

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410102242.8

G02F 1/1335 (2006.01)  
G02F 1/13363 (2006.01)  
G02F 1/133 (2006.01)  
G02B 5/30 (2006.01)  
C09K 19/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100426079C

[22] 申请日 1998. 12. 26

[21] 申请号 200410102242.8

分案原申请号 98111676.0

[30] 优先权

[32] 1997. 12. 26 [33] JP [31] 360751/97

[32] 1997. 12. 26 [33] JP [31] 360752/97

[73] 专利权人 日石三菱株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 依田英二 沼尾洋介 丰冈武裕

[56] 参考文献

JP9157653 A 1997. 6. 17

US5578243 A 1996. 11. 26

US5583679 A 1996. 12. 10

WO9610768 A1 1996. 4. 11

CN1104340A 1995. 6. 28

CN87106251A 1988. 5. 4

JP7306406 A 1995. 11. 21

审查员 张 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

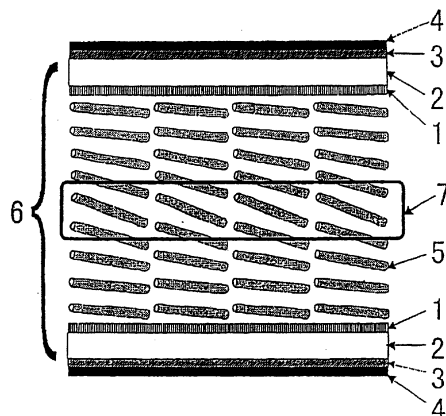
权利要求书 1 页 说明书 65 页 附图 15 页

[54] 发明名称

液晶显示器

[57] 摘要

本发明提供显示对比度、灰度特性和显示色的视场角特性改进的扭曲向列型液晶显示器。该扭曲向列型液晶显示器由补偿薄膜、驱动用扭曲向列型液晶盒以及 2 枚偏振光板构成，其中构成上述液晶盒的向列液晶的折射率的各向异性 ( $\Delta n$ ) 和在该液晶盒中的液晶层的厚度 ( $d$ ) 的积 ( $\Delta nd$ ) 是 200nm ~ 500nm 以下，并且驱动用扭曲向列型液晶盒在白显示时的驱动电压设定为使构成液晶盒的向列液晶分子的倾斜角为 10 ~ 30 度。



1. 扭曲向列型液晶显示器, 至少由下列部件组成: 由光学上显示正单轴性的液晶性高分子形成的、使该液晶性高分子在液晶状态形成的向列掺杂取向固定化的至少 1 枚补偿薄膜, 由配备电极的一对透明基板和夹持在基板之间的向列液晶构成的驱动用扭曲向列型液晶盒, 以及配置在该液晶盒的上下的 2 枚偏振光板, 其中上述驱动用扭曲向列型液晶盒在白显示时的驱动电压设定为使构成液晶盒的向列液晶分子相对于基板平面的倾斜角为 10~30 度。

2. 根据权利要求 1 的显示器, 其中在光学上显示正单轴性的液晶性高分子的一端或两端具有 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 长链取代的烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 长链氟代烷基, 该 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 长链取代的烷基在所述高分子一端上的数目 a 为 0 或 1, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 长链氟代烷基在所述高分子一端上的数目 b 为 0 或 1, 且 a+b 之和不为 0。

3. 根据权利要求 2 的显示器, 其中液晶性高分子是液晶性聚酯。

4. 根据权利要求 1 的显示器, 其中倾斜角为 15~25 度。

5. 驱动扭曲向列型液晶显示器的方法, 所述显示器至少由下列部件组成: 由光学上显示正单轴性的液晶性高分子形成的、使该液晶性高分子在液晶状态形成的向列掺杂取向固定化的至少 1 枚补偿薄膜; 由配备电极的一对透明基板和夹持在基板之间的向列液晶构成的驱动用扭曲向列型液晶盒; 以及配置在该液晶盒的上下的 2 枚偏振光板, 其中驱动用扭曲向列型液晶盒在白显示时的驱动电压设定为使构成液晶盒的向列液晶分子相对于基板平面的倾斜角为 10~30 度。

## 液晶显示器

本申请是分案申请，原申请的申请号为98111676.0，申请日为1998年12月26日，发明名称为“液晶显示器”。

### 技术领域

本发明是关于显示对比度、灰度特性和显示色的视场角特性得到改进的扭曲向列型液晶显示器。

### 背景技术

使用 TFT 元件或者 MIM 元件等的有源驱动的扭曲向列型液晶显示器（以下简称 TN-LCD），除了称作薄型、轻量、低耗电力的 LCD 的本来优点之外，具有匹敌于从正面看时 CRT 的图像质量，因此正在作为笔记本电脑、便携式电视、便携式情报末端等显示器被广泛普及。但是，在以往的 TN-LCD 中，因为液晶分子具有的折射率各向异性，所以本质上不可避免从斜方向看时显示色变化或者称作显示对比度降低的视场角的问题，因而强烈希望对其进行改进，正在进行了改进的各种尝试。

已提出以下的方法，并正在进行开发、试制，即，分割一个像素、以一定的比变化向各个像素施加的外加电压的方法（半灰度标度法），分割一个像素、变化各个像素下的液晶分子的立起方向的方法（畴分割法），对液晶施加横电场的方法（IPS 法），驱动垂直取向的液晶的方法（VA 液晶法），或者将弯曲取向盒和光学补偿板组合的方法（OCB 法）等。

但是，这些方法虽然具有一定的效果，却必须改变取向膜、电极、液晶取向等，因而需要建立为此的制造技术并新设制造设备，其结果导致制造难度和成本升高。

另一方面，有完全不改变 TN-LCD 的结构，通过将光学补偿薄膜组合到以往的 TN-LCD 中，扩大视场角的方法。该方法不需要 TN-LCD 制造设备的改进、增设，具有在成本上优越、能简便使用的优点，因此正引人注目，而被许多人提出。

在正常白色（NW）模式的 TN-LCD 中发生视场角问题的原因，是外加电压的黑显示时的盒中的液晶处于取向状态。该场合的液晶大致垂直取向，光学上成为正单轴性。因此作为为了扩大视场角的光学补偿膜，为了补偿液晶盒的黑显示时的正单轴性，已提出使用光学上显示负单轴性的薄膜。另外也提出盒中的液晶，即使在黑显示时，也着眼于在取向膜界面附近与盒界面平行或者达到倾斜取向，

通过使用光学轴倾斜的负单轴性的薄膜进行补偿, 进一步提高视场角扩大效果的方法。

例如在特开平 4-349424、6-250166 号公报中提出使用螺旋轴倾斜的胆甾醇薄膜的光学补偿薄膜和使用该薄膜的 LCD。但是制造螺旋轴倾斜的胆甾醇薄膜是困难的, 实际上在这些特开平公报中也完全没有记载为了使螺旋轴倾斜的方法。另外在特开平 5-249547、6-331979 号公报中提出使用光轴倾斜的负单轴性补偿器的 LCD, 作为具体的实施方式, 使用多层薄膜补偿器。进而在特开平 7-146409、8-5837 号公报等中提出, 作为光轴倾斜的负单轴性补偿薄膜, 使用使圆盘状 (discotic) 液晶进行倾斜取向的光学补偿薄膜及使用该薄膜的 LCD。但是圆盘状液晶的化学结构复杂, 合成是复杂的。另外因为是低分子液晶, 在进行薄膜化的场合, 必须进行光交联等的复杂工艺, 伴随工业制造困难的结果, 使成本变高。

作为补偿薄膜的其他形态, 也提出使用具有正单轴性的液晶高分子的取向薄膜。例如在特开平 7-140326 号公报中提出由扭曲倾斜取向的液晶性高分子薄膜构成的 LCD 用补偿板, 被用于扩大 LCD 的视场角。但是在给予倾斜取向的同时, 要导入扭曲取向, 这在工业上是不容易的。另外在特开平 7-198942、7-181324 号公报中作为类似技术, 提出由使向列液晶性高分子的光轴与板面交叉地进行取向的薄膜构成的视角补偿板及使用该补偿板的 LCD。但是在该场合也使用使光轴简单倾斜的补偿板, 因此不还能说视场角的扩大效果是充分的。

本发明是解决这些上述的问题, 通过将特定的驱动用扭曲向列型液晶盒和向列掺杂取向补偿薄膜进行组合, 提供以往没有的高对比度的、达到广视场角化的扭曲向列型液晶显示器。

即, 本发明的一个方面是扭曲向列型液晶显示器, 其特征是, 至少由下列部件组成: 基本上由光学上显示正单轴性的液晶性高分子形成的、使该液晶性高分子在液晶状态形成的向列掺杂取向固定化的至少 1 枚补偿薄膜, 由配备电极的一对透明基板和夹持在基板之间的向列液晶构成的驱动用扭曲向列型液晶盒, 以及配置在该液晶盒的上下的 2 枚偏振光板, 其中构成上述液晶盒的向列液晶的折射率各向异性 ( $\Delta n$ ) 和该液晶盒中的液晶层的厚度 ( $d$ ) 的积 ( $\Delta nd$ ) 在 200nm~500nm 的范围。

本发明的第二个方面是扭曲向列型液晶显示器, 其特征是, 至少由下列部件

组成：基本上由光学上显示正单轴性的液晶性高分子形成的、使该液晶性高分子在液晶状态形成的向列掺杂取向固定化的至少1枚补偿薄膜，由配备电极的一对透明基板和夹持在基板之间的向列液晶构成的驱动用扭曲向列型液晶盒，以及配置在该液晶盒的上下的2枚偏振光板，其中上述驱动用扭曲向列型液晶盒在白显示时的驱动电压设定为使构成液晶盒的向列液晶分子的倾斜角为10~30度。

本发明的第三个方面是驱动扭曲向列型液晶显示器的方法，其特征在于上述驱动用扭曲向列型液晶盒在白显示时的驱动电压设定为使构成液晶盒的向列液晶分子的倾斜角为10~30度。

#### 附图的简单说明

图1是本发明中的倾斜方向的概念图。

图2是本发明中的预倾斜方向的概念图。

图3是在薄膜的倾斜角测定中使用的光学测定系统的配置图。

图4是在补偿薄膜的倾斜角测定中使用的光学测定系统中的试料和偏振光板的轴方位的关系图。

图5是在参考例中的表观延迟值和试料的倾斜角的关系图。

图6是在参考例中的补偿薄膜浸渍后的膜厚和在正面的表观延迟值的关系图。

图7是薄膜的取向结构的概念图。

图8是在实施例1和2中的各光学元件的轴配置。

图9是实施例1的等对比度曲线。

图10是实施例2的等对比度曲线。

图11是比较例1的等对比度曲线。

图12是在白显示时的驱动用扭曲向列型液晶盒的概念图。

- |       |               |
|-------|---------------|
| 1, 1' | 电极            |
| 2, 2' | 透明基板          |
| 3, 3' | 补偿薄膜          |
| 4, 4' | 偏振光板          |
| 5     | 向列液晶分子        |
| 6     | 驱动用扭曲向列型液晶盒   |
| 7     | 在液晶盒的厚度方向的中央部 |

图 13 是在参考例 2 中, 存在于驱动用扭曲向列型液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角测定中使用的光学测定系统的配置图。

图 14 是在参考例 2 中, 存在于驱动用扭曲向列型液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角测定中使用的光学测定系统的试料和偏振光板的轴方位的关系图。

图 15 是一边外加电压, 一边向存在于驱动用扭曲向列型液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的长轴方向倾斜而测定的透射率、试料的倾斜角的关系及由计算求出的透射率的关系图。

图 16 是在实施例 3 和 4 中的各光学元件的轴配置图。

图 17 是在实施例 3 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性图。

图 18 是在实施例 4 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性。

图 19 是在比较例 2 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性图。

图 20 是在比较例 3 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性图。

图 21 是在比较例 4 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性图。

图 22 是在比较例 5 中的左右和上下(上方向是视场角正)的灰度特性图。

以下, 更详细地说明本发明。

## 发明内容

如果以驱动方式将在本发明中使用的驱动用扭曲向列型液晶盒(以下简称为 TN 液晶盒)进行分类, 则可细分为单纯矩阵方式、使用有源元件作为电极的 TFT(Thin Film Transistor)电极、使用 MIM(Metal Insulator Metal)和 TFD(Thin Film Diode)作为电极的有源矩阵方式等。本发明对于任何驱动方式的 TN 液晶盒都能发挥显著的效果。

在本发明第一方面中使用的 TN 液晶盒, 以该液晶盒的折射率各向异性( $\Delta n$ )和该液晶盒的液晶层的厚度( $d$ )的积表示的( $\Delta nd$ )值通常是 200nm~500nm 以下, 较好是 250nm~470nm 以下, 特别更好是 300nm~450nm 以下, 最好是 300nm~400nm 的范围。在大于 500nm 时, 与像后面所说的补偿薄膜组合时有视场角改进效果不够的危险, 并且有应答速度变慢的可能性。在小于 200nm 时, 与该补偿薄膜组合时虽然有改进视场角的效果, 但存在发生正面的亮度、对比度降低的危险。

在本发明第二方面中使用的 TN 液晶盒的驱动电压, 其特征在于通过将白显示时的该液晶盒的向列液晶分子的倾斜角设定在希望的值。所谓本发明中的向列液晶分子的倾斜角是存在于该液晶盒的厚度方向的中央部(以图 12 的实线包围的部

分(7)) 的向列液晶分子的倾斜角。

一般在正常白色模式的 TN 液晶盒中, 在无外加电压时, 存在于该液晶盒的膜厚方向的中央部的向列液晶分子的倾斜角, 与盒基板界面的预倾斜角的值大致相等, 并且由于为了扭曲结构的稳定化而添加的手性剂的影响, 成为比该预倾斜角小的值。并且在白显示时的驱动电压, 通常设定为无外加电压或者设定在使无外加电压时的向列液晶的取向结构不变化的电压。

在本发明中使用的 TN 液晶盒的白显示时的驱动电压, 与如上所述的驱动电压的设定方法不同, 存在于该液晶盒的厚度方向的中央部的向列液晶分子的倾斜角, 作为绝对值通常成为 10~30 度, 最好成为 15~25 度地进行设定。在倾斜角成为大于 30 度地设定驱动电压的 TN 液晶盒与后述的补偿薄膜组合而使用的场合, 虽然视场角特性得到改进, 但有正面亮度降低、产生对比度低下的危险。另外在使用倾斜角小于 10 度地设定驱动电压的 TN 液晶盒的场合, 即使与该补偿薄膜组合, 也缺乏视场角特性的改进效果。

用于使上述倾斜角设定成 10~30 度的范围的驱动电压, 随构成 TN 液晶盒的向列液晶的弹性常数、该液晶盒的盒间隙、扭曲角、预倾斜角等不同而异, 因此不能一概而言, 但是作为绝对值通常是 0.1V~2.3V、最好是 0.3V~2.1V 的范围。设定驱动电压在上述范围以外时, 不能得到所希望的倾斜角。并且在与后述的补偿薄膜组合时, 缺乏视场角特性的改进效果。

另外在本发明中, 关于驱动电压的外加方法没有特别的限制。通常作为外加电压的方法, 有从外部的驱动电路对盒基板内侧的电极外加直接电压的方法, 在电极上配置 2 端子的非线性元件或者 3 端子的有源元件、利用该非线性元件的开关外加电压的方法等。在此作为 2 端子的非线性元件可例示出利用使用强介电体的容量的非线性元件、显示电阻的非线性的二极管、MIM(Metal Insulator Metal)、可变电阻等。另外作为 3 端子的有源元件, 可例示出在盒基板上形成的 TFT(Thin Film Transistor)、MOS(Metal-Oxide Semiconductor)阵列、SOS(Silicon on Sapphire)等。另外还有在 TN 液晶盒的外侧另外设置放电盒, 对该液晶盒外加通过放电产生的电压的方法。在本发明中任何方法都可以使用。

另外, 在本发明中使用的 TN 液晶盒, 以包含在该液晶盒中的向列液晶的折射率各向异性( $\Delta n$ )和该液晶盒的液晶层的厚度(d)的积表示的 $\Delta nd$  值, 通常是 300nm~500nm 为佳。在大于 500nm 的场合, 与后述的补偿薄膜组合时有缺乏视

场角改进的效果。并且也有应答速度变慢的可能性。进而在小于300nm的场合，与该补偿薄膜组合时，虽然有改进视场角的效果，但产生正面的亮度、对比度降低的危险。

在本发明的第一和第二方面，对于TN液晶盒，为了减少向列液晶的液晶分子的取向缺陷，最好对该液晶分子预先给予预倾斜角。预倾斜角通常是 $5^\circ$ 以下。

另外，一般对TN液晶盒来说，该液晶盒内的向列液晶的长轴在上下基板间扭曲大约 $90^\circ$ 。在对液晶盒不外加电压的状态，入射的直线偏振光，由于其旋光性扭曲 $90^\circ$ 而射出。对液晶盒一外加电压，液晶分子的长轴就沿电场方向取向，旋光性消失。因此为了充分得到该旋光效果，在本发明中使用的TN液晶盒的螺旋角通常是 $70^\circ\sim 110^\circ$ ，最好是 $85^\circ\sim 95^\circ$ 。再者，该液晶盒中的液晶分子的扭曲方向，无论左方向和右方向的哪一个都可以。

接着说明在本发明中使用的补偿薄膜。该补偿薄膜由光学上显示正单轴性的液晶性高分子，具体地说由①光学上显示正单轴性的液晶性高分子化合物，或者②含有至少1种的该液晶性高分子化合物的、光学上显示正单轴性的液晶性高分子组合物构成，将该液晶性高分子化合物或者该液晶性高分子组合物在液晶状态形成的向列掺杂取向固定化而形成。

该补偿薄膜，是将向列掺杂取向固定化的薄膜，因此液晶性高分子的导向矢在薄膜的膜厚方向的所有位置都朝向不同的角度。因此在该补偿薄膜作为称作薄膜的结构体看到的场合，已经不存在光轴。

这样的向列掺杂取向被固定化的补偿薄膜，在该薄膜的上面和下面光学上是不等效的。因此，配置在上述中说明的TN液晶盒中时，无论将哪一个面配置在该液晶盒一侧，视场角扩大效果多少有些不同。在本发明中不论配置哪一个面都能够得到充分的视场角扩大效果，特别是补偿薄膜的上下2面中，希望将液晶性高分子的导向矢与薄膜平面形成的角度小的面最接近液晶盒地进行配置。

下面说明在本发明中使用的补偿薄膜的各种参数。

首先，补偿薄膜的膜厚通常是 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ ，更好是 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ ，特别最好是 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ 的范围。在膜厚不到 $0.1\mu\text{m}$ 时，有得不到充分的补偿效果的危险。另外在膜厚超过 $20\mu\text{m}$ 时，存在显像的显示发生不必要的带色的危险。

下面说明从补偿薄膜的法线方向看时的面内的表观延迟值。向列掺杂取向的薄膜，平行于导向矢方向的折射率（以下称为 $n_e$ ）和垂直方向的折射率（以下称



为 $n_o$ )不同。以从 $n_e$ 引 $n_o$ 的值作为表观上的双折射率时,表观上的延迟值以表观上的双折射率和绝对膜厚的积给出。该表观上的延迟值能够利用椭圆计等的偏振光光学测定容易地求出。对于550nm单色光,该补偿薄膜的表观上的延迟值通常是5~500nm,更好是10~300nm,特别最好是15~150nm的范围。在表观的延迟值不到5nm时,有得到不到充分的视场角扩大效果的危险。在大于500nm时,从斜方向看时,在显像中有产生不必要的带色的危险。

接着说明在补偿薄膜的上下界面中的导向矢的角度。该导向矢的角度,在薄膜的上面或者下面界面附近的一个面中,作为绝对值通常形成60度以上、90度以下,最好80度以上、90度以下的角度,在与该面相对的面中,作为绝对值通常是0度以上、50度以下,最好是0度以上、30度以下。

下面说明补偿薄膜的平均倾斜角。

在本发明中,将在膜厚方向的液晶性高分子的导向矢和基板平面形成的角度的平均值定义为平均倾斜角。平均倾斜角可以应用晶体旋转法求出。在本发明中使用的补偿薄膜的平均倾斜角通常是10~60度,最好是20~50度的范围。在平均倾斜角是上述的范围以外的场合,有得不到充分的视场角扩大效果的危险。

在本发明中使用的补偿薄膜,如果是实质上由上述的液晶性高分子形成的、具有该液晶性高分子的向列掺杂取向,而且具有上述的参数,就不加特别地限制。

更详细地说明在本发明的液晶显示器中使用补偿薄膜。所谓形成该补偿薄膜的液晶性高分子,具体地说是垂直取向性液晶性高分子,更具体地说是垂直取向性液晶性高分子化合物或者含有至少1种垂直取向性的液晶性高分子化合物的液晶性高分子组合物。

在此,所谓垂直取向,是指液晶的导向矢相对于基板大致垂直取向的状态。该垂直取向性液晶性高分子是为了实现在本发明中使用的补偿薄膜形成向列掺杂取向的必须成分。

液晶性高分子是否是垂直取向性的判定,以在基板上形成液晶性高分子层,判定其取向状态来进行。作为能够在该判定中使用的基板没有特别的限制,例如可以以玻璃基板,更具体地说可以以称作钠玻璃、钾玻璃、硼硅酸玻璃、冕玻璃、燧石玻璃的光学玻璃等,以及以在液晶性高分子的液晶温度具有耐热性的塑料薄膜或薄片,更具体地说以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚硫酮、

聚醚砜等作为基板使用。再者，上述例示的基板在用酸、醇类、洗剂等清洗表面后使用，但不进行硅处理等的表面处理而使用。

所谓在本发明中使用的垂直取向性液晶性高分子，将在上述例示的基板上形成液晶性高分子的膜、在该液晶性高分子显示液晶状态的温度、在该基板中的任一种基板上形成垂直取向者定义为垂直取向性液晶性高分子。但是，因液晶性高分子的种类和组成等不同，在液晶—各向同性相转变点附近的温度有特异的垂直取向。因此，通常希望在从液晶—各向同性相转变点的15°C以下，最好20°C以下的温度进行。

作为该垂直取向性液晶性高分子，例如可举出

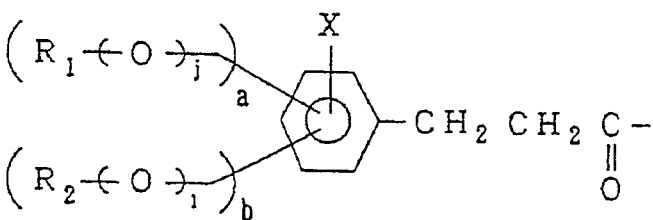
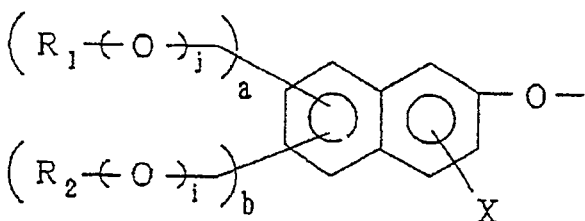
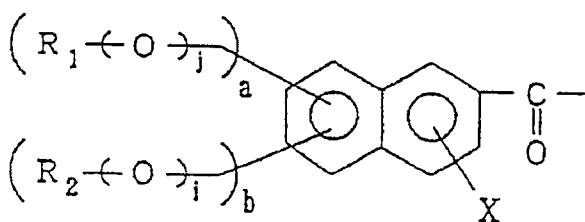
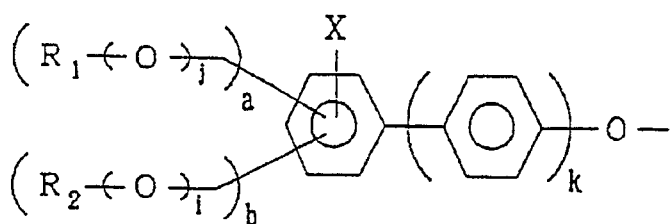
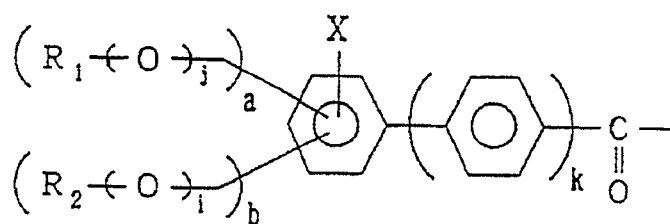
①在构成液晶性高分子主链的结构单元中具有体积大的取代基的芳香族基、具有长链烷基的芳香族基、具有氟原子的芳香族基等的液晶性高分子，

②在液晶性高分子链的末端或者两末端具有碳原子数3~20的长链烷基或者碳原子数2~20的长链氟烷基等，具有从有一个一元醇和一元羧酸等官能性部位的化合物衍生的单官能性的结构单元的液晶性高分子，等等。

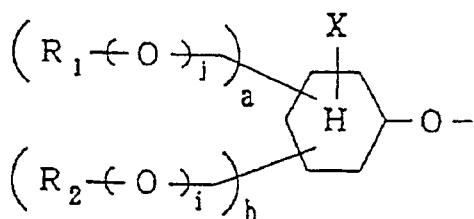
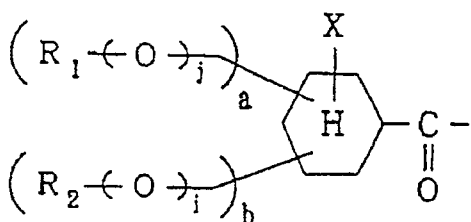
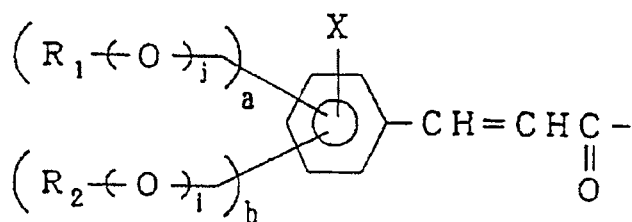
所谓在上述②的液晶性高分子中使用的单官能性的结构单元，是指使具有1个官能基（该官能基相当于具有在形成是液晶性高分子的缩聚物时使用的双官能性单体的官能基）的单体在制造聚合物时（聚合反应中或者聚合反应后）共存，而组入该聚合物分子中的结构，通常组入该聚合物分子的一个末端或者两个末端。因此存在于该聚合物分子中的该单官能性的结构单元数通常每1个分子是1~2个。

以通式表示该单官能性的结构单元如下：

## 通式1

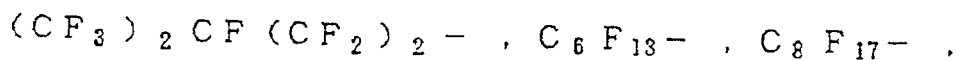
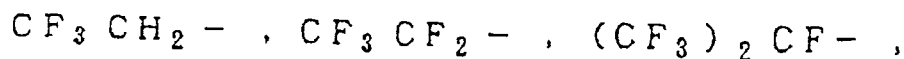
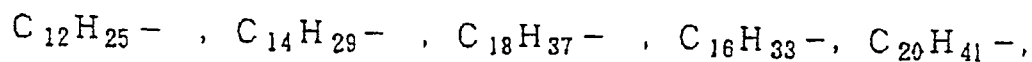
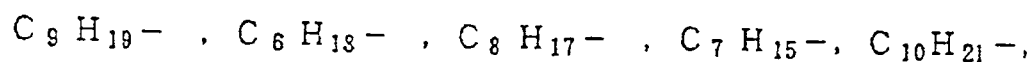
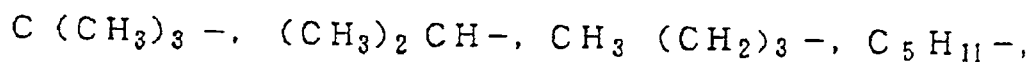
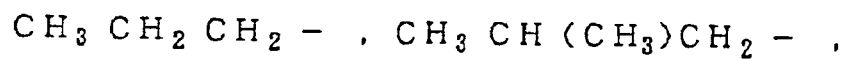


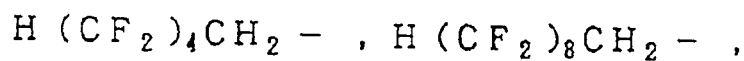
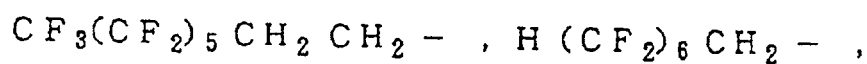
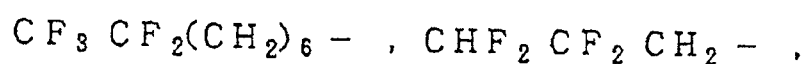
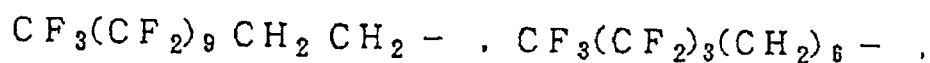
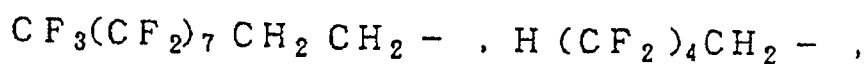
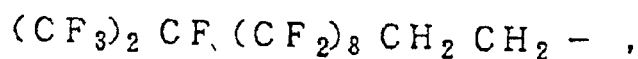
## 通式2



在上述通式中， $R_1$ 、 $R_2$ 可以相同或者不同。 $R_1$ 、 $R_2$ 表示碳原子数3~20的长链烷基或者碳原子数2~20的长链氟烷基。具体地说，作为最佳者可例示出以下等：

