



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105339837 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201480029107. 7

(22) 申请日 2014. 03. 19

(30) 优先权数据

2013-057047 2013. 03. 19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/057587 2014. 03. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/148569 JA 2014. 09. 25

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 公立大学法人兵库县立大学

(72) 发明人 后藤耕平 芦泽亮一 山之内洋一

万代淳彦 南悟志 名木达哉

川月喜弘 近藤瑞穗

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

C08F 20/30(2006. 01)

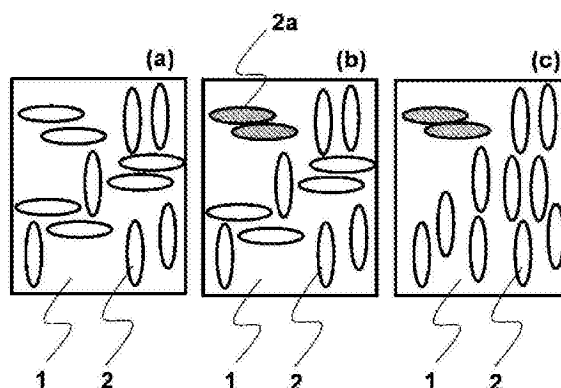
权利要求书8页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法

(57) 摘要

提供以高效率赋予取向控制能力、可靠性优异的横向电场驱动型液晶表示元件。一种横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法,其具备如下工序:[I] 将含有(A)在特定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和(B)有机溶剂的感光性组合物涂布在具有横向电场驱动用导电膜的基板上,从而形成感光性侧链型高分子膜的工序;[II] 对前述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线,从而制成侧链型高分子膜的工序;[III] 加热前述侧链型高分子膜的工序;[IV] 其后,进一步照射紫外线的工序。



1. 一种横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法,其特征在于,依次具备如下工序:

工序 [I]:在具有横向电场驱动用导电膜的基板上涂布含有 (A) 在 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的某温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和 (B) 有机溶剂的感光性组合物,从而形成感光性侧链型高分子膜的工序;

工序 [II]:对所述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线,从而制成侧链型高分子膜的工序;

工序 [III]:加热所述侧链型高分子膜的工序;

工序 [IV]:进一步对侧链型高分子膜照射紫外线的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中,工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 $1\%\sim 70\%$ 的范围内,所述 ΔA 是所述侧链型高分子膜的、平行于所述偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度与垂直于所述偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度之差。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,工序 [II] 的紫外线照射量在使所述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 $1\%\sim 50\%$ 的范围内。

4. 根据权利要求 1 $\sim$ 3 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [III] 的加热温度是温度比所述侧链型高分子膜表现出液晶性的温度范围的下限低 $10^{\circ}\text{C}\sim$ 温度比该温度范围的上限低 10°C 的范围的温度。

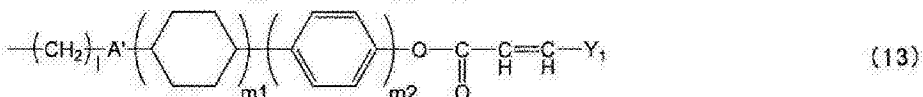
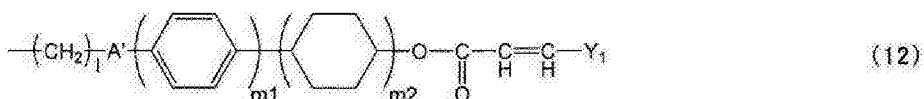
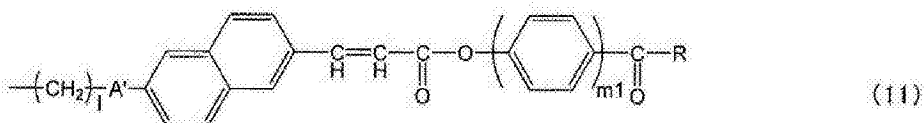
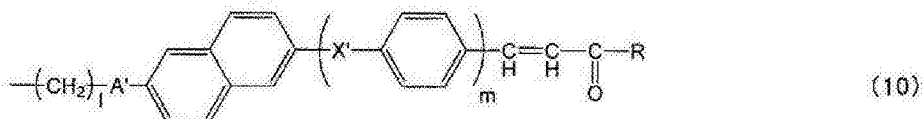
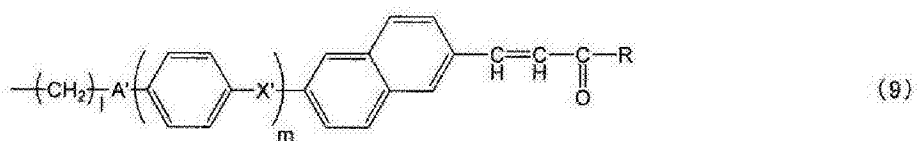
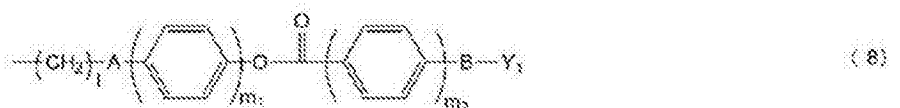
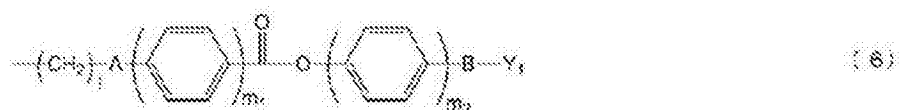
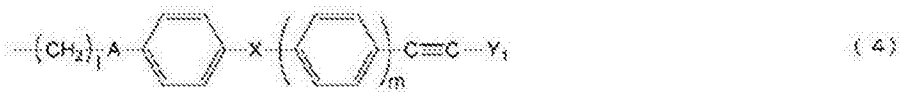
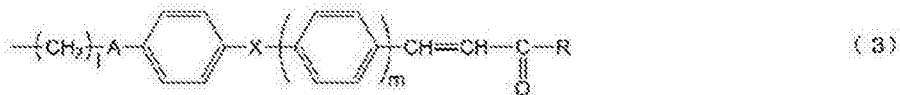
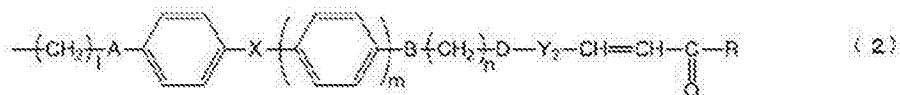
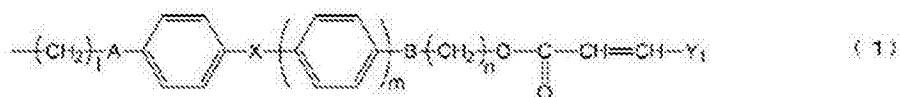
5. 根据权利要求 1 $\sim$ 4 中任一项所述的制造方法,其中,所述表现出液晶性的感光性侧链型高分子中含有的感光性基团为偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯、或其衍生物。

6. 根据权利要求 1 $\sim$ 5 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [IV] 的紫外线照射量是使所述侧链型高分子膜所具有的感光性基团的平均 100 摩尔中 20 摩尔以上发生反应的照射量。

7. 根据权利要求 1 $\sim$ 6 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [IV] 在制作液晶表示元件后进行。

8. 根据权利要求 1 $\sim$ 7 中任一项所述的制造方法,其特征在于,(A) 成分具有会发生光交联、光异构化或光弗利斯重排的侧链。

9. 根据权利要求 1 $\sim$ 8 中任一项所述的制造方法,其中,(A) 成分具有感光性侧链型高分子,所述感光性侧链型高分子具有选自由下述式 (1) $\sim$ (13) 组成的组中的至少 1 个感光性侧链,

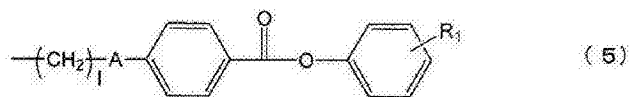


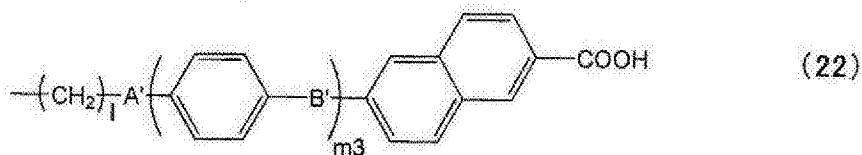
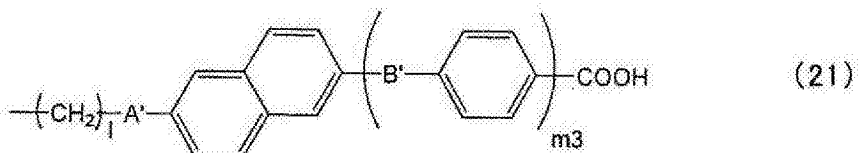
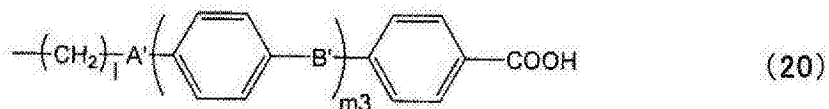
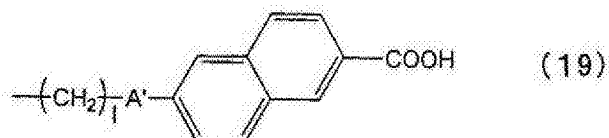
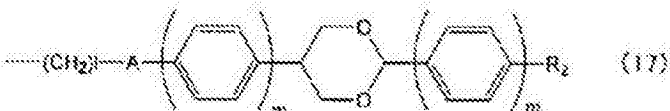
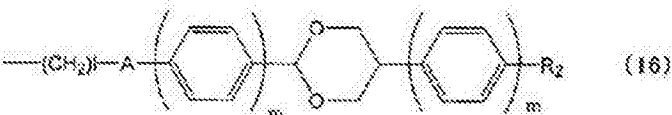
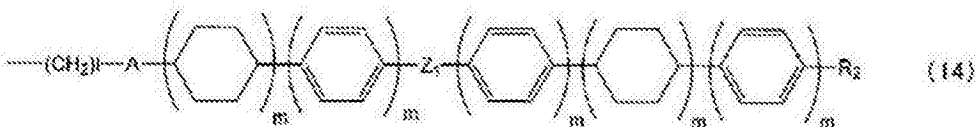
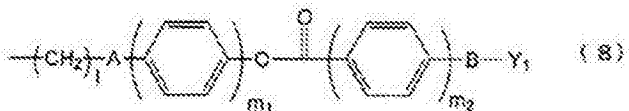
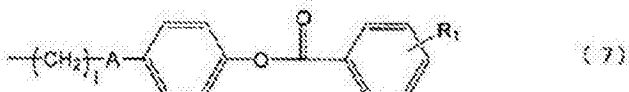
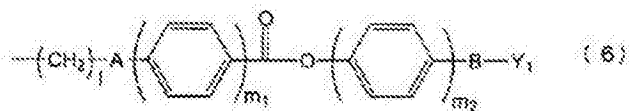
其中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH- 或 -NH-CO-; A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-; Y₁ 为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、或者碳数 1~4 的烷基或烷氧基取代; X 表示单

键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

X' 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ ， X' 的个数为 2 时， X' 任选彼此相同或不同； l 表示 1 ~ 12 的整数； m 表示 0 ~ 2 的整数； m_1 、 m_2 、 m_3 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数； n 表示 0 ~ 12 的整数，其中， $n=0$ 时， B 为单键； Y_2 为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的环状烃和它们的组合中的基团，键合于它们的氢原子任选分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、或者碳数 1 ~ 12 的烷基或烷氧基取代； R 表示 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、碳数 1 ~ 6 的烷氧基或碳数 1 ~ 6 的烷基氨基； R_1 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、或者碳数 1 ~ 12 的烷基或烷氧基；式 (1) ~ (8) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和芴环中的相同或不同的环。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的制造方法，其中，(A) 成分具有液晶性侧链型高分子，所述液晶性侧链型高分子具有选自由下述式 (5) ~ (8) 和 (14) ~ (22) 组成的组中的至少 1 个液晶性侧链，





其中, A、B 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH- 或 -NH-CO-;
A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH =

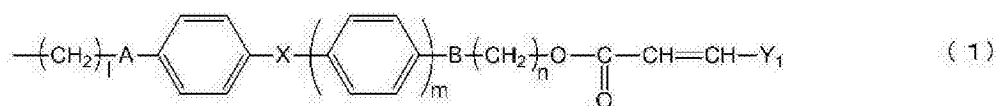
CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-; Y_1 为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代; R_1 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、或者碳数 1 ~ 12 的烷基或烷氧基; Z_1 、 Z_2 分别独立地表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$; R_2 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、或者碳数 1 ~ 12 的烷基或烷氧基; l 表示 1 ~ 12 的整数; m 表示 0 ~ 2 的整数; m_1 、 m_2 、 m_3 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数; 式 (5) ~ (8) 和 (14) ~ (22) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和茚环中的相同或不同的环。

