

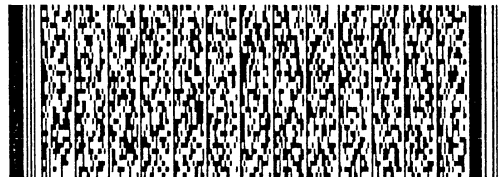
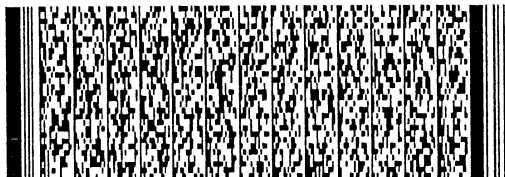
申請日期： 91-12-16	IPC分類 G102F Y137
申請案號： 91136245	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

200301393

一、 發明名稱	中 文	液晶顯示單元
	英 文	LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	1. 小林駿介 2. 吉田宣昭
	姓 名 (英文)	1. SHUNSUKE KOBAYASHI 2. NOBUAKI YOSHIDA
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住 居 所 (中 文)	1. 日本國東京都練馬區西大泉3丁目13番40號 2. 日本國福岡縣北九州市若松區北湊町13番2號 觸媒化成工業股份有限公司 若松工場內
	住 居 所 (英 文)	1. 13-40, Nishioizumi 3-chome, Nerima-ku, Tokyo, Japan 2. c/o WAKAMATSU PLANT, CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD., 13-2, Kitaminato-machi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka,
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 觸媒化成工業股份有限公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住 居 所 (營業所) (中 文)	1. 日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町580番地 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住 居 所 (營業所) (英 文)	1. 580, Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, Japan
	代 表 人 (中文)	1. 福田開作
代 表 人 (英文)	1. KAISAKU FUKUDA	

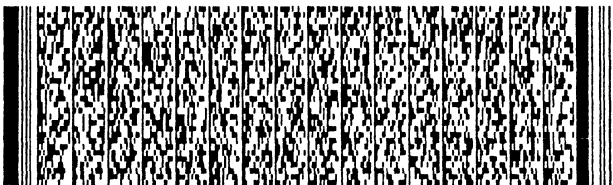


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	3. 藤內篤
	姓名 (英文)	3. ATSUSHI TONAI
	國籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中文)	3. 日本國福岡縣北九州市若松區北湊町13番2號 觸媒化成工業股份有限公司 若松工場內
	住居所 (英文)	3. c/o WAKAMATSU PLANT, CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD., 13-2, Kitaminato-machi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka,
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓名 (中文)	2. 小林駿介
	名稱或 姓名 (英文)	2. SHUNSUKE KOBAYASHI
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	2. 日本國東京都練馬區西大泉3丁目13番40號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	2. 13-40, Nishioizumi 3-chome, Nerima-ku, Tokyo, Japan
	代表人 (中文)	2.
	代表人 (英文)	2.



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2001/12/17	特願2001-383662	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於具優越高速響應性、耐衝擊性、高視野角性、雙安定記憶性、高對比、大畫面顯示等的液晶顯示單元。

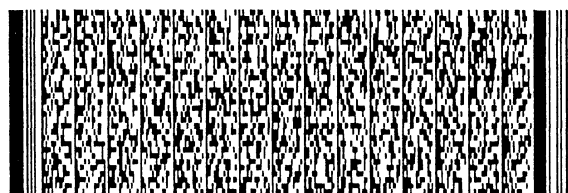
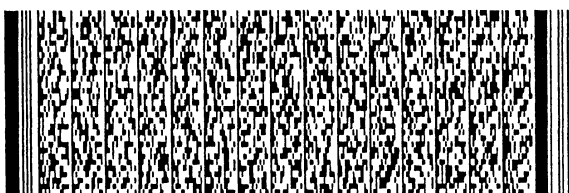
[先前技術]

習知在玻璃基板表面上，將具有依序層積著ITO等透明電極膜、及由聚醯亞胺等高分子所構成配向膜的一對透明電極膜之基板，依使各透明電極膜間呈相對向狀態之方式，隔著隔板而相對向，並在經此隔板而被隔開既定間隔的間隙中封入液晶的液晶顯示單元。

此形式的液晶顯示單元在製造步驟中，將隨混入液晶單元內部的異物或隔板而損傷配向膜，結果便使上下電極間產生導通，並隨此導通現象而引起顯示不良的現象。

因此，如上述的液晶顯示單元，便有提案在具透明電極膜之基板的透明電極膜與配向膜之間形成絕緣膜（參照日本專利特開昭60-260021號公報、特開平1-150116號公報、特開平2-221923號公報等）。

但是，如上述的液晶顯示單元，配向膜大多採用如聚醯亞胺樹脂等疏水性較強的樹脂。若將由此種疏水性較強之樹脂所構成的配向膜，形成於絕緣膜上的話，絕緣膜與配向膜間的密接性將嫌不足，導致液晶顯示單元上產生顯示斑點。因此，本案申請人中之一人便在日本專利特開平4-247427號公報中，為求形成與配向膜間具優越密接性的絕緣膜，因此便提案含有具特定粒徑之無機化合物的塗布



五、發明說明 (2)

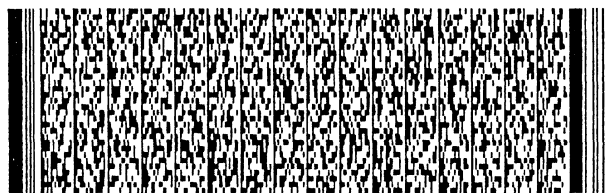
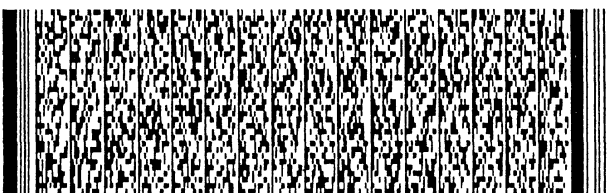
液。

此外，上述各種液晶顯示裝置正朝著可降低消耗功率的液晶材料改良方向前進。為降低此消耗功率，液晶材料便演進為採用具有代表低臨限電壓之較強極性官能基的液晶。但是，採用此種液晶的面板，將較習知的液晶顯示裝置用面板，潛在有在液晶中隨可動離子(離子性雜質)而發生顯示不良的問題。因此，雖執行降低液晶中之可動離子(離子性雜質成分)，但卻頗難高度且有效的去除，因而使降低消耗功率或顯示不良的課題尚未解決。

● 因此，本案申請人之其中一人便在日本專利特開 2000-169766 號公報中，提案著利用在透明電極膜上形成含有具離子吸附能力之微粒的透明被覆膜，並藉由該微粒兒吸附去除可動離子，結果便可減少消耗功率，並獲得無顯示不良之液晶顯示單元。

除此之外，在未來的 21 世紀中，隨多媒體網路的發展，預測所傳輸的資訊量將增為 10^3 至 10^6 倍，俾求取可在液晶顯示裝置中顯示出美麗的動畫顯示。

因為現今廣泛使用的向列型液晶(nematic liquid crystal)之響應時間為毫秒級，因此並無法顯示出漂亮的動畫顯示，因而高速響應性優越的液晶顯示器便朝採用強介電液晶(FLC)等之 LCD 面板的實用化方向進行研究。採用此強介電液晶的顯示器，通常在單元厚度較薄且表面安定化狀態下使用，此情況下，可謂具有微秒的高速響應性、廣視野角、雙安定記憶性。



五、發明說明 (3)

但是，隨液晶配向控制的困難，且受到配向膜界面狀態的影響，便將產生構造缺陷，導致發生顯示器之顯示品質不足的問題點發生。

本發明者之其中一人便有揭示藉由採用非常平滑的預傾配向膜 (pretilt oriented film)，而發現並未發生上述構造缺陷 (小林等，月刊顯示器 (雜誌名，中譯)、59 頁、1999 年 9 月刊)。

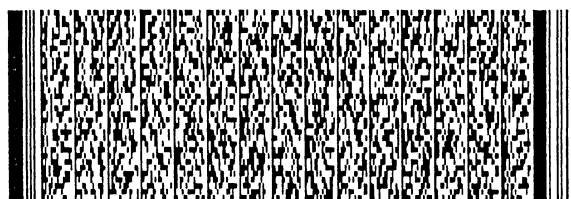
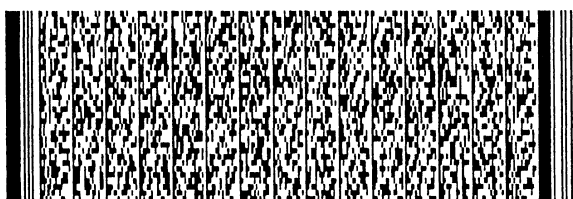
但是，隨透明電極膜等基底基板的表面狀態，將有產生頗難獲得無缺陷狀態的情況，而較難獲得重現性佳且具充分平滑表面的配向膜。此外，當對顯示面板施加衝擊等情況時，配向性 (結晶性) 將遭破壞。而造成顯示性能降低而導致無法顯示的地步。

有鑑於斯，本發明者便再度針對配向膜的基底基板進行深入鑽研，結果發現，當在由含有特定粒徑範圍內之離子吸附性無機氧化物微粒所構成透明被覆膜上，形成配向膜之情況時，不僅可解決上述習知技術的問題點，同時亦可獲得表面平滑性優越的配向膜，因而提昇液晶的配向性，故不致發生構造缺陷，即便對某程度的衝擊亦將顯示出安定的配向性，且可降低液晶層中的可動離子量，因此可降低動作電壓同時可提昇電壓保持率等，而提昇液晶單元的電光學特性，遂完成本發明。

[發明內容]

發明目的

本發明之目的在於提供強介電液晶或反強介電液晶之



五、發明說明 (4)

配向性佳，且可適用於高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、高對比、大畫面顯示等的液晶顯示單元。

發明概要

本發明的液晶顯示單元係

使至少在其中一基板的表面上依序層積著透明電極膜、透明被覆膜及配向膜的一對具透明電極膜之基板，以使該等透明電極膜間呈相對向之方式隔開既定間隔而配置著，並在此一對具透明電極膜之基板間所隔開間隙中封入液晶的液晶顯示單元；其中，

(i)上述透明被覆膜係由基質(A)與離子吸附性無機氧化物微粒(B)所構成；

(ii)該離子吸附性無機氧化物微粒的平均粒徑在1nm至50nm範圍內；

(iii)上述配向膜的平均表面粗糙度在7nm以下；

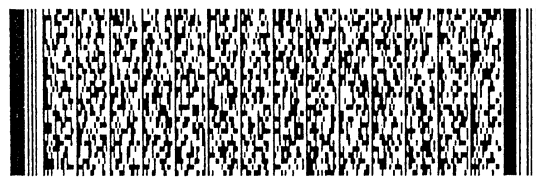
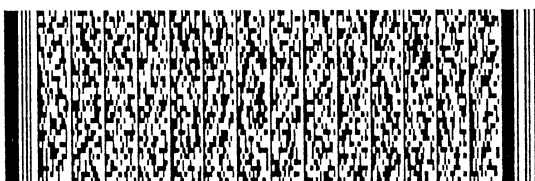
(iv)上述液晶係強介電液晶或反強介電液晶。