## 通式3

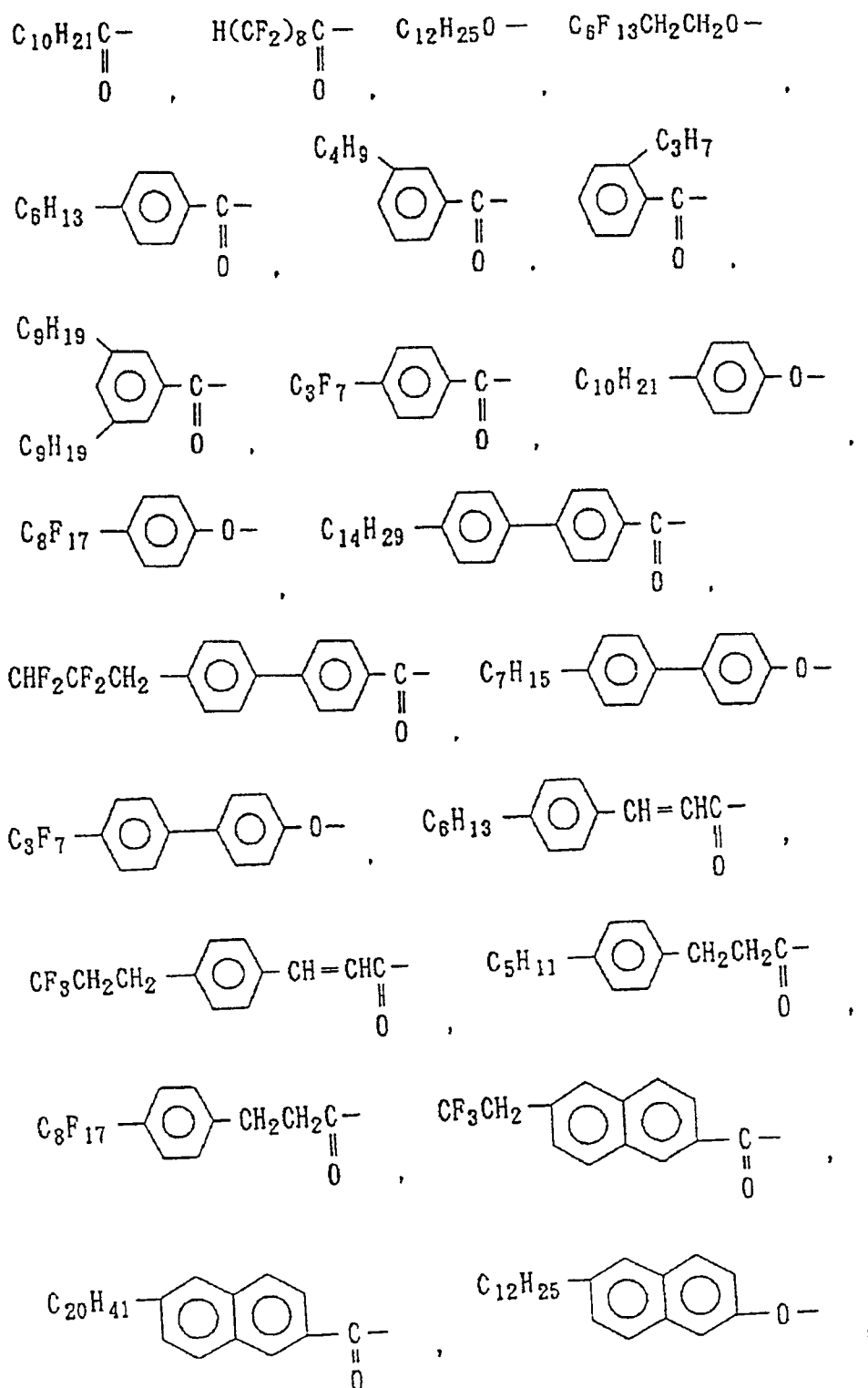




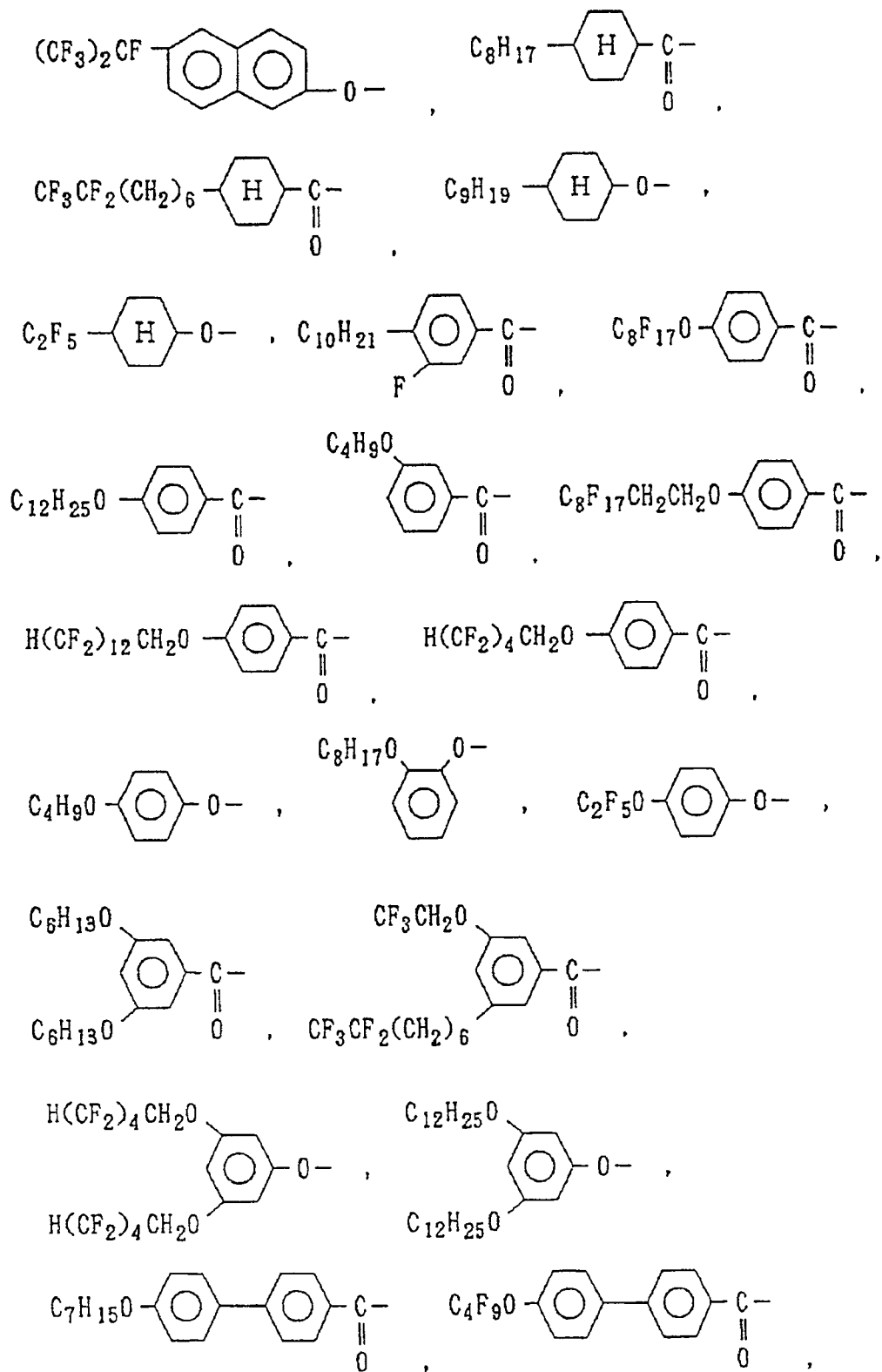
并且X是氢、氟、氯等卤素。i是0或者1。j是0或者1。k是0或者1。进而a是0或者1，b是0或者1。但a+b≠0。

作为由上述的一元醇、一元羧酸和它们的机能性衍生物形成的单官能性的结构单元的最佳单元，可以例示出以下等：

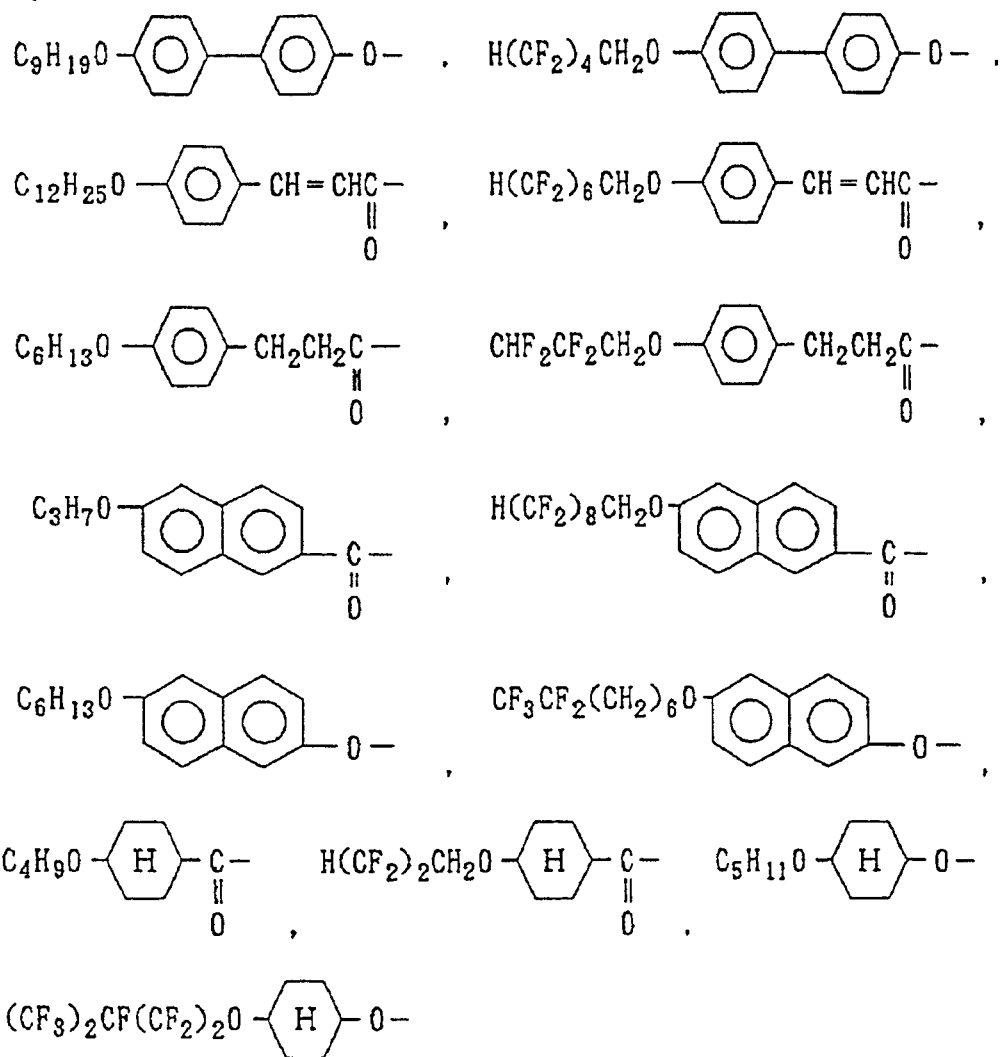
## 通式4



## 通式5



## 通式6

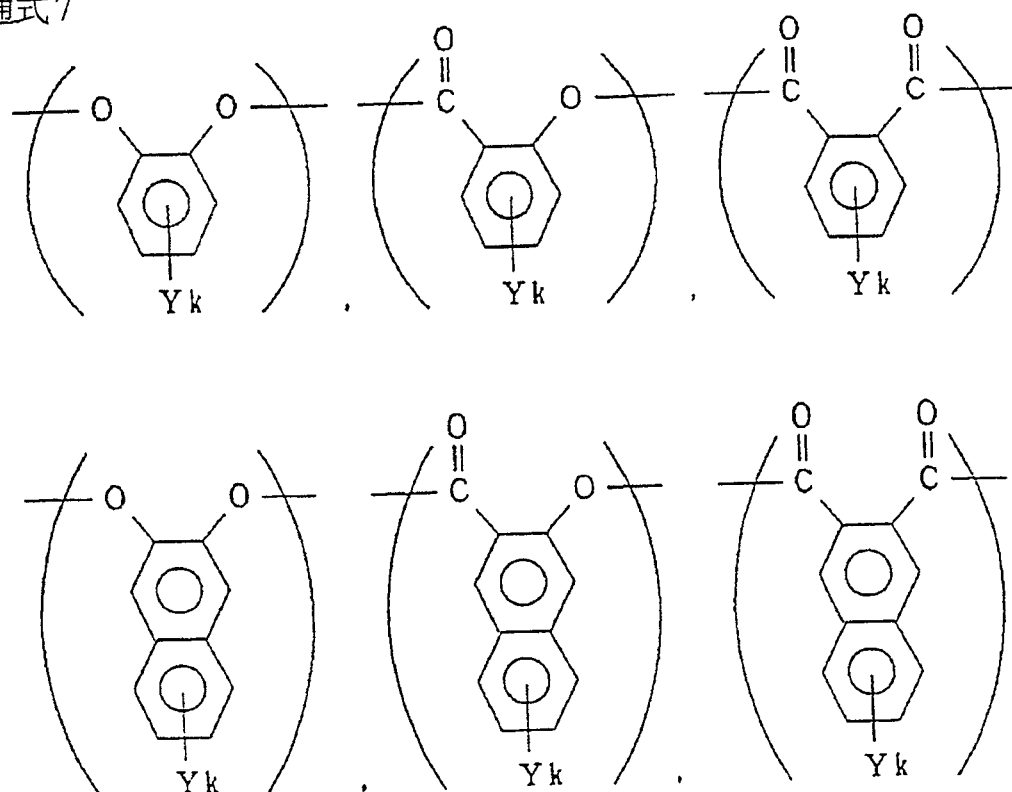


利用从上述中例示的单官能性的结构单元中选择的1种或者2种构成高分子链的一个末端或者两个末端。在两个末端具有该结构单元时，两末端的单元不必要是相同的。

作为具体的液晶性高分子，可举出满足①和/或②的条件的、例如聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯酰亚胺等的主链型液晶性高分子。它们之中，从特别容易合成、容易薄膜化和得到的薄膜的物性的稳定化等考虑，以液晶性聚酯最佳。一般来说，液晶性聚酯的主链，由二羧酸单元、二醇单元和羟酸单元等双官能性结构单元和该结构单元以外的多官能性的结构单元形成。作为形成在本发明中使用的补偿薄膜的液晶性聚酯，最好是在主链中具有邻位取代芳香族单元。具体地说，可举出具有以下所示的儿茶酚单元、水杨酸单元、苯二甲酸单元、2,3-萘二醇单元、2,3-萘二羧酸单元及在它们的苯环上具有取代基的单元等。



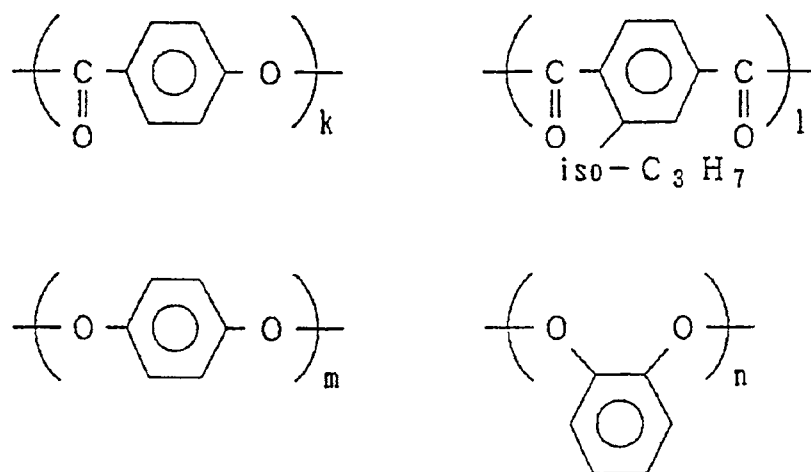
通式7



下面，例示出满足上述①和②的条件的垂直取向性的液晶性聚酯的具体结构例。

满足①的条件结构例，可举出以下的结构式1~21等：

结构式1

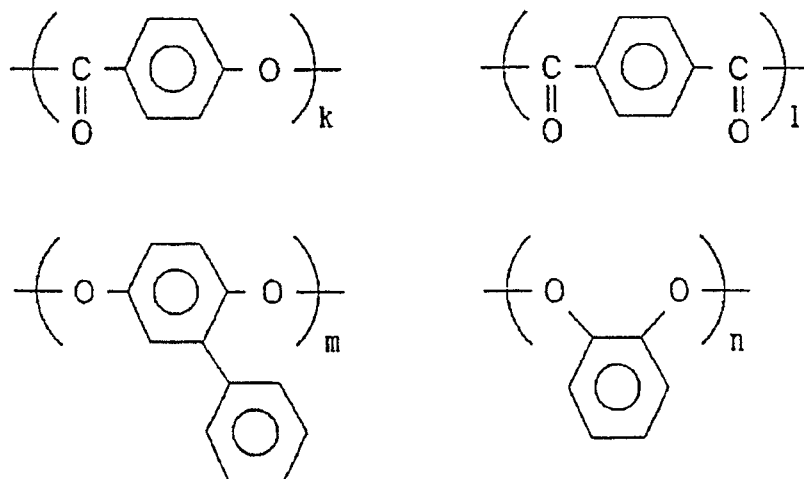


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$n/m=100/0\sim 20/80$ , 最好是  $98/2\sim 30/70$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式2

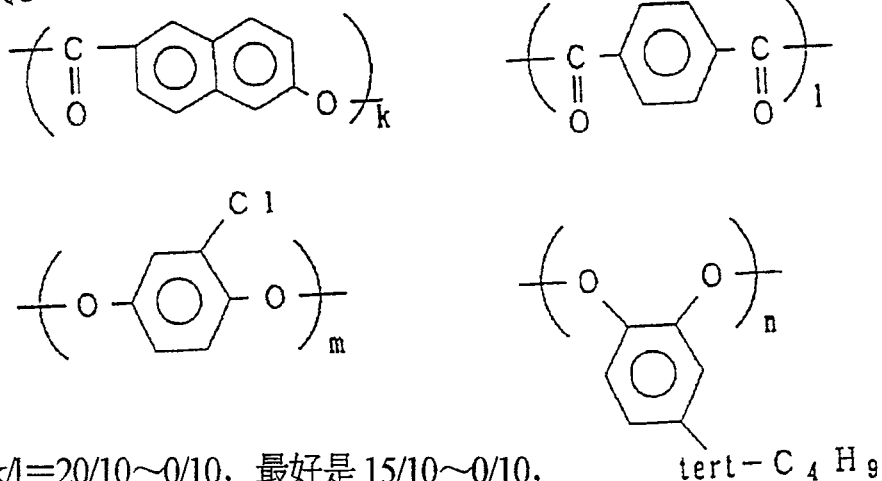


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式3

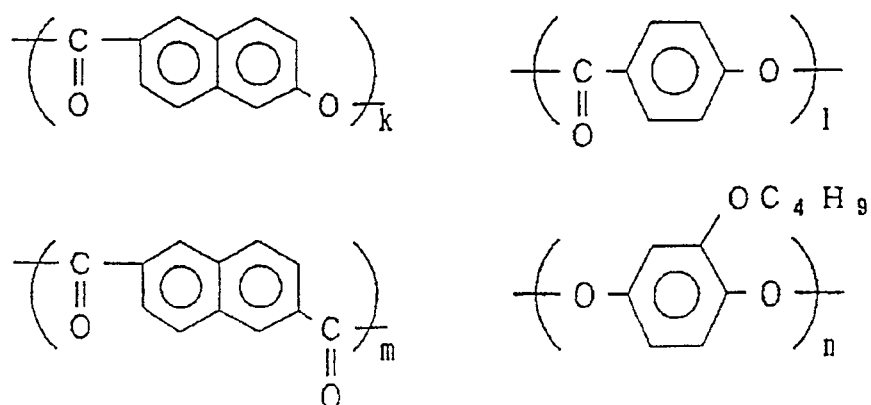


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$n/m=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式4

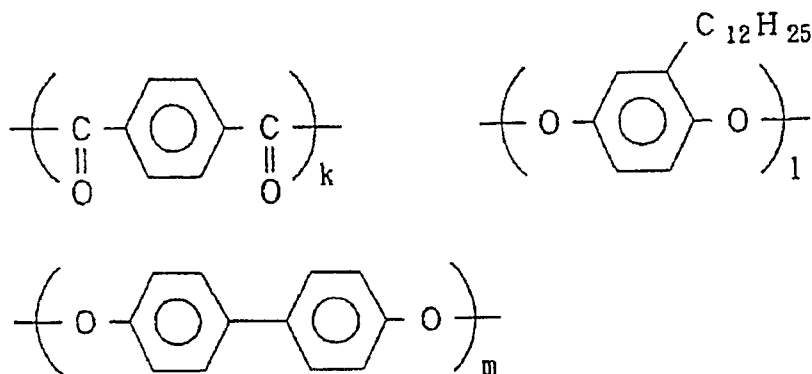


$m=n$ ,  $(k+l)/m=20/10\sim 2/10$ , 最好是  $15/10\sim 5/10$ ,

$k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

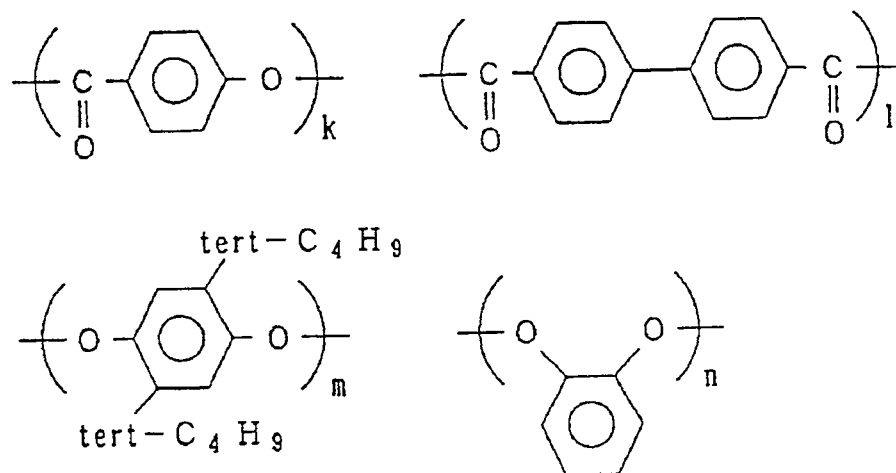
结构式 5



$k=m+n$ ,  $l/m=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$  分别表示摩尔组成比。

结构式 6

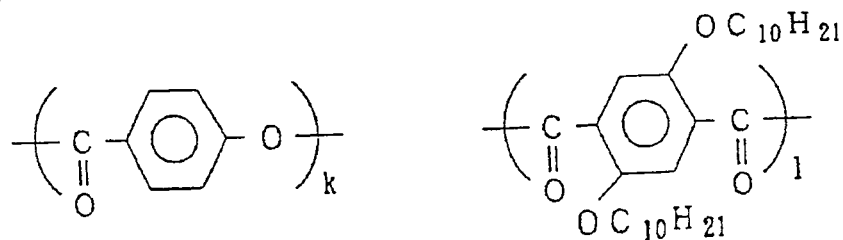


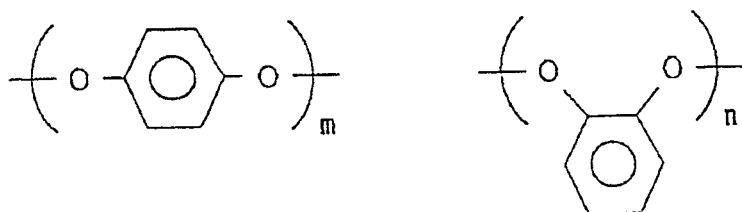
$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 7



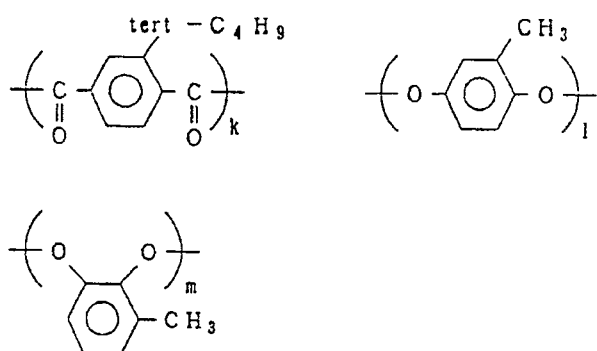


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

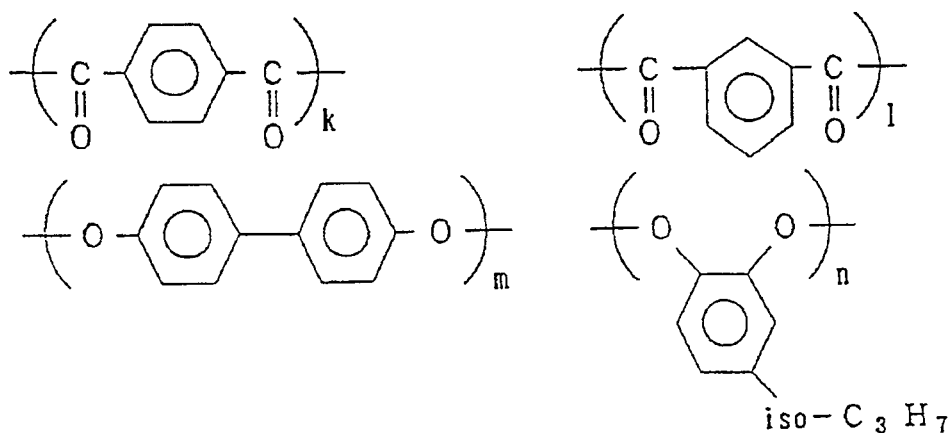
结构式 8



$k+l+m$ ,  $l/m=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 9

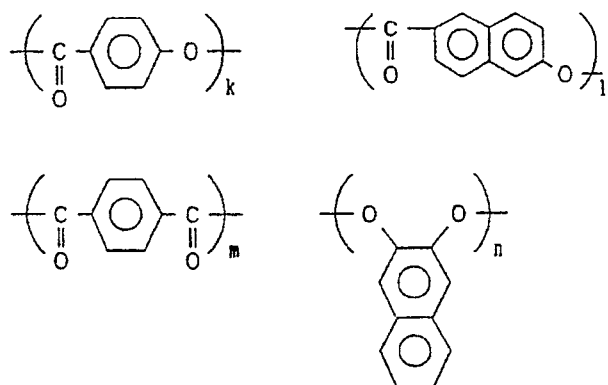


$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$n/m=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

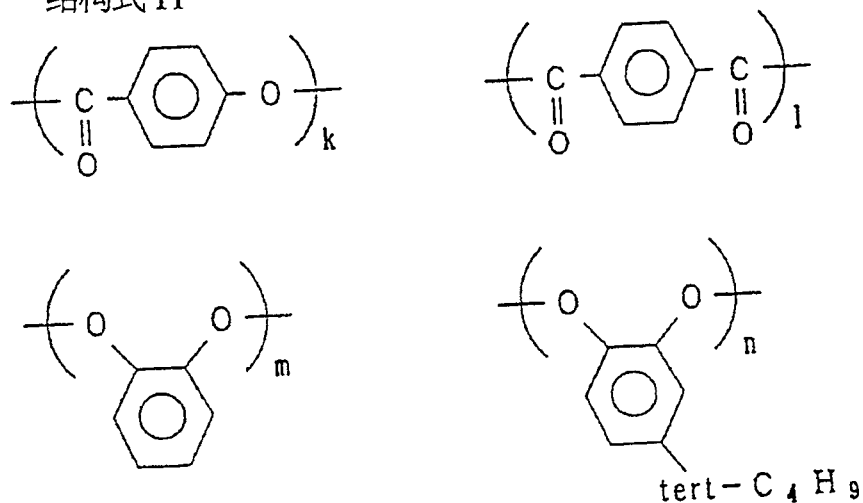
结构式 10



$m=n$ ,  $(k+l)/m=20/10\sim 2/10$ , 最好是  $5/10\sim 5/10$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 11

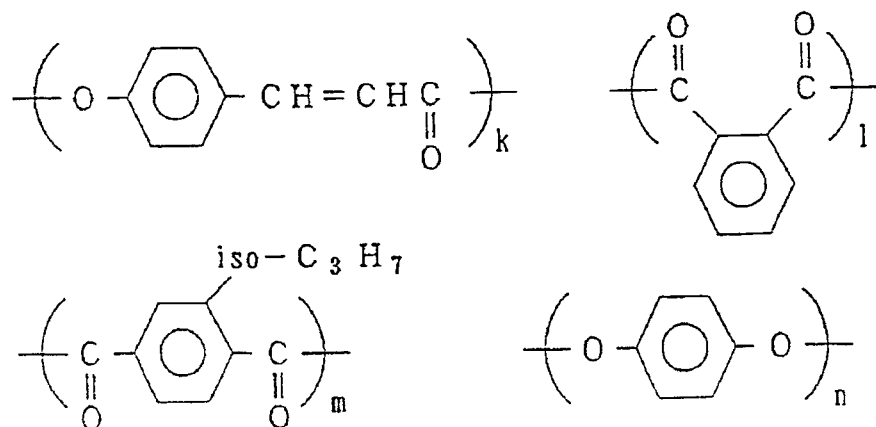


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$n/m=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 12

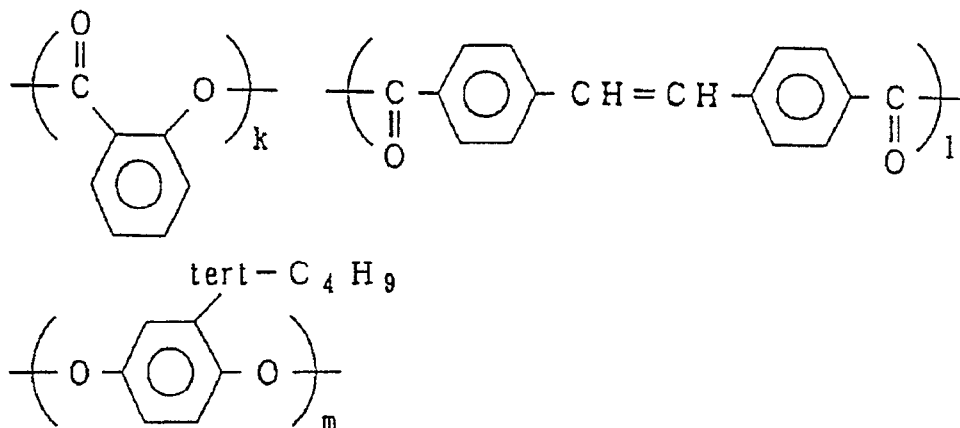


$n=m+1$ ,  $k/n=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/l=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

