

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/161925 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062177
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-102605 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 水崎 真伸(MIZUSAKI, Masanobu).
- (74) 代理人: 米津 潔, 外(YONETSU, Kiyoshi et al.); 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

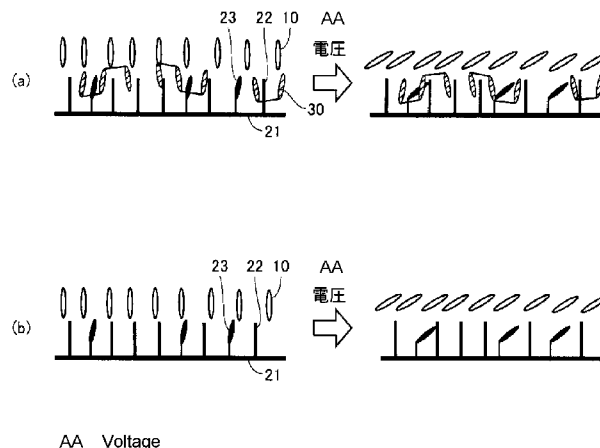
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 液晶表示装置及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a liquid crystal display device which shows quick response and rise time while having a high voltage holding rate (VHR) and a small residual DC voltage (rDC), and a method for manufacturing the same, said liquid crystal display device comprising: a pair of substrates; a liquid crystal layer disposed between a pair of substrates and constituted by liquid crystal molecules; an oriented film disposed between each of the pair of substrates and the liquid crystal layer and constituted by a polymer containing a functional group having dielectric anisotropy; and a polymer layer disposed between the oriented film and the liquid crystal layer and made from a polymer of polymerizable monomer. A preferable polymerizable monomer includes a compound having a prescribed ring structure, a compound having a structure which creates a ketyl radical in response to a hydrogen abstraction reaction due to photo-irradiation, or a compound having a structure which creates a radical in response to a self-cleavage reaction due to photo-irradiation, and two or more radical polymerizable groups.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/161925 A1



速い立ち上がり応答時間を示すとともに、電圧保持率（VHR）が高く、残留DC電圧（rDC）が小さい液晶表示装置及びその製造方法を提供する。一対の基板；一対の基板間に配置され、液晶分子から構成される液晶層；一対の基板のそれぞれと液晶層との間に配置され、誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜；配向膜と液晶層との間に配置され、重合性モノマーの重合体からなる重合体層とを備える液晶表示装置及びその製造方法である。好適な重合性モノマーは、所定の環構造を有する化合物、光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物、又は光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む。

明 細 書

発明の名称：液晶表示装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、基板と液晶層との間に誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜を備える液晶表示装置及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、消費電力が小さく、薄型軽量である利点を生かして、液晶テレビや携帯電話等の様々な用途で使用されている。

[0003] 動画の滑らかな表示及び残像の抑制の観点から、液晶表示装置にはその応答時間（立ち上がり応答時間）が速いことが求められるが、従来の液晶表示装置では応答時間が30ms以上と非常に遅い場合があった。このような低い応答特性は、バルク液晶層中の液晶分子の方位方向揺らぎによるものである。かかる問題を解決するために、例えば特許文献1及び2には、基板と液晶層との間に設けられる配向膜として、誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子からなる配向膜を用いる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-102963号公報

特許文献2：特表2007-521506号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子からなる配向膜の使用は、応答特性の改善には有効であるが、その一方で、誘電率異方性を有する官能基の導入により液晶層と配向膜との間の状態が変化することに起因して、電圧保持率（VHR）及び残留DC電圧（rDC）が悪化するという問題があった。

[0006] そこで本発明は、基板と液晶層との間に誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜を備える液晶表示装置であって、速い立ち上がり応答時間を示すとともに、VHRが高く、rDCが小さい液晶表示装置及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下のものを含む。

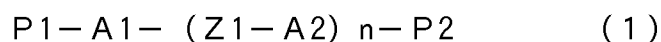
[1] 一対の基板と、

前記一対の基板間に配置され、液晶分子から構成される液晶層と、

前記一対の基板のそれぞれと前記液晶層との間に配置され、誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜と、

