



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103748507 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280041399.7

(22)申请日 2012.08.01

(30)优先权数据

2011-183797 2011.08.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/069561 2012.08.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/027548 JA 2013.02.28

(73)专利权人 夏普株式会社

地址 日本,大阪府

(72)发明人 三宅敢 宫地弘一 寺冈优子

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

G02F 1/1339(2006.01)

G02F 1/1341(2006.01)

(56)对比文件

CN 103733127 A,2014.04.16,

WO 2010116551 A1,2010.10.14,

WO 2010116551 A1,2010.10.14,

CN 101900907 A,2010.12.01,

CN 1867860 A,2006.11.22,

JP 特开2007-72042 A,2007.03.22,

JP 特开平10-221700 A,1998.08.21,

审查员 巩龙静

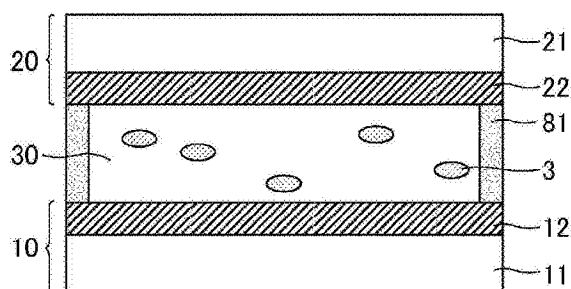
权利要求书2页 说明书24页 附图6页

(54)发明名称

液晶显示装置的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种在对使用光活性材料的水平取向膜进行PS化处理时、在密封材料周边难以发生显示不均的液晶显示装置的制造方法。本发明的液晶显示装置的制造方法包括:在一对基板形成包含光活性材料的水平取向膜(12)(22)的工序;在一个基板上滴加含有相对于液晶组合物整体为1.0重量%以下的单体(3)的液晶组合物的工序;对涂敷在一个基板的密封材料(81),照射比该单体(3)的吸收波长端长40nm以上的波长的光,使密封材料(81)固化的工序;和对该液晶组合物照射光,使该单体(3)聚合,在该水平取向膜(12)(22)上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。



1. 一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于,包括:  
在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;  
在该一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为1.0重量%以下的单体的液晶组合物的工序;  
对沿该一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,照射比该单体的吸收波长端中长波长侧的波长端长40nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序;和  
对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。
2. 如权利要求1所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光活性材料为光取向膜材料。
3. 如权利要求2所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光取向膜材料包含具有环丁烷骨架的化合物。
4. 如权利要求2所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光取向膜材料包含具有光异构化型、光二聚化型或这两种类型的官能团的化合物。
5. 如权利要求4所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光异构化型或光二聚化型的官能团为肉桂酸酯基或其衍生物。
6. 如权利要求2所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
在使所述单体聚合、在水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序中使用的光是直线偏振光。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述单体的聚合性官能团为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基或烯氧基。
8. 如权利要求1~6中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述液晶组合物含有在分子结构中包含苯环的共轭双键以外的多重键的液晶分子。
9. 如权利要求8所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述多重键为双键。
10. 如权利要求9所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述双键包含在烯基中。
11. 如权利要求1~6中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述液晶层的取向型为IPS型、FFS型、OCB型、TN型、STN型、FLC型或PDL型。
12. 如权利要求11所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述一对基板中的至少一个基板具有多畴结构。
13. 一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于,包括:  
在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;  
在该一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为0.4重量%以下的单体的液晶组合物的工序;  
对沿该一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,一边对显示区域进行遮光一边照射比该单体的吸收波长端中长波长侧的波长端长10nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序;和

对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

14.如权利要求13所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光活性材料为光取向膜材料。

15.如权利要求14所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光取向膜材料包含具有环丁烷骨架的化合物。

16.如权利要求14所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光取向膜材料包含具有光异构化型、光二聚化型或这两种类型的官能团的化合物。

17.如权利要求16所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述光异构化型或光二聚化型的官能团为肉桂酸酯基或其衍生物。

18.如权利要求14所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
在使所述单体聚合、在水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序中使用的光是直线偏振光。

19.如权利要求13~18中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述单体的聚合性官能团为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基或乙烯氧基。

20.如权利要求13~18中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述液晶组合物含有在分子结构中包含苯环的共轭双键以外的多重键的液晶分子。

21.如权利要求20所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述多重键为双键。

22.如权利要求21所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述双键包含在烯基中。

23.如权利要求13~18中任一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述液晶层的取向型为IPS型、FFS型、OCB型、TN型、STN型、FLC型或PDLC型。

24.如权利要求23所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:  
所述一对基板中的至少一个基板具有多畴结构。

## 液晶显示装置的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液晶显示装置的制造方法。更详细地说,涉及在由光取向处理形成的水平取向膜上形成用于特性改善的聚合物层时适用的液晶显示装置的制造方法。

### 背景技术

[0002] 液晶显示装置(LCD:Liquid Crystal Display)是通过控制具有双折射性的液晶分子的取向来控制光的透射/遮断(显示的开/关)的显示装置。作为LCD的显示方式,可以列举:使具有负的介电常数各向异性的液晶分子相对于基板面垂直取向的垂直取向(VA:Vertical Alignment)模式、使具有正或负的介电常数各向异性的液晶分子相对于基板面水平取向而对液晶层施加横向电场的面内开关(IPS:In-Plane Switching)模式、条纹状电场开关(FFS:Fringe Field Switching(边缘场开关))模式等。

[0003] 其中,关于使用具有负的介电常数各向异性的液晶分子、设置堤坝(肋)或电极的除去部(狭缝)作为取向限制用结构物的MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多畴垂直取向)模式,即使不对取向膜实施摩擦处理,也能够将电压施加时的液晶取向方位控制为多个方位,视角特性优异。但是,在现有的MVA-LCD中,有突起上方或狭缝上方成为液晶分子的取向分割的边界,白显示时的透射率变低,在显示中看到暗线的情况,因此,有改善的余地。

[0004] 因此,作为得到高亮度并且能够高速响应的LCD的方法,提出了采用使用聚合物的取向稳定化技术(以下,也称为PS(Polymer Sustained:聚合物稳定)技术)(例如参照专利文献1~8)。其中,在使用聚合物的预倾角赋予技术(以下,也称为PSA(Polymer Sustained Alignment:聚合物稳定取向)技术)中,将混合有具有聚合性的单体、低聚物等聚合性成分的液晶组合物封入到基板间,在向基板间施加电压而使液晶分子倾斜的状态下使单体聚合,形成聚合物。由此,可得到即使解除了电压施加之后,也以规定的预倾角倾斜的液晶分子,能够将液晶分子的取向方位规定在一定方向。作为单体,选择通过热、光(紫外线)等进行聚合的材料。另外,有时也在液晶组合物中混入用于引发单体的聚合反应的聚合引发剂(例如参照专利文献4)。

[0005] 另一方面,作为得到优异的视角特性的技术,近年来,研究了即使不对取向膜实施摩擦处理也能够将电压施加时的液晶取向方位控制为多个方位、能够得到优异的视角特性的光取向技术。光取向技术是使用对光具有活性的材料作为取向膜的材料,通过对形成的膜照射紫外线等光线而使取向膜产生取向限制力的技术。

[0006] 另外,最近发表了将使这样的光取向(PA:Photo Alignment)技术和摩擦技术组合、用于进一步提高上述的取向稳定性的PS技术应用于IPS模式的液晶显示装置,由此成功得到良好的结果的论文(例如参照非专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第4175826号说明书

- [0010] 专利文献2:日本专利第4237977号说明书
- [0011] 专利文献3:日本特开2005-181582号公报
- [0012] 专利文献4:日本特开2004-286984号公报
- [0013] 专利文献5:日本特开2009-102639号公报
- [0014] 专利文献6:日本特开2009-132718号公报
- [0015] 专利文献7:日本特开2010-33093号公报
- [0016] 专利文献8:美国专利第6177972号说明书
- [0017] 非专利文献
- [0018] 非专利文献1:Y.Nagatake, et al、ITE and SID、“Hysteresis Reduction in EO Characteristics of Photo-Aligned IPS-LCDs with Polymer-Surface-Stabilized Method”、IDW’10、89-92、LCT p2-5、2010.12

## 发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 目前的光取向技术主要作为VA模式等使用垂直取向膜的类型TV的量产用途被导入,在IPS模式等使用水平取向膜的类型TV的量产用途中还没有导入。其理由是因为,通过使用水平取向膜,在液晶显示中会严重地产生影像残留。所谓影像残留是指:在对液晶单元的一部分连续施加相同电压一定时间,然后将显示整体改变为其它的显示时,在连续施加电压的部分和没有施加电压的部分,明亮度看起来不同的现象。

[0021] 图6是表示进行光取向处理而制作的IPS模式的液晶单元的影像残留的情形的示意图。如图6所示,可知:在电压(AC)施加部和电压(AC)未施加部,明亮度有很大不同,在电压(AC)施加部严重地发生了影像残留。为了减少影像残留的产生,需要利用PS技术形成具有稳定的取向限制力的聚合物层,因此,需要促进用于PS化的聚合反应。

[0022] 因此,本发明人进行了在制作使用光取向处理的IPS模式的液晶单元时导入高分子稳定化(PS)工序的研究,上述高分子稳定化(PS)工序在液晶中添加聚合性单体,通过热或光使聚合性单体聚合而在构成与液晶层的界面的表面上形成聚合物层。图7是表示导入光取向处理、并且采用PS工序制作出的IPS模式的液晶单元的影像残留的情形的示意图。如图7所示,可知:在电压(AC)施加部和电压(AC)未施加部,明亮度几乎没有变化,电压(AC)施加部的影像残留得到改善。这样,通过对现有的方法加入PS工序,影像残留被大大地改善。

[0023] 本发明人对在IPS模式的液晶单元中特别严重地产生影像残留的原因进行了各种研究,结果发现,在IPS模式的液晶单元和VA模式的液晶单元中,影像残留的产生的机理不同。另外,影像残留的产生,在VA模式中,在于极角方向的倾斜残存(记忆)这一点,而在IPS模式中,在于方位角方向的取向残存(记忆)、并且形成双电层这一点。另外,根据进一步研究,得知这些现象是由光取向膜中使用的材料引起的。

[0024] 另外,本发明人进行了更详细的研究,结果得知:由PS工序产生的改善效果在使用由具有光活性的材料形成的取向膜时特别有效,例如,在用由非光活性的材料形成的取向膜进行基于摩擦法的处理时、或者不进行取向处理自身时,不能得到PS工序的改善效果。

[0025] 根据本发明人的考察,由具有光活性的材料形成的取向膜和PS工序的组合的合适理由如下。图8是对利用由非光活性的材料形成的取向膜进行了PS工序时的聚合性单体的

聚合的情形进行比较的示意图,图9是对将由具有光活性的材料形成的取向膜与PS工序组合时的聚合性单体的聚合的情形进行比较的示意图。如图8和图9所示,在PS工序中,对一对基板和被填充在该一对基板间的液晶组合物进行紫外线等的光照射,液晶层内的聚合性单体33、43引发自由基聚合等链式聚合,其聚合物堆积在取向膜32、42的液晶层30侧的表面上而形成液晶分子的取向控制用的聚合物层(以下,也称为PS层。)

[0026] 在取向膜42相对于光为非活性的情况下,如图8所示,由光照射激发的液晶层30中的聚合性单体43a在液晶层30中均匀地产生。然后,激发的聚合性单体43b产生光聚合,在取向膜42与液晶层30的界面通过相分离形成聚合物层。即,在PS工序中,存在在主体(buIk)中激发的聚合性单体43b光聚合后,向取向膜42与液晶层30的界面移动的过程。

[0027] 另一方面,在取向膜32相对于光为活性的情况下,如图9所示,激发状态的聚合性单体33b更多地形成。这是因为在取向膜32中通过光照射发生光吸收、其激发能量被传递给聚合性单体33a的缘故,接近取向膜32的聚合性单体33a接受激发能量而容易变化为激发状态的聚合性单体33b。即,由光照射激发的液晶层中的聚合性单体33a偏向取向膜32和液晶层30的界面附近,并且更大量地存在。因此,在取向膜32相对于光为活性的情况下,激发的聚合性单体33b光聚合后向取向膜32与液晶层30的界面移动的过程能够忽略。因此,聚合反应和聚合物层的形成速度提高,能够形成具有稳定的取向限制力的PS层。

