



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110068959 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201910060585.9

(22)申请日 2019.01.22

(30)优先权数据

2018-008202 2018.01.22 JP

(71)申请人 夏普株式会社

地址 日本国大阪府堺市堺区匠町1番地

(72)发明人 水崎真伸

(74)专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代理有限公司 44334

代理人 汪飞亚 刁冬梅

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

G02F 1/1343(2006.01)

C09K 19/56(2006.01)

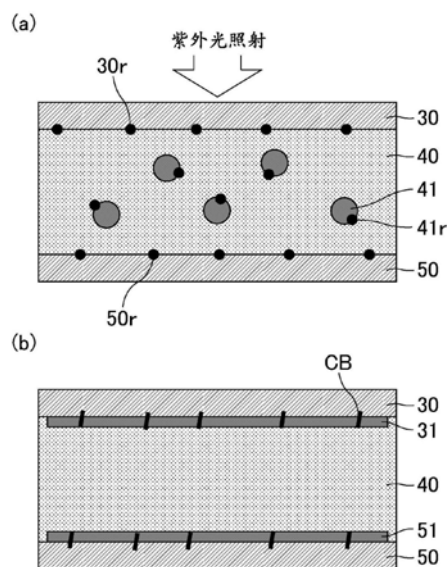
权利要求书7页 说明书45页 附图2页

(54)发明名称

液晶显示装置及液晶显示装置的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能长期维持良好的电压保持率且能抑制残余DC的液晶显示装置、及能制造此种液晶显示装置的液晶显示装置的制造方法。本发明的液晶显示装置具有一对基板、及所述一对基板间的液晶层,在所述一对基板中的至少一基板的液晶层侧的表面具有取向膜,且所述液晶显示装置在所述液晶层与所述取向膜之间进一步具有聚合物层,所述液晶层含有液晶化合物,所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向,所述取向膜含有第一聚合物,所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,所述第一聚合物具有作为聚合引发剂发挥功能的官能基,所述聚合物层含有第二聚合物,所述第二聚合物是使具有查耳酮基的至少一种单体聚合而成。



1. 一种液晶显示装置, 具有一对基板、及所述一对基板间的液晶层, 在所述一对基板中的至少一基板的液晶层侧的表面具有取向膜, 其特征在于:

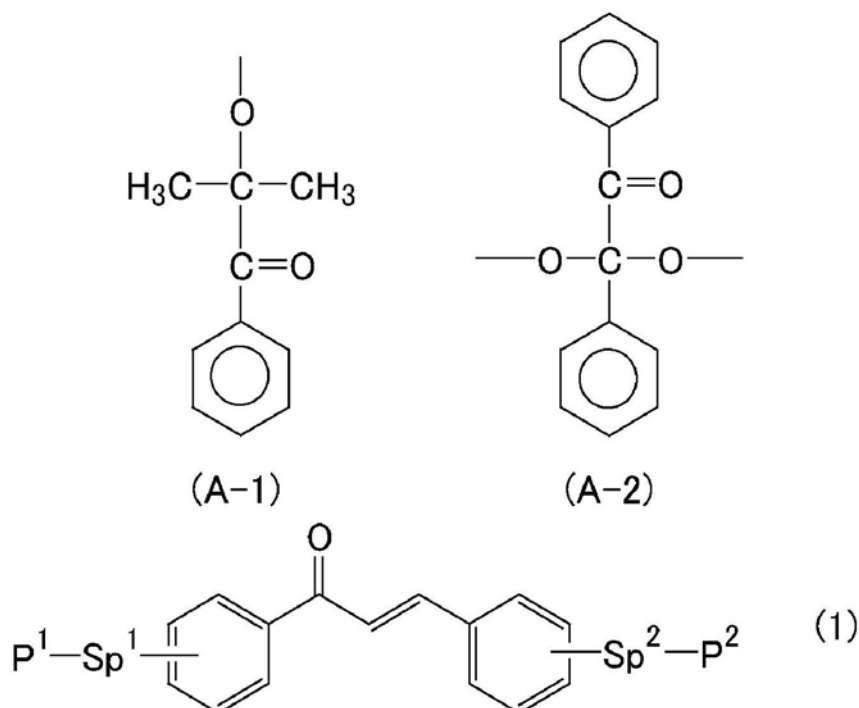
所述液晶显示装置在所述液晶层与所述取向膜之间进一步具有聚合物层,

所述液晶层含有液晶化合物, 所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向,

所述取向膜含有第一聚合物, 所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,

所述第一聚合物具有下述化学式 (A-1) 所表示的官能基及下述化学式 (A-2) 所表示的官能基中的至少一官能基,

所述聚合物层含有第二聚合物, 所述第二聚合物是使包含下述化学式 (1) 所表示的至少一种单体的至少一种单体聚合而成,

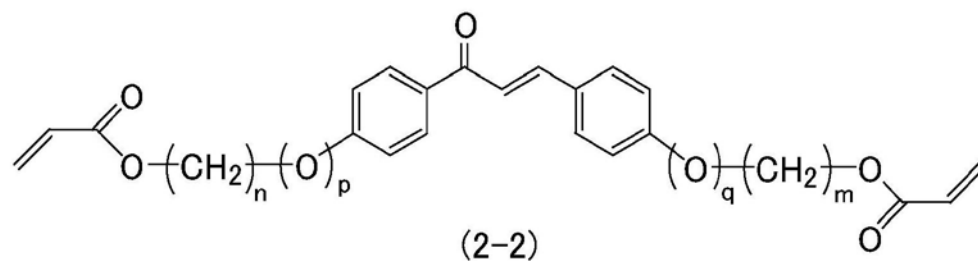
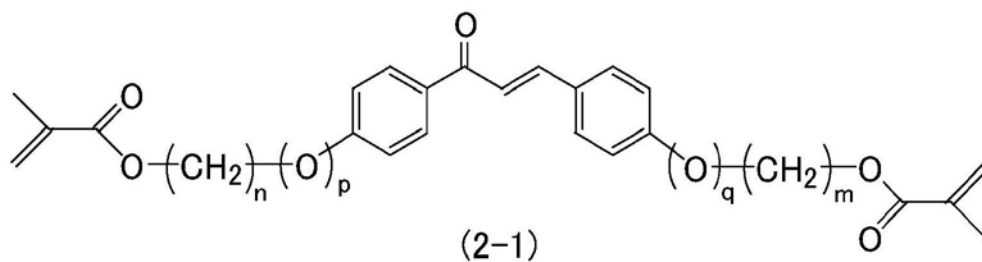


式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基;

Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数 1~6 的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或者直接键合;

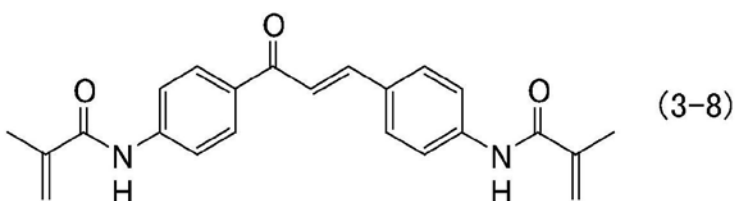
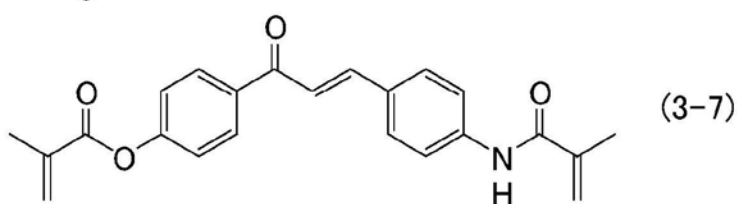
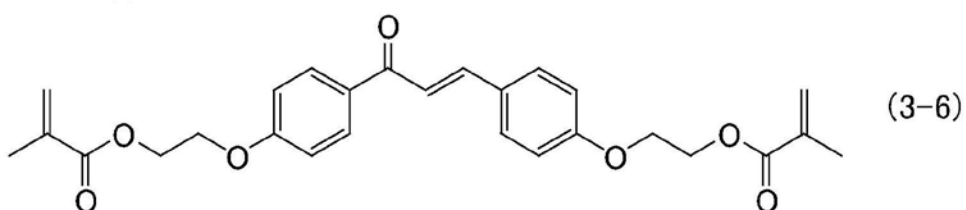
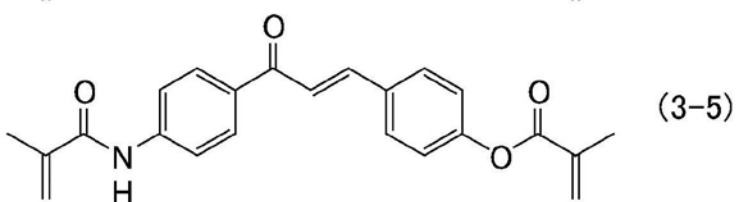
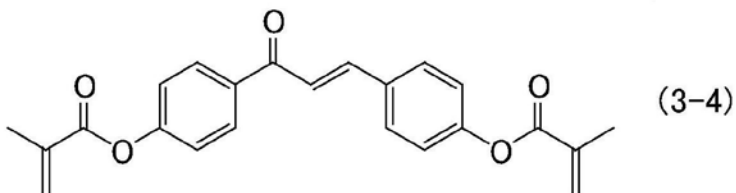
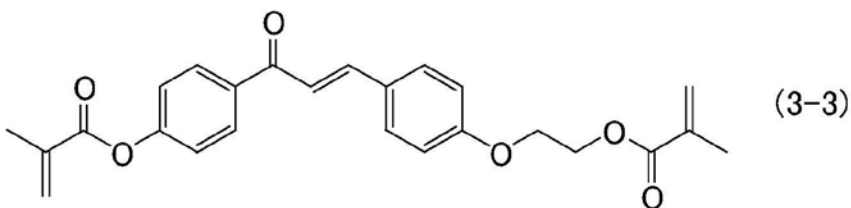
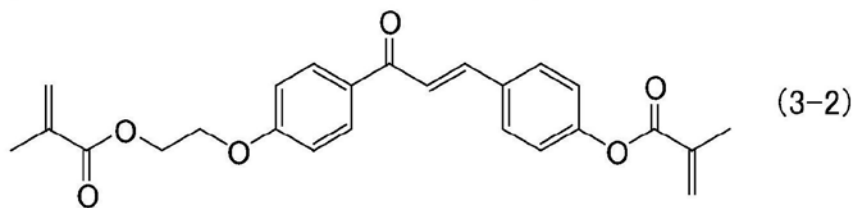
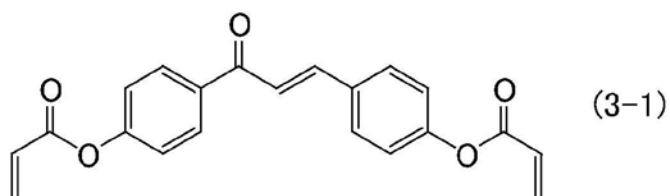
各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其特征在于: 所述化学式 (1) 所表示的至少一种单体包含下述化学式 (2-1) ~ 化学式 (2-2) 中的任一化学式所表示的至少一种单体,



式中, p 及 q 相同或不同地为 0 或 1, m 及 n 相同或不同地为 0~6 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶显示装置, 其特征在于: 所述化学式 (1) 所表示的至少一种单体包含下述化学式 (3-1) ~ 化学式 (3-8) 中的任一化学式所表示的至少一种单体。



4. 根据权利要求1至3中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于:所述第一聚合物具有至少一种光官能基。

5. 根据权利要求4所述的液晶显示装置,其特征在于:所述第一聚合物具有选自由具有取代基或不具有取代基的肉桂酸酯基、具有取代基或不具有取代基的偶氮苯基、具有取代

基或不具有取代基的查耳酮基、及具有取代基或不具有取代基的香豆素基所组成的群中的至少一种光官能基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的液晶显示装置, 其特征在于: 所述液晶显示装置的液晶驱动模式为水平取向模式,

所述聚合物层是使所述液晶化合物相对于所述基板面沿水平方向取向的层。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的液晶显示装置, 其特征在于: 所述液晶显示装置的液晶驱动模式为FFS模式、IPS模式、MVA模式或4D-RTN模式。

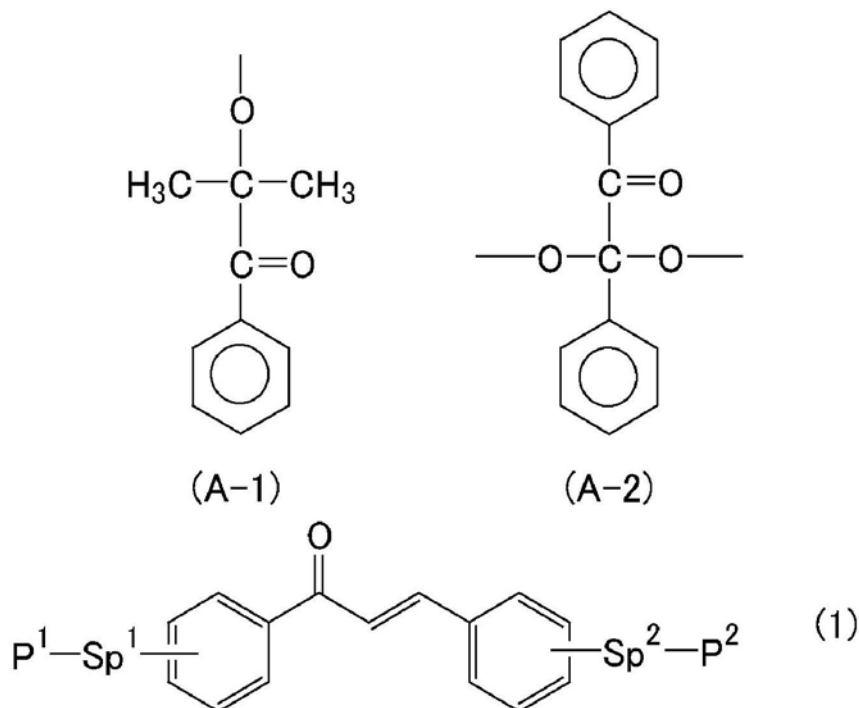
8. 一种液晶显示装置的制造方法, 其是制造具有液晶层的液晶显示装置的方法, 所述液晶层含有液晶化合物, 所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向, 其特征在于包括:

准备步骤, 准备一对基板;

成膜步骤, 在所述一对基板中的至少一基板的表面, 涂布含有第一聚合物的取向剂而形成取向膜, 所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构, 并且具有下述化学式(A-1)所表示的官能基及下述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基;

液晶层形成步骤, 在至少一基板上形成了所述取向膜的所述一对基板之间, 密封液晶组成物而形成液晶层, 所述液晶组成物含有液晶材料、及包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体; 及

聚合物层形成步骤, 对所述液晶层照射紫外线, 在所述取向膜与所述液晶层之间, 由第二聚合物形成聚合物层, 所述第二聚合物是使包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合而成;



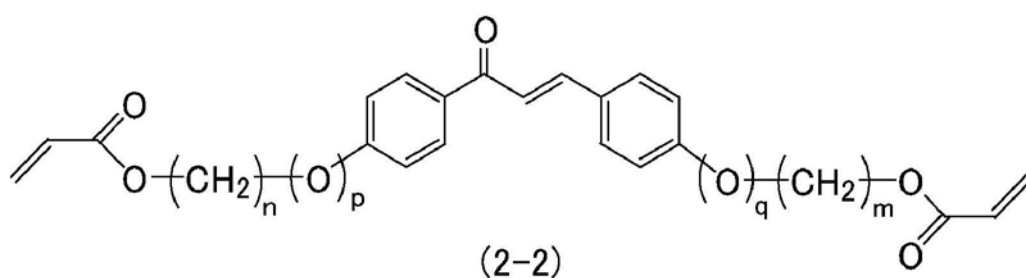
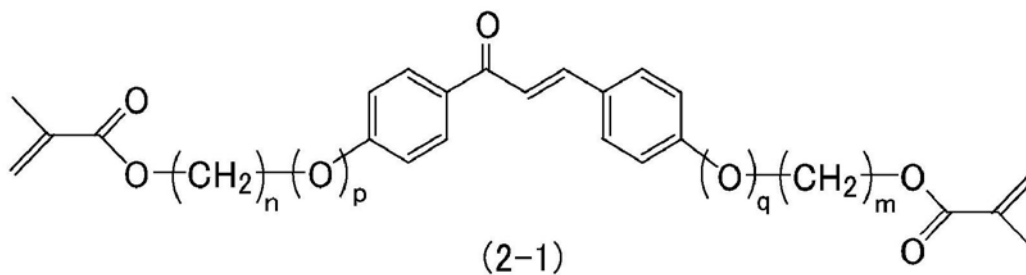
式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基;

Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或

者直接键合；

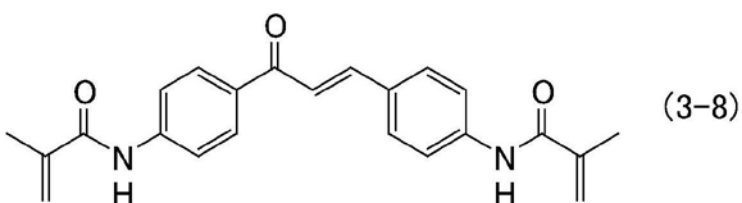
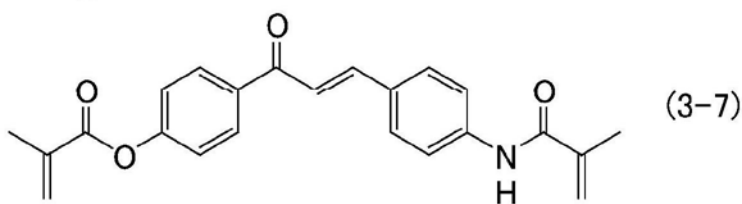
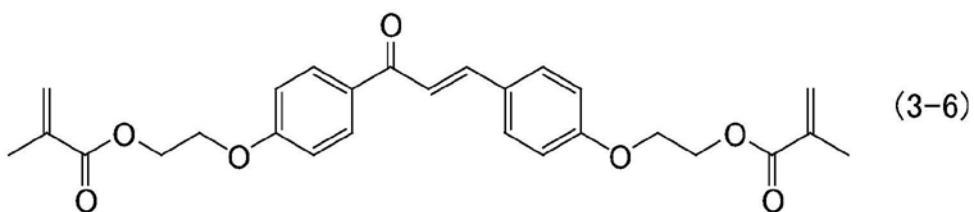
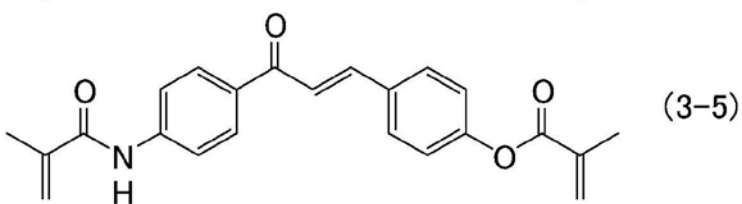
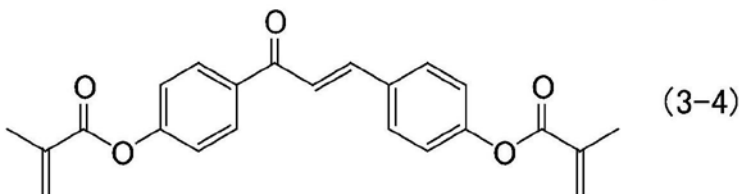
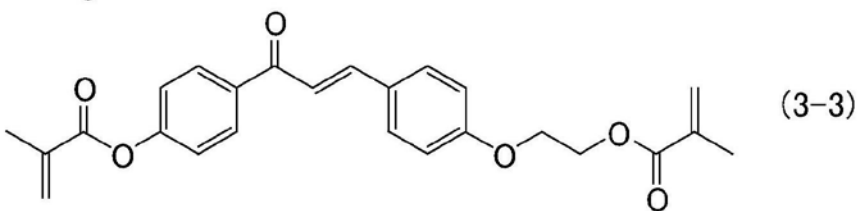
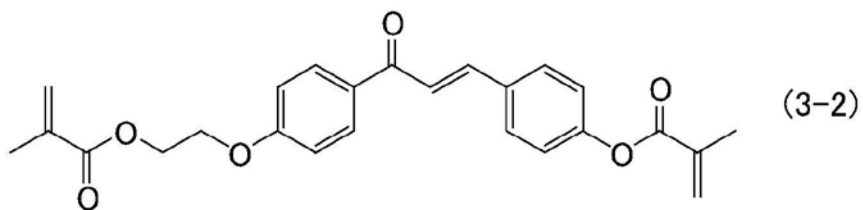
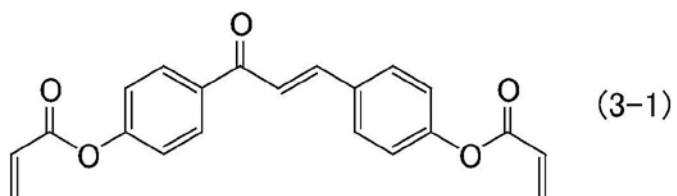
各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。

9. 根据权利要求8所述的液晶显示装置的制造方法, 其特征在于: 所述化学式(1)所表示的至少一种单体包含下述化学式(2-1)~化学式(2-2)中的任一化学式所表示的至少一种单体,



式中, p 及 q 相同或不同地为0或1, m 及 n 相同或不同地为0~6的整数。

10. 根据权利要求8或9所述的液晶显示装置的制造方法, 其特征在于: 所述化学式(1)所表示的至少一种单体包含下述化学式(3-1)~化学式(3-8)中的任一化学式所表示的至少一种单体。



11. 根据权利要求8至10中任一项所述的液晶显示装置的制造方法, 其特征在于: 所述第一聚合物具有至少一种光官能基。

12. 根据权利要求8至11中任一项所述的液晶显示装置的制造方法, 其特征在于: 所述聚合物层形成步骤中, 对所述液晶层照射偏光紫外线而使包含所述化学式(1)所表示的至

少一种单体的所述至少一种单体聚合。

13. 根据权利要求8至11中任一项所述的液晶显示装置的制造方法, 其特征在于: 所述聚合物层形成步骤中, 对所述液晶层照射无偏光紫外线而使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合。

液晶显示装置及液晶显示装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶显示装置及液晶显示装置的制造方法。更详细来说,本发明涉及一种具有聚合物层的水平取向模式或垂直取向模式的液晶显示装置及所述液晶显示装置的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,液晶显示装置等迅速普及,不仅被用于电视用途,在电子书、相框、工业设备(Industrial Appliance)、个人电脑(PC,Personal Computer)、平板PC、智能手机、HMD(Head Mount Display,头戴式显示器)用途等中也被广泛地采用。这些用途中,要求各种性能,因而不断开发多种液晶显示模式。

