

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102272670 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200980154223. 0

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22) 申请日 2009. 09. 04

代理人 龙淳

(30) 优先权数据

2009-002868 2009. 01. 08 JP

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 08

C08G 73/10(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/065515 2009. 09. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02010/079637 JA 2010. 07. 15

(71) 申请人 夏普株式会社

地址 日本大阪府

申请人 JSR 株式会社

(72) 发明人 寺下慎一 箱井博之 上田亮

宫地弘一 西川通则 林英治

中田正一 松本贵博 福间聪司

谏山纯 清水成夫

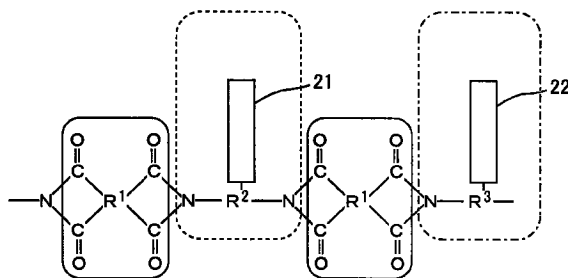
权利要求书 2 页 说明书 41 页 附图 5 页

(54) 发明名称

液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种液晶取向膜形成用组合物以及液晶显示装置,该液晶取向膜形成用组合物即使用于喷墨印刷,涂覆性也很优异,并且能够形成平坦性优异的液晶取向膜。本发明的液晶取向膜形成用组合物包含液晶取向膜形成用材料,用于形成液晶取向膜,上述液晶取向膜形成用组合物含有作为溶剂的 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种、以及 4,6-二甲基-2-庚酮和二异丁酮。



1. 一种液晶取向膜形成用组合物,其含有液晶取向膜形成用材料,用于形成液晶取向膜,该液晶取向膜形成用组合物的特征在于:

该液晶取向膜形成用组合物含有 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种、以及 4,6-二甲基-2-庚酮和二异丁酮。

2. 如权利要求 1 所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物中,作为对于所述液晶取向膜形成用材料的良好溶剂,含有所述 γ -丁内酯和所述 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物中,作为对于所述液晶取向膜形成用材料的不良溶剂,含有所述 4,6-二甲基-2-庚酮和所述二异丁酮。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物还含有丁基溶纤剂。

5. 如权利要求 4 所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述 γ -丁内酯和所述 N-甲基-2-吡咯烷酮相对于全部溶剂的重量比为 40~58.95 重量%,

所述丁基溶纤剂相对于全部溶剂的重量比为 40~58.95 重量%,

所述 4,6-二甲基-2-庚酮相对于全部溶剂的重量比为 0.05~9 重量%,

所述二异丁酮相对于全部溶剂的重量比为 1~19.95 重量%。

6. 如权利要求 1~3 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物含有通过使两种二胺和酸酐聚合而形成的共聚物。

7. 如权利要求 6 所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述两种二胺中的一种是具备具有光官能团和氟的侧链的二胺,

所述两种二胺中的另一种是具备具有垂直取向性官能团的侧链的二胺。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用材料是含有源自酸酐的酸酐单元、源自具备具有光官能团和氟的侧链的二胺的光取向二胺单元、和源自具备具有垂直取向性官能团的侧链的二胺的垂直取向性二胺单元,并且该酸酐单元、该光取向二胺单元和该垂直取向性二胺单元中的任一种单元交替配置而得到的聚酰胺酸或聚酰亚胺。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物的固态成分的浓度为 2~5 重量%。

10. 如权利要求 1~9 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物在 24℃时的表面张力为 28~32mN/m。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物在 24℃时的粘度为 5~10mPa·s。

12. 如权利要求 1~11 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物在常压下的溶剂的沸点为 160~220℃。

13. 如权利要求 1~12 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:

所述液晶取向膜形成用组合物在液体扩展试验中的液体扩展为 13mm 以上,且在液体收缩试验中的液体收缩在 100nm 以下。

14. 如权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:
所述液晶取向膜形成用材料通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性。
15. 如权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:
所述液晶取向膜形成用组合物还含有二戊醚。
16. 如权利要求 1 ~ 15 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物,其特征在于:
所述液晶取向膜形成用组合物通过喷墨印刷向液晶显示装置用基板喷出。
17. 一种液晶显示装置,其特征在于:
具备使用权利要求 1 ~ 16 中任一项所述的液晶取向膜形成用组合物形成、并且通过光照射实施了取向处理的液晶取向膜。
18. 如权利要求 17 所述的液晶显示装置,其特征在于:
所述液晶取向膜在预烧制后的膜厚为 40 ~ 150nm。
19. 如权利要求 17 或 18 所述的液晶显示装置,其特征在于:
所述液晶取向膜形成用组合物含有以通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第一结构单元、和不通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第二结构单元作为必须结构单元的共聚物,
所述液晶取向膜是通过向使用该液晶取向膜形成用组合物形成的膜实施基于光照射的取向处理而得到的。

液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置。具体而言,涉及适用于多数人使用的便携式信息终端、个人计算机、文字处理机、娱乐设备、教育用设备、电视装置等的平面显示器、利用了液晶的快门效果的显示板、显示窗、显示门、显示壁等的具有宽视场角的液晶显示装置的液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置。

背景技术

[0002] 液晶显示装置发挥薄、重量轻和耗电低等优点而用于较宽的领域中。液晶显示装置具备夹持液晶层的一对基板,对设置在液晶层侧的基板上的电极适当施加电压,控制液晶层中所包含的液晶分子的取向方向,从而能够进行液晶显示。另外,为了控制液晶分子的取向方向,液晶显示装置通常具有设置在基板的液晶层侧表面的液晶取向膜(下文也简记作“取向膜”)。

[0003] 作为构成液晶显示装置的取向膜的材料,在现有技术中,使用聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯等树脂。其中,由于聚酰亚胺在有机树脂中显示耐热性、与液晶的亲合性、机械强度等优异的物性,所以一直用于多数的液晶显示装置中。

[0004] 另外,作为取向膜的印刷方法,能够例举出旋涂、辊涂、柔版印刷、喷墨印刷等。适用于图案印刷的是柔版印刷。该方法是将墨水均匀地置于 APR 版而转印到基板的方法,理论上不易产生膜厚不均。但是,对于第 6 代以上的大面积的基板的印刷而言,从生产能力的观点出发,适用喷墨印刷。

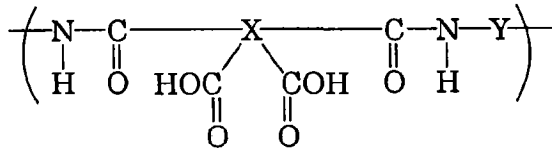
[0005] 在这样的情况下,公开了通过喷墨印刷形成取向膜的技术。具体而言,公开了一种液晶取向膜形成用组合物,该组合物通过在相对于溶剂整体含有 10 重量%以上的酰胺化合物的溶剂中,溶解液晶取向膜形成用材料而成(例如,参照专利文献 1)。另外,公开了一种冻结真空干燥法,该方法在使用喷墨涂敷法涂敷聚酰亚胺取向膜后,不是加热基板使溶剂干燥,而是冷却基板使溶剂冻结,从而在真空中使溶剂升华(例如,参照专利文献 2)。并且,公开了一种薄膜形成装置,其至少具备作为喷射涂敷成膜室的真空槽和为了在减压氛围下进行喷射涂敷成膜而对真空槽的内部进行减压的减压单元,其中,该真空槽在内部包括基板搬送台、喷墨头及喷墨头支承结构体(例如,参照专利文献 3)。

[0006] 另外,关于耐热性、抗药品性、与玻璃基板或滤色镜的粘附性、透明性、印刷性等特性良好并且取向性及平坦性优异的液晶用保护膜兼取向膜,公开了一种由聚酰亚胺膜构成的液晶用保护膜兼取向膜,其通过印刷法在形成有液晶夹持基板的电极的表面上形成由树脂组合物构成的液膜并加热干燥而形成,其中,该树脂组合物含有重均分子量为 1000 ~ 20000 的聚酰胺酸(例如,参照专利文献 4)。

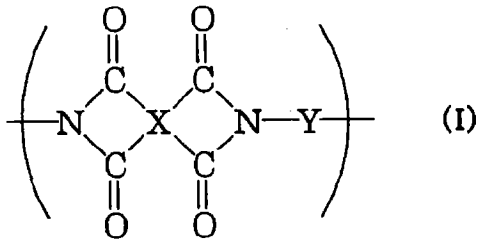
[0007] 另外,作为光取向膜相关的技术,公开了一种在基板上形成有聚酰亚胺覆膜的带有液晶元件用取向膜的基板,其中,该聚酰亚胺覆膜是在与所照射的光的偏振轴方向对应的方向逐次聚合,并且利用直线偏振光使由含有聚酰亚胺或者聚酰亚胺前体的取向膜形成用化合物构成的层进行聚合而得到的(例如,参照专利文献 5)。

[0008] 并且,公开了一种含有聚酰亚胺或其前体的光取向液晶取向膜用组合物,该聚酰亚胺或其前体具有通式(I)所示的重复单元,并且,作为Y的至少一部分,具有通式(II)所示的2价的有机基团(例如,参照专利文献6)。

[0009]

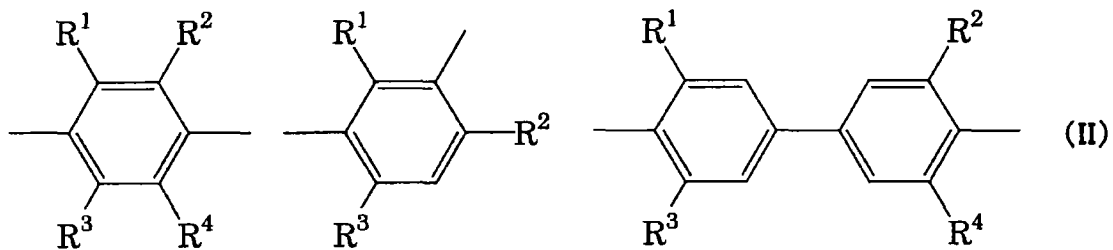


或



[0010] (通式(I)中,X表示4价的有机基团,Y表示2价的有机基团。)

[0011]



[0012] (通式(II)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。)

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2006-53380号公报

[0016] 专利文献2:日本特开2006-281189号公报

[0017] 专利文献3:日本特开2006-289355号公报

[0018] 专利文献4:日本特开平11-95227号公报

[0019] 专利文献5:日本特开平7-72483号公报

[0020] 专利文献6:日本特开2001-40209号公报

发明内容

[0021] 发明所要解决的课题

[0022] 但是,喷墨印刷所使用的现有的喷墨印刷装置,具有在相对于印刷方向垂直的方向排列的多个喷墨头,由于喷墨头之间的喷出量不同,所以如果在墨水流平前使溶剂(溶剂)干燥,有时会出现带状的膜厚不均,从而引起显示不均。因此,在改良喷墨印刷法所使用的溶剂及其构成比、提高墨水的涂敷性及取向膜的平坦性的方面,还具有改善的余地。其中,在使液晶分子垂直取向的部分含有氟元素的液晶取向膜形成用材料,在喷墨印刷中的涂敷性差。并且,如果墨水的涂敷性差而发生凹陷或膜厚不均,则在形成面板时,显示品质

就会显著下降。

[0023] 迄今为止,作为垂直取向膜的印刷方法,通常广泛已知上述柔版印刷。因此,作为改善印刷的涂敷性的对策,进行着改善基板的清洁工艺、开发低表面张力且高沸点的墨水材料等。特别是在侧链的末端是氟或者烷基并且侧链具有光官能团的光取向膜、或者是侧链具有显示垂直取向性的官能团(垂直取向性官能团)的垂直取向膜中,在基板上的涂敷性差,发生液体凹陷或液体收缩,均匀地涂敷墨水非常困难。并且,在利用喷墨印刷法时,存在墨水的物性值的最佳范围窄(例如,表面张力的最佳范围为 $28 \sim 32\text{mN/m}$ 、粘度的最佳范围为 $5 \sim 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、溶剂沸点的最佳范围为 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右)的特有的问题。因此,由于存在多种溶剂及其组合,因而将能够改善液体扩展并防止液体收缩、并且提高流平性能的墨水的构成溶剂和构成比最优化是非常困难的。

[0024] 在此,参照附图说明墨水的液体扩展及液体收缩的机理。图1是用于说明墨水的液体扩展的机理的截面示意图。另外,图2是表示液晶取向膜形成用聚合物在溶剂中的状态的概念图,(a)表示低浓度的情况,(b)表示高浓度的情况。并且,图3(a)~(c)是表示滴在基板上的墨水滴的动作的截面示意图。

[0025] 首先,说明墨水的液体扩展的机理。

[0026] 液体扩展(扩展润湿)以作为润湿扩展前后墨水每单位面积的能量之差的扩张系数 S 、即润湿扩展的容易程度为尺度进行说明。如图1所示,将固体基质(基板)31的表面张力设定为 γ_s 、液体(墨水)32的表面张力设定为 γ_w 、固体基质31与液体32之间的界面张力设定为 γ_{ws} ,则扩张系数 S 如下式所示。

$$[0027] \quad S = \gamma_s - \gamma_w - \gamma_{ws}$$

[0028] 因此可知, γ_s 越大、 γ_w 和 γ_{ws} 越小,液体就越容易润湿扩展。另外,如果液体32中存在表面活性剂,则 γ_w 和 γ_{ws} 减小,所以可以理解,在液体32中添加表面活性剂起到推进液体扩展(扩展润湿)的作用。

[0029] 这样,为了改善墨水的液体扩展,可以列举以下方法。首先,增大基板31的表面张力 γ_s ,即对基板31的表面进行清洁,形成表面自由能大的状态(亲水性)。接着,减小墨水32的表面张力 γ_w 。最后,减小基板31与墨水32之间的界面张力 γ_{ws} 。由此,能够改善墨水的液体扩展。

[0030] 下面,说明墨水的液体收缩的机理。

[0031] 在墨水为低浓度时,可以认为,如图2(a)所示,两亲性物质(液晶取向膜的聚合物的固态成分)33的疏水性部位34聚集到空气(疏水性)侧,亲水性部位35以存在于溶剂(亲水性)中的状态溶解在墨水中。另外,作为取向剂(液晶取向膜形成用组合物),使用PIJ墨水(含有聚酰亚胺或聚酰胺酸的喷墨印刷用墨水)时,与通常的表面活性剂的浓度(数十~数百ppm)相比,PIJ墨水的浓度非常高,如图2(b)所示,也作为表面活性剂的两亲性物质(液晶取向膜的聚合物的固态成分)33形成微团(micelle)36而发生凝集,容易发生墨水的液体返回。并且,可以认为由于这种现象,在对取向剂进行预烧制时,发生液体收缩。

[0032] 综上所述,可以认为墨水(液体)32如图3(a)所示,滴在基板(固体基质)31上时,首先如图3(b)所示那样发生液体扩展,而在预烧制后,如图3(c)所示那样发生液体收缩。

[0033] 因此,特别是对于含有氟元素的液晶取向膜形成用材料(聚合物),不存在溶解性良好且液体扩展优异、并且还能够抑制液体收缩发生的单一的溶剂,制作和调制这样的含有液晶取向膜形成用材料、并且涂敷性良好的墨水是非常困难的。

[0034] 本发明就是鉴于上述情况而完成的,提供一种液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置,该液晶取向膜形成用组合物即使用于喷墨印刷,其涂敷性也很优异,并且能够形成平坦性优异的液晶取向膜。

[0035] 用于解决课题的方法

[0036] 本发明的本发明人,对于即使用于喷墨印刷,其涂敷性也很优异、并且能够得到平坦性优异的液晶取向膜的液晶取向膜形成用组合物和液晶显示装置进行了各种研究,着眼于用于溶解取向膜材料(液晶取向膜形成用材料)的溶剂(溶媒)。从而发现,为了实现即使用于喷墨印刷,其涂敷性也很优异的墨水(液晶取向膜形成用组合物),从液体扩展的观点出发,优选低表面张力的溶剂;从改善液体收缩的观点出发,优选难以形成微团的溶剂组成、并且是单一溶剂或沸点为同等程度的溶剂种类。另外,通常而言,已知溶解性高的溶剂称为良好溶剂,液体扩展及液体收缩特性均差;溶解性低的溶剂称为不良溶剂,液体扩展和液体收缩特性都良好。

[0037] 由此进一步进行研究,结果发现,通过使液晶取向膜形成用组合物中同时含有良好溶剂和不良溶剂,进一步具体而言,通过使其含有 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种、以及 4,6-二甲基-2-庚酮和二异丁酮,例如即使通过喷墨印刷将该液晶取向膜形成用组合物涂敷于 TFT 基板、CF 基板等液晶显示面板用基板,也能够发挥优异的涂敷性(液体扩展和液体收缩特性),从而想到了能够完全解决了上述课题的方法,完成了本发明。

[0038] 即,本发明提供一种液晶取向膜形成用组合物,其含有液晶取向膜形成用材料,用于形成液晶取向膜,上述液晶取向膜形成用组合物含有 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种,以及 4,6-二甲基-2-庚酮和二异丁酮。由此,即使用于喷墨印刷,也能发挥优异的涂敷性(液体扩展和液体收缩特性),其结果,能够形成平坦性优异的液晶取向膜。

[0039] 作为本发明的液晶取向膜形成用组合物的构成,只要是上述那样的构成要素作为必需成分而形成的组合物,则可以含有也可以不含其它的构成要素,没有特别限定,但优选上述液晶取向膜形成用组合物至少含有 N-甲基-2-吡咯烷酮。下面对本发明的液晶取向膜形成用组合物的优选方式进行详细说明。其中,以下所示的各方式可以适当组合。

[0040] 作为上述液晶取向膜形成用材料,只要是能够用于现有的液晶取向膜的液晶取向膜形成用材料,则没有特别限制,但优选对 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种的溶解性高的材料。即,上述液晶取向膜形成用组合物中,作为对于上述液晶取向膜形成用材料的良好溶剂,优选含有上述 γ -丁内酯和上述 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。另外,可以说上述 γ -丁内酯和上述 N-甲基-2-吡咯烷酮是对于液晶取向膜形成用材料的良好溶剂。其中,上述良好溶剂是指,在固态成分(液晶取向膜形成用材料)的浓度为 2~10 重量%时,在 24℃时能够将该固态成分实质上全部(优选完全)溶解。即,优选上述 γ -丁内酯和上述 N-甲基-2-吡咯烷酮,在 24℃时,将 2~10 重量%的液晶取向膜形成用材料实质上全部(优选完全)溶解。

[0041] 另外,作为上述液晶取向膜形成用材料,优选对于 4,6-二甲基-2-庚酮和二异丁

酮的溶解性低的材料。即,上述液晶取向膜形成用组合物,作为对于上述液晶取向膜形成用材料的不良溶剂,优选含有上述4,6-二甲基-2-庚酮和上述二异丁酮。另外,可以说上述4,6-二甲基-2-庚酮和上述二异丁酮是对于液晶取向膜形成用材料的不良溶剂。其中,上述不良溶剂是指,在固态成分(液晶取向膜形成用材料)的浓度为2~10重量%时,在24℃时该固态成分实质上全部(优选完全)不溶解。即,优选上述4,6-二甲基-2-庚酮和上述二异丁酮,在24℃时,2~10重量%的液晶取向膜形成用材料实质上全部(优选完全)不溶解。

[0042] 上述液晶取向膜形成用组合物优选还含有丁基溶纤剂。由此,利用喷墨印刷装置能够更为均匀的印刷。其结果,能够更有效地抑制显示不均的发生。特别能够防止垂直取向液晶模式中辉点缺陷的发生。

