

公 告 本

31

申請日期	91.8.2.
案 號	91117473
類 別	G02F1/3

(以上各欄由本局填註)

LP330-9

565721

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製造正負混合型光學補償膜之方法、正負混合型光學補償膜及使用它之液晶顯示元件或液晶顯示器
	英 文	PROCESS FOR PREPARING POSITIVE-NEGATIVE BLENDED OPTICAL COMPENSATING FILM, POSITIVE-NEGATIVE BLENDED OPTICAL COMPENSATING FILM, AND LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL DEVICE USING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	1. 吳龍海 (Long-Hai Wu) 2. 許千樹 (Chain-Shu Hsu) 3. 丁清華 (Ching-hua Ting)
	國 籍	1. ~ 3. 中華民國
	住、居所	1. 桃園縣八德市和平路 961 巷 11 號 2. 新竹市建中路 98 號 6 樓之 3 3. 台北縣永和市民生路 46 巷 8 號 7 樓
三、申請人	姓 名 (名稱)	國立交通大學 (National Chiao Tung University)
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹市大學路 1001 號
	代 表 人 姓 名	張俊彥 (Chun-Yen Chang)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ，有 無主張優先權

本案未在國外申請專利

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

四、中文發明摘要（發明之名稱： 製造正負混合型光學補償膜之方法、）
正負混合型光學補償膜及使用它之液
晶顯示元件或液晶顯示器

本發明提供一種製造光學補償膜之方法，其係將碟狀液晶與棒狀液晶之液晶配方塗布位於基材之經定向處理的配向膜上，以高溫處理而得到具有碟狀液晶、棒狀液晶分子規則排列之薄膜，再利用紫外光予以聚合製成具有良好視角之正負型光學補償膜的方法；及提供由此種方法所製得之光學補償膜；以及提供一種具有光學補償膜之液晶顯示元件或液晶顯示器。

英文發明摘要（發明之名稱： PROCESS FOR PREPARING POSITIVE-NEGATIVE)
BLENDED OPTICAL COMPENSATING FILM, POSITIVE-NEGATIVE BLENDED OPTICAL
COMPENSATING FILM, AND LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL
DEVICE USING THE SAME

The invention provides a process for preparing a positive-negative-blended optical compensating film comprising coating a liquid crystal formula consisting of discotic and rod-like liquid crystal onto an alignment layer after unidirectionally rubbing treatment on a substrate, heating it to form a film consisting of discotic and rod-like liquid crystal with uniform arrangement, and then curing it by irradiation with a UV light to form a positive-negative-blended optical compensation film excellent in viewing angle; and a positive-negative-blended optical compensating film. Further, the invention also provides a liquid crystal element and a liquid crystal device having said positive-negative-blended optical compensating film.

五、發明說明（1）

【發明所屬技術領域】

本發明係關於一種製造光學補償膜之方法，特別是適用於製造一種均一層正/負混合型之光學補償膜之方法，並提供一種具有均一層正/負混合型之光學補償膜，以及使用它之液晶顯示裝置。

【習用技術】

液晶顯示器(LCD)是利用液晶分子旋轉偏極光方向與雙折射率的特性來達到顯示明暗的效果，隨著觀賞者角度不同，顯示品質亦有所不同；隨著液晶顯示器大型化的發展，提昇視角之廣度就愈顯得重要。

雖然近年來有許多新的改良視角技術被提出來，例如(1)光學補償膜法；(2)多區域垂直配向(MVA)法；(3)平面切換(IPS)法等等。此等液晶顯示器廣視角技術之(2)、(3)方法中由於涉及複雜之液晶盒製程，而且絕大多數還是需要添加光學補償膜以獲得更佳之視角，故並不普及；然而方法(1)之光學補償膜法，由於製作容易、只需增貼光學補償膜即可且不影響傳統LCD製程，因此光學補償膜一直被廣泛地使用在改善LCD之視角問題上，目前廣視角液晶顯示器之製作也多以「光學補償膜法」為主。

一般而言，光學補償膜可分為正型及負型兩種。通常，正型光學補償膜是利用棒狀分子或聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)以及聚碳酸酯(PC)等高分子經由拉伸所製成，其

五、發明說明 (2)

主要用來降低液晶面板之操作電壓。另一方面，負型光學補償膜則主要是由聚醯亞胺 (PI) 或是碟狀液晶所製成，其主要用來改善顯示器之視角。傳統上使用此兩種光學補償膜時都是分別將其貼附於液晶面板上。

此外，習用之光學補償膜，依照光軸分佈情形區分主要有 (a) C-盤；(b) 具有旋轉結構之光學補償膜；(c) 具有雙軸光學性質之光學補償膜；以及 (d) 碟狀液晶光學補償膜等數種。

典型上之 C-盤型光學補償膜係具有 $n_x = n_y > n_z$ 之光學特性，例如哈理斯等 ("聚合物"，第 37 卷，第 5321 頁起，1996 年) 所揭示者。因為此種 C-盤型光學補償膜之 $N_x = N_y$ ，所以不會影響液晶顯示器在垂直方向上之顯示品質；又且由於具有恰巧與棒狀液晶分子之正雙折射率相反之負雙折射率特性 ($\Delta n = n_z - n_x < 0$)，所以適合用來補償液晶元件中垂直於基材排列之液晶分子所產生之漏光問題，以增加 TN 與垂直顯示模式之視角。習用之 C-盤型光學補償膜係由聚醯亞胺 (PI) 所製成，其製造方法係為將 PI 高分子經由塗布與高溫固化後形成薄膜而製得。但由於 PI 於藍光區具有較強之吸收，且其雙折射率對於波長之分布趨勢與液晶顯示器所使用之液晶並不相符，因此其補償效果較差。

為了改善 STN 中之光學旋轉以及雙折射率等所引發之問題，近年來 Nishimura 等人 (SID 96 Digest, 第 567

五、發明說明 (3)

頁起，1995年)已發表一種由液晶高分子製作之具有旋轉結構的光學補償膜。此類具有旋轉結構之光學補償膜之製程，係將攙有光學活性劑之液晶高分子均勻塗布於經過定向摩擦之配向膜上後，利用高溫將液晶高分子排列成螺旋結構後，再利用光聚合使其形成交聯之網狀結構而製得。雖然此種光學補償膜可以同時補償STN中之光學旋轉以及雙折射率等所引發之問題，並具有遲滯(遲滯)值隨溫度變化之優點；但是此種具有旋轉結構之光學補償膜，其製造方法過於複雜而不實用。

另外，爲了補償液晶顯示器中液晶分子之不對稱性，因而發展出具有雙光軸性質之光學補償膜。舉例來說，例如 Yamakaki 等人("半導體設備與材料國際"之"彩色 TFT 液晶顯示器"，第 87 頁起，1996 年)所發表之具有雙光軸性質之光學補償膜等。此種具有雙軸光學性質之光學補償膜，大多是藉由塗布 PI 薄膜，而經由摩擦膜表面、或者以雙向拉伸高分子薄膜，而達成雙軸之光學性質而形成；其在 X-Z 平面上具有負雙折射率，而在 X-Y 平面上之雙折射率仍是相同的。雖然此種光學補償膜可以補償液晶顯示器中液晶分子之不對稱性，但藉由摩擦所形成之遲滯值太小，且摩擦過程所形成之刮痕會降低膜之品質，因而不實用。另外，此種藉由雙向拉伸製造雙光軸薄膜之方法，由於製造方法困難，且不易控制薄膜品質，因而亦未被大量採用。

五、發明說明 (4)

目前最常用之光學補償膜係日本富士公司於 1996 年利用可光聚合之碟狀液晶分子所製得之具有混成 (hybrid) 結構之光學補償膜 (Nishiura 等人, "顯示器第三屆國際研討會論文", 第 1 卷, 第 189 頁起, 1996 年), 一般稱為廣視角膜 (WVF)。由於碟狀液晶具有負雙折射率以及液晶性質之特性, 使其可以很容易地利用不同之配向方法, 來製備具有不同光學性質之光學補償膜, 因而有許多以碟狀液晶做為光學補償膜之研究發表。舉例來說, 例如盧氏和楊氏等人 ("SID 00 Digest", 第 338 頁起, 2000 年) 所發表之具有垂直扭轉排列之碟狀液晶光學補償膜, 其可以單層結構來補償單區域 (1D) 扭曲向列 (TN) 或雙區域扭曲向列 (2DTN) 液晶顯示面板。雖然具有碟狀液晶光學補償膜之液晶顯示器可具有廣視角、低操作電壓、快速應答、無色差以及在雙區域扭曲向列時更具有無邊界處漏光之優點, 但是仍具有無法達到理想的遲滯值、以及需要多次貼合步驟以致成本及製程無法簡化之缺點。

【發明欲解決之課題】

為了解決上述之問題點, 以及簡化光學補償膜必須多次貼合步驟之製程, 本發明乃尋求一種容易製造、且沒有上述先前技術缺點、並且不需要額外的貼合程序, 可以單一製程即可簡便地獲得同時具備有正型補償以及負型補償光學性質的光學補償膜之方法, 及其所製得之光學補償膜、

五、發明說明（5）

使用它之液晶顯示器。

【解決課題之手段】

本發明提供一種使用單一製程、不需要額外的貼合程序即可製做出同時具有正負兩種光學補償性質薄膜之方法，以及根據此方法所製得之同時具有正負兩種光學補償性質之薄膜，並提供一種使用該同時具有正負兩種光學補償性質薄膜之液晶顯示器。