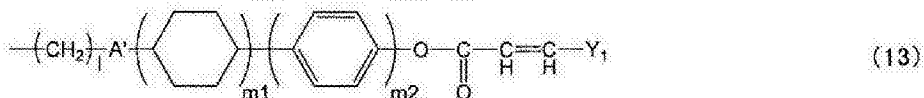
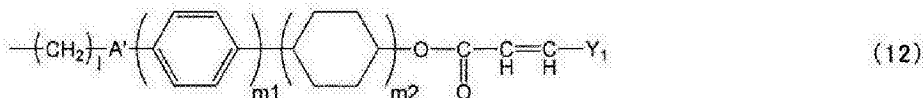
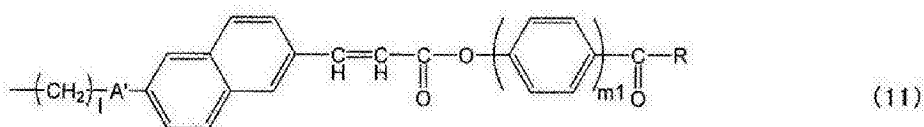
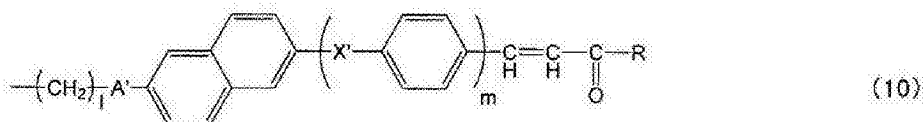
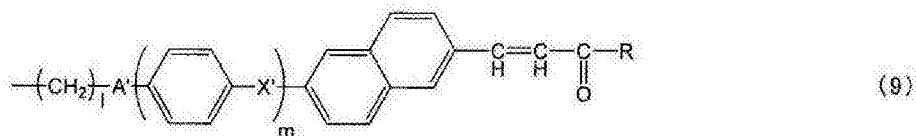
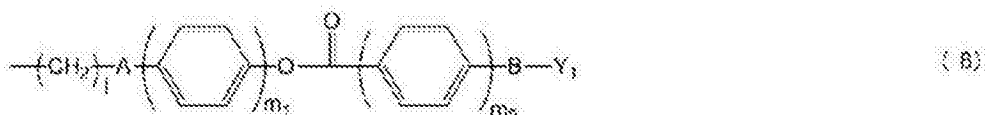
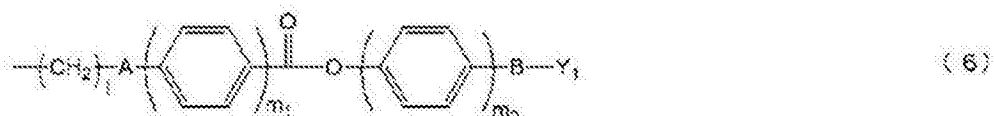
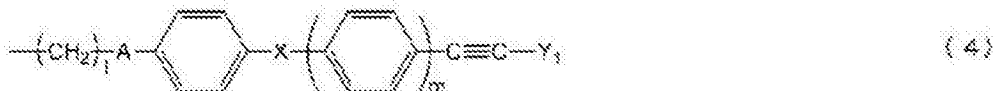
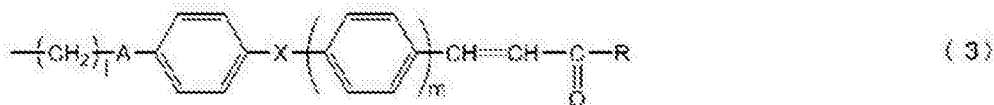
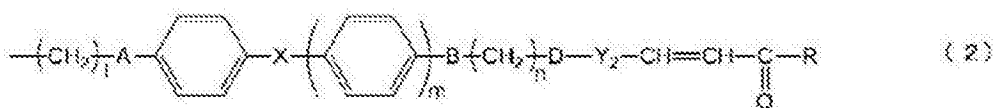
11. 一种感光性组合物, 其为含有 (A) 在 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的某温度范围表现出液晶性的感光性侧链型高分子和 (B) 有机溶剂的感光性组合物, 用于依次具备如下工序的横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法:

[I] 将上述感光性组合物涂布在具有横向电场驱动用导电膜的基板上, 从而形成感光性侧链型高分子膜的工序; [II] 对所述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线, 从而制成侧链型高分子膜的工序; [III] 加热所述侧链型高分子膜的工序; [IV] 进一步对侧链型高分子膜照射紫外线的工序。

12. 根据权利要求 11 所述的感光性组合物, 其中, (A) 成分具有会发生光交联、光异构化或光弗利斯重排的侧链。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的感光性组合物, 其中, (A) 成分具有选自由下述式 (1) ~ (13) 组成的组中的至少 1 个感光性侧链,

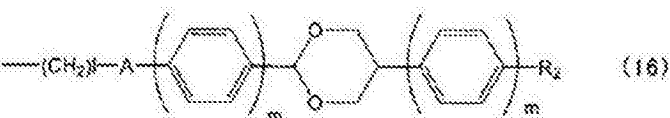
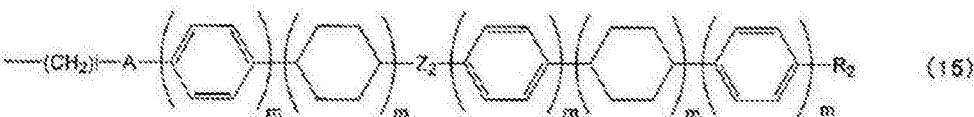
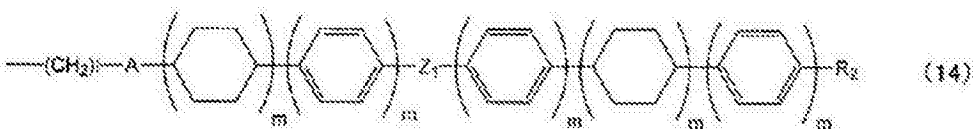
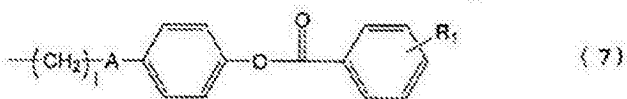
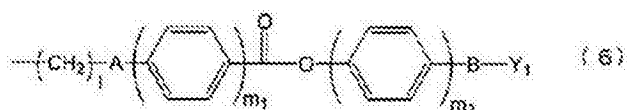
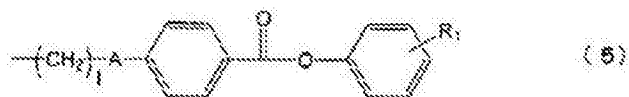


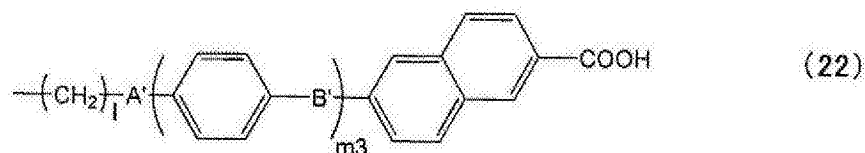
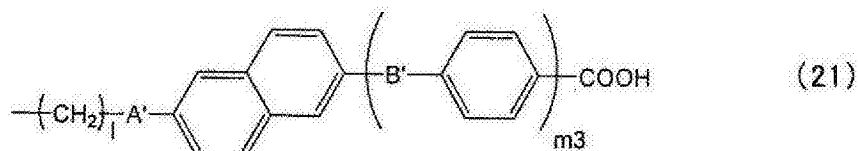
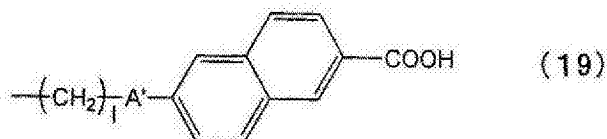
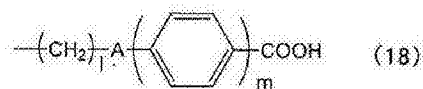
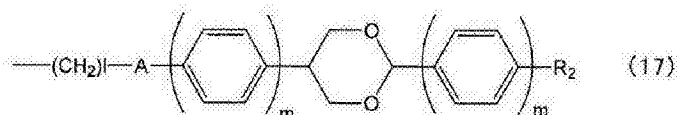


其中,A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-;Y₁为选自1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8 的环状烃和它们的组合中的基团,键合于它们的氢原子任选分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-;l 表示1~12 的整数;m 表示0~2 的整数;m₁、m₂ 分别独立地表示1~3 的整数;n 表示0~12 的整数,其中,n=0 时,B 为单键;Y₂为选自2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~

8 的环状烃和它们的组合中基团,键合于它们的氢原子任选分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基、或烷氧基取代;R 表示 OH 、 NH_2 、碳数 1 ~ 6 的烷氧基或碳数 1 ~ 6 的烷基氨基;R₁ 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基;式 (1) ~ (8) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和茚环中的相同或不同的环。

14. 根据权利要求 11 或 12 所述的感光性组合物,其中,(A) 成分具有选自由下述式 (5) ~ (8) 和 (14) ~ (22) 组成的组中的至少 1 个液晶性侧链,





其中,A、B 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-;A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-;Y₁为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃和它们的组合中的基团,键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;R₁表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基;Z₁和 Z₂分别独立地表示 -CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂-;R₂表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~12 的烷基或碳数 1~12 的烷氧基;l 表示 1~12 的整数;m 表示 0~2 的整数;m₁、m₂ 分别独立地表示 1~3 的整数;式 (5)~(8) 和 (14)~(22) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和芴环中的相同或不同的环。

15. 一种液晶表示元件,其是利用权利要求 1~10 的中任一项所述的液晶表示元件的制造方法制造的。

横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法

技术领域

本发明涉及横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法,更详细而言,涉及残影特性优异的横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法。

背景技术

液晶表示元件作为质量轻、体积薄且耗电低的表示设备是已知的,近年来用于大型的电视用途等,实现了惊人的发展。液晶表示元件例如是用具备电极的一对透明基板夹持液晶层而构成的。并且,液晶表示元件中,作为液晶取向膜使用由有机材料制成的有机膜以使液晶在基板间达到期望的取向状态。

即,液晶取向膜为液晶表示元件的构成部件,形成在夹持液晶的基板的与液晶接触的面,承担使液晶在该基板间沿着一定方向取向的作用。并且,针对液晶取向膜,除了要求使液晶沿着例如平行于基板的方向等一定方向取向的作用之外,有时还要求控制液晶的预倾角的作用。这种液晶取向膜中的控制液晶取向的能力(以下称为取向控制能力。)可通过对构成液晶取向膜的有机膜进行取向处理来赋予。

作为用于赋予取向控制能力的液晶取向膜的取向处理方法,一直以来已知刷磨法。刷磨法是指:针对基板上的聚乙烯醇、聚酰胺、聚酰亚胺等的有机膜,对其表面用棉、尼龙、聚酯等布沿着一定方向摩擦(刷磨),使液晶沿着摩擦方向(刷磨方向)进行取向的方法。该刷磨法能够简便地实现比较稳定的液晶取向状态,因此应用在以往的液晶表示元件的制造工艺中。并且,作为用于液晶取向膜的有机膜,主要选择耐热性等可靠性、电特性优异的聚酰亚胺系有机膜。

然而,摩擦由聚酰亚胺等制成的液晶取向膜的表面的刷磨法有时存在产生尘、出现静电的问题。另外,由于近年的液晶表示元件的高精细化、由对应基板上的电极或液晶驱动用切换能动元件导致的凹凸,有时无法用布均匀地摩擦液晶取向膜的表面,无法实现均一的液晶取向。

因而,作为不进行刷磨的液晶取向膜的其它取向处理方法,积极地研究了光取向法。

光取向法存在各种方法,是利用直线偏振光或经准直的光在构成液晶取向膜的有机膜内形成各向异性,根据该各向异性使液晶取向的方法。作为主要的光取向法,已知有分解型的光取向法。例如已知如下方法:对聚酰亚胺膜照射偏振紫外线,利用分子结构的紫外线吸收的偏振方向依赖性,使其发生各向异性的分解,并且,利用未分解而残留的聚酰亚胺使液晶发生取向(例如参照专利文献1)。

另外,还已知光交联型、光异构化型的光取向法。例如,使用聚肉桂酸乙烯酯,照射偏振紫外线,在与偏振光平行的2个侧链的双键部分发生二聚反应(交联反应)。并且,使液晶沿着垂直于偏振方向的方向发生取向(例如参照非专利文献1。)。另外,使用侧链具有偶氮苯的侧链型高分子时,照射偏振紫外线,在与偏振光平行的侧链的偶氮苯部发生异构化反应,使液晶沿着垂直于偏振方向的方向发生取向(例如参照非专利文献2)。

如以上例子那样,在基于光取向法的液晶取向膜的取向处理方法中,无需刷磨,不用担

心产生、出现静电。并且,即使对表面具有凹凸的液晶表示元件的基板也能够实施取向处理,成为适合于工业生产工艺的液晶取向膜的取向处理方法。

现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特许第 3893659 号公报

非专利文献

非专利文献 1:M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992)

非专利文献 2:K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000)

发明内容

发明要解决的问题

如上那样,与作为液晶表示元件的取向处理方法而一直以来在工业上实施的刷磨法相比,光取向法无需刷磨工序,因此具备明显的优点。并且,与利用刷磨而取向控制能力基本达到恒定的刷磨法相比,光取向法中,能够使偏振光的照射量发生变化来控制取向控制能力。然而,光取向法中,想要实现与利用刷磨法的情况为相同程度的取向控制能力时,有时需要大量偏振光的照射量或者无法实现稳定的液晶取向。

例如,在专利文献 1 所述的分解型光取向法中,需要对聚酰亚胺膜照射 60 分钟由输出功率为 500W 的高压汞灯发出的紫外光等,需要长时间且大量的紫外线照射。另外,在二聚型、光异构化型的光取向法的情况下,有时也需要照射数 J(焦耳)~数十 J 左右的大量紫外线。进而,在光交联型、光异构化型的光取向法的情况下,由于液晶取向的热稳定性、光稳定性差,在制成液晶表示元件时,存在发生取向不良、表示残影的问题。尤其是,在横向电场驱动型液晶表示元件中,由于在面内切换液晶分子,因此液晶驱动后容易发生液晶的取向偏差、由 AC 驱动引发的表示残影被视作明显的课题。因此,在光取向法中,要求实现取向处理的高效率化、稳定的液晶取向,要求能够高效地对液晶取向膜赋予高取向控制能力的液晶取向膜、液晶取向剂。

