 所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的垂直取向层时,双官能性单体(17)的浓度越高,VHR、rDC、 Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体(17)的浓度越高,越能够以取向维持层完全覆盖基底的垂直取向层的缘故。另一方面,在不使用双官能性单体(17)时(表中的“单体浓度”=0:比较例),VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。其中,在本实施例中,在双官能性单体(17)的浓度为 0.15 重量%时,与该浓度为 0.3 重量%以上的情况相比, Δ 倾斜增大。可以认为其理由在于:该浓度越高,越能够以取向维持层更完全地覆盖作为基底的取向层。

[0148] [表 6]

[0149]

	比较用液晶单元 (比较例)
V H R (%)	98.5
r D C (mV)	150
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.23
残留单体率 (%)	0.3

[0150] 如表 6 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外光的影响,发生双官能性单体 (17) 的聚合,可以认为残留单体减少。但是,与表 4 和表 5 所示的实施例相比,VHR、rDC、 Δ 倾斜都差,发生影像残留。特别是 Δ 倾斜的劣化显著,可以认为其主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (17) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。并且,可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比,VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。

[0151] 以上,如表 4 至表 6 中表示的结果所示,通过使用取向层的侧链中导入有聚合引发剂功能的垂直取向层和取向维持层的组合,在背光源上进行通电试验时,VHR、rDC、 Δ 倾斜均显示优于比较例的值,不会发生影像残留。可以认为其理由与上述实施例 1 相同。

[0152] [实施例 3]

[0153] (1) 取向层材料的制造例

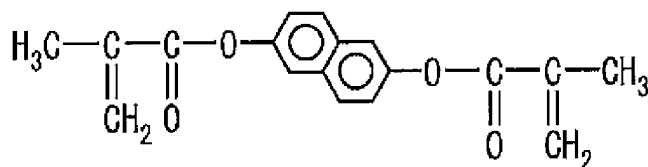
[0154] 在本实施例中,按照与实施例 1 同样的方法制造构成取向层的材料。

[0155] (2) 液晶单元的制成例

[0156] 在玻璃基板 11 的一面上形成对置电极 12,接着,在该对置电极 12 上形成与实施例 1 相同的含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜。另外,在玻璃基板 21 的一面上形成像素电极 22,接着,在像素电极 22 上形成上述含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜 (也参照图 1)。接着,分别对玻璃基板 11 和玻璃基板 21 从斜向照射直线偏振光,实施光取向处理。

[0157] 接着,在玻璃基板 21 的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板 11 的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板 21、11 的贴合,在玻璃基板 21、11 间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的上述双官能性单体 (19)。在注入液晶后,以 130 $^{\circ}$ C 进行加热急冷,接着对液晶单元照射波长为 365nm 的紫外线 2 小时,从而进行双官能性单体 (19) 的聚合反应。其中,在聚合反应时,不在液晶单元上施加电压。

[0158]



(19)

[0159] 其中,上述双官能性单体(19)相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式(1)中的 P^1 和 P^2 都表示甲基丙烯酸酯基、 S^1 表示 P^1 与 A^1 的直接结合、 A^1 表示萘-2,6-二基、 S^2 表示 P^2 与 A^2 的直接结合(在此,如后所述,由于 n 为0,所以 A^1 与 P^2 直接结合)、 n 是0的化合物。

[0160] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 都如上所述为0、5、10、15摩尔%。另外,此时的双官能性单体(19)的液晶中的浓度固定为0.6重量%。后述的测定结果在以下的表7中表示。

[0161] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 固定为10摩尔%,使双官能性单体(19)的液晶中的浓度变化为0、0.3、0.6、1.0重量%。后述的测定结果在以下的表8中表示。

[0162] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 为0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体(19)的浓度为0.6重量%,并且,将聚合条件设定为以在波长360nm具有峰值的黑光照射2小时。后述的测定结果在以下的表9中表示。

[0163] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例1中记载的方法,进行背光源上的通电后的VHR、残留DC和倾斜角变化量的测定。

[0164] [表7]

引发剂导入量 (摩尔%)	$m = 0$ (比较例)	$m = 5$ (实施例)	$m = 10$ (实施例)	$m = 15$ (实施例)
VHR (%)	95.5	99.4	99.4	99.4
rDC (mV)	450	20	20	10
Δ 倾斜(°)	0.18	0.06	0.06	0.06
残留单体率(%)	50	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0166] 如表7所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团,VHR、rDC、 Δ 倾斜均得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂的情况下(表中的 $m = 0$:比较例),在波长365nm的紫外线照射下双官能性单体(19)不发生聚合,残留单体增多。结果,VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0167] [表8]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)	1.0 (实施例)
VHR (%)	95.3	99.0	99.4	99.4
rDC (mV)	480	20	20	10
Δ 倾斜(°)	0.15	0.09	0.06	0.05
残留单体率(%)	无	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0169] 如表 8 所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的光取向层时,双官能性单体 (19) 的浓度越高,VHR、rDC、 Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体 (19) 的浓度越高,越不易受到对于基底的光取向层的影像残留特性的不稳定的影响。另一方面,在不使用双官能性单体 (19) 时(表中的“单体浓度”=0:比较例),VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0170] [表 9]

[0171]