上述強介電液晶最好為層列狀液晶(smectic liquid crystal)或對掌式層列狀液晶(chiral smectic liquid crystal)。上述強介電液晶或反強介電液晶最好均含有高分子安定劑。上述高分子安定劑可使用光機能樹脂(photofunctional resin)。

[實施方式]

以下，針對本發明液晶顯示單元的實施態樣進行具體說明。

本發明的液晶顯示單元係由至少在其中一基板表面



五、發明說明 (5)

上，依序層積著透明電極膜、透明被覆膜及配向膜所構成的一對具透明電極膜之基板，依使該等透明電極膜間呈相對向之方式，隔開既定間隔而配置著，並在此一對具透明電極膜之基板間所隔開間隙中封入液晶。

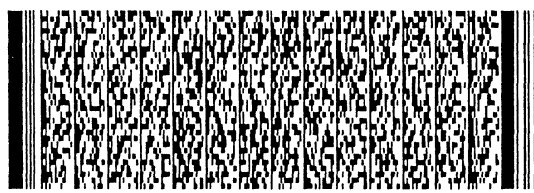
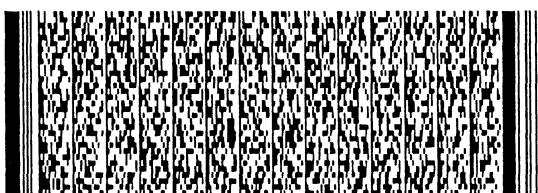
另外，基板並無特別的限制，可舉例如：玻璃基板、陶瓷基板、金屬基板、塑膠基板等，配合用途可進行適當的選擇。基板僅要其中一者屬於透明的話便可，因此可使用由不同材質所構成的2種基板當作配對使用。

相關本發明的液晶顯示，參照第1圖進行具體說明。第1圖所示係本發明液晶顯示單元之一態樣例的模式剖視圖。

此液晶顯示單元1係將在玻璃基板11表面上依序層積著透明電極膜12、透明被覆膜13及配向膜14而所構成的一對具透明電極膜之基板2, 2'，依各自透明電極膜12間呈相對向之方式，隔開既定間隔d而配置著，並在隔開此既定間隔d的各具透明電極膜12之基板間隙中，封入液晶4而形成的。為在透明電極膜12間隔開既定間隔d，亦可介設複數間隔物5。

此透明被覆膜13係將後述的透明被覆膜形成用途布液，利用塗布、乾燥於形成有透明電極膜12的基板上，而所形成的膜。

再者，此透明被覆膜13係表面極為平坦，且除表面硬度較高、透明性與耐磨損性均優越、絕緣電阻較高、透明被覆膜13與配向膜14間的密接性佳之外，尚可有效的降低



五、發明說明 (6)

液晶面板中的可動離子。

再者，本發明的液晶顯示單元亦可採用在玻璃基板 11 與透明電極膜 12 之間，形成 SiO_2 膜等鹼性保護膜的具透明電極膜之基板等等，只要在不脫逸本發明主旨的範疇下，可進行各種變化。

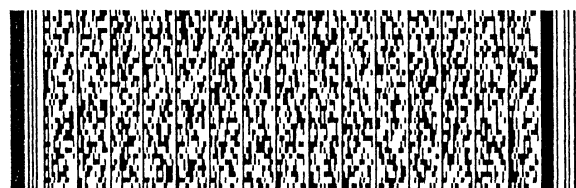
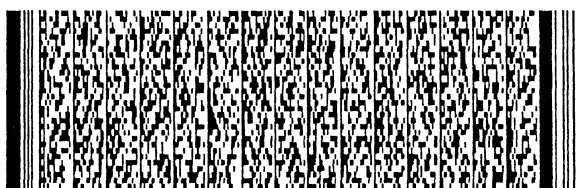
另外，本發明中，相關透明電極膜、透明被覆膜、及配向膜的表面平滑性之所謂「平均表面粗糙度」，係根據 JUS B 0601-1982，依中心線平均粗糙度 (Ra) 的 2 倍 (即 $2(Ra)$) 表示。此外，此時的表面凹凸、高低係利用原子力顯微鏡 (AMF) (精工電子工業 (股) 產製；SPI3700) 而進行測量。

透明電極膜 12

玻璃基板表面上所形成的透明電極膜 12，可採用如：ITO 等導電性氧化物；金、銀等金屬等等習知透明電極膜。此時透明電極膜的平均表面粗糙度並無特別的限制，可在 30nm 以下，尤以在 10nm 以下為佳。若平均表面粗糙度超越 30nm 的話，最後所獲得 (形成於透明被覆膜上) 配向膜的平均表面粗糙度將無法達 7nm 以下，導致當採用強介電液晶之情況時，便將產生構造缺陷而發生降低顯示性能的現象。

此種透明電極膜係可利用如 CVD 法或塗布法等週知方法進行製造。

透明電極膜厚度僅要可保持導通，且不損及透明性之程度的厚度的話便可。



五、發明說明 (7)

透明被覆膜

透明被覆膜係形成於上述透明電極膜上，並由 (A) 基質與 (B) 離子吸附性無機氧化物微粒所構成；且具絕緣膜的機能。

上述透明被覆膜最好膜厚在 10 至 500nm 範圍。尤以在 30 至 200nm 範圍內者為佳。

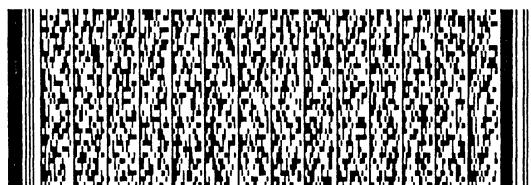
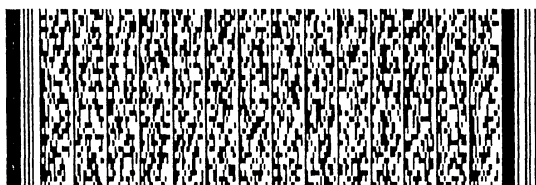
若透明被覆膜之膜厚低於上述下限值的話，透明被覆膜中將容易產生針孔缺陷，甚至將因膜之彈力等而容易產生未塗布處所，不僅無法達發揮絕緣膜的機能，且無法獲得透明被覆膜表面的均勻表面粗糙度。

若透明被覆膜之膜厚超越上述上限值的話，在液晶面板之電壓驅動時，將隨透明被覆膜而增加電壓損失，因此液晶面板的消耗電力將變高並降低實用性。

透明被覆膜之細孔容積在 0.01 至 0.3ml/g 範圍內，最好在 0.05 至 0.2ml/g 範圍內；最好具有平均細孔徑在 1 至 10nm 範圍內 (尤以在 2 至 8nm 範圍內者為佳) 的細孔。

若細孔容積低於 0.1/g 的話，因為細孔將偏少，因此無法充分突顯出無機氧化物粒子的離子吸附能力；反之，若超過 0.3ml/g 的話，則膜之強度將嫌不足。

再者，若平均細孔徑低於 1nm 的話，在施加電壓之際的離子擴散速度將變遲緩，而無法充分突顯出離子吸附性無機氧化物粒子的離子吸附能力。此外，若平均細孔徑超越 10nm 的話，膜之強度將嫌不足，而且透明被覆膜表面的平均表面粗糙度將超越 10nm。



五、發明說明 (8)

此種透明被覆膜的細孔容積與平均細徑係將基板上所形成的透明被覆膜予以剝落，並針對經剝落後的透明被覆膜利用 N₂ 吸附法進行測量。

構成此種透明被覆膜的 (A) 基質成分，最好由：(a) 乙醯丙酮配位螯合化合物、(b) 有機矽化合物、(c) 聚矽烷 (polysilazane)、及 (d) 烷氧基金屬中選擇一種以上的基質形成成分所衍生出者。

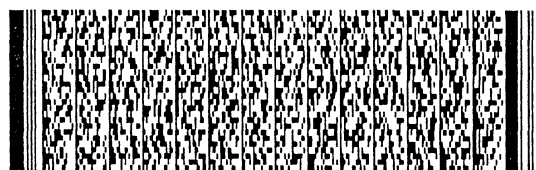
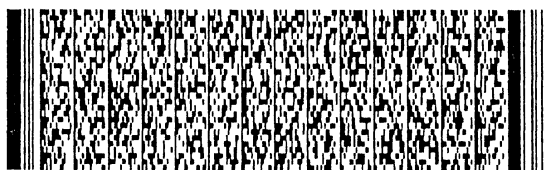
(a) 乙醯丙酮配位螯合化合物係被覆膜形成性較優越，同時若含有由此 (a) 乙醯丙酮配位螯合化合物所衍生出基質成分的話，便可形成具優越耐鹼性、耐酸性、耐鹽水性、耐水性、耐溶劑性等透明被覆膜。

此外，含有由 (b) 有機矽化合物所衍生出基質成分的透明被覆膜係具有優越耐磨損性、耐酸性、耐鹼性、耐水性、及絕緣性等。

再者，含有由 (c) 聚矽烷所衍生出基質成分的透明被覆膜，幾乎無龜裂。

此外，含有由 (d) 烷氧基金屬所衍生出基質成分的透明被覆膜係具有優越耐磨損性、耐酸性、耐鹼性、耐水性、及絕緣性等。

當基質形成成分係合併二種以上的情況時，若將基質成分中源自 (a) 乙醯丙酮配位螯合化合物、(b) 有機矽化合物、(c) 聚矽烷、(d) 烷氧基金屬中的成分，分別換算為氧化物、氮化物的話，換句話說，當將源自 (a) 乙醯丙酮配位螯合化合物的成分以 (M¹O_x) 表示，將源自 (b) 有機矽化合



五、發明說明 (9)

物的成分以 (SiO_2) 表示，將源自 (c) 聚矽烷的成分以 (SiN) 表示，將源自 (d) 烷氧基金屬的成分以 (M^{20}_x) 表示之時，各成分的重量比最好符合如下關係。

$$0.001 \leq \text{M}^{10}_x / (\text{SiO}_2 + \text{SiN} + \text{M}^{20}_x) \leq 10$$

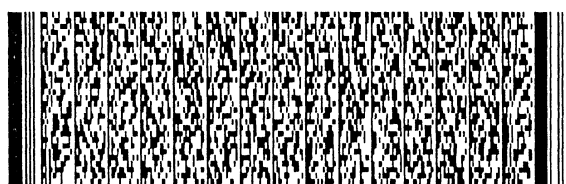
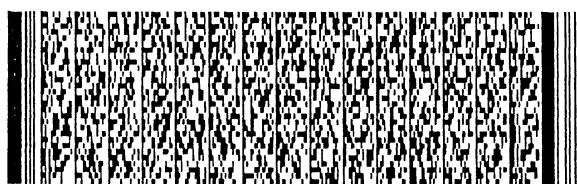
在含有源自乙醯丙酮配位螯合化合物的成分之情況下，若上述重量比在 0.001 以上的話，便可獲得具優越耐鹼性、耐酸性、耐鹽水性、耐水性、耐溶劑性等特性的被覆膜。

