



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102197333 B

(45) 授权公告日 2014.04.16

(21) 申请号 200980142070.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.06.23

G02F 1/1337(2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 2/44(2006.01)

2008-271376 2008.10.21 JP

C08F 20/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 73/10(2006.01)

2011.04.21

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特开平 6-202118 A, 1994.07.22, 全文.

PCT/JP2009/002862 2009.06.23

JP 特开平 9-185066 A, 1997.07.15, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2003/0160210 A1, 2003.08.28, 全文.

W02010/047011 JA 2010.04.29

EP 2065361 A2, 2009.06.03, 全文.

(73) 专利权人 夏普株式会社

JP 特开 2007-304509 A, 2007.11.22, 全文.

地址 日本大阪府

审查员 关键

(72) 发明人 水崎真伸 仲西洋平

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

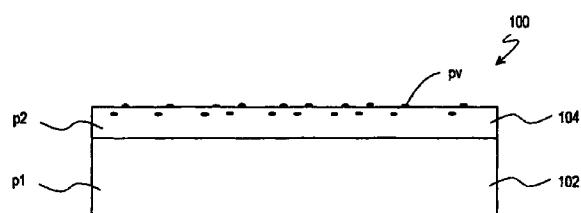
权利要求书6页 说明书46页 附图5页

(54) 发明名称

取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置及其形成方法

(57) 摘要

本发明提供取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置及其形成方法。本发明的取向膜材料含有：第一聚酰亚胺(p1)的前体；第二聚酰亚胺(p2)和其前体；和乙烯基类单体。乙烯基类单体用通式(1)P1-A1-(Z1-A2)n-P2表示，其中，在通式(1)中，P1和P2独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，A1和A2独立表示1,4-亚苯基、1,4-环己烷或2,5-噻吩，或者萘-2,6-二基或蒽-2,7-二基，A1和A2中的至少一个被至少一个氟基取代，Z1为-COO-基、-OCO-基、-O-基、-CONH-基或单键，n为0或1。



B

102197333

CN

1. 一种取向膜材料,其特征在于:

所述取向膜材料含有:

第一聚酰亚胺的前体;

与所述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个;和具有乙烯基的乙烯基类单体,

所述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示,其中,在通式 (1) 中,  $P1$  和  $P2$  独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,  $A1$  和  $A2$  独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘧吩,或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基,  $A1$  和  $A2$  中的至少一个被至少一个氟基取代,  $Z1$  为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的取向膜材料,其特征在于:

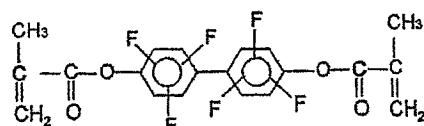
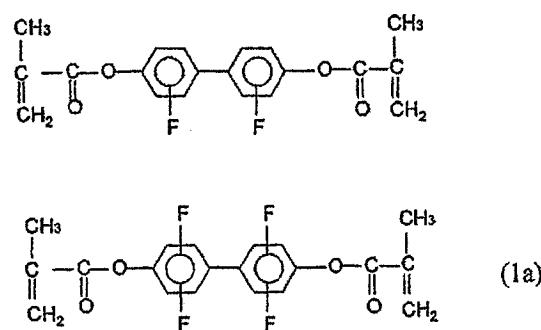
所述乙烯基类单体是具有对称结构的二官能单体。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料,其特征在于:

所述乙烯基类单体是二甲基丙烯酸酯单体。

4. 如权利要求 1 或 2 所述取向膜材料,其特征在于:

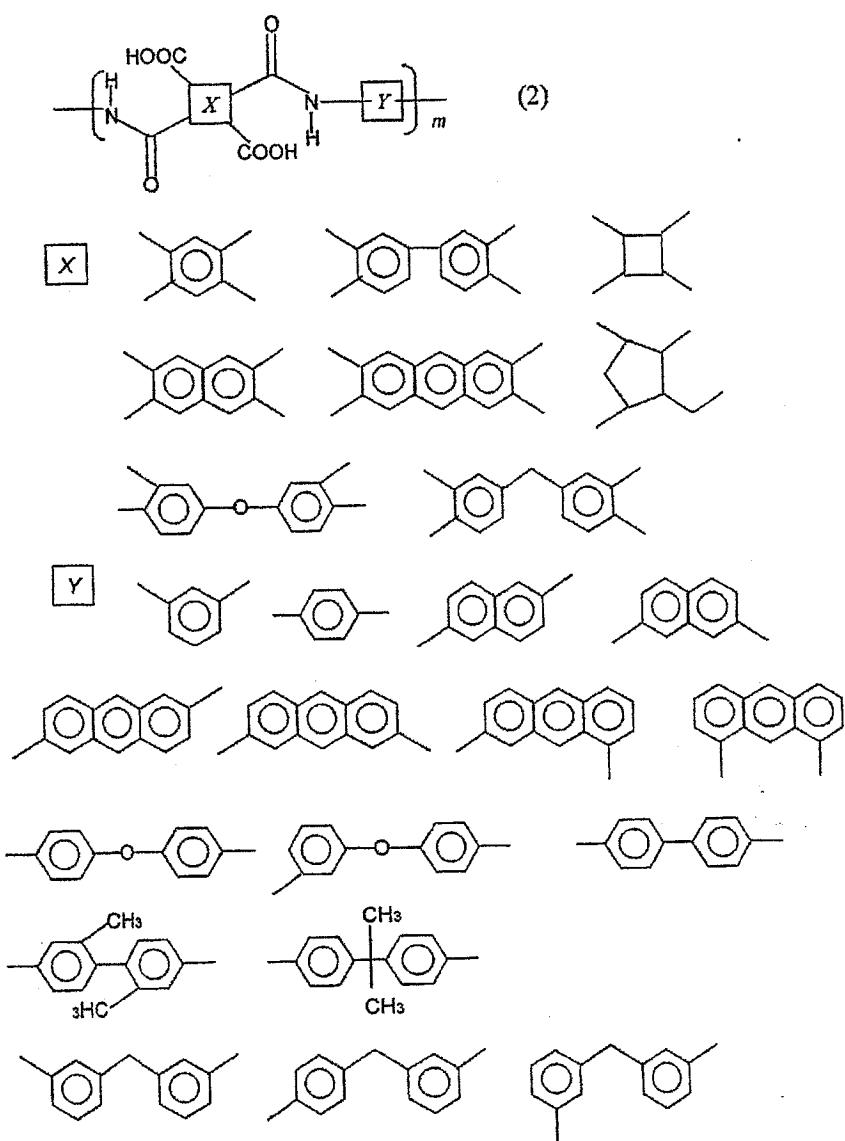
所述乙烯基类单体用结构式 (1a) 表示:



◦

5. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料,其特征在于:

所述第一聚酰亚胺的前体用通式 (2) 表示:



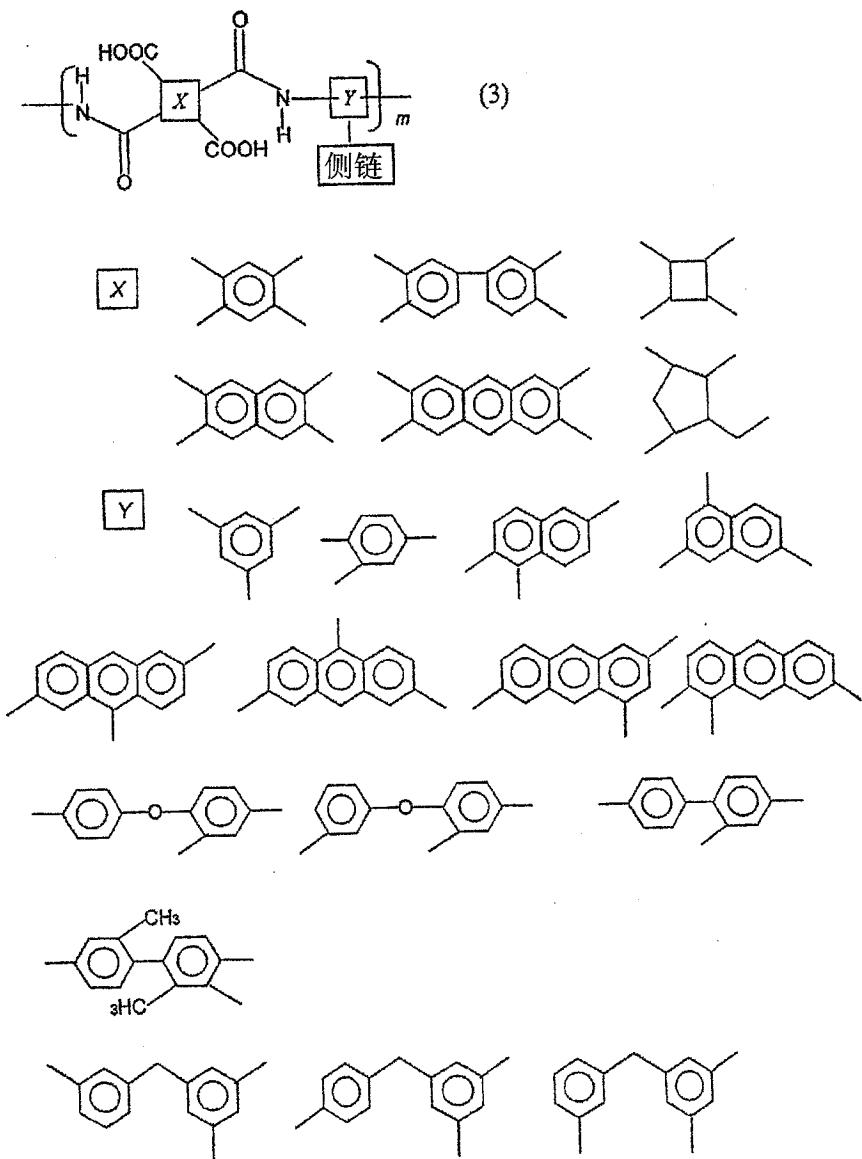
其中,  $m$  是表示重复数的正整数。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料, 其特征在于:

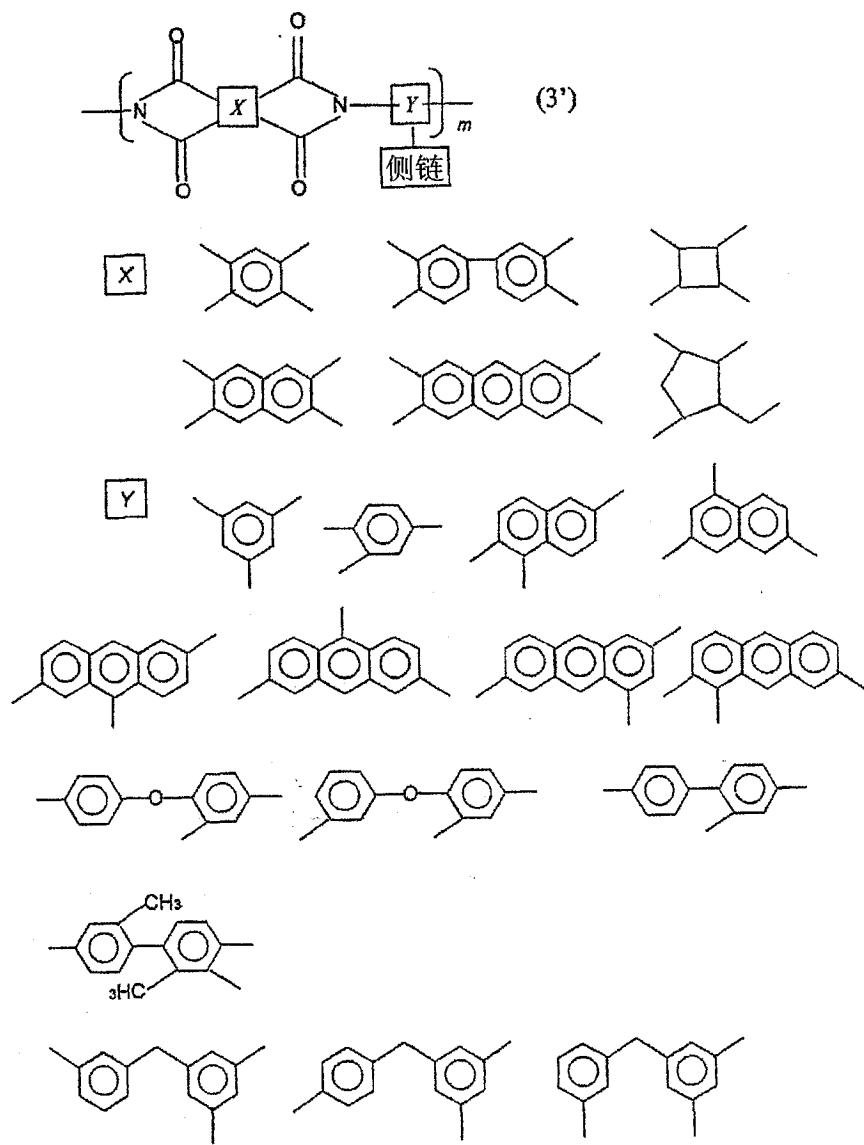
所述第一聚酰亚胺的前体的侧链具有垂直取向性基。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料, 其特征在于:

所述第二聚酰亚胺的前体用通式 (3) 表示:



所述第二聚酰亚胺用通式(3')表示：



其中,  $m$  是表示重复数的正整数。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料，其特征在于：

所述第二聚酰亚胺具有含有氟基的侧链。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料，其特征在于：

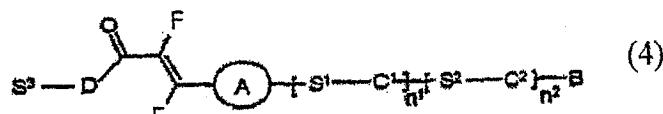
所述第二聚酰亚胺具有光反应性官能基。

10. 如权利要求 9 所述的取向膜材料，其特征在于：

所述光反应性官能基是选自肉桂酸酯基、查尔酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的至少一个。

11. 如权利要求 9 所述的取向膜材料，其特征在于：

所述第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个具有用通式 (4) 表示的侧链：



其中,  $n^1$ 、 $n^2$  是表示重复数的正整数。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料, 其特征在于 :

所述第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个具有含有垂直取向性基的侧链。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的取向膜材料, 其特征在于 :

所述乙烯基类单体相对于所述取向膜材料的浓度为 2wt% 以上 20wt% 以下。

14. 一种取向膜, 其特征在于 :

所述取向膜具有 :

第一聚酰亚胺 ;

与所述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺 ; 和

乙烯基类单体聚合而成的聚乙烯基化合物,

所述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示, 其中, 在通式 (1) 中,  $P1$  和  $P2$  独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,  $A1$  和  $A2$  独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘧吩, 或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基,  $A1$  和  $A2$  中的至少一个被至少一个氟基取代,  $Z1$  为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

15. 如权利要求 14 所述的取向膜, 其特征在于 :

所述取向膜具有 : 含有所述第一聚酰亚胺的第一取向层 ; 和含有所述第二聚酰亚胺的第二取向层。

16. 如权利要求 15 所述的取向膜, 其特征在于 :

所述聚乙烯基化合物存在于所述第二取向层内和所述第二取向层的表面。

17. 一种液晶显示装置, 其特征在于 :

所述液晶显示装置包括 :

具有像素电极的有源矩阵基板 ;

具有对置电极的对置基板 ; 和

设置在所述有源矩阵基板和所述对置基板之间的垂直取向型的液晶层,

所述有源矩阵基板和所述对置基板中的至少一个还具有设置在所述液晶层侧的取向膜,

所述取向膜具有 :

第一聚酰亚胺 ;

与所述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺 ; 和

乙烯基类单体聚合而成的聚乙烯基化合物,

所述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示, 其中, 在通式 (1) 中,  $P1$  和  $P2$  独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,  $A1$  和  $A2$  独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘙吩, 或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基,  $A1$  和  $A2$  中的至少一个被至少一个氟基取代,  $Z1$  为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

18. 如权利要求 17 所述的液晶显示装置, 其特征在于 :

所述取向膜具有 : 含有所述第一聚酰亚胺的第一取向层 ; 和含有所述第二聚酰亚胺的第二取向层。

19. 如权利要求 18 所述的液晶显示装置, 其特征在于 :

所述第二取向层设置在比所述第一取向层靠近所述液晶层侧的位置,

所述聚乙烯基化合物存在于所述第二取向层内和所述第二取向层的表面。

20. 如权利要求 17 ~ 19 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于 :

所述取向膜以使无施加电压时所述液晶层的液晶分子从所述取向膜的主面的法线方向倾斜的方式规定所述液晶分子。

21. 如权利要求 17 ~ 19 中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于 :

所述液晶显示装置具有多个像素,

所述液晶层在所述多个像素的每个像素中具有基准取向方位相互不同的多个液晶畴。

22. 如权利要求 21 所述的液晶显示装置,其特征在于 :

所述多个液晶畴是四个液晶畴。

23. 一种取向膜的形成方法,其特征在于,包括以下工序 :

准备取向膜材料,该取向膜材料含有第一聚酰亚胺的前体、与所述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个、和乙烯基类单体;

涂敷所述取向膜材料;和

加热所述取向膜材料,使所述第一聚酰亚胺的前体的至少一部分酰亚胺化成所述第一聚酰亚胺,使所述乙烯基类单体聚合而形成聚乙烯基化合物,

在准备所述取向膜材料的工序中,所述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示,其中,在通式 (1) 中, P1 和 P2 独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, A1 和 A2 独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘧吩,或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基, A1 和 A2 中的至少一个被至少一个氟基取代, Z1 为 -COO- 基、-OCO- 基、-O- 基、-CONH- 基或单键, n 为 0 或 1。

24. 如权利要求 23 所述的取向膜的形成方法,其特征在于 :

在所述加热工序之后,所述第二聚酰亚胺的酰亚胺化率大于所述第一聚酰亚胺的酰亚胺化率。

25. 如权利要求 23 或 24 所述的取向膜的形成方法,其特征在于 :

涂敷所述取向膜材料的工序包括用印刷法、喷墨法或旋涂法进行所述取向膜材料的涂敷的工序。

## 取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置及其形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及取向膜、取向膜材料和具有上述取向膜的液晶显示装置及其形成方法。

### 背景技术

[0002] 液晶显示装置不仅用作便携式电话的显示部等小型的显示装置,也用作大型电视机。虽然以往经常使用的 TN(Twisted Nematic:扭转向列)模式的液晶显示装置具有较窄的视野角,但近年来也在制作被称为 IPS(In-Plane-Switching:面内开关)模式和 VA(Vertical Alignment:垂直取向)模式的广视野角的液晶显示装置。在这样的广视野角模式中,VA 模式由于能够实现高对比度,所以被众多液晶显示装置采用。

[0003] 在液晶显示装置中,具有规定其附近的液晶分子的取向方向的取向膜,在 VA 模式的液晶显示装置中,取向膜使液晶分子与其主面大致垂直地取向。一般的取向膜由具有耐热性、耐溶剂性和吸湿性等优点的聚酰亚胺形成。

[0004] 作为 VA 模式的一种,已知有在一个像素区域形成多个液晶畴的 MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多畴垂直取向)模式。MVA 模式的液晶显示装置,在以夹着垂直取向型液晶层的方式相对的一对基板中的至少一方的液晶层一侧设置有取向限制结构。取向限制结构是指,例如设置于电极的线状的狭缝(开口部)或肋(突起结构)。通过取向限制结构,从液晶层的一侧或两侧赋予液晶分子取向限制力,形成取向方向不同的多个液晶畴(典型的是四个液晶畴),谋求改善视野角特性。

[0005] 另外,作为 VA 模式的另外一种,还已知有 CPA(Continuous Pinwheel Alignment:连续焰火状排列)模式。在一般的 CPA 模式的液晶显示装置中,设置有具有对称性高的形状的像素电极,并且与液晶畴的中心对应地在对置电极上设置有突起物。该突起物也被称为铆钉。当施加电压时,液晶分子按照由与对置电极对称性高的像素电极形成的斜电场呈放射形状倾斜取向。另外,通过铆钉的倾斜侧面的取向限制力,液晶分子的倾斜取向稳定。像这样,通过使一个像素内的液晶分子呈放射形状取向,对视野角特性进行改善。

