

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780002615.6

[51] Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 101371189A

[22] 申请日 2007.1.18

[21] 申请号 200780002615.6

[30] 优先权

[32] 2006.1.19 [33] JP [31] 010988/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/050680 2007.1.18

[87] 国际公布 WO2007/083694 日 2007.7.26

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.18

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 佐藤守正 网盛一郎

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

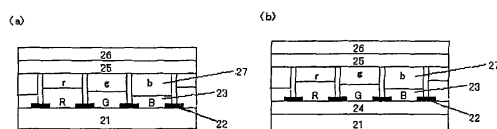
权利要求书 2 页 说明书 51 页 附图 2 页

[54] 发明名称

液晶单元用基板的制造方法、液晶单元用基板以及液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种液晶单元用基板的制造方法，其包括：在基板上形成具有相互不同的二种以上的色相、并且各色相的区域具有不同的厚度的图像的工序；以及在该图像上的各色相的区域上形成的至少一层的具有相互不同的膜厚、且单轴性或双轴性的光学各向异性层的工序。



1、一种液晶单元用基板的制造方法，其包括下述工序1和工序2：

工序1：在基板上形成具有相互不同的二种以上的色相、并且各色相的区域具有不同厚度的图像；

工序2：在所述图像上的各色相的区域上，形成至少一层的具有相互不同的膜厚、且单轴性或双轴性的光学各向异性层。

2、如权利要求1所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，在所述工序2之后包括工序3，所述工序3是对所述光学各向异性层进行曝光。

3、如权利要求2所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，在所述工序3之后包括工序4，所述工序4是将所述基板上的光学各向异性层的一部分除去。

4、如权利要求1所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述工序2是通过由转印材料转印而在图像上形成所述光学各向异性层的工序。

5、如权利要求1所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层是将包含具有至少1个反应性基团的液晶性化合物的组合物制成液晶相之后、通过热或者电离辐射线照射而形成的层。

6、如权利要求5所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述组合物呈现的液晶相为胆甾相。

7、如权利要求5所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，电离辐射线为偏振紫外线。

8、如权利要求5所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述反应性基团为烯键性不饱和基团。

9、如权利要求5~8中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述液晶性化合物为棒状液晶。

10、如权利要求 5~8 中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述液晶性化合物为圆盘状液晶。

11、如权利要求 1~8 中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层的正面延迟 R_e 不为 0，从将面内的慢轴作为倾斜轴即旋转轴相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜+40° 的方向使波长为 λ nm 的光入射而测定得到的延迟值与从将面内的慢轴作为倾斜轴即旋转轴相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜-40° 的方向使波长为 λ nm 的光入射而测定得到的延迟值相等。

12、如权利要求 1~8 中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层的正面延迟 R_e 为 20~200nm，从将面内的慢轴作为倾斜轴即旋转轴相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜+40° 的方向使波长为 λ nm 的光入射而测定得到的延迟值为 50~250nm。

13、一种液晶单元用基板，其具有：基板、在该基板上具有相互不同的二种以上的色相并且各色相的厚度不同的着色层、和在该着色层上的至少一层的单轴或双轴的光学各向异性层，该光学各向异性层根据位于其下方的着色层的色相不同而厚度各异。

14、如权利要求 13 所述的液晶单元用基板，其中，在所述着色层上形成的所述光学各向异性层具有水平的表面。

15、通过权利要求 1 所述的液晶单元用基板的制造方法制作而成的液晶单元用基板。

16、一种液晶显示装置，其具备液晶单元，所述液晶单元具有一对基板、和在该一对基板中夹持的液晶层，所述一对基板中的一个为权利要求 13~15 中任一项所述的液晶单元用基板。

17、如权利要求 16 所述的液晶显示装置，所述液晶单元的液晶模式为 TN 模式、VA 模式和 IPS 模式中的任一种。

液晶单元用基板的制造方法、液晶单元用基板以及液晶显示装置

技术领域

本发明涉及带有光学各向异性层的液晶单元用基板的制造方法。另外，本发明涉及带有光学补偿的液晶单元用基板、以及使用其的液晶显示装置。

背景技术

作为用于文字处理器或笔记本电脑、个人电脑用显示器等 OA 设备、移动终端、电视等的显示装置，至今主要使用 CRT（阴极射线管）。近年来，液晶显示装置（LCD）由于薄型、轻量且消耗电力小而代替 CRT 被广泛使用。液晶显示装置具有液晶单元和偏振片。偏振片由保护膜和偏振膜构成，是用碘将由聚乙烯醇膜构成的偏振膜染色，进行拉伸，用保护膜将其双面进行层叠而得到。例如，在透射型 LCD 中，也有时将该偏振片安装在液晶单元的两侧，再配置一片以上的光学补偿片。另一方面，在反射型 LCD 中，依次配置反射板、液晶单元、一片以上的光学补偿片、以及偏振片。液晶单元由液晶分子、用于密封其的两片基板、以及用于在液晶分子上施加电压的电极层构成。液晶单元通过液晶分子的取向状态不同来进行 ON、OFF 显示，可以应用于透射型、反射型以及半透射型中的任一种，提出 TN（扭曲向列）、IPS（面内切换）、OCB（光学补偿弯曲）、VA（垂直取向）、ECB（电控双折射）、STN（超扭曲向列）这样的显示模式。但是，在以往的 LCD 中显示得到的颜色和对对比度根据观看 LCD 时的角度而发生变化。因此，LCD 的视角特性没有达到超过 CRT 性能的程度。

为了改善该视角特性，一直应用视角补偿用相位差板（光学补偿片）。至今对于上述各种显示模式，通过使用具有各种光学特性的光学补偿片，提出了具有优异的对对比度视角特性的 LCD。特别是 OCB、VA、IPS 三个模式作为宽视角模式在整体方位上具有宽对对比度视角特性，作为电视用途已经在家庭中普及，另外，近年来也出现超过 30 英寸的大尺寸显示器。

大尺寸的 LCD 中，由于偏振片特别是因环境湿度而引起的尺寸变化，LCD 的拐角处产生光泄漏、即所谓的拐角斑点成为问题。特别是在偏振片

上直接或者隔着粘接层贴合光学补偿片时，由于因尺寸引起的延迟变化大的视角补偿层的光学特性变化，拐角斑点现象恶化。

另外，通过光学补偿片的方法可以有效改善对比度视角特性，但对于色视角特性，改善效果并不充分，色视角特性改善成为 LCD 的重要课题。LCD 的色视角特性起源于：由于 R、G、B 代表的 3 个颜色中波长不同，因此，即使是相同的相位差，由偏振的相位差引起的变化也不同。为了使其最适宜，要使光学各向异性材料的双折射的波长依赖性、即双折射波长分散相对于 R、G、B 最优化。在现有的 LCD 中，用于 ON、OFF 显示的液晶分子的双折射波长分散或光学补偿片的双折射波长分散不能容易地控制，因此，还不能达到充分改善色视角特性的程度。

作为为了色视角特性而控制双折射波长分散的光学补偿片，提出有使用了改性聚碳酸酯的相位差板（日本特开 2004-37837 号公报）。通过将其用于反射型液晶显示装置中的 $\lambda/4$ 板、或 VA 模式中的光学补偿片，可以改善色视角特性。但是，改性聚碳酸酯膜不仅原料本身价格高，而且由于在其制造工序中使用的拉伸中产生弓形（bowing）等光学特性的不均匀性等理由，因此，还未达到在 LCD 中广泛使用的程度。

另一方面，与光学补偿片的对比度视角补偿原理相同，也提出有将其相对于 R、G、B 独立地进行补偿的方式（GB2394718）。这主要通过液晶单元内与滤色器等一起形成图案的方法来实现。但是，不仅以在液晶单元内可以形成图案的材料、并且形成具有光学上均匀的相位差特性的光学各向异性层比较困难，而且需要在与形成图案的滤色器的位置相配合的同时，相对于 R、G、B 对光学各向异性层进行 3 次图案形成，因此工序数增加，从而引起成本上升，是个大问题。

发明内容

本发明的课题在于提供可以简易并稳定地制造带有光学各向异性层的液晶单元用基板的方法。另外，本发明的课题在于提供有助于改善液晶显示装置的色视角特性的液晶单元用基板。另外，本发明的课题在于提供对液晶单元正确地进行光学补偿、并且生产率优异、改善了色视角特性的液晶显示装置。

用于解决上述课题的方法如下。

[1]一种液晶单元用基板的制造方法，其包括下述（1）和（2）：

（1）在基板上形成具有相互不同的二种以上的色相、并且各色相的区域具有不同的厚度的图像；

（2）在该图像上的各色相的区域上，形成至少一层的具有相互不同的膜厚、且单轴性或双轴性的光学各向异性层。

[2]如[1]所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，在所述（2）工序之后，包括（3）对所述光学各向异性层进行曝光。

[3]如[2]所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，在所述（3）工序之后，包括（4）将所述基板上的光学各向异性层的一部分除去。

[4]如[1]～[3]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述（2）工序是通过由转印材料转印而在图像上形成所述光学各向异性层。

[5]如[1]～[4]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层是在将包含具有至少1个反应性基团的液晶性化合物的组合物制成液晶相之后、通过热或者电离辐射线照射而形成的层。

[6]如[1]～[5]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述组合物呈现的液晶相为胆甾相。

[7]如[5]或[6]所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，电离辐射线为偏振紫外线。

[8]如[5]～[7]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述液晶性化合物为棒状液晶。

[9]如[5]～[7]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述液晶性化合物为圆盘状液晶。

[10]如[5]～[8]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述反应性基团为烯键性不饱和基团。

[11]如[1]～[10]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层的正面延迟（ R_e ）不为0，将面内的慢轴作为倾斜轴（旋转轴）从相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜 $+40^\circ$ 的方向使波长为 λ nm的光入射而测定得到的延迟值、与将面内的慢轴作为倾斜轴（旋转轴）从相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜 -40° 的方向使波长为 λ nm

的光入射而测定得到的延迟值是相等的。

[12]如[1]~[11]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法，其中，所述光学各向异性层的正面延迟（Re）为 20~200nm，将面内的慢轴作为倾斜轴（旋转轴）从相对于该光学各向异性层的法线方向倾斜+40° 的方向使波长为 λ nm 的光入射而测定得到的延迟值为 50~250nm。

[13]一种液晶单元用基板，其具有：基板、在该基板上具有相互不同的二种以上的色相并且各色相的厚度不同的着色层、和在该着色层上至少一层的单轴或双轴的光学各向异性层，其特征在于，该光学各向异性层根据位于其下方的着色层的色相不同而厚度各异。

[14]如[13]所述的液晶单元用基板，其中，在所述着色层上形成的所述光学各向异性层具有水平的表面。

[15]通过[1]~[12]中任一项所述的液晶单元用基板的制造方法而制作的液晶单元用基板。

[16]一种液晶显示装置，其具备液晶单元，所述液晶单元具有：一对基板、在该一对基板中夹持的液晶层，所述一对基板中的一个为[14]或[15]所述的液晶单元用基板。

[17]如[16]所述的液晶显示装置，所述液晶单元的液晶模式为 TN、VA 和 IPS 中的任一种。

根据本发明，可以简易并稳定地制造带有光学补偿能力的液晶单元用基板。如果利用本发明的方法，则可以几乎不增加液晶显示装置的制造工序数，而在每种颜色上对液晶单元进行光学补偿。另外，根据本发明，可以提供有助于改善液晶显示装置的色视角特性的液晶单元用基板。另外，根据本发明，可以提供对液晶单元正确地进行光学补偿、并且生产率优异、改善了色视角特性的液晶显示装置。

附图说明

图 1 是本发明的液晶单元用基板的例子的概略截面图；

图 2 是本发明的液晶显示装置的例子的概略截面图；

图 3 是在本发明的制造方法中可以利用的转印材料的例子的概略截面图。

符号说明

- 11 临时支撑体
- 12 光学各向异性层
- 13 感光性树脂层
- 14 力学特性控制层
- 15 取向控制层
- 16 保护层
- 21 透明基板（被转印基板）
- 21' 透明基板
- 22 黑矩阵
- 23 着色层（滤色器）
- 24 光学各向异性层
- 25 透明电极层
- 26 取向层
- 27 光学各向异性层
- 31 液晶
- 32 TFT 层
- 33 偏振层
- 34 醋酸纤维素酯膜（偏振片保护膜）
- 35 醋酸纤维素酯膜、或者光学补偿片
- 36 偏振片
- 37 液晶单元

具体实施方式

以下详细对本发明进行说明。

另外，在本说明书中“~”是以包括其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义来进行使用。

本说明书中， $Re(\lambda)$ 表示在波长 λ 处的面内的延迟。 $Re(\lambda)$ 通过平行尼科耳法使波长为 λ nm的光在膜法线方向入射来进行测定。另外，本说明书中“正面延迟 Re ”是指光从法线方向入射时的延迟 Re 。另外，本说

说明书中的 λ 相对于R、G、B分别是指 $611\pm 5\text{nm}$ 、 $545\pm 5\text{nm}$ 、 $435\pm 5\text{nm}$ ，如果没有特别关于颜色的记载，则是指 $545\pm 5\text{nm}$ 或 $590\pm 5\text{nm}$ 。

本发明中，关于角度的数值以及“水平”、“垂直”及“正交”，是指精密的角度 $\pm 5^\circ$ 以内的范围。另外，与精密的角度的误差优选为小于 4° ，更优选为小于 3° 。关于延迟值的数值，是指精密的延迟值 $\pm 5\%$ 以内的范围。另外，Re不为0，是指Re的绝对值为5nm以上，Re相等，是指Re相互之差为5nm以下。另外，折射率的测定波长只要没有特别的记述，则是指可见光区域的任意波长。另外，本说明书中，“可见光”是指波长为400~700nm的光。

以下，对本发明进行详细地说明。

[液晶单元用基板的制造方法]

对于本发明的液晶单元用基板的制造方法进行说明。首先，在基板上，形成具有相互不同的二种以上的色相、并且每个色相的区域具有不同的厚度的图像。例如，作为R（红）G（绿）B（蓝）的图像，可以形成滤色器用的图像图案。在基板上形成RGB滤色器的图像图案时，各色相的区域（每个RGB区域）中形成不同的厚度。即，形成R层、G层和B层具有相互不同厚度的滤色器图像图案。

作为基板，使用例如透明基板，可以使用在表面上具有氧化硅被膜的钠玻璃板、低膨胀玻璃、无碱玻璃、石英玻璃板等公知的玻璃板、以及塑料膜等。可以在基板表面上设置例如整面的光学各向异性层或黑矩阵等。另外，基板通过预先实施偶联处理，可以使其与光学各向异性层的粘附良好。作为该偶联处理，可以适宜使用日本特开2000-39033号公报中记载的方法。

另外，虽然没有特别的限定，但作为基板的膜厚，一般优选700~1200 μm 。

作为在基板表面上形成图像的方法，可以利用已知的方法、例如涂布法、印刷法、膜转印法等各种方法。具体而言，可以通过以下方法形成图像。

涂布方式：

将含有感光性树脂组合物（负型和正型）的涂布液在基板上展开（通

过旋涂机、狭缝式涂布机、凹版涂布机、帘式淋涂布机等各种方式),使其干燥,以任意的图案通过曝光、显影在基板上形成必要像素。根据需要,其后进行热处理,使像素充分固化。另外,在感光性树脂组合物中添加颜料和染料等,也可以形成着色图像。进而重复上述工序多次,在基板上也可以形成具有多种性质的图像。通过该方式形成图像时,通过调节涂布液浓度和涂布膜厚度等,可以使各色相在厚度上具有差别。