	比较用液晶单元(比较例)
VHR(%)	98.0
rDC(mV)	60
Δ 倾斜($^{\circ}$)	0.14
残留单体率(%)	0.1 以下

[0172] 如表 9 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外光的影响,发生双官能性单体 (19) 的聚合,可以认为实质上不存在残留单体。但是,与表 7 和表 8 所示的实施例相比,VHR、rDC、 Δ 倾斜都差,发生影像残留。可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比,VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。另外,可以认为 Δ 倾斜差的主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (19) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。

[0173] 以上,如表 7 至表 9 中表示的结果所示,通过使用取向层的侧链中导入有聚合引发剂功能的光取向层和取向维持层的组合,在背光源上进行通电试验时,VHR、rDC、 Δ 倾斜均显示优于比较例的值,不会发生影像残留。

[0174] [实施例 4]

[0175] (1) 取向层材料的制造例

[0176] 在本实施例中,按照与实施例 2 同样的方法制造构成取向层的材料。

[0177] (2) 液晶单元的制成例

[0178] 在玻璃基板 11 的一面上形成对置电极 12,接着,在该对置电极 12 上形成由与实施例 2 相同的具有垂直取向功能的聚酰胺酸 (21) 构成的取向层的膜。另外,在玻璃基板 21 的一面上形成像素电极 22,接着,在像素电极 22 上也形成由上述聚酰胺酸 (21) 构成的取向层的膜(也参照图 1)。其中,在本实施例中,作为像素电极 22,使用具有图 2 所示的梳齿型结构的电极。

[0179] 接着,在玻璃基板 21 的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板 11 的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板 21、11 的贴合,在玻璃基板 21、11 间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的上述双官能性单体 (19)。在注入液晶后,以 130 $^{\circ}$ C 进行加热急冷,接着对液晶单元一边施加电压,一边照射波长为 365nm 的紫外线 1 小时,从而进行双官能性单体 (19) 的聚合反应。

此后,再以不在液晶单元上施加电压的状态,对该液晶单元照射波长为 365nm 的紫外线 3 小时。

[0180] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都如上所述为 0、5、10、15 摩尔%。另外,此时的双官能性单体 (19) 的液晶中的浓度固定为 0.6 重量%。后述的测定结果在以下的表 10 中表示。

[0181] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都固定为 10 摩尔%,使双官能性单体 (19) 的液晶中的浓度变化为 0、0.3、0.6、1.0 重量%。后述的测定结果在以下的表 11 中表示。

[0182] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 为 0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体 (19) 的浓度为 0.6 重量%,并且,对液晶单元一边施加电压,一边照射在波长 360nm 具有峰值的黑光,再以不在液晶单元上施加电压的状态,继续照射 3 小时。后述的测定结果在以下的表 12 中表示。

[0183] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例 2 中记载的方法,进行背光源上的通电后的 VHR、残留 DC 和倾斜角变化量的测定。

[0184] [表 10]

引发剂导入量 (摩尔%)	$m = 0$ (比较例)	$m = 5$ (实施例)	$m = 10$ (实施例)	$m = 15$ (实施例)
VHR (%)	98.6	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	210	-40	-40	-50
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.38	0.13	0.09	0.08
残留单体率 (%)	70	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0186] 如表 10 所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团,VHR、rDC、 Δ 倾斜均得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂的情况下(表中的 $m = 0$: 比较例),在波长 365nm 的紫外线照射下双官能性单体 (19) 不发生聚合,残留单体增多。结果,VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0187] [表 11]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)	1.0 (实施例)
VHR (%)	98.8	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	不取向	-30	-40	-30
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	不取向	0.18	0.09	0.09
残留单体率 (%)	无	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0189] 如表 11 所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的垂直取向层时,双官能性单体 (19) 的浓度越高,VHR、rDC、 Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体 (19) 的浓度越高,越能够以取向维持层完全覆盖基底垂直取向层的缘故。另一方面,在不使用双官能性单体 (19) 时(表中的“单体浓度”=0:比较例),VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0190] [表 12]

[0191]

	比较用液晶单元 (比较例)
V H R (%)	99.2
r D C (mV)	40
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.28
残留单体率 (%)	0.3

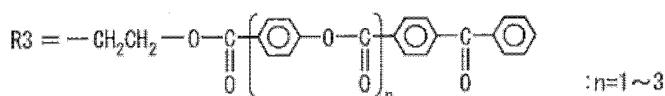
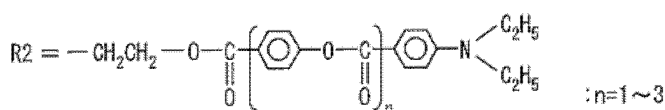
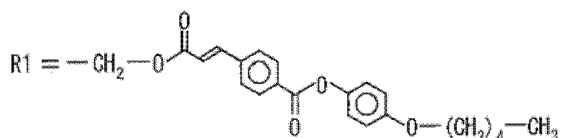
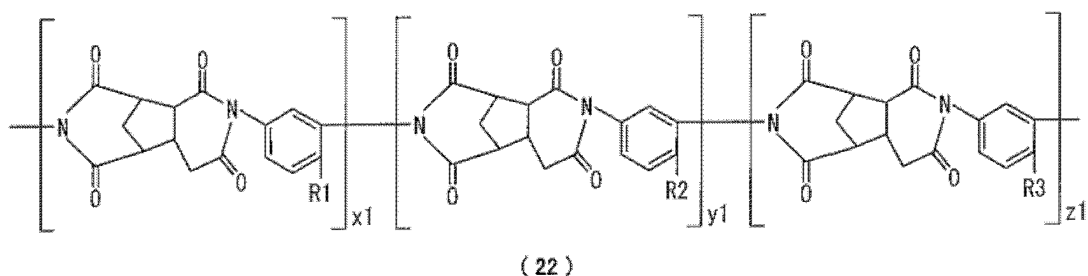
[0192] 如表 12 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外光的影响,发生双官能性单体 (19) 的聚合,可以认为残留单体减少。但是,与表 10 和表 11 所示的实施例相比,VHR、rDC、 Δ 倾斜都差,发生影像残留。特别是 Δ 倾斜的劣化显著,可以认为其主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (19) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。并且,可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比,VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。

