



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109565115 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

(21) 申请号 201780049971.7  
 (22) 申请日 2017.08.10  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 109565115 A  
 (43) 申请公布日 2019.04.02  
 (30) 优先权数据  
 2016-160007 2016.08.17 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.02.15  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2017/029044 2017.08.10  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02018/034223 JA 2018.02.22  
 (73) 专利权人 夏普株式会社  
 地址 日本国大阪府堺市堺区匠町1番地  
 (72) 发明人 水崎真伸 箕浦洁  
 (74) 专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代  
 理有限公司 44334  
 代理人 汪飞亚 刁冬梅

(51) Int.Cl.  
 H01Q 13/22 (2006.01)  
 G09K 19/12 (2006.01)  
 G09K 19/18 (2006.01)  
 G02F 1/13 (2006.01)  
 G02F 1/1339 (2006.01)  
 G02F 1/1368 (2006.01)  
 H01Q 3/34 (2006.01)  
 H01Q 3/44 (2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 105706264 A, 2016.06.22  
 CN 1694223 A, 2005.11.09  
 CN 104516154 A, 2015.04.15  
 CN 1798786 A, 2006.07.05  
 KR 20080062263 A, 2008.07.03  
 TW 495630 B, 2015.02.11  
 US 2011024758 A1, 2011.02.03  
 CN 1608119 A, 2005.04.20  
 CN 105324718 A, 2016.02.10  
 CN 101308266 A, 2008.11.19

审查员 楚亚楠

权利要求书2页 说明书29页 附图10页

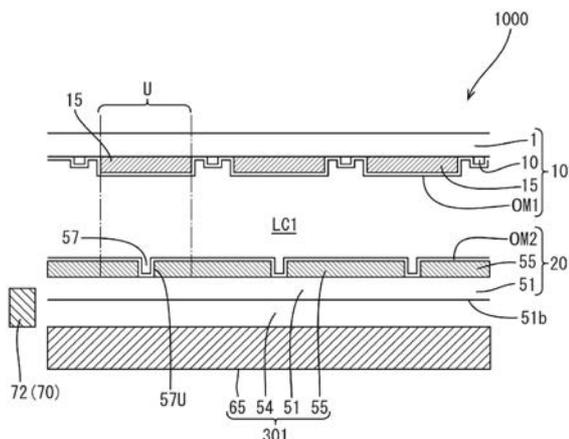
(54) 发明名称

扫描天线用液晶单元及扫描天线用液晶单元的制造方法

(57) 摘要

本发明的液晶单元具备:TFT基板(101),具有第1电介质基板(1)、由第1电介质基板(1)支撑的多个TFT及贴片电极;缝隙基板(201),具有第2电介质基板(51)、由第2电介质基板(51)支撑的包含多个缝隙的缝隙电极;液晶层(LC),介置于以贴片电极侧与缝隙电极侧对向的形式配置的TFT基板(101)与缝隙基板(201)之间;及密封材(S),以包围液晶层(LC)的形式介置于TFT基板(101)与缝隙基板(201)之间。液晶层(LC)含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物,密封材(S)含有烯-硫醇系化合物,所述烯-硫醇系化合物是烯化合

物与硫醇化合物利用自由基键合而成。



CN 109565115 B

1. 一种扫描天线用液晶单元,其特征在于,具备:

TFT基板,具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连接的多个贴片电极;

缝隙基板,具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极;

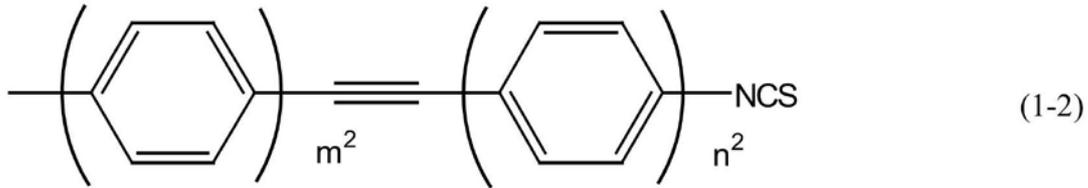
液晶层,以使所述缝隙与所述贴片电极对应而配置的方式,介置于以所述贴片电极侧与所述缝隙电极侧对向的形式配置的所述TFT基板与所述缝隙基板之间;及

密封材,以包围所述液晶层的形式介置于所述TFT基板与所述缝隙基板之间;且

所述液晶层含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物;

所述密封材含有烯-硫醇系化合物,所述烯-硫醇系化合物是烯化合物与硫醇化合物利用自由基键合而成。

2. 根据权利要求1所述的扫描天线用液晶单元,其中所述含异硫氰酸酯基的液晶化合物包含下述化学式(1-1)及化学式(1-2)中的任一化学式所示的结构,



所述化学式(1-1)及化学式(1-2)中, $n^1$ 、 $m^2$ 及 $n^2$ 分别为1~5的整数,亚苯基中的H也可被取代为F或Cl。

3. 根据权利要求1或2所述的扫描天线用液晶单元,其中所述硫醇化合物在一分子中含有2个以上的硫醇基。

4. 根据权利要求1或2所述的扫描天线用液晶单元,其中所述烯化合物在一分子中含有2个以上的碳-碳双键。

5. 根据权利要求1或2所述的扫描天线用液晶单元,其中所述密封材具有密封主体部及封堵部,所述密封主体部以包围所述液晶层的形式介置于所述TFT基板与所述缝隙基板之间,且具有将外侧与所述液晶层侧连通的包含孔部的注入部,所述封堵部封堵所述注入部的所述孔部,且

所述密封主体部及/或所述封堵部含有所述烯-硫醇系化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的扫描天线用液晶单元,其中所述TFT基板及/或所述缝隙基板具有取向膜,所述取向膜配置于液晶层侧,且由聚酰亚胺系树脂构成。

7. 一种扫描天线用液晶单元的制造方法,具有以下的步骤:

对TFT基板或缝隙基板中的任一基板,以框状赋予滴下注入法用密封材组合物的步骤,所述TFT基板具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连

接的多个贴片电极,所述缝隙基板具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极,所述滴下注入法用密封材组合物包含烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂,并且通过光及/或热而硬化;

在所述一基板上,利用滴下注入法,向框状的所述滴下注入法用密封材组合物的内侧赋予含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶材料的步骤;

使所述一基板上的所述滴下注入法用密封材组合物预硬化的步骤;

以夹着所述滴下注入法用密封材组合物的形式使所述一基板与另一基板贴合的步骤;

及

使所述滴下注入法用密封材组合物正式硬化的步骤。

8. 一种扫描天线用液晶单元的制造方法,具有以下的步骤:

对TFT基板或缝隙基板中的任一基板,以一部分缺口那样的框状赋予通过光及/或热而硬化的密封材组合物的步骤,所述TFT基板具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连接的多个贴片电极,所述缝隙基板具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极;

使所述一基板上的所述密封材组合物预硬化的步骤;

以夹着所述密封材组合物的形式使所述一基板与另一基板贴合的步骤;

使所述密封材组合物正式硬化的步骤;

从正式硬化后的所述密封材组合物中由所述一部分缺口的部分构成的注入口部,利用真空注入法,注入含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶材料的步骤;

以堵塞所述注入口部的方式赋予封堵材组合物的步骤,所述封堵材组合物包含烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂,并且通过光及/或热而硬化;及

使所述封堵材组合物硬化而形成封堵部的步骤。

9. 根据权利要求7或8所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述自由基聚合引发剂由通过光而生成自由基的光自由基聚合引发剂或通过热而生成自由基的热自由基聚合引发剂组成。

10. 根据权利要求9所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述自由基聚合引发剂由具有苄基或噻吨酮基的化合物组成。

11. 根据权利要求9所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述自由基聚合引发剂由偶氮化合物组成。

12. 根据权利要求9所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述自由基聚合引发剂由有机过氧化物组成。

13. 根据权利要求7或8所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述硫醇化合物在一分子中含有2个以上的硫醇基。

14. 根据权利要求7或8所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述烯化合物在一分子中含有2个以上的碳-碳双键。

15. 根据权利要求7或8所述的扫描天线用液晶单元的制造方法,其中所述TFT基板及/或所述缝隙基板具有取向膜,所述取向膜配置于液晶层侧,且由聚酰亚胺系树脂构成。

## 扫描天线用液晶单元及扫描天线用液晶单元的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种扫描天线用液晶单元及扫描天线用液晶单元的制造方法。

### 背景技术

[0002] 用于移动通信、卫星广播等的天线需要能变更波束方向的波束扫描功能。作为具有这样的功能的天线,提出了利用液晶材料(包含向列型液晶、高分子分散液晶)的大介电各向异性(双折射率)的扫描天线(例如专利文献1~3)。这种扫描天线具备在一对带有电极的基板间夹着液晶层的构成(也就是扫描天线用液晶单元)。

[0003] 现有技术文献

[0004] [专利文献]

[0005] [专利文献1]日本专利特表2013-539949号公报

[0006] [专利文献2]日本专利特表2016-512408号公报

[0007] [专利文献3]日本专利特表2009-538565号公报

### 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题

[0009] 扫描天线需要在千兆赫频带下具有足够水平的介电常数各向异性( $\Delta\epsilon$ )的液晶化合物。因此,作为扫描天线用液晶化合物,使用具备高介电常数各向异性的含异硫氰酸酯基的液晶化合物成为实质上必不可缺的状态。

[0010] 然而,含异硫氰酸酯基的液晶化合物具备不耐光(紫外线、可见光等)且容易氧化的性质,结果为,有时会导致液晶单元的基板间的电压保持率(VHR:Voltage Holding Ratio)大幅降低。如果电压保持率降低,那么扫描天线中会产生动作不良,因此成为问题。

[0011] 此处,一边参照图1一边说明在液晶单元内由含异硫氰酸酯基的液晶化合物形成导致电压保持率降低的杂质的机理。图1是表示由含异硫氰酸酯基的液晶化合物形成包含稳定自由基的杂质的机理的说明图。如图1所示,化学式(a-1)所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物具备在亚苯基上键合有异硫氰酸酯基的结构( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ),该异硫氰酸酯基容易与从液晶单元的外部渗入的水分( $\text{H}_2\text{O}$ )或存在于周围的具备活性氢的官能基(例如羧基、羟基等)反应。这样的反应的结果为,由含异硫氰酸酯基的液晶化合物形成具有硫代氨基甲酸酯键的化合物或如化学式(a-2)所示的具有其他键( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CS}-\text{O}-$ )的化合物。这些键当被光照射时容易发生裂解(光裂解),形成如化学式(a-3)及化学式(a-4)所示的分别包含自由基的1组化合物。

[0012] 这些之中,化学式(a-3)所示的化合物特别容易与氧反应。当化学式(a-3)被氧化时,形成包含活性高且稳定的自由基的化合物(化学式(a-5)所示的化合物)。这样的自由基在液晶层中不易消失,因此起因于自由基而在液晶层中产生离子成分的概率变高,引起液晶单元的电压保持率降低。

[0013] 但是,含异硫氰酸酯基的液晶化合物通常具备多个亚苯基连结而成的结构。亚苯

基的数量越多,越容易在长波长区域(350nm以上或400nm以上的光)产生光吸收。另外,如果在多个亚苯基之间包含二苯乙炔基,那么容易吸收更长波长(400nm以上或420nm以上的光),容易因所述硫代氨基甲酸酯键等的光裂解而形成自由基,及产生对所形成的自由基的氧化反应。

[0014] 本发明的目的在于提供一种扫描天线用液晶单元等,所述扫描天线用液晶单元使用含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶层,抑制电压保持率的降低。

[0015] 解决问题的方案

[0016] 本发明的扫描天线用液晶单元的特征在于具备:TFT(thin film transistor,薄膜晶体管)基板,具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连接的多个贴片电极(patch electrode);缝隙基板,具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极;液晶层,以使所述缝隙与所述贴片电极对应而配置的方式,介置于以所述贴片电极侧与所述缝隙电极侧对向的形式配置的所述TFT基板与所述缝隙基板之间;及密封材,以包围所述液晶层的形式介置于所述TFT基板与所述缝隙基板之间;且所述液晶层含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物,所述密封材含有烯-硫醇系化合物,所述烯-硫醇系化合物是烯化合物与硫醇化合物利用自由基键合而成。此外,本说明书中,将烯化合物与硫醇化合物利用自由基键合而成的化合物称为烯-硫醇系化合物。

[0017] 所述扫描天线用液晶单元中,优选所述含异硫氰酸酯基的液晶化合物包含后述的下述化学式(5-1)及化学式(5-2)中的任一化学式所示的结构。

[0018] 所述扫描天线用液晶单元中,优选所述硫醇化合物在一分子中含有2个以上的硫醇基。

[0019] 所述扫描天线用液晶单元中,优选所述烯化合物在一分子中含有2个以上的碳-碳双键。

[0020] 所述扫描天线用液晶单元中,优选所述密封材具有密封主体部及封堵部,所述密封主体部以包围所述液晶层的形式介置于所述TFT基板与所述缝隙基板之间,且具有将外侧与所述液晶层侧连通的包含孔部的注入口部,所述封堵部封堵所述注入口部的所述孔部,且所述密封主体部及/或所述封堵部含有所述烯-硫醇系化合物。

[0021] 所述扫描天线用液晶单元中,优选所述TFT基板及/或所述缝隙基板具有取向膜,所述取向膜配置于液晶层侧,且由聚酰亚胺系树脂构成。

[0022] 另外,本发明的扫描天线用液晶单元的制造方法具有以下的步骤:对TFT基板或缝隙基板中的任一基板,以框状赋予ODF(One Drop Filling,滴下注入法)用密封材组合物的步骤,所述TFT基板具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连接的多个贴片电极,所述缝隙基板具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极,所述ODF用密封材组合物包含烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂,并且通过光及/或热而硬化;在所述一基板上,利用ODF法,向框状的所述ODF用密封材组合物的内侧赋予含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶材料的步骤;使所述一基板上的所述ODF用密封材组合物预硬化的步骤;以夹着所述ODF用密封材组合物的形式使所述一基板与另一基板贴合的步骤;及使所述ODF用密封材组合物正式硬化的步骤。

[0023] 另外,本发明的另一扫描天线用液晶单元的制造方法具有以下的步骤:对TFT基板或缝隙基板中的任一基板,以一部分缺口那样的框状赋予通过光及/或热而硬化的密封材

组合物的步骤,所述TFT基板具有第1电介质基板、由所述第1电介质基板支撑的多个TFT及与所述TFT电连接的多个贴片电极,所述缝隙基板具有第2电介质基板、及由所述第2电介质基板支撑的包含多个缝隙的缝隙电极;使所述一基板上的所述密封材组合物预硬化的步骤;以夹着所述密封材组合物的形式使所述一基板与另一基板贴合的步骤;使所述ODF用密封材组合物正式硬化的步骤;从正式硬化后的所述密封材组合物中由所述一部分缺口的部分构成的注入口部,利用真空注入法,注入含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶材料的步骤;以堵塞所述注入口部的方式赋予封堵材组合物的步骤,所述封堵材组合物包含烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂,并且通过光及/或热而硬化;及使所述封堵材组合物硬化而形成所述封堵部的步骤。

[0024] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,优选所述自由基聚合引发剂由通过光而生成自由基的光自由基聚合引发剂或通过热而生成自由基的热自由基聚合引发剂组成。

[0025] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,所述自由基聚合引发剂可由具有苜基或噻吨酮基的化合物组成。

[0026] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,所述自由基聚合引发剂可由偶氮化合物组成。

[0027] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,所述自由基聚合引发剂可由有机过氧化物组成。

[0028] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,优选所述硫醇化合物在一分子中含有2个以上的硫醇基。

[0029] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,优选所述烯化合物在一分子中含有2个以上的碳-碳双键。

[0030] 所述扫描天线用液晶单元的制造方法中,优选所述TFT基板及/或所述缝隙基板具有取向膜,所述取向膜配置于液晶层侧,且由聚酰亚胺系树脂构成。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,能提供一种扫描天线用液晶单元等,所述扫描天线用液晶单元使用含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶层,抑制电压保持率的降低。

## 附图说明

[0033] 图1是表示由含异硫氰酸酯基的液晶化合物形成具有稳定自由基的杂质的机理的说明图。

[0034] 图2是以示意的方式表示实施形态1的扫描天线的一部分的剖视图。

[0035] 图3是以示意的方式表示扫描天线所具备的TFT基板的俯视图。

[0036] 图4是以示意的方式表示扫描天线所具备的缝隙基板的俯视图。

[0037] 图5是以示意的方式表示TFT基板的天线单元区域的剖视图。

[0038] 图6是以示意的方式表示TFT基板的的天线单元区域的俯视图。

[0039] 图7是以示意的方式表示缝隙基板的的天线单元区域的剖视图。

[0040] 图8是以示意的方式表示构成扫描天线的天线单元的TFT基板、液晶层及缝隙基板的剖视图。

[0041] 图9是以示意的方式表示液晶单元的构成的剖视图。

[0042] 图10是以示意的方式表示利用真空注入法注入了液晶材料的液晶单元的注入口部及封堵部附近的放大图。

[0043] 图11是表示利用烯化合物与硫醇化合物的反应的氧捕捉机制的说明图。

[0044] 图12是表示利用滴下注入法制作液晶单元的步骤的流程图。

[0045] 图13是表示利用真空注入法制作液晶单元的步骤的流程图。

## 具体实施方式

[0046] [实施形态1]

[0047] (扫描天线的基本结构)

[0048] 扫描天线具备能变更波束方向的波束扫描功能,具有具备利用液晶材料的大介电常数 $M(\epsilon M)$ 的各向异性(双折射率)的多个天线单元的结构。扫描天线通过控制对各天线单元的液晶层所施加的电压,改变各天线单元的液晶层的有效介电常数 $M(\epsilon M)$ ,而由静电电容不同的多个天线单元形成二维图案。此外,因为液晶材料的介电常数具有频散,所以在本说明书中,将微波频段中的介电常数特别记为“介电常数 $M(\epsilon M)$ ”。