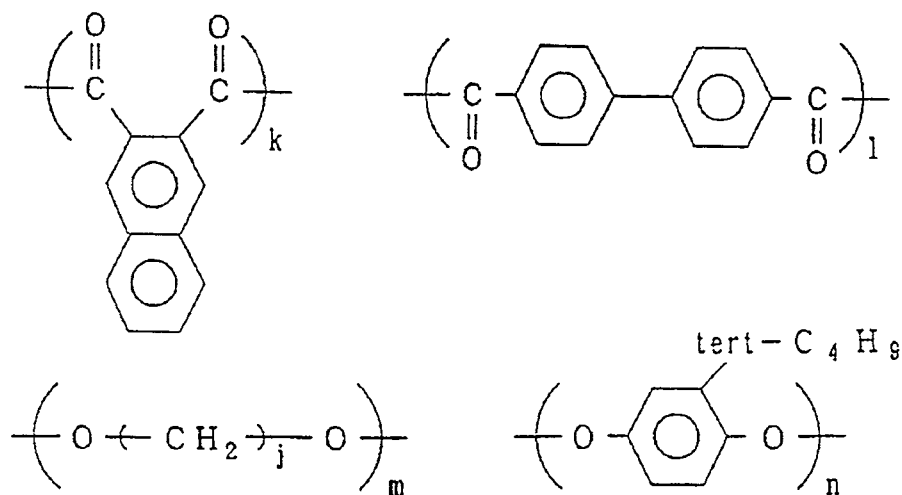
结构式 13



$l=m$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$  分别表示摩尔组成比。

结构式 14

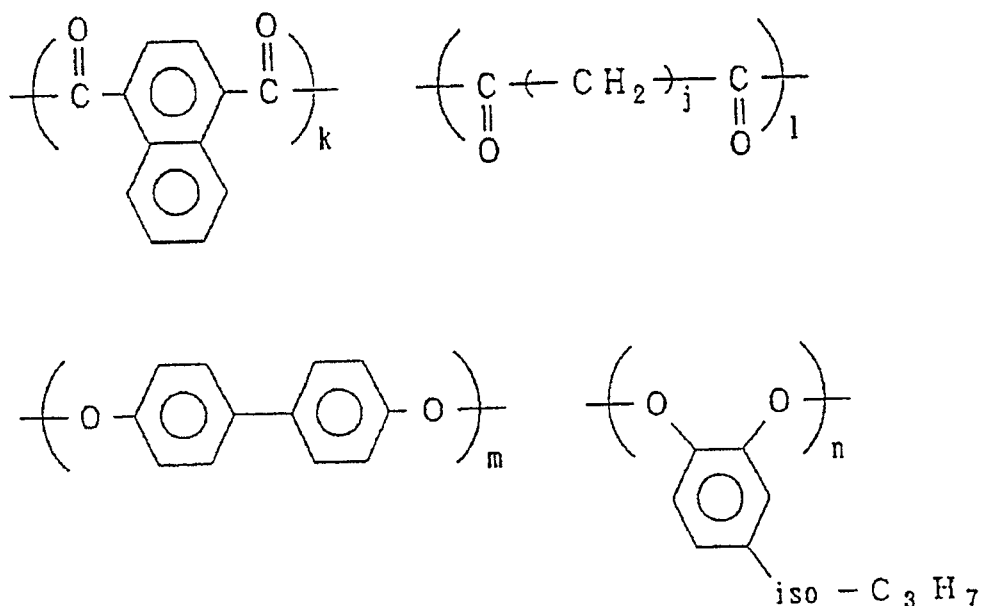


$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。 $j$  表示 2~12 的整数。

结构式 15

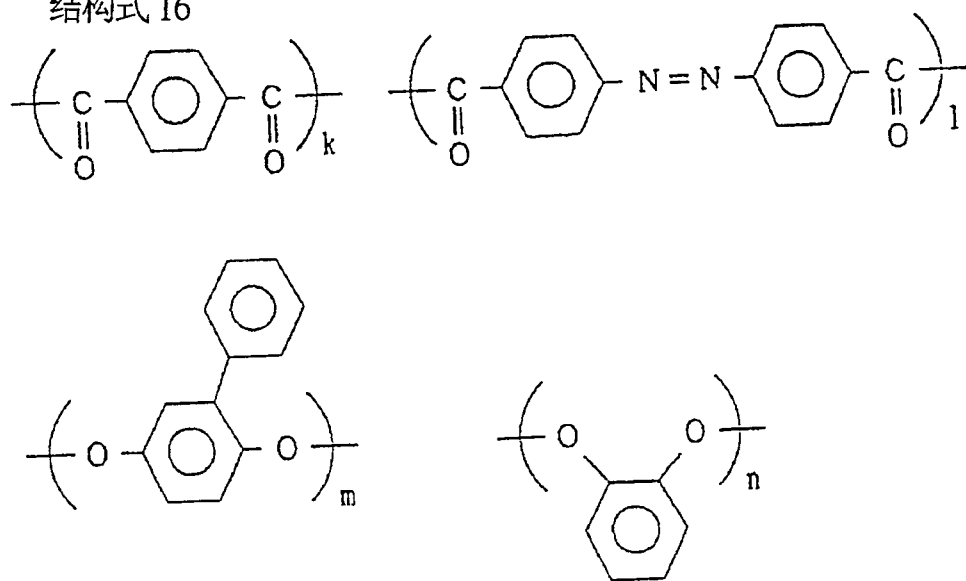


$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是 95/5~5/95,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是 95/5~5/95,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。 $j$  表示 2~12 的整数。

结构式 16

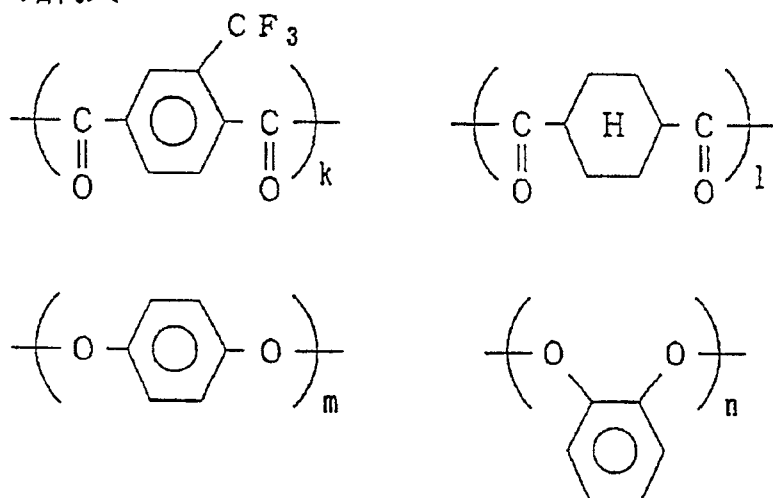


$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是 95/5~5/95,

$m/n=100/0\sim 1/99$ , 最好是 90/10~2/98,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 17

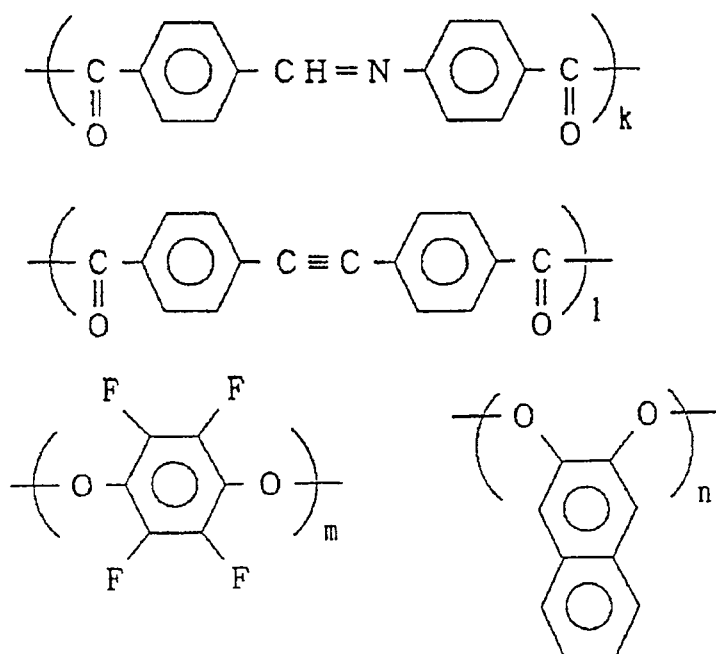


$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim1/99$ , 最好是  $90/10\sim2/98$ ,

$m/n=100/0\sim0/100$ , 最好是  $95/5\sim5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 18



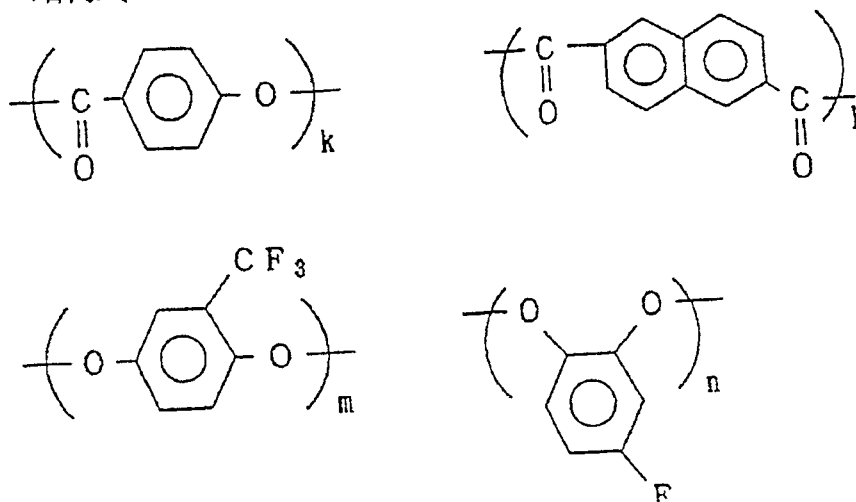
$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim0/100$ , 最好是  $95/5\sim5/95$ ,

$m/n=100/0\sim1/99$ , 最好是  $90/10\sim2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。



结构式 19

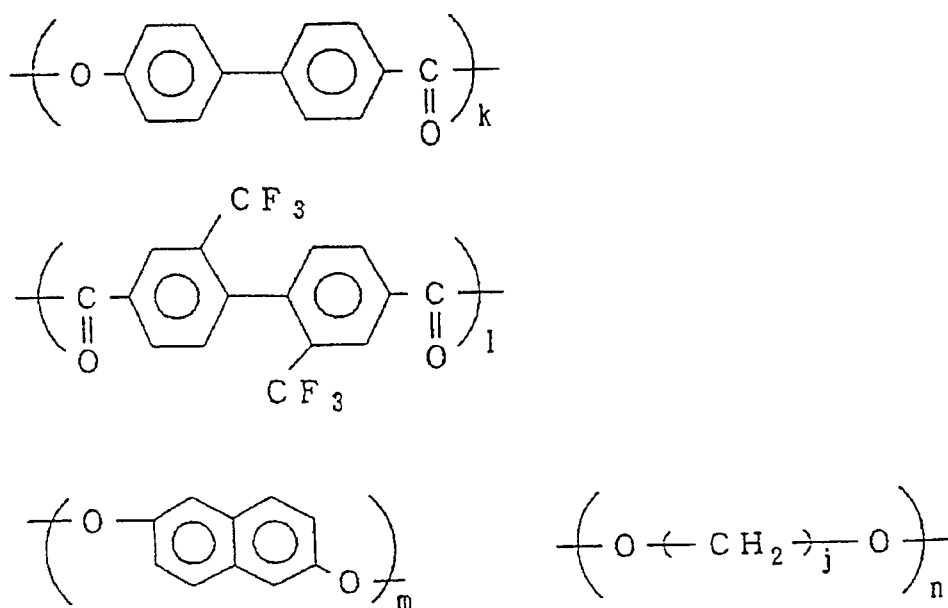


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 20

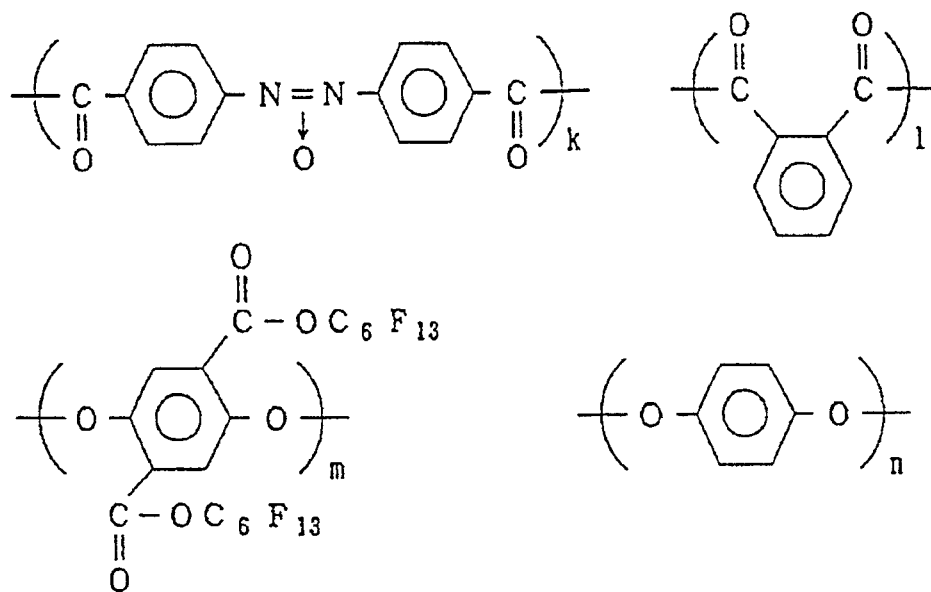


$l=m+n$ ,  $k/l=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。 $j$  表示 2~12 的整数。

结构式 21



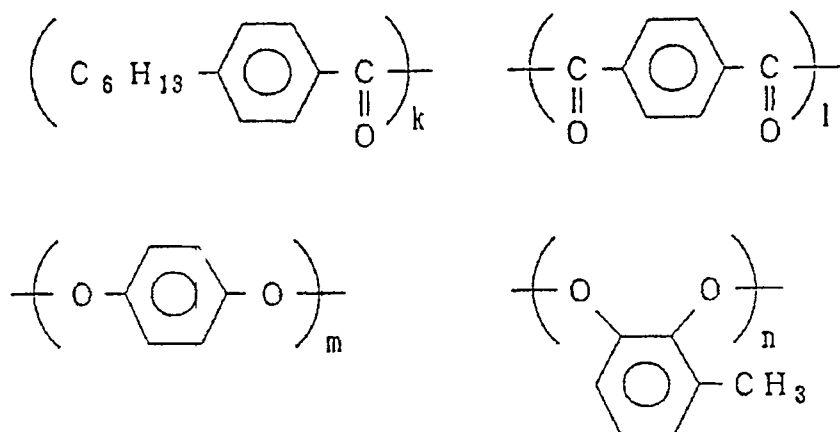
$k+l=m+n$ ,  $k/l=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$m/n=100/0\sim 1/99$ , 最好是  $90/10\sim 2/98$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

作为满足②的条件的, 可举出以下的结构式 22~结构式 47 等:

结构式 22



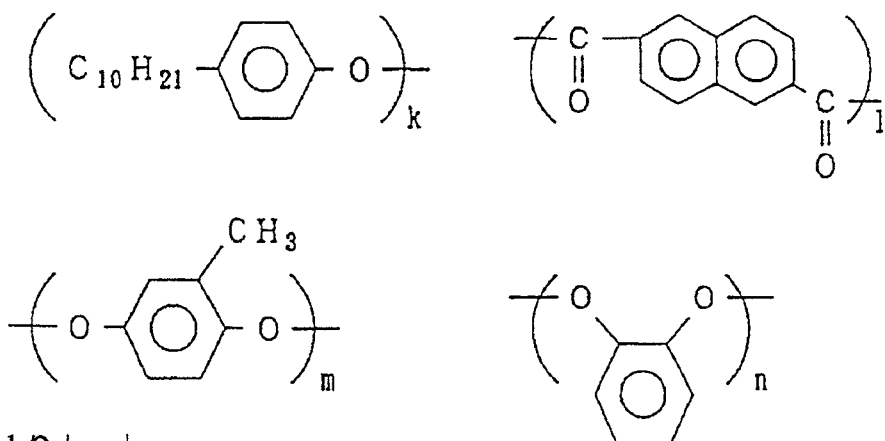
$m+n=k/2+l$ ,

$k/l=80/60\sim 2/99$ , 最好是  $40/80\sim 10/95$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $95/5\sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 23



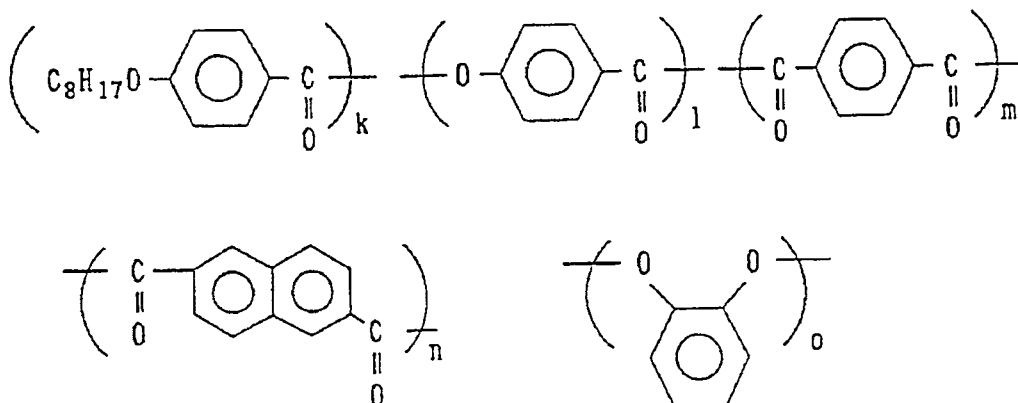
$$l = k/2 + m + n,$$

$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 24



$$o = k/2 + m + n,$$

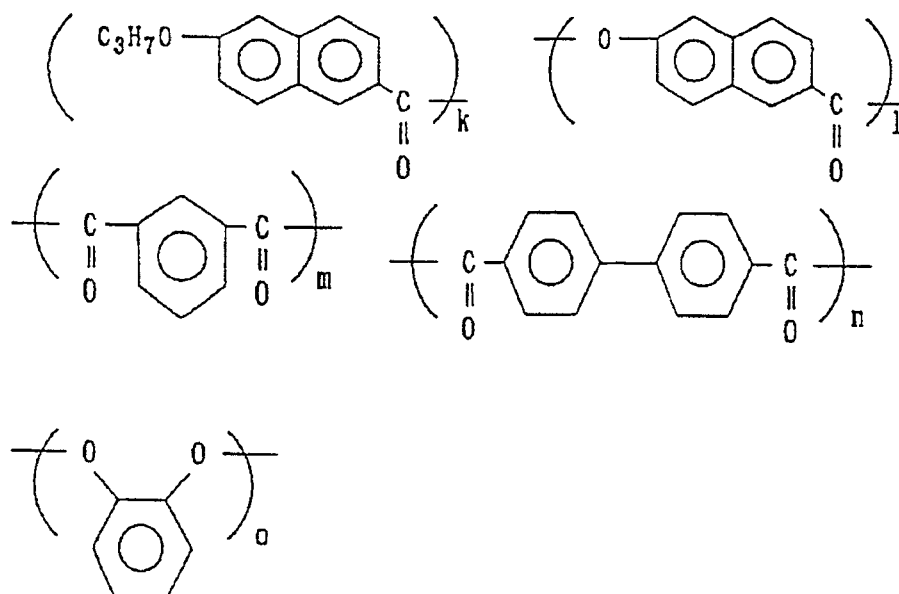
$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 25



$$o = k/2 + m + n,$$

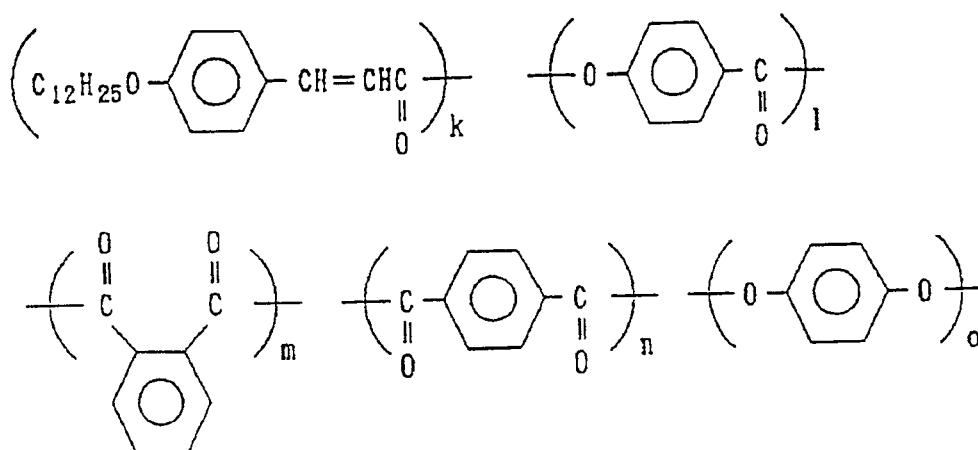
$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 26



$$o = k/2 + m + n,$$

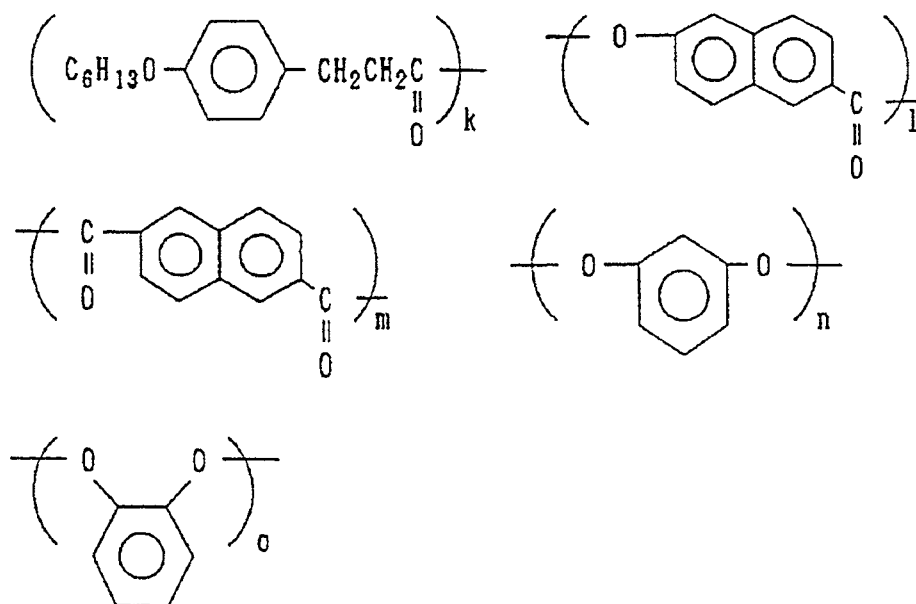
$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 27



$$n+o=k/2+m,$$

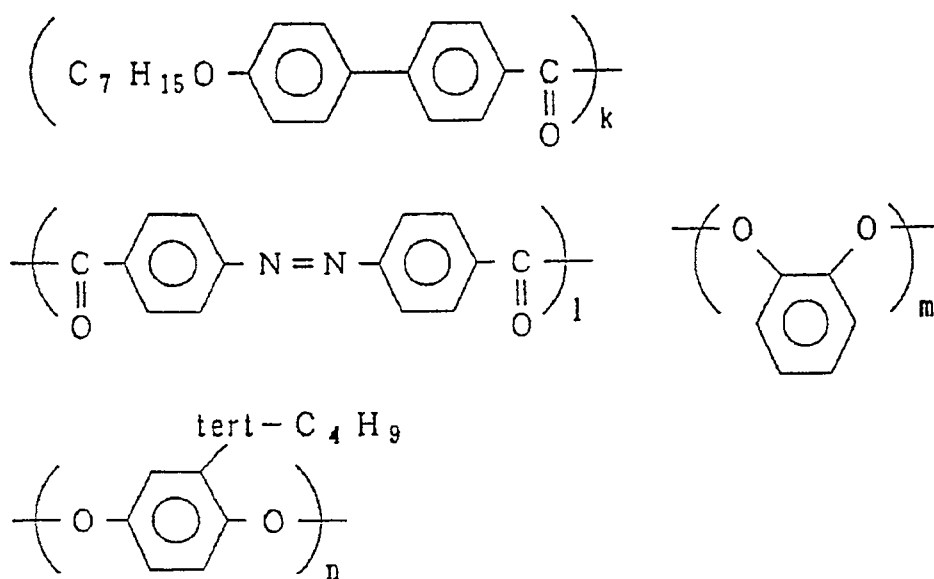
$$k/m=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$l/(n+o)=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 28



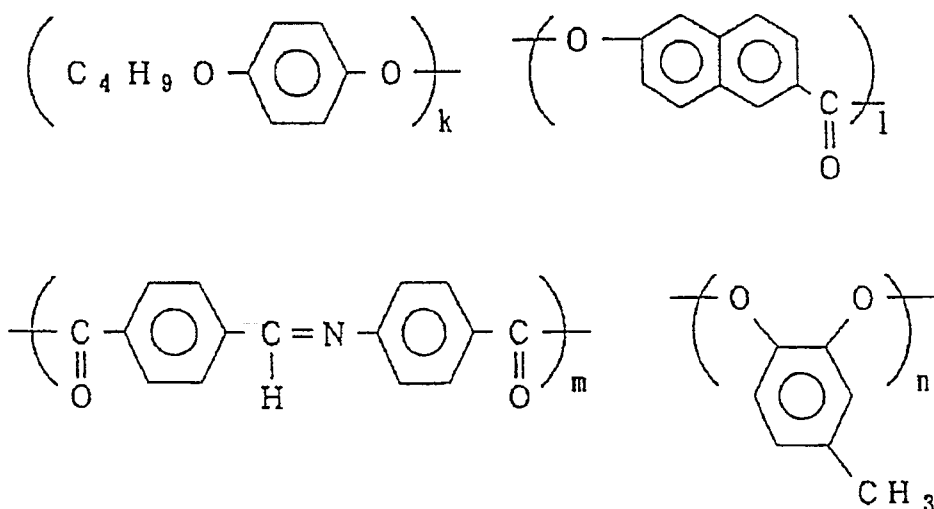
$$m+n=k/2+1,$$

$$k/l=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$m/n=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 29



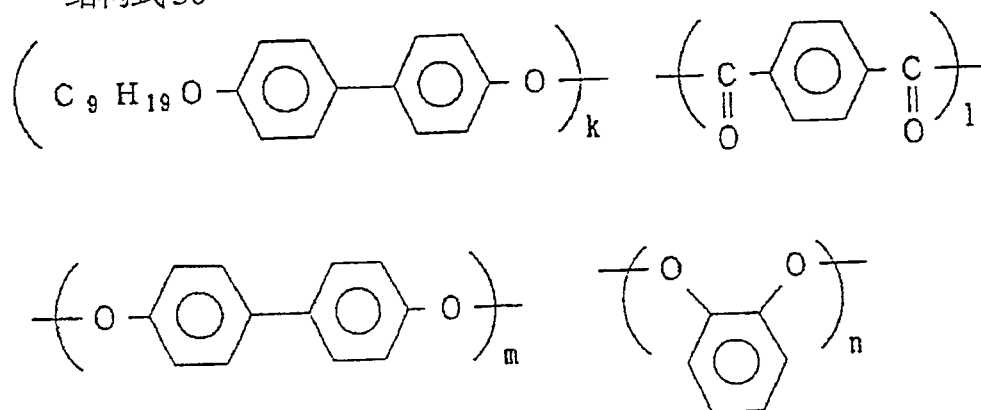
$$m=k/2+n,$$

$$k/n=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 30



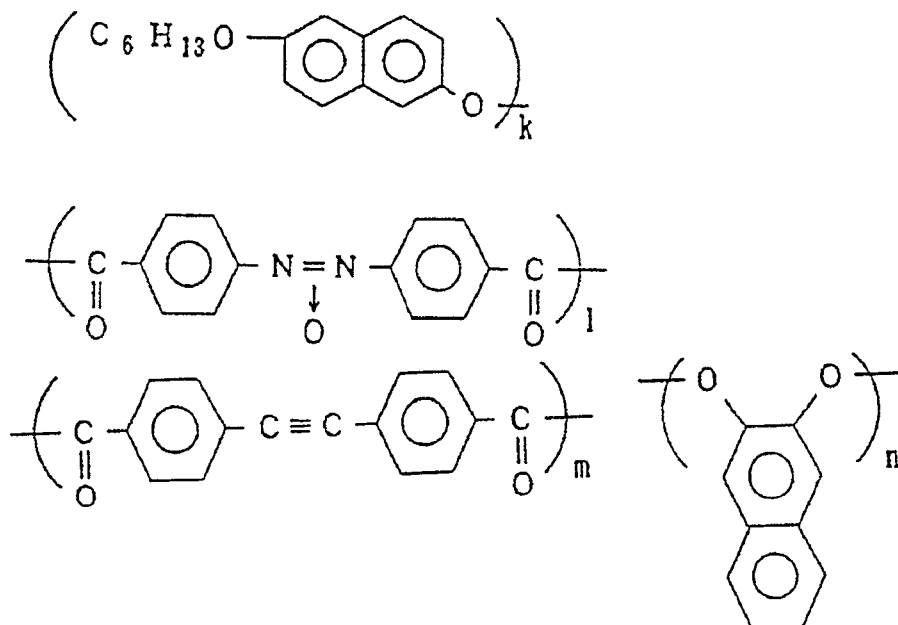
$$l=k/2+m+n,$$

$$k/(m+n)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$m/n=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 31