[0003] 液晶显示装置中,一般来说,未施加电压的状态下的液晶材料的取向是通过实施过取向处理的取向膜来控制。所述取向膜例如是在基板上涂布聚酰胺酸等取向膜材料,然后进行焙烧而制膜。作为控制液晶材料的取向的其他方法,也研究了使添加到液晶层中的聚合性单体聚合,在取向膜的表面形成控制液晶材料的取向的聚合物层的聚合物支持取向技术(Polymer Sustained Alignment)(以下,也称为PSA技术)(例如参照专利文献1~3等)。

现有技术文献

[专利文献]

[0004] [专利文献1]日本专利特开2003-177418号公报

[专利文献2]国际公开第2011/001579号

[专利文献3]国际公开第2014/038431号

发明内容

本发明所要解决的技术问题

[0005] 然而,在利用光取向技术的IPS(In-Plane-Switching,面内切换)或FFS(Fringe Field Switching,边缘电场切换)模式、或垂直取向模式、4D-RTN(4Domain Reverse Twisted Nematic,四分域反向扭转向列)模式等中应用PSA技术的情况下,无法使用聚合引发剂。因此,因紫外线照射时间过长而导致产能(throughput)降低,同时紫外线照射量增加,由此引起长期使用液晶显示装置时电压保持率(VHR,Voltage Holding Ratio)降低及残余DC(rDC(residual Direct Current,残余直流电))增加,因而可靠性降低。这是因为从微量残留于液晶层中的聚合性单体中产生自由基。

[0006] 为了解决所述问题,本发明人此前一直在研究使用加成了聚合基的聚合引发剂(以下,也称为引发剂单体),但如果引发剂单体向液晶材料中的导入量变多,那么仍然会使来自引发剂单体的杂质浓度上升,因VHR降低及残余DC增加而产生残影残像。像这样,即使将引发剂单体或聚合引发剂导入到液晶材料中,因为这些引发剂单体或聚合引发剂会微量残留于液晶层中,所以也会引起VHR降低及残余DC增加。

[0007] 考虑所述专利文献1中所公开的液晶显示装置中也会产生同样的问题。

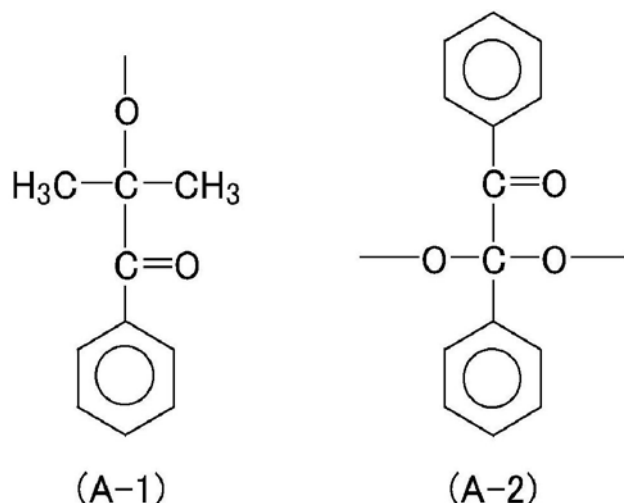
在上述专利文献2、3中公开的液晶显示装置中,使用了联苯系单体、菲系单体,特别是在垂直取向模式中在抑制VHR的下降这一点上具有改善的余地。另外,在水平取向模式中,取向处理是必要的,在制造工序的简化这一点上具有进一步改善的余地。

[0008] 本发明是鉴于所述现状而完成的,目的在于提供一种能长期维持良好的电压保持率且能抑制残余DC的液晶显示装置、及能制造此种液晶显示装置的液晶显示装置的制造方法。

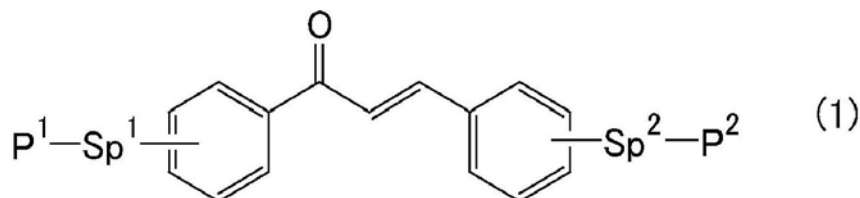
解决问题的方案

[0009] 也就是说,本发明的一实施方式可为一种液晶显示装置,具有一对基板、及所述一对基板间的液晶层,在所述一对基板中的至少一基板的液晶层侧的表面具有取向膜,且所述液晶显示装置在所述液晶层与所述取向膜之间进一步具有聚合物层,所述液晶层含有液晶化合物,所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向,所述取向膜含有第一聚合物,所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,所述第一聚合物具有下述化学式(A-1)所表示的官能基及下述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基,所述聚合物层含有第二聚合物,所述第二聚合物是使包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体聚合而成。

[0010] [化1]



[0011] [化2]



(式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基。 Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或者直接键合。各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。)

[0012] 本发明的另一实施方式可为一种液晶显示装置的制造方法,其是制造具有液晶层的液晶显示装置的方法,所述液晶层含有液晶化合物,所述液晶化合物在未施加电压时沿

预定方向取向,且包括:准备步骤,准备一对基板;成膜步骤,在所述一对基板中的至少一基板的表面,涂布含有第一聚合物的取向剂而形成取向膜,所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,并且具有所述化学式(A-1)所表示的官能基及所述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基;液晶层形成步骤,在至少一基板上形成了所述取向膜的所述一对基板之间,密封液晶组成物而形成液晶层,所述液晶组成物含有液晶材料、及包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体;及聚合物层形成步骤,对所述液晶层照射紫外线,在所述取向膜与所述液晶层之间,由第二聚合物形成聚合物层,所述第二聚合物是使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合而成。

[0013] 所述专利文献1中也有关于聚合引发剂的记载,但只是公开了将聚合引发剂添加到液晶层中的方法。然而,专利文献1中,完全未研究将所述化学式(A-1)所表示的官能基及所述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基导入到取向膜中。另外,在上述专利文献2、3中,完全没研究上述化学式(1)所表示的单体。

发明效果

[0014] 根据本发明,能实现能长期维持良好的电压保持率且能抑制残余DC的液晶显示装置。

附图说明

[0015] 图1是说明实施形态1的液晶显示装置的制造方法中聚合物层的形成过程的液晶单元的剖面示意图,(a)表示单体聚合前,(b)表示单体聚合后。

图2是表示实施形态1的液晶显示装置的剖面示意图。

图3是表示所述化学式(A-1)所表示的官能基部分及所述化学式(A-2)所表示的官能基部分的吸收光谱的图表。

具体实施方式

[0016] 以下,举出实施形态,参照图式对本发明进行更详细的说明,但本发明并不仅限于这些实施形态。另外,对于各实施形态的构成,在不脱离本发明的主旨的范围内,可适宜组合,也可变更。

[0017] 本说明书中,所谓“观察面侧”,是指相对于显示装置的画面(显示面)较近的一侧,所谓“背面侧”,是指相对于显示装置的画面(显示面)较远的一侧。另外,所谓“室温”,只要没有特别说明,则是指15℃以上且40℃以下的温度。

[0018] 本说明书中,所谓“光官能基”,是指能产生光反应的官能基。光官能基优选通过照射紫外线、可见光等光(电磁波,优选偏向光,更优选偏光紫外线,特别优选直线偏光紫外线),能产生例如二聚化(形成二聚物)、异构化、光弗里斯重排(photo Fries rearrangement)、分解(裂解)等结构变化,而表现出液晶化合物的取向限制力的官能基。作为光官能基的具体例,例如可列举:偶氮苯基、查耳酮基、肉桂酸酯基、香豆素基、二苯乙炔基、二苯乙烯基、环丁烷环等。

[0019] 本说明书中,向列相-各向同性相转移点(Tni)是通过下述方式而测定,即,一边使用梅特勒热分析仪(Mettler)等改变温度,一边目视观察液晶状态或各向同性状态。另外,

作为其他方法,也可列举使用DSC (Differential Scanning Calorimeter,示差扫描热量计) 确认观测到相转移的温度的方法。

[0020] 本说明书中,使液晶化合物(液晶分子)在对液晶层未施加电压时沿相对于一对基板的各自的主表面大致水平的方向取向的模式也称为水平取向模式。所谓大致水平,是指例如液晶化合物的预倾角相对于各基板的主表面为 0° 以上且 5° 以下。使液晶化合物在对液晶层未施加电压时沿相对于一对基板的各自的主表面大致垂直的方向取向的模式也称为垂直取向模式。所谓大致垂直,是指例如液晶化合物的预倾角相对于基板的主表面为 85° 以上且 90° 以下。所谓预倾角,是指对液晶层的施加电压未达阈值电压(包括未施加电压)时,液晶材料(液晶化合物)的长轴相对于基板的表面所形成的角度,将基板面设为 0° ,将基板法线设为 90° 。本发明能应用于水平取向模式的液晶显示装置及垂直取向模式的液晶显示装置中的任一种。

[0021] <实施形态1>

首先,对本实施形态的概要进行说明。本实施形态中,作为用以解决所述问题的改善策略,采取下述(1)及(2)的对策。

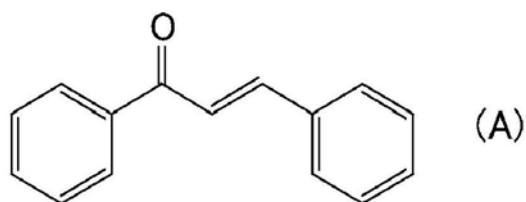
(1) 将能通过光引发自由基聚合的官能基(以下,也称为引发剂官能基)化学修饰(通过共价键结而导入)到构成取向膜的高分子中。

因为能不将聚合引发剂或引发剂单体导入到液晶层中,而使作为聚合引发剂发挥功能的部位在取向膜表面固定,所以聚合引发剂成分不会残留在液晶层中,能抑制产生来自聚合引发剂成分的残影。另外,如果只是将低分子的聚合引发剂添加到取向膜中,那么因为聚合引发剂为低分子,所以有可能溶出到液晶层中。重要的是向构成取向膜的高分子(优选侧链)中导入引发剂官能基,使所述高分子与聚合物层进行共价键结。

(2) 使用具有查耳酮基(由查耳酮衍生的官能基)的二官能(具有两个聚合基的单体)作为导入到液晶层中的单体。

查耳酮基与此前的PSA用单体不同,能通过偏光紫外线照射而赋予取向性,因此能通过偏光紫外线照射而形成能使液晶化合物进行水平取向的聚合物层(PSA层)(但,此情况下,需要液晶材料的 T_{ni} 以上的加热)。另外,查耳酮为下述式(A)所示的化学结构,具有查耳酮基的单体具有羰基($-C=O$),在羰基的不成对电子与聚酰亚胺(酸酐)的不成对电子之间产生相互作用,因此具有查耳酮基的单体聚合而成的聚合物容易从液晶层发生相分离,容易形成聚合物层。

[0022] [化3]



[0023] 图1是说明实施形态1的液晶显示装置的制造方法中聚合物层的形成过程的液晶单元的剖面示意图,(a)表示单体聚合前,(b)表示单体聚合后。如图1(a)所示,通过紫外线照射,不仅在单体41中产生自由基41r,而且在取向膜30及50(优选它们的高分子侧链)中也产生自由基30r及50r。并且,如图1(b)所示,使液晶层40中的单体41与取向膜30及50(优选

它们的高分子侧链)进行共价键结。由此,能设计出取向膜30及50分别通过共价键CB与聚合物层31及51键结的PSA型液晶显示装置。并且,通过各取向膜30、50与对应的聚合物层31、51进行共价键结,单体41的聚合速度变快,聚合物层的形成速度变大,因此长期使用时的VHR及rDC得到改善。此外,通过使液晶层40中的单体41中含有查耳酮基,也能通过偏光紫外线照射而形成能水平取向的聚合物层31及51。

[0024] 关于此种本实施形态的特征,所述专利文献1中没有公开也没有提示。另外,在上述专利文献2、3公开的液晶显示装置中,虽然使用了如上述那样的联苯系单体、菲系单体,但在水平取向模式中,联苯系单体以及菲系单体在液晶分子的取向方位的稳定性的提高中是不充分的,具有偏光吸收性高的查尔酮基的单体是适合的。通过使用具有查尔酮基的单体,液晶分子的水平取向状态好,能获得高对比度,进一步,液晶分子的取向稳定性变高,长期使用液晶显示装置时难以发生对比度的降低。

[0025] 图2是表示实施形态1的液晶显示装置的构成的剖面示意图。如图2所示,实施形态1的液晶显示装置是从观察面侧朝向背面侧依序具备第一直线偏光板10、对向基板20、取向膜30、聚合物层31、液晶层40、聚合物层51、取向膜50、薄膜晶体管(TFT, Thin Film Transistor)基板60、第二直线偏光板70、及背光80的水平取向模式或垂直取向模式的液晶显示装置。

[0026] 作为第一直线偏光板10,例如可使用使聚乙烯醇(PVA, Polyvinyl Alcohol)膜染色及吸附碘络合物(或染料)等各向异性材料后进行延伸取向而成的偏光元件(吸收型偏光板)等。此外,通常为了确保机械强度或耐湿热性,在PVA膜的两侧层压三乙酰纤维素(TAC, Triacetyl Cellulose)膜等保护膜而供于实用。

[0027] 对向基板20为彩色滤光片(CF, Color Filter)基板,从观察面侧朝向背面侧依序具备透明基材(未图示)、彩色滤光片/黑矩阵(未图示)、及视需要的平坦化膜。

[0028] 作为透明基材,例如可列举玻璃基板、塑料基板等。

[0029] 彩色滤光片/黑矩阵具有以下构成,即,红色彩色滤光片、绿色彩色滤光片及蓝色彩色滤光片在面内排列,且由黑矩阵划分。红色彩色滤光片、绿色彩色滤光片、蓝色彩色滤光片、及黑矩阵例如由含有颜料的透明树脂构成。通常,在全部像素中配置红色彩色滤光片、绿色彩色滤光片及蓝色彩色滤光片的组合,一边控制透过红色彩色滤光片、绿色彩色滤光片及蓝色彩色滤光片的色光的量一边混色,由此在各像素中获得预期的颜色。

[0030] 取向膜30及50可为使液晶化合物相对于膜面大致水平地取向的水平取向膜,也可为使液晶化合物相对于膜面大致垂直地取向的垂直取向膜。另外,取向膜30及50可为具有光官能基且作为取向处理实施过光取向处理的光取向膜,也可作为取向处理实施过摩擦处理的摩擦取向膜,还可为未实施取向处理的取向膜。

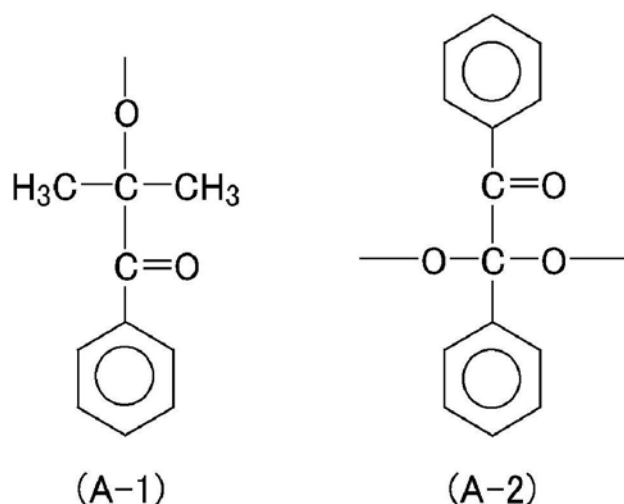
[0031] 各取向膜30、50含有在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构的第一聚合物(以下,也称为聚酰亚胺系第一聚合物)。

[0032] 聚酰亚胺系第一聚合物是具有源自二胺的结构及源自四羧酸二酐的结构作为重复结构的聚合物,是使至少一种二胺与至少一种四羧酸二酐聚合而成。

[0033] 聚酰亚胺系第一聚合物具有下述化学式(A-1)所表示的官能基及下述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基。这些官能基为引发剂官能基,能通过照射紫外线而产生自由基,因此能作为光自由基聚合引发剂发挥功能。另一方面,因为这些官能基组入到

聚酰亚胺系第一聚合物的一部分中,所以与PSA技术中添加到液晶层中的一般的聚合引发剂或引发剂单体不同,不易溶出到液晶层40中。另外,这些官能基中所产生的自由基与添加到液晶层40中的单体反应,取向膜30及50分别与构成聚合物层31及51的聚合物(下述第二聚合物)形成共价键,因此能提高聚合物层31及51的形成速度(单体的聚合速度),能抑制聚合物层形成步骤中对液晶层40的紫外线照射量。这些的结果是,即使长期使用本实施形态的液晶显示装置,也能抑制VHR降低及残余DC增加。这些引发剂官能基优选导入到聚酰亚胺系第一聚合物的侧链中。

[0034] [化4]



[0035] 图3是表示所述化学式(A-1)所表示的官能基部分及所述化学式(A-2)所表示的官能基部分的吸收光谱的图表。如图3所示,所述化学式(A-1)所表示的官能基与所述化学式(A-2)所表示的官能基相比,吸收波长位于短波长。因此,在未反应的引发剂官能基残留,且历经数年以上非常长期地使用本实施形态的液晶显示装置的情况下,所述化学式(A-2)所表示的官能基通过背光光或外界光而裂解,产生自由基的概率高。在通过背光光引起光裂解的情况下,从靠近背光80的取向膜50侧容易产生自由基,另一方面,在通过外界光引起光裂解的情况下,从靠近外界光(也就是与背光80相反的一侧)的取向膜30侧容易产生自由基。因此,考虑缓慢地产生残余DC。另一方面,关于所述化学式(A-1)所表示的官能基,即使非常长期地使用本实施形态的液晶显示装置,也不易像上述那样产生自由基而导致非对称化。本实施形态的主旨在于,即使存在未反应的引发剂官能基,也不存在于液晶层40中(化学键结于取向膜30、50),因此通常使用时不会损害可靠性,但如果假定非常长期地使用且使用高亮度背光作为背光80的情况等,那么所述化学式(A-1)所表示的官能基比所述化学式(A-2)所表示的官能基优选。

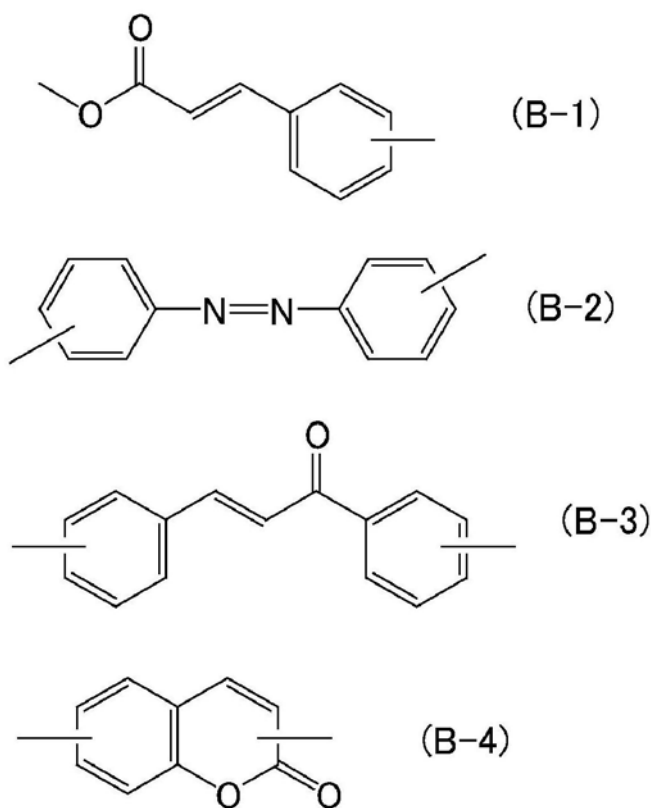
[0036] 另外,在将所述化学式(A-1)所表示的官能基导入到聚酰亚胺系第一聚合物的侧链中的情况下,与侧链或主链的键结部分(-O-基)和苯基成为直线状,因此包含所述化学式(A-1)所表示的官能基的侧链的体积不会变大。因此,没有必要考虑其他侧链(垂直取向官能基、光官能基等)的导入及对导入率的影响。另一方面,在将所述化学式(A-2)所表示的官能基导入到聚酰亚胺系第一聚合物的侧链中的情况下,与侧链或主链的键结部分(-O-基)和2个苯基为弯曲(垂直)状态,因此包含所述化学式(A-2)所表示的官能基的侧链的体积变大。结果,可能产生不易导入其他侧链(垂直取向官能基、光官能基等)的情况。在因其他侧

链的化学结构而不易导入的情况下,取向膜30及50的分子结构设计受到制约。

[0037] 聚酰亚胺系第一聚合物优选具有至少一种光官能基,更优选具有选自可具有取代基的肉桂酸酯基、可具有取代基的偶氮苯基、可具有取代基的查耳酮基、及可具有取代基的香豆素基所组成的群中的至少一种光官能基。

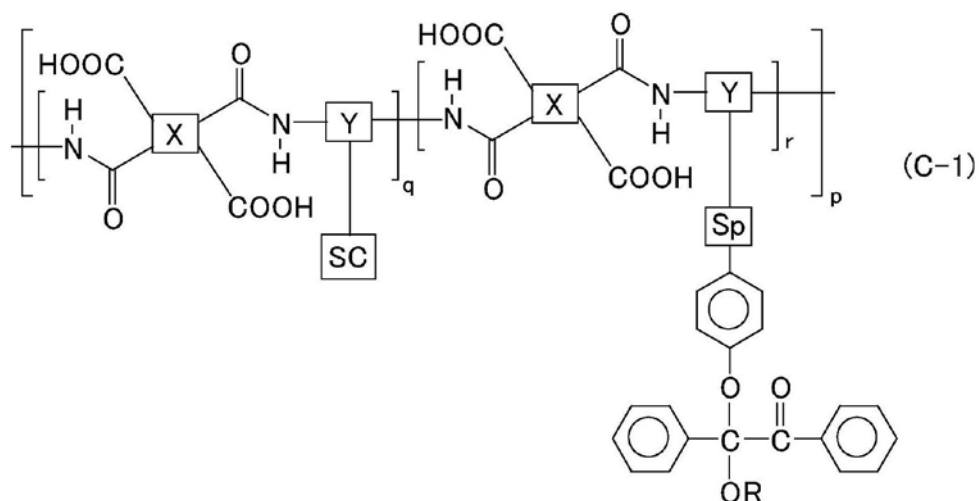
[0038] 所述取代基的种类没有特别限定,优选例可列举卤基、甲基、甲氧基、乙基及乙氧基。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。也就是说,所述取代基优选包含选自卤基、甲基、甲氧基、乙基及乙氧基所组成的群中的至少一种取代基。作为卤基,优选氟基及氯基。此外,在所述光官能基具有取代基的情况下,取代基通常取代所述光官能基的亚苯基等环结构所具有的至少一个氢原子。所述光官能基可为1价官能基,但优选下述化学式(B-1)所表示的2价肉桂酸酯基、下述化学式(B-2)所表示的2价偶氮苯基、下述化学式(B-3)所表示的2价查耳酮基、及下述化学式(B-4)所表示的2价香豆素基。

