



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007306 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098121742

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 26 日

(51)Int. Cl. : **G02F1/1337 (2006.01)**

(30)優先權：2008/06/26 歐洲專利局 08159070.5

2008/06/26 美國 61/075,991

(71)申請人：克米多夫 拉奇若 (瑞典) KOMITOV, LACHEZAR (SE)
瑞典

(72)發明人：克米多夫 拉奇若 KOMITOV, LACHEZAR (SE)；齊力尼 艾莫 CHIellini, EMO (IT)；葛里 珍卡羅 GALLI, GIANCARLO (IT)；莫瑞利 安卓亞 MORELLI, ANDREA (IT)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 53 頁

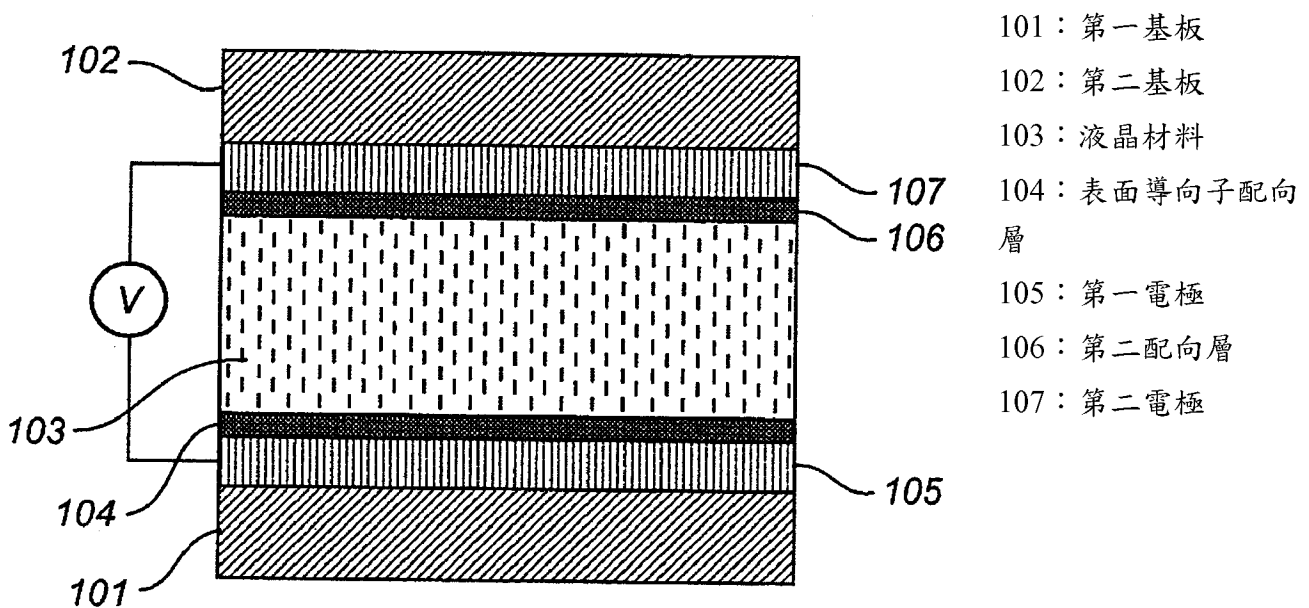
(54)名稱

用於 LCD 之配向層

ALIGNMENT LAYER FOR LCD

(57)摘要

本發明提供一種用於液晶材料之配向層的聚合物。該聚合物包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈 S^1 官能化；該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷。本發明之聚合物促進液晶材料之垂直配向。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007306 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098121742

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 26 日

(51)Int. Cl. : **G02F1/1337 (2006.01)**

(30)優先權：2008/06/26 歐洲專利局 08159070.5

2008/06/26 美國 61/075,991

(71)申請人：克米多夫 拉奇若 (瑞典) KOMITOV, LACHEZAR (SE)
瑞典

(72)發明人：克米多夫 拉奇若 KOMITOV, LACHEZAR (SE)；齊力尼 艾莫 CHIellini, EMO (IT)；葛里 珍卡羅 GALLI, GIANCARLO (IT)；莫瑞利 安卓亞 MORELLI, ANDREA (IT)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 53 頁

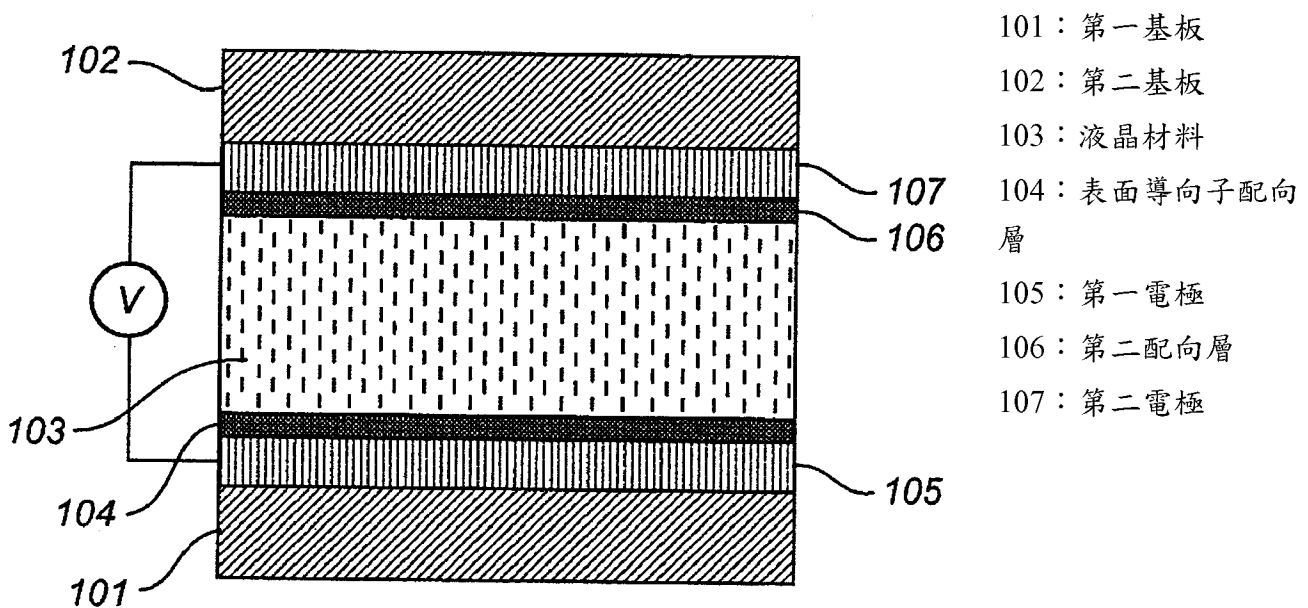
(54)名稱

用於 LCD 之配向層

ALIGNMENT LAYER FOR LCD

(57)摘要

本發明提供一種用於液晶材料之配向層的聚合物。該聚合物包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈 S^1 官能化；該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷。本發明之聚合物促進液晶材料之垂直配向。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用作液晶裝置中之配向層的聚合物、包含此配向層之液晶裝置及用於製造此裝置、配向層及聚合物之方法。

【先前技術】

一個液晶顯示器及裝置之基本運作原理係藉由所施加電場變換液晶分子之定向，該所施加電場可與液晶材料之介電各向異性耦合(介電耦合)。此耦合產生隨所施加電場呈二次方變化之電-光學響應，即，不依賴於場極性。

對於此材料之較佳分子定向而言，具有擁有結構各向異性之有序分子結構(有序相)之介電各向異性($\Delta\epsilon$)材料(例如，結晶或液晶結構)在分別於垂直方向上及於平行方向上量測得介電常數之間存在差異。

當橫跨呈現正介電各向異性($\Delta\epsilon > 0$)之液晶材料施加電場時，該等分子會沿(或實質上沿)電場方向配向其長軸。

當橫跨呈現負介電各向異性($\Delta\epsilon < 0$)之液晶材料施加電場時，該等分子會垂直於(或實質上垂直於)電場方向配向其長軸。

液晶分子係能夠在某一較佳方向上沿其長軸配向(定向)之長桿狀分子(所謂的桿狀分子)。分子之平均方向係藉由向量量指定且稱為導向子。

在液晶顯示器中，液晶層於不存在外場(例如，電場)時之期望初始配向通常藉由對限定固體基板表面實施適當表

面處理來達成，例如，藉由對面向該液晶主體之限定基板表面施加所謂的(表面-導向子)配向層(定向層)。初始液晶配向係藉由固體表面/液晶相互作用來界定。毗鄰限定表面之定向液晶分子藉由彈性力轉移至主體中之液晶分子，因此對所有液晶主體分子施加基本上相同的配向。

靠近該等限定基板表面之液晶分子的導向子(本文亦稱為表面導向子)限於指向某一方向，例如，垂直於(亦稱為垂直配向或豎直)或平行於(亦稱為平面配向)該等限定基板表面。應依據介電各向異性之跡象、所施加電場之方向及期望轉換模式類型(平面內或平面外)來選擇藉助液晶介電各向異性與所施加電場間之耦合作用來作業的液晶顯示器之配向類型。

在採用具有負介電各向異性之液晶主體的平面外變換液晶元件中，重要的是，豎直於基板表面(所謂的垂直配向)之液晶主體分子之導向子均勻地定向(處於場關閉狀態)。

用於建立垂直配向之方法的實例包含對限定基板表面塗佈表面活性劑，例如，卵磷脂或十六烷基三甲基溴化銨。經塗佈基板表面隨後亦較佳在預定方向上經受磨擦以使得場誘導之平面配向液晶分子會在預定磨擦方向上定向。此方法在實驗室研究中可獲得良好效果但在工業上未曾被接受，此乃因由於配向層緩慢地溶於液晶主體中而不能獲得長期穩定性之故(J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Suppl. Ser., 1982, 1, 1)。

一種用於建立垂直配向之方法的另一實例論述 Samulski,

E.T.等人之WO 2006/0842020中，其中依其申述垂直配向之圖案化配向層係自全氟聚醚之低表面能材料獲得。

然而，在WO 2006/0842020中所論述配向層需要對該配向層實施圖案化，此在應用期間不能夠完美地再現。進而言之，在WO 2006/0842020中所述配向材料之大分子主鏈會經歷水解降解，導致分子量降低及配向結構隨時間劣化。在採用具有正介電各向異之液晶主體的平面外變換液晶元件中及在採用具有正或負介電各向異性之液晶主體的平面內變換液晶元件中，重要的是，平行於基板表面(所謂的平面配向)之液晶主體分子之導向子可均勻地定向(處於場關閉狀態)。對於扭轉向列型液晶元件而言，亦為重要的是，液晶主體分子在與基板呈某一傾斜定向角(預傾角)之方向上定向。

用於建立配向層之已知方法係(例如)無機膜蒸氣沈積方法及有機膜磨擦方法。在無機膜蒸氣沈積方法中，在一基板表面上藉由傾斜於該限定基板蒸氣沈積一無機物質(例如，氧化矽)來形成一無機膜以使得該等液晶分子藉由該無機膜在某一方向上定向，視無機材料及蒸發條件而定。由於該生產成本較高且因此該方法不適用於大規模生產，在實踐中不使用此方法。