[0006] 与由取向膜规定液晶分子的预倾方向的 TN 模式液晶显示装置不同,在 MVA 模式的液晶显示装置中,由于通过线状的狭缝或肋赋予液晶分子取向限制力,所以对于像素区域内的液晶分子的取向限制力因离开狭缝或肋的距离而不同,像素内的液晶分子的响应速度产生差异。同样,在 CPA 模式中像素内液晶分子的响应速度也会产生差异,而且,像素电极的尺寸越大,响应速度差异就越显著。进一步,由于 VA 模式的液晶显示装置中设置有狭缝、肋或铆钉的区域的光透过率低,所以难以实现高亮度。

[0007] 为了回避上述问题,在 VA 模式液晶显示装置中,还已知使用在没有施加电压时赋予液晶分子取向限制力使得液晶分子从取向膜的主面的法线方向倾斜的取向膜(例如参照专利文献 1、2)。

[0008] 在专利文献 1 公开的液晶显示装置中,对取向膜进行摩擦等取向处理,通过取向

膜将液晶分子规定成在无施加电压时也从其正面法线方向倾斜取向,由此,实现响应速度的提高。进一步,取向膜以使一个像素内的液晶分子对称取向的方式规定液晶分子的预倾方位,由此进行视野角特性的改善。在专利文献 1 公开的液晶显示装置中,在液晶层中,与第一取向膜的两个取向区域和第二取向膜的两个取向区域的组合相应地,形成四个液晶畴,由此谋求实现广视角化。

[0009] 另外,专利文献 2 公开的取向膜由侧链具有光反应性官能基的感光性材料形成,通过从倾斜方向对该取向膜照射光,在无施加电压状态下对液晶分子赋予预倾使得液晶分子从取向膜的正面法线方向倾斜。由这种光取向处理赋予预倾的取向膜也被称为光取向膜。专利文献 2 公开的光取向膜,通过使用含有光反应性官能基的键合结构的取向膜材料,将预倾角的偏差控制在 1° 以下。

[0010] 使用一种聚合物形成的取向膜,有时无法得到充分的特性。因此,正在研究由两种不同的聚合物形成取向膜(参照专利文献 3 和非专利文献 1)。

[0011] 专利文献 3 公开的取向膜,具有:由分子量和/或极性大的第一聚合物形成的主体层;和由分子量和/或极性小的第二聚合物形成的表面层。第一聚合物使用含有几乎不产生内部 DC 偏置电压的芳香族的材料(例如,日产化学工业株式会社制 SE7690)。另外,第二聚合物是预倾角对紫外线照射的变化大的材料,是环丁烷(cyclobutane)类聚合物的材料。在专利文献 3 中,第二聚合物使用日产化学工业制 SE7210。

[0012] 另外,在非专利文献 1 中,公开了含有以聚酰胺酸为主成分的下侧层和以聚酰亚胺为主成分的上侧层的取向膜。在非专利文献 1 中,通过适当地设定预烘烤的温度和时间,进行上侧层和下侧层的两层分离。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1:日本特开平 11-352486 号公报

[0016] 专利文献 2:国际公开第 2006/121220 号公报

[0017] 专利文献 3:日本特开平 8-334771 号公报

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献 1:Mu-Sun Kwak 等,“TFT-LCD 中混合型取向膜的观察(Observation of Hybrid Type Alignment Film in TFT-LCD)”,2007 年日本液晶学会讨论会演讲预稿集,2007 年 9 月,PA03, p138

## 发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 一般而言,存在以下情况:当液晶显示装置持续长时间显示同一图案时,即使切换显示,之前的图案也会残留。这样的现象也被称为残影。例如,使画面的一部分区域长时间显示白色,其他区域长时间显示黑色后,当使液晶面板整体显示相同的中间灰度等级时,有时会看到,之前显示白色的区域比之前显示黑色的区域稍亮。

[0022] 这种残影的原因之一是电荷的蓄积。显示黑色的区域蓄积的电荷量,与显示白色的区域蓄积的电荷量不同,液晶中的杂质离子蓄积在取向膜和液晶层的界面,起因于此,产生电场。因而,当将整体切换到相同的灰度等级时,在显示白色和黑色的区域的各个液晶层

中施加有不同的电压,作为残影被看到。

[0023] 另外,通过向各像素施加极性反转的电压,能够一定程度抑制起因于这种电荷蓄积的残影。因此,起因于电荷蓄积的残影也被称为DC残影。另外,为了抑制DC残影而施加极性反转的电压的驱动也被称为极性反转驱动。另外,实际上,有时即使进行极性反转驱动,也难以施加极性完全对称的电压,发生的残影作为闪烁被看到。

[0024] 另外,预倾角发生微小的变化也会发生残影。由于当预倾角发生变化时会对V-T特性产生影响,所以即使施加相同的电压,透过率也会变化。由于白显示时的施加电压与黑显示时的施加电压不同,所以预倾角的变化量因施加电压而不同,其后,当将整体切换到相同的灰度等级时,有时会看到起因于预倾角的变化的残影。这样的残影即使进行极性反转驱动也无法抑制,也被称为AC残影。

[0025] 本发明鉴于上述课题,目的在于提供抑制起因于预倾角的变化的残影的取向膜、用于形成上述取向膜的取向膜材料和具有上述取向膜的液晶显示装置及其形成方法。

[0026] 用于解决课题的手段

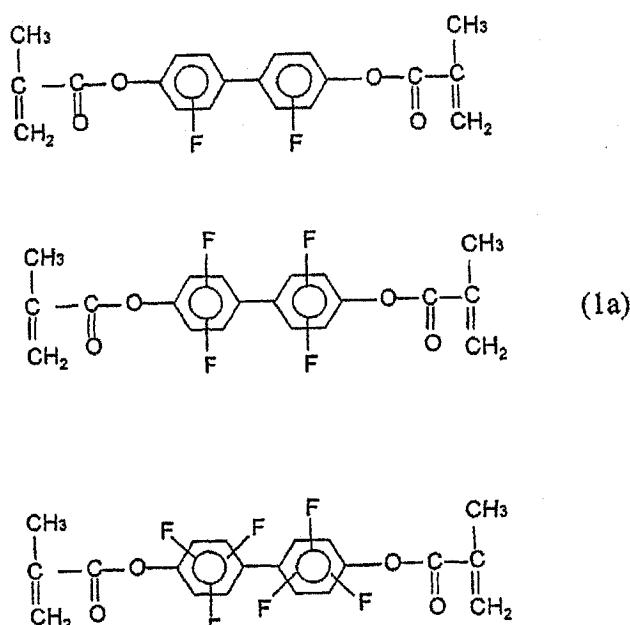
[0027] 本发明的取向膜材料,其特征在于:上述取向膜材料含有:第一聚酰亚胺的前体;与上述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个;和具有乙烯基的乙烯基类单体,上述乙烯基类单体用通式(1)P1-A1-(Z1-A2)n-P2表示,其中,在通式(1)中,P1和P2独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,A1和A2独立表示1,4-亚苯基、1,4-环己烷或2,5-噻吩,或者萘-2,6-二基或蒽-2,7-二基,A1和A2中的至少一个被至少一个氟基取代,Z1为-COO-基、-OCO-基、-O-基、-CONH-基或单键,n为0或1。

[0028] 在某个实施方式中,上述乙烯基类单体是具有对称结构的二官能单体。

[0029] 在某个实施方式中,上述乙烯基类单体是二甲基丙烯酸酯单体。

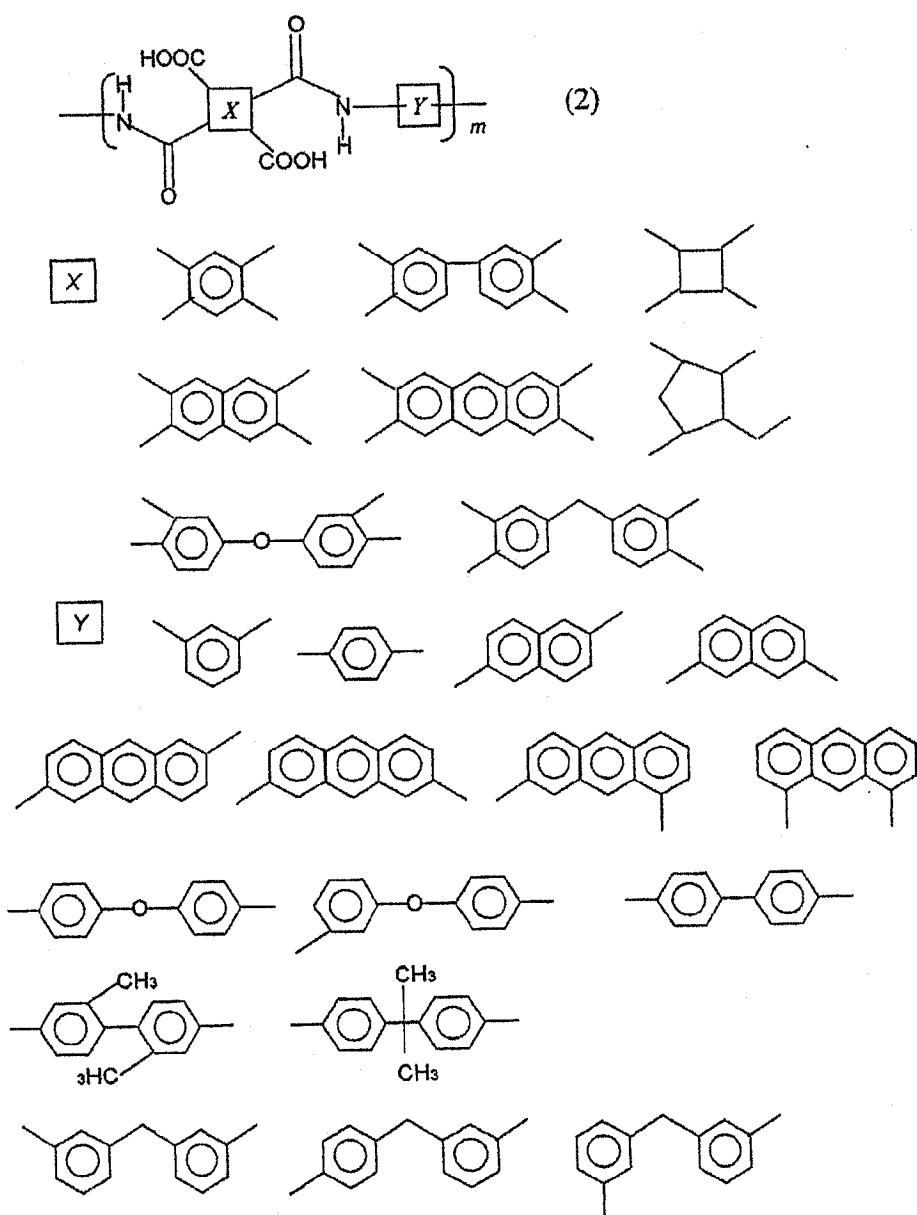
[0030] 在某个实施方式中,上述乙烯基类单体用结构式(1a)表示:

[0031]



[0032] 在某个实施方式中,上述第一聚酰亚胺的前体用通式(2)表示:

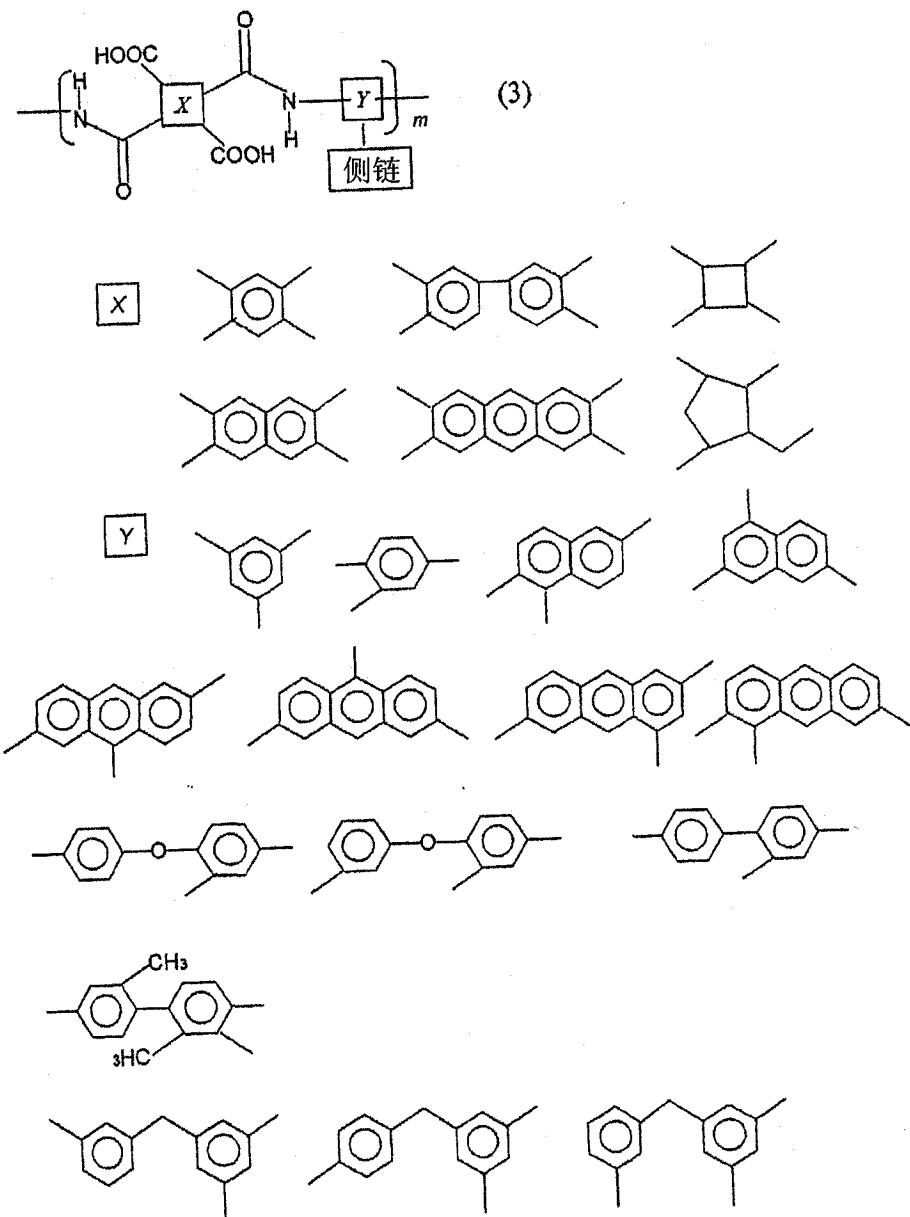
[0033]



[0034] 在某个实施方式中，上述第一聚酰亚胺的前体的侧链具有垂直取向性基。

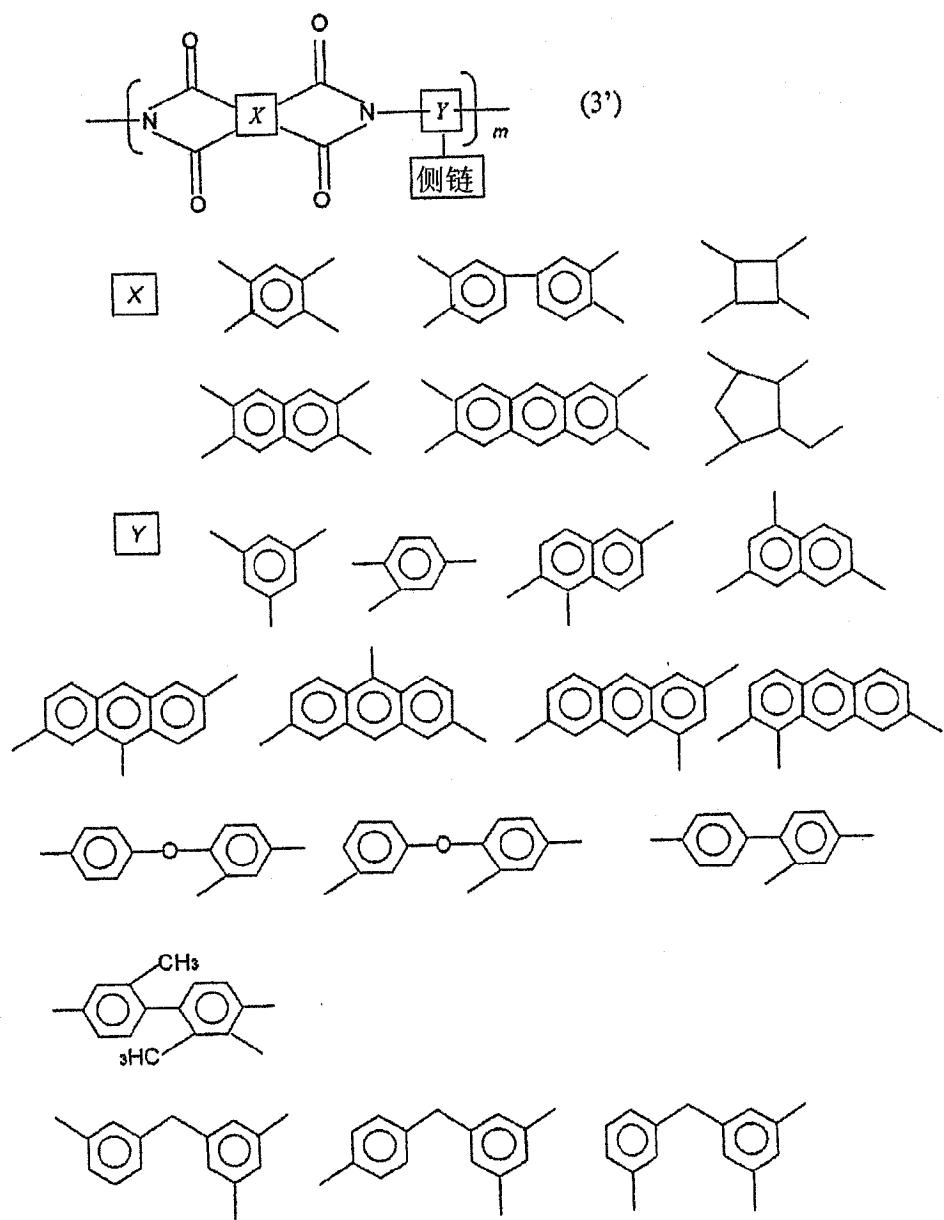
[0035] 在某个实施方式中，上述第二聚酰亚胺的前体用通式 (3) 表示：

[0036]

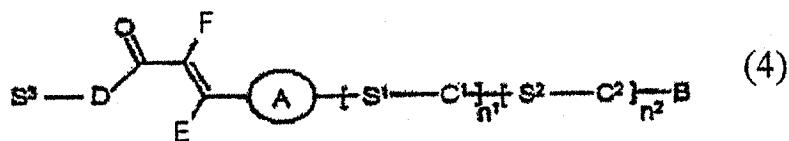


[0037] 上述第二聚酰亚胺用通式 (3') 表示：

[0038]



- [0039] 在某个实施方式中，上述第二聚酰亚胺具有含有氟基的侧链。
  - [0040] 在某个实施方式中，上述第二聚酰亚胺具有光反应性官能基。
  - [0041] 在某个实施方式中，上述光反应性官能基是选自肉桂酸酯基、查尔酮基、二苯乙炔基、香豆素基和偶氮苯基中的至少一个。
  - [0042] 在某个实施方式中，上述第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个具有用通式(4)表示的侧链：
  - [0043]



[0044] 在某个实施方式中,上述第二聚酰亚胺和其前体中的至少一个具有含有垂直取向性基的侧链。

[0045] 在某个实施方式中,上述乙烯基类单体相对于上述取向膜材料的浓度为 2wt% 以上 20wt% 以下。

[0046] 本发明的取向膜,其特征在于:上述取向膜具有:第一聚酰亚胺;与上述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺;和乙烯基类单体聚合而成的聚乙烯基化合物,上述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示,其中,在通式 (1) 中,  $P1$  和  $P2$  独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,  $A1$  和  $A2$  独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘧吩,或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基,  $A1$  和  $A2$  中的至少一个被至少一个氟基取代,  $Z1$  为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

[0047] 在某个实施方式中,上述取向膜具有:含有上述第一聚酰亚胺的第一取向层;和含有上述第二聚酰亚胺的第二取向层。

[0048] 在某个实施方式中,上述聚乙烯基化合物存在于上述第二取向层内和上述第二取向层的表面。

[0049] 本发明的液晶显示装置,其特征在于:上述液晶显示装置包括:具有像素电极的有源矩阵基板;具有对置电极的对置基板;设置在上述有源矩阵基板和上述对置基板之间的垂直取向型的液晶层,上述有源矩阵基板和上述对置基板中的至少一个还具有设置在上述液晶层侧的取向膜,上述取向膜具有:第一聚酰亚胺;与上述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺;和乙烯基类单体聚合而成的聚乙烯基化合物,上述乙烯基类单体用通式 (1)  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2$  表示,其中,在通式 (1) 中,  $P1$  和  $P2$  独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,  $A1$  和  $A2$  独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘙吩,或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基,  $A1$  和  $A2$  中的至少一个被至少一个氟基取代,  $Z1$  为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