[0193] [实施例 5]

[0194] (1) 取向层材料的制造例

[0195] 在本实施例中,按照与实施例 1 同样的方法,得到无规结构的聚酰胺酸 (20)。并且,为了使得到的聚酰胺酸酰亚胺化,进行以下的处理。即,在得到的聚酰胺酸的 γ -丁内酯溶液中添加过量的吡啶 (0.5 摩尔) 和乙酸酐 (0.3 摩尔),在 150 $^{\circ}$ C 反应 3 小时。这样操作得到的聚酰亚胺的重均分子量是 30000,分子量分布是 2.5。另外,酰亚胺化率是 80% 以上。这样操作,得到下述化学式所示的、能够作为取向层使用的含有光官能团的聚酰亚胺 (22)。得到的含有光官能团的聚酰亚胺 (22) 中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量均为 10 摩尔%。其中,位于下述含有光官能团的聚酰亚胺 (22) 的侧链 R1 的末端的甲基,即使为各种氟代甲基 ($-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$),也可以得到显示同等性能的取向层。

[0196]



[0197] 另外,通过适当变更反应中使用的上述含有光官能团的二胺化合物(16)与含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的摩尔比,能够得到含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量均为0摩尔%、5摩尔%、15摩尔%的含有光官能团的聚酰亚胺(22)。

[0198] (2) 液晶单元的制成例

[0199] 在本实施例中,使用上述含有光官能团的聚酰亚胺(22)代替含有光官能团的聚酰胺酸(20)作为取向层的材料,除此之外,按照实施例1中记载的方法制成液晶单元。

[0200] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量m如上所述均为0、5、10、15摩尔%。并且,此时的双官能性单体(17)的液晶中的浓度固定为0.3重量%。后述的测定结果在以下的表13中表示。

[0201] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量m均固定为10摩尔%,使双官能性单体(17)的液晶中的浓度变化为0、0.15、0.3、0.6重量%。后述的测定结果在以下的表14中表示。

[0202] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量m为0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体(17)的浓度为0.3重量%,并且,对液晶单元一边施加电压,一边照射在波长360nm具有峰值的黑光,再以不在液晶单元上施加电压的状态,继续照射3小时。后述的测定结果在以下的表15中表示。

[0203] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例1中记载的方法,进行背光源上的通电后的VHR、残留DC和倾斜角变化量的测定。

[0204] [表13]

引发剂导入量 (摩尔%)	m = 0 (比较例)	m = 5 (实施例)	m = 10 (实施例)	m = 15 (实施例)
[0205] VHR (%)	98.1	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	60	10	0	0
Δ 倾斜 (°)	0.45	0.13	0.06	0.03
残留单体率 (%)	50	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0206] 如表 13 所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团,即使对于酰亚胺化率较高的取向层,VHR、rDC、Δ 倾斜也得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂时(表中的 m = 0 :比较例),在波长 365nm 的紫外线照射下双官能性单体 (17) 不发生聚合,残留单体增多。结果,VHR、rDC、Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0207] [表 14]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.15 (实施例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)
[0208] VHR (%)	98.5	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	160	10	0	0
Δ 倾斜 (°)	0.58	0.07	0.06	0.03
残留单体率 (%)	无	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0209] 如表 14 所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的光取向层时,即使对于酰亚胺化率较高的取向层,双官能性单体 (17) 的浓度越高,VHR、rDC、Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体 (17) 的浓度越高,越不易受到对于基底的光取向层的影像残留特性的不稳定的影响。另一方面,在不使用双官能性单体 (17) 时(表中的“单体浓度” = 0 :比较例),VHR、rDC、Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0210] [表 15]

[0211]

	比较用液晶单元 (比较例)
VHR (%)	98.3
rDC (mV)	100
Δ 倾斜 (°)	0.10
残留单体率 (%)	0.1 以下

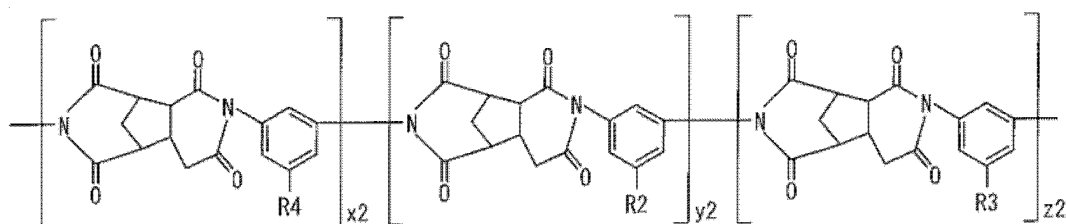
[0212] 如表 15 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外线的影,发生双官能性单体 (17) 的聚合,可以认为实质上不存在残留单体。但是,与表 13 和表 14 所示的实施例相比,VHR、rDC、Δ 倾斜都差,发生影像残留。可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比,VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。另外,可以认为 Δ 倾斜差的主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (17) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。

