

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410104821.6

[51] Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

C07F 7/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100383644C

[22] 申请日 2000.7.5

[21] 申请号 200410104821.6

分案原申请号 00106391.X

[30] 优先权

[32] 1999.7.5 [33] JP [31] 190001/99

[32] 1999.7.5 [33] JP [31] 190043/99

[32] 1999.8.26 [33] JP [31] 239727/99

[32] 1999.8.26 [33] JP [31] 239735/99

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 大竹忠 小川一文 野村幸生

武部尚子

[56] 参考文献

US5824377A 1998.10.20

CN1118076A 1996.3.6

WO9906415A 1999.2.11

审查员 王玮玮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

权利要求书 5 页 说明书 46 页 附图 12 页

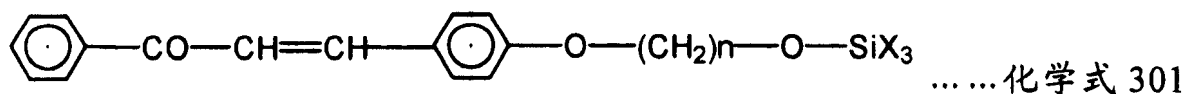
[54] 发明名称

化学吸附物质以及用其制的液晶取向膜和液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供可形成单分子层状薄膜的化学吸附物质(它是查尔酮骨架的苯环的 4'位有 COO 基且 COO 基一侧的分子末端有 $-SiX_3$ (X 为卤素)基,并在其查尔酮骨架的苯环的 4 位与直链烃基成醚键而此烃基又与 $-SiX_3$ (X 为卤素)基团成醚键的化合物),它在可见光区透明、稳定、并有在紫外区起光化学反应的感光基团。用此实现了取向热稳定性和限定力优异的液晶取向膜,用此液晶取向膜实现了低驱动电压下宽视角且图像鲜明的液晶显示装置。

1. 一种形成薄膜用化学吸附物质，该物质是以化学式 301 表示的，



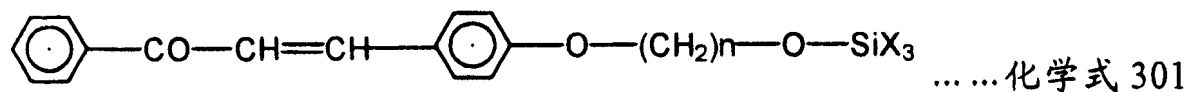
其中，n 为 1~20 的整数，X 为卤素。

2. 权利要求 1 所述形成薄膜用化学吸附物质，其中，所述化学式 301 中的 n 为 5~10 的整数、X 为氯。

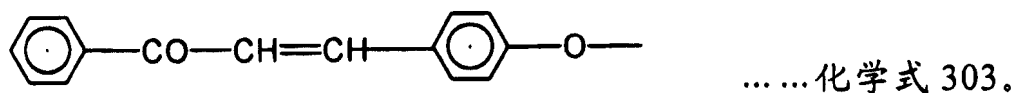
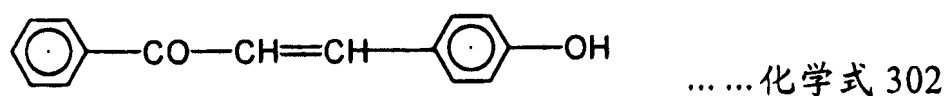
3. 一种化学式 301 表示的形成薄膜用化学吸附物质的制备方法，该方法至少包含下述工序：

由 4-羟基苯甲醛与苯乙酮进行醇醛缩合反应，合成查尔酮骨架基的苯环的 4 位上有羟基的、以化学式 302 表示的化合物 1 的化学反应工序 1、

在上述化学反应工序 1 之后，使由所述化合物 1 衍生的具有查尔酮骨架基的醇和 SiX_4 在惰性气氛下进行脱卤化氢反应，合成具有化学式 303 表示的特性基团和 $-\text{O}-\text{SiX}_3$ 基团的化学式 301 表示的化合物 2 的化学反应工序 2，其中 X 为卤素，

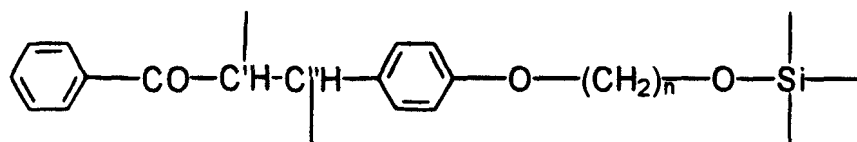


其中，n 为 1~20 的整数，X 为卤素，



4. 一种液晶取向膜，其特征在于：

它是在形成电极的基板表面上化学吸附的吸附分子的集合体构成的，上述吸附分子是化学式 402 表示的化合物，



.....化学式 402

其中, n 为 1~20 的整数。

5. 权利要求 4 所述液晶取向膜, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子集合体沿特定方向取向。

6. 权利要求 5 所述液晶取向膜, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子彼此之间, 通过上述化学式 402 中所示的碳 C' 或碳 C'' 的连接键进行交联键合。

7. 权利要求 6 所述液晶取向膜, 其中, 所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

8. 权利要求 6 所述液晶取向膜, 其中, 所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

9. 权利要求 4 所述液晶取向膜, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子集合体, 以一个像素区域分割成多个且图案状的分割区域作为最小单位, 且在相邻的分割区域内吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位不同。

10. 权利要求 9 所述液晶取向膜, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子彼此之间, 通过上述化学式 402 中所示的碳 C' 或碳 C'' 的连接键进行交联键合。

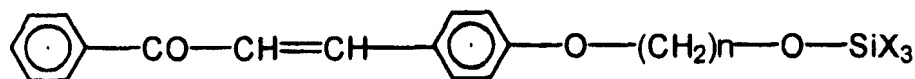
11. 权利要求 10 所述液晶取向膜, 其中, 所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

12. 权利要求 10 所述液晶取向膜, 其中, 所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

13. 一种液晶取向膜的制备方法, 该方法至少包括下述工序:

把化学式 301 表示的化学吸附物质溶解于非水系溶剂中, 制备化学吸附液的工序;

把所述化学吸附液与已经形成像素电极的基片表面接触, 使化学吸附液中的化学吸附物质化学吸附在基片表面的化学吸附工序,



.....化学式 301

其中, n 为 1~20 的整数, X 为卤素。

14. 权利要求 13 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 还包括在所述化学吸附工序之后, 用洗涤用的非水系溶剂把已经结合了所述化学吸附物质的基片表面洗净、然后使基片上的洗净液按特定方向流淌干燥的流淌干燥工序。

15. 权利要求 13 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 所述 X 是氟。

16. 权利要求 14 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 还包括在所述流淌干燥工序之后, 用紫外偏振光照射基片表面的吸附分子, 通过所述化学式 301 中所示的碳-碳双键部分的连接键使吸附分子彼此交联键合的紫外偏振光照射工序。

17. 权利要求 16 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 所述流淌干燥工序和紫外偏振光照射工序组成的一系列取向处理工序在所述紫外偏振光照射工序之后, 再返回到流淌干燥工序的方法中, 使每次重复中流淌干燥的方向不同, 同时还使紫外偏振光的照射区域与照射方向、或照射区域与照射角度、或照射区域与照射方向和照射角度不同, 经如此多次反复, 使对应于一个像素的区域分割成多个且图案状的分割区域的每个分割区域中吸附分子长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位不同。

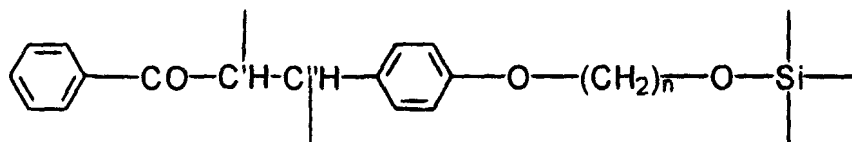
18. 权利要求 14 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 作为所述洗涤用的非水系溶剂, 使用非质子类溶剂, 以使未反应的化学吸附物质从基片表面洗净除去而形成单分子层状薄膜。

19. 权利要求 14 所述液晶取向膜的制备方法, 其中, 作为所述洗涤用的非水系溶剂, 使用非质子类溶剂和质子类溶剂的混合溶液, 以使未反应的化学吸附物质从基片表面洗净除去而形成单分子层状薄膜。

20. 一种液晶显示装置, 其特征在于: 该装置包括,

对向的一对基片、所述一对基片中至少在具有电极的基片表面形成的液晶取向膜、和在所述对向的一对基片之间设置的池隙中收容的液晶;

所述液晶取向膜是在形成电极的基板表面上化学吸附的吸附分子的集合体构成的, 上述吸附分子是化学式 402 表示的化合物,



... ..化学式 402

其中, n 为 1~20 的整数。

21. 权利要求 20 所述液晶显示装置, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子彼此之间, 通过上述化学式 402 中所示的碳 C' 或碳 C'' 的连接键进行交联键合。

22. 权利要求 21 所述液晶显示装置, 其中, 所述池隙中收容的液晶分子的预倾角和预倾方位, 由构成所述液晶取向膜的吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和取向方位控制。

23. 权利要求 22 所述液晶显示装置, 其中, 所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

24. 权利要求 21 所述液晶显示装置, 其中, 所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

25. 权利要求 21 所述液晶显示装置, 其中, 构成所述液晶取向膜的吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位在一个像素区域分割成多个且图案状的每个相邻分割区域内是不同的。

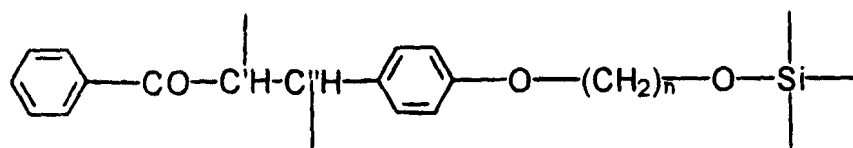
26. 权利要求 25 所述液晶显示装置, 其中, 所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

27. 权利要求 25 所述液晶显示装置, 其中, 所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

28. 一种液晶显示装置, 其特征在于:

它是在同一基片上配置像素电极和对向电极、同时在配置所述电极的基片表面形成液晶取向膜的面内开关型;

所述液晶取向膜是在形成电极的基板表面上化学吸附的吸附分子的集合体构成的, 上述吸附分子是化学式 402 表示的化合物,



... ..化学式 402

其中, n 为 1~20 的整数。

29. 权利要求 28 所述液晶显示装置, 其中, 构成所述液晶取向膜

的吸附分子彼此之间，通过上述化学式 402 中所示的碳 C'或碳 C''的连接键进行交联键合。

30. 权利要求 29 所述液晶显示装置，其中，在所述液晶显示装置的池隙中收容的液晶分子的预倾角和预倾方位，由构成所述液晶取向膜的吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和取向方位控制。

31. 权利要求 30 所述液晶显示装置，其中，所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

32. 权利要求 30 所述液晶显示装置，其中，所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

33. 权利要求 29 所述液晶显示装置，其中，构成所述液晶取向膜的吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位在一个像素区域分割成多个且图案状的每个相邻分割区域内是不同的。

34. 权利要求 33 所述液晶显示装置，其中，所述液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

35. 权利要求 33 所述液晶显示装置，其中，所述液晶取向膜是单分子层状薄膜。

化学吸附物质以及用其制的液晶取向膜和液晶显示装置

本发明申请是申请号为 CN00106391.X (申请日为 2000 年 7 月 5 日) 的专利申请的分案申请。

本发明涉及化学吸附在基材表面的新型化学吸附物质。此化学吸附物质可以用来作为改善基材表面性质的功能性膜和限定液晶分子取向的液晶取向膜。还有, 本发明涉及使用上述新型化学吸附物质的液晶取向膜, 进而涉及含此液晶取向膜作为构成部件的液晶显示装置。

近年来, 作为实现信息设备小型、轻量化手段之一的液晶显示装置已飞速的普及。然而, 可以用来制作作为重要部件的液晶取向膜的覆膜材料有限。为此, 随着液晶显示装置的高性能化, 要求要有历来所不具有的特性的新型液晶取向膜材料。

作为液晶取向膜用材料, 历来用的是聚酰亚胺与聚乙烯醇等聚合物, 但是, 由聚合物形成的覆膜是膜厚厚的电绝缘膜, 故成为降低实际有效电场与烧结等的原因。更由于是通过所谓的锚定效应而固定在基片上的, 因此与基片的粘附性·结合性差。

还有, 聚酰亚胺等覆膜因其聚合物分子之间是复杂的缠结结构, 液晶分子不能进入覆膜的内部。由此, 可以对液晶分子有取向限定力的只是聚合物分子头部突出的覆膜表层, 而其它的大部分与液晶分子的取向无关。为此, 由聚合物形成的覆膜得不到充分的取向限定力。

进而, 通常的聚酰亚胺等聚合物形成的覆膜是由摩擦赋予的取向性, 而由摩擦导致的取向有序性容易受其后的热和擦等刺激而变化。因此, 由摩擦产生的液晶取向膜存在着取向力和取向稳定性不充分的问题, 摩擦更有如下的问题。

i) 覆膜有凹凸时, 在凹部不能被摩擦, 因此, 这部分就发生取向缺陷, 产生了显示不均匀和显示烧结等。

ii) 在摩擦时产生静电, 此静电损害了在取向膜下面所形成的薄膜晶体管 (TFT) 的功能。

iii) 摩擦时从摩擦材料 (棉布等) 和覆膜表面产生擦下来的屑, 这

是显示不均匀的原因，也是使基片间隙变化的原因。

作为消除这些摩擦中的问题的手段，已经提出了非接触式取向方式，但还没有得到充分满意的结果。例如，特开平 5-53118 已提出了在基片上形成感光性组合物层、经曝光和热处理在组合物层中形成预定图案的沟槽、而由此沟槽来赋予取向性的技术。然而，此技术为形成沟槽就必须要用大的光能。还有，难于形成均匀的沟槽，故产生了发生显示不均匀等的问题。更存在有所说的取向限定力不充分的需改善之处。

还有，特开平 7-72483 已提出，用直线偏振光照射含聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的形成取向膜用的化合物层，使聚酰亚胺等聚合来赋予取向性的技术。不过，由于此技术用的是有机高分子聚酰亚胺，不能消除所说的厚的膜厚导致的液晶驱动电压上升的课题。而且，还存在有所说的取向膜与基片的固定力不充分的问题。

还有，特开平 7-318942 已提出，从斜向用光照射有高分子结构的取向膜，使取向膜的分子链中形成新的键或引起分解反应而成为有取向性的分子结构的技术。不过，此技术也是以聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚苯乙烯等有机高分子所构成的取向膜为对象的。所以，此技术不能消除上述的膜的厚度厚、基片固定力小等课题。而且，此技术为赋予预倾角要从斜向用光照射取向膜，为能用光正确的从斜向照射，就要求要有高精度的光照射装置，这样就带来了所说的生产成本上升的问题。

再是，历来的用液晶取向膜的扭转向列模式等的液晶显示装置中，有着视角窄的问题。作为消除此问题的手段，已提出有，例如特开平 5-173135 的按某个方向摩擦取向膜、进而用保护膜覆盖此部分、然后作反向摩擦的循环重复操作以使微区的液晶取向方向不同的方法。然而，在摩擦法（接触式）方法中要形成多个液晶取向方向不同的区域，就必须反复进行对每个分割的区域施以覆盖再进行摩擦这样的复杂作业。因此，采用此技术时使取向膜的生产效率大幅度下降的同时使因摩擦屑和产生静电引起的故障变得更严重。

当然，也已经考虑利用上述的非接触式取向方式的方法来改善视角。不过，由于上述各技术（特开平 5-53118 等）存在有上述的膜的厚度厚、基片固定力不充分等问题使得即使采用已有的非接触式技术也

不能提供充分满意的液晶取向膜。

鉴于上述情况，本发明人等提出了制备纳米级膜厚的新型液晶取向膜的技术（特开平 3-7913）。此技术是把硅烷类化学吸附物质（也称作表面活性剂）化学吸附在基片表面上所形成的单分子膜作为取向膜来利用。采用该技术时，可以很容易且有效的在基片上形成键合固定状态的极薄的透明覆膜，可以提供即使不经摩擦也能提供对液晶分子有某种程度取向限定力的取向膜。因此，此技术留有取向的热稳定性和取向限定力大小等改善的余地。

本发明由第 1 发明组、第 2 发明组、第 3 发明组、第 4 发明组所构成。一系列的本发明组一举解决了关于上述历来技术中的各种问题点。

本系列发明的第 1 个目的是提供可以简单制备改良基片表面性质的功能性膜和限定液晶分子取向的液晶取向膜的新型化学吸附物质。更详细点说，目的在于，提供可以形成化学吸附在基片表面的纳米级覆膜、且一方面对可见光区（400 nm ~ 700 nm 波长范围）的光无色透明且稳定、而另一方面，对紫外光区（200 nm ~ 400 nm 波长范围）的光有反应性、在紫外光照射下分子彼此之间形成交联键合的稳定的覆膜结构的化合物，以及提供以好的生产性来制备这样的化合物的方法。

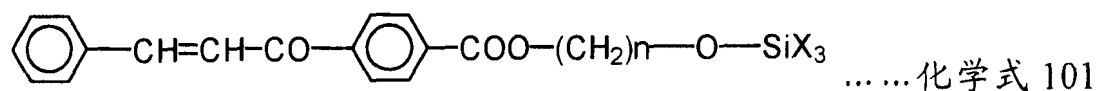
本系列发明的第 2 个目的是使用上述化学吸附物质来实现取向限定力优异且取向热稳定性优异的不摩擦的液晶取向膜。