前記配向膜と前記液晶層との間に配置され、重合性モノマーの重合体からなる重合体層と、を備える液晶表示装置。

[0008] [2] 前記重合性モノマーは、下記一般式(1)：



[式中、P1及びP2は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。A1及びA2は、同一又は異なって、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フェナントレン-3,6-ジイル基、フェナントレン-1,6-ジイル基、又は、フェナントレン-1,8-ジイル基を表し、A1及びA2が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。Z1は、COO、OCO、O、CO、NHCO、CONH若しくはS、又は、A1とA2若しくはA2とA2とが直接結合していることを表す。nは、0、1又は2である。]

で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む[1]に記載の液晶表示装置。

[0009] [3] 前記一般式(1)においてP1及びP2は、同一又は異なって、ア

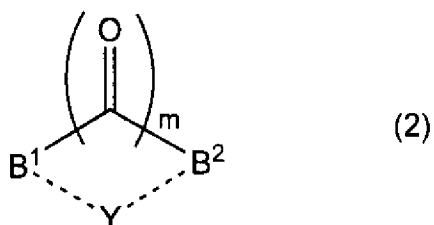
クリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す〔2〕に記載の液晶表示装置。

[0010] 〔4〕 前記一般式（1）においてP1及びP2は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、A1はフェナントレン-2, 7-ジイル基を表し、nは0である〔2〕又は〔3〕に記載の液晶表示装置。

[0011] 〔5〕 前記重合性モノマーは、光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物を含む〔1〕に記載の液晶表示装置。

[0012] 〔6〕 前記光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物は、下記一般式（2）：

[0013] [化1]



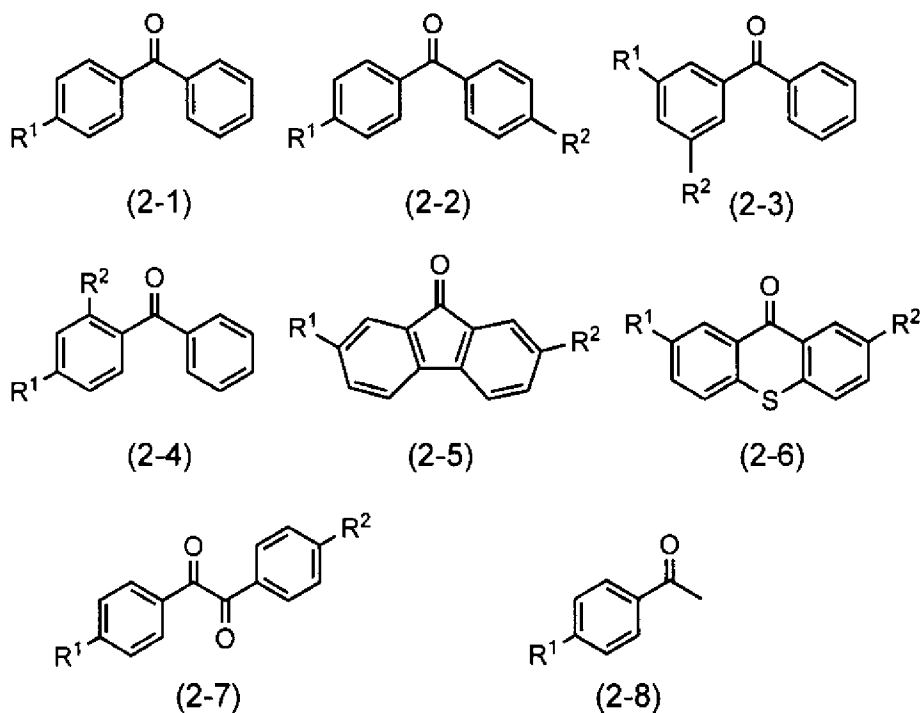
[0014] 〔式中、B1及びB2は、同一又は異なって、ベンゼン環、ビフェニル環、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基或いはアルケニル基を表し、B1及びB2の少なくともいずれか一方はベンゼン環又はビフェニル環であり、かつB1及びB2の少なくともいずれか一方は-S p1-P3基を含む。B1及びB2が有する1以上の水素原子は、-S p1-P3基、ハロゲン原子、-CN基、-NO₂基、-NCO基、-NCS基、-OCN基、-SCN基、-SF₅基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基で置換されていてもよい。B1及びB2が有する隣接する2つの水素原子は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基で置換されて環状構造となってもよい。B1及びB2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレ

ン基又はアラルキル基が有する 1 以上の水素原子は、 $-S_{p1}-P3$ 基で置換されていてもよい。B1及びB2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する $-CH_2-$ 基はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、又は、 $-OCO-CH=CH-$ 基で置換されていてもよい。P3はラジカル重合性基を表す。Sp1は、炭素数 1～6 の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。mは 1 又は 2 である。B1とYとを繋ぐ点線部分、及び、B2とYとを繋ぐ点線部分は、B1とB2との間にYを介した結合が存在していてもよいことを表す。Yは、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、又は、直接結合を表す。] で表される重合性モノマーの少なくとも 1 種を含む [5] に記載の液晶表示装置。

[0015] [7] 前記一般式 (2) で表される化合物は、下記一般式 (2-1) ～ (2-8) :

[0016]

[化2]



[0017] [式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、-S p₁-P₃基、水素原子、ハロゲン原子、-CN基、-NO₂基、-NCO基、-NCS基、-OCN基、-SCN基、-SF₅基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニル基を表す。R¹及びR²の少なくともいずれか一方は-S p₁-P₃基を含む。P₃はラジカル重合性基を表す。S p₁は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。R¹及びR²が炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基又はフェニル基であるとき、R¹及びR²が有する1以上の水素原子は、フッ素原子、塩素原子又は-S p₁-P₃基で置換されていてもよい。R¹及びR²が有する-CH₂-基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り-O-基、-S-基、-NH-基、-CO-基、-COO-基、-OCO-基、-O-COO-基、-OCH₂-基、-CH₂O-基、-SCH₂-基、-CH₂S-基、-N(CH₃)-基、-N(C₂H₅)-基、-N(C₃H₇)-基、-N(C₄

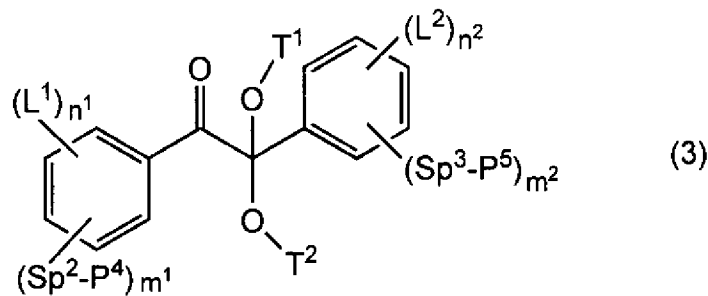
H9) -基、-CF₂O-基、-OCF₂-基、-CF₂S-基、-SCF₂-基、-N(CF₃)-基、-CH₂CH₂-基、-CF₂CH₂-基、-CH₂CF₂-基、-CF₂CF₂-基、-CH=CH-基、-CF=CF-基、-C≡C-基、-CH=CH-COO-基、又は、-OCO-CH=CH-基で置換されていてもよい。)で表されるいずれかの化合物である[6]に記載の液晶表示装置。

[0018] [8] 前記P3は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す[6]又は[7]に記載の液晶表示装置。

[0019] [9] 前記重合性モノマーは、光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む[1]に記載の液晶表示装置。

[0020] [10] 前記光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物は、下記一般式(3)：

[0021] [化3]



[0022] [式中、T1は、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は、Sp4-P6を表す。T2は、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は、Sp5-P7を表す。P4、P5、P6及びP7は、同一又は異なって、ラジカル重合性基を表し、総数が2以上である。Sp2は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基

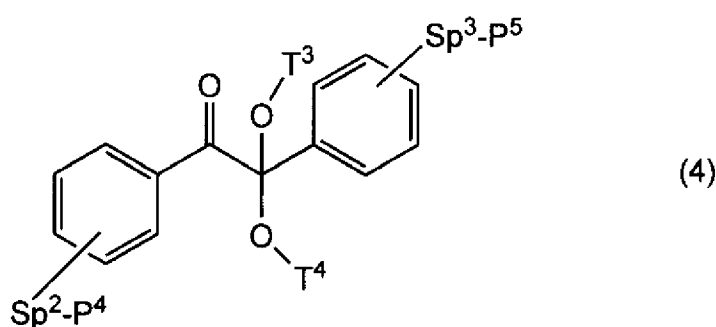
、又は、直接結合を表し、 m_1 が2以上の場合は、同一又は異なってもよい。 S_{p3} は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表し、 m_2 が2以上の場合は、同一又は異なってもよい。 S_{p4} は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンカルボニルオキシ基を表す。 S_{p5} は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンカルボニルオキシ基を表す。 L_1 は、フッ素原子、 $-OH$ 基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基を表し、 n_1 が2以上の場合は、同一又は異なってもよい。2つの L_1 が、芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよく、該2つの L_1 は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。 L_2 は、フッ素原子、 $-OH$ 基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基を表し、 n_2 が2以上の場合は、同一又は異なってもよい。2つの L_2 が、芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよく、該2つの L_2 は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。 L_1 及び L_2 のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する1以上の水素原子は、フッ素原子又は $-OH$ 基で置換されていてもよい。 L_1 及び L_2 のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する $-CH_2-$ 基はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3-$