此外，若重量比超過 10 的話，被覆膜的透明性將有降低的傾向，而且透明被覆膜與其上面所形成配向膜間的密接性將有降低的傾向。

再者，源自有機矽化合物的成分、源自聚矽烷的成分、及源自烷氧基金屬的成分間的調配比率，最好為 $0 \leq \text{M}^{20}_x / (\text{SiO}_2 + \text{SiN} + \text{M}^{20}_x) \leq 1.0$ 。

(B) 離子吸附性無機氧化物微粒的平均粒徑係在 1nm 至 50nm 範圍內，尤以在 2 至 40nm 範圍內者為佳。

若 (B) 離子吸附性無機氧化物微粒的平均粒徑係在上述範圍內的話，則將不管透明電極膜的表面粗糙度，依 10 至 500nm 厚度形成於透明電極膜上的透明被覆膜，將屬於平均表面粗糙度的重現性佳且在 10nm 以下的範圍，與疏水性配向膜間的密接性將較優越，同時表面上將重現性佳的形成平均表面粗糙度 7nm 以下 (甚至 3nm 以下) 的平滑配向膜。此類無機氧化物微粒的平均粒徑可利用雷射都卜勒 (Laser Doppler) 法或 TEM 觀察而求得。



五、發明說明 (10)

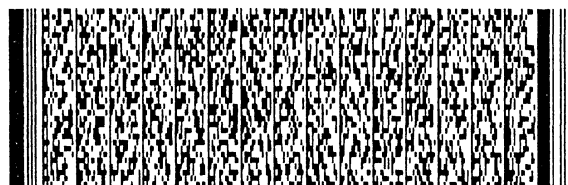
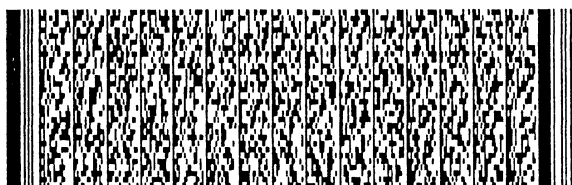
此類 (B) 離子吸附性無機氧化物微粒可舉例如： SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Sb_2O_5 等無機氧化物； $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_5 等複合無機氧化物或固熔體等。甚至亦可採用該等 2 種以上的混合物。

離子吸附性無機氧化物微粒，乃即便在此種氧化物中，亦最好為具有結晶水（亦可為氫氧基）者。具體而言，最好為具有當將無機氧化物表示為 $\text{MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之時，若將除加成水以外的結晶水、構造氫氧基、表面氫氧基換算為 H_2O 時的莫耳數 n 為 0.02 至 5 範圍內的無機金屬氧化物微粒。尤以水的莫耳數 n 範圍在 0.1 至 5 者為佳。

若上述離子吸附性無機氧化物微粒中的結晶水等水之莫耳數 n 值低於 0.02 莫耳的話，離子吸附容量將過小，而無法有效的吸附液晶中的離子；反之，若超過 5 莫耳的話，將頗難獲得較高離子吸附性無機氧化物微粒，即便獲得，亦將從無機氧化物微粒中脫離出水分子，而有阻礙液晶之配向性的情況發生。

此種離子吸附性無機氧化物微粒中的水莫耳數 n 值，可依下述方式求得，即利用在 120°C 下進行乾燥且經恆量化的離子吸附性無機氧化物微粒之示差熱分析，將直到 500°C 前所減少的水量，計算無機金屬氧化物總計平均 1 莫耳的水之莫耳數。

再者，上述 (B) 離子吸附性無機氧化物微粒係可吸附從無機及 / 或有機離子、液晶中之雜質、配向膜或密封劑



五、發明說明 (11)

中所溶出，並存在於液晶中之無機及/或有機離子的微粒，最好離子吸附容量在 0.1 至 3.0 mmol/g 範圍內。離子吸附容量若小於上述下限值的話，液晶層中之可動離子的降低將嫌不足，而產生高電壓保持特性降低、可靠性降低的現象，而且亦將發生顯示不良或降低消耗功率的狀況。此外，若離子吸附容量超越上述上限值的話，便頗難獲得較大(B)無機氧化物微粒。

再者，(B)離子吸附性無機氧化物微粒可吸附的離子，可舉例如： Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ 、 Sr^+ 、 Ba^+ 、 NH_4^+ 等無機陽離子； F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等無機陰離子；蟻酸離子、醋酸離子等有機陰離子；四乙銨離子、四丙銨離子等有機陽離子等等。

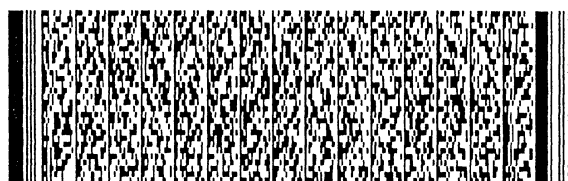
再者，離子吸附性無機氧化物微粒的離子吸附容量係依如下述方法進行測量。

(1)無機陽離子之吸附容量的測量

在濃度 1 重量 % 之 NaCl 水溶液 100g 中，添加在 120°C 下經乾燥並恆量化的離子吸附性無機氧化物微粒 1.5g，且在室溫 (25°C) 下攪拌 15 小時之後，經過濾而採取濾液，然後經由原子吸光法進行分析濾液中的 Na 離子濃度，而從與原本 NaCl 水溶液之 Na 離子濃度間的濃度差，便可求得離子吸附性無機氧化物微粒的無機陽離子吸附量 (mmol/g)。

(2)無機陰離子吸附容量之測量

在濃度 1 重量 % 之 NaCl 水溶液 100g 中，添加在 120°C 下經乾燥並恆量化的離子吸附性無機氧化物微粒 1.5g，且在



五、發明說明 (12)

室溫 (25°C) 下攪拌 15 小時之後，經過濾而採取濾液，然後經由原子吸光法進行分析濾液中的 Cl 離子濃度，而從與原本 NaCl 水溶液之 Cl 離子濃度間的濃度差，便可求得離子吸附性無機氧化物微粒的無機陰離子吸附量 (mmol/g)。

(3) 有機陽離子之吸附容量的測量

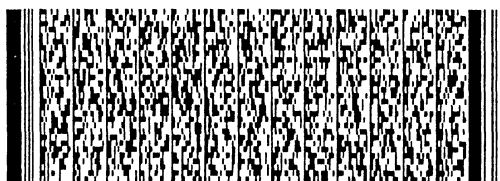
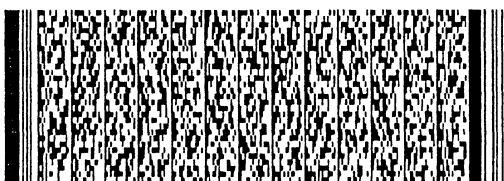
在濃度 1 重量 % 之氫氧化四甲銨水溶液 100g 中，添加在 120°C 下經乾燥並恆量化的離子吸附性無機氧化物微粒 1.5g，且在室溫 (25°C) 下攪拌 15 小時之後，經過濾而採取濾液，然後經由離子色譜法進行分析濾液中的四甲銨離子濃度，而從與原本之水溶液間的濃度差，而求得離子吸附性微粒之有機陽離子吸附量 (mmol/g)。

(4) 有機陰離子之吸附容量的測量

在濃度 1 重量 % 之醋酸水溶液 100g 中，添加在 120°C 下經乾燥並恆量化的離子吸附性無機氧化物微粒 1.5g，且在室溫 (25°C) 下攪拌 15 小時之後，經過濾而採取濾液，然後經由離子色譜法進行分析濾液中的醋酸離子濃度，而從與原本之水溶液間的濃度差，而求得離子吸附性微粒之有機陰離子吸附量 (mmol/g)。

再者，配合需要，亦可合併使用除上述 (B) 離子吸附性無機氧化物微粒之外的絕緣性或導電性無機化合物微粒。

此導電性無機氧化物微粒雖最好依分散於水或有機溶劑中的凝膠狀態進行使用，但是，僅要可將無機氧化物微粒依單分散或接近單分散狀態，分散於透明被覆膜形成用



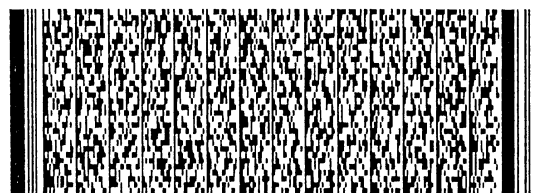
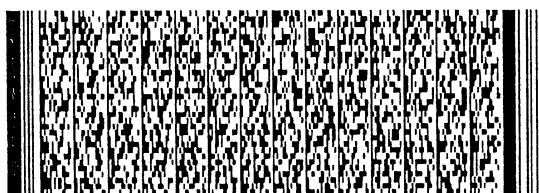
五、發明說明 (13)

塗布液中的話，亦可使用除凝膠狀態外的無機氧化物微粒。

透明被覆膜中的(A)基質成分含量係依氧化物、氮化物換算計，最好在30至95重量%範圍內；而(B)離子吸附性無機氧化物微粒之含量，依氧化物換算計，最好在5至70重量%範圍內。

在此範圍內的話，若基質成分與離子吸附性無機氧化物粒子存在於透明被覆膜中的話，即便由聚醯亞胺樹脂等疏水性較強樹脂所構成配向膜，亦可密接性佳的形成於透明被覆膜表面上，同時，可形成能有效降低液晶面板中之離子的透明被覆膜。若透明被覆膜之表面粗糙度在30nm以下的話，便將形成透明被覆膜之平均表面粗糙度在10nm以下的平滑透明被覆膜，即便由聚醯亞胺樹脂等疏水性較強樹脂所構成配向膜，亦可密接性佳的形成，同時其表面上所形成的配向膜，便屬於平均表面粗糙度在7nm以下的平滑膜，可獲得無構造缺陷現象產生之液晶配向性優越的配向膜。因此，便可獲得具高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、高對比、大畫面顯示等等優越特性的液晶顯示單元。

再者，若離子吸附性無機氧化微粒存在於透明被覆膜中的話，因為可吸附如液晶中、配向膜中、密封劑中所存在、或從該等中所溶出的無機陽離子、無機陰離子、有機陽離子、有機陰離子，因此便可將液晶層中的離子濃度形成實質無離子狀態，所以便可降低動作電壓、提高電壓保



五、發明說明 (14)

持率、減少消耗功率。

特別係若上述透明被覆膜之表面粗糙度在 30nm 以下的话，便可形成透明被覆膜平均表面粗糙度 10nm 以下的平滑透明被覆膜，甚至亦可密接性佳的形成由如聚醯亞胺樹脂等疏水性較強樹脂所構成配向膜，同時，亦可形成平均表面粗糙度 7nm 以下的平滑配向膜，可不致產生構造缺陷而獲得液晶配向性較優越的配向膜。另外，本發明中所謂的平均表面粗糙度係指 JIS B 0601-1982 的下述中心線平均粗糙度 (Ra) 之 2 倍值。