【發明之扼要說明】

本發明目的之一即在於：提供一種製造光學補償膜之方法，其係包括：準備一乾淨之由玻璃基板或塑膠構成之透明基材；於透明基材上製備一具交聯結構的高分子材料之配向層；於配向層上製備均一層正/負混合型光學補償膜；預備一由碟狀液晶分子與棒狀液晶分子所形成之液晶配方，將該液晶配方均勻塗布於配向層上，經曝光聚合使交聯而形成具光學補償功能之被覆層，而製得具光學補償功能之均一層正/負混合型光學補償膜。

本發明之另一目的係在於：提供一種一種光學補償膜，其為包括碟狀液晶分子與棒狀液晶分子之均一層正/負混合型光學補償膜；其係藉由將碟狀液晶分子與棒狀液晶分子所形成液晶配方予以塗布，經曝光、聚合、交聯而形成具光學補償功能之被覆層。

本發明之又一目的係在於：提供一種含有依照本發明之方法所製得之光學補償膜、或者是使用本發明之光學

五、發明說明（6）

補償膜之液晶顯示元件或液晶顯示器。

【圖式之簡說明】

第 1 圖所示者，係為本發明具體實施例中光學補償膜所含棒狀液晶分子排列性質測試法之概略示意圖。

第 2 圖所示者，係為使用本發明具體實施例中所製得的均一層正/負混合型光學補償膜，測得的所含棒狀液晶分子在平行及垂直偏光板偏光方向之放射光強度圖。

第 3 圖所示者，係為本發明均一層正/負混合型光學補償膜之構造概略示意圖。

第 4 圖所示者，係為使用本發明具體實施例中所製得的均一層正/負混合型光學補償膜，所測得的不同角度與遲滯標準化值之關係圖。

第 5 圖所示者，係為根據本發明在各種不同加熱條件下製得的均一層正/負混合型光學補償膜，所測得的波長與遲滯值之關係圖。

第 6 圖所示者，係為經貼合本發明具體實施例中所製得的均一層正/負混合型光學補償膜之 TN-液晶盒所測得的視角示意圖。

【發明之詳細說明】

以下，藉由具體實施例之例示以及參照附圖之圖示，將可以更進一步清楚地明白本發明上述之目的以及其他之優點，但非用以限制本發明之精神與範圍；任何一位熟習本項技藝者當明瞭：在不脫離本發明說明書、圖示

五、發明說明（7）

及申請專利範圍所揭示之精神範疇內，尚有許多變異例與修飾例，此等亦均包括在本發明之範圍內。

依照本發明之第一觀點係提供一種用以提昇液晶顯示器視角之補償膜，其係由碟狀與棒狀液晶材料混合成液晶配方後，經排列並高分子化而得。

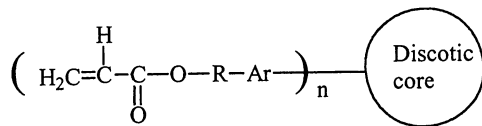
根據前述本發明之製造光學補償膜之方法，其係藉由製備一已配向之基板；接著於其上塗布含有可紫外光聚合官能基之液晶配方；經於適當溫度下予以回火 (annealing)；而經紫外光照射使液晶分子高分子化而得到光學補償膜。前述製備一已配向基板之步驟，係包括塗布配向層在一基板上，以及施以定向摩擦或光配向之步驟。

依照本發明之製造光學補償膜之方法，前述配向層並沒有特別地限定某種物質，係可使用向來所使用之具交聯結構的高分子材料，舉例來說，例如可以使用選自於聚亞醯胺 (PI)、聚乙烯醇 (PVA)、以及含有碟狀單體之聚合物所組成群類中之任一種來做為配向層材料等。在本發明製造光學補償膜之方法中所使用之基板，舉例來說，例如可以是玻璃基板，或者透明塑膠基板，如聚碳酸酯、聚醚砜、聚甲基甲丙烯酸酯、聚三乙醯基纖維等。

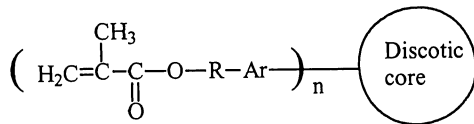
又，依照本發明之製造光學補償膜之方法，前述碟狀液晶分子必須是含有可行紫外光聚合反應官能基之單體，舉例來說，例如可使用具有以下述通式 (I) 所表示結構之碟狀液晶丙烯酸酯單體，以下述通式 (II) 所表示結構之碟狀

五、發明說明(8)

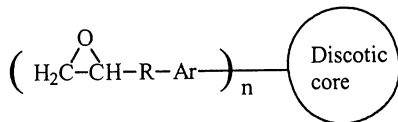
液晶甲基丙烯酸酯單體，以下述通式(III)所表示結構之碟狀液晶亞甲基氧化物單體，以下述通式(IV)所表示結構之碟狀液晶香豆素單體，以下述通式(V)所表示結構之碟狀液晶桂皮酸酯單體，及以下述通式(VI)所表示結構之碟狀液晶桂皮醇單體等化合物。



通式(I)

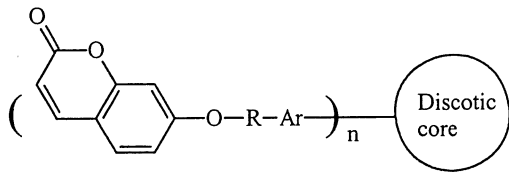


通式(II)

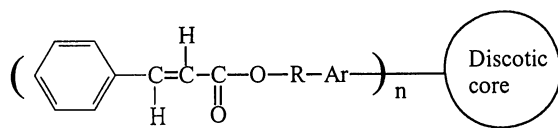


通式(III)

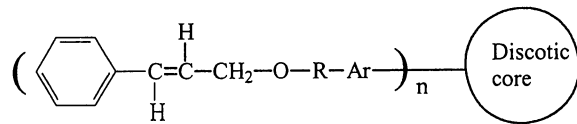
五、發明說明 (9)



通式 (IV)



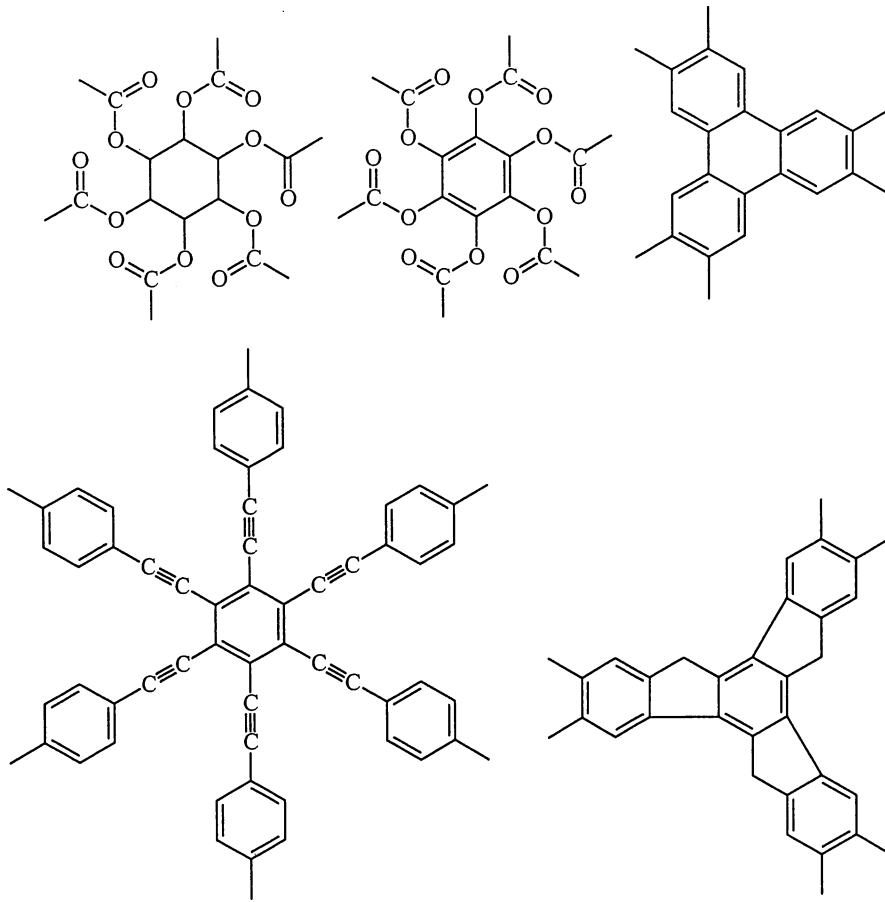
通式 (V)



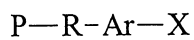
通式 (VI)

在上述通式 (I) 至 (VI) 中，R 為烷基或烷氧基；Ar 係代表苯、萘之芳香族基，或省去也可以；n 係為碟狀單體分子的分枝數，必須視所使用碟狀中心核 (core) 結構而定，通常可以是 1~50 之整數。又，依照本發明之製造光學補償膜之方法，前述碟狀中心核並沒有特別地限定，舉例來說，例如具有以下所代表之結構：

五、發明說明 (10)



根據前述本發明之製造光學補償膜之方法，前述棒狀液晶分子必須是含有可行紫外光聚合反應官能基之單體，舉例來說，例如可使用具有以下述通式 (VII) 所表示結構之單官能基棒狀液晶單體，及以下述通式 (VIII) 所表示結構之雙官能基棒狀液晶單體等化合物。



通式 (VII)

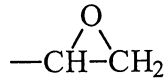
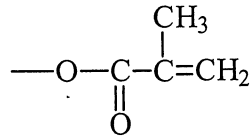
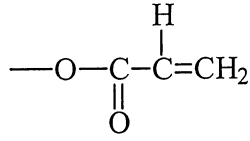


通式 (VIII)