依據有機膜磨擦方法，在基板表面上形成(例如)聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚醯胺或聚醯亞胺有機塗層。此後，使用(例如)棉質、耐綸或聚酯布料在預定方向上磨擦該有機塗層以使得與該層接觸之液晶分子會在磨擦方向上定向。

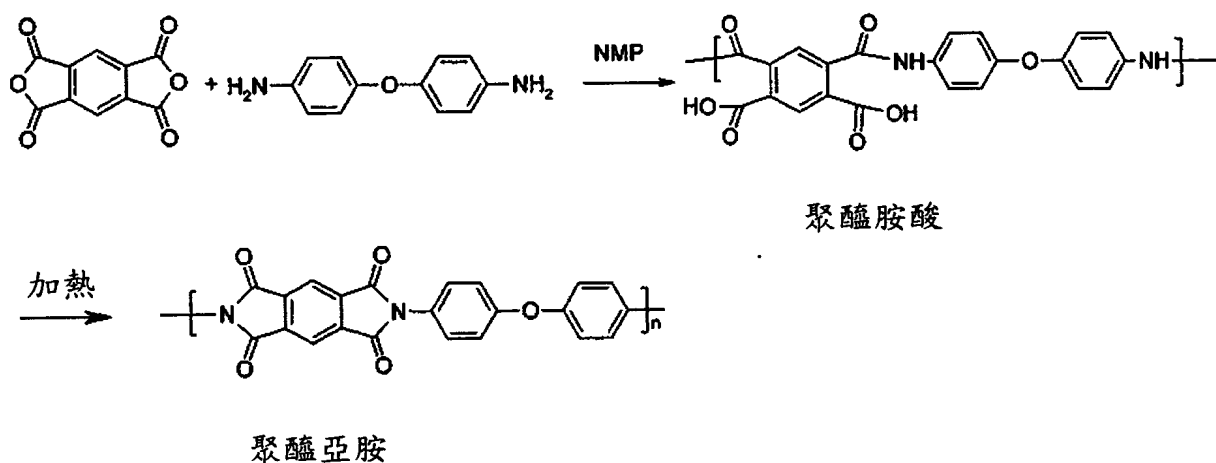
聚乙烯醇(PVA)在商業上很少用作配向層，乃因此等聚合物係可吸附水份而對聚合物分子定向造成不良影響且因此對液晶裝置性能造成不良影響之親水性、吸水性聚合物。另外，PVA可吸引離子，此亦會損害液晶裝置性能。

聚氧乙烯亦可吸引離子，進而損害液晶裝置性能。

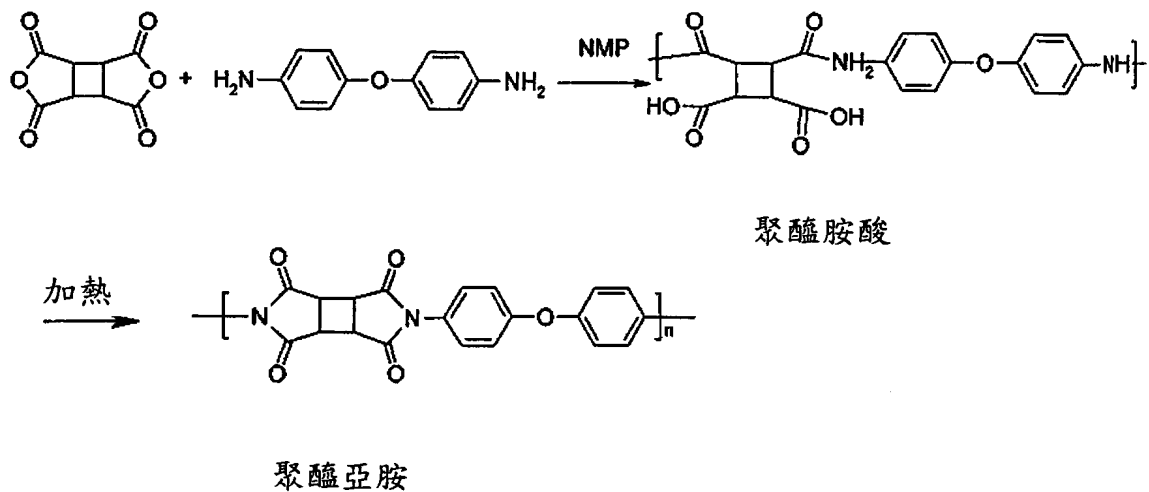
聚醯胺在最普遍接受的溶劑中具有低溶解度。因此，在商業上在液晶裝置製造時罕見使用聚醯胺。

在大多數情形中，使用聚醯亞胺作為有機表面塗層，此歸因於其相對有利特徵，例如，化學穩定性、熱穩定性等。聚醯亞胺層之應用通常包括在200-300°C下之烘焙步驟，如下文所述。

聚醯亞胺可依據(例如)下文反應圖I或反應圖II來製備：



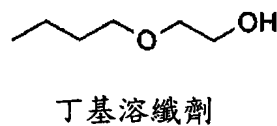
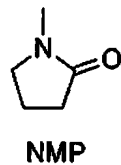
反應圖 I



反應圖 II

在第一步驟中，將等莫耳量之四羧酸酐與二胺混合於諸如 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 等醯胺溶劑中。發生自發反應且形成聚醯胺酸，其係聚醯亞胺之預聚物。將該預聚物以此狀態分配給其使用者，例如，LCD 製造商。然而，由於該預聚物溶液在室溫下相當不穩定，因此該溶液通常在轉運及儲存時需冷卻以避免該預聚物降解或發生任一其他不期望化學反應。

一般而言，該聚醯胺酸係由液晶裝置製造商稀釋至約 0.5%，經常地用 NMP 與丁基溶纖劑之 4:1 (w/w) 混合物進行稀釋。



通常，使用(例如)旋轉塗佈或某一類型印刷技術在塗佈有透明圖案氧化銦錫 (ITO) 電極層之玻璃基板上塗施聚醯胺酸。該聚醯胺酸層隨後在烘箱中於大約 100°C 下經乾燥且此後加熱至約 200°C 保持 1-2 h。在此加熱循環期間，

聚醯胺酸轉化成聚醯亞胺。此步驟亦稱為聚醯亞胺之固化或焙烤。所得聚醯亞胺對熱很穩定且不溶於所有溶劑中。該聚合物僅可藉由降解來移除，例如，使用鹼性介質。

此有機膜塗施方法之缺點係焙烤步驟，導致生產時間長及生產成本高。

進而言之，在製造(例如)矽基液晶(LCOS)及薄膜電晶體(TFT)中應避免高溫(例如，約200°C)，此乃因高溫可導致產量降低進而造成膜缺陷之故。

亦難以控制在該有機膜塗施方法所塗施有機膜與液晶主體層之間的錨定強度。

倘若可消除該焙烤步驟並避免上述缺點則會十分有利。

【發明內容】

一個本發明目標係提供用於獲得液晶材料之垂直表面配向的方式。

本發明之另一目標係提供表面導向子配向層以獲得液晶材料之此垂直表面配向，具體而言，提供可在基板上容易地形成之彼配向層。

本發明之又一目標係提供利用此等表面導向子配向層之液晶裝置。

因此，在第一態樣中，本發明提供用於液晶材料之配向層之聚合物，該聚合物包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中

- 該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈S¹官能化；

- 該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；
- 該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且
- 該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷。

與配向層接觸之基於本發明聚合物之液晶材料往往會獲得垂直配向，此為許多應用中所高度期望。不希望受限於任一具體理論，人們認為，LC材料在此等配向層上之垂直配向係歸因於氟化側鏈在表面上之自我組裝。此表面組織化受益於氟化組份與形成配向層的聚合物材料之矽組份之間的高度化學不相容性。因此，存於該配向材料中之聚(二甲基矽氧烷)與該材料之氟化組份分開以使得聚(二甲基矽氧烷)覆蓋基板表面而氟化部分以在聚(二甲基矽氧烷)上方之懸浮層分開，此係由其不相容性程度所致。氟化側鏈在連續陣列上之自我組裝受偶極力及氟化側鏈親油性驅動。先前自 X. Li, L. Andruzzi, E. Chiellini, G. Galli, C.K. Ober, A. Hexemer, E. J. Kramer, D. A. Fischer, *Macromolecules*, 35, 8078 (2002)及 Orsini, LM 等人之 WO 2007/102741 獲知氟化側鏈之自我組裝。

配向層之含氟側鏈的豎直定向可促進在液晶材料與該配向層間之介面處之液晶分子的垂直配向排列。該垂直配向排列藉由彈性力轉移至液晶主體，導致該等液晶主體分子垂直配向。該等LC材料獲得移置排序(其基本上豎直定向且可相對彼此自由地滑動)但無平面內排序。在該LC材料中對垂直配向之強烈促進以及聚合物側鏈之遷移會降低用

於液晶主體之場誘導再定向的臨限電壓並縮短上升時間以及加速扭轉LC-分子之鬆弛(返回到垂直配向)。因此，本發明之聚合物可用於獲得響應時間縮短之液晶裝置，此乃因該鬆弛經常即使於扭轉-鬆弛循環中亦會減緩。

此類型聚合物之另一優點在於其可溶於諸如下述等有機溶劑中：氯仿、四氫呋喃、二甲苯與乙酸丁酯之混合物、氟代烴、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、及N-甲基吡咯啉酮。由於本發明之聚合物可溶於有機溶劑中，因此，可將聚合物本身之溶液(而非其預聚物之溶液)塗施於基板表面上以便在溶劑蒸發後用作液晶裝置之表面-導向子配向層而無需固化步驟，如在技術背景中所揭示此可用於涉及諸如聚醯亞胺等先前技術配向材料之方法。因此，可避免其中預聚物在約180-250°C下加熱約1-2 h之步驟。避免固化步驟可減少液晶裝置生產週期時間，因此節省時間、能量及錢財。與習用生產方法相比，使用本發明聚合物可達成高達約20%之生產時間縮短。

另外，在固化先前技術配向材料期間接觸加熱可造成缺陷並降低產率。此等缺點亦可使用本發明之聚合物來避免且產量可能實質上增加。

進而言之，在使用本發明聚合物時不需要高級烘箱設備且因此可降低生產線之投資成本。

本發明之聚合物之另一優點在於該等聚合物不僅可塗施於玻璃基板上而且亦可塗施於塑性基板上，當採用加熱(固化)步驟時不能夠使用塑性基板。在塑性基板上塗施能

夠使用各種基板形式，例如，彎曲基板表面及摺疊式基板表面。

本發明之聚合物之又一優點在於該等聚合物在有機溶劑中之該等溶液在室溫下穩定，即，溶解聚合物在室溫下儲存時不會降解。因此，不需要冷卻該等溶液，此經常為依據先前技術使用的預聚物溶液所需要。

在本發明之各實施例中，該等側鏈 S^1 各自獨立地包含 C_n -氟烷基，較佳為 C_n -全氟烷基，其中 $n=2$ 至 15 ，對於實例6至12而言，例如，8至10。