[0043] 上述 γ -丁内酯和上述N-甲基-2-吡咯烷酮相对于全部溶剂(全部溶媒)的重量比优选为40~58.95重量%(更优选为45~55重量%,更加优选为49~51重量%);上述丁基溶纤剂相对于全部溶剂(全部溶媒)的重量比优选为40~58.95重量%(更优选为40~45重量%,更加优选为42~44重量%);上述4,6-二甲基-2-庚酮相对于全部溶剂(全部溶媒)的重量比优选为0.05~9重量%(更优选为0.1~3重量%,更加优选为0.5~2重量%);上述二异丁酮相对于全部溶剂(全部溶媒)的重量比为优选为1~19.95重量%(更优选为3~10重量%,更加优选为5~7重量%)。如果上述 γ -丁内酯和上述N-甲基-2-吡咯烷酮相对于全部溶剂的重量比小于40重量%,则涂敷性可能劣化。如果上述 γ -丁内酯和上述N-甲基-2-吡咯烷酮相对于全部溶剂的重量比超过58.95重量%,则涂敷性可能劣化。若上述丁基溶纤剂相对于全部溶剂的重量比小于40重量%,则涂敷性可能劣化。若上述丁基溶纤剂相对于全部溶剂的重量比超过58.95重量%,则在使用聚合物作为液晶取向膜形成用材料时,聚合物可能不溶化、沉淀(析出)。若上述4,6-二甲基-2-庚酮相对于全部溶剂的重量比小于0.05重量%,则涂敷性可能劣化。若上述4,6-二甲基-2-庚酮相对于全部溶剂的重量比超过9重量%,则涂敷性可能劣化。若上述二异丁酮相对于全部溶剂的重量比小于1重量%,则涂敷性可能劣化。若上述二异丁酮相对于全部溶剂的重量比大于19.95重量%,则涂敷性可能劣化。

[0044] 另外,作为上述液晶取向膜形成用材料,优选含有通过使两种二胺和酸酐聚合而形成的共聚物的材料。

[0045] 并且,作为上述液晶取向膜形成用材料,优选上述两种二胺中的一种是具有具有光官能团和氟的侧链的二胺、上述两种二胺中的另一种是具有具有垂直取向性官能团的侧链的二胺的材料。这样,根据本发明的液晶取向膜形成用组合物,即使在液晶取向膜形成用材料含有氟元素的情况下,也能够有效地抑制液体凹陷和液体收缩的发生,从而能够形成膜厚均匀的液晶取向膜。

[0046] 并且,作为上述液晶取向膜形成用材料,优选含有源自酸酐的酸酐单元、源自具有具有光官能团和氟的侧链的二胺的光取向二胺单元、和源自具有具有垂直取向性官能团的侧链的二胺的垂直取向性二胺单元,并且上述酸酐单元、上述光取向二胺单元和上述垂直取向性二胺单元中的任一种单元交替配置而得到的聚酰胺酸或聚酰亚胺。

[0047] 如上所述,上述液晶取向膜形成用材料优选含有共聚物,进一步具体而言,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物优选具有选自聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺和聚硅氧烷中

的至少一种的主链结构。另外,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物优选使用二胺形成。并且,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物优选为含有二胺、酸酐和二羧酸中的至少一种的单体成分的共聚物。

[0048] 上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物也可以是聚酰胺酰亚胺,但是从提高液晶取向膜的耐热性和电气特性的观点出发,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物更优选具有聚酰胺酸和聚酰亚胺中的至少一种的主链结构。即,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物更优选为含有二胺和酸酐的单体成分的共聚物。

[0049] 其中,上述液晶取向膜形成用材料中的两种二胺的比率没有特别限定,可以适当设定。具体而言,(垂直取向性二胺单元)/(光取向二胺单元)可以在0~1之间任意设定。

[0050] 另外,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物结构单元的分布没有特别限定,可以是交替共聚物、嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物中的任一种。

[0051] 并且,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物的分子量没有特别限定,但优选与现有的液晶取向膜形成用材料中所含的共聚物同样,具有能够作为液晶取向膜利用的程度的分子量。

[0052] 另外,在本说明书中,光官能团只要是能够通过光照射表现控制液晶分子取向的特性的官能团,则没有特别限定,可以是能够通过照射光、优选紫外线、更优选偏振紫外线而发生交联反应(包括二聚化反应)、分解反应、异构化反应和光致再取向中的至少一种而得到的基团,更优选发生交联反应(包括二聚化反应)、异构化反应和光致再取向中的至少一种而得到的基团。

[0053] 并且,在本说明书中,垂直取向性官能团只要是能够表现控制液晶分子的垂直取向的特性的官能团,则没有特别限定,优选不经处理或通过摩擦处理、更优选不经处理、即,即使不实施取向处理也表现控制液晶分子的垂直取向的特性的官能团。

[0054] 另外,上述两种二胺的另一种(例如,具备具有垂直取向性官能团的侧链的二胺)只要是具备具有取向性官能团(不通过光照射即表现控制液晶分子的取向的特性的官能团)的侧链的二胺,则没有特别限定,也可以是具备具有水平取向性官能团的侧链的二胺。

[0055] 其中,上述水平取向性官能团只要是表现控制液晶分子的水平取向的特性的官能团,则没有特别限定,但优选不经处理或通过摩擦处理而表现控制液晶分子的水平取向的特性的官能团。

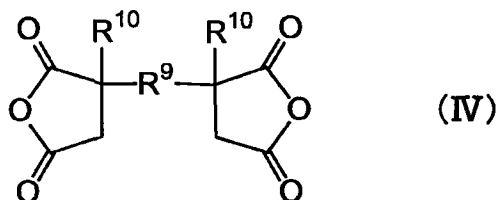
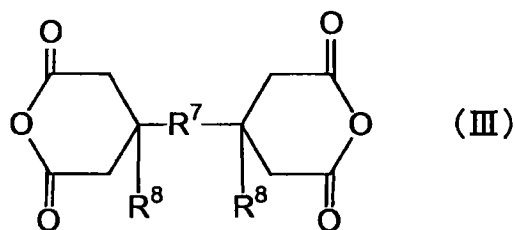
[0056] 另外,作为上述液晶取向膜形成用材料,可以使用选自上述光取向性材料以外的聚酰胺酸和聚酰亚胺中的至少一种的聚合物。这样,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物可以是含有具备具有取向性官能团(不通过光照射而表现控制液晶分子的取向的特性的官能团)的侧链的二胺和酸酐的单体成分的共聚物。

[0057] [四羧酸二酐]

[0058] 作为上述聚酰胺酸的合成中所使用的酸酐,优选四羧酸二酐。作为上述四羧酸二酐,例如,可以列举丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊

基乙酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-乙基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-7-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-7-乙基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-乙基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、双环[2,2,2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一碳烷-3,5,8,10-四酮、下述式(III)和(IV)分别表示的化合物等的脂肪族和脂环式四羧酸二酐；

[0059]



[0060] (式(III)和(IV)中, R^7 和 R^9 表示具有芳香环的 2 价的有机基团,

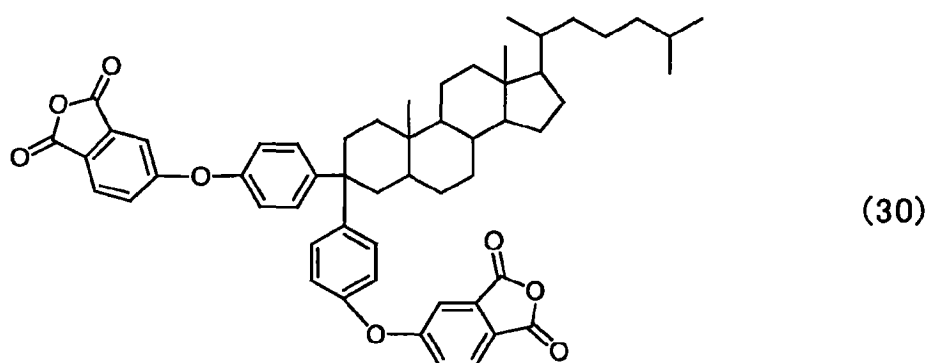
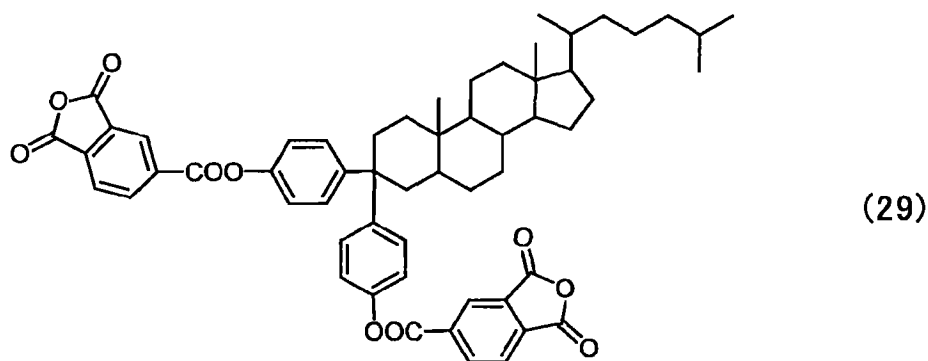
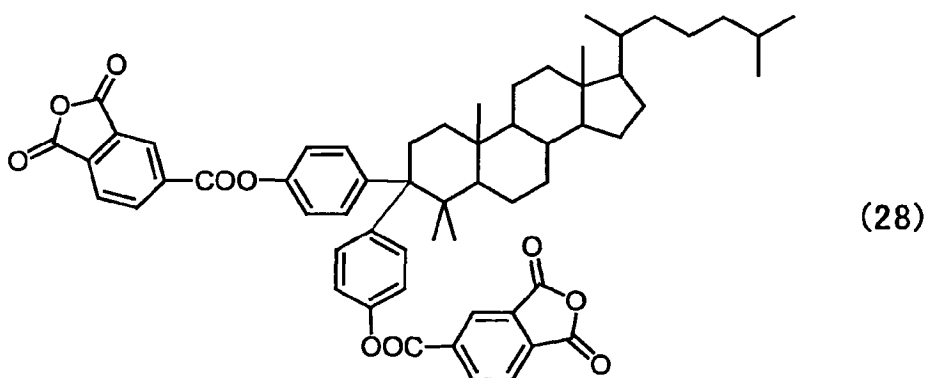
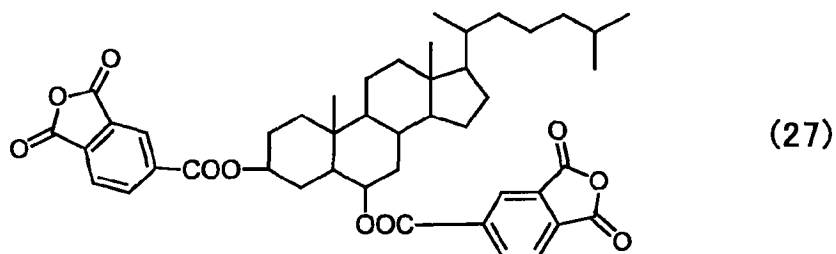
[0061] R^8 和 R^{10} 表示氢原子或烷基, 多个存在的 R^8 和 R^{10} 可以分别相同也可以不同。)

[0062] 均苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砷二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、双(邻苯二甲酸)苯基磷化氧二酐、对亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、间亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯基醚二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯基甲烷二酐、乙二醇-双(脱水偏苯三酸酯)、丙二醇-双(脱水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-双(脱水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-双(脱水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-双(脱水偏苯三酸酯)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷-双(脱

水偏苯三酸酯)、下述式 (27) ~ (30) 所示的化合物等芳香族四羧酸二酐。这些化合物可以单独使用一种或者组合两种以上使用。

[0063] 其中,上述芳香族酸二酐的苯环可以被 1 个或者 2 个以上的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基(优选甲基)取代。

[0064]

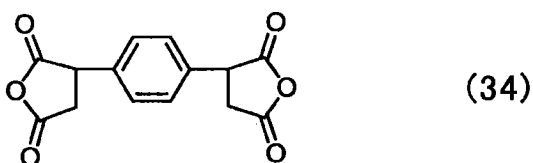
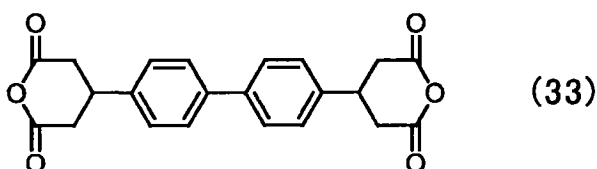
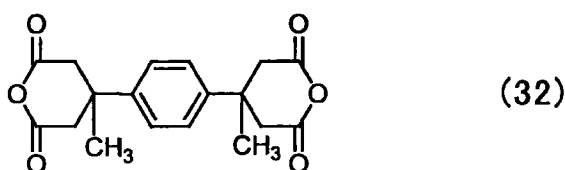
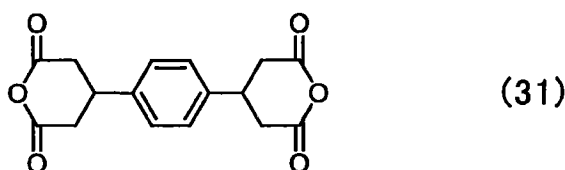


[0065] 其中,从表现良好的液晶取向性的观点出发,优选丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、

2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、二环[2,2,2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3-氧杂二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一碳烷-3,5,8,10-四酮、均苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基砜四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、上述式(III)所示的化合物中的下述式(31)~(33)所示的化合物以及上述式(IV)所示的化合物中的下述式(34)所示的化合物。

[0066] 作为特别优选的化合物,可以列举1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3-氧杂二环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧杂三环[5.3.1.0^{2,6}]十一碳烷-3,5,8,10-四酮、均苯四羧酸二酐以及下述式(31)所示的化合物。

[0067]



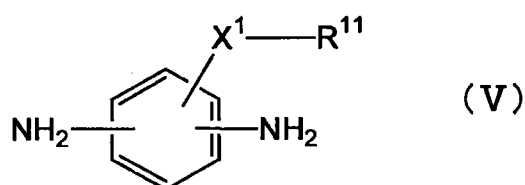
[0068] [二胺]

[0069] 作为上述聚酰胺酸的合成中所使用的二胺,例如,可以列举对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基二苯基醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、9,9-双(4-氨基苯基)-10-氢蒽、2,7-二氨基苈、9,9-二甲基-2,7-二氨基苈、9,9-双(4-氨基苯基)苈、双(4-氨基-2-氯苯基)甲烷、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-(对亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯胺、2,2'-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-双(三氟甲基)联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟联苯等芳香族二胺;

[0070] 1,1-间二甲苯二胺、1,3-丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、四氢二环戊二烯亚基二胺、六氢-4,7-亚甲基亚茚满基二亚甲基二胺、三环[6.2.1.0^{2,7}]-十一碳烯二亚甲基二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷等脂肪族和脂环式二胺;

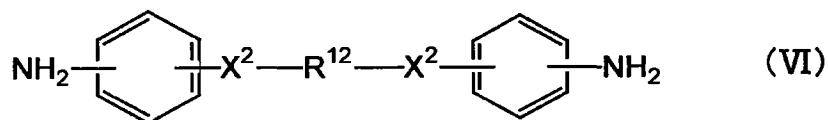
[0071] 2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲基氨基-1,3,5-三胺、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、2,4-二氨基-6-异丙氧基-1,3,5-三胺、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三胺、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三胺、2,4-二氨基-6-甲基-s-三胺、2,4-二氨基-1,3,5-三胺、4,6-二氨基-2-乙烯基-s-三胺、2,4-二氨基-5-苯基噁唑、2,6-二氨基嘌呤、5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌嗪、3,6-二氨基吡啶、N,N'-双(4-氨基苯基)苯胺、3,6-二氨基吡啶、N-甲基-3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基吡啶、N-苯基-3,6-二氨基吡啶、N,N'-双(4-氨基苯基)-联苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基-联苯胺、以及下述式(V)~(VI)分别表示的化合物等分子内具有两个伯氨基以及该伯氨基以外的氮原子的二胺;

[0072]



[0073] (式(V)中,R¹¹表示选自吡啶、嘧啶、三嗪、哌啶和哌嗪中的具有含氮原子的环状结构的1价的有机基团,X¹表示2价的有机基团。)

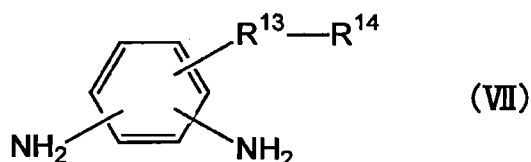
[0074]



[0075] (式(VI)中, R^{12} 表示选自吡啶、嘧啶、三嗪、哌啶和哌嗪中的具有含氮原子的环状结构的 2 价的有机基团, X^2 表示 2 价的有机基团, 多个存在的 X^2 可以相同也可以不同。)

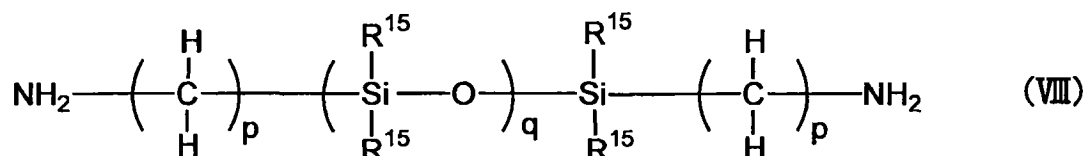
[0076] 下述式(VII)所示的单取代苯二胺类; 下述式(VIII)所示的二氨基有机硅氧烷;

[0077]



[0078] (式(VII)中, R^{13} 表示选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 和 $-\text{CO}-$ 中的 2 价的结合基团, R^{14} 表示具有选自甾体骨架、三氟甲基和氟基中一种基团的 1 价的有机基团或者碳原子数为 6 ~ 30 的烷基。在此, 甾体骨架是指, 由环戊烷多氢菲核构成的骨架或者其碳-碳键中的一个或两个以上形成双键的骨架。)

[0079]

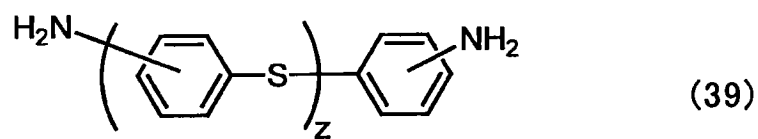
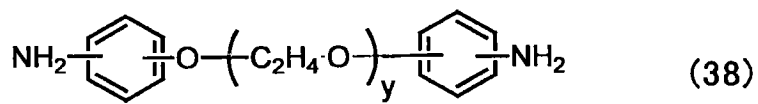
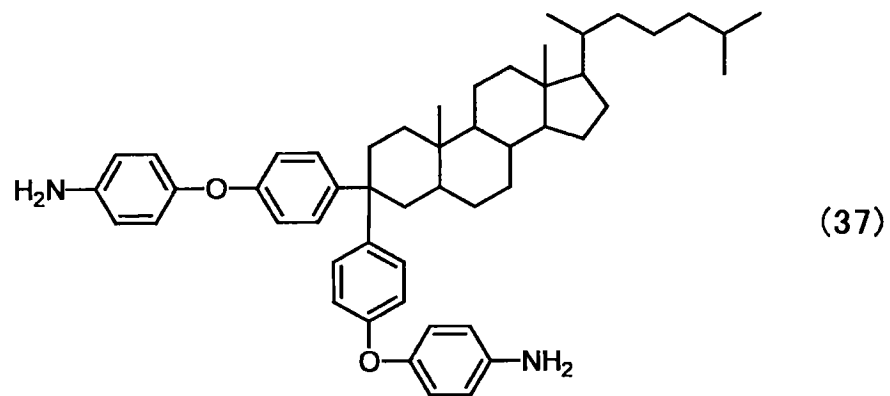
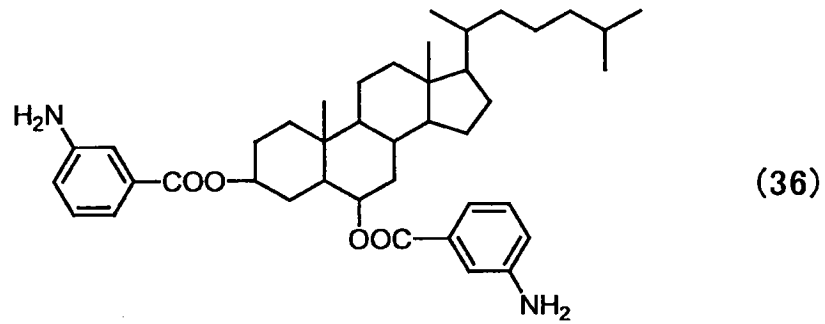
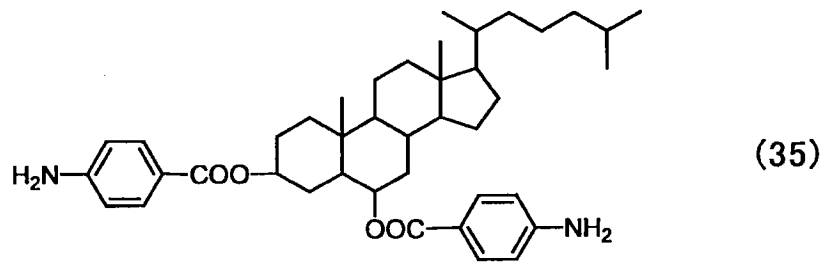