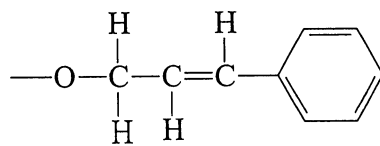
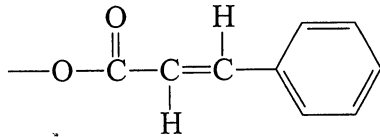
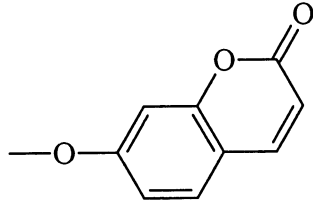
以上通式 (VII) 及 (VIII) 中之可行紫外光聚合反應官能基 P 並沒有特別地限定，舉例來說，例如具有以下所代表之丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、環氧乙烷基、香豆素、桂皮

五、發明說明 (11)

酸酯基、以及桂皮醇基。

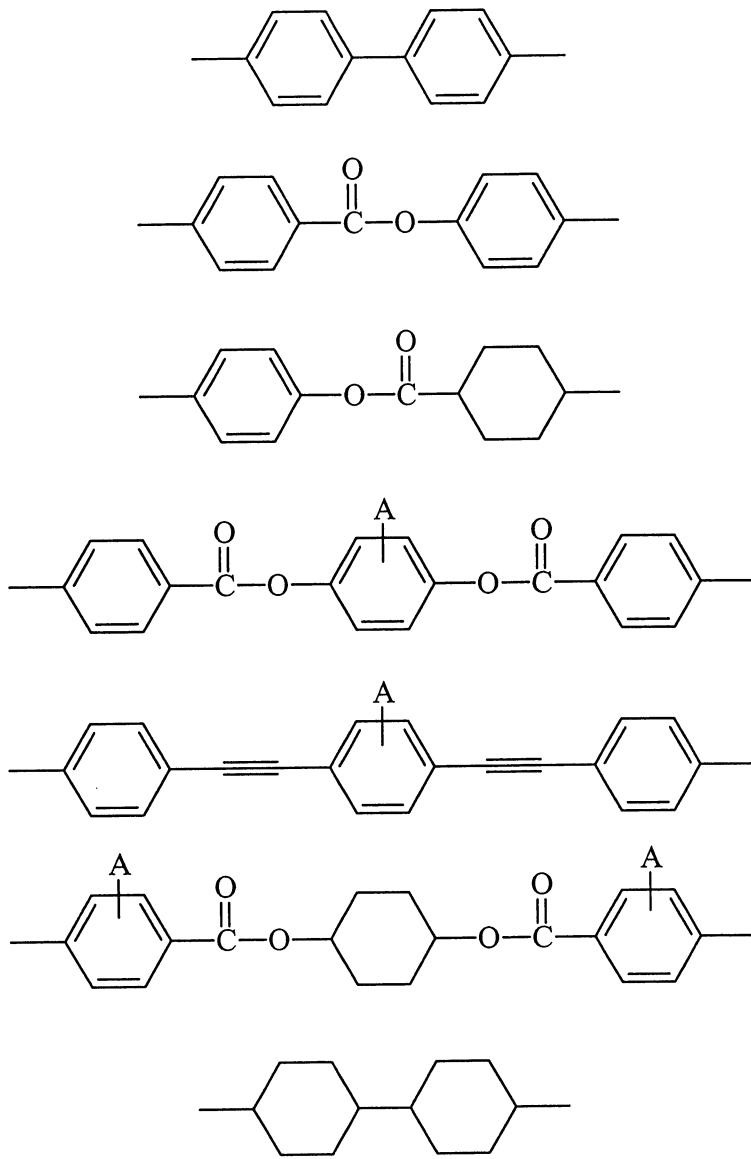


P =



在上述通式 (VII) 及 (VIII) 中，R 為烷基或烷氧基；Ar 係代表含芳香環或脂肪環，或省去也可以；X 是一末端基，可以是氫基、烷氧基或烷基。又，依照本發明之製造光學補償膜之方法，前述芳香環或脂肪環並沒有特別地限定，舉例來說，例如具有以下所代表之結構：

五、發明說明 (12)



式中 A 係代表氫原子、烷基或鹵素原子。

另外，依照本發明之製造光學補償膜之方法，棒狀液晶分子也可以是不具有任何可行紫外光聚合反應之官能基，舉例來說，例如是含有去掉末端感光官能基 P 之上述通式 (VII) 及 (VIII) 之棒狀液晶單體。

五、發明說明 (13)

又，依照本發明之製造光學補償膜之方法，前述液晶配方中較宜是摻入一定比例的光起始劑。在本發明中所使用之光起始劑並沒有特別地限定某種物質，舉例來說，在聚合反應為自由離子型之情況下，則可以使用苯偶姻、二苯乙二酮 (benzil) 或二苯基酮等來做為自由基光起始劑；當聚合反應類型為陽離子聚合反應時，則可以使用二苯基碘六氟砷酸鹽、二芳基碘六氟鎂酸鹽、三芳基硫六氟鎂酸鹽等來做為陽離子型光起始劑。

此外，依照本發明之製造光學補償膜之方法，適當回火溫度並沒有特別地限定，係隨液晶配方不同而異；舉例來說，例如宜是介於 15°C ~180°C 之間。又，光聚合反應時，較佳係保持於一適當溫度。前述之適當溫度視液晶配方組成而定，但較宜是介於 15°C ~180°C 之間。

此外，光學補償膜中液晶分子的排列情形對於補償效果有決定性的影響，因此鑑定所製作薄膜中液晶分子之排列特性是極重要的一環。根據以往的文獻報導 (色岡等人，SID 技術文摘，第 31 卷，第 1091 頁起，2000 年)，已知於定向摩擦過之聚醯亞胺 (PI) 配向膜上塗布碟狀液晶時，其液晶分子之排列情形會是由下方接觸配向層處至上方接觸空氣處呈混成結構形式，而當碟狀液晶混入棒狀液晶之後，其排列情形則有必要做進一步的鑑定，於本說明書之實施例中將有詳細量測。

以下，進一步以具體實施例來說明本發明。

五、發明說明 (14)

【發明之具體實施例】

【合成例】

1. 碟狀液晶分子 (2, 3, 6, 10, 11-六 [4-(ω -環氧壬基氧)-1-苯甲酸酯]三伸苯) (M1) 之合成：

在本發明中所使用的碟狀液晶分子較佳為 2, 3, 6, 10, 11-六 [4-(ω -環氧壬基氧)-1-苯甲酸酯]三伸苯。合成此種碟狀液晶分子之方法，例如，是依照合成程序 1 所示之方法來合成。

首先，依據波爾斯等人於聚合科學聚合化學期刊 (第 26 卷，第 2047 頁起，1988 年；第 27 卷，第 2367 頁起，1989 年)發表之方法，或聚合物期刊 (林氏等人，第 25 卷，第 153 頁起，1993 年)所記載之方法來合成柔軟間距基團 (spacer)。

其次，將鄰二甲氧苯 (veratrole) (23 克，166 毫莫耳) 緩慢滴入含有 FeCl_3 (81 克，.500 毫莫耳) 及濃硫酸 (1.6 克) 之二氯甲烷 (500 毫升) 懸浮液中。經過兩個小時攪拌後，將反應液過濾，所得到之深藍色固體以甲醇清洗後可得到灰白色之固體。所得到之灰白色固體再利管柱層析做進一步純化 (沖提液： CH_3Cl) 可得到 15.3 克具有強烈螢光、淡黃色固體之 2,3,6,7,10,11-六甲氧基三伸苯 (1)。產率為 67 %。

接著，將上述所得到的 2,3,6,7,10,11-六甲氧基三伸苯 (1) (7.32 克，19 毫莫耳) 分散於 47 % 溴酸及醋酸之

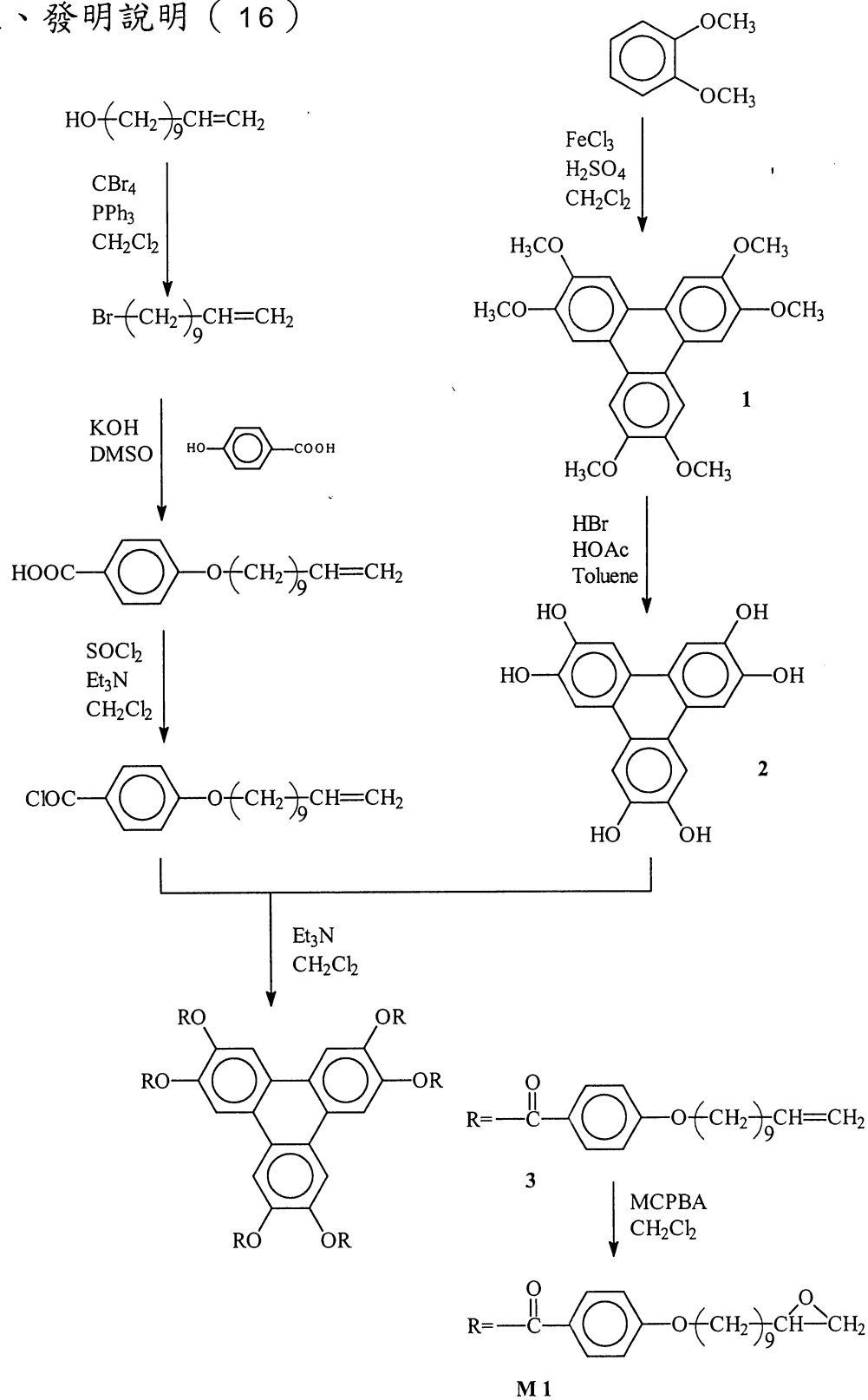
五、發明說明 (15)