對於在含氟 S^1 -側鏈與含矽 S^2 -側鏈之間的有效相互作用而言及對於LC-材料之有效垂直配向而言，此等基團為較佳。

在本發明之各實施例中，該等側鏈 S^2 各自獨立地包含 Si_m -矽氧烷鏈，其中 $m=2$ 至 130 ，對於實例20至80而言，諸如60至70。

對於在含氟 S^1 -側鏈與含矽 S^2 -側鏈之間的有效相互作用而言及對於LC-材料之有效垂直配向而言，此等基團為較佳。

在本發明之各實施例中，比率 n/m 係自 $4/3$ 至 $12/130$ 。

S^1 -側鏈與 S^2 -側鏈之相對長度在基於本發明聚合物優化配向層配向特性方面係一個重要的參數。 CF_2 -重複基元與 SiO -重複基元間之比率較佳在上述範圍內。

在本發明之各實施例中，該第一類型側鏈 S^1 及該第二類型側鏈 S^2 各自獨立地藉由連接基團連接至該聚合物主鏈，

該連接基團較佳包含2個至10個(諸如4個至8個)連接原子。

連接基團之長度受限於在撓性、熱動力學穩定性與配向層均勻性之間獲得平衡之可能性。

在本發明之各實施例中，本發明之聚合物可視情況另外包含一個或多個下列重複單元組：

- 第三組，其中在該第三組中之每一重複單元包含懸垂側鏈 S^3 ，該懸垂側鏈 S^3 包含芳香族或擬似芳香族基團，視情況具有內消旋特徵；
- 第四組，其中在該第四組中之每一重複單元經能夠將該聚合物錨定於基板上之懸垂側鏈 S^4 官能化；
- 第五組，其中在該第五組中之每一重複單元獨立地經選自脂肪族及芳香族基團之懸垂側鏈 S^5 官能化；
- 第六組，其中在該第六組中之每一重複單元經包含內消旋基團之懸垂側鏈 S^6 官能化；及
- 第七組未經官能化重複單元。

在各本發明實施例中，本發明聚合物之聚合物主鏈形成由該等重複單元形成的連續碳原子鏈段。

形成聚合物主鏈之連續碳原子鏈僅在很小程度上經歷降解，例如，水解及/或氧化降解。因此，該等聚合物鏈對降解穩定。

在第二態樣中，本發明係關於包含至少一種本發明聚合物及(視情況)至少一種額外聚合物之表面導向子配向層材料。

在第三態樣中，本發明係關於一種液晶裝置，其包含至

少一個限定基板、液晶主體層及設置在該液晶主體層與該基板之間的表面導向子配向層，其中該表面導向子配向層包含至少一種本發明之聚合物或表面配向層材料。

在第四態樣中，本發明係關於一種用於製造液晶裝置之方法，其包含下述步驟：

- a. 提供一個限定基板；
- b. 在該基板之表面上設置如請求項1之聚合物或如請求項12之表面導向子配向材料；且
- c. 使液晶主體材料與該聚合物接觸排列。

舉例而言，在該基板上設置該聚合物之步驟可包含使該聚合物在該基板上原位聚合或者將預聚聚合物直接塗佈於該基板上。

在其他態樣中，本發明係關於如本文所述聚合物之用途，其用於表面導向子配向層及/或用於製造液晶裝置。

進而言之，應注意：本發明係關於隨附申請專利範圍之所有可能的組合。

【實施方式】

本發明係關於一種尤其適用作或適用於表面導向子配向層之聚合物、此等聚合物之合成及利用此等聚合物作為表面導向子配向層之液晶裝置，例如，液晶顯示器。

一般而言，本發明之聚合物包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中

該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈 S^1 官能化；

該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且

該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷基團。

因此，本發明之聚合物包含複數個具有下列通式之基團



及複數個具有下列通式之基團



其中Z表示一部分聚合物主鏈，例如，重複單元。

側鏈 S^1 與 S^2 藉由連接基團L連接至聚合物主鏈，連接基團L通常包含介於0個與30個之間的連接原子，其中0個連接原子表示其中側鏈基團直接連接至聚合物主鏈上之情形。

側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團。應注意：經氟取代之烴基團視情況亦可經諸如下述等其他原子或基團取代：雜原子、除氟外之鹵素原子、-CN、-羥基、-COOH等。

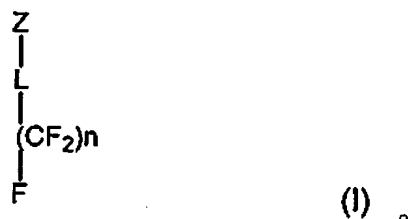
經氟取代之烴基團可為直鏈或具支鏈基團且經氟取代之烴基團中之每一碳原子可連接至0個至3個氟原子，只要有至少一個連接至氟原子之碳原子即可。

通常，經氟取代之烴基團中之每一碳原子可連接至1個至3個氟原子。

在一個較佳實施例中，該等側鏈 S^1 各自獨立地包含 C_n -氟烷基，較佳為 C_n -全氟烷基(其中 $n=2$ 至15，例如6至12，諸如8至10)且包含5個至31個(例如13個至25，諸如17個至

21個)F原子。

藉由連接基團連接至聚合物主鏈之 S^1 側鏈的非限制性實例提供於下列結構式(I)中，其中Z表示聚合物主鏈之一部分，L表示連接基團且n係非零整數，通常自約2至約15：

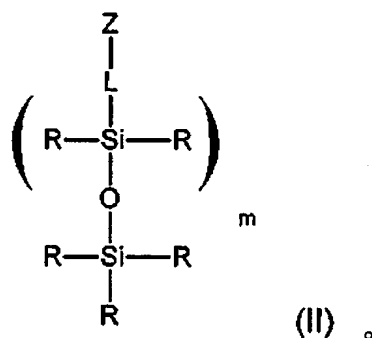


側鏈 S^2 包含矽氧烷，即，其包含至少一個直接鍵結至至少一個氧原子之Si-原子。

在一個較佳實施例中，該等側鏈 S^2 各自獨立地包含直鏈或具支鏈 Si_m -矽氧烷鏈(其中 $m=2$ 至130，例如20至80，諸如60至70)並指明在該矽氧烷鏈中之Si原子數目。

通常， S^2 側鏈之矽氧烷中之至少部分矽原子可經烷基或芳基取代，諸如但不限於經甲基、乙基、丙基、丁基及/或苯基取代。

藉由連接基團連接至聚合物主鏈之 S^2 側鏈的非限制性實例提供於下列結構式(II)中，其中Z表示聚合物主鏈之一部分，L表示連接基團，R係烷基、脂環族基團或芳基，m係非零整數，諸如自約1至約130：



S^1 與 S^2 -側鏈之相對長度在基於本發明聚合物優化配向層配向特性方面係一個重要的參數。在 CF_2 -重複基元與 SiO -重複基元之間之比率 $n:m$ 較佳地(但不限於)在自 $4/3$ 至 $12/130$ 之範圍內。

如上文所述，側鏈通常藉由連接基團L連接至聚合物主鏈，連接基團L包含介於0個與30個之間的連接原子。長度為0之連接基團被視為直接鍵結。

如本文所用術語「連接原子」表示彼等在側鏈與聚合物主鏈之間形成最短未間斷原子鏈的原子。在評估該連接基團之長度時，不考慮諸如氫原子、OH-基團等自該連接基團懸垂之任何原子。

通常，該連接基團包含自約2個至約10個連接原子，諸如自4個至8個連接原子。

該連接基團通常為視情況經取代之烴鏈，例如，視情況經取代之烷基或烷基-芳基鏈。

除了上述第一組及第二組重複單元外，本發明聚合物可視情況另外包含一個或多個下列重複單元組：

- 第三組，其中在該第三組中之每一重複單元包含懸垂側鏈 S^3 ，該懸垂側鏈 S^3 包含芳香族或擬似芳香族基團，視情況具有內消旋特徵；
- 第四組，其中在該第四組中之每一重複單元經能夠將該聚合物錨定於基板上之懸垂側鏈 S^4 官能化；
- 第五組，其中在該第五組中之每一重複單元獨立地經選自脂肪族及芳香族基團之懸垂側鏈 S^5 官能化；
- 第六組，其中在該第六組中之每一重複單元經包含內

消旋基團之懸垂側鏈 S^6 官能化；及

- 第七組未經官能化重複單元。

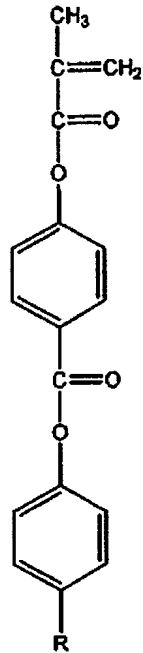
應注意：不屬於彼等上文所述者等其他類型重複單元亦可納入本發明之聚合物中。

該等聚合物之物理化學特性(具體而言，係玻璃態轉變溫度)可藉由向聚合物主鏈中納入具有剛性結構之第三組重複單元(例如，包含芳香族或擬似芳香族側鏈)來增強。因此，依據本發明之個實施例，聚合物主鏈之各重複單元可分成至少三組，其中該等重複單元第三組中之每一重複單元用以提升該聚合物之玻璃態轉變溫度。該第三組之每一重複單元可包含含有芳香族或擬似芳香族基團之側鏈。視情況，該第三組之各重複單元可具有內消旋特性。

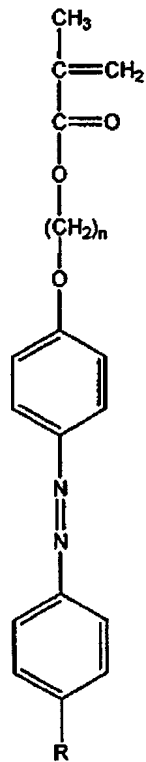
包含懸垂側鏈 S^3 之該第三組之各重複單元可以佔重複單元總組成之介於約5%至15%之莫耳含量存於該聚合物中。

不具有內消旋特性之該第三組各重複單元之 S^3 側鏈的非限制性實例包括N-乙烯基吡啶、苯乙烯、N-乙烯基吡咯啶酮及9-乙烯基蒽。具有內消旋特性之該第三組各重複單元之 S^3 側鏈的非限制性實例包括諸如下述等甲基丙烯酸酯化合物：4-甲基丙烯醯氧基-(4'-R-苯基)苯甲酸酯(下式 S^3 -I；R係 OC_4H_9 、 OCH_3 或CN)、4-甲基丙烯醯基烷基氧基-(4'-R)-偶氮苯(S^3 -II；R係 OCH_3 、CN或 NO_2 且n係自2至6之整數)、2,2'-二甲基-4-甲基丙烯醯基烷基氧基-(4'-R)-偶氮苯(S^3 -III；R係 OCH_3 、CN或 NO_2 且n係自2至6之整數)、5-甲基丙烯醯基烷基-2-(4'-R-苯基)-1,3-嘓啶(S^3 -IV；R係 OC_4H_9 、 OCH_3 或CN且n係自2至6之整數)、1-甲基丙烯醯基