[0028] 另外,本发明人进行了研究,结果得知:由PS层产生的影像残留的减少效果,对水平取向膜比对垂直取向膜有效。其理由可以认为如下。图10是表示对于垂直取向膜使聚合性单体聚合时的情形的示意图。图11是表示对于水平取向膜使聚合性单体聚合时的情形的示意图。

[0029] 如图10所示,在取向膜为垂直取向膜的情况下,构成垂直取向膜的光活性基团52经由疏水基团55间接地与液晶分子54、聚合性单体53接触,难以发生从光活性基团52向聚合性单体53的激发能量的转移。

[0030] 另一方面,如图11所示,在取向膜为水平取向膜的情况下,构成水平取向膜的光活性基团62与液晶分子64、聚合性单体63直接地接触,因此,容易发生从光活性基团62向聚合性单体63的激发能量的转移。因此,聚合反应和聚合物层的形成速度提高,能够形成具有稳定的取向限制力的PS层。

[0031] 因此,PS工序对由光活性材料形成的取向膜进行,并且在该取向膜为水平取向膜的情况下进行,激发能量的转移飞跃地提高,能够大大地减少影像残留的产生。

[0032] 由以上的说明可知:为了使PS层的形成速度提高以改善影像残留,进行光取向处理不是必须的,使用具有光活性的材料才是必须的。另外,就取向膜与聚合性单体的激发能量的授受而言,作为光取向的机理的光异构化或光交联不是必须的,能够进行光激发是必须的条件。

[0033] 但是,本发明人进一步进行了研究,着眼于以下方面:对使用光活性材料的水平取向膜进行PS化处理时,沿着用于贴合液晶显示面板的各基板的密封材料,在显示区域的外周发生显示不均。图12是表示液晶显示面板中在显示区域的外周发生显示不均的状态的照片图。由于密封材料沿基板外缘涂敷,所以沿显示区域的外周发生显示不均。另外,例如在使用垂直取向膜进行PS化处理时、或者不进行PS化处理仅用光活性材料形成水平取向膜时,不发生这样的不良,这种显示不均是在对使用光活性材料的水平取向膜进行PS化处理

时特有的现象。这一不同可以认为是因为发生PS聚合的反应性不同。使用光活性材料的水平取向膜的PS化的反应性非常高,因此有可能因与本来的PS工序不同的其他因素而进行聚合。

[0034] 本发明是鉴于上述现状而完成的发明,其目的在于提供一种在对使用光活性材料的水平取向膜进行PS化处理时在密封材料周边难以产生显示不均的液晶显示装置的制造方法。

[0035] 用于解决课题的方法

[0036] 本发明人进行了各种研究,发现:这种沿显示区域的外周的显示不均的原因在于:预先在基板的单侧涂敷密封材料,通过液晶滴加(ODF:One Drop Fill)工序将液晶材料滴加到基板上后,为了密封固化而照射紫外线时,该紫外线绕入显示区域(有源区域),液晶层中的单体开始反应,液晶的流动取向被固定化。如上所述,在对使用光取向材料的水平取向膜使用聚合性单体的系统中,反应性非常高,所以即使在有源区域中使用掩模以使紫外线尽量不照到,极其微量的绕入到有源区域的光也会引发单体的聚合。

[0037] 本发明人对这样的课题进行了精心地研究,着眼于作为PS工序通过光的照射引发聚合是有效的,并且发现:作为密封材料,使用接受比单体的吸收波长长的波长的光的照射而固化的材料、或者接受加热而固化的材料,由此能够抑制因用于密封固化的光照射而在显示区域的周围产生显示不均。而且发现,将液晶组合物中含有的单体浓度较低地设定为能够抑制影像残留的范围,通过一边对显示区域进行遮光(掩模)一边进行曝光,能够进一步改善显示区域的周围的不均。

[0038] 另外,发现:如果不采用液晶滴加(ODF)工序,而采用在密封固化后注入液晶组合物的真空注入工序,则即使进行用于密封固化的光照射,也能够抑制在显示区域的周围发生显示不均。

[0039] 这样,本发明人想到能够彻底地解决上述课题,完成本发明。

[0040] 即,本发明的一个方面是一种液晶显示装置的制造方法(以下,也称为本发明的第一制造方法),其包括:在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;在该一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为1.0重量%以下的单体的液晶组合物的工序;对沿该一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,照射比该单体的吸收波长端长40nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序;和对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

[0041] 另外,本发明的另一个方面是一种液晶显示装置的制造方法(以下,也称为本发明的第二制造方法),其包括:在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;在该一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和单体的液晶组合物的工序;对沿该一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,不进行光照射而进行加热使密封材料固化的工序;和对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

[0042] 另外,本发明的另一个方面是一种液晶显示装置的制造方法(以下,也称为本发明的第三制造方法),其包括:在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;沿该一对基板中的一个基板的外缘,在该基板上涂敷密封材料的工序;将该一对

基板贴合的工序;使该密封材料固化的工序;在该一对基板间真空注入含有液晶材料和单体的液晶组合物的工序;和对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

[0043] 另外,本发明的另一个方面是一种液晶显示装置的制造方法(以下,也称为本发明的第四制造方法),其包括:在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序;在该一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为0.4重量%以下的单体的液晶组合物的工序;对沿该一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,一边对显示区域进行遮光一边照射比该单体的吸收波长端长10nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序;和对在该一对基板间密封的该液晶组合物照射光,使该单体聚合,在该水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

[0044] 作为上述液晶显示装置的制造方法的构成要素,只要以这样的构成要素为必须要素而形成即可,并不对其他的构成要素作特别限定。下面,对上述液晶显示装置的制造方法及其优选方法进行详述。另外,将以下记载的上述液晶显示装置的制造方法的各个优选方法组合2个以上的方法也是上述液晶显示装置的制造方法的优选方法。

[0045] 上述本发明的第一~第四制造方法包括:在一对基板中的至少一个基板形成包含光活性材料的水平取向膜的工序。优选在一对基板中的两个基板形成包含光活性材料的水平取向膜。所谓水平取向膜,是指使接近的液晶分子相对于该水平取向膜面实质上水平地取向的膜。对光活性材料进行光照射时的从取向膜向单体的激发能量的转移,在水平取向膜中比在垂直取向膜中更有效地进行,所以能够形成具有更加稳定的取向限制力的PS层。

[0046] 另外,与之相伴,利用上述各制造方法制作的液晶显示装置的取向型优选为能够使用水平取向膜的IPS型、FFS型、OCB(Optically Compensated Bend)型、TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、FLC(Ferroelectric Liquid Crystal)型、PDLC(Polymer Dispersed Liquid Crystal)型或PNLC(Polymer Network Liquid Crystal)型。优选为IPS型或FFS型,因为能够利用来自基板正面的1次偏振光照射实现期望的取向,所以工艺简单且量产性优异。特别是FFS型,除了带切口电极以外具有平板状的电极(整面电极),所以例如使用静电卡盘进行基板的贴合时,能够将上述整面电极用作防止对液晶层施加的高电压的遮蔽壁,所以制造工序的效率特别优异。

[0047] 上述取向型,也适合于为了改善视野角特性而在上述一对基板中的至少一个基板形成有多畴结构的方式。所谓多畴结构是在未施加电压时或施加电压时的任一个时或者在这两者时,存在液晶分子的取向方式(例如,OCB的弯曲方向、或TN和STN的扭转方向)或取向方向不同的多个区域的结构。为了实现多畴结构,需要积极地使电极图案形成为适当的方式、或在对光活性材料的光照射中使用光掩模等处理中的任一种处理、或者这两种处理。

[0048] 上述水平取向膜包含光活性材料。通过水平取向膜材料使用光活性材料,例如在对单体进行光聚合时,基底膜材料被激发,相对于单体,发生激发能量或自由基的移动,所以能够提高PS层形成的反应性。另外,能够实施通过照射一定条件的光而赋予取向特性的光取向处理。以下,将具有能够通过光取向处理控制液晶的取向的性质的分子膜称为光取向膜。

[0049] 作为上述光活性材料,可以列举光致变色化合物材料、色素材料、荧光材料、磷光材料、光取向膜材料等。另外,上述光活性材料优选含有选自三联苯衍生物、萘衍生物、菲衍

生物、并四苯衍生物、螺吡喃衍生物、螺萘嵌间二氮杂苯衍生物、紫精衍生物、二芳基乙烯衍生物、蒽醌衍生物、偶氮苯衍生物、肉桂酰衍生物、查尔酮衍生物、肉桂酸酯衍生物、香豆素衍生物、芪衍生物和蒽衍生物中的至少一个的化学结构。另外,这些衍生物中含有的苯环也可以为杂环。在此,所谓“衍生物”是指:被特定的原子或官能团取代而得到的物质、和不仅作为1价的官能团而且作为2价以上的官能团被导入到分子结构中的物质。这些衍生物不论是存在于聚合物主链的分子结构中、还是存在于聚合物侧链的分子结构中,是单体、还是低聚物,都可以。在这些具有光活性官能团的单体或低聚物包含在水平取向膜材料中(优选为3重量%以上)的情况下,构成水平取向膜的聚合物自身也可以为非光活性。构成水平取向膜的聚合物,从耐热性的观点出发,优选聚硅氧烷、聚酰胺酸或聚酰亚胺。另外,构成上述水平取向膜的聚合物也可以含有环丁烷骨架。

[0050] 上述光活性材料更优选为光取向膜材料。所谓光取向膜是具有通过偏振光或无偏振光的照射而在膜中产生各向异性、对液晶产生取向限制力的性质的高分子膜。光取向膜材料只要具有上述性质,不论是单一的高分子,还是进一步含有其它分子的混合物都可以。例如,可以为在含有能够进行光取向的官能团的高分子中含有添加剂等其它低分子或非光活性的其它高分子的方式。例如,也可以在非光活性的高分子中混合含有能够进行光取向的官能团的添加剂的方式。光取向膜材料可以选择发生光分解反应、光异构化反应或光二聚化反应的材料。与光分解反应相比,光异构化反应和光二聚化反应一般以长波长并且少的照射量能够进行取向,因此,量产性优异。发生光分解反应的代表性材料,为含有具有环丁烷骨架的化合物的材料。

[0051] 即,形成上述光取向膜的材料优选含有具有光异构化型、光二聚化型或这两种类型的官能团的化合物。发生光异构化反应或光二聚化反应的代表性材料,为偶氮苯衍生物、肉桂酰衍生物、查尔酮衍生物、肉桂酸酯衍生物、香豆素衍生物、二芳基乙烯衍生物、芪衍生物和蒽衍生物。

[0052] 另外,上述光异构化型或光二聚化型的官能团更优选肉桂酸酯基或其衍生物。这些官能团反应性特别优异。这些官能团中含有的苯环也可以为杂环。

[0053] 上述水平取向膜优选为利用紫外线、可见光线或这两种光线进行了光取向处理的光取向膜。通过形成PS层,液晶的取向被固定,因此,在制造工序后,不需要防止紫外线或可见光线入射到液晶层,制造工序的选择范围扩大。另外,上述水平取向膜优选为利用偏振光或无偏振光进行了光取向处理的光取向膜。水平取向膜的取向限制力主要由光取向膜材料(光官能团)的种类决定,能够根据光的种类、光的照射时间、光的照射强度、光官能团的种类等调节液晶分子的取向方位、预倾角的大小等。