混合溶液中。此混合溶液以氮氣進行除氧五分鐘後，再於氮氣條件下加溫迴流 24 小時。將所得之深黑色液體回溫後可得灰白色結晶。此灰白色結晶再利用 $H_2O/HOAc$ (3:2, 500 毫升) 進行再結晶純化後可得 4.2 克白色針狀固體之 2,3,6,7,10,11-六羥基三伸苯 (2)。產率為 73 %。

再者，將含有 4-(十一醯氧基)-1-苯甲酸 (15 毫莫耳)、數滴之氮，氮-二甲基甲醯胺以及含過量亞硫醯氮之二氯甲烷溶液 (50 毫升) 於室溫氮氣下攪拌 2 小時。除去溶劑以及過量之亞硫醯氮後，在氮氣及冰浴下將含有上述所得到的 2,3,6,7,10,11-六羥基三伸苯 (2) (25 毫莫耳) 之二氯甲烷溶液以及三乙胺依序加入。攪拌 12 小時後，除去溶劑，將所得之固體溶於乙酸乙酯後，以 5 % 之 K_2CO_3 水溶液清洗，再以管柱層析 (沖提液:EA/己烷 5:1) 純化，可得 4.0 克淡黃色黏稠物之 2,3,6,10,11-六[4-(十一醯氧基)-1-苯甲酸酯]三伸苯 (3)。產率為 85%。

然後，將 10 克之化合物 3 (5 毫莫耳) 與 6.04 克之 m-氯化過氧苯甲酸 (MCPBA) (35 毫莫耳) 溶於 500 毫升 CH_2Cl_2 中，在隔絕光線以及氮氣系統下於室溫攪拌 12 小時後，將溶劑除去。所得之固體溶於 250 毫升乙酸乙酯中後以 K_2CO_3 水溶液萃取後，有機層再以飽和食鹽水清洗。溶劑移除後所得之黏稠物再以管柱層析 (乙酸乙酯/正己烷 = 5:1 之混和溶劑為沖提液) 做進一步之純化即可得 9.6 克之 2,3,6,10,11-六[4-(ω -環氧壬基氧)-1-苯甲酸酯]

五、發明說明 (16)



合成程序 1

五、發明說明 (17)

三伸苯 (M1)的淡黃色黏稠物。產率為 92 %。

2. 棒狀液晶分子(4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯)(PTP(Me)TP62)之合成：

在本發明中所使用的棒狀液晶分子較佳為 4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯(PTP(Me)TP62)。合成此種棒狀液晶分子(PTP(Me)TP62)之方法，例如，可以依照合成程序 2 所示之方法來合成。

首先，將 m-甲苯二烯(9.3 莫耳)、碳酸氫鈉(14.3 莫耳)及 8 毫升的水置於 50 毫升圓底瓶中，冷卻，再分 2~3 次加入碘(7.9 莫耳)，保持相同溫度攪拌一小時後，加入水並以乙醚萃取，有機層以飽和硫代硫酸鈉水溶液、水及飽和食鹽水清洗，經無水硫酸鎂乾燥，濃縮，矽膠管柱分離(以乙酸乙酯：正己烷 = 1:4 為沖提液)，得到一淡紫色透明油狀液體之 4-碘-3-甲基苯胺化合物(4)；產率 75.2%。

接著，將上述所得到的 4-碘-3-甲基苯胺化合物(4)(8.38 克，36 毫莫耳)、1-(1-伸乙基)-4-乙基苯化合物(45 毫莫耳)溶於 100 毫升的三乙基胺，並置於一圓底瓶中，在氮氣下，分別加入三苯基磷(2.7 毫莫耳)、雙(三苯基磷)鈹(11)氯化物(0.36 毫莫耳)和碘化銅(1.3 毫莫耳)，加熱迴流一天，冷卻後，抽去多餘的溶劑，以乙醚稀釋再以飽和氯化銨水溶液、水及飽和食鹽水清洗，經無水硫酸

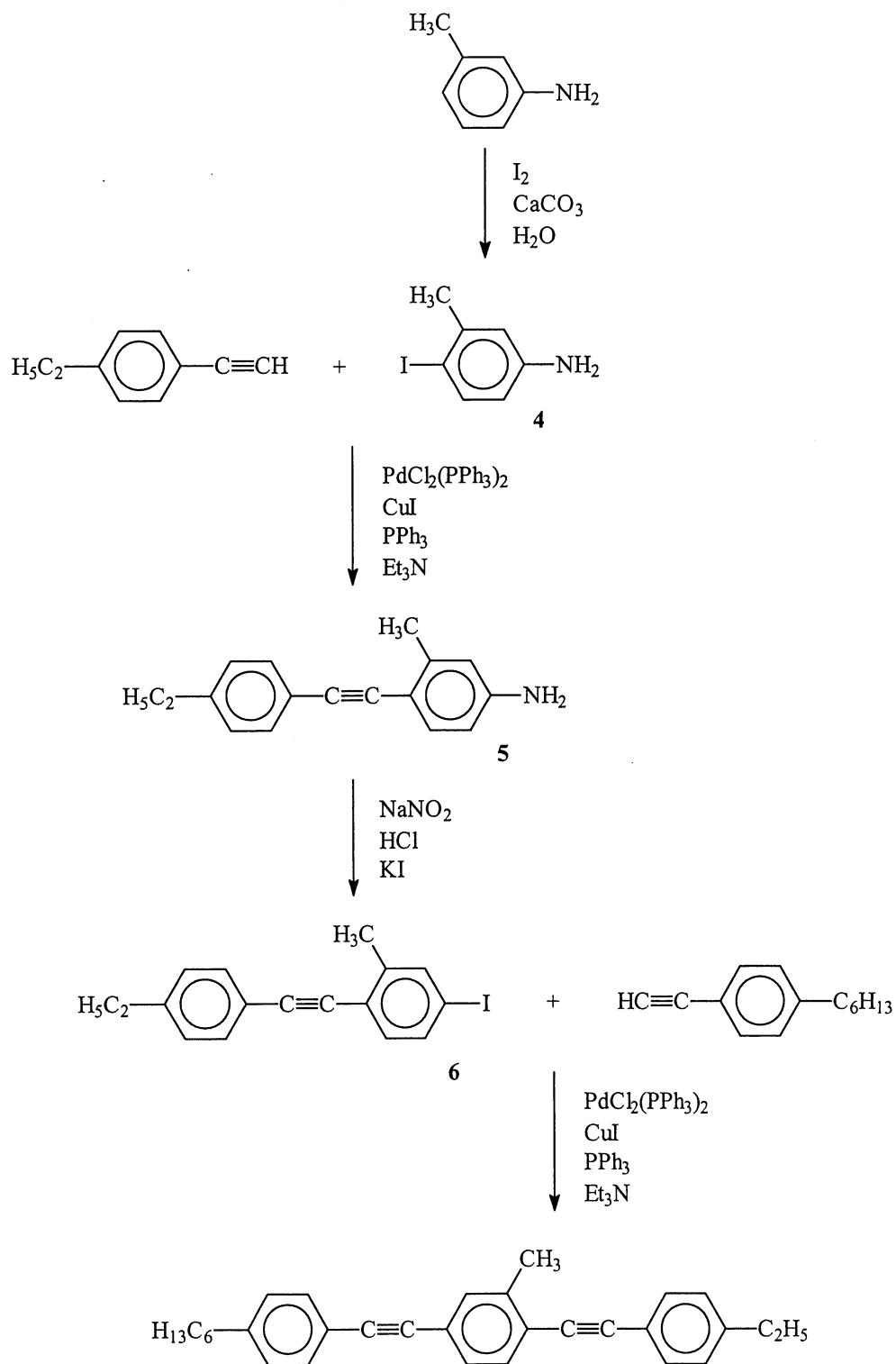
五、發明說明 (18)

鎂乾燥，濃縮，矽膠管柱分離 (以乙酸乙酯：正己烷=1:4 為沖提液)，得到一褐色固體之 4-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]-3-甲基苯胺 (5)；產率：86%。