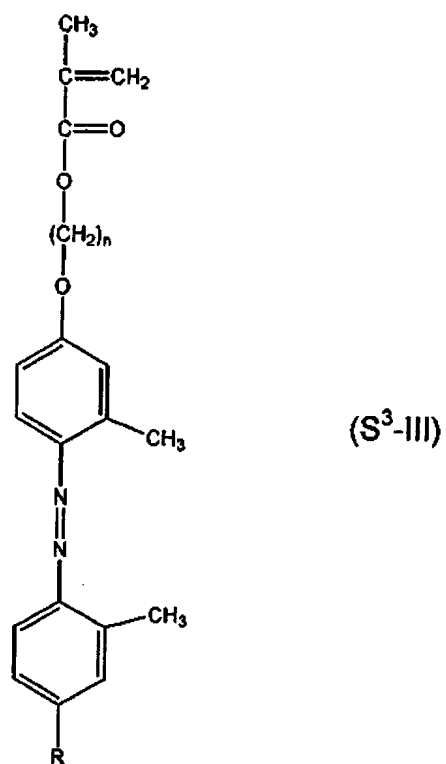
烷基-5-(4'-R-苯基)萘 (S^3-V ; R係 OC_4H_9 、 OCH_3 或 CN 且 n 係自 2 至 6 之整數)、及 4-甲基丙烯醯基-(4'-R-苯基)-環己烷 (S^3-VI ; R係 OC_4H_9 、 OCH_3 或 CN)。

 (S^3-I)

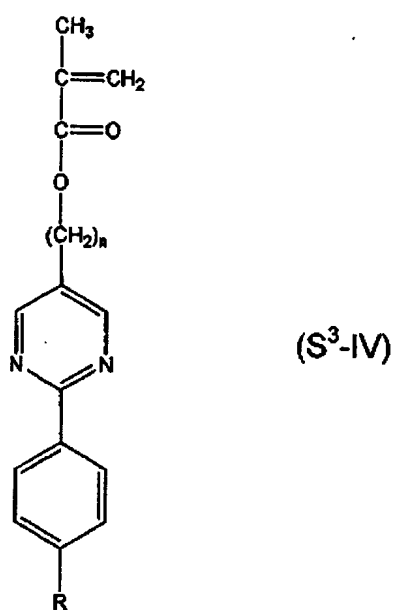
實例：R= OC_4H_9 、 OCH_3 、 CN

 (S^3-II)

實例：R= OCH_3 、 CN 、 NO_2
n=2-6

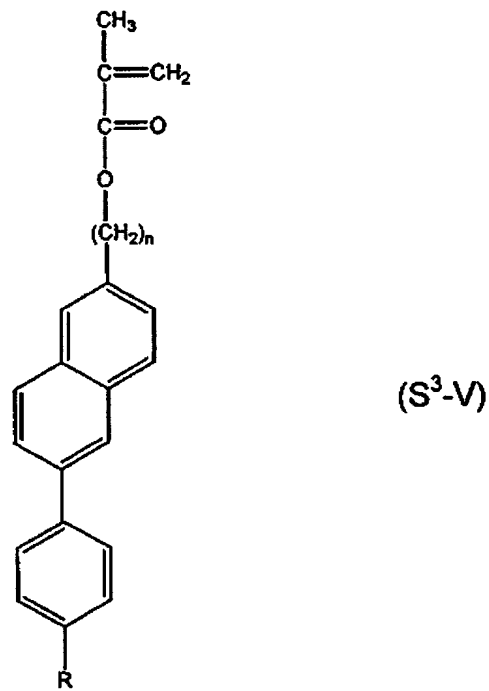


實例：R=OCH₃、CN、NO₂
n=2-6

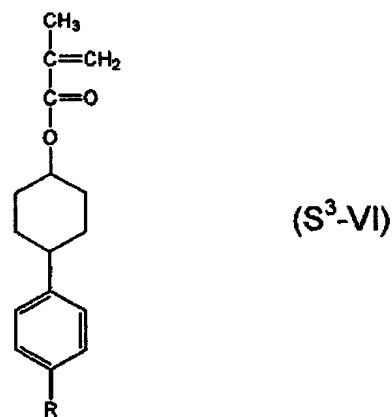


5-甲基丙烯醯基烷基-2-(4'-R-苯基)-1,3-嘓啶

實例：R=OC₄H₉、OCH₃、CN
n=2-6



實例：R=OC₄H₉、OCH₃、CN
n=2-6



4-甲基丙烯醯基-(4'-R-苯基)-環己烷

實例：R=OC₄H₉、OCH₃、CN

該等側鏈S³可藉由如上文對側鏈S¹及S²所述連接基團連接至聚合物主鏈。

該第三組重複單元可藉助由自由基起始劑或UV輻照促進之自由基聚合反應來納入本發明實施例之聚合物中。

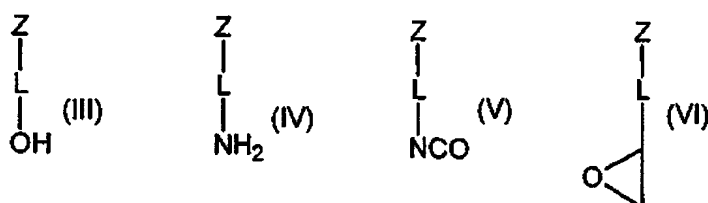
倘若需要，則側鏈S⁴至S⁶各自可藉助如上文所述連接基團片段L連接至聚合物主鏈。

其中無側鏈連接至主鏈之聚合物主鏈的重複單元納入在含Si側鏈與含F側鏈之間產生間隔。此等間隔使得來自該主體之LC分子在垂直配向時可滲入配向層中。因此，該聚合物之此等間隔可促進並穩定面向該配向層之LC-表面的垂直配向。

錨定側鏈較佳可用於將聚合物錨定於下伏基板上。錨定側鏈基團 S^4 通常為在聚合物主鏈中或在聚合物主鏈末端具有官能化基團之視情況經取代之 C_2 至 C_{20} (例如， C_2 至 C_8)烴鏈，該官能化基團能夠與基板表面上之化學基團形成諸如共價鍵結、離子鍵結或氫鍵結等鍵結，基板表面上之化學基團可為(例如但不限於)玻璃表面上之游離羥基或(例如)藉由初步活化基板表面而產生的環氧基、胺基、硫醇或異氰基基團。

適用於錨定側鏈之此等官能化基團之非限制性實例包括胺基、羥基、異氰基、及甘油基基團。彼等熟習此項技術者應能夠根據基板材料來選擇在錨定基團上之適宜官能團。

錨定側鏈基團 S^4 之非限制性實例揭示於下列結構式(III)至(VI)中，其中如上文所述Z表示聚合物主鏈之一部分且L係長度較佳為1個至10個(諸如1個至5個)連接原子之連接基團，例如，烷基連接基團：



可藉由在聚合物主鏈中納入包含選自脂肪族及芳香族基團之側鏈 S^5 的重複單元來將諸如玻璃態轉變溫度 T_g 、脆化溫度、彈性模數、沈積膜之連貫性等本發明聚合物之物理化學特性調節至期望值。

進而言之，在聚合物主鏈上之含 S^5 側鏈可在 S^1 側鏈與 S^2 側鏈之間產生間隔並使得該主體之LC分子在垂直配向時能夠滲入配向層中。因此，該聚合物之此等間隔可促進並穩定面向該配向層之LC-表面的垂直配向。

本發明聚合物之一個目的在於用作或用於表面導向子配向層，尤其用於促進與該配向層接觸之液晶材料的垂直配向。為了調整本發明之聚合物以(例如)改善配向品質，可在聚合物主鏈中納入包含含有內消旋基團之側鏈 S^6 的重複單元。

連接至聚合物主鏈且設置在通常藉由 S^1 與 S^2 側鏈指定之側鏈結構中的內消旋側鏈會變為垂直配向。內消旋側鏈 S^6 之垂直配向可促進並穩定面向該配向層之LC-表面的垂直配向。

內消旋 S^6 側鏈之非限制性實例包括(例如)氰基-及硝基-聯苯基及揭示於WO 2004/113470中之內消旋側鏈，該案件以引用方式併入本文中。

應注意：內消旋側鏈 S^6 之介電各向異性在本發明中並不會造成問題，此乃因垂直配向係藉助聚合物之 S^1 -側鏈及 S^2 -側鏈強加於 S^6 側鏈上。

進而言之，本發明聚合物可藉由連接本發明聚合物之兩

個獨立重複單元之交聯基團來連接，例如，藉由內部交聯(連接兩個在該聚合物主鏈內之重複單元)或外部交聯(連接兩個獨立的聚合物主鏈)，其中該兩個主鏈中之至少一個表示本發明之聚合物。亦可能使用交聯基團來連接一種本發明聚合物與另一聚合物。

交聯基團通常為視情況經取代之直鏈或具支鏈烴鏈。交聯基團之實例包括(丙烯醯氧基丙基)甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物及以丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷，具有在600-1000範圍內之分子量。

交聯可進一步提升玻璃態轉變溫度並增強該聚合物之機械特性。

交聯可在製備本發明之線性氟化聚合物後藉由使用交聯劑實施，該交聯劑在兩個末端包含經能夠與該聚合物上特定基團反應之反應性部分官能化之交聯基團。

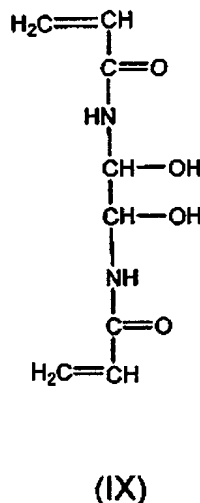
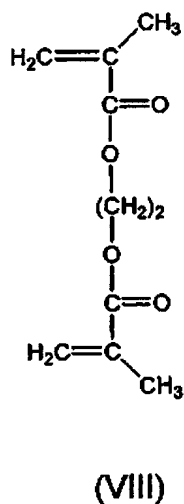
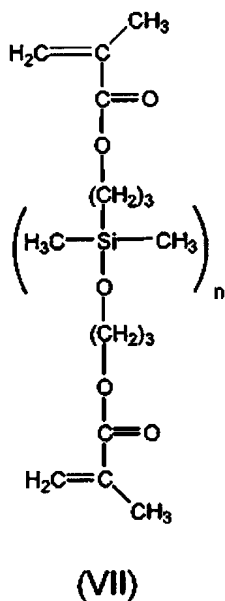
另一選擇為，該交聯可在藉由向聚合反應混合物中納入雙官能團可聚合化合物來聚合該聚合物期間實施，該雙官能團可聚合化合物含有設置在兩個(或更多個)反應性基團之間的交聯基團以在該聚合物中納入該交聯。

此等交聯基團之非限制性實例包含視情況經取代之烷基、聚乙二醇及寡聚-或聚-(羥基乙烯)。在含有設置在兩可聚合反應性基團之間之交聯基團的雙官能團化合物中該兩個(或更多個)反應性基團之化學類型取決於聚合本發明之聚合物所用化學反應。然而，通常，習慣上可使用雙-(甲基)丙烯酸酯、雙-(甲基)丙烯醯胺、雙-苯乙烯、雙-二

烯等。

雙官能團交聯化合物之非限制性實例包括但不限於乙二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-羥基乙烯雙丙烯酸醯胺及以甲基丙烯酸醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷。交聯基團之長度係介於約10個至大於100個連接原子之間且可視連接基團類型以及其他因素而定。

以甲基丙烯酸醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷之實例繪示於式(VII)中，其中n係非零整數，例如，自約4至約100，例如，5-50，通常為8-20。另外，雙官能團交聯化合物之非限制性實例繪示於式(VIII)及(IX)中：