[0080] (式(VIII)中, R^{15} 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烃基, 多个存在的 R^{15} 彼此可以相同也可以不同, p 是 1 ~ 3 的整数, q 是 1 ~ 20 的整数。)

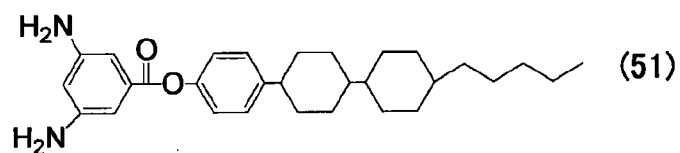
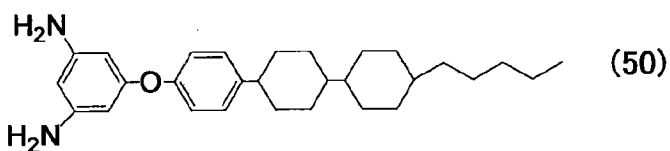
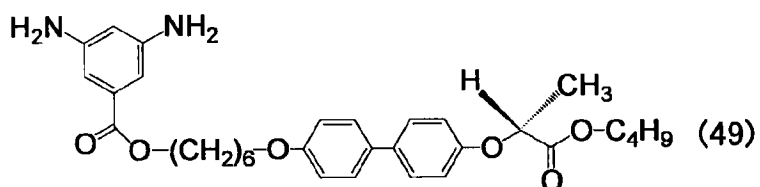
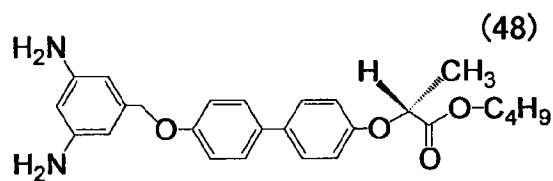
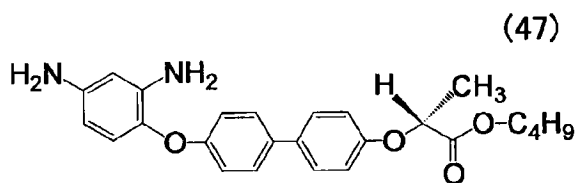
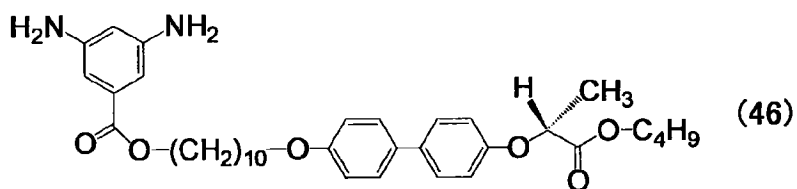
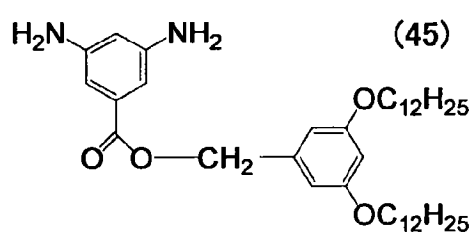
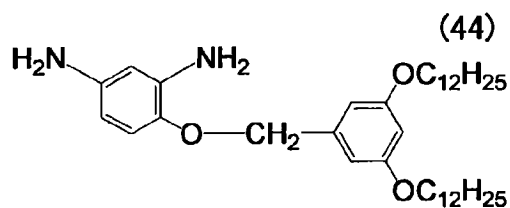
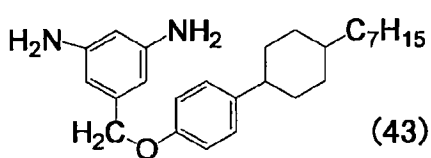
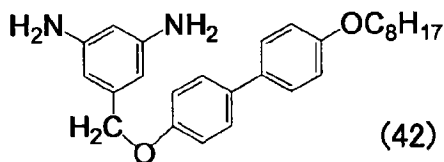
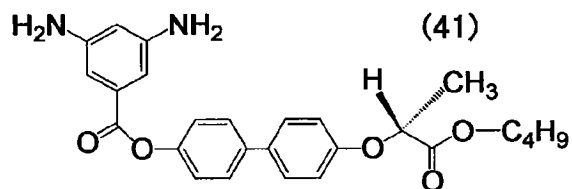
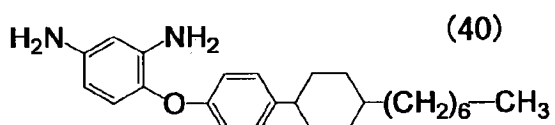
[0081] 下述式(35) ~ (39)所示的化合物等。这些二胺可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0082] 上述芳香族二胺的苯环可以被一个或两个以上的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基(优选甲基)取代。

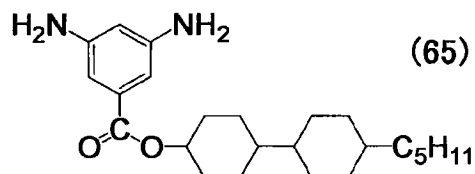
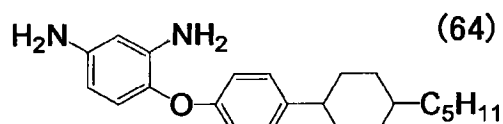
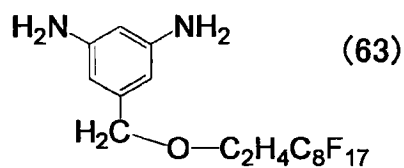
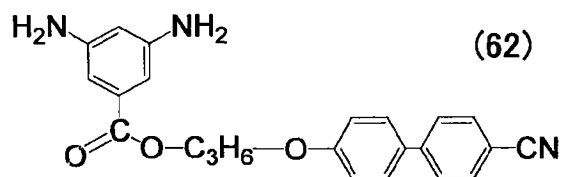
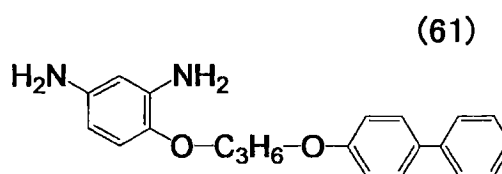
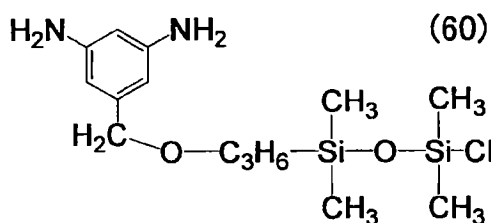
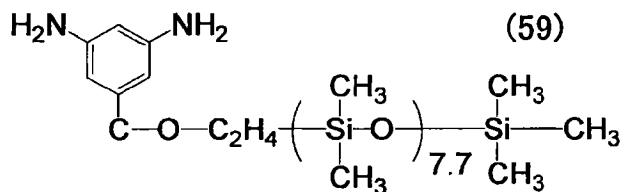
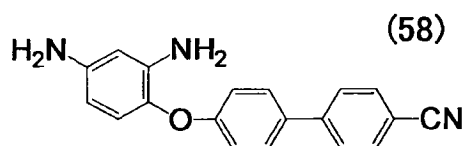
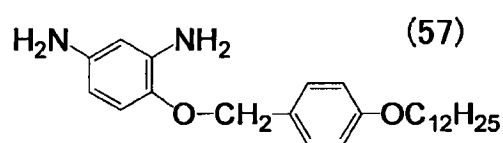
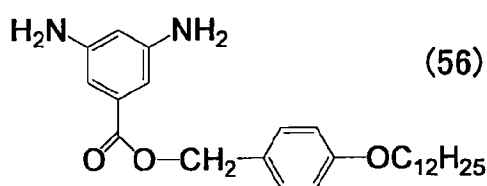
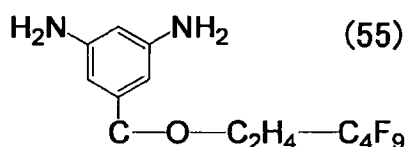
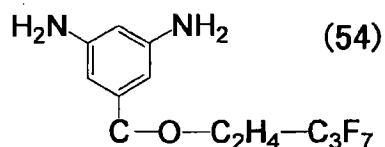
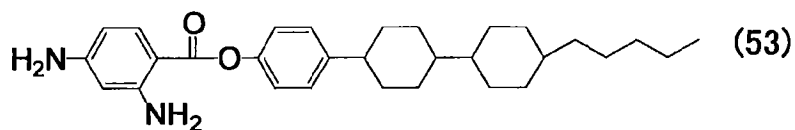
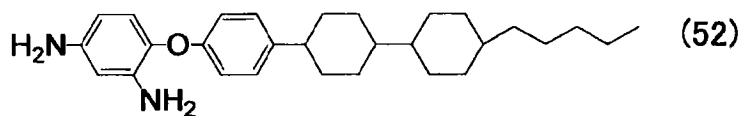
[0083]



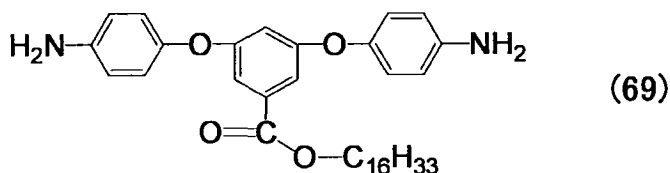
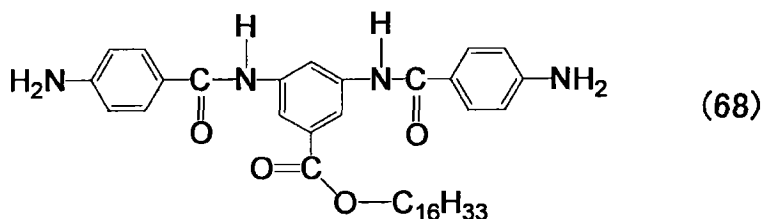
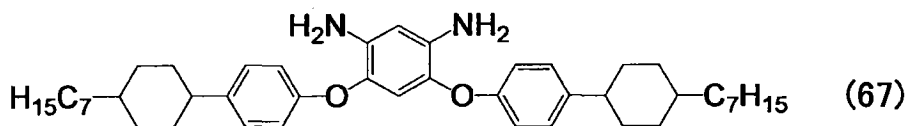
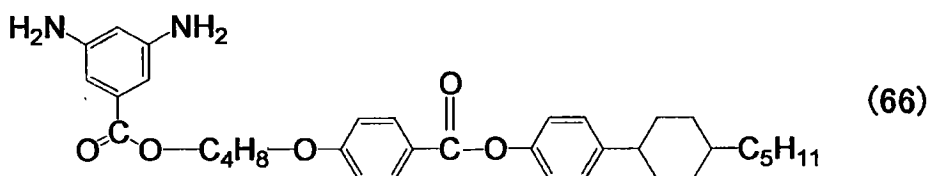
[0084]



[0085]



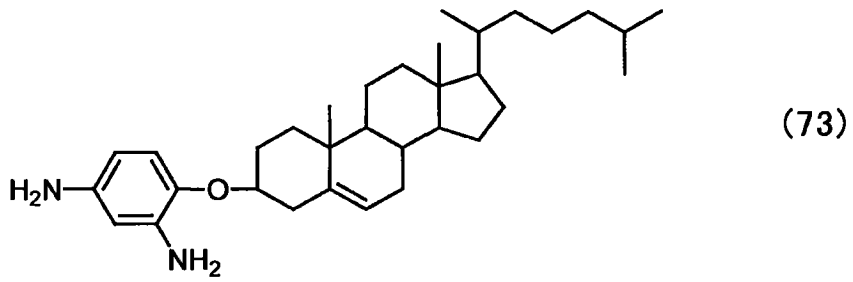
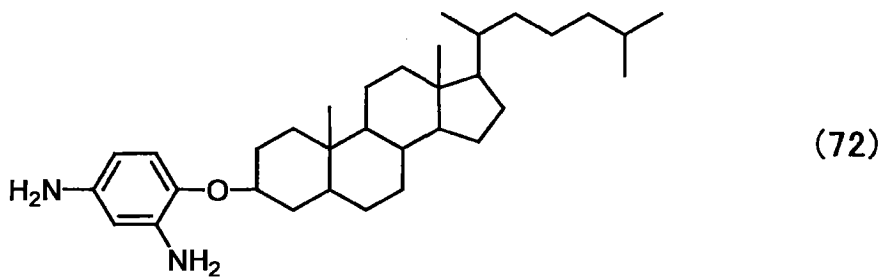
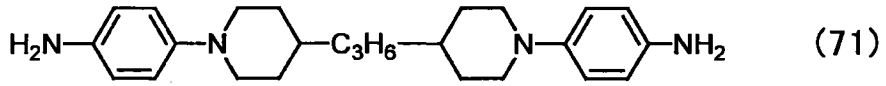
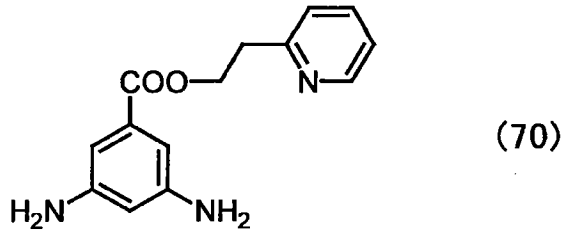
[0086]



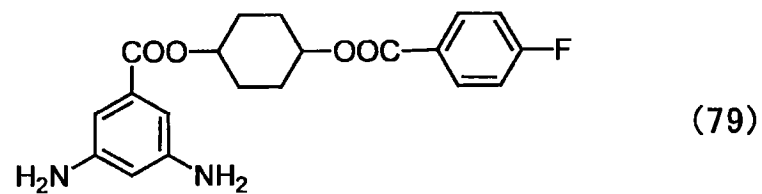
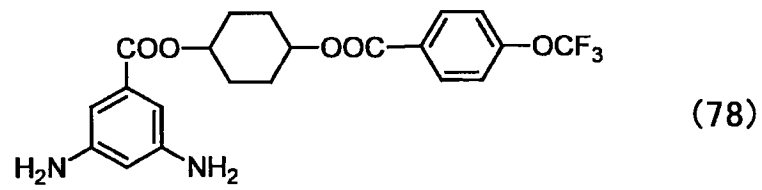
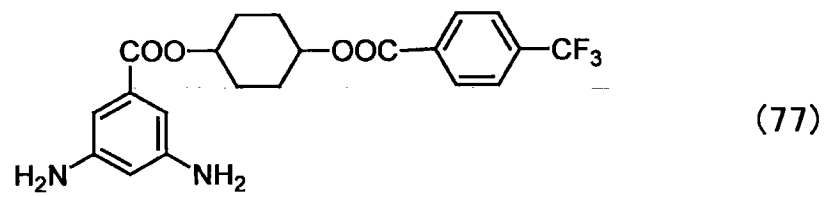
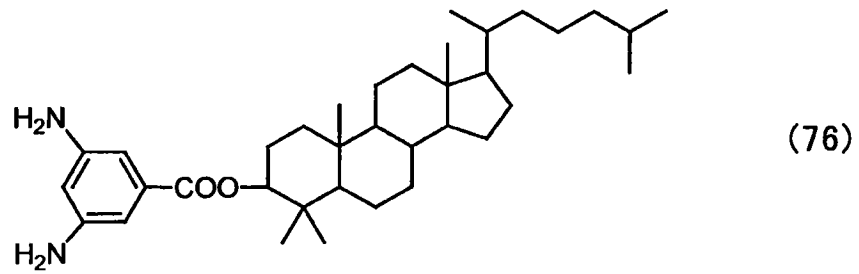
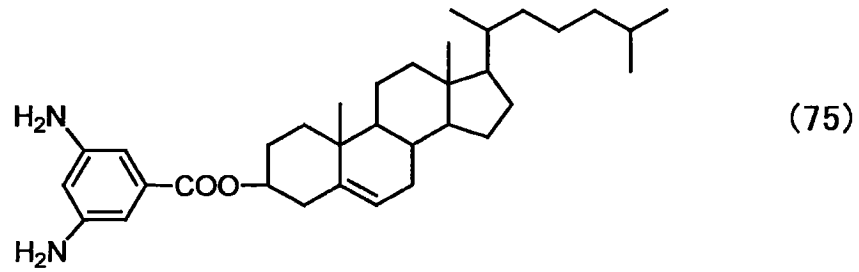
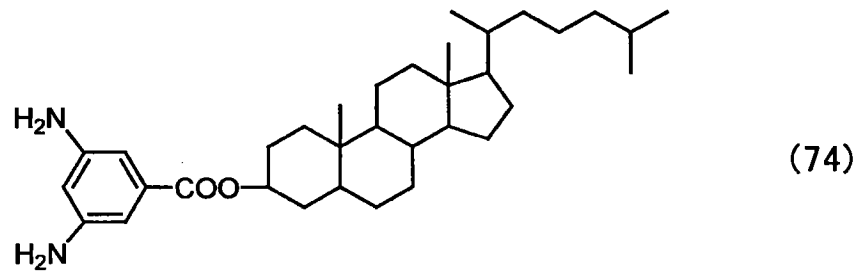
[0087] (式(38)中, y 是 2 ~ 12 的整数, 式(39)中, z 是 1 ~ 5 的整数。)

[0088] 这些化合物中, 优选对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,7-二氨基芴、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-(对亚苯基二异亚丙基)二苯胺、4,4'-(间亚苯基二异亚丙基)二苯胺、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、上述式(35)~(69)所示的化合物、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基吡啶、3,6-二氨基咪唑、N-甲基-3,6-二氨基咪唑、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苯基-3,6-二氨基咪唑、N,N'-双(4-氨基苯基)-联苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基联苯胺、上述式(V)所示的化合物中的下述式(70)所示的化合物、上述式(VI)所示的化合物中的下述式(71)所示的化合物、上述式(VII)所示的化合物中的十二酰氧-2,4-二氨基苯、十五酰氧-2,4-二氨基苯、十六酰氧-2,4-二氨基苯、十八酰氧-2,4-二氨基苯、十二酰氧-2,5-二氨基苯、十五酰氧-2,5-二氨基苯、十六酰氧-2,5-二氨基苯、十八酰氧-2,5-二氨基苯、下述式(72)~(83)所示的化合物、以及上述式(VIII)所示的化合物中的1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷。