本发明的目的在于,提供以高效率赋予取向控制能力、可靠性优异的横向电场驱动型液晶表示元件。

用于解决问题的方案

本发明人等为了实现上述课题而进行了深入研究,结果发现:在具有横向电场驱动用导电膜的基板上涂布包含在特定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子的感光性组合物,通过紫外线的照射及其后的加热而赋予了取向控制能力的横向电场驱动型液晶表示元件能够实现上述课题,从而完成了本发明。本发明具有以下主旨。

1. 一种横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法,其特征在于,具备如下工序:

[I] 在具有横向电场驱动用导电膜的基板上涂布含有 (A) 在 100 ~ 250℃ 的某温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和 (B) 有机溶剂的感光性组合物,从而形成感光性侧链型高分子膜的工序;

[II] 对前述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;

[III] 加热前述侧链型高分子膜的工序;

[IV] 其后,进一步照射紫外线的工序。

2. 根据上述 1 所述的制造方法,其中,工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内,所述 ΔA 是前述侧链型高分子膜的、平行于前述偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度与垂直于前述偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度之差。

3. 根据上述 1 或 2 所述的制造方法,其中,工序 [II] 的紫外线照射量在使前述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~50% 的范围内。

4. 根据上述 1~3 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [III] 的加热温度是温度比前述侧链型高分子膜表现出液晶性的温度范围的下限低 10℃~温度比该温度范围的上限低 10℃ 的范围的温度。

5. 根据上述 1~4 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,前述表现出液晶性的感光性侧链型高分子中含有的感光性基团为偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯、或其衍生物。

6. 根据上述 1~5 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [IV] 的紫外线照射量是使前述侧链型高分子膜所具有的感光性基团平均 100 摩尔中 20 摩尔以上发生反应的照射量。

7. 根据上述 1~6 中任一项所述的制造方法,其中,工序 [IV] 在制作液晶表示元件后进行。

8. 根据上述 1~7 中任一项所述的制造方法,其特征在于,(A) 成分具有会发生光交联、光异构化或光弗利斯重排的侧链。

9. 根据上述 1~8 中任一项所述的制造方法,其中,(A) 成分具有侧链型高分子,所述侧链型高分子具有选自由后述式 (1)~(13) 组成的组中的至少 1 个感光性侧链。

10. 根据上述 1~9 中任一项所述的制造方法,其中,(A) 成分具有侧链型高分子,所述侧链型高分子具有选自由后述式 (5)~(8) 和 (14)~(22) 组成的组中的至少 1 个液晶性侧链。

11. 一种感光性组合物,其为含有 (A) 在 100~250℃ 的某温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和 (B) 有机溶剂的感光性组合物,用于依次具备如下工序的横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法:

[I] 将上述感光性组合物涂布在具有横向电场驱动用导电膜的基板上,从而形成感光性侧链型高分子膜的工序;[II] 对前述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;[III] 加热前述侧链型高分子膜的工序;[IV] 进一步对侧链型高分子膜照射紫外线的工序。

12. 根据上述 11 所述的感光性组合物,其特征在于,(A) 成分具有会发生光交联、光异构化或光弗利斯重排的侧链。

13. 根据上述 11 所述的感光性组合物,其中,(A) 成分为具有选自由后述式 (1)~(13) 组成的组中的至少 1 个感光性侧链的侧链型高分子。

14. 根据权利要求 11 所述的感光性组合物,其中,(A) 成分具有选自由后述式 (5)~(8) 和式 (14)~(22) 组成的组中的至少 1 个液晶性侧链。

15. 一种液晶表示元件,其是利用上述 1~10 中任一项所述的液晶表示元件的制造方法制造的。

发明的效果

利用本发明的方法制造的横向电场驱动型液晶表示元件被高效地赋予了取向控制能力,因此即使长时间连续驱动也无损表示特性。

附图说明

图 1 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图,是感光性侧链使用交联性有机基团且被导入的各向异性较小时的图。

图 2 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图,是感光性侧链使用交联性有机基团且被导入的各向异性较大时的图。

图 3 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图,是感光性侧链使用会发生弗利斯重排或异构化的有机基团且被导入的各向异性较小时的图。

图 4 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图,是感光性侧链使用会发生弗利斯重排或异构化的有机基团且被导入的各向异性较大时的图。

具体实施方式

本发明人进行了深入研究,结果得到以下见解,从而完成了本发明。

本发明的制造方法中使用的感光性组合物具有能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子(以下也称为侧链型高分子。),使用前述感光性组合物得到的膜是能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的膜。该膜能够通过偏振光照射进行取向处理制成液晶取向膜,而无需进行研磨处理。即,对侧链型高分子的膜进行偏振光照射后,经由对该侧链型高分子膜进行加热的工序,从而成为被赋予了取向控制能力的膜(液晶取向膜)。此时,通过偏振光照射而表现出的微小的各向异性成为驱动力,液晶性侧链型高分子自身通过自组装而有效地再取向。其结果,作为液晶取向膜而实现高效率的取向处理,能够得到被赋予了高取向控制能力的液晶取向膜。其后,通过对液晶取向膜照射紫外线,能够减少未反应的感光性基团。通过这样操作,能够得到维持高效率的取向控制能力且可靠性优异的液晶表示元件。

<液晶表示元件的制造方法>

以下,针对本发明的制造方法中的工序 [I] ~ 工序 [IV] 的各工序进行说明。

工序 [I] 中,在具有横向电场驱动用导电膜的基板上涂布含有在特定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和有机溶剂的感光性组合物(以下也称为感光性组合物。),从而形成高分子膜。基板没有特别限定,例如除了玻璃基板之外,还可以使用丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等透明基板。考虑到所得高分子膜的应用,从简化液晶表示元件的制造工艺的观点出发,也可以使用形成有用于驱动液晶的 IT0(Indium Tin Oxide, 氧化铟锡)电极等的基板。另外,考虑其在反射型液晶表示元件中的应用,也可以使用硅晶片等不透明的基板,作为此时的电极,也可以使用铝等会反射光的材料。

涂布方法没有特别限定,工业上通常是利用丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷或喷墨法等进行的方法。作为其它涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法(旋转涂布法)或喷涂法等,可根据目的使用它们。

在基板上涂布感光性组合物后,利用热板、热循环型烘箱或 IR(红外线)型烘箱等加热

手段以 20 ~ 180℃、优选以 40 ~ 150℃使溶剂蒸发,从而能够得到感光性侧链型高分子膜。此时的干燥温度优选低于侧链型高分子的液晶相表现温度。高分子膜的厚度过厚时,在液晶表示元件的耗电方面是不利的,过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此优选为 5 ~ 300nm、更优选为 10 ~ 150nm。

另外,在工序 [I] 之后且下一工序 [II] 之前,还可以设置将形成有感光性侧链型高分子膜的基板冷却至室温的工序。

在工序 [II] 中,对工序 [I] 中得到的感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线。对感光性侧链型高分子膜的膜面照射偏振紫外线时,从特定方向隔着偏振板对基板照射偏振的紫外线。作为要使用的紫外线,可以使用波长为 200 ~ 400nm 范围的紫外线。优选的是,根据要使用的感光性侧链型高分子膜的种类,借助滤波器等选择最佳的波长。并且,例如可以选择使用波长为 290 ~ 400nm 范围的紫外线,以便能够选择性地诱发光交联反应。作为紫外线,例如可以使用由高压汞灯发出的光。

针对偏振紫外线的照射量,优选设为实现 ΔA 的最大值(以下也称为 $\Delta A_{\max}$)的偏振紫外线的量的 1% ~ 70% 的范围内、更优选设为 1 ~ 50% 的范围内,所述 ΔA 是要使用的感光性侧链型高分子膜的、平行于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度与垂直于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度之差。

工序 [III] 中,加热在工序 [II] 中照射了偏振紫外线的侧链型高分子膜。加热使用热板、热循环型烘箱或 IR(红外线)型烘箱等加热手段。针对加热温度,可以考虑使所用侧链型高分子膜表现出液晶性的温度并确定。另外,通常在膜的表面,分子间力所作用的力小,因此可预测:表面的 T_g (玻璃化转变温度)低于整体的 T_g ,换言之,在液晶取向膜表面的液晶温度范围内,低于整体的液晶温度范围。即,照射偏振紫外线后的加热温度优选是将比所用侧链型高分子膜表现出液晶性的液晶温度范围的下限低 10℃ 的温度作为下限、且将比液晶温度范围的上限低 10℃ 的温度作为上限的范围的温度。

通过具备以上工序,本发明中,实现高效地向感光性侧链型高分子膜中导入各向异性。并且,能够高效地制造本发明的制造方法中使用的带液晶取向膜的基板。

工序 [IV] 中,进一步对工序 [III] 中得到的侧链型高分子膜照射紫外线。该工序可以在工序 [III] 刚结束后直接对基板上的前述侧链型高分子膜照射紫外线,其后,也可以在使用带前述侧链型高分子膜的基板制作液晶表示元件的工序中照射紫外线,还可以在制作液晶表示元件后,对所得液晶表示元件照射紫外线。通过这样操作,能够在以高效率赋予取向控制能力的情况下,使未反应的感光性基团发生消光,因此能够制造可靠性优异的液晶表示元件。需要说明的是,本发明中的液晶温度范围是指利用差示扫描量热测定求出的值。

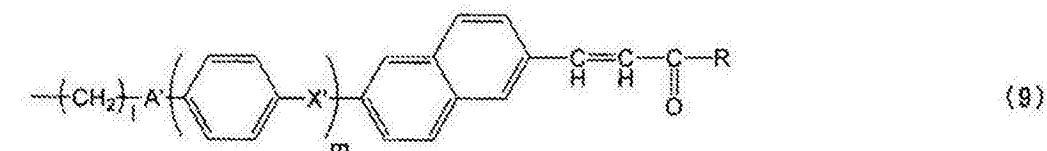
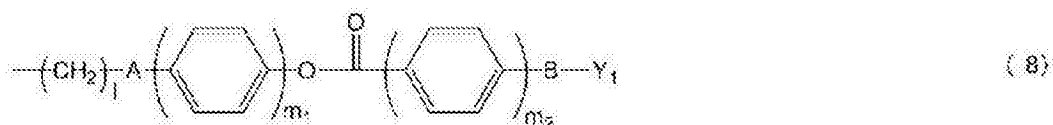
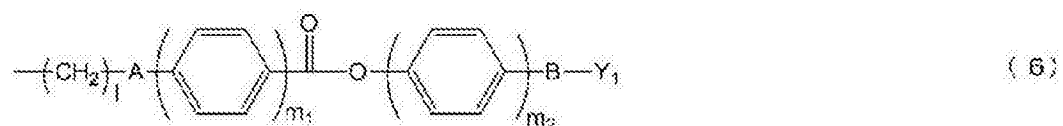
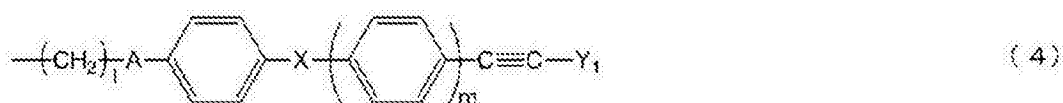
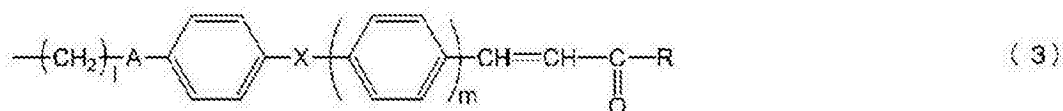
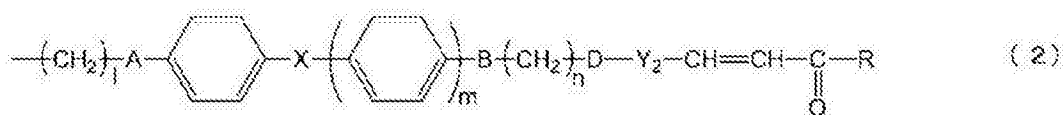
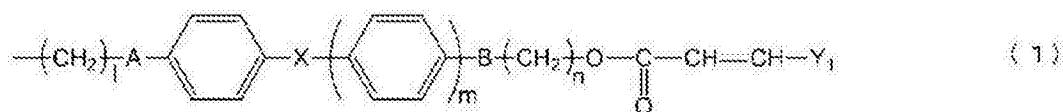
<感光性组合物>

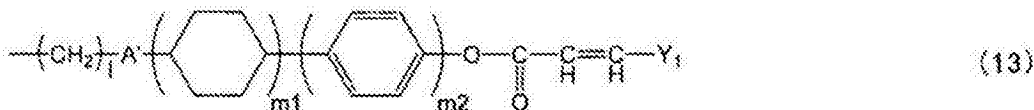
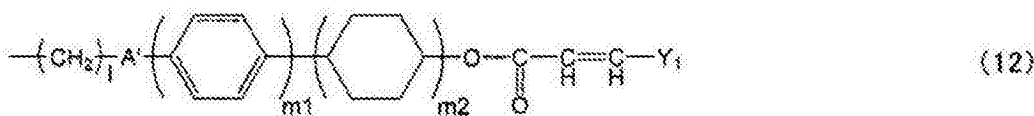
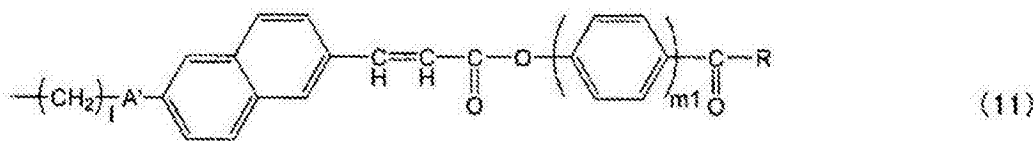
本发明的制造方法中使用的感光性组合物包含能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子,包含在特定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子。并且,主链键合有具备感光性的侧链,能够感应光而发生交联反应、异构化反应或光弗利斯重排。具有感光性的侧链的结构没有特别限定,期望是感应光而发生交联反应或光弗利斯重排的结构,更期望是发生交联反应的结构。此时,即使暴露于热等外部应力,也能够长期稳定地保持已实现的取向控制能力。