[0049] 从扫描天线发射或由扫描天线接收的电磁波(例如微波)被赋予与各天线单元的静电电容相应的相位差,根据由静电电容不同的多个天线单元形成的二维图案,在特定方向上具有强的定向性(波束扫描)。例如,从扫描天线发射的电磁波是通过下述方式而获得,即,考虑由各天线单元所赋予的相位差,而对输入电磁波入射到各天线单元并由各天线单元散射所得的球面波进行积分。

[0050] 此处,一面参照图2等一面说明本发明的一实施形态的扫描天线的基本结构。图2是以示意的方式表示实施形态1的扫描天线1000的一部分的剖视图。本实施形态的扫描天线1000是缝隙57呈同心圆状排列而成的放射线状线缝隙天线(radial inline slot antenna)。图2中以示意的方式表示从设置于呈同心圆状排列的缝隙的中心近旁的供电引脚72起沿着半径方向的剖面的一部分。此外,在其他实施形态中,缝隙的排列可为公知的各种排列(例如螺旋状、矩阵状)。

[0051] 扫描天线1000主要具备TFT基板101、缝隙基板201、配置于它们之间的液晶层LC1、及反射导电板65。扫描天线1000成为从TFT基板101侧收发微波的构成。TFT基板101及缝隙基板201是以夹着液晶层LC1相互对向的形式配置。

[0052] TFT基板101具备玻璃基板等电介质基板(第1电介质基板的一例)1、形成于电介质基板1的液晶层LC1侧的多个贴片电极15及多个TFT10、及形成于液晶层LC1侧的最表面的取向膜OM1。各TFT10上连接着图2中未图示的栅极总线及源极总线。

[0053] 缝隙基板201具备玻璃基板等电介质基板(第2电介质基板的一例)51、形成于电介质基板51的液晶层LC1侧的缝隙电极55、及形成于液晶层LC1侧的最表面的取向膜OM2。缝隙电极55具备多个缝隙57。

[0054] 作为TFT基板101及缝隙基板201中所使用的电介质基板1、51,以对微波的介电损耗小为优选,除玻璃基板以外,还可利用塑料基板。电介质基板1、51的厚度没有特别限制,例如优选 $400\mu\text{m}$ 以下,更优选 $300\mu\text{m}$ 以下。此外,电介质基板1、51的厚度的下限没有特别限制,为具备制造工艺等中能承受的强度的厚度即可。

[0055] 反射导电板65是以隔着空气层54与缝隙基板201对向的形式配置。此外,在其他实

施形态中,也可使用由对微波的介电常数M小的介电体(例如PTFE(polytetrafluoroethylene,聚四氟乙烯)等氟树脂)形成的层来代替空气层54。本实施形态的扫描天线1000中,缝隙电极55、反射导电板65、及它们之间的电介质基板51及空气层54作为波导301发挥功能。

[0056] 贴片电极15、包含缝隙57的缝隙电极55的部分(以下,有时称为“缝隙电极单元57U”)、及它们之间的液晶层LC1构成天线单元U。各天线单元U中,1个岛状的贴片电极15与1个孔状的缝隙57(缝隙电极单元57U)以对向的方式隔着液晶层LC1对向,分别构成液晶电容。本实施形态的扫描天线1000中,多个天线单元U呈同心圆状排列。此外,天线单元U具备与液晶电容电气并联连接的辅助电容。

[0057] 缝隙电极55在各缝隙电极单元57U中构成天线单元U,并且也作为波导301的壁发挥功能。因此,缝隙电极55需要抑制微波的透过的功能,由具有相对厚的厚度的金属层构成。作为这样的金属层,例如可列举Cu层、Al层等。例如,为了将10GHz的微波降低到1/150,Cu层的厚度设定为3.3 $\mu\text{m}$ 以上,Al层的厚度设定为4.0 $\mu\text{m}$ 以上。另外,为了将30GHz的微波降低到1/150,Cu层的厚度设定为1.9 $\mu\text{m}$ 以上,Al层的厚度设定为2.3 $\mu\text{m}$ 以上。关于构成缝隙电极55的金属层的厚度的上限,没有特别限制,但如果考虑像后述那样形成取向膜OM2,那么可以说越薄越优选。此外,如果使用Cu层作为金属层,那么具有比Al层形成得薄的优点。作为缝隙电极55的形成方法,可使用现有的液晶显示装置的技术中所利用的薄膜沉积法、或将金属箔(例如Cu箔、Al箔)贴附于基板上等其他方法。金属层的厚度例如设定为2 $\mu\text{m}$ 以上且30 $\mu\text{m}$ 以下。另外,在使用薄膜沉积法形成金属层的情况下,金属层的厚度例如设定为5 $\mu\text{m}$ 以下。反射导电板65例如可使用厚度为数mm的铝板、铜板等。

[0058] 贴片电极15并不是像缝隙电极55那样构成波导301的构件,因此由厚度比缝隙电极55小的金属层构成。此外,为了避免缝隙电极55的缝隙57附近的自由电子的振动诱发贴片电极15内的自由电子的振动时转化为热的损耗,电阻以低为优选。从量产性等观点来说,相比于Cu层,优选使用Al层,Al层的厚度例如优选0.5 $\mu\text{m}$ 以上且2 $\mu\text{m}$ 以下。

[0059] 关于天线单元U的排列间距,如专利文献1中所记载,将微波的波长设为 $\lambda$ 时,例如设定为 $\lambda/4$ 以下及/或 $\lambda/5$ 以下。波长 $\lambda$ 例如为25mm,该情况下的排列间距例如设定为6.25mm以下及/或5mm以下。

[0060] 扫描天线1000通过改变天线单元U所具有的液晶电容的静电电容值,而改变从各贴片电极15激振(再辐射)的微波的相位。因此,作为液晶层LC1,对微波的介电常数M( $\epsilon_M$ )的各向异性( $\Delta\epsilon_M$ )以大为优选,且 $\tan\delta_M$ (对微波的介电损耗角正切)以小为优选。例如,可优选使用M.Witteck et al.,SID 2015DIGESTpp.824-826中所记载的 $\Delta\epsilon_M$ 为4以上且 $\tan\delta_M$ 为0.02以下(均为19GHz的值)。此外,可使用九鬼、高分子55卷8月号pp.599-602(2006)中所记载的 $\Delta\epsilon_M$ 为0.4以上且 $\tan\delta_M$ 为0.04以下的液晶材料。

[0061] 虽然一般来说液晶材料的介电常数具有频散,但对微波的介电各向异性 $\Delta\epsilon_M$ 与对可见光的折射率各向异性 $\Delta n$ 具有正相关。因此,可以说对微波的天线单元用液晶材料优选对可见光的折射率各向异性 $\Delta n$ 大的材料。此处,如果将对550nm的光的 $\Delta n$ (双折射率)用作指标,那么将 $\Delta n$ 为0.3以上、优选为0.4以上的向列型液晶用于对微波的天线单元用。 $\Delta n$ 的上限没有特别限制。液晶层LC1的厚度例如设定为1 $\mu\text{m}$ 以上且500 $\mu\text{m}$ 以下。

[0062] 图3是以示意的方式表示扫描天线1000所具备的TFT基板101的俯视图,图4是以示

意的方式表示扫描天线1000所具备的缝隙基板201的俯视图。此外,为了便于说明,而将与天线单元U对应的TFT基板101的区域及缝隙基板201的区域统称为“天线单元区域”,将与天线单元相同的附图标记设为它们的附图标记。另外,如图3及图4所示,TFT基板101及缝隙基板201中,将由二维地排列的多个天线单元区域U划定的区域称为“收发区域R1”,将收发区域R1以外的区域称为“非收发区域R2”。在非收发区域R2配设了端子部、驱动电路等。

[0063] 收发区域R1在俯视时形成为圆环状。非收发区域R2包含位于收发区域R1的中心部的第1非收发区域R2a、及配置于收发区域R1的周缘的第2非收发区域R2b。收发区域R1的外径例如为200mm以上且1,500mm以下,可根据通信量等而适当设定。

[0064] 在TFT基板101的收发区域R1中,设置了由电介质基板1支撑的多条栅极总线GL及多条源极总线SL,利用这些配线控制各天线单元区域U的驱动。各天线单元区域U包含TFT10、及与TFT10电连接的贴片电极15。TFT10的源极电极与源极总线SL电连接,栅极电极与栅极总线GL电连接。另外,TFT10的漏极电极与贴片电极15电连接。

[0065] 在非收发区域R2(第1非收发区域R2a、第2非收发区域R2b)中,以包围收发区域R1的方式,配设了形成有密封材(未图示)的密封区域Rs。密封材具有以下的功能等:使TFT基板101及缝隙基板201相互接着,并且在这些基板101、201之间封堵液晶材料(液晶层LC1)。此外,密封材的详情将在后文进行叙述。

[0066] 在非收发区域R2中的密封区域RS的外侧,配设了栅极端子部GT、栅极驱动器GD、源极端子部ST及源极驱动器SD。各栅极总线GL经由栅极端子部GT而连接于栅极驱动器GD,另外,各源极总线SL经由源极端子部ST而连接于源极驱动器SD。此外,在本实施形态中,源极驱动器SD及栅极驱动器GD这两者形成于TFT基板101的电介质基板1上,但这些驱动器种的一者或两者也可形成于缝隙基板201的电介质基板51上。

[0067] 另外,在非收发区域R2中设置了多个传输端子部PT。传输端子部PT与缝隙基板201的缝隙电极55电连接。在本实施形态中,在第1非收发区域R2a及第2非收发区域R2b这两者中,配设了传输端子部PT。在其他实施形态中,也可为仅在任一区域配设传输端子部PT的构成。另外,在本实施形态的情况下,传输端子部PT配设于密封区域Rs内。因此,可使用含有导电性粒子(导电性珠粒)的导电性树脂作为密封材。

[0068] 如图4所示,在缝隙基板201中,在电介质基板51上跨越收发区域R1及非收发区域R2而形成有缝隙电极55。此外,图4中表示从液晶层LC1侧观察的缝隙基板201的表面,为了便于说明,略去了形成于最表面的取向膜OM2。

[0069] 在缝隙基板201的收发区域R1中,在缝隙电极55上配设了多个缝隙57。这些缝隙57分别一一对应地分配于TFT基板101的天线单元区域U。在本实施形态的情况下,多个缝隙57以构成放射线状线缝隙天线的方式,在相互大致正交的方向上延伸的一对缝隙57呈同心圆状地配置。因为具有这样的一对缝隙57,所以扫描天线1000能收发圆极化波。

[0070] 在缝隙基板201中的非收发区域R2中,设置了多个缝隙电极55的端子部IT。端子部IT与TFT基板101的传输端子部PT电连接。在本实施形态的情况下,端子部IT配设于密封区域Rs内,如上所述,通过由含有导电性粒子(导电性珠粒)的导电性树脂组成的密封材,与对应的传输端子部PT电连接。

[0071] 另外,在第1非收发区域R2a中,以配置于缝隙57所形成的同心圆的中心的形式,设置了供电引脚72。通过该供电引脚72,对由缝隙电极55、反射导电板65及电介质基板51构成

的波导301供给微波。此外,供电引脚72连接于供电装置70。此外,作为供电方式,可为直接耦合供电方式及电磁耦合方式中的任一种,也可采用公知的供电结构。

[0072] 以下,对TFT基板101、缝隙基板201及波导301,详细地进行说明。

[0073] <TFT基板101的结构>

[0074] 图5是以示意的方式表示TFT基板101的天线单元区域U的剖视图,图6是以示意的方式表示TFT基板101的天线单元区域U的俯视图。图5及图6中分别表示收发区域R1的一部分的剖面构成。

[0075] TFT基板101的各天线单元区域U分别具备电介质基板(第1电介质基板)1、由电介质基板1支撑的TFT10、覆盖TFT10的第1绝缘层11、形成于第1绝缘层11上且与TFT10电连接的贴片电极15、覆盖贴片电极15的第2绝缘层17、及覆盖第2绝缘层17的取向膜OM1。

[0076] TFT10具备栅极电极3、岛状的半导体层5、配置于栅极电极3与半导体层5之间的栅极绝缘层4、以及源极电极7S及漏极电极7D。本实施形态的TFT10是具有底部栅极结构的通道蚀刻型。此外,在其他实施形态中,也可为其他结构的TFT。

[0077] 栅极电极3与栅极总线GL电连接,且从栅极总线GL供给扫描信号。源极电极7S与源极总线SL电连接,且从源极总线SL供给数据信号。栅极电极3及栅极总线GL可由相同的导电膜(栅极用导电膜)形成。另外,源极电极7S、漏极电极7D及源极总线SL也可由相同的导电膜(源极用导电膜)形成。栅极用导电膜及源极用导电膜例如由金属膜构成。此外,有时将使用栅极用导电膜所形成的层称为“栅极金属层”,将使用源极用导电膜所形成的层称为“源极金属层”。

[0078] 半导体层5是以隔着栅极绝缘层4与栅极电极3重叠的方式配置。如图5所示,在半导体层5上形成有源极接触层6S及漏极接触层6D。源极接触层6S及漏极接触层6D分别以与半导体层5中的形成通道的区域(通道区域)的两侧相对的形式配置。在本实施形态的情况下,半导体层5包含本征非晶硅(i-a-Si)层,源极接触层6S及漏极接触层6D由n<sup>+</sup>型非晶硅(n<sup>+</sup>-a-Si)层组成。此外,在其他实施形态中,也可由多晶硅层、氧化物半导体层等构成半导体层5。

[0079] 源极电极7S以与源极接触层6S接触的方式设置,经由源极接触层6S而连接于半导体层5。漏极电极7D以与漏极接触层6D接触的方式设置,经由漏极接触层6D而连接于半导体层5。

[0080] 第1绝缘层11具备到达TFT10的漏极电极7D的接触孔CH1。

[0081] 贴片电极15设置于第1绝缘层11上及接触孔CH1内,在接触孔CH1内与漏极电极7D接触。贴片电极15主要由金属层构成。此外,贴片电极15也可为仅由金属层形成的金属电极。贴片电极15的材料也可与源极电极7S及漏极电极7D相同。贴片电极15中的金属层的厚度(在贴片电极15为金属电极的情况下,为贴片电极15的厚度)可与源极电极7S及漏极电极7D的厚度相同,但优选大于它们。如果贴片电极15的厚度大,那么能将电磁波的透过率抑制得低,贴片电极的薄片电阻降低,贴片电极内的自由电子的振动转化为热的损耗降低。

[0082] 另外,也可使用与栅极总线GL相同的导电膜,设置CS总线CL。CS总线CL也可以隔着栅极绝缘层4与漏极电极7D(或漏极电极7D的延长部分)重叠的方式配置,构成以栅极绝缘层4作为介电层的辅助电容CS。

[0083] 在本实施形态中,在与源极金属层不同的层内形成有贴片电极15。因此,成为能相

互独立地控制源极金属层的厚度与贴片电极15的厚度的构成。

[0084] 贴片电极15也可包含Cu层或Al层作为主层。扫描天线的性能与贴片电极15的电气电阻相关,主层的厚度以能获得所期望的电阻的方式设定。贴片电极15优选为不阻碍电子的振动的程度的低电阻。关于贴片电极15中的金属层的厚度,在由Al层形成的情况下,例如设定为0.5 $\mu\text{m}$ 以上。

[0085] 取向膜OM1由聚酰亚胺系树脂组成。取向膜OM1的详情将在后文进行叙述。

[0086] TFT基板101例如利用以下所示的方法制造。首先,准备电介质基板1。作为电介质基板1,例如可使用玻璃基板、具有耐热性的塑料基板等。在这样的电介质基板1上形成包含栅极电极3及栅极总线GL的栅极金属层。

[0087] 栅极电极3可与栅极总线GL一体地形成。此处,在电介质基板1上,利用溅镀法等,形成栅极用导电膜(厚度:例如50nm以上且500nm以下)。接下来,通过将栅极用导电膜图案化而形成栅极电极3及栅极总线GL。栅极用导电膜的材料没有特别限定,例如可适当使用包含铝(Al)、钨(W)、钼(Mo)、钽(Ta)、铬(Cr)、钛(Ti)、铜(Cu)等金属或其合金、或者其他金属氮化物的膜。此处,作为栅极用导电膜,形成将MoN(厚度:例如50nm)、Al(厚度:例如200nm)及MoN(厚度:例如50nm)依序积层而成的积层膜。

[0088] 接下来,以覆盖栅极金属层的方式形成栅极绝缘层4。栅极绝缘层4可利用CVD(Chemical Vapor Deposition,化学气相沉积)法等形成。作为栅极绝缘层4,可适当使用氧化硅( $\text{SiO}_2$ )层、氮化硅( $\text{SiN}_x$ )层、氮氧化硅( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ;  $x > y$ )层、氧氮化硅( $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ;  $x > y$ )层等。栅极绝缘层4也可具有积层结构。此处,作为栅极绝缘层4,形成 $\text{SiN}_x$ 层(厚度:例如410nm)。

[0089] 接下来,在栅极绝缘层4上形成半导体层5及接触层。此处,通过将本征非晶硅膜(厚度:例如125nm)及 $n^+$ 型非晶硅膜(厚度:例如65nm)依序形成并图案化,而获得岛状的半导体层5及接触层。此外,半导体层5中所使用的半导体膜不限于非晶硅膜。例如,也可形成氧化物半导体层作为半导体层5。该情况下,也可不在半导体层5与源极/漏极电极之间设置接触层。

[0090] 接下来,通过在栅极绝缘层4上及接触层上形成源极用导电膜(厚度:例如50nm以上且500nm以下)并将该源极用导电膜图案化,而形成包含源极电极7S、漏极电极7D及源极总线SL的源极金属层。此时,接触层也被蚀刻,形成相互分离的源极接触层6S与漏极接触层6D。

[0091] 源极用导电膜的材料没有特别限定,例如可适当使用包含铝(Al)、钨(W)、钼(Mo)、钽(Ta)、铬(Cr)、钛(Ti)、铜(Cu)等金属或其合金、或者其金属氮化物的膜。此处,作为源极用导电膜,形成将MoN(厚度:例如30nm)、Al(厚度:例如200nm)及MoN(厚度:例如50nm)依序积层而成的积层膜。