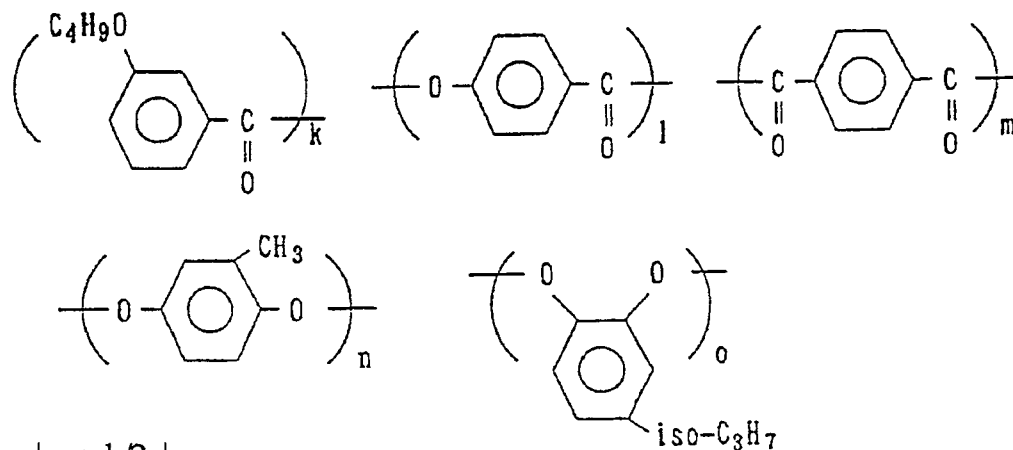
$$l+m=k/2+n,$$

$$k/n=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 32



$$n+o=k/2+m,$$

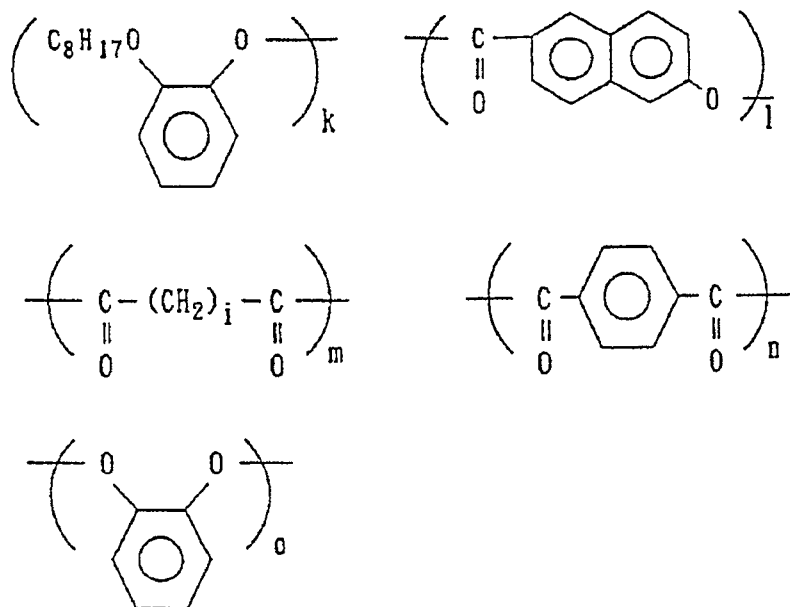
$$k/m=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$l/(n+o)=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 33



$$m+n=k/2+o,$$

$$k/o=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

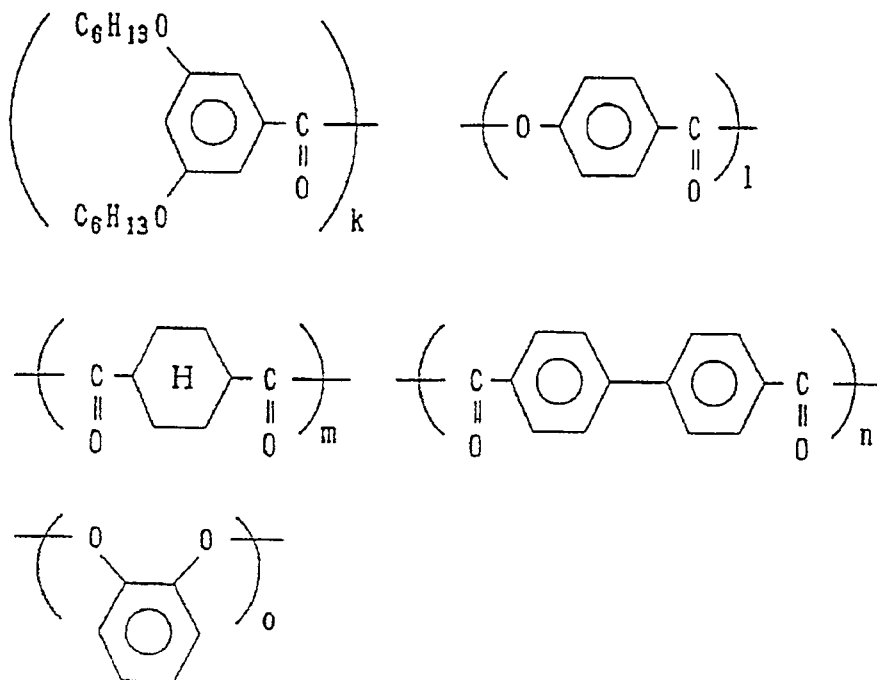
$$m/n=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$l/(m+n)=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

$i$  表示 2~12 的整数,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$  分别表示摩尔组成比。

结构式 34





$$o = k/2 + m + n,$$

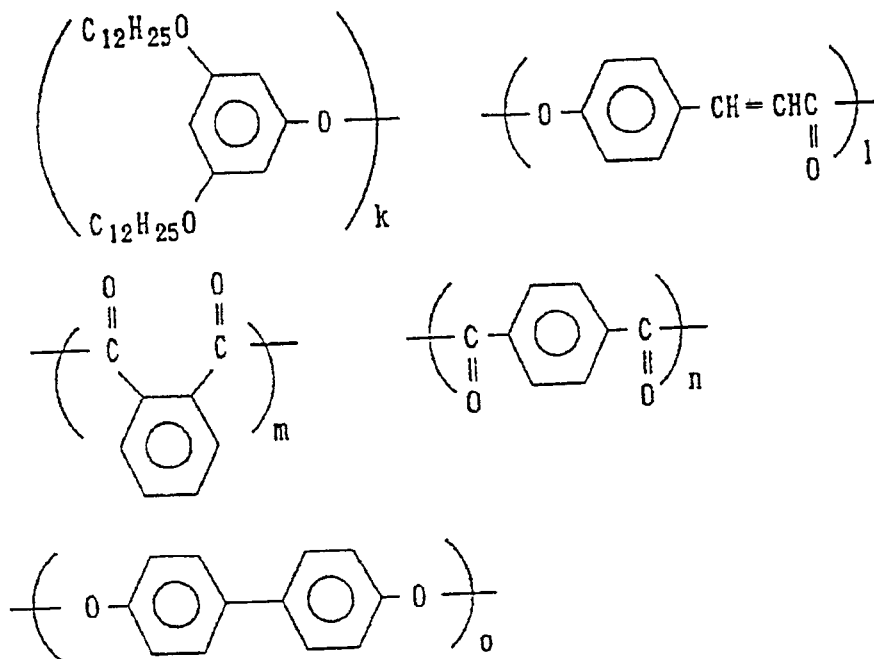
$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 35



$$m + n = k/2 + o,$$

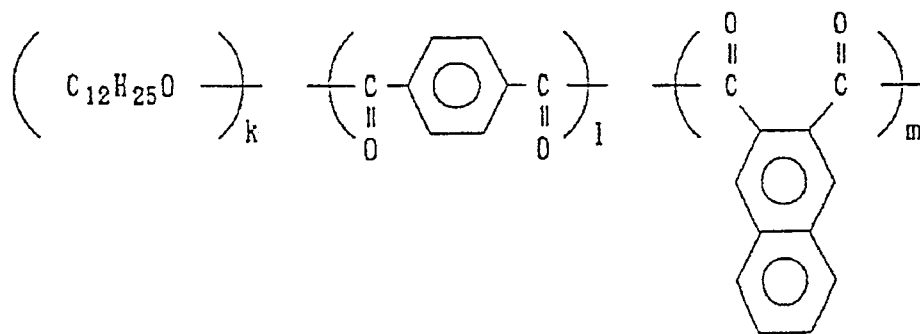
$$k/o = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

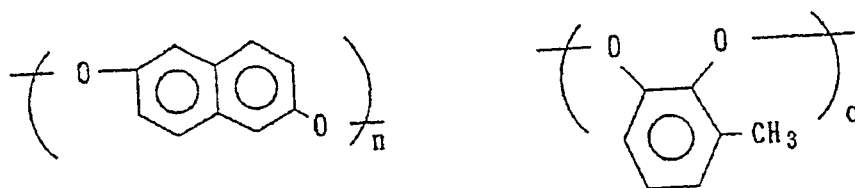
$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/(m+n) = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 36





$$l+m=k/2+n+o,$$

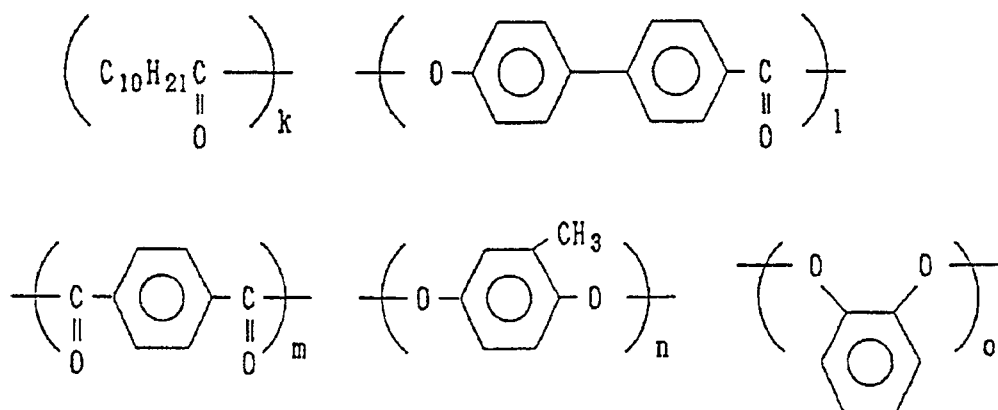
$$k/(n+o)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 37



$$n+o=k/2+m,$$

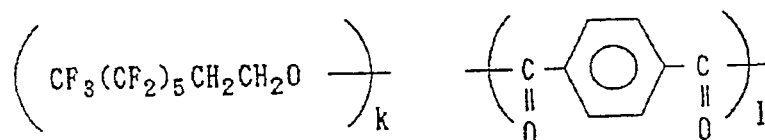
$$k/m=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

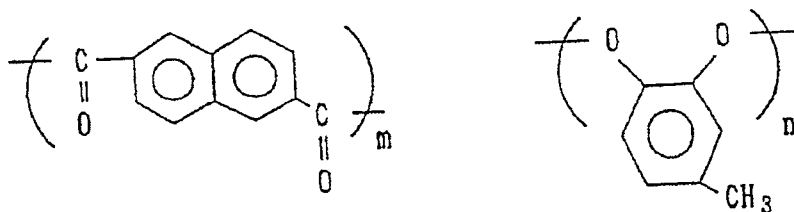
$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$l/m=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 38





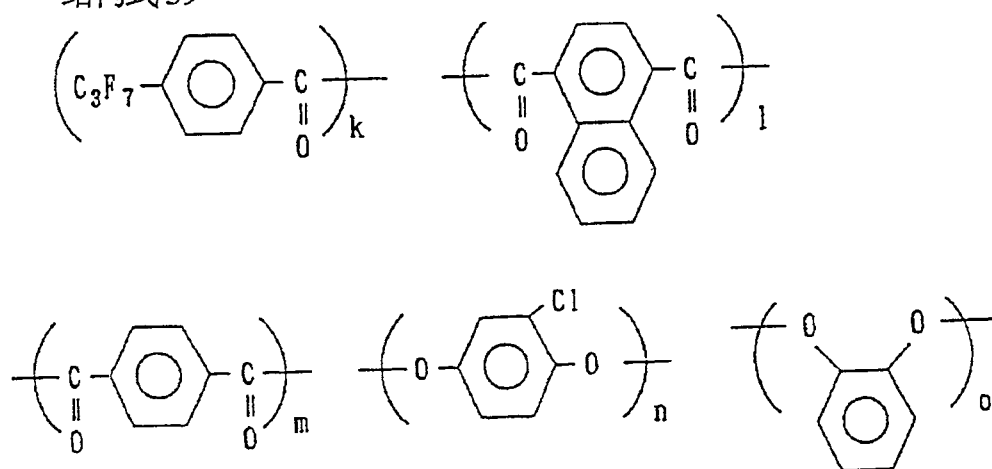
$$l+m=k/2+o,$$

$$k/o=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 39



$$n+o=k/2+l+m,$$

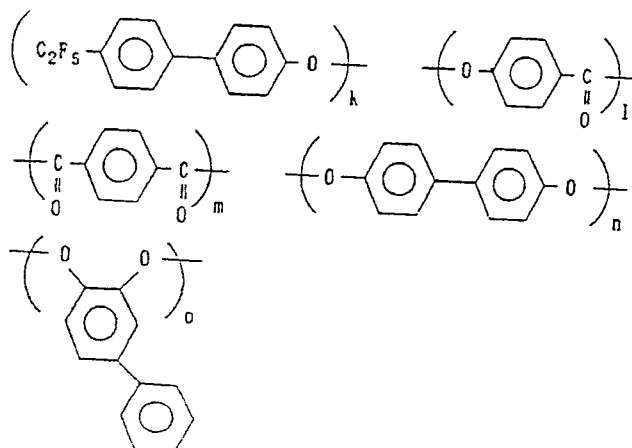
$$k/(l+m)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 40



$$m = k/2 + n + o,$$

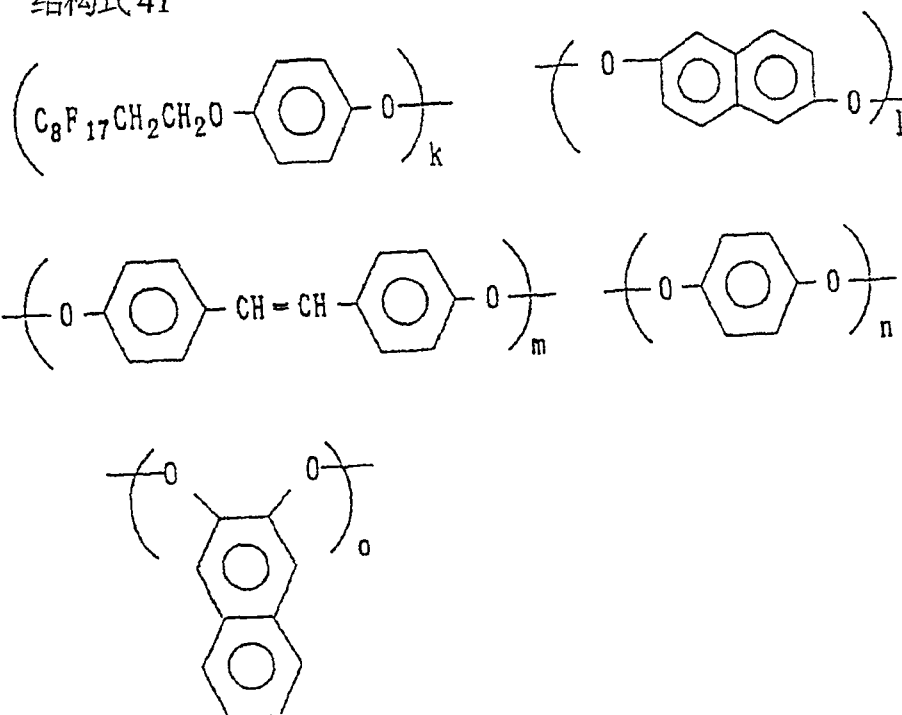
$$k/(n+o) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$n/o = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/m = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 41



$$o = k/2 + m + n,$$

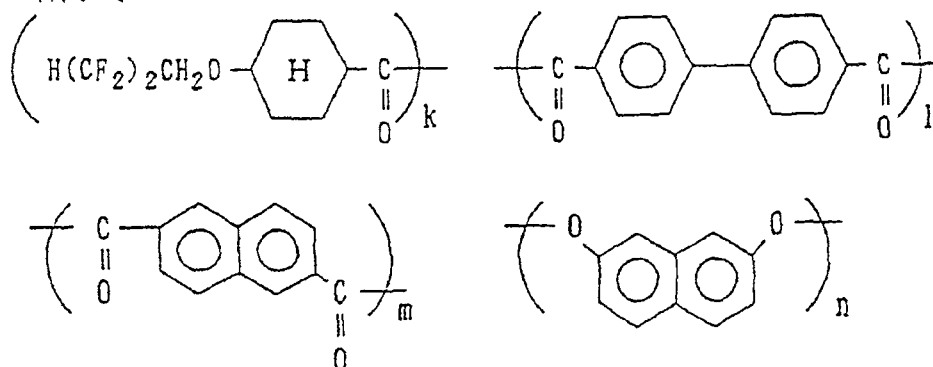
$$k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

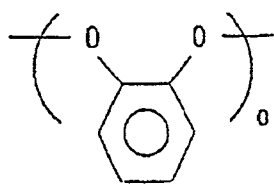
$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/m = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 42





$$n+o=k/2+l+m,$$

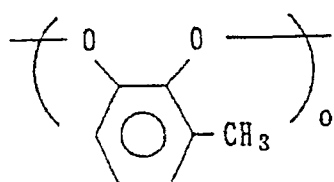
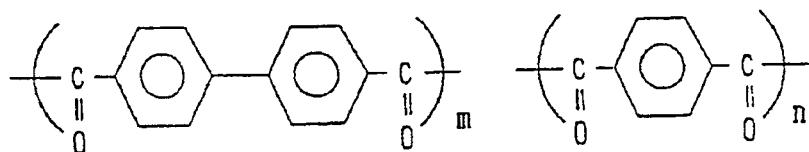
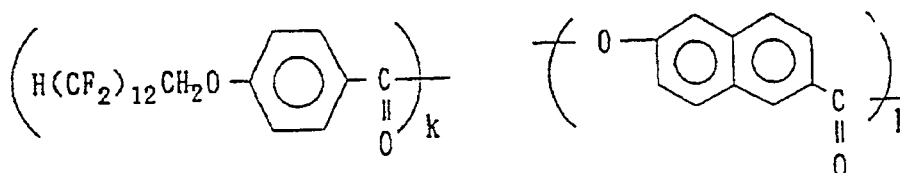
$$k/(l+m)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 43



$$o=k/2+m+n,$$

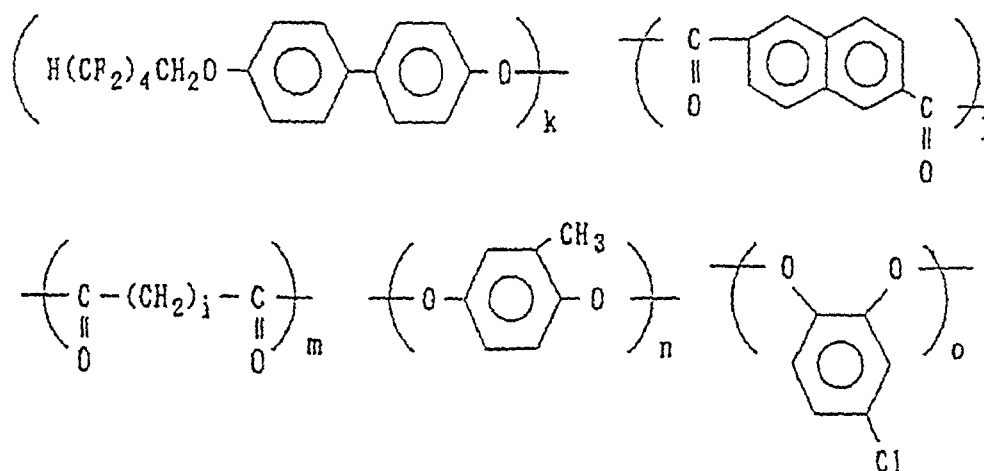
$$k/(m+n)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$m/n=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$l/o=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 44



$$l+m=k/2+n+o,$$

$$k/(n+o)=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

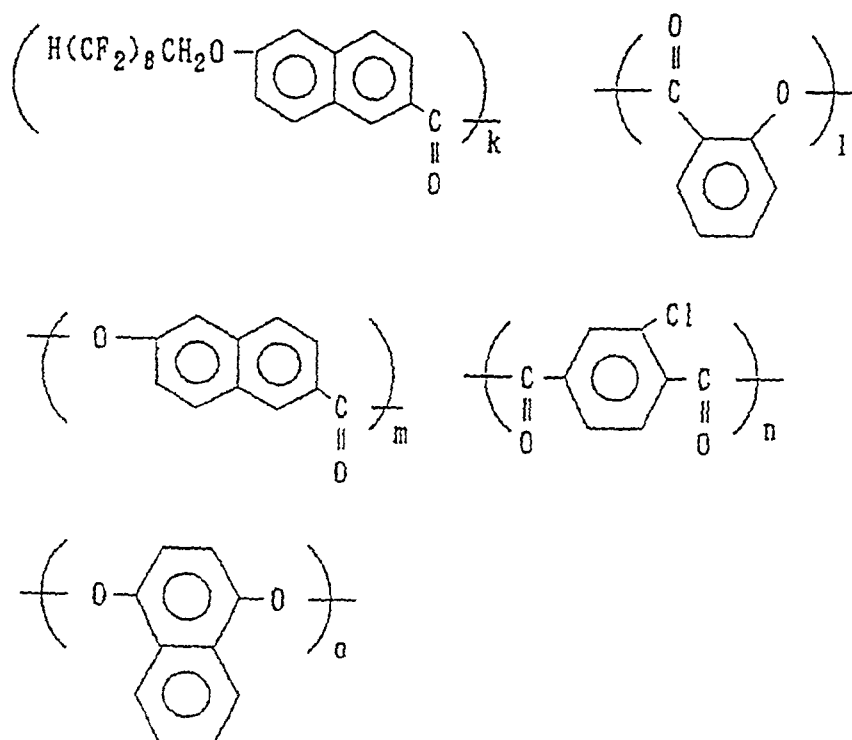
$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$i$  表示 2~12 的整数。

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$  分别表示摩尔组成比。

结构式 45



$$o = k/2 + n,$$

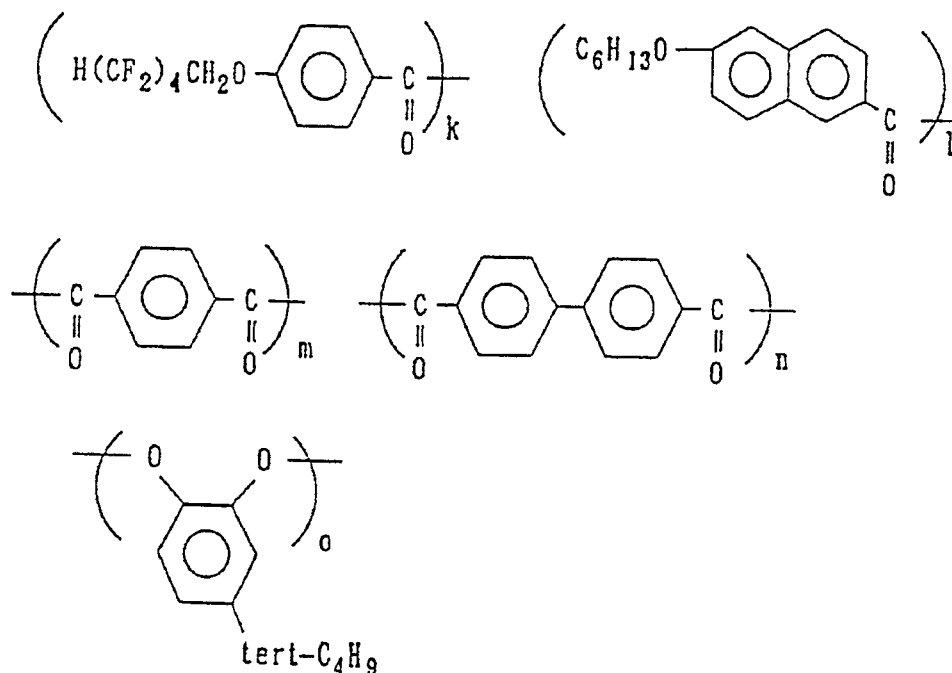
$$k/n = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

$$l/m = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$(l+m)/o = 20/10 \sim 1/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 46



$$o = k/2 + l/2 + m + n,$$

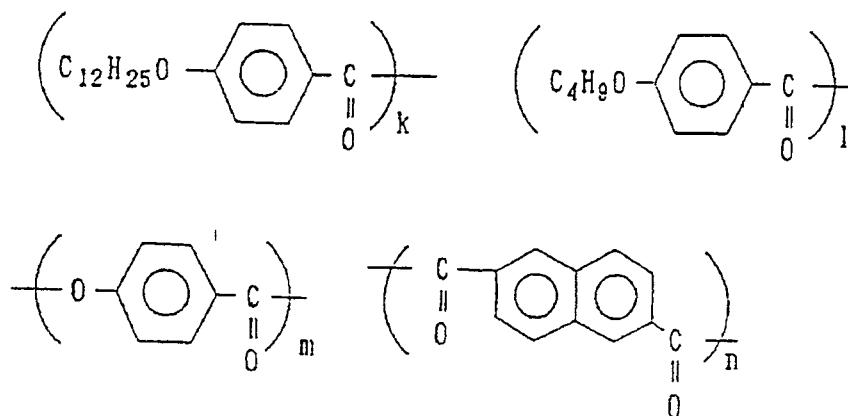
$$(k+l)/(m+n) = 80/60 \sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80 \sim 10/95,$$

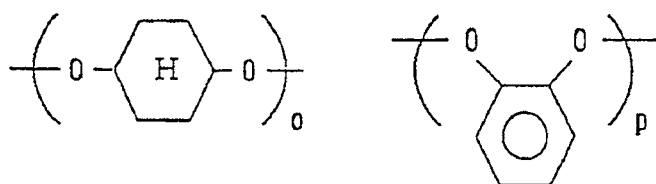
$$k/l = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 90/10 \sim 10/90,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 47





$$o+p=k/2+l/2+n,$$

$$(k+l)/n=80/60\sim 2/99, \text{ 最好是 } 40/80\sim 10/95,$$

$$k/l=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 90/10\sim 10/90,$$

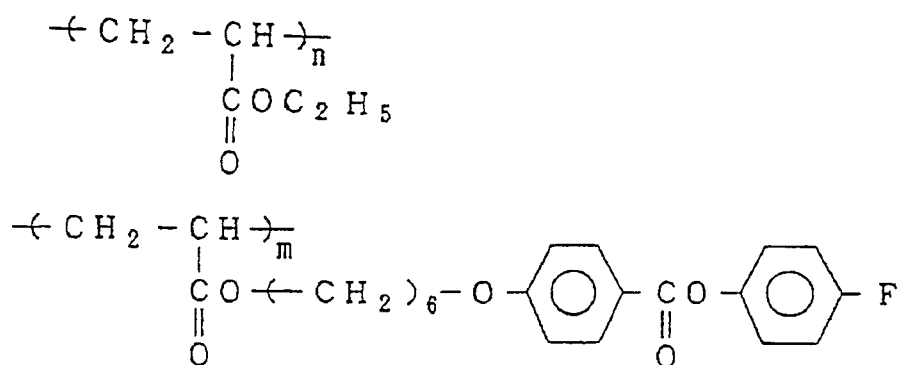
$$o/p=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$m/n=20/10\sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10\sim 5/10,$$

k、l、m、n、o、p 分别表示摩尔组成比。

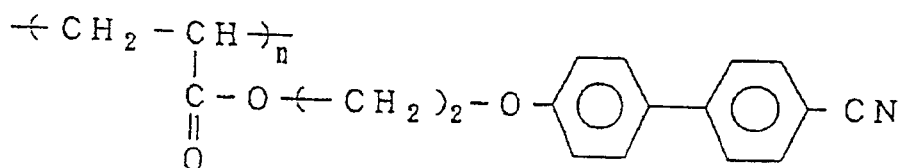
另外，作为垂直取向性的液晶性高分子，也可举出以具有体积大的取代基的芳香族基、具有长链烷基的芳香族基、具有氟原子的芳香族基等取代基的单元作为侧链而保持的侧链型液晶性高分子，例如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚丙二酸酯等侧链型液晶性高分子。下面示出具体的结构例。

结构式 48

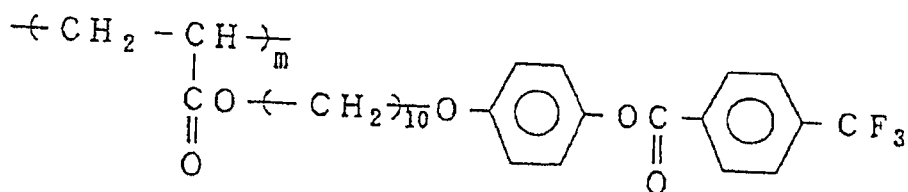


$$n/m=80/20\sim 20/80, \text{ 最好是 } 75/25\sim 25/75$$

结构式 49

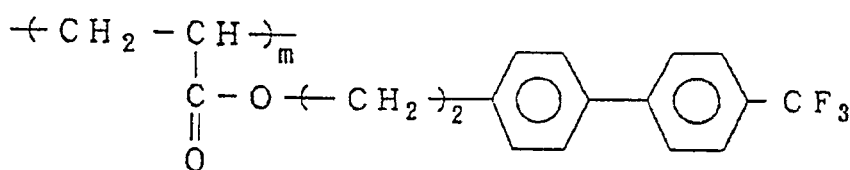
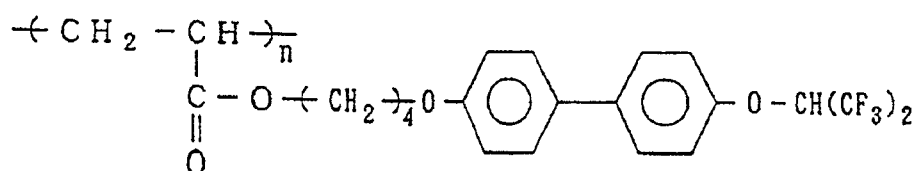