[0213] [实施例 6]

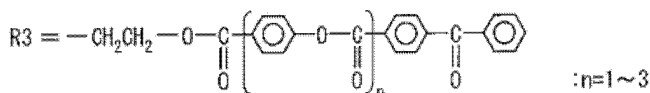
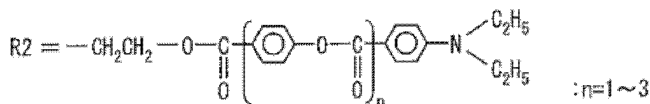
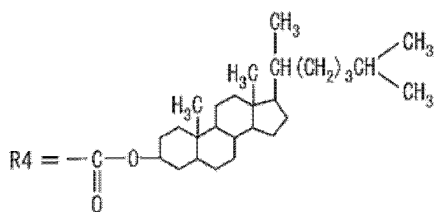
[0214] (1) 取向层材料的制造例

[0215] 在本实施例中,按照与实施例 2 同样的方法,得到无规结构的聚酰胺酸 (21)。并且,为了使得到的聚酰胺酸 (21) 酰亚胺化,进行以下的处理。即,在得到的聚酰胺酸的 γ -丁内酯溶液中添加过量的吡啶 (0.5 摩尔) 和乙酸酐 (0.3 摩尔),在 150°C 反应 3 小时。这样操作得到的聚酰亚胺的重均分子量是 30000,分子量分布是 2.5。另外,酰亚胺化率是 80% 以上。这样操作,得到下述化学式所示的、能够作为取向层使用的含有垂直取向基的聚酰亚胺 (23)。得到的含有垂直取向基的聚酰亚胺 (23) 中的含有引发剂功能的二胺 (12) 和 (13) 的导入量均为 10 摩尔%。

[0216]



(23)



[0217] 另外,通过适当变更反应中使用的上述含有垂直取向基的二胺化合物 (18) 与含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的摩尔比,能够得到含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量均为 0 摩尔%、5 摩尔%、15 摩尔%的含有垂直取向基的聚酰亚胺。

[0218] (2) 液晶单元的制成例

[0219] 在本实施例中,使用上述含有垂直取向基的聚酰亚胺 (23) 代替含有垂直取向基的聚酰胺酸 (21) 作为取向层的材料,除此之外,按照实施例 2 中记载的方法制成液晶单元。

[0220] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 如上所述均为 0、5、10、15 摩尔%。并且,此时的双官能性单体 (17) 的液晶中的浓度固定为 0.3 重量%。后述的测定结果在以下的表 16 中表示。

[0221] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 均固定为 10 摩尔%,使双官能性单体 (17) 的液晶中的浓度变化为 0、0.15、0.3、0.6 重量%。后述的测定结果在以下的表 17 中表示。

[0222] 另外,为了进行比较,也制作按照与现有的制作工艺相同的方法、相同的材料制成的液晶单元。具体而言,使含有引发剂功能的二胺化合物(12)和(13)的导入量 m 为0。此外,使在液晶中添加的双官能性单体(17)的浓度为0.3重量%,并且,对液晶单元一边施加电压,一边照射在波长360nm具有峰值的黑光,再以不在液晶单元上施加电压的状态,继续照射3小时。后述的测定结果在以下的表18中表示。

[0223] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例2中记载的方法,进行背光源上的通电后的VHR、残留DC和倾斜角变化量的测定。

[0224] [表16]

引发剂导入量 (摩尔%)	$m=0$ (比较例)	$m=5$ (实施例)	$m=10$ (实施例)	$m=15$ (实施例)
[0225] VHR (%)	99.5	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	0	-30	-30	-40
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.54	0.12	0.08	0.05
残留单体率 (%)	70	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0226] 如表16所示,通过在取向层侧链中导入具有聚合引发剂功能的官能团,VHR、rDC、 Δ 倾斜均得到显著改善。另一方面,在取向层侧链中不含引发剂的情况下(表中的 $m=0$:比较例),在波长365nm的紫外线照射下双官能性单体(17)不发生聚合,残留单体增多。结果,VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。

[0227] [表17]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.15 (实施例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)
[0228] VHR (%)	99.5	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	不取向	-20	-30	-30
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	不取向	0.18	0.03	0.03
残留单体率 (%)	无	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0229] 如表17所示,在使用侧链具有聚合引发剂功能的垂直取向层时,双官能性单体(17)的浓度越高,VHR、rDC、 Δ 倾斜越会得到改善。可以认为这是因为双官能性单体(17)的浓度越高,越能够以取向维持层完全覆盖基底垂直取向层的缘故。另一方面,在不使用双官能性单体(17)时(表中的“单体浓度”=0:比较例),VHR、rDC、 Δ 倾斜都比本发明差,发生影像残留。其中,在本实施例中,双官能性单体(17)的浓度为0.15重量%时,与该浓度为0.3重量%以上的情况相比, Δ 倾斜增大。可以认为其理由在于:该浓度越高,越能够以取向维持层更完全地覆盖作为基底的取向层。

[0230] [表18]

[0231]