[0092] 此处,例如利用溅镀法形成源极用导电膜,利用湿式蚀刻进行源极用导电膜的图案化(源极/漏极分离)。然后,例如利用干式蚀刻,将接触层中位于成为半导体层5的通道区域的区域上的部分去除而形成间隙部,分离为源极接触层6S及漏极接触层6D。此时,在间隙部中,半导体层5的表面近旁也被蚀刻(过蚀刻)。

[0093] 其次,以覆盖TFT10的方式形成第1绝缘层11。该示例中,第1绝缘层11以与半导体层5的通道区域接触的方式配置。另外,利用公知的光刻技术,在第1绝缘层11形成到达漏极

电极7D的接触孔CH1。

[0094] 第1绝缘层11例如可为氧化硅(SiO<sub>2</sub>)膜、氮化硅(SiN<sub>x</sub>)膜、氮氧化硅(SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; x>y)膜、氧氮化硅(SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; x>y)膜等无机绝缘层。此处,作为第1绝缘层11,例如利用CVD法形成厚度为例如330nm的SiN<sub>x</sub>层。

[0095] 接下来,在第1绝缘层11上及接触孔CH1内形成贴片用导电膜并将该贴片用导电膜图案化。由此,在收发区域R1中形成贴片电极15。此外,在非收发区域R2中形成由与贴片电极15相同的导电膜(贴片用导电膜)构成的贴片连接部。贴片电极15在接触孔CH1内与漏极电极7D接触。

[0096] 作为贴片用导电膜的材料,可使用与栅极用导电膜或源极用导电膜相同的材料。但是,贴片用导电膜优选以比栅极用导电膜及源极用导电膜厚的方式设定。贴片用导电膜的优选厚度例如为1μm以上且30μm以下。如果比1μm薄,那么电磁波的透过率成为30%左右,薄片电阻成为0.03Ω/sq以上,可能会产生损耗增大的问题,如果比30μm厚,那么可能会产生缝隙57的图案化性恶化的问题。

[0097] 此处,作为贴片用导电膜,形成将MoN(厚度:例如50nm)、Al(厚度:例如1000nm)及MoN(厚度:例如50nm)依序积层而成的积层膜(MoN/Al/MoN)。

[0098] 接下来,在贴片电极15及第1绝缘层11上形成第2绝缘层(厚度:例如100nm以上且300nm以下)17。作为第2绝缘层17,没有特别限定,例如可适当使用氧化硅(SiO<sub>2</sub>)膜、氮化硅(SiN<sub>x</sub>)膜、氮氧化硅(SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; x>y)膜、氧氮化硅(SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; x>y)膜等。此处,作为第2绝缘层17,例如形成厚度200nm的SiN<sub>x</sub>层。

[0099] 然后,例如利用使用氟系气体的干式蚀刻,对无机绝缘膜(第2绝缘层17、第1绝缘层11及栅极绝缘层4)一次性地进行蚀刻。蚀刻中,贴片电极15、源极总线SL及栅极总线GL发挥蚀刻终止(etch stop)的功能。由此,在第2绝缘层17、第1绝缘层11及栅极绝缘层4形成到达栅极总线GL的第2接触孔,在第2绝缘层17及第1绝缘层11形成到达源极总线SL的第3接触孔。另外,在第2绝缘层17形成到达所述贴片连接部的第4接触孔。

[0100] 其次,在第2绝缘层17上及第2接触孔、第3接触孔、第4接触孔内,例如利用溅镀法形成导电膜(厚度:50nm以上且200nm以下)。作为导电膜,例如可使用ITO(Indium Tin Oxide,铟-锡氧化物)膜、IZO(Indium Zinc Oxide,铟-锌氧化物)膜、ZnO膜(氧化锌膜)等透明导电膜。此处,作为导电膜,使用厚度为例如100nm的ITO膜。

[0101] 接下来,通过将所述透明导电膜图案化,而形成栅极端子用上部连接部、源极端子用上部连接部及传输端子用上部连接部。栅极端子用上部连接部、源极端子用上部连接部及传输端子用上部连接部用于保护在各端子部露出的电极或配线。以这样的方式,获得栅极端子部GT、源极端子部ST及传输端子部PT。

[0102] 接下来,以覆盖第2绝缘膜17等的形式,形成取向膜OM1。取向膜OM1的详情将在后文进行叙述。以这样的方式,能制造TFT基板101。

[0103] <缝隙基板201的结构>

[0104] 接下来,对缝隙基板201的结构进行更具体的说明。图7是以示意的方式表示缝隙基板201的天线单元区域U的剖视图。

[0105] 缝隙基板201主要具备电介质基板(第2电介质基板)51、形成于电介质基板51的一板面(朝向液晶层侧的板面、朝向TFT基板101侧的板面)51a上的缝隙电极55、覆盖缝隙电极

55的第3绝缘层58、及覆盖第3绝缘层58的取向膜OM2。

[0106] 在缝隙基板201的收发区域R1中,在缝隙电极55上形成有多个缝隙57(参照图3)。缝隙57是贯通缝隙电极55的开口(槽部)。该示例中,在各天线单元区域U中分配有1个缝隙57。

[0107] 缝隙电极55包含Cu层、Al层等主层55M。缝隙电极55也可具有包含主层55M、及以夹着该主层55M的方式配置的上层55U及下层55L的积层结构。主层55M的厚度是根据材料考虑集肤效应而设定,例如可为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。主层55M的厚度典型来说设定得比上层55U及下层55L的厚度大。

[0108] 该示例中,主层55M包含Cu层,上层55U及下层55L由Ti层构成。通过在主层55M与电介质基板51之间配置下层55L,能提高缝隙电极55与电介质基板51的密接性。另外,通过设置上层55U,能抑制主层55M(例如Cu层)的腐蚀。

[0109] 第3绝缘层58形成于缝隙电极55上及缝隙57内。作为第3绝缘层58的材料,没有特别限定,例如可适当使用氧化硅( $\text{SiO}_2$ )膜、氮化硅( $\text{SiN}_x$ )膜、氮氧化硅( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ;  $x>y$ )膜、氧氮化硅( $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ;  $x>y$ )膜等。

[0110] 取向膜OM2与TFT基板101的取向膜OM1同样地由聚酰亚胺系树脂构成。取向膜OM2的详情将在后文进行叙述。

[0111] 此外,在缝隙基板201的非收发区域R2中,设置了端子部IT(参照图4)。端子部IT具备缝隙电极55的一部分、覆盖缝隙电极55的一部分的第3绝缘层58、及上部连接部。第3绝缘层58具有到达缝隙电极55的一部分的开口(接触孔)。上部连接部在所述开口内与缝隙电极55的一部分接触。在本实施形态中,端子部IT包含ITO膜、IZO膜等导电层,配置于密封区域Rs内,并通过含有导电性粒子(例如Au珠粒等导电性珠粒)密封树脂,与TFT基板101中的传输端子部PT连接。

[0112] 缝隙基板201例如利用以下所示的方法制造。首先,准备电介质基板51。作为电介质基板51,可使用玻璃基板、树脂基板等针对电磁波的透过率高(介电常数 $\epsilon_M$ 及介电损耗 $\tan\delta_M$ 小)的基板。为了抑制电磁波的衰减,电介质基板51的厚度以薄为优选。例如,利用后述的工艺在玻璃基板的表面形成缝隙电极55等构成要素后,可将玻璃基板从背面侧薄板化。由此,能将玻璃基板的厚度设定为例如 $500\mu\text{m}$ 以下。此外,一般来说,树脂的介电常数 $\epsilon_M$ 及介电损耗 $\tan\delta_M$ 比玻璃小。在电介质基板51由树脂基板构成的情况下,该电介质基板51的厚度例如为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。作为树脂基材的材料,可使用聚酰亚胺等。

[0113] 在电介质基板51上形成金属膜并将该金属膜图案化,由此获得具有多个缝隙57的缝隙电极55。作为金属膜,可使用厚度为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的Cu膜(或Al膜)。此处,使用将Ti膜、Cu膜及Ti膜依序积层而成的积层膜。

[0114] 接下来,在缝隙电极55上及缝隙57内形成第3绝缘层(厚度:例如 $100\text{nm}$ 以上且 $200\text{nm}$ 以下)58。此处的第3绝缘层58由氧化硅( $\text{SiO}_2$ )膜构成。

[0115] 然后,在非收发区域R2中,在第3绝缘层58上形成到达缝隙电极55的一部分的开口(接触孔)。

[0116] 接下来,在第3绝缘层58上及第3绝缘层58的所述开口内形成透明导电膜并将该透明导电膜图案化,由此形成在开口内与缝隙电极55的一部分接触的上部连接部,获得用以与TFT基板101的传输端子部PT连接的端子部IT。

[0117] 然后,以覆盖第3绝缘层58的方式形成取向膜OM2。取向膜OM2的详情将在后文进行叙述。以这样的方式,能制造缝隙基板201。

[0118] (波导301的构成)波导301是以反射导电板65隔着电介质基板51与缝隙电极55对向的形式构成。反射导电板65是以按隔着空气层54的形式与电介质基板51的背面对向的方式配设。反射导电板65因为构成波导301的壁,所以优选具有集肤深度的3倍以上、优选5倍以上的厚度。反射导电板65例如可使用通过切削而制作的厚度为数mm的铝板、铜板等。

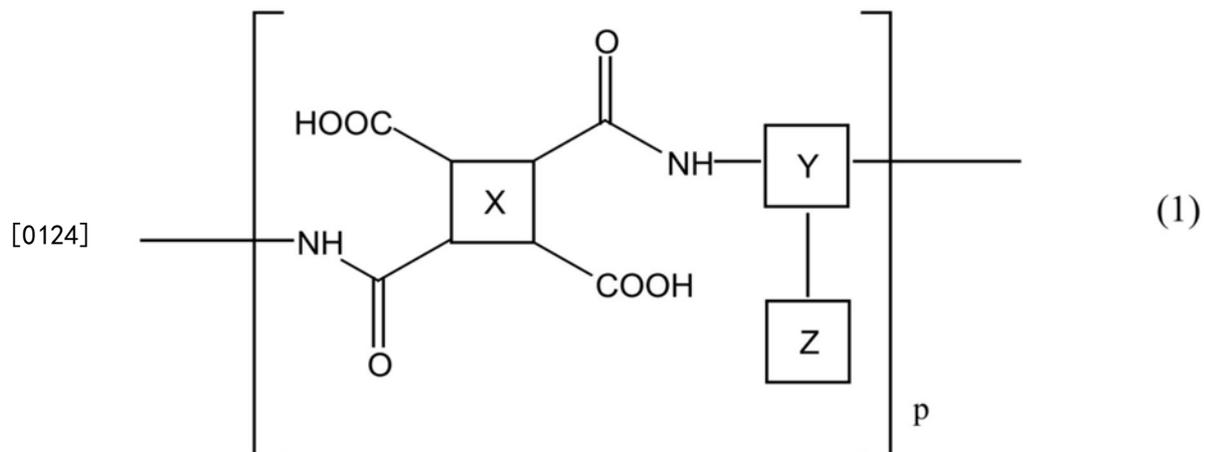
[0119] 例如,在扫描天线1000进行发送时,波导301是将由配置于呈同心圆状排列的多个天线单元U的中心的供电引脚72供给的微波,以朝向外侧呈放射状扩展的方式导出。微波在波导301内移动时被各天线单元U的各缝隙57切断,由此利用所谓缝隙天线的原理产生电场,通过该电场的作用,在缝隙电极55中诱发电荷(也就是说,微波转换为缝隙电极55内的自由电子的振动)。在各天线单元U中,通过控制液晶的取向而改变液晶电容的静电电容值,由此控制贴片电极15中所诱发的自由电子的振动的相位。如果在贴片电极15中诱发电荷,那么会产生电场(也就是说,缝隙电极55内的自由电子的振动转换为贴片电极15内的自由电子的振动),微波(电波)从各天线单元U的贴片电极15朝向TFT基板101的外侧而振荡。通过从各天线单元U振荡的相位不同的微波(电波)互补,能控制波束的方位角。

[0120] 此外,在其他实施形态中,也可将波导设为分成上层与下层的2层结构。该情况下,由供电引脚供给的微波首先在下层内以从中心朝向外侧呈放射状扩展的方式移动,然后通过下层的外壁部分上升到上层并在上层内以从外侧朝向中心集中的方式移动。通过设为这样的2层结构,容易使微波均匀地遍及各天线单元U。

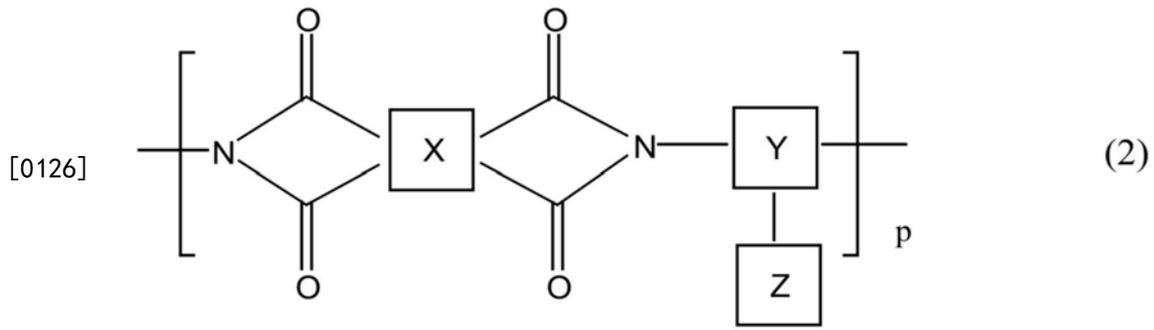
[0121] (取向膜OM(OM1、OM2))

[0122] 作为本实施形态的TFT基板101及缝隙基板201中所利用的取向膜OM1、OM2(以下,有时将这些统一记为“取向膜OM”),例如包含以下的膜,该膜是使下述化学式(1)所示的聚酰胺酸像下述化学式(2)所示那样进行酰亚胺化而获得膜,并对所得膜实施摩擦处理等取向处理而成。取向膜OM通过实施取向处理,而表现使液晶化合物沿指定方向取向的功能。

[0123] [化1]

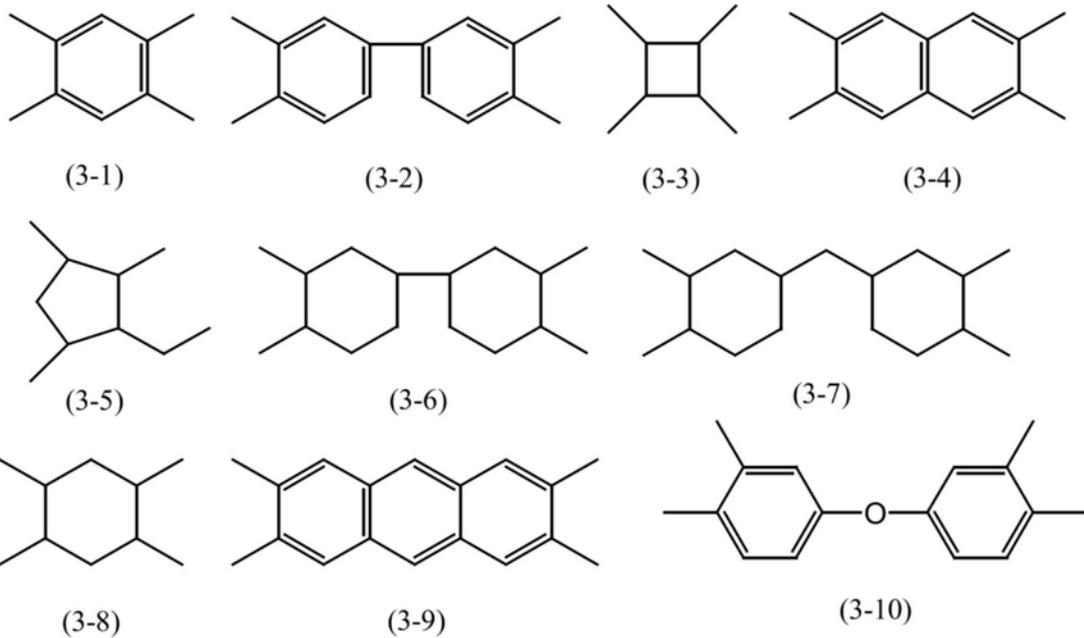


[0125] [化2]

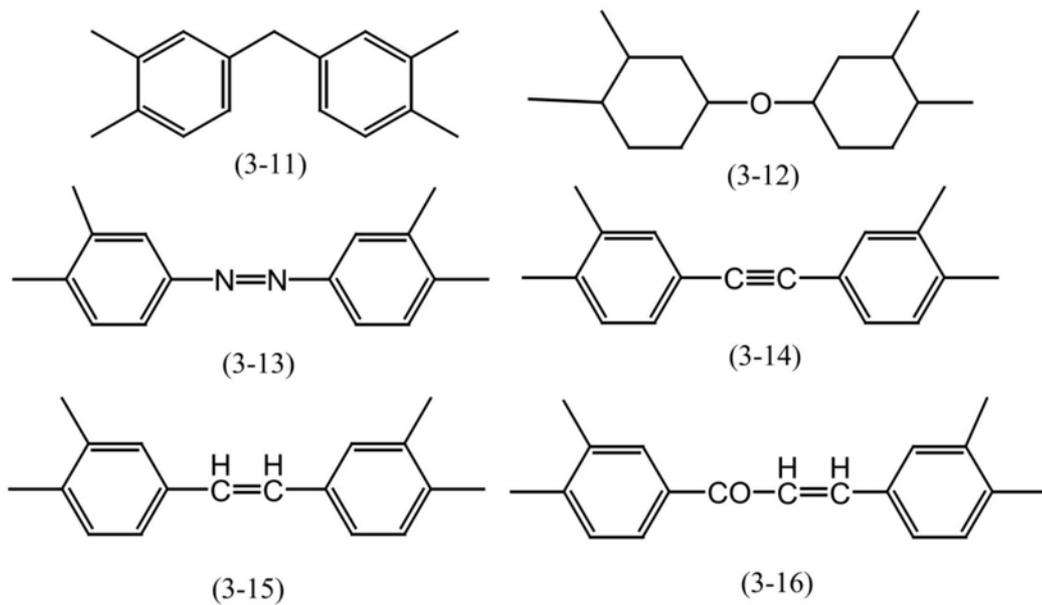


[0127] 在所述化学式(1)及化学式(2)中,p为任意的自然数。另外,在化学式(1)及化学式(2)中,X具有下述化学式(3-1)~化学式(3-16)所示的结构。