[0050] 在某个实施方式中,上述取向膜具有:含有上述第一聚酰亚胺的第一取向层;和含有上述第二聚酰亚胺的第二取向层。

[0051] 在某个实施方式中,上述第二取向层设置在比上述第一取向层更靠近上述液晶层侧的位置,上述聚乙烯基化合物存在于上述第二取向层内和上述第二取向层的表面。

[0052] 在某个实施方式中,上述取向膜以使无施加电压时上述液晶层的液晶分子从上述取向膜的正面法线方向倾斜的方式规定上述液晶分子。

[0053] 在某个实施方式中,上述液晶显示装置具有多个像素,上述液晶层在上述多个像素的每个像素中具有基准取向方位相互不同的多个液晶畴。

[0054] 在某个实施方式中,上述多个液晶畴是四个液晶畴。

[0055] 本发明的取向膜的形成方法,其特征在于,包括以下工序:准备取向膜材料,该取向膜材料含有第一聚酰亚胺的前体、与上述第一聚酰亚胺不同的第二聚酰亚胺和其前体中

的至少一个、和乙烯基类单体；涂敷上述取向膜材料；加热上述取向膜材料，使上述第一聚酰亚胺的前体的至少一部分酰亚胺化成上述第一聚酰亚胺，使上述乙烯基类单体聚合而形成聚乙烯基化合物。

[0056] 在某个实施方式中，在准备上述取向膜材料的工序中，上述乙烯基类单体用通式(1)P1-A1-(Z1-A2)n-P2表示，其中，在通式(1)中，P1和P2独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，A1和A2独立表示1,4-亚苯基、1,4-环己烷或2,5-噻吩，或者萘-2,6-二基或蒽-2,7-二基，A1和A2中的至少一个被至少一个氟基取代，Z1为-COO-基、-OCO-基、-O-基、-CONH-基或单键，n为0或1。

[0057] 在某个实施方式中，在上述加热工序之后，上述第二聚酰亚胺的酰亚胺化率大于上述第一聚酰亚胺的酰亚胺化率。

[0058] 在某个实施方式中，涂敷上述取向膜材料的工序包括用印刷法、喷墨法或旋涂法进行上述取向膜材料涂敷的工序。

[0059] 发明效果

[0060] 根据本发明，能够抑制起因于预倾角的变化的残影。

## 附图说明

[0061] 图1是本发明的取向膜的实施方式的示意截面图。

[0062] 图2(a)是本发明的液晶显示装置的实施方式的示意图，(b)是本实施方式的液晶显示装置的液晶面板的示意图。

[0063] 图3是表示取向层的厚度和聚酰亚胺的侧链具有的氟基的密度的关系的图。

[0064] 图4(a)～(c)分别是用于说明本实施方式的液晶显示装置的制造方法的示意图。

[0065] 图5(a)是本实施方式的液晶显示装置的取向膜的示意图，(b)是取向膜的示意图，(c)是表示液晶畴的中央的液晶分子的取向方向的示意图。

[0066] 图6(a)是表示实施例1-1的液晶显示装置的液晶分子的取向状态的示意图，(b)是从观察者侧看到的第一取向膜、第二取向膜的取向处理方向的示意图。

[0067] 图7是表示在实施例4的液晶显示装置中，从观察者侧看到的第一取向膜、第二取向膜的取向处理方向的示意图。

[0068] 图8是表示在实施例5的液晶显示装置中，从观察者侧看到的第一取向膜、第二取向膜的取向处理方向的示意图。

## 具体实施方式

[0069] 以下，参照附图，对本发明的取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置的实施方式进行说明。

[0070] 图1表示本实施方式的取向膜100的示意图。取向膜100含有第一聚酰亚胺p1、第二聚酰亚胺p2、聚乙烯基化合物pv。取向膜100被两层分离为含有第一聚酰亚胺p1的第一取向层102和含有第二聚酰亚胺p2的第二取向层104。第一取向层102的主成分是第一聚酰亚胺p1，第二取向层104的主成分是第二聚酰亚胺p2。第一聚酰亚胺p1中，施加电压后的电学特性变动小。第二聚酰亚胺p2中，液晶分子的预倾角对取向处理的变化大。

[0071] 第二取向层104位于第一取向层102的上侧，一般而言，第二取向层104比第一取

向层 102 薄。另外,也可以不将取向膜 100 像这样完全两层分离。

[0072] 在取向膜 100 中,第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2 的主链排列在大致一个方向。第二聚酰亚胺 p2 的主链或侧链可以具有光反应性官能基。光反应性官能基是例如肉桂酸酯 (cinnamate) 基、查尔酮 (chalcone) 基、二苯乙炔 (tolane) 基、香豆素 (coumarin) 基和偶氮苯 (azobenzene) 基中的任一个。或者,第二聚酰亚胺 p2 的侧链也可以具有垂直取向性基。第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2 由不同的聚酰亚胺前体的酰亚胺 (imide) 化 (聚合) 而形成。

[0073] 本实施方式的取向膜 100 的聚乙烯基化合物 pv 具有氟基,聚乙烯基化合物 pv 由具有氟基的乙烯基类单体的聚合而形成。聚乙烯基化合物 pv 存在于第二取向层 104 内和第二取向层 104 的表面。聚合是通过对乙烯基类单体赋予热或光进行的。

[0074] 取向膜 100 以如下方式形成。首先,准备取向膜材料。取向膜材料是将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体中的至少一个、具有氟基的乙烯基类单体溶解在溶剂中而得的物质。乙烯基类单体相对于取向膜材料的浓度为 2wt% 以上 20wt% 以下。

[0075] 取向膜材料的第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率可以是 0% 以上 100% 以下。另外,可以认为第一聚酰亚胺 p1 的酰亚胺化率越低,残留 DC 电压的抑制效果越高。

[0076] 在取向膜材料中,优选第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率高于第一聚酰亚胺 p1 的酰亚胺化率。例如,可以准备酰亚胺化率 0% 的水平取向用聚酰亚胺的前体,和酰亚胺化率大于 0% 的垂直取向用聚酰亚胺和前体,将它们溶解在溶剂中,进一步,将具有氟基的乙烯基类单体溶解在溶剂中。另外,第二聚酰亚胺和其前体的浓度低于第一聚酰亚胺的前体浓度。

[0077] 取向膜材料的涂敷,通过印刷法、喷墨法或旋涂法进行。接着,将取向膜材料的溶剂除去。例如,通过加热处理,进行溶剂的除去。另外,通过加热处理,第一聚酰亚胺 p1 的前体酰亚胺化为第一聚酰亚胺 p1,第二聚酰亚胺 p2 的前体酰亚胺化为第二聚酰亚胺 p2。此时,发生两层分离,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 102 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 104。另外,在取向膜 100 中,也优选第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率高于第一聚酰亚胺 p1 的酰亚胺化率。

[0078] 另外,通过加热处理,使乙烯基类单体聚合形成聚乙烯基化合物 pv。由于乙烯基类单体具有氟基,通过氟基的表面张力,聚乙烯基化合物 pv 形成在第二取向层 104 内和第二取向层 104 的表面。像这样,通过聚乙烯基化合物 pv 存在于取向膜 100 的表面和其附近,能够有效地抑制液晶分子的预倾角的变化。

[0079] 在这里,乙烯基类单体是具有多个乙烯基 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ) 的多官能单体,聚乙烯基化合物 pv 是多官能单体的聚合物。例如,多官能单体是二甲基丙烯酸酯 (dimethacrylate)、二丙烯酸酯 (diacrylate)、二丙烯酰胺 (diacrylamine) 或二甲基丙烯酰胺 (dimethacrylamide)。这样的多官能单体的乙烯基是例如甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、丙烯酰胺基或甲基丙烯酰胺基的一部分。

[0080] 乙烯基类单体用通式 (1) 表示。

[0081]  $\text{P1-A1-(Z1-A2)n-P2}$  (1)

[0082] 另外,在通式 (1) 中, P1 和 P2 独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, A1 和 A2 独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 噻吩,或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基, A1 和 A2 中的至少一个被至少一个氟基取代, Z1

为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键,  $n$  为 0 或 1。

[0083] 像这样, 通过多官能单体具有多个乙烯基, 由多官能单体聚合形成的聚乙烯基化合物  $pv$  具有立体网状结构。另外, 该多官能单体, 在多个乙烯基之间, 具有两个以上直接键合的环结构或一个以上稠环结构, 对变形的自由度低, 聚乙烯基化合物受到应力不容易变形。通过含有这种聚乙烯基化合物  $pv$ , 使取向膜 100 结构稳定, 抑制取向特性变动。

[0084] 另外, 在本实施方式中, 一起进行基于取向膜材料的涂敷和加热处理的两个取向层 102、104 的形成, 其中, 该取向膜材料是混合有不同聚酰亚胺的前体的取向膜材料。由此, 能够谋求缩短用于形成取向膜 100 的处理工序和时间。

[0085] 以下, 参照图 2, 对具有本实施方式的取向膜 110、120 的液晶显示装置 200 进行说明。图 2(a) 表示液晶显示装置 200 的示意图。液晶显示装置 200 具有液晶面板 300、驱动液晶面板 300 的驱动电路 350、控制驱动电路 350 的控制电路 360。另外, 虽然未图示, 液晶显示装置 200 也可以根据需要具有背光源。

[0086] 如图 2(b) 所示, 液晶面板 300 具备: 具有第一取向膜 110 的有源矩阵基板 220、具有第二取向膜 120 的对置基板 240、设置在有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间的液晶层 260。有源矩阵基板 220 还具有第一绝缘基板 222 和像素电极 224, 第一取向膜 110 覆盖像素电极 224。另外, 对置基板 240 还具有第二绝缘基板 242 和对置电极 244, 第二取向膜 120 覆盖对置电极 244。液晶层 260 被夹在有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间。例如, 第一绝缘基板、第二绝缘基板 222、242 是透明的玻璃基板。

[0087] 在液晶显示装置 200 中, 设置有沿着多行和多列的矩阵状的像素。在有源矩阵基板 220 中, 对于各像素设置有至少一个开关元件(例如, 薄膜晶体管 (Thin Film Transistor :TFT)) (在这里未图示), 有源矩阵基板 220 也被称为 TFT 基板。本说明书中“像素”是指, 显示中表现特定灰度等级的最小单位, 在彩色显示中, 例如, 对应于表现 R、G 和 B 各自的灰度等级的单位, 也被称为点。R 像素、G 像素和 B 像素的组合, 构成一个彩色显示像素。“像素区域”是指显示的与“像素”对应的液晶面板 300 的区域。

[0088] 另外, 虽然未图示, 在有源矩阵基板 220 和对置基板 240 分别设置有偏光板。因此, 两个偏光板以夹着液晶层 260 相互相对的方式配置。两个偏光板的透过轴(偏光轴)以相互正交的方式配置, 一个沿着水平方向(行方向)配置, 另一个沿着垂直方向(列方向)配置。

[0089] 第一取向膜 110 含有第一聚酰亚胺  $p1$ 、第二聚酰亚胺  $p2$  和聚乙烯基化合物  $pv$ 。第一取向膜 110 被两层分离为含有第一聚酰亚胺  $p1$  的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺  $p2$  的第二取向层 114。第二取向层 114 位于比第一取向层 112 靠近液晶层 260 一侧。

[0090] 同样地, 第二取向膜 120 含有第一聚酰亚胺  $p1$ 、第二聚酰亚胺  $p2$  和聚乙烯基化合物  $pv$ , 第二取向膜 120 被两层分离为含有第一聚酰亚胺  $p1$  的第一取向层 122 和含有第二聚酰亚胺  $p2$  的第二取向层 124。第二取向层 124 位于比第一取向层 122 靠近液晶层 260 一侧。

[0091] 第一聚酰亚胺  $p1$  通过将其前体酰亚胺化而形成。另外, 第二聚酰亚胺  $p2$  也通过将其前体酰亚胺化而形成。聚乙烯基化合物  $pv$  通过乙烯基类单体聚合而形成。聚合通过对乙烯基类单体赋予热或光进行。

[0092] 第一取向膜 110 由取向膜材料形成。取向膜材料是例如将第一聚酰亚胺  $p1$  的前

体、第二聚酰亚胺 p2 和 / 或其前体、乙烯基类单体溶解在溶剂中而得的物质。例如将取向膜材料涂敷到像素电极 224 上之后, 进行加热处理, 从而进行溶剂的蒸发和酰亚胺化、聚合, 由此形成含有第一聚酰亚胺 p1、第二聚酰亚胺 p2 和聚乙烯基化合物 pv 的第一取向膜 110。加热处理例如在不同温度下进行两次。同样地, 将取向膜材料涂敷到对置电极 244 上之后, 进行加热处理, 进行溶剂的蒸发和酰亚胺化、聚合, 由此形成含有第一聚酰亚胺 p1、第二聚酰亚胺 p2 和聚乙烯基化合物 pv 的第二取向膜 120。

[0093] 液晶层 260 含有具有负介电系数各向异性的向列液晶材料 (液晶分子 262)。第一取向膜 110 和第二取向膜 120 分别对垂直取向膜的表面进行处理, 使得液晶分子 262 的预倾角不足 90°。液晶分子 262 的预倾角是, 第一取向膜 110 和第二取向膜 120 的主面与被规定在预倾方向上的液晶分子 262 的长轴所成的角度。

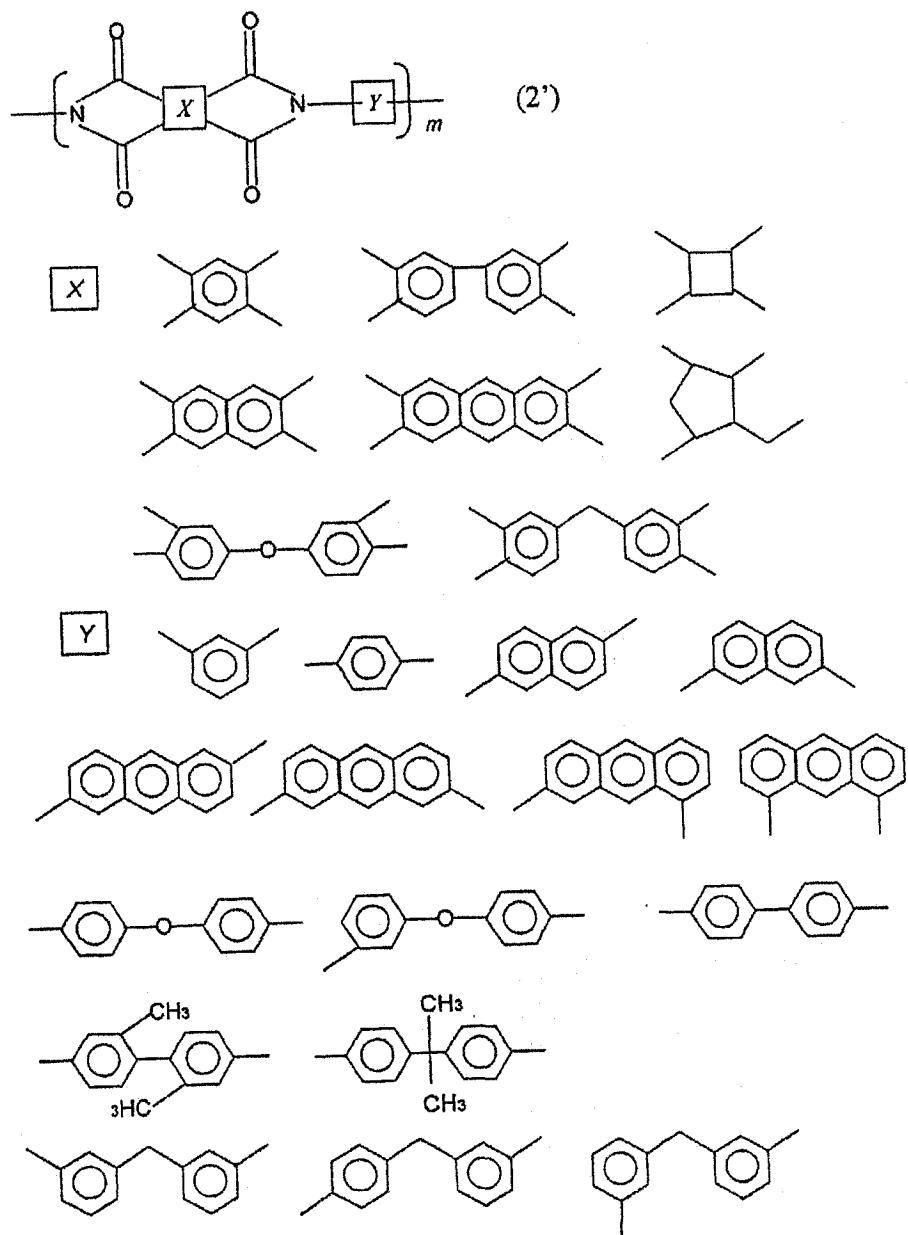
[0094] 虽然液晶层 260 是垂直取向型, 但由于含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114、124, 其附近的液晶分子 262 从第一取向膜、第二取向膜 110、120 的主面法线方向略微倾斜。预倾角在例如 85° ~ 89.7° 范围内。预倾角用例如晶体偏振面旋转法测定。另外, 通过第二聚酰亚胺 p2 的侧链, 规定液晶分子 262 的预倾方向。在以下说明中, 也将该成分称为预倾角发现成分。

[0095] 另外, 由第一取向膜 110 规定的液晶分子 262 的预倾方位, 与由第二取向膜 120 规定的液晶分子 262 的预倾方位不同。例如, 由第一取向膜 110 规定的液晶分子 262 的预倾方位与由第二取向膜 120 规定的液晶分子 262 的预倾方位 90° 交叉。另外, 在这里, 在液晶层 260 中没有添加手性剂, 当对液晶层 260 施加电压时, 液晶层 260 内的液晶分子遵从第一取向膜、第二取向膜 110、120 的取向限制力, 呈现扭转取向。但是, 也可以根据需要在液晶层 260 中添加手性剂。将液晶层 260 与正交尼科尔配置的偏光板组合, 进行常黑模式的显示。

[0096] 另外, 第一取向膜、第二取向膜 110、120 可以分别在每个像素中具有多个取向区域。例如, 将第一取向膜 110 的一部分掩蔽, 从某个方向对第一取向膜 110 的规定区域照射光后, 从不同方向对没有照射光的其他区域照射光。进一步, 第二取向膜 120 也同样地形成。通过这样的方式, 在第一取向膜、第二取向膜 110、120 的各个中能够形成赋予不同的取向限制力的区域。

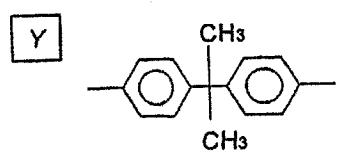
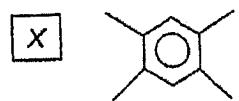
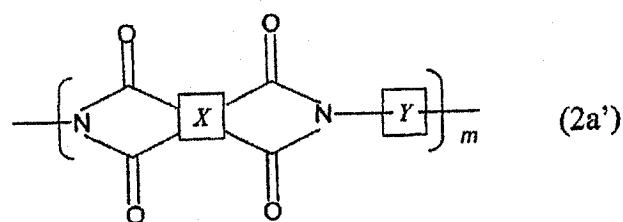
[0097] 例如, 第一聚酰亚胺 p1 用通式 (2') 表示:

[0098]