印刷方式:

可以使用公知的印刷技术,在基板上通过凹版印刷、凸版印刷、丝网印刷、平版印刷等公知的方法形成图像。根据需要,其后进行热处理,使像素充分固化。另外,在印刷油墨组合物中添加颜料和染料等,也可以形成着色图像。进而重复上述工序多次,也可以在基板上形成具有多种性质的图像。通过该方式形成图像时,通过油墨浓度、印刷版的调节等,可以使各色相在厚度上具有差别。

喷墨方式:

通过喷头使油墨组合物喷出,在基板上形成图像。根据需要,其后进行热处理,使像素充分固化。另外,在油墨组合物中添加颜料和染料等,也可以形成着色图像。进而重复上述工序多次,也可以在基板上形成具有多种性质的图像。通过该方式形成图像时,根据油墨浓度和油墨喷出量等,可以使各色相在厚度上具有差别。

膜转印方式:

使用预先在支撑体上涂布有感光性树脂组合物的感光性转印片,将感光性树脂层转印到基板上,其后以任意的图案通过曝光、显影在基板上形成必要像素。根据需要,其后进行热处理,使像素充分固化。另外,在感光性树脂组合物中添加颜料和染料等,也可以形成着色图像。进而重复上述工序多次,在基板上也可以形成具有多种性质的图像。另外,也可以是在上述支撑体上通过上述工序预先形成有图像的转印片向基板转印的方法。通过该方式形成图像时,通过调节预先形成的感光性树脂层的膜厚等,可以使各色相在厚度上具有差别。

在滤色器的制造中,如日本特开平11-248921号公报、日本专利3255107号公报中所记载,通过将形成滤色器的着色树脂组合物重叠来形成基衬,

在其上形成透明电极，另外，根据需要，通过重叠分割取向用的突起来形成间隔物，从降低成本的观点上优选。

接着，在上述图像的各色相的区域上形成至少一层具有互相不同的膜厚的、单轴性或双轴性的光学各向异性层。例如，在 RGB 滤色器图像上形成光学各向异性层时，根据位于其下方的着色图像的色相（即 R、G 和 B），使光学各向异性层的厚度形成为不同的厚度。例如，将 R 层、G 层和 B 层的厚度设为 d_R 、 d_G 和 d_B 时，形成 $d_R > d_G > d_B$ 的关系成立的滤色器图像图案，在其上形成上述光学各向异性层时，将位于 R 层、G 层和 B 层各自上方的光学各向异性层的区域设为 r、g 和 b 的情况下，以区域 r、g 和 b 的厚度各自不同的方式来形成光学各向异性层。特别是将区域 r、g 和 b 的厚度分别设为 d_r 、 d_g 和 d_b 时，如果是 $d_r < d_g < d_b$ 的关系成立且 $d_R + d_r$ 、 $d_G + d_g$ 和 $d_B + d_b$ 几乎大小相等，则光学各向异性层的表面整体为水平，在用作液晶单元用基板的情况下，在其后形成其他层（透明电极膜层或液晶层用取向膜）时等，由于操作性良好，因此优选。

对于形成上述光学各向异性层的方法，没有特别的限制，但如果使用具有光学各向异性层的转印材料来形成，则在满足上述条件的同时，可以简易且稳定地形成整体表面为水平的光学各向异性层，因此优选。例如，在临时支撑体上使用具有光学各向异性层的转印材料，在基板上形成的图像表面上使光学各向异性层的表面接触来进行配置，使用层压机等，根据期望在加热下进行押压，然后，将临时支撑体剥离，在图像上转印光学各向异性层。当光学各向异性层具有一定程度的柔软性时，根据图像厚度之差，可以增减光学各向异性层的厚度，即，厚度大的图像上形成的光学各向异性层的厚度变小，另一方面，厚度小的图像上形成的光学各向异性层的厚度变大，光学各向异性层的表面整体保持水平。光学各向异性层的厚度不同的区域 r、g 和 b，相对于 R 层、G 层和 B 层各自的色相，分别优选具有最适的相位差特性。作为相位差特性之一是延迟，在双折射 Δn 相同的情况下，该延迟的大小与层的厚度成比例。将 R 与 G 或 B 进行比较，由于在光学补偿中需要的延迟小，因此在形成图像时，使 R 层的厚度增大，在其上形成的 r 区域的厚度变小。另一方面，将 B 与 R 或 G 进行比较，由于在光学补偿中需要的延迟大，因此在形成图像时，使 B 层的厚度减小，在

其上形成的 b 区域的厚度变大。就 G 而言，设为其中间的厚度，区域 g 的厚度也成为其中间的厚度。其结果是可以形成相对于 RGB 各自的光学补偿具有最适的相位差特性的光学各向异性层。

对于将上述转印材料转印到基板上的方法没有特别的限制，只要上述光学各向异性层可以转印到基板上就行，没有特别限定方法。例如，以使光学各向异性层面位于基板表面侧的方式，使用层压机，利用加热和/或加压的辊或平板，对形成为膜状的、具有临时支撑体和光学各向异性层的转印材料进行压接或热压接从而贴付。具体而言，可以列举出日本特开平 7-110575 号公报、日本特开平 11-77942 号公报、日本特开 2000-334836 号公报、日本特开 2002-148794 号公报中记载的层压机和层压方法，但从异物少的观点考虑，优选使用日本特开平 7-110575 号公报中记载的方法。另外，从转印时气泡的卷入观点出发，真空层压机等也是有用的。其后，临时支撑体可以剥离，在通过剥离而露出的光学各向异性层表面上可以形成其他层、例如电极层等。

另外，可以实施将在图像上形成的光学各向异性层的一部分除去的工序。例如，当不需要转印到基板周边部的光学各向异性层时，可以将其除去。另外，在滤色器图像上形成光学各向异性层时，只要仅在 RGB 各自的着色层上层叠光学各向异性层即可，不需要其他部分的光学各向异性层，因此，可以从 RGB 层上以外的部分除去光学各向异性层。例如，当光学各向异性层具有感光性时，通过在转印后实施光刻工序，可以除去光学各向异性层的一部分。具体而言，将光学各向异性层以与滤色器图像相同的图像形状进行图案曝光，在曝光部与非曝光部对于显影液的溶解性具有差别，其后，经过显影处理等，除去光学各向异性层的一部分，可以仅在着色层上形成光学各向异性层。图案曝光是在被转印材料上形成的感光性树脂层的上方配置规定的掩模，其后可以隔着该掩模从掩模上方进行曝光，也可以使用激光或电子束等，不用掩模而在确定的位置上聚焦而曝光。另外，也可以实施通过从基板侧的背面曝光从而仅除去黑矩阵上的所谓自调整方式。作为上述曝光的光源，只要是可以照射能固化光学各向异性层的波长区域的光（例如，365nm、405nm 等）的光源就行，可以适宜选定来进行使用。具体可以列举出：超高压水银灯、高压水银灯、金属卤化物灯等。

作为曝光量，通常为约 $5\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，优选为约 $10\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

另外，在曝光后可以实施显影工序，作为在显影工序中使用的显影液，没有特别的限制，可以使用日本特开平 5-72724 号公报中记载的显影液等公知的显影液。另外，显影液优选为树脂层进行溶解型的显影行为的显影液，作为水系，优选为例如以 $0.05\sim 5\text{mol/L}$ 的浓度含有 $\text{pKa}=7\sim 13$ 的化合物的显影液，另外也可以少量添加具有与水的混和性的有机溶剂。作为具有与水的混和性的有机溶剂，可以列举出：甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、苜醇、丙酮、甲乙酮、环己酮、 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基甲酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、 ϵ -己内酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。该有机溶剂的浓度优选为 0.1 质量% $\sim$ 80 质量%。另外，上述有机溶剂可以单独进行显影。

另外，在上述显影液中可以进一步添加公知的表面活性剂。表面活性剂的浓度优选为 0.01 质量% $\sim$ 10 质量%。

作为显影方式，可以使用桨式显影(paddle development)、淋浴显影、淋浴旋转显影、浸渍显影等公知的方法。通过在曝光后的树脂层上淋浴显影液来进行喷射，由此可以除去未固化部分。

在光学各向异性层上也可以具有由转印材料转印的其他层，但由于在液晶单元内必须尽量不混入杂质，因此，优选在例如形成图案时的显影、清洗处理时等除去。

在基板上形成的光学各向异性层的表面上，可以进一步形成由 ITO 等构成的透明电极层、以及取向层等。透明电极层可以根据溅射法形成，以及取向层可以根据涂布或转印等来形成。

在上述方法中，根据色相来改变滤色器层的膜厚，由此可以自动改变在其上形成的光学各向异性层的厚度，因此，可以不增加工序数而在滤色器上形成 R、G 和 B 各自颜色进行了最优化的光学各向异性层。特别是使用转印材料时，可以更加简易且稳定地在滤色器上形成上述光学各向异性层。由此，根据本发明，可以不影响生产率而对液晶显示装置的色视角特性进行改善。

另外，后面对于在本发明中可以利用的转印材料的详细情况进行了叙

述。

[液晶单元用基板]

将根据上述方法制造的本发明的液晶单元用基板的一个例子的概略截面图示于图 1 中。图 1 (a) 中所示的液晶单元用基板具有：由玻璃板等构成的透明基板 21、黑矩阵 22、根据色相而厚度分别不同的着色层（包含 R 层、G 层和 B 层的滤色器层）23、以及着色层 23 上的光学各向异性层 27。光学各向异性层 27 分割为厚度不同的区域 r、g 和 b，区域 r、g 和 b 根据位于其下方的着色层 23 的色相（RGB）不同而厚度各异。着色层 23 的 R 层、G 层和 B 层依次厚度减小，另一方面，光学各向异性层 27 以区域 r、g 和 b 的顺序厚度增大。其结果是，区域 r、g 和 b 的延迟按照该顺序增大，对于 R 层、G 层和 B 层的色相分别显示最优的相位差特性。如图所示，在光学各向异性层 27 的上方可以形成透明电极 25 和取向层 26 等，由此，光学各向异性层 27 的表面优选维持水平。水平是指每 $1000\mu\text{m}$ 的表面凹凸变化为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。当超过 $0.5\mu\text{m}$ 时，具有在其上形成的透明电极的电阻变大的缺点。

图 1 (b) 表示本发明的液晶单元用基板的其他例子的概略截面图。对与 (a) 中的构件相同的构件赋予相同的编号，省略详细的说明。(b) 中表示的液晶单元用基板在着色层 23 与透明基板 21 之间具有光学各向异性层 24。光学各向异性层 24 是没有形成图案的整面的层，可以根据使用转印材料的方法、涂布等其他的方法来形成，对于材料没有特别的限制。通过具有光学各向异性层 24，与光学各向异性层 27 进行组合，可以进行更加正确的光学补偿。另外，使用具有整面的光学各向异性层的基板、和图 1 (a) 所示的液晶单元用基板作为一对对向基板，也可以得到同样的效果。在一对对向基板之一中，大多配置 TFT 阵列等驱动用电极，整面的光学各向异性层只要在对向基板上就行，可以在任意位置上形成，但在具有 TFT 的有源驱动型的情况下，从光学各向异性层的耐热性考虑，优选形成在硅层之上。

另外，在图 1 中，表示作为着色层 23 形成由 R 层、G 层和 B 层构成的滤色器的方式，但如最近经常看到的那样，也可以形成由 R、G、B、W（白）的层构成的滤色器。

通过使用上述转印材料，通过 1 次转印（-曝光-显影）工序，可以在多色的滤色器上同时形成各自对应的光学各向异性层，因此，以 1 个工序数可以改善液晶显示装置的视角特性。

[液晶显示装置]

图 2 中表示本发明的液晶显示装置的例子的概略截面图。图 2 中对于与图 1 中所示的构件相同的构件赋予相同的编号，省略详细的说明。图 2（a）中所示的液晶显示装置是使用了利用图 1（a）表示的液晶单元用基板为上侧基板、带 TFT（图中 32）的透明基板 21'为其对向基板、以及在该基板间夹持有液晶 31 的液晶单元 37 的液晶显示装置。在液晶单元 37 的两侧配置具有由纤维素酯膜等构成的保护膜 34 及 35、和其中夹持的偏振层 33 的偏振片 36。液晶单元侧的保护膜 35 可以为光学补偿片，也可以与保护膜 34 相同。图 2（b）中所示的液晶显示装置除了使用图 1（b）所示的液晶单元用基板作为上侧基板以外，与（a）为相同结构。

另外，虽然图中未标示，但在反射型液晶显示装置的形态中偏振片在观察侧仅配置 1 片即可，在液晶单元的背面或液晶单元的下侧基板的内面上设置反射膜。当然也可以在液晶单元观察侧设置前灯。另外，也可以是在显示装置的 1 像素内设置有透射部和反射部的半透射型。本液晶显示装置的显示模式没有特别的限制，可以在所有透射型和反射型液晶显示装置中使用。其中对于期望色视角特性改善的 VA 模式，本发明可以发挥效果。

[转印材料]

下面，对于在本发明的液晶单元用基板的制造方法中可以利用的转印材料进行说明。在本发明的制造方法中可以利用的转印材料的一个例子具有临时支撑体、和至少一层的光学各向异性层，是在将上述光学各向异性层转印到其他基板上而使用的材料。图 3 是本发明的制造方法中可以利用的转印材料的几个例子的概略截面图。图 3（a）所示的转印材料在透明或不透明的临时支撑体 11 上具有光学各向异性层 12。上述转印材料可以具有其他层，例如，如图 3（b）所示，在支撑体 11 和光学各向异性层 12 之间，可以配置作为用于在制作光学各向异性层 12 时对层中的液晶性分子的取向进行控制的取向层而起作用的层 13。另外，如图 3（c）所示，可以具有用于赋予为吸收转印时对方基板侧的凹凸的缓冲性这样的力学特性控制或凹

凸跟随性的层 14。

以下，对于在本发明的液晶单元用基板的制造方法中可以利用的转印材料、对于在其制作中使用的材料、制作方法等，进行详细地说明。但是，在本发明中使用的转印材料，并不限于以下记载的方式，关于其他的方式，可以参考以下记载和以往公知的方法来实施。

在本发明的制造方法中可以利用的转印材料的一个例子，具有临时支撑体、和至少一层的光学各向异性层。上述光学各向异性层优选具有在转印到透明基板上后有助于液晶显示装置的单元的光学补偿、即、有助于扩大对比度视角、消除液晶显示装置的图像着色的光学特性。但是，上述光学各向异性层也可以是下述这样的层，该层在转印到基板上之前不需要显示出在光学补偿中必须的光学特性，例如，在转印的同时或转印后经过曝光等工序的情况下，通过这样的曝光工序使其光学特性变化或实现，显示出在光学补偿中要求的光学特性。

在根据色相不同而厚度各异的图像上由转印材料转印光学各向异性层，由此可以在图像上简便地形成厚度不同的、即光学特性不同的光学各向异性层，其结果是，几乎不改变液晶显示装置的制造工序数，可以改善液晶显示装置的视角特性、特别是改善色视角特性。

[光学各向异性层]

具有上述转印材料的光学各向异性层，只要在测定相位差时有一个 R_e 不为 0 的入射方向、即只要具有不是各向同性的光学特性就行，没有特别的限定，但从在液晶单元中使用、容易控制光学特性等观点考虑，优选为通过对含有至少一种液晶性化合物的液晶层照射紫外线使其固化而形成的层。

[包含含有液晶性化合物的组合物的光学各向异性层]