[0128] [化3]

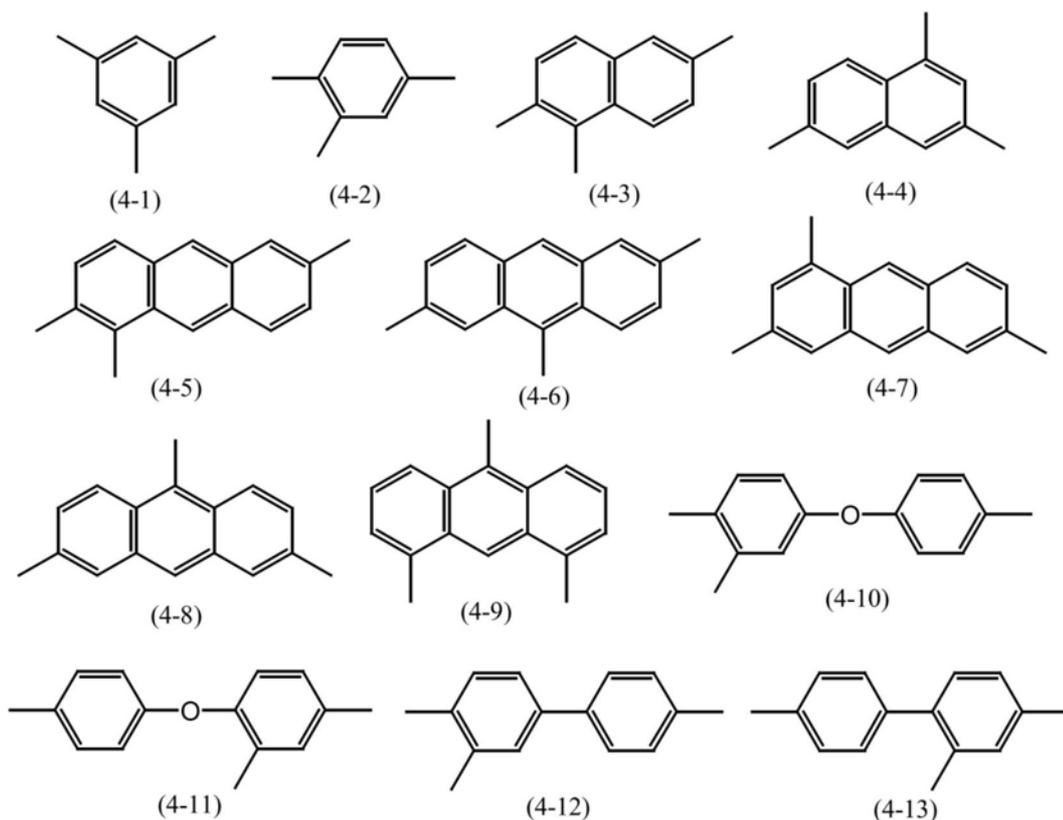


[0129]

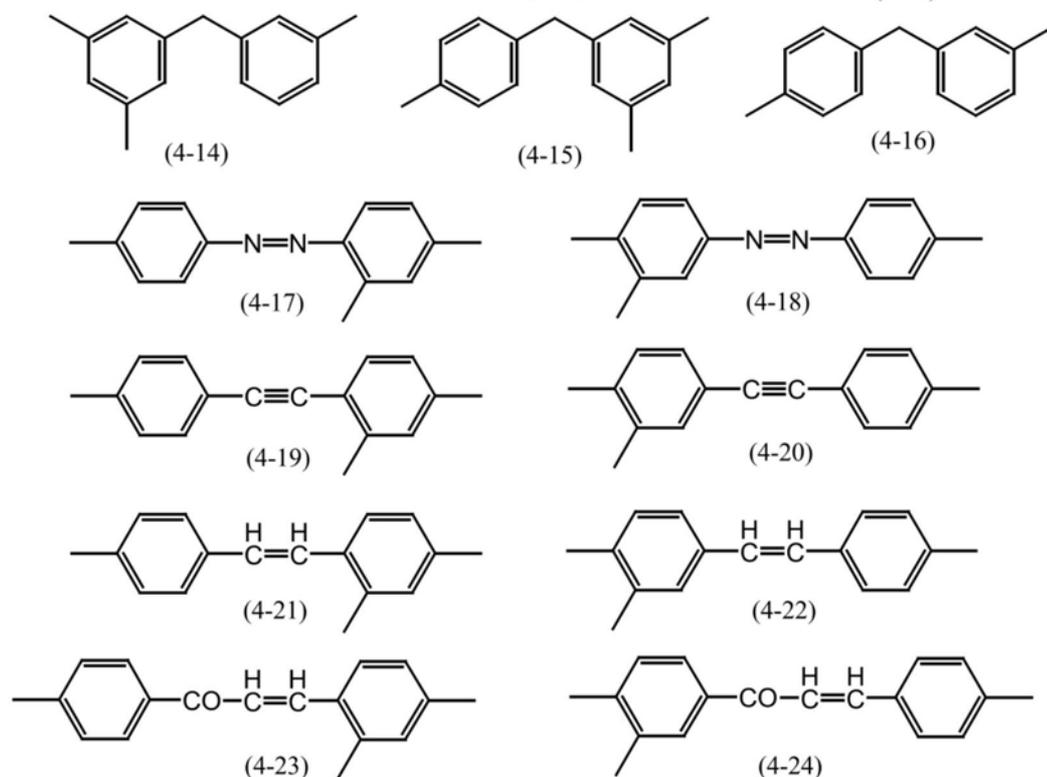


[0130] 另外,在化学式(1)及化学式(2)中,Y具有下述化学式(4-1)~化学式(4-24)所示的结构。

[0131] [化4]



[0132]



[0133] 另外,在化学式(1)及化学式(2)中,Z表示侧链。Z的结构只要不损害本发明的目的,则没有特别限制。此外,也可不存在Z。在化学式(1)及化学式(2)中,不存在Z的情况下,所述化学式(4-1)~化学式(4-24)的键合基可为任意的两处。

[0134] 所述化学式(1)所示的聚酰胺酸的酰亚胺化例如是通过将聚酰胺酸在高温(例如

200~250℃)下进行加热处理而进行。另外,例如也可应用使用乙酸酐等作为脱水剂,使用吡啶等作为触媒的化学酰亚胺化法。所述化学式(2)所示的聚酰亚胺的酰亚胺化率只要不损害本发明的目的,则没有特别限制,例如优选50%以上。如果酰亚胺化率低于50%,那么因液晶材料中的异硫氰酸酯基与羧基的反应,而容易形成对于液晶材料为不溶性的硫代氨基甲酸酯键、或其他键(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CS-O-)。

[0135] 取向膜OM可为取向方向相对于基板面水平的水平取向膜,也可为取向方向相对于基板面垂直的垂直取向膜。

[0136] 聚酰胺酸的聚合方法没有特别限制,可使用公知的方法。另外,聚酰胺酸可适当地溶解于有机溶剂,而制备成具备流动性的液状或溶胶状的组合物(取向剂)。

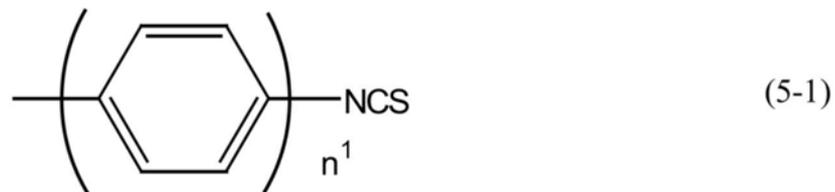
[0137] 本实施形态中,在TFT基板101及缝隙基板201这两者的表面上形成有取向膜OM(取向膜OM1、OM2),但在其他实施形态中,也可为仅在TFT基板101及缝隙基板201中的任一者的表面形成取向膜OM的构成。

[0138] 在形成取向膜OM时,首先,使用涂敷机将含有所述化学式(1)所示的聚酰胺酸的未硬化状态的具备流动性的取向剂涂布于各基板101、201的面上。将该涂布物首先进行预焙烧(例如80℃下2分钟的加热处理),接下来进行正式焙烧(例如210℃下10分钟的加热处理)。然后,对正式焙烧后的涂布物进行摩擦处理,由此获得具备使液晶化合物沿指定方向取向的取向性的取向膜OM。此外,聚酰胺酸是在预焙烧时或正式焙烧时进行酰亚胺化。

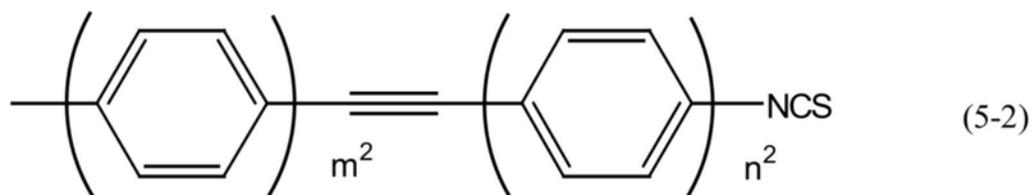
[0139] (液晶层LC1(液晶化合物))

[0140] 作为构成液晶层的液晶材料(液晶化合物),使用具有大的介电常数各向异性( $\Delta\epsilon$ )(例如10以上)的含异硫氰酸酯基的液晶化合物。作为含异硫氰酸酯基的液晶化合物,例如利用下述化学式(5-1)及化学式(5-2)所示的化合物。化学式(5-1)和(5-2)在权利要求中被称为化学式(1-1)和(1-2)。

[0141] [化5]



[0142]



[0143] 在所述化学式(5-1)及化学式(5-2)中, $n^1$ 、 $m^2$ 及 $n^2$ 分别为1~5的整数,亚苯基中的H也可被取代为F或Cl。

[0144] 此外,作为液晶材料,只要不损害本发明的目的,则也可包含所述含异硫氰酸酯基的液晶化合物以外的液晶化合物。

[0145] (天线单元U)

[0146] 图8是以示意的方式表示构成扫描天线1000的天线单元U的TFT基板101、液晶层

LC1及缝隙基板201的剖视图。如图8所示,在天线单元U中,TFT基板101的岛状的贴片电极15、与缝隙基板201的缝隙电极55所具备的孔状(槽状)的缝隙57(缝隙电极单元57U)以夹着液晶层LC1的形式对向。这样的扫描天线1000具备液晶单元C,该液晶单元C具有液晶层LC1、及夹着该液晶层LC1且在各液晶层LC1侧的表面包含取向膜OM1、OM2的一对TFT基板101及缝隙基板201。此外,本说明书中,天线单元U由包含1个贴片电极15、及与该贴片电极15对应的配置了至少1个缝隙57的缝隙电极55(缝隙电极单元57U)的构成组成。

[0147] (密封材)

[0148] 图9是以示意的方式表示液晶单元C的构成的剖视图。在构成液晶单元C的TFT基板101与缝隙基板201之间,以包围液晶层LC1的周围的形式配置了密封材S。

[0149] 密封材S由含有硬化性树脂的硬化性树脂组合物的硬化物构成。作为硬化性树脂,利用具备通过光(例如紫外线、可见光等)而硬化的光硬化性及/或通过热而硬化的热硬化性的组合物。密封材S的种类可根据液晶材料的注入方法而适当选择。例如,在利用滴下注入法(ODF法)将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,作为硬化性树脂,因将硬化分为预硬化和正式硬化这2个阶段而容易控制等理由,而利用具备光硬化性(例如可见光硬化性)及热硬化性的硬化性树脂。作为这样的硬化性树脂,例如可列举由环氧系树脂与丙烯酸系树脂的混合物的树脂(商品名“UVAC1561”(Daicel UCB公司制造))等组成。另外,在利用真空注入法将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,作为硬化性树脂,利用光硬化性树脂或热硬化性树脂。

[0150] 此外,在利用真空注入法将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,在密封材S中,如图10所示,预先设置注入液晶材料时所利用的包含孔部的注入部Sb。注入部Sb是密封材S的一部分,以将外侧与液晶层LC1侧连通的方式形成。真空注入法中所利用的密封材S具备密封主体部Sa,该密封主体部Sa包围液晶层LC1的周围,并且包含注入部Sb。利用注入部Sb将液晶材料注入到密封主体部Sa的内侧的空间后,注入部Sb的孔部由封堵材封堵。将由封堵材注入部Sb的封堵材构成的部分称为封堵部Sc。本说明书中,封堵部Sc构成包围液晶层LC1的周围的密封材S的一部分。

[0151] 密封材S与TFT基板101及缝隙基板201分别接着,具备使TFT基板101与缝隙基板201相互贴合的功能。

[0152] 此外,用以形成本实施形态的密封材S的组合物(硬化性树脂组合物)也可进一步包含烯化合物、硫醇化合物、及通过光或热而产生自由基的自由基聚合引发剂,以能在液晶单元C的制造步骤中捕捉从外部渗入到液晶材料(液晶层LC1)中的氧(O<sub>2</sub>)。

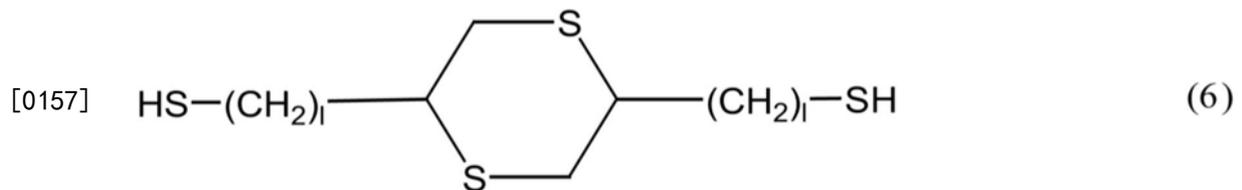
[0153] 例如,在利用滴下注入法(ODF法)将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂)与硬化性树脂一起调配到硬化性树脂组合物中。另外,在利用真空注入法将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂)调配到用以形成封堵部Sc的封堵材(封堵材组合物)中。此外,在利用真空注入法将液晶材料注入到液晶单元C内的情况下,也可视需要在用以形成密封主体部Sa的硬化性树脂组合物中,调配用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物及自由基聚合引发剂)。

[0154] 图11是表示利用烯化合物与硫醇化合物的反应的氧捕捉机制的说明图。如图11所示,作为引发反应,硫醇化合物(b-1)通过由作为自由基聚合引发剂的一例的光自由基聚合

引发剂(b-2)产生的自由基而自由基化。自由基化而成的化合物(b-3)在生长反应中加成到烯化合物(b-4)上,这些成为包含自由基的化合物(b-5)。化合物(b-5)在链转移反应中与硫醇化合物(b-6)反应,获得与所述化合物(b-3)同种的化合物(b-7)、及化合物(b-8)。关于链转移反应中所利用的包含自由基的化合物(b-5),当存在氧(O<sub>2</sub>)时,被氧化而成为化合物(b-9),化合物(b-9)进一步与硫醇化合物(RSH)反应,获得化合物(b-10)、及与所述化合物(b-3)及(b-7)同种的包含自由基的化合物(b-11)。像这样,通过使烯-硫醇系化合物本身氧化,能抑制氧向液晶层中渗入。此外,烯化合物与硫醇化合物的反应中所利用的自由基聚合引发剂也可利用于所述硬化性树脂组合物的硬化。

[0155] 作为所述硫醇化合物,利用一分子中含有至少1个硫醇基的化合物,例如可列举:乙二硫醇、丙二硫醇、己二硫醇、癸二硫醇等脂肪族多硫醇、甲苯-2,4-二硫醇、二甲苯二硫醇等芳香族多硫醇、下述化学式(6)所示的含1,4-二噻烷环的多硫醇化合物等环状硫醚化合物、含酯键的多硫醇化合物、二乙二硫醇、三乙二硫醇、四乙二硫醇、硫代二乙二硫醇、硫代三乙二硫醇、硫代四乙二硫醇、异氰尿酸三(3-巯基丙酰氧基)乙酯、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、4-(巯基甲基)-3,6-二硫杂辛烷-1,8-二硫醇、4,8-双(巯基甲基)-3,6,9-三硫杂十一烷-1,11-二硫醇、1,3,4,6-四巯基丙酰基甘脲、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)等其他硫醇化合物等。这些硫醇化合物可单独使用或组合2种以上而使用。此外,作为硫醇化合物,优选一分子中含有2个以上的硫醇基的化合物。像这样,硫醇化合物在一分子中含有2个以上的硫醇基,由此引发反应效率提高,能消除未反应的硫醇化合物。另外,所形成的聚合物的分子量变大,抑制聚合物等向液晶层中溶出。另外,如果未反应的硫醇化合物消失,那么硫醇化合物向液晶层中的溶出消失,连带使可靠性进一步提高。

[0156] [化6]