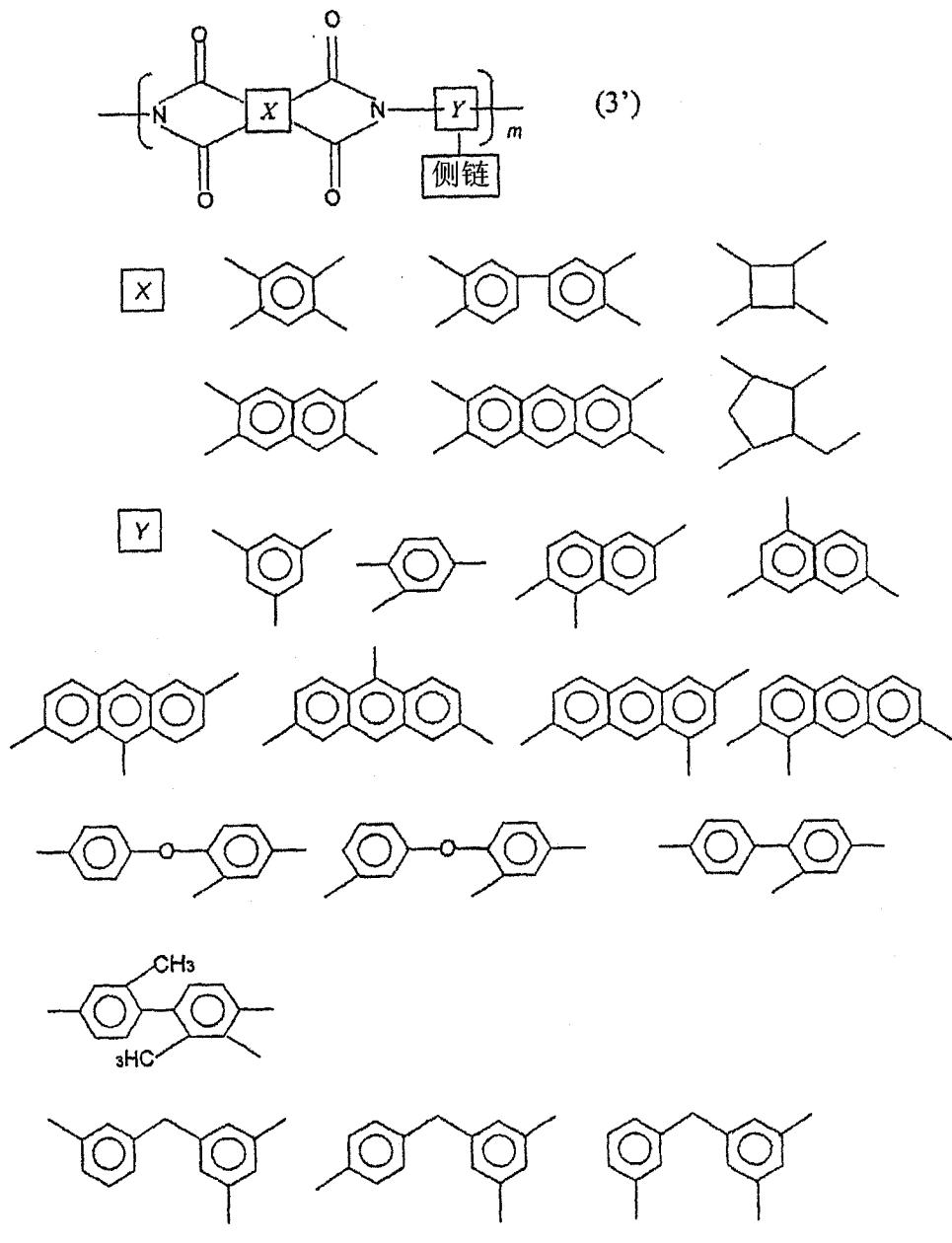
[0099] 进一步具体地说, 第一聚酰亚胺 p1 用结构式 (2a') 表示 :

[0100]



[0101] 例如,第二聚酰亚胺 p2 用通式 (3') 表示 :

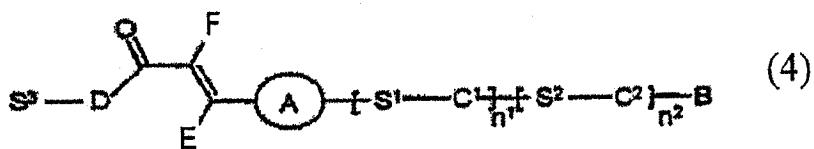
[0102]



[0103] 另外,第二聚酰亚胺 p2 的侧链可以具有氟原子。通过侧链含有氟原子,能够一定程度抑制上述的残影。

[0104] 另外,第二聚酰亚胺 p2 可以含有光反应性官能基。这种情况,通过光照射,形成二聚化位点。含有这种第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114、124 也被称为光取向层。例如,第二聚酰亚胺 p2 可以在侧链 (Side Chain) 具有光反应性官能基,第二聚酰亚胺 p2 的侧链用通式 (4) 表示:

[0105]



[0106] 在这里, A 根据情况或是由选自氟、氯、氰基的基形成,或是被  $C_{1-18}$  环式、直链状或支链状烷基残基 (在这里,根据情况可以被一个氰基或一个以上卤素原子取代,然后,根据情况,不与烷基相邻的一个以上的  $-CH_2-$  基,被 Q 基取代) 取代的嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、2,5-硫代亚苯基、2,5-亚呋喃基 (furanylene)、1,4-或 2,6-亚萘基 (naphthylene) 或亚苯基 (phenylene)。

[0107] 另外, B 是未被取代的、或是被氰基或卤素单取代的、或是被卤素多取代的具有  $3 \sim 18$  个碳原子的直链状或支链状的烷基残基 (这里,不相邻的一个以上的  $CH_2$  基也可以独立地被 Q 基取代)。

[0108]  $C^1$  和  $C^2$  相互独立地表示芳香族或脂环基 (这是指未被取代,或是被氟、氯、氰基或环状、直链状或支链状的烷基残基 (这是指未被取代,或是被氰基或卤素单取代,或是被卤素多取代,具有  $1 \sim 18$  个碳原子且不相邻的一个以上的  $CH_2$  基也可以独立地被 Q 基取代) 取代)。另外, D 表示氧原子或  $-NR^1-$  (在这里  $R^1$  表示氢原子或低级烷基)。

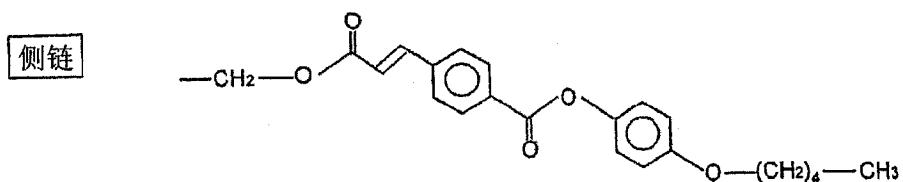
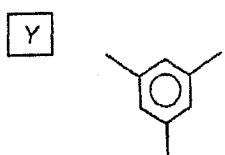
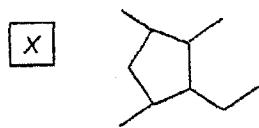
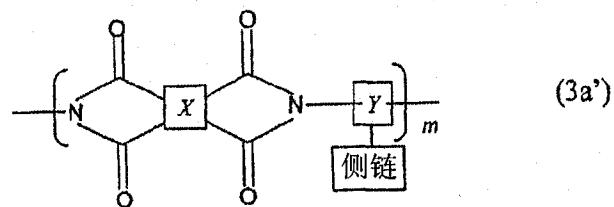
[0109]  $S^1$  和  $S^2$  相互独立地表示共价单键或间隔基 (spacer) 单位。另外,  $S^3$  表示间隔基单位。

[0110] 另外, Q 表示选自  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-$ 、 $-CO-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-NR^1-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$  和  $-O-CO-O-$  (这里  $R^1$  表示氢原子或低级烷基) 的基。E、F 相互独立地表示氢、氟、氯、氰基、根据情况被氟取代的具有  $1 \sim 12$  个碳原子的烷基 (在这里,根据情况不相邻的一个以上的  $CH_2$  基被  $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$  和 / 或  $-CH=CH-$  取代)。

[0111] 在这里, A 优选具有芳香族化合物, B 优选具有碳氟化合物, D 优选具有至少一个以上的烃基, E、F 优选具有氢原子。

[0112] 具体而言, 第二聚酰亚胺 p2 用结构式 (3a') 表示 :

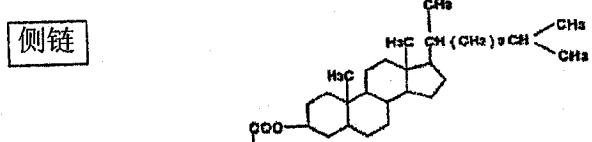
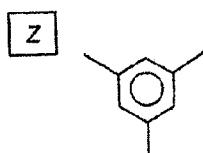
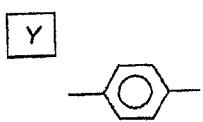
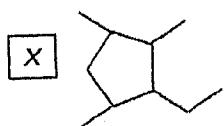
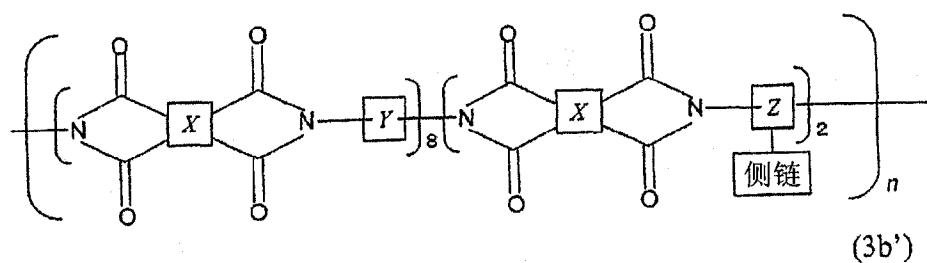
[0113]



[0114] 这种情况,通过从其主面的法线方向的倾斜方向对第一取向膜、第二取向膜 110、120 照射光,对第二聚酰亚胺 p2 赋予取向限制力,使得无施加电压时液晶分子 262 从第一取向膜、第二取向膜 110、120 的主面法线方向倾斜取向。结构式 (3a') 所示的第二聚酰亚胺 p2 也被称为光取向性聚酰亚胺,这种处理也被称为光取向处理。由于光取向处理是在非接触下进行的,所以不会像摩擦处理那样发生由摩擦导致的静电,能够提高成品率。

[0115] 另外,在上述说明中,第二聚酰亚胺 p2 具有光反应性官能基,作为取向处理进行光取向处理,但本发明不限定于此。也可以是第二聚酰亚胺 p2 的侧链具有垂直取向性基,作为取向处理进行摩擦处理或离子束照射。例如,第二聚酰亚胺 p2 用结构式 (3b') 表示:

[0116]



[0117] 第二聚酰亚胺 p2 具有含有垂直取向性基的侧链, 第二聚酰亚胺 p2 也被称为垂直取向性聚酰亚胺。形成第一取向膜、第二取向膜 110、120 后, 通过对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行摩擦处理或离子束的照射, 能够赋予液晶分子 262 预倾角。

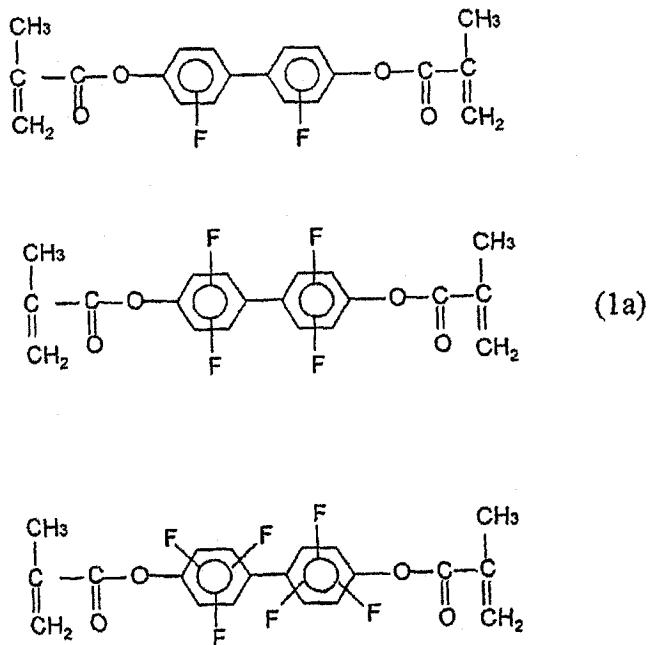
[0118] 聚乙烯基化合物 pv 是乙烯基类单体聚合后的物质。乙烯基类单体用通式 (1) 表示。

[0119]  $P1-A1-(Z1-A2)n-P2 \quad (1)$

[0120] 另外, 在通式 (1) 中, P1 和 P2 独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, A1 和 A2 独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘻吩, 或者萘 -2,6- 二基或蒽 -2,7- 二基, A1 和 A2 中的至少一个被至少一个氟基取代, Z1 为  $-COO-$  基、 $-OCO-$  基、 $-O-$  基、 $-CONH-$  基或单键, n 为 0 或 1。

[0121] 乙烯基类单体例如用结构式 (1a) 表示:

[0122]



[0123] 结构式 (1a) 所示的乙烯基类单体是联苯二甲基丙烯酸酯。乙烯基类单体的主链可以具有两个环状结构,另外,两个环状结构可以分别被氟基取代。另外,一个环状结构可以具有 1、2 或 3 个氟基。另外,优选乙烯基类单体是具有对称结构的二官能单体。

[0124] 另外,在第一取向膜 110 的第二取向层 114 的内部和表面,分别存在第二聚酰亚胺 p2 和聚乙烯基化合物 pv 两者。但是,在第一取向层 112 中虽然存在第一聚酰亚胺 p1,但不存在聚乙烯基化合物 pv。同样地,在第二取向膜 120 的第二取向层 124 的内部和表面,分别存在第二聚酰亚胺 p2 和聚乙烯基化合物 pv 两者。但是,在第二取向层 122 中虽然存在第一聚酰亚胺 p1,但不存在聚乙烯基化合物 pv。

[0125] 像这样,通过聚乙烯基化合物 pv 存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 的表面和其附近,能够使第一取向膜、第二取向膜 110、120 在结构上稳定,能够抑制取向功能的变化,能够维持液晶层 260 的液晶分子 262 的预倾角。另外,当乙烯基类单体是单官能单体时,由于作为聚合物形成的细长直链状的聚合物容易变形,所以无法充分地抑制取向功能的变化,而由于乙烯基类单体是多官能单体,该聚合物能够充分地抑制取向功能的变化。另外,取向膜 110、120 不仅含有聚乙烯基化合物 pv,而且含有聚酰亚胺 p1、p2,取向膜 110、120 的耐热性、耐溶剂性和吸湿性等特性,与只用聚酰亚胺形成的一般的取向膜相比,实际上并未降低。

[0126] 第一取向膜、第二取向膜 110、120 的表面的聚乙烯基化合物 pv 的浓度比第一取向膜、第二取向膜 110、120 的内部高很多。聚乙烯基化合物 pv 的浓度,用例如飞行时间二次离子质谱分析法 (Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry :TOF-SIMS) 或 X 射线光电子能谱法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS) 测定。另外,在 XPS 中,用例如 Ulvac-Phi 公司制的装置,能够一边用 C60 进行蚀刻一边对深度方向的原子进行分析。

[0127] 如上所述,由于乙烯基类单体具有氟基,由氟基的表面张力,聚乙烯基化合物 pv 形成在第二取向层 114、124 的表面和其附近。像这样,通过聚乙烯基化合物 pv 存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 的表面和其附近,能够有效地抑制液晶分子 262 的预倾角的变

化。

[0128] 另外,在第二聚酰亚胺和其前体的侧链含有氟基的情况下,当乙烯基类单体不具有氟基时,由于表面张力低,在第一取向膜、第二取向膜的表面和其附近形成的聚乙烯基化合物的量显著降低。但是,通过乙烯基类单体具有氟基,即使第二聚酰亚胺和其前体的侧链含有氟基,聚乙烯基化合物  $pv$  也能够形成于第一取向膜、第二取向膜 110、120 的表面。另外,第二聚酰亚胺的侧链可以具有氟基,但出于抑制预倾角的变化的观点,第二聚酰亚胺的侧链的氟基越少越好。

[0129] 另外,作为用于抑制起因于预倾角变化的残影的其他技术,已知有聚合物稳定取向技术 (Polymer Sustained Alignment Technology, 以下称为“PSA 技术”)。在 PSA 技术中,在对混合有少量的聚合性化合物 (例如光聚合性化合物) 的液晶层施加了电压的状态下,对聚合性化合物照射活性能量线 (例如紫外线),通过由此生成的聚合物,对液晶分子的预倾方向进行控制。

[0130] 在这里,对一般的 PSA 技术中形成的取向维持层与本实施方式的液晶显示装置 200 的取向膜 110、120 的聚乙烯基化合物  $pv$  的差异进行说明。

[0131] 在 PSA 技术中,取向维持层存在于取向膜上,当将液晶面板分解而用 TOF-SIMS 和 XPS 对有源矩阵基板或对置基板表面进行分析时,能够从基板的最表面检测出来自聚合成分的离子和原子。与之相对,在本实施方式的显示装置 200 中,聚乙烯基化合物  $pv$  含在取向膜 110、120 中,当将液晶面板分解,同样地对有源矩阵基板 220 或对置基板 240 的表面进行分析时,不仅能够检测出来自聚乙烯基化合物  $pv$  的离子或原子,而且能够检测出来自第二取向层 114、124 的第二聚酰亚胺  $p2$  的离子或原子。由此可知,在有源矩阵基板 220 的表面存在第二聚酰亚胺  $p2$  和聚乙烯基化合物  $pv$ ,同样地,在对置基板 240 的表面存在第二聚酰亚胺  $p2$  和聚乙烯基化合物  $pv$ 。

[0132] 另外,在 PSA 技术中,在制作了具有取向膜的液晶面板之后照射光,形成聚合物,而在本实施方式的液晶显示装置 200 中,第一取向膜、第二取向膜 110、120 含有聚乙烯基化合物  $pv$ ,在将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合之前,形成有聚乙烯基化合物  $pv$ 。因此,即使在有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合的地方,与制作有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的地方不同的情况下,在贴合的地方也可以不进行聚乙烯基化合物的形成,能够简便地制造液晶显示装置 200。

[0133] 另外,在 PSA 技术中,当在液晶层中残存未反应的单体时,电压保持率降低。因此,在 PSA 技术中,为了减少残存单体,需要长时间照射紫外线。与之相对,在本实施方式的液晶显示装置 200 中,由于在取向膜中形成抑制预倾角的变化的聚合物,所以能够抑制电压保持率的降低,并且省略紫外线的长时间照射。

[0134] 在本实施方式的液晶显示装置 200 中,如上所述,取向膜 110、120 含有聚乙烯基化合物  $pv$ ,由此,液晶分子 262 的预倾方向得以固定。这可以认为是因为,通过聚乙烯基化合物  $pv$ ,抑制了预倾角发现成分的变形,其结果是,由第二聚酰亚胺  $p2$  规定的液晶分子 262 的取向方向,维持在与取向膜 110、120 的主面大致垂直的方向。另外,通过聚乙烯基化合物  $pv$ ,由取向处理时的损伤产生的杂质等被固定,杂质离子的产生受到抑制,残影的发生受到抑制。

[0135] 在本实施方式的液晶显示装置 200 中,在取向膜材料中导入上述通式 (1) 所示的

乙烯基类单体,用通常方法成膜,由此由乙烯基类单体聚合形成的聚乙烯基化合物pv存在于第一取向膜、第二取向膜110、120的液晶层260一侧。因此,能够使液晶分子262的预倾角稳定,能够提高电压保持率,或者维持残留DC电压较低,所以能够防止残影。另外,与PSA技术不同,由于不需要在赋予液晶材料之后进行光聚合,所以能够以简便的工序制造,由残存在液晶材料中的单体导致的电压保持率降低的问题也不会发生。

[0136] 另外,为了参考,对使用不添加乙烯单体而混合有第一聚酰亚胺和侧链具有氟基的第二聚酰亚胺的取向膜材料形成的取向膜,用X射线光电子能谱法(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)进行测定,将测定结果用图3表示。由于在取向膜内氟基存在于表面附近,所以能够理解,第二聚酰亚胺存在于比第一聚酰亚胺靠近取向膜表面的位置。

[0137] 出于抑制残留DC电压的观点,优选取向膜110、120为高电阻。这是因为,当取向膜110、120为高电阻时,相对于像素电极224和对置电极244之间的电压,施加到取向膜110、120的电压增大,施加到液晶层260的电压减小,蓄积在液晶层260与取向膜110、120的界面上的杂质浓度减少。特别优选在取向膜110、120之中,特别是对抑制残留DC电压做主要贡献的第一取向层112、122为高电阻。