通常，在本發明之聚合物中，數字比率 S^1 -側鏈： S^2 -側鏈(即，該第一類型之重複單元(含氟側鏈 S^1)：該第二類型之重複單元(含矽側鏈 S^2)-之比率)係在自約1:10至約10:1之範圍內，諸如約1:1至約5:1，例如約3:1。然而，預計比率 $S^1:S^2$ 在上述範圍外之本發明聚合物亦可用於表面導向子配向層。

通常，在本發明各實施例之聚合物中，數字比率 S^1 側鏈： S^2 側鏈： S^3 側鏈(即，該第一類型之重複單元(含氟側鏈 S^1)：該第二類型之重複單元(含矽側鏈 S^2)：該第三類型之重複單元(側鏈 S^3)之比率)係在自約2:20:1至約20:2:1之範圍內，諸如自約10:10:1至約15:3:1，例如約15:5:1。然而，預計比率 $S^1:S^2:S^3$ 在上述範圍外之本發明聚合物亦可用於表面導向子配向層。

通常，在本發明之聚合物中，該第一類型之重複單元數量與該第二類型之重複單元數量一起佔該聚合物重複單元總量之自約10%至100%，諸如自約50%至70%。

通常，在本發明之聚合物中，數字比率 (S^1+S^2) 側鏈： S^4 側鏈(即，該第一類型之重複單元(含氟側鏈 S^1)加該第二類型之重複單元(含矽側鏈 S^2)：該第四類型之重複單元(錨定基團)之比率)係在自約50:1至約100:1之範圍內，諸如自約70:1至約90:1，例如自約60:1至約80:1。在包含含有側鏈 S^3 之第三組重複單元的實施例中，數字比率 $(S^1+S^2+S^3)$ 側鏈： S^4 側鏈(即，該第一類型之重複單元(含氟側鏈 S^1)加該第二類型之重複單元(含矽側鏈 S^2)加第三組重複單元(側鏈 S^3)：該第四類型之重複單元(錨定基團)之比率)係在自約50:1至約100:1之範圍內，諸如自約70:1至約90:1，例如自約60:1至約80:1。

通常，在本發明之聚合物中，數字比率 (S^1+S^2) ：交聯基團係在自約20:1至約100:1之範圍內，諸如自約30:1至約50:1。在包含含有側鏈 S^3 之第三組重複單元的各實施例

中，數字比率 ($S^1+S^2+S^3$)：交聯基團亦在自約 20:1 至約 100:1 之範圍內，諸如自約 30:1 至約 50:1。

然而，應注意：在本發明聚合物用作或用於表面導向子配向層時，在本發明聚合物中不同類型側鏈/重複單元間之最佳比率應基於個別聚合物來評估。

通常，不同類型(第一、第二、第三、第四、第五等)重複單元基本上可沿聚合物主鏈隨機分佈。此隨機定向通常可藉由重複單元及側鏈之自我組裝(即，不同類型重複單元之定位不受主動控制)來獲得。然而，由於化學不兼容性，含 S^1 之重複單元與含 S^2 之重複單元往往會自動排列在由幾個重複單元構成之小結構域中。因此，該聚合物往往會形成含 S^1 重複單元之結構域及含 S^2 重複單元之結構域。

可用於表面導向子配向層之本發明聚合物之重量平均分子量通常(然而不限於)在自約 20 000 Da 至約 150 000 Da 之範圍內，諸如自約 40 000 Da 至約 100 000 Da，例如自約 50 000 Da 至約 80 000 Da。然而，預計分子量在上述範圍外之本發明聚合物亦可用於表面導向子配向層且用作表面導向子配向層之最佳聚合物重量應基於個別聚合物來評估。

本發明聚合物之聚合物主鏈在原則上可為任一有機聚合物主鏈，在該有機聚合物主鏈上可能連接如在本說明書中所述各側基。

較佳地，該聚合物主鏈基本上應不包含任一矽或氟原子，而是矽或氟原子較佳地僅分別限於含矽及含氟側鏈 S^2 及 S^1 。

通常，該聚合物主鏈係可藉由一種或多種下列單體之聚合(共聚)獲得的此主鏈：(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、乙烯基、苯乙烯、亞乙烯基單體(諸如苯環視情況經取代之 α -甲基苯乙烯單體)、及二烯。

聚合物主鏈之非限制性實例因此包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙烯、聚乙烯基醇、聚苯乙烯、聚二烯、聚(α -甲基苯乙烯)、異戊二烯及其兩種或更多種之共聚物。

本發明之聚合物因此可為(例如)側鏈官能化之聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙烯基、聚乙烯基醇、聚苯乙烯、聚二烯、聚(α -甲基苯乙烯)、異戊二烯及其兩種或更多種之共聚物等。

在各較佳實施例中，較佳地，貫穿該聚合物之所有重複單元，該聚合物主鏈形成連續不間斷碳原子鏈段。

在此碳原子鏈段中之碳原子對可獨立地藉由單、雙或三碳碳鍵結來鍵結或可為所分佈芳香族鍵結共軛系統之一部分。

除 S^1 、 S^2 類型側鏈外，其他基團(較佳為視情況經取代之烴基團、含雜原子之基團、羥基基團或諸如此類)可連接至該聚合物主鏈。

在本發明上下文中，此等基團之存在並不認為該聚合物官能化。

形成聚合物主鏈之連續碳原子鏈僅在很小程度上經歷降解，例如，水解及/或氧化降解。因此，該等聚合物鏈對

降解穩定。

本發明聚合物可藉由彼等熟習此項技術者熟知之方法來合成，通常，使用下列方法中之一種或組合：

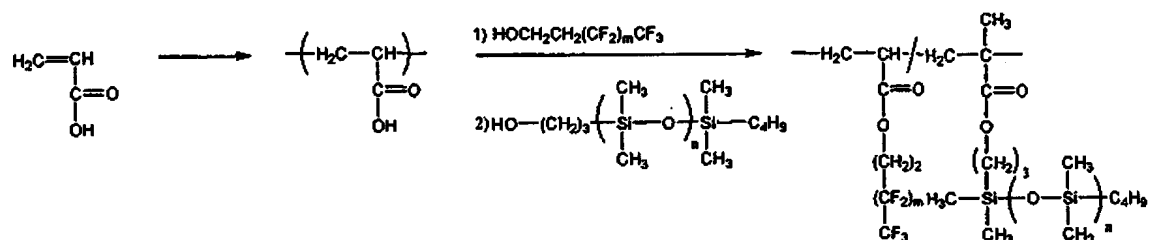
在第一種方法中，將側鏈 S^1 、 S^2 等接枝至預聚聚合物主鏈。在此第一方法之第一變化形式中，側鏈首先連接至連接基團片段且此連接基團-側鏈組合體隨後接枝至側聚合物主鏈。在此第一方法之第二變化形式中，該連接基團片段接枝至該聚合物主鏈且該側鏈然後連接至該接枝連接基團片段。

在第二方法中，本發明聚合物係藉由不同單體之共聚來合成，其中該等單體包含諸如 S^1 、 S^2 、 S^4 等側鏈。

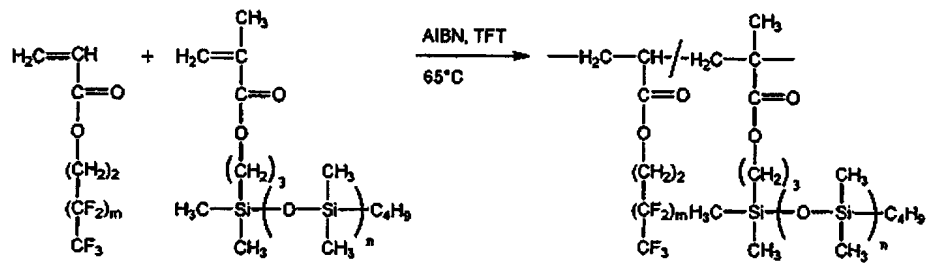
在該第一方法及該第二方法之組合中，某一些側鏈藉助依據上述第二方法共聚來連接至本發明聚合物且某一些側鏈依據上述第一方法來接枝至該聚合物主鏈。

下文在反應圖I至IV中給出4個說明性合成反應圖，其中反應圖I闡明上述第一方法，合成反應圖II闡明上述第二方法且反應圖III及IV闡明上述組合方法。

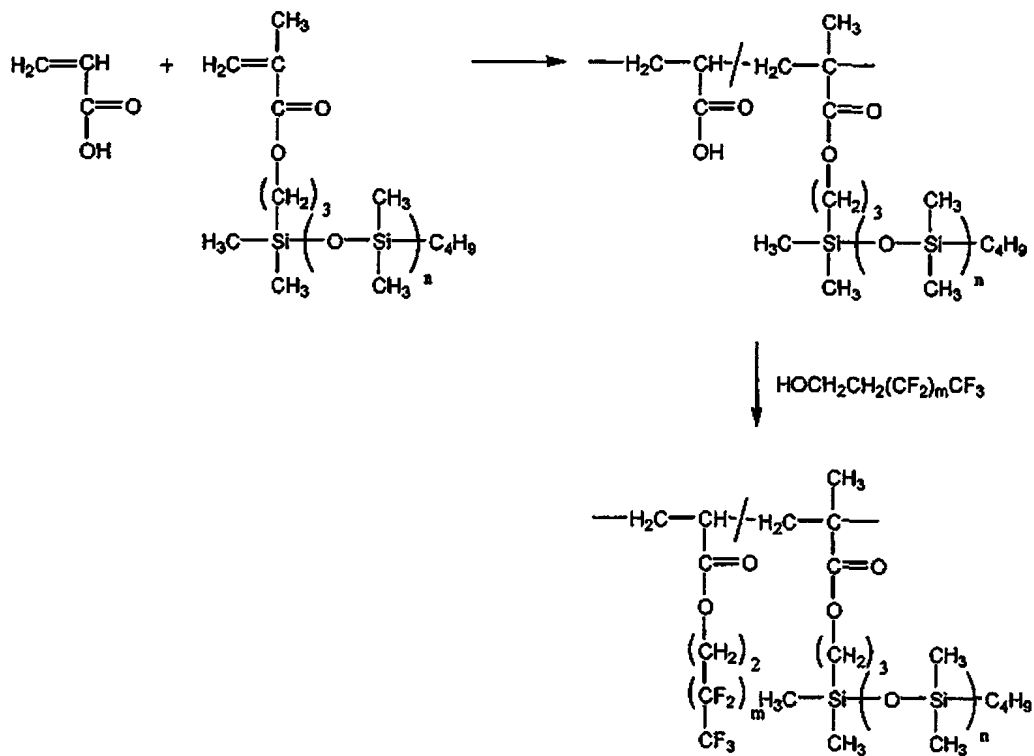
反應圖 I (第一方法)