此類透明被覆膜之形成方法並無特別的限制，譬如可將如下述的透明被覆膜形成用塗布液進行塗布・乾燥 (配合必要進行燒結) 便可形成。

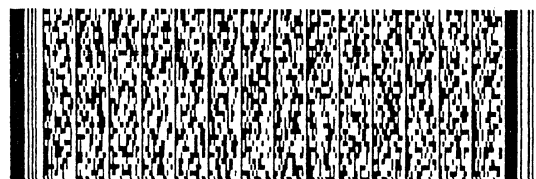
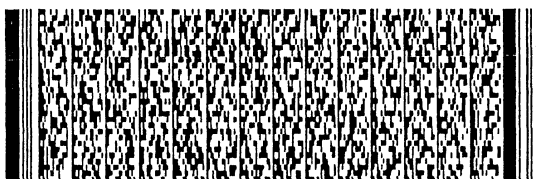
本發明所採用的透明被覆膜形成用塗布液係使 (A') 基質成分前驅體與離子吸附性無機氧化物粒子，分散於水與有機溶劑所構成的混合溶劑中。

(A') 基質成分前驅體

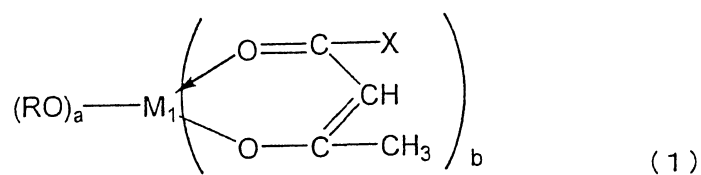
(A') 基質成分前驅體係使用由乙醯丙酮配位螯合化合物、有機矽化合物、聚矽烷及烷氧基金屬中，選擇出其中一種或二種的混合物。

(a) 乙醯丙酮配位螯合化合物

乙醯丙酮配位螯合化合物係以乙醯丙酮為配位子的螯合物，下述化學式 (1) 所示化合物或其縮合體。



五、發明說明 (15)



[其中，式中， $a+b$ 為 2 至 4， a 係 0 至 3， b 係 1 至 4， R 係 $-C_nH_{2n+1}$ ($n=3+4$)， X 係 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 $-OC_2H_5$ 。 M 係由週期表第 IB 族、第 IIA、B 族、第 IIIA、B 族、第 IVA、B 族、第 VA、B 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIII 族中所選擇出的元素，或釩 (VO)。其中，該等元素等與 a 、 b 的較佳組合，係如下所示。]

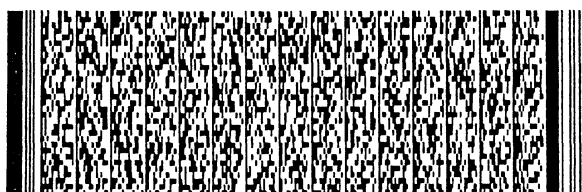
表 1

a	0~1	0~2	0~3
b	1~2	1~3	1~4
a+b	2	3	4
M1	Co, Cu, Mg, Mn, Pb, Ni, Zn, Sn, Ba, Be, VO	Al, Cr, Fe, V, Co, In, Ta, Y, B	Ti, Zr, Hf, Sb

此類化合物的具體例，可舉例如：二丁氧基-雙乙醯丙酮配位鋯、三乙氧基-單乙醯丙酮配位鋯、雙乙醯丙酮配位鉛、三乙醯丙酮配位鐵、二丁氧基-雙乙醯丙酮配位鈺、單乙醯丙酮配位三丁氧鈺等。

(b)有機矽化合物

再者，有機矽化合物係採用



五、發明說明 (16)

一般式： $R_a-Si(OR')_{4-a}$ (2)

(其中，式中 R 係 $-C_nH_{2n+1}$ ，R' 係 $-C_nH_{2n+1}$ 或 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$ ，a 係 0 至 3 的整數，n 係 1 至 4 的整數) 所示有機矽化合物。

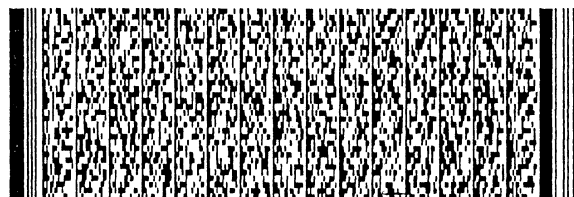
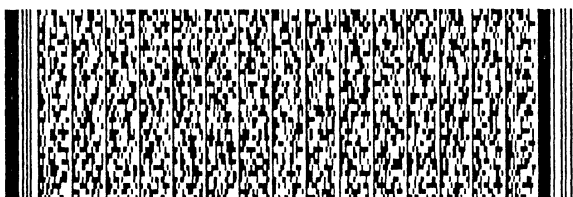
此類有機矽化合物具體而言，最好採用如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、單甲基三甲氧基矽烷、單乙基三乙氧基矽烷、單乙基三甲氧基矽烷、單甲基三乙氧基矽烷等。

該等有機矽化合物係可依原本狀態直接使用，或者經部分加水分解後再使用。此種部分加水分解係自習知以來所執行的通常方法，乃依照在如甲醇或乙醇等醇類中混合著有機矽化合物，並添加水與酸，而部分加水分解的方法等便可獲得。

若將經添加上述有機矽化合物過之本發明中所採用透明被覆膜形成用塗布液，塗布於基材上，並將所獲得被覆膜經乾燥、燒結的話，便可形成耐磨損性、耐酸性、耐鹼性、耐水性及絕緣性均優越的被覆膜，同時可將所形成配向膜表面形成極度平滑的狀態。

(c) 烷氧基金屬

再者，烷氧基金屬最好是 $M^2(OR)_n$ (式中，M 為金屬原子，R 係烷基或 $-C_mH_{2m}O_2$ ($m=3$ 至 10)，n 係與 M 之原子價相同的整數) 所示化合物或該等縮合物，可採用從該等化合物或縮合物中選擇出 1 種或 2 種以上的組合。上述式中的 M 係僅要金屬的話便可，並無特別的限定，最好 M 為 Be、Al、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、



五、發明說明 (17)

Nb、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Ce或Cu。

此類烷氧基金屬具體而言，最好採用如：四丁氧基鋇、二異丙氧基-二辛基氧代鈦、二乙氧基鉛等。

若將添加上述烷氧基金屬之透明被覆膜形成用塗布液，經塗布、乾燥、燒結的話，隨此烷氧基金屬的聚合硬化，便可形成耐磨損性、耐酸性、耐鹼性、耐水性、及絕緣性均優越的被覆膜。

(d)聚矽烷

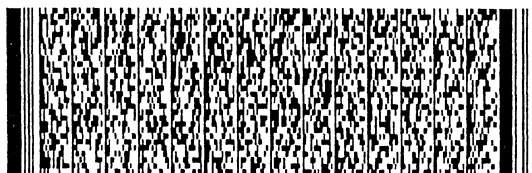
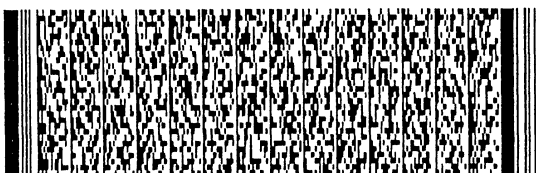
接著，聚矽烷係採用具有下式(3)所示重複單位的聚矽烷。



[其中，式中 R^1 、 R^2 及 R^3 分別係指氫原子、或碳原子數1至8的烷基]

基質成分前驅體係當採用由上述式(3)所示聚矽烷的情況時，最好烷基為甲基、乙基、或丙基的聚矽烷。此情況下，並無加熱時產生分解的烷基，且加熱時的膜收縮將較少，因此收縮應變時所產生的龜裂將減少，可獲得幾乎無龜裂之表面平坦性優越的透明被覆膜。

再者，具有上述式(3)所示重複單位的聚矽烷，可為直鏈狀、亦可為環狀，亦可含有直鏈狀聚矽烷與環狀聚矽烷之混合物。



五、發明說明 (18)

再者，此類聚矽烷的數平均分子量為 500 至 10,000，最好為 1,000 至 4,000 範圍內。若數平均分子量低於 500 的話，在加熱硬化時低分子量的聚矽烷將發揮，所獲得的透明被覆膜將較容易變為多孔質；反之，若分子量超越 10,000 的話，將有塗布流動性降低的傾向，且透明被覆膜之表面平坦性亦有降低的傾向。

上述基質成分前驅體單獨使用，或混合 2 種以上使用。

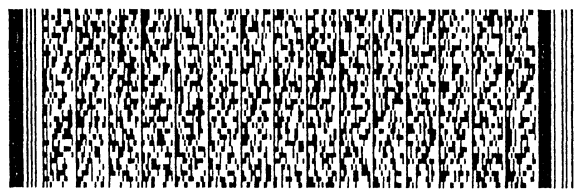
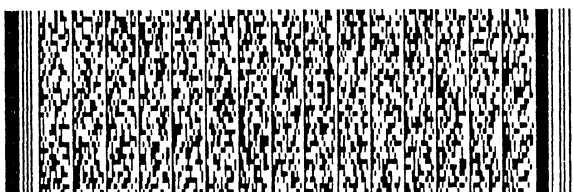
透明被覆膜形成用塗布液組成

可適於本發明中使用的透明被覆膜形成用塗布液，係將 (A) 基質形成成分、與 (B) 離子吸附性無機氧化物粒子，均勻溶解或分散於由水與有機溶劑所構成的混合溶劑中。

此類透明被覆膜形成用塗布液中所使用的有機溶劑，可使用選擇自如：醇類、醚類、甘油類、酮類等之中的週知有機溶劑。此類有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。

上述塗布液中的固形份濃度，若將 (A) 基質成分前驅體、及 (B) 離子吸附性無機氧化物粒子，換算為氧化物、氮化物之合計值的話，最好在 15 重量 % 以下。若此值超過 15 重量 % 的話，塗布液的保存安定性將有降低的傾向；反之，若此固形份濃度極端低的話，雖隨透明被覆膜膜厚將有不同，但是因為在為能獲得標的膜厚方面，需要重複多數次的塗布操作，因此固形份濃度在 0.1 重量 % 以上才具實用性。

(A) 基質形成成分係依氧化物、氮化物換算，最好在



五、發明說明 (19)

所形成的透明被覆膜中，於塗布液中含有 30至 95重量 %。

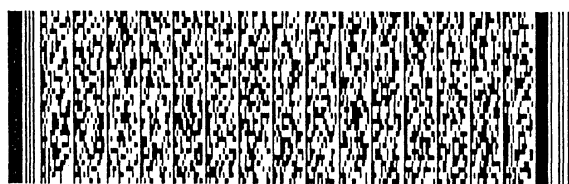
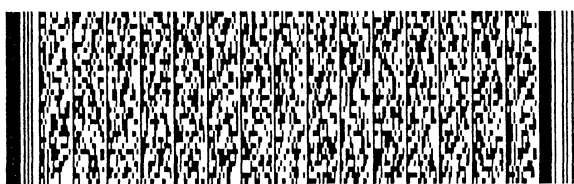
再者，(B)離子吸附性無機氧化物粒子係依氧化物換算，最好在所形成的透明被覆膜中，於塗布液中含有 5至 70重量 %。

若依此範圍使離子吸附性無機氧化物粒子存在於透明被覆膜中的話，便可在由此塗布液所獲得透明被覆膜表面上，即便由聚醯亞胺樹脂等疏水性較強的樹脂所構成的配向膜，亦可密接性佳的形成，同時可形成能有效減少液晶面板中之離子的透明被覆膜，若超過 70重量 %的話，透明被覆膜與透明電極膜間的密接性將降低，且透明被覆膜的平均表面粗糙度將無法達到 10nm以下。