將上述所得到的 4-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]-3-甲基苯胺 (5) (29 毫莫耳) 溶於 15 毫升 THF 中，冷卻後，倒入由 16 毫升濃鹽酸與 17.5 毫升的亞硝酸鈉所配製的冰亞硝酸溶液中，所得的混合物再加入冰的 6M 碘化鉀水溶液中 (50 毫升)，在相同溫度下攪拌 2~3 小時後，加入飽和硫代硫酸鈉水溶液，並以正己烷萃取，所得有機層再以水及飽和食鹽水清洗，無水硫酸鎂乾燥，濃縮，矽膠管柱分離 (以正己烷為沖提液)，得到一白色結晶固體之 2-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]-5-碘甲苯 (6)；產率：27%。

首先，將 2-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]-5-碘甲苯 (6) (8.3 毫莫耳)、1-(1-伸乙基)-4-己基 (15 毫莫耳)、雙(三苯基膦)鈹 (11) 氯化物 (60 毫克，0.083 毫莫耳) 和碘化銅 (60 毫克 0.31 毫莫耳)，所得溶液加熱迴流一天，冷卻後，抽去多餘的溶劑，以正己烷稀澤，再以飽和氯化銨水溶液、水及飽和食鹽水清洗，經無水硫酸鎂乾燥，濃縮，矽膠管柱分離 (以正己烷為沖提液)，得到一白色結晶固體之 4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯 (PTP(Me)TP62)；產率 73.8%。

五、發明說明 (19)



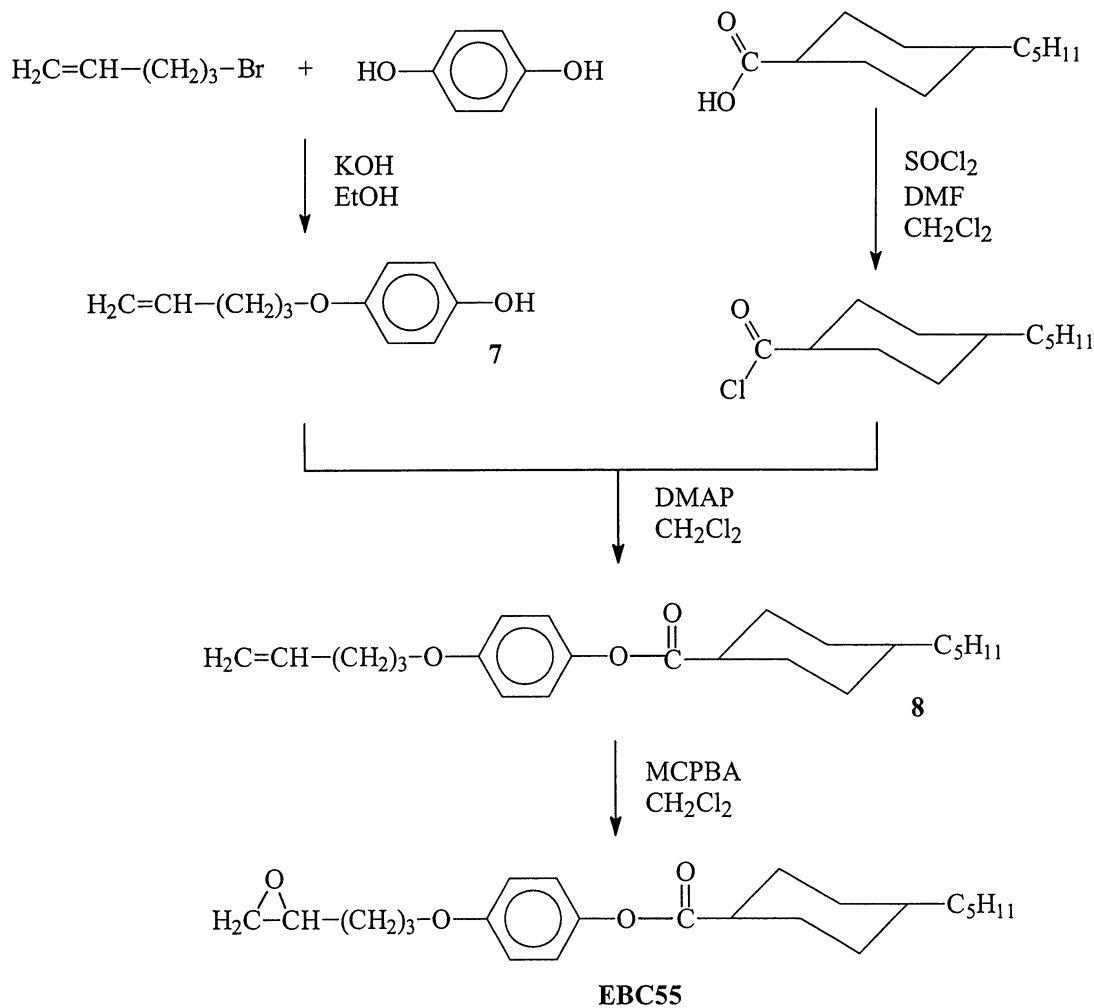
PTP(Me)TP62

合成程序 2

五、發明說明 (20)

3. 棒狀液晶分子 (P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯)(EBC55)之合成：

在本發明中所使用的棒狀液晶分子另一個較佳實例為 P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯 (EBC55)。合成此種棒狀液晶分子 (EBC55) 之方法，例如，可以依照合成程序 3 所示之方法來合成。



合成程序 3

五、發明說明 (21)

首先，將氫醌 (0.025 莫耳)，氫氧化鉀 (1.82 克 0.032 莫耳)，碘化鉀 (0.1 克) 溶於 120 毫升乙醇 (90%) 中，加熱迴流 1 小時後，再滴入 5-溴-1-戊烯 (0.05 莫耳)，再迴流 20 小時，過濾、冷卻、濃縮後，用甲醇/水混合溶劑做再結晶，得到白色結晶產物 (85%) 之 p-(4-伸戊基-1-氧) 酚 (7)。熔點 mp: 49.73°C，產率 75%。

將順式-4-苯基環己烷-羧酸 (4.34 毫莫耳) 溶於 7 毫升二氯甲烷中，於室溫下注射亞硫醯氯 (3 毫升) 反應三十分鐘後再注射二滴的二甲基甲醯胺 (DMF) 反應 2 小時後，利用真空系統抽出二氯甲烷及未反應的氯化亞硫醯，得到黃色產物之酸氯化物。此時，將前述所得到的 p-(4-伸戊基-1-氧) 酚 (7) (4.77 毫莫耳) 和二甲基-胺吡啶 (DMAP, 0.7 克) 溶於 100 毫升二氯甲烷，在 0°C 下，將上述酸氯化物的二氯甲烷 (10 毫升) 溶液緩慢注入，室溫下反應 2 小時後，直接利用簡單蒸餾裝置將二氯甲烷於熱水溶中蒸出來，可得淡黃色固體，再利用矽膠作快速色層分析法 (醋酸乙酯/正己烷) 來純化產物，可得白色固體之 p-(4-伸戊基-1-氧) 苯基順式-4-n-苯基環己烷酯 (8)。產率為 71%。

然後，將上述所得到的化合物 p-(4-伸戊基-1-氧) 苯基順式-4-n-苯基環己烷酯 (8) (5 毫莫耳) 與 6.04 克之 m-氯化過氧苯甲酸 (MCPBA) (5.5 毫莫耳) 溶於 500 毫升 CH₂Cl₂ 中，在隔絕光線以及氮氣系統下於室溫攪拌 12 小時後，將溶劑除去。所得之固體溶於乙酸乙酯中後以 K₂CO₃ 水溶

五、發明說明 (22)

液萃取後，有機層再以飽和食鹽水清洗。溶劑移除所得之黏稠物再以管柱層析(乙酸乙酯/正己烷=7:1之混合溶劑為沖提液)做進一步之純化即可得白色黏稠物之 P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯(EBC55)。產率為 90%。

【實施例 1】

依照第 3 圖於玻璃基材 1 上塗布製備完成聚醯亞胺配向層 2。首先，使用 VE-300 型旋轉塗布機以旋轉塗布之方法，於玻璃基材 1 上積層一由聚醯胺酸構成之薄膜。接著，利用高溫脫水使此薄膜變成聚醯亞胺膜。然後，使用絨布定向摩擦該聚醯亞胺膜使成為具有定向排列液晶能力之配向層 2。

其次，將上述合成例中所得到的 0.5 克之 2, 3, 6, 10, 11-六[4-(ω -環氧壬基氧)-1-苯甲酸酯]三伸苯(M1)、及 0.1 克之 4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯(PTP(Me)TP62)溶於 1 毫升之甲基乙基醚中，經過濾後而得到一含有碟狀液晶(M1)和棒狀液晶 PTP(Me)TP62 之混合溶液。接著，將該含有 M1 和 PTP(Me)TP62 之混合物溶液，分別以 1000 rpm/s 歷時 5 秒(第一階段)及 2000 rpm/s 歷時 10 秒(第二階段)等條件塗布於配向層上。

然後，將此在配向層上塗布有碟狀液晶(M1)和棒狀液晶 PTP(Me)TP62 混合溶液之玻璃基板，置於 125°C 下烘烤 3

五、發明說明 (23)

分鐘，使之乾燥後取出並藉由偏光顯微鏡觀察，確定其已形成均向排列之薄膜。

然後，採用高壓汞燈作為紫外光源系統，並選擇在 UV 波段平穩性較好的 Xe 燈泡 (1000 W)，透過濾光片 (Oriol 59640 型) 以 10 mW/平方公分之功率照射 3 分鐘，而得到具有高分子化交聯結構之含有碟狀液晶 (M1) 和棒狀液晶 PTP(Me)TP62 的光學補償膜。