上述光学各向异性层通过如上所述地组装到液晶单元中而作为补偿液晶显示装置的视角的光学各向异性层来起作用。以光学各向异性层单独而具有充分的光学补偿能力的方式自不用说，通过与其他层（例如，在液晶单元外配置的光学各向异性层等）的组合来满足光学补偿中需要的光学特性的方式也包含于本发明的范围。另外，如上所述，转印材料具有的光学各向异性层可以是下述这样的层，该层不需要满足对于光学补偿能力充分

的光学特性，例如，通过在转印到液晶单元基板上的过程中实施的曝光工序，光学特性实现或变化，最终显示在光学补偿中需要的光学特性。

上述光学各向异性层优选由含有至少一种的液晶性化合物的组合物来形成。通常，液晶性化合物可以由其形状来分类为棒状类型和圆盘状类型。另外分别具有低分子和高分子类型。高分子一般是指聚合度为 100 以上的化合物（高分子物理・相转移ダイナミクス，土井正男著，第 2 页，岩波书店，1992）。本发明中，也可以使用任一种液晶性化合物，但优选使用棒状液晶性化合物或圆盘状液晶性化合物。也可以使用 2 种以上的棒状液晶性化合物、2 种以上的圆盘状液晶性化合物、或者棒状液晶性化合物与圆盘状液晶性化合物的混合物。由于可以减小温度变化或湿度变化考虑，更优选使用具有反应性基团的棒状结晶性化合物或圆盘状液晶性化合物来形成，在混合物的情况下，进一步优选其中至少之一的 1 液晶分子中的反应性基团为 2 以上。液晶性化合物可以为二种以上的混合物，该情况下优选为其中至少之一具有 2 个以上的反应性基团。上述光学各向异性层的厚度优选为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

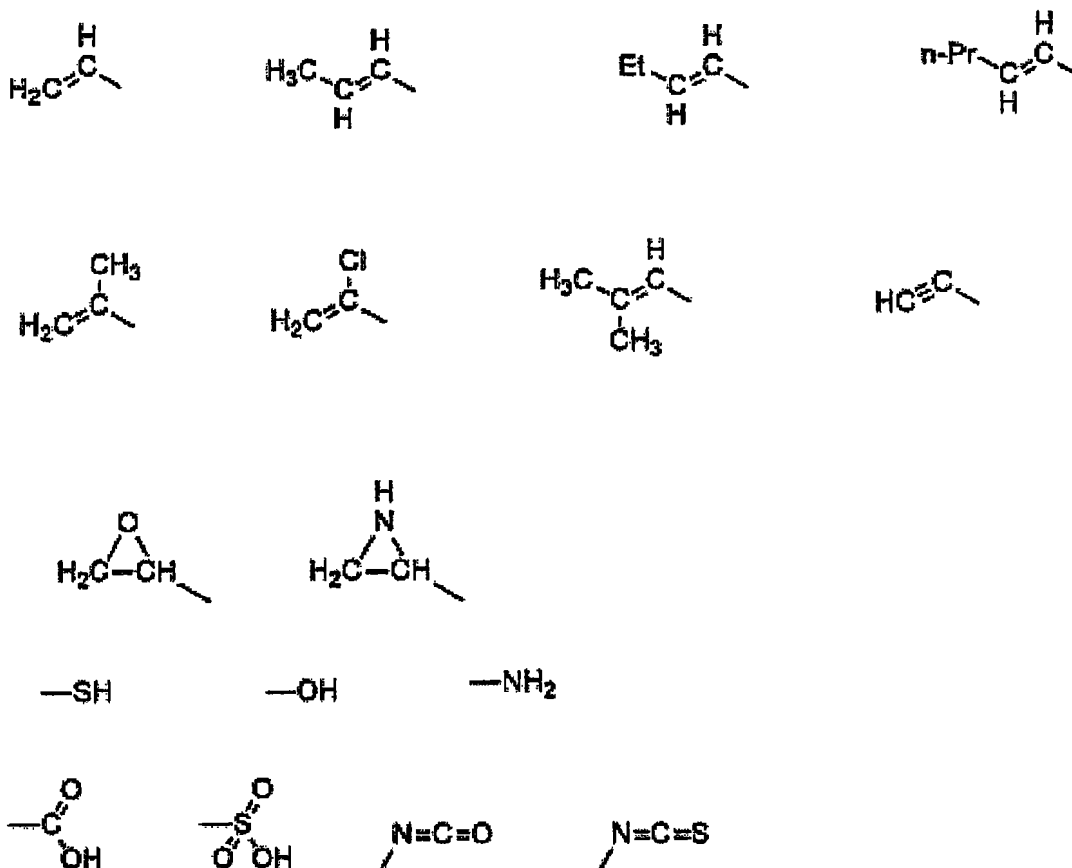
作为棒状液晶性化合物，优选使用甲亚胺类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯酯类、苯甲酸酯类、环己烷羧酸苯酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代苯基嘧啶类、烷氧基取代苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔类以及链烯基环己基苄腈类。不仅可以使使用以上这样的低分子液晶性化合物，而且也可以使用高分子液晶性化合物。上述高分子液晶性化合物可以是低分子的具有反应性基团的棒状液晶性化合物进行聚合而得到的高分子化合物。作为特别优选使用的上述低分子的具有反应性基团的棒状液晶性化合物，为由下述通式 (I) 表示的棒状液晶性化合物。

通式 (I): $Q^1-L^1-A^1-L^3-M-L^4-A^2-L^2-Q^2$

式中， Q^1 和 Q^2 各自独立，为反应性基团。 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 各自独立地表示单键或二价的连接基团， L^3 和 L^4 的至少之一优选为 $-O-CO-O-$ 。 A^1 和 A^2 各自独立地表示碳原子数为 2~20 的间隔基。 M 表示介晶基团。

以下，对于由上述通式 (I) 表示的具有反应性基团的棒状液晶性化合物，进行更加详细地说明。式中， Q^1 和 Q^2 各自独立，为反应性基团。反应性基团的聚合反应优选为加成聚合（包括开环聚合）或缩合聚合。换言之，

反应性基团优选为可以进行加成聚合反应或缩合聚合反应的反应性基团。
以下表示反应性基团的例子。



作为由 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 表示的二价连接基团，优选为选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-$ 、以及 $\text{NR}^2-\text{CO}-\text{NR}^2-$ 中的二价连接基团。上述 R^2 为碳原子数 1~7 的烷基或氢原子。此时， L^3 和 L^4 中的至少之一为 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ （碳酸酯基）。上述式 (I) 中， Q^1-L^1 和 Q^2-L^2 优选为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 以及 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ，最优选为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 。

A^1 和 A^2 表示具有碳原子数为 2~20 的间隔基团。优选碳原子数为 2~12 的亚烷基、亚烯基以及亚炔基，特别优选为亚烷基。间隔基团优选为链状，可以含有不邻接的氧原子或硫原子。另外，上述间隔基团可以具有取代基，可以被卤原子（氟、氯、溴）、氰基、甲基、乙基取代。

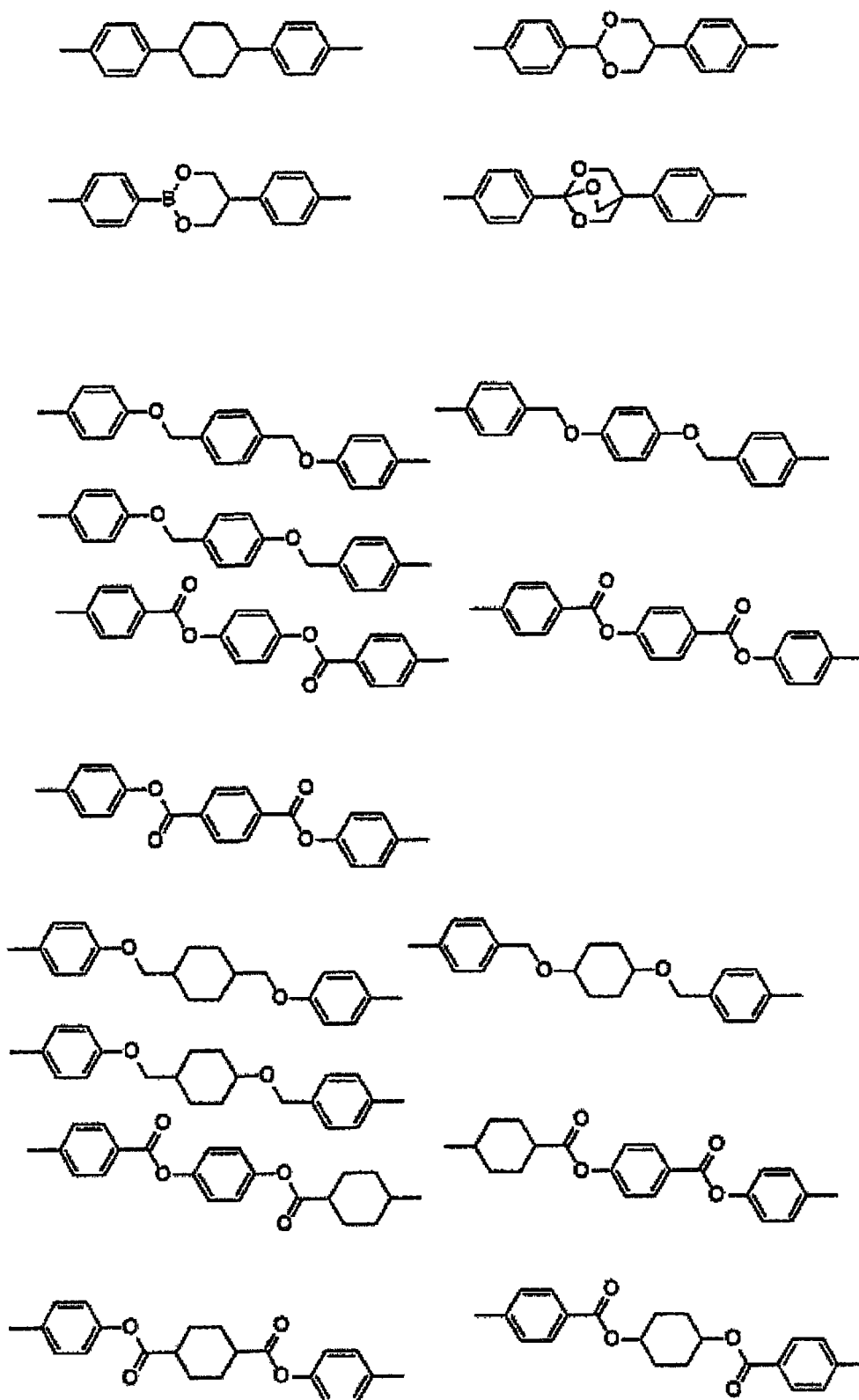
作为由 M 表示的介晶基团，可以列举出所有公知的介晶基团。特别优选为由下述通式 (II) 表示的基团。

通式 (II): $-(\text{W}^1-\text{L}^5)_n-\text{W}^2-$

式中, W^1 和 W^2 各自独立地表示二价的环状亚烷基或环状亚烯基、二价的芳基或二价的杂环基, L^5 表示单键或连接基团, 作为连接基团的具体例子, 可以列举出上述式 (I) 中由 $L^1 \sim L^4$ 表示的基团的具体例子、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、以及 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。n 表示 1、2 或 3。

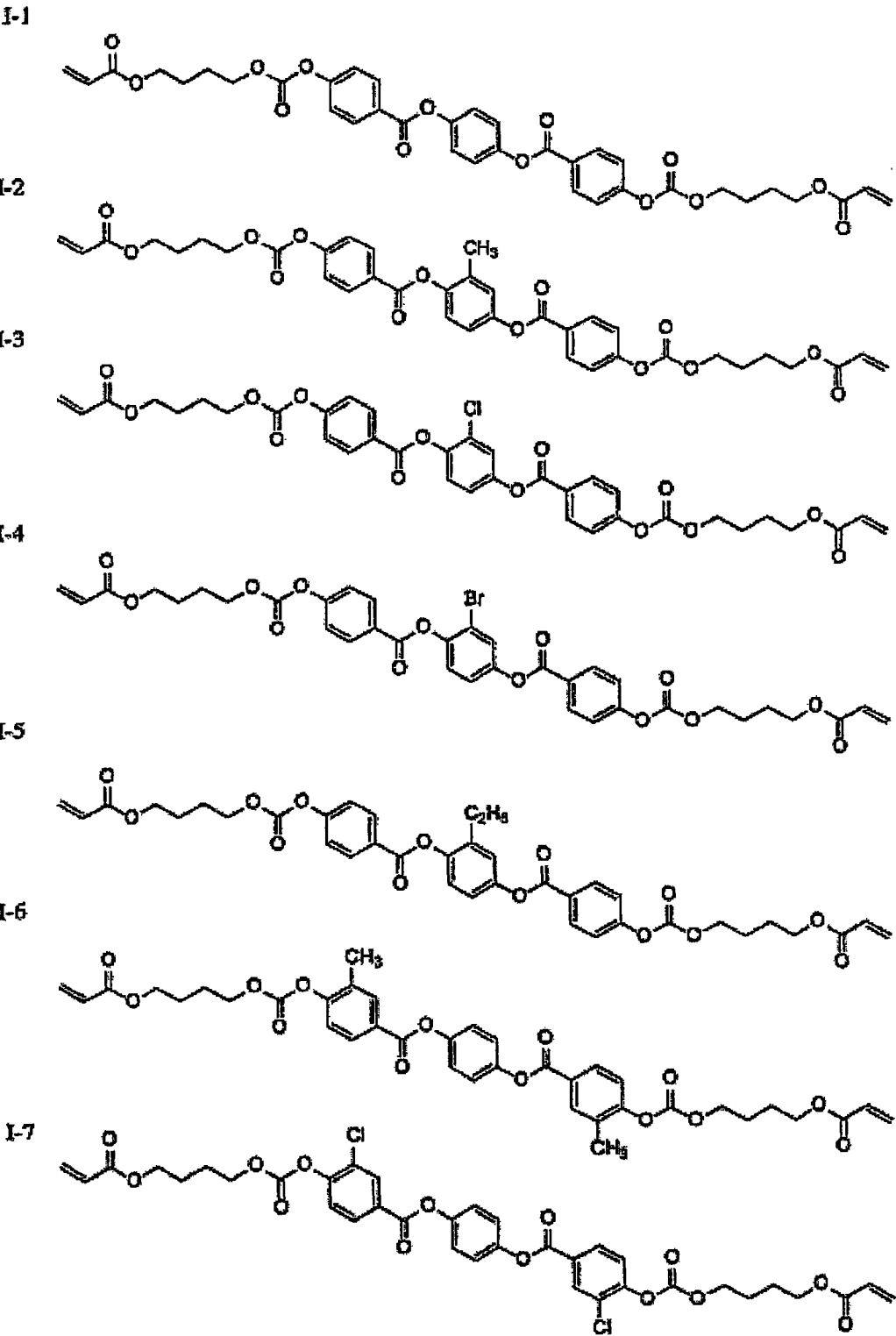
作为 W^1 和 W^2 , 可以列举出 1,4-环己烷二基、1,4-亚苯基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、1,3,4-噻二唑-2,5-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、萘-2,6-二基、萘-1,5-二基、噻吩-2,5-二基、哒嗪-3,6-二基。在 1,4-环己烷二基的情况下, 具有反式和顺式结构异构体, 可以为任一种异构体, 也可以为任意比例的混合物。更优选为反式体。 W^1 和 W^2 可以分别具有取代基。作为取代基, 可以列举出: 卤原子 (氟、氯、溴、碘)、氰基、碳原子数为 1~10 的烷基 (甲基、乙基、丙基等)、碳原子数为 1~10 的烷氧基 (甲氧基、乙氧基等)、碳原子数为 1~10 的酰基 (甲酰基、乙酰基等)、碳原子数为 1~10 的烷氧羰基 (甲氧羰基、乙氧羰基等)、碳原子数为 1~10 的酰氧基 (乙酰氧基、丙酰氧基等)、硝基、三氟甲基、二氟甲基等。