再者，配合需要，當含有除該等離子吸附性無機氧化物粒子以外的絕緣性或導電性無機化合物微粒之情況時，在塗布液中，離子吸附性無機氧化物粒子、與離子吸附性無機氧化物粒子外的其餘微粒，最好在所形成的透明被覆膜中，依氧化物、氮化物之合計，存在有 5至 70重量 %範圍內的量。

再者，塗布液中的水分濃度最好在 0.1至 50重量 %範圍內。此數值若低於 0.1重量 %的話，聚矽烷與烷氧基金屬的加水分解、縮聚、及複合化將無法足夠，導致所獲得被覆膜的耐磨損性、耐久性將有降低的傾向；反之，若水分濃度超越 50重量 %的話，在塗布時塗布液將較容易從基材上剝落，而較不易形成被覆膜。

若採用上述塗布液的話，塗布液中所含 (A')基質形成



五、發明說明 (20)

前驅體、與 (B)離子吸附性無機氧化物粒子的混合比率，利用 (A')基質形成前驅體中所含金屬種類、(B)離子吸附性無機氧化物粒子的種類等，便可自由的控制所獲得被覆膜的折射率與介電率。

如此的話，藉由在具透明電極膜之基板的透明電極膜上，形成經控制折射率的透明被覆膜的話，便可防止其上所形成配向膜的折射率變高而可穿透看到電極等現象發生。

透明被覆膜之形成方法

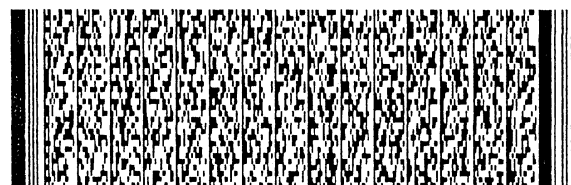
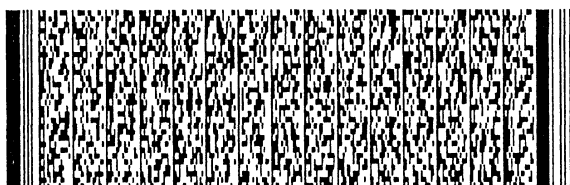
透明被覆膜可利用如在具透明電極膜的玻璃基材等基材表面上，將如上述的透明膜形成用塗布液，依浸塗法、旋塗法、噴塗法、輥塗法、橡膠版輪轉印刷

(flexographic printing)等方法進行塗布，接著在常溫至 90°C 下進行乾燥，然後加熱至 200°C 以上 (依情況亦有 300°C)而硬化等方法便可形成。

再者，形成於此基材上的透明被覆膜亦可依如下述方法施行硬化促進處理。

硬化促進處理具體而言，可舉例如：在上述塗布步驟或乾燥步驟之後，或在乾燥步驟中，對未硬化階段的被覆膜照射較可見光之波長更短的電磁波，或使未硬化階段的被覆膜曝曬於促進硬化反應的氣體環境中之處理。

對此種加熱前之未硬化階段被覆膜所照射的電磁波，具體而言，可例示如：紫外線、電子束、X線、 γ 線等，特別以紫外線為佳。



五、發明說明 (21)

在執行照射紫外線處理之際，譬如發光強度在約 250 nm與 360nm中乃屬極大值，紫外線源使用光強度 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上的高壓水銀燈，而照射 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 (最好 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上) 之能量的紫外線。

再者，促進加熱前未硬化階段之被覆膜硬化反應的氣體，可舉例如：氮、臭氧等。此外，當執行此種氣體處理之際，最好將未硬化階段的被覆膜，曝曬於氣體濃度 100 至 100,000ppm (最好 1000 至 10,000ppm) 的上述活性氣體環境中，1 至 60 分鐘。

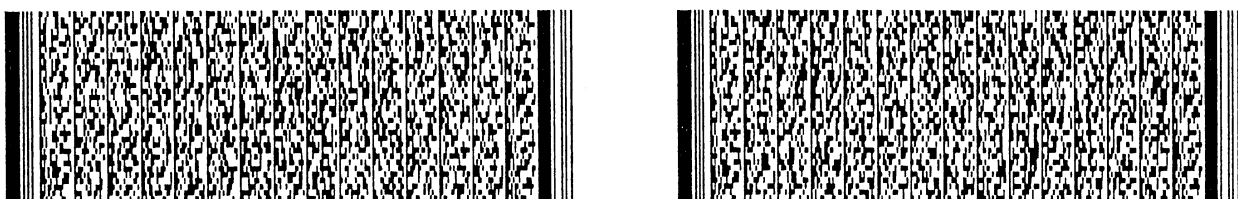
另外，此氣體處理係即便在加熱硬化後亦可獲得相同的效果。

若執行如上述硬化促進處理的話，便將促進透明被覆膜中所含乙醯丙酮配位螯合化合物、有機矽化合物、聚矽烷、烷氧基金屬等的縮聚、複合化，同時，亦將促進膜中所殘存之水與溶劑的蒸發。因此，便可緩和在接著的加熱步驟中所需要的加熱溫度、加熱時間等加熱硬化條件，而可有效促進具透明被覆膜之基板的製造。

配向膜 14

本發明之液晶顯示單元中所使用的配向膜係平均表面粗糙度 7nm 以下，最好在 3nm 以下。若配向膜之平均表面粗糙度超越 7nm 的話，因為液晶配向將呈不均勻且將產生構造缺陷 (曲折狀缺陷)，因此將產生顯示性能降低的問題。

本發明中所使用的配向膜，最好為由聚醯亞胺樹脂所構成的配向膜。聚醯亞胺樹脂較容易獲得平均表面粗糙度



五、發明說明 (22)

較小，且平滑性優越的配向膜。此類聚醯亞胺樹脂克推薦使用如：日產化學工業(股)產製：SE-150、RN1199，吉舒(股)(公司名，音譯)產製：RIXON ARIGHNER PIA-2910等。

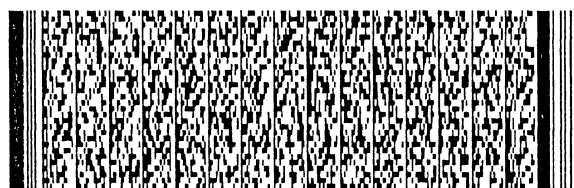
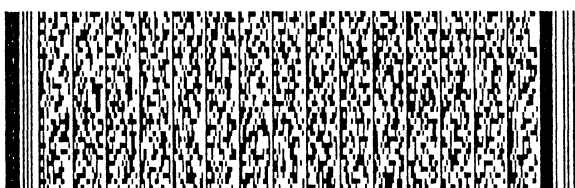
依此所獲得的配向膜，將形成於平均表面粗糙度 10nm 以下的透明被覆膜上，且配向膜的平均表面粗糙度在 7nm 以下，最好在 3nm 以下。

若配向膜之平均表面粗糙度在 7nm 以下的話，即便在採用強介電液晶、反強介電液晶的情況下，亦可獲得無產生構造缺陷(曲折狀缺陷)，且高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、高對比、大畫面顯示性能等均優越的液晶顯示單元。

配向膜形成方法

此種配向膜係可利用如後述的配向膜形成用樹脂塗料，依橡膠版輪轉印刷法、浸塗法、旋塗法、噴塗法、輥塗法等方法進行塗布、乾燥，接著再利用加熱處理的週知方法便可形成。其中，尤以旋塗法、橡膠版輪轉印刷法，因為較容易獲得平均表面粗糙度較小且平滑性優越的配向膜，因此屬較佳狀況。

再者，此時所採用的配向膜形成用樹脂塗料，可採用將上述聚醯亞胺述之前驅體(譬如聚醯胺酸)，配合需要，分散溶解於二甲基乙醯胺等有機溶劑中的溶液。若採用此種溶液為配向膜形成用樹脂塗料的話，便可輕易的獲得平均表面粗糙度較小且平滑性優越的配向膜。另外，此類情



五、發明說明 (23)

況下，最後必須施行加熱處理而聚醯亞胺化。

液晶 4

本發明之液晶顯示單元中所採用的液晶，可適當的採用強介電液晶、或反強介電液晶。

此種液晶向列型液晶 (nematic liquid crystal) 將隨分子排列的變化而不同，可利用電壓之正或負之極性，而瞬時切換雙極子的方向 (即，液晶分子的方向)，除具優越高速響應性之外，尚具有記憶特性或雙安定性。

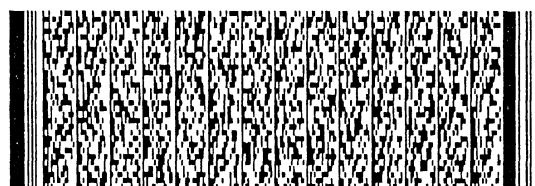
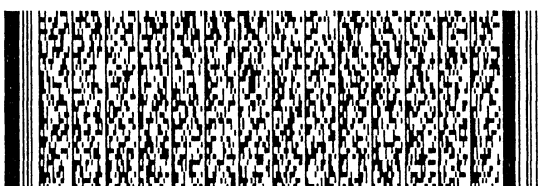
上述強介電液晶可推薦層列狀液晶 (smectic liquid crystal)，尤以對掌式層列狀液晶 (chiral smectic liquid crystal) 為佳，可舉例如：對掌式層列狀 C 層 (SmC*)、H 層 (SmH*)、I 層 (SmI*)、J 層 (SmJ*)、K 層 (SmK*)、G 層 (SmG*)、F 層 (SmF*) 等液晶。

此類強介電性液晶具體而言，可舉例如下述強介電性液晶，此時液晶分子的自發性極化絕對值為 2 至 500 nC/cm²，尤以 3 至 200 nC/cm² 範圍內者為佳。

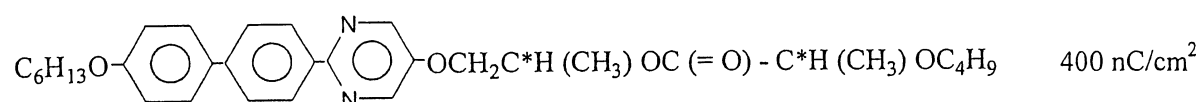
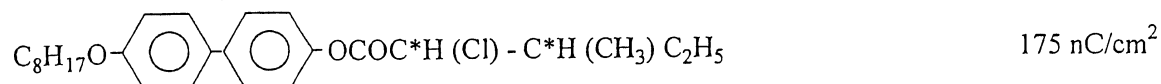
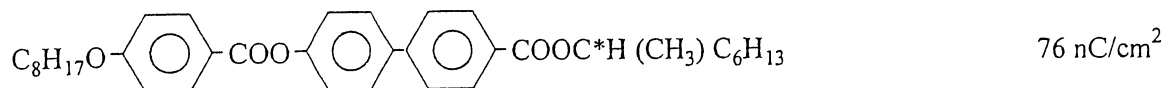
若自發性極化絕對值低於上述範圍的情況時，將隨使用溫度、液晶黏度而不同，響應速度將有呈現不足的狀況。