[0054] 本发明的第一制造方法包括:在上述一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为1.0重量%以下的单体的液晶组合物的工序;和对沿上述一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,照射比上述单体的吸收波长端长40nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序。在通过照射比单体的吸收波长端长的波长的光使密封材料固化的工序中,阻碍因紫外线引发聚合的单体的聚合反应,能够防止沿显示区域外缘发生的显示不均。本说明书中,所谓“吸收波长端”,是指位于单体的吸收波长范围的末端的波长,具体而言,是指在氯仿中以 $1.4 \times 10^{-4}$ mol/L的浓度稀释溶解作为测定对象的单体、用光路长10mm的光进行的吸光度测定中,吸光度(Absorbance/cm)为0.01以下时的波长。单体的

吸收波长端,例如用可见光-紫外线吸收光谱测定装置V7100(日本分光株式会社制造)来决定。

[0055] 本发明的第一制造方法中进行比上述单体的吸收波长端长40nm以上的波长的光的照射的理由,是因为在使用具有单体的吸收波长端的波长或比其略长的波长的光的情况下,有时进行聚合。关于该情况,在后述的评价试验中进行详细说明。

[0056] 本发明的第二制造方法包括:在上述一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和单体的液晶组合物的工序;和对沿上述一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,不进行光照射而进行加热使密封材料固化的工序。在通过加热使密封材料固化的工序中,阻碍因光引发聚合的单体的聚合反应,能够防止沿显示区域外缘发生的显示不均。另外,本发明的第二制造方法中,需要使用不会因热而充分进行聚合的PS用单体。

[0057] 本发明的第一和第二制造方法中,利用液晶滴加(ODF)法在一对基板间形成液晶层。由此,作为后续工序仅将一对基板贴合就完成液晶材料的填充。另外,与后述的真空注入法不同,不需要准备用于注入液晶材料的注入口。

[0058] 本发明的第三制造方法包括:沿上述一对基板中的一个基板的外缘,在该基板上涂敷密封材料的工序;将上述一对基板贴合的工序;使上述密封材料固化的工序;和在上述一对基板间真空注入含有液晶材料和单体的液晶组合物的工序。即,本发明的第三制造方法中,用真空注入法在一对基板间填充液晶材料。优选为浸渍(Dip)方式,所谓浸渍方式,是指在真空状态下,将通过密封材料贴合的一对基板浸渍于贮存有液晶材料的盘中,之后处于大气压状态利用内外压差和毛细管现象注入液晶材料的方式。由此,能够在完成除了液晶层的液晶显示面板的各构成部件之后,进行液晶材料的填充,通过用于密封材料的固化的光照射而进行PS工序的课题根本不会发生。

[0059] 本发明的第四制造方法包括:在上述一对基板中的一个基板上滴加含有液晶材料和相对于液晶组合物整体为0.4重量%以下的单体的液晶组合物的工序;和对沿上述一对基板中的一个基板的外缘涂敷的密封材料,一边对显示区域进行遮光一边照射比上述单体的吸收波长端长10nm以上的波长的光,使密封材料固化的工序。与本发明的第一制造方法相比,使液晶组合物中含有的单体的浓度变少,进而在照射时对显示区域进行遮光,由此即使用更短波长的光使密封材料固化,也能够防止沿显示区域外缘发生显示不均。此时,仅用减小单体的浓度的方法和对显示区域进行遮光的方法中的任一方法,不能得到充分的效果。另外,作为该制造方法的次要效果,可以列举:密封材料的固化度上升、改善剥离强度,并且以低照射量完成密封固化,因此能够缩短生产节拍。

[0060] 上述本发明的第一~第四制造方法包括:对在上述一对基板间密封的上述液晶组合物照射光,使上述单体聚合,在上述水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。通过进行上述的处理,阻碍密封材料的固化工序中因光照射而引发聚合的单体的聚合,因此能够不产生显示不均地形成聚合物层。

[0061] 上述聚合物层优选为使上述液晶组合物中含有的单体聚合而形成的聚合物层,对接近的液晶分子进行取向控制。上述单体因光的照射而引发聚合,形成聚合物层。上述单体的聚合性官能团优选为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基或乙烯氧基。特别优选丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,自由基生成概率高,对于制造上的生产节拍缩短是有效的。上述单体所具有的聚合性官能团的数量优选为2个以上。越增加聚

合性官能团的数量,越提高反应效率,因此能够通过短时间的光照射进行聚合。但是,在单体中的聚合性官能团的数量过多的情况下,当考虑分子量变大而难以溶解在液晶中的方面时,更优选上述单体所具有的聚合性官能团的数量为4个以下。

[0062] 本发明中用于形成PS层的聚合反应没有特别限定,包括二官能性的单体在形成新的键的同时分阶段地进行高分子量化的“逐步聚合”,和单体依次地与由少量的催化剂(引发剂)产生的活性种键合、链式地生长的“链式聚合”中的任意聚合反应。作为上述逐步聚合,可以列举缩聚、加聚等。作为上述链式聚合,可以列举自由基聚合、离子聚合(阴离子聚合、阳离子聚合等)等。

[0063] 在上述水平取向膜为光取向膜的情况下,用于形成上述PS层的光,即,使上述单体聚合、在水平取向膜上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序中所使用的光,优选为直线偏振光。这是因为考虑到光取向膜受到用于使密封材料固化的光的影响而降低了取向性的缘故。在使密封材料固化的工序之后,形成PS层时使用直线偏振光,由此使接近光取向膜和聚合物层的液晶的取向性提高,其结果是,能够改善对比度。

[0064] 上述聚合物层形成在水平取向膜上,由此能够提高水平取向膜的取向限制力。其结果是,能够大大减少显示的影像残留的发生,能够大大改善显示品质。另外,在对由上述液晶组合物构成的液晶层施加阈值以上的电压、液晶分子预倾斜取向的状态下使单体聚合、形成聚合物层的情况下,上述聚合物层以具有使液晶分子预倾斜取向的结构的形式形成。

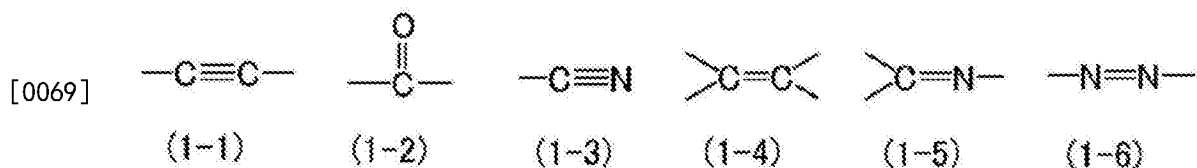
[0065] 上述电极优选为透明电极。作为这种电极材料,可以列举氧化铟锡(ITO:Indium Tin Oxide)、氧化铟锌(IZO:Indium Zinc Oxide)等透光性的材料。例如,在一对基板中的一个基板具有彩色滤光片的情况下,为了使单体聚合而进行的光照射需要从不具有彩色滤光片的另一个基板侧进行,因此,当上述另一个基板所具有的电极具有遮光性时,会导致单体的聚合的非效率化。

[0066] 上述液晶组合物优选含有分子结构中包含苯环的共轭双键以外的多重键的液晶分子。通过在成为液晶材料的分子的结构中,添加具有烯基等多重键的官能团,能够进一步促进PS化反应的进行。这可以认为是因为,第一,液晶分子自身的多重键能够通过光被活化;第二,能够成为能够进行活化能量、自由基等的授受的输送体(载体)。即,可以认为:不仅在水平取向膜中采用光活性的材料,而且使液晶成为光活性或者成为输送自由基等的输送体(载体),由此进一步提高聚合性单体的反应速度和PS层的形成速度,形成稳定的PS层。上述液晶分子可以是具有正的介电常数各向异性的液晶分子(正型)和具有负的介电常数各向异性的液晶分子(负型)中的任意种。上述液晶分子优选在液晶层中具有高的对称性的向列型液晶分子。另外,作为上述液晶分子具有的分子骨架,例如可以列举具有2个环结构和与该环结构键合的基团直线地连接的结构骨架。上述多重键不包含苯环的共轭双键。这是因为苯环的反应性弱。另外,上述液晶分子,只要必须具有苯环的共轭双键以外的多重键,则可以具有苯环的共轭双键,该键并不特别除外。另外,上述液晶组合物也可以混合多种。为了确保可靠性、提高响应速度、以及调整液晶相温度范围、弹性常数、介电常数各向异性和折射率各向异性,可以使上述液晶组合物为多种液晶分子的混合物。

[0067] 上述多重键优选为双键,优选包含在酯基或烯基中。就上述多重键而言,双键比三键的反应性优异。此外,上述多重键可以为三键,但在该情况下,优选上述三键包含在氰基

中。进一步优选上述液晶分子具有两种以上的上述多重键。

[0068] 优选上述液晶分子含有选自下述式(1-1)~(1-6)中的至少一种的分子结构。特别优选含有下述式(1-4)的分子结构。



[0070] 发明的效果

[0071] 根据本发明,通过密封材料的固化工序添加到液晶组合物中的单体的聚合反应不进行,所以不会沿着密封材料的形成部位发生显示不均,能够得到影像残留等显示品质的劣化少的液晶显示装置。

## 附图说明

[0072] 图1是利用实施例1~12的液晶显示装置的制造方法制作的液晶显示装置的截面示意图,表示PS聚合工序前。

[0073] 图2是利用实施例1~12的液晶显示装置的制造方法制作的液晶显示装置的截面示意图,表示PS聚合工序后。

[0074] 图3是实施例1的带切口电极基板的平面示意图。

[0075] 图4是表示下述化学式(5)所示的化合物和下述化学式(6)所示的化合物的吸收光谱的图。

[0076] 图5是表示使单体溶解到液晶中时和使单体溶解到氯仿等溶剂中时、吸收波长不同的情况的图。

[0077] 图6是表示进行光取向处理而制作的IPS模式的液晶单元的影像残留的情形的示意图。

[0078] 图7是表示导入光取向处理并且采用PS工序而制作的IPS模式的液晶单元的影像残留的情形的示意图。

[0079] 图8是对利用由非光活性的材料形成的取向膜进行PS工序时的聚合性单体的聚合的情形进行比较的示意图。

[0080] 图9是对将由具有光活性的材料形成的取向膜和PS工序组合时的聚合性单体的聚合的情形进行比较的示意图。

[0081] 图10是对于垂直取向膜、使聚合性单体聚合时的情形的示意图。

[0082] 图11是对于水平取向膜、使聚合性单体聚合时的情形的示意图。

[0083] 图12是表示液晶显示面板中在显示区域的外周发生显示不均的状态的照片图。

## 具体实施方式

[0084] 以下列举实施例,参照附图对本发明的液晶显示装置的制造方法进行更详细的说明,但本发明并不只限于这些实施例。

[0085] 首先,对利用后述的实施例1~12的液晶显示装置的制造方法制作的液晶显示装置的一般结构进行说明。

[0086] 利用实施例1~12的液晶显示装置的制造方法制作的液晶显示装置是具有液晶单元的显示装置,能够适合用于TV面板、数字标牌、医疗用显示器、电子书籍、PC用监视器、平板电脑终端用面板、便携电话终端用面板等。

[0087] 图1和图2是利用实施例1~12的液晶显示装置的制造方法制作的液晶显示装置的截面示意图。图1表示PS聚合工序前,图2表示PS聚合工序后。上述液晶显示装置具有:阵列基板10;彩色滤光片基板20;和被夹持在由阵列基板10和彩色滤光片基板20构成的一对基板间的液晶层30。阵列基板10具有以玻璃等为材料的绝缘性的透明基板11,还具有在透明基板11上形成的各种配线、像素电极、共用电极、TFT等。彩色滤光片基板20具有以玻璃等为材料的绝缘性的透明基板21和在透明基板21上形成的彩色滤光片、黑色矩阵等。例如,在为IPS模式的情况下,仅在阵列基板10上形成电极,但在为其它模式等的情况下,根据需要在阵列基板10和彩色滤光片基板20两者上形成电极。

[0088] 阵列基板10具有水平取向膜12,彩色滤光片基板20也另外具有水平取向膜22。水平取向膜12、22是以聚酰亚胺、聚酰胺、聚乙烯基、聚硅氧烷等为主要成分的膜,通过形成水平取向膜,能够使接近的液晶分子相对水平取向膜面实质上水平地取向。水平取向膜12、22包含光活性材料,例如可以使用包含如上所述的具有光活性官能团的化合物的材料。