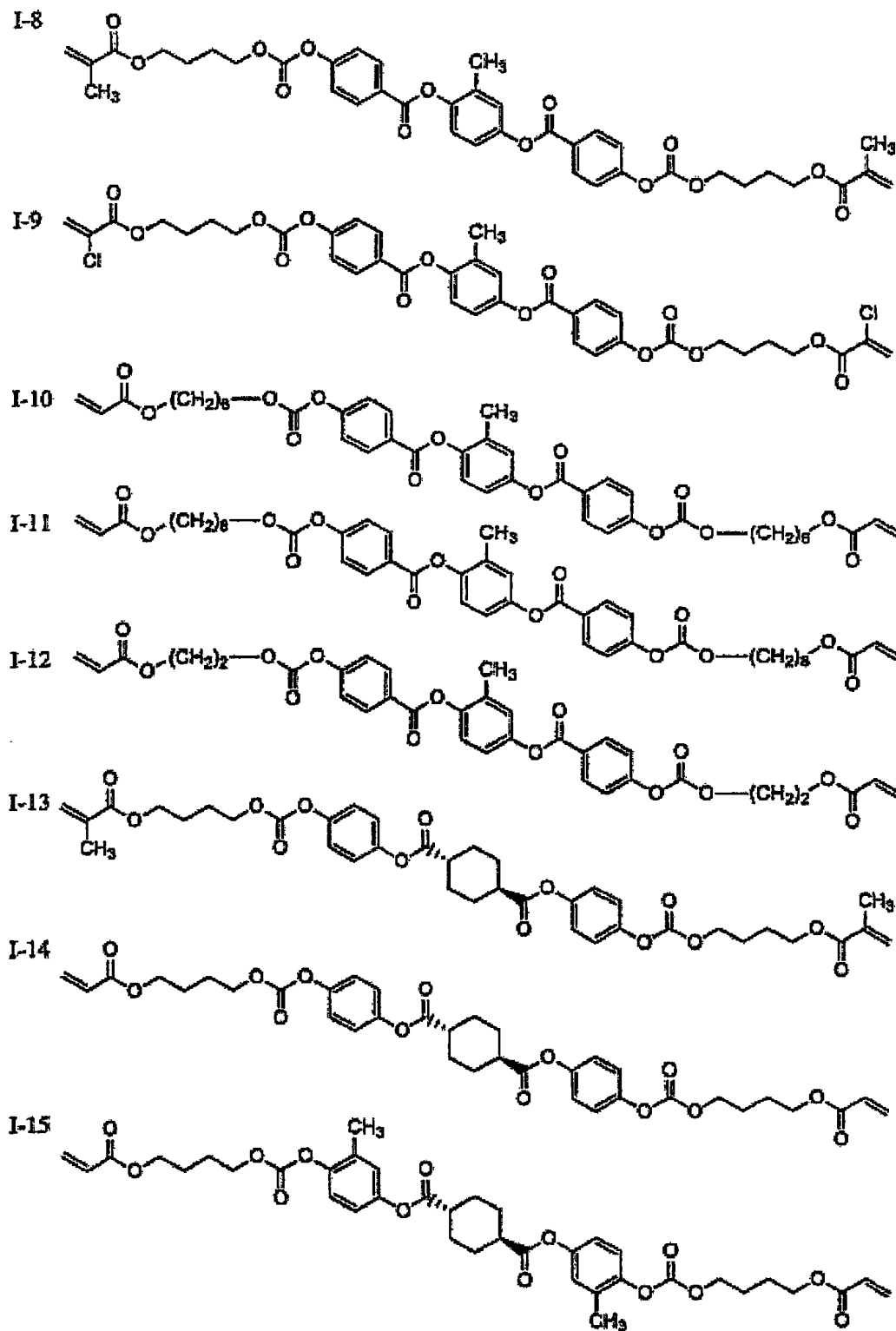
以下例示出由上述通式 (II) 表示的介晶基团的基本骨架中优选的骨架。在它们中, 可以用上述取代基进行取代。

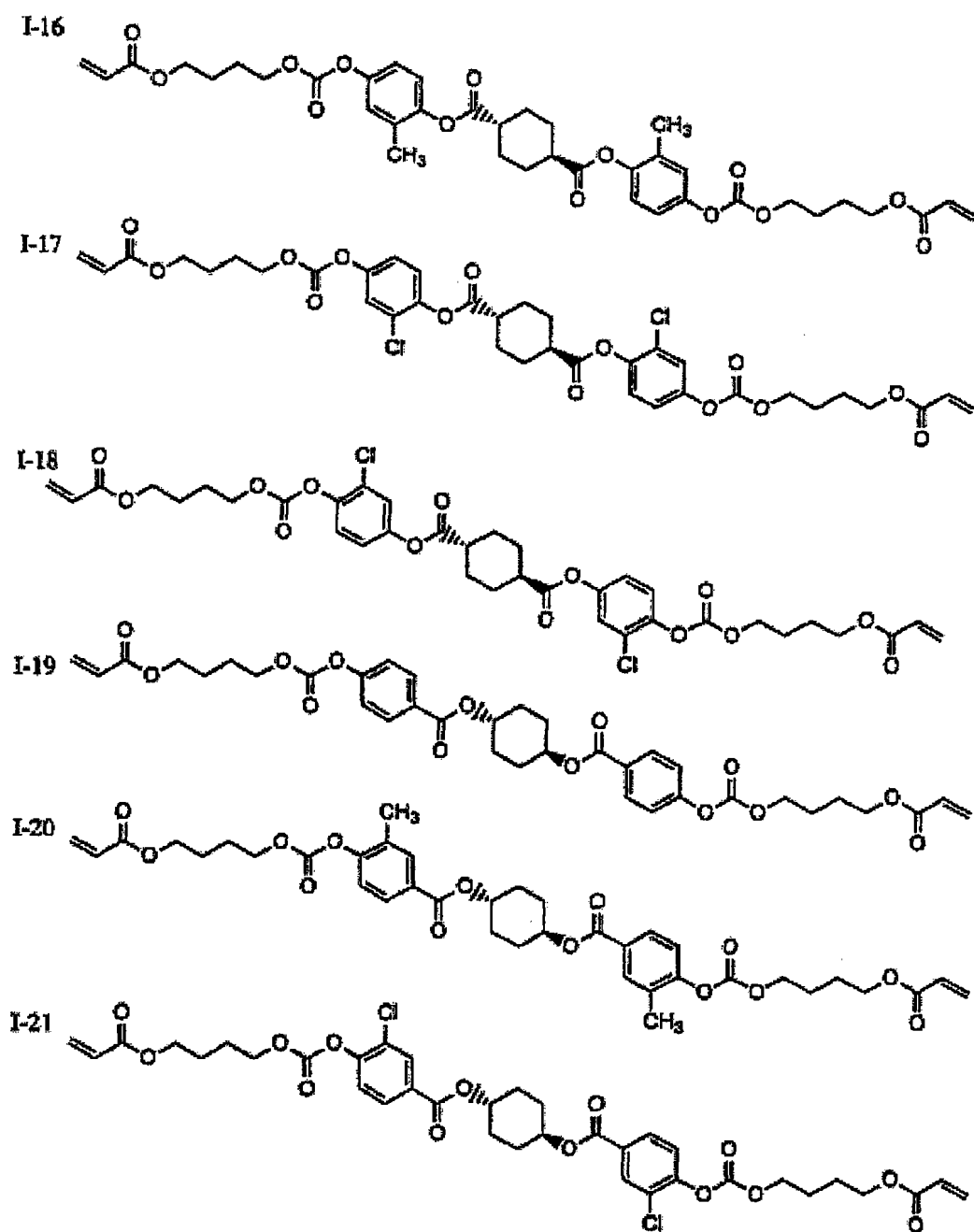


以下示出由上述通式 (I) 表示的化合物的例子, 但本发明并不限于这些。另外, 由通式 (I) 表示的化合物可以通过日本特表平 11-513019 号公

报中记载的方法来进行合成。







上述光学各向异性层可以使用盘状液晶来形成。上述光学各向异性层优选为单体等低分子量的液晶性盘状化合物的层或通过聚合性的液晶性盘状化合物的聚合（固化）而得到的聚合物的层。作为上述盘状（圆盘状）化合物的例子，可以列举出：C.Destrade 等的研究报告，Mol.Cryst.71 卷,111 页（1981 年）中记载的苯衍生物；C.Destrade 等的研究报告，Mol.Cryst.122 卷,141 页（1985 年）、Physics lett,A,78 卷,82 页（1990）中记载的三亚茛（トルキセン）衍生物；B.Kohne 等的研究报告，Angew.Chem.96 卷,70 页（1984

年) 中记载的环己烷衍生物; 以及 J.M.Lehn 等的研究报告, J.Chem.Comm.,1794 页 (1985 年)、 J.Zhang 等的研究报告, J.Am.Chem.Soc.116 卷, 2655 页 (1994 年) 中记载的杂氮冠类和苯乙炔类大环等。上述盘状 (圆盘状) 化合物, 是通常将它们作为分子中心的圆盘状的母核、并且直链的烷基或烷氧基、取代苯甲酰氧基等基团 (L) 取代成放射状的结构, 其显示液晶性, 包含通常被称为盘状液晶的化合物。但是, 这样的分子的集合体取向为一样的情况下, 显示负的单轴性, 但并不限于这样的记载。另外, 在本发明中, 所谓由圆盘状化合物来形成, 不需要是达到最终的物质是上述化合物, 例如, 上述低分子盘状液晶具有通过热、光等进行反应的基团, 也包括最后通过热、光等进行反应而聚合或交联、进行高分子量化、失去液晶性的物质。

在本发明中, 优选使用由下述通式 (III) 表示的盘状液晶性化合物。

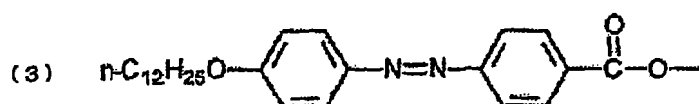
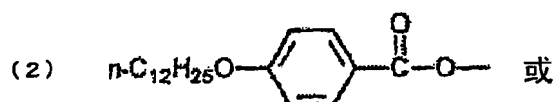
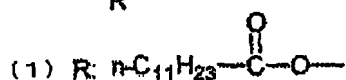
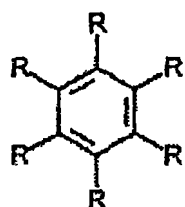
通式 (III): $D(-L-P)_n$

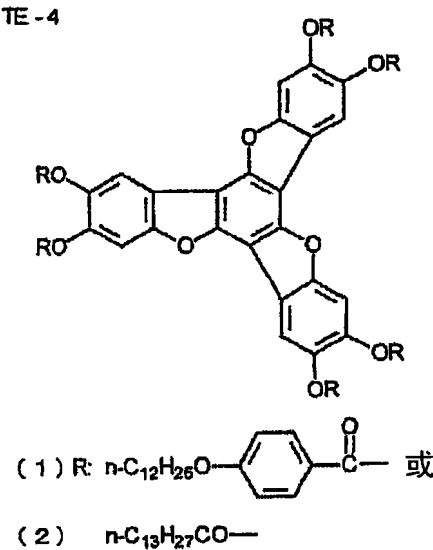
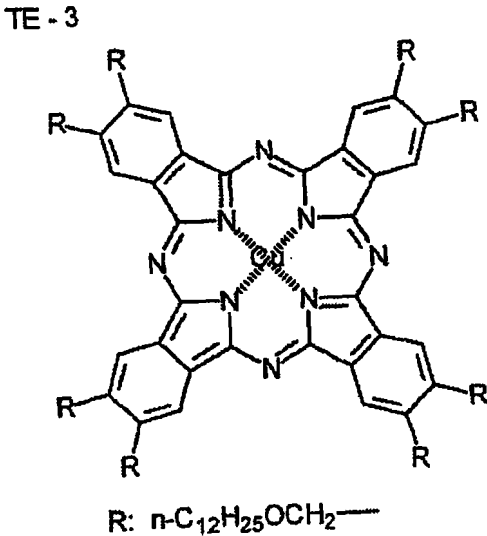
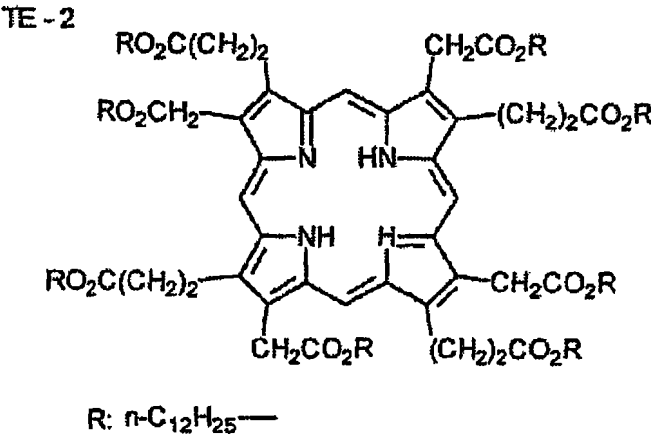
式中, D 为圆盘状芯, L 为二价的连接基团, P 为聚合性基团, n 为 4~12 的整数。

上述式 (III) 中, 圆盘状芯 (D)、二价的连接基团 (L) 和聚合性基团 (P) 的优选的具体例子, 可以分别列举出日本特开 2001-4837 号公报中记载的 (D1) ~ (D15)、(L1) ~ (L25)、(P1) ~ (P18), 在此可以优选采用日本特开 2001-4837 号公报中记载的关于盘状芯 (D)、二价的连接基团 (L) 和聚合性基团 (P) 的内容。