自發性極化絕對值若超越上述範圍的話，液晶黏度將有提高的傾向，此情況下，將有響應速度不足的狀況發生。

上述強介電液晶，可例示如下式所示者。

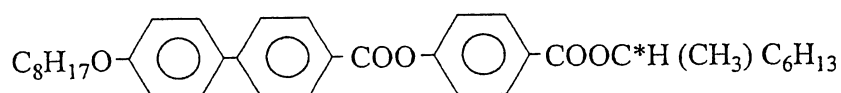


五、發明說明 (24)



再者，最好採用由該等液晶所衍生出的液晶。

再者，上述反強介電液晶，可例示如下式所示者。

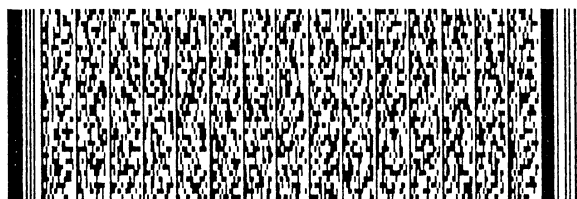


本發明中所採用的強介電液晶，配合需要可當作表示 V 字型開關特性（對驅動施加的極性，穿透率將構成對象）、或半 V 字型開關特性（對驅動施加的極性，穿透率並未構成對象）的強介電液晶單元使用。

高分子安定劑

● 本發明之液晶顯示單元亦可在上述液晶中同時含有高分子安定劑。高分子安定劑可採用高分子樹脂，若含有高分子安定劑的話，便可輕易形成顯示出上述 V 字型開關特性或半 V 字型開關特性的液晶層。

此時的液晶與液晶安定劑之調配比率，將隨所使用液晶種類而不同，液晶與高分子胺化劑之合計重量中的液晶



五、發明說明 (25)

安定劑係 1 至 30 重量 %，最好在 2 至 10 重量 % 範圍內。

當高分子安定劑的比率低於 1 重量 % 的情況時，將隨液晶種類而不同，但是將有無法將液晶層安定的保持於如 SmC 層上的情況，即便照射紫外線，亦仍無法獲得顯示出上述 V 字型開關特性或半 V 字型開關特性的強介電液晶單元。若高分子安定劑的比率超越 30 重量 % 的情況時，高分子安定劑將過多，而有降低高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、對比等的傾向。

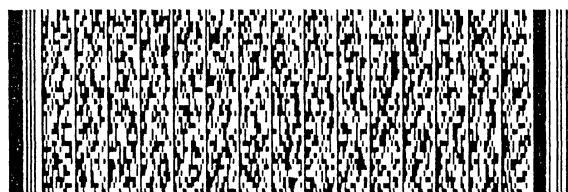
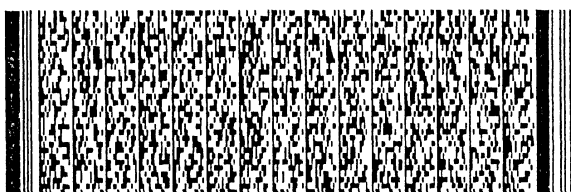
此類高分子安定劑可採用有機樹脂，其中最好為光機能樹脂，特別以採用紫外線或電子束硬化性之 1 價或多價丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸單體、或該等混合物。

具體而言，可舉例如：1,6-己二醇丙烯酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-乙基丙烯酸酯、丙烯酸硬脂酯、1,3-丁二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯等。

含有上述高分子安定劑的液晶層，譬如可調配上述紫外線硬化樹脂單體與液晶，並將其封入具透明電極膜的基板間並施加電壓，且在保持著上述 (SmC*)、(SmH*)、(SmI*) 等無缺陷狀態之液晶層的狀態下，照射紫外線，藉由使紫外線硬化樹脂單體產生硬化便可獲得。

依此方式所獲得具有含高分子安定劑之液晶層的液晶顯示單元，可輕易形成無缺陷狀態的結晶層，同時可長期安定的維持，所以，在高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、對比等方面均呈現優越狀態。

隔板



五、發明說明 (26)

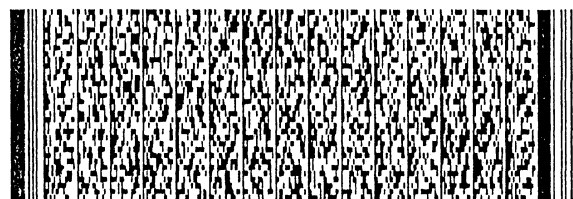
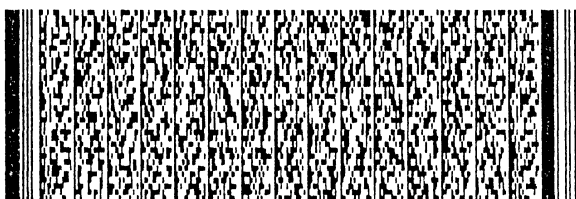
本發明之液晶顯示單元係可在上述呈相對向配置的透明電極膜間及/或周緣部中介設著隔板。隔板係可採用先前週知的隔板，可採用如：氧化矽、氧化鋁等無機氧化物粒子、聚有機矽氧化粒子等有機無機複合粒子或有機樹脂粒子等。

此時隔板的平均粒徑，最好較小於所使用液晶的螺旋間距，通常最好在 0.5 至 $10\mu\text{m}$ 範圍內，尤以在 1 至 $5\mu\text{m}$ 範圍內者為佳。

藉由隔板之平均粒徑在 0.5 至 $10\mu\text{m}$ 範圍內，且將液晶層厚度設定為較液晶螺旋間距為薄，便可解除液晶之螺旋構造並將液晶分子整合於單一方向上。若在此種狀態下，對液晶施加直流電流的話，便可利用電壓的正或負極性而切換雙極子的方向（即，液晶分子的方向）。在本發明中，若液晶採用上述強介電液晶或反強介電液晶的話，此切換時間在相較於向列型液晶元件等之情況下，前者將屬於非常快的，可獲得具有微秒級高速響應性的液晶顯示單元。

再者，可獲得即便去除電壓，仍可保持著液晶分子排列狀態之具有記憶特性、或液晶分子方向的二個安定狀態之雙安定性液晶顯示單元。

本發明的液晶顯示單元係如上述，在玻璃基板表面上形成透明電極膜，接著再於透明電極膜表面上形成透明被覆膜，再於該透明被覆膜表面上形成配向膜之後，配合需要依平行於研磨方向之方式，對配向膜朝 1 方向進行 1 次研磨處理，並將所獲得一對具透明被覆膜的基板，在其中一



五、發明說明 (27)

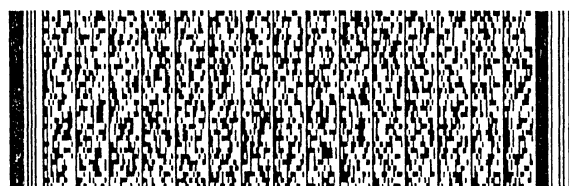
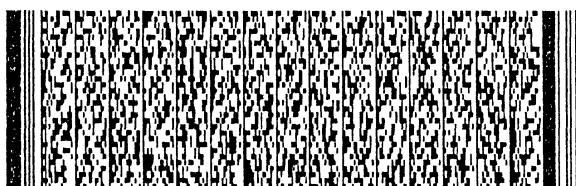
基板周緣部(除液晶注入口之外)處印刷封裝材料，並配合需要而散佈隔板粒子，並將基板依使透明被覆膜間呈相互相對向之方式進行貼合，然後植入液晶與配合需要的高分子安定劑，接著將注入口利用密封材料進行密封之後便可製成。

另外，密封材料可舉例如：環氧樹脂、苯酚樹脂等熱硬化性樹脂，此外如上述，亦可含隔板粒子。

[發明之效果]

如上述說明，本發明之構成液晶顯示單元的透明被覆膜，因為含有既定粒子範圍內的離子吸附性無機氧化物粒子，因此在透明電極膜上所形成透明被覆膜表面便具有優越平滑性，甚至與該被覆膜上所形成疏水性配向膜間的密接性亦將屬優越。此外，因為透明被覆膜上所形成配向膜表面亦極為平滑，因此液晶的配向性將較為優越。特別因為採用高分子安定劑而形成液晶，因此即便經過長時間亦不致產生構造缺陷，所以若採用本發明之液晶顯示單元的話，便可獲得具優越高速響應性、雙安定記憶性、耐衝擊性等之顯示裝置。

再者，因為在本發明中所使用的透明被覆膜中，含有具無機離子吸附能力的無機氧化物粒子，因此便可吸附並降低液晶層等之中的可動離子，因此可降低動作電壓並具高電壓保持特性，且可減少消耗功率，同時顯示性能亦優越。

實施例

五、發明說明 (28)

以下，利用實施例說明本發明，惟本發明並不僅限於該等實施例。

實施例 1

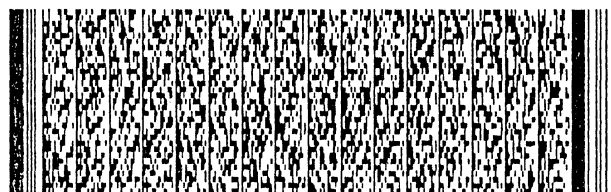
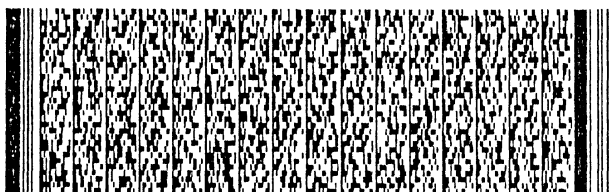
透明被覆膜形成用塗布液之調製

在基質成分前驅體的乙基氧化矽 28(SiO_2 濃度：28重量%)150g中，添加丁基溶纖劑 40g、己二醇 304.4g、濃度 61重量%硝酸 0.4g、及純水 15g，在室溫下攪拌 2小時。然後，在其中添加二性離子交換樹脂(三菱化學(股)產製：大椰旺(商品名，音譯))15g，經攪拌 1小時而脫離子後，去除兩性離子交換樹脂，而獲得乙基氧化矽的部分加水分解物(寡聚物)分散液。

在此分散液中，添加使無機酸微粒為平均粒徑 20nm的五氧化銻微粒($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、離子吸附容量 2.4mmol/g)，均勻分散於己二醇中之固形分濃度 10重量%無機離子吸附性微粒凝膠 90g，並攪拌 30分鐘。接著，添加二異丙氧基二辛基氧化鈦的異丙醇溶液(TiO_2 濃度：10重量%)60g、三丁氧基-單乙醯丙酮配位鋇的丁醇溶液(ZrO 濃度：13.5重量%)22.2g、己二醇 318g的混合物，並攪拌 48小時，而調製固形分濃度 6.0重量%的透明被覆膜形成用塗布液(A)。

透明被覆膜之形成

在附有經圖案化過之 ITO 顯示電極的玻璃基板(旭硝子(股)產製：30Ω/□以下、平均表面粗糙度=26.6nm)上，利用橡膠版輪轉印刷塗布著透明被覆膜形成用塗布液(A)，並將所獲得塗膜，在 90°C 下進行 5分鐘乾燥之後，再