接著，依照第 1 圖所示之方法，利用螢光光譜儀 (小松 5301PC 型光譜儀) 來量測此具有前述光學補償膜之玻璃基板試片所產生之螢光光譜。如第 1 圖中所示，已知試片中摩擦定向的方向，若所製得補償膜中含量較稀的棒狀液晶可隨已排列完成之碟狀液晶而有所排列，則具螢光性之棒狀液晶 PTP(Me)TP62 在螢光光譜儀中的放射光將具方向性，此時，轉動試片，當放射光經過偵測器前之固定偏光板時，由於此偏光板只允許平行於偏光板光透過軸之光線通過，故此法可測得摩擦定向方向、偏光板光透過方向，以及通過偏光板之螢光量強弱間的關係，亦即可定出棒狀液晶的排列程度，同時可測得棒狀液晶之排列為平行或垂直於摩擦定向方向，量測結果如第 2 圖所示，經平行光最高強度及垂直光最高強度之比值計算可得棒狀液晶 PTP(Me)TP62 在膜中之規則常數為 0.42。這表示所製得補償膜中棒狀液晶確實會隨碟狀液晶而排列，且棒狀液晶 PTP(Me)TP62 之分子長軸係與定向摩擦之方向平行，即以

五、發明說明 (24)

此法摻混碟狀液晶與棒狀液晶塗布成膜後，所得試片中棒狀液晶的部份將以平行定向摩擦方向的形式，排列成具有單一方向的薄膜，即具有所謂 A-盤的單一光軸特性。由於以本方法摻混碟狀液晶與棒狀液晶塗布所成之光學補償膜中，碟狀液晶並不具螢光性質，僅棒狀液晶 PTP(Me)TP62 能產生螢光放射，因此可確定其棒狀液晶 PTP(Me)TP62 排列為所需之單一方向型 A-盤膜形式。也就是說，依照本發明之方法得到具有碟狀液晶與棒狀液晶之光學補償膜，係同時具有富士廣角膜 WVF 的混成結構與 A-盤之單向拉伸的光學性質，即同時具有正型及負型光學性質之光學補償膜。

【實施例 2】

除了將實施例 1 中含有 M1 和 PTP(Me)TP62 混合溶液之液晶配方，變換成以 0.5 克之碟狀液晶單體 (M1)、0.0007 克之二甲基碘六氟砷酸鹽、以及 0.1 g 之 P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯 (EBC55) 溶於 1 毫升之甲基乙基醚中，經過濾而得到含有碟狀液晶單體 (M1)、光起始劑及棒狀液晶分子 (EBC55) 的液晶配方混合溶液之外，使用和實施例 1 同樣的塗布條件，將此液晶配方混合溶液，以旋轉塗布法塗布於製備有聚醯亞胺配向層 2 之玻璃基材 1 上。

然後，將此試片於 125°C 下烘烤 3 分鐘後，降至 70°C 再烘烤 2 分鐘。取出試片後可藉由偏光顯微鏡之觀察確定其

五、發明說明 (25)

已形成均向排列，而得到如第 3 圖中所示結構形式之薄膜 3。接著，以和實施例 1 同樣的做法，以功率為 10 mW/平方公分之紫外光照射該試片 3 分鐘，而得到如第 3 圖所示具有交聯結構之光學補償膜 4，此光學補償膜 4 之微觀結構中液晶分子的排列情形如第 3 圖中 5 及 6。

第 4 圖中列出由此液晶配方混合溶液所製得之光學補償膜，使用之多通道光學儀 PCPD-2000(Otsuka 公司製)型雙折射儀，在不同量測角度所測得之遲滯值經標準化後與量測角度之關係圖。

為研究所製得光學補償膜對溫度之變化關係，首先使用雙折射儀於 25°C 下量測含有本液晶配方混合溶液之光學補償膜的遲滯值對波長關係圖，再量測試片於 100°C 環境下烘烤 30 分鐘後之高溫下的遲滯值對波長關係圖，將量測結果示於第 5 圖中。由圖上分佈可得知，此補償膜之熱穩定性極佳，其遲滯值對溫度並不會有所變化。

根據實施例 1 之結果，本方法得到具有碟狀液晶與棒狀液晶之光學補償膜，係同時具有富士廣角膜 WVF 的混成結構與 A-盤之單向拉伸的光學性質，即同時具有正型及負型光學性質之光學補償膜。又，測量視角結果如第 6 圖所示，可發現本發明之光學膜同時具有正型及負型的性質，得以發揮良好補償效果而大幅提昇對比為 100 之視角範圍至上下左右皆接近 80°。

【實施例 3】

五、發明說明 (26)

使用與實施例 1 相同之基材及配向層。惟，將實施例 2 中含有碟狀液晶單體 (M1)、光起始劑及棒狀液晶分子 (EBC55) 的液晶配方混合溶液，變換成以 0.5 克之碟狀液晶單體 (M1)、0.0007 克之二甲基碘六氟砷酸鹽、以及 0.1 g 之 4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯 PTP(Me)TP62 溶於 1 毫升之甲基乙基醚中，經過濾而得到含有碟狀液晶單體 (M1)、光起始劑及棒狀液晶分子 PTP(Me)TP62 的液晶配方混合溶液。

於和實施例 1 同樣地塗布條件下，將液晶配方混合溶液，以旋轉塗布法塗布於製備有聚醯亞胺配向層 2 之玻璃基材 1 上。然後，將此試片於 125°C 下烘烤 3 分鐘後。取出試片後可藉由偏光顯微鏡之觀察確定其已形成均向排列，而得到如第 3 圖中所示結構形式之薄膜 3。接著，以和實施例 1 同樣地做法，以功率為 10 mW/平方公分之紫外光照射該試片 3 分鐘，而得到如第 3 圖所示具有交聯結構之光學補償膜 4。

接著，和實施例 2 同樣地做法，利用雙折射儀測定含有本液晶配方混合溶液之光學補償膜，在不同量測角度所測得之遲滯值經標準化後與量測角度之關係圖示於第 4 圖。

為研究所製得光學補償膜對溫度之變化關係，首先使用雙折射儀於 25°C 下量測含有本液晶配方混合溶液之光學補償膜的遲滯值對波長關係圖，再量測試片於 100°C 環境下烘烤 30 分鐘後之高溫下的遲滯值對波長關係圖，將量測

五、發明說明 (27)

結果示於第 5 圖中。由圖上分佈可得知，此補償膜之遲滯值對溫度將有所變化，溫度升高時於所有波長下所測得之遲滯值皆有所下降，但將薄膜之溫度再降回 25°C 後，則發現其遲滯值亦會恢復到原本的數值。

【發明之效果】

一般來說，習用的液晶係為 TN 模式液晶盒，其典型的視角廣度極差(參照瑟岡等著人，"應用物理期刊"，第 37 卷，第 889 頁起，1998 年)。此種 TN 模式液晶盒所呈現之視角問題非常嚴重。例如，不加任何補償膜之 TN 模式液晶盒，其視角最高對比度僅為 70 且範圍狹窄。又，經貼合具混成結構之負型廣視角補償膜之 TN 模式液晶盒，其對比度可達 10，但視角亦僅提升至左右 65°及上下 60°而已。然而，相對的，使用本發明所製得之正負混合型光學補償膜，其視角如第 6 圖所示，因良好補償效果而大幅提昇至上下左右視角可接近 80°。

從而，依照本發明方法所製得之含有碟狀液晶單體及棒狀液晶分子的光學補償膜，具有優良穩定之光學性質，補償膜之遲滯值亦可不受溫度影響，而且大幅提昇上下左右視角，可廣泛地應用光學工業上。

此外，由包括本發明之光學補償膜所構成之液晶顯示器，可大幅地減少固有折射率異方性及扭曲對視角和色調之影響，藉此有助於使液晶顯示器達成大顯示面積化與高性能化。從而，本發明之均一層正 / 負混合型光學補償膜極

五、發明說明（28）

具產業利用價值。

【元件符號對照表】

1	玻璃基材
2	配向層
3、4、5、6	正/負混合型光學補償膜

六、申請專利範圍

1. 一種製造光學補償膜之方法，其係包括：準備一乾淨之由玻璃基板或塑膠構成之透明基材；於透明基材上製備一具交聯結構的高分子材料之配向層；於配向層上製備均一層正/負混合型光學補償膜；預備一由碟狀液晶分子與棒狀液晶分子所形成之液晶配方，將該液晶配方均勻塗布於配向層上，經曝光聚合使交聯而形成具光學補償功能之被覆層，而製得具光學補償功能之均一層正/負混合型光學補償膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製造光學補償膜之方法，其係進一步分離該具光學補償功能之被覆層。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中透明基材為玻璃基板。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中透明基材係選自於聚碳酸酯、聚醚砜、聚甲基丙烯酸酯、及聚三乙醯基纖維所組成群類中之任一種軟質膠片。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中配向層係由選自於聚亞醯胺 (PI)、聚乙烯醇 (PVA)、以及含有碟狀單體之聚合物所組成群類中之任一種所構成。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中配向層係經以摩擦定向法或光配向法處理。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，