	比较用液晶单元(比较例)
VHR (%)	98.5
rDC (mV)	150

Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.23
残留单体率 (%)	0.3

[0232] 如表 18 所示,在该比较例中完全不使用聚合引发剂,但由于来自黑光的低波长紫外线的影 响,发生双官能性单体 (17) 的聚合,可以认为残留单体减少。但是,与表 16 和表 17 所示的实施例相比,VHR、rDC、 Δ 倾斜都差,发生影像残留。特别是 Δ 倾斜的劣化显著,可以认为其主要原因在于:取向层与取向维持层之间没有共价结合,结果,源自取向维持层中所含的双官能性单体 (17) 的低聚物或聚合物在液晶层中溶出,引起由于聚合而产生的再次相分离。并且,可以认为与使用侧链具有聚合引发剂功能的取向层的情况相比,VHR 和 rDC 差的主要原因在于:由于低波长成分的照射,液晶单元构成材料发生分解,在液晶层中混入杂质。

[0233] [实施例 7]

[0234] 以下,表示在 4DRTN(4Domein Reverse Twisted Nematic) 技术中导入本发明的取向维持层的实施例。

[0235] (1) 取向层材料的制造例

[0236] 在本实施例中,按照与实施例 1 同样的方法,制造构成取向层的材料。

[0237] (2) 液晶单元的制成例

[0238] 在玻璃基板 11(对置彩色滤光片基板)的一面上形成对置电极 12,接着,在该对置电极 12 上形成与实施例 1 同样的含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜。另外,在玻璃基板 21(TFT 基板)的一面上形成像素电极 22,接着,在像素电极 22 上形成上述含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜(也参照图 1)。其中,在本实施例中,作为像素电极 22,使用具有图 2 所示的梳齿型结构的电极 42。

[0239] 接着,上述 TFT 基板的一半的区域,从与基板法线方向呈 40° 的角度、且方位角为 0° 的方向,照射 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的以波长 330nm 为峰值(中心)的 P 偏振光;剩余一半区域,从与基板法线方向呈 40° 的角度、且方位角为 180° 的方向照射上述偏振光;另外,对置彩色滤光片基板的一半区域,从与基板法线方向呈 40° 的角度、且方位角为 90° 的方向照射上述偏振光;对置基板的剩余一半区域,从与基板法线方向呈 40° 的角度、且方位角为 270° 的方向照射上述偏振光,实施光取向处理。

[0240] 接着,以单元厚度为 4 微米、液晶分子的转矩角为 90° 的方式贴合 TFT 基板和对置彩色滤光片基板,在两基板间注入显示负的介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 的液晶。该液晶中,除了液晶分子以外,以 0.3 重量%的比例含有作为取向维持层的原料的上述双官能性单体 (17)。在注入液晶后,以 130°C 进行加热急冷,接着,在液晶单元中照射以 360nm 为峰值(中心)的黑光 2 小时,进行双官能性单体 (17)(参照实施例 1) 的聚合反应。这样操作制造分成 4 份(即具有 4 个畴)的液晶面板。

[0241] 在点亮背光源的条件下,进行这样制得的液晶面板的通电试验,观察不到影像残留。

[0242] 其中,在本实施例中,例示了使用具有梳齿型结构的电极 42 的 4DRTN 技术,但在本实施例中,使用全面电极代替具有梳齿型结构的电极 42,并且导入本发明的取向维持层,也能够得到同样效果。

[0243] [实施例 8]

[0244] (1) 取向层材料的制造例

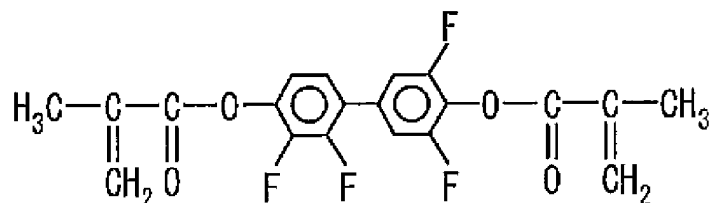
[0245] 在本实施例中,按照与实施例 1 同样的方法制造构成取向层的材料。

[0246] (2) 液晶单元的制成例

[0247] 与实施例 1 同样,在玻璃基板 11 的一面上形成对置电极 12,并形成含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜。另外,在玻璃基板 21 的一面上形成像素电极 22,并形成含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜(也参照图 1)。接着,分别对玻璃基板 11 和玻璃基板 21 从斜向照射直线偏振光,实施光取向处理。

[0248] 接着,在玻璃基板 21 的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板 11 的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板 21、11 的贴合,在玻璃基板 21、11 间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的下述双官能性单体 (24)。在注入液晶后,以 130℃进行加热急冷,接着对液晶单元照射以波长 360nm 为峰值的黑光 2 小时,从而进行双官能性单体 (24) 的聚合反应。其中,在聚合反应时,不在液晶单元上施加电压。

[0249]



(24)

[0250] 其中,上述双官能性单体 (24) 相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式 (1) 中的 P^1 和 P^2 都表示甲基丙烯酸酯基、 S^1 表示 P^1 与 A^1 的直接结合、 A^1 和 A^2 都表示氢原子的一部分被氟取代的 1,4-亚苯基、 Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合、 S^2 表示 P^2 与 A^2 的直接结合、 n 是 1 的化合物。

[0251] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都为 0、5、10、15 摩尔%。另外,此时的双官能性单体 (24) 的液晶中的浓度固定为 0.6 重量%。后述的测定结果在以下的表 19 中表示。

[0252] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都固定为 5 摩尔%,使双官能性单体 (24) 的浓度变化为 0、0.3、0.6、1.0 重量%。后述的测定结果在以下的表 20 中表示。

[0253] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例 1 中记载的方法,进行背光源上的通电后的 VHR、残留 DC 和倾斜角变化量的测定。