五、發明說明 (29)

利用高壓水銀燈依累積光量 $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (利用 365nm 用偵測器) 的條件照射紫外線，然後再於 300°C 下進行 30 分鐘的燒結，而形成透明被覆膜 (A)。利用觸針式表面粗度計，測量著所獲得透明被覆膜 (A) 的膜厚，結果為 70nm 。

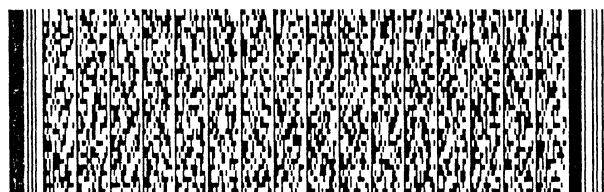
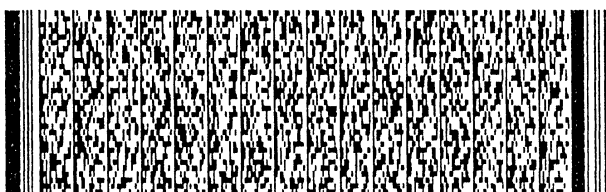
再者，透明被覆膜之平均表面粗糙度，如表 2 所示。

液晶顯示單元之製作

接著，在透明被覆膜 (A) 上，將聚醯亞胺膜形成用塗料 (日產化學 (股) 產製：RN1199)，利用橡膠版輪轉印刷進行塗布，並於 100°C 下乾燥 5 分鐘之後，再於 240°C 下施行 30 分鐘的加熱處理而形成配向膜 (聚醯亞胺膜)。此時，測量配向膜的平均表面粗糙度與下述密接性。結果如表 2 所示。

接著，依平行於上下基板之研磨方向的方式，對配向膜朝 1 方向進行 1 次研磨處理，而獲得在玻璃基板上依序層積著透明電極膜、透明被覆膜 (A)、及經研磨處理過之配向膜的一對具透明電極膜的基板。將所獲得一對具透明電極膜的基板，在其中一基板的密封部上，印刷著由環氧樹脂與氧化矽微粒 (觸媒化成工業 (股) 產製 SW-D1、平均粒徑 $1.8\mu\text{m}$) 所構成的密封用密封材，並將該等基板依透明電極膜間呈相對向之狀態進行貼合，並注入強介電液晶 (Clariant Japan 社產製：FELIX M4851/100，響應時間 $38\mu\text{s}$ 、仰角 30.5 (室溫))，接著利用密封材料將注入口予以密封，而製成液晶層厚度 $2\mu\text{m}$ 的液晶顯示單元 (A)。

相關所獲得液晶顯示單元 (A)，並依下述方法，針對



五、發明說明 (30)

可動離子量、顯示斑點、有無構造缺陷、耐衝擊性，進行評估。

結果如表 2 所示。

密接性

在配向膜表面上，利用刀子依縱橫 1mm 間隔刻劃出 11 條平行痕跡，而製成 100 個小格，在其中黏接上黏貼膠帶（賽路吩帶（商標、音譯）），然後觀察剝落該黏著膠帶時，配向膜未剝落而殘留於小格中的數量，並依照以下 4 階段進行分類而進行密接性的評估。

● 殘留小格數 95 個以上：◎

殘留小格數 90 至 95 個：○

殘留小格數 85 至 89 個：△

殘留小格數 84 個以下：×

可動離子量之測量

對所獲得液晶顯示單元 (A) 中之可動離子量，採用離子密度測量機（東陽科技公司產製：MTR-1），並依施加電壓 10V、三角波頻率數 0.1Hz 的條件進行測量。

觀察液晶顯示單元有無構造缺陷

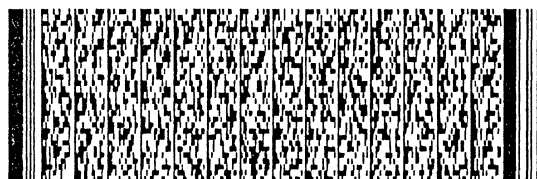
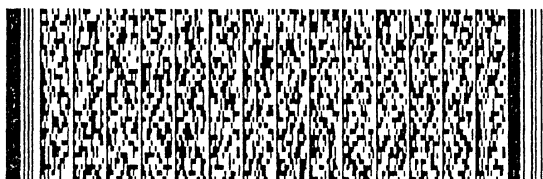
● 針對所獲得液晶顯示單元 (A)，觀察經偏光顯微鏡進行配向的液晶是否有構造缺陷。

完全未發現缺陷：○

僅發現些微缺陷：△

發現較多的缺陷：×

耐衝擊性



五、發明說明 (31)

針對上述完全無發現構造缺陷者，利用從 10cm 高度處的自由落體測試而賦予衝擊，如同上述觀察有無構造缺陷。

完全未發現缺陷：○

僅發現些微缺陷：△

發現較多的缺陷：×

製造重現性

將透明被覆膜 (A) 之形成，在其他 10 片基板上實施，並測量透明被覆膜的平均表面粗糙度。總計 10 片之透明被覆膜的平均表面粗糙度平均值為 6.9nm，最大值 7.3nm、最小值 6.8nm。

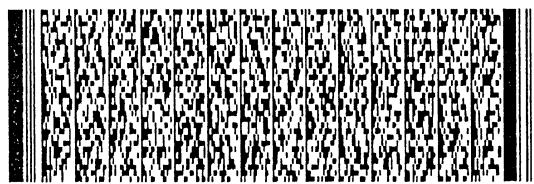
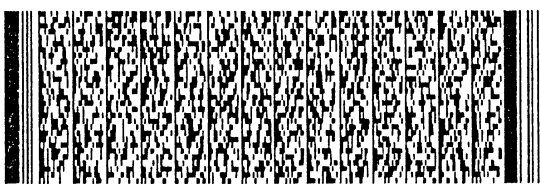
此外，在上述各透明被覆膜 (A) 上分別形成配向膜 (A)，並測量總計 10 片之配向膜的平均表面粗糙度平均值為 2.2nm，最大值 2.3nm、最小值 2.1nm。

實施例 2

除採用無機氧化物微粒為氧化矽・氧化鋁 (觸媒化成工業 (股) 產製：USB 凝膠) 進行乾燥而所獲得平均粒徑 25nm、離子吸附容量 0.5mmol/g 的氧化矽・氧化鋁微粒 ($0.75\text{SiO}_2 \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$) 之外，其餘均如同實施例 1，調製透明被覆膜形成用塗布液 (B)。接著，如同實施例 1，形成透明被覆膜、配向膜，並測量配向膜之平均表面粗糙度及密接性。

結果如表 2 所示。

然後，如同實施例 1 製成液晶顯示單元 (B)。相關所獲



五、發明說明 (32)

得液晶顯示單元(B)，評估可動離子量、有無構造缺陷、耐衝擊性。

結果如表 2 所示。

實施例 3

在如同實施例 1 般的形成透明被覆膜之後，在液晶層中封入經調配光機能樹脂單體為丙烯酸酯單體 UCL-003 (大日本油墨(股)(公司名，音譯)產製) 6 重量 % 的強介電液晶 (Clariant Japan 社產製：FELIX M4851/100，響應時間 38 μ s、仰角 30.5 (室溫))，然後在對液晶單元施加電壓 (交流電壓：振幅 ± 10 V、三角波頻率數 2kHz) 的狀態下，照射紫外線 (UV 波長：365nm、照射強度：2mW/cm²) 240 秒，而製成液晶層厚度 2 μ m 的液晶顯示單元 (C)。

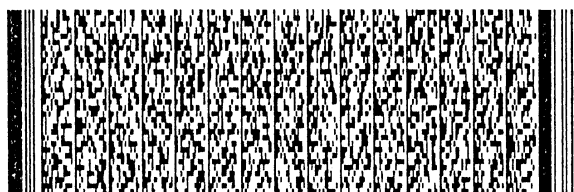
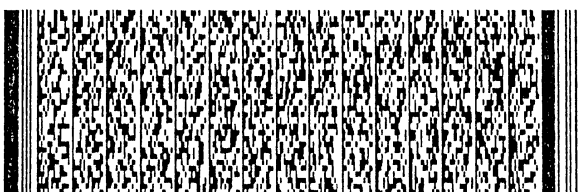
針對所獲得液晶顯示單元 (C)，評估可動離子量、有無構造缺陷、耐衝擊性。

結果如表 2 所示。

比較例 1

透明被覆膜形成用塗布液之調製

在基質成分前驅體的乙基氧化矽 28 (SiO₂ 濃度：28 重量 %) 160g 中，添加丁基溶纖劑 40g、己二醇 304.4g、濃度 61 重量 % 硝酸 0.4g、及純水 15g，在室溫下攪拌 2 小時。然後，在其中添加二性離子交換樹脂 (三菱化學(股)產製：大椰旺 (商品名，音譯)) 15g，經攪拌 1 小時而脫離子後，再去除兩性離子交換樹脂，而獲得乙基氧化矽的部分加水分解物 (寡聚物) 分散液。



五、發明說明 (33)

在此分散液中，添加二異丙氧基二辛基氧化鈦的異丙醇溶液 (TiO_2 濃度：10重量%) 90g、三丁氧基-單乙醯丙酮配位銨的丁醇溶液 (ZrO_2 濃度：13.5重量%) 44.4g、己二醇 265.8 的混合物，並攪拌 48 小時，而調製固形分濃度 6.0 重量 % 的透明被覆膜形成用塗布液 (B)。

接著，除採用此透明被覆膜形成用塗布液 (B) 之外，其餘均如同實施例 1 製成液晶顯示單元 (D)。

相關所獲得液晶顯示單元 (D)，就可動離子量、顯示斑點、有無構造缺陷、耐衝擊性進行評估。

結果如表 2 所示。

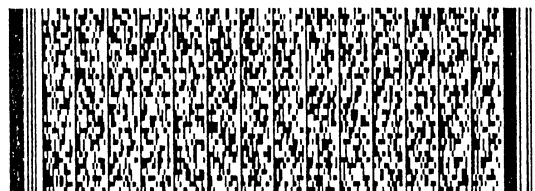
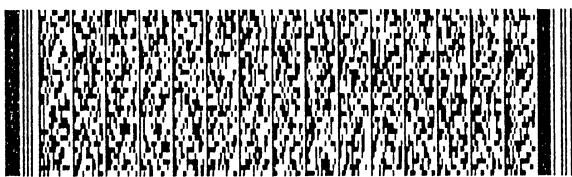
製造重現性

將透明被覆膜 (E) 之形成，在其他 10 片基板上實施，並測量透明被覆膜的平均表面粗糙度。總計 10 片之透明被覆膜的平均表面粗糙度平均值為 12.5nm，最大值 15.3nm、最小值 11.8nm。

此外，在上述各透明被覆膜 (E) 上分別形成配向膜 (E)，並測量總計 10 片之配向膜的表面粗糙度。總計 10 片之配向膜平均表面粗糙度的平均值為 3.5nm，最大值 4.1nm、最小值 2.9nm。

比較例 2

除採用將觸媒化成工業 (股) 產製：嘉德羅依德 SI-80P (商品名，音譯)、平均粒徑 80nm 予以乾燥而所獲得氧化矽粒子 ($\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$) 之外，其餘均如同實施例 1，調製透明被覆膜形成用塗布液 (C)。