六、申請專利範圍

其中碟狀液晶分子具有可供光聚合反應之感光官能基，其係選自於碟狀液晶丙烯酸酯單體、碟狀液晶甲基丙烯酸酯單體、碟狀液晶亞甲基氧化物單體、碟狀液晶香豆素單體、碟狀液晶桂皮酸酯單體、碟狀液晶桂皮醇單體所組成群類中之一種或多種碟狀液晶單體。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中碟狀液晶分子係為 2,3,6,10,11-六[4-(ω -環氧壬氧基)-1-苯甲酸酯]三苯烯。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中液晶配方進一步包括光起始劑。
10. 如申請專利範圍第 9 項之製造光學補償膜之方法，其中光起始劑係自苯偶姻、二苯乙二酮或二苯基酮所組成群類中選出的一種或多種之自由基光起始劑。
11. 如申請專利範圍第 9 項之製造光學補償膜之方法，其中光起始劑係自二苯基碘六氟硼酸鹽、二芳基碘六氟鎘酸鹽、三芳基硫六氟鎘酸鹽等所組成群類中選出的一種或多種之陽離子型光起始劑。
12. 如申請專利範圍第 9 項之製造光學補償膜之方法，其中光起始劑為二苯基碘六氟硼酸鹽。
13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中棒狀液晶分子係選自於棒狀液晶丙烯酸酯單體、棒狀液晶甲基丙烯酸酯單體、棒狀液晶亞甲基氧化物單體、棒狀液晶香豆素單體、棒狀液晶桂皮酸酯單體、棒

六、申請專利範圍

狀液晶桂皮醇單體、棒狀液晶雙丙烯酸酯單體、棒狀液晶雙甲基丙烯酸酯單體、棒狀液晶雙亞甲基氧化物單體、棒狀液晶雙香豆素單體、棒狀液晶雙桂皮酸酯單體、棒狀液晶雙桂皮醇單體所組成群類之一種或多種棒狀液晶單體。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中棒狀液晶分子係為(4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯)。
15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中棒狀液晶分子係為(P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯)。
16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其係使用連續塗布法或批次塗布法，將含有碟狀液晶及棒狀液晶之液晶配方均勻塗布於配向層上。
17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其中光聚合之溫度係界於 15 至 180°C。
18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其所製得之光學補償膜係用於液晶顯示元件或液晶顯示器。
19. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學補償膜之方法，其係用於製造具有光學補償膜之液晶顯示元件或液晶顯示器。
20. 一種光學補償膜，其為包括碟狀液晶分子與棒狀液晶分

六、申請專利範圍

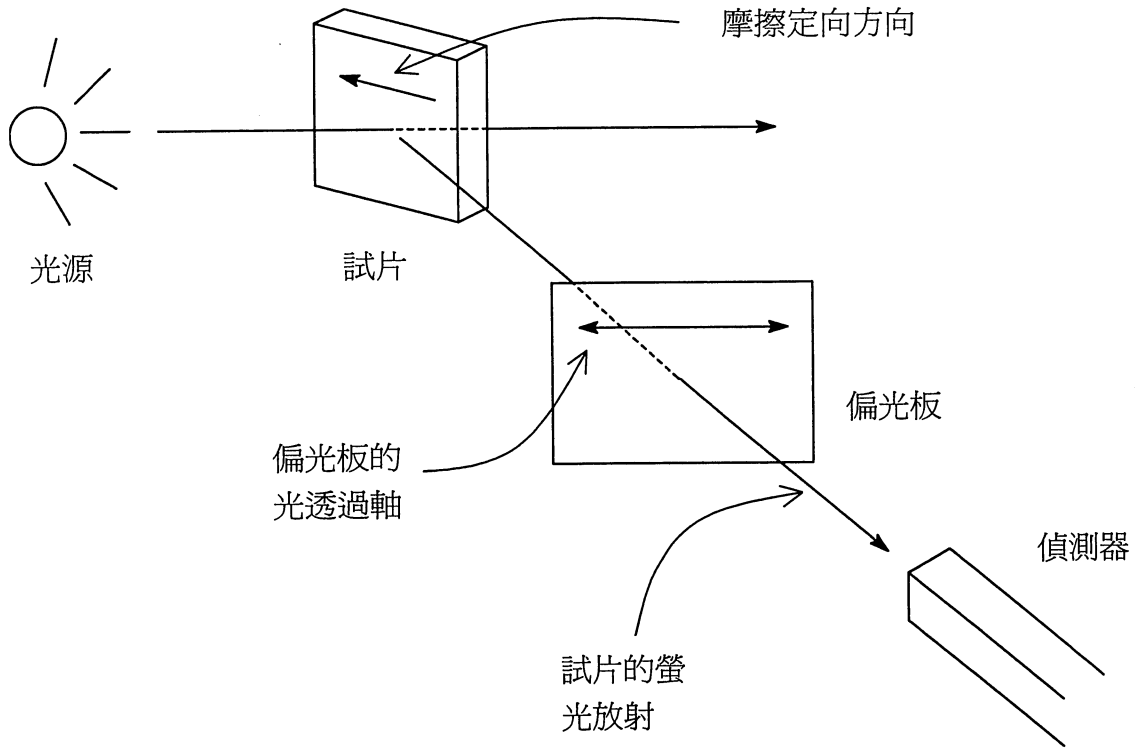
子之均一層正 / 負混合型光學補償膜；其係藉由將碟狀液晶分子與棒狀液晶分子所形成液晶配方予以塗布，經定向、曝光、聚合、交聯而形成具光學補償功能之被覆層。

21. 如申請專利範圍第 20 項之光學補償膜，其中光學補償膜係將具光學補償功能之被覆層進一步分離而成。
22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中碟狀液晶分子具有可供光聚合反應之感光官能基，其係選自於碟狀液晶丙烯酸酯單體、碟狀液晶甲基丙烯酸酯單體、碟狀液晶亞甲基氧化物單體、碟狀液晶香豆素單體、碟狀液晶桂皮酸酯單體、碟狀液晶桂皮醇單體所組成群類中之一種或多種碟狀液晶單體。
23. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中碟狀液晶分子係為 2,3,6,10,11-六[4-(ω -環氧壬氧基)-1-苯甲酸酯]三苯烯。
24. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中液晶配方進一步包括光起始劑。
25. 如申請專利範圍第 24 項之光學補償膜，其中光起始劑係自苯偶姻、二苯乙二酮或二苯基酮所組成群類中選出的一種或多種之自由基光起始劑。
26. 如申請專利範圍第 24 項之光學補償膜，其中光起始劑係自二苯基碘六氟砷酸鹽、二芳基碘六氟銻酸鹽、三芳基硫六氟銻酸鹽等所組成群類中選出的一種或多種之陽