[0254] [表 19]

[0255]	引发剂导入量 (摩尔%)	m = 0 (比较例)	m = 5 (实施例)	m = 10 (实施例)	m = 15 (实施例)
	VHR (%)	94.8	99.3	99.4	99.4
	rDC (mV)	430	10	10	10
	Δ倾斜 (°)	0.19	0.03	0.03	0.03
	残留单体率 (%)	30	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0256] [表 20]

[0257]	单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)	1.0 (实施例)
	VHR (%)	94.5	99.0	99.3	99.3
	rDC (mV)	500	20	10	10
	Δ倾斜 (°)	0.15	0.03	0.03	0.03
	残留单体率 (%)	无	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0258] [实施例 9]

[0259] (1) 取向层材料的制造例

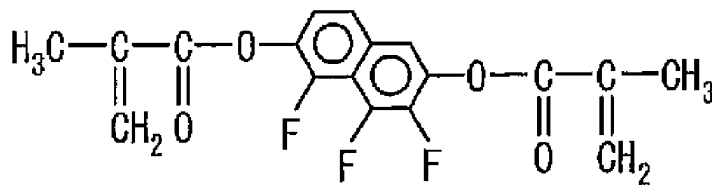
[0260] 在本实施例中,按照与实施例 3(即实施例 1)同样的方法制造构成取向层的材料。

[0261] (2) 液晶单元的制成例

[0262] 与实施例 3 同样,在玻璃基板 11 的一面上形成对置电极 12,并形成含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜。另外,在玻璃基板 21 的一面上形成像素电极 22,并形成含有光官能团的聚酰胺酸 (20) 的垂直取向层的膜(也参照图 1)。接着,分别对玻璃基板 11 和玻璃基板 21 从斜向照射直线偏振光,实施光取向处理。

[0263] 接着,在玻璃基板 21 的外周部涂布密封剂,在对置的玻璃基板 11 的形成有取向层的面上散布微珠后,进行玻璃基板 21、11 的贴合,在玻璃基板 21、11 间注入显示负的介电常数各向异性的液晶。在该液晶中,除了液晶分子以外,混合溶解有作为取向维持层的原料的下述双官能性单体 (25)。在注入液晶后,以 130℃ 进行加热急冷,接着对液晶单元照射以波长 360nm 为峰值的黑光 2 小时,从而进行双官能性单体 (25) 的聚合反应。其中,在聚合反应时,不在液晶单元上施加电压。

[0264]



(25)

[0265] 其中,上述双官能性单体 (25) 相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式 (1) 中的 P¹ 和 P² 都表示甲基丙烯酸酯基、S¹ 表示 P¹ 与 A¹ 的直接结合、A¹ 表示氢原子的一部分被氟取代的萘-2,6-二基、S² 表示 P² 与 A² 的直接结合(在此,如后所述,由于 n 为 0,所以 A¹ 与 P² 直接结合)、n 是 0 的化合物。

[0266] 使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 都为 0、

5、10、15 摩尔%。另外,此时的双官能性单体 (25) 的液晶中的浓度固定为 0.6 重量%。后述的测定结果在以下的表 21 中表示。

[0267] 另外,在其它测定中,将使用的取向层中的含有引发剂功能的二胺化合物 (12) 和 (13) 的导入量 m 固定为 5 摩尔%,使双官能性单体 (25) 的浓度变化为 0、0.3、0.6、1.0 重量%。后述的测定结果在以下的表 22 中表示。

[0268] 对于如上所述制成的液晶单元,按照实施例 3 中记载的方法,进行背光源上的通电后的 VHR、残留 DC 和倾斜角变化量的测定。

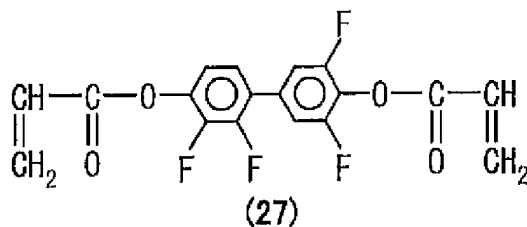
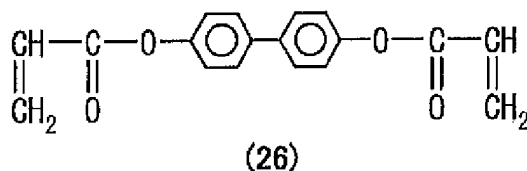
[0269] [表 21]

引发剂导入量 (摩尔%)	m = 0 (比较例)	m = 5 (实施例)	m = 10 (实施例)	m = 15 (实施例)
[0270] VHR (%)	95.5	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	450	10	0	0
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.18	0.04	0.03	0.02
残留单体率 (%)	50	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

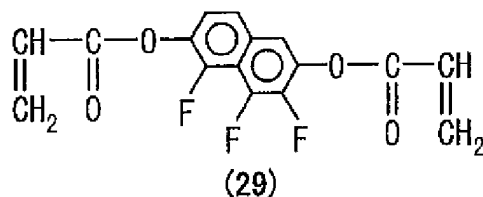
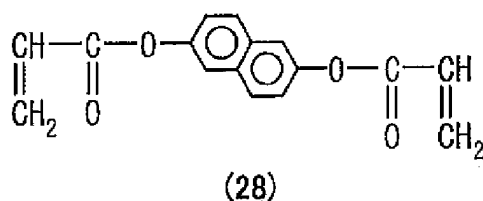
[0271] [表 22]