[0039] [化5]



[0040] 作为聚酰亚胺系第一聚合物,例如优选例可列举下述化学式(C-1)或化学式(C-2)所表示的聚酰胺酸结构(聚酰胺酸结构的至少一部分也可进行酰亚胺化而成为聚酰亚胺结构)。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

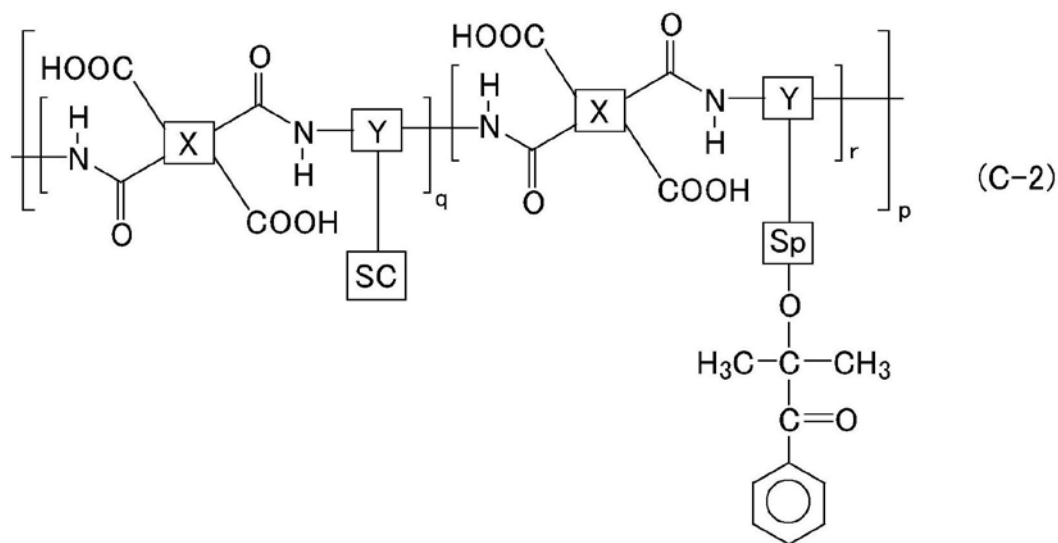
[0041] [化6]



(式中,X表示4价有机基,Y表示3价有机基,SC表示侧链,Sp表示间隔基或直接键合,R表示1价有机基,p表示聚合度,p、q及r分别独立地为1以上的整数,p优选10以上,q及r满足 $0 < r/(q+r) \leq 1$ 。)

[0042] 所述式(C-1)中,作为R的具体例,例如可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基等。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

[0043] [化7]

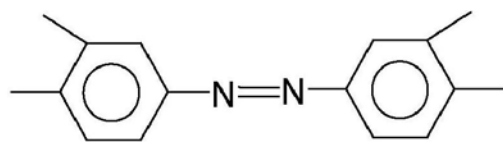


(式中,X表示4价有机基,Y表示3价有机基,SC表示侧链,Sp表示间隔基或直接键合,p表示聚合度,p、q及r分别独立地为1以上的整数,p优选10以上,q及r满足 $0 < r/(q+r) \leq 1$ 。)

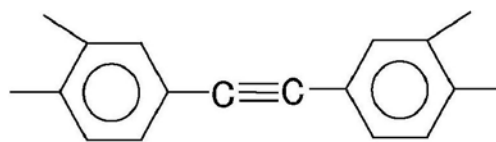
[0044] 在取向膜30及50为垂直取向膜(垂直取向模式)的情况下,所述式(C-1)及式(C-2)中,q及r优选满足 $0 < r/(q+r) \leq 0.5$,更优选满足 $0 < r/(q+r) \leq 0.4$ 。另一方面,在取向膜30及50为水平取向膜(水平取向模式)的情况下,所述式(C-1)及式(C-2)中,q及r只要满足 $0 < r/(q+r) \leq 1$,则没有特别限定。

[0045] 在所述式(C-1)及式(C-2)中,X具有光官能基的情况下,X例如可为下述式(X-1)~式(X-4)中的任一式所表示的基。这些基在取向膜30及50为水平取向膜或垂直取向膜中的任一种的情况下均可使用。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

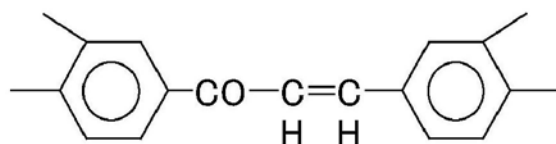
[0046] [化8]



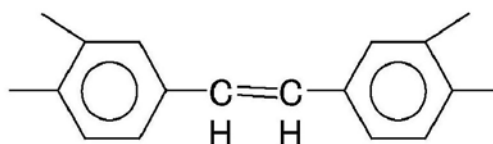
(X-1)



(X-2)



(X-3)



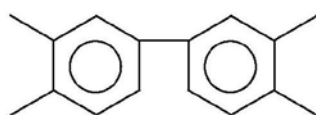
(X-4)

[0047] 在所述式 (C-1) 及式 (C-2) 中, X 不具有光官能基的情况下, X 例如可为下述式 (X-5) ~ 式 (X-16) 中的任一式所表示的基。这些基在取向膜 30 及 50 为水平取向膜或垂直取向膜的任一情况下均可使用。这些中的任一种均可单独使用, 也可并用两种以上。

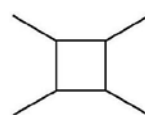
[0048] [化9]



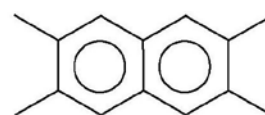
(X-5)



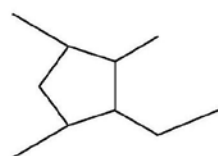
(X-6)



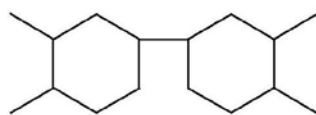
(X-7)



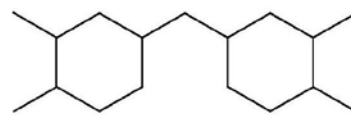
(X-8)



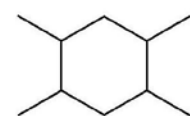
(X-9)



(X-10)



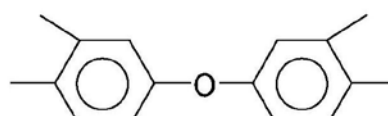
(X-11)



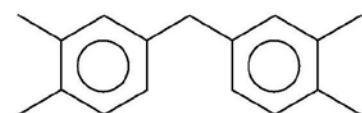
(X-12)



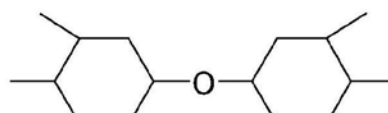
(X-13)



(X-14)



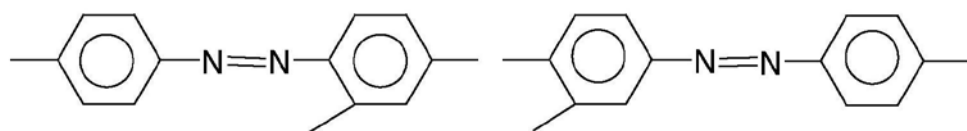
(X-15)



(X-16)

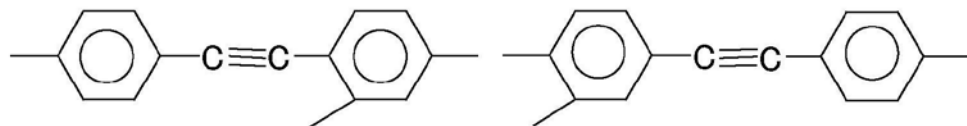
[0049] 在所述式 (C-1) 及式 (C-2) 中, Y 具有光官能基的情况下, Y 例如可为下述式 (Y-1) ~ 式 (Y-8) 中的任一式所表示的基。这些基在取向膜 30 及 50 为水平取向膜或垂直取向膜中的任一的情况下均可使用。这些中的任一种均可单独使用, 也可并用两种以上。

[0050] [化10]



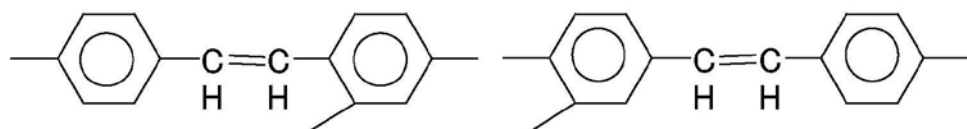
(Y-1)

(Y-2)



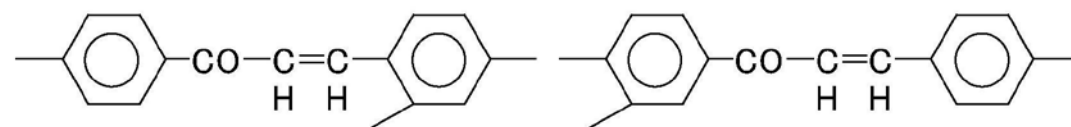
(Y-3)

(Y-4)



(Y-5)

(Y-6)

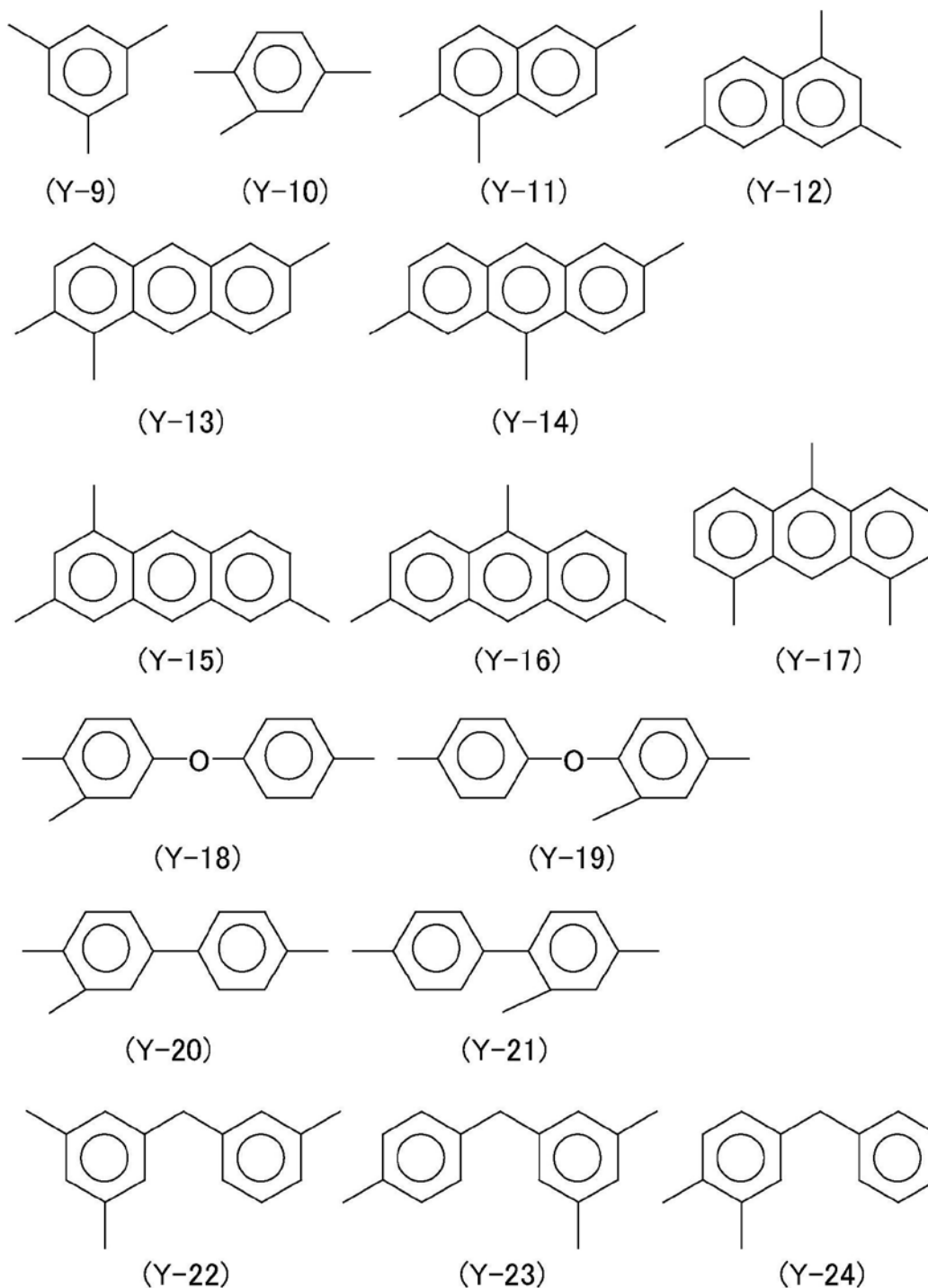


(Y-7)

(Y-8)

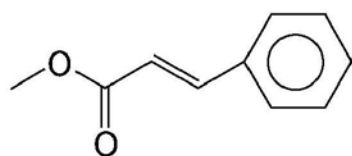
[0051] 在所述式 (C-1) 及式 (C-2) 中, Y 不具有光官能基的情况下, Y 例如可为下述式 (Y-9) ~ 式 (Y-24) 中的任一式所表示的基。这些基在取向膜 30 及 50 为水平取向膜或垂直取向膜的任一情况下均可使用。这些中的任一种均可单独使用, 也可并用两种以上。

[0052] [化11]

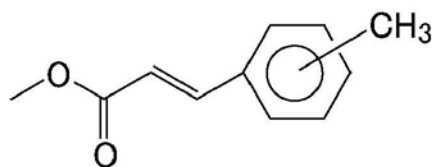


[0053] 在取向膜30及50为光取向膜的情况下,所述式(C-1)及式(C-2)中,SC(侧链)优选具有光官能基。作为光官能基,优选例可列举下述式(SC-1)~式(SC-6)中的任一式所表示的1价基。式(SC-1)~式(SC-3)所表示的基可在取向膜30及50为水平取向膜的情况下使用。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。式(SC-4)~式(SC-6)所表示的基可在取向膜30及50为垂直取向膜的情况下使用。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

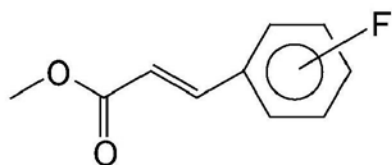
[0054] [化12]



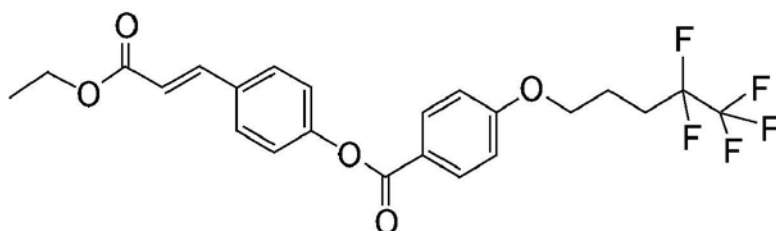
(SC-1)



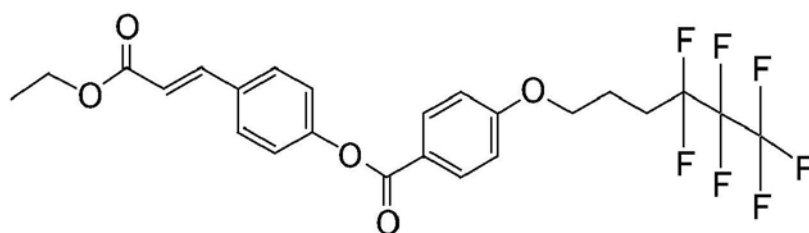
(SC-2)



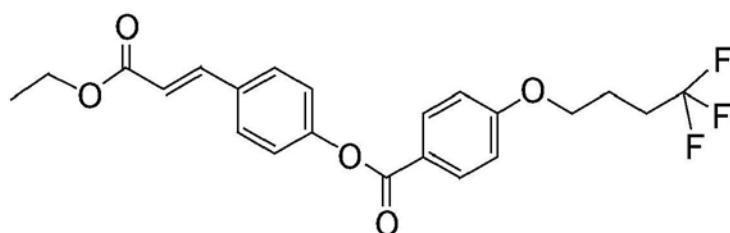
(SC-3)



(SC-4)



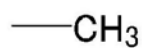
(SC-5)



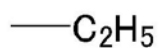
(SC-6)

[0055] 在取向膜30及50不为光取向膜的情况下,所述式(C-1)及式(C-2)中,SC(侧链)上可导入光官能基以外的水平取向官能基,例如可为下述式(SC-7)~式(SC-13)中的任一式所表示的1价基。另外,也可不设置SC(侧链)而在Y上键结氢原子(氢基)。这些基可在取向膜30及50为水平取向膜的情况下使用。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

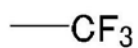
[0056] [化13]



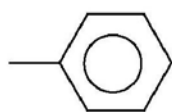
(SC-7)



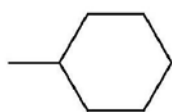
(SC-8)



(SC-9)



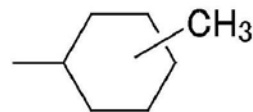
(SC-10)



(SC-11)



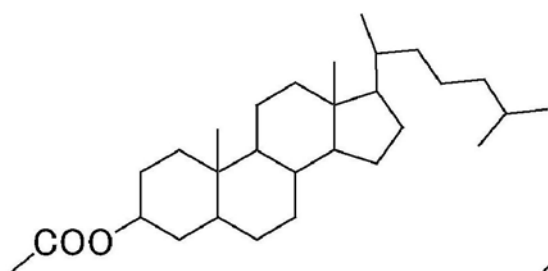
(SC-12)



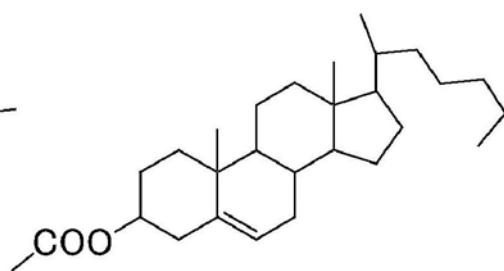
(SC-13)

[0057] 在取向膜30及50不为光取向膜的情况下,所述式(C-1)及式(C-2)中,SC(侧链)上可导入光官能基以外的垂直取向官能基,例如可为下述式(SC-14)~式(SC-20)中的任一式所表示的1价基。这些基可在取向膜30及50为垂直取向膜的情况下使用。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

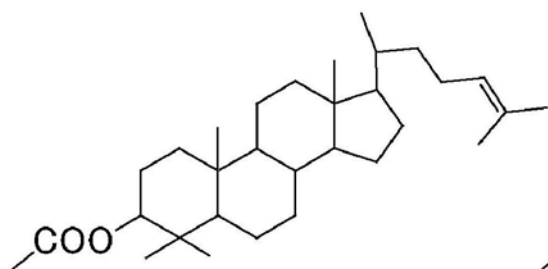
[0058] [化14]



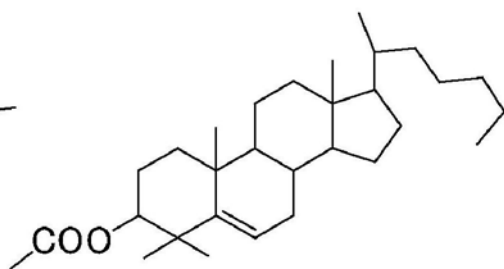
(SC-14)



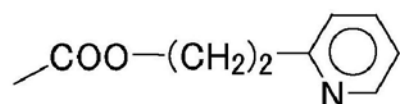
(SC-15)



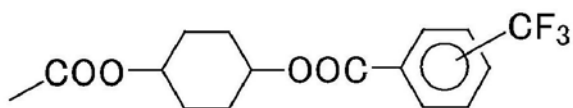
(SC-16)



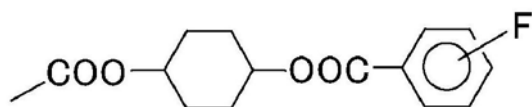
(SC-17)



(SC-18)