[0089] 如图1所示,PS聚合工序前,在液晶层30中存在聚合性单体3。然后,通过PS聚合工序,聚合性单体3引发聚合,如图2所示,在水平取向膜12、22上形成PS层13、23,使水平取向膜12、22所具有的取向限制力提高。聚合性单体3也可以混合多种使用。

[0090] PS层13、23能够通过将包含液晶材料和聚合性单体的液晶组合物注入到阵列基板10与彩色滤光片基板20之间,对液晶层30照射一定量的光,使聚合性单体3聚合而形成。另外,此时,通过在对液晶层30施加阈值以上的电压的状态下进行聚合,形成具有沿液晶分子的初始倾斜的形状的PS层13、23,因此,能够得到取向稳定性更高的PS层13、23。另外,在液晶组合物中也可以根据需要添加聚合引发剂。

[0091] 作为实施例1~12中能够使用的聚合性单体3,可以列举具有一种以上的具有环结构的单官能团或多官能团的聚合性基团的单体。作为这样的单体,可以列举例如下述化学式(2)所示的化合物。



[0093] (式中,

[0094]  $R^1$ 为 $-R^2-Sp^1-P^1$ 基、氢原子、卤原子、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $-NCO$ 基、 $-NCS$ 基、 $-OCN$ 基、 $-SCN$ 基、 $-SF_5$ 基或碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基。

[0095]  $P^1$ 表示聚合性基团。

[0096]  $Sp^1$ 表示碳原子数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或者亚烷氧基、或者价键。

[0097]  $R^1$ 所具有的氢原子可以被氟原子或氯原子取代。

[0098]  $R^1$ 所具有的 $-CH_2-$ 基,只要氧原子和硫原子不相互邻接,可以被 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C$

$\equiv\text{C}$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ -基或 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}$ -基取代。

[0099]  $\text{R}^2$ 表示 $-\text{O}$ -基、 $-\text{S}$ -基、 $-\text{NH}$ -基、 $-\text{CO}$ -基、 $-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}$ -基、 $-\text{O}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{O}$ -基、 $-\text{SCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{S}$ -基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ -基、 $-\text{CF}_2\text{O}$ -基、 $-\text{OCF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{S}$ -基、 $-\text{SCF}_2$ -基、 $-\text{N}(\text{CF}_3)$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ -基、 $-\text{CF}=\text{CF}$ -基、 $-\text{C}\equiv\text{C}$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}$ -基或价键。

[0100]  $\text{A}^1$ 和 $\text{A}^2$ 相同或不同,表示1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-2,6-二基、1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基、1,4-双环[2.2.2]亚辛基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氢化萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氢化萘-2,6-二基、茚满-1,3-二基、茚满-1,5-二基、茚满-2,5-二基、菲-1,6-二基、菲-1,8-二基、菲-2,7-二基、菲-3,6-二基、蒽-1,5-二基、蒽-1,8-二基、蒽-2,6-二基或蒽-2,7-二基。

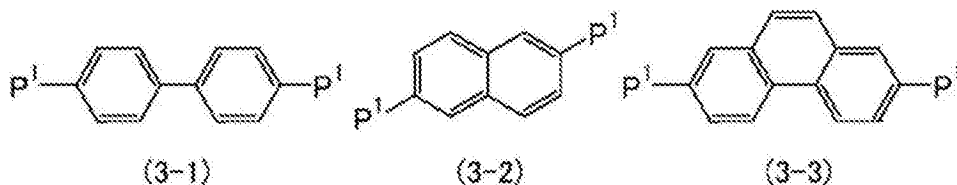
[0101]  $\text{A}^1$ 和 $\text{A}^2$ 所具有的 $-\text{CH}_2$ -基只要不相互邻接可以被 $-\text{O}$ -基或 $-\text{S}$ -基取代。

[0102]  $\text{A}^1$ 和 $\text{A}^2$ 所具有的氢原子可以被氟原子、氯原子、 $-\text{CN}$ 基、或碳原子数1~6的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷基羰基氧基取代。

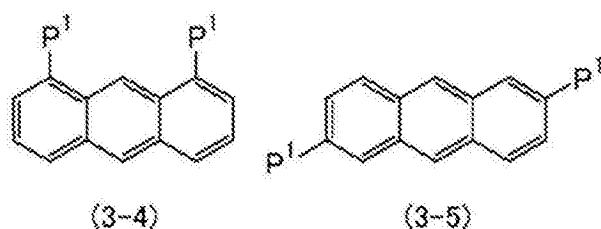
[0103]  $\text{Z}$ 相同或不同,表示 $-\text{O}$ -基、 $-\text{S}$ -基、 $-\text{NH}$ -基、 $-\text{CO}$ -基、 $-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}$ -基、 $-\text{O}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{O}$ -基、 $-\text{SCH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{S}$ -基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)$ -基、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ -基、 $-\text{CF}_2\text{O}$ -基、 $-\text{OCF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{S}$ -基、 $-\text{SCF}_2$ -基、 $-\text{N}(\text{CF}_3)$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2$ -基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ -基、 $-\text{CF}=\text{CF}$ -基、 $-\text{C}\equiv\text{C}$ -基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}$ -基、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}$ -基或价键。

[0104]  $n$ 为0、1或2。)

[0105] 更具体地说,可以列举例如下述化学式(3-1)~(3-5)所示的任意化合物。



[0106]

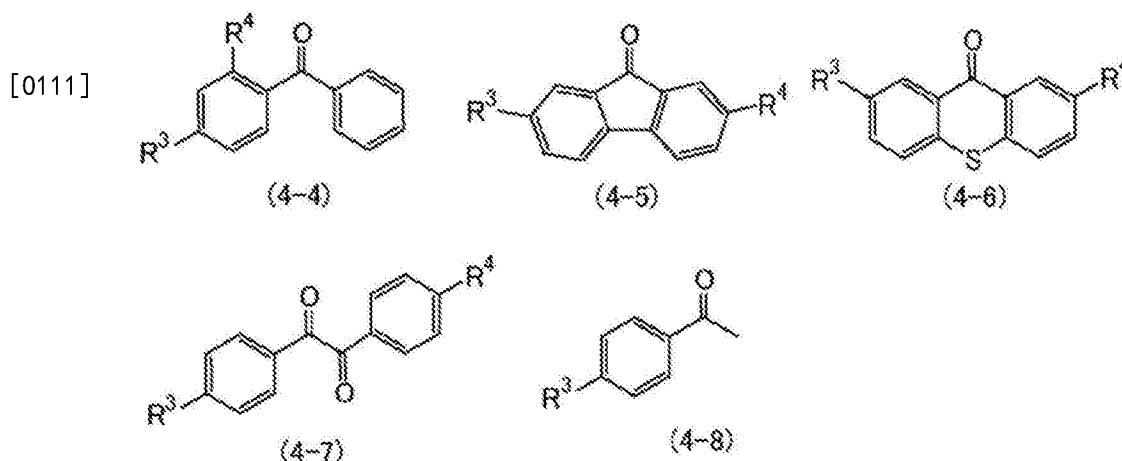
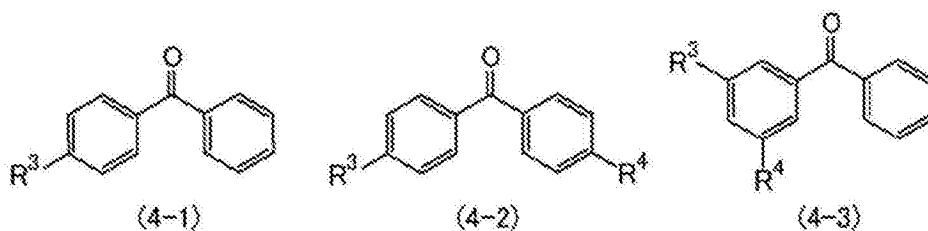


[0107] (式中, $\text{P}^1$ 相同或不同,表示聚合性基团。苯环所具有的氢原子的一部分或全部可以被卤原子或者碳原子数1~12的烷基或烷氧基取代。另外,上述碳原子数1~12的烷基或烷氧基所具有的氢原子的一部分或全部可以被卤原子取代。)

[0108] 上述化学式(3-1)~(3-5)所示的单体是通过照射紫外线而产生光致断裂、生成自由基的化合物,因此,即使没有聚合引发剂,也能够进行聚合反应,能够防止PS工序结束后还残存聚合引发剂等为原因而引起的影像残留等显示品质的降低。

[0109] 作为上述 $\text{P}^1$ ,可以列举例如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、烯氧基、丙烯酰氨基或甲基丙烯酰氨基。

[0110] 作为实施例1~12中能够使用的其它聚合性单体3,可以列举例如下述化学式(4-1)~(4-8)所示的任意化合物。



[0112] (式中,

[0113]  $R^3$ 和 $R^4$ 相同或不同,表示- $Sp^2-P^2$ 基、氢原子、卤原子、-CN基、- $NO_2$ 基、-NCO基、-NCS基、-OCN基、-SCN基、- $SF_5$ 基、或者碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基、芳烷基或苯基。

[0114]  $R^3$ 和 $R^4$ 的至少一个含有- $Sp^2-P^2$ 基。

[0115]  $P^2$ 表示聚合性基团。

[0116]  $Sp^2$ 表示碳原子数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基或者价键。

[0117]  $R^3$ 和 $R^4$ 的至少一个为碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基、芳烷基或苯基时,上述 $R^3$ 和 $R^4$ 的至少一个所具有的氢原子可以被氟原子、氯原子或- $Sp^2-P^2$ 基取代。

[0118]  $R^1$ 和 $R^2$ 所具有的- $CH_2$ -基,只要氧原子、硫原子和氮原子不相互邻接,可以被-O-基、-S-基、-NH-基、-CO-基、-COO-基、-OCO-基、-O-COO-基、-OCH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>O-基、-SCH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>S-基、-N(CH<sub>3</sub>)-基、-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-基、-N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-基、-N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-基、-CF<sub>2</sub>O-基、-OCF<sub>2</sub>-基、-CF<sub>2</sub>S-基、-SCF<sub>2</sub>-基、-N(CF<sub>3</sub>)-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-基、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-基、-CH=CH-基、-CF=CF-基、-C≡C-基、-CH=CH-COO-基或-OCO-CH=CH-基取代。

[0119] 苯环所具有的氢原子的一部分或全部可以被卤原子或者碳原子数1~12的烷基或烷氧基取代。另外,上述碳原子数1~12的烷基或烷氧基所具有的氢原子的一部分或全部可以被卤原子取代。)

[0120] 作为上述 $P^2$ ,可以列举例如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、乙烯氧基、丙烯酰氨基或甲基丙烯酰氨基。

[0121] 上述化学式(4-1)~(4-8)所示的化合物是通过照射可见光被夺取氢而生成自由基的化合物,因此,即使没有聚合引发剂,也能够进行聚合反应,能够防止PS工序结束后还残存聚合引发剂为原因而引起的影像残留等显示品质的降低。

[0122] 在阵列基板10与彩色滤光片基板20之间,沿这些基板的外缘设置有密封材料81。

作为密封材料81,例如使用通过光或热固化的树脂。利用密封材料81将阵列基板10和彩色滤光片基板20以夹着液晶组合物的状态贴合,由此形成液晶层30。在密封材料的粘贴后进行PS工序,因此,如图2所示,密封材料81形成在水平取向膜12、22上,PS层13、23形成于由密封材料81包围的区域。

[0123] 上述液晶显示装置中,阵列基板10、液晶层30和彩色滤光片基板20从液晶显示装置的背面侧向观察面侧依次叠层而构成液晶单元。在阵列基板10的背面侧和彩色滤光片基板20的观察面侧设置有直线偏光板。可以对这些直线偏光板进一步配置相位差板,构成圆偏光板。