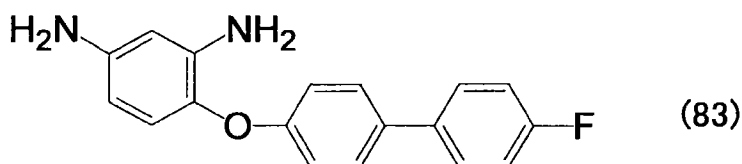
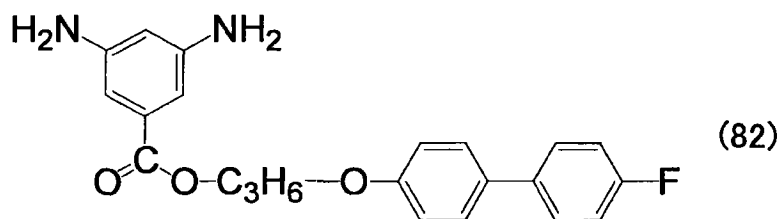
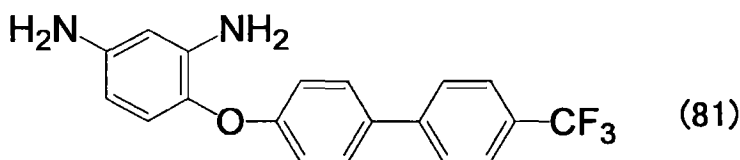
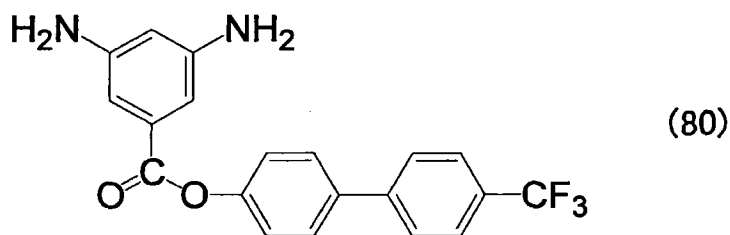
[0089]



[0090]



[0091]



[0092] 一聚酰胺酸的合成—

[0093] 作为用于聚酰胺酸的合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例,相对于二胺所含的氨基 1 当量,四羧酸二酐的酸酐基的比例优选为 0.5 ~ 2 当量,更优选为 0.7 ~ 1.2 当量。

[0094] 聚酰胺酸的合成反应优选在有机溶剂中,优选在 -20 ~ 150 °C、更优选在 0 ~ 100 °C 的温度条件下进行。反应时间优选为 2 ~ 24 小时,更优选为 2 ~ 12 小时。在此,作为有机溶剂,只要是能够溶解所合成的聚酰胺酸的有机溶剂,则没有特别限制,优选 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、γ-丁内酯、四甲基尿素、六甲基磷酰三胺等非质子类极性溶剂;邻甲酚、二甲苯酚、苯酚、卤化苯酚等酚类溶剂(以下,称为“特定有机溶剂”)。特定有机溶剂的用量(a)优选为使得四羧酸二酐和二胺化合物的总量(b)相对于反应溶液的全部量(a+b)为 0.1 ~ 30 重量%的量。其中,在将特定有机溶剂与以下说明的其他有机溶剂并用时,上述特定有机溶剂的用量(a)应该理解为特定有机溶剂与其他有机溶剂的合计用量。

[0095] 作为其他的有机溶剂,可以列举甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、乙二醇单甲醚、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二乙醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、丙酸异戊酯、异

丁酸异戊酯、二异戊醚。

[0096] 其他有机溶剂的使用比例,相对于特定的有机溶剂与其它有机溶剂的合计,优选为 80 重量%以下,更优选为 50 重量%以下,进一步优选为 40 重量%以下。

[0097] 如上所述操作,可以得到溶解聚酰胺酸而成的反应溶液。该反应溶液可以直接用于液晶取向剂的调制,也可以将反应溶液中所含的聚酰胺酸分离后用于液晶取向剂的调制,或者在对分离得到的聚酰胺酸进行精制后用于液晶取向剂的调制。聚酰胺酸的分离可以通过下述方法进行:将上述反应溶液注入大量的不良溶剂中得到析出物,对析出物进行减压干燥的方法;或者利用蒸发器减压蒸馏除去反应溶液的方法。另外,能够通过再度将该聚酰胺酸溶解在有机溶剂中、接着利用不良溶剂使其析出的方法、或者进行一次或数次利用蒸发器的减压蒸馏除去的工序的方法,对聚酰胺酸进行精制。

[0098] 一聚酰亚胺的合成—

[0099] 上述聚酰亚胺能够通过使如上所述操作得到的聚酰胺酸脱水闭环而合成。此时,可以使酰胺酸结构的全部发生脱水闭环而完全酰亚胺化,或者也可以仅使酰胺酸结构中的一部分脱水闭环而得到酰胺酸结构与酰亚胺结构并存的部分酰亚胺化物。聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为 40%以上,更优选为 80%以上。在此,“酰亚胺化率”是指,以百分率表示聚酰亚胺中的酰亚胺环结构数相对于酰胺酸结构数与酰亚胺环结构数的合计的比例的数值。此时,酰亚胺环的一部分也可以是异酰亚胺环。

[0100] 聚酰胺酸的脱水闭环反应可以通过以下方法进行:(i) 加热聚酰胺酸的方法、或者(ii) 将聚酰胺酸溶解在有机溶剂中,在该溶液中添加脱水剂和脱水闭环催化剂,并根据需要进行加热的方法。

[0101] 上述(i) 加热聚酰胺酸的方法中的反应温度优选为 50 ~ 200℃,更优选为 60 ~ 170℃。反应温度低于 50℃时,脱水闭环反应有时不能充分地进行;反应温度超过 200℃时,有时会导致所得到的聚酰亚胺的分子量降低。加热聚酰胺酸的方法中的反应时间优选为 0.5 ~ 48 小时,更优选为 2 ~ 20 小时。

[0102] 另一方面,上述(ii) 在聚酰胺酸的溶液中添加脱水剂和脱水闭环催化剂的方法中,作为脱水剂,例如可以使用乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐。脱水剂用量优选相对于 1 摩尔聚酰胺酸结构单元为 0.01 ~ 20 摩尔。另外,作为脱水闭环催化剂,例如可以使用吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺等叔胺。但是,并不限于这些化合物。脱水闭环催化剂的用量优选相对于 1 摩尔使用的脱水剂为 0.01 ~ 10 摩尔。作为脱水闭环反应中所使用的有机溶剂,可以列举作为聚酰胺酸的合成中所使用的化合物而例示的有机溶剂。脱水闭环反应的反应温度优选为 0 ~ 180℃,更优选为 10 ~ 150℃,反应时间优选为 0.5 ~ 20 小时,更优选为 1 ~ 8 小时。

[0103] 上述方法(i) 中所得到的聚酰亚胺可以直接将其用于液晶取向剂的调制,或者也可以在对所得到的聚酰亚胺进行精制后用于液晶取向剂的调制。另一方面,在上述方法(ii) 中,可以得到含有聚酰亚胺的反应溶液。该反应溶液可以直接将其用于液晶取向剂的调制,也可以在从反应溶液中除去脱水剂和脱水闭环催化剂后用于液晶取向剂的调制,还可以在分离聚酰亚胺后用于液晶取向剂的调制,或者也可以在对分离得到的聚酰亚胺进行精制后用于液晶取向剂的调制。为了从反应溶液中除去脱水剂和脱水闭环催化剂,例如可以使用溶剂置换等方法。聚酰亚胺的分离、精制可以通过采用与作为聚酰胺酸的分离、精制

方法的上述同样的操作而进行。

[0104] 一末端修饰型的聚合物—

[0105] 上述聚酰胺酸和聚酰亚胺也可以分别是经过分子量调节的末端修饰型的聚合物。可以通过在合成聚酰胺酸时,在反应体系中添加单酸酐、单胺化合物、单异氰酸酯化合物等适当的分子量调节剂,从而合成这种末端修饰型的聚合物。在此,作为单酸酐,例如可以列举马来酸酐、富马酸酐、衣康酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐、正十六烷基琥珀酸酐等。作为单胺化合物,例如可以列举苯胺、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一胺、正十二胺、正十三胺、正十四胺、正十五胺、正十六胺、正十七胺、正十八胺、正二十胺等。作为单异氰酸酯化合物,例如可以列举苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等。

[0106] 作为分子量调节剂的使用比例,相对于合成聚酰胺酸时使用的四羧酸二酐和二胺的合计,优选为 5 重量%以下,更优选为 2 重量%以下。

[0107] 上述液晶取向膜形成用组合物的固态成分(通常为液晶取向膜形成用材料)的浓度优选为 2 ~ 5 重量%(更优选为 2.5 ~ 4.5 重量%)。由此,能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够有效地抑制显示不均的发生。其中,固态成分的浓度小于 2 重量%时,粘度过低,有时不能利用喷墨印刷装置稳定地喷出液晶取向膜形成用组合物。另外,固态成分的浓度超过 5 重量%,粘度过高,有时也不能利用喷墨印刷装置稳定地喷出液晶取向膜形成用组合物。

[0108] 上述液晶取向膜形成用组合物在 24℃时的表面张力优选为 28 ~ 32mN/m(更优选为 29 ~ 31mN/m)。通过使用这种低表面张力的液晶取向膜形成用组合物,使得在基板上的液体扩展良好,因此能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够有效地抑制显示不均的发生。此外,如果 24℃时的表面张力低于 28mN/m 或者超过 32mN/m,则有时液晶取向膜形成用组合物不能从喷墨印刷装置的喷头喷出,从而不能利用喷墨印刷装置稳定地喷出液晶取向膜形成用组合物。

[0109] 上述液晶取向膜形成用组合物在 24℃时的粘度优选为 5 ~ 10mPa·s(更优选为 6 ~ 8mPa·s)。由此,能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够有效地抑制显示不均的发生。此外,如果 24℃时的粘度低于 5mPa·s,则粘度过低,不能利用喷墨印刷装置稳定地喷出液晶取向膜形成用组合物。另外,如果 24℃时的粘度超过 10mPa·s,则粘度过高,有时不能利用喷墨印刷装置稳定地喷出液晶取向膜形成用组合物。

[0110] 上述液晶取向膜形成用组合物在常压下的溶剂的沸点优选为 160 ~ 220℃(更优选为 180 ~ 210℃)。由此,液晶取向膜形成用组合物均匀地在母玻璃基板扩展后,能够使液晶取向膜形成用组合物以均匀的速度在母玻璃基板面内干燥,因此能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够有效地抑制显示不均的发生。此外,常压下的溶剂的沸点低于 160℃时,有时会在喷墨印刷装置的喷嘴发生堵塞。

[0111] 上述液晶取向膜形成用组合物,优选液体扩展实验中的液体扩展为 13mm 以上、并且液体收缩实验中的液体收缩为 100nm 以下。由此,能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够有效地抑制显示不均的发生。特别是在垂直取向液晶模式中,能够防止发生亮点缺陷。此外,液体扩展低于 13mm 时,有时会出现与喷墨印刷装置的喷嘴间距相对应的条状显示不均。另一方面,液体收缩超过 100nm 时,有时会发生与像素或子像素的间距

相对应的显示不均。

[0112] 另外,从同样的观点出发,更优选上述液晶取向膜形成用组合物还含有二戊醚。由此,也能够利用喷墨印刷装置进行更均匀的印刷。其结果,能够更有效地抑制显示不均的发生。特别是在垂直取向液晶模式中,能够防止发生亮点缺陷。

[0113] 作为上述液晶取向膜形成用组合物的涂敷方法,没有特别限定,但优选喷墨印刷。即,优选通过喷墨印刷将上述液晶取向膜形成用组合物向液晶显示装置用基板喷出。

[0114] 优选上述液晶取向膜形成用材料是通过光照射表现控制液晶分子取向的特性的材料。由此,由于能够实现涂敷性优异的光取向膜形成用组合物,因此,作为液晶取向膜,能够形成平坦性优异的光取向膜。

[0115] 其中,作为光取向法的优点,例如,可以列举下述优点:通过非接触方式进行取向处理,能够抑制取向处理中的污染、沾染等的发生;能够抑制摩擦法那样的机械的取向处理中的显示缺陷(例如研磨条纹)的发生;通过使用形成有具有期望图案的透光部的光刻掩模进行取向膜的曝光,能够容易地将各像素取向分割为具有期望图形(平面形状)的多个畴等。

[0116] 如上所述,本发明还提供一种具有使用本发明的液晶取向膜形成用组合物形成的、并且通过光照射实施了取向处理而得到的液晶取向膜的液晶显示装置。由此,由于能够形成平坦性优异的光取向膜作为液晶取向膜,所以能够具备光取向法的优点,并且能够更有效地抑制显示不均的发生。

[0117] 作为本发明的液晶显示装置的结构,只要将这种液晶显示装置的标准构成要素作为必须要素,则其他构成要素没有特别限定。

[0118] 并且,本发明的液晶显示装置通常具有在一对基板间夹持有包含液晶分子的液晶层的结构,至少一个(从提高显示品质和应答性的观点出发,优选两个)基板的液晶层侧表面具有上述液晶取向膜。

[0119] 另外,本发明的液晶显示装置可以是单纯矩阵型液晶显示装置,但优选有源矩阵型液晶显示装置。这样,本发明的液晶显示装置优选具备含有在一个基板的液晶层侧配置为矩阵状的像素电极和在另一个基板的液晶层侧配置的共用电极而构成的、配置为矩阵状的像素。另外,本发明的液晶显示装置也可以具备含有在一个基板的液晶层侧形成为梳齿状的像素电极以及共用电极而构成的、配置为矩阵状的像素。

[0120] 在作为液晶取向膜形成用材料使用上述光取向性材料时,由于上述液晶取向膜通过光照射(优选紫外线照射)实施取向处理,所以优选上述液晶取向膜对于光、尤其是紫外线敏感,更具体而言,优选以更小的曝光能量且以短时间对光、尤其是紫外线发生反应。另外,从缩短制造工艺中的生产节拍时间的观点出发,优选对上述液晶取向膜的光照射的曝光能量为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。另外,使用遮光掩模(光掩模)等进行将各像素内分割而曝光的分割取向处理时,更优选为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

[0121] 上述液晶取向膜的在预烧制后的膜厚优选为 $40\sim 150\text{nm}$ (更优选为 $90\sim 110\text{nm}$)。其中,若膜厚小于 40nm ,则膜厚过薄,有时无法均匀地涂敷液晶取向膜形成用组合物。另一方面,若膜厚超过 150nm ,则膜厚过厚,有时无法均匀地涂敷液晶取向膜形成用组合物。

[0122] 另外,“预烧制工序”是指,在基板上涂敷液晶取向膜形成用组合物后,用于防止在涂敷膜上附着灰尘、并且用于主烧制前的预备烧制,以 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 使涂敷膜干燥(预烧制)

的工序。其中,预烧制的方法没有特别限定,可以列举真空干燥法、使用热板的方法等。

[0123] 另一方面,“主烧制工序”是指,在使用聚酰胺酸溶液作为用于形成液晶取向膜的溶液(液晶取向膜形成用组合物)时,为了通过加热脱水缩合使经过预干燥的聚酰胺酸溶液的涂敷膜酰亚胺化,以 120 ~ 250℃进行干燥(主烧制)的工序。另外,在使用聚酰亚胺的溶液作为用于形成取向膜的溶液(液晶取向膜形成用组合物)时,为了完全除去聚酰亚胺涂敷膜中的溶剂,以 120 ~ 250℃对经过预干燥的涂敷膜进行干燥(主烧制)的工序。

[0124] 上述液晶取向膜优选为通过光照射对使用包含下述共聚物的液晶取向膜形成用组合物形成的膜实施取向处理而得到的膜,其中,上述共聚物以通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第一结构单元、和不通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第二结构单元为必需结构单元。这样,优选上述液晶取向膜形成用组合物包含以通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第一结构单元、和不通过光照射而表现控制液晶分子取向的特性的第二结构单元为必需结构单元的共聚物,上述液晶取向膜优选对使用上述液晶取向膜形成用组合物形成的膜实施基于光照射的取向处理而得到。由此,能够使用涂敷性优异、并且含有下述聚合物的液晶取向膜形成用材料形成液晶取向膜,其中,上述聚合物包含光取向膜的单体成分和通常的取向膜(通过摩擦法进行取向处理的取向膜或未进行取向处理的取向膜)的单体成分而构成。

[0125] 上述液晶取向膜中的来自两种二胺的结构单元(例如,光取向二胺单元和垂直取向性二胺单元)的取向控制方向优选为同方向。由此,能够使本发明的液晶显示装置以 VATN(Vertical Alignment Twisted Nematic) 模式、TN(Twisted Nematic) 模式、ECB(Electrically Controlled Birefringence) 模式、IPS(In-Place Switching) 模式等单一的液晶模式有效地驱动。

[0126] 其中,所谓取向控制方向为同方向,并不必须使取向控制方向严格相同,只要是能够实现单一的液晶模式的程度的同方向即可。

[0127] 另外,在本说明书中,VATN模式也可以是称为RTN(reverse twist TN:垂直取向的TN)的模式。另外,在本说明书中,ECB模式既可以是在不施加电压时垂直取向、在施加电压时水平取向的类型(VAECB),也可以是在不施加电压时水平取向、在施加电压时垂直取向的类型。

[0128] 另外,从同样的观点出发,上述液晶显示装置的液晶取向膜,优选在液晶取向膜面内均匀地对液晶分子进行取向控制。由此,使本发明的液晶显示装置也能够以 VATN 模式、ECB 模式、IPS 模式等单一的液晶模式有效地驱动。

[0129] 另外,在本说明书中,均匀地进行取向控制并不需要严格均匀地进行取向控制,只要是能够实现单一的液晶模式的程度的均匀即可。

[0130] 从使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式等垂直取向模式有效地驱动的观点出发,上述液晶显示装置的液晶取向膜优选为对液晶分子进行垂直取向控制的垂直取向膜。

[0131] 另外,在本说明书中,对液晶分子进行垂直取向控制并不需要将液晶分子的取向控制为相对于液晶取向膜表面严格垂直的方向,只要取向控制为以能够实现 VATN 模式等垂直取向模式的程度使液晶分子相对于液晶取向膜表面垂直的方向即可。

[0132] 进一步具体而言,在使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式等垂直取向模式有效地驱动时,优选对上述液晶显示装置的液晶取向膜进行取向控制,使得液晶层的平均预倾

角为 $87 \sim 89.5^\circ$,更优选为 $87.5 \sim 89^\circ$ 。由此,能够实现视场角特性、应答性和光透射系数优异的 VATN 模式的液晶显示装置。

[0133] 另外,在使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式等垂直取向模式有效地驱动时,如上所述,上述液晶取向膜形成用材料中的共聚物优选包括具备具有垂直取向性官能团的侧链的结构单元(例如,垂直取向性二胺单元)。由此,能够容易地实现 VATN 模式等垂直取向模式的液晶显示装置。

[0134] 此外,在本说明书中,液晶层的平均预倾角是指,在不向基板间施加电压的状态下,液晶层厚度方向的液晶分子的平均的分布(指向矢)方向(极角方向)与基板表面所成的角。作为用于测定液晶层的平均预倾角的装置,没有特别限定,例如,可以列举市售的倾斜角测定装置(SYMTEC CO., LTD. 生产,商品名:オプチプロ)。该倾斜角测定装置以基板表面为 0° 、以相对于基板表面垂直的方向为 90° ,将液晶层厚度方向的液晶分子的平均分布作为预倾角,因此适合作为用于测定液晶层的平均预倾角的装置。其中,可以认为决定液晶层的平均预倾角的因素是液晶取向膜附近(界面)的液晶分子的分布,界面的液晶分子赋予液晶层主体(中层)的液晶分子以弹性变形。另外,由于在液晶取向膜附近(界面)与液晶层主体(中层)中液晶分子的分布不同,所以可以认为界面和中层中的各液晶分子的分布方向(极角方向)严格来说是不同的。