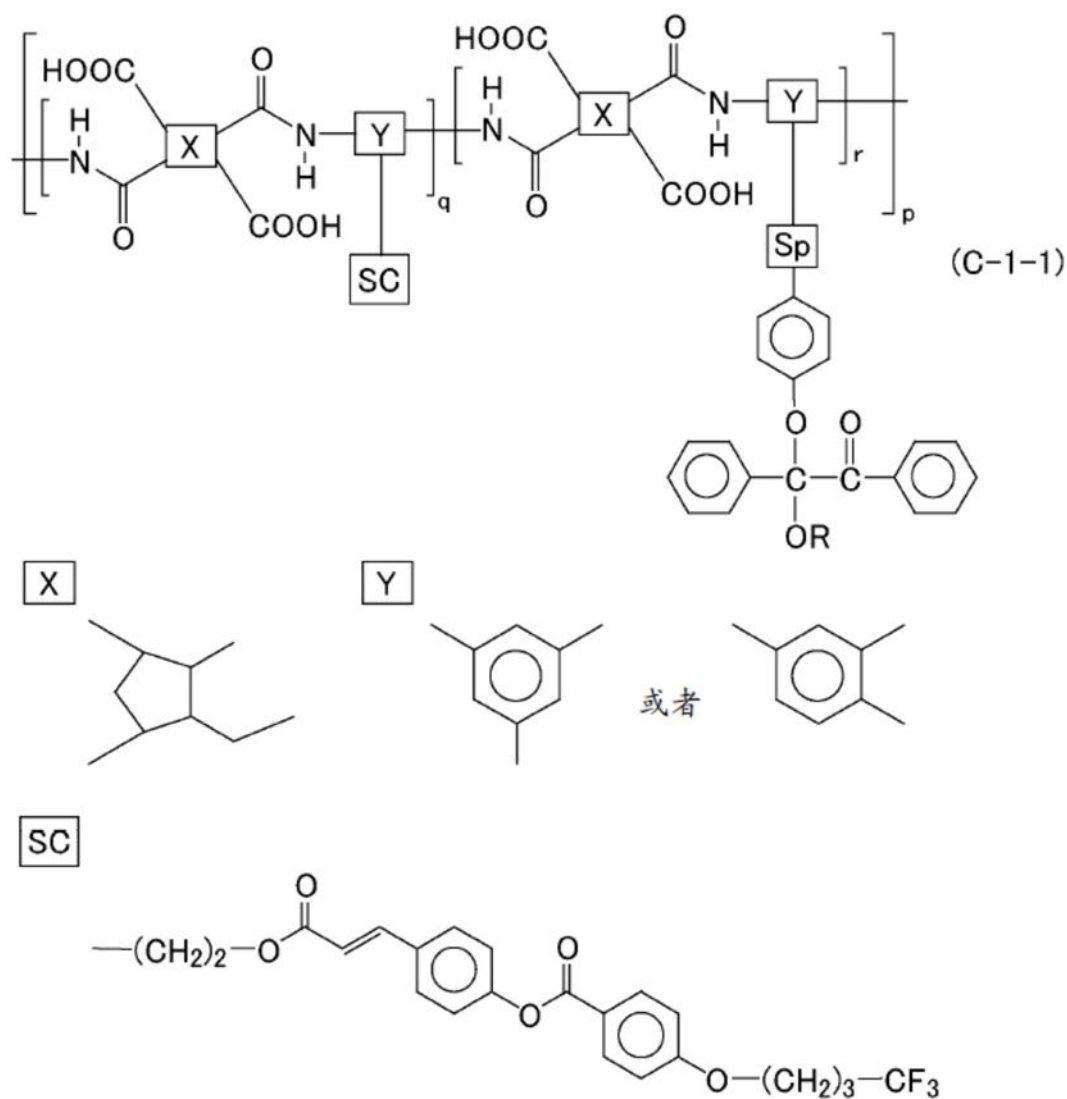
(SC-19)



(SC-20)

[0059] 其中,作为优选的聚酰亚胺系第一聚合物,例如可列举下述化学式(C-1-1)或化学式(C-2-1)所表示的聚酰胺酸结构(聚酰胺酸结构的至少一部分也可进行酰亚胺化而成为聚酰亚胺结构)。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

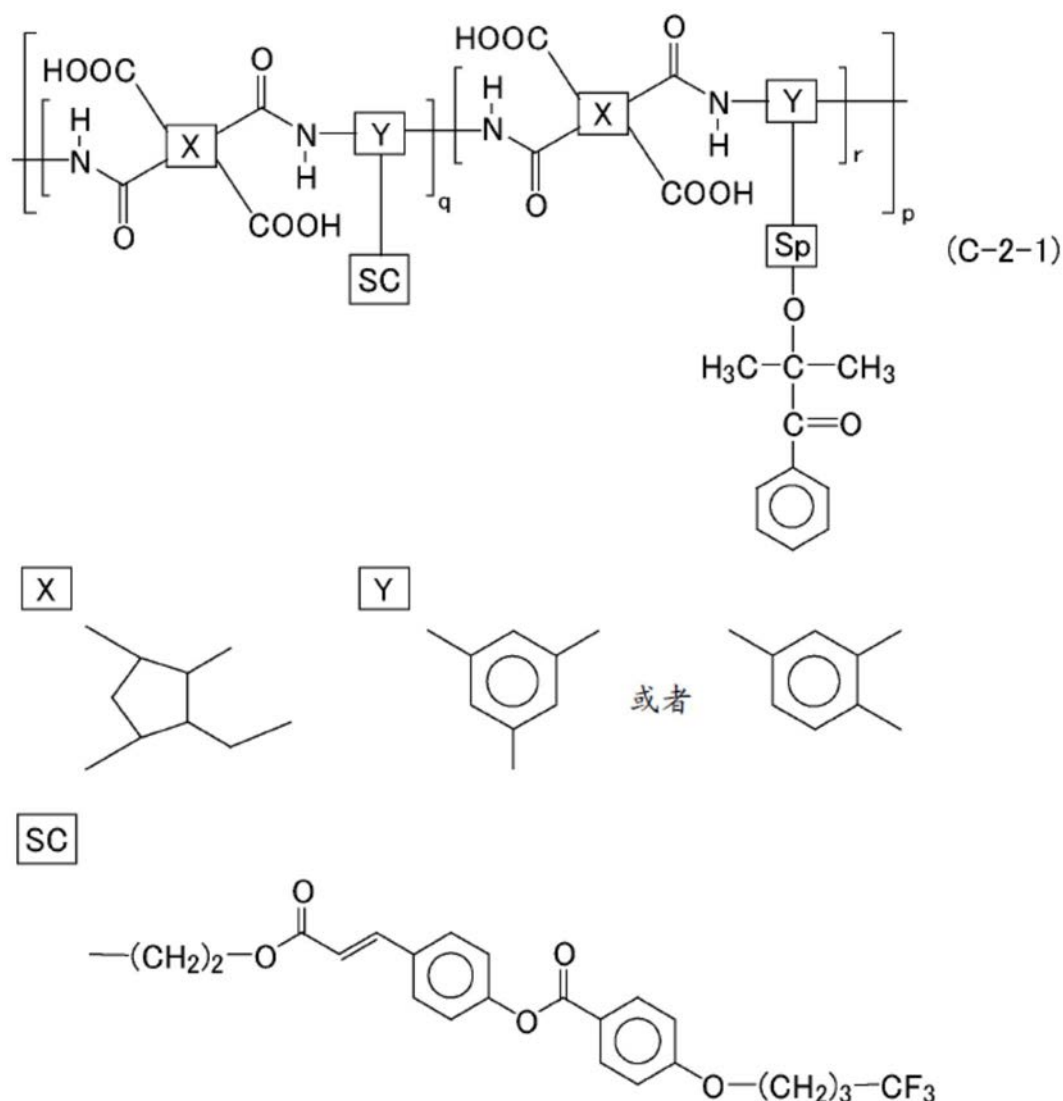
[0060] [化15]



(式中, Sp 表示间隔基或直接键合, p 表示聚合度, p 、 q 及 r 分别独立地为1以上的整数, p 优选10以上, q 及 r 满足 $0 < r / (q+r) \leq 1$ (在垂直取向模式的情况下, 优选 $0 < r / (q+r) \leq 0.5$, 更优选 $0 < r / (q+r) \leq 0.4$)。)

[0061] 所述式(C-1-1)中, 作为 R 的具体例, 例如可列举: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基等。这些中的任一种均可单独使用, 也可并用两种以上。

[化16]



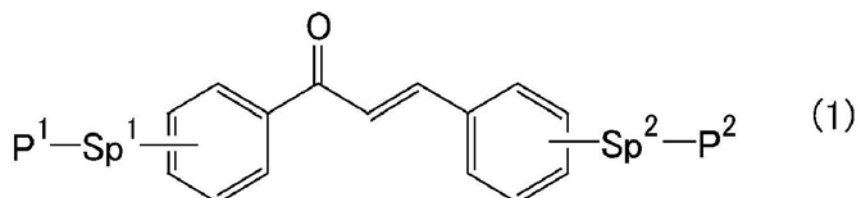
(式中, Sp表示间隔基或直接键合, p表示聚合度, p、q及r分别独立地为1以上的整数, p优选10以上, q及r满足 $0 < r/(q+r) \leq 1$ (在垂直取向模式的情况下, 优选 $0 < r/(q+r) \leq 0.5$, 更优选 $0 < r/(q+r) \leq 0.4$)。)

[0062] 为了高对比度化, 优选使用光取向膜作为取向膜30及50。在取向膜30及50具有所述式(C-1)及/或(C-2)所表示的结构的情况下, 通过所述X、Y、及SC(侧链)中的至少1个包含光官能基, 能使取向膜30及50成为光取向膜。

[0063] 各聚合物层31、51含有第二聚合物, 所述第二聚合物是使包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体(以下, 也称为单体(1))的至少一种单体聚合而成。如上所述, 单体(1)聚合而成的聚合物容易从液晶层40发生相分离, 因此通过使用单体(1), 容易形成各聚合物层31、51, 能抑制聚合物层形成步骤中对液晶层40的紫外线照射量。这也有助于长期使用时维持VHR及抑制产生残余DC。另外, 因为能通过偏光紫外线照射而对单体(1)赋予取向性, 所以通过使用单体(1), 并进行偏光紫外线照射(但, 需要液晶材料的T_{ni}以上的加热), 能形成能水平取向的聚合物层31及51。因此, 本实施形态的液晶显示装置也可作为垂直取向模式, 但优选水平取向模式, 各聚合物层31、51优选使液晶层40中的液晶化合物相对于基板20及60面沿水平方向取向。此外, 所谓使液晶层40中的液晶化合物相对于基板20及60面沿水平方向

取向,是指液晶材料相对于基板20及60面的预倾角为 0° 以上且 5° 以下,优选 0° 以上且 3° 以下。第二聚合物可为主要由源自单体(1)的单元构成的聚合物,也可为由仅由源自单体(1)的单元构成的聚合物。各聚合物层31、51中所含的第二聚合物的至少一部分的分子分别与所述化学式(A-1)所表示的官能基(所述官能基的自由基)、或所述化学式(A-2)所表示的官能基(所述官能基的自由基)反应,而以共价键的形式键结。

[0064] [化17]

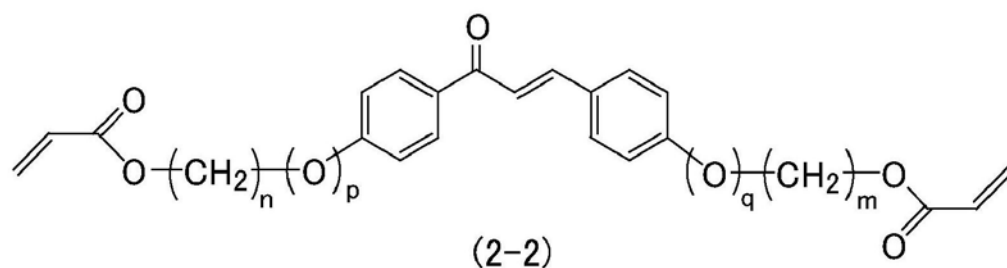
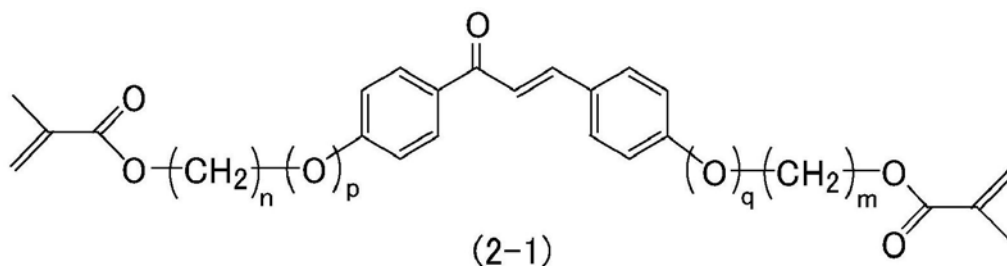


(式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基。 Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或者直接键合。各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。)

[0065] 所述化学式(1)中,亚苯基所具有的至少一个氢原子可相同或不同地被取代为卤素原子(优选氟原子或氯原子)、甲基、甲氧基、乙基或乙氧基。

[0066] 作为单体(1)的更具体且优选的例子,例如可列举下述化学式(2-1)或化学式(2-2)中的任一化学式所表示的单体。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

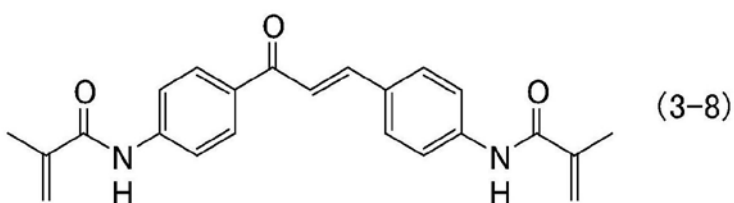
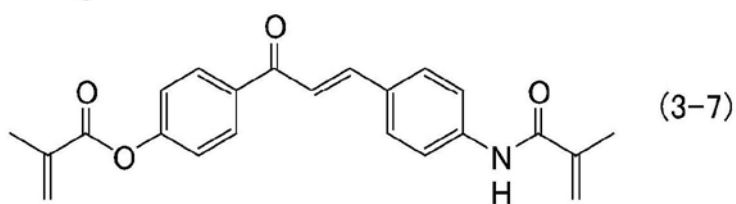
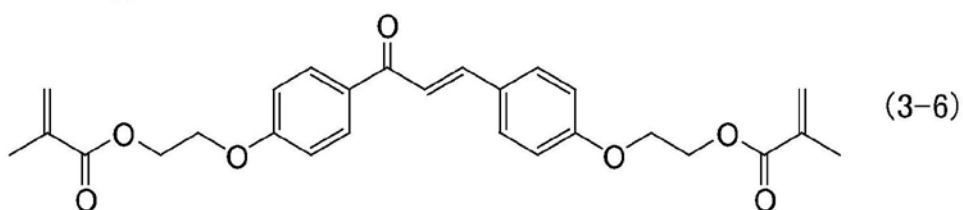
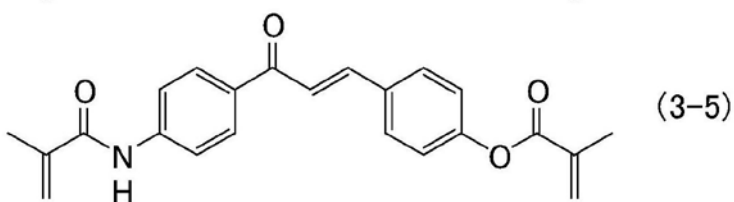
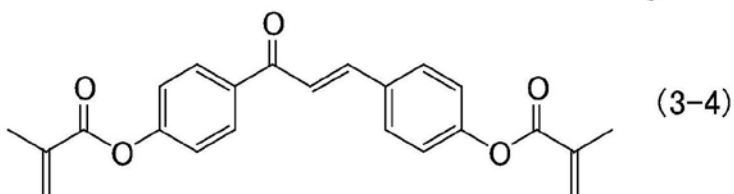
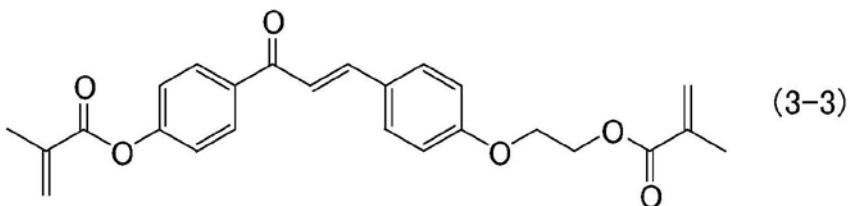
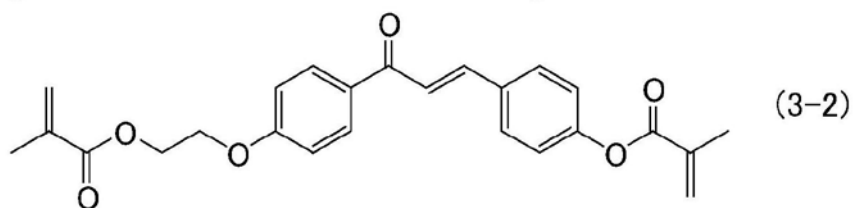
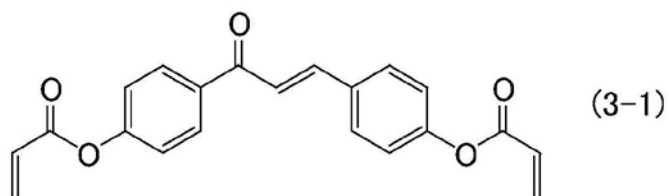
[0067] [化18]



(式中, p 及 q 相同或不同地为0或1, m 及 n 相同或不同地为0~6的整数。)

[0068] 作为单体(1)的更具体且优选的例子,可列举下述化学式(3-1)~化学式(3-8)中的任一化学式所表示的单体。这些中的任一种均可单独使用,也可并用两种以上。

[0069] [化19]



[0070] 液晶层40含有液晶材料(向列型液晶),所述液晶材料(向列型液晶)包含至少一种液晶化合物(液晶分子),且呈现向列相。关于所述液晶材料,如果从向列相逐渐提升温度,那么成为某临界温度(向列相-各向同性相转移点(T_{ni}))以上时,相转移成各向同性相。所述液晶材料的向列相-各向同性相转移点的温度没有特别限定,例如为70~110℃。此外,

T_{ni}是添加所述单体之前的液晶材料的T_{ni}。液晶层40含有在未施加电压时沿预定方向取向的液晶化合物。所述预定方向(初始取向方向)可根据液晶驱动模式而适宜设定,例如水平取向模式中,在未施加电压时,液晶化合物沿相对于各基板20、60的主表面大致水平的方向取向,垂直取向模式中,在未施加电压时,液晶化合物沿相对于各基板20、60的主表面大致垂直的方向取向。

[0071] 所述液晶材料及液晶化合物由下述式所定义的介电常数各向异性($\Delta\epsilon$)可具有正值也可具有负值。进而,所述液晶材料也可含有不具有极性,也就是 $\Delta\epsilon$ 实质上为0的液晶化合物(中性液晶化合物)。作为中性液晶化合物,可列举具有烯烃结构的液晶化合物。

$$\Delta\epsilon = (\text{长轴方向的介电常数}) - (\text{短轴方向的介电常数})$$

[0072] 薄膜晶体管(TFT)基板60可使用液晶显示面板的领域中一般的主动矩阵基板。本实施形态的液晶显示装置的液晶驱动模式没有特别限定,例如可使用TN(Twisted Nematic,扭转向列)模式;ECB(Electrically Controlled Birefringence,电控双折射)模式;FFS模式、IPS模式等水平取向模式;4D-RTN模式、MVA(Multi-Domain Vertical Alignment,多域垂直取向)模式等垂直取向模式。

[0073] 在本实施形态的液晶显示装置的液晶驱动模式为FFS模式的情况下,TFT基板60例如具备:支撑基板;共通电极(面状电极),配置于支撑基板的液晶层40侧的表面上;绝缘膜,覆盖共通电极;及像素电极(梳齿电极),配置于绝缘膜的液晶层40侧的表面上。根据此种构成,通过对构成一对电极的共通电极及像素电极之间施加电压,能使液晶层40中产生横向电场(边缘电场)。因此,通过调整对共通电极与像素电极之间所施加的电压,能控制液晶层40中的液晶的取向。

[0074] 另外,在本实施形态的液晶显示装置的液晶驱动模式为IPS模式的情况下,通过对设置于TFT基板60的一对梳齿电极施加电压,而使液晶层40中产生横向电场,控制液晶层40中的液晶的取向。

[0075] 另外,在本实施形态的液晶显示装置的液晶驱动模式为垂直取向模式的情况下,通过在TFT基板60设置像素电极,在对向基板20设置共通电极,对共通电极及像素电极之间施加电压,而使液晶层40中产生纵向电场,控制液晶层40中的液晶的取向。4D-RTN模式中,对各取向膜30及50在各像素内从相反(反平行)方向进行取向处理,以对取向膜30及50的取向处理方向相互正交的方式贴合TFT基板60及对向基板20。结果,能在各像素内规定互不相同的4个取向方向(区域)。MVA模式中,将凸条(rib)、狭缝(slit)等取向控制用结构物设置于TFT基板60及对向基板20,在各像素内规定互不相同的多个取向方向(区域)。

[0076] 作为第二直线偏光板70,可使用与第一直线偏光板10相同的偏光板。优选第一直线偏光板10的透过轴与第二直线偏光板70的透过轴正交。根据此种构成,第一直线偏光板10与第二直线偏光板70配置成正交尼科尔棱镜(cross nicol),因此在未施加电压时,能实现良好的黑显示状态。

[0077] 背光80的方式没有特别限定,例如可列举边缘照明方式、直下型方式等。背光80的光源的种类没有特别限定,例如可列举发光二极管(LED,Light Emitting Diode)、冷阴极管(CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp,冷阴极荧光灯管))等。对于背光80所发出的光,通过对液晶层40的施加电压,控制透过液晶面板的光量。

[0078] 此外,实施形态1的液晶显示装置也可包含其他构成构件,例如通过在第一直线偏

光板10的观察面侧设置抗反射膜,可进一步降低液晶面板的反射率。作为抗反射膜,优选使用具有蛾眼状的表面结构的蛾眼膜。

[0079] 其次,对本实施形态的液晶显示装置的制造方法进行说明。首先,利用一般的制法制作对向基板20及TFT基板60,准备作为一对基板的对向基板20及TFT基板60(准备步骤)。

[0080] 其次,在各基板20、60的表面涂布含有第一聚合物(聚酰亚胺系第一聚合物)的取向剂而形成取向膜,所述第一聚合物(聚酰亚胺系第一聚合物)在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构(成膜步骤)。更详细来说,首先,使具有所述化学式(A-1)所表示的官能基及所述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基的聚酰亚胺系第一聚合物溶解于溶剂(例如有机溶媒)而准备取向剂。其次,在各基板20、60的表面上,利用辊式涂布机法、旋转器法、印刷法、喷墨法等涂布取向剂。其次,对各基板20、60的表面进行加热,使取向剂中的溶剂挥发,形成取向膜30及50。加热可以暂时焙烧(预烘烤)及正式焙烧(后烘烤)的两阶段进行。另外,也可以两阶段进行正式焙烧,进行合计3次的加热处理。在使用聚酰亚胺系第一聚合物的情况下,也可在正式焙烧中使聚酰胺酸结构的至少一部分进行酰亚胺化而转化为聚酰亚胺结构。

[0081] 然后,可对取向膜30及50进行取向处理,也可不进行。作为取向处理,可列举摩擦处理或紫外线照射等光取向处理。此外,一般的水平取向模式中,对水平取向膜进行取向处理,但在使用单体(1)的本实施形态中,也可省略所述阶段中的取向处理。即使省略取向处理,如果在下述聚合物层形成步骤中对液晶层40照射偏光紫外线,那么也能形成能水平取向的聚合物层31及51。

[0082] 其次,在分别形成了取向膜30及50的基板20及60之间,密封液晶组成物而形成液晶层40,所述液晶组成物含有液晶材料、及包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体(单体(1))的至少一种单体(以下,也称为添加单体)(液晶层形成步骤)。液晶层形成步骤是利用真空注入法或滴加注入法实施。添加单体的导入量相对于液晶组成物整体,优选1~30重量%,更优选5~25重量%。添加单体可为主要包含单体(1)的单体,也可为仅包含单体(1)的单体。在采用真空注入法的情况下,依序进行密封剂的涂布、基板20及60的贴合、密封剂的硬化、液晶组成物的注入、及注入口的密封。在采用滴加注入法的情况下,依序进行密封剂的涂布、液晶组成物的滴加、基板20及60的贴合、及密封剂的硬化。结果,制成填充了液晶材料的液晶单元。