单体浓度 (重量%)	0 (比较例)	0.3 (实施例)	0.6 (实施例)	1.0 (实施例)
[0272] VHR (%)	95.3	99.5	99.5	99.5
rDC (mV)	480	10	10	0
Δ 倾斜 ($^{\circ}$)	0.15	0.05	0.04	0.04
残留单体率 (%)	无	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

[0273] 另外,除了上述实施例 1 至 9 中具体例示的作为取向维持层的原料的双官能性单体以外,例如,以下化学式表示的双官能性单体 (26)、(27)、(28)、(29) 等也适合在本发明中使用。



[0274]

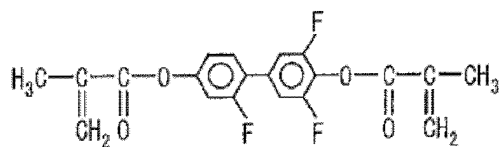


[0275] 其中,上述双官能性单体(26)相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式(1)中的 P^1 和 P^2 都表示丙烯酸酯基、 S^1 表示 P^1 与 A^1 的直接结合、 A^1 和 A^2 都表示1,4-亚苯基、 Z^1 表示 A^1 与 A^2 的直接结合、 S^2 表示 P^2 与 A^2 的直接结合、 n 是1的化合物。另外,双官能性单体(27)是双官能性单体(26)中1,4-亚苯基上的一部分氢原子被氟取代的单体。

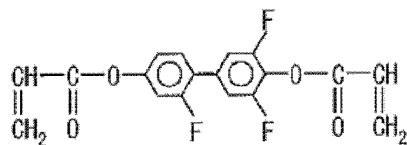
[0276] 另外,上述双官能性单体(28)相当于本说明书“具体实施方式”一栏的开始部分记载的通式(1)中的 P^1 和 P^2 都表示丙烯酸酯基、 S^1 表示 P^1 与 A^1 的直接结合、 A^1 表示萘-2,6-二基、 S^2 表示 P^2 与 A^2 的直接结合(在此,如后所述,由于 n 为0,所以 A^1 与 P^2 直接结合)、 n 是0的化合物。另外,双官能性单体(29)是双官能性单体(28)中萘-2,6-二基上的一部分氢原子被氟取代的单体。

[0277] 并且,除了实施例1至9中具体例示的作为取向维持层的原料的双官能性单体以外,例如,以下化学式表示的双官能性单体(30)~(37)等也适合在本发明中使用。

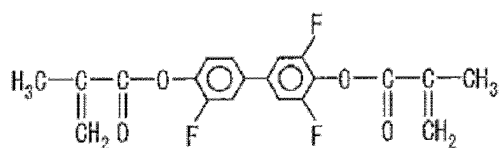
[0278]



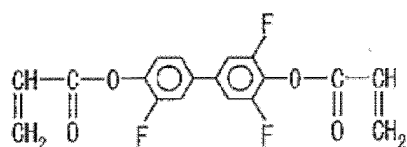
(30)



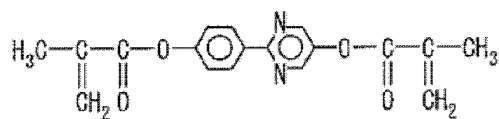
(31)



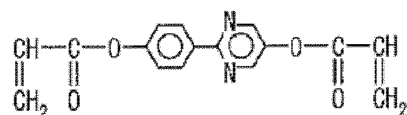
(32)



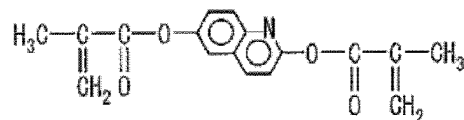
(33)



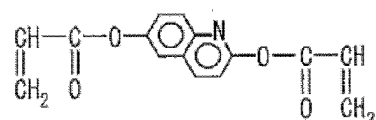
(34)



(35)



(36)



(37)