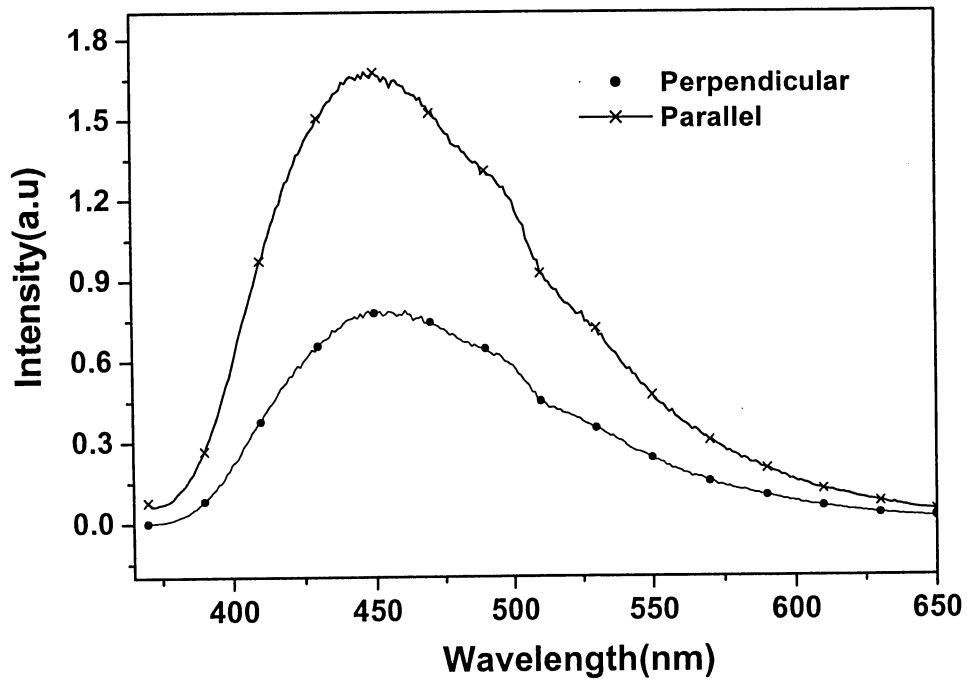
六、申請專利範圍

離子型光起始劑。

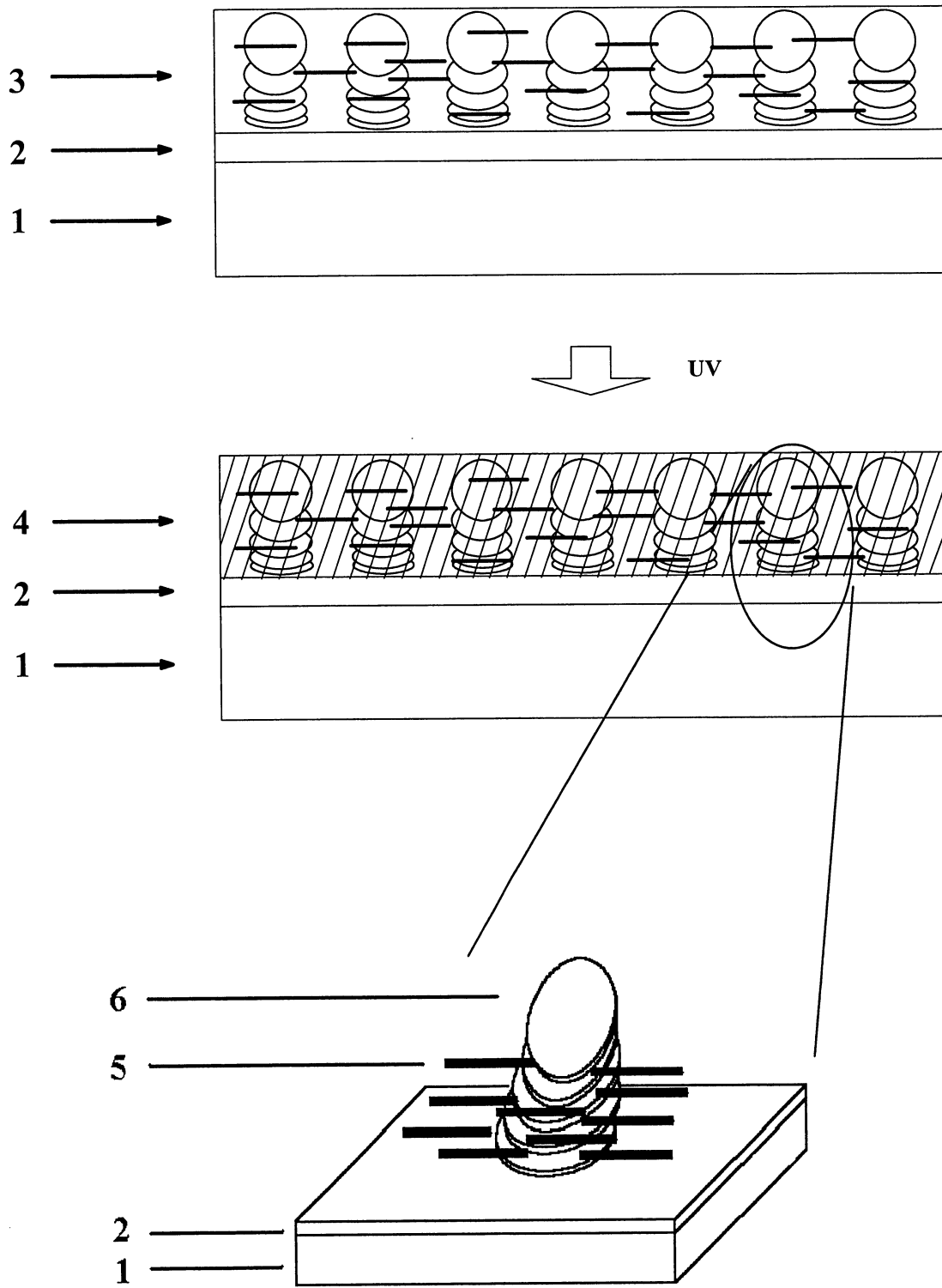
27. 如申請專利範圍第 24 項之光學補償膜，其中光起始劑為二苯基碘六氟砷酸鹽。
28. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中棒狀液晶分子係選自於棒狀液晶丙烯酸酯單體、棒狀液晶甲基丙烯酸酯單體、棒狀液晶亞甲基氧化物單體、棒狀液晶香豆素單體、棒狀液晶桂皮酸酯單體、棒狀液晶桂皮醇單體、棒狀液晶雙丙烯酸酯單體、棒狀液晶雙甲基丙烯酸酯單體、棒狀液晶雙亞甲基氧化物單體、棒狀液晶雙香豆素單體、棒狀液晶雙桂皮酸酯單體、棒狀液晶雙桂皮醇單體所組成群類之一種或多種棒狀液晶單體。
29. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中棒狀液晶分子係為(4[2-(4-己基苯基)-1-伸乙基]-2-甲基-1-[2-(4-乙基苯基)-1-伸乙基]苯)。
30. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其中棒狀液晶分子係為(P-[4-(ω -環氧丙基氧)]苯基順式-4-n-苯基環己烷酯)。
31. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其係用於液晶顯示元件或液晶顯示器。
32. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之光學補償膜，其係用於製造具有光學補償膜之液晶顯示元件或液晶顯示器。



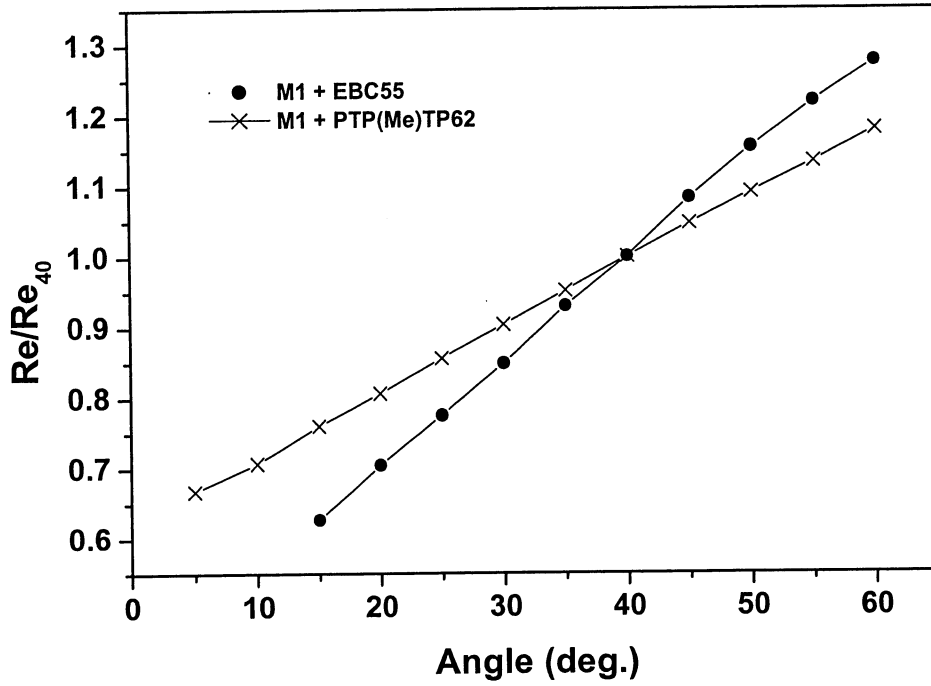
第 1 圖



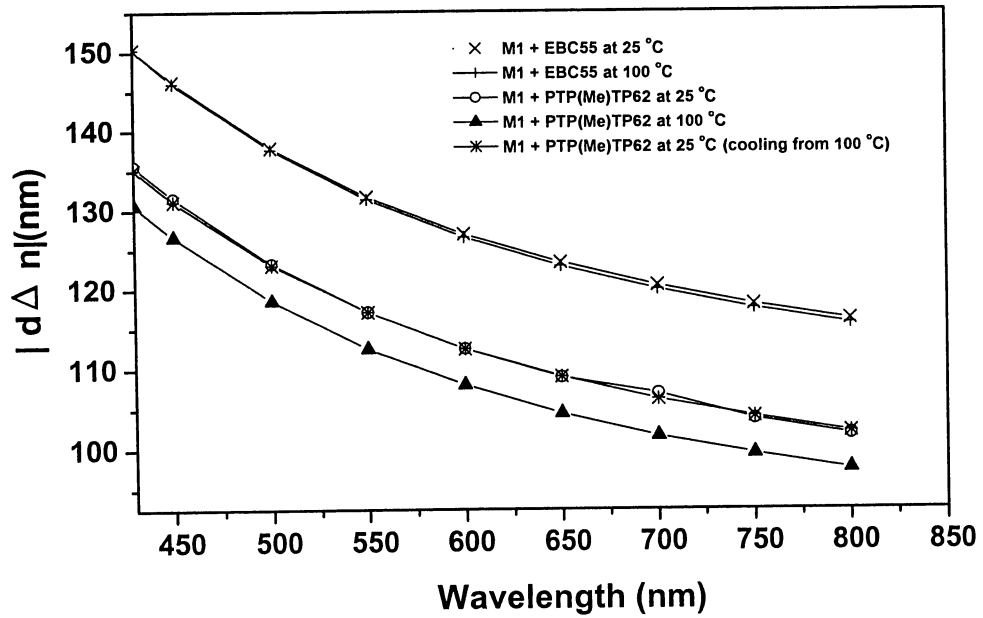
第 2 圖



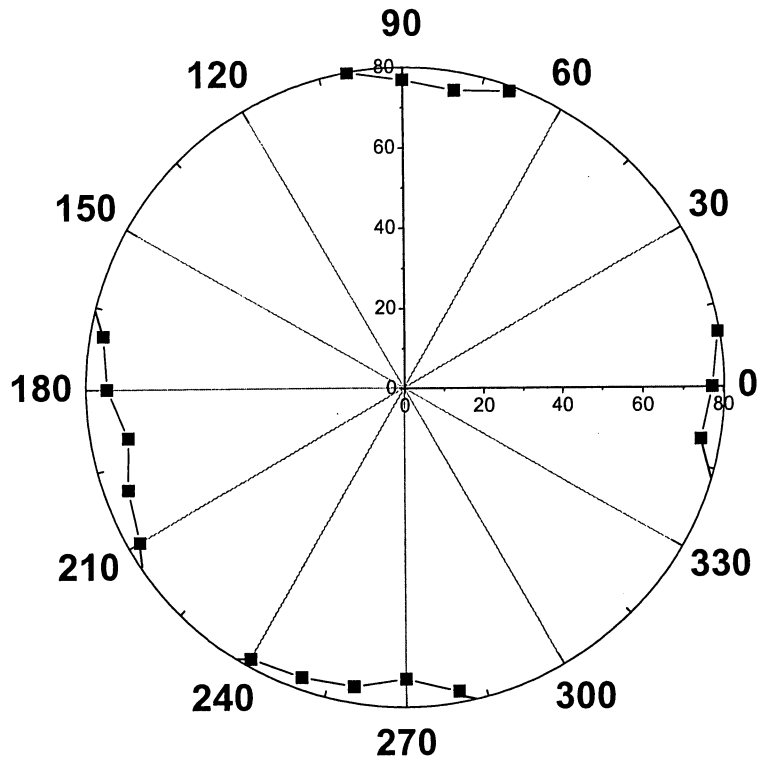
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