能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子膜的结构只要满足这种特性就没有特别限

定,优选侧链结构具有刚直的液晶原(mesogen)成分。此时,将该侧链型高分子膜制成液晶取向膜时,能够得到稳定的液晶取向。该侧链型高分子的结构例如可以制成如下结构:具有主链和键合于其的侧链,该侧链具有联苯基、三联苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯基、偶氮苯基等液晶原成分以及键合于前端部的感应光而发生交联反应、异构化反应的感光性基团。另外,可以制成如下结构:具有主链和键合于其的侧链,该侧链具有既为液晶原成分也会发生光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯基。

作为能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的结构的具体例,优选为具有主链和感光性侧链的结构,所述主链由选自炔、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中的至少1种构成,所述感光性侧链包含选自下述式(1)~(13)组成的组中的至少1种。





其中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-。A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-。Y₁ 为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、或者碳数 1~4 的烷基或烷氧基取代。X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-, l 表示 1~12 的整数, m 表示 0~2 的整数, m₁、m₂ 分别独立地表示 1~3 的整数, n 表示 0~12 的整数 (其中, n=0 时, B 为单键)。Y₂ 为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。R 表示 OH、NH₂、碳数 1~6 的烷氧基或碳数 1~6 的烷基氨基。R₁ 表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、或者碳数 1~12 的烷基或烷氧基。式 (1)~(13) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和苊环中的相同或不同的环。

上述式 (1)~(13) 所示的侧链具备作为液晶原成分而具有联苯基、三联苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯、偶氮苯、萘、蒽、苊等基团的结构。并且, 具备以下之中的至少任一者: 其前端部具有感应光而发生二聚反应、进行交联反应的感光性基团; 或者, 具有主链和键合于其的侧链, 该侧链具有既为液晶原成分也进行光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯基。

本发明的制造方法中, 使用感光性组合物在基板上形成感光性侧链型高分子膜后, 照射偏振紫外线。接着, 通过进行加热而实现对侧链型高分子膜导入高效的各向异性, 制造具备液晶取向控制能力的液晶取向膜的基板。侧链型高分子膜中, 利用侧链的光反应和基于液晶性的自组装化所诱发的分子再取向的原理, 实现对侧链型高分子膜导入高效的各向异性。本发明中, 侧链型高分子具有光交联性基团作为感光性基团的结构时, 使用感光性侧链型高分子在基板上形成感光性侧链型高分子膜后, 照射偏振紫外线, 接着进行加热后, 制作液晶表示元件。

以下, 针对使用具有光交联性基团作为感光性基团的结构侧链型高分子的第 1 方式、使用具有光弗利斯重排基团或进行异构化的基团作为感光性基团的结构侧链型高分

子的第 2 方式进行说明。

图 1 表示示意地说明在本发明的第 1 方式中使用具有光交联性基团作为感光性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一例。尤其是所导入的各向异性较小时,即在本发明的第 1 方式中,工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1 ~ 15% 的范围内的情况的示意图。

图 1 的 (a) 是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜 1 的状态的图,具有侧链 2 随机排列的结构。随着该侧链 2 的随机排列,侧链 2 的液晶原成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜 1 是各向同性的。

图 1 的 (b) 是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜 1 的状态的图,沿着平行于紫外线偏振方向的方向排列的侧链 2 之中的具有感光性基团的侧链 2a 的感光性基团优先发生二聚反应等光反应。其结果,发生光反应的侧链 2a 的密度在照射紫外线的偏振方向略微变高,其结果,对侧链型高分子膜 1 赋予非常小的各向异性。

图 1 的 (c) 是示意地示出加热后的侧链型高分子膜 1 的状态的图,侧链型高分子膜 1 中,在平行于照射紫外线的偏振方向的方向与垂直于照射紫外线的偏振方向的方向之间,所产生的交联反应的量不同。此时,平行于照射紫外线的偏振方向的方向产生的交联反应量非常小,因此该交联反应部位起到增塑剂的作用。因此,垂直于照射紫外线的偏振方向的方向的液晶性高于平行方向的液晶性,在平行于照射紫外线的偏振方向的方向发生自组装化,包含液晶原成分的侧链 2 进行再取向。其结果,因光交联反应而诱发的侧链型高分子膜 1 的非常小的各向异性因热而放大,对侧链型高分子膜 1 赋予更大的各向异性。

图 2 表示示意地说明在本发明的第 1 方式中使用具有光交联性基团作为感光性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一例。尤其是所导入的各向异性较大时,即在本发明的第 1 方式中,工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15 ~ 70% 的范围内的情况的示意图。

图 2 的 (a) 是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜 3 的状态的图,具有侧链 4 随机排列的结构。随着该侧链 4 的随机排列,侧链 4 的液晶原成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜 3 是各向同性的。

图 2 的 (b) 是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜 3 的状态的图,沿着平行于紫外线偏振方向的方向排列的侧链 4 之中的具有感光性基团的侧链 4a 的感光性基团优先发生二聚反应等光反应。其结果,发生光反应的侧链 4a 的密度在照射紫外线的偏振方向变高,其结果,对侧链型高分子膜 3 赋予较小的各向异性。

图 2 的 (c) 是示意地示出加热后的侧链型高分子膜 3 的状态的图,侧链型高分子膜 3 中,在平行于照射紫外线的偏振方向的方向与垂直于照射紫外线的偏振方向的方向之间,所产生的交联反应的量不同。因此,平行于照射紫外线的偏振方向的方向发生自组装化,包含液晶原成分的侧链 4 进行再取向。其结果,因光交联反应而诱发的侧链型高分子膜 3 的较小各向异性因热而放大,对侧链型高分子膜 3 赋予更大的各向异性。

图 3 是示意地说明在本发明的第 2 方式中使用具有上述式 (5) 或 (7) 所示的光弗利斯重排基团作为感光性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图。尤其是,所导入的各向异性较小时,即在本发明的第 2 方式中,工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1 ~ 15% 的范围内的情况

的示意图。

图 3 的 (a) 是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜 5 的状态的图, 具有侧链 6 随机排列的结构。随着该侧链 6 的随机排列, 侧链 6 的液晶原成分和感光性基团也随机地取向, 该侧链型高分子膜 5 是各向同性的。

图 3 的 (b) 是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜 5 的状态的图, 沿着平行于紫外线偏振方向的方向排列的侧链 6 之中的具有感光性基团的侧链 6a 的感光性基团优先发生光弗利斯重排等光反应。其结果, 发生光反应的侧链 6a 的密度在照射紫外线的偏振方向略微变高, 其结果, 对侧链型高分子膜 5 赋予非常小的各向异性。

图 3 的 (c) 是示意地示出加热后的侧链型高分子膜 5 的状态的图, 侧链型高分子膜 5 中, 在平行于照射紫外线的偏振方向的方向与垂直于照射紫外线的偏振方向的方向之间, 所产生的光弗利斯重排反应的量不同。此时, 垂直于照射紫外线的偏振方向的方向产生的光弗利斯重排体的液晶取向力比反应前的侧链的液晶取向力强, 因此垂直于照射紫外线的偏振方向的方向发生自组装化, 包含液晶原成分的侧链 6 进行再取向。其结果, 因光弗利斯重排反应而诱发的侧链型高分子膜 5 的非常小的各向异性因热而放大, 对侧链型高分子膜 5 赋予更大的各向异性。

图 4 是示意地说明在本发明的第 2 方式中使用具有上述式 (6) 或 (8) 所示的光弗利斯重排基团作为感光性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图。尤其是, 所导入的各向异性较大时, 即在本发明的第 2 方式中, 工序 [II] 的紫外线照射量在使 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15%~70% 的范围内的情况的示意图。

图 4 的 (a) 是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜 7 的状态的图, 具有侧链 8 随机排列的结构。随着该侧链 8 的随机排列, 侧链 8 的液晶原成分和感光性基团也随机地取向, 该侧链型高分子膜 7 是各向同性的。

图 4 的 (b) 是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜 7 的状态的图, 沿着平行于紫外线偏振方向的方向排列的侧链 8 之中的具有感光性基团的侧链 8a 的感光性基团优先发生光弗利斯重排等光反应。其结果, 发生光反应的侧链 8a 的密度在照射紫外线的偏振方向变高, 其结果, 对侧链型高分子膜 7 赋予较小的各向异性。

图 4 的 (c) 是示意地示出加热后的侧链型高分子膜 7 的状态的图, 侧链型高分子膜 7 中, 在平行于照射紫外线的偏振方向的方向与垂直于照射紫外线的偏振方向的方向之间, 所产生的光弗利斯重排反应的量不同。光弗利斯重排体 8a 的锚固力比重排前的侧链 8 强, 因此产生某一定量以上的光弗利斯重排体时, 平行于照射紫外线的偏振方向的方向发生自组装化, 包含液晶原成分的侧链 8 进行再取向。其结果, 因光弗利斯重排反应而诱发的侧链型高分子膜 7 的较小的各向异性因热而放大, 对侧链型高分子膜 7 赋予更大的各向异性。

因此, 侧链型高分子膜通过依次进行对侧链型高分子膜照射偏振紫外线和加热处理, 从而被高效地导入各向异性, 能够制成取向控制能力优异的液晶取向膜。

并且, 对于侧链型高分子膜而言, 使对侧链型高分子膜照射的偏振紫外线的照射量和加热处理的加热温度进行最佳化。由此, 能够实现高效地对侧链型高分子膜导入各向异性。

本发明人进行了深入研究, 结果发现如下见解。即, 对于向侧链型高分子膜中导入高效率的各向异性而言最佳的偏振紫外线照射量对应于使该侧链型高分子膜中的感光性基团

发生光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的量达到最佳的偏振紫外线照射量。对侧链型高分子膜照射偏振紫外线的结果,进行光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团少时,达不到充分的光反应量。此时,即使在其后进行加热也不会进行充分的自组装化。另一方面,对于侧链型高分子膜而言,对具有光交联性基团的结构照射偏振紫外线的结果,进行交联反应的侧链的感光性基团过量时,侧链间的交联反应会过度推进。此时,所得侧链型高分子膜变得刚直,有时妨碍其后的通过加热的自组装化的推进。另外,对于侧链型高分子膜而言,对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线的结果,进行光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团变得过量时,侧链型高分子膜的液晶性会过分降低。此时,所得侧链型高分子膜的液晶性也降低,有时妨碍其后的通过加热的自组装化的推进。进而,对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线时,紫外线的照射量过多时,侧链型高分子发生光分解,有时妨碍其后的通过加热的自组装化的推进。

因此,在侧链型高分子膜中,侧链的感光性基团因偏振紫外线的照射而发生光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的最佳量优选设为该侧链型高分子膜所具有的感光性基团的 0.1 摩尔%~40 摩尔%、更优选设为 0.1 摩尔%~20 摩尔%。通过使进行光反应的侧链的感光性基团量为这种范围,其后的加热处理中的自组装化会高效推进,能够形成膜中的高效率的各向异性。

在侧链型高分子膜中,通过发生偏振的紫外线的照射量的最佳化,使侧链型高分子膜的侧链中的感光性基团的光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的量实现最佳化。并且,与其后的加热处理一并实现高效率地向侧链型高分子膜中导入各向异性。此时,针对适合的偏振紫外线量,能够基于侧链型高分子膜的紫外吸收评价来进行。

即,针对侧链型高分子膜,分别测定在偏振紫外线照射后的、平行于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸收和垂直于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸收。由紫外吸收的测定结果评价 ΔA , 所述 ΔA 是该侧链型高分子膜中的平行于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度与垂直于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度之差。并且,求出侧链型高分子膜中实现的 ΔA 的最大值 ($\Delta A_{\max}$) 和实现其的偏振紫外线的照射量。本发明的制造方法中,将该实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线照射量作为基准,能够确定在液晶取向膜的制造中照射的优选量的偏振紫外线量。

本发明的制造方法中,优选将对侧链型高分子膜照射的偏振紫外线的照射量设为会实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线的量的 1%~70% 的范围内、更优选设为 1%~50% 的范围内。在侧链型高分子膜中,会实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线量的 1%~50% 的范围内的偏振紫外线的照射量相当于使该侧链型高分子膜所具有的感光性基团整体的 0.1 摩尔%~20 摩尔%发生光交联反应的偏振紫外线的量。

接着,在本发明的制造方法中,对侧链型高分子膜照射偏振紫外线后进行加热。该侧链型高分子膜是能够在特定的温度范围内表现出液晶性的高分子膜。偏振紫外线照射后的加热处理可以将侧链型高分子膜表现出液晶性的温度作为基准来确定。另外,可预测:侧链型高分子膜的表面表现出液晶性的温度低于以整体观察时表现出液晶性的温度。即,偏振紫外线照射后的加热温度优选为温度比侧链型高分子膜表现出液晶性的温度范围(以下也称为液晶温度范围。)低 10℃~温度比该液晶温度范围的上限低 10℃ 的范围的温度。