本系列发明的第 3 个目的是使用上述液晶取向膜以小驱动电力实现宽视角且可显示鲜明图像的液晶显示装置。

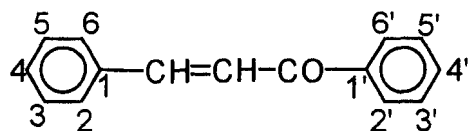
下面按各发明组来说明其内容。

（1）第 1 发明组

i) 与第 1 发明组有关的化学吸附物质是着眼于查尔酮骨架具有高的光反应性而完成的。此化学吸附物质以下述化学式 101 表示。查尔酮骨架是指以化学式 104 表示的骨架。



（n 为 1 ~ 20 的整数，X 为卤素）



.....化学式 104

以上述化学式 101 表示的化学结构的化合物, OSiX_3 基团起到化学吸附基团的功能, 容易化学吸附到有亲水性基团 (例如 OH 基、 COOH 基、 NH_2 基、NH 基、SH 基等) 的基片表面上。由此, 可以简便的在基片表面形成极薄的单分子层状覆膜。还有, 以上述化学式 101 表示的化学结构的化合物在可见光区是无色透明、化学稳定的。

另一方面, 以上述化学式 101 表示的化合物其分子结构中有碳-碳双键, 且此化合物的吸收峰与历来的这种化合物比较, 在更长波长一侧有紫外光吸收峰。所以, 由于使用此波长的光, 不伴随有副反应 (分解反应), 可使吸附分子彼此之间进行交联键合。下面来更详细的说明这一点。本发明有关的化学式 101 的化合物, 虽然在苯环的 4' 位有羰基, 而且由于此羰基可以与查尔酮骨架共轭, 其共轭长度要比查尔酮骨架本身长。所以, 与共轭相关的电子离域化能级降低, 其结果是共轭导致的紫外光吸收波长向长波长侧移动。

这里, 在光照下的主要反应是交联反应和聚合反应的情况下, 所使用的紫外光的波长越短越容易引起作为副反应的分解反应, 以上述化学式 101 表示的化合物在紫外光区的长波长侧有吸收峰。所以, 由于用这样波长的光, 不伴随有副反应, 有效激发了查尔酮骨架的碳-碳双键, 以此键为中介可以使被吸附的分子彼此之间交联键合。由这样的已交联键合的覆膜其拒水性和耐久性等优异。

还有, 以上述化学式 101 表示的化合物有 $n = 1 \sim 20$ 的烷基, 而且有此范围烷基的化合物的分子长度适当, 分子取向性优异, 而且交联反应进行顺利。

基于上述各点, 由上述化学式 101 表示的化合物构成的覆膜, 是在基片表面牢固地化学结合的、和由分子彼此之间交联所构成的极薄的单分子层状覆膜, 其拒水性、耐久性、化学稳定性、耐气候性等均优异。所以, 这样的覆膜作为改良基片表面性质的功能性膜是极其有用的, 特别是作为液晶取向膜时优异的特性得到显著的发挥。下面来说明它十分适合于作为液晶取向膜的理由。

上面已经提到, 化学式 101 的化学吸附物质容易与基片表面化学结合, 因此把含化学式 101 的化学吸附物质的溶液与液晶池用部件的基片表面相接触时, 可以形成由以分子的一端 (-O-Si-键侧) 与基片化学结合, 而另一端以从基片表面离开的方向凸出的状态的多数分子沿基片表面排列的吸附分子集合体构成的薄膜。

由这样的吸附分子集合体构成的薄膜, 液晶分子可以进入吸附分子相互之间的谷间, 这时进入谷间的液晶分子对基片的倾斜(预倾角)和取向方向(预倾方向)被吸附分子对基片的倾斜和/或取向方位(下面统称这些为取向方向)所限定。因此, 通过限定吸附分子的取向方向就可以任意地控制液晶分子的取向方向。

也就是说, 使用上述化学吸附物质时, 可以形成具有各个吸附分子可以影响到液晶分子的取向限定力的结构的覆膜, 此覆膜与膜厚的关系使其取向效率极高。而且因其膜厚极薄, 透光性优异。更由于它不是高分子膜, 作为绝缘阻抗膜的作用小。由此, 对液晶驱动的电场没有妨害。并且, 因它是吸附分子各自都由化学键与基片牢固的结合而形成的薄膜, 故覆膜不会从基片表面剥离。

根据上述情况, 使用上述化学吸附物质时可以提高亮度和反差比等, 还可以实现可用低电压驱动液晶的液晶取向膜。还有, 使用上述化学吸附物质的覆膜在化学吸附后用紫外光照射覆膜表面就可以使吸附分子之间通过碳-碳双键而交联, 由此就可以作为液晶取向特性不随热、与水和有机溶剂的接触等外因而变化的取向膜。尤其是, 紫外光照射时用的是偏振光, 可以使之沿特定方向发生交联反应。因此, 通过限定偏振方向就可以实现具有所期望的取向特性的液晶取向膜。

另外, 通过交联键合使液晶取向特性稳定化是由于吸附分子彼此交联而使分子相互之间的立体位置关系固定化所致。与此相反, 历来的液晶取向膜(例如前述的由聚酰亚胺构成的高分子膜等)其是由长主链紧密缠合状态的覆膜, 只不过是表面部分才贡献于液晶的取向, 因而在得不到充分的取向限定力的同时, 用摩擦来赋予取向性的历来的取向膜在受热和擦等外部刺激时其取向性就变化或劣化了。尤其是聚酰亚胺等高分子膜是电绝缘性的膜厚厚的覆膜, 使液晶驱动时的实际有效电场下降, 还成为所谓烧结的原因。

ii) 上述说明的化学吸附物质可以是在前述化学式 101 中 n 为 5~10

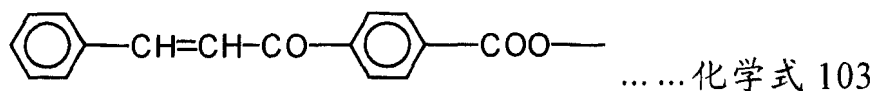
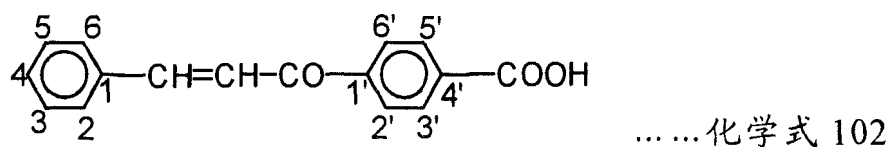
的整数、X 为氯的化合物。

n 少于 5, 其烃基的长度变短时, 查尔酮骨架对基片立起来的角度或比例变小, 使得交联反应的效果下降。其理由是, 对有效进行交联反应来说, 吸附分子相互的碳-碳双键部分的位置关系很重要, 其感光部分必须是接触或者靠近, 而且处于对基片躺卧状态的分子变多时, 就使感光部分的接触程度减少。

另一方面, n 大于 10 时, 与基片表面有关的分子的自由度变得过大, 这种场合其吸附分子之间的感光部分的接触程度下降, 结果是交联反应率下降。由上所述, n = 5 ~ 10 为优选。

还有, X 以氯为优选。其理由在于, 是氯时, 由于脱氯化氢反应使之更容易地化学吸附在基片上, 以及吸附分子本身的合成也容易。

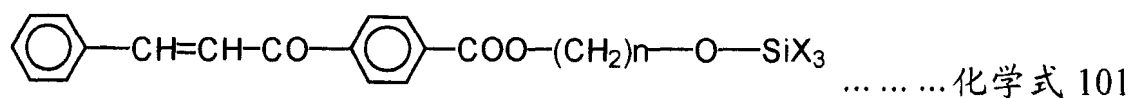
iii) 上述第 1 发明组有关的化学吸附物质, 可以由至少具备下面化学反应工序 1 和化学反应工序 2 的制备方法来制备。化学反应工序 1 是使苯甲醛与 4-乙酰基苯甲酸的醇醛缩合反应, 合成在以上述化学式 104 表示的查尔酮骨架的苯环的 4' 位与羰基键合的查尔酮衍生物 1 (化学式 102), 化学反应工序 2 是在上述化学反应工序 1 之后, 把由上述查尔酮衍生物 1 衍生得到的具有查尔酮骨架的醇与 SiX_4 (其中 X 为卤素) 在惰性气氛中进行脱卤化氢反应合成具有以化学式 103 表示的特性基团和 $-\text{O}-\text{SiX}_3$ 基团的查尔酮衍生物 2。



由此制备方法可以确实而且以很好的效率来制备在查尔酮骨架的苯环的 4' 位与羰基键合、而且在此羰基侧键合了具有 $-\text{O}-\text{SiX}_3$ 基团的特性基团的查尔酮衍生物 2。用此制备方法制备的查尔酮衍生物 2 的查尔酮骨架的碳-碳双键部分 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 对紫外光的感光性高, 同时 SiX_3

部分的化学吸附能高。还有，因分子的主轴是直线状的，故可以得到了对液晶分子合适的取向限定。

iv) 上述第 1 发明组有关的化学吸附物质的制备方法中的前述查尔酮衍生物 2 可以制成以化学式 101 表示的化合物。



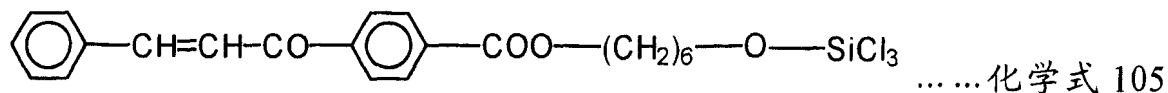
(n 为 1~20 的整数, X 为卤素)

是由以化学式 101 表示的化合物构成的化学吸附物质时, 因其查尔酮骨架的碳-碳双键部分的感光性高、化学吸附分子的总长度适当, 限定液晶分子取向的情况好而且容易合成。

v) 上述化学吸附物质的制备方法中, 可使上述化学式 101 中的 n 为 5~10 的整数、X 为氯。此构成的意义与上述化学吸附物质的发明中一样。

下面更详细地说明第 1 发明组。第 1 发明组有关的化学吸附物质, 是从查尔酮骨架具有高的光反应性着眼而完成的, 其特征是, 如上述化学式 101 所示, 它是查尔酮骨架的苯环的 4'位有羰基, 且此羰基与合适长度的 2 价官能团(优选的是直链状烃基)结合, 而且此 2 价官能团的末端已加成有-O-SiX 基团(这里的 X 为卤素)的化合物。

这里, 上述化学式 101 中的 $(\text{CH}_2)_n$ 所表示的烃基中的 n 为 1~20 的整数, 3~16 为优选, 5~10 为更优选。如已说明的那样, 其理由是无论 n 过小还是过大其交联反应效率都下降。由此可知, 作为第 1 发明组优选的实施形态可列举的是例如以化学式 105 表示的化合物。



还有, 第 1 发明组有关的化学吸附物质, 可以将以上述化学式 101 表示的化学式中的 $(\text{CH}_2)_n$ 部分, 以烃基的一部分为含碳-碳双键或碳-碳三键的 2 价官能团, 或以烃基的氢为其它的官能团(例如甲基、卤

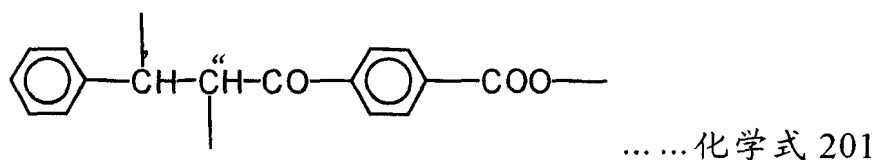
代甲基、羟基、氟基等)和/或原子(例如 F、Cl、Br、I 等)取代的 2 价官能团,或以烃基的 C-C 键的一部分被 C-O-C(醚)键或 C-CO-C-(羰基)取代的 2 价官能团替代 $(CH_2)_n$ 。

上述第 1 发明组有关的化学吸附物质,可以由具有使苯甲醛与 4-乙酰基苯甲酸进行醇醛缩合反应的工序的合成法来制备。有关此反应的详细情况将在下面的实施例中说明,但采用以苯甲醛和 4-乙酰基苯甲酸为原料的合成法时可以以好的反应效率来合成所期望的化合物。当然,也可以采用其它的合成方法,例如以查尔酮为原料并在其上加上特性基团的方法,也可以合成。

(2) 第 2 发明组

第 2 发明组是关于液晶取向膜和用此取向膜的液晶显示装置。

i) 第 2 发明组有关的液晶取向膜,是在已形成电极的基片表面上直接或以其它的物质层为中介、通过硅氧烷键合并化学吸附的吸附分子的集合体所构成的液晶取向膜,其特征在于,所述吸附分子是含以下述化学式 201 表示的特性基团和-O-Si 键合基团的分子。

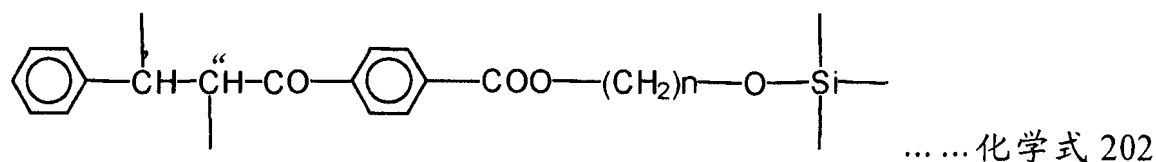


上述构成的液晶取向膜是由一端(-O-Si 键基一侧)与基片化学键合、另一端则以从离开基片表面的方向凸出的状态沿基片表面排列的吸附分子集合体所构成的。而且,对于含以上述化学式 201 表示的特性基团和-O-Si 键合基团的吸附分子集合体而言,由于各吸附分子均以化学键牢固的结合在基片上的,因此不发生所谓的覆膜剥离现象。还有,对于此吸附分子集合体而言,液晶分子可以进入吸附分子相互之间的谷间,此时,液晶分子对基片的倾斜(预倾角)和取向方位(倾斜方位)被吸附分子对基片的倾斜和/或取向方位(以下统称这些为取向方向)所限定。

由此,采用上述构成时,所形成的液晶取向膜是由各个吸附分子

都影响液晶分子取向限定力的结构的覆膜构成的，这样的取向膜其与膜厚有关的取向效率极高，同时因是极薄的薄膜，故透光性与耐久性优异。而且由于它作为电阻膜的作用小所以对液晶驱动的电场没有妨害。由上所述，由上述构成就可以提高例如亮度和反差比等液晶显示装置的显示特性，还可以实现以低电压驱动液晶的液晶取向膜。

作为含上述构成的液晶取向膜中的-O-Si 键合基团和以化学式 201 表示的特性基团的吸附分子，可列举的例如有，以化学式 202 表示的化学结构的分子。是由化学式 202 的化合物构成的吸附分子时，因其分子长度适合，故在对液晶分子进行取向限定方面的情况良好。还有，在可以以 Si 为中介与基片牢固结合的同时，还可以以 Si 为中介使吸附分子之间牢固结合，故可得到耐久性优异的取向膜。



(n 为 1 ~ 20 的整数)

这里，从液晶取向性和交联反应性方面看，要求吸附分子要有适当的长度，如果烷基记作 $(CH_2)_n$ 的 n 为 1 ~ 20 时，在其液晶取向性和交联反应性方面情况都很好。不过，从交联反应性方面看，以 $n = 3 \sim 16$ 为优选， $n = 5 \sim 10$ 为更优选。因为为使交联反应有效进行，吸附分子相互的碳-碳双键部分的位置关系是重要的，其感光部分必须接触或接近，n 变小时（例如变为不到 5 时），使吸附分子对基片立起来的比例或立起来的角度的角度变小。也就是，多数分子处于相对与基片是躺卧着的状态，碳-碳双键部分（感光部分）中的接触程度减少，结果交联反应率变低。

其另一方面，n 变大（例如超过 10）时，与基片表面有关的分子自由度变得过大，在此场合吸附分子彼此之间的感光部分的接触程度也下降。由此，因此场合下的交联反应效率的下降，结果是形成了交联率低的覆膜。

构成上述液晶取向膜的吸附分子集合体可以按预定方向取向，这

样就得到了均匀的液晶取向性。

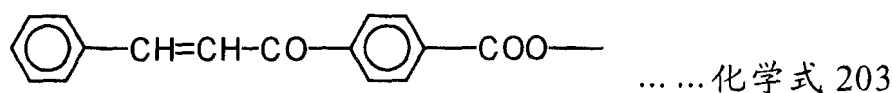
还有，在上述构成中，相邻的分割区域的吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位可以不同。这里，上述分割区域是指一像素被分割成多个且图案状的微小区域，而且这样作时可以作成，一像素被分割成多个且图案状的微小区域，每个微小区域中的吸附分子的取向方向被控制的所谓多畴型液晶取向膜，这时各像素中的透过光是由角度不同的多个光束所构成的，故显示中的视角依赖性变小。

还有，上述构成中，可使吸附分子集合体的吸附分子相互之间成为以上述化学式 201 或化学式 202 表示的碳 C'和/或 C''的连接键为中介交联结合的构成。对于吸附分子之间已交联结合的分子集合体而言，通过吸附分子相互交联结合，而被牢固的固定了，故吸附分子的倾斜与取向方位不随擦与热等外界刺激所变化，因此得到了可靠性高的液晶取向膜。

还有，上述构成中，液晶取向膜的膜厚可以是 0.5 nm 以上、不到 10 nm。是此范围的膜厚时，与膜厚有关的取向效率高，同时也不妨害无用的光的透过与电场。由此，作为液晶取向膜的有用性就更高。

还有，在上述构成中，可以将液晶取向膜作成由单分子层状薄膜构成的液晶取向膜。是单分子层状时，其各吸附分子都与液晶分子的取向直接有关，使与膜厚有关的液晶取向效率更加提高。