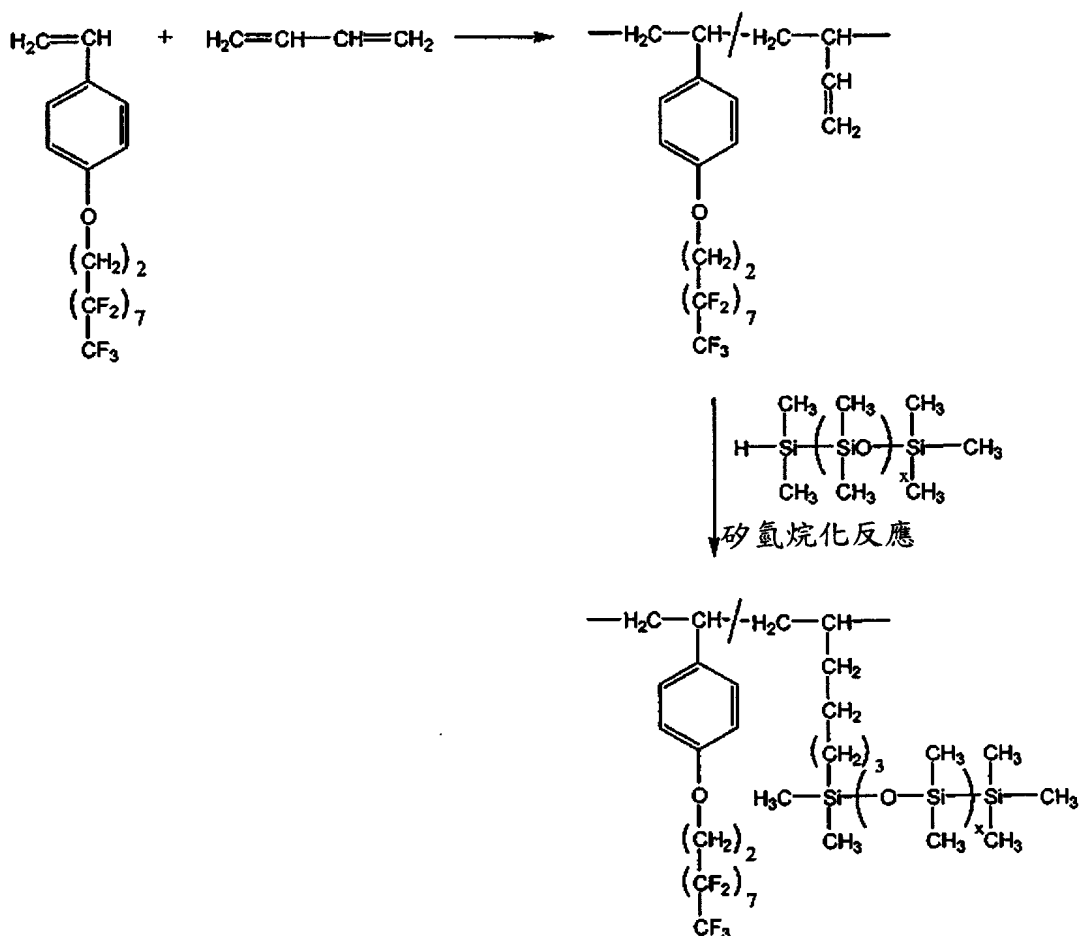
反應圖 II (第二方法)



反應圖 III (組合方法)



反應圖 IV (組合方法)



應注意：上文反應圖僅意欲闡明不同的合成方法且即使上文反應圖僅闡明用於僅包含含 S^1 及 S^2 側鏈之重複單元之聚合物的此合成方法，彼等熟習此項技術者亦應顯而易見此方法可經擴展以亦涵蓋具有不同類型重複單元之聚合物的合成，該等不同類型重複單元可為(諸如但不限於)如在本說明書中所述第三、第四、第五、第六及第七類型重複單元。

本發明之聚合物具有使得其適用作或適用於表面導向子配向層之物理化學特性。此等特性包括對玻璃或塑性基板表面之良好潤濕性(較佳完全潤濕)及對此等基板之良好黏

附性。而且，該等聚合物能夠在此等基板上形成連續的薄膜。潤濕及/或黏附可使用(例如)如上文所述錨定側鏈基團 S^4 來改良。進而言之，該等聚合物具有良好絕緣特性及高電阻率且因此不容許任何明顯電荷注入聚合物層中。進而言之，該聚合物通常具有至少 100°C 之玻璃態轉變溫度，例如，在 100°C 至 200°C 之範圍內，例如，約 150°C 。而且，該聚合物在機械處理(例如，磨擦)時係堅固的。

本發明之聚合物因其促進與該聚合物接觸之液晶材料垂直配向之能力而適用作或適用於表面導向子配向層。

本發明之表面導向子配向材料因此包含至少一種如上文所述本發明聚合物，其單獨或與至少一種第二聚合物組合使用。

該至少一種本發明聚合物可為單一類型之此聚合物或可為兩種或多種不同類型聚合物，然而，各自均涵蓋於本發明之範圍內。在其他實施例中，本發明之表面導向子配向材料進一步包含至少一種本身並不受本發明範圍保護之額外聚合物。

此至少一種額外聚合物之作用可為(例如)：形成本發明聚合物之嵌入基質，例如，將該配向材料穩固地連接至基板；有效地降低本發明聚合物在本發明配向材料中之濃度；或促進有效的均勻穩定垂直配向之配向層。

在本發明之表面導向子配向材料中所用額外聚合物可為交聯或非交聯聚合物。

表面導向子配向層係與液晶材料接觸之層，往往會配向

該等液晶原，至少在該液晶材料與該配向層之介面處或其附近。包含本發明聚合物之表面導向子配向層往往會使得該等液晶原以垂直配向方式配向，此在許多應用中係有利的，正如彼等熟習此項技術通常所知。

通常，該表面配向層設置在基板上。此表面導向子配向層係藉由提供一個基板並在該基板上設置本發明之表面導向子配向材料來製造。

在第一實施例中，提供本發明之表面導向子配向材料並將其溶於、分散於或分配於液體介質(例如，揮發性溶劑)中。隨後將該溶液/分散液/懸浮液塗佈於基板表面上，繼而移除該液體介質。適宜塗佈方法包括但不限於旋轉塗佈、滾筒塗佈、噴霧塗佈等。

在第二實施例中，將存於液體介質中之表面導向子配向材料之前體(例如，單體及/或預聚物之混合物)作為反應混合物塗佈於基板表面上，繼而使本發明之表面導向子配向材料在該基板表面上直接原位聚合。

本發明之液晶裝置包含至少一個限定基板、液晶主體層及設置在該液晶主體層與該基板之間的表面導向子配向層，其中該表面導向子配向層包含至少一種本發明之聚合物。

本發明之液晶裝置可為單面，其中該液晶材料設置在一個限定基板上，在另一面具有開放介面；或為雙面，其中該液晶材料係夾在第一基板與第二基板之間。在雙面液晶裝置中，本發明之表面導向子配向材料可僅佈置於一個面

上，即，在液晶材料與一個基板之間；或佈置於兩個面上，即，在該液晶材料與兩個基板之間。該液晶裝置可為雙面但本發明之配向層僅沈積於一個限定基板上。

包含本發明聚合物之表面導向子配向層之存在可致使該液晶材料垂直配向，至少在朝向該配向層之介面處或其附近。

雙面液晶裝置100繪示於圖1中且包含相互隔開之第一限定基板101及第二限定基板102。在基板101與基板102間之間隔中，佈置液晶材料103，其夾在基板101與基板102之間。

在第一基板101上設置有與液晶材料103接觸之本發明表面導向子配向層104。視於本發明之聚合物上所存在錨定側基而定，表面導向子配向層104可化學鍵結至基板101。

表面導向子配向層104包含至少一種如上文所述本發明聚合物且因此，此表面導向子配向層104促進液晶材料103垂直配向，至少在朝向表面導向子配向層104之介面處或其附近。

彼等熟習此項技術者會認識到：本發明之液晶裝置100可包含在液晶材料103中獲得電場之構件。改變電場通常會實現液晶材料變換。

舉例而言，此等構件可藉由一對電極來表示。在圖1中所述實施例中，第一電極105設置在配向層104與基板101之間且第二電極107設置在第二基板102上。

表面-導向子配向層104會誘導液晶材料103之表面導向

子垂直配向。

第二配向層 106 設置在第二基板 102 與液晶材料 103 之間。此第二配向層亦可包含本發明之聚合物，或者另一選擇為可由另一種配向層材料構成，如彼等熟習此項技術者所知。

不希望受限於任一具體理論，據推測，下文闡述本發明聚合物之垂直配向特性。已經證實，存於配向材料中之 S^2 -側鏈與該材料之 S^1 側鏈分開以使得 S^2 -側鏈覆蓋該基板表面，而 S^1 部分以在 S^2 側鏈上方之懸浮層分開。 S^2 (矽氧烷) 側鏈通常對該等限定基板具有相對較高親和性且因此由於對 S^1 (氟) 側鏈之不兼容性， S^2 鏈在靠近該基板處散佈。另一方面， S^1 側鏈與 S^2 側鏈間之不兼容性迫使 S^1 側鏈豎立，基本上豎直於基板表面。圖 2 係此設置之示意圖，展示基板 201，在基板 201 上設置有包含本發明聚合物之配向層，其中 S^1 -側鏈自該基板豎立且 S^2 -側鏈在該基板上形成表面覆蓋層。如在圖 2 中所描繪全氟化側鏈以連續陣列自我組裝係受氟化側鏈之疏油性的驅動。建議根據藉由近緣 X 光吸收精細結構 (Near-Edge-X-Ray Absorption Fine Structure) (NEXAFS) 所獲得資訊來繪製結構特徵。然而，氟化側鏈之豎直配向促進與本發明配向層接觸之液晶垂直配向，如在圖 3 中所繪製，闡明與在圖 2 中所示者相同的設置且另外闡明與該配向層接觸之液晶分子，LC 的垂直配向定向。

存於本發明聚合物中之含氟側鏈 (S^1) 在基板表面上之配

向層中的分佈藉由旋轉塗佈或UV引發光聚合獲得，呈現為與藉由角度依賴性X射線光電子譜(Angle-dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy)(AD-XPS)及偏振光傅裏葉變換紅外譜(Polarized Light Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)(PL-FTIR)所證明者同類。

即使在將樣本在水介質中浸透後仍可保留氟表面分佈之均勻性，如藉由表面潤濕性之微小變化所證實，如藉由靜態及動態接觸角度量測所檢測得。此可藉由AD-XPS及PL-FTIR量測來確實。

實驗

實例 1

藉由自由基聚合反應合成基於丙烯酸酯之接枝共聚物

將 4.5 g (8.68 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯 (AF8)、11.4 g (2.28 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M17, M.W.=5000) 及 0.176 mg AIBN(作為自由基起始劑) 存於三氟甲苯中之溶液引入玻璃瓶中，藉由若乾冷凍-解凍循環來實施脫氣並在真空下密封之。將該瓶在真空下密封並置於配備有數位溫度控制器及磁力攪拌器之油浴中。使該聚合反應在 65°C 下進行 48 小時且藉由在室溫下冷卻終止之。所形成聚合物藉由在 0°C 下自氯仿或三氟甲苯溶液重複地沉澱至甲醇及 1-丁醇中來純化。