[0158] 所述化学式(6)中,1表示1~5的整数。

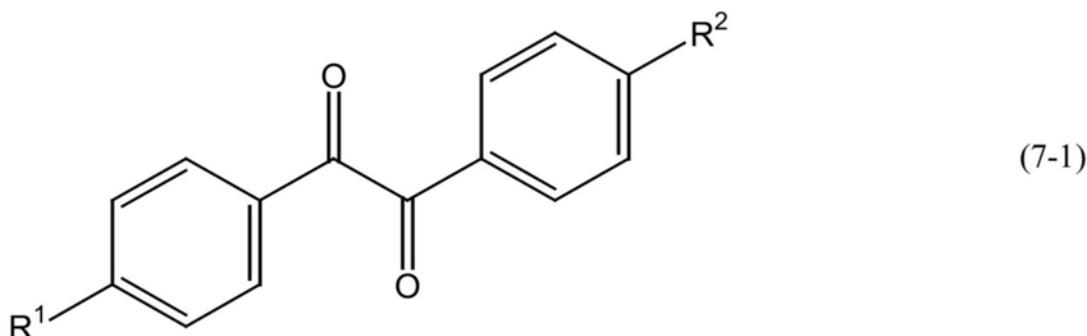
[0159] 作为所述烯化合物,可利用一分子中含有至少1个碳-碳双键(例如乙烯基)的化合物,例如可列举:烯丙基化合物、甲基烯丙基化合物、丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、二乙烯基苯等多烯化合物。这些烯化合物可单独使用或组合2种以上而使用。作为烯化合物,优选一分子中含有2个以上的碳-碳双键(例如乙烯基)的化合物。像这样,烯化合物在一分子中含有2个以上的碳-碳双键(例如乙烯基),由此生长反应效率提高,能消除未反应的烯化合物。另外,所形成的聚合物的分子量变大,抑制聚合物等向液晶层中溶出。另外,如果未反应的烯化合物消失,那么烯化合物向液晶层中的溶出消失,连带使可靠性进一步提高。此外,烯化合物的具体例将在后文进行叙述。

[0160] 作为所述自由基聚合引发剂,例如可列举:吸收可见光而生成自由基的可见光自由基聚合引发剂、吸收热而生成自由基的热自由基聚合引发剂等。自由基聚合引发剂可单

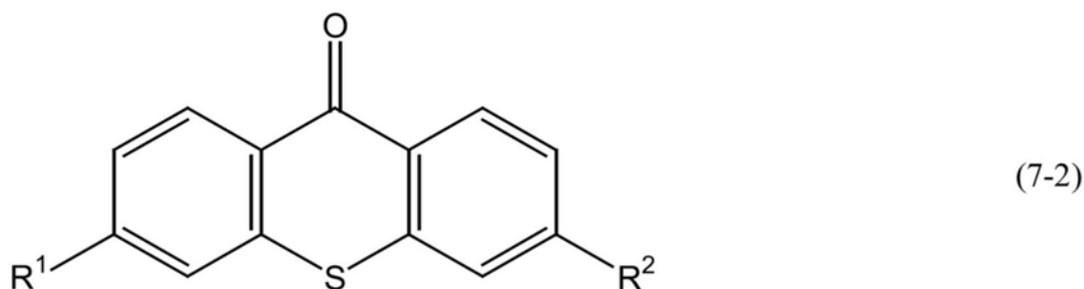
独使用或组合2种以上而使用。

[0161] 作为所述可见光自由基聚合引发剂,例如可利用下述化学式(7-1)及化学式(7-2)所示的化合物。

[0162] [化7]



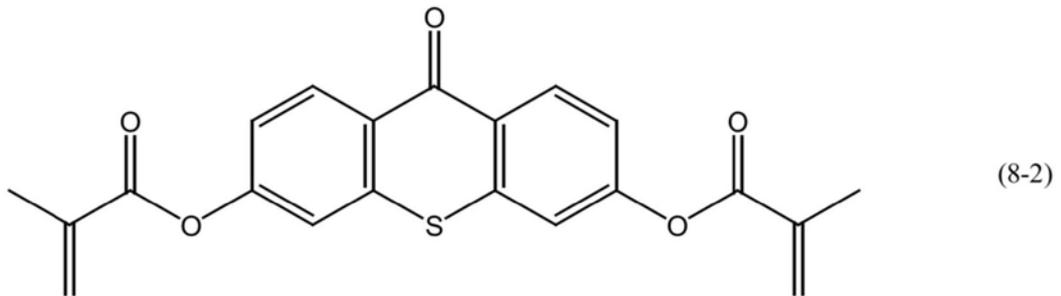
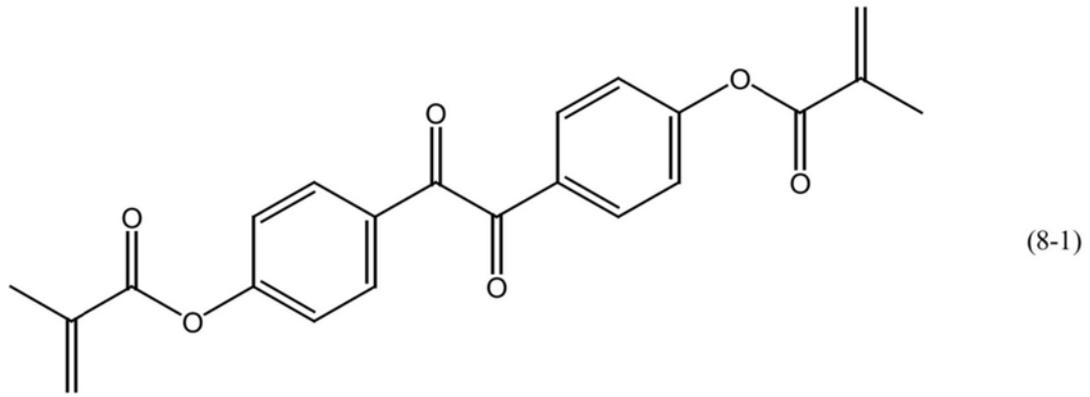
[0163]



[0164] 在所述化学式(7-1)及化学式(7-2)中, $R^1$ 及 $R^2$ 相同或不同地表示 $-Sp^1-P^1$ 基、氢原子、卤素原子、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $-NCO$ 基、 $-NCS$ 基、 $-OCN$ 基、 $-SCN$ 基、 $-SF_5$ 基、或者碳数1~12的烷基、芳烷基、苯基、或联苯基,该烷基可为直链状也可为支链状。 $R^1$ 及 $R^2$ 中的至少一基团包含 $-Sp^1-P^1$ 基。 $P^1$ 表示丙烯酰氧基、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。 $Sp^1$ 表示碳数1~6的直链状、支链状或环状的亚烷基或亚烷氧基、或直接键合。 $R^1$ 及 $R^2$ 中的至少一基团为碳数1~12的烷基、芳烷基、苯基、或联苯基时,所述 $R^1$ 及 $R^2$ 中的至少一基团所具有的氢原子也可被取代为氟原子、氯原子或 $-Sp^1-P^1$ 基。 $R^1$ 及 $R^2$ 所具有的 $-CH_2-$ 基也可在氧原子、硫黄原子及氮原子相互不相邻的条件下由 $-O-$ 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、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、或、 $-OCO-CH=CH-$ 基取代。

[0165] 作为可见光自由基聚合引发剂的具体例,例如可列举下述化学式(8-1)及化学式(8-2)所示的化合物。

[0166] [化8]



[0168] 作为可见光自由基聚合引发剂,为了不使图1所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的光裂解进行,优选吸收比含异硫氰酸酯基的液晶化合物所吸收的波长更长波长侧的可见光(例如400nm以上、优选415nm以上的可见光)而生成自由基的可见光自由基聚合引发剂。

[0169] 作为所述热自由基聚合引发剂,例如可列举由偶氮化合物、有机过氧化物等组成的热自由基聚合引发剂。作为所述偶氮化合物,例如可列举2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮双异丁腈等。作为所述有机过氧化物,例如可列举:过氧化苯甲酰、过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、过氧化二烷基、过氧化酯、过氧化二酰基、过氧化二碳酸酯等。

[0170] 作为所述自由基聚合引发剂,也可视需要利用吸收紫外线而生成自由基的紫外线自由基聚合引发剂等。

[0171] 用以形成密封材S(密封主体部Sa)的组合物、及用以形成封堵材Sc的组合物中,除所述烯化合物等以外,适当调配了用以表现接着性的各种单体(例如丙烯酸系单体、环氧系单体)、填料等。用以形成密封材S(密封主体部Sa)的组合物、及用以形成封堵材Sc的组合物基本上利用无溶剂系的组合物。

[0172] (扫描天线的制造方法)

[0173] 扫描天线的制造方法(液晶单元C的制造方法)包括以下的步骤:将TFT基板101与缝隙基板201经由密封材S相互贴合,并且在TFT基板101与缝隙基板201之间注入液晶层LC1。作为注入液晶材料的方法,可列举滴下注入法(ODF法)、真空注入法。此处,对利用滴下注入法及真空注入法的液晶单元C的制造方法进行说明。

[0174] 图12是表示利用滴下注入法制作液晶单元C的步骤的流程图。如图12所示,首先,在预先准备的TFT基板101及缝隙基板201的任一基板(此处,设为TFT基板101)上,利用密封分配器以框状赋予ODF用密封材组合物(STEP1)。在ODF用密封材组合物(硬化性树脂组合

物)中,调配了具备光硬化性及热硬化性的硬化性树脂、及用以捕捉氧的组合物(烯化合物等)等。接下来,在所述基板(TFT基板101)上,利用ODF法,赋予(滴下)液晶材料(含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物)(STEP2)。然后,对ODF用密封材组合物例如照射光(例如可见光),使ODF用密封材组合物预硬化(STEP3)。接下来,以夹着预硬化后的ODF用密封材组合物的形式,将所述基板(TFT基板101)与另一基板(缝隙基板201)贴合(STEP5)。然后,将ODF用密封材组合物进行加热而正式硬化,使TFT基板101及缝隙基板201相互接着。可像这样利用滴下注入法而制作液晶单元C。

[0175] 此外,在滴下注入法中,从液晶材料的滴下后,在ODF用密封材组合物的正式硬化中,成为氧容易从ODF用密封材组合物(未硬化状态的密封材)向液晶材料(液晶层LC1)侧渗入的状态。然而,在本实施形态中,因为在ODF用密封材组合物中调配了用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物、自由基聚合引发剂),所以能利用ODF用密封材组合物有效地捕捉从外部渗入的氧。

[0176] 图13是表示利用真空注入法制作液晶单元C的步骤的流程图。如图13所示,首先,在预先准备的TFT基板101及缝隙基板201的任一基板(此处,设为TFT基板101)上,利用密封版等赋予真空注入法用密封材组合物(STEP11)。此时,将密封材组合物以指定的图案状赋予到所述基板上,以形成密封主体部Sa及注入口部Sb。用以形成注入口部Sb的部分是使框状的密封材组合物形成为一部分缺口那样的形状。此外,密封材组合物中例如包含热硬化型环氧树脂等。

[0177] 接下来,将所述基板上的密封材组合物进行加热而预硬化(STEP12)。然后,以夹着预硬化后的密封材组合物的形式,将所述基板(TFT基板101)与另一基板(缝隙基板201)贴合(STEP13)。然后,将密封材组合物进行加热而正式硬化(STEP14)。此时,密封材组合物正式硬化而形成密封主体部Sa及注入口部Sb。

[0178] 接下来,利用真空中注入法,在减压下,从注入口部Sb将液晶材料(含有含异硫氰酸酯基的液晶化合物)注入到液晶单元C内(STEP15)。然后,在常压下,以堵塞注入口部Sb的方式赋予封堵材组合物(STEP16)。封堵材组合物中含有用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物、自由基聚合引发剂)、由封堵注入口部Sb的硬化性树脂的组成接着成分等。然后,封堵材组合物通过热或光(可见光等)而硬化,封堵材组合物成为封堵部Sc。以这样的方式,形成由密封主体部Sa、注入口部Sb及封堵部Sc构成的密封材S。可像这样利用真空中注入法而制作液晶单元C。

[0179] 此外,在真空中注入法中,在从注入口部Sb注入液晶材料后直到利用封堵部Sc封堵注入口部Sb的期间,成为氧容易从注入口部Sb及未硬化状态的封堵部Sc渗入到液晶材料(液晶层LC1)侧的状态。然而,在本实施形态中,因为在封堵材组合物中调配了用以捕捉氧的组合物(烯化合物、硫醇化合物、自由基聚合引发剂),所以能利用封堵材组合物有效地捕捉从外部渗入的氧。

[0180] 如上所述,利用液晶滴下法、真空注入法制造液晶单元C后,适当地在缝隙基板201(第2电介质基板51)的相反面,以隔着介电体(空气层)54对向的方式,将反射导电板65安装到所述胞侧。经过这样的步骤,而制造本实施形态的扫描天线。

[0181] [实施例]

[0182] 以下,基于实施例更详细地说明本发明。此外,本发明不受这些实施例的任何限

定。

[0183] [实施例1]

[0184] (扫描天线用液晶单元的制作)

[0185] 分别准备TFT基板及缝隙基板,所述TFT基板的基本构成与所述扫描天线1000的液晶单元所具备的TFT基板101相同,所述缝隙基板的基本构成与所述扫描天线1000的液晶单元所具备的缝隙基板201相同。TFT基板的取向膜及缝隙基板的取向膜都是利用后述的水平取向用取向剂而形成。

[0186] 取向剂是利用使所述化学式(1)所示的聚酰胺酸溶解于有机溶剂中而成的取向剂。此外,所述化学式(1)中的X为所述化学式(3-5),Y为所述化学式(4-10),且不具备Z。作为有机溶剂,使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。

[0187] 在TFT基板及缝隙基板分别形成取向膜时,首先,使用印刷法赋予所述取向剂,在各基板上分别形成由所述取向剂构成的涂膜。然后,将各基板上的各涂膜分别在80℃的温度条件下进行2分钟加热(预焙烧),接下来,将各涂膜在210℃下的温度条件下进行10分钟加热(正式焙烧)。

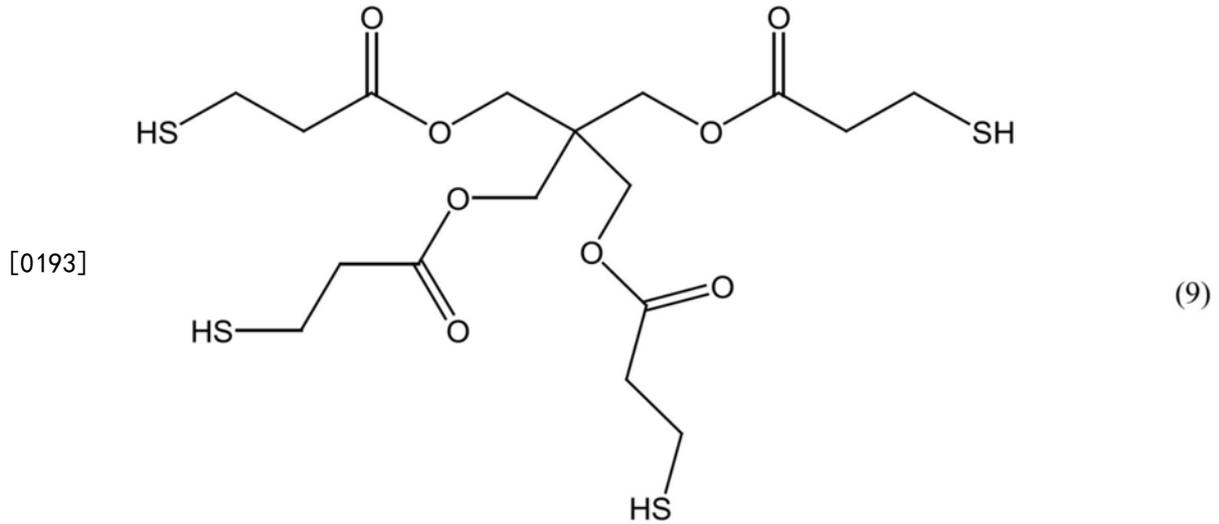
[0188] 然后,对各基板上的各涂膜实施摩擦处理(取向处理),由此在TFT基板及缝隙基板的各表面,分别形成由所述取向剂构成的取向膜。

[0189] 在TFT基板的表面(取向膜侧)上,利用密封版以框状赋予热硬化型密封材(商品名“HC-1413FP”,三井化学股份有限公司制造),将该热硬化型密封材在100℃的温度条件下进行加热而使热硬化型密封材进行预硬化。然后,以夹着热硬化型密封材的形式,使TFT基板与缝隙基板贴合,以该状态在150℃的温度条件下进行40分钟加热而使热硬化型密封进行正式硬化。以这样的方式,获得没有封入液晶材料的空单元。此外,在空单元的热硬化型密封材,设置了注入口部,该注入口部将外部与供液晶材料填充的预定的内部连通且包含孔部。

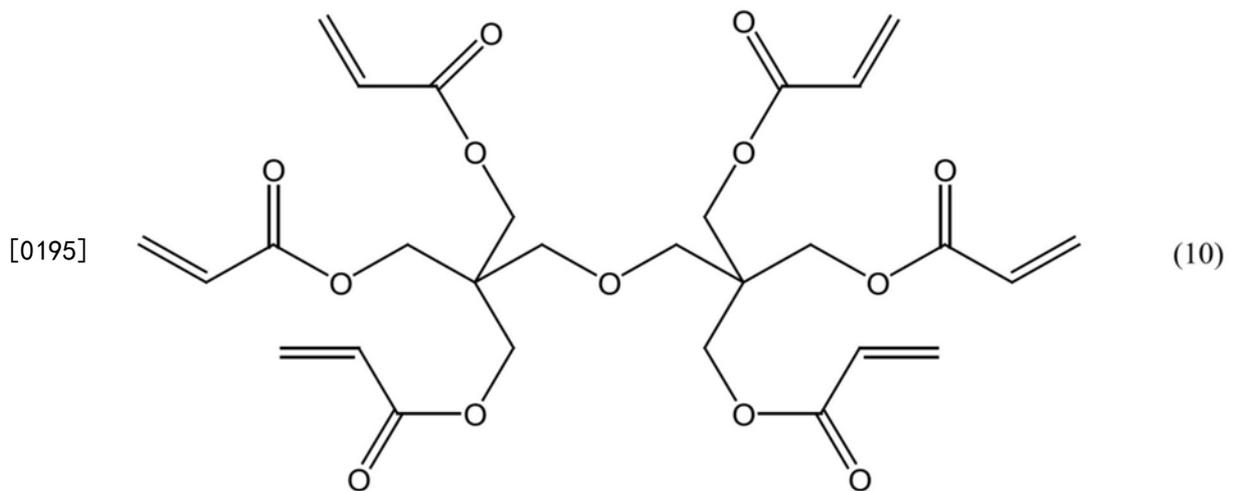
[0190] 接下来,通过真空注入法,利用所述注入口部(孔部),将包含所述化学式(5-1)及化学式(5-2)所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的液晶材料注入到所述空单元内。然后,以堵塞注入口部的孔部的形式,涂布后述的紫外线硬化型封堵材组合物,对该封堵材组合物照射指定的光(具有365nm以上的波长的紫外线),由此获得由封堵材组合物的硬化物构成的封堵部。以这样的方式,获得设置于热硬化型密封材的注入口部由封堵部堵塞的实施例1的液晶单元。