[0124] 上述液晶显示装置可以为透射型、反射型和反射透射两用型中的任一种。如果是透射型或反射透射两用型,则上述液晶显示装置还具有背光源。背光源配置在液晶单元的背面侧,配置成光按照阵列基板10、液晶层30和彩色滤光片基板20的顺序透射。如果是反射型或反射透射两用型,则阵列基板10具有用于对外部光进行反射的反射板。另外,至少在将反射光用作显示的区域,彩色滤光片基板20的偏光板需要是圆偏光板。

[0125] 上述液晶显示装置可以为在阵列基板上形成彩色滤光片的阵列基板上彩色滤光片(COA:Color Filter On Array)或在阵列基板上形成黑色矩阵的阵列基板上黑色矩阵(BOA:Black Matrix On Array)的方式。另外,也可以为单色显示器或场序彩色方式,在这种情况下,不需要配置彩色滤光片。

[0126] 在液晶层30填充有具有通过施加一定电压而在特定方向取向的特性的液晶材料。液晶层30内的液晶分子通过施加阈值以上的电压而控制其取向性。

[0127] 通过将上述液晶显示装置分解,并进行使用气相色谱质量分析法(GC-MS:Gas Chromatograph Mass Spectrometry)、飞行时间质量分析法(TOF-SIMS:Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)等的化学分析,能够确认密封材料成分的分析、取向膜的成分的分析、PS层中存在的单体的成分的分析等。另外,通过STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:扫描型透射电子显微镜)、SEM(Scanning Electron Microscope:扫描型电子显微镜)等的显微镜观察,能够确认包含取向膜、PS层的液晶单元的截面形状。另外,在使用真空注入法作为液晶的填充方法的情况下,在密封形状中存在注入入口的图案。

[0128] 下面,对实施例1~12的液晶显示装置的制造方法基于实际制作的例子进行详述。

[0129] (实施例1)

[0130] 实施例1是FFS模式的液晶单元的制作例。另外,实施例1相当于本发明的第一制造方法。准备具有带切口电极和平板状的电极(整面电极)的TFT基板(FFS基板)、和具有彩色滤光片的对置电极,在各个基板上利用旋涂法涂敷作为水平取向膜的材料聚肉桂酸乙烯酯溶液。TFT基板的大小为10英寸。上述带切口电极和整面电极中,一个为信号电极,另一个为共用电极。图3是实施例1的带切口电极基板的平面示意图。图3的双向箭头表示照射偏振方向(使用负型液晶分子的情况)。作为带切口电极71和整面电极72的材料,使用透光性的材料。另外,带切口电极的切口71a的形状为V字状,带切口电极的切口71a的宽度L为3 $\mu\text{m}$ ,切口71a间距离S为5 $\mu\text{m}$ 。聚肉桂酸乙烯酯溶液通过在将N-甲基-2-吡咯烷酮和乙二醇单丁基醚以等量混合的溶剂中,以成为整体的3重量%的方式溶解聚肉桂酸乙烯酯而制备。

[0131] 利用旋涂法涂敷后,以100℃进行1分钟预干燥,接着,一边进行氮气吹扫一边在

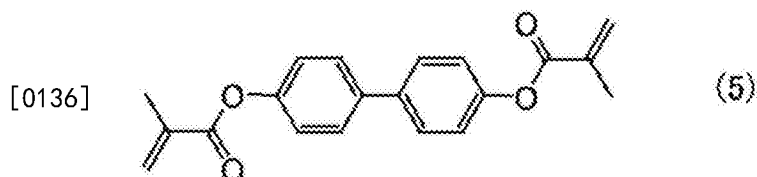
220℃进行40分钟烧制。烧制后的取向膜的膜厚,在TFT基板的显示区域(有源区域)的带切口电极上为75nm。另外,在彩色滤光片基板的显示区域(有源区域)中为85nm。

[0132] 接着,为了使显示区域(有源区域)的液晶层的厚度为3.5 $\mu\text{m}$ ,在对置电极上形成感光间隔物。感光间隔物的底部直径为12 $\mu\text{m}$ 。另外,底部直径定义为感光间隔物中与取向膜的正下层接触的部分的直径。

[0133] 接着,对各基板的表面,作为取向处理,以波长313nm、5J/cm<sup>2</sup>从基板法线方向照射直线偏振紫外线。此时的直线偏振光的偏振度为30:1。另外,如图3所示,此时的带切口电极的长度方向与偏振方向所成的角为10°。由此,液晶分子74在未施加电压时在相对于上述直线偏振紫外线的偏振方向大致正交的方向具有取向性,在施加阈值以上的电压时,在相对于上述带切口电极的长度方向大致正交的方向具有取向性。

[0134] 接着,在TFT基板上,使用分配器,将热-可见光并用密封材料(WORLD ROCK:协立化学产业株式会社制造)沿TFT基板的外缘描绘。

[0135] 接着,将包含液晶材料和单体的液晶组合物滴加到对置电极上。作为液晶组合物,使用:相对于MLC-6610(Merck株式会社制造),以相对于液晶组合物整体为5重量%的方式添加具有烯基的液晶性分子反式-4-丙基-4'-乙烯基-1,1'-双环己烷,并且以相对于液晶组合物整体为1.0重量%的方式添加作为单体的下述化学式(5)所示的联苯基-4,4'-二基双(2-甲基丙烯酸酯)而得到的物质。另外,下述化学式(5)所示的单体的吸收波长端为325nm,是不会因365nm以上的光或热充分进行聚合的化合物。



[0137] 接着,针对上述两种基板,以照射的紫外线的偏振方向在各基板相互一致的方式分别调整配置,并使它们贴合。

[0138] 接着,将贴合后的基板一边以0.5kgf/cm<sup>2</sup>的压力加压,一边用超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)使密封材料固化。此时,在上述贴合后的基板与上述超高压UV灯之间配置截断380nm以下的波长的光的滤光片,使得紫外线不照射到上述基板。

[0139] 之后,一边继续加压一边以130℃加热40分钟,使密封材料热固化,并且进行使液晶分子成为各向同性相的再取向处理。另外,将电极间短路,对玻璃基板的表面也进行除电处理,以使得液晶取向不因外部电场而紊乱。

[0140] 这样,得到了在与向取向膜照射的紫外线的偏振方向垂直的方向、并且在基板面内单轴取向的液晶单元。

[0141] 以上的工序全部在黄色荧光灯下进行作业,使得液晶单元内不会曝露于来自荧光灯的紫外线。另外,在下一个PS处理之前,将液晶单元在130℃加热40分钟,仔细地进行除电处理。

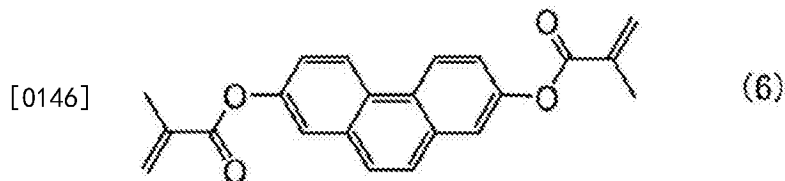
[0142] 接着,为了对该液晶单元进行PS处理,用黑光灯(FHF32BLB:东芝株式会社制造)照射1.5J/cm<sup>2</sup>的无偏振紫外线。由此,进行联苯基-4,4'-二基双(2-甲基丙烯酸酯)的聚合。通过以上的方式制作实施例1的液晶单元。

[0143] 用该液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,结果,得到没有取向不均并且影

像残留少的良好的显示。

[0144] (实施例2)

[0145] 除了单体的种类不同以外,通过与实施例1相同的工序制作液晶单元。另外,实施例2相当于本发明的第一制造方法。具体而言,作为液晶组合物,使用:相对于MLC-6610(Merck株式会社制造),以相对于液晶组合物整体为5重量%的方式添加具有烯基的液晶性分子反式-4-丙基-4'-乙炔基-1,1'-双环己烷,并且以相对于液晶组合物整体为1.0重量%的方式添加作为单体的下述化学式(6)所示的菲-2,7-二基双(2-甲基丙烯酸酯)。另外,下述化学式(6)所示的单体的吸收波长端为360nm,是不会因405nm以上的光或热充分进行聚合的化合物。



[0147] 用该液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,结果,得到没有取向不均并且影像残留少的良好的显示。

[0148] 图4是表示上述化学式(5)所示的化合物和上述化学式(6)所示的化合物的吸收光谱的图。测定使用可见光-紫外线吸收光谱测定装置V7100(日本分光株式会社制造)。

[0149] (实施例3)

[0150] 实施例3中,作为密封材料使用热固化密封材料(HC1413FP:三井化学株式会社制造),以及不进行用于使密封材料固化的超高压UV灯的紫外线的照射,除此以外,通过与实施例1相同的工序,制作了液晶单元。另外,实施例3相当于本发明的第二制造方法。用该液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,结果,得到没有取向不均并且影像残留少的良好的显示。

[0151] (比较例1)

[0152] 作为密封材料使用热-紫外线并用密封材料(Photolec S-WB:积水化学工业株式会社制造),并且不配置截断380nm以下的波长的光的滤光片,进行用于使密封材料固化的超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)的紫外线的照射,除此以外,利用与实施例3同样的方法组装液晶单元,目视确认显示,结果,在显示区域整体确认到取向不均。

[0153] (比较例2)

[0154] 在使密封材料固化时,为了对显示区域进行遮光而配置镀铬的石英玻璃,使得紫外线不照射到显示区域,除此以外,与比较例1同样地实施,结果,确认到图12所示那样的沿密封材料(显示区域的外周)的取向不均。

[0155] (实施例4)

[0156] 实施例4是FFS模式的液晶单元的制作例。另外,实施例4相当于本发明的第三制造方法。准备具有带切口电极和平板状的电极(整面电极)的TFT基板(FFS基板)、和具有彩色滤光片的对置电极,在各个基板上利用旋涂法涂敷作为水平取向膜的材料聚肉桂酸乙烯酯溶液。TFT基板的大小为10英寸。作为带切口电极71和整面电极72的材料,使用透光性的材料。另外,带切口电极的切口71a的形状为V字状,带切口电极的切口71a的宽度L为3 $\mu$ m,切口71a间距离S为5 $\mu$ m。聚肉桂酸乙烯酯溶液通过在将N-甲基-2-吡咯烷酮和乙二醇单丁基醚

以等量混合的溶剂中,以成为整体的3重量%的方式溶解聚肉桂酸乙烯酯而制备。

[0157] 利用旋涂法涂敷后,以100℃进行1分钟预干燥,接着,一边进行氮气吹扫一边在220℃进行40分钟烧制。烧制后的取向膜的膜厚,在TFT基板的显示区域(有源区域)的带切口电极上为75nm。另外,在彩色滤光片基板的显示区域(有源区域)中为85nm。

[0158] 接着,为了使显示区域(有源区域)的液晶层的厚度为3.5μm,在对置电极上形成感光间隔物。感光间隔物的底部直径为12μm。另外,底部直径定义为感光间隔物中与取向膜的正下层接触的部分的直径。

[0159] 接着,对各基板的表面,作为取向处理,以波长313nm、5J/cm<sup>2</sup>从基板法线方向照射直线偏振紫外线。另外,此时的带切口电极的长度方向与偏振方向所成的角为10°。

[0160] 接着,在TFT基板上,使用分配器,将热-紫外线并用密封材料(Photolec S-WB:积水化学工业株式会社制造)沿TFT基板的外缘描绘。此时,作为描绘图案,在一部分设置有注入口,以使得在后续工序中能够注入液晶组合物。

[0161] 接着,针对上述两种基板,以照射的紫外线的偏振方向在各基板相互一致的方式分别调整配置,并使它们贴合。

[0162] 接着,将贴合后的基板一边以0.5kgf/cm<sup>2</sup>的压力加压,一边用超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)使密封材料固化。之后,一边继续加压一边以130℃加热40分钟,使密封材料进一步固化。

[0163] 接着,利用真空注入(Dip)法将包含液晶材料和单体的液晶组合物注入到一对基板间。作为液晶组合物,使用与实施例1同样的液晶组合物。液晶组合物注入后,利用环氧类粘接剂(Araldite AR-S30:米其邦株式会社制造)将单元的注入口密封。