在最終共聚物中全氟化共單體與聚矽氧烷共單體間之莫耳比率係自 ^1H NMR 譜計算得且結果為 3/1，其中對於毗鄰

全氟化部分之氧的亞甲基認為峰積分在4.35 ppm處且對於毗鄰聚矽氧烷部分之氧的亞甲基認為峰積分在3.95 ppm處。

藉由旋轉塗佈共聚物(1%)存於THF(四氫呋喃)中之溶液來將少量共聚物沈積於潔淨玻璃基板上。在沈積後，為了移除溶劑將該等玻璃基板加熱至高達120°C。發現共聚物配向層之厚度為約100 nm。

兩個此等基板組裝成三明治式元件，其三配向層面向彼此。元件間隙藉由間隔件固定為約3 μm。液晶材料MLC6882 ($\Delta\epsilon < 0$)(Merck有限公司)藉由毛細管力引入元件間隙中。

藉由偏光顯微鏡檢測該元件中之配向。發現該共聚物配向材料促進垂直配向。

實例2

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有28.5 mg (0.055 mmol)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯(AF8, M.W.=518)、171.0 mg (0.171 mmol)以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷(MCR-M11, M.W.=1000)、及5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮(HMPP, M.W.=164)(在商業上亦認定為'Darocure 1173'，作為自由基感光起始劑)之溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。按照先前所述藉由旋轉塗佈將所得溶液沈積於玻璃基板上。此後，藉助UV輸送機使該膜在能量值為500

mJ/cm²之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

利用經在實例2中所述接枝聚合物覆蓋之基板製備三明治式元件並用液晶材料MLC6882 ($\Delta\epsilon < 0$)填充之。觀測到該液晶之極佳垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例3

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備基於丙烯酸酯之交聯接枝共聚物膜

製備含有86.7 mg (0.167 mmol)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯(AF8, M.W.=518)、104.2 mg (0.021 mmol)以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷(MCR-M17, M.W.=5000)、1.8 (0.009 mmol) mg乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA, M.W.=198.22)(作為交聯劑)及4.8 mg (0.02 mmol) 2-羥基-2-苯基苯乙酮(Benzoin) (M.W.=212.25)(作為自由基感光起始劑)之溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。將如此所獲得溶液旋轉塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片(76×26 mm)上並藉助UV輸送機使之在能量值為500 mJ/cm²之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

利用經在實例3中所述接枝聚合物覆蓋之基板製備三明治式元件並用液晶材料MLC6882 ($\Delta\epsilon < 0$)填充之。觀測到該液晶之極佳垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例4

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備含有錨定基團之基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有 17.0 mg (0.028 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯 (AF10, M.W.=618)、171.7 mg (0.034 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M17, M.W.=5000)、1.2 mg (0.007 mmol) 甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙基酯 (IEMA, M.W.=155.15) (作為錨定基團) 及 5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮 (HMPP, M.W.=164), ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑) 之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。

將所獲得溶液旋轉塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助UV輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm² 之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

用液晶材料 MLC6882 填充三明治式元件，其基板經由在此實例中所述具有錨定基團之接枝聚合物製造的配向層覆蓋。在此等單元中發現液晶之良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 5

藉由UV誘導之自由基聚合使用不同的光起始劑製備含有錨定基團之基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有 16.7 mg (0.027 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯 (AF10, M.W.=618)、175.2 mg (0.035 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-

M17, M.W.=5000)、1.0 mg (0.006 mmol) 甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙基酯 (IEMA, M.W.=155.15)(作為錨定基團)及 4.2 mg (0.02 mmol) 2-羥基-2-苯基苯乙酮 (Benzoin) (M.W.=212.25) (作為自由基感光起始劑)之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。將所獲得溶液旋轉塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助 UV 輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm² 之 UV 輻照下光聚合 2 秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，含有藉由在實例 5 中所述具有錨定基團之接枝聚合物製成的配向層且填充有液晶材料 MLC6882 的三明治式元件呈現良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 6

藉由 UV 誘導之自由基聚合反應製備含有脂肪族基團之基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有 68.2 mg (0.110 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯 (AF10, M.W.=618)、119.5 mg (0.119 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M11, M.W.=1000)、11.7 mg (0.082 mmol) 甲基丙烯酸丁酯 (BMA, M.W.=142.20)(作為脂肪族基團)及 5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮 (HMPP, M.W.=164) ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑)之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。將所獲得溶液旋轉塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助 UV 輸送機使之在能量

值為 500 mJ/cm^2 之 UV 輻照下光聚合 2 秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，含有由在此實例中所述接枝聚合物製成之配向層及液晶材料 MCLC6882 的三明治式元件呈現良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 7

藉由 UV 誘導之自由基聚合反應製備含有內消旋基團之基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有 12.2 mg (0.020 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯 (AF10, M.W.=618)、179.5 mg (0.180 mmol) 以單甲基丙烯酸鹽氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M11, M.W.=1000)、18.4 mg (0.050 mmol) 甲基丙烯酸 6-[4-(4-氟基苯基)苯氧基]己基酯 (M.W.=363.45) (作為脂肪族基團) 及 5.0 mg (0.02 mmol) 2-羥基-2-苯基苯乙酮 (Benzoin) (M.W.=212.25) (作為自由基感光起始劑) 之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助 UV 輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm^2 之 UV 輻照下光聚合 2 秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，含有由在此實例中所述接枝聚合物製成之配向層及液晶 MLC6608 ($\Delta\epsilon < 0$) 之單元呈現良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 8

藉由 UV 誘導之自由基聚合反應製備含有如請求項 2 之聚合

物及含矽原子可交聯聚合物基質的交聯聚合物摻合物

製備含有 4.8 mg 按照在實例 1 中所報導程序合成的共聚物、49.2 mg (0.010 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M17, M.W.=5000)、147.2 mg (丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物 (UMS-182, 15-20 mol% (丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧烷) (作為可交聯基質) 及 5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮 (HMPP, M.W.=164) ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑) 之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助 UV 輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm² 之 UV 輻照下光聚合 2 秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，由在實例 8 中所述材料製成的配向層在填充有 MLC6608 之三明治式元件中促進良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 9

藉由 UV 誘導之自由基聚合反應製備含有聚矽氧烷可交聯基質之基於丙烯酸酯之交聯接枝共聚物膜

製備含有 15.0 mg (0.030 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯 (AF8, M.W.=518)、43.7 mg (0.009 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M17, M.W.=5000)、131.2 mg (丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物 (UMS-182, 15-20 mol% (丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧烷) (作為可交聯基質) 及 5.0 mg (0.03 mmol) 2-

羥基-2-甲基苯基-1-丙酮 (HMPP, M.W.=164), ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑)之勻質溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片(76×26 mm)上並藉助UV輸送機使之在能量值為500 mJ/cm²之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，由在此實例中所述材料製成的配向層在含有MLC6608之三明治式元件中亦促進良好垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例10

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備含有聚矽氧烷可交聯基質及錨定基團之基於丙烯酸酯之交聯接枝共聚物膜

製備含有17.0 mg (0.033 mmol)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯(AF8, M.W.=518)、78.3 mg (0.078 mmol)以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷(MCR-M11, M.W.=1000)、94.8 mg (丙烯醯氧基丙基)甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(UMS-182, 15-20 mol% (丙烯醯氧基丙基)甲基矽氧烷)(作為交聯劑)、6.5 mg (0.050 mmol) 甲基丙烯酸2-羥基乙基酯(HEMA, M.W.=130)(作為錨定基團)及5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮 (HMPP, M.W.=164), ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑)之勻質溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片(76×26 mm)上並藉助UV輸送機使之在能量值為500 mJ/cm²之UV輻照下光聚合2

秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，自在實例10中所述材料製成的配向層在含有液晶材料MLC6608之三明治式元件中促進垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例11

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有14.8 mg (0.029 mmol)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯(AF8, M.W.=518)、182.1 mg (0.182 mmol)以單甲基丙烯酸醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷(MCR-M11, M.W.=1000)、3.1 mg (0.042 mmol) n-乙烯基吡啶(MW=193,24)及5.0 mg (0.016 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮(HMPP, M.W.=164)(在商業上亦認定為'Darocure 1173'，作為自由基感光起始劑)之溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。按照先前所述藉由旋轉塗佈將所得溶液沈積於玻璃基板上。此後，藉助UV輸送機使該膜在能量值為500 mJ/cm²之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

利用經在實例11中所述接枝聚合物覆蓋之基板製備三明治式元件並用液晶材料MLC6882 ($\Delta\epsilon < 0$)填充之。觀測到該液晶之極佳垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例12

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備含有內消旋基團之基於丙烯酸酯之接枝共聚物膜

製備含有 36.1 mg (0.058 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯 (AF10, M.W.=618)、355.2 mg (0.071 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M17, M.W.=5000)、4.7 mg (0.013 mmol) 4-((丙烯醯氧基)丁氧基)苯甲酸 4'甲氧基苯基酯 (M.W.=370)(作為內消旋基團)及 4.2 mg (0.02 mmol) 2-羥基-2-苯基苯乙酮 (Benzoin) (M.W.=212.25)(作為自由基感光起始劑)之溶液並用 100 ml 二乙醚稀釋之。將所獲得溶液旋轉塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片 (76×26 mm) 上並藉助 UV 輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm² 之 UV 輻照下光聚合 2 秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，含有由在實例 12 中所述具有錨定基團之接枝聚合物製成之配向層且填充有液晶材料 MLC6882 之三明治式元件呈現良好垂直配向。按照在實例 1 中所述程序來製備三明治式元件。

實例 13

藉由 UV 誘導之自由基聚合反應製備含有聚矽氧烷可交聯基質之基於丙烯酸酯之交聯接枝共聚物膜

製備含有 5.0 mg (0.009 mmol) 丙烯酸 1H,1H,2H,2H-全氟癸基酯 (AF8, M.W.=518)、48.7 mg (0.049 mmol) 以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷 (MCR-M11, M.W.=1000)、3.5 mg (0.015 mmol) 9-乙基基蔥 (MW=204.271) 及 142.8 mg (丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物 (UMS-182, 15-20 mol%(丙烯醯氧基丙基) 甲基矽氧

烷)(作為可交聯基質)及5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮(HMPP, M.W.=164), ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑)之勻質溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片(76×26 mm)上並藉助UV輸送機使之在能量值為500 mJ/cm²之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，由在此實例中所述材料製成的配向層在含有MLC6608之三明治式元件中亦促進良好垂直配向。按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