[0083] 其次,对基板20及60间的液晶层40进行加热而使液晶材料成为各向同性相(各向同性相处理步骤)。此时的加热温度只要为比液晶材料的向列相-各向同性相转移点高的温度,则没有特别限定,例如为80~150℃,加热时间例如为30~60分钟。各向同性相处理步骤后,将液晶单元冷却到室温。

[0084] 各向同性相处理步骤后,对液晶层40照射紫外线,在各取向膜30、50与液晶层40之间,由第二聚合物形成聚合物层31、51,所述第二聚合物是使包含单体(1)的添加单体聚合而成(聚合物层形成步骤)。关于所照射的紫外线,在水平取向模式的情况下,优选偏光紫外线,更优选直线偏光紫外线,在垂直取向模式的情况下,优选无偏光紫外线。

[0085] 所述紫外线的波长可为200~430nm以下。所述波长的更优选的下限为250nm,更优选的上限为380nm。所述紫外线的照射量可为0.3~20J/cm²以下。所述照射量的更优选的下限为1J/cm²,更优选的上限为5J/cm²。

[0086] 在水平取向模式的情况下,聚合物层形成步骤中,优选对液晶层40,一边在液晶材料的 T_{ni} 以上的温度下进行加热,一边照射偏光紫外线。由此,能防止所照射的偏光紫外线的状态因液晶层40中的液晶材料而改变,因此可使液晶化合物进行水平取向。加热温度的优选的下限为 $T_{ni}+3^{\circ}\text{C}$ 以上,从尽可能抑制液晶材料的因热所导致的劣化的观点来看,加热温度的优选的上限优选 $T_{ni}+20^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0087] 在垂直取向模式的情况下,聚合物层形成步骤中,也可对液晶层40,一边施加电压(例如4~10V),一边照射无偏光紫外线。

[0088] 液晶层形成步骤后,实施聚合物层形成步骤,由此能使夹持液晶层40的一对基板20及60通过密封材相互接合,且可在俯视下由密封材包围的区域内形成聚合物层31及51。

[0089] 在所述步骤之后,经过偏光板的贴附步骤、及控制部、电源部、背光等的安装步骤,完成本实施形态的液晶显示装置。

[0090] 以上,对本发明的实施形态进行了说明,但所说明的各个事项全部可应用于本发明整体。

[0091] 以下,举出实施例及比较例,更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

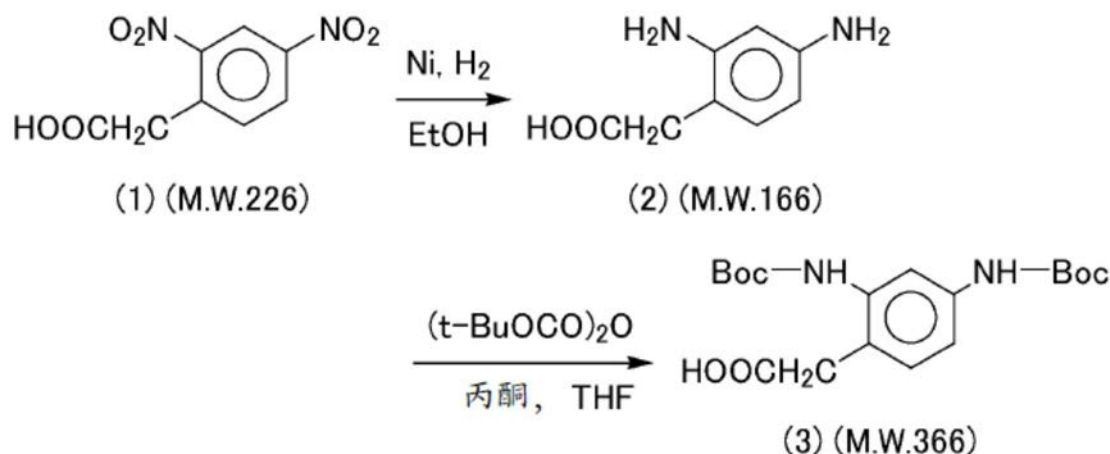
[0092] <合成例1>

以下表示在侧链上含有2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮官能基的二胺单体的合成的一例。

[0093] 工序A

使二硝基苯基乙酸3g(13.3mmol、化合物(1))溶解于Solmix AP-I 8mL,添加雷氏镍0.06g,放入高压釜中。对系统内进行氢气置换,在室温下在0.4MPa的压力下放置一晚。利用HPLC(High Performance Liquid Chromatography,高效液相色谱仪)确认反应停止,通过硅藻土对反应液进行过滤。将滤液浓缩直到不再馏出。对所获得的粗液体进行减压蒸馏,获得2,4-二氨基苯基乙酸(2)1.98g(11.9mmol、产率90%)。接着,使化合物(2)1.8g(10.8mmol)溶解于丙酮5mL,滴加叔丁氧基羰基酐(5g/THF(tetrahydrofuran,四氢呋喃)5mL)。滴加后,升温至回流(reflux)温度并放置一晚。反应结束后,使反应液浓缩、干燥,获得Boc体(3)(3.73g、10.2mmol、产率94%)。

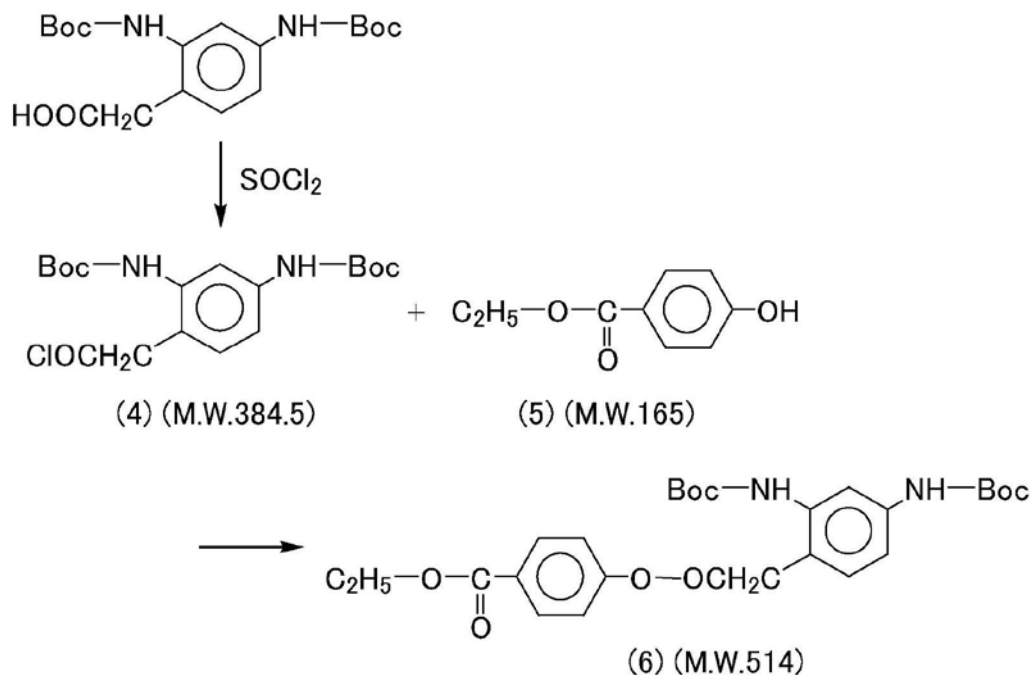
[0094] [化20]



[0095] 工序B

接着,向含有Boc体(3) 3.5g (9.56mmol)的苯溶液(30mL)中滴加亚硫酰氯,合成下述式(4)所示的酰氯化合物(3.42g、8.89mmol、产率93%)。紧接着,向含有下述式(5)所示的4-羟基苯甲酸乙酯1.65g (10mmol),并且含有三乙基胺1.5g (15mmol)的苯溶液(30mL)中,在室温、氮气氛围下滴加含有下述式(4)所示的酰氯化合物3.3g (8.5mmol)的苯溶液(20mL)。然后,在室温下反应2小时。反应结束后,用水萃取杂质后,利用柱色谱法(甲苯/乙酸乙酯(4/1))进行精制,获得下述式(6)所示的目标化合物4.11g (产率80%)。

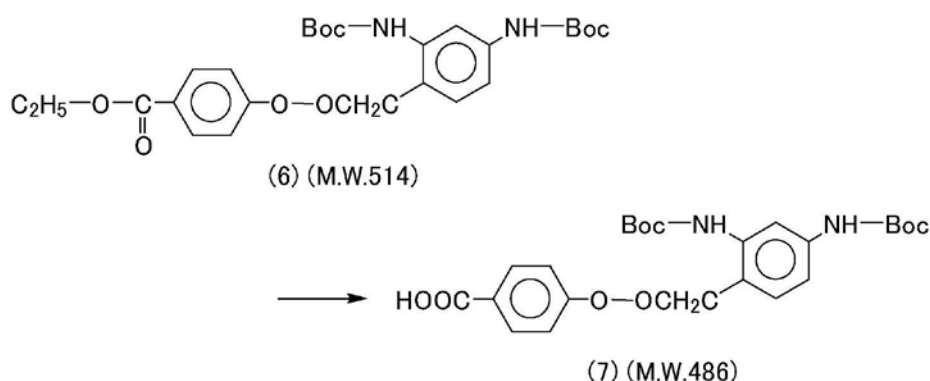
[0096] [化21]



[0097] 工序C

向含有式(6)所示的化合物2.57g (5mmol)的THF/甲醇混合溶液(20mL)中,滴加氢氧化钠水溶液,紧接着滴加盐酸,搅拌1小时,由此合成下述式(7)所示的羧酸化合物(2.33g、4.8mmol)。

[0098] [化22]

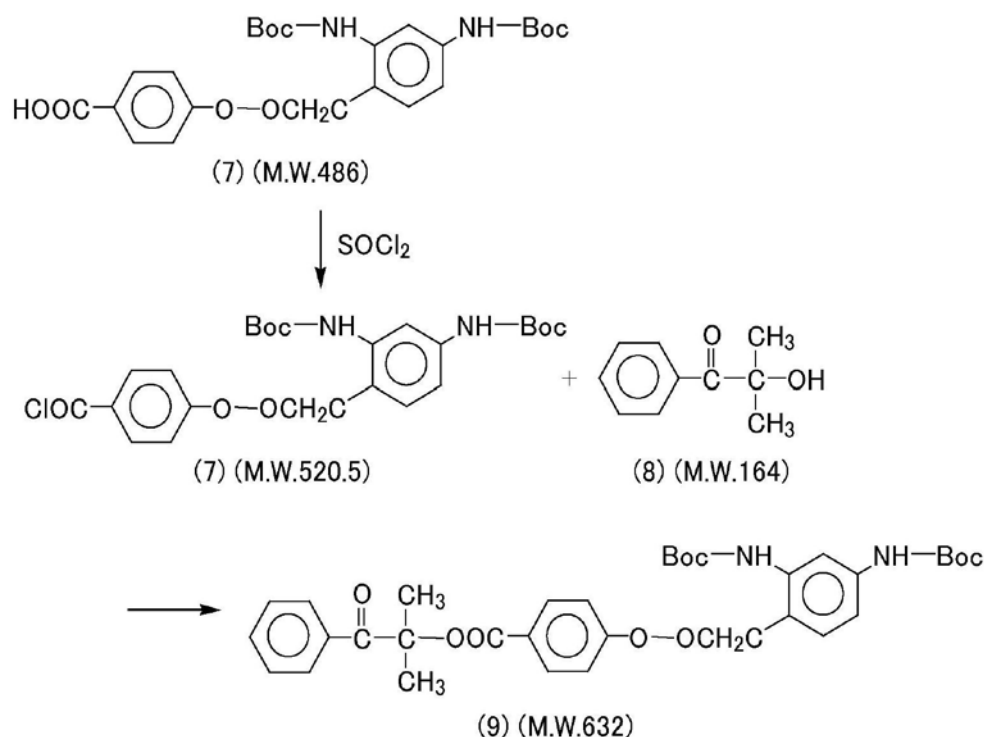


[0099] 工序D

接着,向含有式(7)所示的化合物2.19g (4.5mmol)的苯溶液(30mL)中,滴加亚硫酰氯,合成酰氯化合物(2.24g、4.3mmol、产率96%)。紧接着,向含有下述(8)所示的2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮0.82g (5mmol),并且含有三乙基胺1.5g (15mmol)的苯溶液(30mL)中,

在室温、氮气氛围下滴加含有下述式 (7) 所示的酰氯化合物 2.24g (4.3mmol) 的苯溶液 (20mL)。然后,在室温下反应2小时。反应结束后,用水萃取杂质后,利用柱色谱法(甲苯/乙酸乙酯(4/1))进行精制,获得下述式 (9) 所示的目标化合物 2.26g (3.57mmol、产率83%)。

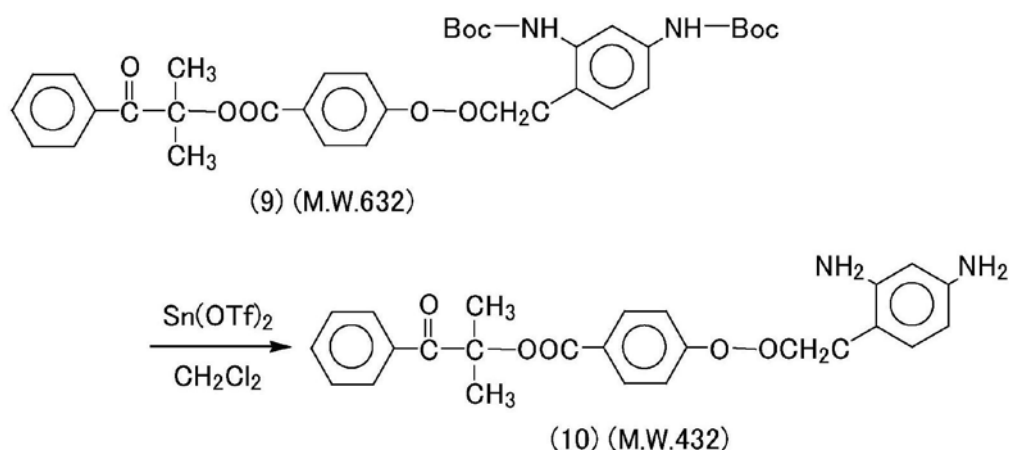
[0100] [化23]



[0101] 工序E

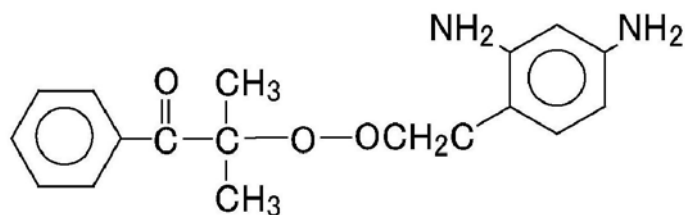
使化合物 (9) 溶解于二氯甲烷,在0℃下分批投入三氟甲磺酸锡(II) (Sn(OTf)₂)。在室温下反应后,添加5%NaHCO₃aq进行中和。然后,用水进行清洗直到成为中性,利用无水硫酸镁使有机层干燥并通过硅藻土进行过滤分离。将滤液进行浓缩,由此获得目标二胺单体 (10) (1.13g、2.61mmol、产率73%)。

[0102] [化24]



[0103] 利用代替化合物 (7) 的化合物 (4) 和化合物 (8),也可同样地合成下述式 (11) 的二胺单体。

[0104] [化25]



(11) (M.W.308)

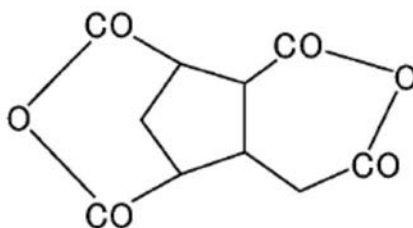
[0105] <缩合聚合例1>

表示含聚合引发基的二胺单元导入量为10摩尔%的合成的例子。

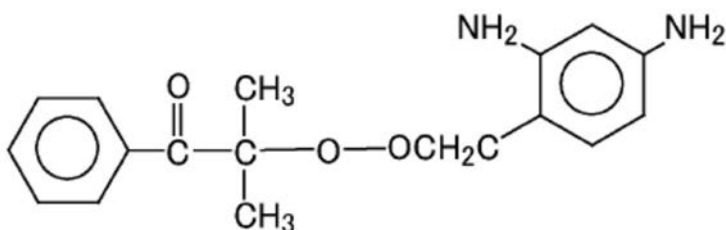
向下述对苯二胺(0.09摩尔)与下述含有2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮官能基的二胺(0.01摩尔)的 γ -丁内酯溶液中,添加下述酸酐(0.10摩尔),在60℃下反应12小时,由此获得无规结构的聚酰胺酸。

[0106] [化26]

酸酐

二胺
(对苯二胺)

含引发剂官能基的二胺



合成例1-化合物(11)

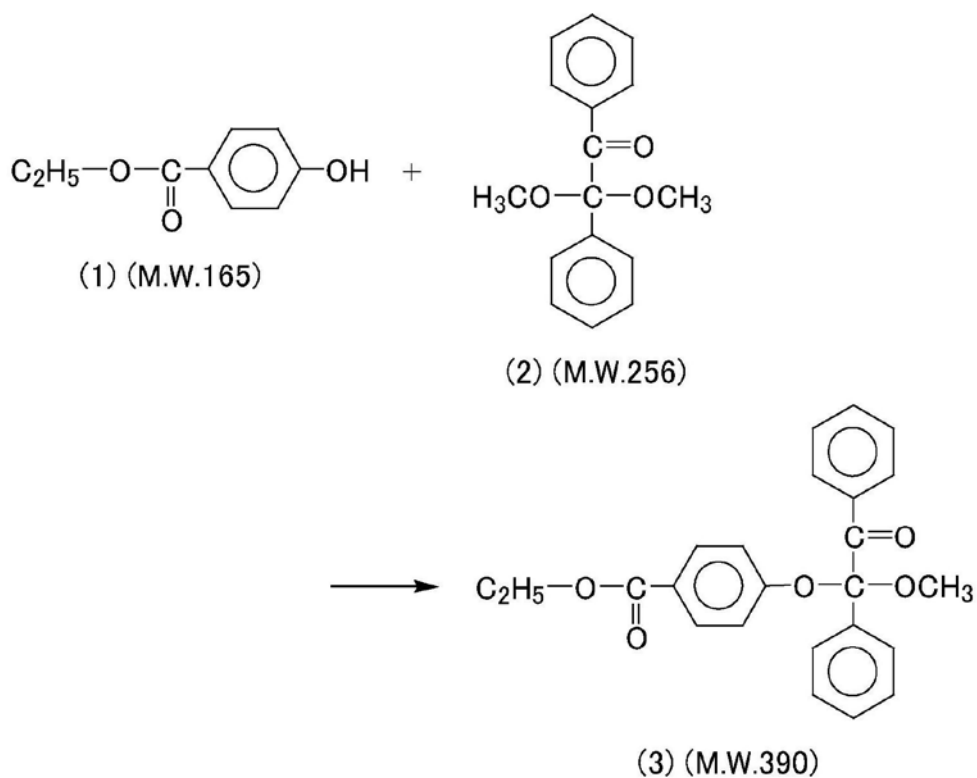
[0107] <合成例2>

以下表示在侧链上含有苯偶酰缩酮系引发基的二胺单体的合成的一例。

[0108] 工序A

向含有4-羟基苯甲酸乙酯(下述式(1))0.42g(2.5mmol),并且含有三乙基胺0.5g(5mmol)的苯溶液(20mL)中,在室温、氮气氛围下滴加含有下述式(2)所示的苯偶酰二甲基缩酮0.64g(2.5mmol)的苯溶液(5mL)。然后,在室温下反应2小时。反应结束后,用水萃取杂质后,利用柱色谱法(甲苯/乙酸乙酯(4/1))进行精制,获得下述式(3)所示的目标化合物0.878g(产率90%)。

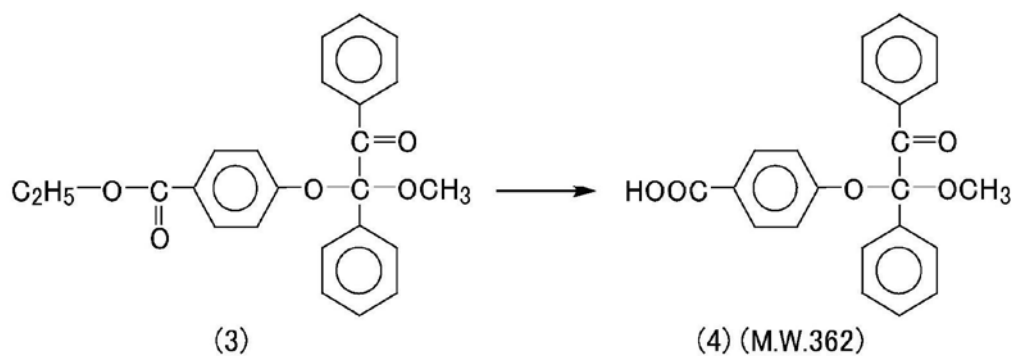
[0109] [化27]



[0110] 工序B

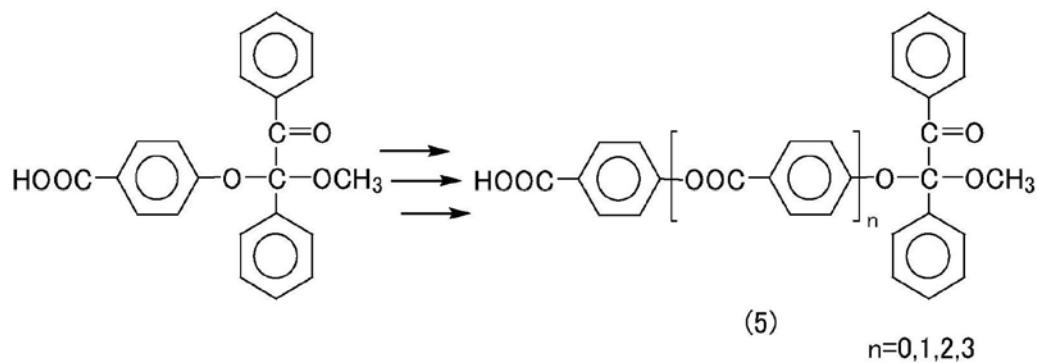
向含有式(3)所示的化合物0.78g (2mmol)的THF/甲醇混合溶液(20mL)中,滴加氢氧化钠水溶液,紧接着滴加盐酸,搅拌1小时,由此合成下述式(4)所示的羧酸化合物(0.69g、1.9mmol)。