[0164] 接着,为了消除液晶的流动取向,在130℃加热40分钟,进行使液晶分子成为各向同性相的再取向处理。另外,将电极间短路,对玻璃基板的表面也进行除电处理,以使得液晶取向不因外部电场而紊乱。

[0165] 这样,得到了在与向取向膜照射的紫外线的偏振方向垂直的方向、并且在基板面内单轴取向的液晶单元。

[0166] 以上的工序全部在黄色荧光灯下进行作业,使得液晶单元内不会曝露于来自荧光灯的紫外线。另外,在下一个PS处理之前,将液晶单元在130℃加热40分钟,仔细地进行除电处理。

[0167] 接着,为了对该液晶单元进行PS处理,用黑光灯(FHF32BLB:东芝株式会社制造)照射1.5J/cm<sup>2</sup>的紫外线。由此,进行联苯基-4,4'-二基双(2-甲基丙烯酸酯)的聚合。通过以上的方式制作实施例4的液晶单元。

[0168] 用该液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,结果,得到没有取向不均并且影像残留少的良好的显示。

[0169] (比较例3)

[0170] 除了作为液晶注入法,不用真空注入法而使用液晶滴加法以外,利用与实施例4同样的方法组装液晶单元(即,与比较例1相同),目视确认显示,确认到图12所示那样的沿密封材料(显示区域的外周)的取向不均。

[0171] (实施例5)

[0172] 实施例5中,除了作为取向膜材料使用具有环丁烷骨架的聚酰亚胺溶液、以及取向

处理的条件以外,与实施例1同样地完成液晶单元。取向膜材料向基板的涂敷和干燥,采用与实施例1同样的条件。接着,相对各基板的表面,作为取向处理,以波长254nm、500mJ/cm<sup>2</sup>从各基板的法线方向照射直线偏振紫外线。由此,涂敷在基板上的取向膜材料发生光分解反应,形成水平取向膜。

[0173] 对使用实施例5的液晶单元的显示面板的性能进行评价,其结果,没有看到在密封材料周边的显示不均、驱动电压的上升、对比度的降低和电压保持率的显著降低。而且,对于影像残留得到了格外的改善效果。

[0174] (评价试验1)

[0175] 为了检验将上述化学式(5)所示的化合物用作单体时、使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例1~4的液晶单元,进行实验。

[0176] (参考例1)

[0177] 准备一组没有电极等的素玻璃基板,在各个基板上用旋涂法涂敷作为水平取向膜的材料聚肉桂酸乙烯酯溶液。聚肉桂酸乙烯酯溶液通过将N-甲基-2-吡咯烷酮和乙二醇单丁基醚以等量混合的溶剂中,以成为整体的3重量%的方式溶解聚肉桂酸乙烯酯而制备。

[0178] 利用旋涂法涂敷后,以90℃进行1分钟预干燥,接着,一边进行氮气吹扫一边在220℃进行60分钟烧制。烧制后的取向膜的膜厚为100nm。

[0179] 接着,对各基板的表面,作为取向处理,以波长313nm、5J/cm<sup>2</sup>从基板法线方向照射直线偏振紫外线。

[0180] 接着,在一个基板上,使用丝网印刷版沿该一个基板的外缘描绘热固化密封材料(HC1413FP:三井化学株式会社制造)。此时,作为描绘图案,在一部分设置有注入口,以使得在后续工序中能够注入液晶组合物。

[0181] 接着,为了使液晶层的厚度为3.5μm,在一个基板上散布3.5μm直径的珠(SP-2035:积水化学工业株式会社制造)。然后,针对上述两种基板,以照射的紫外线的偏振方向在各基板相互一致的方式分别调整配置,并使它们贴合。

[0182] 接着,将贴合后的基板一边以0.5kgf/cm<sup>2</sup>的压力加压,一边用超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)使密封材料固化。之后,一边继续加压一边以130℃加热60分钟,使密封材料进一步固化。

[0183] 接着,利用真空注入法将包含液晶材料和单体的液晶组合物注入到一对基板间。作为液晶组合物,使用:相对于MLC-6610(Merck株式会社制造),以相对于液晶组合物整体为5重量%的方式添加液晶性分子反式-4-丙基-4'-乙烯基-1,1'-双环己烷,并且以相对于液晶组合物整体为0.3重量%的方式添加作为单体的联苯基-4,4'-二基双(2-甲基丙烯酸酯)。液晶组合物注入后,利用环氧类粘接剂(Araldite AR-S30:米其邦株式会社制造)将单元的注入口密封。

[0184] 接着,将电极间短路,对玻璃基板的表面也进行除电处理,以使得液晶取向不因外部电场而紊乱。此时液晶分子进行流动取向。

[0185] 接着,将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过340nm带通滤光片对液晶单元整体照射2J/cm<sup>2</sup>的光。

[0186] 将这样制作的参考例1的液晶单元在130℃加热40分钟,进行再取向处理,结果,液

晶组合物中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,液晶保持流动取向。

[0187] (参考例2)

[0188] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过360nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例2的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,液晶保持流动取向。

[0189] (参考例3)

[0190] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过365nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例3的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0191] (参考例4)

[0192] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过370nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例4的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0193] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于365nm的波长的光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(5)所示的单体进行聚合。

[0194] (评价试验2)

[0195] 为了检验在将上述化学式(6)所示的化合物用作单体时,使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例5~8的液晶单元进行实验。

[0196] (参考例5)

[0197] 使用上述化学式(6)所示的化合物作为单体,以及将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过380nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例5的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,液晶保持流动取向。

[0198] (参考例6)

[0199] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过390nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例5同样的方法制作参考例6的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,液晶保持流动取向。

[0200] (参考例7)

[0201] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过400nm带通滤光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例5同样的方法制作参考例7的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0202] (参考例8)

[0203] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过420nm带通滤

光片对液晶单元整体照射 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例5同样的方法制作参考例8的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0204] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于 $400\text{nm}$ 的波长的光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(6)所示的单体进行聚合。

[0205] 下面,对于利用单体的吸收波长端的波长的光、进行单体的反应的理由,表示本发明人进行研究后的结果。图5是表示使单体溶解到液晶中时和使单体溶解到氯仿等溶剂中时、吸收波长不同的情况的图。一般而言,比较在真空中或溶剂中浮游的分子和以固体那样的凝集状态存在的分子的吸收光谱时,如图5所示,固体的吸收光谱更宽。可以认为:这是因为相比液体、固体的分子间相互作用更强,上述实施例中,单体溶于液晶中,与具有较多极性基团和电子的液晶分子的相互作用更强。因此,单体取得更多样的分子构造或电子激发状态,所以其结果是,液晶中的单体的吸收光谱,与单体溶解于氯仿等溶剂中相比更宽,吸收波长端成为长波长化。而且,长波长化的值的程度,根据评价试验1和2的结果推测为 $+40\text{nm}$ 左右。

[0206] 但是,在利用比单体的吸收波长端长 $40\text{nm}$ 左右的波长的光使密封材料固化的情况下,根据单体的种类有密封材料固化不充分的情况。例如,实施例2中使用的化学式(6)所示的菲-2,7-二基双(2-甲基丙烯酸酯)的吸收波长端为 $360\text{nm}$ ,密封固化所使用的光成为可见光。在利用可见光使密封材料固化的情况下,固化处理的生产节拍变长,所以优选使用比 $+40\text{nm}$ 短的波长的光。即,优选密封材料固化所用的光为比单体的吸收波长端长的波长,并且为比 $+40\text{nm}$ 短的波长。

[0207] 为了实现该改良,本发明人进行了精心研究,发现:使单体的浓度为 $1.0$ 重量%以下,并且照射时对显示区域进行遮光,由此即使利用更短波长的光使密封材料固化,也难以沿显示区域外缘发生显示不均。根据该方法,密封材料的固化度上升、改善剥离强度,并且以低照射量完成密封固化,所以能够缩短生产节拍。这就是上述的本发明的第四制造方法的思想。以下表示实施例。

[0208] (实施例6)

[0209] 使液晶组合物所含的单体的含量相对于液晶组合物整体为 $0.4$ 重量%,进而在贴合后的基板与超高压UV灯之间配置截断 $335\text{nm}$ 以下的波长的光的滤光片和用于对显示区域进行遮光的镀铬的石英玻璃,使得紫外线不照射到显示区域。其它与实施例1同样地实施。

[0210] 利用这样制作的液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,得到没有取向不均并且影像残留少的良好的显示。

[0211] (实施例7)

[0212] 使液晶组合物所含的单体的含量相对于液晶组合物整体为 $0.4$ 重量%,单体使用上述化学式(6)所示的菲-2,7-二基双(2-甲基丙烯酸酯),进而在贴合后的基板与超高压UV灯之间配置截断 $370\text{nm}$ 以下的波长的光的滤光片和用于对显示区域进行遮光的镀铬的石英玻璃,使得紫外线不照射到显示区域,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0213] 利用这样制作的液晶单元组装液晶显示面板,目视确认显示,得到没有取向不均并且影像残留少的良好的显示。

[0214] (评价试验3)

[0215] 为了检验将上述化学式(5)所示的化合物用作单体时、使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例9~12的液晶单元进行实验。

[0216] (参考例9)

[0217] 使用上述化学式(5)所示的化合物作为单体,以及使液晶组合物所含的单体的含量相对于液晶组合物整体为0.4重量%,将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过315nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例9的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0218] (参考例10)

[0219] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过325nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例10的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0220] (参考例11)

[0221] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过335nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例11的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0222] (参考例12)

[0223] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过345nm带通滤光片,对液晶单元的显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例12的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0224] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于335nm的波长的光,进而对液晶单元的显示区域进行遮光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(5)所示的单体进行聚合。

[0225] (评价试验4)

[0226] 为了检验将上述化学式(6)所示的化合物用作单体时,使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例13~16的液晶单元进行实验。

[0227] (参考例13)

[0228] 使用上述化学式(6)所示的化合物作为单体,以及将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过350nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例13的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0229] (参考例14)

[0230] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过360nm带通滤

光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例14的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0231] (参考例15)

[0232] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过370nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例15的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0233] (参考例16)

[0234] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过380nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例9同样的方法制作参考例16的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0235] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于370nm的波长的光,进而对液晶单元的显示区域进行遮光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(6)所示的单体进行聚合。

[0236] (评价试验5)

[0237] 为了检验将上述化学式(5)所示的化合物用作单体时,使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例17~20的液晶单元进行实验。

[0238] (参考例17)

[0239] 使用上述化学式(5)所示的化合物作为单体,以及使液晶组合物所含的单体的含量相对于液晶组合物整体为1.0重量%,将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过315nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例1同样的方法制作参考例17的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0240] (参考例18)

[0241] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过325nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例18的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0242] (参考例19)

[0243] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过335nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例19的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0244] (参考例20)

[0245] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过345nm带通滤光片,对液晶单元的显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例20的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0246] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于335nm的波长的光,进而对液晶单元的显示区域进行遮光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(5)所示的单体进行聚合。

[0247] (评价试验6)

[0248] 为了检验将上述化学式(6)所示的化合物用作单体时,使密封材料固化的光的波长在何种程度对单体的聚合产生影响,制作参考例21~24的液晶单元进行实验。

[0249] (参考例21)

[0250] 使用上述化学式(6)所示的化合物作为单体,以及将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过350nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例21的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0251] (参考例22)

[0252] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过360nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例22的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶组合物中的沿密封材料的区域(显示区域的外缘)中进行PS聚合、液晶的取向被固定化,保持流动取向。

[0253] (参考例23)

[0254] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过370nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例23的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0255] (参考例24)

[0256] 将超高压UV灯(USH-500D:Ushio电机株式会社制造)作为光源,通过380nm带通滤光片,对显示区域进行遮光,对液晶单元整体照射 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的光,进行PS工序,除此以外,利用与参考例17同样的方法制作参考例24的液晶单元。将该液晶单元在 $130^\circ\text{C}$ 加热40分钟,进行再取向处理,结果,液晶消除流动取向,成为没有不均的单轴取向。