[0279] 本发明不限于上述各实施方式等,在权利要求表示的范围中可以进行各种变化,通过适当组合在不同实施方式中分别公开的技术手段而得到的实施方式,也包括在本

发明的技术范围内。

[0280] 产业上的可利用性

[0281] 例如,本发明可以用作能够防止以预倾角变化为原因的影像残留或电的影像残留的液晶显示装置。

[0282] 符号说明

[0283] 11、21 :玻璃基板(基板);23 :取向层 ;24 :取向维持层 ;30 :液晶层 ;40 :像素 ;41 :畴 ;100 :液晶显示装置。

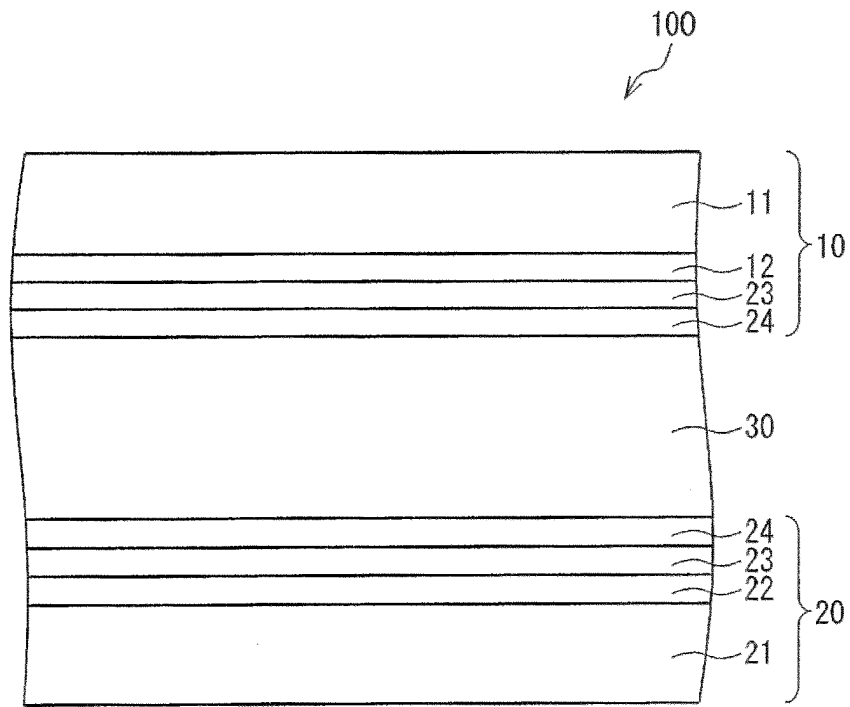


图 1

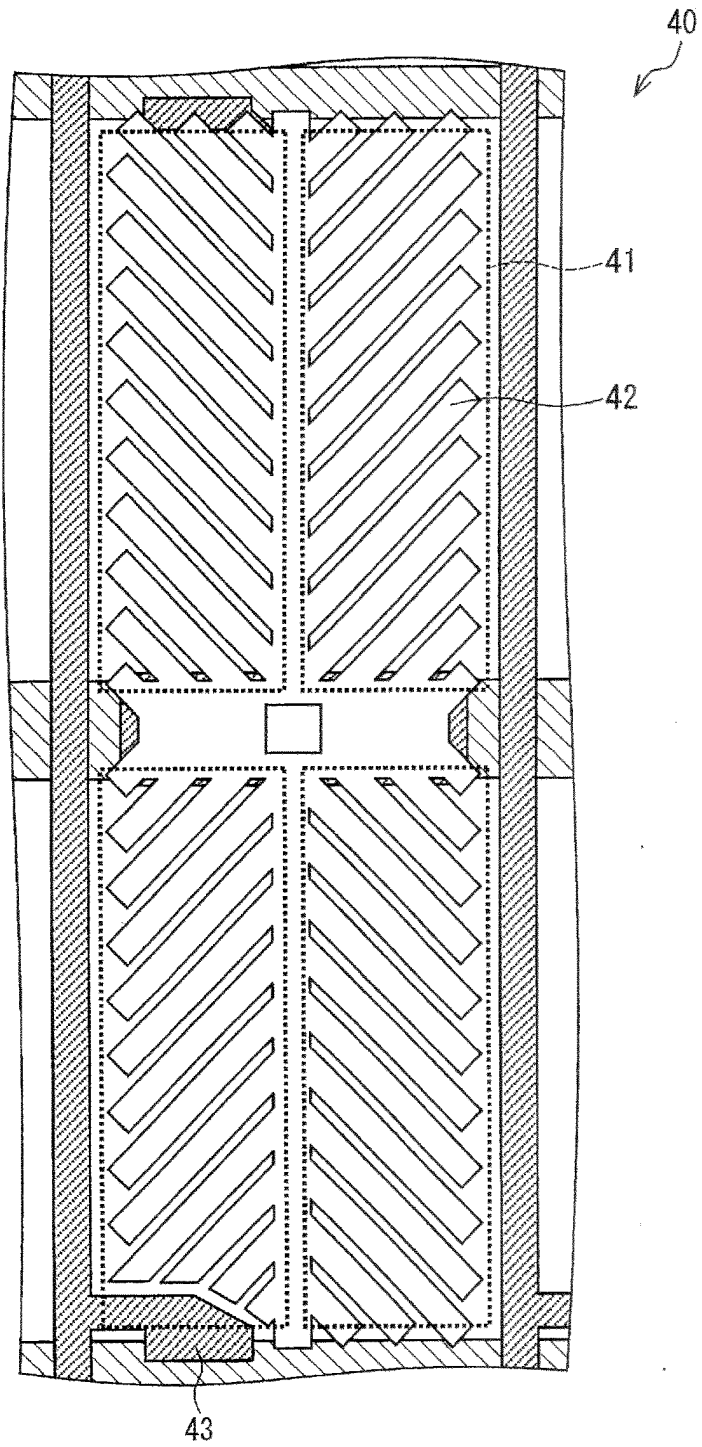


图 2

专利名称(译)	液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN102804044A	公开(公告)日	2012-11-28
申请号	CN201080026853.2	申请日	2010-04-28
[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 C08F20/20 C08G73/10		
CPC分类号	C08F20/20 G02F2001/133397 C08G73/1078 G02F1/133711 C08L79/08 C08G73/1042		
优先权	2009154166 2009-06-29 JP		
其他公开文献	CN102804044B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的在于提供一种能够降低发生影像残留的可能性的液晶显示装置。液晶装置(100)具备：一对玻璃基板(11)、(21)，在该玻璃基板(11)、(21)间配置的液晶层(30)，在该液晶层(30)与至少1个玻璃基板(11)、(21)之间配置的取向层(23)，和在该取向层(23)与液晶层(30)之间设置、规定构成液晶层(30)的液晶分子的倾斜方向的取向维持层(24)。上述取向层(23)与取向维持层(24)共价结合。