本发明中使用的侧链型高分子膜在照射偏振紫外线后,被加热而呈现液晶状态,沿着

平行于偏振方向的方向进行自组装化而发生再取向。其结果,由光交联反应、光异构化反应和光弗利斯重排反应诱发的侧链型高分子膜的小各向异性因热而放大。但是,即使在侧链型高分子膜因加热而呈现液晶状态的情况下,若加热温度低,则液晶状态的侧链型高分子膜的粘度高、难以因自组装化而产生再取向。例如,加热温度是比侧链型高分子膜的液晶温度范围的下限低 10℃ 以上的温度时,侧链型高分子膜中的由热增加各向异性的效果不充分。

另外,即使侧链型高分子膜因加热而呈现液晶状态,若加热温度高,则侧链型高分子膜的状态接近各向同性的液体状态,难以因自组装化而沿着单一方向进行再取向。例如,加热温度是高于比侧链型高分子膜的液晶温度范围的上限低 10℃ 的温度的温度时,侧链型高分子膜中的由热增加各向异性的效果不充分。

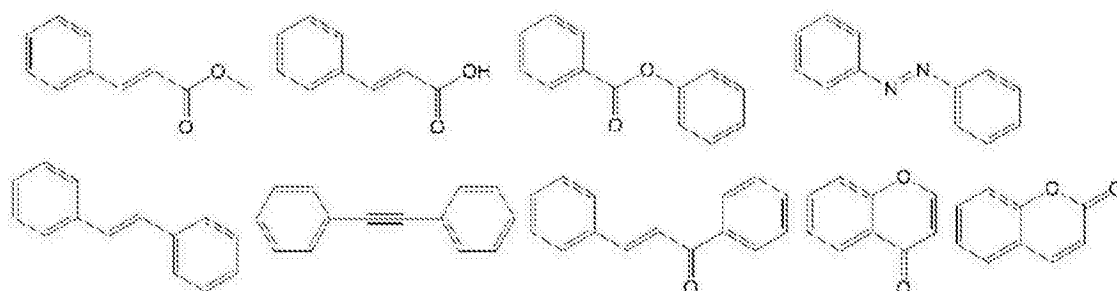
由此,本发明中,为了实现向侧链型高分子膜中高效地导入各向异性,将该侧链型高分子膜的液晶温度范围作为基准而确定适合的加热温度。并且,如上所述,偏振紫外线照射后的加热温度设为:将比该侧链型高分子膜的液晶温度范围下限低 10℃ 的温度作为下限、且将比液晶温度范围上限低 10℃ 的温度作为上限的范围内的温度。因此,例如侧链型高分子膜的液晶温度范围为 100 ~ 200℃ 时,期望将偏振紫外线照射后的加热温度设为 90 ~ 190℃。通过如此操作,对侧链型高分子膜赋予更大的各向异性。通过这样操作,所得液晶表示元件相对于光、热等外部应力显示高可靠性。

本发明中使用的感光性组合物含有因 250 ~ 400nm 的波长范围的光而发生反应、且在 100 ~ 250℃ 的某温度范围内显示液晶性的侧链型高分子。成为感光性组合物的成分的聚合物优选具有于 250 ~ 400nm 的波长范围的光下发生反应的感光性基团。成为感光性组合物的成分的聚合物为了在 100 ~ 250℃ 的某温度范围内显示液晶性而优选具有液晶原基团。

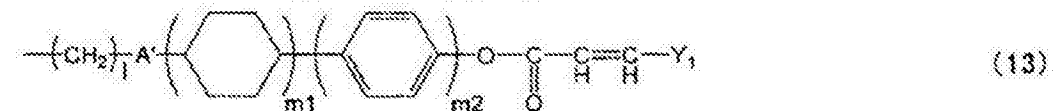
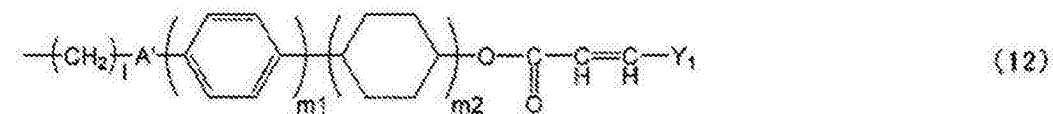
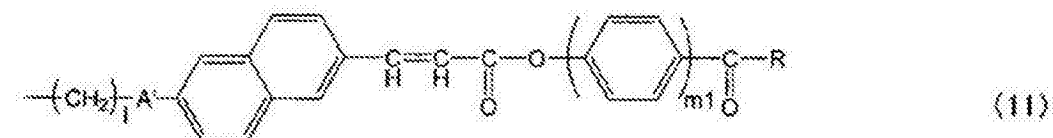
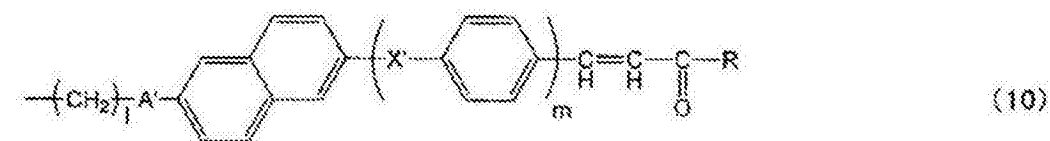
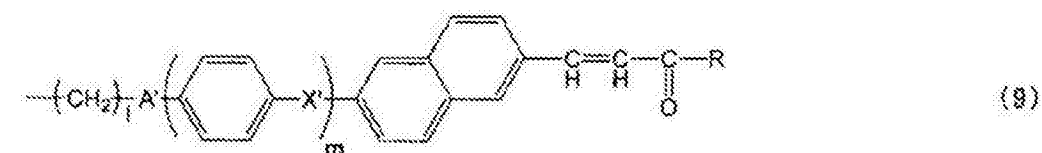
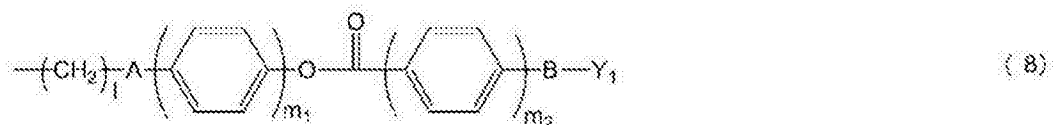
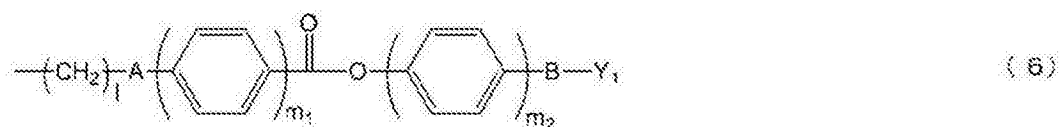
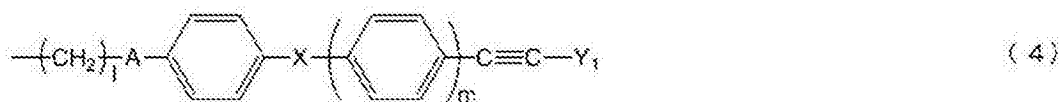
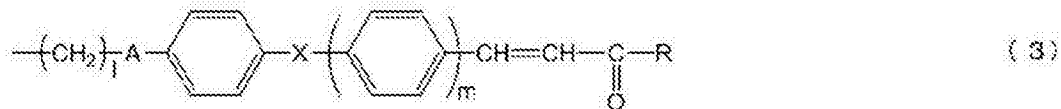
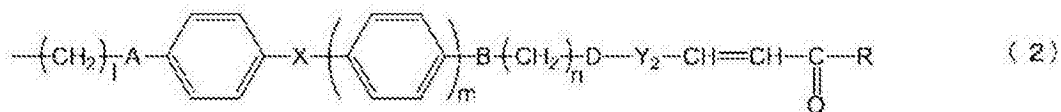
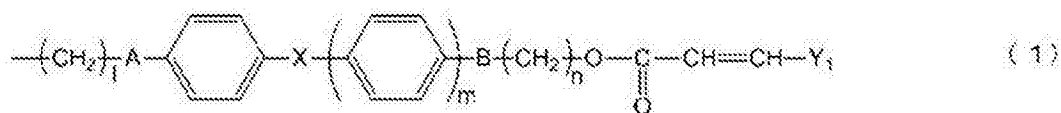
能够表现出上述液晶性的感光性侧链型高分子可以通过使具有上述感光性基团的感光性侧链单体和 / 或液晶性侧链单体进行聚合来获得。

[感光性侧链单体]

感光性侧链单体是指形成聚合物时在高分子的侧链部位具有感光性基团的单体。作为侧链所具有的感光性基团,优选为下述结构或其衍生物。



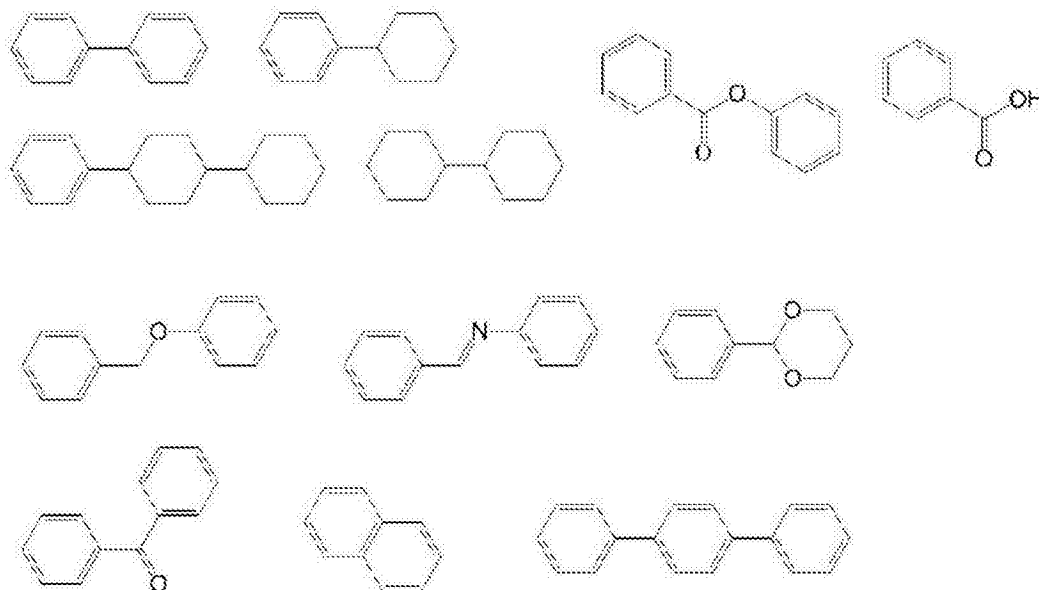
作为感光性侧链单体的更具体例,优选为具有主链和感光性侧链的结构,所述主链由选自烃、(甲基)丙烯酸酯、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中的至少 1 种构成,所述感光性侧链包含选自下述式 (1) ~ (13) 组成的组中的至少 1 种。



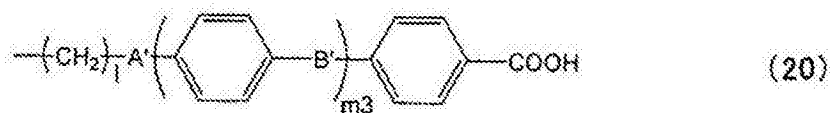
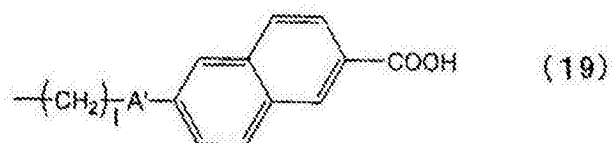
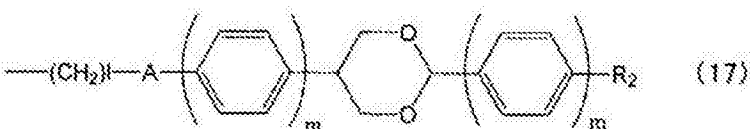
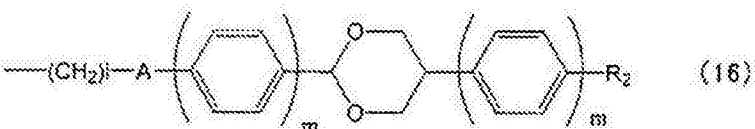
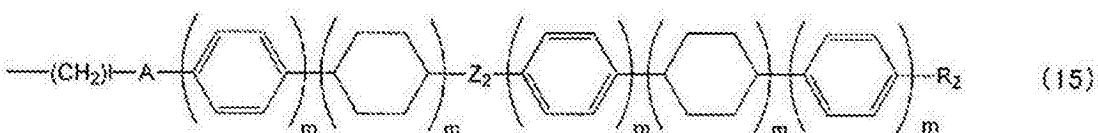
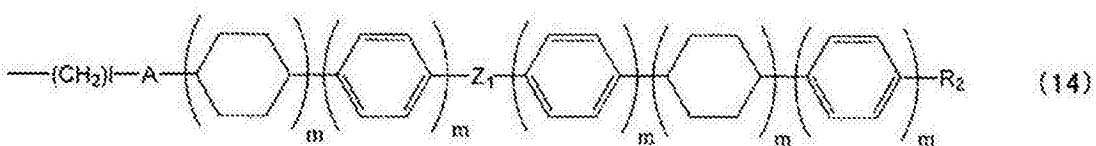
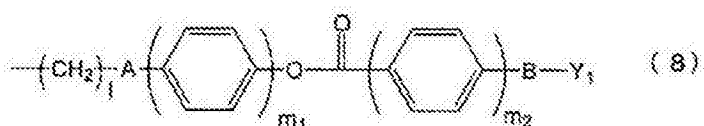
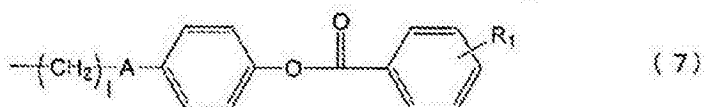
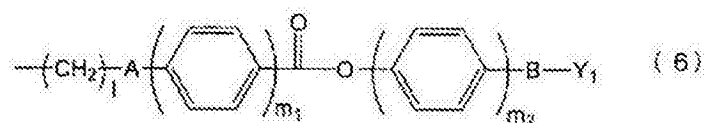
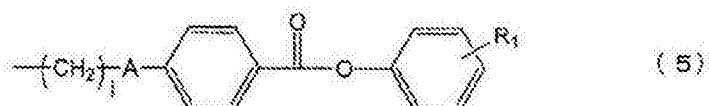
上述式 (1) ~ (13) 中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-。A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-。Y₁ 为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-, l 表示 1 ~ 12 的整数, m 表示 0 ~ 2 的整数, m₁、m₂ 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数, n 表示 0 ~ 12 的整数 (其中, n = 0 时, B 为单键)。Y₂ 为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。R 表示 -OH、-NH₂、碳数 1 ~ 6 的烷氧基或碳数 1 ~ 6 的烷基氨基。R₁ 表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基。式 (1) ~ (8) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和芴环中的相同或不同的环。