[0257] 根据以上所述可知:通过遮断具有至少低于370nm的波长的光,进而对液晶单元的显示区域进行遮光,能够防止在密封材料的固化的同时上述化学式(6)所示的单体进行聚合。

[0258] (实施例8)

[0259] 在实施例1中对液晶单元进行PS处理时,照射无偏振紫外线,但在本实施例中,将滤光片偏光板与UV-B紫外线灯(FHF32-UVB:三共电气株式会社制造)组合,照射 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的直线偏振紫外线。此时的偏振度为10:1。偏振方向为与对光取向膜进行取向处理时的偏振

光相同的方向。除此以外利用与实施例1同样的方法制作液晶单元,结果,得到没有不均的单轴取向的液晶单元,进而比实施例1进一步改善液晶的取向性,相对实施例1,对比度上升10%左右。

[0260] (实施例9)

[0261] 除了PS处理时照射与实施例8同样的直线偏振紫外线以外,利用与实施例2同样的方法制作液晶单元,得到没有液晶不均的单轴取向的液晶单元,进而比实施例2进一步改善液晶的取向性,相对实施例2,对比度上升10%左右。

[0262] (实施例10)

[0263] 除了PS处理时照射与实施例8同样的直线偏振紫外线以外,利用与实施例5同样的方法制作液晶单元,得到没有液晶不均的单轴取向的液晶单元,进而比实施例5进一步改善液晶的取向性,相对实施例5,对比度上升5%左右。

[0264] (实施例11)

[0265] 除了PS处理时照射与实施例8同样的直线偏振紫外线以外,利用与实施例6同样的方法制作液晶单元,得到没有液晶不均的单轴取向的液晶单元,进而比实施例6进一步改善液晶的取向性,相对实施例6,对比度上升10%左右。

[0266] (实施例12)

[0267] 除了PS处理时照射与实施例8同样的直线偏振紫外线以外,利用与实施例7同样的方法制作液晶单元,得到没有液晶不均的单轴取向的液晶单元,进而比实施例7进一步改善液晶的取向性,相对实施例7,对比度上升10%左右。

[0268] 另外,本申请以2011年8月25日提出的日本专利申请2011-183797号为基础,基于巴黎公约或进入国的法规主张优先权。该申请的内容全部作为参考被引入本申请中。

[0269] 符号说明

[0270] 3、33、43、53、63:聚合性单体

[0271] 10:阵列基板

[0272] 11、21:透明基板

[0273] 12、22:水平取向膜

[0274] 13、23:PS层(聚合物层)

[0275] 20:彩色滤光片基板

[0276] 30:液晶层

[0277] 32、42:取向膜

[0278] 33a、43a:聚合性单体(未激发)

[0279] 33b、43b:聚合性单体(激发状态)

[0280] 52:光活性基团(垂直取向膜分子)

[0281] 54、64、74:液晶分子

[0282] 55:疏水基团

[0283] 62:光活性基团(水平取向膜分子)