實例14

藉由UV誘導之自由基聚合反應製備含有內消旋基團及聚矽氧烷可交聯基質之基於丙烯酸酯之交聯接枝共聚物膜

製備含有22.0 mg (0.036 mmol)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯(AF10, M.W.=618)、79.7 mg (0.080 mmol)以單甲基丙烯醯氧基丙基為端基之聚二甲基矽氧烷(MCR-M11, M.W.=1000)、6.0 mg (0.016 mmol)甲基丙烯酸6-[4-(4-氟基苯基)苯氧基]己基酯(M.W.=363.45)(作為內消旋基團)及92.3 mg(丙烯醯氧基丙基)甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(UMS-182, 15-20 mol%(丙烯醯氧基丙基)甲基矽氧烷)(作為可交聯基質)及5.0 mg (0.03 mmol) 2-羥基-2-甲基苯基-1-丙酮(HMPP, M.W.=164), ('Darocure 1173', 作為自由基感光起始劑)之勻質溶液並用100 ml二乙醚稀釋之。將所獲得溶液噴霧塗佈於先前經丙酮清潔之玻璃載片(76×26

mm)上並藉助UV輸送機使之在能量值為 500 mJ/cm^2 之UV輻照下光聚合2秒。用此技術所獲得層厚度處於奈米等級。

發現，由在此實例中所述材料製成的配向層在含有MLC6608之三明治式元件中亦促進良好垂直配向按照在實例1中所述程序來製備三明治式元件。

【圖式簡單說明】

根據本發明之上述實施方式並參照附圖，本發明之此等及其他態樣可變得顯而易見。

應注意：該等圖示不一定按照比例繪製出。舉例而言，為了圖示清晰起見，某些特徵之尺寸可能經擴大。

圖1繪示一個本發明液晶裝置實施例之橫截面視圖；

圖2示意性地繪示本發明配向層之側鏈排列；及

圖3示意性地繪示液晶分子在本發明配向層與液晶主體材料間之介面處的定向。

【主要元件符號說明】

| | |
|-----|----------|
| 101 | 第一基板 |
| 102 | 第二基板 |
| 103 | 液晶材料 |
| 104 | 表面導向子配向層 |
| 105 | 第一電極 |
| 106 | 第二配向層 |
| 107 | 第二電極 |
| 201 | 基板 |

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98121742

※申請日：98.6.26

※IPC 分類：G02F (133) 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

用於LCD之配向層

ALIGNMENT LAYER FOR LCD

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於液晶材料之配向層的聚合物。該聚合物包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈 S^1 官能化；該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷。

本發明之聚合物促進液晶材料之垂直配向。

三、英文發明摘要：

A polymer for use in an alignment layer for a liquid crystal material is provided. The polymer comprises a polymer backbone comprising a plurality of repeating units, said repeating units being divided into at least two groups, wherein each repeating unit in a first group of said repeating units is functionalized with a pendant sidechain of a first type S^1 ; each repeating unit in a second group of said repeating units is functionalized with a pendant sidechain of a second type S^2 ; said first type of sidechain S^1 comprising a fluorine substituted hydrocarbon group; and said second type of sidechain S^2 comprising a siloxane.

The polymer of the invention promotes homeotropic alignment of liquid crystal materials.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於液晶材料之配向層的聚合物，其包含含有複數個重複單元之聚合物主鏈，該等重複單元分成至少兩組，其中
該等重複單元第一組中之每一重複單元經第一類型懸垂側鏈 S^1 官能化；
該等重複單元第二組中之每一重複單元經第二類型懸垂側鏈 S^2 官能化；
該第一類型側鏈 S^1 包含經氟取代之烴基團；且
該第二類型側鏈 S^2 包含矽氧烷。
 2. 如請求項1之聚合物，其中該等側鏈 S^1 各自獨立地包含 C_n -氟烷基，較佳為 C_n -全氟烷基，其中 $n=2$ 至 15 ，例如 6 至 12 ，諸如 8 至 10 。
 3. 如請求項1或2之聚合物，其中該等側鏈 S^2 各自獨立地包含 Si_m -矽氧烷鏈，其中 $m=2$ 至 130 ，例如 20 至 80 ，諸如 60 至 70 。
 4. 如請求項2或3之聚合物，其中比率 n/m 係自 $4/3$ 至 $12/130$ 。
 5. 如前述請求項中任一項之聚合物，其中第一類型之該側鏈 S^1 及第二類型之該側鏈 S^2 各自獨立地藉由連接基團連接至該聚合物主鏈，該連接基團較佳包含 2 個至 10 個、諸如 4 個至 8 個連接原子。
 6. 如前述請求項中任一項之聚合物，其進一步包含另一組重複單元，其中在該另一組中之每一重複單元未經官能

化。

7. 如前述請求項中任一項之聚合物，其進一步包含第四組重複單元，其中在該第四組中之每一重複單元經能夠將該聚合物錨定於基板上之懸垂側鏈 S^4 官能化。
8. 如前述請求項中任一項之聚合物，其進一步包含第五組重複單元，其中在該第五組中之每一重複單元獨立地經選自脂肪族基團及芳香族基團之懸垂側鏈 S^5 官能化。
9. 如前請求項中任一項之聚合物，其進一步包含第六組重複單元，其中在該第六組中之每一重複單元經包含內消旋基團之側鏈 S^6 官能化。
10. 如前述請求項中任一項之聚合物，其中該聚合物經至少一個交聯基團交聯。
11. 如前述請求項中任一項之聚合物，其中該聚合物主鏈形成由該等重複單元形成的連續碳原子鏈段。
12. 一種表面導向子配向層材料，其包含至少一種如請求項1至11中任一項之聚合物且視情況包含至少一種額外聚合物。
13. 一種液晶裝置，其包含至少一個限定基板、液晶主體層及設置在該液晶主體層與該基板之間的表面導向子配向層，其中該表面導向子配向層包含至少一種如請求項1至11中任一項之聚合物或如請求項12之組合物。
14. 一種用於製造如請求項13之液晶裝置的方法，其包含如下步驟：
 - a. 提供一個限定基板；

- b. 在該基板之表面上設置如請求項1至11中任一項之聚合物或如請求項12之表面導向子配向材料；及
 - c. 設置與該聚合物接觸之液晶主體材料。
15. 如請求項14之方法，其中在該基板上設置該聚合物之步驟包含在該基板上原位聚合該聚合物。

八、圖式：

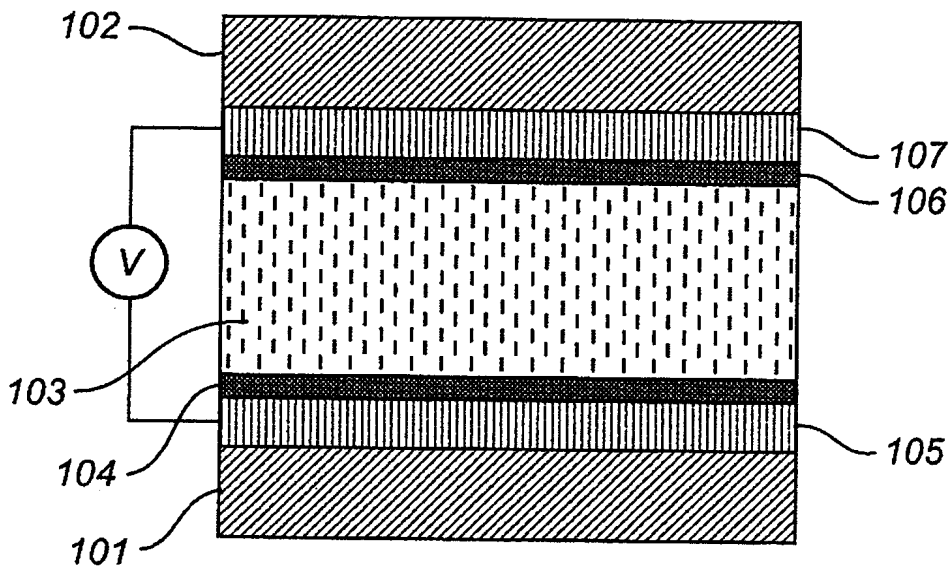


圖 1

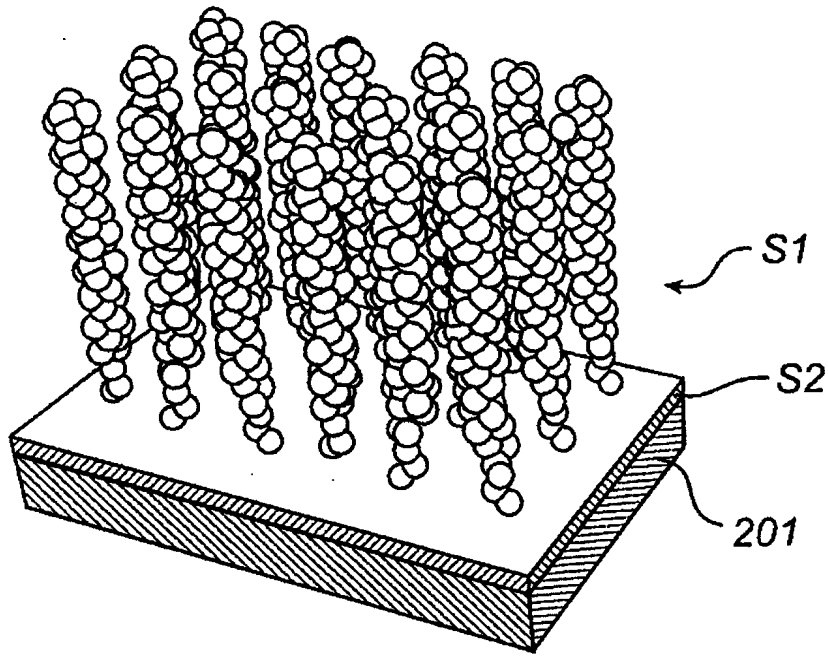


圖 2

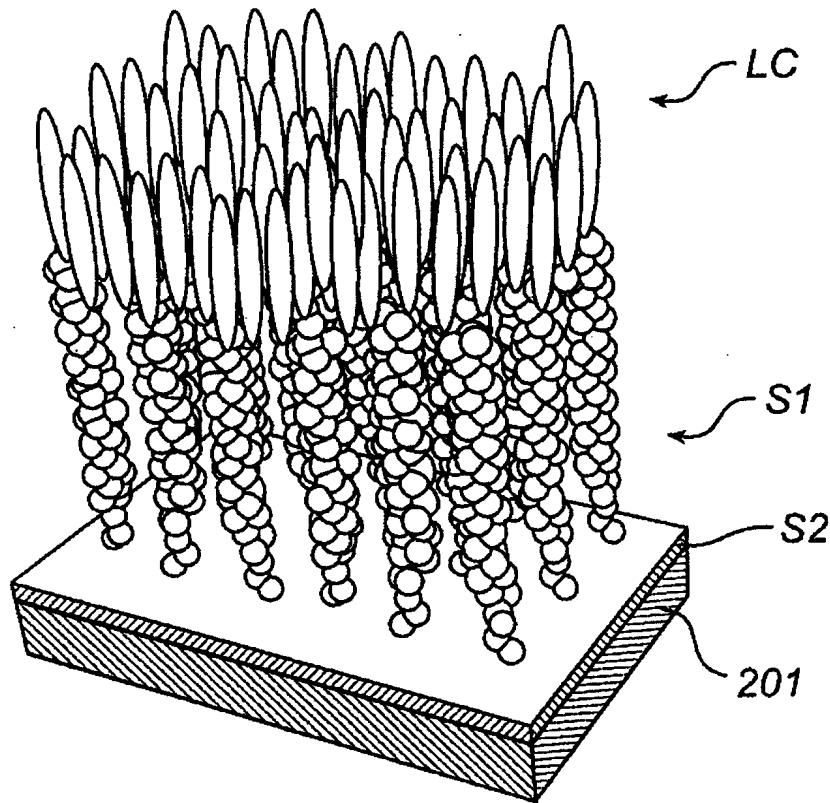


圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|-----|----------|
| 101 | 第一基板 |
| 102 | 第二基板 |
| 103 | 液晶材料 |
| 104 | 表面導向子配向層 |
| 105 | 第一電極 |
| 106 | 第二配向層 |
| 107 | 第二電極 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)