下面来说明第 2 发明组有关的液晶取向膜的制备方法。本发明的液晶取向膜的制备方法的特征在于，它具备把具有以下述化学式 203 表示的特性基团和分子末端部分具有的-O-Si 键合基团的化学吸附物质溶解在非水溶剂中制备化学吸附液的工序，和把上述化学吸附液与已形成了像素电极的基片表面接触使化学吸附液中的化学吸附物质与基片表面以硅氧烷键结合的化学吸附的工序。



在上述制备方法中，化学吸附工序之后，还可以加入用洗涤用的非水系溶剂洗净已键合了上述化学吸附物质的基片表面，然后把基片

上的洗净液按一定方向流淌而干燥的流淌干燥工序。而且，在上述流淌干燥工序之后，还可以加入用紫外偏振光照射基片表面上的吸附分子，以前述化学式 203 的碳-碳双键部分的连接键为中介使吸附分子之间发生交联的紫外偏振光照射工序。

还有，可以将上述流淌干燥工序和紫外偏振光照射工序构成的一连串取向处理工序，通过在上述紫外偏振光照射工序之后，再回到流淌干燥工序的方法重复多次，每次重复中都使流淌干燥方向不同，同时通过使紫外偏振光的照射区域与照射方向、或照射区域与照射角度、或照射区域与照射方向和照射角度的不同，就可以将对应于一个象素的区域分割成多个且图案状的分割区域，并使每个分割区域中的吸附分子长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位不同。由此构成就可以确实且以好的生产性来制备多畴取向的液晶取向膜。

还有，使用非质子类溶剂作为上述洗净用非水系溶剂可以从基片表面洗净、除去未反应的化学吸附物质而构成单分子层状薄膜。

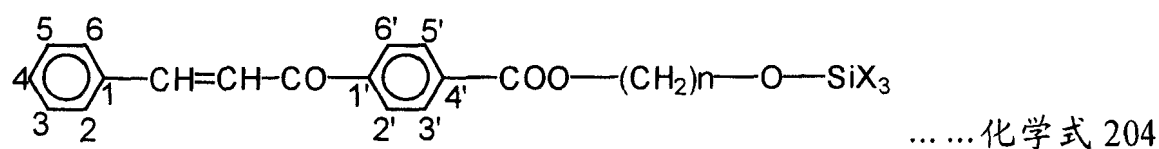
还有，使用非质子类溶剂与质子类溶剂的混合溶剂作为上述洗净用非水溶剂可以从基片表面洗净、除去未反应的化学吸附物质而构成单分子层状薄膜。从可以适当调整化学吸附物质的溶解能和蒸发速度来说，非质子类溶剂与质子类溶剂混合是优选的。

现在来说明上述各构成的意义。把有以上述化学式 203 表示的特性基团与分子末端有的-O-Si 键合基团的化学吸附物质的溶液与基片接触时，就形成了由化学吸附物质与基片薄膜的亲水性基团以硅氧烷键（也称化学吸附）构成的薄膜。此薄膜是由吸附分子的长轴方向的一端（-O-Si 键合基一侧）键合到基片面上，而其它端以离开基片的方向取向的吸附分子集合体所构成，而且是此吸附分子集合群构成的膜时，液晶分子可以进入吸附分子相互之间的谷间。而且，进入谷间的液晶分子对基片的倾斜和取向方位（统称这些为取向方向）被吸附分子对基片的取向方向所限定。由此，通过限定吸附分子的取向方向，液晶分子的取向方向也就变成可以控制的了。

另一方面，有以上述化学式 203 表示的特性基团的化合物在可见区是无色透明和化学稳定的，而另一方面，其碳-碳双键部分则对紫外光有所谓的高感光性的特性。由此，化学吸附在基片上之后，用紫外光照射，使吸附分子之间可以以碳-碳双键为中介交联结合，此时

由于所用的紫外偏振光可以把交联结合的方向控制在与偏振光的偏振方向对应的一定方向上。而且，由偏振光的照射使基片表面上的吸附分子再取向，此再取向是分子相互交联结合，因此热和摩擦等外来刺激也难以使其变化。

这里，作为含有以上述化学式 203 表示的特性基团和分子末端部分的-O-Si 键合基团的化学吸附物质，可以使用以化学式 204 表示的化合物。是化学式 204 表示的化合物时，可以容易的吸附在基片表面上，而且在牢固结合的同时，其碳-碳双键部分的感光性高。还有，该物质化学吸附构成的薄膜，透明性和耐久性优异。另外此物质，具有使液晶分子取向的情况良好的分子长度。由上述各点可见，是采的化学式 204 化合物的制备方法时，就可以以很好的生产性来制备合适的液晶取向膜。



(n 为 1~20 的整数, X 为卤素)

进一步说明上述制备方法的要点部分。在上述本发明制备方法有关的流淌干燥工序中，首先通过洗净操作，把多余存在的未吸附的化学吸附物质从基片表面上除去的同时，经流淌干燥洗涤液被干燥除去。由此一连串操作，就可以形成吸附分子沿流淌干燥方向取向的单分子层状薄膜。不过，由于流淌干燥的吸附分子的取向状态，通过再度流淌干燥变动的同时，也容易由外部刺激（如热与擦）而变化。由此，本说明书中称这样的取向为假取向。

这里，作为流淌的方法列举的有，例如，把浸渍在洗净液中的基片按预定的角度立起提上来的方法，或对着基片面从预定方向吹气流的方法等。

还有，在上述紫外偏振光照射工序中，虽然紫外光照射的是已假取向的薄膜表面（吸附分子集合体），但是含有以化学式 203 表示的特性基团的吸附分子的感光性高。由此，用紫外偏振光照射，使分子

相互之间的碳-碳双键部分反应，以此碳的连接键为中介使吸附分子彼此沿与偏振光方向相应的预定方向交联。这里，偏振光方向与上述假取向方向一致是优选的，而与假取向方向不同的方向也可以，在所有的场合都可以由用偏振光照射来使其沿与偏振光方向对应的预定方向再取向。不过，流淌方向与偏振光方向成完全的 90° 交叉是不行的，最好多少有几度以上的错开。在完全的 90° 交叉场合，恐怕各个分子会任意的沿 2 个方向取向。

再者，虽然其理由还不十分清楚，但是实验已经确认，在已假取向之后用紫外偏振光照射时，使交联结合沿一定的方向顺利进行，提高了用紫外偏振光的取向处理效果。

还有，本说明书中，为与上述假取向区别开来，把由紫外偏振光的照射的取向称为再取向。进而，把化学吸附在基片上的化合物分子称为吸附分子，而吸附前的分子称为化学吸附物质。再者，实验已经确认，化学吸附在基片表面上的吸附分子所构成的薄膜的厚度大体为吸附分子的分子长度（纳米量级）。

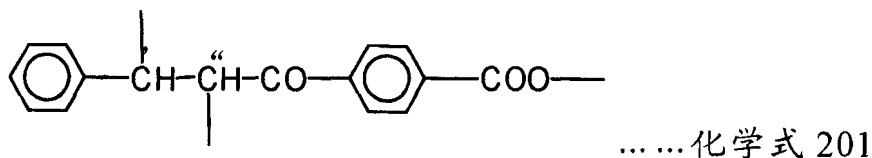
顺带说一下，本发明有关的液晶取向膜与历来的液晶取向膜有下述不同。历来的液晶取向膜（例如前述的聚酰亚胺构成的高分子膜）是以长主链紧密缠合状态致密构成的，它只不过是表面部分才贡献于液晶的取向，因此难以得到充分的取向限定力。还有，对于由摩擦来赋予取向性的历来的取向膜而言，在加上热和擦等外部刺激时其取向性改变或变差了，尤其是聚酰亚胺等高分子膜其膜厚度厚而且电阻高，故成为了透光和驱动液晶中的障碍的主要原因。

另一方面，对即使是由单分子层状薄膜构成的液晶取向膜，而且是吸附分子相互没有交联的取向膜，其取向稳定性是不充分的。例如，上述特开平 3-7913 所述的化学吸附物质，因其没有光反应性基团，吸附分子相互不能化学连结，用此物质构成的液晶取向膜在 200°C 左右加热下取向特性容易变差。

接着来说明使用上述液晶取向膜的本发明液晶显示装置。

本发明涉及一种液晶显示装置，它是配备有一对对向放置的基片、和上述这一对基片中至少在有电极的基片表面上形成的液晶取向膜、和置于设置在上述对向放置的一对基片之间的池隙内的液晶所构成的液晶显示装置，特征在于，上述液晶取向膜是由直接或以其它的物质

层为中介经硅氧烷键合化学吸附在已形成电极的基片表面上的吸附分子集合体所构成，上述吸附分子集合体含有-O-Si 键合基团和以化学式 201 表示的特性基团。



在上述构成中，所述池隙内收容的液晶分子的预倾角和/或预倾方位被上述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位所控制。

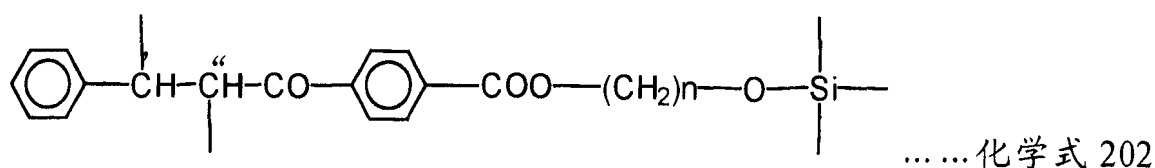
还有，上述构成的液晶显示装置，其构成是可以使前述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位在对应于一个像素的区域分割成多个且图案状的每个相邻的分割区域中是不同的。

还有，在像素电极与对向电极配置在同一基片上的同时，上述已配置了电极的基片表面上形成液晶取向膜构成的面内开关型液晶显示装置中，上述液晶取向膜是由直接或以其它物质层为中介经硅氧烷键合而化学吸附在已形成电极的基片表面上形成的吸附分子集合体所构成，所述吸附分子的集合体可以是含-O-Si 键合基团和上述以化学式 201 表示的特性基团的分子群。

还有，上述液晶显示装置（包含面内开关型在内，下同）是收容在前述池隙内的液晶分子的预倾角和/或预倾方位可以由前述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位来控制的装置。

还有，构成前述液晶取向膜的吸附分子彼此之间可以用以上述化学式 201 表示的碳 C'和/或碳 C"的连接键为中介而交联。

还有，有以上述化学式 201 表示的特性基团和-O-Si 键合基团的吸附分子可以作成具有以化学式 202 表示的结构分子。



(n 为 1~20 的整数)

还有,上述液晶取向膜的膜厚可以在 0.5 nm 以上而不到 10 nm。

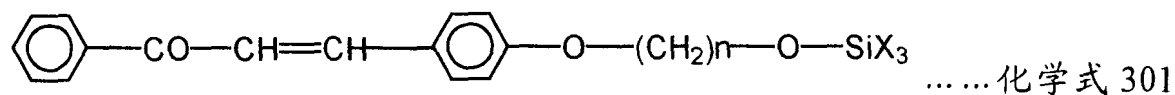
还有,可以将上述液晶取向膜作成单分子层状的薄膜。它是单分子层状的极薄的薄膜时,使为驱动液晶的电场的阻害的程度极小,同时,即使配置在透光光路上对光的透过也无阻害。由此,可以实现在低电压下驱动而且亮度优异的液晶显示装置。

然而,理想的单分子层意味着各个构成分子沿基片表面上排列着而且是分子没有重叠的层。但是形成完全的单分子层实际上是不容易的,或者根本就没有完全的单分子层,但是本发明的课题则可以充分地达到此目的。由此,对于本发明所述的单分子层状薄膜可以理解为大体上是单分子层程度的薄膜。例如含有由吸附在基片的吸附分子上附载的未吸附的分子构成的多分子层的部分也行,还有本身并没有直接固定于基片上而是与已直接固定的分子键合、或者还有的是没有直接固定的前述分子以与其它分子键合的形式使多个分子连起来形成的多个分子构成的层,但是本发明所述的单分子层状薄膜也包括部分地含有这样的多个分子构成的层的膜在内。

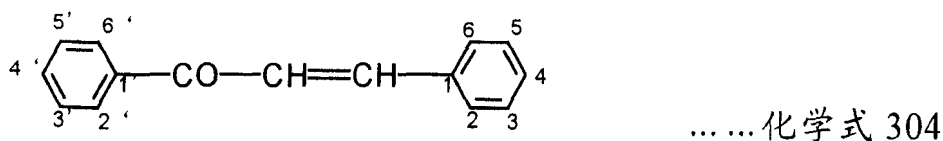
还有,在上面的叙述中,是以只有 1 类化学吸附物质所组成的吸附分子集合体为前提进行说明的,但本发明有关的吸附分子中也可以混合有其它的吸附物质。

(3) 第 3 发明组

i) 第 3 发明组有关的化学吸附物质是以下述化学式 301 表示的化合物。其中,查尔酮骨架是指以化学式 304 表示的结构。



其中, n 为 1~20 的整数, X 为卤素



上述以化学式 301 表示的化学结构的化合物， $-\text{OSiX}_3$ 起化学吸附基团的功能，容易与基片表面的亲水性基团（例如 OH 基、COOH 基、 NH_2 基、NH 基、SH 基等）进行化学键合（这样的键合称之为化学吸附）。由此，可以简便的在基片表面形成极薄的、牢固结合的单分子层状的覆膜。还有，具有上述化学式 301 所表示的化学结构的化合物在可见光区是无色透明的，而且具有所说的对可见光稳定的性质。

进一步说，以上述化学式 301 表示的化合物其分子结构中有碳-碳双键，而且在构成查尔酮骨架的苯环的 4 位上以醚键键合直链状烷基。是这样的化学结构时，由于醚键键合的直链烷基的影响，查尔酮骨架的离域化、稳定化的共轭电子的密度增加，进而使其更稳定化，结果是来自于上述电子的紫外光吸收波长向长波长侧移动，变成在更长波长侧有吸收峰的化合物。因此，用接近于可见光的长波长的紫外光照射这样的化合物，就把其查尔酮骨架的碳-碳双键部分的电子激发而活化，结果是以此部分为中介，吸附分子彼此之间可以交联，而且是长波长的紫外光时，难以发生副反应（分解反应），故可得到质量良好的覆膜。此覆膜其分子与基片强力的化学结合，吸附分子相互之间更是交联结合的，因此耐磨耗性、耐久性优异，而且化学稳定性、透明性、拒水性等优异。

还有，以上述化学式 301 表示的化合物有 $n=1\sim 20$ 的合适长度的烷基。有此范围烷基的化学吸附物质因其分子长度合适，故交联反应顺利进行，而且交联后的覆膜对液晶分子的取向性优异。

从以上各点可知，以上述化学式 301 表示的化合物在作为改良基片表面性质的功能性膜材料有用的同时，作为液晶取向膜用材料尤为有用。下面来说明用此化合物构成的覆膜适合于作为液晶取向膜的理由。

化学式 301 的化学吸附物质容易与基片表面化学结合。因此，把含化学式 301 的化学吸附物质的溶液（化学吸附溶液）与作为液晶池用部件材料的基片表面接触时，可以形成多个分子以其分子的一端（ $-\text{O}-\text{Si}$ 键合基团一侧）与基片化学结合、另一端以在从基片表面离去的方向上凸出的状态沿基片表面排列的吸附分子集合体所构成的薄膜，液晶分子可以进入这样的薄膜中的吸附分子相互之间的谷间。而且，因已控制了吸附分子对基片的倾斜和/或取向方位（下面统称这些

为取向方向)，故进入谷间的液晶分子则被吸附分子的取向方向所限定，因此通过限定吸附分子的取向方向，就可以任意控制液晶分子的取向方向即预倾角（对基片的倾斜）、倾斜方位（取向方位）了。

更有，上述覆膜是单分子层状的覆膜，其膜厚极薄，而且构成覆膜的各个吸附分子可以影响到液晶分子的取向限定力，取向效率极高，同时，透光性优异。还有，上述覆膜不是高分子膜，作为绝缘阻抗膜的作用小，对为驱动液晶的电场没有妨害。更有，它是各个吸附分子由化学键与基片牢固结合构成的薄膜，因此也没有覆膜从基片表面剥离的情况。

更还有，用偏振紫外光照射上述覆膜就可以使吸附分子彼此之间的碳-碳双键部分按一定方向成键交联，这样做就可以得到不进行摩擦而能作成具有期望的取向特性的液晶取向膜。此取向膜因其化学结构稳定化而不因热与擦等外部原因导致取向性变化。由上各点可知，用上述化学吸附物质时可以构成适合于无摩擦的液晶取向膜，并且由于用此液晶取向膜在低电压下也可以驱动液晶的同时，可以实现亮度与反差比优异的液晶显示装置。

再是，由于交联结合使液晶取向特性稳定化，被认为是因吸附分子彼此之间的相互连结使分子相互之间的立体位置关系稳定化了所致。与此相反，由摩擦来赋予取向性的历来的取向膜，当再度进行摩擦时就使取向性变化是很清楚的。由此可知，由于热和摩擦等外部刺激就使取向性变化了。还有，聚酰亚胺等高分子膜构成的历来的液晶取向膜因是长主链紧密缠合状态的覆膜，所以只不过是表层部分才与液晶的取向有关。因此，得不到充分的取向限定力。还存在有，膜厚度厚使透光性不充分、更因电绝缘性大而需要高液晶驱动电压等问题。