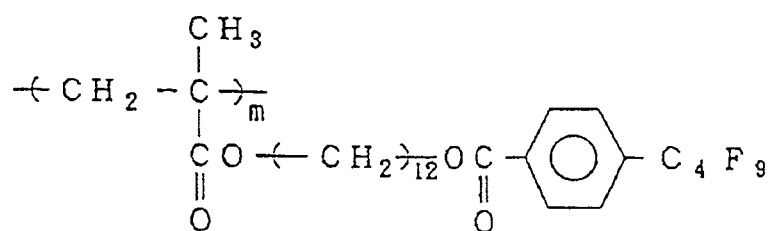
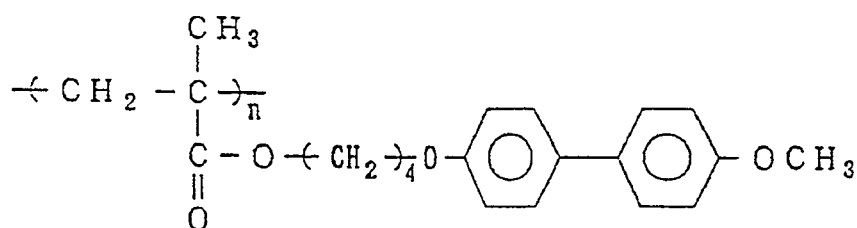
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 50



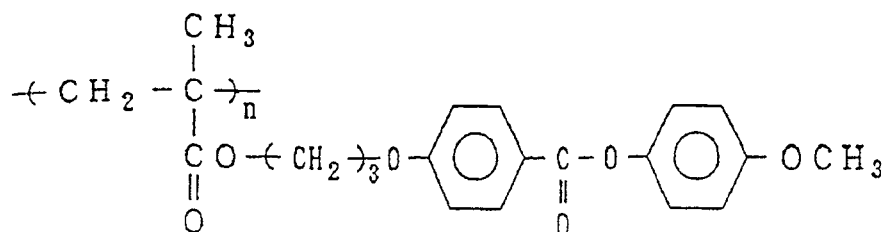
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

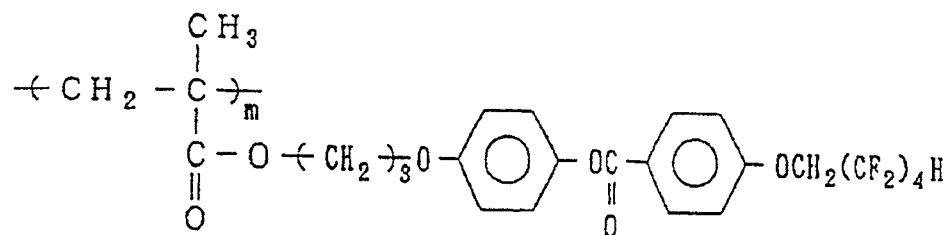
结构式 51



$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

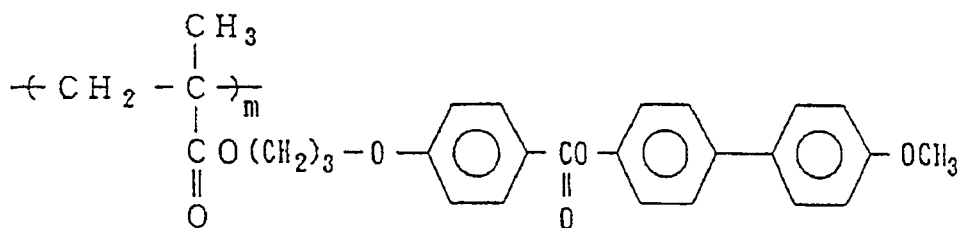
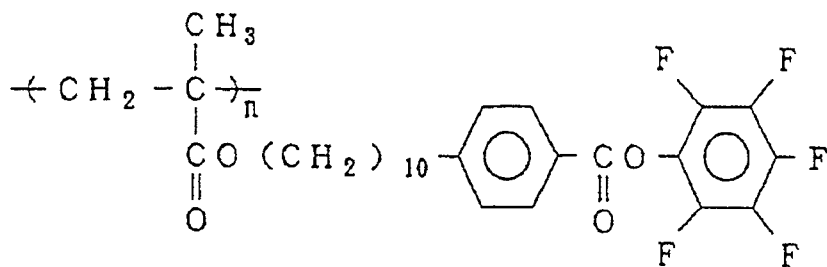
结构式 52





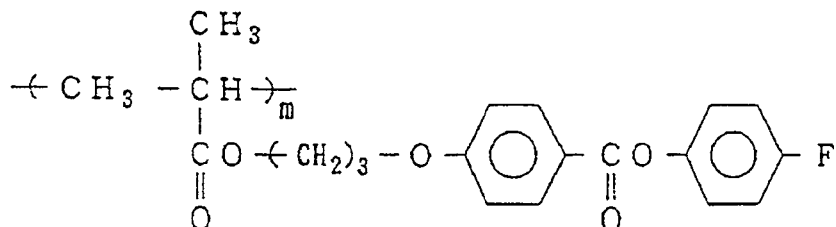
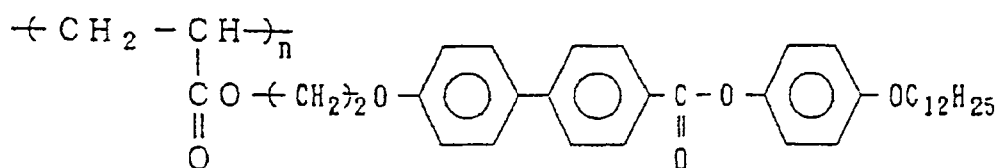
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 53



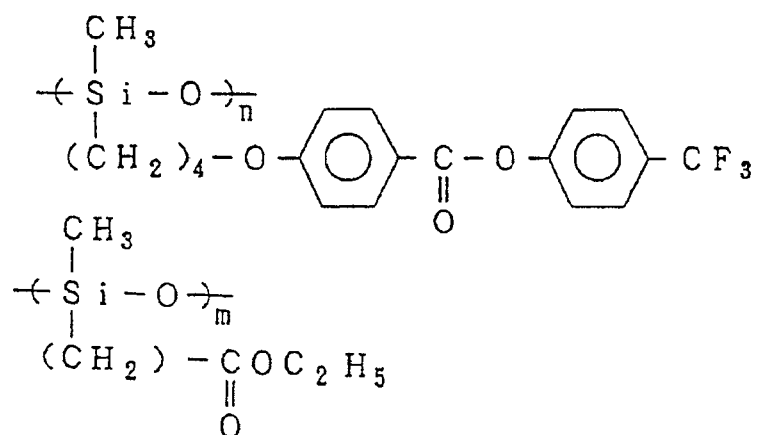
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 54



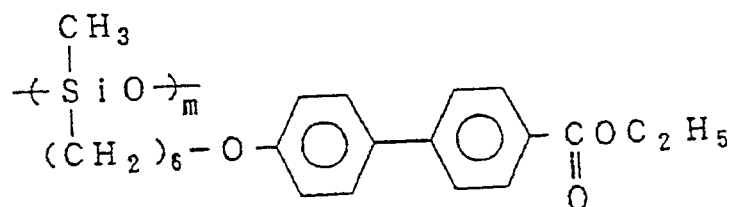
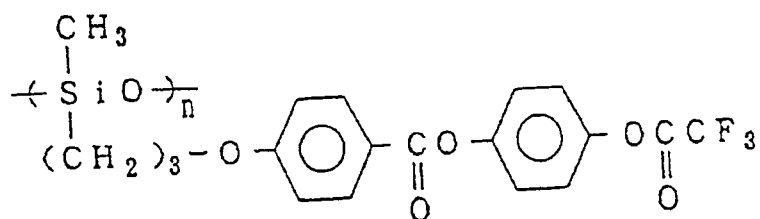
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 55



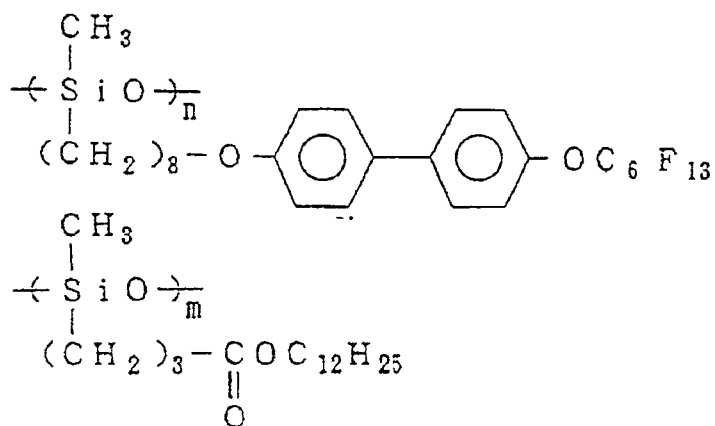
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 56



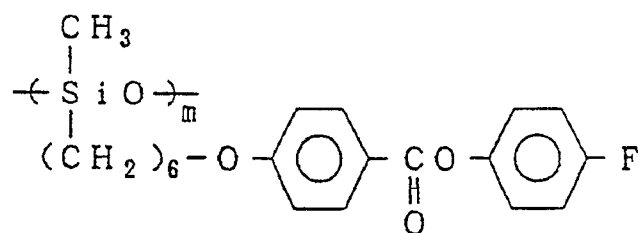
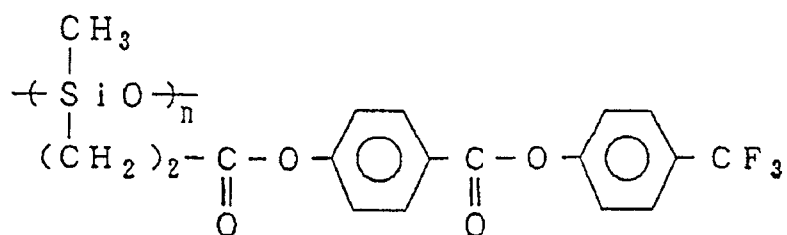
$n/m=80/20 \sim 20/80$ , 最好是  $75/25 \sim 25/75$

结构式 57



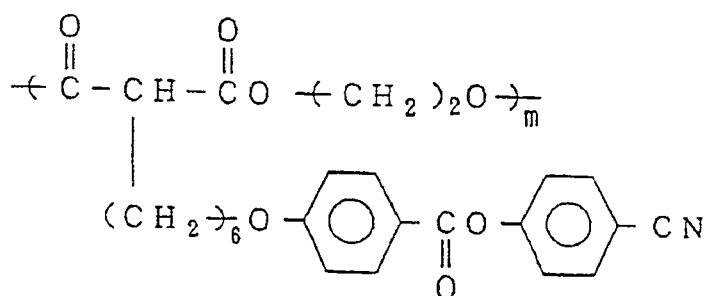
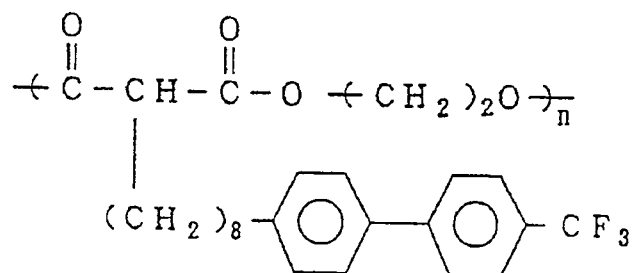
$n/m=80/20\sim 20/80$ , 最好是  $75/25\sim 25/75$

结构式 58



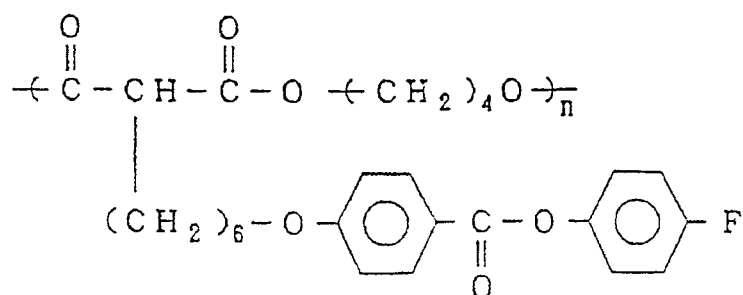
$n/m=80/20\sim 20/80$ , 最好是  $75/25\sim 25/75$

结构式 59



$n/m=80/20\sim 20/80$ , 最好是  $75/25\sim 25/75$

结构式 60





酚/四氯乙烷(60/40(重量比))混合溶剂中,在30℃测定的对数粘度通常是0.05~2.0,最好是0.07~1.0的范围。在对数粘度小于0.05时,补偿薄膜的机械强度变弱。另外,在大于2.0时,有失去垂直取向性的危险。并且在大于2.0时,在液晶状态,粘性变得过高,即使形成垂直取向,取向所需要的时间也可能变长。而且在后述中说明的制造补偿薄膜时,有得不到向列掺杂取向的危险。

另外,在②的高分子链的末端或者两末端,具有碳原子数3~20的长链烷基或碳原子数2~20的长链氟烷基等、具有由有1个一元醇和一元羧酸等官能性部位的化合物衍生的单官能性单元的液晶性高分子的场合,分子量在各种溶剂中,例如在苯酚/四氯乙烷(60/40(重量比))混合溶剂中,在30℃测定的对数粘度通常是0.04~1.5,最好是0.06~1.0的范围。在对数粘度小于0.04时,补偿薄膜的机械强度变弱。另外,在大于1.5时,有失去垂直取向性的危险。并且在液晶状态,粘性变得过高,即使形成垂直取向,取向所需要的时间也可能变长。而且在后述中说明的制造补偿薄膜时,有得不到向列掺杂取向的危险。

进而在侧链型液晶性高分子的场合,分子量按聚苯乙烯换算的重均分子量通常是1000~10万,最好是3000~5万的范围。在分子量小于1000时,补偿薄膜的强度变弱,是不希望的。在大于10万时,有失去垂直取向性的危险。并且在大于10万时,该液晶性高分子对溶剂的溶解性降低,在后述中说明的补偿薄膜的制造时,例如涂布液的溶液粘度变得过高,产生称作不能得到均匀的涂膜的问题,这是不希望的。

上述的液晶性高分子的合成法,没有特别的限制。该液晶性高分子可以采用该领域公知的聚合法进行合成。例如如果例示地采用液晶性聚酯合成,可以以熔融聚合法或者使用对应的二羧酸的酰基氯的酰基氯法进行合成。

在进行合成该液晶性高分子时,将单官能性的结构单元,即先前说明的一元醇、一元羧酸化合物及其机能性衍生物,具体地说作为乙酰化物、卤化物等供给聚合反应。该单官能性结构单元的液晶性高分子,具体地说在液晶性聚酯中所占的含有率,在除了羟基羧酸结构单元的残留构成分量中,按摩尔比率是2/201~80/240的范围。最好是10/205~20/220的范围。在单官能性结构单元的含有率小于2/210(摩尔比率)时,液晶性聚酯有不显示垂直取向性的危险。另外,在单官能性结构单元的含有率大于80/240(摩尔比率)时,液晶性聚酯的分子量不上升至希望的值。并且在制作补偿薄膜时,该薄膜的机械强度变弱,是不令人满意的。

再者，单官能性结构单元的含有率也根据单体成分的装入量。

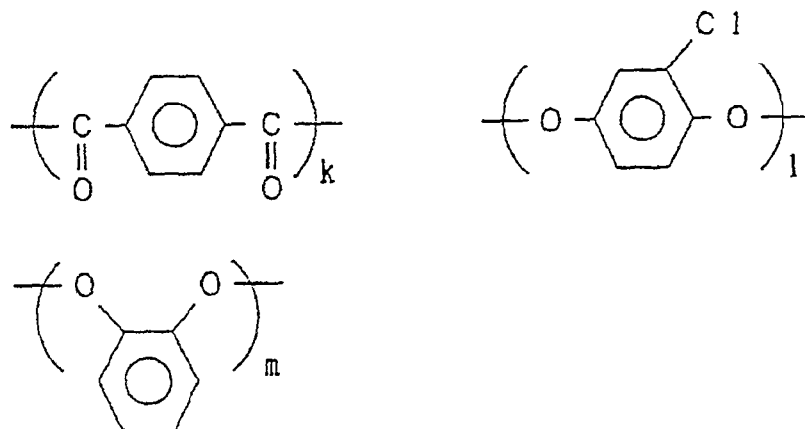
作为显示正单轴性的液晶性高分子，除了先前说明的垂直取向性的液晶性高分子以外，也可以将显示其他取向的液晶性高分子和不显示任何液晶性的非液晶性高分子等适当混合，作为组合物使用。由于作为该组合物使用，具有叫做

①通过调节其组成比，能够自由地控制向列掺杂取向的平均倾斜角，②能够谋求向列掺杂取向的稳定化的优点。但是，进行混合作为组合物的液晶性高分子，光学上显示正单轴性，在该液晶性高分子的液晶状态，如果不形成向列掺杂取向，就得不到本发明中使用的补偿薄膜。在作为组合物使用时，希望在上述中说明的垂直取向性的液晶性高分子含有5重量%以上。在小于5重量%时，有得不到向列掺杂取向的危险。

作为能够混合的该高分子，从与垂直取向性的液晶性高分子的相容性的观点看，通常适当混合显示垂直取向性以外的取向的液晶性高分子。所用的液晶性高分子的种类，可例示出主链型液晶性高分子，例如聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯酰亚胺等；侧链型高分子，例如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚丙二酸酯等。假如具有与垂直取向性的液晶性高分子的相容性，就没有特别的限定，特别是以均一取向性液晶性高分子，更具体地说，均一取向性的聚酯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯等为佳。尤其是先前例示的（通式4）在主链中具有邻位取代芳香族单元的液晶性聚酯最佳。

下面，示出显示均一取向性的液晶性高分子的具体结构例。

结构式 63

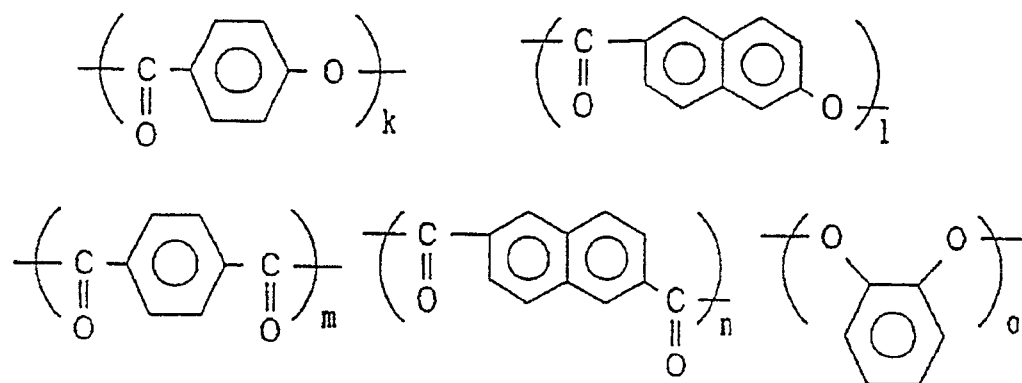


$$k=l+m,$$

$l/m=80/20\sim 20/80$ , 最好是  $75/25\sim 25/75$ ,

k、l、m 分别表示摩尔组成比。

结构式 64



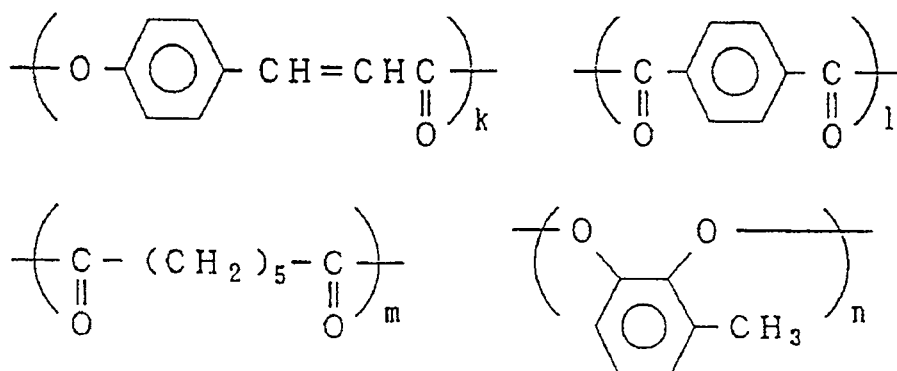
$o=m+n$ ,

$(k+l)/o=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

$m/n=100/0\sim 0/100$ , 最好是  $98/2\sim 2/98$ ,

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 65

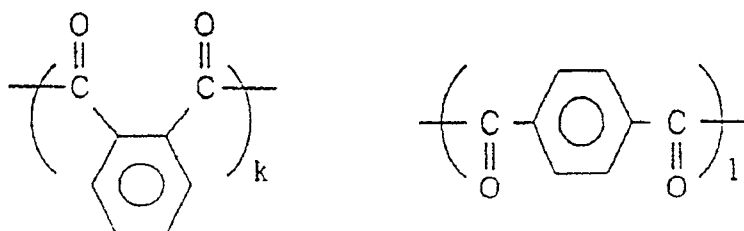


$n=l+m$ ,

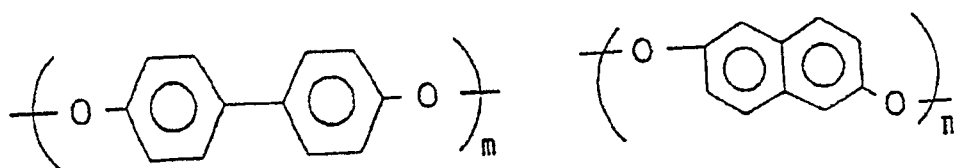
$k/m=20/10\sim 0/10$ , 最好是  $15/10\sim 0/10$ ,

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 66







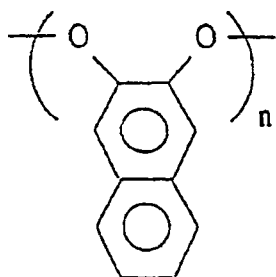
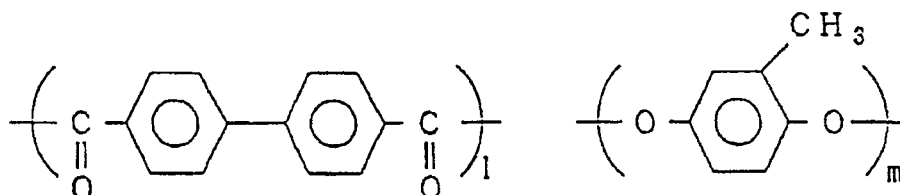
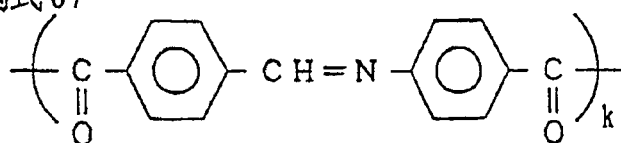
$$k+l=m+n,$$

$$k/l=15/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 10/10 \sim 0/10,$$

$$m/n=100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 67



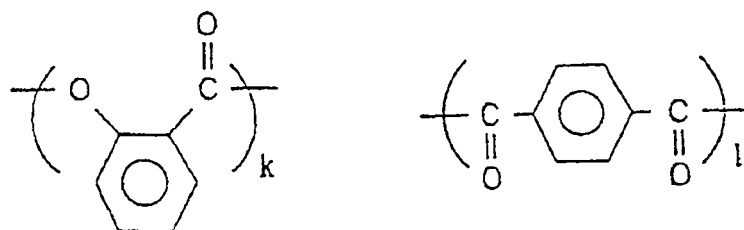
$$k+l=m+n,$$

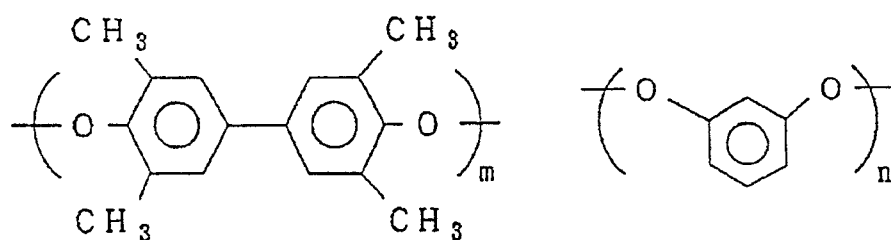
$$k/l=100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$m/n=100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 68





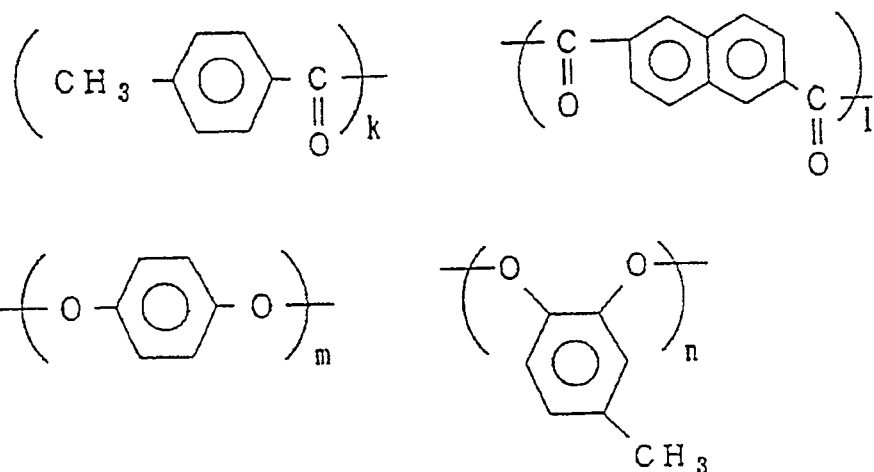
$$l = m + n,$$

$k/l = 15/10 \sim 0/10$ , 最好是  $10/10 \sim 0/10$ ,

$m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 最好是  $95/5 \sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 69



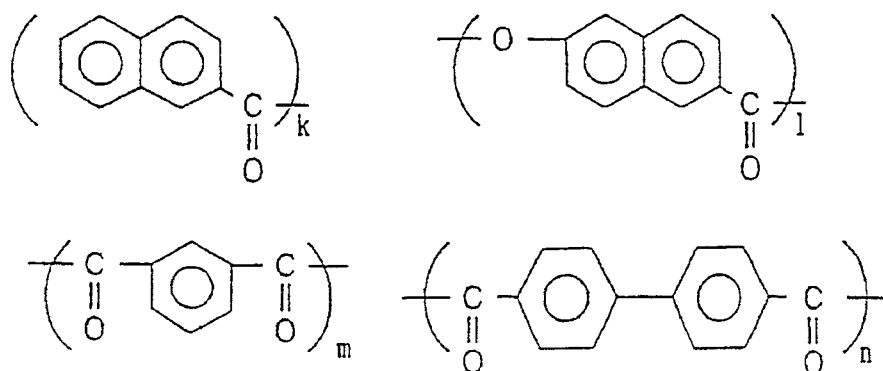
$$m + n = k/2 + l,$$

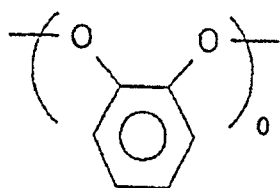
$k/l = 40/80 \sim 0/100$ , 最好是  $20/90 \sim 0/100$ ,

$m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 最好是  $95/5 \sim 5/95$ ,

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  分别表示摩尔组成比。

结构式 70





$$o = k/2 + m + n,$$

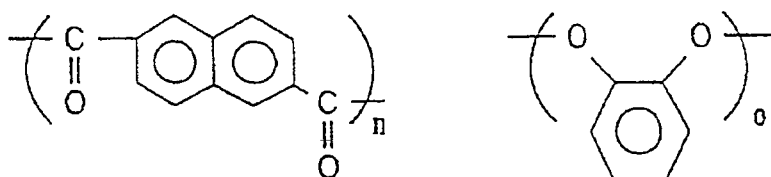
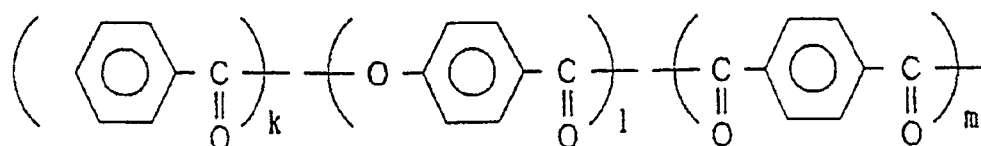
$$k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90 \sim 0/100,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 71



$$o = k/2 + m + n,$$

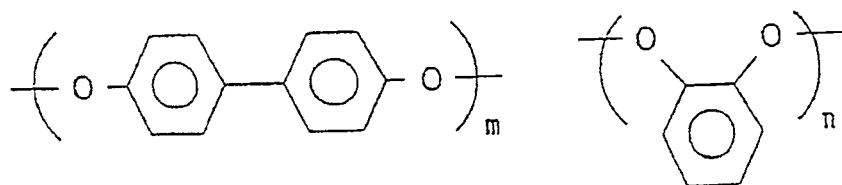
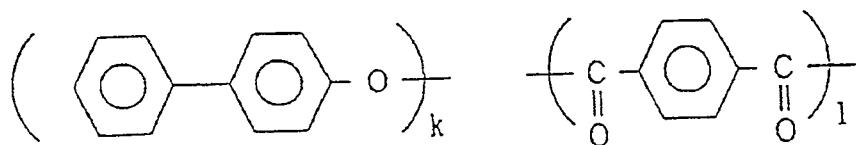
$$k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90 \sim 0/100,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 72