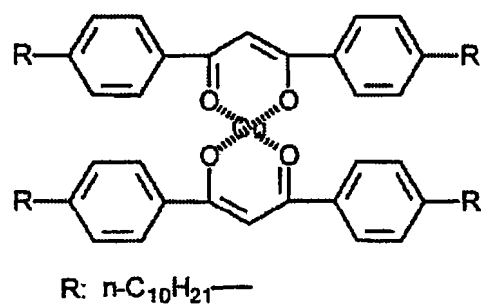
以下示出上述盘状化合物的优选例子。

TE-1

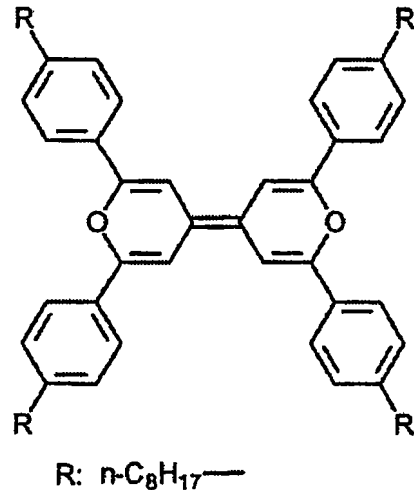




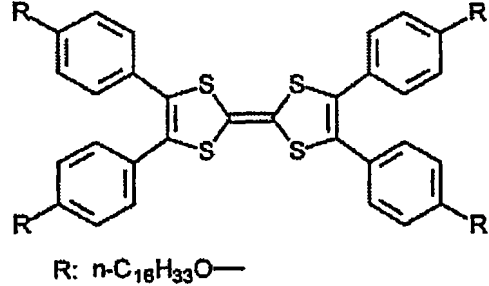
TE - 5



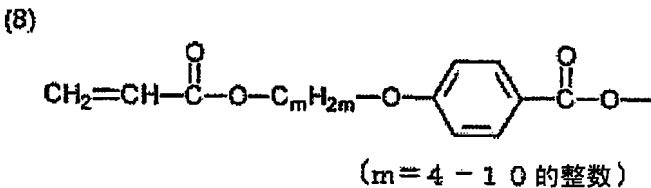
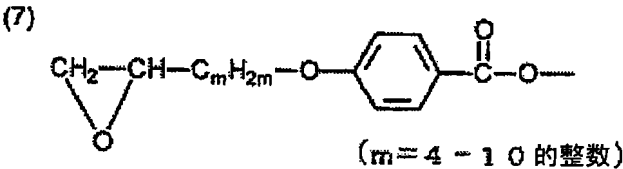
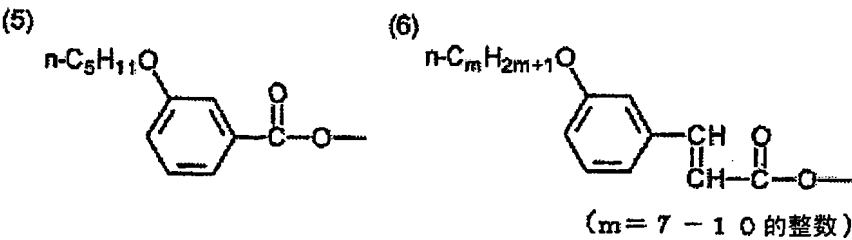
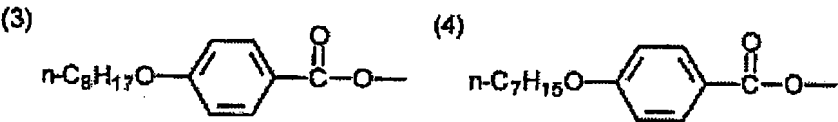
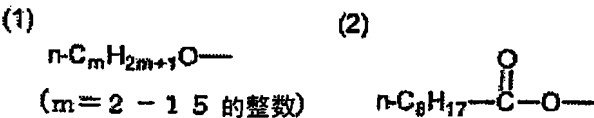
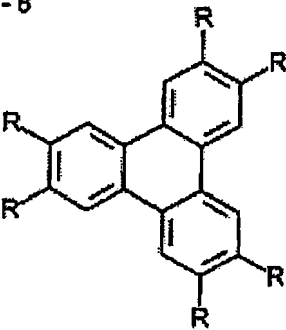
TE - 6



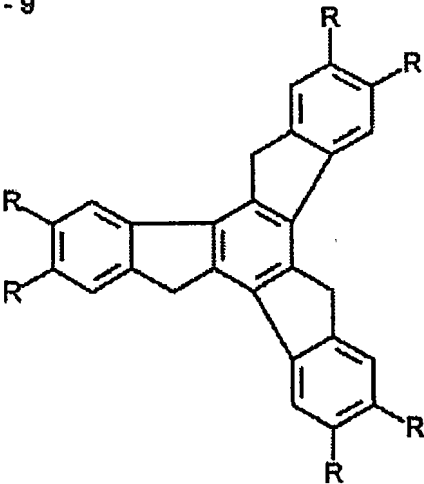
TE - 7



TF-8



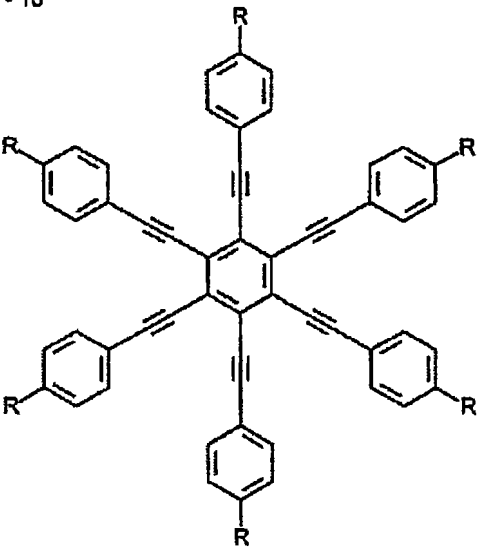
TE - 9



R:

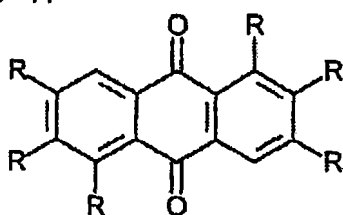
- (1) $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$
- (2) $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$
- (3) $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{O}-$

TE - 10

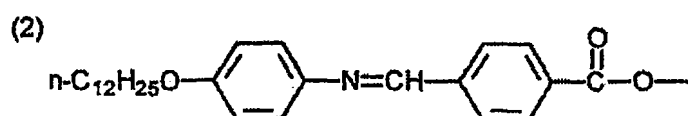
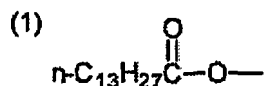


R: $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-$

TE - 11



R:



上述光学各向异性层优选为如下制作得到的层，即，将含有液晶性化合物的组合物（例如涂布液）在后述的取向层的表面上进行涂布，得到显示期望的液晶相的取向状态，然后，通过热或电离辐射线的照射将该取向状态进行固定，由此来进行制作。当上述光学各向异性层显示双轴性时，可以正确地对液晶单元、特别是 VA 模式的液晶单元进行光学补偿，因此优选。在使用具有反应性基团的棒状液晶性化合物作为液晶性化合物的情况下，为了显示双轴性，需要将胆甾取向或者倾斜角在厚度方向上缓慢变化的同时进行弯曲的混合胆甾取向通过偏振照射进行变形。作为通过偏振照射使取向变形的方法，可以列举出：使用二色性液晶性聚合引发剂的方法（EP1389199 A1）、或使用在分子内具有肉桂酰基等光取向性官能团的棒状液晶性化合物的方法（日本特开 2002-6138 号公报）。在本发明中均可以利用。

上述光学各向异性层为单轴性的情况下，优选通过使上下任一个的偏振片保护膜的光学各向异性最适化，由此对 VA 模式或 IPS 模式的液晶单元正确地进行光学补偿。即使在 VA 模式、IPS 模式中任一种的情况下，对于作为本发明的目的的色视角特性改善，偏振片保护膜的延迟波长分散是一般性的，即随着波长变长延迟变小，由此可以在广泛的波长区域中对液晶单元正确地进行光学补偿。在 VA 模式中，作为偏振片保护膜的光学各向异性层优选为 c-plate，相对于 IPS 模式，优选厚度方向的折射率为最小的双轴性。在本发明的转印材料中使用的单轴性的光学各向异性层可以通

过使单轴性的棒状或圆盘状的液晶性化合物以液晶的指向矢聚集在一个方向上的方式进行取向来制作。这样的单轴性取向可以通过在摩擦取向层或光取向层上使无手性的液晶层进行取向的方法、在磁场或电场下进行取向的方法、施加拉伸或剪断这样的外力进行取向的方法等来实现。

使用具有反应性基团的圆盘状液晶性化合物作为液晶性化合物时，可以在水平取向、垂直取向、倾斜取向、以及弯曲取向中的任一种的取向状态下进行固定，但优选为水平取向、垂直取向、弯曲取向，最优选为水平取向。水平取向是指圆盘状液晶性化合物的芯的圆盘面与支撑体的水平面平行，但并不是要求精密地平行，在本说明书中是指与水平面所成的倾斜角不足 10 度的取向。

将由液晶性化合物构成的光学各向异性层进行 2 层以上层叠时，对于液晶性化合物的组合没有特别的限定，可以为全部由圆盘状液晶性化合物构成的层的层叠体、全部由棒状液晶性化合物构成的层的层叠体、由圆盘状液晶性化合物构成的层与由棒状液晶性化合物构成的层的层叠体。另外，对各层的取向状态的组合也没有特别限定，可以将相同取向状态的光学各向异性层进行层叠，也可以将不同取向状态的光学各向异性层进行层叠。

光学各向异性层优选通过将含有液晶性化合物以及下述聚合引发剂或其他添加剂的涂布液在后述的规定的取向层上进行涂布来形成。作为在涂布液的配制中使用的溶剂，优选使用有机溶剂。在有机溶剂的例子中包括：酰胺（例如，N,N-二甲基甲酰胺）、亚砷（例如，二甲基亚砷）、杂环化合物（例如，吡啶）、烃（例如，苯、己烷）、卤代烷（例如，氯仿、二氯甲烷）、酯（例如，醋酸甲酯、醋酸丁酯）、酮（例如，丙酮、甲乙酮）、醚（例如，四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷）。优选为卤代烷和酮。可以将二种以上的有机溶剂进行并用。

[液晶性化合物的取向状态的固定化]

进行了取向的液晶性化合物优选维持取向状态来进行固定。固定化优选通过向液晶性化合物上引入的反应性基团的聚合反应来实施。聚合反应包括使用热聚合引发剂的热聚合反应和使用光聚合引发剂的光聚合反应，但更优选为光聚合反应。光聚合引发剂的例子中包括： α -羰基化合物（美国专利 2367661 号、美国专利 2367670 号的各说明书记载）、偶姻醚（美国

专利 2448828 号说明书记载)、 α -烃取代芳香族偶姻化合物(美国专利 2722512 号说明书记载)、多核醌化合物(美国专利 3046127 号、美国专利 2951758 号的各说明书记载)、三芳基咪唑二聚物与对氨基苯基酮的组合(美国专利 3549367 号说明书记载)、吡啶和吩嗪化合物(日本特开昭 60-105667 号公报、美国专利 4239850 号说明书记载)以及噁二唑化合物(美国专利 4212970 号说明书记载)。

光聚合引发剂的使用量优选为涂布液的固体成分的 0.01~20 质量%,进一步优选为 0.5~5 质量%。用于液晶性化合物的聚合的光照射优选使用紫外线。照射能量优选为 $20 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$,进一步优选为 $100 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ 。为了促进光聚合反应,可以在氦气氛下或加热条件下实施光照射。

上述光学各向异性层可以通过由偏振照射引起的光取向来产生面内延迟的层。该偏振照射可以与上述取向固定化中的光聚合工序同时进行,也可以先进行偏振照射后再用非偏振照射来进行固定化,也可以用非偏振照射先固定化后再通过偏振照射进行光取向。另外,显示通过由偏振照射引起的光取向而产生的面内延迟的光学各向异性层,特别是对于对 VA 模式的液晶显示装置进行光学补偿是优异的。

[由偏振照射引起的光取向]

上述光学各向异性层可以通过由偏振照射引起的光取向来实现面内延迟的层。为了得到大的面内延迟,偏振照射需要在液晶化合物层涂布、取向后最先进进行。偏振照射优选在氧浓度 0.5% 以下的不活泼性气体氛围下进行。照射能量优选为 $20 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$,进一步优选为 $100 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ 。照度优选为 $20 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$,更优选为 $50 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$,进一步优选为 $100 \sim 350 \text{ mW/cm}^2$ 。对于通过偏振照射进行固化的液晶性化合物的种类没有特别的限制,但优选为具有烯键式不饱和基团作为反应性基团的液晶性化合物。作为照射波长,优选在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 处具有峰,进一步优选在 $350 \sim 400 \text{ nm}$ 处具有峰。

[通过偏振照射后的紫外线照射进行的后固化]

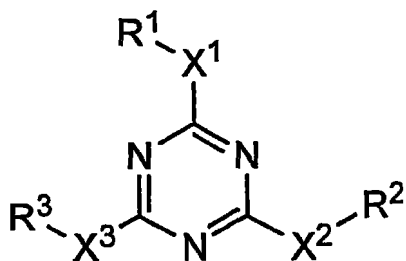
上述光学各向异性层,在最初的偏振照射(用于光取向的照射)之后,通过进一步照射偏振光或非偏振紫外线来提高反应性基团的反应率(后固化),可以改善粘附性等,同时可以以较快的搬运速度来进行生产。后固化

可以为偏振光或非偏振光，但优选为偏振光。另外，优选进行2次以上的后固化，可以只是偏振光或只是非偏振光，也可以将偏振光与非偏振光进行组合，但在进行组合的情况下，优选与非偏振光相比先照射偏振光。紫外线照射可以不进行不活泼性气体置换，但优选在氧浓度为0.5%以下的不活泼性气体氛围下进行。照射能量优选为 $20 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ ，进一步优选为 $100 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ 。照度优选为 $20 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ ，更优选为 $50 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ ，进一步优选为 $100 \sim 350 \text{ mW/cm}^2$ 。作为照射波长，在偏振照射的情况下优选在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 处具有峰，进一步优选在 $350 \sim 400 \text{ nm}$ 处具有峰。在非偏振照射的情况下优选在 $200 \sim 450 \text{ nm}$ 处具有峰，进一步优选在 $250 \sim 400 \text{ nm}$ 处具有峰。

使上述光学各向异性层的形成用组合物中含有由下述通式(1)～(3)表示的化合物中的至少一种，由此可以使液晶性化合物的分子进行水平取向。另外，在本说明书中“水平取向”，在棒状液晶的情况下，是指分子长轴与透明支撑体的水平面平行；在圆盘状液晶的情况下，是指圆盘状液晶性化合物的芯的圆盘面与透明支撑体的水平面平行，但并不要求精密地平行，在本说明书中，是指与水平面所成的倾斜角不足10度的取向。倾斜角优选为 $0 \sim 5$ 度，更优选为 $0 \sim 3$ 度，进一步优选为 $0 \sim 2$ 度，最优选为 $0 \sim 1$ 度。

以下，对于下述通式(1)～(3)依次进行说明。

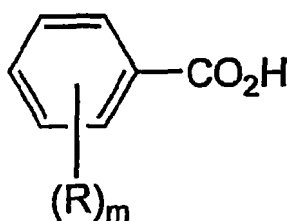
通式(1)



式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或取代基， X^1 、 X^2 和 X^3 表示单键或二价的连接基团。作为由 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别表示的取代基，优选为取代或无取代的、烷基（其中，更优选为无取代的烷基或氟取代的烷基）、芳基（其中优选为具有氟取代烷基的芳基）、取代或无取代的氨基、烷氧基、烷硫基、卤原子。由 X^1 、 X^2 和 X^3 各自表示的二价的连接基团，优选为选自

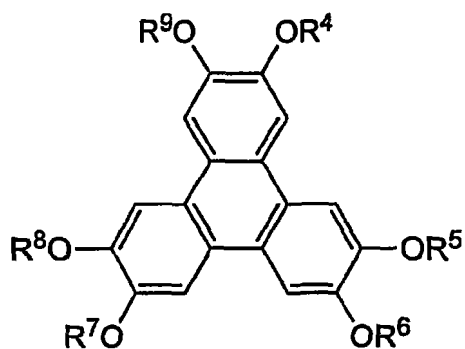
亚烷基、亚烯基、二价的芳香族基团、二价的杂环残基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^a$ (R^a 为碳原子数 1~5 的烷基或氢原子)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 以及它们的组合中的二价的连接基团。二价的连接基团更优选为选自亚烷基、亚苯基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^a$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 以及 $-\text{SO}_2-$ 中的二价的连接基团或者将选自该组中的至少二种基团组合而成的二价的连接基团。亚烷基的碳原子数优选为 1~12。亚烯基的碳原子数优选为 2~12。二价的芳香族基团的碳原子数优选为 6~10。