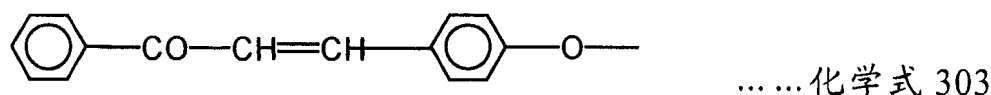
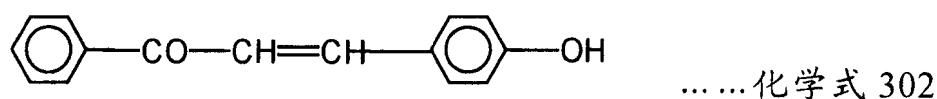
ii) 前述化学式 301 表示的化学吸附物质可以是其 n 为 5~10 的整数、 X 为氯的化合物。

化学式 301 的 n 比 5 小，即烃基的长度比 5C 短时，使交联反应的效率降低。其理由是，为有效进行交联反应，吸附分子之间的碳-碳双键部分的位置关系是重要的，吸附分子的感光部分必须要相互处于接触或相邻的状态，烃基的长度短时，查尔酮骨架对基片立起来的角速度变小，而且立起来的分子的数目变少，对基片躺卧着状态的分子变多，故相邻分子的感光部分相互接触的程度减少。

另一方面, n 比 10 大时, 与基片表面相关的分子的前端的自由度变得过大, 此场合下吸附分子彼此的感光部分的接触程度降低, 故导致交联反应效率下降。由上可知, $n = 5 \sim 10$ 为优选。

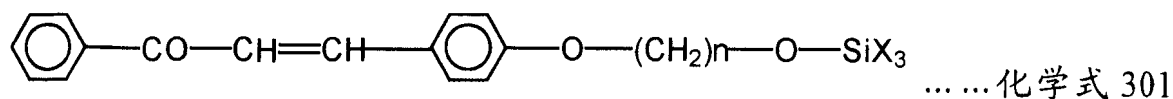
还有, 化学式 301 的 X 优选为氯, 其理由可列举的有, 是氯时吸附分子本身合成容易, 同时可以容易地由脱氯化氢反应而化学吸附在基片上。

iii) 上述第 3 发明组有关的化学吸附物质可以由至少具备下述 2 个化学反应工序的制备方法来制备, 所述化学反应工序 1 是: 使 4-羟基苯甲醛与苯乙酮进行醇醛缩合反应, 合成查尔酮骨架的苯环的 4 位有羟基的、以化学式 302 表示的化合物 1 的化学反应工序 1, 所说的化学反应工序 2 是: 在上述化学反应工序 1 之后, 使从上述化合物 1 衍生得到的有查尔酮骨架基团的醇与 SiX_4 (其中 X 为卤素) 在惰性气氛中进行脱氯化氢反应, 合成具有至少以化学式 303 表示的特性基团和 $-\text{O}-\text{SiX}_3$ 基团的化合物 2 的化学反应工序 2。



由此制备方法就可以确实而且有效的制备直链烃基以醚键键合到查尔酮骨架的苯环的 4 位上, 而且此烃基再与 $-\text{SiX}_3$ 基团成醚键键合的化合物 2。用此制备方法制备的化合物 2 的查尔酮骨架中的碳-碳双键部分 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 对紫外光的感光性高, 同时 SiX_3 部分的化学吸附能高。

iv) 上述化学吸附物质的制备方法中可以把上述化合物 2 作成以化学式 301 表示的化合物。



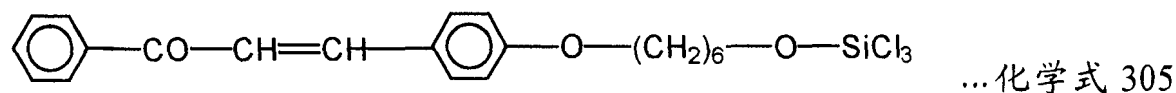
其中, n 为 1~20 的整数, X 为卤素。

是由以化学式 301 表示的化合物构成的化学吸附物质时, 查尔酮骨架的碳-碳双键部分的感光性高, 而且成为在较长波长侧有紫外光吸收峰的物质。还有, 其分子的主轴是直链状的, 和分子长度适中, 故限定液晶分子取向的情况良好, 而且合成也容易。

v) 上述化学吸附物质的制备方法中, 可以使上述化学式 301 中的 n 为 5~10 的整数, X 为氯的化合物。此构成的意义与前面的说明一样。

下面进一步说明上述第 3 发明组有关的化学吸附物质。

第 3 发明组的化学吸附物质是从查尔酮骨架有高光反应性着眼来完成的, 如上述化学式 301 所示那样, 其特征在于该物质是查尔酮骨架的苯环的 4 位上有直链状烃基以醚键键合着, 并且在前端还加成了 -O-SiX 基团 (这里的 X 是卤素) 的化合物。此化学式 301 中以 $(CH_2)_n$ 表示的烃基中的 n 以 3~16 为优选, 5~10 为更优选。如已经说明的那样, 其理由是 n 过小和过大都使交联反应效率下降。由此, 作为本发明的优选实施方案举出的是, 例如以化学式 305 表示的化合物。



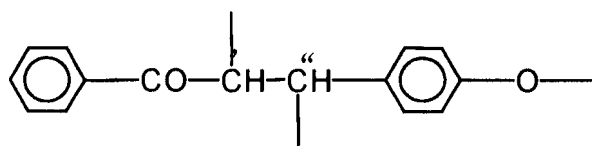
上述化学吸附物质可以采用具有使 4-羟基苯甲醛和苯乙酮进行醇醛缩合反应和使羟基键合到查尔酮骨架的苯环的 4 位上的化学反应工序的合成法进行制备。此反应的详细情况将在实施例部分加以说明, 但是, 如果采用至少具备使 4-羟基苯甲醛和苯乙酮进行醇醛缩合反应的工序、和通过在惰性气氛中使含查尔酮骨架基团的醇和 SiX_4 (X 为卤素) 进行缩合反应合成有 -O-SiX₄ 键的化合物的合成工序的合成方法就可以以好的反应效率来合成所期望的化合物。当然, 无论如何, 用其它的合成方法也可以合成, 例如用以查尔酮为原料、在其中加成上特性基团的方法来合成也行。

再有, 第 3 发明组有关的化学吸附物质, 可以将上述化学式 301

所示化学式中的 $(\text{CH}_2)_n$ 部分,用部分烃基为含碳-碳双键或碳-碳三键的2价官能团所替代。还可以用烃基的氢为其它的官能团(例如甲基、卤代甲基、羟基、氰基等)和/或原子(例如F、Cl、Br、I等)取代的2价官能团所替代、还可以用烃基的C-C键的一部分为C-O-C(醚)键或C-CO-C-(羰基)取代的2价官能团所替代。

(4) 第4发明组

i) 为达到上述本发明的目的的第4发明组有关的液晶取向膜,它是由直接或以其它物质层为中介而化学吸附在已经形成电极的基片表面上的吸附分子的集合体所构成的液晶取向膜,其特征在于,所述吸附分子是具有以化学式401表示的特性基团和在分子末端部分的Si键合基团的分子。

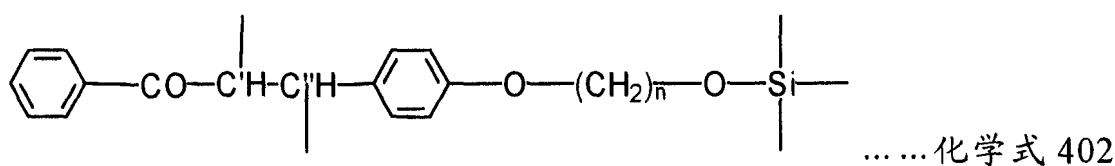


.....化学式 401

上述构成的液晶取向膜是由一端(Si键合基团一侧)与基片化学结合、另一端以从基片表面离开的方向凸出的状态沿基片表面排列的吸附分子的集合体所构成。对于由这样的吸附分子的集合体构成的薄膜而言,由于其各个吸附分子是由化学键与基片牢固结合,故覆膜不会从基片剥离。还有,对于这样的薄膜而言,液晶分子可以进入吸附分子相互之间的谷间,这时,液晶分子对基片的倾斜(预倾角)和/或取向方位(预倾方位)由吸附分子对基片的取向和/或取向方位(以下统称这些为取向方向)所限定。因此,由于上述构成就可以构成具有各个吸附分子都对液晶分子的取向限定力有影响的微结构的液晶取向膜。这样的取向膜,与膜厚有关的取向效率极高的同时,因它是极薄的薄膜,故透光性和耐久性也很优异。而且还因为作为电阻膜的作用小,故对液晶驱动的电场没有妨害。

由上可知,采用上述构成可以提高液晶显示装置的如亮度和反差比等显示特性,还可以实现可用低电压驱动液晶的液晶取向膜。

作为含有上述构成的液晶取向膜中的 Si 键合基团和以化学式 401 表示的特性基团的吸附分子，列举的有，例如具有以化学式 402 表示的化学结构的化合物。由化学式 402 的化合物构成的吸附分子，通过直链状烃基使分子长度变为合适的长度，所以取向限定液晶分子的情况良好。还有，以 Si 为中介与基片牢固地结合，并以余下的 Si 的键为中介使吸附分子之间键合。因此，对基片的粘合性优异，而且覆膜本身的耐久性也优异。



(n 为 1~20 的整数)

从液晶取向性和交联反应性的角度出发，吸附分子的分子长度必须是适当的长度。原因是，为有效进行交联反应，需要感光部分接触或接近，n 小（例如不到 5）时，吸附分子对基片立起来的比例或立起来的角度变小。也就是说，对基片处于躺卧着的状态的分子变多，故碳-碳双键（感光部分）的接触程度减少，使交联反应率变小。

另一方面，n 变大（例如超过 10）时，与基片表面有关的分子的自由度过大，在种场合下吸附分子之间的感光部分的接触程度下降。由于此场合的交联反应效率也下降，其结果是，形成了低交联率的覆膜。所以，烃基(CH₂)_n 的 n 为 1~20。不过，从交联反应性角度来看，以 n=3~16 为优选，n=5~10 更优选。

构成上述液晶取向膜的吸附分子集合体可以按预定方向取向，由这样做的结果得到了均匀的液晶取向性。

还有，在上述构成中可以制得，以一个像素区域分割成的多个而且图案状的分割区域作为最小单位、而且在相邻分割区的吸附分子长轴对基片表面的倾斜和/或取向方向不同的液晶取向膜。该构成因其在一个像素内的透过光可以是多个不同角度的光束，因此消除了液晶显示装置中的视角依赖性问题。

还有，在上述构成中，吸附分子集合体的吸附分子相互之间可以

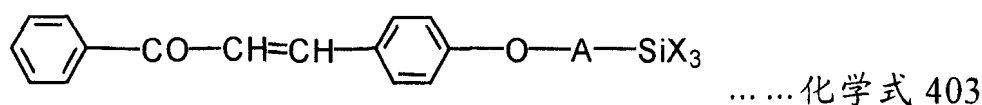
以上述化学式 401 或化学式 402 表示的碳 C'和/或碳 C"的连接键为中介作成交联结合的结构。对于吸附分子之间交联的吸附分子集合体而言，因吸附分子相互之间交联使其牢固地固定，故吸附分子的倾斜和取向方位不会因擦和热等外部刺激而变化。因此，得到了可靠性高的液晶取向膜。

还有，上述构成中，可使液晶取向膜的膜厚在 0.5 nm 以上、不到 10 nm。在此膜厚范围时，与膜厚有关的取向效率高，同时对无用的光的透过和电场没有妨害。因此，作为液晶取向膜的有用性更高。

还有，上述构成中，液晶取向膜可以由单分子层状的薄膜构成。因是单分子层状，各个吸附分子可以与液晶分子的取向直接相关，使与膜厚相关的液晶取向效率更提高。

ii) 下面说明第 4 发明组有关的液晶取向膜的制备方法。

第 4 发明组有关的液晶取向膜的制备方法的特征在于，它包括，把以下述化学式 403 表示的化学吸附物质溶解到非水系溶剂中制备化学吸附液的工序、和把上述化学吸附液与已经形成了像素电极的基片表面接触而使化学吸附液中的化学吸附物质化学吸附在基片表面上的化学吸附工序和用洗涤用的非水系溶剂洗净已结合了上述化学吸附物质的基片表面、然后使基片上的洗净液沿一定方向流淌干燥的流淌干燥工序。



(A 为 2 价官能团，X 为卤素)

上述制备方法还是包括，在所述流淌干燥工序之后，用紫外偏振光照射在基片表面上的吸附分子，使吸附分子相互以上述化学式 403 的碳-碳双键部分的连接键为中介而交联结合的紫外偏振光照射工序的方法。

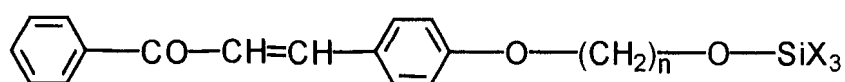
还有，通过将上述流淌干燥工序和紫外偏振光照射工序构成的一连串取向处理工序，在上述紫外偏振光照射工序之后，再回到流淌干燥工序的方法重复多次，并在每次重复中使流淌干燥方向不同，同时

通过使紫外偏振光的照射区域与照射方向，或照射区域与照射角度，或照射区域与照射方向和照射角度不同，就可以作成使对应于一个像素的区域被分割成多个且图案状的分割区域，并且每个分割区域中吸附分子长轴对基片表面的倾斜和/或倾斜方位不同的构成。由于此构成就可以确实且以好的生产性来制备多畴取向的液晶取向膜。

还有，使用非质子类溶剂作为上述洗涤用的非水系溶剂，将未反应的化学吸附物质从基片表面洗涤除去，就可以构成单分子层状的薄膜。

还有，使用非质子类溶剂与质子类溶剂的混合溶液作为上述洗涤用的非水系溶剂，从基片表面洗涤除去未反应的化学吸附物质，就可以构成单分子层状的薄膜。把非质子类溶剂和质子类溶剂混合时，可以适当调整对化学吸附物质的溶解能和蒸发速度，从这点讲是优选的。

另外，可以将以上述化学式 403 表示的化学吸附物质作成以化学式 404 表示的化合物。把 $(\text{CH}_2)_n\text{-O-}$ （其中 n 为 1~20 的整数）作为化学式 403 中的 A 构成的以化学式 404 表示的化合物，其碳-碳双键部分的感光性高，而且因是适合于液晶分子取向的形状（适当的直链状分子长度），故作为液晶取向膜材料是优选的。不过，化学式 404 的 n 为 5~10 为更优选，X 是氯为好。



..... 化学式 404

（ n 为 1~20 的整数，X 为卤素）

这里来说明上述构成的制备方法的意义。把上述化学式 403（或化学式 404）表示的化学吸附物质的溶液与基片接触时，用 SiX_3 部分使化学吸附物质与基片表面的亲水基团进行化学吸附（通常以硅氧键），形成了由吸附分子群构成的薄膜。此薄膜是由吸附分子长轴方向的一端（Si 键合基团侧）与基片表面结合、另一端以离开基片的方向取向的吸附分子集合体所构成，而且是这样的薄膜时，液晶分子可以进入吸附分子相互的谷间。并且，进入谷间的液晶分子被吸附分子对基片的取向方向所限定。因此，由于限定了吸附分子的取向方向，则可以

控制液晶分子对基片的倾斜（预倾角）和取向方位（预倾方位）。

另一方面，以上述化学式 403 或化学式 404 表示的化合物，在可见光区是无色透明且稳定的，但是其碳-碳双键部分对紫外光的感光性高。由此，在化学吸附物质被吸附在基片上之后用紫外光照射就可以使吸附分子之间以碳-碳双键部分交联，此时，使用紫外偏振光就可以使交联的方向控制在与偏振光的偏振方向相对应的一定方向上。而且，通过偏振光的照射使基片表面的吸附分子再取向，此再取向由于是分子相互交联所致，因此不为热和擦等外部刺激所改变。

进一步来说明上述制备方法的意义。上述制备方法中有关的流淌干燥工序中，是先作洗涤操作，以便从基片表面除去过量存在的未吸附的化学吸附物质，同时由流淌干燥来干燥除去洗涤液。由此一连串的操作，吸附分子就可以形成沿流淌干燥方向取向的单分子层状的薄膜。由此流淌干燥形成的吸附分子的取向状态，可由再次的流淌干燥而变化，故本说明书称此取向为假取向。

作为流淌的方法，列举的有，例如，把浸渍在洗涤液中的基片按预定的角度立起并提出来的方法，或对基片表面从预定方向吹气流的方法等。还有，在上述紫外偏振光照射工序中，用紫外偏振光照射已经假取向的薄膜表面（吸附分子集合体），并且因含有以化学式 403 表示的特性基团的吸附分子的感光性高，由紫外偏振光照射，分子相互之间的碳-碳双键部分发生反应，以此碳的连接键为中介使吸附分子彼此沿与偏振光方向对应的一定方向交联。

这里，尽管其理由还不十分清楚，但是在用流淌干燥法假取向后，用紫外偏振光照射时，就使交联沿一定方向顺利进行，由紫外偏振光引起的取向处理效果提高。在此场合，作为偏振光的偏振方向可以与假取向方向一致，或者，也可以与假取向方向不同。在所有的情况下由于偏振光照射都使吸附分子沿着与偏振光方向对应的一定方向再取向。但是，流淌方向与偏振方向成完全 90° 交叉的情况是不好的。因在完全成 90° 交叉的场合，各个分子恐怕要任意的向 2 个方向取向。因此，流淌方向与偏光方向错开几度以上为优选。

再是，本说明书中，为把由流淌干燥法的取向和由紫外偏振光照射的取向区别开来，把前者称为假取向，后者称为再取向。还有，把化学吸附在基片上的化合物分子称为吸附分子，而吸附前的则称为化