[0111] [化28]



[0112] 重复进行所述A、B的工序,合成下述式(5)。

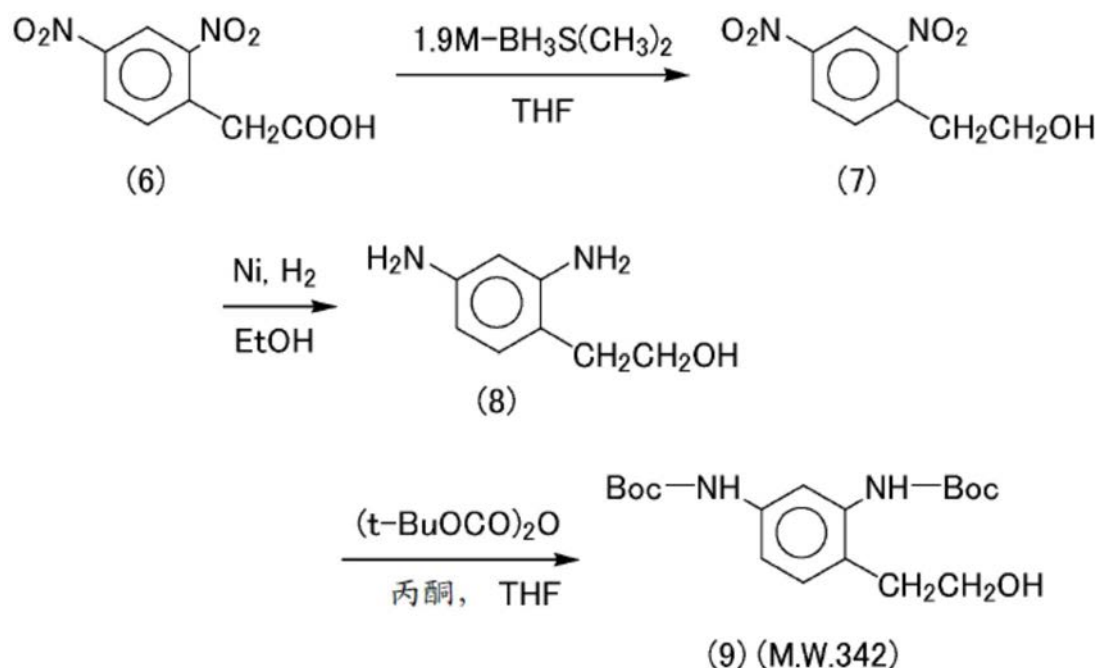
[0113] [化29]



[0114] 工序C

使二硝基苯基乙酸3g溶解于THF20mL,滴加硫化二甲基硼烷-甲苯溶液(7mL)。在室温下放置一晚,滴加50%甲醇水溶液10mL而使反应停止。然后,利用氯仿10mL进行萃取,利用5%碳酸氢钠水、水进行清洗,进行浓缩直到不再向有机层中萃取。使所获得的液体溶解于氯仿20mL,利用氧化铝柱色谱法进行精制。将馏出液进行浓缩,向浓缩物中添加甲苯/正庚烷溶液(6/4),在70℃下进行热萃取,使萃取出的成分分离。对上层成分进行倾析,并进行冷却,由此获得2,4-二硝基苯基乙醇(7)(1.2g、产率42.7%)。使化合物(7)0.4g溶解于Solmix AP-I8mL,添加雷氏镍0.06g,放入高压釜中。对系统内进行氢气置换,在室温下在0.4MPa的压力下放置一晚。利用HPLC确认反应停止,通过硅藻土对反应液进行过滤。将滤液进行浓缩直到不再馏出。对所获得的粗液体进行减压蒸馏,获得2,4-二氨基苯基乙醇(8)0.69g(产率80%)。使化合物(8)0.6g溶解于丙酮5mL,滴加叔丁氧基羰基酐(1.8g/THF 5mL)。滴加后,升温至回流温度放置一晚。反应结束后,使反应液浓缩、干燥,获得Boc体(9)。(0.13g、产率94%)

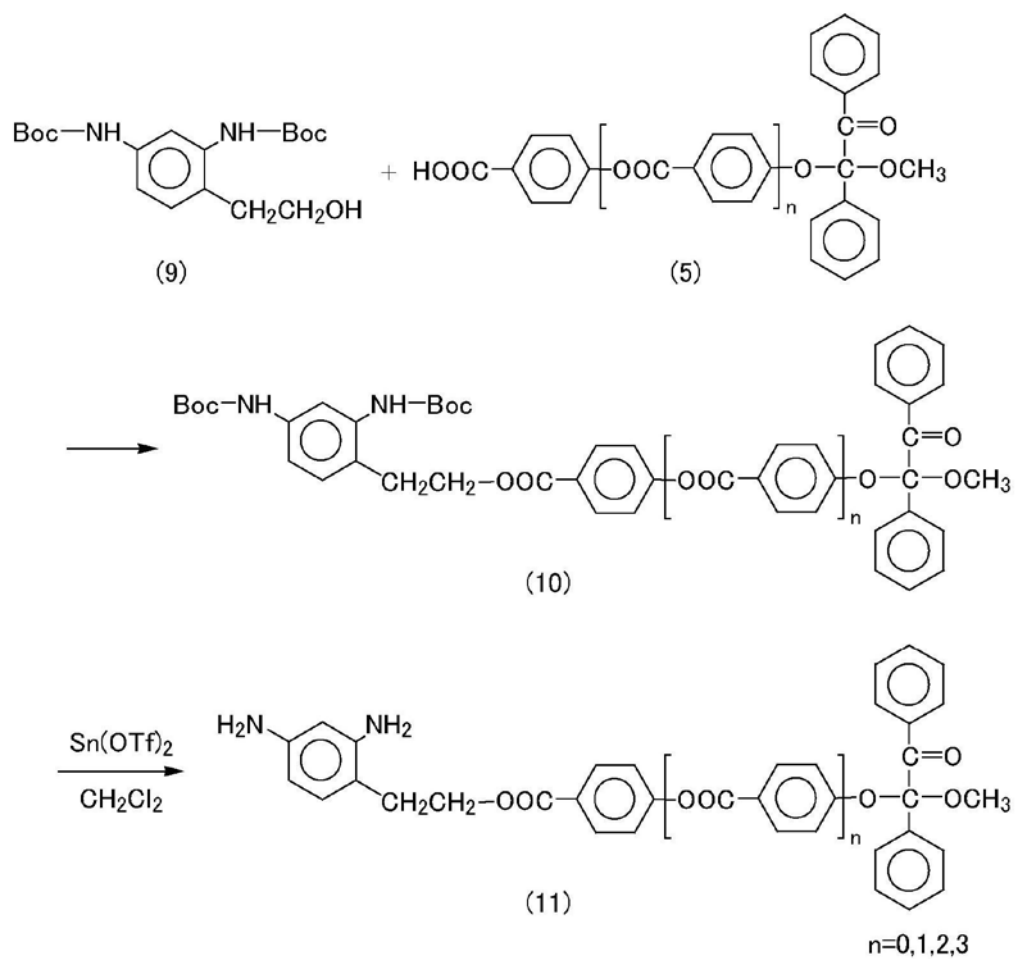
[0115] [化30]



[0116] 工序D

使Boc体(9)与下述式(5)所示的羧酸化合物,利用与所述工序A所示的方法相同的方法反应,由此合成(10)所示的化合物。进而,使Boc体返回至二胺,由此合成目标单体(11)。以下表示由化合物(10)合成单体(11)的方法。使化合物(10)溶解于二氯甲烷,在0℃下分批投入三氟甲磺酸锡(II)(Sn(OTf)₂)。在室温下反应后,添加5%NaHCO₃aq进行中和。然后,用水进行清洗直到成为中性,利用无水硫酸镁使有机层干燥,通过硅藻土进行过滤分离。将滤液进行浓缩,由此获得二胺单体(11)。

[0117] [化31]



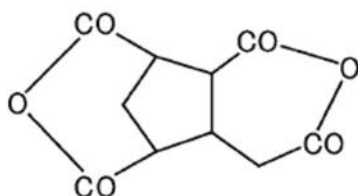
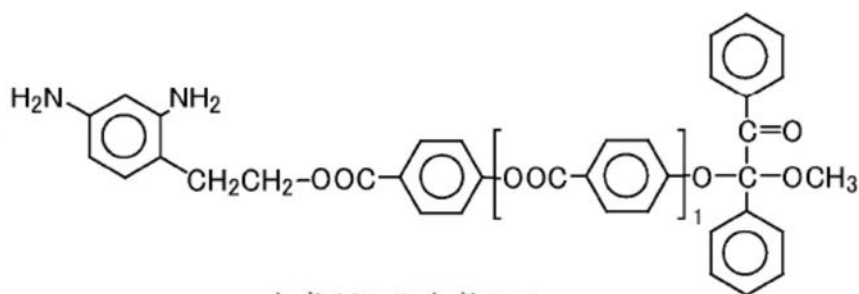
[0118] <缩合聚合例2>

表示含苯偶酰缩酮系聚合引发基的二胺单元导入量为10摩尔%的合成的例子。

向下述对苯二胺(0.09摩尔)与下述含苯偶酰缩酮系聚合引发基的二胺(0.01摩尔)的 γ -丁内酯溶液中,添加下述酸酐(0.10摩尔),在60℃下反应12小时,由此获得无规结构的聚酰胺酸。

[0119] [化32]

酸酐

二胺
(对苯二胺)含引发剂官能基
的二胺

合成例2-化合物(11)

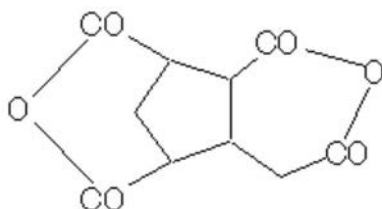
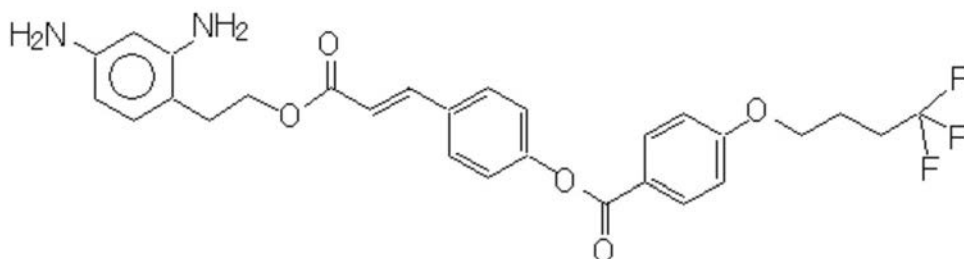
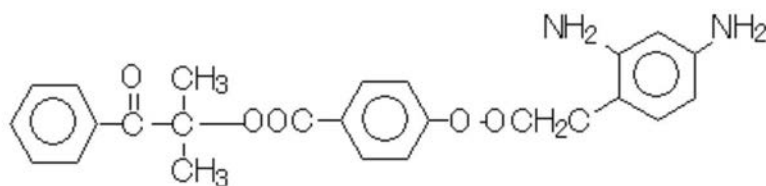
[0120] <缩合聚合例3>

表示含聚合引发基的二胺单元导入量为10摩尔%的合成的例子。

向下述含光官能基的二胺(0.09摩尔)与下述含2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮官能基的二胺(0.01摩尔)的 γ -丁内酯溶液中,添加下述酸酐(0.10摩尔),在60℃下反应12小时,由此获得无规结构的聚酰胺酸。

[0121] [化33]

酸酐

含官能基的
二胺含引发剂官能
基的二胺

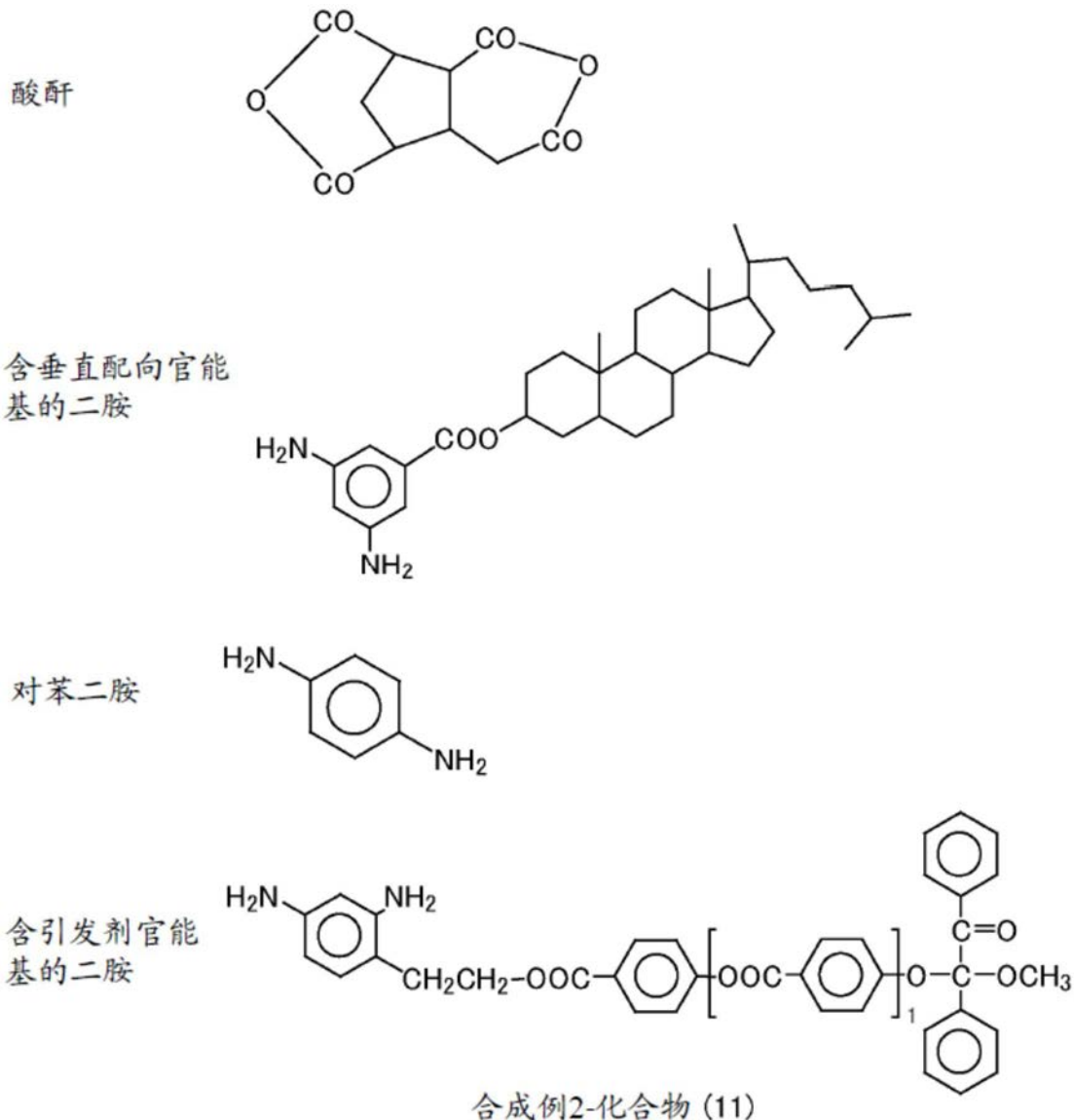
合成例1-化合物(10)

[0122] <缩合聚合例4>

表示附聚合引发基的二胺单元导入量为10摩尔%的合成的例子。

向下述含垂直取向官能基的二胺(0.03摩尔)、下述对苯二胺(0.06摩尔)、及下述含聚合引发基的二胺(0.01摩尔)的 γ -丁内酯溶液中,添加下述酸酐(0.10摩尔),在60℃下反应12小时,由此获得无规结构的聚酰胺酸。

[0123] [化34]



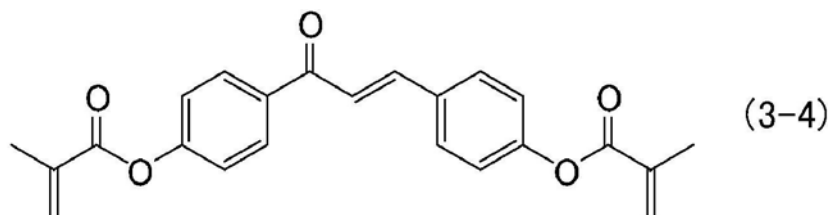
[0124] <实施例1-1>

(液晶单元制作步骤)

准备FFS模式用的TFT基板、及不具有电极的对向基板,使用利用与所述缩合聚合例1相同的方法合成的在侧链上含有引发剂官能基的聚酰胺酸,在TFT基板及对向基板上成膜水平取向膜。其中,聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m是设为20mol%。其次,在一基板涂布密封剂,在对向基板散布珠粒后,进行两基板的贴合,注入显示正介电常数各向异性($T_{ni}=85^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta n=0.11$ 、 $\Delta \epsilon=6.5$)的液晶材料。向液晶材料中导入下述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体0.6重量%。注入液晶材料后,在130℃下加热后,进行急

冷,紧接着对液晶单元以单元温度90℃照射(照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$) 30分钟365nm的直线偏光紫外线,由此进行单体的聚合而获得FFS模式的液晶单元。

[0125] [化35]



[0126] <实施例1-2~1-5>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m分别变更为40mol%、60mol%、80mol%及100mol%,除此以外,以与实施例1-1相同的方式,制作实施例1-2、1-3、1-4及1-5的FFS模式的液晶单元。

[0127] <比较例1-1>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m变更为0mol%,除此以外,以与实施例1-1相同的方式,制作比较例1-1的FFS模式的液晶单元。

[0128] <比较例1-2>

将用于单体聚合的偏光紫外线照射时的单元温度变更为室温(35℃),除此以外,以与实施例1-1相同的方式,制作比较例1-2的FFS模式的液晶单元。

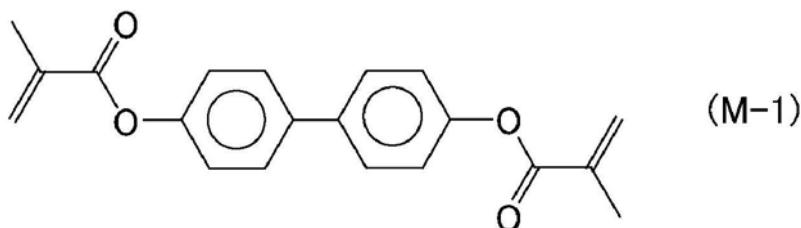
[0129] <比较例1-3~1-7>

将用于单体聚合的偏光紫外线照射时的单元温度变更为室温(35℃),除此以外,以与实施例1-1、1-2、1-3、1-4及1-5分别相同的方式,制作比较例1-3、1-4、1-5、1-6及1-7的FFS模式的液晶单元。

[0130] <比较例1-8>

代替所述化学式(3-4)所示的单体,将下述化学式(M-1)所示的二官能单体0.6重量%导入到液晶材料中,除此以外,以与实施例1-1相同的方式,制作比较例1-8的FFS模式的液晶单元。

[0131] [化36]



[0132] <比较例1-9~1-13>

代替所述化学式(3-4)所示的单体,将所述化学式(M-1)所示的二官能单体0.6重量%导入到液晶材料中,除此以外,以与实施例1-1、1-2、1-3、1-4及1-5分别相同的方式,制作比较例1-9、1-10、1-11、1-12及1-13的FFS模式的液晶单元。

[0133] (取向确认)

以目视进行所获得的液晶单元的取向确认。

[0134] (背光暴露通电试验)

由偏光板夹持所制作的液晶单元,在背光上进行100小时通电。通电是在10V、30Hz的条件下进行。测定背光上的通电前后的对比度、VHR (电压保持率) 及rDC (残余DC)。对比度是使用Topcon公司制造的BM-5A进行评价 (25℃)。VHR测定是使用TOYO Corporation公司制造的VHR测定系统,在1V (70℃) 下进行。rDC测定是将DC偏移电压设为2V,利用闪烁消除法进行。

[0135] 结果示于下述表1-1~1-3。

[0136] [表1-1]

使用含查耳酮基的二官能单体在90℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 1-1	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	实施例 1-5
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向
对比度	初始	800	800	800	800	800	800
	100 h	710	800	800	800	800	800
VHR (%)	初始	99.4	99.5	99.5	99.3	99.2	99.0
	100 h	96.2	98.8	99.0	99.1	99.0	98.7
rDC (mV)	初始	10	10	20	30	40	40
	100 h	130	30	30	30	40	40

[0137] [表1-2]

使用含查耳酮基的二官能单体在35℃下照射偏光UV的情况的结果

		比较例 1-2	比较例 1-3	比较例 1-4	比较例 1-5	比较例 1-6	比较例 1-7
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	无规	无规	无规	无规	无规	无规
对比度	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					
VHR (%)	初始	99.5	99.5	99.6	99.5	99.5	99.4
	100 h	98.1	99.5	99.4	99.2	99.4	99.1
rDC (mV)	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					

[0138] [表1-3]

使用含联苯基的二官能单体在90℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 1-8	比较例 1-9	比较例 1-10	比较例 1-11	比较例 1-12	比较例 1-13
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	无规	无规	无规	无规	无规	无规
对比度	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					
VHR (%)	初始	99.5	99.6	99.5	99.5	99.6	99.6
	100 h	98.8	99.5	99.5	99.5	99.3	99.4
rDC (mV)	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					

[0139] 仅在使用所述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体,在90℃(液晶材料的T_{ni}以上)下照射偏光紫外线的情况下,成为水平取向。另外,表1-1中,在构成取向膜的聚酰胺酸(一部分酰亚胺化)的侧链上导入聚合引发官能基的情况(m=20~100)下,即使进行背光暴露通电,对比度也不会降低及VHR也不会降低,另外,rDC也不会增加。

[0140] 另一方面,根据表1-2,即使在使用所述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体的情况下,在35℃(未达液晶材料的T_{ni})下进行偏光紫外线照射时,也无法获得水平取向。可认为在水平取向模式的情况下,重要的是通过将液晶材料设为各向同性相,而抑制作为照射光的偏光紫外线的散射。

[0141] 另外,如表1-3所示,在使用作为现有的PSA用单体的含联苯基的二官能单体的情况(化学式(M-1))下,即使在90℃下照射偏光紫外线,也无法获得水平取向。可认为联苯基在利用偏光紫外线形成聚合物层的过程中未表现出取向性,结果无法获得液晶取向性。