通式 (2)



式中, R 表示取代基, m 表示 0~5 的整数。当 m 表示 2 以上的整数时, 多个 R 可以相同也可以不同。作为 R 优选的取代基, 可以列举出与作为由 R^1 、 R^2 和 R^3 表示的取代基的优选范围相同的取代基。 m 优选表示 1~3 的整数, 特别优选为 2 或 3。

通式 (3)



式中, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子或取代基。由 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自表示的取代基, 优选为通式 (I) 中作为由 R^1 、 R^2 和 R^3 表示的取代基的优选列举的取代基。对于在本发明中使用的水平取向剂, 可以使用日本特开 2005-99248 号公报的段落号[0092]~[0096]中记载的化合物, 这些化合物的合成法也记载于该说明书中。

作为由上述通式 (1) ~ (3) 表示的化合物的添加量, 优选为液晶性化合物的质量的 0.01~20 质量%, 更优选为 0.01~10 质量%, 特别优选为

0.02~1 质量%。另外，由上述通式（1）~（3）表示的化合物，可以单独使用，也可以并用二种以上。

[取向层]

如上所述，在上述光学各向异性层的形成中可以利用取向层。取向层通常设置在透明支撑体上或该透明支撑体上涂设的下涂层上。取向层的作用是对在其上设置的液晶性化合物的取向方向进行规定。取向层只要可以对光学各向异性层赋予取向性就行，可以为任意层。作为取向层的优选例子，可以列举出：有机化合物（优选为聚合物）进行摩擦处理得到的层、无机化合物的斜向蒸镀层、以及具有微槽的层、另外还可以列举出 ω -二十三烷酸、双十八烷基甲基氯化铵以及硬脂酸甲酯等根据 Langmuir-Blodgett 法（LB 膜）形成的累积膜、或者通过施加电场或磁场使电介质进行取向而得到的层。

作为取向层用的有机化合物的例子，可以列举出：聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酰亚胺共聚物、聚乙烯醇、聚（N-羟甲基丙烯酰胺）、苯乙烯/乙烯基甲苯共聚物、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、醋酸乙烯/氯乙烯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯及聚碳酸酯等聚合物以及硅烷偶联剂等化合物。作为优选的聚合物的例子，可以列举出：聚酰亚胺、聚苯乙烯、苯乙烯衍生物的聚合物、明胶、聚乙烯醇以及具有烷基（优选碳原子数为 6 以上）的烷基改性聚乙烯醇。

在取向层的形成中优选使用聚合物。可以利用的聚合物的种类可以根据液晶性化合物的取向（特别是平均倾斜角）来确定。例如，为了使液晶性化合物取向为水平，使用不使取向层的表面能量降低的聚合物（通常的取向用聚合物）。就具体的聚合物的种类而言，在关于液晶单元或光学补偿片的各种文献中有记载。例如，优选使用聚乙烯醇或改性聚乙烯醇、聚丙烯酸或与聚丙烯酸酯的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素或改性纤维素等。在取向层用材料中可以具有与液晶性化合物的反应性基团能反应的官能团。反应性基团可以作为在侧链上引入具有反应性基团的重复单元、或者作为环状基团的取代基来引入。更优选使用在界面上与液晶性化合物形成化学键的取向层，作为这样的取向层，在日本特开平 9-152509 号公报中

进行记载，特别优选为利用酰氯或 Karenz MOI（昭和电工株式会社制）在侧链上引入有丙烯酰基的改性聚乙烯醇。取向层的厚度优选为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 。取向层可以具有作为氧阻隔膜的功能。

另外，作为 LCD 的取向层而广泛使用的聚酰亚胺膜（优选为含氟原子的聚酰亚胺）也优选作为有机取向层。其通过将聚酰胺酸（例如，日立化成工业株式会社制造的 LQ/LX 系列、日产化学株式会社制造的 SE 系列等）涂布在支撑体面上，在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.5 \sim 1$ 小时后进行摩擦来得到。

另外，上述摩擦处理可以利用作为 LCD 的液晶取向处理工序而广泛采用的处理方法。即，可以使用通过利用纸或纱布、毛毡、橡胶或尼龙、聚酯纤维等将取向层的表面在一定方向上进行摩擦来得到取向的方法。一般而言，通过使用将长度和粗细均匀的纤维平均地进行植毛而得到的布等，进行约数次摩擦来实施。

另外，作为无机斜向蒸镀膜的蒸镀物质，以 SiO_2 为代表，还可以列举出： TiO_2 、 ZnO_2 等金属氧化物、或者 MgF_2 等氟化物、还有 Au、Al 等金属。另外，金属氧化物只要是高介电常数的金属氧化物就行，可以作为斜向蒸镀物质来使用，并不限于上述物质。无机斜向蒸镀膜可以使用蒸镀装置来形成。通过将膜（支撑体）进行固定来蒸镀，或者使长条膜移动来连续地进行蒸镀，可以形成无机斜向蒸镀膜。

对于光学各向异性层，也可以使液晶性化合物在临时取向层上进行取向，将该取向固定后，在透明支撑体上使用粘接剂等来进行转印，从生产率的观点考虑，优选不进行转印而直接形成。作为在临时支撑体上形成上述光学各向异性层的方法，可以使用涂布方式、印刷方式、喷墨方式、膜转印方式各种方法。具体而言，可以通过以下方法来形成。

涂布方式：

将含有光学各向异性层组合物的涂布液在基板上展开（通过旋涂机、狭缝式涂布机、凹版涂布机、帘式淋涂布机等各种方式），进行取向处理，以任意的图案通过曝光、显影在需要的像素上形成光学各向异性层。根据需要，其后进行热处理，使其充分固化。进而重复上述工序多次，在基板上也可以形成具有多种性质的光学各向异性层。

印刷方式：

可以使用公知的印刷技术，在基板上通过凹版印刷、凸版印刷、丝网印刷、平版印刷等公知的方法来形成光学各向异性层。根据需要，其后进行热处理，使其充分固化。进而重复上述工序多次，也可以在基板上形成具有多种性质的光学各向异性层。

喷墨方式：

通过喷头使油墨组合物喷出，在基板上形成光学各向异性层。根据需要，其后进行热处理，使像素充分固化。进而重复上述工序多次，也可以在基板上形成具有多种性质的光学各向异性层。

膜转印方式：

使用预先在支撑体上涂布有光学各向异性层组合物的转印片，将光学各向异性层转印到基板上，其后以任意的图案通过曝光、显影在基板上形成光学各向异性层。根据需要，其后进行热处理，使其充分固化。进而重复上述工序多次，也可以在基板上形成具有多种性质的图像。

上述任一种情况下，也可以在上述的取向膜上设置光学各向异性层。

在上述各种方法中，从工序的简便性和平坦性的观点考虑，特别优选为膜转印方式。

[临时支撑体]

在本发明的转印材料中使用的临时支撑体，由于在将光学各向异性层转印到透明基板上之后剥离，因此，可以透明也可以不透明，没有特别限定。在构成临时支撑体的聚合物的例子中包括：纤维素酯（例如，纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯）、聚烯烃（例如，降冰片烯类聚合物）、聚（甲基）丙烯酸酯（例如，聚甲基丙烯酸甲酯）、聚碳酸酯、聚酯和聚砜、降冰片烯类聚合物。在制造工序中，为了检查光学特性，透明支撑体优选为透明且低双折射的材料，从低双折射性的观点考虑，优选为纤维素酯和降冰片烯类。作为市售的降冰片烯类聚合物，可以使用 ARTON（JSR 株式会社制）、Zeonex、Zeonox（以上为日本 Zeon 株式会社制）等。另外，优选使用价格便宜的聚碳酸酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

[热塑性树脂层]

上述转印材料可以具有热塑性树脂层。作为在热塑性树脂层的制作中使用的成分，优选为在日本特开平 5-72724 号公报中记载的有机高分子物

质,特别优选为选自根据 Vicat 法(具体为根据美国材料试验法 ASTM D1235 的聚合物软化点测定法)测定的软化点为约 80℃ 以下的有机高分子物质。具体可以列举出:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、乙烯与醋酸乙烯或其皂化物这样的乙烯共聚物、乙烯与丙烯酸酯或其皂化物、聚氯乙烯、氯乙烯与醋酸乙烯酯及其皂化物这样的氯化乙烯共聚物、聚偏氯乙烯、偏氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯与(甲基)丙烯酸酯或其皂化物这样的苯乙烯共聚物、聚乙烯基甲苯、乙烯基甲苯与(甲基)丙烯酸酯或其皂化物这样的乙烯基甲苯共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯与醋酸乙烯等(甲基)丙烯酸酯共聚物、醋酸乙烯共聚物尼龙、共聚合尼龙、N-烷氧基甲基化尼龙、N-二甲基氨基化尼龙这样的聚酰胺树脂等有机高分子。

在上述转印材料中,为了防止在多个涂布层涂布时、以及涂布后的保存时成分的混合,可以设置中间层,作为该中间层,优选使用在日本特开平 5-72724 号公报中作为“分离层”进行记载的、具有氧阻断功能的氧阻隔膜,此时,曝光时感度上升,曝光机的时间负荷减少,生产率提高。作为该氧阻隔膜,优选为显示低氧透过性、且分散或溶解于水或碱水溶液中的膜,可以从公知的膜中进行适宜选择。它们中特别优选的是聚乙烯醇与聚乙烯吡咯烷酮的组合。

也可以将上述热塑性树脂层或上述中间层与上述取向层同时使用。特别是在上述中间层中优选使用的聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮,即使作为取向层也是有效的,优选中间层和取向层为 1 层。

在上述光学各向异性层等树脂层上,为了避免贮藏时的污染或损伤来进行保护,优选设置薄的保护膜。保护膜可以与临时支撑体相同或者由类似的材料构成,但必须容易从树脂层上分离。作为保护膜材料,例如,适宜为硅纸、聚烯烃或聚四氟乙烯片。

光学各向异性层、以及根据期望形成的取向层、热塑性树脂层和中间层的各层,可以根据浸渍涂布法、气刀涂布法、帘式淋涂法、辊涂布法、绕线棒涂布法、凹版涂布法或挤出涂布法(美国专利 2681294 号说明书),通过涂布来形成。可以同时涂布二层以上的层。对于同时涂布的方法,在美国专利 2761791 号、美国专利 2941898 号、美国专利 3508947 号、美国专利 3526528 号的各说明书以及原崎勇次著的《コーティング工学》的 253

页、朝仓书店（1973）中有记载。

实施例

以下列举实施例对本发明更加具体地进行说明。在以下的实施例中所示的材料、试剂、物质质量及其比例、操作等，只要不脱离本发明的主旨，则可以适宜进行变更。因此，本发明的范围并不限于以下的具体例子。

（取向层用涂布液 AL-1 的配制）

配制下述组合物，用孔径为 $30\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器进行过滤，作为取向用涂布液 AL-1 来使用。

取向层用涂布液组成（%）

聚乙烯醇（PVA205 Kuraray 株式会社制）	3.21
聚乙烯吡咯烷酮（Luvitec K30、BASF 公司制）	1.48
蒸馏水	52.1
甲醇	43.21

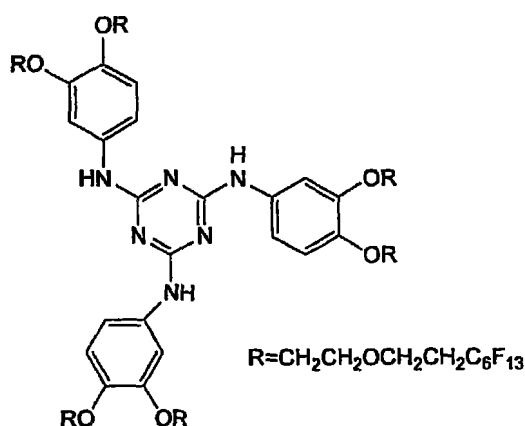
（光学各向异性层用涂布液 LC-1 的配制）

配制下述组合物后，用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器进行过滤，作为光学各向异性层用涂布液 LC-1 来使用。

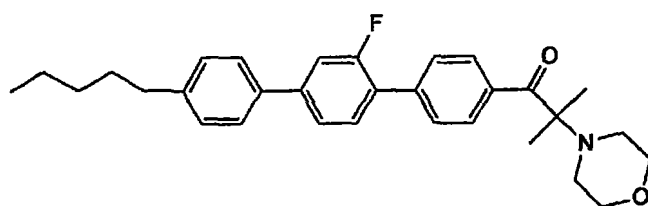
LC-1-1 根据 Tetrahedron Lett.杂志、第 43 卷，6793 页（2002）中记载的方法来进行合成。LC-1-2 通过 EP1388538A1，21 页中记载的方法来进行合成。

光学各向异性层用涂布液组成（%）

棒状液晶（Paliocolor LC242，BASF 日本）	28.6
手性剂（Paliocolor LC756，BASF 日本）	3.40
4,4'-氧化偶氮苯甲醚	0.52
苯乙烯硼酸	0.02
水平取向剂（LC-1-1）	0.10
光聚合引发剂（LC-1-2）	1.36
甲乙酮	66.0



(LC-1-1)



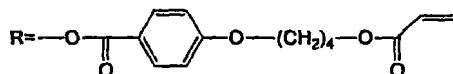
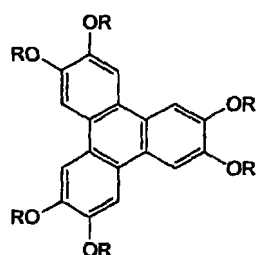
(LC-1-2)

(光学各向异性层用涂布液 LC-2 的配制)

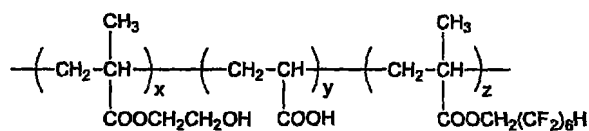
配制下述组合物后,用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器进行过滤,作为光学各向异性层用涂布液 LC-2 来使用。LC-2-1 通过日本特开平 2001-166147 号公报中记载的方法来进行合成。通过将市售的甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、以及 M5610 (Daikin 工业株式会社制) 分别以重量比 15/5/80 在甲乙酮中进行溶解 (浓度 40%), 使用 V-601 (和光纯药株式会社制) 作为聚合引发剂进行聚合, 由此来合成 LC-2-2。对于 LC-2-3, 首先通过混合酸酐法在过量的对苯二酚 (和光纯药株式会社制) 上引入辛氧基苯甲酸 (关东化学株式会社制), 得到单酰苯酚体。接着, 用碳酸亚乙酯将对羟基苯甲酸甲酯进行羟乙基化、通过酯的水解、进而通过氢溴酸的溴化, 由此来合成 2-溴乙氧基苯甲酸。将这 2 种化合物通过混合酸酐法的酯化制成二酯体, 然后, 用二甲氨基吡啶进行 4 级化, 合成作为鎓盐的 LC-2-3。

光学各向异性层用涂布液组成 (质量%)

圆盘状液晶性化合物 (LC-2-1)	30.0
环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (V#360, 大阪有机化学株式会社制)	3.3
光聚合引发剂 (IRGACURE907, Ciba Speciality Chemicals 株式会社制)	1.0
增敏剂 (カヤキュア DETX, 日本化药株式会社制)	0.33
空气界面侧垂直取向剂 (LC-2-2)	0.12
取向层侧垂直取向剂 (LC-2-3)	0.15
甲乙酮	65.1