[0191] 此外,作为所述封堵材组合物,使用以下述化学式(9)所示的硫醇化合物(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))20质量%、下述化学式(10)所示的烯化合物(二季戊四醇六丙烯酸酯)30质量%、及光聚合引发剂(商品名“Irgacure 651”,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮,BASF Japan股份有限公司制造)2质量%的比率分别包含所述化合物的组合物。

[0192] [化9]



[0194] [化10]



[0196] [实施例2]

[0197] 将所述化学式(9)所示的硫醇化合物的含有率变更为40质量%，除此以外，与实施例1同样地制备封堵材组合物，利用所制备的封堵材组合物，以与实施例1相同的方式，制作实施例2的液晶单元。

[0198] [比较例1]

[0199] 作为封堵材组合物，使用不含硫醇化合物的类型的组合物(商品名“TB3026E”(ThreeBond股份有限公司制造))，除此以外，以与实施例1相同的方式，制作比较例1的液晶单元。

[0200] (高温光照射试验)

[0201] 针对实施例1、2及比较例1的各液晶单元，进行以下所示的高温光照射试验。在通过来自设置于外部的荧光灯的光隔着窗玻璃使内部暴露的温度条件为90℃的恒温槽内，将液晶单元放置500小时，进行放置前后(试验开始时及试验开始后500小时)的液晶单元的电电压保持率(VHR:Voltage Holding Ratio)的测定及取向状态的确认。此外，电压保持率是使用6254型VHR测定系统(OYO Corporation股份有限公司制造)，在1V、70℃的条件下进行测定。测定结果示于表1。另外，液晶单元的取向状态是在一对正交尼科尔棱镜偏光板之间，夹入液晶单元，在该状态下以目视确认液晶单元的取向状态。在液晶化合物的取向状态没

有混乱的情况下,评价为“良好”,另外,在液晶化合物的取向状态存在混乱的情况下,评价为“不良”。结果示于表1。

[0202] [表1]

[0203]	封堵材组合物			评价			
				0 小时		500 小时后	
	硫醇化合物 (wt%)	烯化合物 (wt%)	光聚合引发剂 (wt%)	VHR (%)	取向 状态	VHR (%)	取向 状态
实施例 1	20	30	2	83	良好	42	良好
实施例 2	40	30	2	86	良好	47	良好
比较例 1	0	30	2	68	良好	19	不良

[0204] 如表1所示,可认为实施例1、2的液晶单元通过在封堵材组合物中导入所述化学式(9)所示的硫醇化合物,使得图11所示的硫醇化合物与烯化合物的反应(硫醇-烯反应)的机理中的链转移反应进行,且捕捉氧的反应也适当地进行。也就是说,在实施例1、2中,如上所述,在利用真空注入法从注入部将所述(5-1)和(5-2)所示的含异硫氰酸酯的液晶化合物注入到由密封材包围的空单元内后直到由封堵材封堵所述注入部的期间,能有效地抑制氧从外部渗入到液晶单元内的液晶层(液晶化合物)。结果为,在实施例1、2中,图1所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的杂质形成反应得到抑制,且将500小时后的VHR降低抑制得小。另外,在实施例1、2中,也没有看见液晶化合物的取向的混乱。

[0205] 相对于此,比较例1的液晶单元的结果为,500小时后的VHR降低大,且在500小时后液晶化合物产生取向混乱。在比较例1中,因为在封堵材组合物中没有导入硫醇化合物,所以可以说硫醇-烯反应未进行,从外部渗入的氧到达液晶层的概率变高。结果推测,在比较例1的液晶层中,图1所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的杂质形成反应进行,以相对稳定的状态生成自由基。

[0206] [实施例3]

[0207] 以与实施例1相同的方式制作空单元。通过真空注入法,利用设置于密封材的注入部(孔部),将与实施例1相同的液晶化合物注入到该空单元内。然后,以堵塞注入部的孔部的形式,涂布后述的可见光硬化型封堵材组合物,对该封堵材组合物,经由截止400nm以下的波长的滤光片,以200mJ/cm<sup>2</sup>照射400nm以上的光(可见光),由此获得由封堵材组合物的硬化物构成的封堵部。以这样的方式,获得设置于热硬化型密封材的注入部由封堵部堵塞的实施例3的液晶单元。

[0208] 此外,作为实施例3的封堵材组合物,使用以所述化学式(9)所示的硫醇化合物(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))20质量%、所述化学式(10)所示的烯化合物(季戊四醇六丙烯酸酯)30质量%、及吸收可见光而生成自由基的所述化学式(8)所示的苯偶酰系光聚合引发剂2质量%的比率分别包含所述化合物的组合物。

[0209] [实施例4]

[0210] 将所述化学式(9)所示的硫醇化合物的含有率变更为40质量%,除此以外,与实施例3同样地制备封堵材组合物,利用所制备的封堵材组合物,以与实施例3相同的方式,制作实施例4的液晶单元。

[0211] (高温光照射试验)

[0212] 针对实施例3、4的各液晶单元,进行所述高温光照射试验,与实施例1等同样地,进行试验开始时(0时)及试验开始后500小时的液晶单元的VHR的测定及取向状态的确认。结果示于表2。

[0213] [表2]

[0214]	封堵材组合物			评价			
				0 小时		500 小时后	
	硫醇化合物 (wt%)	烯化合物 (wt%)	光聚合引发剂 (wt%)	VHR (%)	取向 状态	VHR (%)	取向 状态
实施例 3	20	30	2	83	良好	42	良好
实施例 4	40	30	2	86	良好	47	良好

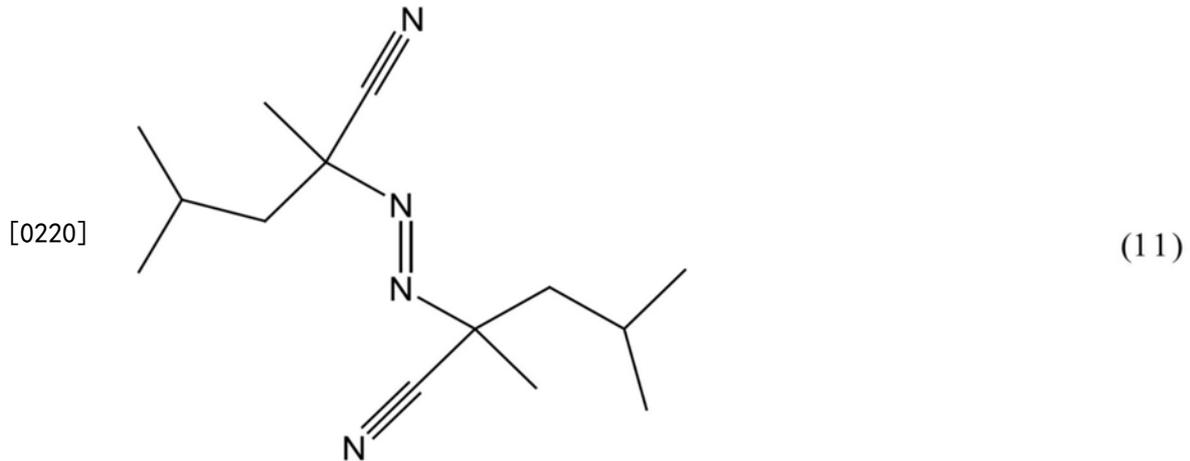
[0215] 在实施例3、4中,用以形成封堵部的封堵部组合物中,利用通过可见光而生成自由基的可见光吸收型自由基聚合引发剂,且通过滤光片截止400nm以下的光。这样的实施例3、4与实施例1、2相比,试验开始时(0时)的VHR及试验开始后500小时后的VHR的值均高。像这样,通过使用可见光吸收型自由基聚合引发剂,在实施例3、4中,结果为图1所示的光裂解反应得到很大程度的抑制,VHR提升。此外,实施例3、4中,在试验开始时(0时)及试验开始后500小时后的任一情况下,取向状态均良好。

[0216] [实施例5]

[0217] 以与实施例1相同的方式制作空单元。通过真空注入法,利用设置于密封材的注入部(孔部),将与实施例1相同的液晶化合物注入到该空单元内。然后,以堵塞注入部孔部的形式,涂布后述的热硬化型封堵材组合物,将该封堵材组合物在70℃的温度条件下进行30分钟加热,由此获得由封堵材组合物的硬化物构成的封堵部。以这样的方式,获得设置于热硬化型密封材的注入部由封堵部堵塞的实施例5的液晶单元。

[0218] 此外,作为实施例5的封堵材组合物,使用以所述化学式(9)所示的硫醇化合物(季戊四醇四(3-巯基丁酸酯))20质量%、所述化学式(10)所示的烯化合物(二季戊四醇六丙烯酸酯)30质量%、及下述化学式(11)所示的偶氮系热聚合引发剂(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))2质量%的比率分别包含所述化合物的组合物。

[0219] [化11]



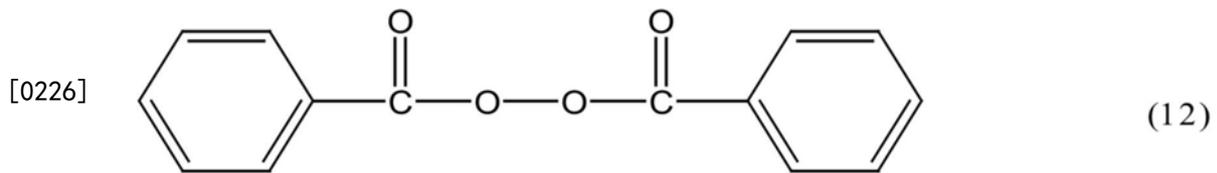
[0221] [实施例6]

[0222] 将所述化学式(9)所示的硫醇化合物的含有率变更为40质量%，除此以外，与实施例5同样地制备热硬化型封堵材组合物，利用所制备的热硬化型封堵材组合物，以与实施例5相同的方式，制作实施例6的液晶单元。

[0223] [实施例7]

[0224] 代替所述偶氮系热聚合引发剂，以2质量%的比率使用下述化学式(12)所示的过氧化苯甲酰，除此以外，与实施例5同样地制备热硬化型封堵材组合物，利用所制备的热硬化型封堵材组合物，以与实施例5相同的方式，制作实施例7的液晶单元。

[0225] [化12]



[0227] [实施例8]

[0228] 将所述化学式(9)所示的硫醇化合物的含有率变更为40质量%，除此以外，与实施例7同样地制备热硬化型封堵材组合物，利用所制备的热硬化型封堵材组合物，以与实施例7相同的方式，制作实施例8的液晶单元。

[0229] (高温光照射试验)

[0230] 针对实施例5~8的各液晶单元，进行所述高温光照射试验，与实施例1等同样地，进行试验开始时(0时)及试验开始后500小时的液晶单元的VHR的测定及取向状态的确认。结果示于表3。

[0231] [表3]

	封堵材组合物				评价			
	硫醇化合物 (wt%)	烯化合物 (wt%)	热聚合引发剂 (wt%)		VHR (%)	取向 状态	VHR (%)	取向 状态
			式 (11)	式 (12)				
[0232] 实施 例 5	20	30	2	0	53	良好	44	良好
实施 例 6	40	30	2	0	58	良好	47	良好
实施 例 7	20	30	0	2	49	良好	43	良好
实施 例 8	40	30	0	2	54	良好	45	良好

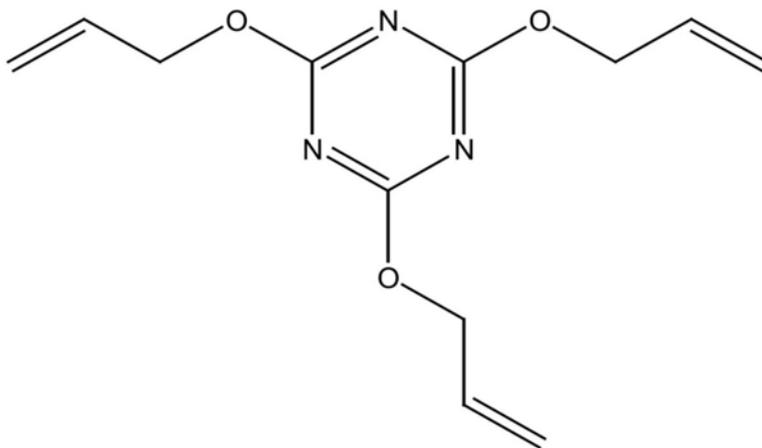
[0233] [实施例9]

[0234] 与实施例1同样地,制作形成有取向膜的TFT基板及缝隙基板。

[0235] 在TFT基板的表面(取向膜侧)上,使用密封分配器,以框状描绘具备光硬化性及热硬化性的后述的ODF用密封材。接下来,利用ODF法向框内滴下所述化学式(5-1)和(5-2)所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物。然后,以覆盖形成液晶层的区域,并且使密封材露出的形式,在TFT基板上盖上掩模,在该状态下,对密封材照射紫外线(中心波长:365nm),使密封材预硬化。然后,以夹着密封材的方式,使TFT基板与缝隙基板贴合,以该状态在160℃的温度条件下进行40分钟加热而使密封材进行正式硬化。以这样的方式,获得实施例9的液晶单元。

[0236] 作为ODF用密封材,使用以所述化学式(6)所示的硫醇化合物(1=3)15质量%、下述化学式(13)所示的烯化合物(异氰尿酸三烯丙酯)40质量%、光聚合引发剂(商品名“Irgacure OXE01”)3质量%、(甲基)丙烯酸系单体10质量%、环氧单体6质量%、环氧单体硬化剂4质量%、硅烷偶合剂2质量%、及无机填料20质量%的比率分别含有所述化合物的组合物。

[0237] [化13]



[0238]

(13)

[0239] [实施例10]

[0240] 将所述化学式 (6) 所示的硫醇化合物的含有率变更为30质量%，除此以外，与实施例9同样地制备ODF用密封材，利用所制备的ODF用密封材，以与实施例9相同的方式，制作实施例10的液晶单元。

[0241] [比较例2]

[0242] 利用除不含所述化学式 (6) 所示的硫醇化合物以外，与实施例9同样地制备的ODF用密封材(组合物)，以与实施例9相同的方式，制作比较例2的液晶单元。

[0243] (高温光照射试验)

[0244] 针对实施例9、10及比较例2的各液晶单元，进行所述高温光照射试验，与实施例1等同样地，进行试验开始时(0时)及试验开始后500小时的液晶单元的VHR的测定及取向状态的确认。结果示于表4。

[0245] [表4]

[0246]	ODF 用密封材组合物			评价			
				0 小时		500 小时后	
	硫醇化合物 (wt%)	烯化合物 (wt%)	光聚合引发剂 (wt%)	VHR (%)	取向 状态	VHR (%)	取向 状态
实施例 9	15	30	3	63	良好	37	良好
实施例 10	30	30	3	69	良好	40	良好
比较例 2	0	30	3	42	良好	16	不良

[0247] 如表4所示，可认为实施例9、10的各液晶单元通过在ODF用密封材组合物中导入所述化学式 (6) 所示的硫醇化合物，使得图11所示的硫醇-烯反应的机理中的链转移反应进行，捕捉氧的反应也适当地进行。也就是说，在实施例9、10中，如上所述，利用ODF法向框状的ODF用密封材的内侧滴下所述化学式 (5-1) 和 (5-2) 所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物后直到所述ODF用密封材完全硬化(正式硬化)的期间，能有效地抑制氧从外部渗入到液晶单元内的液晶层(液晶化合物)。结果为，在实施例9、10中，图1所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的杂质形成反应得到抑制，且将500小时后的VHR降低抑制得小。另外，在实施例9、10中，也没有看见液晶化合物的取向的混乱。

[0248] 相对于此，比较例2的液晶单元的结果为，500小时后的VHR降低大，且在500小时后液晶化合物产生取向混乱。在比较例2中，因为在ODF用密封材组合物中没有导入硫醇化合物，所以可以说硫醇-烯反应未进行，从外部渗入的氧到达液晶层的概率变高。结果推测，在比较例2的液晶层中，图1所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物的杂质形成反应进行，以相对稳定的状态生成自由基。

[0249] [实施例11]

[0250] 与实施例1同样地，制作形成有取向膜的TFT基板及缝隙基板。

[0251] 在TFT基板的表面(取向膜侧)上，使用密封分配器，以框状描绘具备光硬化性及热硬化性的后述的ODF用密封材。接下来，利用ODF法向框内滴下所述化学式 (5-1) 和 (5-2) 所示的含异硫氰酸酯基的液晶化合物。然后，以覆盖形成液晶层的区域，并且使密封材露出的

形式,在TFT基板上盖上掩模,在该状态下,对密封材,经由截止400nm以下的波长的滤光片,以200mJ/cm<sup>2</sup>照射400nm以上的光(可见光),由此使密封材预硬化。然后,以夹着密封材的方式,使TFT基板与缝隙基板贴合,以该状态在160℃的温度条件下进行40分钟加热而使密封材进行正式硬化。以这样的方式,获得实施例11的液晶单元。