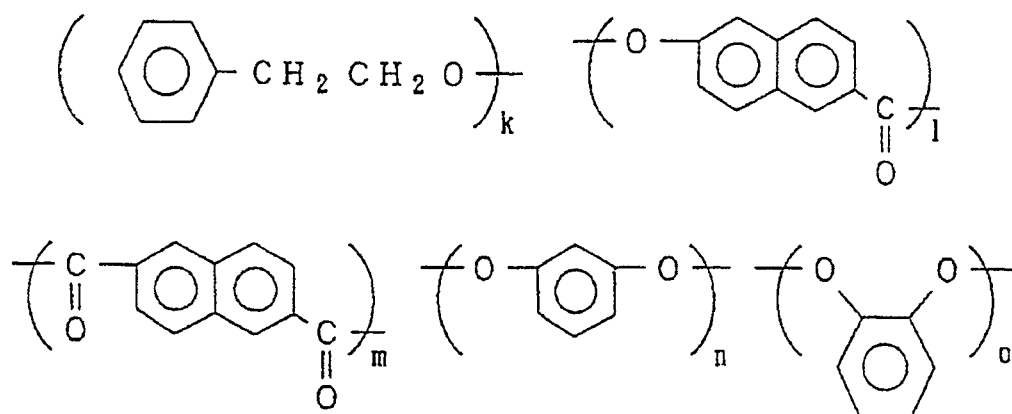
$$l = k/2 + m + n,$$

$$k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90 \sim 0/100,$$

$$n/m = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

k、l、m、n 分别表示摩尔组成比。

结构式 73



$$m = k/2 + n + o,$$

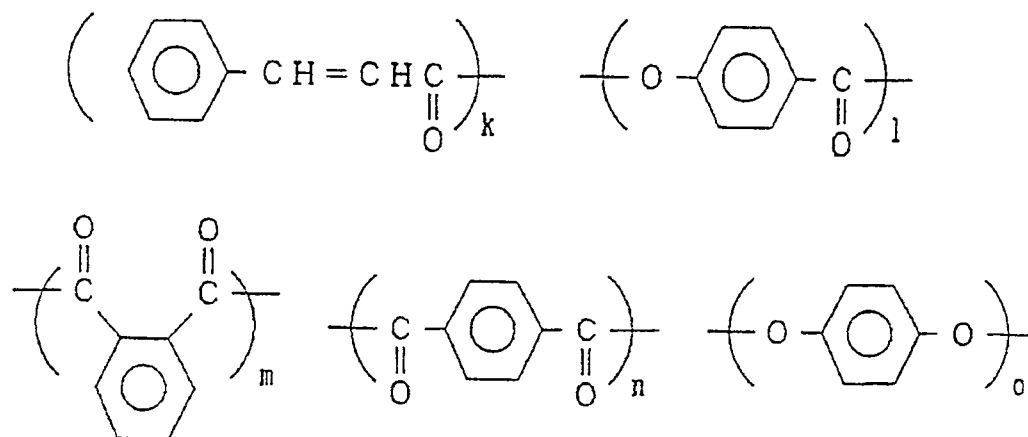
$$k/(n+o) = 40/80 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90 \sim 0/100,$$

$$n/o = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/m = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 74



$$o = k/2 + m + n,$$

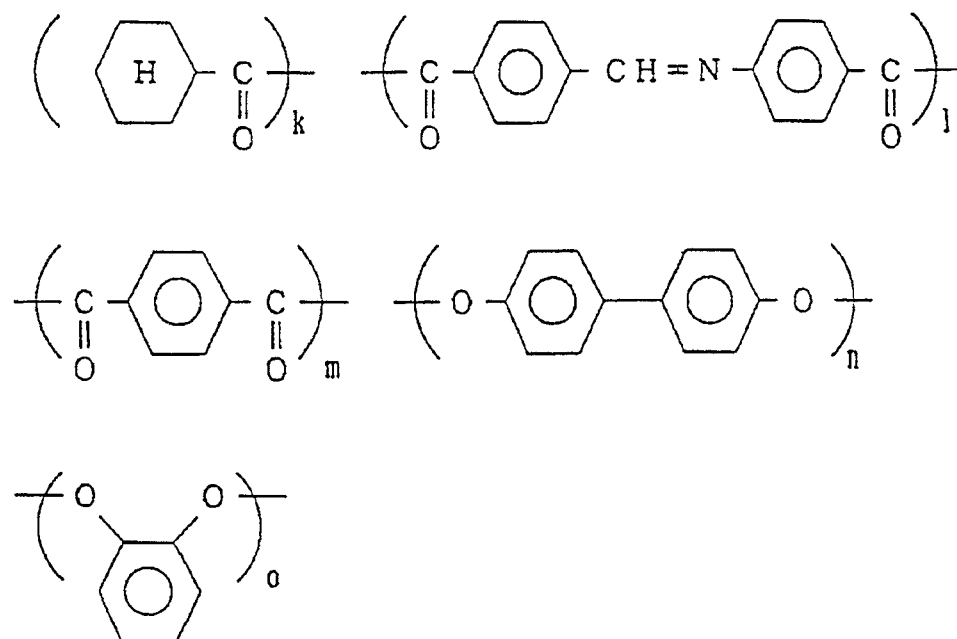
$$k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90 \sim 0/100,$$

$$m/n = 100/0 \sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5 \sim 5/95,$$

$$l/o = 20/10 \sim 0/10, \text{ 最好是 } 15/10 \sim 5/10,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

结构式 75



$$n+o=k/2+l+m,$$

$$k/(l+m)=40/80\sim 0/100, \text{ 最好是 } 20/90\sim 0/100,$$

$$l/m=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

$$n/o=100/0\sim 0/100, \text{ 最好是 } 95/5\sim 5/95,$$

k、l、m、n、o 分别表示摩尔组成比。

它们的分子量，在主链型高分子时，在各种溶剂中，例如在苯酚/四氯乙烷（60/40(重量比)）混合溶剂中，在 30℃测定的对数粘度通常是 0.05~3.0，最好是 0.07~2.0 的范围。在对数粘度小于 0.05 时，补偿薄膜的机械强度变弱。另外，在大于 3.0 时，阻碍垂直取向。或者液晶形成时的粘度变得过高，有取向所需要的时间变长的危险。

在侧链型高分子时，分子量按聚苯乙烯换算的重均分子量通常是 5000~20 万，最好是 1 万~15 万的范围。在分子量小于 5000 时，补偿薄膜的机械强度变弱。在大于 20 万时，聚合物对溶剂的溶解性降低，产生涂布液的溶液粘度过高，而不能得到均匀的涂膜等制膜上的问题，是不令人满意的。

均一取向性的判定，和垂直取向性的判定同样地使用不实施硅处理、摩擦处理、单向拉伸处理等表面处理的该基板进行。在该基板上形成液晶性高分子层，根据其取向状态判定是否显示均一取向性。

上述液晶性高分子的合成法，没有特别的限制。可以以该领域的公知聚合法合成该液晶性高分子。例如如果例示地采用聚酯合成，可以以熔融聚合法或者以使用对应的二羧酸的酰基氯的酰基氯法进行合成。

如以上所述，使用具有正单轴性的液晶性高分子，为了得到使向列掺杂取向均匀地固定化的补偿薄膜，在本发明中希望深入考虑以下说明的取向基板和各工序。

首先，说明取向基板。

为了使用正单轴性的液晶性高分子得到向列掺杂取向，希望以不同的界面夹持该液晶性高分子层的上下。在以相同界面夹持上下的场合，在该液晶性高分子层的上下界面中的取向是相同的，难以得到向列掺杂取向。

作为具体的形式，使用一枚取向基板和空气界面。具体地说，使液晶性高分子层的下界面接近取向基板，并且使该液晶性高分子层的上界面接近空气。在上下也可以使用界面不同的取向基板，但在制造工艺上希望使用一枚取向基板和空气界面。

能够在本发明中使用的取向基板，希望具有各向异性，以便能够规定液晶的倾斜方向（导向矢向取向基板的投影）。在不规定液晶的倾斜方向的场合，不能得到在无序方位倾斜的取向（导向矢向该基板投影的矢量成为无序）。

作为上述取向基板，具体地说希望具有面内的各向异性，可以是聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚酮、聚硫酮、聚醚砜、聚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚丙烯、纤维素系塑料、环氧树脂、酚醛树脂等塑料基板，以及单向拉伸塑料薄膜基板，在表面附加缝状沟的铝、铁、铜等金属基板，将表面蚀刻加工成缝状的碱性玻璃、硼硅酸玻璃、燧石玻璃等玻璃基板，等等。

在本发明中，也可以使用对上述塑料薄膜基板进行摩擦处理的摩擦塑料薄膜基板、或者进行摩擦处理的塑料薄膜，例如具有摩擦聚酰亚胺膜、摩擦聚乙烯醇膜等的上述各种基板，进而也可以使用具有氧化硅的斜蒸镀膜等的上述各种基板等等。

在上述各种取向基板中，作为用于形成向列掺杂取向的合适的该基板，可举出具有摩擦聚酰亚胺膜的各种基板、摩擦聚酰亚胺基板、摩擦聚醚醚酮基板、摩

擦聚醚酮基板、摩擦聚醚砜基板、摩擦聚苯硫醚基板、摩擦聚对苯二甲酸乙二醇酯基板、摩擦聚萘二甲酸乙二醇酯基板、摩擦聚丙烯酸酯基板、纤维素系塑料基板。另外，在这些基板上施加的摩擦方向，通常对应于先前说明的补偿薄膜的倾斜方向。

在本发明的液晶显示元件中使用的补偿薄膜，如上述所说明，在该薄膜的上面和下面，液晶性高分子的导向矢与薄膜平面形成的角度是不同的。在接近取向基板的薄膜面的界面附近的该角度，根据其取向处理的方法和液晶性高分子的种类，调节在0度以上、50度以下或者60度以上、90度以下的任何角度范围。通常，在制造工艺上，希望将接近取向基板的薄膜面的界面附近的该液晶性高分子的导向矢与薄膜平面形成的角度调整在0度以上、50度以下的角度范围。

在如上述的取向基板上均匀地涂布光学上显示正单轴性的液晶性高分子，接着经过均一取向过程、取向形态固定化过程，而得到该补偿薄膜。该液晶性高分子向取向基板的涂布，通常能够以将该液晶性高分子溶解在各种溶剂中的溶液状态或者以将该液晶性高分子熔融的熔融状态进行。在制造工艺上希望以溶液涂布。

溶液涂布，将液晶性高分子溶解于合适的溶剂中，调制给定浓度的溶液。

上述的溶剂，根据正单轴性的液晶性高分子的种类（组成比等），不能一概而言，通常使用氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、四氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等卤化烃类，苯酚、对氯苯酚等苯酚类，苯、甲苯、二甲苯、甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯等芳香族烃类，丙酮、乙酸乙酯、叔丁醇、丙三醇、乙二醇、三乙二醇、乙二醇一甲醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇二丁醚、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、吡啶、三乙胺、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、乙腈、丁腈、二硫化碳等，及其混合溶剂，例如卤化烃类和苯酚类的混合溶剂等。

溶液的浓度，取决于所使用的正单轴性的液晶性高分子的溶解性和最终作为目的的补偿薄膜的膜厚，不能一概而言，但通常以3~50重量%的范围使用，最好是7~30重量%的范围。

使用上述的溶剂，将调整到需要浓度的正单轴性的液晶性高分子溶液涂布在上述说明的取向基板上。涂布的方法，可以采用旋转涂布法、辊涂法、印刷涂布法、浸渍提起法、帘式淋涂法等。

涂布后除去溶剂，在取向基板上就形成膜厚均匀的液晶性高分子层。除去溶剂的条件，没有特别的限制，只要是能够大致除去溶剂，液晶性高分子层不流动，或者不流下来就可以。通常，利用室温下的干燥、在干燥炉中的干燥、吹温风和热风等除去溶剂。

该涂布、干燥工序阶段，目的是首先在基板上形成均匀的液晶性高分子层，该液晶性高分子不形成向列掺杂取向。通过接着的热处理工序，完成单畴的向列掺杂取向。

通过热处理在于形成向列掺杂取向，正单轴性的液晶性高分子的粘性，在有助于利用界面效果产生取向的意义上，粘性低者为佳。因此，希望热处理温度高。并且根据液晶性高分子，所得到的平均倾斜角随热处理温度不同而异。在此情况下，为了得到适应目的的平均倾斜角，必须设定热处理温度。例如，为了得到具有某倾斜角的取向，产生必须在较低的温度进行热处理的情况，在较低的温度，液晶性高分子的粘性变高，取向所需要的时间变长。在像这样的情况下，一旦在高温进行热处理，在得到单畴取向后，阶段地、或者慢慢地降低至以热处理的温度作为目的的温度的方法是有效的。总之，根据所使用的、光学上显示正单轴性的液晶性高分子的特性，希望在玻璃转变点以上的温度进行热处理。热处理温度通常是  $50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  的范围，特别  $100^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$  的范围是合适的。

另外，在取向基板上，为了液晶性高分子进行充分的取向所需要的热处理时间，因使用的液晶性高分子的种类（例如组成比等）、热处理温度不同而异，不能一概而言，但通常是 10 秒 $\sim$ 120 分的范围，特别最好是 30 秒 $\sim$ 60 分的范围。在比 10 秒短时，取向不充分。在比 120 分长时，生产率降低，这是不希望的。

如上述那样进行，首先能够得到以液晶状态遍及取向基板的全部面的、均匀的向列掺杂取向。

再者，在上述的热处理工序中，为了使液晶性高分子进行向列掺杂取向，即使利用磁场和电场也不特别介意。但是，在一边热处理，一边外加磁场和电场的场合，外加中，均匀场的力作用于液晶性高分子，因此该液晶的导向矢容易朝向一定的方向。即，如本发明，难以得到导向矢按照薄膜的膜厚方向形成不同的角度的向列掺杂取向。一旦形成向列掺杂取向以外的，例如垂直取向、均一取向或者这些以外的取向后，如果去除场的力，虽然能够得到热稳定的向列掺杂取向，但在工艺上是特别没有优点的。



接着冷却到该液晶性高分子的液晶转变点以下的温度，在完全不损害该取向的均匀性下，能够使在这样的液晶状态形成的向列掺杂取向固定化。

上述冷却温度，如果是液晶转变点以下的温度，就不加特别地限制。例如通过在比液晶转变点低 10℃ 的温度进行冷却，能够使均一的向列掺杂取向固定化。冷却手段没有特别的限制，从在热处理工序中的加热气氛中只取出到液晶转变点以下的气氛中，例如室温中，就被固定化。另外，为了提高生产的效率，也可以进行空冷、水冷等强制冷却，缓冷。但是根据正单轴性的液晶性高分子，由于冷却速度不同所得到的平均倾斜角也有某些不同。使用这样的液晶性高分子，在需要严格控制平均倾斜角时，最好既考虑冷却操作，又考虑适宜的冷却条件来进行。

接着，说明在向列掺杂取向的薄膜膜厚方向的角度控制。液晶性高分子的导向矢和薄膜平面形成的角度，通过适当选择所使用的液晶性高分子的种类、组成比等和取向基板、热处理条件等，能够分别控制在需要的角度。另外，即使在使向列掺杂取向固定化后，例如通过使用均匀地磨削薄膜表面、浸渍在溶剂中均匀地溶解薄膜表面等方法，也能够控制在所需要的角度。此时使用的溶剂必须根据液晶性高分子的种类和取向基板的种类适当选择。

通过以上的工序得到的补偿薄膜，是使称作向列掺杂取向的取向形态均一地取向固定化的补偿薄膜，另外，因为形成该取向，该薄膜的上下是不等效的，并且在面内方向也有各向异性。

另外如在上述所说明，作为将该补偿薄膜配置在 TN 液晶盒和上侧和/或下侧偏振光板之间时的使用形态，可举出称作

- ①从该薄膜将取向基板剥离，以补偿薄膜单体使用、
- ②以在取向基板上形成的原样状态使用、
- ③将补偿薄膜层叠在与取向基板不同的其他基板上而使用的形态。在以②、③的状态使用的场合，为了得到向列掺杂取向，取向基板是必需的，但作为 TN-CLD，在使用不给予最好影响的该基板时，在进行向列掺杂取向固定化后，可以去除该取向基板。在本发明中使用的取向固定化后的补偿薄膜，即使去除取向基板也不引起取向混乱等。以上，在本发明的液晶显示器中，可以是具有任何形态的补偿薄膜。

该补偿薄膜，为了表面保护、增加强度、提高环境可靠性等的目的，也可以设置透明塑料薄膜等的保护层。作为保护层，也可以通过光学等级的粘合剂或者

粘结剂与光学性质上好的基板，例如聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚醚砜、聚砜、聚芳酯、聚酰亚胺、无定形聚烯烃、三乙酰纤维素等塑料基板贴合在一起使用。

接着，具体地说明将本发明的补偿薄膜和先前说明的 TN 液晶盒组合时的配置。该补偿薄膜的配置位置，可以是偏振光板和 TN 液晶盒之间，可以配置 1 枚或者数枚补偿薄膜。在本发明中，使用 1 枚或者 2 枚补偿薄膜进行视场角补偿，在实用上是令人满意的。即使使用 3 枚以上的补偿薄膜，也能够补偿视场角，但关系到成本增加，因此是不太好的。若例示出具体的配置位置，则如下所述。但是，这些毕竟是代表的配置位置，本发明不受其限制。

首先，所谓本发明中的补偿薄膜的倾斜方向，定义为在该薄膜的上下 2 面之中，比该液晶性高分子的导向矢和薄膜平面形成的角度小的面中的该液晶性高分子的导向矢的投影方向。具体地说，例如在图 1 中，将该补偿薄膜的上下 2 面假定为 b 面、c 面。该补偿薄膜的 b 面侧和 c 面侧中的液晶性高分子的导向矢和薄膜平面形成的角度，是 b 面侧的角度 > c 面侧的角度的关系。其次，在从该薄膜的 b 面，在薄膜膜厚方向看 c 面时，b 面侧的导向矢和 c 面侧的导向矢形成的角度是成为锐角的方向，而且在本发明中将 b 面侧的导向矢和 c 面侧的导向矢对薄膜平面的投影成分成为平行方向定义为补偿薄膜的倾斜方向。

接着，像以下那样定义 TN 液晶盒的预倾斜方向。通常 TN 液晶盒中的向列液晶，如图 2 所示，对盒基板界面是不平行的，具有某角度地倾斜（向列液晶的扭曲角为 0 度时）。在该状态，该液晶的导向矢和液晶盒基板平面形成的角度是锐角的方向，而且在本发明中将该导向矢的投影成分平行的方向定义为预倾斜方向。因此，预倾斜方向，如图 2 所示，在 TN 液晶盒中的上下的液晶盒基板上被各自定义一个方向。

首先说明配置 1 枚补偿薄膜的情况。补偿薄膜配置在偏振光板和 TN 液晶盒之间，也可以配置在该液晶盒的上面侧，也可以配置在下面侧。在这种配置时，以补偿薄膜的倾斜方向和与该补偿薄膜最接近的液晶盒基板相反侧的盒基板中的预倾斜方向形成的角度通常是 165~195 度，更好是 170~190 度，最好是 175~185 度的范围进行配置。即，在将补偿薄膜配置在 TN 液晶盒的上面时，使和在下侧的该液晶盒基板中的预倾斜方向形成的角度满足上述的角度范围地进行配置，并且在将补偿薄膜配置在 TN 液晶盒的下面时，使和在上侧液晶盒基板中的预倾斜

方向形成的角度满足上述的角度范围地进行配置。在不满足上述的角度范围时，得不到充分的视场角补偿效果。

接着，说明配置2枚补偿薄膜的情况。在配置2枚补偿薄膜时，可以将2枚配置在同侧，例如TN液晶盒和上侧偏振光板之间，或者也可以在该液晶盒和下侧偏振光板之间配置2枚。另外也可以在上侧和下侧偏振光板与TN液晶盒之间各自配置1枚。2枚补偿薄膜可以使用具有同一光学参数的补偿薄膜，并且也可以使用光学参数不同的补偿薄膜。

对上侧和下侧偏振光板与TN液晶盒之间各自配置1枚补偿薄膜的情况加以说明。在该配置中，将各自的补偿薄膜与配置上述的1枚时进行同样的配置。即，将各自的补偿薄膜的倾斜方向和与补偿薄膜接近的TN液晶盒的基板相对的盒基板中的预倾斜方向形成的角度在通常是165~195度，更好是170~190度，最好是175~185度的范围进行配置。

接着，说明在TN液晶盒和上侧或者下侧偏振光板之间的任一方配置2枚补偿薄膜的情况。将配置在最接近TN液晶盒的位置的补偿薄膜假设为薄膜1，将配置在该薄膜1和上侧或下侧偏振光板之间的补偿薄膜假设2薄膜2。在该配置中，关于最接近TN液晶盒的薄膜1，和配置上述的1枚补偿薄膜的条件相同地进行配置。即，薄膜1的倾斜方向和与薄膜1最接近的TN液晶盒的基板相反侧的基板中的预倾斜方向形成的角度以通常是165~195度，更好是170~190度，特别最好是175~185度的范围进行配置。接着说明配置在薄膜1和上侧或下侧偏振光板之间的薄膜2的配置条件。薄膜2，薄膜1最接近的TN液晶盒的盒基板预倾斜方向，即在薄膜1的配置条件时，作为基准的该盒基板与相反的盒基板中的预倾斜方向形成的角度在165~195度，更好是170~190度，特别最好是175~185度的范围进行配置。

下面说明偏振光板的配置。通常在TN-LCD中，上下偏振光板的透射轴往往相互垂直或者平行地配置。并且在上下偏振光板的透射轴相互垂直地配置时，往往将偏振光板的透射轴和接近偏振光板侧的TN液晶盒基板上施加的摩擦方向垂直、平行或者形成45度的角度地进行配置。在本发明的液晶显示器中，在补偿薄膜上装有偏振光板的场合，该配置没有特别的限定，可以是上述中的任何配置。尤其是在本发明的液晶显示器中，上下偏振光板的透射轴希望相互垂直，而且使偏振光板的透射轴和接近偏振光板侧的TN液晶盒基板上施加的摩擦方向垂直或

者平行地配置。

以上,本发明通过在具有特定的光学参数的 TN 液晶盒中配置使向列掺杂取向固定化的补偿薄膜,作为使用 TFT 元件或者 MIM 元件的扭曲向列液晶显示器,能够得到以往没有的高对比度化、形成广视场角化的该液晶显示器。

以下叙述实施例,但本发明并不受这些实施例的限制。

在实施例中使用的各分析法如下。

(1) 液晶性高分子组成的确定

将聚合物溶解在氟化氯仿或者氟化三氟乙酸中,使用 400MHz 的  $^1\text{H-NMR}$  (日本电子制 JNM-GX400) 进行测定而确定。

(2) 对数粘度的测定

使用厄布洛德型粘度计,在苯酚/四氯乙烷 (60/40 重量比) 混合溶剂中,在 30 $^{\circ}\text{C}$  进行测定。

(3) 液晶相系列的确定

通过 DSC(Perkin Elemer DSC-7)测定和光学显微镜 (オリンパス光学(株)制 BH2 偏振光显微镜) 观察进行确定。

(4) 折射率的测定

利用阿贝折射计 (アタゴ(株)制 Type-4) 测定折射率。

(5) 偏振光解析

使用(株)沟尻光学工业制椭圆计 (エリブソメーター) -DVA-36VWLD 进行。

(6) 膜厚测定

使用(株)小坂研究所制高精度薄膜高差测定器 ET-10。另外,同时使用干涉波测定 (日本分光(株)制紫外可见·近红外分光光度计 V-570) 和从折射率的数据求出膜厚的方法

参考例 1

液晶性聚酯的合成

使用 100mmol 的 6-羟基-2-萘甲酸、100mmol 对苯二甲酸、50mmol 氯代氢醌、50mmol 叔丁基邻苯二酚和 600mmol 乙酸酐,在氮气氛围下,在 140 $^{\circ}\text{C}$  进行 2 小时乙酰化反应。接着在 270 $^{\circ}\text{C}$ 、在 280 $^{\circ}\text{C}$ 、在 300 $^{\circ}\text{C}$  分别聚合 2 小时。然后将得到的反应生成物溶解于四氯乙烷中后,用甲醇进行再沉淀,进行纯化,得到 40.0g

液晶性聚酯(式(1))。该液晶性聚酯的对数粘度是0.35,作为液晶相保持向列相,各向同性相—液晶相转变温度是300°C以上,玻璃转变点是135°C。

#### 液晶性聚酯的取向性试验

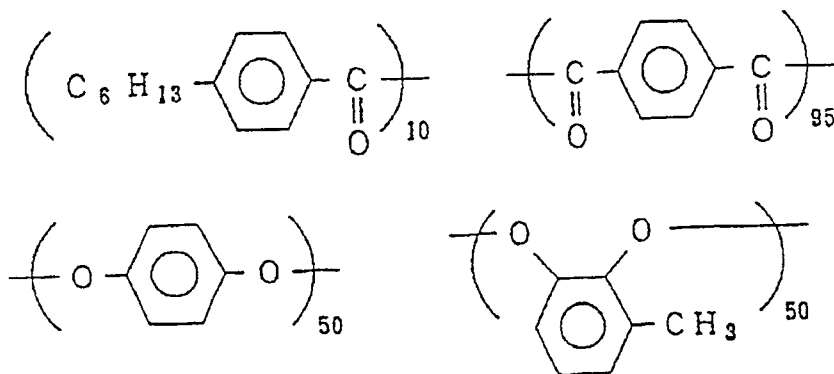
使用该液晶性聚酯,调制成10重量%的苯酚/四氯乙烷混合溶剂(6/4重量比)溶液。利用丝网印刷法将该溶液涂布在钠玻璃板上,进行干燥,在230°C热处理30分钟后,在室温下进行冷却、固定化。得到膜厚20 $\mu\text{m}$ 的均一取向的薄膜1。当进行锥光镜观察时,证明该液晶性聚酯在光学上显示正单轴性。并且证明该液晶性聚酯具有垂直取向性。

#### 取向结构的确认操作①

调制式(1)的液晶性聚酯的8重量%四氯乙烷溶液,利用旋转涂布法涂布在具有摩擦聚酰亚胺膜的玻璃上,进行干燥,在250°C热处理30分钟后,进行空冷,固定化,结果得到薄膜2。在基板上得到的薄膜2是透明、无取向缺陷的,膜厚是2.0 $\mu\text{m}$ 。

使用图3、图4所示的光学测定系统,使薄膜2沿取向基板的摩擦方向倾斜,测定延迟值。其结果,是如图5的左右非对称,而且得到延迟值不成为0度角度的结果。从该结果可知,液晶性聚酯的导向矢对基板倾斜,没有一匀的倾斜取向(导向矢和基板表面形成的角在膜厚方向是一定的取向状态)。

式(1)



#### 取向结构的确认操作②

接着将基板上的薄膜2切分成5枚,将各个薄膜在含有5重量%氯仿的甲醇溶液中浸渍一定的时间,从液晶层上面进行溶出。在浸渍时间达到15秒、30秒、1分、2分、5分时,未溶出而残留的液晶层的膜厚分别是1.5 $\mu\text{m}$ , 1.2 $\mu\text{m}$ , 1.0 $\mu\text{m}$ , 0.8 $\mu\text{m}$ , 0.5 $\mu\text{m}$ 。使用图3、图4所示的光学系统,测定 $\theta=0$ 度时的延迟值(正面

的延迟值)。从图6可知,膜厚和延迟值不是直线关系,由此也可知,不是一匀倾斜取向。图中的点线是在均一倾斜取向的薄膜中所观察的直线。

### 取向结构的确认操作③

接着,使用和上述同样的方法,在使式(1)的液晶性聚酯在具有摩擦聚酰亚胺膜的高折射率玻璃基板上(折射率是1.84)进行取向、固定化,制成薄膜3。使用得到的薄膜3,进行折射率测定。在玻璃基板接近折射计的棱镜面地配置薄膜3的场合,薄膜面内的折射率有各向异性,垂直于摩擦方向的面内的折射率是1.56,平行面内的折射率是1.73,膜厚方向的折射率不取决于薄膜3的方向,是1.56,是一定的。由此可清楚,在玻璃基板侧构成液晶性聚酯的棒状液晶分子,相对基板进行平行地平面取向。其次,在薄膜3的空气界面侧接近折射计的棱镜面地配置的场合,面内的折射率没有各向异性,折射率是1.56,是一定的,膜厚方向的折射率不取决于薄膜3的方向,是1.73,是一定的。由此可清楚,在空气界面侧,构成液晶性聚酯的棒状液晶分子相对基板平面进行垂直取向。

通过从以上的①至③的操作,由式(1)的液晶性聚酯形成的薄膜形成向列掺杂取向,推测由于摩擦而产生的基板界面的限制力和空气界面的限制力,进行如图7所示的取向。

### 倾斜方向的分析 and 取向基板界面中的导向矢与基板平面形成的角度的推断

在具有摩擦聚酰亚胺膜的高折射玻璃基板上形成的薄膜3上,再粘合上1枚具有摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板。即,形成以2枚摩擦聚酰亚胺膜夹持薄膜3的结构。再者,上下的摩擦膜的摩擦方向成为180度地进行配置。在该状态在230℃热处理30分。对这样得到的试料薄膜进行折射率测定和偏振光解析。折射率测定的结果,关于该试料薄膜的上下得到相同的值,薄膜面内的折射率在垂直于摩擦方向的面内是1.56,在平行面内是1.73,在该薄膜的膜厚方向是1.56。由此可知,在基板的界面附近、在试料薄膜的上下,导向矢相对基板平面都是大略平行的。并且偏振光解析的结果、折射率构造大致是正单轴性的,根据晶体旋转法进行详细地解析的结果,在基板界面附近,导向矢稍微倾斜。并且基板平面和导向矢形成的角度是约3度。而且导向矢的倾斜方向与摩擦方向一致(薄膜的倾斜方向和摩擦方向一致)。

从以上可以认为,若在基板界面中的导向矢大致由液晶性聚酯和取向基板界面的相互作用来决定,则可断定在上述的1枚取向基板上形成的薄膜3的基板界

面中的导向矢和薄膜平面形成的角度是3度。

### 具体实施方式

#### 实施例1

调制在参考例1中使用的液晶性聚酯(式(1))的5重量%的四氯乙烷溶液。利用旋转涂布法将该溶液涂布在具有摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上,然后除去溶剂。此后在250°C进行30分钟热处理。然后进行冷却,使该聚酯的取向固定化。在这样得到的玻璃基板上的薄膜4具有向列掺杂取向结构,是透明、无取向缺陷的,具有均匀的膜厚(0.85 $\mu$ m)。并且平均倾斜角是44度,倾斜方向和摩擦方向一致。