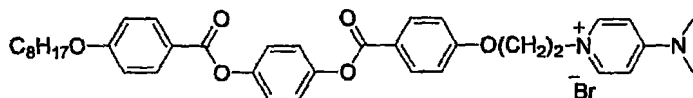


(LC-2-1)



x/y/z = 15/05/80 Mw=19000

(LC-2-2)



(LC-2-3)

(热塑性树脂层用涂布液 CU-1 的配制)

配制下述组合物, 用孔径为 30 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 作为取向层用涂布液 CU-1 来使用。

 热塑性树脂层用涂布液组成 (%)

甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸 2-乙基己酯/	5.89
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 (共聚组合比(摩尔比))=55/30/10/5、 重均分子量=10 万、 $T_g \approx 70^\circ\text{C}$)	
苯乙烯/丙烯酸共聚物 (共聚组合比(摩尔比))=65/35、 重均分子量=1 万、 $T_g \approx 100^\circ\text{C}$)	13.74
BPE-500 (新中村化学工业株式会社制)	9.20
メガファック F-780-F (大日本油墨化学工业株式会社制)	0.55
甲醇	11.22
丙二醇单甲基醚乙酸酯	6.43
甲乙酮	52.97

(中间层/取向层用涂布液 AL-1 的配制)

配制下述组合物，用孔径为 $30\mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器进行过滤，作为中间层/取向层用涂布液 AL-1 来使用。

 中间层/取向层用涂布液组成 (%)

聚乙烯醇 (PVA205, Kuraray 株式会社制)	3.21
聚乙烯吡咯烷酮 (Luvitec K30、BASF 公司制)	1.48
蒸馏水	52.1
甲醇	43.21

以下对感光性树脂层用涂布液的配制方法进行说明。表 1 中示出各种感光性树脂层用涂布液的组成。

表 1

(质量%)	PP-K1	PP-R1	PP-G1	PP-B1
K 颜料分散物	25	-	-	-
R 颜料分散物-1	-	44	-	-
R 颜料分散物-2	-	5.0	-	-
G 颜料分散物	-	-	24	-
CF エローEX3393(御国色素株式会社制)	-	-	13	-
CF 蓝 EX3357(御国色素株式会社制)	-	-	-	7.2
CF 蓝 EX3383(御国色素株式会社制)	-	-	-	13
丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)	8.0	7.6	29	23
甲乙酮	53.494	37.412	25.115	35.78
环己酮	-	-	1.3	-
粘接剂 1	9.1	-	3.0	-
粘接剂 2	-	0.8	-	-
粘接剂 3	-	-	-	17
DPHA 溶液	4.2	4.4	4.3	3.8
2-三氯甲基-5-(对苯乙烯基甲基) 1,3,4-噁二唑	-	0.14	0.15	0.15
2,4-二(三氯甲基)-6-[4-(N,N-二乙氧基羰基甲基)-3-溴苯基]-s-三嗪	0.160	0.058	0.060	-
吩噻嗪		0.010	0.005	0.020
对苯二酚单甲基醚	0.002	-	-	-
HIPLAAD ED152(楠本化成株式会社制)	-	0.52	-	-
メガファック F-176PF(大日本油墨株式会社制)	0.044	0.060	0.070	0.050

表 1 中的组合物如下所述。

[K 颜料分散物组成]

K 颜料分散物组成 (%)

炭黑 (Degussa 公司制, Special Black 250)	13.1
5-[3-氧-2-[4-[3,5-双(3-二乙基氨基丙基氨基羰基)苯基]氨基羰基]苯基偶氮]-丁酰基氨基苯并咪唑啉酮	0.65
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸=72/28 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 3.7 万)	6.72
丙二醇单甲基醚乙酸酯	79.53

[R 颜料分散物-1 组成]

R 颜料分散物-1 组成 (%)

C.I.颜料红 254	8.0
5-[3-氧-2-[4-[3,5-双(3-二乙基氨基丙基氨基羰基)苯基]氨基羰基]苯基偶氮]-丁酰基氨基苯并咪唑啉酮	0.8
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸=72/28 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 3.7 万)	8.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	83.2

[R 颜料分散物-2 组成]

R 颜料分散物-2 组成 (%)

C.I.颜料红 177	18.0
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸=72/28 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 3.7 万)	12.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	70.0

[G 颜料分散物组成]

G 颜料分散物组成 (%)	

C.I.颜料绿 36	18.0
甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸=72/28 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 3.7 万)	12.0
环己酮	35.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	35.0

[粘接剂 1 组成]

粘接剂 1 组成 (%)	

甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸=72/28 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 4 万)	27.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	73.0

[粘接剂 2 组成]

粘接剂 2 组成 (%)	

甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯= 38/25/37 摩尔比的无规共聚物 (重均分子量 3 万)	27.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	73.0

[粘接剂 3 组成]

粘接剂 3 组成 (%)	

甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯=	
36/22/42 摩尔比的无规共聚物	
(重均分子量 3 万)	27.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	73.0

[DPHA 溶液组成]

DPHA 溶液组成 (%)	

KAYARAD DPHA (日本化药株式会社制)	76.0
丙二醇单甲基醚乙酸酯	24.0

(感光性树脂层用涂布液 PP-K1 的配制)

首先,量取表 1 所记载的量的 K 颜料分散物、丙二醇单甲基醚乙酸酯,在温度 24℃ (±2℃) 下进行混合,以 150rpm 搅拌 10 分钟,接着,量取表 1 所记载的量的甲乙酮、粘接剂 1、对苯二酚单甲基醚、DPHA 溶液、2,4-二(三氯甲基)-6-[4-(N,N-二乙氧基羰基甲基)-3-溴苯基]-s-三嗪、メガファック F-176PF,在温度 25℃ (±2℃) 下依次进行添加,在温度 40℃ (±2℃) 下以 150rpm 搅拌 30 分钟,由此得到感光性树脂层用涂布液 PP-K1。

(感光性树脂层用涂布液 PP-R1 的配制)

首先,量取表 1 所记载的量的 R 颜料分散物-1、R 颜料分散物-2、丙二醇单甲基醚乙酸酯,在温度 24℃ (±2℃) 下进行混合,以 150rpm 搅拌 10 分钟,接着,量取表 1 所记载的量的甲乙酮、粘接剂 2、DPHA 溶液、2-三氯甲基-5-(对苯乙烯基甲基)1,3,4-噁二唑、2,4-二(三氯甲基)-6-[4-(N,N-二乙氧基羰基甲基)-3-溴苯基]-s-三嗪、吩噻嗪,在温度 24℃ (±2℃) 下依次进行添加,以 150rpm 搅拌 10 分钟,接着,量取表 1 所记载的量的

ED152, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行混合, 以 150rpm 搅拌 20 分钟, 再进行一步量取表 1 所记载的量的メガファック F-176PF, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行添加, 以 30rpm 搅拌 30 分钟, 用尼龙网#200 进行过滤, 由此得到感光性树脂层用涂布液 PP-R1。

(感光性树脂层用涂布液 PP-G1 的配制)

首先, 量取表 1 所记载的量的 G 颜料分散物、CF エロー EX3393、丙二醇单甲基醚乙酸酯, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行混合, 以 150rpm 搅拌 10 分钟, 接着, 量取表 1 所记载的量的甲乙酮、环己酮、粘接剂 1、DPHA 溶液、2-三氯甲基-5-(对苯乙烯基甲基) 1,3,4-噁二唑、2,4-二(三氯甲基)-6-[4-(N,N-二乙氧基羰基甲基)-3-溴苯基]-s-三嗪、吩噻嗪, 在温度 24℃ (±2℃) 下依次进行添加, 以 150rpm 搅拌 30 分钟, 再进行一步量取表 1 所记载的量的メガファック F-176PF, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行添加, 以 30rpm 搅拌 5 分钟, 用尼龙网#200 进行过滤, 由此得到感光性树脂层用涂布液 PP-G1。

(感光性树脂层用涂布液 PP-B1 的配制)

首先, 量取表 1 所记载的量的 CF 蓝 EX3357、CF 蓝 EX3383、丙二醇单甲基醚乙酸酯, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行混合, 以 150rpm 搅拌 10 分钟, 接着, 量取表 1 所记载的量的甲乙酮、粘接剂 3、DPHA 溶液、2-三氯甲基-5-(对苯乙烯基甲基) 1,3,4-噁二唑、吩噻嗪, 在温度 25℃ (±2℃) 下依次进行添加, 在温度 40℃ (±2℃) 下以 150rpm 搅拌 30 分钟, 再进行一步量取表 1 所记载的量的メガファック F-176PF, 在温度 24℃ (±2℃) 下进行添加, 以 30rpm 搅拌 5 分钟, 用尼龙网#200 进行过滤, 由此得到感光性树脂层用涂布液 PP-B1。

(滤色器 1 的制作)

根据以下方法来制作滤色器 1。

—黑色(K)图像的形成—

对无碱玻璃基板通过淋浴喷射 20 秒调节为 25℃ 的玻璃洗涤剂液, 同时用具有尼龙毛的旋转刷清洗, 纯水淋浴清洗后, 通过淋浴将硅烷偶联液 (N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷 0.3% 水溶液、商品名: KBM-603, 信越化学) 进行喷射 20 秒, 进行纯水淋浴清洗。用基板预备加

热装置将该基板在 100℃加热 2 分钟。

分别使用上述感光性涂布液 PP-K1、PP-R1、PP-G1 和 PP-B1，在上述玻璃基板上用旋涂机进行涂布，100℃干燥 2 分钟，以规定的掩模图案分别进行 PP-K1：200mJ/cm²、PP-R1：100mJ/cm²、PP-G1：100mJ/cm²和 PP-B1：100mJ/cm²的曝光，在 1%KOH 水溶液中进行显影，其后进行 240℃、1 小时的热处理，形成由黑矩阵和 R（膜厚 2.5 μm）、G（膜厚 2.0 μm）、B（膜厚 1.5 μm）构成的滤色器 1。

（滤色器 2 的制作）

首先，分别制作滤色器制作作用的下述转印材料。

（黑矩阵用感光性树脂转印材料的制作）

在厚度 75 μm 的辊状聚对苯二甲酸乙二醇酯膜临时支撑体上，使用狭缝状喷嘴，涂布热塑性树脂层用涂布液 CU-1，使其干燥。接着，将中间层/取向层用涂布液 AL-1 进行涂布，使其干燥。再将感光性树脂组合物 PP-K1 进行涂布，使其干燥，在该临时支撑体上设置干燥膜厚为 14.6 μm 的热塑性树脂层、干燥膜厚为 1.6 μm 的中间层、干燥膜厚为 2.4 μm 的感光性树脂层，并将保护膜（厚度为 12 μm 的聚丙烯膜）进行压接。这样制作将临时支撑体、热塑性树脂层、中间层（氧阻隔膜）、黑色（K）感光性树脂层一体化了的黑矩阵用感光性树脂转印材料 K-1。

（RGB 用感光性树脂转印材料的制作）

在厚度 75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯辊状膜临时支撑体上，使用狭缝状喷嘴，涂布热塑性树脂层用涂布液 CU-1，使其干燥。接着，将取向层用涂布液 AL-1 进行涂布，使其干燥。热塑性树脂层的膜厚为 14.6 μm 的、取向层为 1.6 μm。最终将感光性树脂组合物 PP-R1 进行涂布，使其干燥，形成厚度 2.7 μm 的 R 色的感光性树脂层，制作作为本发明的实施例 2 的 R 用感光性树脂转印材料 R-1。

就 G、B 而言，除了使用 PP-G1、PP-B1 代替 PP-R1 之外，同样进行操作，形成 G 用、B 用感光性树脂转印材料 G-1、B-1。转印材料 G-1 的 G 色的感光性树脂层厚度为 2.2 μm，转印材料 B-1 的 B 色的感光性树脂层厚度为 1.7 μm。

以下使用制作成的上述转印材料，来制作滤色器 2。

—黑色(K)图像的形成—

对无碱玻璃基板通过淋浴喷射 20 秒调节为 25℃ 的玻璃洗涤剂液 20 秒，同时用具有尼龙毛的旋转刷清洗，纯水淋浴清洗后，通过淋浴将硅烷偶联液（N-β（氨基乙基）γ-氨基丙基三甲氧基硅烷 0.3% 水溶液、商品名：KBM-603，信越化学）进行喷射 20 秒，进行纯水淋浴清洗。用基板预备加热装置将该基板进行 100℃ 加热 2 分钟。

使用层压机（日立インダストリイズ制（LamicII））将上述实施例 1 的转印材料在上述 100℃ 下加热 2 分钟的基板上，以橡胶辊温度 130℃、线压 100N/cm、搬运速度 2.2m/分钟进行层叠，将保护膜剥离后，用超高压水银灯以曝光量为 50mJ/cm² 进行全面曝光，使用富士胶卷制造的 TPD、TCD、TSD 显影液进行显影，再在 240℃ 下进行焙烤 2 小时，在上述玻璃基板上依次形成黑矩阵、R 像素、G 像素、B 像素，形成 R（膜厚 2.5 μm）、G（膜厚 2.0 μm）、B（膜厚 1.5 μm）的滤色器 2。

（滤色器 3 的制作）

使用分别从上述感光性涂布液 PP-R1、G1 和 B1 中除去了引发剂的涂布液，在上述无碱玻璃上利用凹版印刷形成 RGB 图案，240℃ 下实施热处理 2 小时，在上述玻璃基板上形成 R（膜厚 2.5 μm）、G（膜厚 2.0 μm）、B（膜厚 1.5 μm）的滤色器 3。

（滤色器 4 的制作）

使用分别从上述感光性涂布液 PP-R1、G1 和 B1 中除去了引发剂的涂布液，通过上述涂布方式在基板上预先形成黑矩阵，再用喷墨法形成 RGB 图案，240℃ 下实施热处理 2 小时，在上述玻璃基板上形成 R（膜厚 2.5 μm）、G（膜厚 2.0 μm）、B（膜厚 1.5 μm）的滤色器 4。

（偏振 UV 照射装置 POLUV-1）

使用搭载有在 350~400nm 处具有强发射光谱的 D-Bulb 的微波发光方式的紫外线照射装置（Light Hammer 10，240W/cm，Fusion UV systems 公司制）作为 UV 光源，在距离照射面 3cm 的位置上设置线栅偏振过滤器（ProFlux PPL02（高透射率类型），Moxtek 公司制），制作偏振 UV 照射装置。该装置的最大照度为 400mW/cm²。

（光学各向异性层转印材料 1 的制作）

在厚度 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的辊状聚对苯二甲酸乙二醇酯膜临时支撑体上,使用狭缝状喷嘴,涂布取向层用涂布液 AL-1,使其干燥。膜厚为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 。接着,将所形成的取向层进行摩擦处理后,在其上用#6 的绕线棒涂布机涂布光学各向异性层用涂布液 LC-1,膜面温度为 95°C 进行加热干燥 2 分钟,使其熟化,形成具有均匀的液晶相的层。进而,在熟化后,立即在氧浓度为 0.3% 以下的氮气氛下使用 POLUV-1 对该层以使偏振片的透射轴成为透明支撑体的 TD 方向的方式照射偏振 UV (照度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$, 照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$), 从而对光学各向异性层进行固定,形成厚度为 $2.75\text{ }\mu\text{m}$ 的光学各向异性层。

(光学各向异性层转印材料 2 的制作)