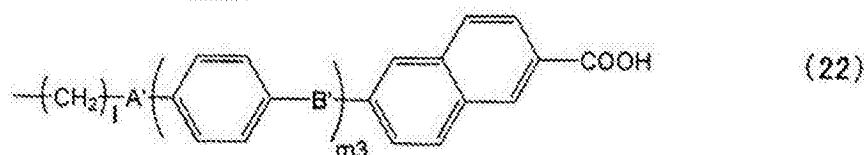
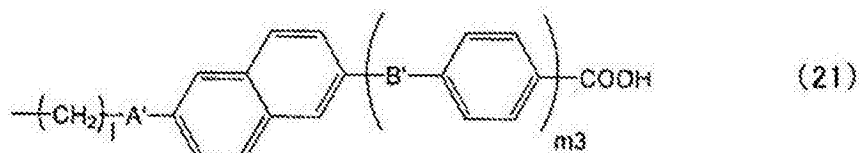
[液晶性侧链单体]

液晶性侧链单体是指聚合物表现出液晶性、高分子的侧链部位具有液晶原基团的单体。作为侧链所具有的液晶原基团,可以是联苯、苯甲酸苯酯等单独成为液晶原结构,也可以如苯甲酸等那样地通过侧链之间形成氢键而成为液晶原结构。作为侧链所具有的液晶原基团,优选为下述结构。



进而,作为液晶性侧链单体的更具体例,优选为具有主链和液晶性侧链的结构,所述主链由选自烃、(甲基)丙烯酸酯、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中的至少1种构成,所述液晶性侧链包含选自下述式(5)~(8)和(14)~(22)组成的组中的至少1种。





(其中, A、B 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-。A'、B' 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O- 或 -O-CO-CH=CH-。Y₁ 为选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃和它们的组合中的基团, 键合于它们的氢原子任选分别独立地被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。R₁ 表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基, Z₁ 和 Z₂ 分别独立地表示 -CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂-。R₂ 表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~12 的烷基或碳数 1~12 的烷氧基。1 表示 1~12 的整数, m 表示 0~2 的整数, m₁、m₂ 分别独立地表示 1~3 的整数。式 (5)~(13) 中的 1 个或多个苯环任选被取代为选自萘环、蒽环和茚环中的相同或不同的环。)

[液晶性侧链型高分子]

本发明中使用的感光性组合物的成分即侧链型高分子可以通过上述表现出液晶性的感光性侧链单体的聚合反应来获得。另外, 可以通过不表现液晶性的感光性侧链单体与液晶性侧链单体的共聚、表现出液晶性的感光性侧链单体与液晶性侧链单体的共聚来获得。另外, 在不损害表达液晶性的能力的范围内, 可以与其它单体进行共聚。

作为其它单体, 例如可列举出能够在工业上获取且能够发生自由基聚合反应的单体。作为其它单体的具体例, 可列举出不饱和羧酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐、苯乙烯化合物、乙烯基化合物等。

作为不饱和羧酸的具体例, 可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。

作为丙烯酸酯化合物, 例如可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯、丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯、丙烯酸 8-乙基-8-三环癸酯等。

作为甲基丙烯酸酯化合物, 例如可列举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸 3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯、甲基丙烯酸 8-乙基-8-三环癸酯等。也可以使用 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(3-甲基-3-氧

杂环丁基)甲基(甲基)丙烯酸酯、(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基(甲基)丙烯酸酯等具有环状醚基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

作为乙烯基化合物,例如可列举出乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等。

作为苯乙烯化合物,例如可列举出苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

作为马来酰亚胺化合物,例如可列举出马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。

本发明中的感光性侧链型高分子的制造方法没有特别限定,可以利用工业上使用的通用方法。具体而言,可以通过液晶性侧链单体、感光性侧链单体的利用乙烯基的阳离子聚合、自由基聚合、阴离子聚合来制造。这些之中,从反应控制容易度等的观点出发,特别优选为自由基聚合。

作为自由基聚合的聚合引发剂,可以使用自由基聚合引发剂、可逆性加成-开裂型链转移(RAFT)聚合试剂等公知的化合物。

自由基热聚合引发剂是通过加热至分解温度以上而产生自由基的化合物。作为这种自由基热聚合引发剂,例如可列举出过氧化酮类(甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物等)、过氧化二酰基类(过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等)、过氧化氢类(过氧化氢、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等)、二烷基过氧化物类(二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、二月桂酰过氧化物等)、过氧化缩酮类(二丁基过氧化环己烷等)、烷基过氧化酯类(过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化2-乙基环己烷酸叔戊酯等)、过硫酸盐类(过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等)、偶氮系化合物(偶氮双异丁腈、2,2'-二(2-羟基乙基)偶氮双异丁腈等)。这种自由基热聚合引发剂可以单独使用1种,或者,也可以组合使用2种以上。

自由基光聚合引发剂只要是因光照射而开始自由基聚合的化合物,就没有特别限定。作为这种自由基光聚合引发剂,可列举出二苯甲酮、米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、氧杂蒽酮、硫代氧杂蒽酮、异丙基氧杂蒽酮、2,4-二乙基硫代氧杂蒽酮、2-乙基蒽醌、苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、异丙基苯偶姻醚、异丁基苯偶姻醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、樟脑醌、苯并蒽酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4,4'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-(4'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(2',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(2'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4'-戊氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、4-[对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)]-2,6-二(三氯甲基)均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(2'-氯苯基)均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(4'-甲氧基苯基)均三嗪、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑、3,3'-羰基双(7-二乙氨基香豆素)、2-(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧基羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'双(2,4-二溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4,6-三氯

苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、3-(2-甲基-2-二甲氨基丙酰基)咪唑、3,6-双(2-甲基-2-吗啉代丙酰基)-9-正十二烷基咪唑、1-羟基环己基苯基酮、双(5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3'-二(甲氧基羰基)-4,4'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,4'-二(甲氧基羰基)-4,3'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、4,4'-二(甲氧基羰基)-3,3'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、2-(3-甲基-3H-苯并噻唑-2-亚基)-1-萘-2-基-乙酮、或者2-(3-甲基-1,3-苯并噻唑-2(3H)-亚基)-1-(2-苯甲酰基)乙酮等。这些化合物可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

自由基聚合法没有特别限定,可以使用乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、沉淀聚合法、本体聚合法、溶液聚合法等。

作为能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的聚合反应中使用的有机溶剂,只要是所生成的高分子会溶解的有机溶剂就没有特别限定。以下列举出其具体例。

可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲基亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、 γ -丁内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。

这些有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解所生成的高分子的溶剂,只要在所生成的高分子不会析出的范围内,则也可以混合至上述有机溶剂中使用。

另外,在自由基聚合中,有机溶剂中的氧会成为阻碍聚合反应的原因,因此有机溶剂优选尽可能地脱气后使用。

自由基聚合时的聚合温度能够选择30~150℃的任意温度,优选为50~100℃的范围。另外,反应可以以任意浓度进行,但浓度过低时难以得到高分子量的聚合物,浓度过高时,反应液的粘性变得过高而难以均匀地搅拌,因此单体浓度优选为1~50、更优选为5~30。反应初期以高浓度进行,其后可以追加有机溶剂。

在上述自由基聚合反应中,自由基聚合引发剂相对于单体的比率较多时,所得高分子的分子量变小,自由基聚合引发剂相对于单体的比率较少时,所得高分子的分子量变大,因此自由基引发剂相对于聚合单体的比率优选为0.1~10摩尔%。另外,聚合时也可以追加

各种单体成分、溶剂、引发剂等。

[聚合物的回收]

从利用上述反应得到的、能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的反应溶液中回收所生成的高分子时,将反应溶液投入至不良溶剂,使这些聚合物沉淀即可。作为用于沉淀的不良溶剂,可列举出甲醇、丙酮、己烷、庚烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、二乙醚、甲乙醚、水等。投入至不良溶剂中而发生沉淀的聚合物可以在过滤回收后,在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,重复进行 2 次~10 次使沉淀回收的聚合物再溶解于有机溶剂并再沉淀回收的操作时,能够减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,例如可列举出醇类、酮类、烃等,使用选自这些之中的 3 种以上不良溶剂时,精制效率进一步提高,故而优选。

关于本发明所使用的感光性组合中含有的能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的分子量,考虑到所得侧链型高分子膜的强度、形成膜时的作业性以及膜的均匀性时,利用 GPC (Gel Permeation Chromatography, 凝胶渗透色谱) 法测定的重均分子量优选为 2000 ~ 1000000、更优选为 5000 ~ 100000。

[感光性组合物的制备]

本发明中使用的感光性组合物通过含有能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子而构成。并且,优选以适合形成液晶取向膜的方式制成涂布液。即,本发明所使用的感光性组合物优选以用于形成树脂覆膜的树脂成分溶解于有机溶剂而成的溶液的形式来制备。此处,树脂成分是指包含上述能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的树脂成分。此时,树脂成分的含量在感光性组合物中优选为 1 ~ 20 质量%、更优选为 3 ~ 15 质量%、特别优选为 3 ~ 10 质量%。

上述感光性组合物中,树脂成分可以是全部均为能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子,在不损害液晶表现能力和感光性能力的范围内,也可以混合除此之外的其它聚合物。此时,树脂成分中的其它聚合物的含量为 0.5 ~ 80 质量%、优选为 1 ~ 50 质量%。

这种其它聚合物例如可列举出包含聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺酸、聚酰亚胺等且不是能够表现出液晶性的感光性侧链型高分子的聚合物等。

< 有机溶剂 >

本发明所使用的感光性组合物中使用的有机溶剂只要是能够溶解树脂成分的有机溶剂就没有特别限定。以下列举出其具体例。

可列举出 :N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基-2-吡咯烷酮、N- 甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮、N- 乙烯基吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基脌、吡啶、二甲基砷、六甲基亚砷、 γ -丁内酯、3-甲氧基-N, N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N, N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N, N-二甲基丙酰胺、1, 3-二甲基-咪唑啉酮、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚等。它们可以单独使用,也可以混合使用。

本发明中使用的感光性组合物可以含有上述成分之外的成分。作为其例子,是在涂布

感光性组合物时提高膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂或化合物,提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物等。

作为提高膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂(不良溶剂)的具体例,可列举出以下溶剂。

例如可列举出异丙醇、甲氧基甲基戊醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、1-己醇、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂等。

这些不良溶剂可以使用1种,也可以混合使用多种。使用上述那样的溶剂时,为了不使感光性组合物中包含的溶剂整体的溶解性显著降低,优选为溶剂整体的5~80质量%、更优选为20~60质量%。

作为提高膜厚均匀性、表面平滑性的化合物,可列举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。

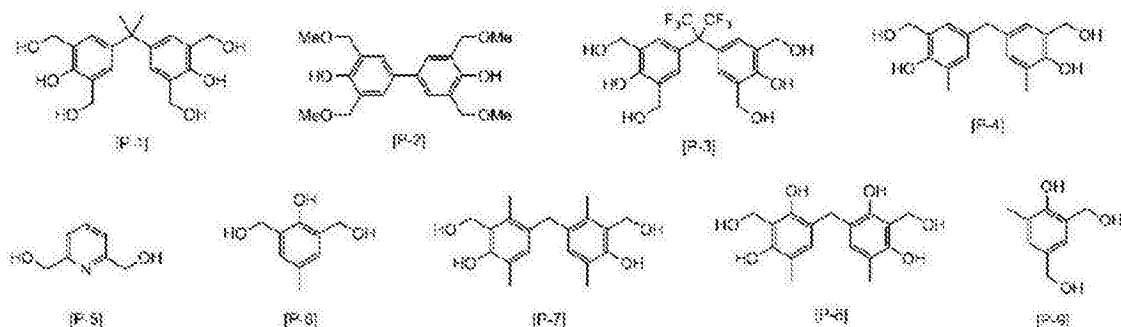
更具体而言,例如可列举出Eftop 301、EF303、EF352(Tohkem products Corporation制);Megafac F171、F173、R-30(DIC CORPORATION制);Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M Limited制);AsahiGuard AG710(旭硝子株式会社制);Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC10(AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.制)等。这些表面活性剂的使用比例相对于感光性组合物中含有的树脂成分100质量份优选为0.01~2质量份、更优选为0.01~1质量份。