[0135] 从使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式有效地驱动、且使液晶层的平均预倾角稳定在适合于 VATN 模式的 $87 \sim 89.5^\circ$ 、并且进一步抑制 AC 影像残留(AC(交流)模式引起的影像残留)的观点出发,优选以下方式。即,优选上述液晶取向膜形成用材料中的光取向二胺单元具备具有选自香豆素基、肉桂酸酯基、查耳酮基、偶氮苯基和茈萘基中的至少一种光官能团的侧链。优选上述液晶取向膜形成用材料中的垂直取向性二胺单元具备具有甾体骨架的侧链。另外,上述液晶取向膜形成用材料中的垂直取向性二胺单元也可以具备具有选自 1,4- 环亚己基和 1,4- 亚苯基中至少一种的 3 ~ 4 个环直接或者通过 1,2- 亚乙基结合为直线状的结构侧链。即,上述液晶取向膜形成用材料中的垂直取向性二胺单元具备具有 3 ~ 4 个环结合为直线状结构的侧链,上述 3 ~ 4 个环彼此分别独立,选自 1,4- 环亚己基和 1,4- 亚苯基中的任一种,上述 3 ~ 4 个环之间的结合彼此分别独立,可以是单键或 1,2- 亚乙基。

[0136] 优选上述液晶显示装置具有具备像素电极和公用电极的、配置为矩阵状的像素,上述像素具有相邻配置的 2 个以上的畴,其中,像素电极在一个基板的液晶层侧配置为矩阵状,公用电极在另一个基板的液晶层侧配置为矩阵状。由此,能够有效地抑制显示不均的发生,并且能够实现宽视场角化。其中,从对于全方位方向实现宽视场角化的观点出发,优选上述像素具有 4 个畴。上述像素也可以是图像元素(子像素)。

[0137] 如上所述,上述液晶显示装置优选通过各像素区域分割被曝光(光照射)而实现取向分割。作为被取向分割的液晶模式,优选 VATN 模式和 ECB 模式。上述像素区域也可以是图像元素(子像素)区域。

[0138] 另外,在使用上述光取向性材料以外的聚合物时,例如能够通过日本特开 2008-20899 号公报中记载的方法制造液晶取向膜和液晶显示装置。

[0139] 发明的效果

[0140] 利用本发明的液晶取向膜形成用组合物,即使用于喷墨印刷也可以发挥优异的涂

敷性,并且能够形成平坦性优异的液晶取向膜,其结果,能够实现显示不均的发生得到抑制的液晶显示装置。如上所述,本发明的液晶取向膜形成用组合物适合于利用喷墨印刷的液晶取向膜形成用墨水,能够有效地抑制喷墨印刷时发生液体凹陷或液体收缩。

附图说明

[0141] 图 1 是用于说明墨水的液体扩展的机理的截面示意图。

[0142] 图 2 是表示液晶取向膜形成用聚合物的溶剂中的状态的概念图,(a)表示低浓度的情况,(b)表示高浓度的情况。

[0143] 图 3(a) ~ (c) 是表示滴在基板上的墨水滴的运动的截面示意图。

[0144] 图 4 表示本实施方式的取向膜材料中的聚合物的基本结构。

[0145] 图 5 表示本实施方式的取向膜材料中的聚合物的另外的基本结构。

[0146] 图 6 是表示液体扩展试验中的墨水的滴下工序的立体示意图。

[0147] 图 7 表示实施方式 1 中的光取向处理方向与液晶分子的预倾角方向之间的关系立体示意图。

[0148] 图 8(a) 是表示实施方式 1 的液晶显示装置具有单畴时,一个像素(1 像素或 1 亚像素)内的液晶指向矢的方向和相对于一对基板(上下基板)的光取向处理方向的平面示意图,(b) 是表示图 8(a) 所示的液晶显示装置中设置的偏振板的吸收轴方向的示意图。

[0149] 图 9(a) 是表示实施方式 1 的液晶显示装置具有单畴时,一个像素(1 像素或 1 亚像素)内的液晶指向矢的方向和相对于一对基板(上下基板)的光取向处理方向的平面示意图,(b) 是表示(a)所示的液晶显示装置中设置的偏振板的吸收轴方向的示意图。

具体实施方式

[0150] 下面,列举实施方式,参照附图进一步详细地说明本发明,但本发明并非仅限于这些实施方式。另外,在本实施方式中,对于 VATN 模式进行详细描述,但本发明也适用于水平取向类型的 TN 模式、IPS 模式、ECB 模式等。即,在将本发明应用于水平取向类型的模式时,作为取向膜材料(液晶取向膜形成用材料)所包含的聚合物,可以使用侧链部分不导入垂直取向性官能团的结构单元(例如二胺)或者侧链部分导入亲水性官能团或水平取向官能团的结构单元(例如二胺)、与具有水平取向类型的光官能团的结构单元(例如二胺)的共聚物(copolymer)。

[0151] <实施方式 1>

[0152] 对于本实施方式,依次说明 1. 取向膜材料(液晶取向膜形成用材料)、2. 取向膜的制作方法、3. 液晶取向膜形成用组合物、4. 液晶显示装置的基本动作。

[0153] 1. 取向膜材料

[0154] 本实施方式的取向膜材料(液晶取向膜形成用材料)包含通过光照射表现控制液晶分子取向的特性的第一结构单元、和不通过光照射表现控制液晶分子取向的特性的第二结构单元作为必需结构单元的聚合物(共聚物)。更具体而言,第一结构单元具备具有光官能团的侧链,另一方面,第二结构单元具备具有垂直取向性官能团的侧链。这样,第二结构单元在侧链上具有控制液晶分子垂直取向的官能团,即具有将液晶分子取向控制为相对于取向膜表面大致垂直的官能团。另外,取向膜材料中的聚合物的必需结构单元(第一结构

单元和第二结构单元)的取向控制方向为相同方向(能够实现 VATN 模式的程度的相同方向),通过利用光照射对使用本实施方式的取向膜材料形成的膜实施取向处理而得到的本实施方式的取向膜,能够进行取向控制,使得液晶分子在取向膜面内均匀(能够实现 VATN 模式的程度的均匀)。这样,本实施方式的取向膜是将液晶分子取向控制为相对于取向膜表面大致垂直的方向的垂直取向膜,优选对液晶分子进行取向控制使得液晶层的平均预倾角为 $87 \sim 89.5^\circ$,更优选为 $87.5 \sim 89^\circ$ 。

[0155] 本实施方式的取向膜材料中的聚合物的必需结构单元由二胺形成。即,必需结构单元的单体成分是二胺。并且,本实施方式的聚合物是含有二胺和酸酐的单体成分的共聚物,本实施方式的聚合物具有聚酰胺酸和聚酰亚胺中的至少一种的主链结构。由此,能够使使用本实施方式的取向膜材料形成取向膜的液晶显示装置以 VATN 模式有效地驱动,并且使液晶层的平均预倾角稳定在适合于 VATN 模式的 $87 \sim 89.5^\circ$ (更优选 $87.5 \sim 89^\circ$)。并且还能够有效地抑制 AC 影像残留。

[0156] 在此,使用图 4 说明本实施方式的聚合物。图 4 表示本实施方式的取向膜材料中的聚合物的基本结构。其中,在图 4 中,实线所包围的部分是源自酸酐的单元(酸酐单元),虚线所包围的部分是源自光取向膜所使用的二胺的单元,即源自具备具有光官能团的侧链 21 的二胺的单元(光取向二胺单元),点划线所包围的部分是源自垂直取向膜所使用的二胺的单元,即源自具备具有垂直取向性官能团的侧链 22 的二胺的单元(垂直取向性二胺单元)。这样,本实施方式的聚合物是通过使作为第一和第二结构单元的单体成分的两种二胺与酸酐聚合而形成的共聚物,两种二胺分别是具备具有光官能团的侧链 21 的二胺和具备具有垂直取向性官能团的侧链 22 的二胺。另外,本实施方式的聚合物是酸酐单元、与光取向二胺单元(第一结构单元)和垂直取向性二胺单元(第二结构单元)中的任一种单元交替配置而成的聚酰胺酸或聚酰亚胺。

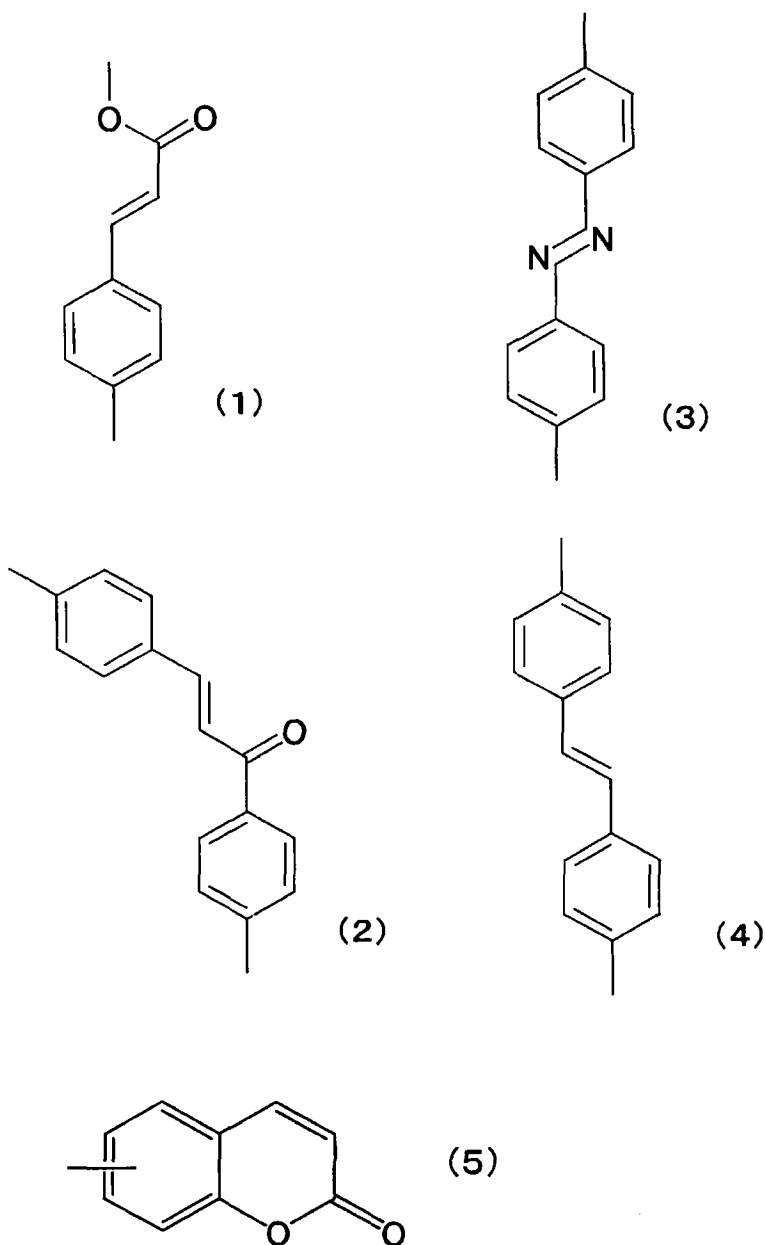
[0157] 其中,作为第一和第二结构单元的单体成分的两种二胺的比率(第二结构单元)/(第一结构单元),可以在 $0 \sim 1$ 之间任意设定。即,本实施方式的聚合物是通过使作为第一或第二结构单元的单体成分的一种二胺与酸酐聚合而形成的共聚物,并且一种二胺可以是具备具有光官能团的侧链 21 的二胺,或者具备具有垂直取向性官能团的侧链 22 的二胺。其中,在图 4 中, R^1 表示 4 价的有机基团, R^2 和 R^3 表示 3 价的有机基团。

[0158] 图 5 表示本实施方式的取向膜材料中的聚合物的其他基本结构。其中,在图 5 中,实线所包围的部分是源自酸酐的单元(酸酐单元),点划线所包围的部分是源自光取向膜所使用的二胺的单元,即源自具备具有光官能团的侧链 21 的二胺的单元(光取向二胺单元),或者是源自垂直取向膜所使用的二胺的单元,即源自具备具有垂直取向性官能团的侧链 22 的二胺的单元(垂直取向性二胺单元)。如图 5 所示,本实施方式的聚合物可以通过使具有光官能团或垂直取向性官能团的一种以上的二胺、与一种以上的酸酐聚合而形成的聚合物或共聚物。其中,在图 5 中, R^1 表示 4 价的有机基团, R^7 表示 3 价的有机基团。

[0159] 并且,光取向二胺单元(第一结构单元)的侧链的末端含有氟。另一方面,垂直取向性二胺单元(第二结构单元)的侧链的末端可以含有氟,也可以不含氟,垂直取向性二胺单元通常显示疏水性。因此,在本实施方式的聚合物中,光取向二胺单元和垂直取向性二胺单元形成疏水性部位,酸酐单元形成亲水性部位。并且,可以认为该疏水性部位不会妨碍喷墨印刷中的涂敷性。

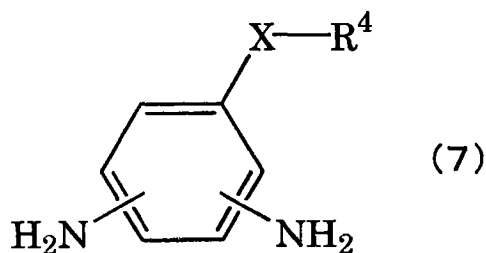
[0160] 第一结构单元具有选自肉桂酸酯基（下述式 (1)）、查耳酮基（下述式 (2)）、偶氮苯基（下述式 (3)）、芪基（下述式 (4)）、肉桂酰基和香豆素基中的至少一种的光官能团。这些光官能团通过光照射发生交联反应（也包括二聚化反应）、异构化和光再取向中的任一种反应，具有通过照射角度等的光照射的条件将取向膜表面的液晶分子取向控制为所希望方向的功能。作为香豆素衍生物，可以列举下述式 (5) 所示的化合物等。其中，第一结构单元优选在侧链上具有肉桂酸酯基（吸收波长（ λ_{\max} ）270nm）、查耳酮基（吸收波长（ λ_{\max} ）300nm）、偶氮苯基（吸收波长（ λ_{\max} ）350nm）和芪基（吸收波长（ λ_{\max} ）295nm）中的至少一种光官能团。由此，能够使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式有效地驱动，并且使液晶层的平均预倾角稳定在适合于 VATN 模式的 $87 \sim 89.5^\circ$ （更优选 $87.5 \sim 89^\circ$ ）。并且还能够有效地抑制 AC 影像残留。其中，这些光官能团可以单独使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0161]



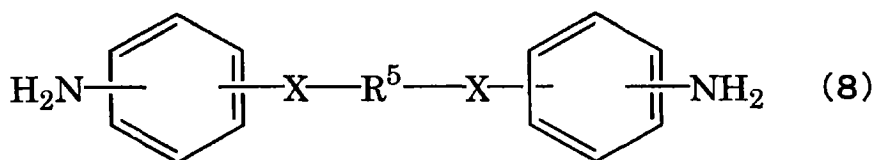
[0162] 第二结构单元可以具有现有的垂直取向膜中所含的垂直性官能团,但其中优选由下述式(7)、式(8)或式(9)所示的二胺形成的单元。其中,它们可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0163]



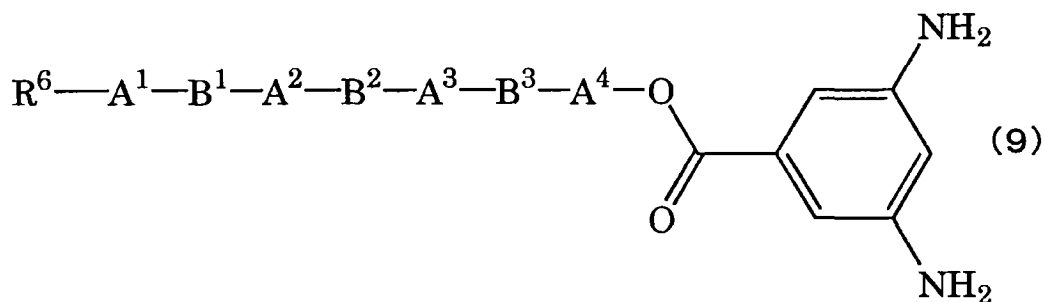
[0164] (式(7)中,X表示单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC-、-CONH-、-S-或亚芳基,R⁴是碳原子数为10~20的烷基、具有碳原子数为4~40的脂环式骨架的1价的有机基团或者碳原子数为6~20的具有氟原子的1价的有机基团。)

[0165]



[0166] (式(8)中,X是单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC-、-CONH-、-S-或亚芳基,R⁵是具有碳原子数为4~40的脂环式骨架的2价的有机基团。)

[0167]



[0168] (式(9)中,A¹、A²和A³分别独立地为1,4-环亚己基或1,4-亚苯基,A⁴为1,4-环亚己基、1,4-亚苯基或单键,B¹、B²和B³分别独立地为单键或1,2-亚乙基,R⁶是碳原子数为1~20的烷基,在该烷基中,1个-CH₂-可以被-O-取代。

[0169] 在上述式(7)中,作为R⁴所示的碳原子数为10~20的烷基,例如,可以列举正癸基、正十二烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基等。

[0170] 另外,作为上述式(7)中的R⁴和上述式(8)中的R⁵所示的具有碳原子数4~40的脂环式骨架的有机基团,例如可以列举具有来自环丁烷、环戊烷、环己烷、环癸烷等环烷烃的脂环式骨架的基团,胆甾醇、胆甾烷醇等具有甾体骨架的基团,降冰片烯、金刚烷等具有桥脂环式骨架的基团等。其中,特别优选具有甾体骨架的基团。具有上述脂环式骨架的有机基团可以被卤原子取代,优选被氟原子、氟代烷基,优选三氟甲基取代。