在厚度 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯辊状膜的临时支撑体上,使用狭缝状喷嘴,涂布热塑性树脂层用涂布液 CU-1,使其干燥。接着,将取向层用涂布液 AL-1 进行涂布,使其干燥。热塑性树脂层的膜厚为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、取向层为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 。接着,将所形成的取向层进行摩擦处理后,在其上用#6 的绕线棒涂布机涂布光学各向异性层用涂布液 LC-1,膜面温度为 95°C 进行加热干燥 2 分钟,使其熟化,形成具有均匀的液晶相的层。进而,在熟化后,立即在氧浓度为 0.3% 以下的氮气氛下使用 POLUV-1 对该层以使偏振片的透射轴成为透明支撑体的 TD 方向的方式照射偏振 UV (照度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$, 照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$), 从而对光学各向异性层进行固定,形成厚度为 $2.75\text{ }\mu\text{m}$ 的光学各向异性层。

(光学各向异性层转印材料 3 的制作)

用#3.4 的绕线棒涂布机涂布 LC-2 作为光学各向异性层涂布液, 125°C 进行加热干燥 3 分钟,使其熟化,形成具有均匀的液晶相的层,然后,在空气下使用 $160\text{W}/\text{cm}$ 的空气冷却金属卤化物灯(EYEGRAPHICS 株式会社制),照射照度为 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线,对光学各向异性层进行固定,形成厚度为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 的光学各向异性层,除此之外,与光学各向异性层转印材料 1 同样地制作光学各向异性层转印材料 3。

(相位差测定)

通过使用了纤维型分光计的平行尼科耳法,测定任意波长 λ 处的正面延迟 $\text{Re}(0)$ 、以及将慢轴作为旋转轴使样品倾斜 ± 40 度时的延迟 $\text{Re}(40)$ 、

Re (-40)。测定 λ 为545nm的延迟。上述光学各向异性层的相位差，通过用预先测定的基底的透射率数据进行校正，求出仅光学各向异性层的相位差。将光学各向异性层转印材料1、2和3的相位差测定结果示于表2中。

表2

试样	Re	Re (40)	Re (-40)
光学各向异性层转印材料1	33.0	67.1	67.3
光学各向异性层转印材料2	33.2	67.3	67.1
光学各向异性层转印材料3	130.0	119.8	119.2

(实施例1~3)

在上述滤色器1基板上，使用层压机（日立インダストリイズ制（LamicII型）），分别将上述实施例1~3的转印材料在上述100℃下加热2分钟的基板上以橡胶辊温度130℃、线压100N/cm、搬运速度2.2m/分钟进行层叠，将临时支撑体和取向膜剥离后，在滤色器上设置光学各向异性层。此时，基于滤色器的RGB像素的厚度差，光学各向异性层的RGB各像素上的光学各向异性层的厚度不同，R上为3.15 μ m，G上为2.75 μ m，B上为2.15 μ m。另外，RGB像素上的延迟Re(40)、Re(-40)如下。

对于R、G、B，测定 λ 分别为611nm、545nm、435nm的延迟。

试样	Re	Re (40)	Re (-40)
实施例1 R上	19.1	50.3	50.4
G上	33.6	67.3	67.8
B上	48.2	86.4	86.1
实施例2 R上	19.3	50.5	50.4
G上	33.8	67.5	67.8
B上	48.0	86.3	86.2
实施例3 R上	100.5	83.0	81.4
G上	130.0	119.8	119.2
B上	150.0	130.8	129.2

在制成的带有光学各向异性层的滤色器上，通过溅射法形成2000Å的ITO膜，再在其上设置聚酰亚胺的取向膜。其后，通过光刻工序，在黑矩

阵上形成液晶厚度为 5 μ m 的间隔物。接着，与在滤色器的像素群周围设置的黑矩阵的外框相当的位置上，印刷含有间隔物粒子的环氧树脂的密封剂，用 10kg/cm 的压力使滤色器基板与对向基板（玻璃基板上设置有 TFT 层的基板）进行贴合。接着，将贴合后的玻璃基板进行 150℃、90 分钟热处理，使密封剂固化，得到 2 片玻璃基板的层叠体。将该玻璃基板层叠体在真空下进行脱气，其后返回到大气压，在 2 片玻璃基板的间隙中注入液晶，得到液晶单元。在该液晶单元的两面上，贴付 SANRITZ 株式会社制造的偏振片 HLC-2518。

作为彩色液晶显示装置用冷阴极管背光，将 BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu、Mn 与 LaPO₄:Ce、Tb 以重量比 50:50 进行混合而得到的荧光体设为绿色（G），Y₂O₃:Eu 设为红色（R）、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 设为蓝色（B），制作具有任意色调的白色的三波长荧光灯。在该背光上设置带有上述偏振片的液晶单元，制作 VA-LCD。

（VA-LCD 的评价）

对于所制作的液晶显示装置的黑显示（未施加电压）时的 LCD 的、特别是在拐角处的光泄漏，首先在室温条件下目测观察，之后在 40℃、90%RH 的恒温恒湿条件下静置 48 小时，之后再次进行观察。结果示于表 3 中。

表 3

试样	目测评价结果
实施例 1	黑显示几乎没有变化，拐角处没有观察到显著的光泄漏。

（VA-LCD 的评价）

用视角测定装置（EZ Contrast 160D，ELDIM 公司制）对所制作的液晶显示装置的视角特性进行测定。对黑显示（未施加电压）时只在 LCD 正面的右方向、右上 45 度方向、上方向 0～80 度变化视角时的颜色变化通过目测进行评价，将该评价结果示于表 4 中。

表 4

试样	目测评价结果
实施例 1	为良好的对比度视角特性，几乎没有观察到黑显示时的颜色偏差

(实施例 4~6)

使用滤色器 2 基板,除此以外,与实施例 1 同样进行,在滤色器上设置光学各向异性层。此时,基于滤色器的 RGB 像素的厚度差,光学各向异性层的 RGB 各像素上的光学各向异性层的厚度不同,R 上为 $3.15\mu\text{m}$,G 上为 $2.75\mu\text{m}$,B 上为 $2.15\mu\text{m}$ 。

另外,RGB 像素上的延迟 $\text{Re}(40)$ 、 $\text{Re}(-40)$ 如下所述。

对于 R、G、B,测定 λ 分别为 611nm、545nm、435nm 的延迟。

试样	Re	Re (40)	Re (-40)
实施例 4 R 上	19.2	50.2	50.4
G 上	33.5	67.2	67.9
B 上	48.1	86.5	86.3
实施例 5 R 上	19.3	50.7	50.4
G 上	33.6	67.8	67.5
B 上	48.3	86.3	86.2
实施例 6 R 上	100.2	83.3	82.4
G 上	130.6	119.5	119.8
B 上	150.5	130.5	129.8

另外,与实施例 1 同样进行 VA-LCD 制作,对其进行评价,结果黑显示几乎无变化,在拐角处也没有观察到显著的光泄漏。另外,得到了良好的对比度视角特性、几乎没有观察到黑显示时的颜色偏差的结果。

(实施例 7~9)

使用滤色器 3 基板,除此以外,与实施例 1 同样进行,在滤色器上设置光学各向异性层。此时,基于滤色器的 RGB 像素的厚度差,光学各向异性层的 RGB 各像素上的光学各向异性层的厚度不同,R 上为 $3.15\mu\text{m}$,G 上为 $2.75\mu\text{m}$,B 上为 $2.15\mu\text{m}$ 。另外,RGB 像素上的延迟 $\text{Re}(40)$ 、 $\text{Re}(-40)$ 如下所述。

对于 R、G、B,测定 λ 分别为 611nm、545nm、435nm 的延迟。

试样	Re	Re (40)	Re (-40)
实施例 7 R 上	19.4	50.5	50.2
G 上	33.5	67.4	67.7
B 上	48.4	86.5	86.3
实施例 8 R 上	19.2	50.5	50.2
G 上	33.7	67.5	67.8
B 上	48.1	86.4	86.1
实施例 9 R 上	100.3	83.2	81.9
G 上	130.9	119.1	119.2
B 上	150.1	130.0	129.6

另外，与实施例 1 同样进行 VA-LCD 制作，对其进行评价，结果黑显示几乎无变化，在拐角处也没有观察到显著的光泄漏。另外，得到了良好的对比度视角特性、几乎没有观察到黑显示时的颜色偏差的结果。

（实施例 10~12）

使用滤色器 4 基板，除此以外，与实施例 1 同样进行，在滤色器上设置光学各向异性层。此时，基于滤色器的 RGB 像素的厚度差，光学各向异性层的 RGB 各像素上的光学各向异性层的厚度不同，R 上为 $3.15\ \mu\text{m}$ ，G 上为 $2.75\ \mu\text{m}$ ，B 上为 $2.15\ \mu\text{m}$ 。另外，RGB 像素上的延迟 Re (40)、Re (-40) 如下所述。

对于 R、G、B，测定 λ 分别为 611nm、545nm、435nm 的延迟。

试样	Re	Re (40)	Re (-40)
实施例 10 R 上	19.1	50.3	50.4
G 上	33.6	67.3	67.8
B 上	48.2	86.4	86.1
实施例 11 R 上	19.3	50.5	50.4
G 上	33.8	67.5	67.8
B 上	48.0	86.3	86.2
实施例 12 R 上	100.5	83.0	81.4
G 上	130.0	119.8	119.2
B 上	150.0	130.8	129.2

另外，与实施例 1 同样进行 VA-LCD 制作，对其进行评价，结果黑显示几乎无变化，在拐角处也没有观察到显著的光泄漏。另外，得到了良好的对比度视角特性、几乎没有观察到黑显示时的颜色偏差的结果。

[比较例 1]

在实施例 1 中，除了没有设置光学各向异性层之外，与实施例 1 同样来制作 VA-LCD。与实施例 1 同样进行其评价，结果整体上几乎没有变化，但在像素拐角处观察到极微小的光泄漏。对比度视角与实施例 1 同等，但从倾斜方向进行观察时，观察到着色，得到了显示品质变差的结果。

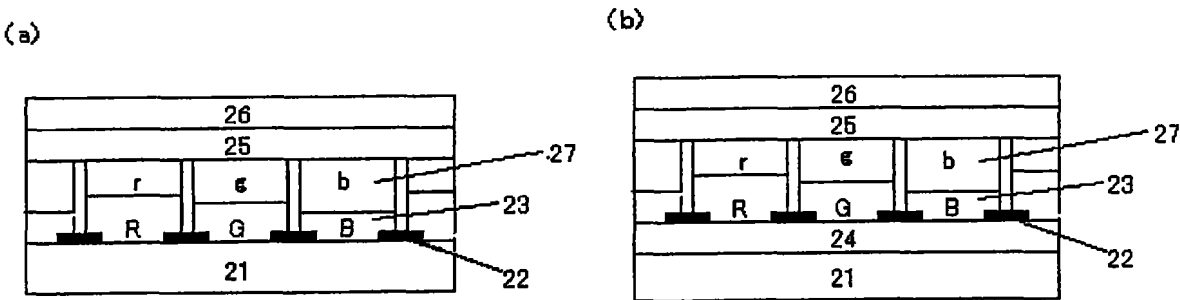


图1

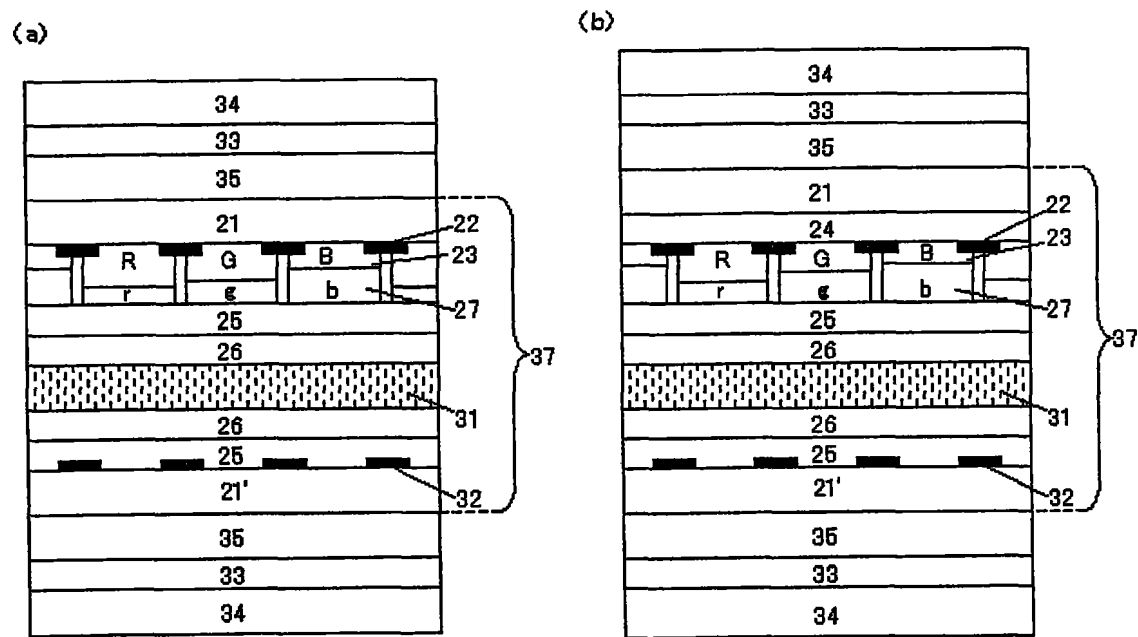


图2

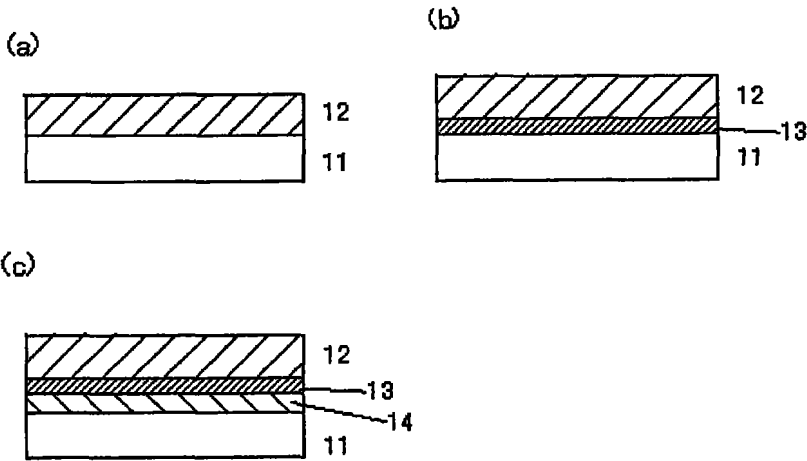


图3

专利名称(译)	液晶单元用基板的制造方法、液晶单元用基板以及液晶显示装置		
公开(公告)号	CN101371189A	公开(公告)日	2009-02-18
申请号	CN200780002615.6	申请日	2007-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	佐藤守正 网盛一郎		
发明人	佐藤守正 网盛一郎		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133516 C09K19/2007 G02F2413/09 G02F2413/02 C09K19/3068 C09K2019/3408 G02B5/201 G02B5/3033 C09K2019/0448 G02F1/13363 C09K2019/0429 G02F2001/133565		
代理人(译)	陈建全		
优先权	2006010988 2006-01-19 JP		
其他公开文献	CN101371189B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种液晶单元用基板的制造方法，其包括：在基板上形成具有相互不同的二种以上的色相、并且各色相的区域具有不同的厚度的图像的工序；以及在该图像上的各色相的区域上形成的至少一层的具有相互不同的膜厚、且单轴性或双轴性的光学各向异性层的工序。