[0142] <实施例2-1>

(液晶单元制作步骤)

准备FFS模式用的TFT基板、及不具有电极的对向基板,使用利用与所述缩合聚合例2相同的方法合成的在侧链上含有引发剂官能基的聚酰胺酸,在TFT基板及对向基板上成膜水平取向膜。其中,聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m是设为20mol%。其次,在一基板涂布密封剂,在对向基板散布珠粒后,进行两基板的贴合,注入显示正介电常数各向异性(T_{ni}=70℃、Δn=0.12、Δε=2.6)的液晶材料。向液晶材料中导入所述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体0.8重量%。注入液晶材料后,在130℃下加热后,进行急冷,紧接着对液晶单元以单元温度80℃照射(照射量3J/cm²)30分钟365nm的直线偏光紫外线,由此进行单体的聚合而获得FFS模式的液晶单元。

[0143] <实施例2-2~2-5>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m分别变更为40mol%、60mol%、80mol%及100mol%,除此以外,以与实施例2-1相同的方式,制作实施例2-2、2-3、2-4及2-5的FFS模式的液晶单元。

[0144] <比较例2-1>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m变更为0mol%,除此以外,以与实施例2-1相同的方式,制作比较例2-1的FFS模式的液晶单元。

[0145] <比较例2-2>

将用于单体聚合的偏光紫外线照射时的单元温度变更为室温 (35℃), 除此以外, 以与实施例2-1相同的方式, 制作比较例2-2的FFS模式的液晶单元。

[0146] <比较例2-3~2-7>

将用于单体聚合的偏光紫外线照射时的单元温度变更为室温 (35℃), 除此以外, 以与实施例2-1、2-2、2-3、2-4及2-5分别相同的方式, 制作比较例2-3、2-4、2-5、2-6及2-7的FFS模式的液晶单元。

[0147] <比较例2-8>

代替所述化学式 (3-4) 所示的单体, 将所述化学式 (M-1) 所示的二官能单体0.8重量% 导入到液晶材料中, 除此以外, 以与实施例2-1相同的方式, 制作比较例2-8的FFS模式的液晶单元。

[0148] <比较例2-9~2-13>

代替所述化学式 (3-4) 所示的单体, 将所述化学式 (M-1) 所示的二官能单体0.8重量% 导入到液晶材料中, 除此以外, 以与实施例2-1、2-2、2-3、2-4及2-5分别相同的方式, 制作比较例2-9、2-10、2-11、2-12及2-13的FFS模式的液晶单元。

[0149] 针对所述液晶单元, 进行与实施例1-1等相同的评价试验, 结果示于下述表2-1~2-3。

[0150] [表2-1]

使用含查耳酮基的二官能单体在80℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 2-1	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	实施例 2-5
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向	水平取向
对比度	初始	820	840	840	830	810	800
	100 h	740	810	810	820	810	800
VHR (%)	初始	99.3	99.1	99.1	99.1	99.0	98.9
	100 h	95.9	98.8	99.0	99.1	99.0	98.8
rDC (mV)	初始	0	0	-10	-10	-20	-20
	100 h	150	40	20	10	10	0

[0151] [表2-2]

使用含查耳酮基的二官能单体在35℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 2-2	比较例 2-3	比较例 2-4	比较例 2-5	比较例 2-6	比较例 2-7
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	无规	无规	无规	无规	无规	无规
对比度	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					
VHR (%)	初始	99.4	99.2	99.2	99.2	99.1	99.1
	100 h	98.0	99.0	99.0	98.9	99.0	98.9
rDC (mV)	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					

[0152] [表2-3]

使用含联苯基的二官能单体在80℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例	比较例	比较例 2-	比较例 2-	比较例 2-	比较例 2-
		2-8	2-9	10	11	12	13
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=20	m=40	m=60	m=80	m=100
取向状态	初始	无规	无规	无规	无规	无规	无规
对比度	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					
VHR (%)	初始	99.1	99.1	98.8	99.0	99.1	99.0
	100 h	96.2	98.7	98.6	98.7	98.7	98.6
rDC (mV)	初始	(因为未取向, 所以无法测定)					

[0153] 仅在使用所述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体,在80℃(液晶材料的T_{ni}以上)下照射偏光紫外线的情况下,成为水平取向。另外,表2-1中,在构成取向膜的聚酰胺酸(一部分酰亚胺化)的侧链上导入聚合引发官能基的情况(m=20~100)下,即使进行背光暴露通电,对比度也不会降低及VHR也不会降低,另外,rDC也不会增加。

[0154] 另一方面,根据表2-2,即使在使用所述化学式(3-4)所示的含查耳酮基的二官能单体的情况下,在35℃(未达液晶材料的T_{ni})下进行偏光紫外线照射时,也无法获得水平取向。可认为在水平取向模式的情况下,重要的是通过将液晶材料设为各向同性相,而抑制作为照射光的偏光紫外线的散射。

[0155] 另外,如表2-3所示,在使用作为现有的PSA用单体的含联苯基的二官能单体的情况(化学式(M-1))下,即使在80℃下照射偏光紫外线,也无法获得水平取向。可认为联苯基在利用偏光紫外线形成聚合物层的过程中未表现出取向性,结果无法获得液晶取向性。

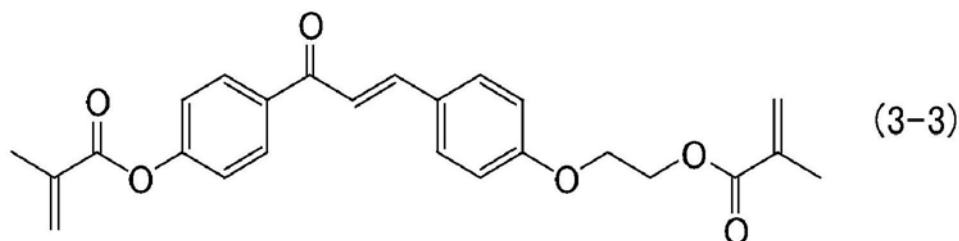
[0156] <实施例3-1>

(液晶单元制作步骤)

准备各自具有整面ITO电极的一对基板,使用利用与所述缩合聚合例3相同的方法合成的在侧链上含有引发剂官能基及垂直光官能基的聚酰胺酸,在各基板上成膜垂直光取向膜。其中,聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量m是设为10mol%。另外,成膜步骤中,涂布取向剂后,进行80℃、5分钟的暂时焙烧,其次进行200℃、40分钟的正式焙烧,紧接着照射偏光紫外线30mJ/cm²,以预倾角成为88.5°的方式实施取向处理(大致垂直取向)。

其次,在一基板涂布密封剂,在另一基板散布珠粒后,进行两基板的贴合,注入显示负介电常数各向异性 ($T_{ni}=75^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta n=0.10$ 、 $\Delta \epsilon=-3.2$) 的液晶材料。向液晶材料中导入下述化学式 (3-3) 所示的含查耳酮基的二官能单体 0.6 重量%。注入液晶材料后,在 130°C 下加热后,进行急冷,紧接着对液晶单元以单元温度 35°C 照射 (照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$) 30 分钟 365nm 的无偏光紫外线,由此进行单体的聚合而获得 4D-RTN 模式的液晶单元。

[0157] [化37]



[0158] <实施例3-2~3-5>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量 m 分别变更为 20mol%、30mol%、40mol% 及 50mol%,除此以外,以与实施例 3-1 相同的方式,制作实施例 3-2、3-3、3-4 及 3-5 的 4D-RTN 模式的液晶单元。

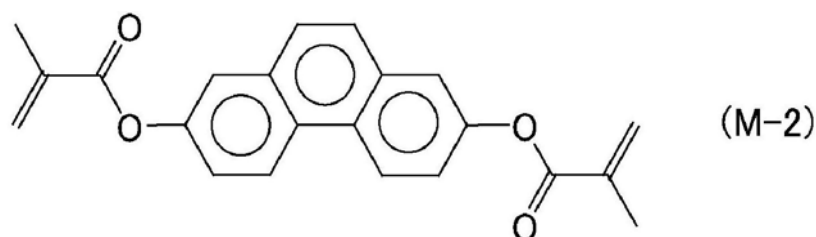
[0159] <比较例3-1>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量 m 变更为 0mol%,除此以外,以与实施例 3-1 相同的方式,制作比较例 3-1 的 4D-RTN 模式的液晶单元。

[0160] <比较例3-2>

代替所述化学式 (3-3) 所示的单体,将下述化学式 (M-2) 所示的二官能单体 0.6 重量% 导入到液晶材料中,除此以外,以与比较例 3-1 相同的方式,制作比较例 3-2 的 4D-RTN 模式的液晶单元。

[0161] [化38]



[0162] <比较例3-3~3-7>

代替所述化学式 (3-3) 所表示的单体,将所述化学式 (M-2) 所示的二官能单体 0.6 重量% 导入液晶材料中,除此以外,以与实施例 3-1、3-2、3-3、3-4 及 3-5 分别相同的方式,制作比较例 3-3、3-4、3-5、3-6 及 3-7 的 4D-RTN 模式的液晶单元。

[0163] 针对所述液晶单元,进行与实施例 1-1 等相同的评价试验,结果示于下述表 3-1~3-2。

[0164] [表3-1]

使用含查耳酮基的二官能单体在 35°C 下进行偏光 UV 照射的情况的结果

		比较例 3-1	实施例 3-1	实施例 3-2	实施例 3-3	实施例 3-4	实施例 3-5
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=10	m=20	m=30	m=40	m=50
取向状态	初始	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向
对比度	初始	5000	5000	5000	5000	4800	4400
	100 h	4900	5000	5000	5000	4800	4000
VHR (%)	初始	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.5
	100 h	96.0	98.9	99.2	99.3	99.3	99.4
rDC (mV)	初始	-10	-10	-10	-10	-20	-20
	100 h	90	20	20	10	0	0

[0165] [表3-2]

使用含菲基的二官能单体在35℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 3-2	比较例 3-3	比较例 3-4	比较例 3-5	比较例 3-6	比较例 3-7
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=10	m=20	m=30	m=40	m=50
取向状态	初始	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向
对比度	初始	5000	5000	5000	5000	4800	4400
	100 h	4700	5000	5000	5000	4800	3900
VHR (%)	初始	99.4	99.5	99.5	99.4	99.4	99.5
	100 h	96.3	97.7	97.8	98.4	98.9	99.1
rDC (mV)	初始	-10	-20	-20	-20	-20	-30
	100 h	70	50	50	40	10	20

[0166] 使用所述化学式(3-3)所示的含查耳酮基的单体,在35℃(通常的PSA条件)下照射无偏光紫外线(表3-1)时,在构成垂直光取向膜的聚酰胺酸(一部分酰亚胺化)的侧链上导入聚合引发官能基的情况(m=10~50)下,即使进行背光暴露通电,VHR也不会降低,另外,rDC也不会增加。但是,m=50时可见对比度降低。可认为这是因为通过导入聚合引发基50mol%,使垂直光官能基的导入量降低到50mol%,因此取向稳定性(也就是预倾角的稳定性)降低。

[0167] 另一方面,如表3-2所示,在使用作为现有的PSA用单体的含菲基的二官能单体的情况(化学式(M-2))下,与使用化学式(3-3)的单体的情况相比,老化100小时后的VHR变低。可认为这是因为与查耳酮基相比,化学式(M-2)的菲基在比紫外光区域更高波长区域显示吸收,因此通过背光光照射而稍微劣化。

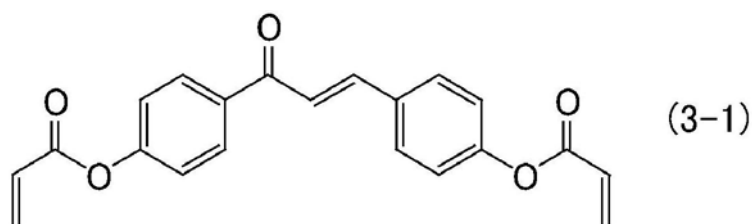
[0168] <实施例4-1>

(液晶单元制作步骤)

准备各自具有设有狭缝的ITO电极的一对基板,使用利用与所述缩合聚合例4相同的方

法合成的在侧链上含有引发剂官能基及垂直官能基的聚酰胺酸,在各基板上成膜垂直光取向膜。其中,聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量 m 是设为10mol%。另外,成膜步骤中,涂布取向剂后,进行80℃、5分钟的暂时焙烧,其次进行200℃、40分钟的正式焙烧。然后,本实施例中,不对各取向膜特别地实施取向处理,但可获得垂直取向。其次,在一基板涂布密封剂,在另一基板散布珠粒后,进行两基板的贴合,注入显示负介电常数各向异性($T_{ni}=75^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta n=0.09$ 、 $\Delta \epsilon=-3.0$)的液晶材料。向液晶材料中导入下述化学式(3-1)所示的含查耳酮基的二官能单体0.3重量%。注入液晶材料后,在130℃下加热后,进行急冷,紧接着一边对液晶单元施加5V,一边对液晶单元以单元温度35℃照射(照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$) 30分钟365nm的无偏光紫外线,由此进行单体的聚合而获得垂直取向模式的液晶单元。

[0169] [化39]



[0170] <实施例4-2~4-5>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量 m 分别变更为20mol%、30mol%、40mol%及50mol%,除此以外,以与实施例4-1相同的方式,制作实施例4-2、4-3、4-4及4-5的垂直取向模式的液晶单元。

[0171] <比较例4-1>

将聚酰胺酸中含引发剂官能基的二胺单元的导入量 m 变更为0mol%,除此以外,以与实施例4-1相同的方式,制作比较例4-1的垂直取向模式的液晶单元。

[0172] <比较例4-2>

代替所述化学式(3-1)所示的单体,将所述化学式(M-2)所示的二官能单体0.3重量%导入到液晶材料中,除此以外,以与比较例4-1相同的方式,制作比较例4-2的垂直取向模式的液晶单元。

[0173] <比较例4-3~4-7>

代替所述化学式(3-1)所示的单体,将所述化学式(M-2)所示的二官能单体0.3重量%导入到液晶材料中,除此以外,以与实施例4-1、4-2、4-3、4-4及4-5分别相同的方式,制作比较例4-3、4-4、4-5、4-6及4-7的垂直取向模式的液晶单元。

[0174] 针对所述液晶单元,进行与实施例1-1等相同的评价试验,结果示于下述表4-1~4-3。

[0175] [表4-1]

使用含查耳酮基的二官能单体在35℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 4-1	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	实施例 4-5
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=10	m=20	m=30	m=40	m=50
取向状态	初始	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向
对比度	初始	5000	5000	5000	5000	5000	4900
	100 h	4900	5000	5000	5000	5000	4900
VHR (%)	初始	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.6
	100 h	98.0	99.3	99.4	99.4	99.5	99.5
rDC (mV)	初始	-10	-10	-20	-30	-30	-20
	100 h	50	0	0	-10	-10	-20

[0176] [表4-2]

使用含菲基的二官能单体在35℃下进行偏光UV照射的情况的结果

		比较例 4-2	比较例 4-3	比较例 4-4	比较例 4-5	比较例 4-6	比较例 4-7
引发剂导入量 (mol%)		m=0	m=10	m=20	m=30	m=40	m=50
取向状态	初始	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向	大致垂直取向
对比度	初始	5000	5000	5000	5000	5000	5000
	100 h	4800	5000	5000	5000	4900	5000
VHR (%)	初始	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.5
	100 h	98.3	98.8	98.9	99.1	99.1	99.2
rDC (mV)	初始	-20	-20	-30	-30	-30	-30
	100 h	50	0	0	0	0	-10

[0177] 使用所述化学式(3-1)所示的含查耳酮基的单体,在35℃(有电压施加)下照射无偏光紫外线(表4-1)时,在构成垂直取向膜的聚酰胺酸(一部分酰亚胺化)的侧链上导入聚合引发官能基的情况(m=10~50)下,即使进行背光暴露通电,VHR也不会降低,另外,rDC也不会增加。

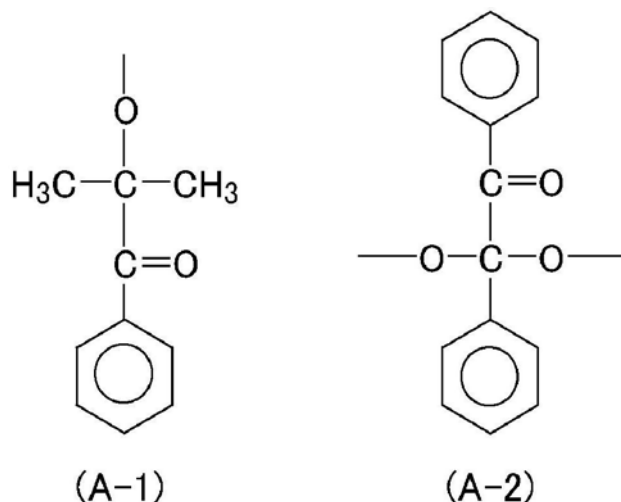
[0178] 另一方面,如表4-2所示,在使用作为现有的PSA用单体的含菲基的二官能单体的情况(化学式(M-2))下,与使用化学式(3-1)的单体的情况相比,老化100小时后的VHR略微降低。可认为这是因为与查耳酮基相比,化学式(M-2)的菲基在比紫外光区域更高波长区域显示吸收,因此通过背光光照射而稍微劣化。

[0179] [附注]

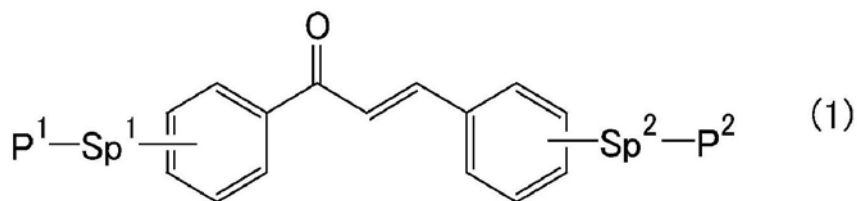
本发明的一实施方式可为一种液晶显示装置,具有一对基板、及所述一对基板间的液晶层,在所述一对基板中的至少一基板的液晶层侧的表面具有取向膜,且所述液晶显示装

置在所述液晶层与所述取向膜之间进一步具有聚合物层,所述液晶层含有液晶化合物,所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向,所述取向膜含有第一聚合物,所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,所述第一聚合物具有下述化学式(A-1)所表示的官能基及下述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基,所述聚合物层含有第二聚合物,所述第二聚合物是使包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体(单体(1))的至少一种单体聚合而成。

[0180] [化40]



[0181] [化41]

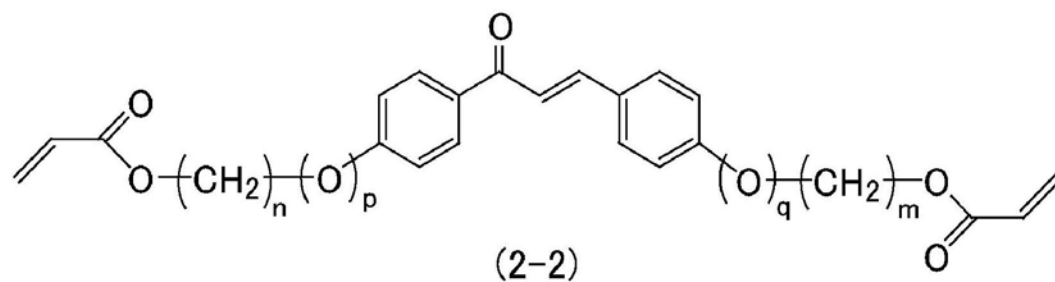
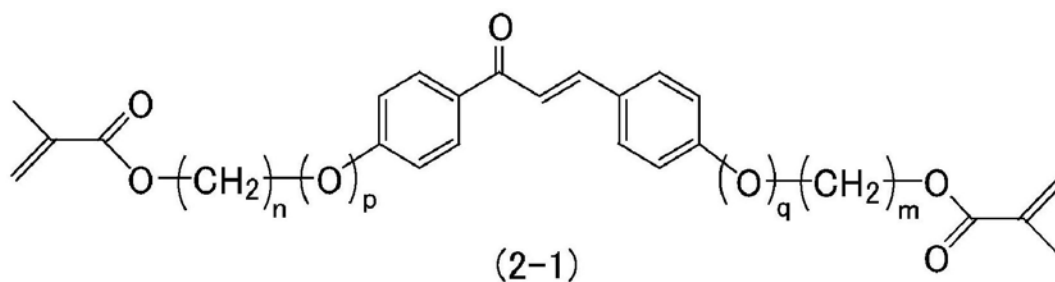


(式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基。 Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或者直接键合。各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。)

[0182] 所述实施方式的液晶显示装置中,取向膜中所含的第一聚合物具有所述化学式(A-1)所表示的官能基及所述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基,所以能不在液晶层中添加聚合引发剂或引发剂单体,而使添加到液晶层中的单体聚合。另外,能使这些官能基中产生自由基而与添加到液晶层中的单体反应,能使取向膜与聚合物层中所含的第二聚合物通过共价键而键结。因此,能提高聚合物层的形成速度(单体的聚合速度),能抑制聚合物层形成步骤中对液晶层的紫外线照射量。另外,聚合物层含有第二聚合物,所述第二聚合物是使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体聚合而成,所以容易形成聚合物层,能进一步抑制聚合物层形成步骤中对液晶层40的紫外线照射量。因为单体(1)聚合而成的聚合物容易从液晶层40发生相分离。这些的结果是,即使长期使用液晶显示装置,也能抑制VHR降低及残余DC增加。