[0252] 作为ODF用密封材,使用以所述化学式(6)所示硫醇化合物(1=1)30质量%、所述化学式(13)所示的烯化合物(异氰尿酸三烯丙酯)40质量%、作为光聚合引发剂的所述化学式(8-2)所示的吸收可见光而生成自由基的噻吨酮系光聚合引发剂3质量%、(甲基)丙烯酸系单体10质量%、环氧单体6质量%、环氧单体硬化剂4质量%、硅烷偶合剂2质量%、及无机填料5质量%的比率分别含有所述成分的可见光硬化型组合物。

[0253] [实施例12]

[0254] 作为硫醇化合物,使用所述化学式(6)所示的硫醇化合物(1=3)30质量%,除此以外,与实施例11同样地制备ODF用密封材,利用所制备的ODF用密封材,以与实施例11相同的方式,制作实施例12的液晶单元。

[0255] [实施例13]

[0256] 作为硫醇化合物,使用所述化学式(6)所示的硫醇化合物(1=5)30质量%,除此以外,与实施例11同样地制备ODF用密封材,利用所制备的ODF用密封材,以与实施例11相同的方式,制作实施例13的液晶单元。

[0257] (高温光照射试验)

[0258] 针对实施例11~13的各液晶单元,进行所述高温光照射试验,与实施例1等同样地,进行试验开始时(0时)及试验开始后500小时的液晶单元的VHR的测定及取向状态的确认。结果示于表5。

[0259] [表5]

	ODF 用密封材用组合物					评价			
	硫醇化合 (wt%)			烯化合 物 (wt%)	光聚合 引发剂 (wt%)	0 小时		500 小时后	
	1=1	1=3	1=5			VHR (%)	取向 状态	VHR (%)	取向 状态
[0260] 实 施 例 11	30			30	3	76	良好	42	良好
实 施 例 12		30		30	3	72	良好	49	良好
实 施 例 13			30	30	3	72	良好	49	良好

[0261] 在实施例11~13中,ODF用密封材是利用通过可见光而生成自由基的可见光吸收型自由基聚合引发剂,且通过滤光片截止400nm以下的光。这样的实施例11~13中,试验开

始时(0时)的VHR及试验开始起500小时后的VHR的值均高。像这样,通过使用可见光吸收型自由基聚合引发剂,在实施例11~13中,结果为图1所示的光裂解反应得到很大程度地抑制,VHR提升。此外,实施例11~13中,在试验开始时(0时)及试验开始起500小时后的任一情况下,取向状态均良好。

- [0262] 附图标记说明
- [0263] 1:电介质基板(第1电介质基板)
- [0264] 3:栅极电极
- [0265] 4:栅极绝缘层
- [0266] 5:半导体层
- [0267] 6D:漏极接触层
- [0268] 6S:源极接触层
- [0269] 7D:漏极电极
- [0270] 7S:源极电极
- [0271] 10:TFT
- [0272] 11:第1绝缘层
- [0273] 15:贴片电极
- [0274] 17:第2绝缘层
- [0275] 51:电介质基板(第2电介质基板)
- [0276] 55:缝隙电极
- [0277] 55L:下层
- [0278] 55M:主层
- [0279] 55U:上层
- [0280] 57:缝隙
- [0281] 57U:缝隙电极单元
- [0282] 58:第3电极
- [0283] 70:供电装置
- [0284] 72:供电引脚
- [0285] 80:密封材
- [0286] 81:液晶注入口
- [0287] 82:封堵部
- [0288] 101:TFT基板
- [0289] 201:缝隙基板
- [0290] 1000:扫描天线
- [0291] U:天线单元(天线单元区域)
- [0292] CH1:接触孔
- [0293] LC:液晶层
- [0294] C:液晶单元
- [0295] GD:栅极驱动器
- [0296] GL:栅极总线

- [0297] GT:栅极端子部
- [0298] SD:源极驱动器
- [0299] SL:源极总线
- [0300] ST:源极端子部
- [0301] PT:传输端子部
- [0302] R1:收发区域
- [0303] R2:非收发区域
- [0304] Rs:密封区域
- [0305] S:密封材
- [0306] Sa:密封主体部
- [0307] Sb:注入口部
- [0308] Sc:封堵部
- [0309] OM、OM1、OM2:取向膜