作为提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物的具体例,可列举出如下示出的含官能性硅烷的化合物等。

例如可列举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三乙三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三

甲氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

进而,为了提高基板与液晶取向膜的密合性、且防止构成液晶表示元件时由背光导致的电特性降低等,可以在感光性组合物中含有如下那样的酚醛塑料系、含环氧基的化合物的添加剂。以下示出具体化的酚醛塑料系添加剂,但不限于该结构。



作为具体的含环氧基的化合物,可例示出:乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N',N',-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N',N',-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

使用用于提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物时,其用量相对于感光性组合物中含有的树脂成分 100 质量份优选为 0.1 ~ 30 质量份、更优选为 1 ~ 20 质量份。用量不足 0.1 质量份时,无法期待提高密合性的效果,多于 30 质量份时,有时液晶的取向性变差。

本发明所使用的感光性组合物也可以添加光敏剂。作为光敏剂,优选为无色增敏剂和三重态增敏剂。

作为光敏剂的具体例,有芳香族硝基化合物、香豆素(7-二乙氨基-4-甲基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、羰基双香豆素、芳香族 2-羟基酮、以及被氨基取代的芳香族 2-羟基酮(2-羟基二苯甲酮、单对(二甲氨基)-2-羟基二苯甲酮或二对(二甲氨基)-2-羟基二苯甲酮)、苯乙酮、蒽醌、氧杂蒽酮、硫代氧杂蒽酮、苯并蒽酮、噻唑啉(2-苯甲酰亚甲基-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(α-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(4-联苯基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(4-联苯基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(对氟苯甲酰亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉)、噁唑啉(2-苯甲酰亚甲基-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(α-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(4-联苯基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(4-联苯基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(对氟苯甲酰亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉)、苯并噻唑、硝基苯胺(间硝基苯胺或对硝基苯胺、2,4,6-三硝基苯胺)或硝基萘(5-硝基萘)、2-[(间羟基对甲氧基)苯乙烯基]苯并噻唑、苯偶姻烷基醚、N-烷基化酞酮、苯乙酮缩酮(2,2-二甲氧基苯基乙酮)、萘、蒽(2-萘甲醇、2-萘羧酸、9-蒽甲醇、9-蒽羧酸)、苯并吡喃、偶氮中氮茛等。

优选为芳香族 2-羟基酮(二苯甲酮)、香豆素、香豆素酮、羰基双香豆素、苯乙酮、蒽醌、氧杂蒽酮、硫代氧杂蒽酮或苯乙酮缩酮。

感光性组合物中除了上述物质之外,只要在不损害本发明效果的范围内,出于改变液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的目的,可以添加介电体、导电物质,进而出于在制成液晶取向膜时提高膜硬度、致密度的目的,可以添加交联性化合物。

[液晶取向膜和液晶表示元件]

本发明中使用的感光性组合物通过涂布在基板上并利用光照射来实施光取向处理后,加热至液晶取向膜显示液晶性的温度为止,从而高效地赋予取向控制能力,进而照射紫外线从而能够将由加热得到的取向状态固定化。像这样,感光性组合物通过经由光取向处理、加热至液晶相转变温度的工序和无偏振紫外线的照射,从而能够形成液晶取向膜,能够用于制造横向电场驱动型的液晶表示元件。

液晶表示元件由本发明中使用的感光性组合物得到带液晶取向膜的基板后,利用公知方法制作液晶单元,从而制成横向电场驱动型的液晶表示元件。

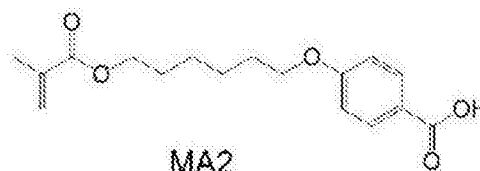
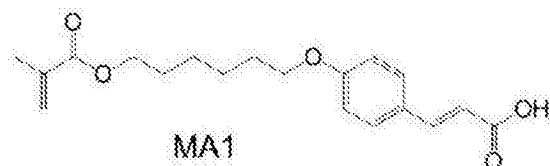
若列举出液晶单元的一个制作例,则可例示出如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一个基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面成为内侧的方式粘贴于另一个基板,减压注入液晶并密封的方法;或者,向散布有间隔物的液晶取向膜面滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等。此时,一个基板优选使用具有横向电场驱动用梳齿状结构的电极的基板。此时的间隔物直径优选为 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。该间隔物直径决定用于夹持液晶层的一对基板的间距、即液晶层的厚度。

实施例

针对本发明的实施方式,列举实施例来更详细地说明。需要说明的是,本发明不受这些实施例的限定性解释。

实施例中使用的简称如下所示。

(甲基丙烯酸类单体)



[0089] (有机溶剂)

THF : 四氢呋喃

NMP : N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

BC : 丁基溶纤剂

(聚合引发剂)

AIBN : 2, 2' - 偶氮双异丁腈

[相转变温度的测定]

由实施例得到的聚合物的液晶相转变温度使用差示扫描量热测定 (DSC)、DSC3100SR(マック・サイエンス公司制) 来测定。

< 合成例 1 >

将 MA1 (2.33g、7.0mmol) 溶解在 NMP (21.5g) 中, 利用隔膜泵进行脱气后, 添加 AIBN (57.5mg、0.35mmol) 并再次进行脱气。其后, 以 65°C 使其反应 20 小时, 得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。向该聚合物溶液中添加 BC (15.9g) 并搅拌, 从而得到作为感光性组合

物的液晶取向剂 (A)。该液晶取向剂 (A) 中的聚合物的数均分子量为 16000、重均分子量为 28000。该聚合物的液晶相转变温度为 145 ~ 190℃。

<合成例 2>

将 MA1 (0.47g、1.4mmol)、MA2 (1.72g、5.6mmol) 溶解在 NMP (20.2g) 中, 利用隔膜泵进行脱气后, 添加 AIBN (57.5mg、0.35mmol) 并再次进行脱气。其后, 以 65℃ 使其反应 20 小时, 得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。向该聚合物溶液中添加 BC (14.9g) 并搅拌, 从而得到作为感光性组合物的液晶取向剂 (B)。该液晶取向剂中的聚合物的数均分子量为 14000、重均分子量为 24000。该聚合物的液晶相转变温度为 135 ~ 180℃。

<实施例 1>

[液晶单元的制作]

使用合成例 1 中得到的液晶取向剂 (A), 按照下述所示的步骤进行液晶单元的制作。基板是尺寸为 30mm×40mm、厚度为 0.7mm 的玻璃基板, 使用配置有将 ITO 膜图案化而形成的梳齿状像素电极的基板。像素电极具有中央部分发生弯曲的“<”字形电极要素经多个排列而构成的梳齿状形状。各电极要素的宽度方向的宽度是 10 μm, 电极要素间的间隔为 20 μm。形成各像素的像素电极由中央部分发生弯曲的“<”字形的电极要素多个排列而构成, 因此各像素的形状不是长方形状, 而具备与电极要素同样地在中央部分发生弯曲的、类似于粗体的“<”字的形状。并且, 各像素以该中央的弯曲部分为界被上下分割, 具有弯曲部分的上侧的第 1 区域和下侧的第 2 区域。对比各像素的第 1 区域和第 2 区域时, 构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即, 将后述液晶取向膜的取向处理方向作为基准时, 在像素的第 1 区域中, 以呈现 +15° 的角度 (顺时针) 的方式形成像素电极的电极要素, 在像素的第 2 区域中, 以呈现 -15° 的角度 (顺时针) 的方式形成像素电极的电极要素。即, 各像素的第 1 区域与第 2 区域如下构成: 通过在像素电极与对向电极之间施加电压而诱发的液晶的、基板面内的旋转动作 (平面切换) 的方向互为相反方向。

将合成例 1 中得到的液晶取向剂 (A) 旋涂在所准备的上述带电极的基板上。接着, 用 70℃ 的热板干燥 90 秒钟, 形成膜厚为 100nm 的感光性侧链型高分子膜。接着, 隔着偏振板以 5mJ/cm² 对该膜面照射 313nm 的紫外线, 用 150℃ 的热板加热 10 分钟, 得到带由侧链型高分子膜形成的液晶取向膜的基板。另外, 作为对向基板, 对未形成电极且具有高度 4 μm 的柱状间隔物的玻璃基板也同样地形成感光性侧链型高分子膜, 实施取向处理。在一个基板的液晶取向膜上印刷密封剂 (协力化学株式会社制、XN-1500T)。接着, 以两基板的液晶取向膜面相对且取向方向达到 0° 的方式粘贴另一个基板后, 使密封剂热固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶 MLC-2041 (MERCK CORPORATION 制), 密封注入口, 得到具备 IPS (In-Planes Switching, 平面切换) 模式的液晶表示元件构成的液晶单元。

(2 次照射工艺)

制作液晶单元后, 利用 120℃ 的烘箱进行 60 分钟的再取向处理。其后, 在使液晶单元的像素电极与对向电极之间短路的状态下, 以 20J/cm² 对液晶单元照射 (2 次照射) 穿过了 365nm 的带通滤波器而得到的紫外线。2 次照射后, 测定液晶单元的电压保持率。另外, 进行残影评价、熟化后的单元观察。将液晶单元在 60℃ 的烘箱中进行 336 小时的熟化。观察熟化后的液晶单元中是否产生亮点、取向不良等。

(电压保持率的测定)

液晶单元的电压保持率的测定通过将在 70℃ 的温度下施加 60 μ s 的 5V 电压,在 1667ms 后电压维持于何种程度作为电压保持率来进行计算。需要说明的是,电压保持率的测定使用了 TOYO Corporation 制的 VHR-1。

(残影评价)

将实施例 1 中准备的 IPS 模式用液晶单元设置在以偏振轴垂直的方式配置的 2 片偏振板之间,在未施加电压的状态下点亮背光,调整液晶单元的配置角度以使透射光的亮度达到最小。然后,将使液晶单元从像素的第 2 区域最暗的角度旋转至第 1 区域最暗的角度时的旋转角度作为初期取向方位角并算出。接着,在 60℃ 的烘箱中以 30Hz 的频率施加 336 小时的 16V_{pp} 的交流电压。其后,使液晶单元的像素电极与对向电极之间呈现短路状态,直接在室温下放置 1 小时。放置后,同样地测定取向方位角,将交流驱动前后的取向方位角之差作为角度 Δ (度、deg.) 并算出。

(熟化后的单元观察)

针对上述残影评价后的液晶单元,通过将偏振板制成交叉棱镜状态的偏振光显微镜来进行观察。旋转液晶单元而使其呈现黑色表示状态时,将没有亮点、取向不良的状态记作良好。

<实施例 2>

2 次照射工艺时,以 5J/cm² 照射 (2 次照射) 穿过了 313nm 的带通滤波器而得到的紫外线,除此之外,利用与实施例 1 相同的步骤制作单元。将评价结果示于表 1。

<实施例 3>

与实施例 1 同样操作,将合成例 1 中得到的液晶取向剂 (A) 旋涂于带电极的基板。接着,用 70℃ 的热板干燥 90 秒钟,形成膜厚为 100nm 的液晶取向膜。接着,隔着偏振板以 5mJ/cm² 对其感光性侧链型高分子膜面照射 313nm 的紫外线,用 150℃ 的热板加热 10 分钟,将基板冷却 30 分钟,进而以 1J/cm² 对侧链型高分子膜面照射 (2 次照射) 穿过了 365nm 的带通滤波器而得到的紫外线,从而得到带液晶取向膜的基板。另外,与实施例 1 同样操作,将对向基板进行组合而得到具备 IPS 模式的液晶表示元件构成的液晶单元。其后,与实施例 1 同样操作,进行再取向处理,进行电压保持率的测定和残影评价、熟化后的单元观察。

<实施例 4>

对基板实施 2 次照射工艺时,以 500mJ/cm² 对侧链型高分子膜面照射 (2 次照射) 穿过了 313nm 的带通滤波器而得到的紫外线,除此之外,利用与实施例 3 相同的步骤制作单元。将评价结果示于表 1。

<实施例 5 ~ 8>

使用合成例 2 中得到的液晶取向剂 (B),使用与实施例 1 ~ 4 相同的方法制作液晶单元。将所用的液晶取向剂、紫外线照射量 (1 次照射)、2 次照射波长、2 次照射量和评价结果总结示于表 1。

<比较例 1>

关于比较例 1,利用与实施例 1 相同的步骤制作液晶单元后,用 120℃ 的烘箱进行 60 分钟的再取向处理,但未进行 2 次照射工艺。针对该液晶单元,也进行了电压保持率的测定和残影评价、熟化后的单元观察。将所用的液晶取向剂、评价结果示于表 1。

<比较例 2>

关于比较例 2, 利用与实施例 5 相同的步骤制作液晶单元后, 用 120℃ 的烘箱进行 60 分钟的再取向处理, 但未进行 2 次照射工艺。针对该液晶单元, 也进行了电压保持率的测定和残影评价、熟化后的单元观察。将所用的液晶取向剂、评价结果示于表 1。

[表 1]