五、發明說明 (34)

接著，除採用此透明被覆膜形成用塗布液 (C) 之外，其餘均如同實施例 1，製成液晶顯示單元 (E)。

相關所獲得液晶顯示單元 (E)，評估可動離子量、有無構造缺陷、耐衝擊性。

結果如表 2 所示。

比較例 3

接著，除未形成透明被覆膜之外之外，其餘均如同實施例 3，製成液晶顯示單元 (F)。

相關所獲得液晶顯示單元 (F)，評估可動離子量、有無構造缺陷、耐衝擊性。

結果如表 2 所示。



五、發明說明 (35)

表 2

	(B)無機氧化物微粒				透明被覆膜		配向膜		液晶				
	氧、外物 微粒	結晶水 n	平均粒徑 nm	離子吸附容量 mmol/g	膜厚 nm	平均表面 粗糙度 2Ra nm	種類	平均表面 粗糙度 2Ra nm	密接性	種類	可動離子 nC/cm ²	有無構 造缺陷	耐衝 擊性
實施例 1	Sb ₂ O ₃	2.7	20	2.4 (Na)	70	7	RN1199	2.2	◎	FLC	<1	○	△
實施例 2	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	0.3	25	0.5 (Na)	60	9	RN1199	2.8	◎	FLC	<1	○	△
實施例 3	Sb ₂ O ₃	2.7	10	2.4 (Na)	70	7	RN1199	2.2	◎	PS-FLC	<1	○	○
比較例 1	—	—	—	—	70	12	RN1199	3.4	×	FLC	19.6	○	×
比較例 2	SiO ₂	0.1	80	0.01 (Na)	90	16	RN1199	3.5	○	FLC	12.4	×	×
比較例 3	—	—	—	—	—	—	RN1199	8.3	×	PS-FLC	24	△	○

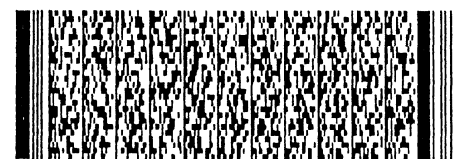


圖式簡單說明

[圖式簡單說明]

第 1 圖係本發明的液晶顯示單元概略剖視圖。

- | | | | |
|----|--------|----|-----------|
| 1 | 液晶顯示單元 | 2 | 具透明電極膜之基板 |
| 4 | 液晶 | 5 | 間隔物 |
| 11 | 玻璃基板 | 12 | 透明電極膜 |
| 13 | 透明被覆膜 | 14 | 配向膜 |
| d | 間隔 | | |



四、中文發明摘要 (發明名稱：液晶顯示單元)

本發明係提供可適用於高速響應性、高視野角、雙安定記憶性、高對比、大畫面顯示等的液晶顯示單元。

本發明的液晶顯示單元係使至少在其中一基板的表面上依序層積著透明電極膜、透明被覆膜及配向膜的一對具透明電極膜之基板，以使該等透明電極膜間呈相對向之方式隔開既定間隔而配置著，並在此一對具透明電極膜之基板間所隔開間隙中封入液晶的液晶顯示單元；其中，(i)上述透明被覆膜係由基質(A)與離子吸附性無機氧化物微粒(B)所構成；(ii)該離子吸附性無機氧化物微粒的平均粒徑在1nm至50nm範圍內；(iii)上述配向膜的平均表面粗糙度在7nm以下；(iv)上述液晶係強介電液晶或反強介電液晶。

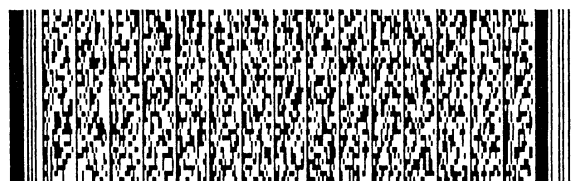
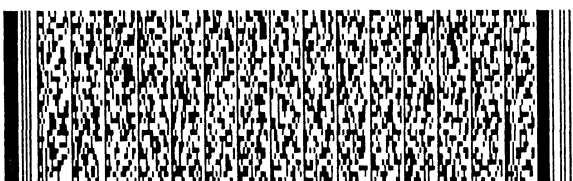
本案代表圖：第1圖

1 液晶顯示單元

2 具透明電極膜之基板

六、英文發明摘要 (發明名稱：LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL)

A liquid crystal display cell having high-speed response, high view angle, memory property of bistability and high contrast, and applicable to a display device such as a large screen display device is provided. The liquid crystal display cell has a pair of substrates with attached transparent electrodes, which consists of a transparent electrode film, a transparent

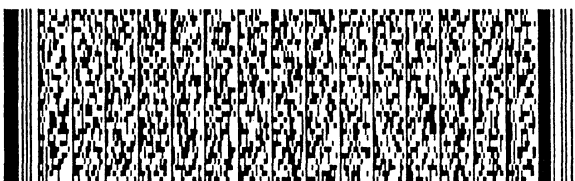


四、中文發明摘要 (發明名稱：液晶顯示單元)

- | | | | |
|----|-----------|----|-----------|
| 4 | 液 晶 | 5 | 間 隔 物 |
| 11 | 玻 璃 基 板 | 12 | 透 明 電 極 膜 |
| 13 | 透 明 被 覆 膜 | 14 | 配 向 膜 |
| d | 間 隔 | | |

六、英文發明摘要 (發明名稱：LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL)

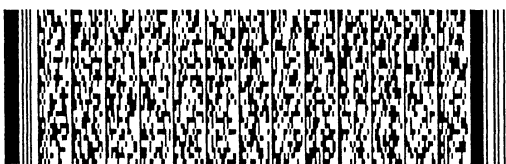
coating film and an oriented film, successively laminated on at least a surface of one substrate and of which the respective transparent electrodes are placed opposite to each other, keeping a specified interval, and has a liquid crystal filled in the empty gap between the pair of the substrates with the attached transparent electrodes, wherein: (i) the transparent coating



四、中文發明摘要 (發明名稱：液晶顯示單元)

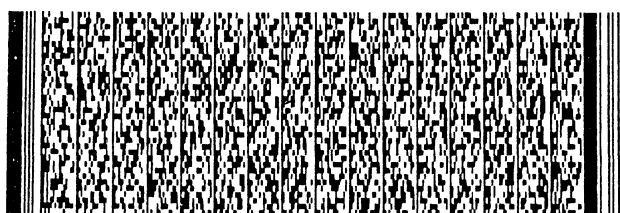
六、英文發明摘要 (發明名稱：LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL)

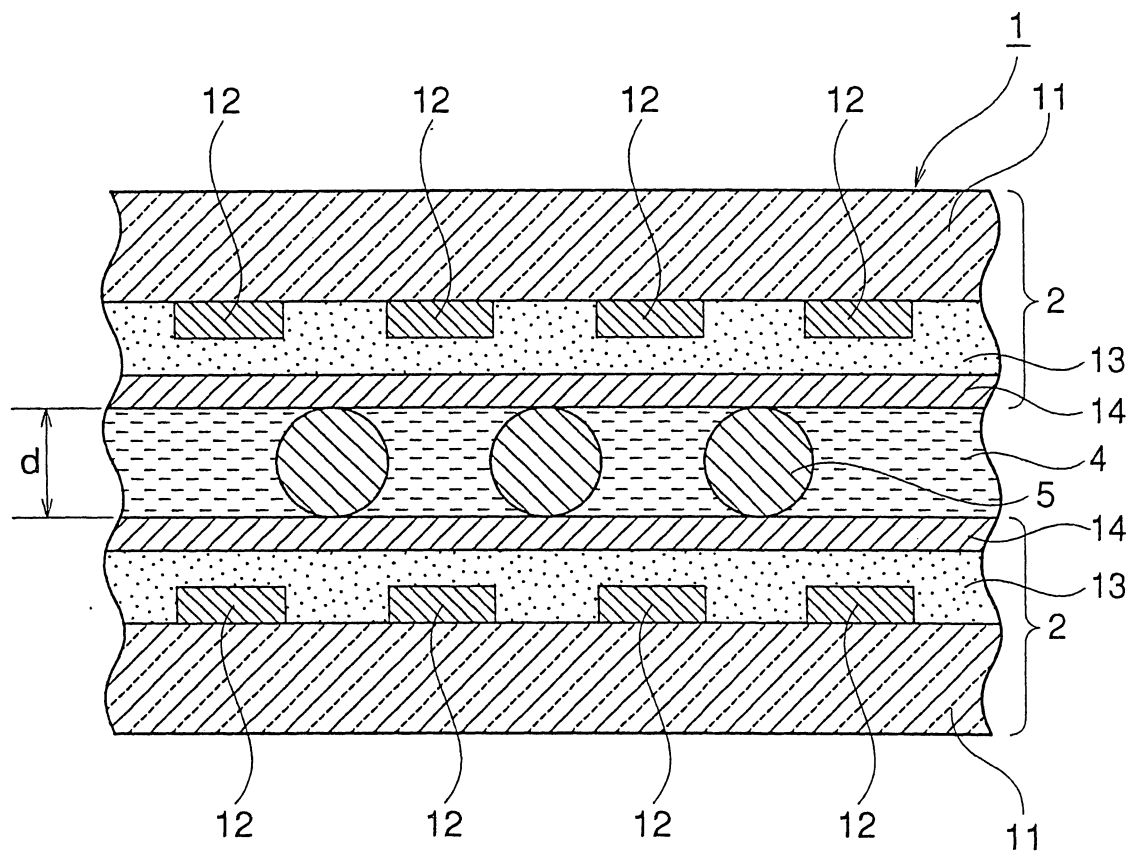
film is comprised of a matrix (A) and ion-adsorbing inorganic fine particles (B), (ii) the average particle size of the ion-adsorbing inorganic fine particle ranges from 1nm to 50nm, (iii) the average surface roughness of the oriented film is under 7nm, and (iv) the liquid crystal is a ferroelectric liquid crystal or an antiferroelectric liquid crystal.



六、申請專利範圍

1. 一種液晶顯示單元，係使至少在其中一基板的表面上依序層積著透明電極膜、透明被覆膜及配向膜的一對具透明電極膜之基板，以使該等透明電極膜間呈相對向之方式隔開既定間隔而配置著，並在此一對具透明電極膜之基板間所隔開間隙中封入液晶的液晶顯示單元；其中，
 - (i)該透明被覆膜係由基質(A)與離子吸附性無機氧化物微粒(B)所構成；
 - (ii)該離子吸附性無機氧化物微粒的平均粒徑在1nm至50nm範圍內；
 - (iii)該配向膜的平均表面粗糙度在7nm以下；
 - (iv)該液晶係強介電液晶或反強介電液晶。
2. 如申請專利範圍第1項之液晶顯示單元，其中，該強介電液晶係層列狀液晶或對掌式層列狀液晶。
3. 如申請專利範圍第1或2項之液晶顯示單元，其中，該強介電液晶或反強介電液晶係更含有高分子安定劑。
4. 如申請專利範圍第3項之液晶顯示單元，其中，該高分子安定劑係光機能樹脂。





第 1 圖