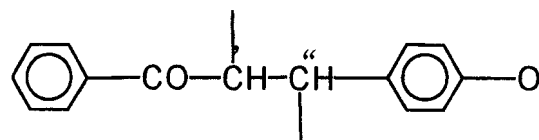
学吸附物质。

顺带说一下，本发明有关的液晶取向膜与历来的液晶取向膜有下述不同。对于历来的液晶取向膜（例如前述的聚酰亚胺构成的高分子膜）是以长主链以紧密缠合状态构成的，它只不过是表面部分才贡献于液晶的取向，因此难以得到充分的取向限定力。还有，由摩擦来赋予取向性的历来的取向膜在加上热和摩擦等外部刺激时其取向性变化或变差了，尤其是聚酰亚胺等高分子膜其膜的厚度厚而且电阻高，因成为透光和液晶驱动中的障碍的主要原因。

另一方面，对即使是由单分子层状薄膜构成液晶取向膜，但吸附分子相互没有交联的取向膜其取向稳定性是不充分的。例如，上述特开平 3-7913 所述的化学吸附物质，因其没有光反应性基团，吸附分子相互不能化学连结，用此物质构成的液晶取向膜在 200°C 左右加热下取向特性容易变差。另外，在基片表面化学吸附的吸附分子构成的本发明液晶取向膜的厚度已经确认大体为吸附分子的分子长度（纳米量级）。

iii) 现在来说明用上述液晶取向膜的第 4 发明组有关的液晶显示装置。

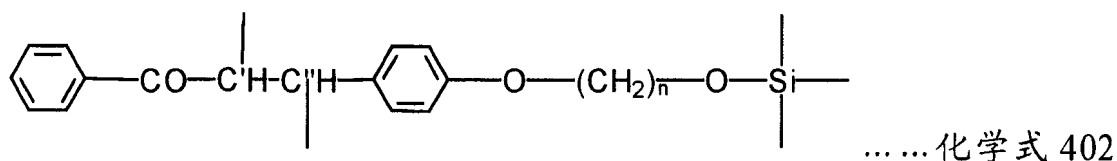
第 4 发明组有关的液晶显示装置，它是备有一对对向放置的基片、和上述这一对基片中至少在有电极的基片表面上形成的液晶取向膜、和收容在设置于上述对相放置的一对基片之间的池隙内的液晶的液晶显示装置，其特征在于，上述液晶取向膜，是由直接或以其它的物质层为中介而化学吸附在已形成电极的基片表面的吸附分子集合体构成的，而上述吸附分子集合体，则是含有分子末端的 Si 键合基团和以化学式 401 表示的特性基团的分子集合体。



... ..化学式 401

在上述构成中，可以使具有以化学式 401 表示的特性基团和分子

末端部分的 Si 键合基团的上述吸附分子成为以化学式 402 表示的化合物。



(n 为 1 ~ 20 的整数)

还有，可以把该液晶显示装置作成通过控制上述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位来控制所述池隙内收容的液晶分子的预倾角和/或预倾方位结构。

还有，上述构成的液晶显示装置中，可以将前述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位作成使对应于一个像素的区域被分割成的多个且图案状的相邻的每个分割区域是各不相同的结构。

还有，在把像素电极与对向电极配置在同一基片上的同时，上述已配置了电极的基片表面上形成液晶取向膜构成的面内开关型的液晶显示装置中，上述液晶取向膜是由直接或以其它物质层为中介而化学吸附在已形成电极的基片表面上的吸附分子集合群构成的，而所述吸附分子的集合群可以是含分子末端部分的 Si 键合基团和上述以化学式 401 表示的特性基团的分子群。进一步说，此含分子末端的 Si 键合基团和化学式 401 表示的特性基团的化合物可以是以上述化学式 402 表示的化合物。

还有，上述液晶显示装置（包含面内开关型在内，下同）可以由前述吸附分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位来控制其收容在前述池隙内的液晶分子的预倾角和/或预倾方位的装置。

还有，构成前述液晶取向膜的吸附分子彼此之间可以用上述化学式 401（或上述化学式 402）中表示的碳 C'和/或碳 C''的连接键为中介而交联。

还有，上述液晶取向膜的膜厚可以在 0.5 nm 以上、不到 10 nm。

还有，可以将上述液晶取向膜作成单分子层状薄膜。当它是极薄的单分子层状薄膜时，阻害为液晶驱动的电场的程度极小，同时，即使配置了透光光路其对光的透过也无阻害。由此，可以实现在低电压

下驱动而且亮度优异的液晶显示装置。

然而，理想的单分子层意味着是各个构成分子沿基片表面排列而没有分子重叠的层。虽然形成完全的单分子层实际上是不容易的，或是在没有完全的单分子层时，仍可以充分地达到本发明课题的目的。由此，把本发明所述单分子层状薄膜理解为大体上是单分子层程度的薄膜就可以了。例如具有吸附在基片上的吸附分子上附载有未吸附分子构成的多分子层的也可以，还有本身并没有直接结合固定于基片上而是与已直接固定的分子键合、或者还有的是没有直接固定的前述分子再以与其它分子键合的形式使多个分子连起来并形成多个分子构成的层的情况，但是本发明所述的单分子层状的薄膜，也包括了这样的由多个分子构成的层的部分在内。

还有，在上面所述中，是以只有 1 类化学吸附物质所组成的吸附分子集合体为前提来说明的，但本发明涉及的吸附分子中也可以混有其它吸附物质和其他的添加剂。

下面对附图作简单说明。

图 1. 是第 1 发明组有关的化学吸附物质的合成反应式。

图 2. 是由图 1 的合成反应式所合成的最终生成物的核磁共振光谱 ($^1\text{H NMR}$) 图。

图 3. 是由图 1 的合成反应式所合成的最终生成物的紫外 - 可见吸收光谱图。

图 4. 是为说明第 2 发明组中的化学吸附工序的概念图。

图 5. 是为说明第 2 发明组中的洗净工序的概念图。

图 6. 是为说明第 2 发明组中的紫外偏振光照射工序的概念图。

图 7. 是第 2 发明组中的实施例 2-1 的液晶显示装置的断面模式示意图。

图 8. 是第 3 发明组有关的化学吸附物质的合成反应式。

图 9. 是由图 8 的合成反应式所合成的最终生成物的核磁共振光谱 ($^1\text{H NMR}$)。

图 10. 是由图 8 的合成反应式所合成的最终生成物的紫外-可见吸收光谱。

图 11. 是为说明第 4 发明组中的化学吸附工序的概念图。

图 12.是为说明第 4 发明组中的洗净工序的概念图。

图 13.是为说明第 4 发明组中的紫外偏振光照射工序的概念图。

图 14.是第 4 发明组中的实施例 2-1 的液晶显示装置的断面模式示意图。

下面对优选实施方案加以说明。

用实施例来说明一系列本发明组。

<第 1 发明组有关的实施例>

实施例 1-1

对本发明有关的新型化学吸附物质的合成方法依次分为 1~4 步反应工序进行说明。以下合成的化学吸附物质（硅烷类化学吸附物质），是有查尔酮骨架和查尔酮骨架的苯环的 4'位键合的羰基和羰基键合了的烷基(CH₂)₆和烷基的末端键合了的-O-Si键合基团的以上述化学式 105 表示的化合物。

反应工序 1:

在 5L 反应烧瓶中加入 97 g (0.92 mol) 苯甲醛、150.0 g (0.92 mol) 4-乙酰基苯甲酸、22.5g 吡啶、22.5 ml 乙酸和 2.3L 甲苯，在 110℃下搅拌 5 天使各组分反应。

待上述反应液冷却至室温之后，把此反应液投入到 7.5L 的 1N 盐酸中，使结晶析出。在滤得此结晶后，依次用水、甲苯、氯仿洗净，再用约 45℃的氯仿/甲醇 = 10/1 的液体加热洗净。其后，干燥此结晶，得到 127.0 g 的 4-羰基查尔酮（得率为 55.1%）。图 1 (a) 示出了此反应式。

反应工序 2:

在 1L 的反应容器中，加入 80.0 g (0.32 mol) 4-羰基查尔酮、377.7g (3.17 mol) 亚硫酸二氯，加热回流 1h。然后，蒸去亚硫酸二氯，得到 87.0 g 的 4-(氯羰基)查尔酮（得率为 101%）。图 1 (b) 示出了此反应式。

反应工序 3:

在氩气流下，于 5L 反应烧瓶中，加入 1.3L 干燥四氢呋喃（干燥 THF）、30.0 g (0.30 mol) 三乙胺、70.0 g (0.60 mol) 1,6-己二醇，冷却到 5℃以下。接着，于保持反应温度在 5℃以下的条件下以 40 min 滴

加入 80.0 g (0.30 mol) 的 4-(氯羰基)查尔酮的 300 ml 干燥 THF 的溶液。

然后,在此温度下搅拌 1h 后,把反应混合物倒入 1.5L 冰水中,用 1N 盐酸调整至 pH3。接着,用乙酸乙酯抽提出生成物,抽提液依次用 1N 盐酸和水洗涤,再用硫酸镁脱水。用硅胶柱(移动相:正己烷/乙酸乙酯 = 2/1)纯化这样得到的粗结晶,所得纯化了的结晶再用乙酸乙酯重结晶。

由这一连串的处理,得到了 39.4g 的查尔酮-4-羧酸-6-羟己基酯,得率为 37.3%。高速液相色谱检测表明此物的纯度为 99%。图 1(c)示出了这反应的反应式。

反应工序 4:

氮气流下,于 300 ml 的反应烧瓶中加入 25.0 g (0.071 mol) 查尔酮-4-羧酸-6-羟己基酯和 100 g (0.59 mol) 四氯化硅,在室温搅拌 2 h。其后,蒸去过量的四氯化硅,由此得到最终生成物 34.0 g(得率 98.6%)。图 1(d)示出了该反应的反应式。

上述各生成物都用红外吸收光谱、质谱、 ^1H NMR 谱检测分析。由结果确认得到了各个反应工序的目标化合物。其中,图 2 示出了最终生成物的 ^1H NMR 谱,图 2 的各峰证实了最终生成物是具有以前述化学式 105 表示的化学结构的物质。

还有,把上述最终生成物溶解于氯仿中,测定其紫外-可见吸收光谱,结果示于图 3。由图 3 可知,最终生成物在可见光区没有吸收峰,另一方面在紫外区的 312 nm 有第 1 吸收峰,264 nm 有第 2 吸收峰。由此可以判别,上述氯硅烷类化学吸附物质是对可见光的感光性低而对紫外光感光性高的物质。

在上面虽已经示出了以化学式 105 表示的具体化合物的合成方法,在图 1(c)的反应中,用 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n=1\sim 20$) 取代 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ 、在图 1(d)的反应中以 SiX_4 (X 为卤素) 取代 SiCl_4 ,就可以合成以上述通式(化学式 101)表示的化学吸附物质。

再, ^1H NMR 分析是用日立制作所制造的 R-1200、红外谱分析是用岛津制作所制造的 FT IR4300、紫外-可见(UV/VIS)吸收光谱分析是用岛津制作所制造的 UV-240 分别进行的。

覆膜形成试验

为研究上述化学吸附物质的覆膜形成能力和所形成的覆膜的特性，在玻璃基片上形成实际覆膜。覆膜形成方法如下。把上述化学吸附物质溶解于二甲苯/聚硅氧烷（信越化学（株）制的 KF96L）的 1/9 混合溶剂中成为 0.5 重量 % 浓度的溶液，把玻璃基片在该溶液中浸渍约 2h 后，把基片从溶液中取出，在基片直立的状态下用氯仿充分清洗基片表面，然后在空气中干燥，于是形成了薄膜。

测定上述薄膜对水的接触角为 80 度，确认它有充分的拒水性。再用椭偏仪（折射率取为 1.45）测定膜厚为约 2.5 nm，确认大体上已形成了单分子层状薄膜。

偏振光照射与液晶取向性

用偏振片调整了的偏振光（波长 312 nm，光强度 2.5 mW/cm²）照射到上述同样制备的薄膜进行偏振光照射处理。用紫外 - 可见光谱分析偏振光照射前后的薄膜，结果是在 312 nm 的吸收峰几乎消失，并确认由于偏振光照射，上述化学式 105 分子之间用其碳 - 碳双键部分（-CH=CH-）彼此交联。

另一方面，把偏振光照射后的带有薄膜的基片与另一玻璃板重合，两片之间设置成薄膜表面内侧有约 12 微米的间隙，把周围包封上，然后在所述间隙内注入向列型液晶（马罗库（メルク）（株）社制的 ZLI 4792），由此方法制备了液晶池（以下称为试验用池）。在此试验用池的两外表面配置上偏振片，用可见光研究薄膜的液晶取向性。结果确认，池内的液晶分子已按偏振光的方向均匀取向了。

还有，把偏振光照射后的带薄膜的基片在约 200℃ 下加热 1h，用上述同样的方法把此基片制成试验用池，研究液晶分子的取向方向。结果显示与未加热的带薄膜的基片的情况差不多同样的取向性。由此结果确认，使用上述化学吸附物质可以形成热稳定的取向膜。

再，液晶的取向性还可以通过重合在试验用池的一面的偏振片上输入预定偏振光（可见光）、而研究在池的另一面的透过光的方法来确认。

从上所述可知，第 1 发明组有关的新颖化学吸附物质其分子末端带有可以与基片表面的亲水性基团强力化学结合的官能团，可以在基片表面容易的形成单分子层状薄膜。此薄膜在可见光区是稳定的，而且是无色透明的，拒水性、耐久性优异。还有，由于此化学吸附物质

带有感光性基团，把化学吸附物质化学吸附在基片表面之后，用紫外偏振光照射，就可以使吸附分子相互以一定的方向交联结合。由此，利用此性质，可以制备强力且有稳定取向性的液晶取向膜。以上表明，第 1 发明组的化学吸附物质作为基片的表面改性材料是有用的，作为液晶取向膜用材料特别有用。

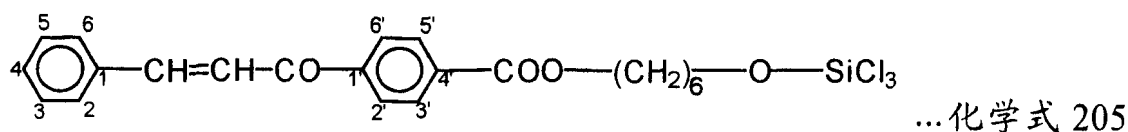
<第 2 发明组有关的实施例>

实施例 2-1

有关实施例 2-1 的液晶取向膜的说明。

(1) 化学吸附物质的合成

与上述实施例 1-1 一样，合成与实施例 1-1 的化合物 105 一样的化合物 205，用它作为化学吸附物质。



(2) 液晶取向膜的制备

参照图 4、图 5 来说明液晶取向膜的制备方法。把表面已经形成透明电极的玻璃基片（含多个羟基）的表面很好洗净脱脂，作为玻璃基片 201。另一方面，把上述合成的硅烷类化学吸附物质溶解在已很好脱水的硅氧烷类溶剂（信越化学社制，KF96L）与氯仿的混合溶剂中配成浓度约 1 重量%的溶液，把此溶液称为化学吸附液 202。

接着，如图 4 所示，在相对湿度 30% 以下的干燥氛围中把基片 201 在化学吸附液 202 中浸渍 1h 左右（工序 A）。其后，如图 5 所示，把基片 201 在已很好脱水的氯仿 203（非质子溶剂）中出入以洗净基片表面（工序 B）。然后，把此基片 201 按箭头 204 方向提上来，干燥氛围中在此垂直立着的状态使洗涤液轧液干燥（工序 C）。接着，把基片 201 的表面暴露于湿空气（相对湿度 50~80%）中（工序 D）。

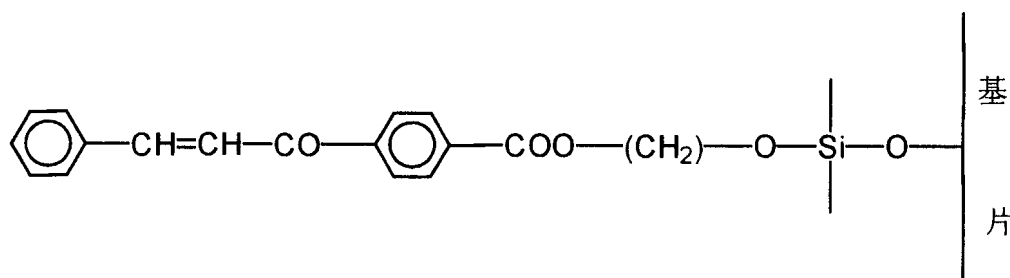
下面来解释上述工序的化学意义。把基片 201 浸渍在化学吸附液 202 中的工序 A，是使氯硅烷类化学吸附物质的 SiCl 基团与基片表面的羟

基发生脱 HCl 反应的工序。由此工序，氯硅烷类化学吸附物质牢固的键合在基片 201 的表面上。用氯仿 203 来洗涤从化学吸附液 202 中提上来的基片 201 的工序 B，是为了除去基片表面未反应的化学吸附物质的工序。此工序是形成单分子层状薄膜的必要工序。

在上述洗涤之后进行的流淌干燥工序（工序 C）是使吸附分子沿一定方向取向的工序。把在薄膜表面残留有洗涤液的基片按一定方向立起来使洗涤液流淌干燥时，吸附分子就沿着流淌干燥的方向假取向。再是，使图 5 的洗净后提上来的基片 201 原封不动地保持垂直立起时的流淌干燥方向是箭头 205 的方向。

把流淌干燥后的基片表面暴露于湿空气中的工序 D 是使残留的 SiCl 基团的 Cl 与空气中的水分反应的脱 HCl 反应工序。由此反应，吸附分子之间以硅氧烷键结合了。

由上述一系列处理工序，氯硅烷类化学吸附物质基片表面的羟基与进行硅氧烷键结合从而形成单分子膜 209（假取向状态）。此单分子膜 209 是由以化学式 206 表示的化学结构单元构成的单分子层状薄膜。再是，采用把化学吸附液 202 涂布在基片 201 的表面的方法来替代把基片 201 浸渍在化学吸附液 202 中的方法也行。