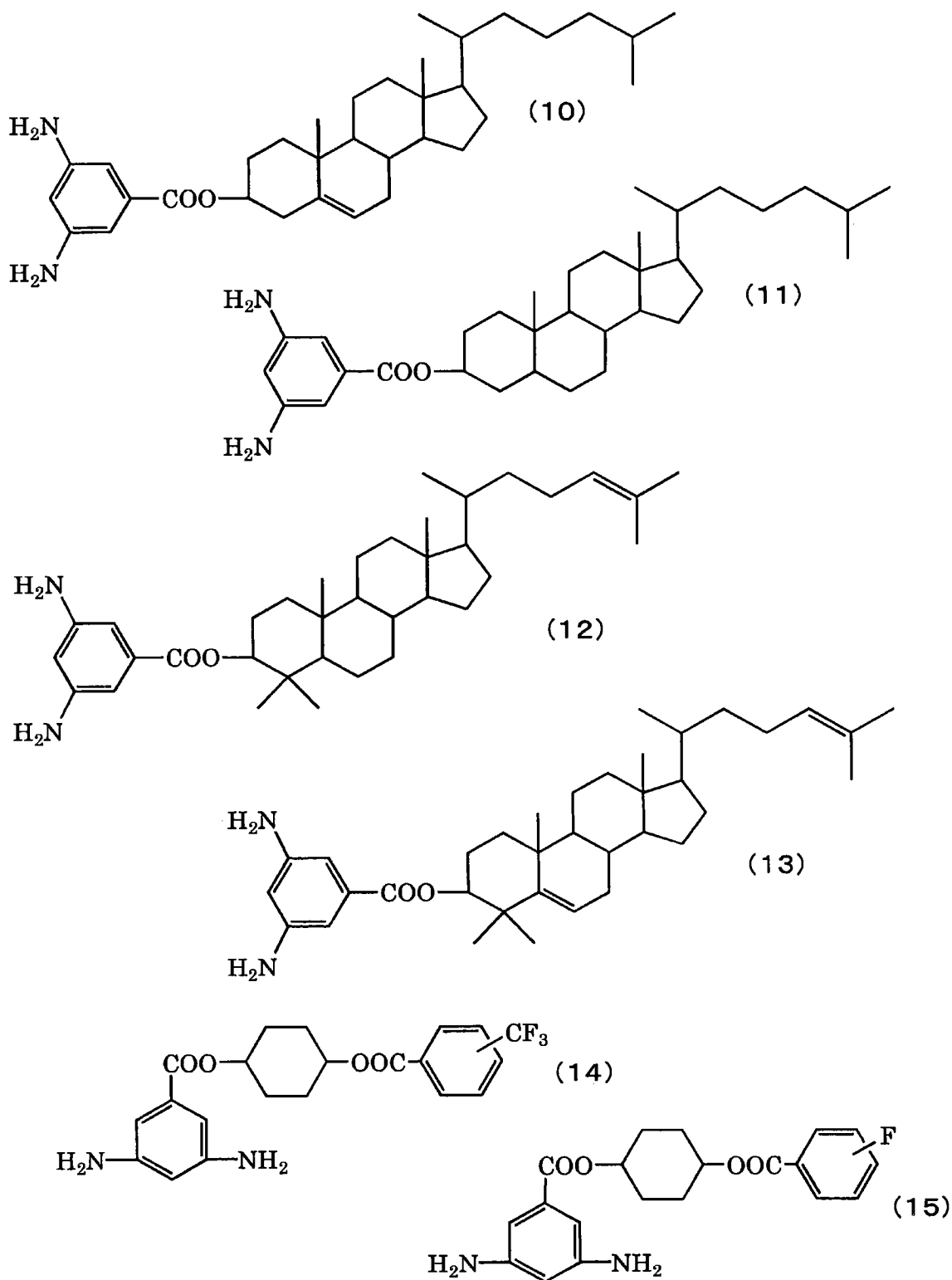
[0171] 并且,作为上述式(7)中的R⁴所示的碳原子数为6~20的具有氟原子的基团,例如,可以列举利用氟原子或三氟甲基等氟代烷基取代正己基、正辛基、正癸基等碳原子数为6以上的直链状烷基;环己基、环辛基等碳原子数为6以上的脂环式烃基,苯基、联苯基等碳

原子数为 6 以上的芳香族烃基等有机基团中的氢原子的一部分或全部而得到的基团。

[0172] 另外,上述式 (7) 和上述式 (8) 中的 X 是单键、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S- 或者亚芳基,作为亚芳基,可以列举亚苯基、亚苄基、联亚苯基、亚萘基等。其中,特别优选 -O-、-COO-、-OCO- 所示的基团。

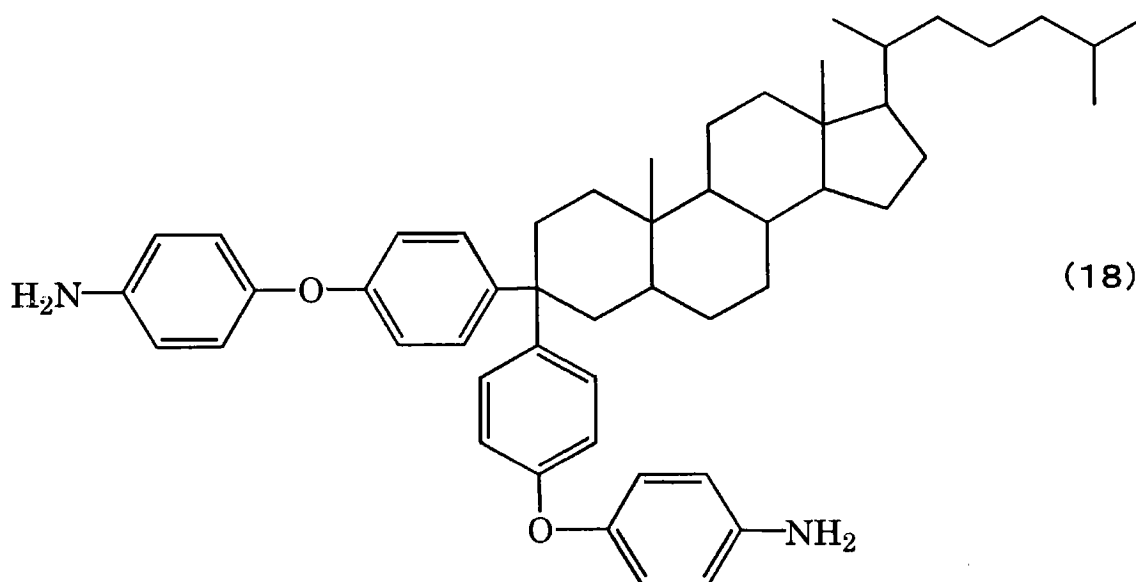
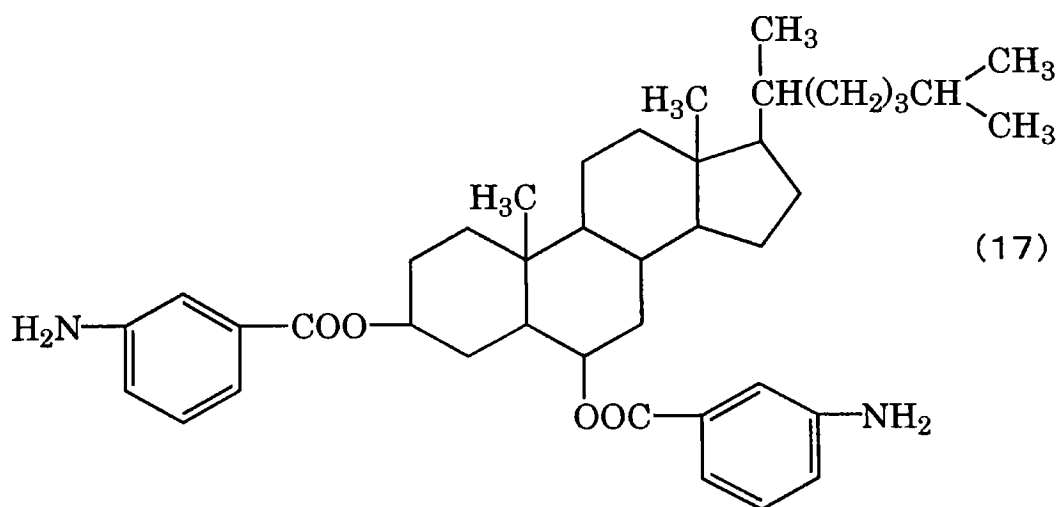
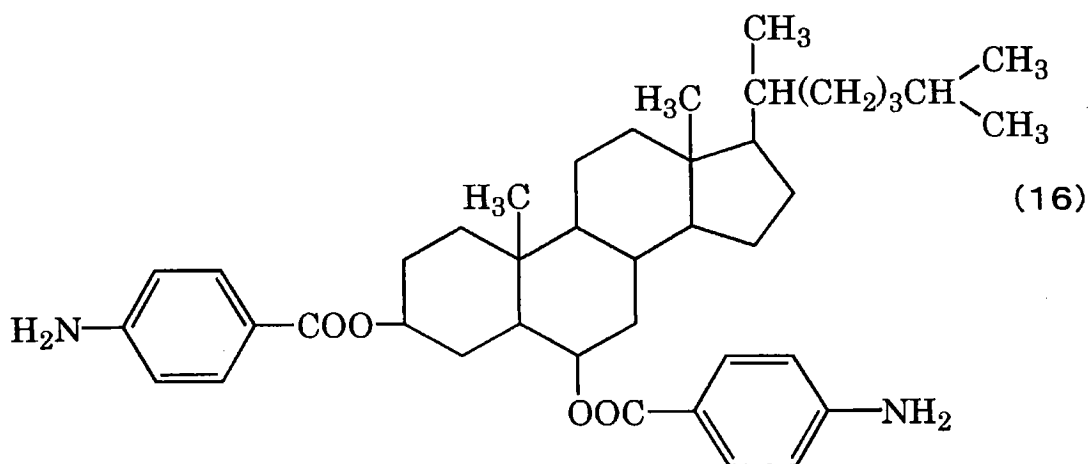
[0173] 作为具有上述式 (7) 所示基团的二胺的具体例,可以列举十二酰氧 -2,4- 二氨基苯、十五酰氧 -2,4- 二氨基苯、十六酰氧 -2,4- 二氨基苯、十八酰氧 -2,4- 二氨基苯、下述式 (10) ~ (15) 所示的化合物作为优选例。

[0174]



[0175] 另外,作为具有上述式(8)所示基团的二胺的具体例,可以列举下述式(16)~(18)分别表示的二胺作为优选例。

[0176]



[0177] 在上述式(9)中, R^6 任意地选自碳原子数为1~20的烷基, 可以是直链也可以是支链。并且, 1个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 取代。具体例有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、

1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、异己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、4-乙基戊基、2,4-二甲基己基、2,3,5-三乙基庚基甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基丁基、甲氧基戊基、甲氧基己基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、乙氧基丁基、乙氧基戊基、乙氧基己基、己氧基甲基、己氧基乙基、己氧基丙基、己氧基丁基、己氧基戊基、己氧基己基等。其中,优选例为丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。

[0178] 另外,在上述式(9)中, B^1 、 B^2 和 B^3 分别独立地选自单键或1,2-亚乙基,上述式(9)中的1,2-亚乙基的数量优选为0或1。

[0179] 并且,上述式(9)中,作为其中特别优选的化合物,可以列举具有以下的表1~3中所例示的 R^6 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 B^1 、 B^2 和 B^3 组合的化合物。其中,在各表中,B表示1,4-亚苯基,Ch表示1,4-环亚己基,一表示单键,E表示1,2-亚乙基。1,4-环亚己基的顺式/反式异构体可以混合存在,但优选反式异构体。

[0180] [表1]

[0181]

No.	R^6	A^1	A^2	A^3	A^4	B^1	B^2	B^3
1	Me	Ch	Ch	B	-	-	-	-
2	$n-C_3H_7$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
3	$n-C_5H_{11}$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
4	$n-C_7H_{15}$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
5	$n-C_{12}H_{25}$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
6	$n-C_{16}H_{32}$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
7	$n-C_{20}H_{41}$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
8	$n-C_3H_7$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
9	$n-C_5H_{11}$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
10	$n-C_7H_{15}$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
11	$n-C_{12}H_{25}$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
12	$n-C_{15}H_{31}$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
13	$n-C_{19}H_{39}$	Ch	Ch	B	-	E	-	-

14	$n-C_3H_7$	Ch	Ch	B	-	-	E	-
15	$n-C_5H_{11}$	Ch	Ch	B	-	-	E	-
16	$n-C_7H_{15}$	Ch	Ch	B	-	-	E	-
17	$n-C_{12}H_{25}$	Ch	Ch	B	-	-	E	-
18	$n-C_{14}H_{29}$	Ch	Ch	B	-	-	E	-
19	$n-C_8H_{18}O$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
20	$n-C_{16}H_{32}O$	Ch	Ch	B	-	-	-	-
21	$n-C_{12}H_{25}O$	Ch	Ch	B	-	E	-	-
22	$n-C_5H_{11}$	Ch	B	Ch	-	-	-	-
23	$n-C_7H_{15}$	Ch	B	Ch	-	-	-	-
24	$n-C_{12}H_{25}$	Ch	B	Ch	-	-	-	-

[0182] [表 2]

[0183]

No.	R^6	A^1	A^2	A^3	A^4	B^1	B^2	B^3
25	$n-C_5H_{11}$	B	Ch	Ch	-	-	-	-
26	$n-C_7H_{15}$	B	Ch	Ch	-	-	-	-
27	$n-C_{12}H_{25}$	B	Ch	Ch	-	-	-	-
28	$n-C_{20}H_{41}$	B	Ch	Ch	-	-	-	-
29	$n-C_3H_7$	B	Ch	Ch	-	E	-	-
30	$n-C_7H_{15}$	B	Ch	Ch	-	E	-	-
31	$n-C_5H_{11}$	B	Ch	Ch	-	-	E	-
32	$n-C_{18}H_{37}$	B	Ch	Ch	-	-	E	-
33	$n-C_5H_{11}$	Ch	B	B	-	-	-	-
34	$n-C_7H_{15}$	Ch	B	B	-	-	-	-

35	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	Ch	B	B	-	-	-	-
36	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{32}$	Ch	B	B	-	-	-	-
37	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$	Ch	B	B	-	-	-	-
38	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Ch	B	B	-	E	-	-
39	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	B	B	-	E	-	-
40	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	B	B	Ch	-	-	-	-
41	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	B	Ch	-	-	-	-
42	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	B	B	Ch	-	-	-	-
43	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	B	B	B	-	-	-	-
44	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	B	B	-	-	-	-
45	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Ch	Ch	Ch	B	-	-	-
46	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	Ch	Ch	B	-	-	-
47	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	Ch	Ch	Ch	B	-	-	-
48	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Ch	Ch	B	B	-	-	-

[0184] [表 3]

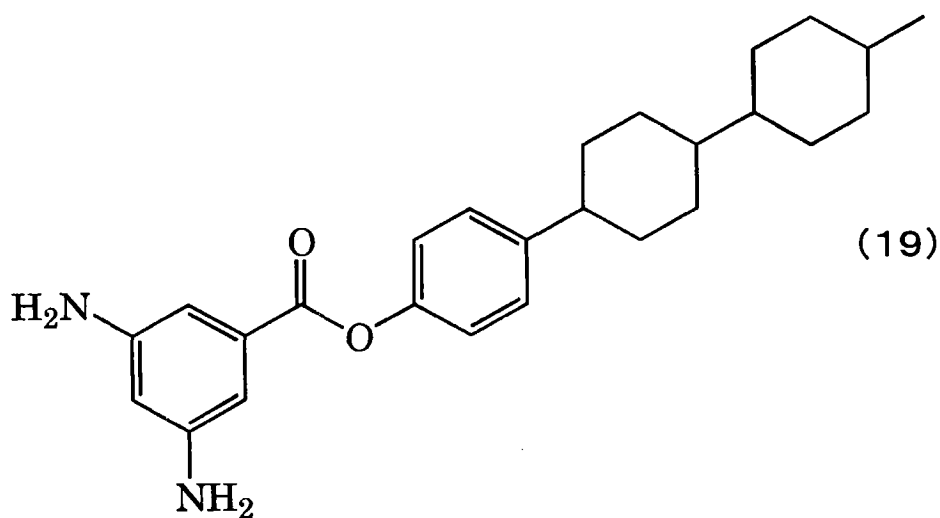
[0185]

No.	R^6	A^1	A^2	A^3	A^4	B^1	B^2	B^3
49	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Ch	Ch	B	B	-	-	-
50	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	Ch	B	B	-	-	-
51	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	Ch	Ch	B	B	-	-	-
52	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$	Ch	Ch	B	B	-	-	-
53	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Ch	Ch	B	B	E	-	-
54	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	Ch	B	B	E	-	-
55	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	Ch	Ch	B	B	E	-	-

56	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Ch	Ch	B	B	-	E	-
57	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Ch	Ch	B	B	-	E	-
58	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	Ch	B	B	-	E	-
59	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	B	Ch	Ch	-	-	-
60	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	B	B	Ch	Ch	-	-	-
61	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$	B	B	Ch	Ch	-	-	-
62	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	B	B	Ch	Ch	-	E	-
63	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	B	Ch	Ch	-	E	-
64	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	B	Ch	Ch	-	-	E
65	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	B	B	Ch	Ch	-	-	E
66	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	B	Ch	Ch	Ch	-	-	-
67	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	Ch	Ch	Ch	-	-	-
68	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Ch	B	B	B	-	-	-
69	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Ch	B	B	B	-	-	-

[0186] 另外,作为具有上述式(9)所示基团的二胺的具体例,可以列举下述式(19)所示的二胺作为优选例。

[0187]

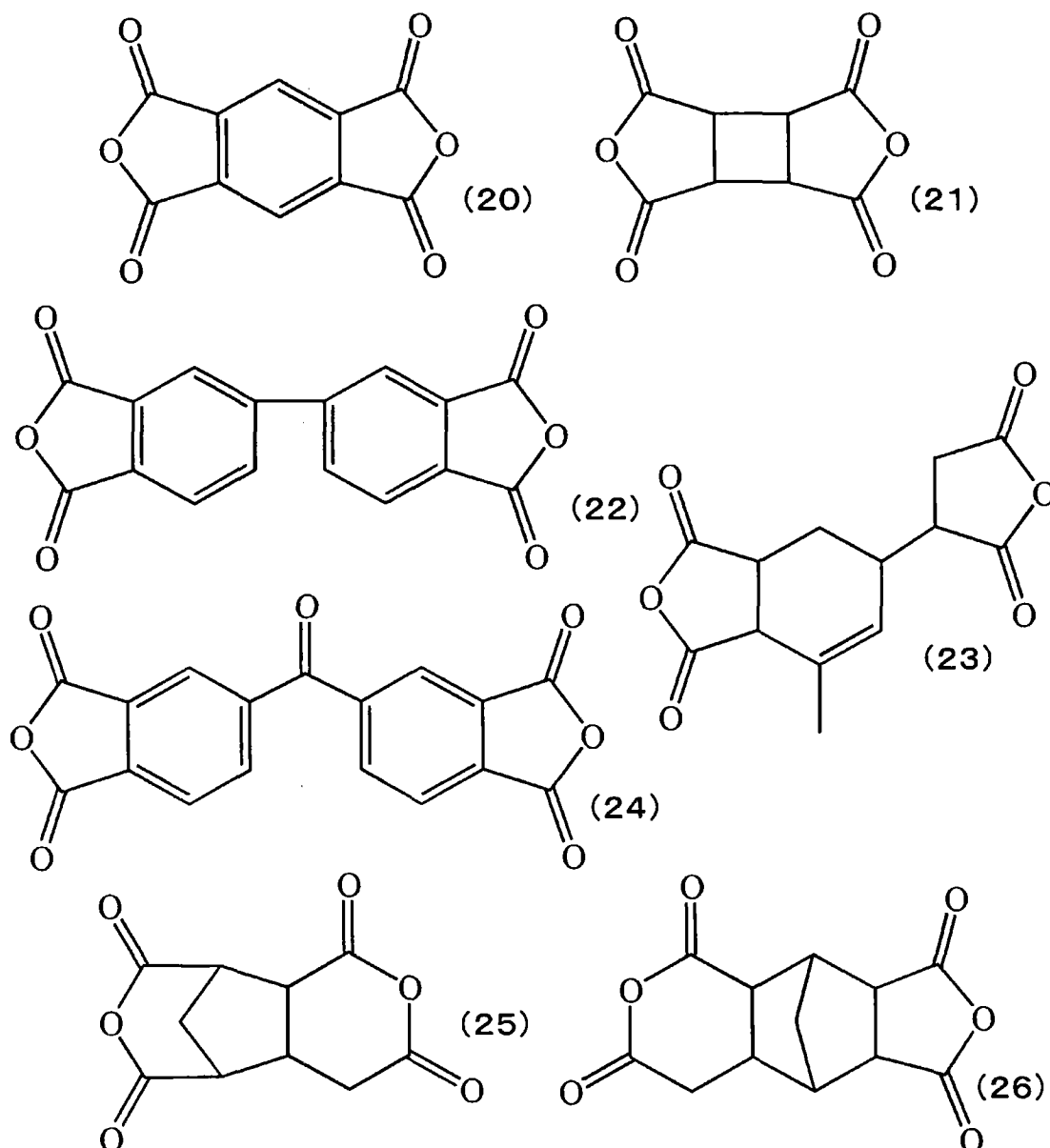


[0188] 这样,第二结构单元优选具备具有甾体骨架的侧链,或者具备具有选自1,4-环亚己基和1,4-亚苯基中至少一种的3~4个环直接或者通过1,2-亚乙基结合为直线状的结构。