[0183] 所述化学式(1)所表示的至少一种单体可包含下述化学式(2-1)~化学式(2-2)中的任一化学式所表示的至少一种单体。

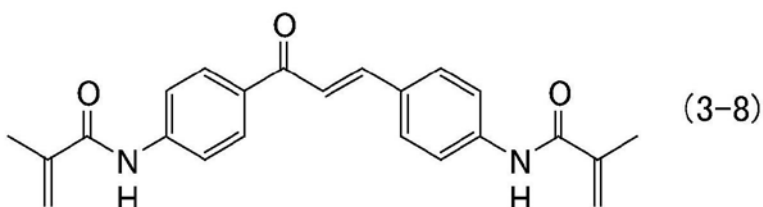
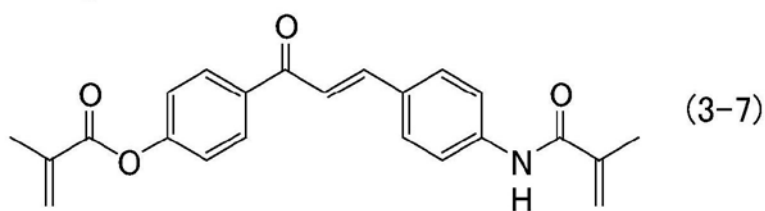
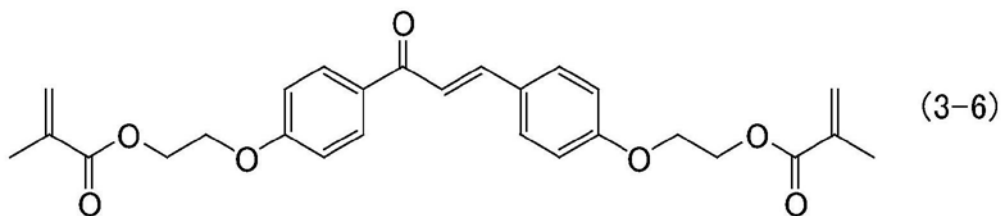
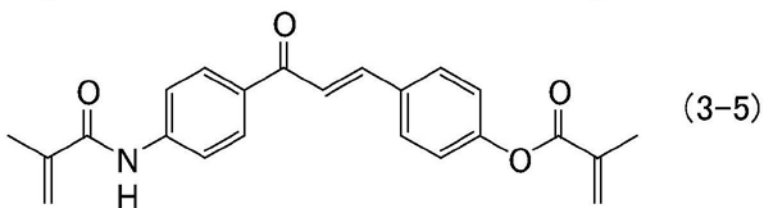
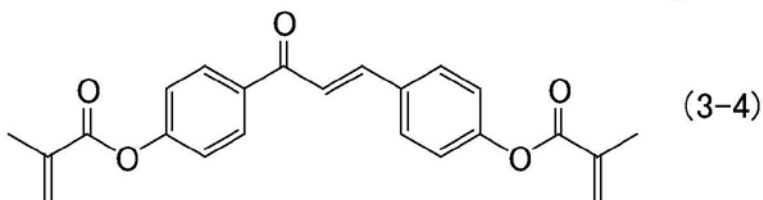
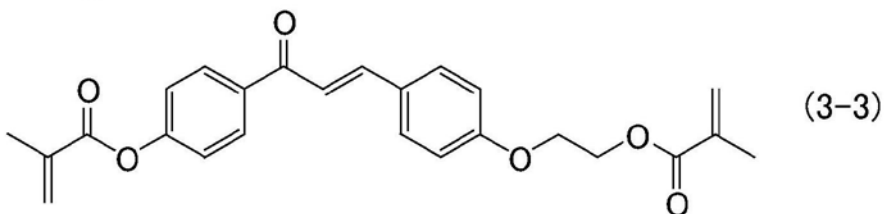
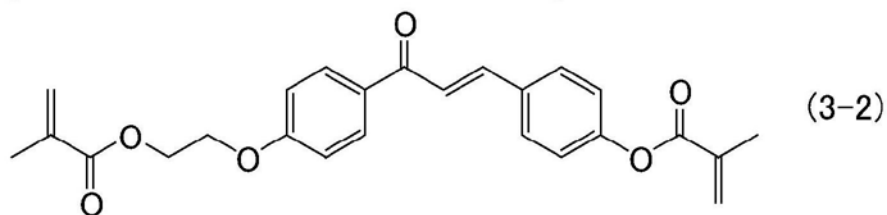
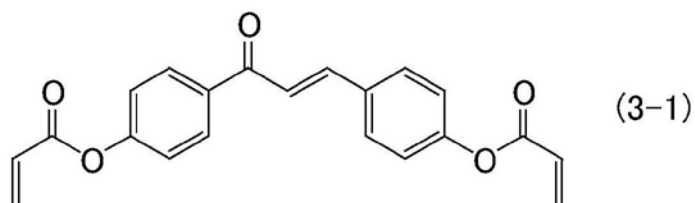
[0184] [化42]



(式中, p 及 q 相同或不同地为 0 或 1, m 及 n 相同或不同地为 0~6 的整数。)

[0185] 所述化学式 (1) 所表示的至少一种单体可包含下述化学式 (3-1) ~ 化学式 (3-8) 中的任一化学式所表示的至少一种单体。

[0186] [化43]



[0187] 所述第一聚合物可具有至少一种光官能基。

[0188] 所述第一聚合物可具有选自由可具有取代基的肉桂酸酯基、可具有取代基的偶氮苯基、可具有取代基的查耳酮基、及可具有取代基的香豆素基所组成的群中的至少一种光

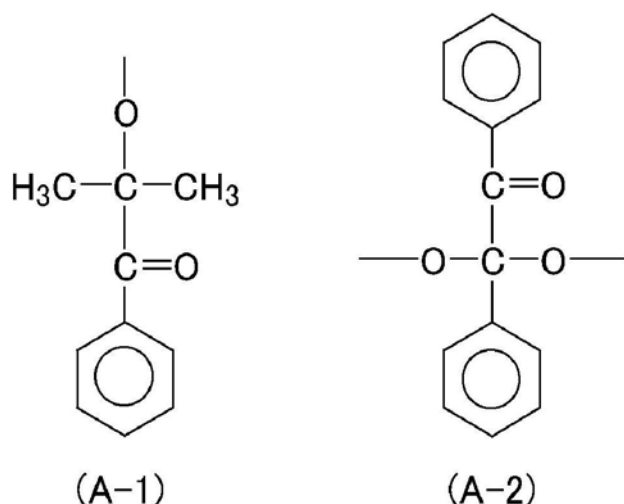
官能基。

[0189] 所述实施方式的液晶显示装置的液晶驱动模式可为水平取向模式,所述聚合物层可为使所述液晶化合物相对于所述基板面沿水平方向取向的层。

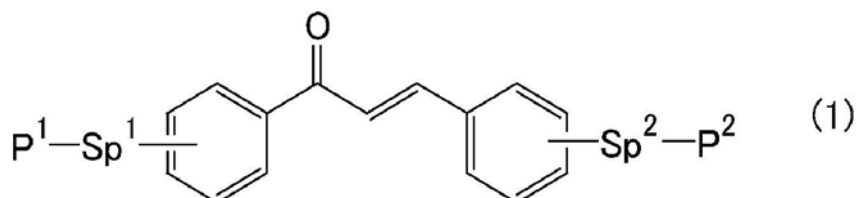
[0190] 所述实施方式的液晶显示装置的液晶驱动模式可为FFS模式、IPS模式、MVA模式或4D-RTN模式。

[0191] 本发明的另一实施方式可为一种液晶显示装置的制造方法,其是制造具有液晶层的液晶显示装置的方法,所述液晶层含有液晶化合物,所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向,且包括:准备步骤,准备一对基板;成膜步骤,在所述一对基板中的至少一基板的表面,涂布含有第一聚合物的取向剂而形成取向膜,所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构,并且具有下述化学式(A-1)所表示的官能基及下述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基;液晶层形成步骤,在至少一基板上形成了所述取向膜的所述一对基板之间,密封液晶组成物而形成液晶层,所述液晶组成物含有液晶材料、及包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体;及聚合物层形成步骤,对所述液晶层照射紫外线,在所述取向膜与所述液晶层之间,由第二聚合物形成聚合物层,所述第二聚合物是包含下述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合而成。

[0192] [化44]



[0193] [化45]



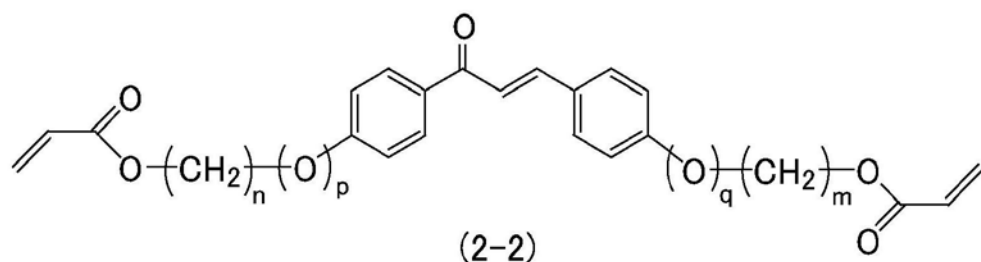
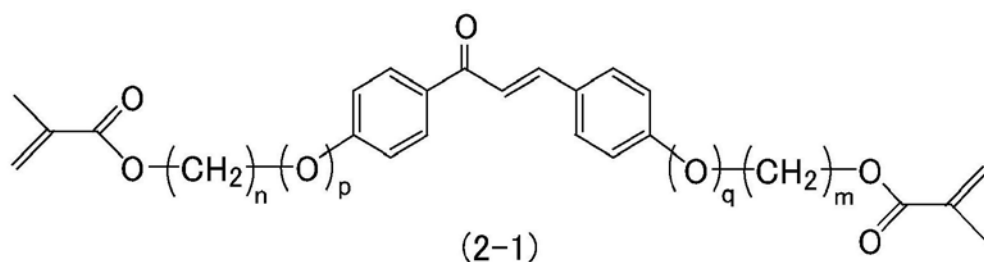
(式中, P^1 及 P^2 相同或不同地表示丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氨基、甲基丙烯酰氨基、乙烯基、或乙烯氧基。 Sp^1 及 Sp^2 相同或不同地表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或者直接键合。各亚苯基所具有的至少一个氢原子也可被取代。)

[0194] 所述实施方式的液晶显示装置的制造方法中,取向膜中所含的第一聚合物具有所述化学式(A-1)所表示的官能基及所述化学式(A-2)所表示的官能基中的至少一官能基,所

以能不在液晶层中添加聚合引发剂或引发剂单体,而使添加到液晶层中的单体聚合。另外,能使这些官能基中产生自由基而与添加到液晶层中的单体反应,能使取向膜与聚合物层中所含有的第二聚合物通过共价键而键结。因此,能提高聚合物层的形成速度(单体的聚合速度),能抑制聚合物层形成步骤中对液晶层的紫外线照射量。另外,聚合物层含有第二聚合物,所述第二聚合物是使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的至少一种单体聚合而成,所以容易形成聚合物层,能进一步抑制聚合物层形成步骤中对液晶层40的紫外线照射量。因为单体(1)聚合而成的聚合物容易从液晶层40发生相分离。这些的结果是,即使长期使用液晶显示装置,也能抑制VHR降低及残余DC增加。

[0195] 所述化学式(1)所表示的至少一种单体可包含下述化学式(2-1)~化学式(2-2)中的任一化学式所表示的至少一种单体。

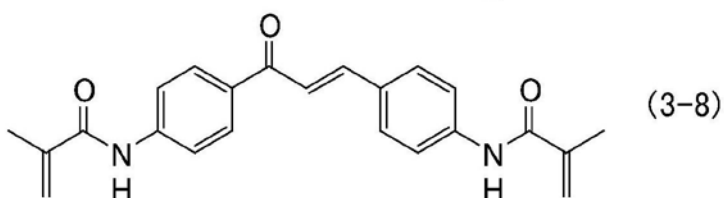
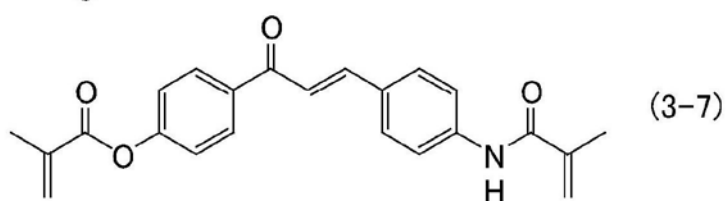
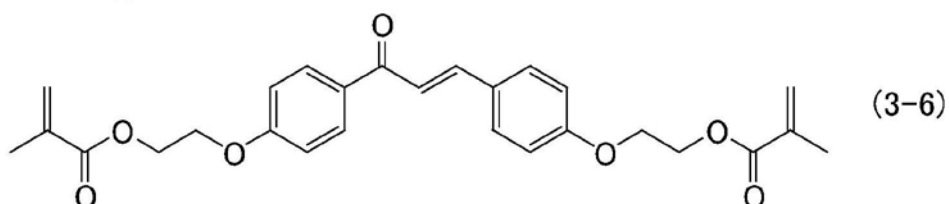
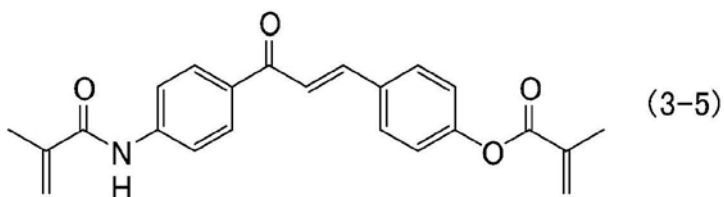
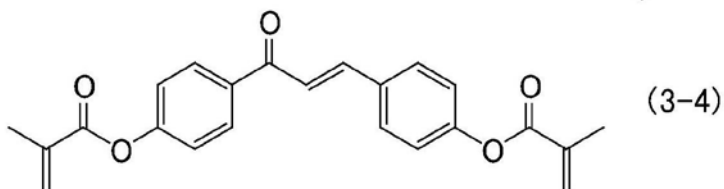
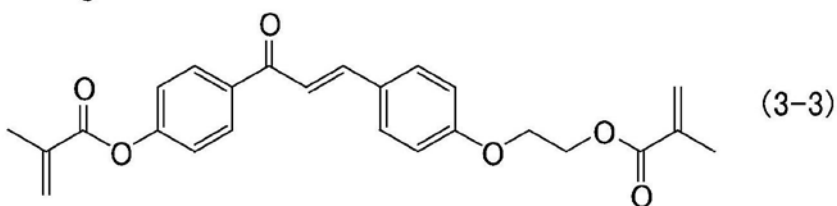
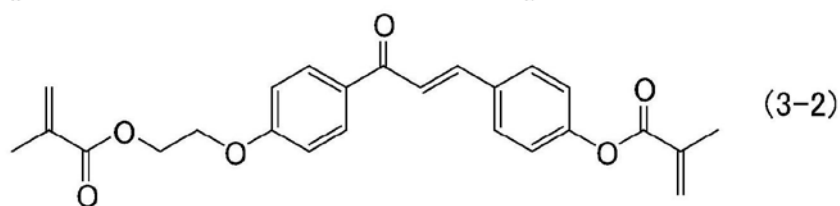
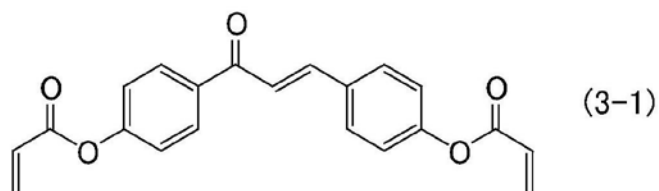
[0196] [化46]



(式中,p及q相同或不同地为0或1,m及n相同或不同地为0~6的整数。)

[0197] 所述化学式(1)所表示的至少一种单体可包含下述化学式(3-1)~化学式(3-8)中的任一化学式所表示的至少一种单体。

[0198] [化47]



[0199] 所述第一聚合物可具有至少一种光官能基。

[0200] 所述聚合物层形成步骤中,可对所述液晶层照射偏光紫外线而使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合。

[0201] 所述聚合物层形成步骤中,可对所述液晶层照射无偏光紫外线而使包含所述化学式(1)所表示的至少一种单体的所述至少一种单体聚合。

附图标记说明

[0202] 10:第一直线偏光板
20:对向基板
30、50:取向膜
30r、50r:取向膜表面的自由基
31、51:聚合物层
40:液晶层
41:单体
41r:单体中所产生的自由基
60:薄膜晶体管 (TFT) 基板
70:第二直线偏光板
80:背光
CB:共价键

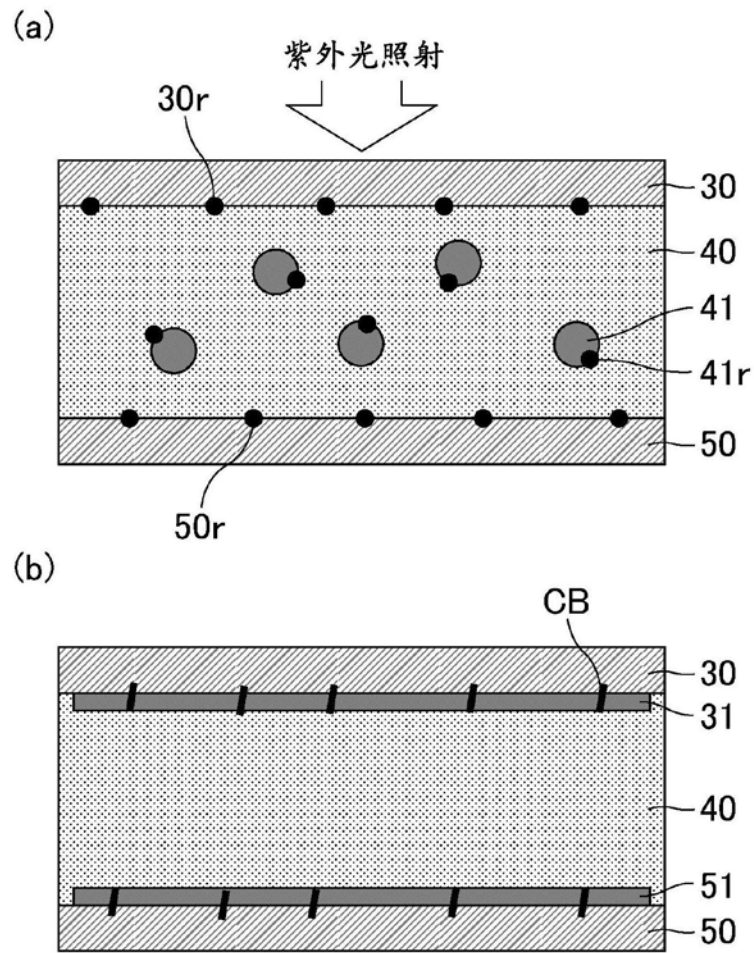


图1

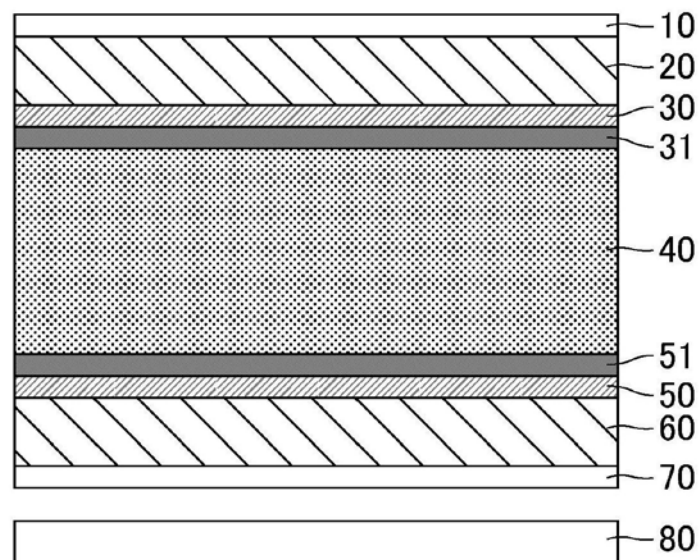


图2

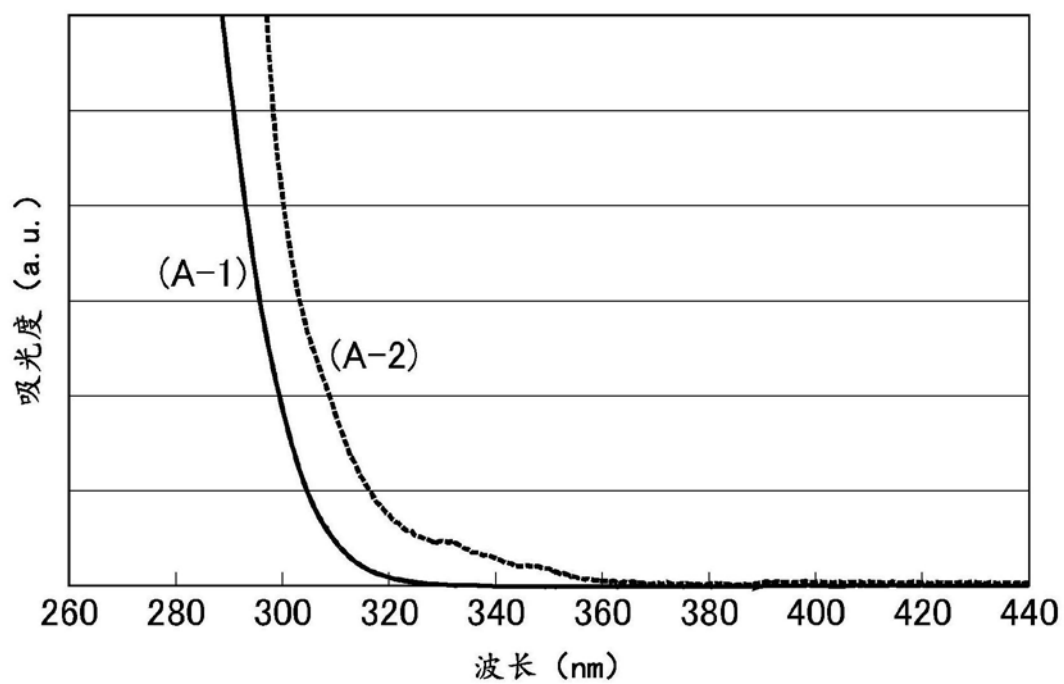


图3

专利名称(译)	液晶显示装置及液晶显示装置的制造方法		
公开(公告)号	CN110068959A	公开(公告)日	2019-07-30
申请号	CN201910060585.9	申请日	2019-01-22
[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		
发明人	水崎真伸		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/1343 C09K19/56		
CPC分类号	C09K19/56 G02F1/133711 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F1/134363 G02F2001/134372 C09K19/2028 C09K19/542 C09K2019/0448 C09K2019/548 G02F1/133703 G02F2001/133715 G02F1/1339 G02F2001/133397 G02F2202/022		
优先权	2018008202 2018-01-22 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种能长期维持良好的电压保持率且能抑制残余DC的液晶显示装置、及能制造此种液晶显示装置的液晶显示装置的制造方法。本发明的液晶显示装置具有一对基板、及所述一对基板间的液晶层，在所述一对基板中的至少一基板的液晶层侧的表面具有取向膜，且所述液晶显示装置在所述液晶层与所述取向膜之间进一步具有聚合物层，所述液晶层含有液晶化合物，所述液晶化合物在未施加电压时沿预定方向取向，所述取向膜含有第一聚合物，所述第一聚合物在主链上具有聚酰胺酸结构及聚酰亚胺结构中的至少一结构，所述第一聚合物具有作为聚合引发剂发挥功能的官能基，所述聚合物层含有第二聚合物，所述第二聚合物是使具有查耳酮基的至少一种单体聚合而成。