使用2枚在具有该摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上成形的薄膜4,成为图8的轴配置地配置在TN盒的上下。再者,该盒上下的薄膜1,是使该薄膜的玻璃基板侧共同接近盒基板地配置。所使用的TN盒,使用ZLI-4792( $\Delta n=0.094$ )作为液晶材料,关于盒参数,盒间隙是4.2 $\mu$ m, $\Delta nd$ 是395nm,扭曲角是90度(左扭曲),预倾斜角是3度。并且预倾斜方向与液晶盒基板的摩擦方向一致。以300Hz的矩形波对该TN盒外加电压。以白显示0V、黑显示6V的透射率比(白显示)/(黑显示)作为对比度比,使用浜松ホトニクス(株)制FFP光学系统DVS-3000进行从全方位的对比度比测定,绘制等对比度曲线。其结果示于图9中。

#### 实施例2

合成式(2)、式(3)的液晶性聚酯。式(2)的液晶性聚酯的对数粘度是0.10,作为液晶相具有向列相,各向同性相-液晶相转变温度是180°C。进行和实施例同样的取向性试验的结果证明,式(2)的液晶性聚酯显示垂直取向性,光学上显示正单轴性。

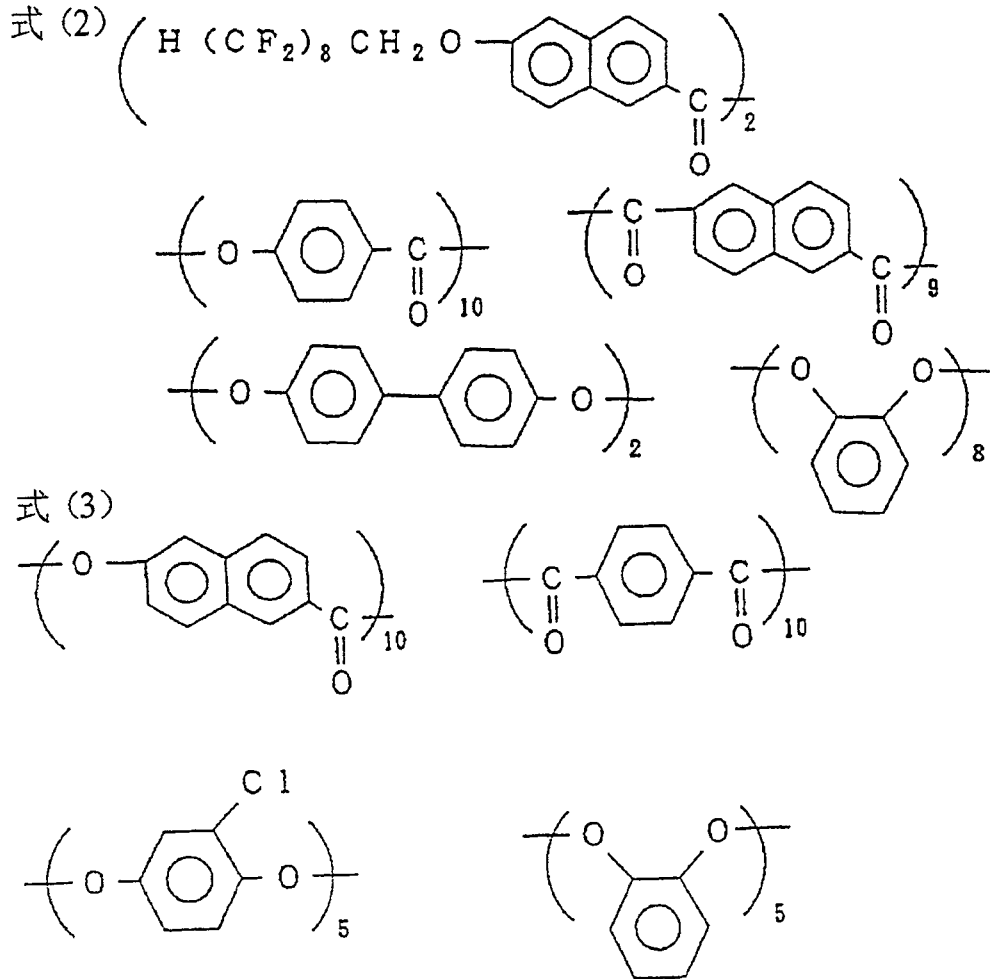
式(3)的液晶性聚酯的对数粘度是0.18,作为液晶相具有向列相,各向同性相-液晶相转变温度是300°C以上。进行和实施例同样的取向性试验的结果证明,式(3)的液晶性聚酯显示均一取向性。

调制以50:50(重量比)含有式(2)、式(3)的液晶性聚酯的8重量%的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液。

利用过渡涂层法将该溶液涂布在进行摩擦处理的宽40cm的聚酰亚胺薄膜上,涂布遍及长度10m,以120°C的热风干燥后,在220°C进行10分钟热处理。然后冷却,使该聚酯组合物(以50:50(重量比)含有式(9)、式(10)的聚酯)的取向固定化。

利用粘结剂将三乙酰纤维素粘合在所得到的薄膜5的表面上，接着将作为取向基板使用的聚酰亚胺薄膜剥离并除去，将薄膜5转印在三乙酰纤维素薄膜上。薄膜5的膜厚是0.60μm，膜厚方向的平均倾斜角是35度。使用2枚转印在三乙酰纤维素薄膜上的薄膜5，成为图8所示的配置地将各1枚该薄膜配置在TN盒的上下。所使用的TN盒，使用和在实施例1中使用的盒相同的盒。

以和实施例1同样的方法测定在全方位的对比度比，其结果示于图10中。



比较例1

除了不使用薄膜4之外，和实施例1完全相同地进行，绘制出等对比度曲线。其结果示于图11中。

参考例2

关于TN液晶盒的倾斜角分析

使用ZLI-4792作为液晶材料，制成盒间隙4.8μm、Δnd是470nm、扭曲角90度（左扭曲）的TN液晶盒1。另外，使用相同的液晶材料制成没有扭曲的液



晶盒 2（盒间隙和 TN 液晶盒 1 相同）。根据盒 2 的晶体旋转法的详细结果，已确认在制成的 TN 液晶盒 1 的取向基板面上的预倾斜角是 3 度。使用图 13、图 14 所示的光学测定计，一边对该液晶盒 1 外加电压，一边向存在于该盒的厚度方向的中央部的液晶分子的长轴方向倾斜，测定透射率。在图 15 中示出其结果和变化 TN 液晶盒 1 厚度方向的中央部的液晶分子倾斜角时的透射率的角度依存性计算图。从测定数据和计算值的一致，确定存在于各外加电压中的 TN 液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角。

### 实施例 3

调制在参考例 1 中使用的液晶性聚酯（式(1)）的 5 重量%的四氯乙烷溶液。利用旋转涂布法将该溶液涂布在具有摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上，然后除去溶剂。接着在 250℃热处理 30 分钟。热处理后，进行冷却，使该液晶性聚酯的取向固定化。由在如此得到的玻璃基板上的液晶性聚酯构成的薄膜 4 具有向列掺杂取向，是透明、无取向缺陷的，是均匀的膜厚（0.60 $\mu\text{m}$ ）。并且该薄膜 4 的平均倾斜角是 35 度，倾斜方向与摩擦方向一致。

使用 2 枚在具有该摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上形成的薄膜 4，成为图 16 的配置地在 TN 液晶盒的上下各配置 1 枚。在 TN 液晶盒的上下配置的薄膜 4，使共该薄膜 4 的玻璃基板侧共同接近盒基板地进行配置。

所使用的 TN 液晶盒，使用 ZLI-4792 作为液晶材料，关于盒参数，盒间隙是 4.8 $\mu\text{m}$ ， $\Delta n d$  是 47nm，扭曲角是 90 度（左扭曲），预倾斜角是 3 度。并且预倾斜方向与盒基板的摩擦方向一致。

以 300Hz 的矩形波对该液晶盒外加电压。白显示达到 1.92V，黑显示达到 6V，将白的透射率和黑的透射率之间，透射率被 8 分割地设定各灰度的驱动电压。由外加 1.92V 时的 TN 液晶盒单体的斜入射光产生的偏振光解析的结果，该液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角，与参考例 2 同样地进行而求出的结果，是约 17 度（图 15）。

使用浜松ホトニクス(株)制 FEP 光学系统 DVS-3000，从配置如图 16 所示的薄膜的 TN 液晶盒的全方位进行透射率测定，评价上下和左右的灰度特性。其结果示于图 17 中。

在左右方向，没有看到各灰度间的转换，在上方向（视场角是正的方向），白电平的灰度转换视场角，与白显示的驱动电压达到 0V 时的相比，扩大约 10 度。

并且正面的透射率和对比度的降低，与白显示的驱动电压达到0V时相比，被抑制在0.5%以下。

#### 实施例4

调制在参考例1中使用的液晶性聚酯(式(1))的10重量%的苯酚/四氯乙烷溶液。利用丝网印刷法将该溶液涂布在具有摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上，然后除去溶剂。接着在240℃热处理35分钟。热处理后，进行冷却，使该液晶性聚酯的取向固定化。在玻璃基板上得到的薄膜5具有向列掺杂取向，是透明、无缺陷的，是均匀的膜厚(0.70 $\mu\text{m}$ )。并且平均倾斜角是45度，倾斜方向与在摩擦聚酰亚胺膜上施加的摩擦方向一致。

使用2枚在具有该摩擦聚酰亚胺膜的玻璃基板上形成的薄膜5，成为图16的配置地在TN液晶盒的上下各配置1枚。配置在TN液晶盒的上下的薄膜5，使该薄膜5的玻璃基板侧共同和盒基板接近地进行配置。

所使用的TN液晶盒，使用ZLI-4792作为液晶材料，关于盒参数，盒间隙是4.4 $\mu\text{m}$ ， $\Delta\text{nd}$ 是420nm，扭曲角是90度(左扭曲)，预倾斜角是3度。并且预倾斜方向与液晶盒基板的摩擦方向一致。

以300Hz的矩形波对上述TN液晶盒外加电压。白显示达到2V，黑显示达到6V，将白的透射率和黑的透射率之间，透射率以等间隔地被8分割地设定各灰度的驱动电压。

按照和参考例2相同的方法，由在外加2V时的TN液晶盒单体的斜入射光产生的偏振光解析的结果，存在于该液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角是约25度。

从配置如图16的薄膜的TN液晶盒的全方位进行透射率测定，评价上下和左右的灰度特性。其结果示于图18中。

在左右方向，没有看到各灰度间的转换，在上方向(视场角是正的方向)，白电平的灰度转换视场角，与白显示的驱动电压达到0V时相比，扩大约12度。并且正面的透射率和对比度的降低，与白显示的驱动电压达到0V时相比，被抑制在5%以下。

#### 比较例2

在实施例3中，除了白显示的驱动电压达到0V以外，其他完全相同地进行，评价TN液晶盒的灰度特性。再者，由TN液晶盒单体的斜入射光产生的偏振光

解析的结果,在该液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角是约2度。

在图19中示出灰度特性的评价结果。在左右方向,没有看到白电平的灰度转换,上方向的白电平转换视场角,与实施例3相比,也约恶化约10度。

#### 比较例3

在实施例3中,除了白显示的驱动电压达到2.4V以外,其他完全相同地进行,评价液晶盒的灰度特性。再者,由TN液晶盒单体的斜入射光产生的偏振光解析的结果,在该液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角是约40度。

灰度特性的评价结果示于图20中。左右方向和上方向的灰度特性得到改进,但正面的透射率、对比度与比较例2相比,降低约20%。

#### 比较例4

在实施例4中,除了白显示的驱动电压达到0V以外,其他完全相同地进行,评价TN液晶盒的灰度特性。再者,由TN液晶盒单体的斜入射光产生的偏振光解析的结果,在该液晶盒的厚度方向的中央部的液晶分子的倾斜角是约2度。

灰度特性的评价结果示于图21中。在左右方向没有看到白电平的灰度转换,上方向的白电平转换视场角,与实施例4相比,也恶化约12度。

#### 比较例5

除了使用将实施例3中的液晶性聚酯形成的向列掺杂取向固定化的薄膜以外,其他完全相同地进行,评价TN液晶盒的灰度特性。其结果示于图22中。在左右方向没有看到黑电平的灰度转换,上方向的白电平转换视场角,与实施例3相比,也恶化约15度。