构的侧链。即,第二结构单元具备具有 3~4 个环结合为直线状的结构侧链,上述 3~4 个环彼此分别独立,选自 1,4-环亚己基和 1,4-亚苯基中的至少一种,上述 3~4 个环之间的结合彼此分别独立,可以为单键或 1,2-亚乙基。由此,能够使本发明的液晶显示装置以 VATN 模式有效地驱动,并且使液晶层的平均预倾角稳定在适合于 VATN 模式的 $87 \sim 89.5^\circ$ (更优选 $87.5 \sim 89^\circ$)。并且还有效地抑制 AC 影像残留。

[0189] 作为本实施方式的共聚物所使用的酸酐,优选下述式 (20) 所示的酸酐 (PMDA)、下述式 (21) 所示的酸酐 (CBDA)、下述式 (22) 所示的酸酐 (BPDA)、下述式 (23) 所示的酸酐 (exoHDA)、下述式 (24) 所示的酸酐 (BTDA)、下述式 (25) 所示的酸酐 (TCA)、下述式 (26) 所示的酸酐 (NDA) 等。其中,这些酸酐可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0190]



[0191] 本实施方式的共聚物可以是聚酰胺、聚酰胺酰亚胺或聚硅氧烷。即,本实施方式的共聚物可以具有聚酰胺的主链结构。在这种情况下,本实施方式的共聚物能够通过使上述第一结构单元和第二结构单元与二羧酸聚合而形成。另外,本实施方式的共聚物也可以具有聚硅氧烷的主链结构,即含有硅氧烷键 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) 的主链结构。

[0192] 另外,本实施方式的共聚物可以包括具有通过光照射发生分解反应的光官能团的第一结构单元,从抑制预倾角的不均衡的观点出发,优选在第一结构单元中具备如上所述通过光照射发生交联反应(包括二聚化反应)、异构化和光再取向中的任一种反应的光官能团。其中,作为发生光分解反应(由光引起的分解反应)对液晶赋予预倾性的取向膜材料,例如可以列举聚乙烯醇、聚酰胺、聚酰亚胺等。

[0193] 另外,利用本实施方式的取向膜材料,与现有的光取向膜相比,能够期待利用旋涂、柔版印刷、喷墨印刷等方法进行印刷时的涂敷性的提高。如上所述,出于提高VHR和残留DC等电特性的目的,在光取向二胺单元的侧链末端含有氟元素,因而表现强的疏水性。换言之,采用现有的仅具有光取向二胺单元的均聚物时,通常在基板上的涂敷性不好。另一方面,采用光取向二胺单元与垂直取向性二胺单元共聚而得到的本实施方式共聚物时,由于光取向二胺单元减少,所以能够降低聚合物整体中的氟密度。另外,垂直取向性二胺单元的疏水性通常比氟低。因此,垂直取向性二胺单元的导入率越高,越能够提高在基板上的涂敷性。

[0194] 此外,本发明不限于本实施方式,也能够适用于TN模式、ECB模式、IPS模式等水平取向类型的用途,此时,可以形成包含具有光官能团的酰亚胺、酰胺等的衍生物与不具有光官能团的酰亚胺、酰胺等的衍生物的共聚合物(copolymer)的水平取向膜。

[0195] 2. 取向膜的制作方法

[0196] 下面,说明本实施方式取向膜的制作方法。

[0197] 首先,通过现有公知的方法,使第一结构单元和第二结构单元的单体成分与酸酐重合(共聚物化)。

[0198] 接着,调制用于在基板上涂敷(印刷)共聚物化而得到的聚合物的涂漆(墨水、液晶取向膜形成用组合物)。作为涂漆所包含的溶剂(溶媒),优选含有 γ -丁内酯(BL)、N-甲基吡咯烷酮(N-甲基-2-吡咯烷酮,NMP)、丁基溶纤剂(BC,Butyl cellosolve)、二丁二醇二乙醚(DEDG)、二异丁酮(DIBK)、二戊基醚(DPE)、4,6-二甲基-2-庚酮(DMHPN)等溶剂的混合溶剂。其中, γ -丁内酯(BL)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)发挥作为良好溶剂(可以很好地溶解取向膜聚合物的溶剂,例如,在2~10重量%的固态成分浓度时,在24℃完全溶解取向膜材料的溶剂)的作用,丁基溶纤剂(BC,Butyl cellosolve)、二甘醇二乙醚(DEDG)、二异丁酮(DIBK)、二戊基醚(DPE)和4,6-二甲基-2-庚酮(DMHPN)发挥作为不良溶剂(仅能溶解少量取向膜聚合物的溶剂,例如,在2~10重量%的固态成分浓度时,在24℃完全不溶解取向膜材料的溶剂)的作用。

[0199] 接着,通过喷墨印刷在基板上涂敷涂漆。

[0200] 接着,在将涂漆印刷后,利用预烧制用热板进行预烧制,再用主烧制用热板进行主烧制。其中,预烧制和主烧制的加热温度和加热时间可以适当设定,加热时间优选考虑装置生产节拍进行设定,加热温度优选考虑取向膜材料的电特性的温度依赖性和装置能力进行设定。另一方面,本实施方式的取向膜预烧制后的膜厚优选为40~150nm(更优选90~110nm)。

[0201] 接着,通过光照射对形成于基板上的取向膜实施取向处理。取向膜的照射条件可以适当设定,但对取向膜进行照射(曝光)的光优选包括紫外线,更优选为紫外线。另外,从缩短制造工艺中的生产节拍时间的观点出发,光照射的曝光能量优选为100mJ/cm²以下,

更优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,在使用遮光掩模(光掩模)等进行对各像素(图像元素)内分割并曝光的分割取向处理时,进一步优选为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。其中,其他照射条件(例如,有无偏振、照射角度等)可以适当设定。

[0202] 如上所述操作,形成本实施方式的取向膜并进行取向处理。由此,本实施方式的取向膜具有来自光官能团的结构,优选具有选自光官能团的结合结构、光异构化结构和光再取向结构中的至少一种结构。并且,在取向膜面内表现大致均一的预倾角。

[0203] 其中,光官能团的结合结构是光官能团彼此之间通过光照射结合而成的结构,优选通过交联反应(也包括二聚化反应)而形成的结构。

[0204] 另外,光官能团的光异构化结构是光官能团通过光照射发生异构化而成的结构。因此,上述第一结构单元例如具有通过光照射而使顺式异构体(或反式异构体)的光官能团经由激发状态变为反式异构体(或顺式异构体)的光官能团的结构。

[0205] 并且,光官能团的光再取向结构是光官能团发生光再取向而成的结构。其中,光再取向是指光官能团不发生异构化,而是通过光照射仅使该光官能团的方向发生变化。因此,上述第一结构单元例如具有通过光照射而使顺式异构体(或反式异构体)的光官能团经由激发状态、保持其异构状态而改变光官能团方向的结构。

[0206] 3. 液晶取向膜形成用组合物

[0207] 下面,进一步具体说明墨水(涂漆、液晶取向膜形成用组合物)的调制方法。

[0208] 作为能够利用喷墨印刷装置均匀涂敷的墨水,已知粘度为 $5 \sim 10\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、表面张力为 $28 \sim 32\text{mN}/\text{m}$ 的墨水,但即使墨水的物理性能处于该范围内,也无法获得与实际的喷墨印刷结果的相互关系。因此,需要在更接近实际的喷墨印刷的状态下,评价各物能和液体扩展、液体收缩。

[0209] [墨水的液体扩展的评价、液体扩展试验]

[0210] 墨水的液体扩展的评价方法如下所述。图6是表示液体扩展试验中的墨水的滴下工序的立体示意图。

[0211] (基板的准备)

[0212] 以下述流程对基板进行处理,准备滴下用基板(TFT基板)。

[0213] (a) 利用准分子灯干式清洁装置处理150秒。

[0214] (b) 在2重量%的NaOHaq溶液中进行20分钟超声波清洗。

[0215] (c) 利用纯水喷雾冲流3分钟。

[0216] (d) 在不同的槽中进行2次在纯水中的超声波清洗(3分钟)。

[0217] (e) 利用旋转式干燥机将基板干燥。

[0218] (墨水的滴下和扩展尺寸的测定)

[0219] 以下述流程在上述处理结束的滴下用基板上滴加墨水,并测定液体扩展。

[0220] (a) 对滴下用基板吹 N_2 。

[0221] (b) 在电子控制微量吸液器(百得日本公司生产,商品名:プロライン電子ピペット,产品编号:710520)的前端安装一次性的尖嘴(百得日本公司生产,商品名:プロライン電子ピペット適合チップ,产品编号:790010)。

[0222] (c) 在尖嘴内填充取向剂(墨水)。

[0223] (d) 将电子控制微量吸液器安装在基座(百得日本公司生产,商品名:シングル充

電スタンド,产品编号:510004)上。(尖嘴前端与滴下用基板之间的距离约为5cm)。

[0224] (e)如图6所示,由电子控制微量吸液器41向滴下用基板42上的3处分别各滴加 $10\mu\text{l}$ 取向剂(墨水)32。为了避免滴下的液体扩展而连在一起,使各滴下位置的间隔为10cm左右。并且,在滴下用基板的任意位置滴下。

[0225] (f)自然干燥后,利用游标卡尺测定各处的液体扩展尺寸,取平均值。

[0226] 其中,在TFT基板上由于配线图案的影响,液体扩展存在方向性,所以测定相对于栅极线垂直和平行方向的液体扩展,取平均值。

[0227] [墨水的液体收缩的评价,液体收缩试验]

[0228] 墨水的液体收缩的评价方法如下所述。

[0229] (a)在上述处理结束的滴下用基板(TFT基板)上旋涂(5秒/500rpm、20秒/2000rpm)后,等待一分钟左右,再在设定为 80°C 的热板上预烧制60秒。其中,预烧制后的膜厚为100nm。

[0230] (b)在向墨水照射单色光(550nm)的状态下,利用显微镜(50倍)观察干涉条纹的根数,使用下式计算台阶差 d 。将该台阶差 d 作为液体收缩的评价值。

[0231] $d = m \times \lambda / (2 \times n)$

[0232] 其中, m 为干涉条纹根数, λ 为550, n 为1.5。

[0233] 在喷墨印刷中能够非常均匀地涂敷的现有的垂直取向膜形成用墨水的液体扩展为13mm以上,液体收缩为100nm以下。

[0234] 4. 液晶显示装置的基本动作

[0235] 下面,说明本实施方式的液晶显示装置的基本动作。

[0236] 图7是表示实施方式1中的光取向处理方向与液晶分子的预倾角方向之间的关系立体示意图。图8(a)是表示实施方式1的液晶显示装置具有单畴时,一个像素(1像素或1亚像素)内的液晶指向矢的方向与相对于一对基板(上下基板)的光取向处理方向的平面示意图,(b)是表示图8(a)所示的液晶显示装置中设置的偏振板的吸收轴方向的示意图。其中,图8(a)表示光取向处理方向在一对基板之间正交、并且在一对基板之间施加阈值以上的AC电压的状态。另外,图8(a)中,实线箭头表示对于下基板的光照射方向(光取向处理方向),虚线箭头表示对于上基板的光照射方向(光取向处理方向)。图9(a)是表示实施方式1的液晶显示装置具有单畴时,一个像素(1像素或1亚像素)内的液晶指向矢的方向与相对于一对基板(上下基板)的光取向处理方向的平面示意图,(b)是图9(a)所示的液晶显示装置中设置的偏振板的吸收轴方向的示意图。其中,图9(a)表示光取向处理方向在一对基板之间为反平行、并且在一对基板之间施加阈值以上的AC电压的状态。另外,图9(a)中,实线箭头表示对于下基板的光照射方向(光取向处理方向),虚线箭头表示对于上基板的光照射方向(光取向处理方向)。参照图7~9说明本实施方式的液晶显示装置的动作原理。

[0237] 本实施方式的液晶显示装置在一对基板(上下基板)之间,夹持包含介电常数各向异性为负的液晶分子(向列结构液晶)的液晶层。一对基板具有由玻璃等构成的绝缘性的透明基板,在一对基板的与液晶层相接的一侧的面上分别形成透明电极,并且在透明电极上分别形成显示垂直取向性的上述取向膜。另外,一对基板分别作为对每一个像素(子像素)形成有驱动元件(开关元件)的驱动元件基板(例如TFT基板)和与驱动元件基板

的各像素（子像素）对应地形成有滤色镜的滤色镜基板发挥作用。即，在本实施方式的液晶显示装置中，一对基板（上下基板）中的一个基板是滤色镜基板，另一个基板是驱动元件基板。并且，在驱动元件基板中，与驱动元件连接、形成为矩阵状的透明电极作为像素电极发挥作用。另一方面，在滤色镜基板中，在显示区域的整个表面均匀地形成的透明电极作为对置电极（共用电极）发挥作用。并且，在一对基板的液晶层向反侧的面上分别例如正交偏振地配置有偏振板，并且在一对基板之间在规定的位罝（非显示区域）配置有用于将单元厚度保持一定的单元厚度保持体（垫片）。其中，基板和透明电极的材质、液晶分子的材料等没有特别限定。

[0238] 本实施方式的取向膜 10，如图 7 所示，从基板面法线方向倾斜例如 40° 地照射与入射面平行地偏振的紫外线（UV 光，图 7 中的白箭头）时，如图 7 所示，在该 UV 照射方向侧能够出现液晶分子 11 的预倾角。其中，取向膜 10 的曝光可以通过一次曝光而进行，也可以通过扫描曝光进行。即，可以在将基板和光源固定的状态下，对取向膜 10 进行照射，也可以如图 7 中的虚线箭头所示，一边沿着 UV 扫描方向扫描 UV 光一边对取向膜 10 进行照射。

[0239] 本实施方式的液晶显示装置，如图 8(a) 所示，以在俯视基板时对于一对基板（上下基板 12）的光线照射方向各自大致正交的方式，进行取向膜的曝光和基板的贴合，另外，分别设置于上下基板 12 的取向膜附近的液晶分子的预倾角大致相等，并且也可以向液晶层注入不含手性材料的液晶材料。在这种情况下，在上下基板 12 之间施加阈值以上的 AC 电压时，液晶分子具有在上下基板 12 间的基板面法线方向弯曲 90° 的结构，并且，施加 AC 电压时的平均的液晶指向矢方向 17 如图 8(a) 所示，在俯视基板时将对于上下基板 12 的光照射方向分成两个方向。另外，如图 8(b) 所示，配置于上基板侧的偏振板（上偏振板）的吸收轴方向与上基板的光取向处理方向一致，而配置于下基板侧的偏振板（下偏振板）的吸收轴方向与下基板的光取向处理方向一致。在这样进行取向膜的取向处理和偏振板的配置时，本实施方式的液晶显示装置具有所谓的 VATN 模式。

[0240] 另外，本实施方式的液晶显示装置，如图 9(a) 所示，以在俯视基板时对于上下基板 12 的光线照射方向彼此大致平行、并且朝向相反方向（反平行）的方式，进行取向膜的曝光和基板的贴合，另外，分别设置于上下基板 12 的光取向膜附近的液晶分子的预倾角大致相等，并且也可以向液晶层注入不含手性材料的液晶材料。在这种情况下，在上下基板 12 之间不施加电压时，上下基板与液晶层之间的界面附近的液晶分子形成预倾角为 88.5° 左右的平行的结构（平行取向），如图 9(a) 所示，在俯视基板时，施加 AC 电压时的平均的液晶指向矢方向 17 为沿着对于上下基板 12 的光线照射方向的方向。另外，如图 9(b) 所示，在俯视基板时，配置于上基板侧的偏振板（上偏振板）和配置于下基板侧的偏振板（下偏振板）的吸收轴方向偏离上下基板的光取向处理方向 45° 。在这样进行了取向膜的取向处理和偏振板的配置时，本实施方式的液晶显示装置的光取向处理方向在上下基板之间为反平行的方向，并且具有液晶分子垂直取向的所谓 VAECB (Vertical Alignment Electrically Controlled Birefringence) 模式。其中，图 9 中，实线箭头表示对于下基板的光照射方向（光取向处理方向），虚线箭头表示对于上基板的光照射方向（光取向处理方向）。

[0241] 其中，在本实施方式的液晶显示装置中，也可以将液晶分子的取向方向分割为 4 个方向以上，在这种情况下，也能够实现宽视场角显示。

[0242] 下面，列举实施例，进一步详细地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。其

中,下面表示的各溶剂的比只要没有特别否定均表示重量比。

[0243] 在各实施例中,对于实施方式中液体扩展和液体收缩特性最优异的墨水,利用喷墨印刷实施涂敷,形成液晶面板来确认显示品质。

[0244] < 实施例 1 >

[0245] 在本实施例中,使用作为 γ -丁内酯和 N-甲基-2-吡咯烷酮的合计重量比相对于全部溶剂为 40 ~ 58.95wt%,丁基溶纤剂的重量比相对于全部溶剂为 40 ~ 58.95wt%,4,6-二甲基-2-庚酮的重量比相对于全部溶剂为 0.05 ~ 9wt%,二异丁酮的重量比相对于全部溶剂为 1 ~ 19.95wt%的墨水,溶剂体系为 N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂/4,6-二甲基-2-庚酮/二异丁酮 = 50/43/2/5。其中,墨水的固态成分浓度设为 2.8 重量%,24℃时的表面张力为 31mN/m,24℃时的粘度为 4mPa·s,液体扩展试验中的液体扩展为 18mm,液体收缩试验中的液体收缩为 70nm。另外,作为喷墨印刷装置,使用喷头的喷嘴间距为 0.75mm,喷嘴数为 64 个的装置,将工作状态速度设定为 400mm/sec。并且,作为基板,使用利用通常的清洗方法清洗、水的接触角为 0 ~ 3° 水平的 TFT 基板和 CF 基板。

[0246] 在对 TFT 基板和 CF 基板进行喷墨印刷后,在热板上以 80℃实施 1 分钟的预烘焙(预烧制),接着以 200℃实施 40 分钟的主烘焙(主烧制)。然后,在利用分配器在 CF 基板的规定位置涂敷片材后,滴加液晶材料。然后,在处于减压状态的同一腔室内,通过将 TFT 和 CF 基板重合而进行贴合,之后恢复到常压,利用烘箱以 130℃烧制 1 小时。之后,经过通常的模块组装工序,完成本实施例的液晶显示面板。

[0247] < 实施例 2 >

[0248] 除了作为墨水使用溶剂体系为 N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂/4,6-二甲基-2-庚酮/二异丁酮 = 50/43/1/6 的墨水以外,与实施例 1 同样操作,制作实施例 2 的液晶显示面板。其中,墨水的固态成分浓度设为 2.8 重量%,24℃时的表面张力为 31mN/m,24℃时的粘度为 4mPa·s,液体扩展试验中的液体扩展为 17mm,液体收缩试验中的液体收缩为 75nm。

[0249] < 实施例 3 >

[0250] 除了作为墨水使用溶剂体系为 N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纤剂/4,6-二甲基-2-庚酮/二异丁酮 = 50/43/0.5/6.5 的墨水以外,与实施例 1 同样操作,制作实施例 3 的液晶显示面板。其中,墨水的固态成分浓度设为 2.8 重量%,24℃时的表面张力为 31mN/m,24℃时的粘度为 4mPa·s,液体扩展试验中的液体扩展为 16mm,液体收缩试验中的液体收缩为 80nm。