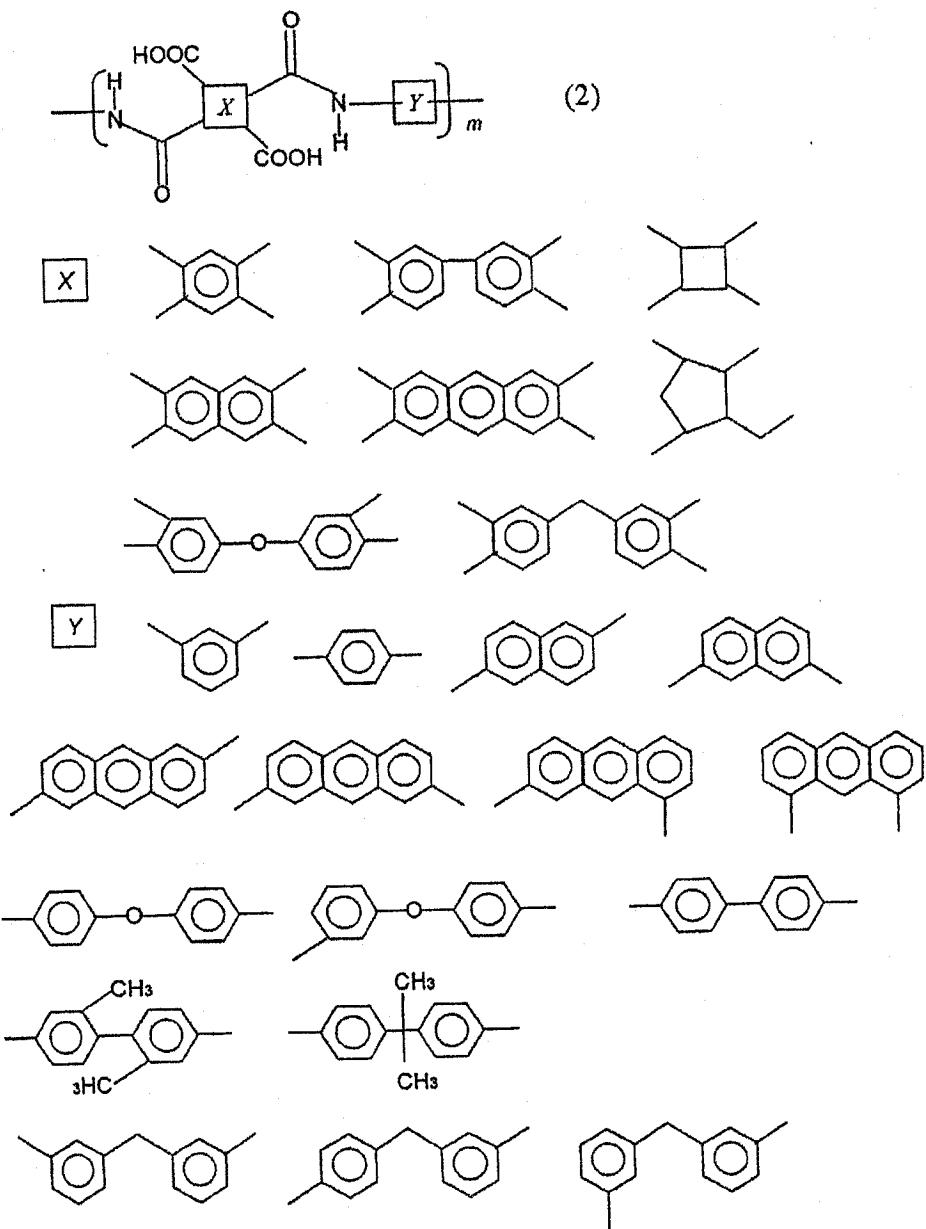
[0138] 以下,参照图4,对液晶显示装置200的制造方法进行说明。

[0139] 首先,如图4(a)所示,在第一绝缘基板222上形成像素电极224。另外,虽然图4(a)中未图示,在第一绝缘基板222和像素电极224之间设置有TFT和与它们连接的配线等。接着,形成覆盖像素电极224的第一取向膜110。

[0140] 第一取向膜110的形成如下进行。首先,准备取向膜材料。取向膜材料是包括第一聚酰亚胺p1的前体、第二聚酰亚胺p2和其前体中的至少一个、和乙烯基类单体的溶解在溶剂中的物质(混合物)。

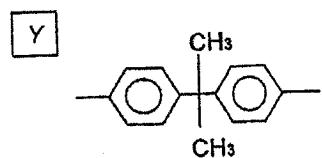
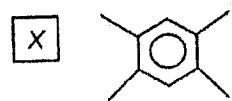
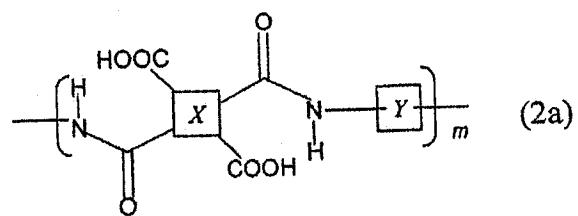
[0141] 例如,第一聚酰亚胺p1的前体用通式(2)表示:

[0142]



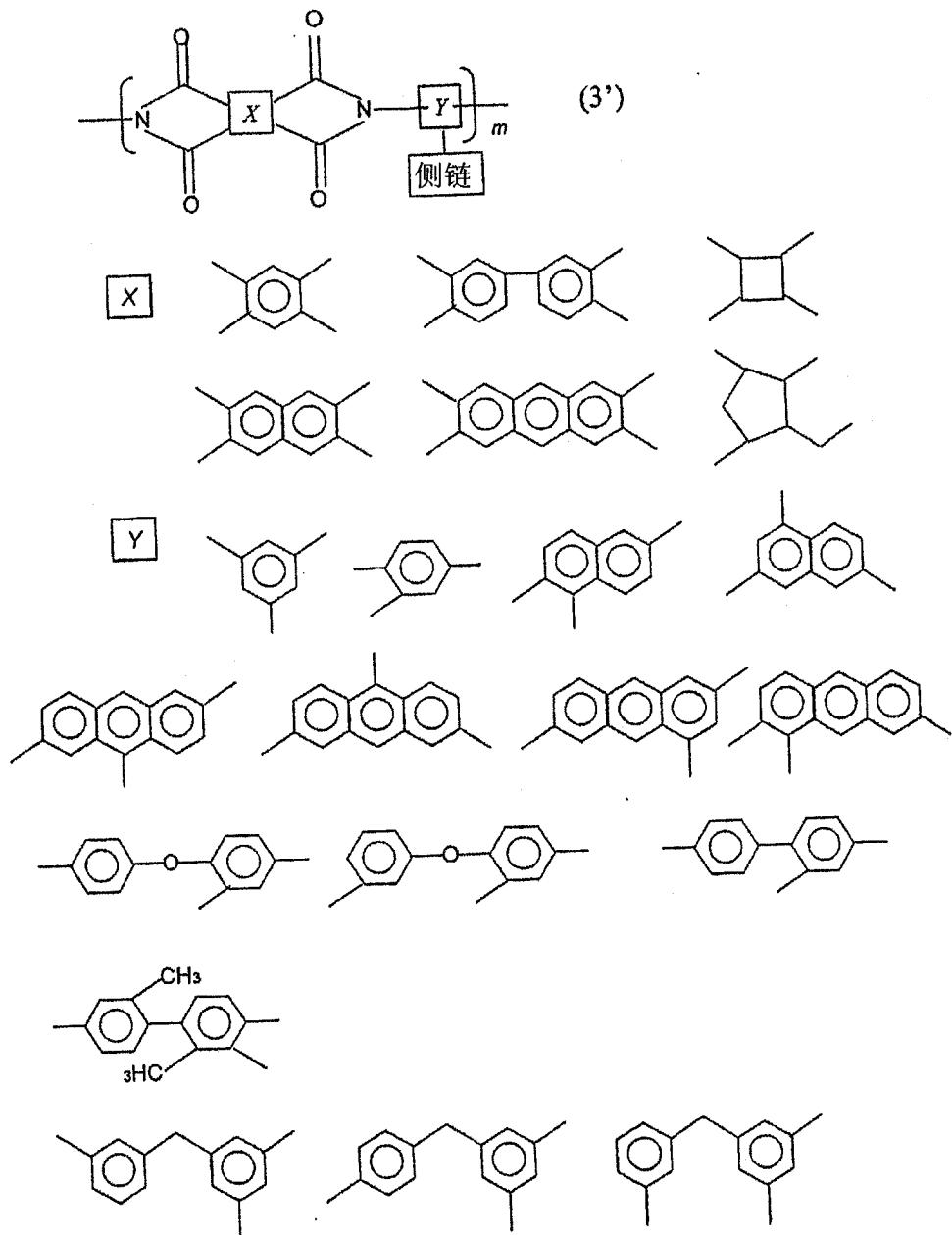
[0143] 进一步具体地, 第一聚酰亚胺 p1 的前体用结构式 (2a) 表示 :

[0144]



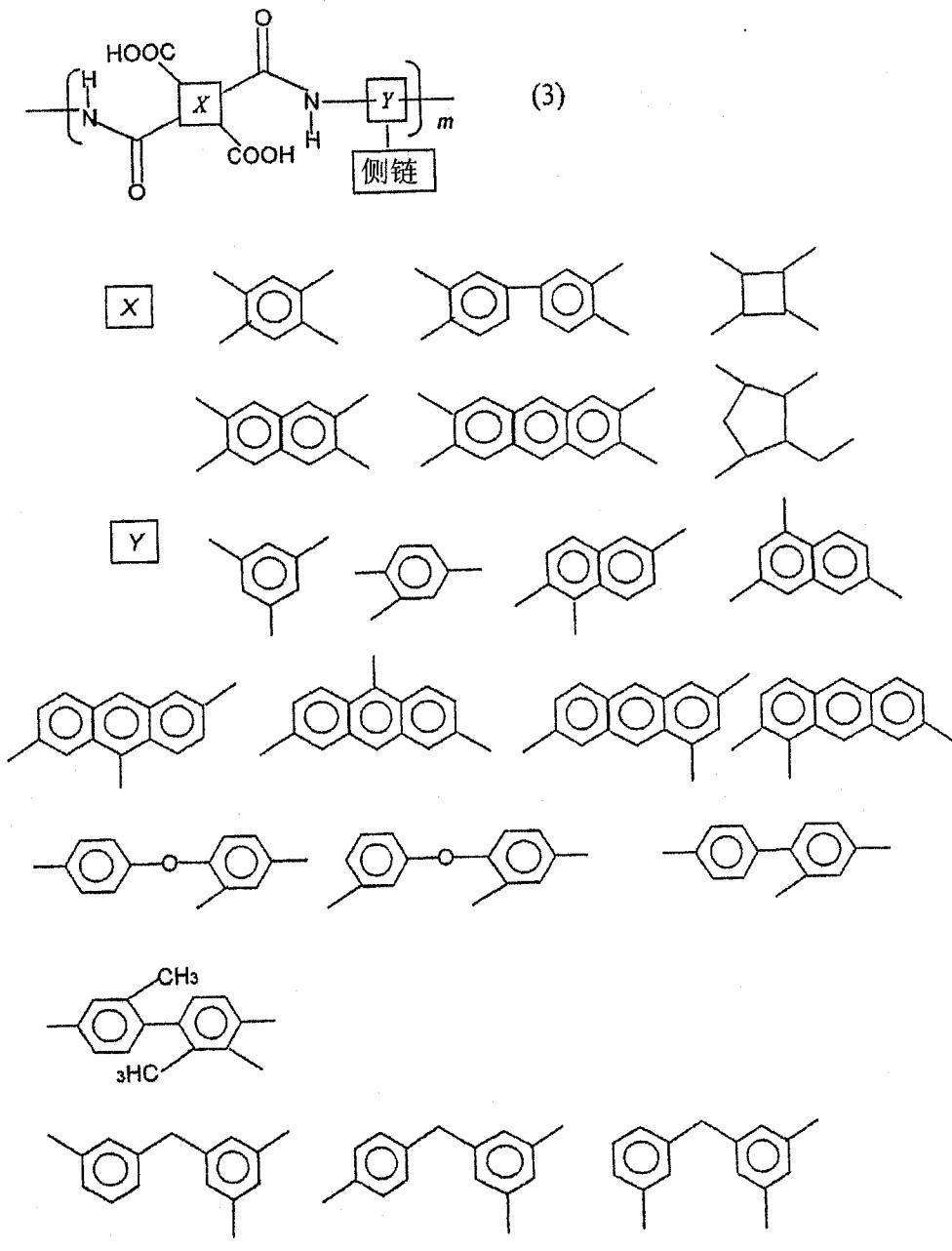
[0145] 例如,第二聚酰亚胺 p2 的前体用通式 (3') 表示:

[0146]



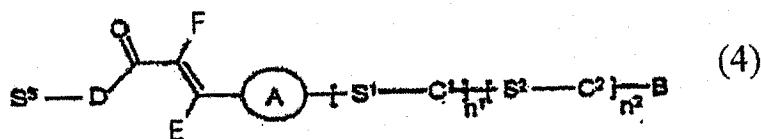
[0147] 另外,第二聚酰亚胺 p2 的前体 (聚酰胺酸) 用通式 (3) 表示 :

[0148]



[0149] 另外,第二聚酰亚胺 p2 和 / 或其前体的侧链用通式 (4) 表示:

[0150]



[0151] A 根据情况或是由选自氟、氯、氰基的基形成, 或是表示被  $C_{1-18}$  环式、直链状或支链状的烷基残基 (其根据情况, 被一个氰基或一个以上卤素原子取代, 然后, 根据情况, 不与烷基相邻的一个以上的  $-CH_2-$  基被 Q 基取代) 取代的, 嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、2,5-硫代亚氨基、2,5-亚呋喃基 (furanylene)、1,4-或 2,6-亚氨基或亚氨基。

[0152] 另外, B 是未被取代的、或是被氨基或卤素单取代的、或是被卤素多取代的具有

3 ~ 18 个碳原子的直链状或支链状的烷基残基（在这里，不相邻的一个以上的  $\text{CH}_2$  基也可以独立地被 Q 基取代）。

[0153]  $\text{C}^1$  和  $\text{C}^2$  相互独立地表示芳香族或脂环基（这是指未被取代，或是被氟、氯、氰基或环状、直链状或直链状的烷基残基（这是指未被取代，或是被氰基或卤素单取代，或是被卤素多取代，具有 1 ~ 18 个碳原子且不相邻的一个以上的  $\text{CH}_2$  基也可以独立地被 Q 基取代）取代）。另外，D 表示氧原子或  $-\text{NR}^1-$ （在这里  $\text{R}^1$  表示氢原子或低级烷基）。

[0154]  $\text{S}^1$  和  $\text{S}^2$  相互独立地表示共价单键或间隔基单位。另外， $\text{S}^3$  表示间隔基单位。

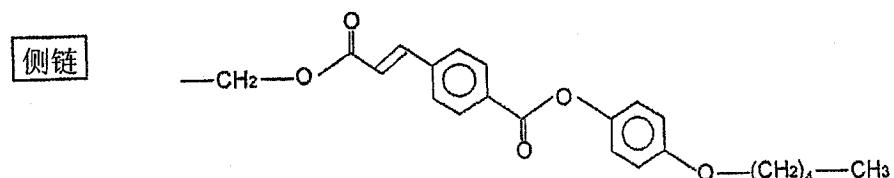
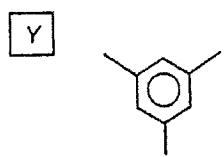
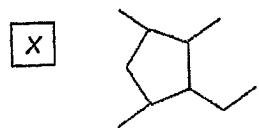
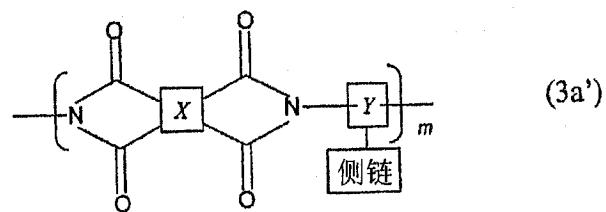
[0155] 另外，Q 表示选自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{C}$   $0-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$  和  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ （这里  $\text{R}^1$  表示氢原子或低级烷基）的基。E、F 相互独立地表示氢、氟、氯、氰基、根据情况被氟取代的具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基（在这里，根据情况不相邻的一个以上的  $\text{CH}_2$  基被  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$  和 / 或  $-\text{CH}=\text{CH}-$  取代）。

[0156] 在这里，A 优选具有芳香族化合物，B 优选具有碳氟化合物，D 至少具有一个以上的烃基，E、F 具有氢原子。

[0157] 另外，第二聚酰亚胺 p2 的侧链可以含有氟原子。通过第二聚酰亚胺 p2 的侧链含有氟原子，能够一定程度抑制上述的残影。

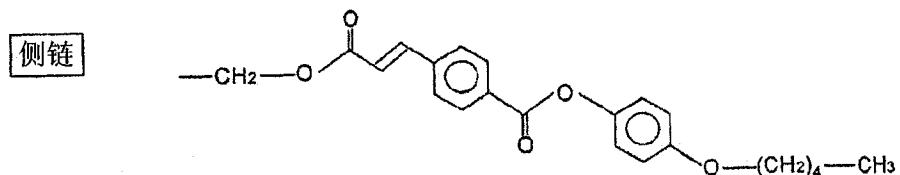
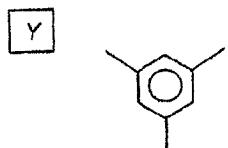
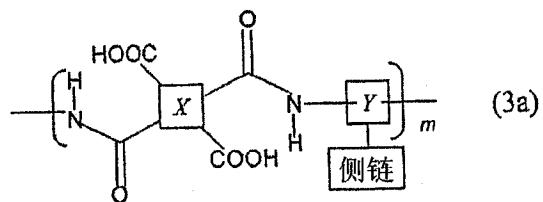
[0158] 另外，第二聚酰亚胺 p2，作为光反应性官能基可以具有肉桂酸酯基。这种情况，通过光照射，在侧链形成二聚化位点。具体而言，第二聚酰亚胺 p2 用式 (3a') 表示：

[0159]



[0160] 另外,该前体用式 (3a) 表示:

[0161]

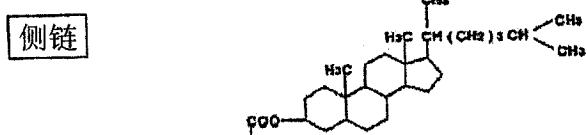
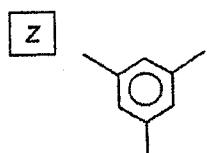
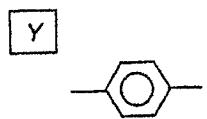
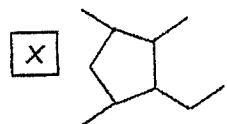
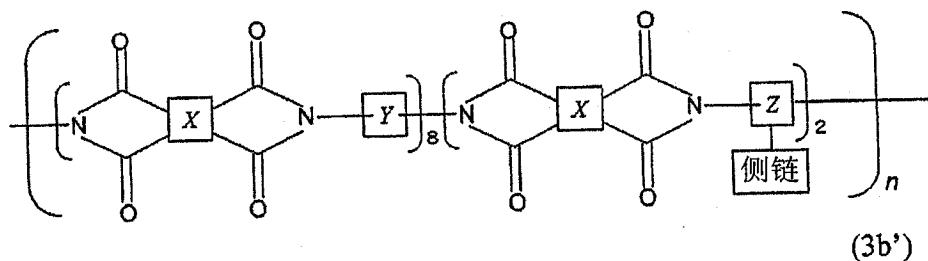


[0162] 另外,第一聚酰亚胺 p1 的前体,与第二聚酰亚胺 p2 和其前体的比例,重量比为 50% : 50%~80% : 20% 程度。另外,乙烯基类单体不是与第一聚酰亚胺 p1 的前体以及第二聚酰亚胺 p2 和其前体形成共价键的物质。

[0163] 像这样,取向膜材料含有第一聚酰亚胺 p1 的前体(聚酰胺酸)以及第二聚酰亚胺 p2 和其前体(聚酰胺酸)。另外,在这里,第二聚酰亚胺 p2 和其前体如结构式(3a')、(3a)所示,具有光反应性官能基,与之相对,第一聚酰亚胺 p1 的前体如结构式(2a)所示,不具有光反应性官能基。