	液晶 取向剂	2次照射工艺		电压保持率 (70℃ 1667毫秒)	熟化后 单元观察结果	角度 $\angle$ (deg.)
		对基板的照射	对单元的照射			
实施例1	A	无	365nm 20J/cm ²	92%	良好	0.1
实施例2	A	无	313nm 5J/cm ²	91%	良好	0.1
实施例3	A	365nm 1J	无	90%	良好	0.1
实施例4	A	313nm 500mJ/cm ²	无	93%	良好	0.1
比较例1	A	无	无	76%	产生亮点	0.1
实施例5	B	无	365nm 20J/cm ²	84%	良好	0
实施例6	B	无	313nm 5J/cm ²	82%	良好	0
实施例7	B	365nm 1J/cm ²	无	86%	良好	0
实施例8	B	313nm 500mJ/cm ²	无	88%	良好	0
比较例2	B	无	无	82%	产生亮点	0

根据上述结果, 与未进行 2 次照射的单元相比, 导入了 2 次照射工艺的液晶单元的电压保持率显示高数值。考虑这是因为: 未反应的感光性基团减少、通过光交联反应而使聚合物之间的交联推进。

进而, 观察熟化后的单元的结果, 进行 2 次照射的单元显示良好的取向性, 但未进行 2 次照射的比较例 1、2 产生微小的亮点。考虑这是因为: 残留的未反应感光性基团、单体因热熟化而移动或发生结晶化, 从而阻碍液晶的取向。但可以认为: 通过导入 2 次照射工艺, 残留的未反应基团、单体被消耗, 从而抑制亮点的发生。

产业上的可利用性

根据本发明, 能够得到高效维持取向控制能力且可靠性优异的液晶表示元件, 该横向电场驱动型的液晶表示元件可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视等各种表示用途。

需要说明的是, 将 2013 年 3 月 19 日申请的日本专利申请 2013-57047 号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容援引至此, 作为本发明说明书的公开而引入。

附图标记说明

- 1: 侧链型高分子膜、2、2a: 侧链
- 3: 侧链型高分子膜、4、4a: 侧链
- 5: 侧链型高分子膜、6、6a: 侧链
- 7: 侧链型高分子膜、8、8a: 侧链

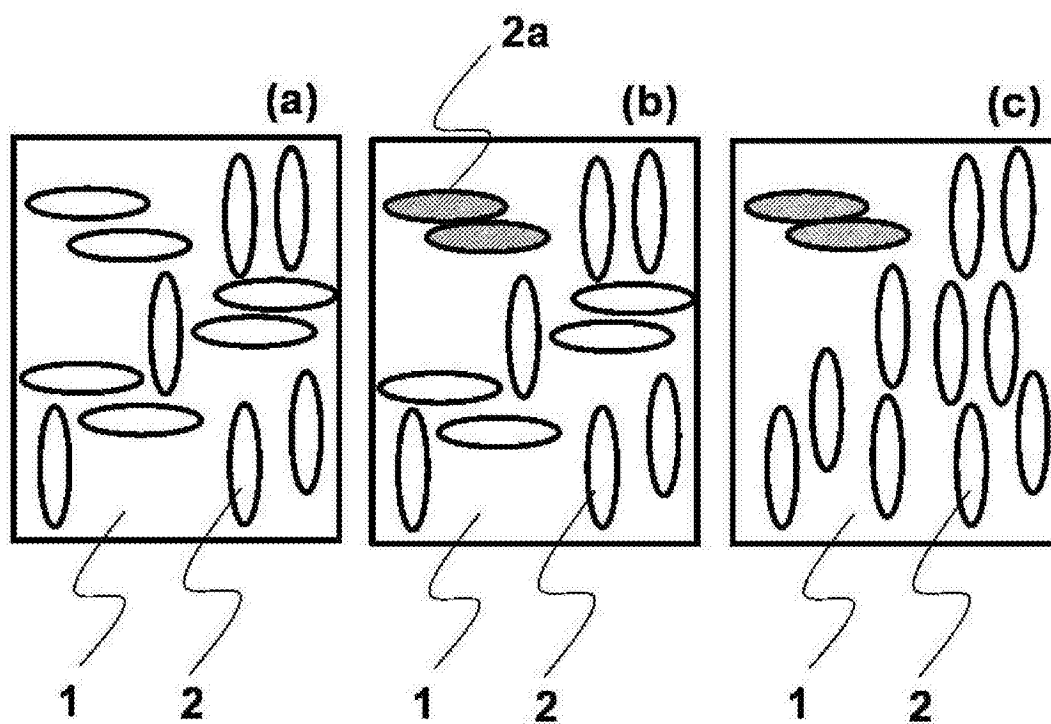


图 1

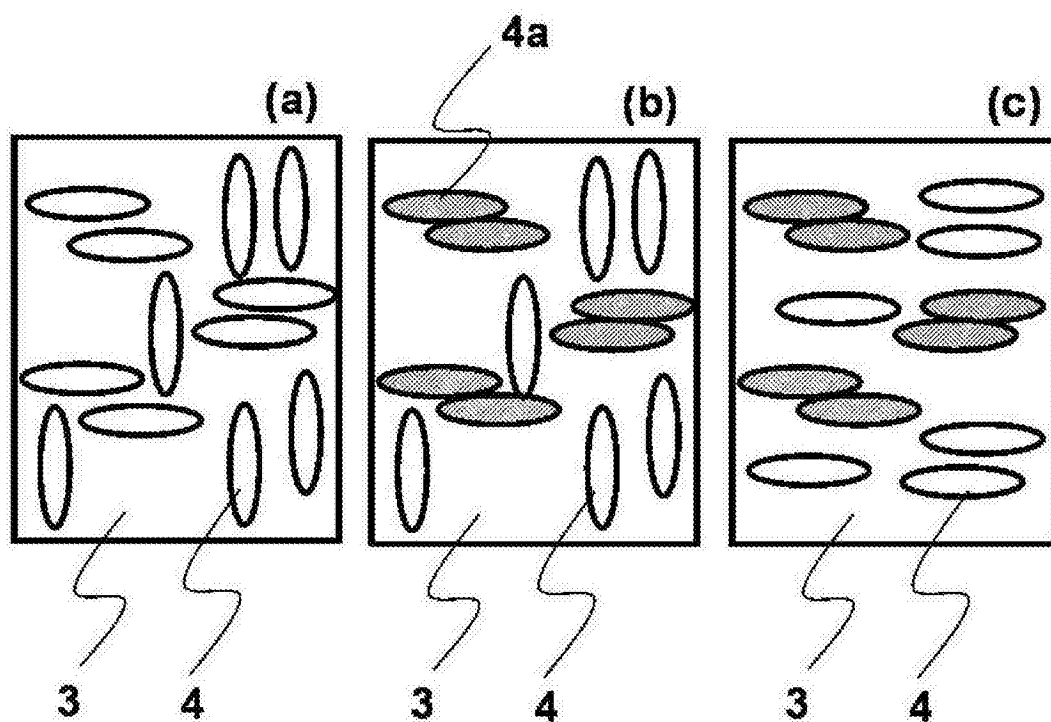


图 2

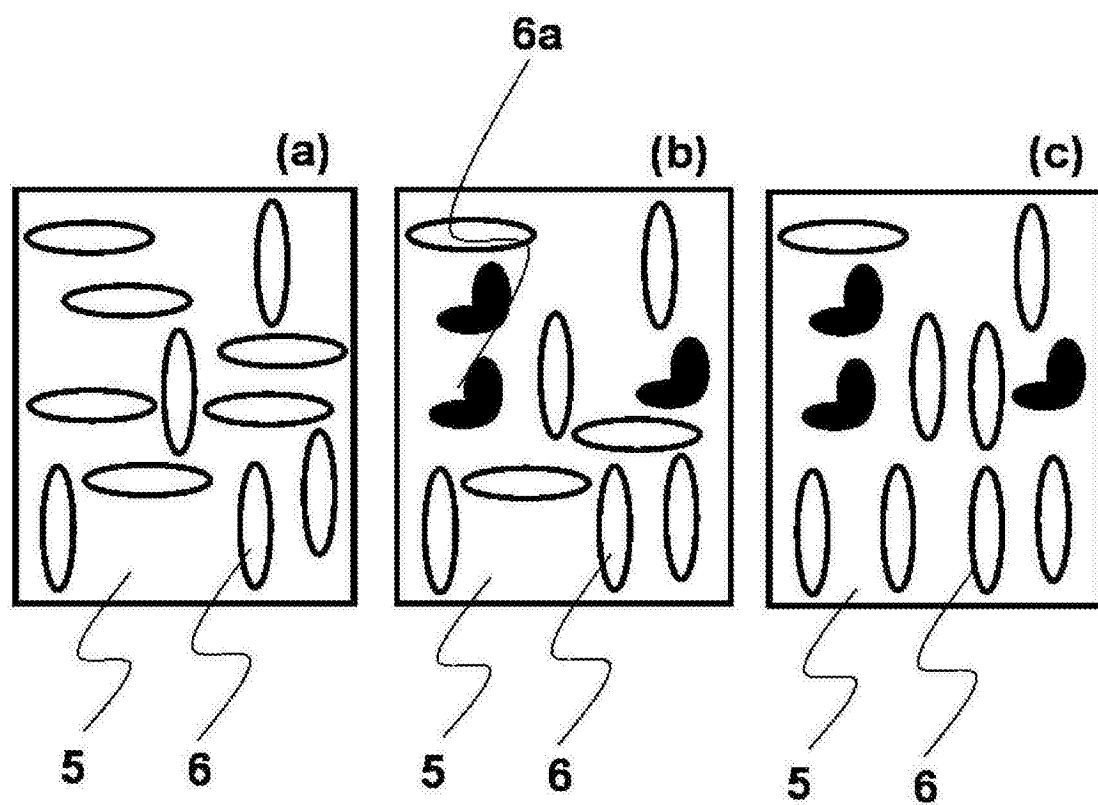


图 3

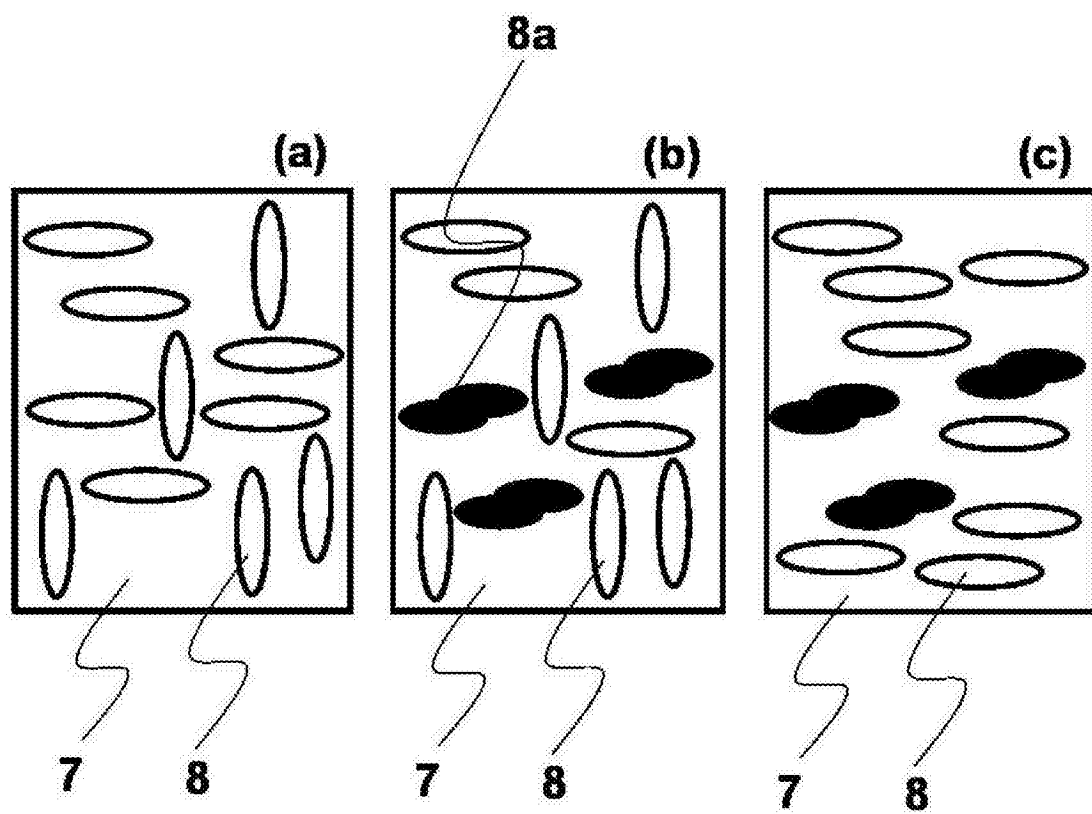


图 4

专利名称(译)	横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法		
公开(公告)号	CN105339837A	公开(公告)日	2016-02-17
申请号	CN201480029107.7	申请日	2014-03-19
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业有限公司. 兵库县		
[标]发明人	后藤耕平 芦泽亮一 山之内洋一 万代淳彦 南悟志 名木达哉 川月喜弘 近藤瑞穗		
发明人	后藤耕平 芦泽亮一 山之内洋一 万代淳彦 南悟志 名木达哉 川月喜弘 近藤瑞穗		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
CPC分类号	C08F20/30 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F1/134363		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2013057047 2013-03-19 JP		
其他公开文献	CN105339837B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供以高效率赋予取向控制能力、可靠性优异的横向电场驱动型液晶表示元件。一种横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法，其具备如下工序：[I]将含有(A)在特定温度范围内表现出液晶性的感光性侧链型高分子和(B)有机溶剂的感光性组合物涂布在具有横向电场驱动用导电膜的基板上，从而形成感光性侧链型高分子膜的工序；[II]对前述感光性侧链型高分子膜照射偏振紫外线，从而制成侧链型高分子膜的工序；[III]加热前述侧链型高分子膜的工序；[IV]其后，进一步照射紫外线的工序。