[0284] 71:带切口电极

[0285] 71a:切口

[0286] 72:整面电极

[0287] 81:密封材料

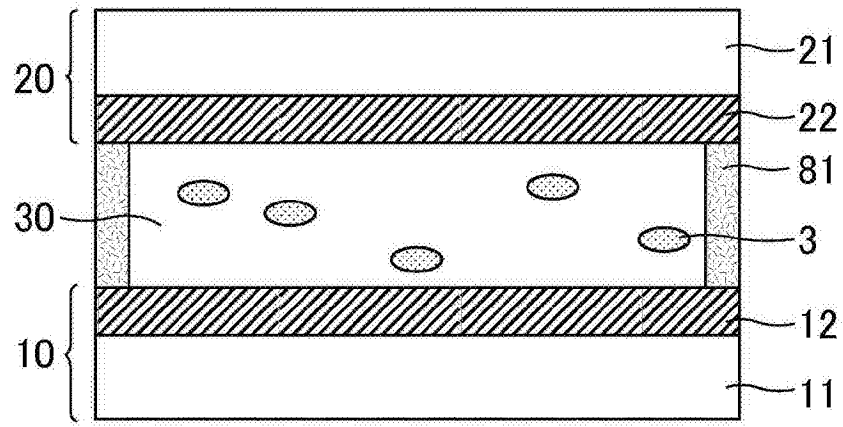


图1

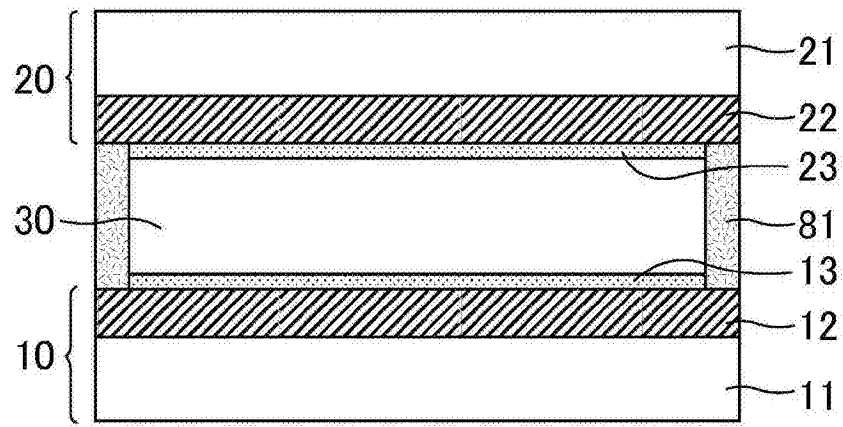


图2

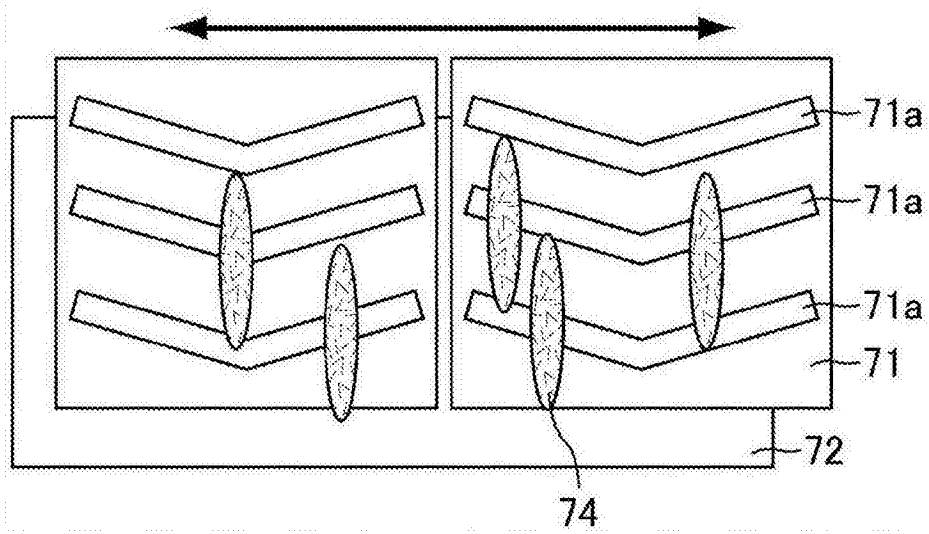


图3

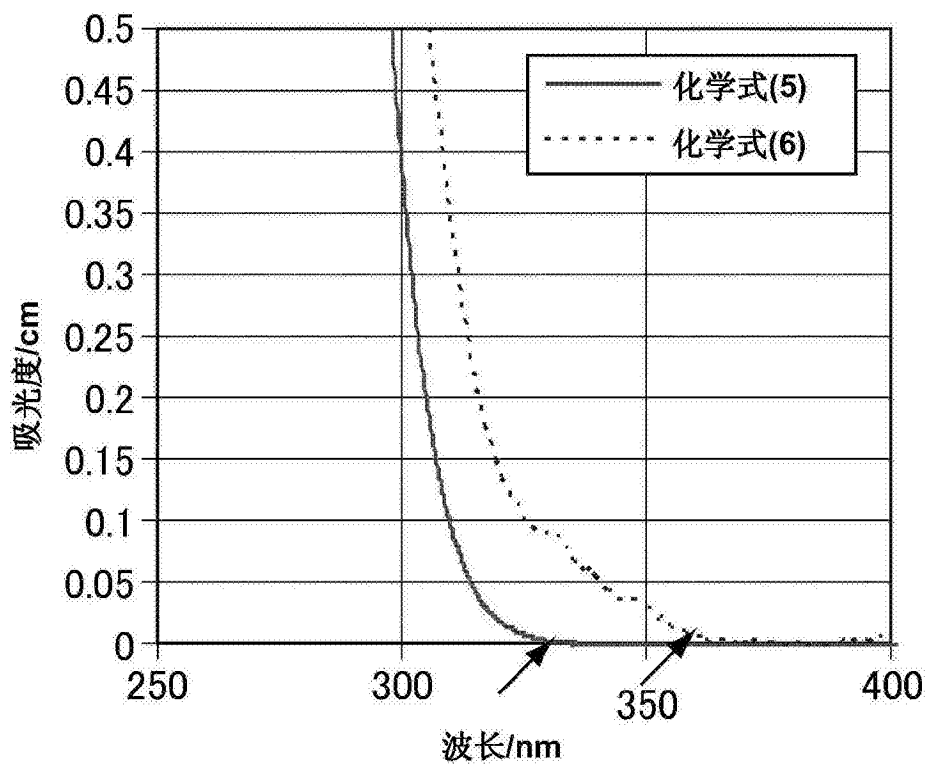


图4

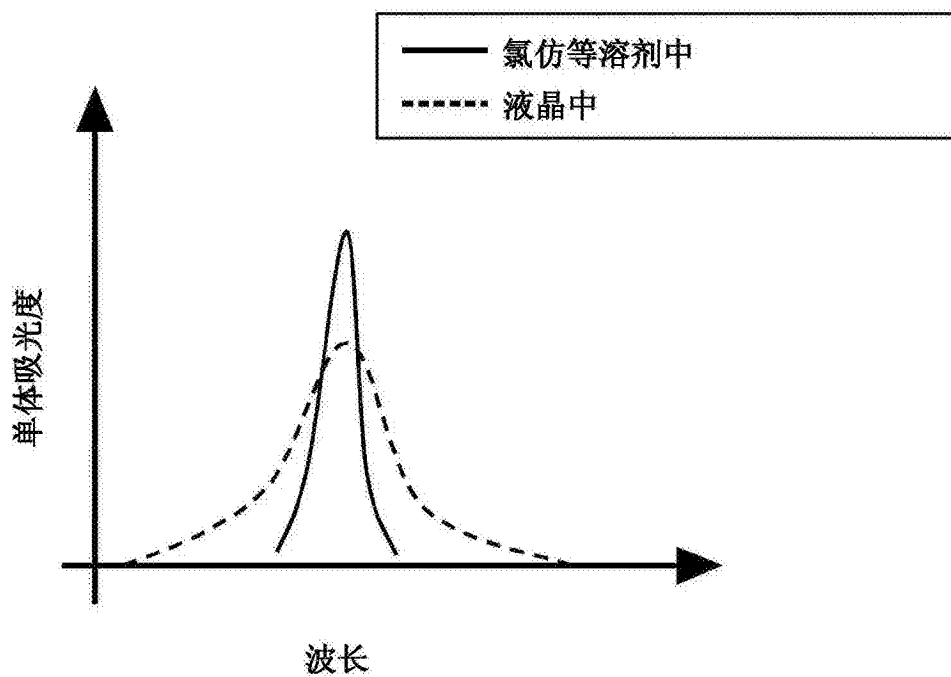


图5

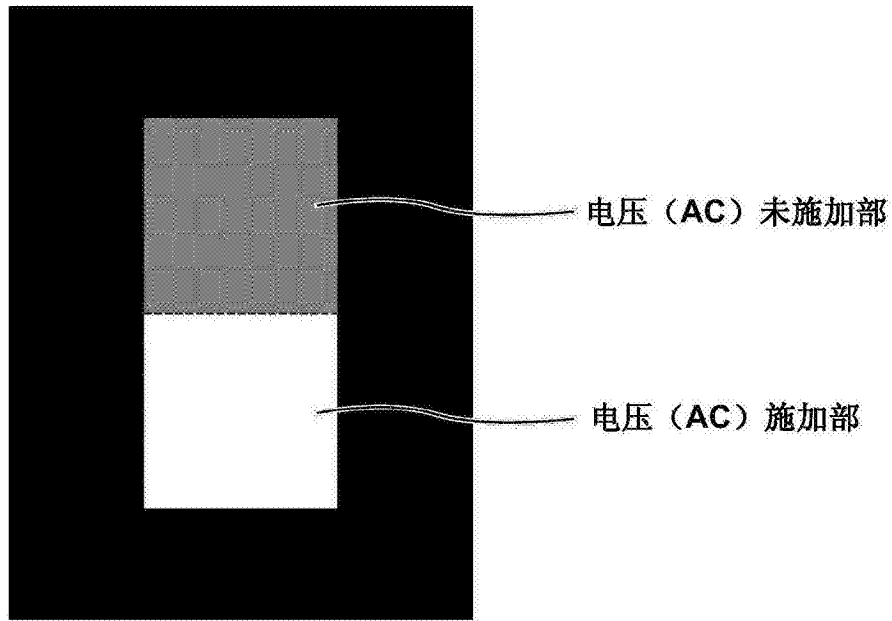


图6

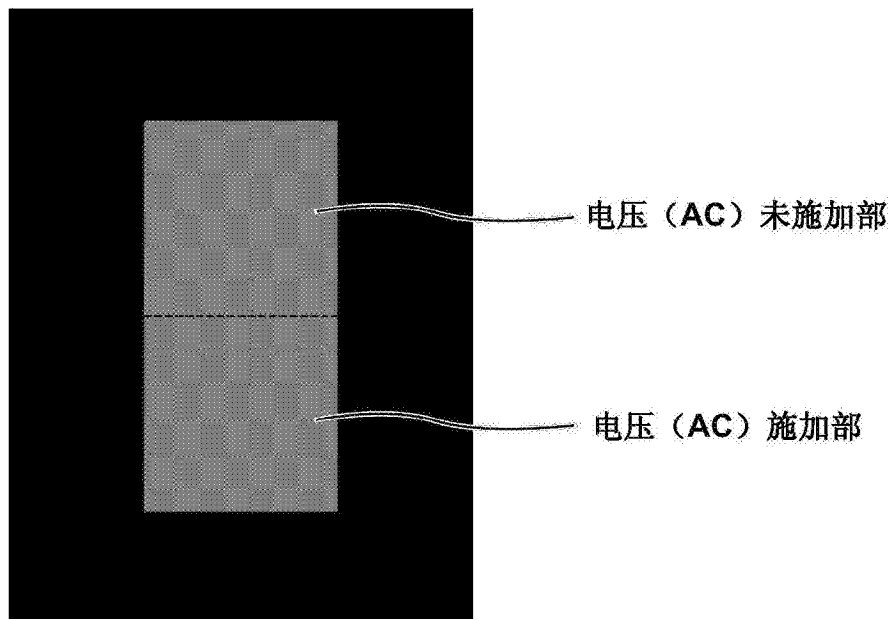


图7

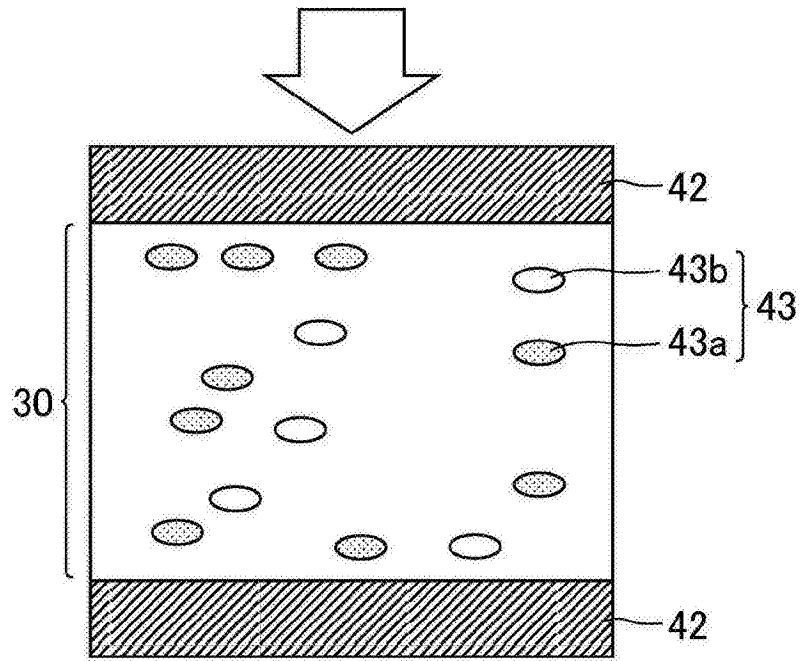


图8

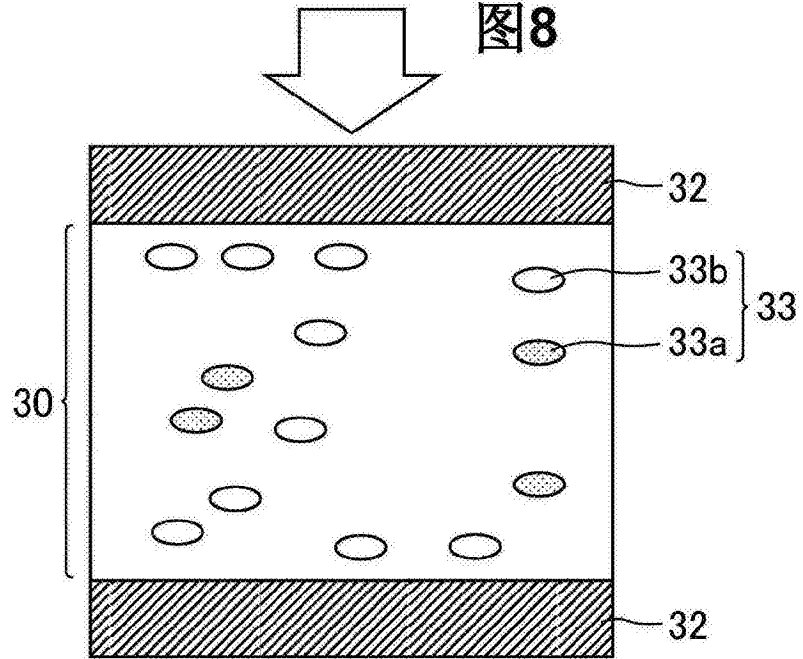


图9

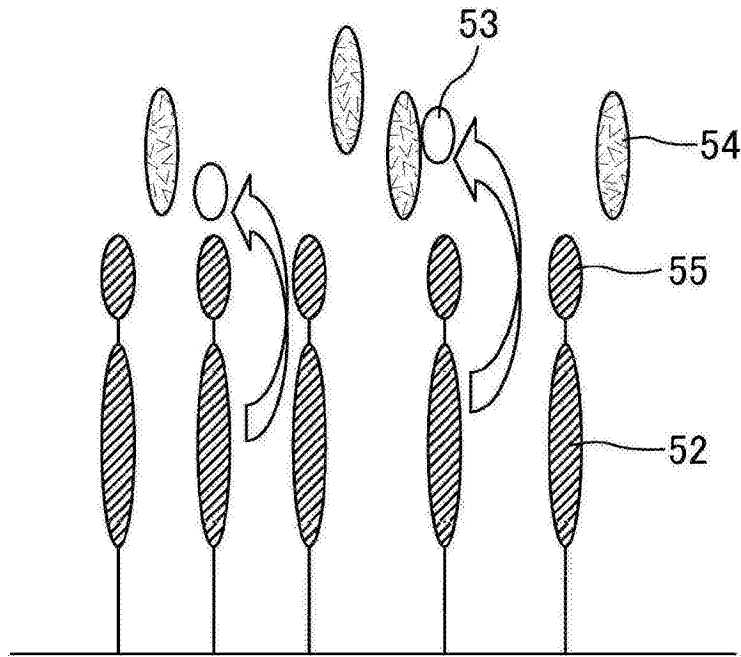


图10

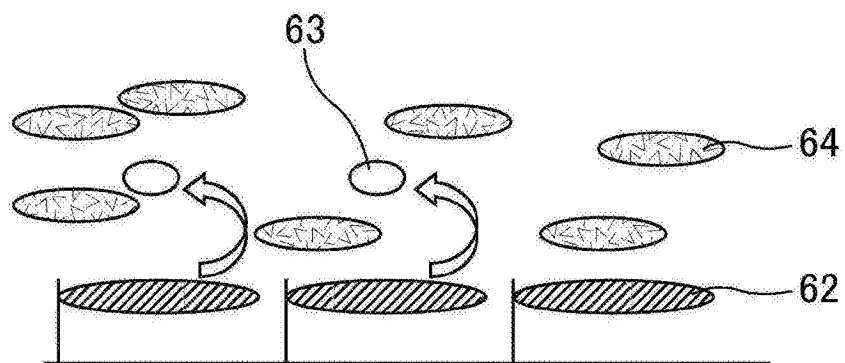


图11

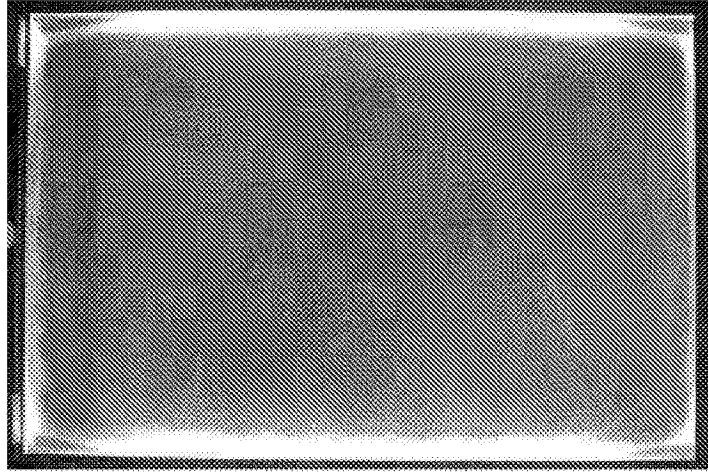


图12

|                |                                                                                                                                    |         |            |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶显示装置的制造方法                                                                                                                        |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN103748507B</a>                                                                                                       | 公开(公告)日 | 2016-08-24 |
| 申请号            | CN201280041399.7                                                                                                                   | 申请日     | 2012-08-01 |
| [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         | 三宅敢<br>宫地弘一<br>寺冈优子                                                                                                                |         |            |
| 发明人            | 三宅敢<br>宫地弘一<br>寺冈优子                                                                                                                |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1337 G02F1/1339 G02F1/1341                                                                                                   |         |            |
| CPC分类号         | G02F1/133788 C09K19/3003 C09K19/56 C09K2019/3004 G02F1/133711 G02F1/1339 G02F1/1341 G02F2001/133715 G02F2001/133738 G02F2001/13415 |         |            |
| 优先权            | 2011183797 2011-08-25 JP                                                                                                           |         |            |
| 其他公开文献         | CN103748507A                                                                                                                       |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                     |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种在对使用光活性材料的水平取向膜进行PS化处理时、在密封材料周边难以发生显示不均的液晶显示装置的制造方法。本发明的液晶显示装置的制造方法包括：在一对基板形成包含光活性材料的水平取向膜（12）（22）的工序；在一个基板上滴加含有相对于液晶组合物整体为1.0重量%以下的单体（3）的液晶组合物的工序；对涂敷在一个基板的密封材料（81），照射比该单体（3）的吸收波长端长40nm以上的波长的光，使密封材料（81）固化的工序；和对该液晶组合物照射光，使该单体（3）聚合，在该水平取向膜（12）（22）上形成对接近的液晶分子进行取向控制的聚合物层的工序。