... ..化学式 206

用椭偏仪（取折射率为 1.45）测定上述制备的单分子膜 209 的膜厚为约 2.5 nm。

还有，用试验池研究了单分子膜 209 的取向状态。试验池，是用下面的方法制备的，即，制备 2 块带单分子膜 209 的基片，把各自的膜面向内侧，以流淌方向成为反对向（反平行状态）那样的约 12 微米

的间隙重合,把周围包封后,在所述间隙内注入向列液晶(马罗库(株)社制的 ZLI 4792)。接着,在此池的两外侧面配置偏振片,用从一面透过可见光,另一面观察透过光的方法来研究液晶分子的取向。结果确认液晶分子已经沿轧液干燥方向取向了。

偏振光照射工序

参照图 6 来说明偏振光照射工序。图 6 中,205 表示流淌干燥的流向,206 表示紫外偏振光,207 表示偏振光方向,208 表示透明电极,209 表示吸附分子集合体(单分子膜)。如图 6 所示那样对单分子膜 209 进行再取向处理。也就是说,对着单分子膜 209 的并且偏振光方向 206 朝着与流淌方向 205 几乎平行的方向上设置格林泰勒型偏振(光)镜,用 500W 高压汞灯的 365 nm 紫外光 208(透过偏振光膜后为 2.1 mW/cm^2)照射 480 mJ 的方法来进行。

接着,用 FT-IR(付利叶变换红外光谱)来研究上述经紫外光 208 照射的单分子膜的化学性状。结果看到,偏振光方向与其正交方向的红外吸收不同、偏振方向的红外吸收比正交方向要明显减少。红外吸收的减少意味着查尔酮骨架的感光基团(碳-碳双键)接受了偏振光方向的光能而已经交联结合了。由此结果确认,用紫外偏振光的照射可以交联。

再,由 FT-IR 分析,尽管分子相互结合的方向还不能明确,但明确的是,吸附分子相互的交联结合使吸附分子相互的立体结构变稳定了。因此,已认为,再取向处理后的单分子膜(液晶取向膜)的取向状态要比上述假取向状态稳定。

还有,用带再取向后的液晶取向膜的基片,用与上述试验池同样的手法制成液晶池,用此液晶池进行液晶取向试验。结果是,尽管在不外加电压时池内充分透光,但在电极上加上 3V 电压的状态下就阻止了光的透过。这意味着由于加电压使其从均匀(ホモジニアス)取向变化为异变(ホメオトロピック)取向。再用光学结晶旋转法来测定预倾角,得到沿偏振光方向以约 2° 的预倾角取向。

由以上结果确认,对具有以上述化学式 206 表示的化学结构单元的吸附分子集合体,除假取向处理外再施以伴随交联的再取向处理,就可以实现通过电压的开、关来实现高反差比显示的极薄液晶取向膜。这样得到的液晶取向膜被确认其吸附分子彼此以一定方向交联结合。

因此,取向特性难以变差。再有,吸附分子彼此的交联是由以查尔酮骨架的碳-碳双键部分的连接键为中介来形成的。

实施例 2-2

实施例 2-2 是使用已经配置了模板状象素电极的基片,按上述实施例 2-1 同样的方法来形成液晶取向膜。使用带有此液晶取向膜的基片制备液晶显示装置。下面参照图 7 来说明实施例 2-2 的液晶显示装置的制备过程。

把备有配置成模板状的第 1 透明电极群 221 和驱动此电极的晶体管群 222 的第 1 基片 223 上,以及备有彩色滤光片群 224 和第 2 透明电极 225 (共用电极) 的第 2 基片 226 上,各自与按实施例 2-1 同样调制的化学吸附液接触,再与实施例 2-1 的场合一样进行流淌干燥和偏振光照射的一系列处理,制备带液晶取向膜的基片 223、226。

为按实施例 2-1 同样方法研究这些带液晶取向膜的基片 223、226 的取向特性发现,在其上已制备了沿电极图案再取向的液晶取向膜 227。这里,把带液晶取向膜的基片 223、226,以使液晶取向膜的取向方向扭转 90 度的取向,而且用垫片 228 和粘合剂 229 以形成 4.5 微米的池隙重合来构成液晶池。

接着,在上述池隙内注入 TN 液晶(ZLI 4792;马罗库社制) 230 并把池完全封装,然后再组合上偏振片 231、232,从而完成了液晶显示装置。

测得上述液晶池中的液晶的预倾角为 5°。还有,从上述装置的背面用背光 233 照射,同时用视频信号驱动装置,确认在箭头 A 的方向可以显示鲜明的影像。

实施例 2-3

假取向后进行紫外偏振光照射时,在偏振片上重叠上各个象素分割成 4 份方格状图案的掩模进行一次曝光,制备成在同一象素内设置对于图案形状取向方向不同的 4 个分割区的多畴型液晶取向膜,其它的条件与实施例 2-2 一样,制备实施例 2-3 的多畴型液晶显示装置。

已经确认,此显示装置与实施例 2-2 同样地用视频信号驱动时,与实施例 2-2 的场合比较,它可以显示视角更宽的图像。

实施例 2-4

在一基片的同一面上配置 2 个互不接触状态的梳状咬合的梳形电

极,再在这些电极上按与实施例 2-1 同样操作形成再取向处理完成的液晶取向膜。把带此液晶取向膜的基片与对向基片重合,按常法构成液晶池,制备成面内开关 (IPS) 方式的液晶显示装置。

与上述实施例 2-2 或 3 同样用视频信号进行此液晶显示装置的影像显示试验,结果可以确认它可以显示宽视角的影像。

实施例 2 的附录

(1) 上述实施例 2-2、2-3 是在对向的一对基片面上都形成液晶取向膜,但是只在单个基片表面上形成液晶取向膜也行。不过,对向的一对基片面的双方都形成本发明的液晶取向膜时其取向稳定性更好。

(2) 上述实施例 2-1 ~ 2-4 用的是超高压汞灯的 365 nm 光作为紫外偏振光,不过并不限于此波长的光。如前述图 3 所示,以化学式 205 表示的新型化学吸附物质在紫外区的吸收带很宽,故可以使用各种紫外光。例如,436 nm、405 nm、254 nm 和 KrF 准分子激光得到的 248 nm 的光都可以用。

(3) 上述实施例 2-3 是重叠上把各个象素分割成 4 份方格状图案的掩模后一次曝光的,不过也可以采用进行多次反复流淌干燥工序与紫外偏振光工序的方法来代替该方法。具体的例子可以是如下所述的。

将第 N 次 (这里的 N 为 2 以上的整数) 流淌干燥的方向,与直至第 N-1 次的流淌干燥方向不同,同时,使第 N 次流淌干燥后进行的第 N 次紫外偏振光照射的基片上的照射区,与直至第 N-1 次的照射区域不同。由此,在每个对应于 1 个象素的区域被分割成多个图案状取向膜分割区内,可以使薄膜构成分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位不同。另外,也可以只改变紫外偏振光的照射区域而进行数次的紫外偏振光照射,不过用流淌干燥工序和紫外偏振光工序反复的方法更容易控制交联反应,故更可以得到取向特性和取向稳定性优异的取向膜。

(4) 作为上述实施例 2-1 ~ 2-4 的洗涤用溶剂,用的是不含水的氯仿,不过洗涤溶剂并不限于此。除此以外,可以使用不含水而可以溶解化学吸附物质的各种溶剂,例如,可以用氯仿等氯类溶剂、苯、甲苯等的芳香族溶剂、 γ -丁内酯等内酯类溶剂、乙酸乙酯等酯类溶剂作为非质子类溶剂使用。还有,作为质子类溶剂可以使用甲醇、乙醇等醇类溶剂。

(5) 本发明的液晶显示装置可以使用向列液晶、蝶状液晶、盘状液晶、强介电性液晶等各种液晶, 但对以前述化学式 202 表示的吸附分子集合体所构成的本发明液晶取向膜, 从分子形状角度看, 它对扭转向列(TN)型液晶的取向效果特别高。由此, 本发明的液晶显示装置优选使用 TN 型液晶, 构成 90°扭曲取向型显示装置为好。另外, 作为 TN 型液晶, 可以列举的是, 例如, 联(二)苯类、联三苯类、氧化偶氮类、席夫碱类、苯基环己烷类、联苯基环己烷类、酯类、嘧啶类、二氧六环类、二环辛烷类、立方烷类等。

(6) 上述实施例 2-1~2-4 是通过把化学吸附物质直接与带有电极的基片表面接触的方法在基片表面形成吸附分子集合体(薄膜), 但是, 预先在有电极的基片表面形成有亲水性基团的底涂层(其他物质层)再以此底涂层为中介使化学吸附物质与基片表面化学结合也是可以的。此方法在基片表面亲水性基团少的场合是有效的。作为底涂层可以使用表面有 OH 基、COOH 基、NH₂ 基、NH 基、SH 基等亲水性基团的层, 更具体说, 可以用 SiO₂ 层和 TiO₂ 层等。

由以上说明可知, 由第 2 发明组可以提供比历来的有机高分子类液晶取向膜更薄、无取向不均的均匀液晶取向膜。而且, 此液晶取向膜因其吸附分子化学吸附而牢固结合固定在电极表面, 而且具有吸附分子彼此已交联的结构, 因此, 在与基片的紧密结合性优异的同时, 热和擦等外因并不使取向特性发生变化。故由于各个吸附分子与液晶分子的取向控制都有关, 得到了格外优异的取向特性。

更有, 由这样的吸附分子集合体构成的单分子层状薄膜, 对可见光的透过性优异, 故不妨害光的透过, 而且电阻低, 故也不妨害液晶驱动电场, 因此其性质极其适合于作为液晶取向膜。

还有, 按照本发明的制备方法时, 通过所说的液切干燥和偏振光照射之类比较简单的手段, 可以确实而有效的制备出每个分割成图案状的分割区内取向方向不同的多畴型液晶取向膜。因此, 使用这样的本发明有关的液晶取向膜, 可以在几乎不增加成本的情况下实现宽视角、高图像质量·高反差而且高速响应性都优异的异变(ホメオトロピック)取向模式的多畴型液晶显示装置。

<第 3 发明组有关的实施例>

实施例 3-1

把本发明有关的新型化学吸附物质的合成方法分为反应工序 1~3 来依次加以说明。下面合成的化学吸附物质（硅烷类化学吸附物质）是以上述化学式 305 表示的化合物，它有查尔酮骨架基、和查尔酮骨架基的苯环的 4 位上成醚键键合的直链状烃基 $(\text{CH}_2)_6$ 和此烃基上成醚键键合的 SiCl_3 基的。

反应工序 1:

在 10L 的反应烧瓶中加入 200 g (1.64 mol) 的 4-羟基苯甲醛、196.8g (1.64 mol) 苯乙酮和 1.8L 乙醇，在溶液温度成为 5°C 下时再以 2.5 h 滴入 3.3L 的 10 重量% 氢氧化钠水溶液。其后，让溶液温度回到室温，搅拌 3 天以使各成分反应。

把上述反应液倒入 5L 冰水中，加入 6.5L 的 1N 盐酸后用乙酸乙酯抽提。接着，把饱和食盐水加入到乙酸乙酯抽提液中进行洗涤，再加入无水硫酸镁使乙酸乙酯抽提液脱水，蒸去溶剂，得到固体物。用氯仿洗涤此固体，干燥得到精制产物 73.8 g。图 8 (a) 示出了此反应的反应式，此反应的得率为 20.1 %。

反应工序 2:

在氩气流下，3L 反应烧瓶中加入 4-羟基查尔酮 73.8 g (0.329 mol)、1L 干燥 DMF (N,N-二甲基甲酰胺)，在冰冷下，用 25 min 加入 13.2 g (0.329 mol) 60 重量% 浓度的氯化钠水溶液。其后，把反应液的温度热至室温，搅拌 2 h。

在室温下，于 30 min 中滴入 45 g (0.329 mol) 6-氯己醇，然后在 80°C 加热反应 4h。此后，把反应液倒入冰水中，用乙酸乙酯抽提。抽提液用水洗，硫酸镁脱水，再蒸去溶剂，得到粗结晶。

把此粗结晶用己烷/乙酸乙酯 = 5/3 (体积比) 重结晶，得到 70 g 精制产物。图 8 (b) 示出了其反应式。此反应的得率为 65.6 %，用高速液相色谱检测表明精制产物的纯度为 98 %。

反应工序 3:

在氩气流下，500 ml 反应烧瓶中加入 60 g (0.185 mol) 4-(6-羟基己基氧) 查尔酮、240 g (1.4 mol) 四氯化硅，在室温搅拌 2h 使两成分反应。其后，蒸去过量的四氯化硅，得到最终目标产物 80 g。图 8 (c) 示出了此反应的反应式。

上述各生成物都用红外吸收光谱、质谱、 ^1H NMR 谱检测分析。由结果确认得到了各个反应工序的目标化合物。图 9 示出了最终生成物的 ^1H NMR 谱，图 9 的各峰证实了最终生成物是有以前述化学式 305 表示的化学结构的物质。

另一方面，把上述最终生成物溶解于氯仿中，测定其紫外-可见吸收光谱，结果示于图 10。由图 10 可知，最终生成物在紫外光区的 344 nm 有最大吸收峰，而在可见区没有吸收峰。由此可以确认，上述氯硅烷类化学吸附物质是对可见光的感光性低而对 344 nm 的紫外光感光性高的物质。

再有， ^1H NMR 分析是用日立制作所制造的 R-1200、红外谱分析是用岛津制作所制造的 FT IR4300、紫外-可见吸收光谱分析是用岛津制作所制造的 UV-240 分别进行的。

在上面虽已经示出了以化学式 305 表示的具体化合物的合成方法，但在图 8 (c) 的反应中用 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n = 1 \sim 20$) 取代 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ 、图 8 (d) 的反应中用 SiX_4 (X 为卤素) 取代 SiCl_4 ，就可以合成以上述通式 (化学式 301) 表示的化学吸附物质。

顺便说一下，上述化合物在靠近可见光区的长波长侧有紫外光吸收峰，是具有这样的紫外光吸收特性的化学吸附物质时适合于交联反应。原因是，此化合物在 365 nm 有吸收峰，可以用通常的紫外灯来起交联反应，交联反应不需要特别定制的装置，同时，用长波长紫外光照射时，交联反应时不发生副反应 (分解反应)，故可以形成良好的覆膜。

覆膜形成试验

在玻璃基片上形成实际覆膜，研究本发明有关的上述化学吸附物质的覆膜形成能力和所形成的覆膜的特性。覆膜形成方法如下。把上述化学吸附物质溶解于二甲苯/聚硅氧烷 (信越化学 (株) 制的 KF96L) 的 1/9 混合溶剂中成为 0.5 重量 % 浓度的溶液，把玻璃基片在该溶液中浸渍约 2h，在约 2 小时后把基片从上述溶液中取出，在基片表面呈倾斜的状态下用氯仿充分清洗基片表面，保持前述倾斜状态下在有适当湿度 (40 % 以上) 的空气中干燥。

测定上述薄膜对水的接触角为 81 度，确认它有充分的拒水性。再用椭偏仪 (折射率取为 1.45) 测定膜厚时，测得的膜厚为约 2.5 nm，

确认大体上形成了单分子层状薄膜。

偏振光照射与液晶取向性

用偏振片制成的偏振光（波长 365 nm，光强 2.5 mW/cm²）照射与上述同样方法制备的薄膜。用紫外-可见光谱分析此薄膜，结果确认，在 344 nm 的吸收峰几乎消失，由于偏振光照射，上述化学式 305 的分子间用其碳-碳双键部分（-CH=CH-）彼此交联。

另一方面，把带有偏振光照射后的薄膜的基片与另一玻璃板重合，两片设置成为使薄膜表面在内侧且两片之间留有约 12 微米的间隙，把周围包封上，然后在所述间隙内注入向列液晶（马罗库（株）社制的 ZLI 4792），由此方法制备成了液晶池。在此液晶池的两外表面配置上偏振片，用可见光研究薄膜的液晶取向性。结果确认，池内的液晶分子已按偏振光的方向均匀取向了。

还有，把带有偏振光照射后的薄膜的基片在约 200℃ 下加热 1h，用上述同样的方法把此基片制成试验用池，研究液晶分子的取向方向。结果显示与带未加热的薄膜的基片的场合差不多同样的取向性。由此结果确认，使用上述化学吸附物质可以形成热稳定的取向膜。

再有，液晶的取向性，还可以用，在液晶池的一面重合偏振片并输入预定偏振光（可见光）、而研究在池的另一面的透过光的方法来确认。

从以上所述可知，第 3 发明组的化学吸附物质其分子末端带有可以与基片表面的亲水性基团强力化学键合的官能团，同时，还具备对 344 nm 附近的紫外光敏感的感光性基团，而还具有在可见光区是稳定的、无色透明的性质等。

使用这样的化学吸附物质，可以在基片表面容易的形成由吸附分子集合体构成的单分子层状薄膜，再用紫外光照射此薄膜，就可以形成吸附分子相互以一定方向交联的功能性薄膜。此薄膜除了本来就有的透明性、拒水性以外，其化学稳定性、与基片的粘结性、耐久性也是优异的。还有，可以具有不经摩擦就使液晶分子按一定方向取向的所谓无摩擦液晶取向膜的功能。