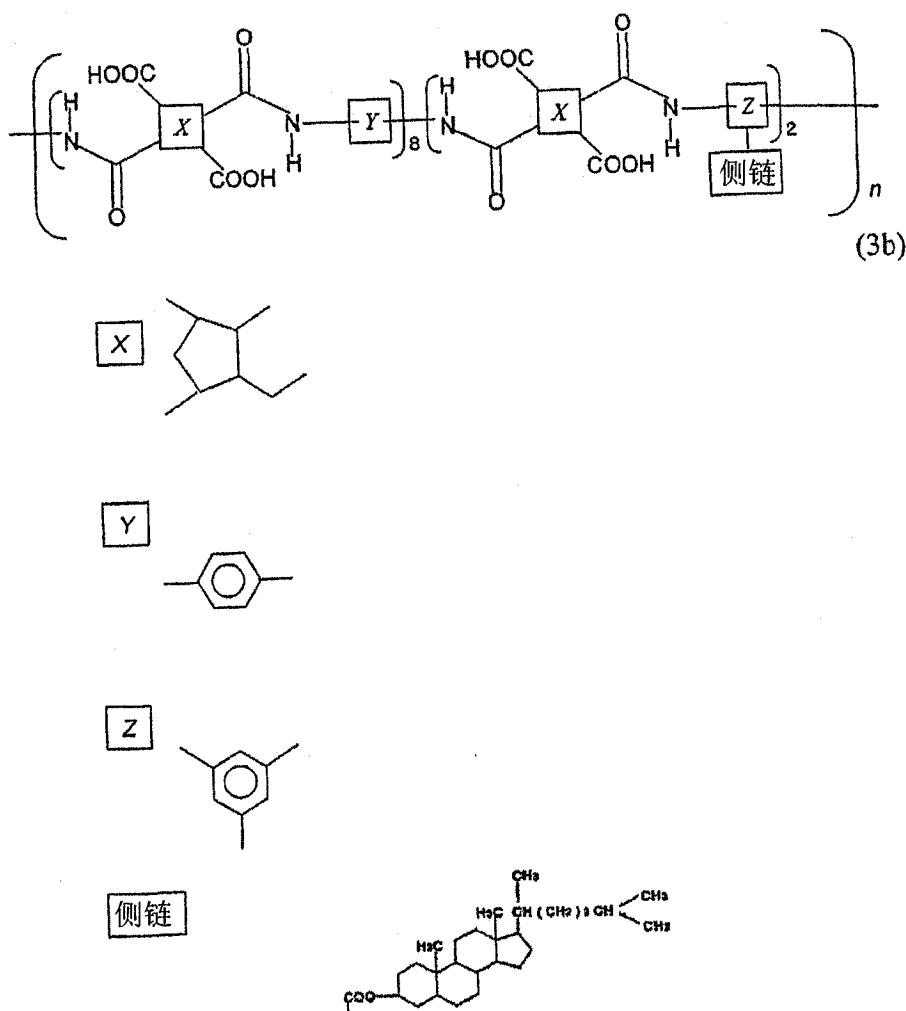
[0164] 或者,第二聚酰亚胺 p2 可以在侧链具有垂直取向性基。例如,第二聚酰亚胺 p2 的前体用结构式(3b')表示:

[0165]



[0166] 另外,第二聚酰亚胺 p2 的前体用结构式 (3b) 表示:

[0167]



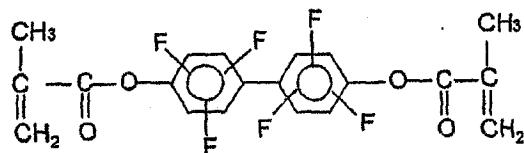
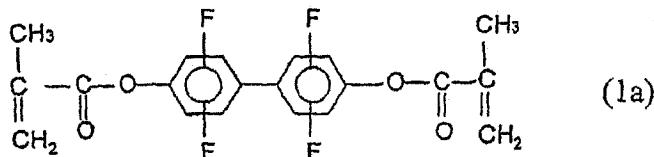
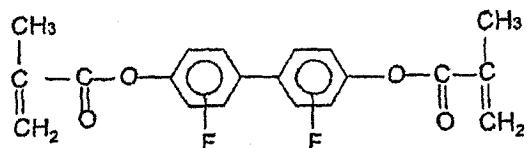
[0168] 另外,在取向膜材料中,例如第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率约为 50%,而在取向膜材料中第一聚酰亚胺 p1 没有酰亚胺化,保持前体原样,其酰亚胺化率为 0%。

[0169] 另外,假设不混合乙烯基类单体,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷在电极上而形成取向膜,则以第一聚酰亚胺为主成分的第一取向层形成在下侧,以第二聚酰亚胺为主成分的第二取向层形成在上侧(液晶层侧)。

[0170] 在本实施方式中,如上所述,取向膜材料含有乙烯基类单体。乙烯基类单体,可以具有例如两个以上直接键合的环结构或一个以上的稠环结构。例如,作为乙烯基类单体,可以使用甲基丙烯酸酯类单体、丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酰胺类单体或丙烯酰胺类单体。

[0171] 乙烯基类单体是通式 (1)P1-A1-(Z1-A2)n-P2(在通式 (1) 中, P1 和 P2 独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, A1 和 A2 独立表示 1,4- 亚苯基、1,4- 环己烷或 2,5- 嘧啶, 或者萘-2,6- 二基或蒽-2,7- 二基, A1 和 A2 中的至少一个被至少一个氟基取代, Z1 为 -COO- 基、-OCO- 基、-O- 基、-CONH- 基或单键, n 为 0 或 1)。例如, 乙烯基类单体用结构式 (1a) 表示:

[0172]



。

[0173] 在这里,单体具有两个苯环对称键合的氟基。

[0174] 另外,溶剂,含有例如  $\gamma$ -丁内酯和 N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone : NMP)。乙烯基类单体相对取向膜材料的浓度为例如 2wt% 以上 20wt% 以下。

[0175] 接着,在像素电极 224 上涂敷取向膜材料,进行加热处理,由此形成第一取向膜 110。作为加热处理,例如可以以不同温度进行两次加热处理。具体而言,在进行了第一加热处理之后以比第一加热处理高的温度进行第二加热处理。通过第一加热处理,除去大部分溶剂。在以下说明中,溶剂被实质上除去的膜也被称为取向膜。另外,通过其后的第二加热处理,进行酰亚胺化和聚合,使取向膜稳定。第一加热处理也被称为预烧成,第二加热处理也被称为主烧成。通过加热处理,聚酰胺酸酰亚胺化,形成第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2。

[0176] 另外,通过加热处理,乙烯基类单体聚合形成聚乙烯基化合物 Pv。通过这样的方式形成第一取向膜 110。聚乙烯基化合物 Pv 含有氟基,存在于第一取向膜 110 的表面和其附近。另外,聚乙烯基化合物 Pv 不是与第一聚酰亚胺 p1 和第二聚酰亚胺 p2 形成共价键的物质。

[0177] 另外,通过加热处理,增大第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2 各自的酰亚胺化率。例如,第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率约为 70% ~ 80%,第一聚酰亚胺 p1 的酰亚胺化率约为 40% ~ 50%。像这样,加热处理后,第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率也高于第一聚酰亚胺 p1 的酰亚胺化率。

[0178] 接着,对第一取向膜 110 进行取向处理。取向处理,可以在第一加热处理后进行,也可以在第二加热处理后进行。取向处理,例如通过对第一取向膜 110 照射光进行。例如,波长 250nm 以上 400nm 以下范围内的光,以 20mJ/cm<sup>2</sup> 以上 200mJ/cm<sup>2</sup> 以下的照射量,从第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜的方向照射第一取向膜 110。另外,当照射量大于 200mJ/cm<sup>2</sup> 时,取向膜劣化,电压保持率降低。另外,光的照射角度只要从第一取向膜 110 的主面的法线方向在 5° 以上 85° 以下的范围即可,另外,优选 40° 以上 60° 以下。另外,当照射角度小时,不容易赋予预倾角,与照射角度过大一样,赋予预倾的时间变长。另外,光可以是非

偏振光,也可以是直线偏振光、椭圆偏振光或圆偏振光。但是,在作为光反应性官能基使用肉桂酸酯基的情况下,使用直线偏振光。或者,作为取向处理也可以在第一取向膜 110 上进行摩擦处理或离子束的照射。

[0179] 如图 4(b) 所示,在第二绝缘基板 242 上形成对置电极 244。另外,准备取向膜材料。该取向膜材料可以与第一取向膜 110 相同。

[0180] 接着,在对置电极 244 上涂敷取向膜材料,进行加热处理,由此形成第二取向膜 120。作为加热处理,例如可以以不同温度进行两次加热处理。通过加热处理,由溶剂的蒸发和酰亚胺化形成第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2,并且乙烯基类单体聚合形成聚乙烯基化合物 pv。接着,对这样形成的第二取向膜 120 进行取向处理。取向处理与第一取向膜 110 同样地进行。

[0181] 接着,如图 4(c) 所示,以使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相对的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合。在本说明书中,在形成液晶层之前,将有源矩阵基板和对置基板贴合的面板也被称为“空面板”。

[0182] 接着,准备液晶材料,在空面板的第一取向膜 110 和第二取向膜 120 之间赋予液晶材料,形成液晶层 260。如上所述,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行了取向处理,液晶分子 262 在无施加电压时也以从第一取向膜、第二取向膜 110、120 的主面的法线方向倾斜的方式取向。另外,聚乙烯基化合物 pv 维持液晶分子 262 的取向,作为结果,残影得到抑制。通过这样的方式形成液晶面板 300。接着,在液晶面板 300 中安装图 2(a) 所示的驱动电路 350、控制电路 360,制作出液晶显示装置 200。

[0183] 另外,在上述的 PSA 技术中,在施加电压的状态下形成聚合物。在像这样一边施加电压,一边照射用于形成聚合物的紫外线的情况下,需要将向液晶面板施加电压的设备和照射紫外线的设备一体化的复杂的制造装置。另外,由于为了得到规定的取向,在液晶面板上长时间施加电压之后照射紫外线,所以需要长时间使用该制造装置。另外,在通过滴下液晶材料形成液晶面板的液晶层的情况下,一般来说,在用大型的母玻璃基板的同时制作出多个液晶面板之后,将大型母玻璃基板切割,取出各液晶面板。在像这样同时制作多个液晶面板的情况下,为了在多个液晶面板上同时施加电压,需要设计成在母玻璃基板上形成特殊的配线。

[0184] 另外,特别是在制作大尺寸的液晶面板的情况下,对各像素的液晶层均匀地施加电压困难,当在施加了不均匀的电压的状态下进行紫外线的照射时,预倾角会偏差。

[0185] 另外,在聚合物形成时施加电压的情况下,为了进行视野角特性的改善,需要在像素电极和对置电极设置肋、狭缝或铆钉,但其结果是工序数增多且实际的开口率降低。

[0186] 与之相对,在本实施方式中形成聚乙烯基化合物 pv 时不施加电压。因此,不用复杂的制造装置也能够容易地制造液晶显示装置 200。另外,在滴下液晶材料而形成液晶层 260 的情况下,也能够容易地制作液晶面板。另外,形成聚乙烯基化合物 pv 时,由于可以不对全部像素的液晶层 260 施加电压,所以能够抑制液晶分子 262 的预倾角的变化。进一步,能够不在像素电极 224 和对置电极 244 设置肋、狭缝或铆钉地进行视野角的改善,能够抑制工序的增加。

[0187] 但是,也可以在像素电极 224 和对置电极 244 设置狭缝、肋和 / 或铆钉。或者,可以在像素电极 224 和对置电极 244 不设置狭缝、肋和 / 或铆钉,也可以按照由对置电极 244

和对称性高的像素电极 224 形成的斜电场使液晶分子 262 取向。由此,能够进一步增大施加电压时的液晶分子 262 的取向限制力。

[0188] 另外,在上述说明中,第一取向膜、第二取向膜 110、120 由相同的取向膜材料形成,但本发明并不限于此。第一取向膜、第二取向膜 110、120 也可以由不同的取向膜材料形成。例如,也可以为:第一取向膜 110 的第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2 和聚乙烯基化合物 pv 中的至少一个,与第二取向膜 120 的第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2 和聚乙烯基化合物 pv 中的至少一个不同。

[0189] 另外,在上述说明中,第一取向膜、第二取向膜 110、120 分别含有聚乙烯基化合物 pv,但本发明并不限于此。也可以只有第一取向膜、第二取向膜 110、120 中的一个具有对应的聚乙烯基化合物 pv。

[0190] 另外,在上述说明中,有源矩阵基板 220 和对置基板 240 分别具有第一取向膜、第二取向膜 110、120,本发明并不限于此。也可以仅有源矩阵基板 220 和对置基板 240 中的一个具有对应的第一取向膜、第二取向膜 110、120。

[0191] 另外,在上述说明中,聚乙烯基化合物 pv 通过加热处理形成,但本发明并不限于此。聚乙烯基化合物 pv 也可以通过光照射形成。例如,在该光照射中,能够合适地应用主要出射波长 365nm 的紫外线 (i 线) 的光源。例如照射时间为约 500 秒,光的照射强度为约 20mW/cm<sup>2</sup>。在照射光而进行聚合的情况下,即使光的照射强度在 10mW/cm<sup>2</sup> 以下,多官能单体也充分聚合。优选光的波长在 250nm 以上 400nm 以下的范围内,进一步优选波长在 300nm 以上 400nm 以下的范围内。但是,波长大于 400nm 的光也能够充分聚合。另外,虽然波长 300nm 以下的光也能够进行聚合,但因为当照射波长 200nm 附近的深紫外线时,会发生有机物的分解,所以优选使照射量尽可能少。

[0192] 另外,液晶显示装置 200 也可以是 4D-RTN(4Domain-Reverse Twisted Nematic: 四畴反射式扭转向列) 模式。以下,参照图 5 对 4D-RTN 模式的液晶显示装置进行说明。

[0193] 图 5(a) 表示由有源矩阵基板 220 的取向膜 110 规定的液晶分子的预倾方向 PA1 和 PA2,图 5(b) 表示由对置基板 240 的取向膜 120 规定的液晶分子的预倾方向 PB1 和 PB2。图 5(c) 表示施加电压状态下液晶畴 A ~ D 的中央的液晶分子的取向方向,和由取向混乱造成的看起来暗的区域(畴线)DL1 ~ DL4。另外,畴线 DL1 ~ DL4 不是所谓的向错线。

[0194] 图 5(a) ~ 图 5(c) 示意地表示从观察者一侧看时液晶分子的取向方向。在图 5(a) ~ 图 5(c) 中表示圆柱状的液晶分子的端部(大致圆形的部分)以面向观察者的方式倾斜。

[0195] 如图 5(a) 所示,第一取向膜 110 具有第一取向区域 OR1 和第二取向区域 OR2。由第一取向区域 OR1 规定的液晶分子从第一取向膜 110 的主面的法线方向向 -y 方向倾斜,由第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 规定的液晶分子从第一取向膜 110 的主面的法线方向向 +y 方向倾斜。另外,第一取向区域 OR1 与第二取向区域 OR2 的边界线向列方向(y 方向)延伸,位于像素的行方向(x 方向)的大致中心。像这样在第一取向膜 110 设置有预倾方位不同的第一取向区域、第二取向区域 OR1、OR2。

[0196] 另外,如图 5(b) 所示,第二取向膜 120 具有第三取向区域 OR3 和第四取向区域 OR4。由第三取向区域 OR3 规定的液晶分子从第二取向膜 120 的主面的法线方向向 +x 方向倾斜,该液晶分子的 -x 方向的端部面向前面侧。另外,由第二取向膜 120 的第四取向区域

OR4 规定的液晶分子从第二取向膜 120 的主面的法线方向向  $-x$  方向倾斜, 该液晶分子的  $+x$  方向的端部面向前面一侧。像这样在第二取向膜 120 上设置有预倾方位不同的第三取向区域、第四取向区域 OR3、OR4。

[0197] 取向处理方向与将沿着液晶分子的长轴向着取向区域的方向投影在该取向区域的方位角成分对应。第一取向区域、第二取向区域、第三取向区域和第四取向区域的取向处理方向被分别称为第一取向处理方向、第二取向处理方向、第三取向处理方向和第四取向处理方向。

[0198] 在第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1 中, 在第一取向处理方向 PD1 上进行取向处理, 在第二取向区域 OR2 中, 在与第一取向处理方向 PD1 不同的第二取向处理方向 PD2 上进行取向处理。第一取向处理方向 PD1 与第二取向处理方向 PD2 大致反平行。另外, 在第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3 中, 在第三取向处理方向 PD3 上进行取向处理, 在第四取向区域 OR4 中, 在与第三取向处理方向 PD3 不同的第四取向处理方向 PD4 上进行取向处理。第三取向处理方向 PD3 与第四取向处理方向 PD4 大致反平行。

[0199] 如图 5(c) 所示, 在像素的液晶层中形成有四个液晶畴 A、B、C 和 D。在液晶层 260 中, 第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1 与第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3 所夹的部分是液晶畴 A, 第一取向膜 110 的第一取向区域 OR1 与第二取向膜 120 的第四取向区域 OR4 所夹的部分是液晶畴 B, 第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 与第二取向膜 120 的第四取向区域 OR4 所夹的部分是液晶畴 C, 第一取向膜 110 的第二取向区域 OR2 与第二取向膜 120 的第三取向区域 OR3 所夹的部分为液晶畴 D。另外, 第一取向处理方向、第二取向处理方向 PD1、PD2 与第三取向处理方向、第四取向处理方向 PD3、PD4 所成的角度为大致  $90^\circ$ , 各液晶畴 A、B、C、D 的扭转角为大致  $90^\circ$ 。

[0200] 液晶畴 A ~ D 的中央的液晶分子的取向方向为, 由第一取向膜 110 规定的液晶分子的预倾方向与由第二取向膜 120 规定的液晶分子的预倾方向的中间的方向。在本说明书中, 将液晶畴的中央处的液晶分子的取向方向称为基准取向方向, 将基准取向方向中的沿着液晶分子的长轴从背面向前面的方向的方位角成分 (即, 将基准取向方向投影到第一取向膜 110 或第二取向膜 120 的主面上的方位角成分) 称为基准取向方位。基准取向方位将特征赋予对应的液晶畴, 赋予各液晶畴的视野角特性支配性的影响。在这里, 当以显示画面 (纸面) 的水平方向 (左右方向) 为方位角方向的基准, 以左转为正 (当将显示面比作时钟的数字盘时, 设 3 点钟方向为方位角  $0^\circ$ , 设逆时针方向为正), 四个液晶畴 A ~ D 被设定成基准取向方向成为任意两个的方向的差为大致等于  $90^\circ$  的整数倍的四个方向。具体而言, 液晶畴 A、B、C、D 的基准取向方位分别为  $225^\circ$ 、 $315^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $135^\circ$ 。

[0201] 如图 5(c) 所示, 在液晶畴 A、B、C、D 分别形成有畴线 DL1 ~ DL4。与像素电极 224 的边缘部 EG1 的一部分平行地形成畴线 DL1, 与边缘部 EG2 的一部分平行地形成畴线 DL2。另外, 与像素电极 224 的边缘部 EG3 的一部分平行地形成畴线 DL3, 与边缘部 EG4 的一部分平行地形成畴线 DL4。另外, 在液晶畴 A ~ D 分别与其他液晶畴相邻的边界区域, 观察到以虚线表示的向错线 CL。向错线 CL 是上述的中央部的暗线。向错线 CL 与畴线 DL1 ~ DL4 是连续的, 产生逆  $\sqcap$  状的暗线。另外, 虽然在这里暗线是逆  $\sqcap$  状, 但暗线也可以是 8 字状。

[0202] 另外, 上述的液晶显示装置为 4D-RTN 模式, 但本发明并不限定于此。液晶显示装置也可以是 CPA 模式。

[0203] 另外,在上述说明中,取向膜具有两层取向层,但本发明并不限定于此。取向膜也可以具有三层以上的取向层。

[0204] 以下,对本实施例的取向膜和液晶显示装置进行说明。

[0205] [实施例 1]

[0206] (实施例 1-1)

[0207] 以下,参照图 2 和图 6,对实施例 1-1 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 1-1 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0208] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0209] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,进一步添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3a') 所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加结构式 (1a) 所示的联苯二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 2、4 和 6 三种取向膜材料。另外,为了比较,准备每个单体的氟基数为 0 的取向膜材料。

[0210] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷在像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0211] 其后,从相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光,由此进行光取向处理。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120,进行光取向处理。另外,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行分析后,确认结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯聚合,在取向膜表面存在聚乙烯基化合物 pv。

[0212] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4 μm 程度。

[0213] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,赋予有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。