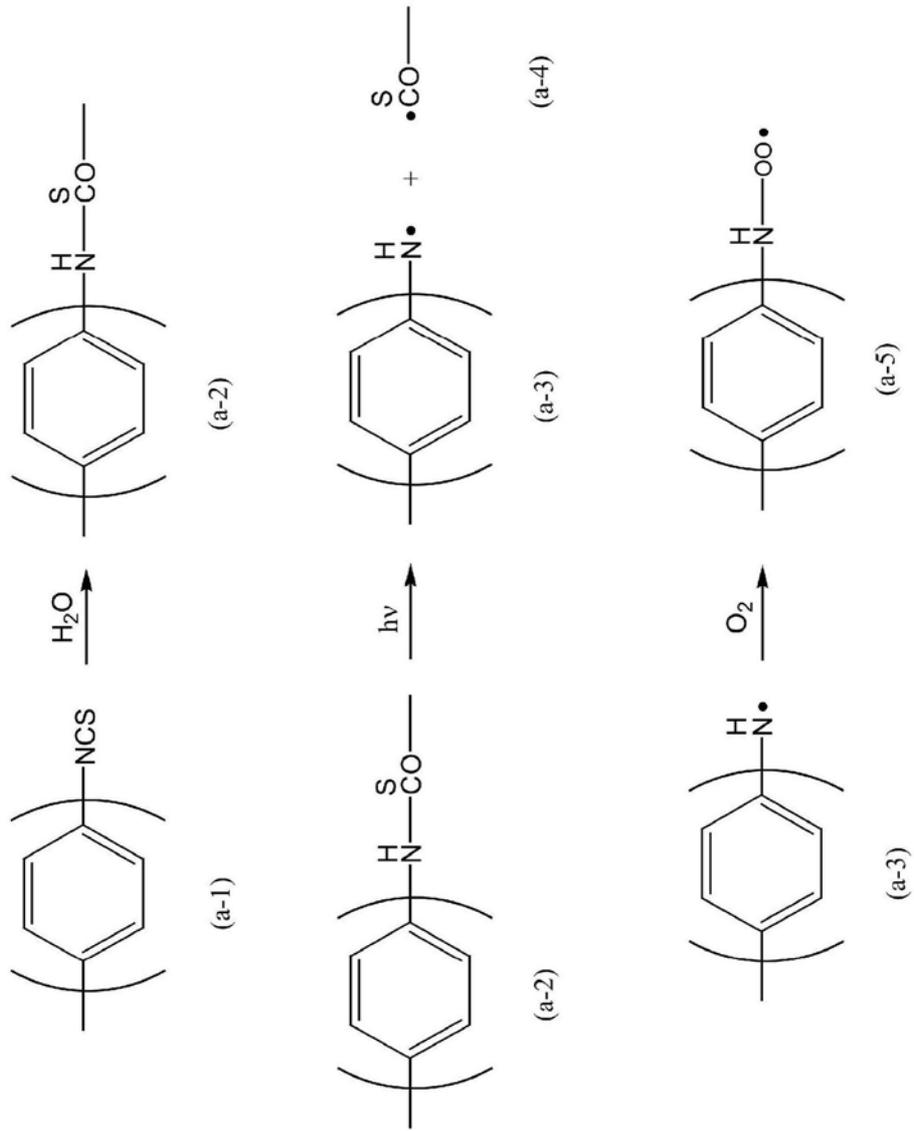


图1

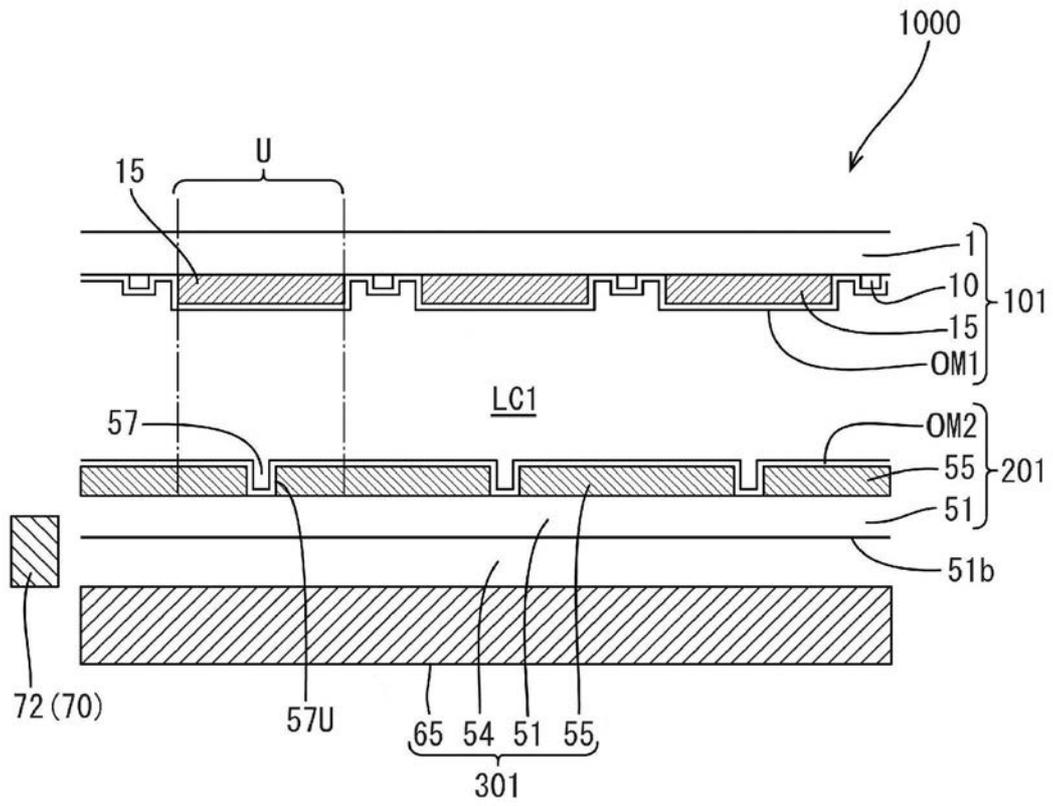


图2

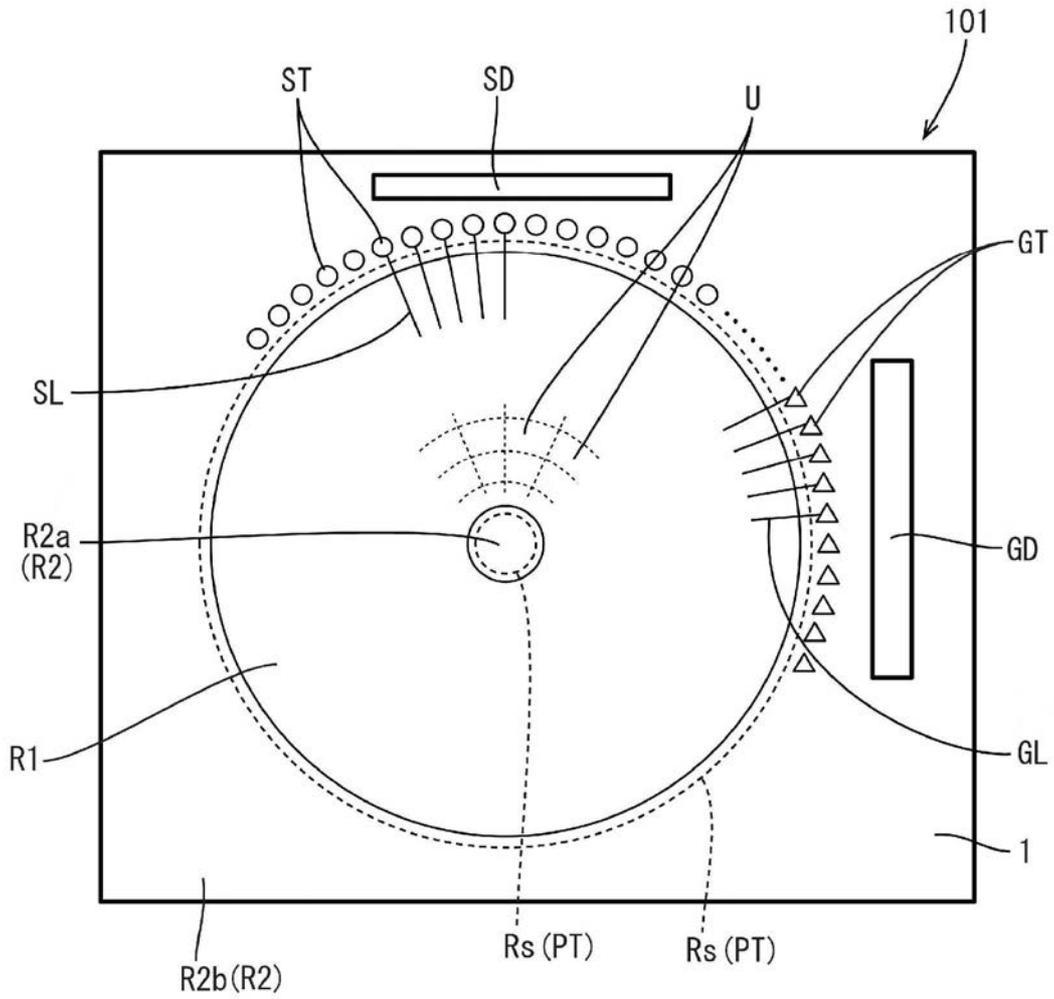


图3

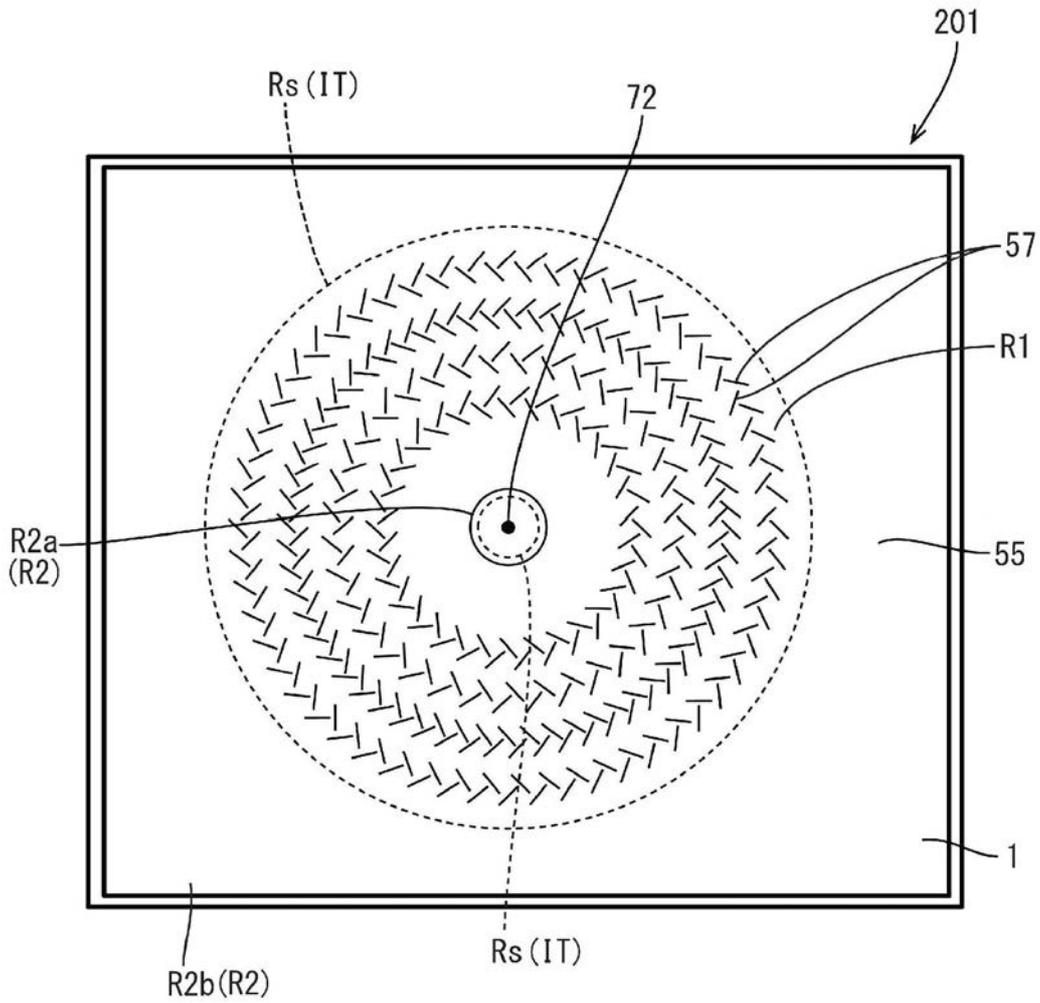


图4

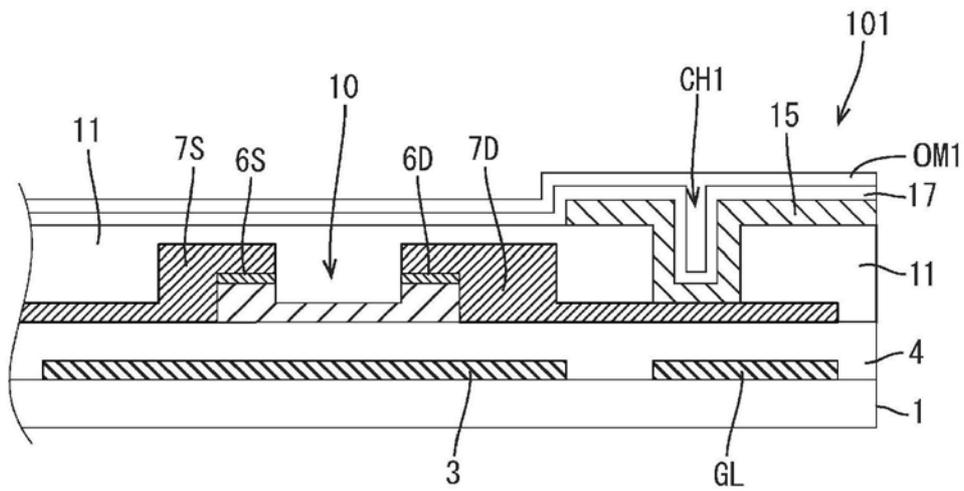


图5

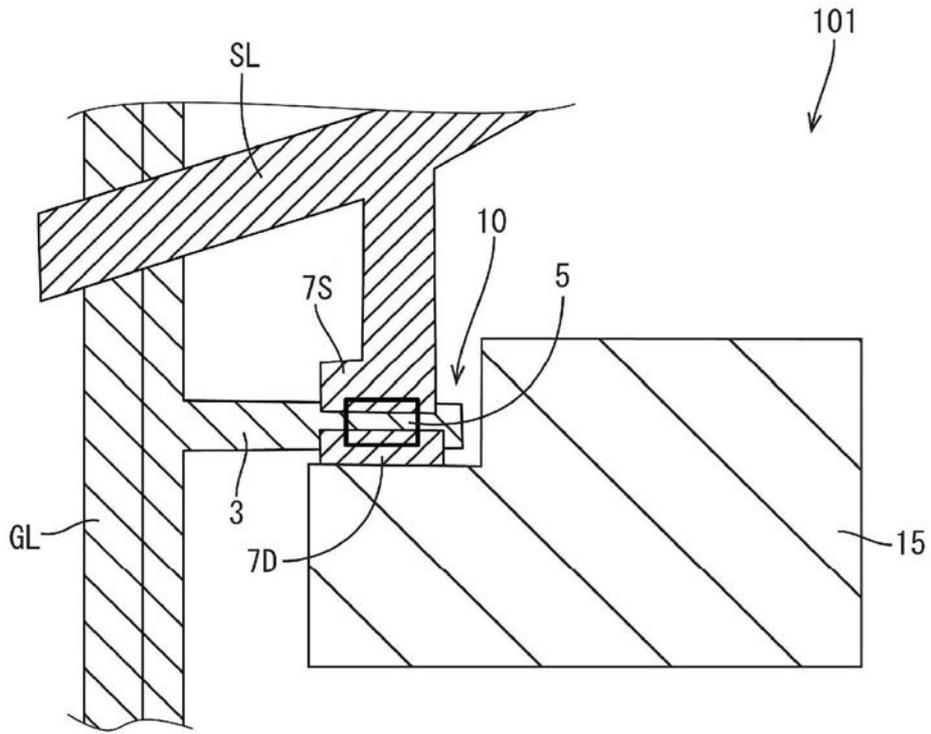


图6

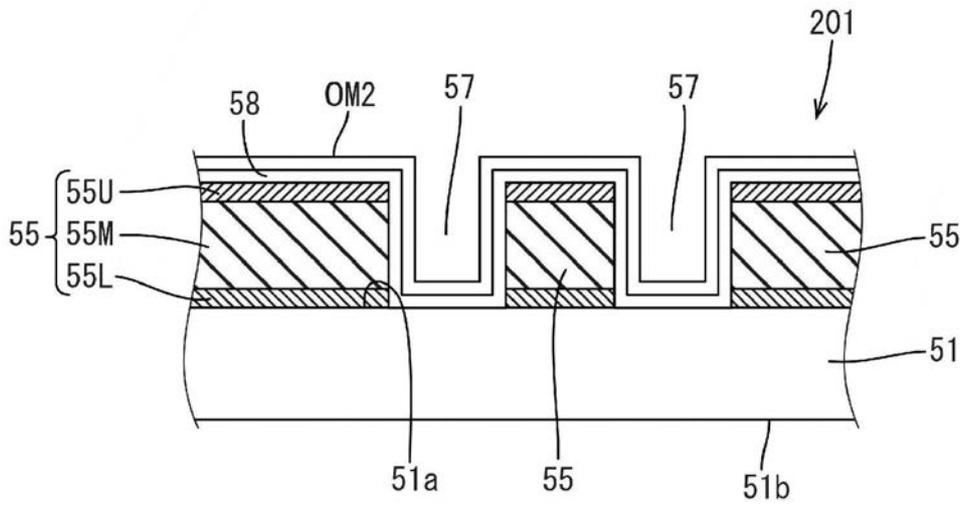


图7

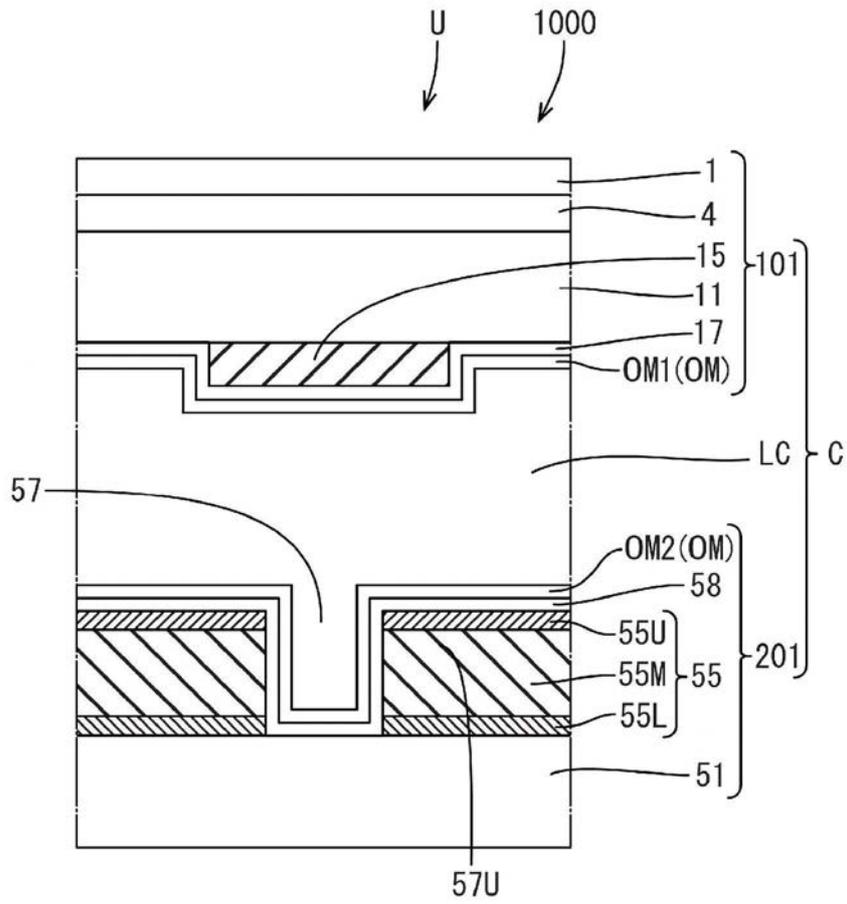


图8

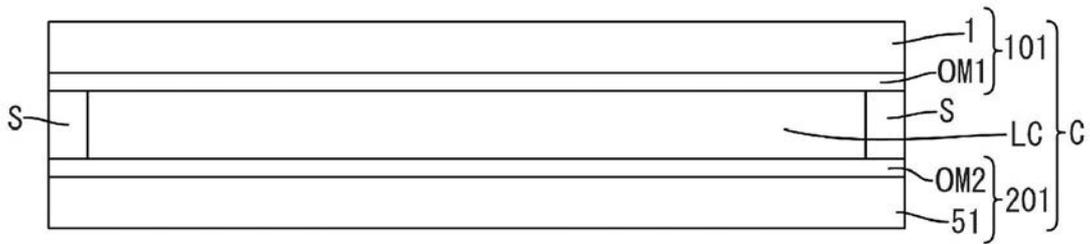


图9

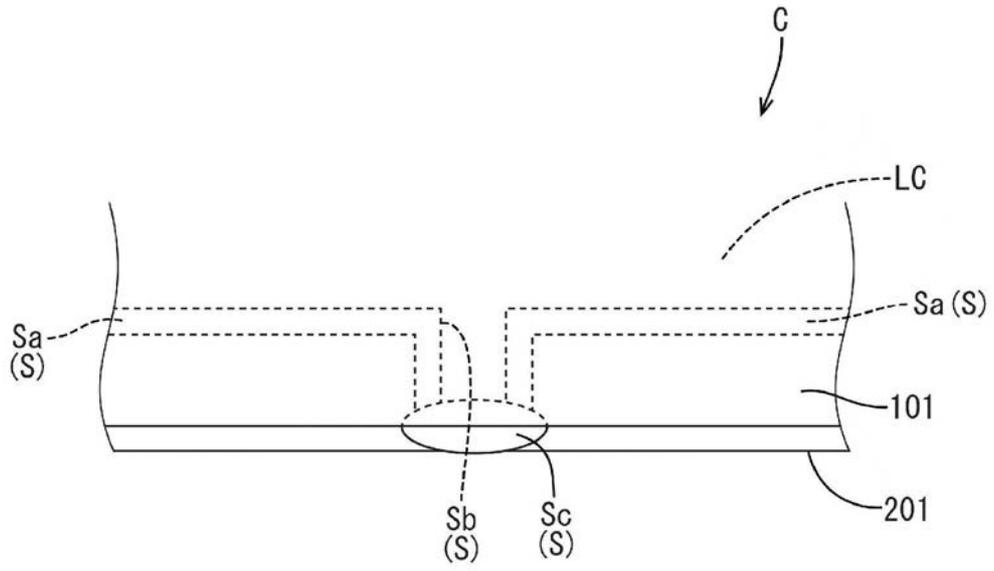


图10

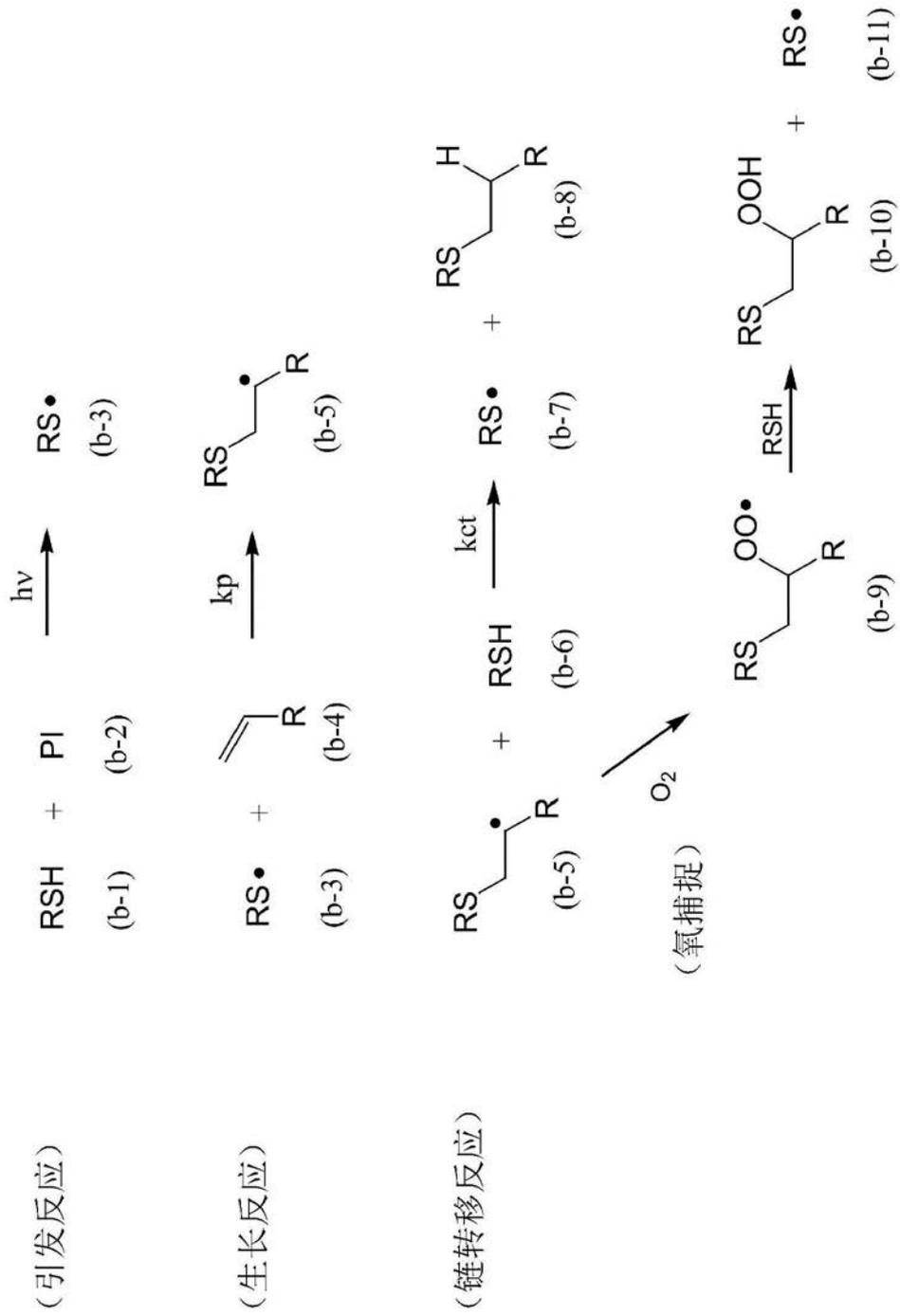


图11

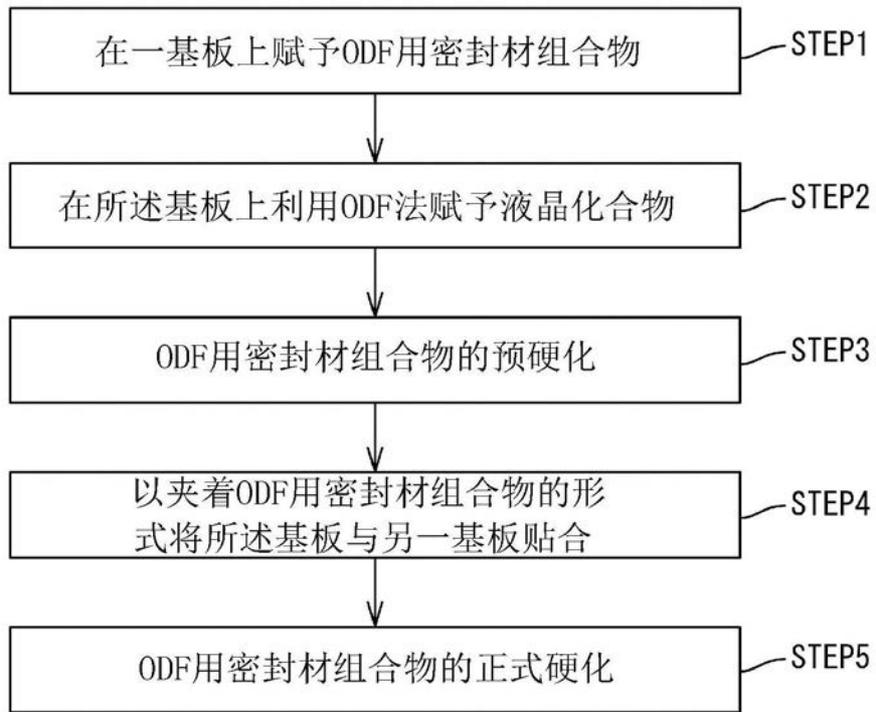


图12

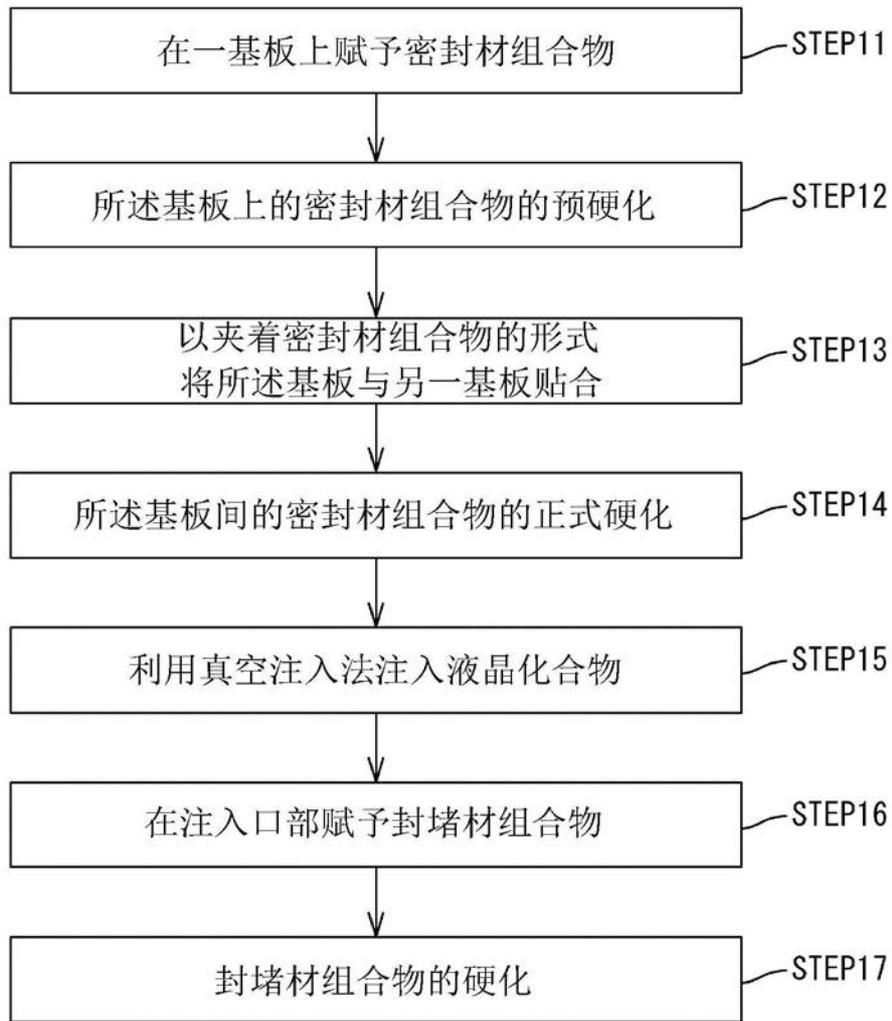


图13