这样的第 3 发明组的化学吸附物质，作为基材表面的改性材料、还有作为液晶取向膜用材料是有用的。

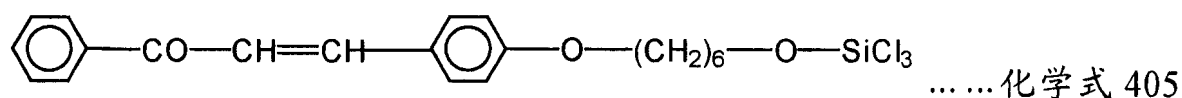
<第 4 发明组有关的实施例>

实施例 4-1

说明实施例 4-1 的液晶取向膜。

(1) 化学吸附物质的合成

与前述实施例 3-1 同样操作，合成具有查尔酮骨架基、和查尔酮骨架基的苯环的 4 位成醚键键合的直链状烷基 $(\text{CH}_2)_6$ 和此烷基上成醚键键合的 SiCl_3 基的、以上述化学式 405 表示的化合物，用它作化学吸附物质。



再是，在第 4 发明组的液晶取向膜中可以使用的化学吸附物质并不限于上述化学式 404 表示的化合物。例如，用烷基的一部分含碳-碳双键或碳-碳三键的 2 价官能团、或烷基中的氢为其他官能团（例如甲基、卤代甲基、羟基、氰基等）和/或原子（例如 F、Cl、Br、I 等）所取代的 2 价官能团、或烷基的 C-C 键的一部分替换为 C-O-C（醚）键或 C-CO-C（羰基）键的 2 价官能团等替代上述化学式 404 中所示的 $(\text{CH}_2)_n$ 的化合物也行。

(2) 液晶取向膜的制备

参照图 11、图 12 来说明液晶取向膜的制备方法。把表面形成透明电极的玻璃基片（含多个羟基）的表面很好洗净脱脂，作为玻璃基片 401。另一方面，把上述合成的硅烷类化学吸附物质溶解在很好脱水的硅氧烷类溶剂（信越化学社制，KF96L）与氯仿的混合溶剂中成为浓度约 1 重量%的溶液，把此溶液称为化学吸附液 402。

接着，如图 11 所示，在相对湿度 30% 以下的干燥氛围中把基片 401 在化学吸附液 402 中浸渍 1h 左右（工序 A）。其后，如图 12 所示，把基片 401 在很好脱水的氯仿 403（非质子类溶剂）中出入以洗净基片

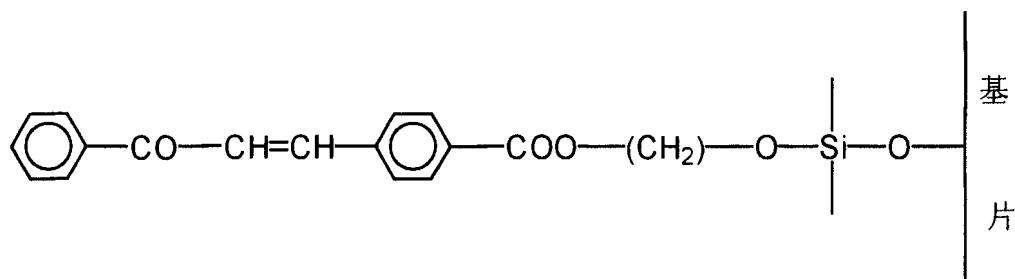
表面（工序 B）。然后，把此基片 401 按箭头 404 方向提上来，在干燥氛围中在直立状态下使洗涤液流淌干燥（工序 C）。接着，把基片 401 的表面暴露于湿空气（相对湿度 50~80%）中（工序 D）。

下面来解释上述工序的化学意义。把基片 401 浸渍在化学吸附液 402 中的工序 A，是使氯硅烷类化学吸附物质的 SiCl 基团与基片表面的羟基发生脱 HCl 反应的工序。由此工序，氯硅烷类化学吸附物质牢固的结合在基片 401 的表面。用氯仿 403 来洗涤从化学吸附液 402 提上来的基片 401 的工序 B，是为了从基片表面除去未反应的化学吸附物质的工序。此工序是形成单分子层状薄膜的必要工序。

在进行了上述洗涤之后的流淌干燥工序（工序 C），是使吸附分子沿一定方向取向的工序。把在薄膜表面残留有洗涤液的基片按一定方向立起来使洗涤液流淌干燥时，吸附分子就沿着流淌干燥的方向假取向。再是，将图 12 的洗净后提上来的基片 401 原封不动地保持垂直站立时的流淌干燥方向作成箭头 405 的方向。

把流淌干燥后的基片表面暴露于湿空气中的工序 D，是使残留的 SiCl 基团的 Cl 与空气中的水分反应的脱 HCl 反应工序。由此反应，吸附分子之间以硅氧键结合。

由上述一系列处理工序，形成了由基片表面的羟基与氯硅烷类化学吸附物质进行硅氧烷键合而构成的单分子膜 409（假取向状态）。此单分子膜 409，是由以化学式 406 表示的化学结构单元构成的单分子层状薄膜。另外，采用把化学吸附液 402 涂布在基片 401 的表面的方法来替代把基片 401 浸渍在化学吸附液 402 中的方法也行。



... 化学式 406

用椭偏仪（取折射率为 1.45）测定的上述制备的单分子膜 409 的膜厚为约 2.5 nm。

还有，用试验池研究单分子膜 409 的取向状态。试验池是用下面的方法制备的，即，制备 2 块带单分子膜 409 的基片，把它们各自的膜面向内地，并以流淌方向成反对向（反平行状态）那样的留有约 12 微米的间隙重合起来，并把周围包封后，在所述间隙内注入向列液晶（马罗库（株）社制的 ZLI 4792）。接着采用，在此池的两外侧面配置上偏振片，从一个面透过可见光，在另一个面观察透过光的方法来研究液晶分子的取向。结果确认液晶分子沿流淌干燥方向取向了。

偏振光照射工序

参照图 13 来说明对单分子膜 409 进行再取向处理的偏振光照射工序。图 13 中，405 表示流淌干燥的法向，406 表示紫外偏振光，407 表示偏振光方向，408 表示透明电极，409 表示吸附分子集合体（单分子膜）。如图 13 所示，对着单分子膜 409 且偏振光方向 407 朝着与流淌方向 405 几乎平行的方向上设置格林泰勒型偏振（光）镜，用 500W 高压汞灯的 365 nm 紫外光 408（透过偏振光膜后为 2.1 mW/cm^2 ）照射 480 mJ 的方法来进行。

接着，用 FT-IR（付利叶变换红外光谱）来研究上述照射紫外光 408 的单分子膜的化学性状。结果看到，偏振光方向和与偏振光正交的方向的红外吸收不同、偏振方向的红外吸收比与其正交方向要明显减少。红外吸收的减少意味着查尔酮骨架的感光基团（碳-碳双键）接受了偏振光方向的光能而已经交联了。由此结果确认，用紫外偏振光的照射可以交联。

再有，由 FT-IR 分析，尽管分子相互结合的方向不能明确，但明确的是，吸附分子相互是按一定方向进行交联的通过交联使吸附分子相互的关系在立体结构上变稳定了。因此，已认为，再取向处理后的单分子膜（液晶取向膜）的取向状态要比上述假取向状态更稳定。

接下来，用带有再取向后的液晶取向膜的基片，用与上述试验池同样的手法制备液晶池，用此液晶池进行液晶取向试验。结果确认，尽管在不加电压时池内光充分透过，但在电极上加 3V 电压的状态下就可以阻止光的透过。这意味着外加电压使其从均匀（homogeneous）取向变化为异变（homeotropic）取向。再用光学结晶旋转法来测定预倾

角，为沿偏振光方向约 2° 的预倾角取向。

进而，把带有偏振光照射后的液晶取向膜的基片在约 200°C 加热 1h，用此基片与上述同样制备的试验用池来研究液晶分子的取向方向，结果显示与带有没加热的液晶取向膜的基片具有差不多同样的取向性。由此结果确认，完成再取向处理的液晶取向膜是热稳定的。

由以上结果确认，对于有以上述化学式 406 表示的化学结构单元的吸附分子集合体，除进行假取向处理外再实施体随交联的再取向处理时，吸附分子之间则按一定方向交联结合并形成液晶取向膜。该取向膜对热等外部刺激是稳定的，并确认其反差度比也高。再有，吸附分子彼此的交联是由以查尔酮骨架的碳-碳双键部分的连接键为中介来形成的。

实施例 4-2

实施例 4-2 是使用配置模板状象素电极的基片，按上述实施例 4-1 同样的方法来形成液晶取向膜，并用带有此液晶取向膜的基片制备液晶显示装置。下面参照图 14 来说明实施例 4-2 的液晶显示装置的制备过程。

把备有按模板状配置的第 1 透明电极群 421 和驱动此电极的晶体管群 422 的第 1 基片 423 上，和备有彩色滤光片组 424 和第 2 透明电极 425（共用电极）的第 2 基片 426 上，各自与按实施例 4-1 同样方法调制的化学吸附液接触，再与实施例 4-1 的场合一样进行流淌干燥和偏振光照射的一系列处理，制备带液晶取向膜的基片 423、426。

为按实施例 2-1 同样方法研究这些带液晶取向膜的基片 423、426 的取向特性，制备沿电极图案再取向的液晶取向膜 227。这里，把带液晶取向膜的基片 423、426 作液晶取向膜的取向方向扭转 90° 的取向，而且用垫片 428 和粘合剂 429 以形成 4.5 微米的池隙重合来构成液晶池。

接着，在上述池隙内注入 TN 液晶（ZLI 4792；马罗库社制）430 并把池完全封装，然后再配置上偏振片 431、432，从而完成了液晶显示装置。

测定上述液晶池中的液晶的预倾角为 5° 。还有，从上述装置的背面用背光 433 照射，用视频信号驱动装置，确认在箭头 A 的方向可以显示鲜明的影像。

实施例 4-3

在假取向后进行紫外偏振光照射时，在偏振片上重叠上各个象素被 4 分割成方格状分割区的图案状的掩模进行一次曝光，制备在同一象素内设置有图案状取向方向不同的 4 个分割区的多畴型液晶取向膜，除此之外，其它的条件与实施例 4-2 一样，制备实施例 4-3 的多畴型液晶显示装置。

此显示装置与实施例 4-2 同样用视频信号驱动时，与实施例 4-2 的场合比较确认，该装置可以显示视角更宽的图像。

实施例 4-4

在一基片的同一面上配置 2 个互不接触状态下的梳状咬合的梳形电极，再在这些电极上按与实施例 4-1 同样方法形成已完成了再取向处理的液晶取向膜。把此带液晶取向膜的基片与对向基片重合，按常法构成液晶池，并制备成面内开关（IPS）方式的液晶显示装置。

与上述实施例 4-2 或 3 同样用视频信号进行此液晶显示装置的影像显示试验，结果可以确认它可以显示宽视角的影像。

实施例 4 组中的附录

（1）上述实施例 4-2、4-3 是在对向的一对基片面上形成液晶取向膜，而且只在单个基片表面上形成液晶取向膜也行。不过，对向的一对基片面的双方都形成本发明的液晶取向膜使取向稳定性更好。

（2）上述实施例 4-1 ~ 4-4 用的是超高压汞灯的 365 nm 的光作为紫外偏振光，不过并不限于此波长的光。如前述图 10 所示，以化学式 405 等表示的新型化学吸附物质在紫外光区的吸收幅度宽，故可以使用各种紫外光。例如，436 nm、405 nm、254 nm 和 KrF 准分子激光得到的 248 nm 的光都可以用。

（3）上述实施例 4-3 是重叠上把各个象素 4 分割成方格状的图案状的掩模一次曝光的，不过也可以采用进行几次反复流淌干燥工序与紫外偏振光工序的方法来代替该方法。具体的例子可以有如下所述的。

将第 N 次（这里的 N 为 2 以上的整数）中的流淌干燥方向与直至第 N-1 次的流淌干燥方向不同，同时，使第 N 次流淌干燥后进行的第 N 次紫外偏振光照射的基片上的照射区与直至第 N-1 次的照射区域不同。由此，将对应于 1 个象素的区域分割成多个图案状取向膜分割区，每个区的薄膜构成分子的长轴对基片表面的倾斜和/或取向方位可以不

同。再有，可以只进行数次改变照射区域的紫外偏振光照射，但是用流淌干燥工序和紫外偏振光工序反复的方法更容易控制交联反应，得到了取向特性和取向稳定性优异的取向膜。

(4) 作上述实施例 4-1 ~ 4-4 的洗涤用溶剂用的是不含水的氯仿，不过洗涤溶剂并不限于此。除此以外，可以使用不含水而可以溶解化学吸附物质的各种溶剂，例如，可以用氯仿等氯类溶剂、苯、甲苯等的芳香族溶剂、 γ -丁内酯等内酯类溶剂、乙酸乙酯等酯类溶剂作为非质子类溶剂。还有，可以使用甲醇、乙醇等醇类溶剂作为质子溶剂。

(5) 第 4 发明组的液晶，显示装置可以使用向列液晶、蝶状液晶、盘状液晶、强介电性液晶等各种液晶，但对以前述化学式 402 表示的吸附分子集合体所构成的本发明的液晶取向膜，从分子形状角度看，特别是扭转向列 (TN) 型液晶的取向效果特别高。由此，本发明的液晶显示装置优选使用 TN 型液晶，构成 90° 扭曲取向型显示装置为好。另外，作为 TN 型液晶，可以列举的是，例如，联 (二) 苯类、联三苯类、氧化偶氮类、席夫碱类、苯基环己烷类、联苯基环己烷类、酯类、嘧啶类、二氧六环类、二环辛烷类、立方烷类等。

(6) 上述实施例 4-1 ~ 4-4 是通过把化学吸附物质直接与带有电极的基片表面接触的方法在基片表面形成吸附分子集合体 (薄膜)，但是，可以预先在有电极的基片表面形成有亲水性基团的底涂层 (其他物质层) 再以此底涂层为中介使化学吸附物质与基片表面化学结合也是行的。此方法在基片表面亲水性基团少的场合是有效的。作为底涂层可以使用表面有 OH 基、COOH 基、 NH_2 基、NH 基、SH 基等亲水性基团的层，更具体说，可以用 SiO_2 层和 TiO_2 层等。

由以上说明可知，按第 4 发明组可以提供比历来的有机高分子类液晶取向膜更薄、无取向不均的均匀液晶取向膜。由此，第 4 发明组的此液晶取向膜因其吸附分子化学吸附而牢固结合固定在电极表面，而且通过吸附分子彼此是交联结合的结构，因此，与基片有优异的紧密结合性和耐久性，而且热和擦等外因并不使取向特性发生变化。

更有，由吸附分子的集合体构成的第 4 发明组的液晶取向膜，是单分子层状的覆膜，故在不妨害光的透过的同时，而且电阻低，故也不妨害液晶驱动电场。还有，由于各个构成液晶取向膜的吸附分子与各个液晶分子的取向控制都有关，得到了格外优异的取向特性。

还有，按照第 4 发明组的制备方法中，所说的流淌干燥和偏振光照射都是比较简单的手段，因此可以确实而有效的制备分割成的图案状的每个分割区取向方向不同的多畴型液晶取向膜。因此，使用这样的液晶取向膜，可以在几乎不增加成本的情况下实现宽视角、高图像质量·高反差度而且响应速度优异的异变（homeotropic）取向模式的多畴型液晶显示装置。