[0214] 图 6(a) 表示实施例 1-1 的液晶显示装置的液晶分子 262 的取向状态。如图 6(b) 所示,以使第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1 和第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90°。另外,在这里,有源矩阵基板 220 的偏光板的偏光轴与第一取向膜 110 的取向处理方向平行,对置基板 240 的偏光板的偏光轴与第二取向膜 120 的取向处理方向平行。通过这样的方式制作出液晶面板。表 1 表示每个单体的氟基数与预倾角的关系。

[0215] [表 1]

[0216]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	87.7	87.2	87.0	86.9

[0217] 根据表 1 能够理解, 氟基数越增大, 预倾角越降低。

[0218] 接着, 对制作出的液晶面板, 在室温下进行持续施加  $\pm 10V$  电压 50 小时的通电试验, 之后测定倾斜角变化量。将其结果在表 2 表示。

[0219] [表 2]

[0220]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	87.7	87.2	87.0	86.9
倾斜角变化量 (°)	0.12	0.05	0.04	0.04

[0221] 根据表 2 能够理解, 通过单体具有氟基, 能够抑制倾斜角变化量。这可以认为, 由于氟基, 存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 表面的乙烯基类单体或聚乙烯基化合物 pv 的密度变高, 通过聚乙烯基化合物 pv 和液晶分子 262 的相互作用, 液晶分子 262 的倾斜角变化受到抑制。另外, 当倾斜角变化量超过  $0.10^\circ$  时, 残影有变显著的倾向。另外, 由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上, 确认通电充分进行。

[0222] 在实施例 1-1 的液晶显示装置中, 能够以不像 MVA 模式那样设置肋或狭缝的方式实现高开口率。另外, 由于聚合时不施加电压, 所以能够不用复杂的制造装置, 制造出实施例 1-1 的液晶显示装置。

[0223] (实施例 1-2)

[0224] 以下, 参照图 2 和图 6, 对实施例 1-2 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 1-2 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0225] 首先, 在第一绝缘基板 222 的主面上, 虽然未图示, 形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等, 在它们的上面形成像素电极 224。同样地, 在第二绝缘基板 242 的主面上, 虽然未图示, 形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等, 在它们的上面形成对置电极 244。

[0226] 接着, 准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料, 通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后, 添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸, 第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3a') 所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体, 添加结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体, 其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里, 准备每个单体的氟基数为 2、4 和 6 三种取向膜材料。另外, 为了比较, 准备每个单体的氟基数为 0 的取向膜材料。

[0227] 接着, 将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上, 作为第一加热处理 (预烧成) 在  $90^\circ\text{C}$  下加热一分钟, 一定程度地除去溶剂。接着, 从相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜  $40^\circ$  方向, 照射  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  峰值波长 330nm 的 P 偏振光, 由此进行光取向处理。接着, 作为第二加热处理 (主烧成), 在  $150^\circ\text{C}$  下加热 40 分钟。通过这

样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0228] 同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120,进行光取向处理。另外,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行分析后,确认结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯聚合,在取向膜表面存在聚乙烯基化合物 pv。

[0229] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在  $4 \mu\text{m}$  程度。

[0230] 接着,准备具有负的介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。通过这样的方式制作出液晶面板。表 3 表示每个单体的氟基数与预倾角的关系。

[0231] [表 3]

[0232]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	87.5	87.0	87.0	86.9

[0233] 根据表 3 能够理解,当每个单体的氟基数为 0 时,倾斜角大,而当单体具有氟基时,预倾角降低。另外,当光取向处理的主烧成在 200℃下进行时,在全部的条件下倾斜角都在 89.9° 以上。

[0234] 接着,对制作出的液晶面板,在室温下进行持续施加  $\pm 10\text{V}$  电压 50 小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果在表 4 表示。

[0235] [表 4]

[0236]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	87.5	87.0	87.0	86.9
倾斜角变化量 (°)	0.10	0.04	0.04	0.04

[0237] 根据以上结果可以认为,与实施例 1-1 同样地,通过单体具有氟基,存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 表面的乙烯基类单体和聚乙烯基化合物 pv 的密度变高,倾斜角变化受到抑制。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0238] (实施例 1-3)

[0239] 以下,参照图 2 和图 6,对实施例 1-3 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 1-3 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0240] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成有像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0241] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。

取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3a') 所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体。在这里,用每个单体的氟基数为 4 的二甲基丙烯酸酯单体。另外,其浓度相对于取向膜材料为 5、10、15、20 和 30wt%。另外,为了比较,还准备了二甲基丙烯酸酯单体的浓度为 0(即,不添加二甲基丙烯酸酯单体) 的取向膜材料。

[0242] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0243] 接着,从相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光,由此进行光取向处理。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120,进行光取向处理。另外,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行分析后,确认结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯聚合,在取向膜表面存在聚乙烯基化合物 Pv。

[0244] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4 μm 程度。

[0245] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。通过这样的方式制作出液晶面板。表 5 表示乙烯基类单体浓度与预倾角的关系。

[0246] [表 5]

[0247]

乙烯基类单体浓度 (wt%)	0	5	10	15	20	30
预倾角 (°)	88.5	87.1	87.0	87.1	87.0	87.0

[0248] 根据表 5 能够理解,当乙烯基类单体浓度为 0 时,预倾角大,而当导入乙烯基类单体时,预倾角降低。

[0249] 接着,对制作出的液晶面板,在室温下进行持续施加 ±10V 电压 50 小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果用表 6 表示。

[0250] [表 6]

[0251]

单体浓度 (wt%)	0	5	10	15	20	30
预倾角 (°)	88.5	87.1	87.0	87.1	87.0	87.0
倾斜角变化量 (°)	0.17	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04

[0252] 根据表 6 能够理解,当单体对取向膜材料的浓度为 5wt% 以上时,能够将倾斜角变化抑制得充分小。但是,当单体浓度在 30wt% 以上时,取向膜由于聚乙烯基化合物,能够看到稍微白浊。这可以认为是因为聚合物成分的浓度过高。

[0253] 另外,相对于取向膜材料的单体浓度在 30wt% 以上也有使预倾角稳定的效果,但基板的白浊状态变得显著,当进一步提高浓度时,会观测到由散乱导致的对比度降低。根据通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

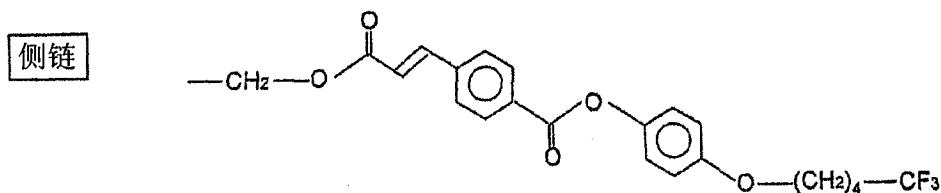
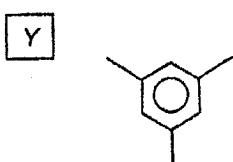
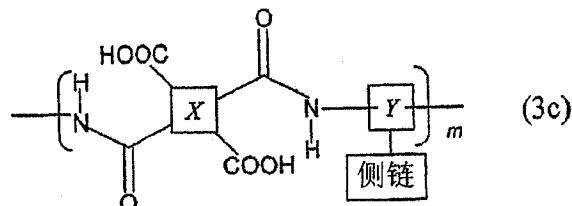
[0254] (实施例 1-4)

[0255] 以下,参照图 2 和图 6,对实施例 1-4 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 1-4 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0256] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0257] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3c) 所示的光取向性聚酰亚胺:

[0258]



[0259] 在这里,第二聚酰亚胺的酰亚胺化率与第一聚酰亚胺的酰亚胺化率同样为约 0%。

作为乙烯基类单体,添加式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 4 的取向膜材料。另外,为了比较,还准备了每个单体的氟基数为 0 的取向膜材料。

[0260] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2。并且乙烯基类单体聚合而形成聚乙烯基化合物 pv。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0261] 接着,从相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光,由此进行光取向处理。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120,进行光取向处理。

[0262] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4 μm 程度。

[0263] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。通过这样的方式制作出液晶面板。表 7 表示乙烯基类单体浓度与预倾角的关系。

[0264] [表 7]

[0265]

氟基数	0	4
预倾角 (°)	87.9	87.3

[0266] 接着,对制作出的液晶面板,在室温下进行持续施加 ±10V 电压 50 小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果在表 8 表示。

[0267] [表 8]

[0268]

氟基数	0	4
预倾角 (°)	87.9	87.3
倾斜角变化量 (°)	0.14	0.09

[0269] 根据表 8 能够理解,与实施例 1-1 同样地,通过单体具有氟基,存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 表面的单体和聚乙烯基化合物 pv 的密度变高,倾斜角变化受到抑制。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0270] (参考例)

[0271] 以下,对参考例的取向膜和液晶显示装置进行说明。参考例的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

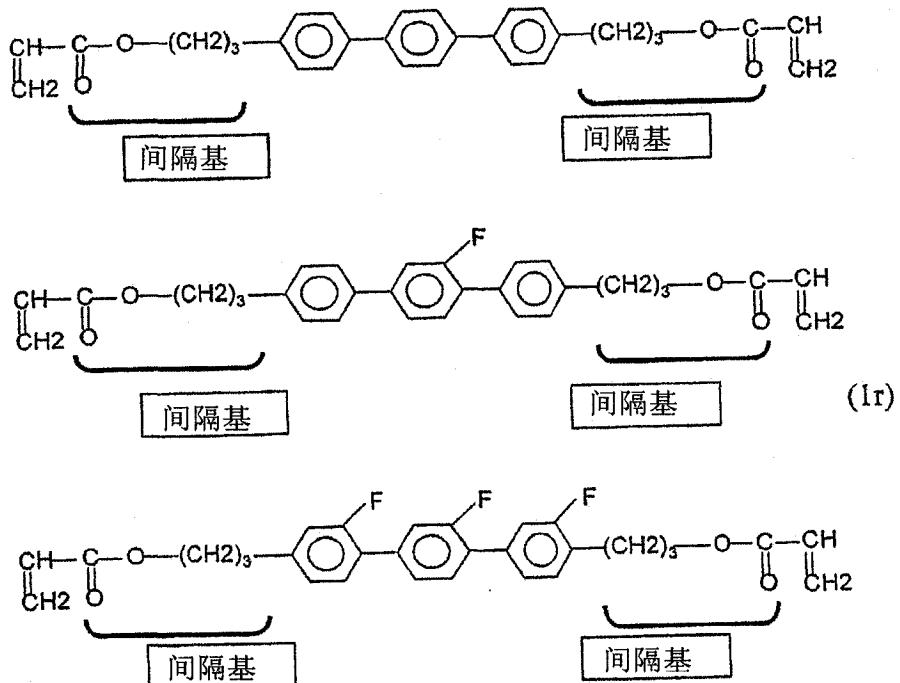
[0272] 首先,在第一绝缘基板的主面上,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极。同样地,在第二绝缘基板的主面上,形成具有彩色滤光片的着色层

和绝缘层等，在它们的上面形成对置电极。

[0273] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺的前体、第二聚酰亚胺和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺的前体是结构式(2a)所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺是结构式(3a')所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺的酰亚胺化率为约50%。

[0274] 在这里,作为乙烯基类单体,添加了结构式(1r)所示的二甲基丙烯酸酯单体:

[0275]



[0276] 根据结构式 (1r) 能够理解, 该二甲基丙烯酸酯单体中赋予有间隔基 (spacer), 是比结构式 (1a) 所示的单体长的单体。

[0277] 另外,二甲基丙烯酸酯单体的浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 0、1 和 3 三种取向膜材料。

[0278] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极上之后,作为第一加热处理(预烧成)在90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理在200℃下加热40分钟。由此,在像素电极上形成第一取向膜。在该第一取向膜中没有形成聚乙烯基化合物。

[0279] 接着,从相对于第一取向膜的主面的法线方向倾斜40°方向,照射50mJ/cm<sup>2</sup>峰值波长330nm的P偏振光,由此进行光取向处理。当像这样进行光照射时,肉桂酸酯基发生二聚反应,形成二聚化位点。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极上形成第二取向膜,进行光取向处理。

[0280] 接着,使第一取向膜和第二取向膜相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为90°的方式将有源矩阵基板和对置基板贴合,将有源矩阵基板和对置基板的间隔固定在4μm程度。

[0281] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板和对置基板之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。通过这样

的方式制作出液晶面板。表 9 表示每个单体的氟基数与预倾角的关系。

[0282] [表 9]

[0283]

氟基数	0	1	3
预倾角 (°)	88.8	88.9	88.8

[0284] 根据表 9 能够理解,预倾角不依赖于氟基数而大致一定。这可以认为是因为,由于连结的  $\text{CH}_2$  基,氟基对液晶取向的影响变小。

[0285] 接着,对制作出的液晶面板,与实施例 1-1 ~ 1-4 同样地,在室温下进行持续施加  $\pm 10\text{V}$  电压 50 小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果在表 10 表示。

[0286] [表 10]

[0287]

氟基数	0	1	3
预倾角 (°)	88.8	88.9	88.8
倾斜角变化量 (°)	0.21	0.21	0.21

[0288] 根据表 10 能够理解,添加结构式 (1r) 所示的单体的情况,不依赖于氟基的有无,由通电导致的倾斜角变化量大。这可以认为是因为,结构式 (1r) 所示的单体的间隔基部分比结构式 (1a) 所示的单体长,在结构式 (1r) 所示的单体中多个连结有柔軟性較高的  $\text{CH}_2$  基。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率为 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0289] [实施例 2]

[0290] 以下,参照图 2 和图 6,对实施例 2 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 2 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0291] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0292] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。取向膜材料通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3b') 所示的垂直取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 2、4 和 6 三种取向膜材料。另外,为了比较,准备氟基数为 0 的单体的取向膜材料。

[0293] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃ 下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃ 下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺 p1、p2,并且使乙烯基类单体聚合形成聚乙烯基化合物 pv。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0294] 接着,对第一取向膜 110 进行摩擦处理。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120,进行摩擦处理。

[0295] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4  $\mu\text{m}$  程度。

[0296] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta\epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。通过这样的方式制作出液晶面板。表 11 表示每个乙烯基类单体的氟基数与预倾角的关系。

[0297] [表 11]

[0298]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	88.4	88.3	88.0	88.0

[0299] 根据表 11 能够理解,当氟基数为 0 时,倾斜角大,而当单体具有氟基时,预倾角降低。

[0300] 接着,对制作出的液晶面板,在室温下进行持续施加  $\pm 10\text{V}$  电压 50 小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果在表 12 表示。

[0301] [表 12]

[0302]

氟基数	0	2	4	6
预倾角 (°)	88.4	88.3	88.0	88.0
倾斜角变化量 (°)	0.11	0.03	0.02	0.02

[0303] 根据表 12 能够理解,通过单体具有氟基,能够抑制倾斜角变化量。这可以认为,起因于氟基,存在于第一取向膜、第二取向膜 110、120 表面的乙烯基类单体或聚乙烯基化合物 pv 的密度变高,通过聚乙烯基化合物 pv 和液晶分子 262 的相互作用,液晶分子 262 的倾斜角变化受到抑制。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0304] [实施例 3]

[0305] 以下,参照图 2 和图 6,对实施例 3 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 3 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0306] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0307] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3b') 所示的垂直取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加结构

式(1a)所示的二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为2、4和6三种取向膜材料。另外,为了比较,准备氟基数为0的单体的取向膜材料。

[0308] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极224上,作为第一加热处理(预烧成)在90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在200℃下加热40分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成第一聚酰亚胺、第二聚酰亚胺p1、p2,并且使乙烯基类单体聚合而形成聚乙烯基化合物pv。通过这样的方式,在像素电极224上形成第一取向膜110。

[0309] 接着,对第一取向膜110通过照射离子束进行取向处理。同样地,涂敷上述的取向膜材料,在对置电极244上形成第二取向膜120,通过照射离子束进行取向处理。

[0310] 接着,使第一取向膜110和第二取向膜120相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为90°的方式将有源矩阵基板220和对置基板240贴合,将有源矩阵基板220和对置基板240的间隔固定在4μm程度。

[0311] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板220和对置基板240之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性 $\Delta\epsilon$ 为-3,双折射率 $\Delta n$ 为0.085。通过这样的方式制作出液晶面板。表13表示每个单体的氟基数与预倾角的关系。

[0312] [表13]

[0313]

氟基数	0	2	4	6
预倾角(°)	86.9	86.6	86.5	86.5

[0314] 根据表13能够理解,当单体具有氟基时,预倾角降低。另外,与进行摩擦处理的情况相比,预倾角小的原因,可以认为是,由于离子束的照射,垂直取向性聚酰亚胺的一部分分解。

[0315] 接着,对制作出的液晶面板,在室温下进行持续施加±10V电压50小时的通电试验,之后测定倾斜角变化量。将其结果在表14表示。

[0316] [表14]

[0317]

氟基数	0	2	4	6
预倾角(°)	86.9	86.6	86.5	86.5
倾斜角变化量(°)	0.16	0.06	0.04	0.04

[0318] 根据表14能够理解,当单体具有氟基时,能够抑制倾斜角变化量。这可以认为,由于氟基,存在于第一取向膜、第二取向膜110、120表面的乙烯基类单体或聚乙烯基化合物pv的密度变高,通过聚乙烯基化合物pv和液晶分子262的相互作用,液晶分子262的倾斜角变化受到抑制。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在99.5%以上,确认通电充分进行。

[0319] [实施例4]

[0320] 以下,参照图 2 和图 7,对实施例 4 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 4 的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0321] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0322] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料,通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3a') 所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 4 的二甲基丙烯酸酯单体。

[0323] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114。

[0324] 接着,对第一取向膜 110 中与各像素的一半对应的区域,从方位角 0° 和相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。当进行光照射时肉桂酸酯基就会发生二聚反应,形成二聚化位点。接着,对第一取向膜 110 的与各像素的另外一半对应的区域,从方位角 180° 和相对于第一取向膜 110 的主面法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。通过这样的方式进行光取向处理,形成取向处理方向不同的区域。

[0325] 另外,同样地,将上述取向膜材料涂敷在对置电极 244 上,在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,在 200℃下加热 40 分钟。形成第一聚酰亚胺 p1,并且二甲基丙烯酸酯聚合而形成聚乙烯基化合物 pv。通过这样的方式,在像素电极 244 上形成第二取向膜 120。接着,对第二取向膜 120 的各像素,从相对于第二取向膜 120 的主面法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。通过这样的方式进行光取向处理。另外,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行分析后,确认结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯聚合,在取向膜表面存在聚乙烯基化合物 pv。

[0326] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4 μm 程度。

[0327] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。

[0328] 图 7 表示实施例 4 的第一取向膜、第二取向膜 110、120 的取向处理方向。如上所述,以使第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1、PD2 和第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3 所成的角为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90°。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0329] [实施例 5]

[0330] 以下,参照图 2 和图 8,对实施例 5 的取向膜和液晶显示装置进行说明。实施例 5

的液晶显示装置也以 RTN 模式工作。

[0331] 首先,在第一绝缘基板 222 的主面上,虽然未图示,形成 TFT 和与 TFT 连接的配线和绝缘层等,在它们的上面形成像素电极 224。同样地,在第二绝缘基板 242 的主面上,虽然未图示,形成具有彩色滤光片的着色层和绝缘层等,在它们的上面形成对置电极 244。

[0332] 接着,准备垂直取向型的取向膜材料。该取向膜材料是光取向膜用的取向膜材料。取向膜材料通过将第一聚酰亚胺 p1 的前体、第二聚酰亚胺 p2 和其前体溶解在溶剂中之后,添加乙烯基类单体而形成。第一聚酰亚胺 p1 的前体是结构式 (2a) 所示的聚酰胺酸,第二聚酰亚胺 p2 是结构式 (3a') 所示的光取向性聚酰亚胺。第二聚酰亚胺 p2 的酰亚胺化率为约 50%。作为乙烯基类单体,添加结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯单体,其浓度相对于取向膜材料为 10wt%。在这里,准备每个单体的氟基数为 0、2、4 和 6 四种取向膜材料。

[0333] 接着,将取向膜材料用印刷法、喷墨法或旋涂法涂敷到像素电极 224 上,作为第一加热处理(预烧成)在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,作为第二加热处理(主烧成)在 200℃下加热 40 分钟。通过这样的加热处理,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 112 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 114。通过这样的方式,在像素电极 224 上形成第一取向膜 110。

[0334] 接着,对第一取向膜 110 中与各像素的一半对应的区域,从方位角 0° 和相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。当进行光照射时,肉桂酸酯基会发生二聚反应,形成二聚化位点。接着,对第一取向膜 110 的与各像素的另外一半对应的区域,从方位角 180° 和相对于第一取向膜 110 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。通过这样的方式进行光取向处理,形成取向处理方向不同的区域。