[0251] < 比较例 1 >

[0252] 除了作为墨水使用溶剂体系为 NMP/BC = 50/50 的墨水以外,与实施例 1 同样操作,制作比较例 1 的液晶显示面板。其中,墨水的固态成分浓度设为 2.8 重量%,24℃时的表面张力为 33mN/m,24℃时的粘度为 5mPa·s。

[0253] < 比较例 2 >

[0254] 除了作为墨水使用溶剂体系为 BL/NMP/BC = 20/30/50 的墨水以外,与实施例 1 同样操作,制作比较例 2 的液晶显示面板。其中,墨水的固态成分浓度设为 2.8 重量%,24℃时的表面张力为 33mN/m,24℃时的粘度为 5mPa·s。

[0255] 表 4 表示对实施例 1 ~ 3 以及比较例 1、2 的喷墨印刷的涂敷性和显示品质进行比

较的结果。其中,显示品质是将各实施例和比较例的液晶显示面板全部点亮的状态下进行确认的。

[0256] [表 4]

[0257]

	溶剂	固态成分	涂敷性		显示品质
			TFT 基板	CF 基板	
实施例 1	NMP/BC/DIBK/DMHPN=50/43/5/2	2.8wt%	良好	良好	均匀
实施例 2	NMP/BC/DIBK/DMHPN=50/43/6/1	2.8wt%	良好	良好	均匀
实施例 3	NMP/BC/DIBK/DMHPN=50/43/6.5/0.5	2.8wt%	良好	良好	均匀
比较例 1	NMP/BC=50/50	2.8wt%	出现多处凹陷	出现多处凹陷	出现不均
比较例 2	BL/NMP/BC=20/30/50	2.8wt%	出现多处凹陷	出现多处凹陷	出现不均

[0258] 其结果,实施例 1~3 中使用的墨水在喷墨印刷时的涂敷性良好,能够在 TFT 基板和 CF 基板上均匀地涂敷,而比较例 1、2 中使用的墨水在 TFT 基板及 CF 基板上发生凹陷,不能均匀涂敷。

[0259] 另外,实施例 1~3 的液晶显示面板能够实现均匀的显示(白显示),而比较例 1、2 的液晶显示面板出现显示不均。

[0260] 本申请以 2009 年 1 月 8 日提出的日本专利申请 2009-002868 号为基础,基于巴黎公约或进入国家的法规而主张优先权。本申请中引入该申请的全部内容作为参照。

[0261] 符号说明

[0262] 10:取向膜;11:液晶分子;12:上下基板;17:施加 AC 电压时的平均的液晶指向矢方向;21:具有光官能团的侧链;21:具有垂直取向性官能团的侧链;31:固体的基质(基板);32:液体(墨水、取向剂);33:两亲性物质(液晶取向膜的聚合物的固态成分);34:疏水性部位;35:亲水性部位;36:微团;41:电子控制微量吸液管;42:滴下用基板

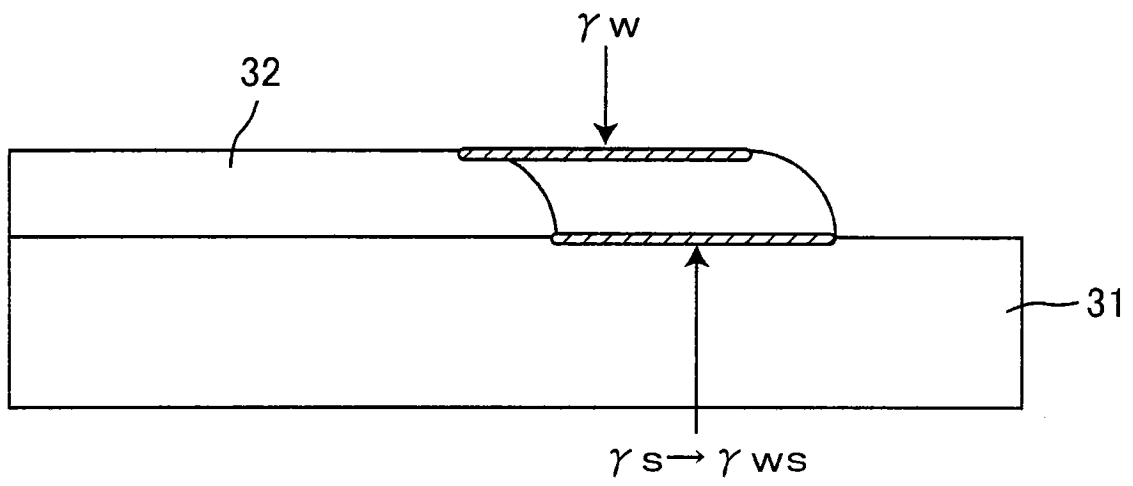


图 1

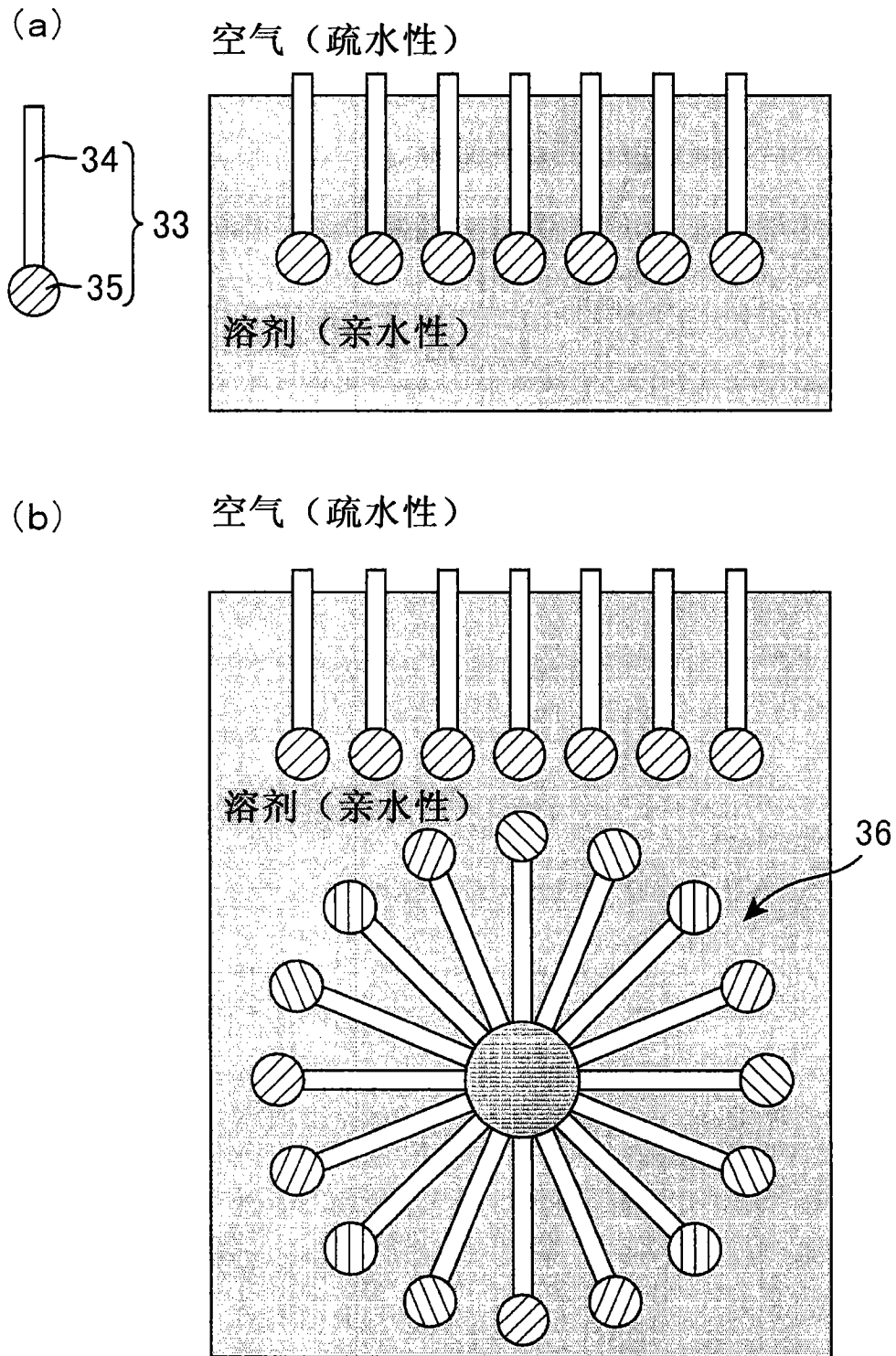


图 2

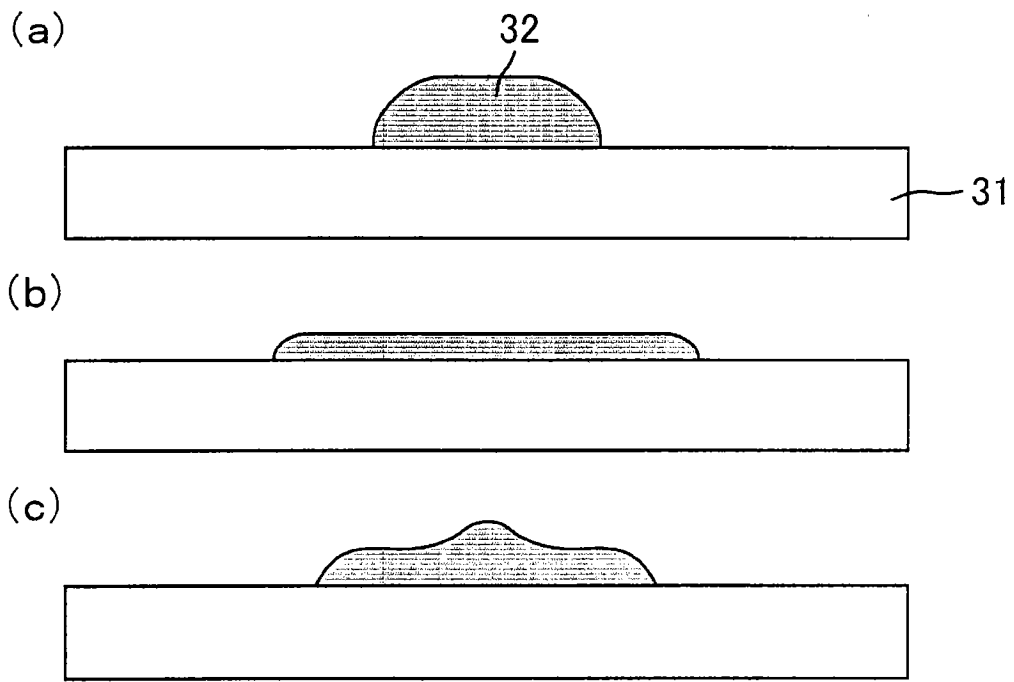


图 3

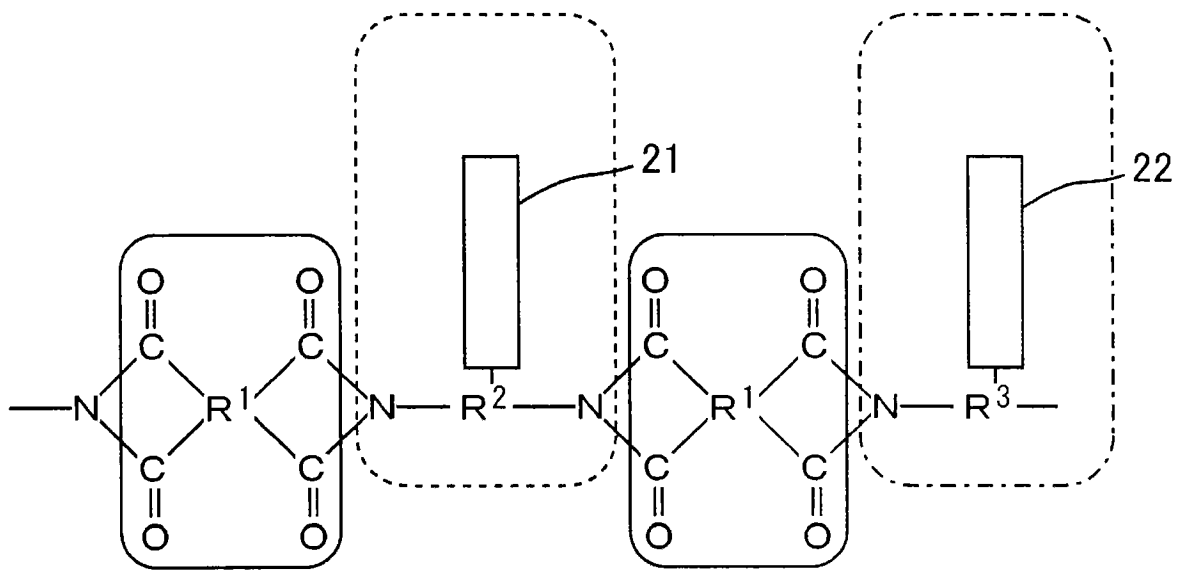


图 4

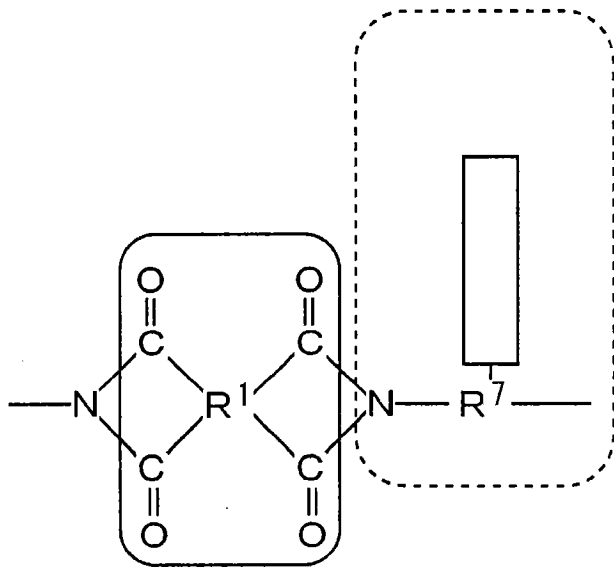


图 5

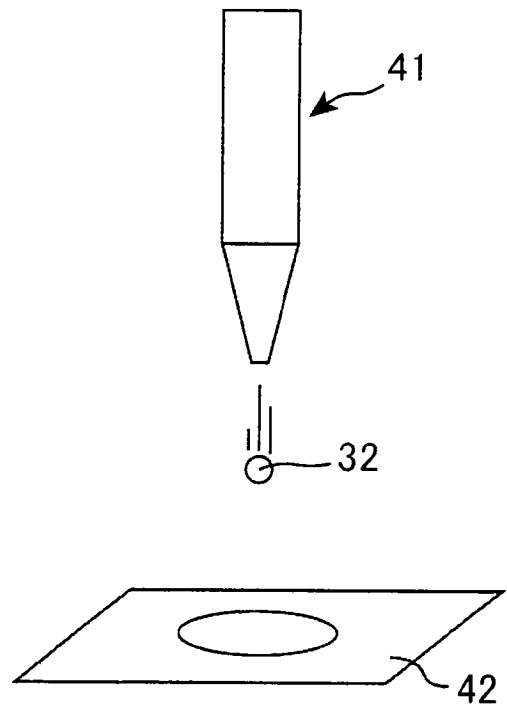


图 6

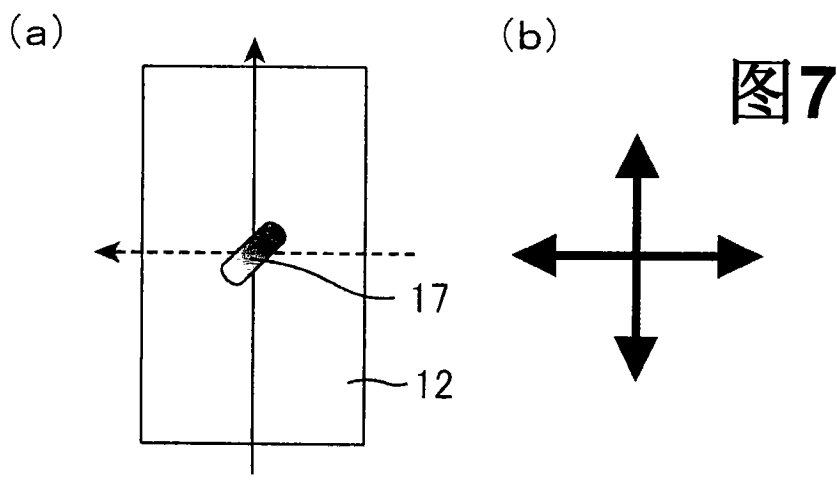
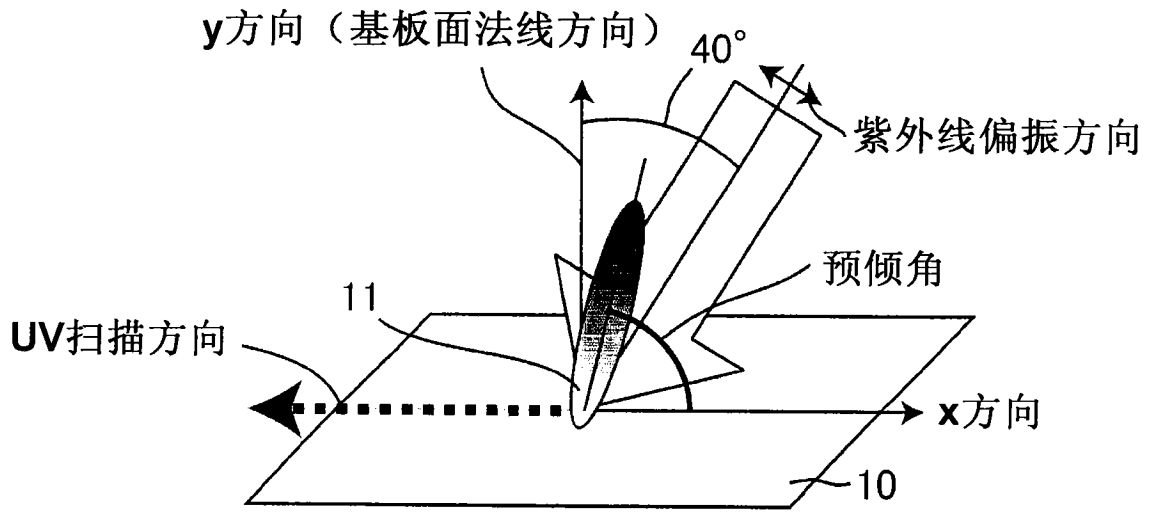


图8

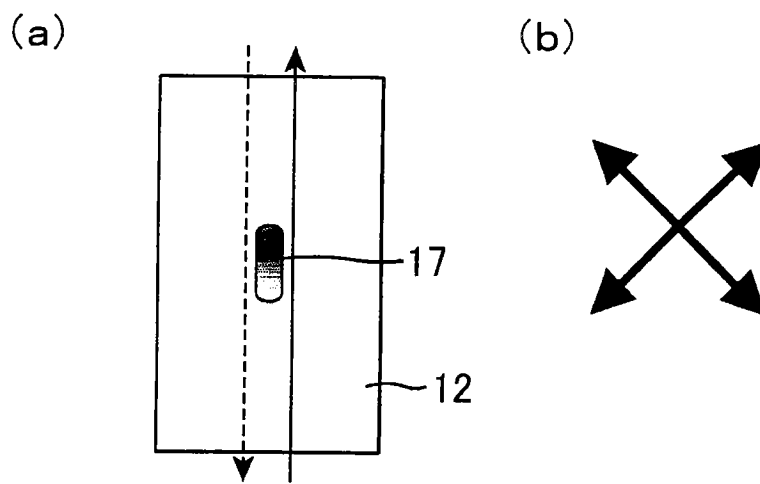


图9