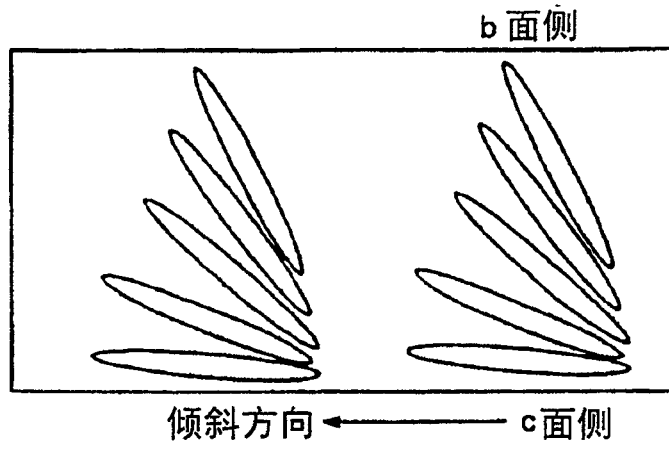


图 1

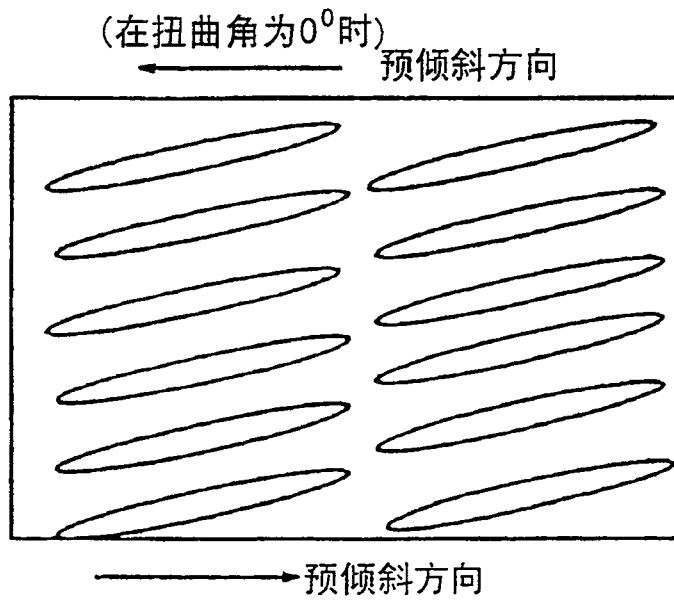


图 2

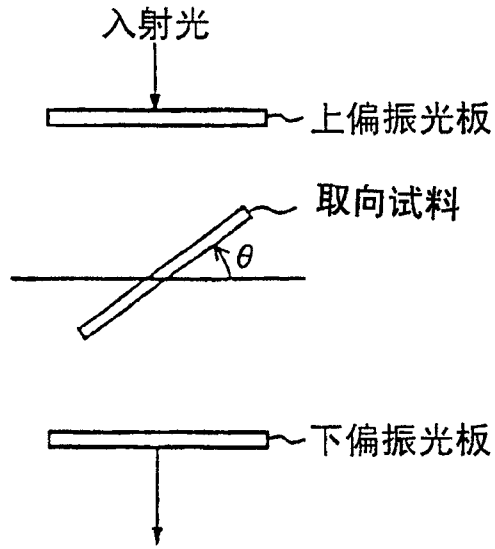


图 3

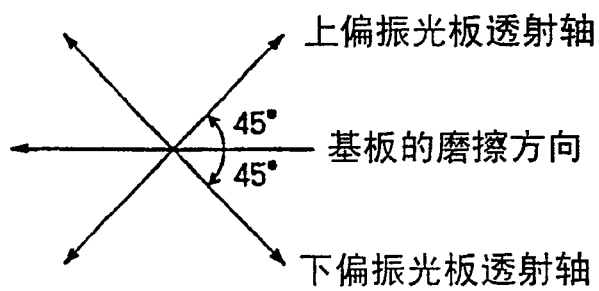


图 4

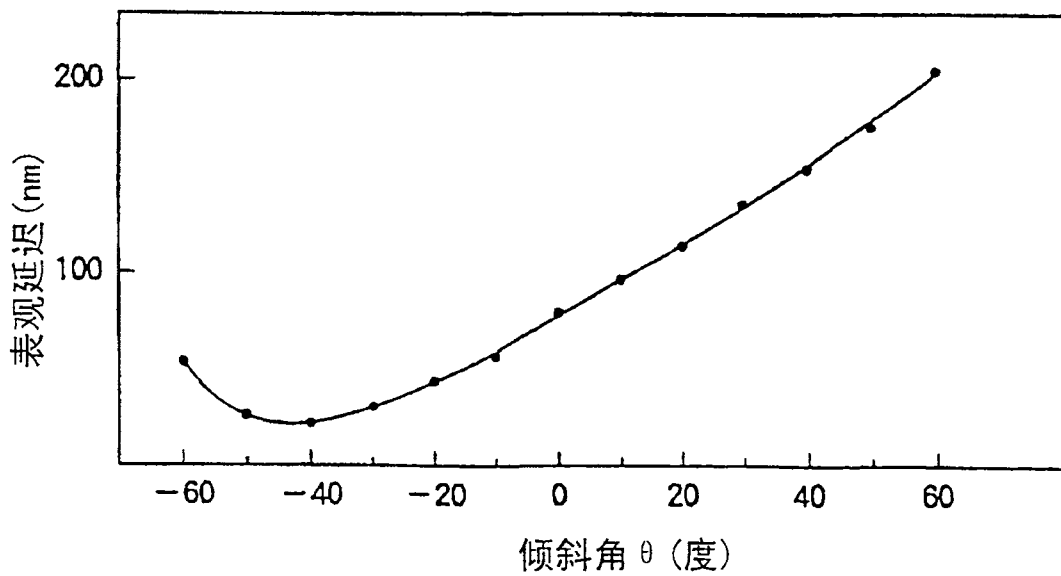


图 5

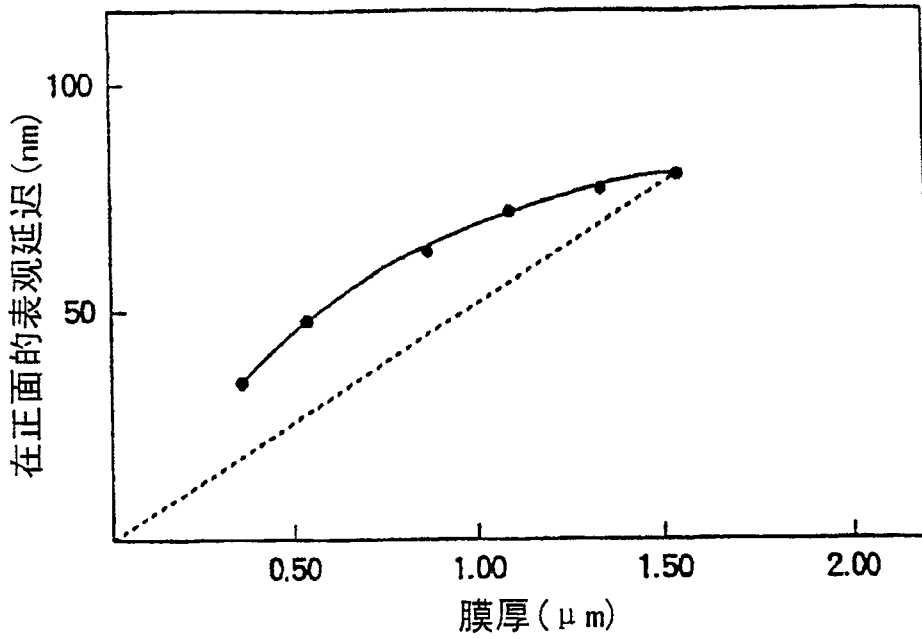


图 6

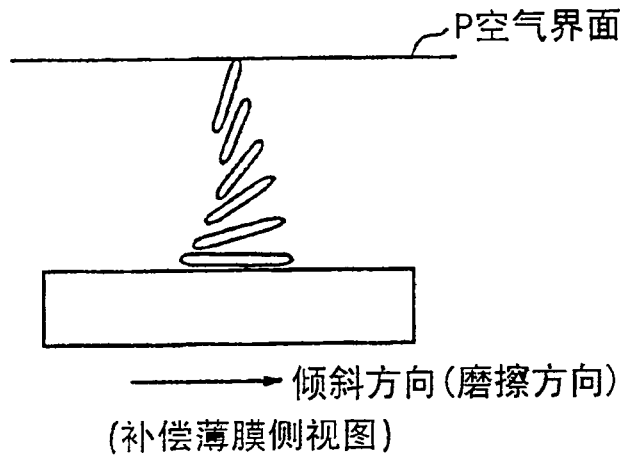


图 7

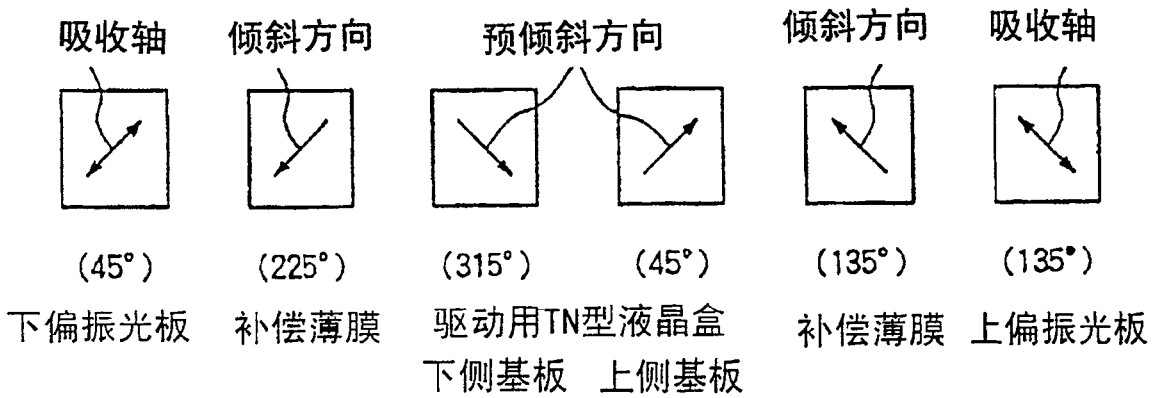


图 8

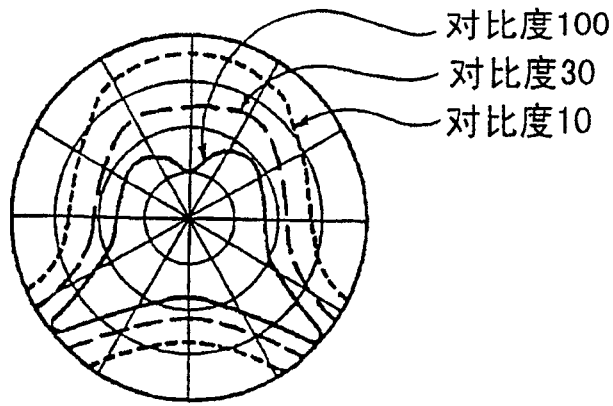


图 9

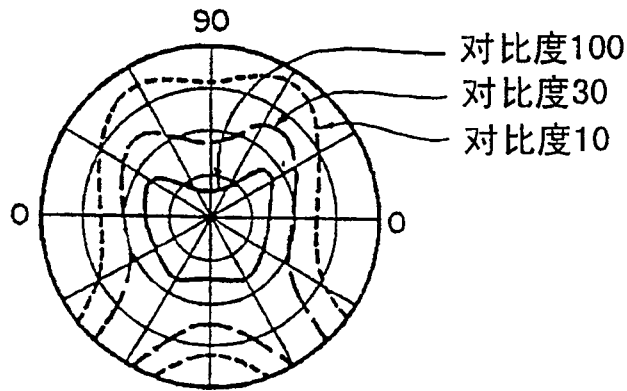


图 10

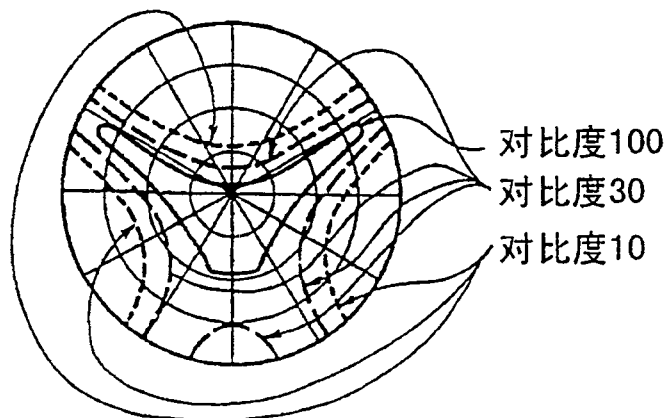


图 11

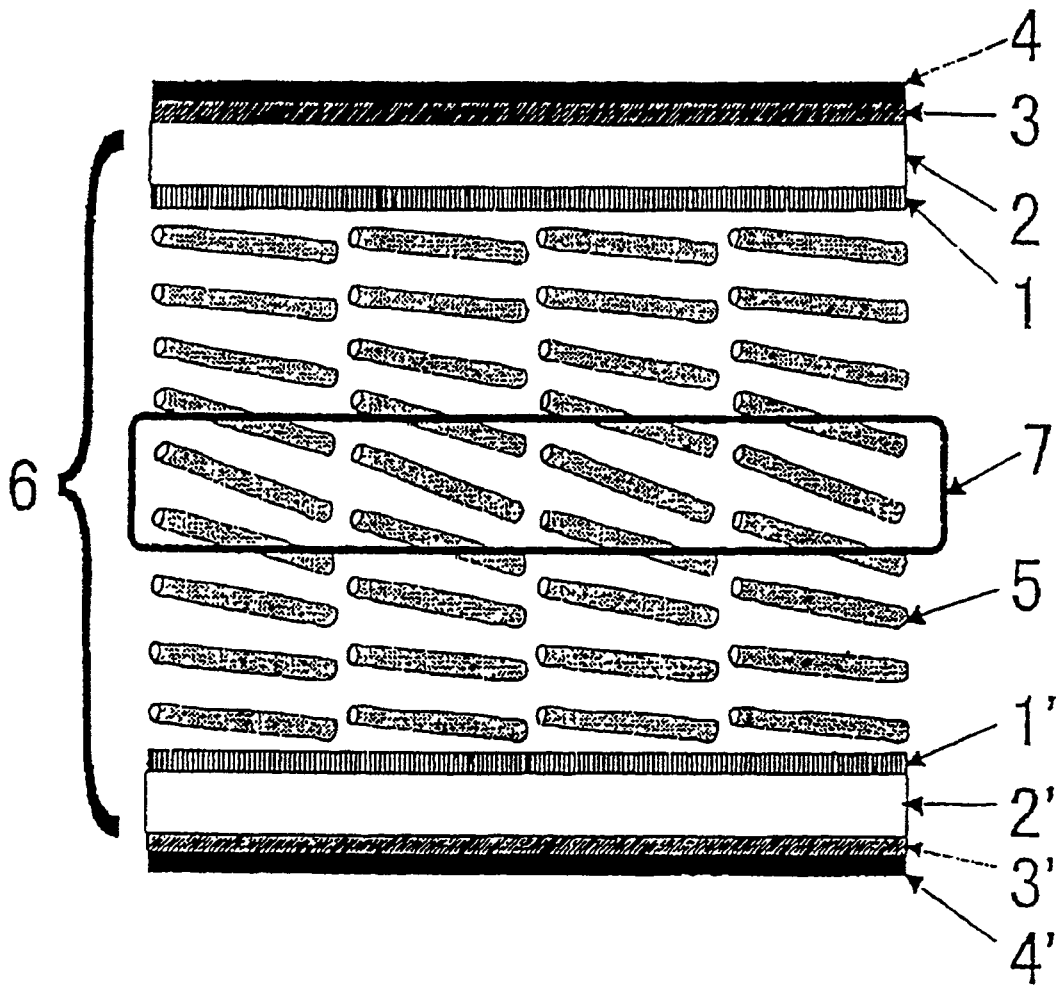


图 12



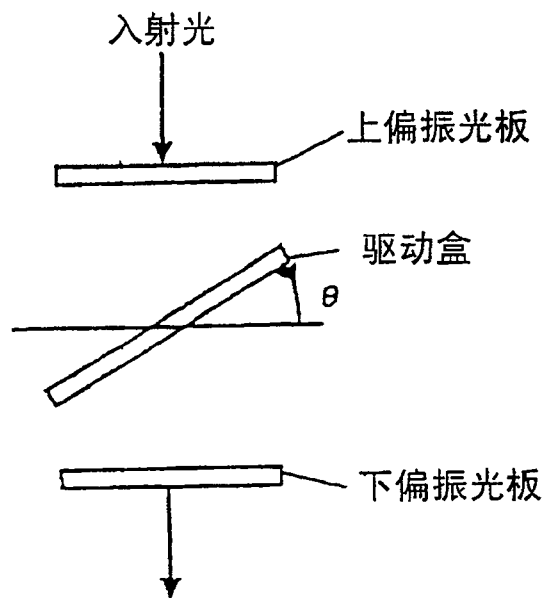


图 13

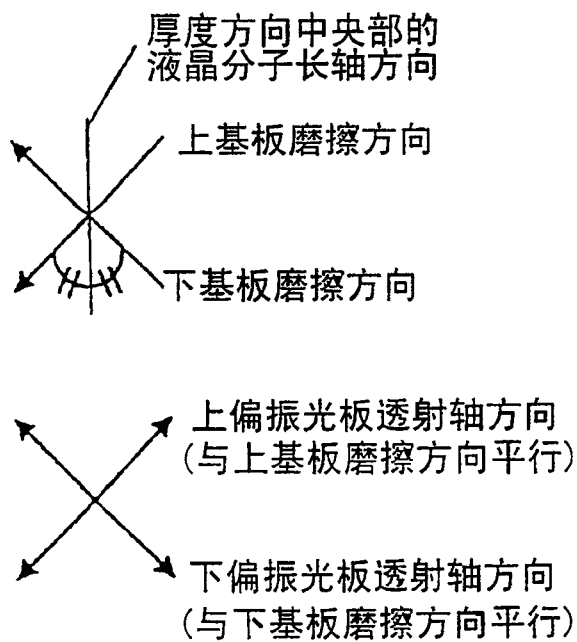


图 14

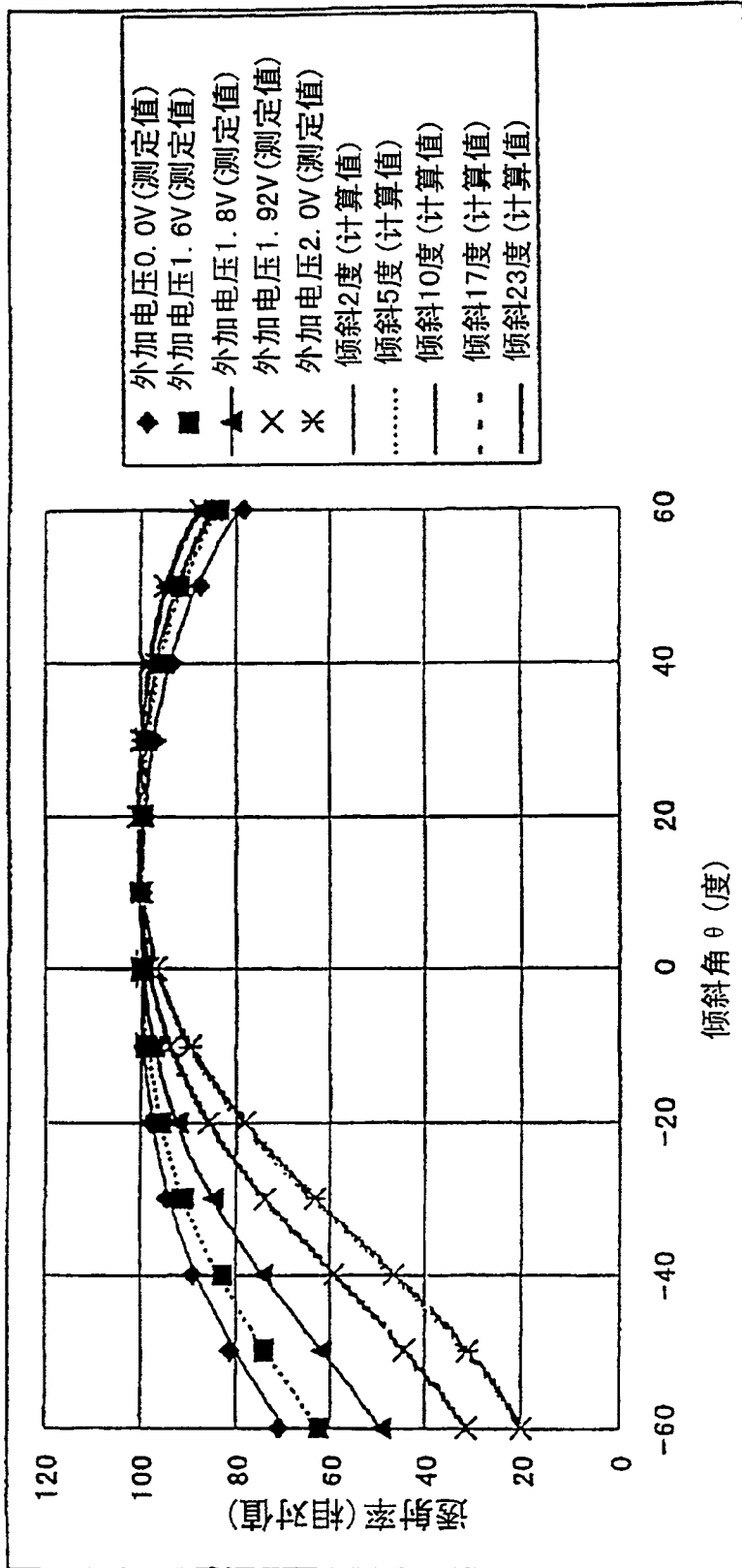


图 15

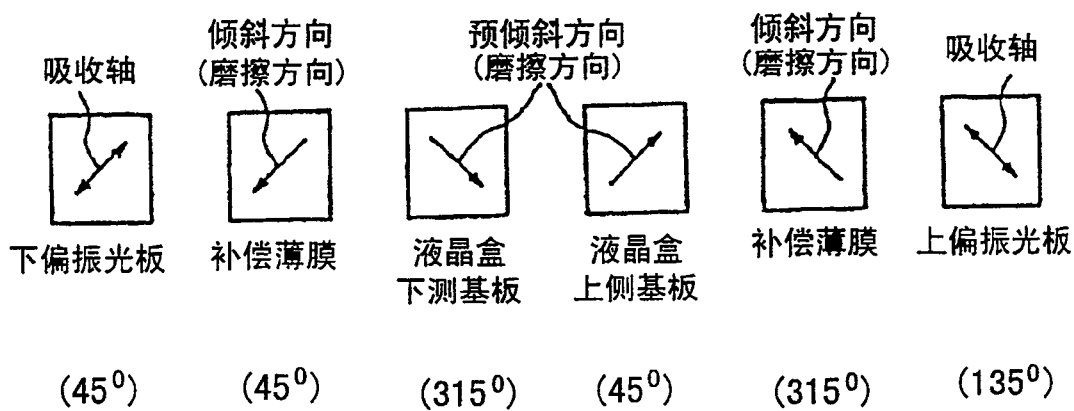


图 16

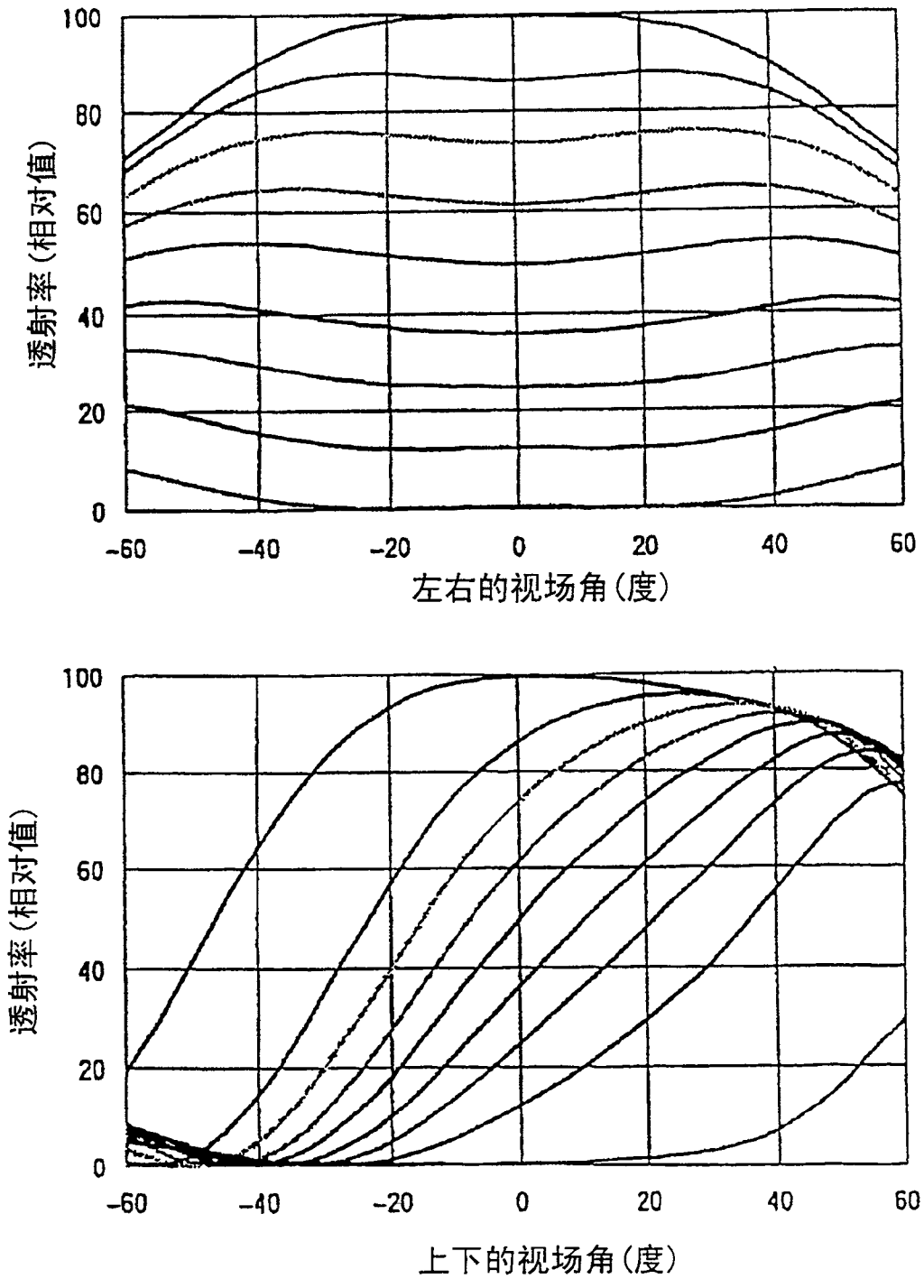


图 17

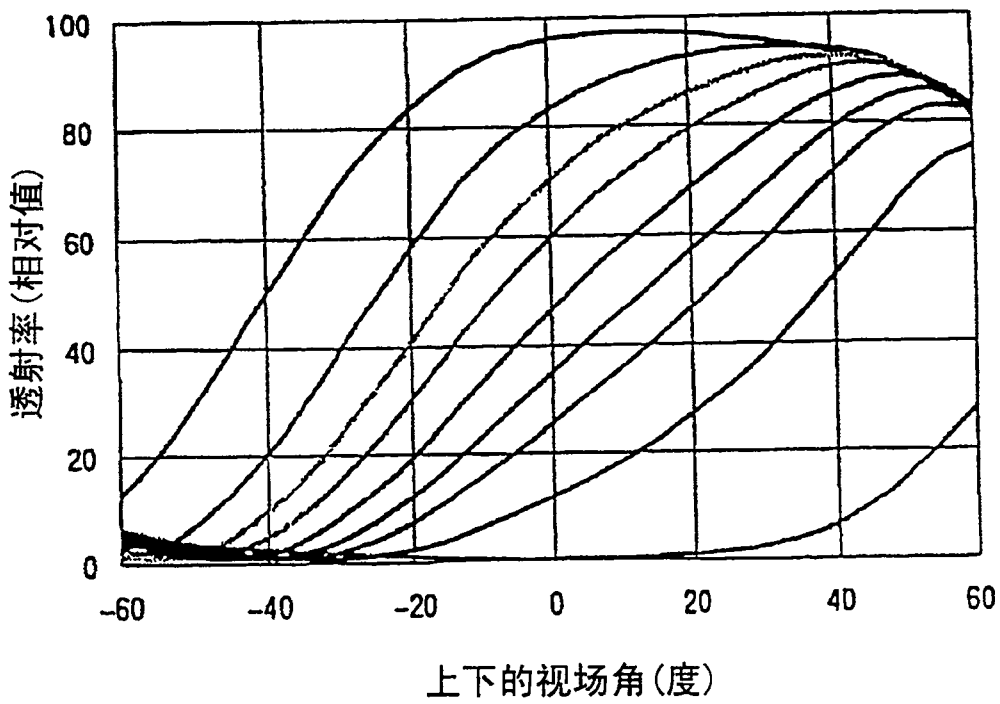
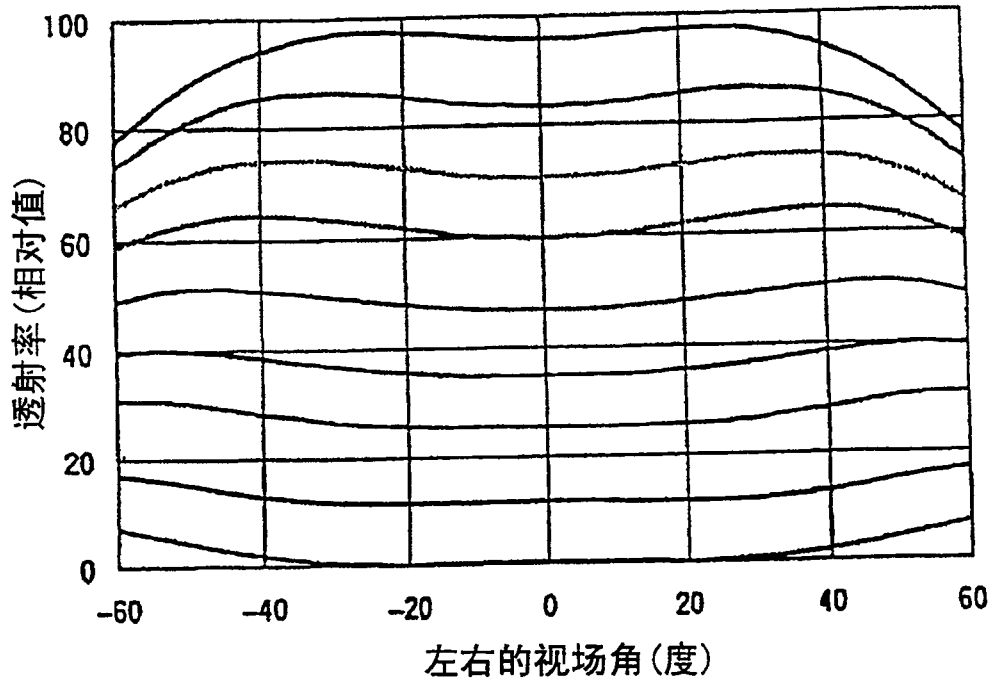


图 18

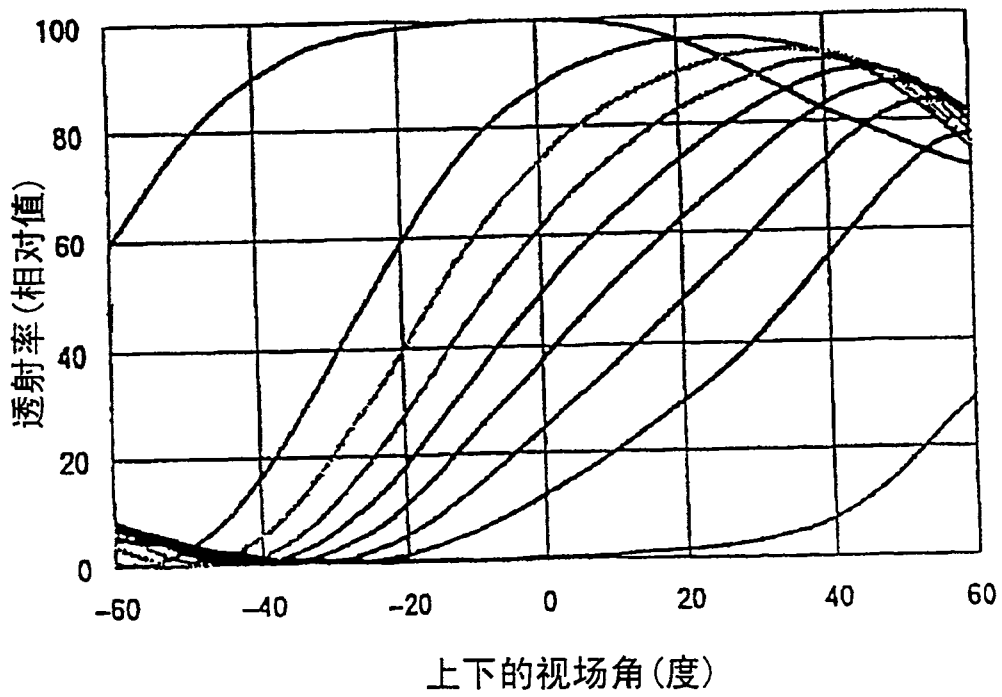
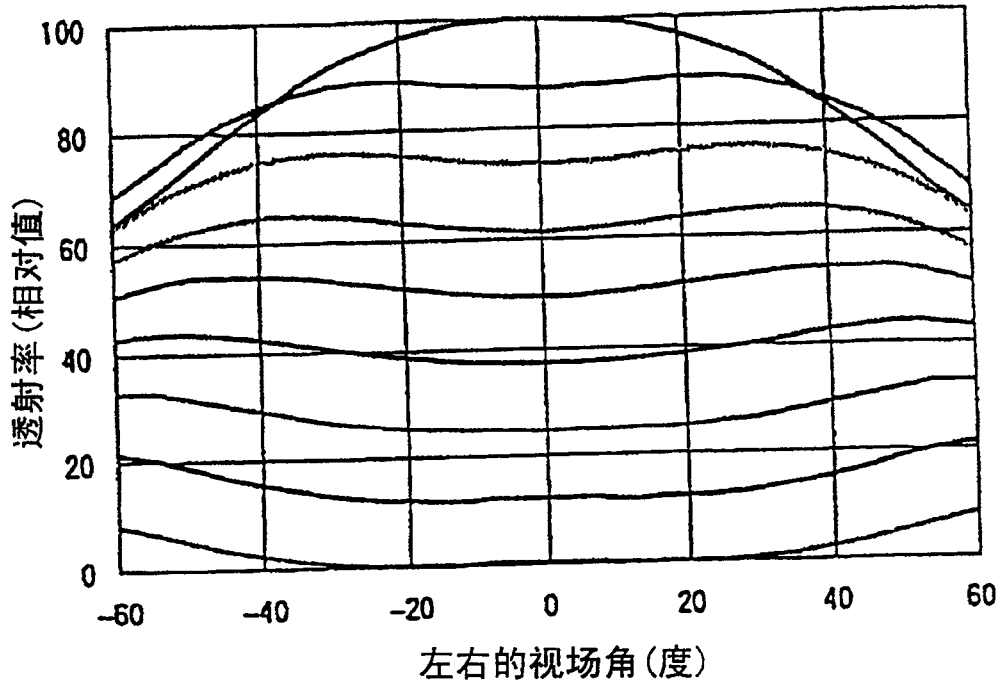


图 19

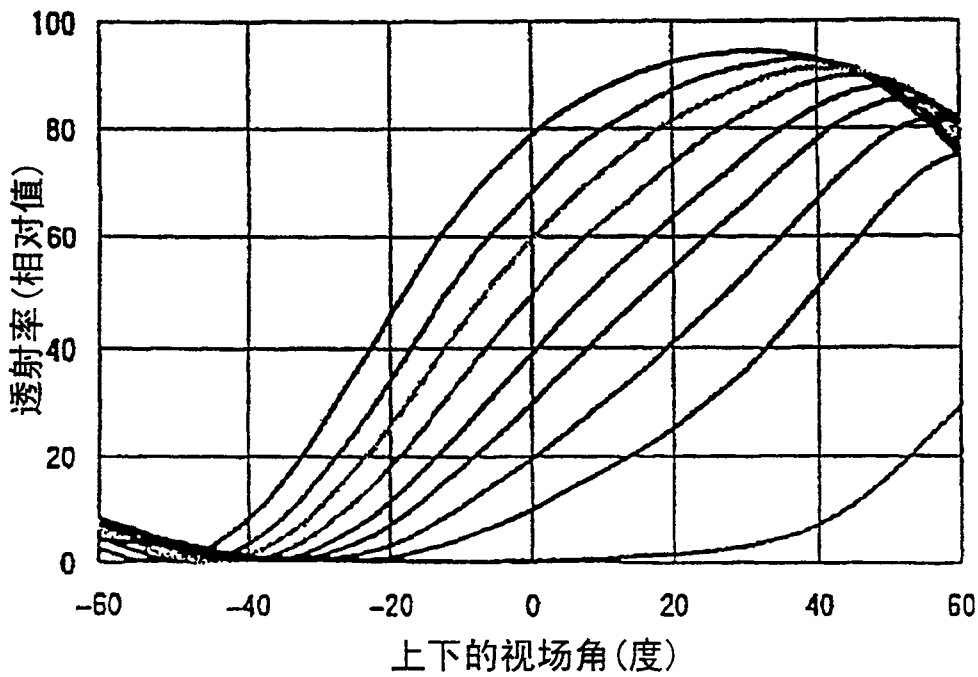
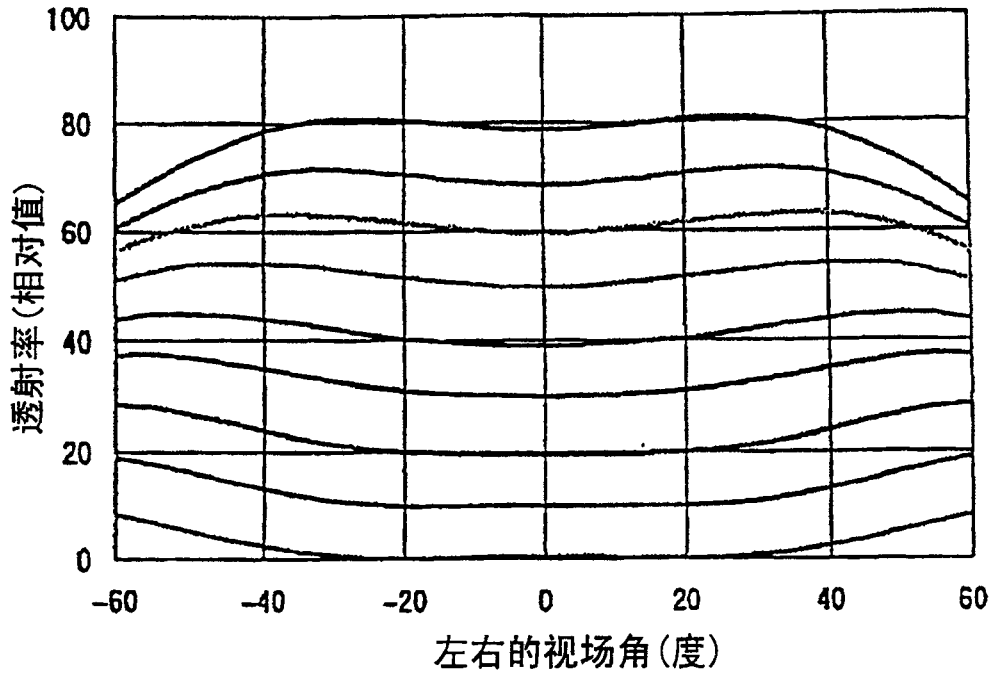


图 20



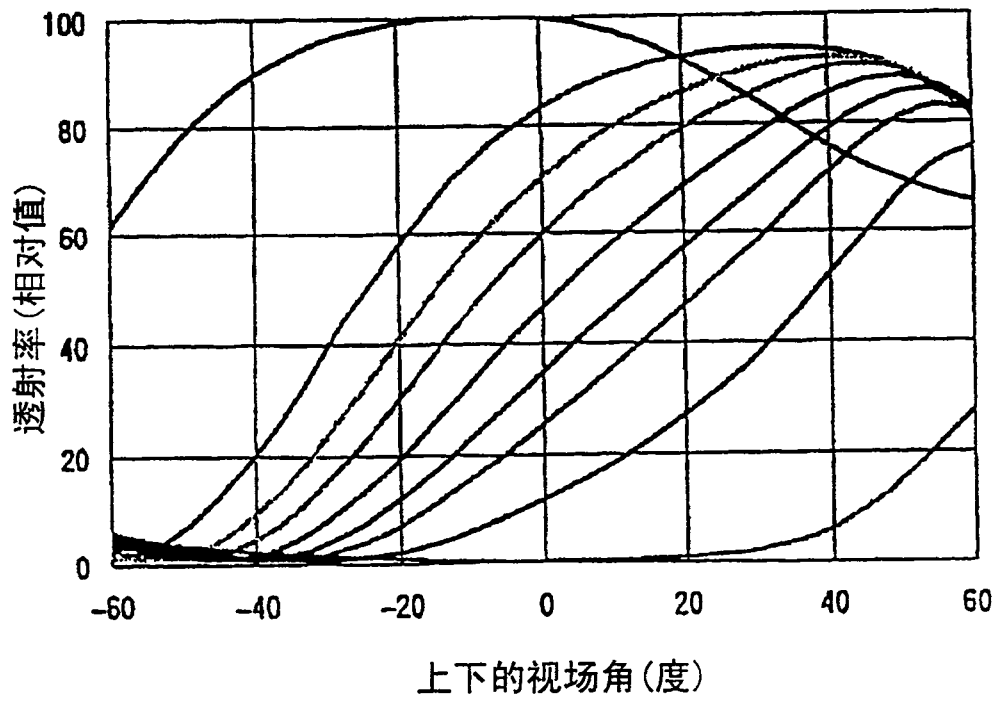
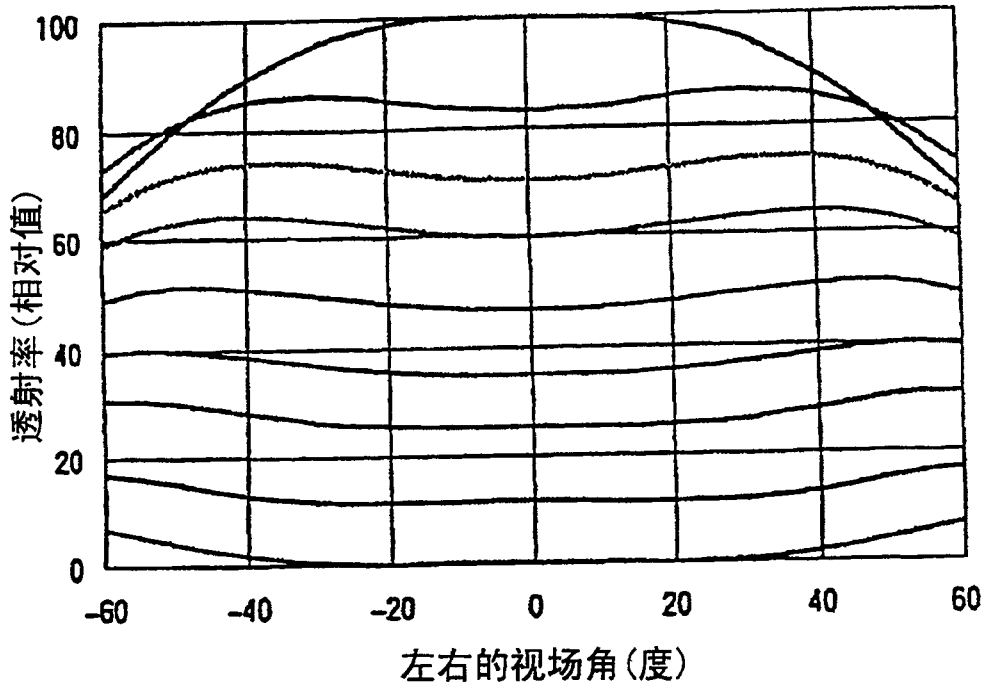


图 21

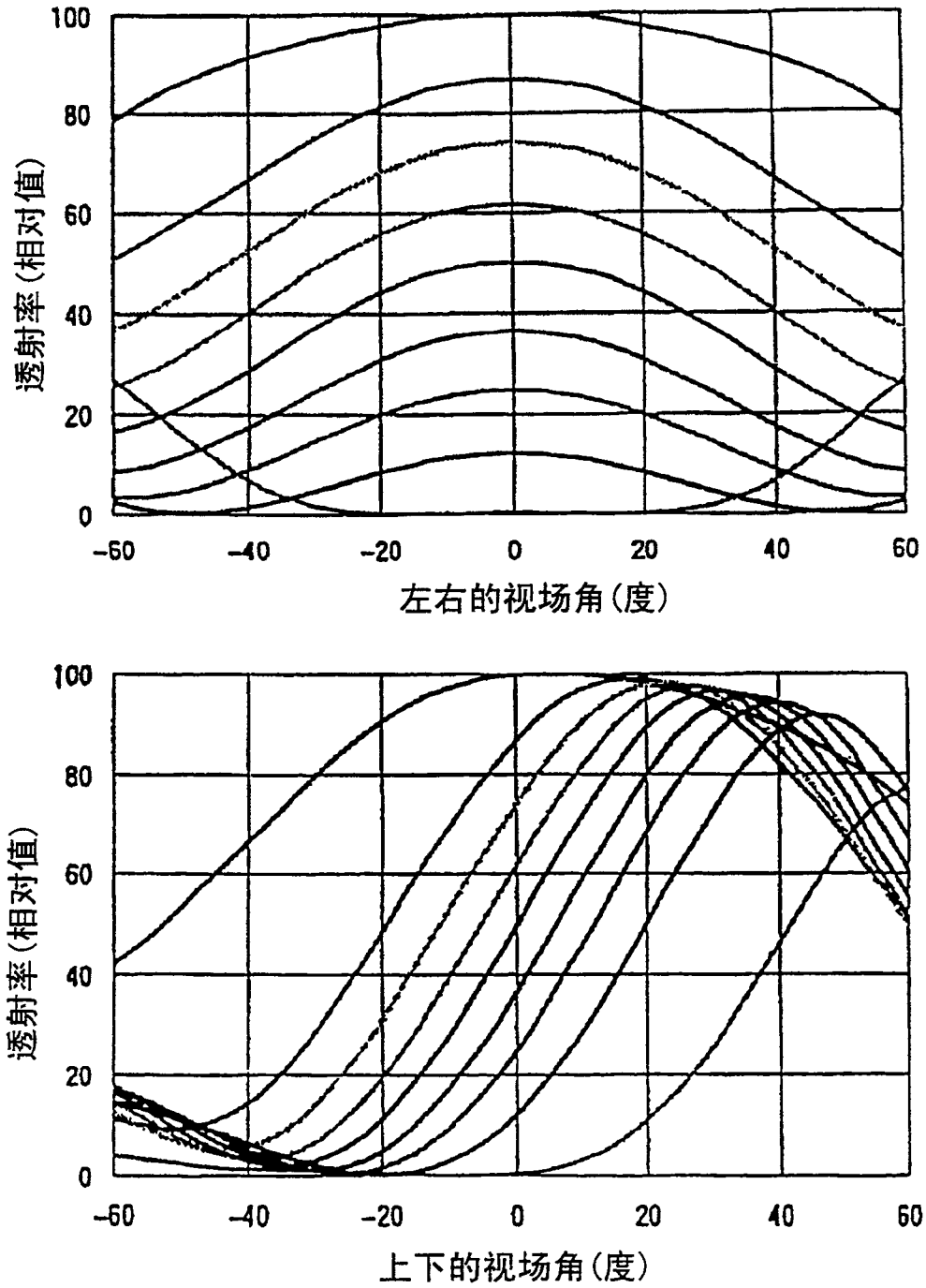


图 22