[0335] 另外,与第一取向膜 110 同样地,将上述取向膜材料涂敷在对置电极 244 上,在 90℃下加热一分钟,一定程度地除去溶剂,进一步,在 200℃下加热 40 分钟。由此,使聚酰胺酸酰亚胺化,形成含有第一聚酰亚胺 p1 的第一取向层 122 和含有第二聚酰亚胺 p2 的第二取向层 124。通过这样的方式,在对置电极 244 上形成第二取向膜 120。

[0336] 接着,对第二取向膜 120 中与各像素的一半对应的区域,从方位角 90° 和相对于第二取向膜 120 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。当进行光照射时,肉桂酸酯基会发生二聚反应,形成二聚化位点。接着,对第二取向膜 120 中与各像素的另外一半对应的区域,从方位角 270° 和相对于第一取向膜 120 的主面的法线方向倾斜 40° 方向,照射 50mJ/cm<sup>2</sup> 峰值波长 330nm 的 P 偏振光。通过这样的方式进行光取向处理,形成取向处理方向不同的区域。另外,对第一取向膜、第二取向膜 110、120 进行分析后,确认结构式 (1a) 所示的二甲基丙烯酸酯聚合,在取向膜表面存在聚乙烯基化合物 pv。

[0337] 接着,使第一取向膜 110 和第二取向膜 120 相互相对,并且以使第一取向膜的取向处理方向与第二取向膜的取向处理方向所成的角为 90° 的方式,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 的间隔固定在 4 μm 程度。

[0338] 接着,准备具有负介电常数各向异性的向列液晶材料,向有源矩阵基板 220 和对置基板 240 之间赋予。液晶材料的介电常数各向异性  $\Delta \epsilon$  为 -3, 双折射率  $\Delta n$  为 0.085。

[0339] 图 8 表示实施例 5 的第一取向膜、第二取向膜 110、120 的取向处理方向。如上所

述,以使第一取向膜 110 的取向处理方向 PD1、PD2 和第二取向膜 120 的取向处理方向 PD3、PD4 所成的角为 90° 的方式将有源矩阵基板 220 和对置基板 240 贴合,液晶分子 262 的扭转角为 90°。另外,由于通电试验结束后测定的电压保持率在 99.5% 以上,确认通电充分进行。

[0340] 另外,为了参考,在本说明书中引用作为本申请的基础申请的专利申请 2008-271376 号的公示内容。

[0341] 产业上的利用可能性

[0342] 本发明的取向膜,能够抑制起因于预倾角变化的残影。另外,本发明的液晶显示装置能够简便地制造。例如,不需要在将有源矩阵基板和对置基板贴合之后进行聚合,能够增大制造上的自由度。

[0343] 附图符号说明

[0344] 100 取向膜

[0345] p1 第一聚酰亚胺

[0346] p2 第二聚酰亚胺

[0347] pv 聚乙烯基化合物

[0348] 102 第一取向层

[0349] 104 第二取向层

[0350] 110 第一取向膜

[0351] 112 第一取向层

[0352] 114 第二取向层

[0353] 120 第二取向膜

[0354] 122 第一取向层

[0355] 124 第二取向层

[0356] 200 液晶显示装置

[0357] 220 有源矩阵基板

[0358] 222 第一绝缘基板

[0359] 224 像素电极

[0360] 240 对置基板

[0361] 242 第二绝缘基板

[0362] 244 对置电极

[0363] 260 液晶层

[0364] 262 液晶分子

[0365] 300 液晶面板

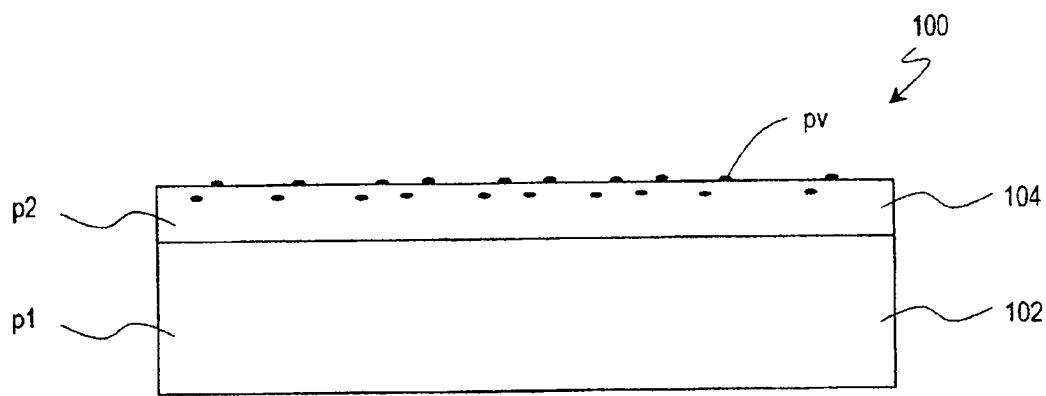


图 1

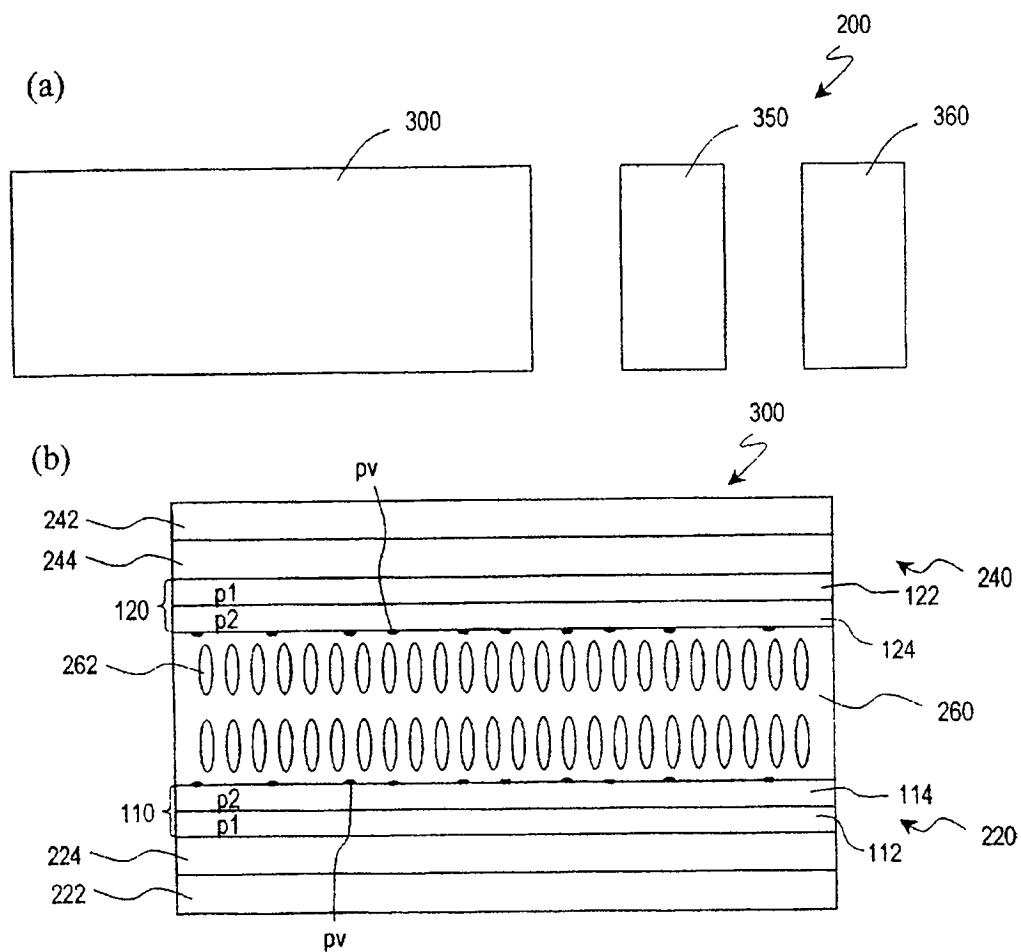


图 2

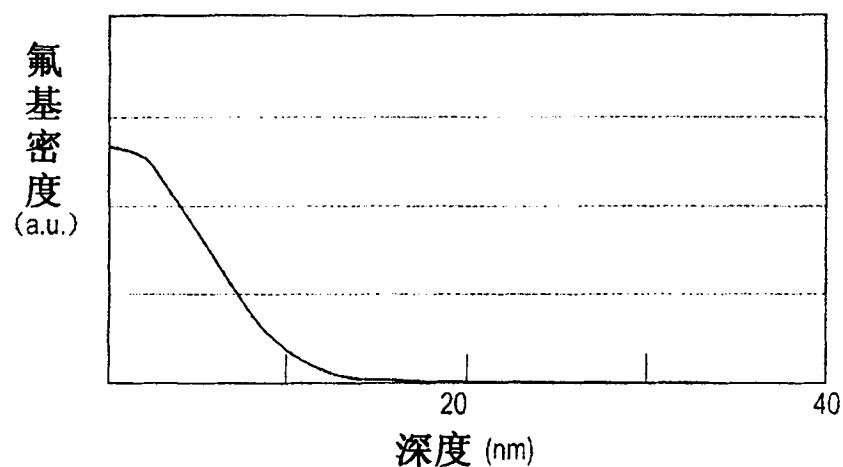


图 3

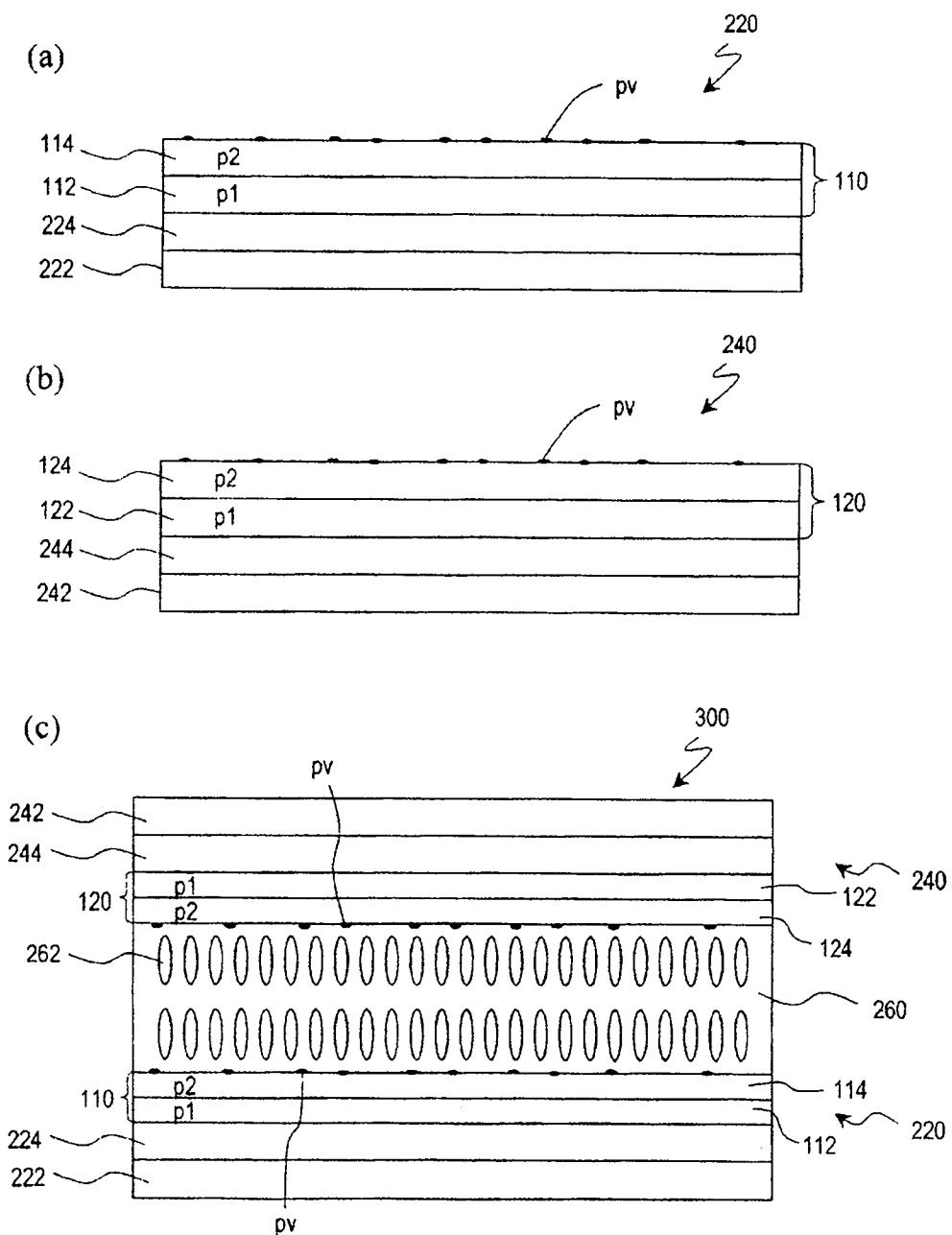


图 4

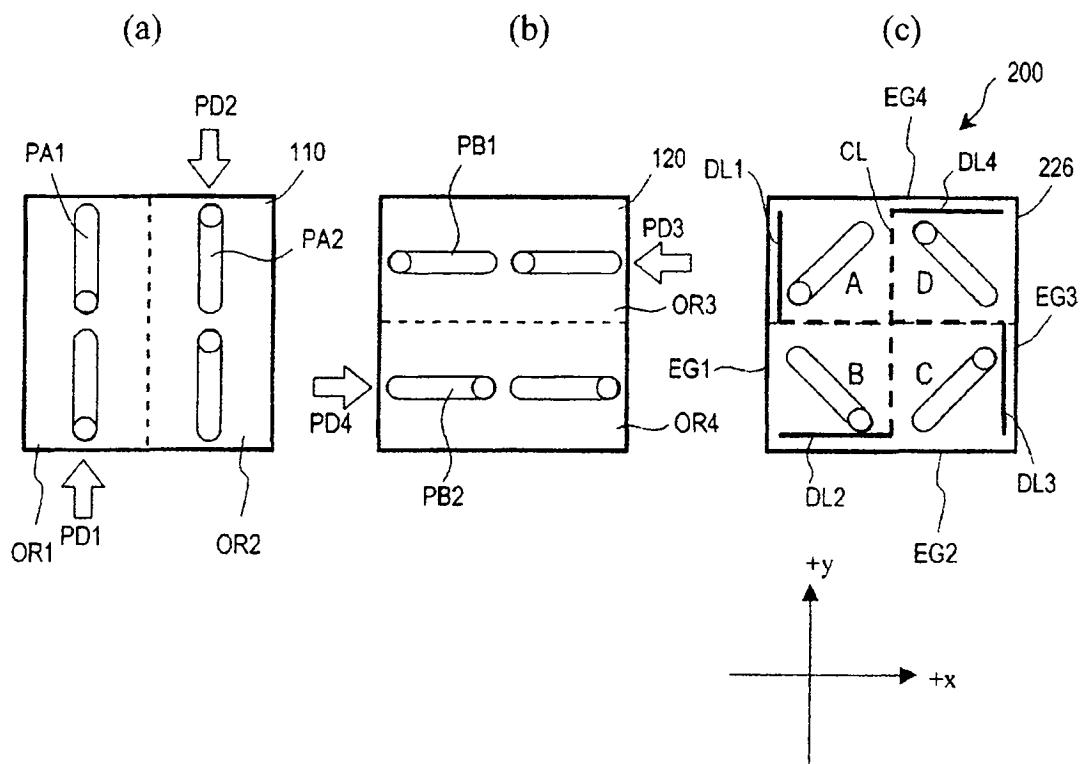


图 5

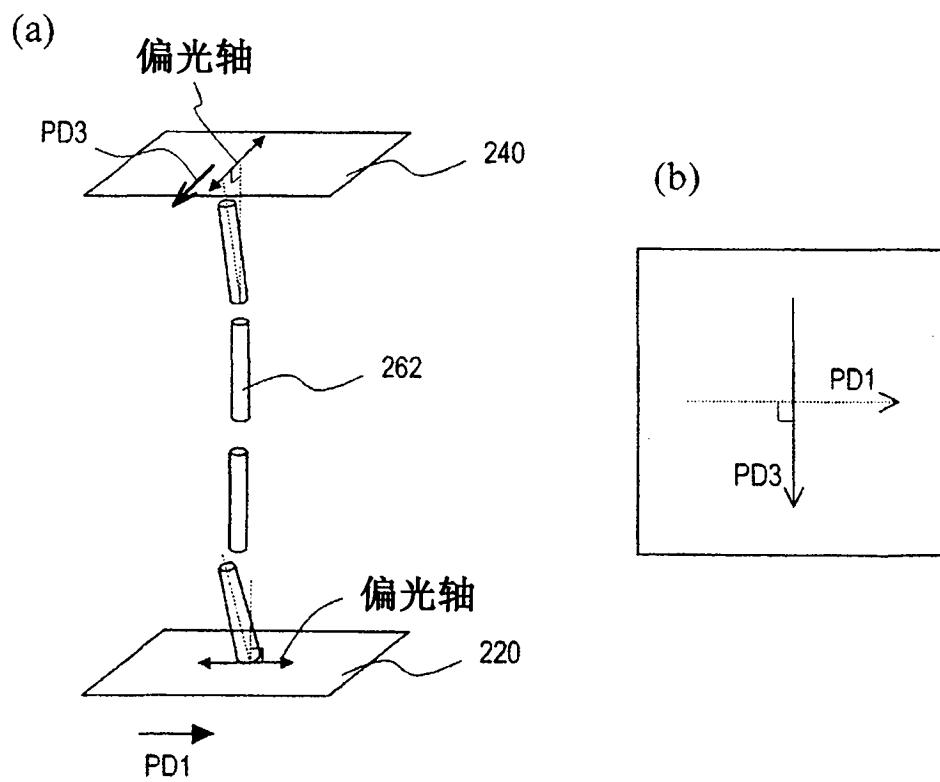


图 6

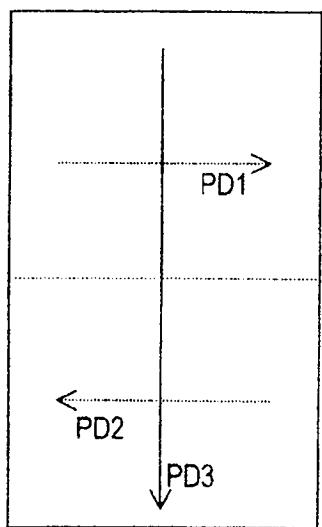


图 7

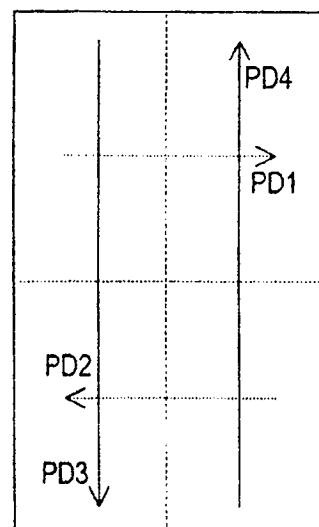


图 8

专利名称(译)	取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置及其形成方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN102197333B</a>	公开(公告)日	2014-04-16
申请号	CN200980142070.8	申请日	2009-06-23
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
[标]发明人	水崎真伸 仲西洋平		
发明人	水崎真伸 仲西洋平		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F2/44 C08F20/00 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1046 C08G73/1067 G02F1/13363 G02F1/133723 C08L79/08 G02F1/1393 C08G73/105 C08G73/1039 C08L2205/02 C08F222/1006 G02F2001/133742 C08G73/1075 C08G73/1078 Y10T428 /31721		
审查员(译)	关键		
优先权	2008271376 2008-10-21 JP		
其他公开文献	CN102197333A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供取向膜、取向膜材料和具有取向膜的液晶显示装置及其形成方法。本发明的取向膜材料含有：第一聚酰亚胺(p1)的前体；第二聚酰亚胺(p2)和其前体；和乙烯基类单体。乙烯基类单体用通式(1)P1-A1-(Z1-A2)n-P2表示，其中，在通式(1)中，P1和P2独立为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，A1和A2独立表示1，4-亚苯基、1，4-环己烷或2，5-噻吩，或者萘-2，6-二基或蒽-2，7-二基，A1和A2中的至少一个被至少一个氟基取代，Z1为-COO-基、-OCO-基、-O-基、-CONH-基或单键，n为0或1。