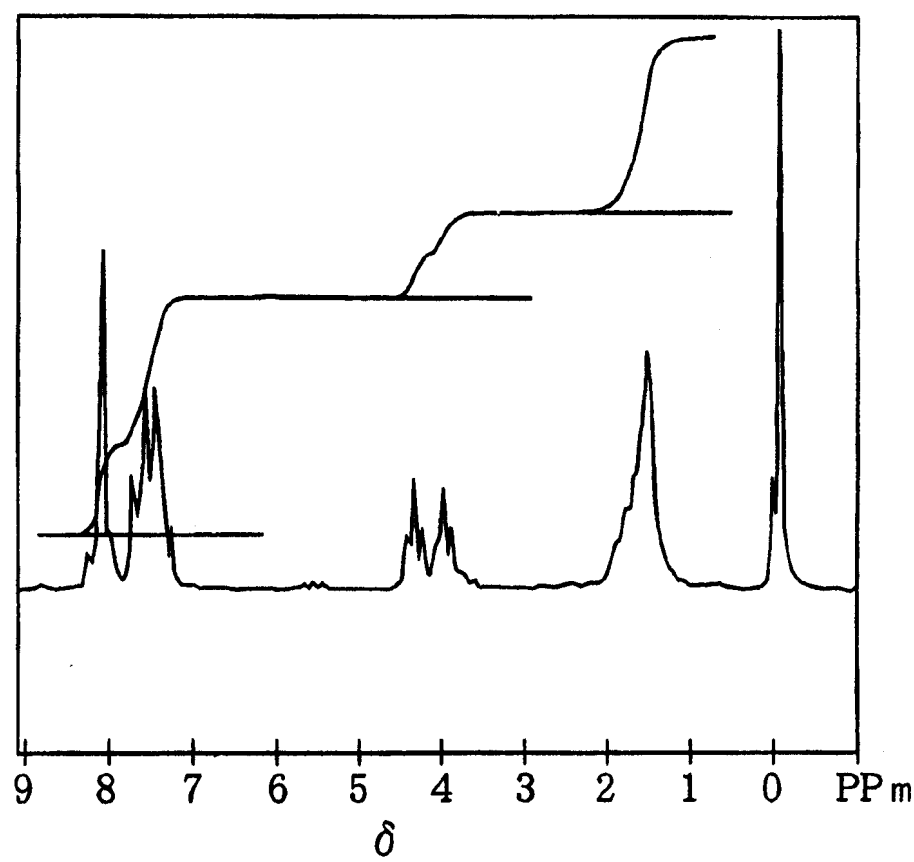


图 2

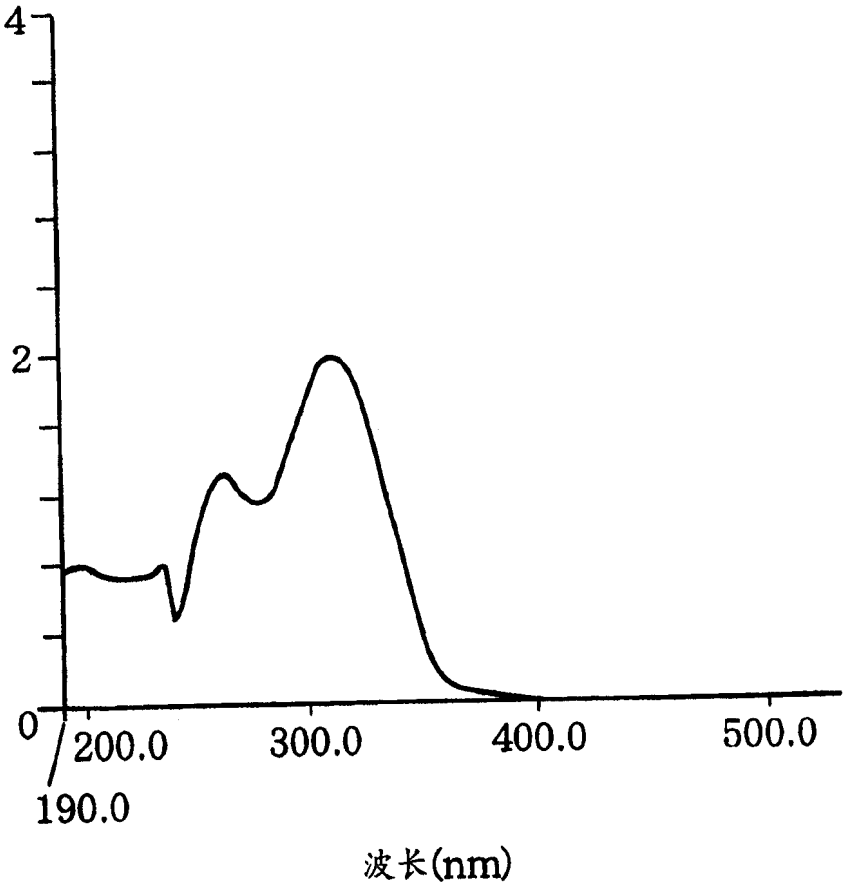


图 3

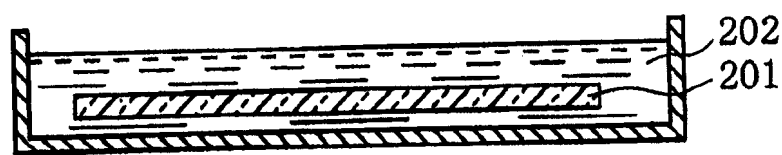


图 4

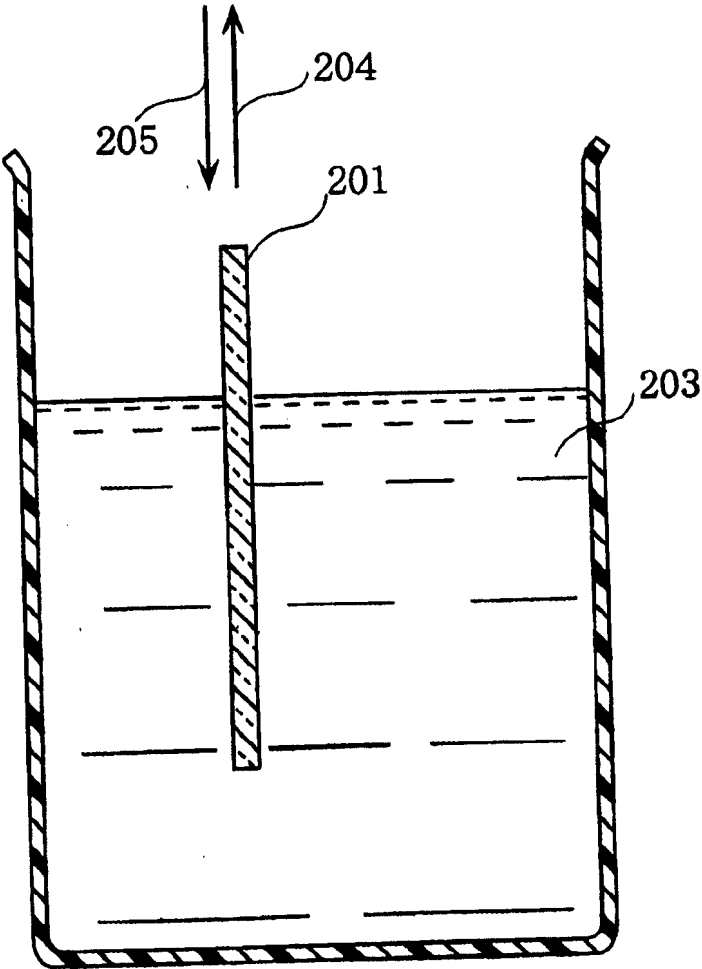


图 5

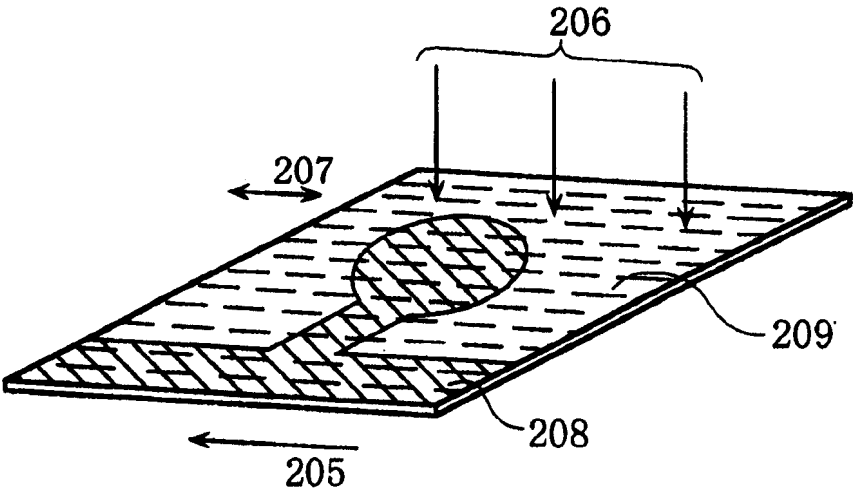


图 6

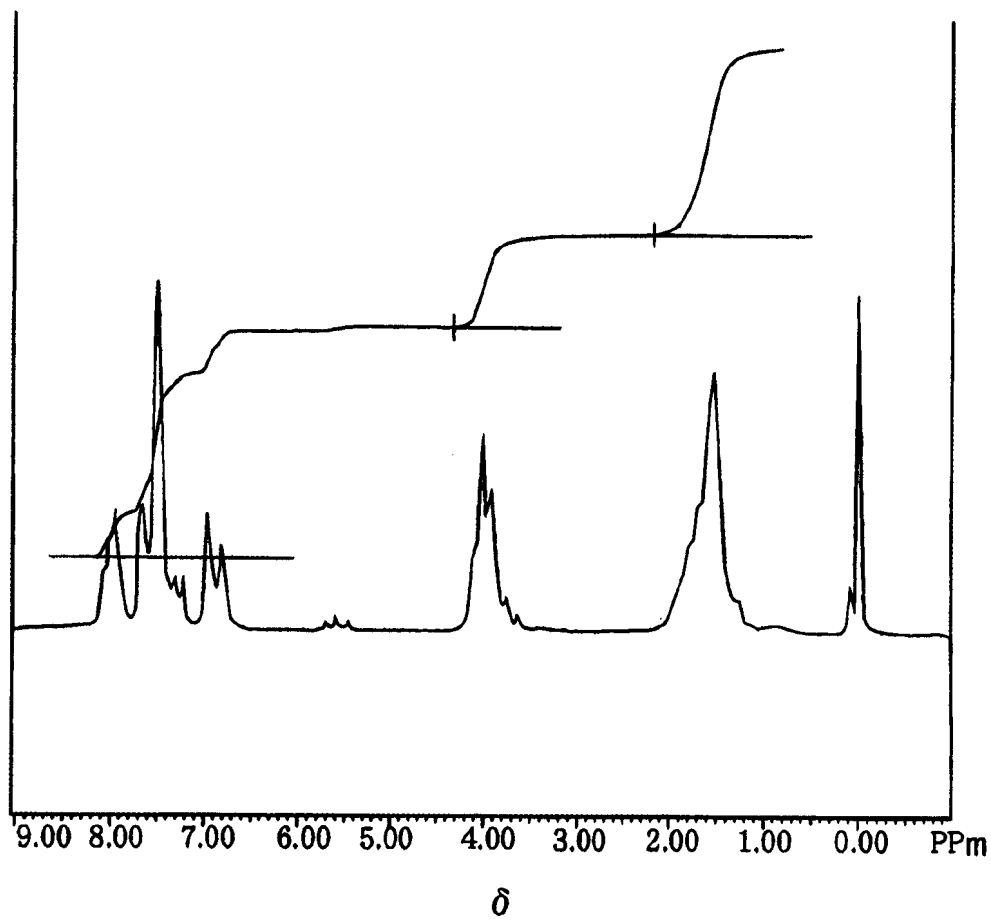


图 9

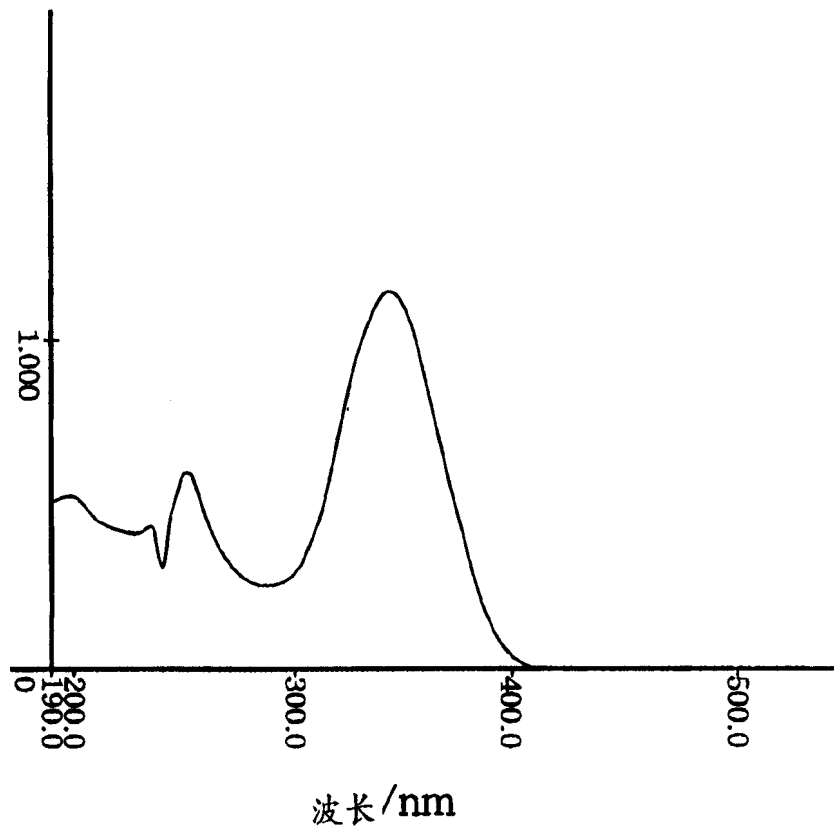


图 10

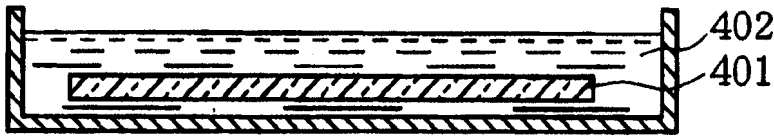


图 11

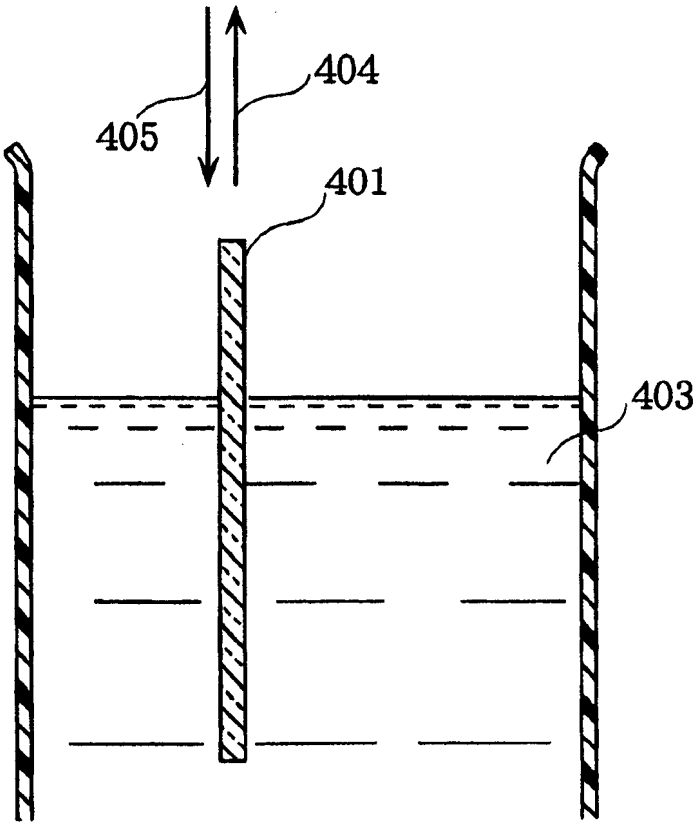


图 12

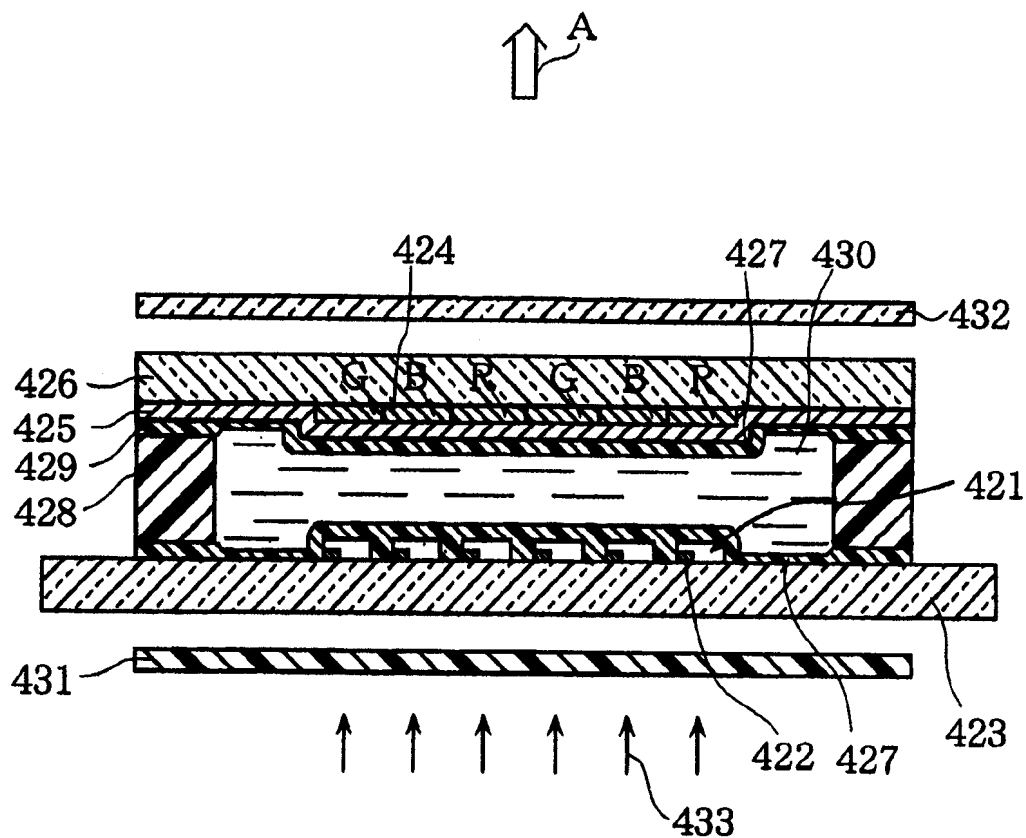


图 14

专利名称(译)	化学吸附物质以及用其制的液晶取向膜和液晶显示装置		
公开(公告)号	CN100383644C	公开(公告)日	2008-04-23
申请号	CN200410104821.6	申请日	2000-07-05
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	大竹忠 小川一文 野村幸生 武部尚子		
发明人	大竹忠 小川一文 野村幸生 武部尚子		
IPC分类号	G02F1/1337 C07F7/12 C07F7/02		
CPC分类号	B82Y30/00 C07F7/025 G02F1/133719 G02F1/133788 Y10T428/1014		
代理人(译)	郭煜 庞立志		
审查员(译)	王玮玮		
优先权	1999190001 1999-07-05 JP 1999190043 1999-07-05 JP 1999239727 1999-08-26 JP 1999239735 1999-08-26 JP		
其他公开文献	CN1627157A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供可形成单分子层状薄膜的化学吸附物质(它是查尔酮骨架的苯环的4'位有COO基且COO基一侧的分子末端有-SiX₃(X为卤素)基,并在其查尔酮骨架的苯环的4位与直链烃基成醚键而此烃基又与-SiX₃(X为卤素)基团成醚键的化合物),它在可见光区透明、稳定、并有在紫外区起光化学反应的感光基团。用此实现了取向热稳定性和限定力优异的液晶取向膜,用此液晶取向膜实现了低驱动电压下宽视角且图像鲜明的液晶显示装置。