) -基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 基、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 基、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 基で置換されていてもよい。 m_1 は1～3のいずれかの整数である。 m_2 は0～3のいずれかの整数である。 n_1 は0～4のいずれかの整数である。 n_2 は0～4のいずれかの整数である。 m_1 と n_1 の合計は1～5のいずれかの整数である。 m_2 と n_2 の合計は0～5のいずれかの整数である。 m_1 と m_2 の合計は1～6のいずれかの整数である。〕で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む〔9〕に記載の液晶表示装置。

[0023] [11] 前記ラジカル重合性基は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基である〔9〕又は〔10〕に記載の液晶表示装置。

[0024] [12] 前記光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物は、下記一般式(4)：

[0025] [化4]



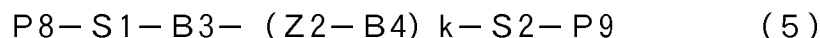
[0026] [式中、 T_3 は、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す。 T_4 は、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す。 P_4 及び P_5 は、同一又は異なって、ラジカル重合性基を表す。 Sp_2 は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結

合を表す。S p3は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表す。]

で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む[9]に記載の液晶表示装置。

[0027] [13] 前記重合性モノマーは、1種以上の環構造を有し、かつ多官能の重合性基を有する重合性モノマーをさらに含む[5]～[12]のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0028] [14] 前記1種以上の環構造を有し、かつ多官能の重合性基を有する重合性モノマーは、下記一般式(5)：



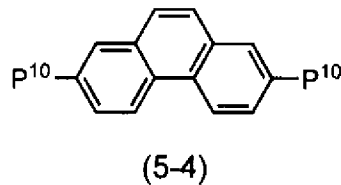
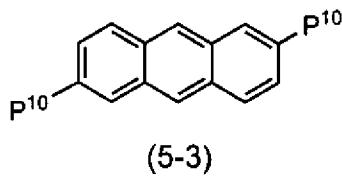
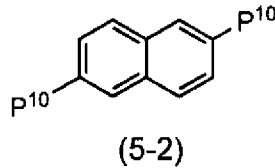
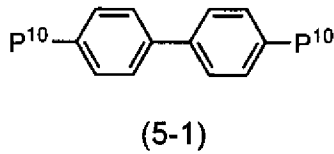
[式中、P8及びP9は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。B3及びB4は、同一又は異なって、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フェナントレン-3,6-ジイル基、フェナントレン-1,6-ジイル基、又は、フェナントレン-1,8-ジイル基を表し、B3及びB4が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。Z2は、COO、OCO、O、CO、NHCO、CONH若しくはS、又は、B3とB4若しくはB4とB4とが直接結合していることを表す。kは、0、1又は2である。S1及びS2は、同一又は異なって、(CH₂)_i[iは1～18のいずれかの整数である。]、(CH₂-CH₂-O)_j[jは1～6のいずれかの整数である。]、又は、P8とB3、B3とP9若しくはB4とP9とが直接結合していることを表す。]

で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む[13]に記載の液晶表示装置。

[0029] [15] 前記一般式(5)で表される化合物は、下記一般式(5-1)

～ (5-4) :

[0030] [化5]



[0031] [式中、P10は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。]

で表されるいずれかの化合物である [14] に記載の液晶表示装置。

[0032] [16] 前記配向膜は、正の誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される [1] ～ [15] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0033] [17] 前記配向膜は、負の誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される [1] ～ [15] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0034] [18] 前記配向膜は、誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有するポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン、ポリマレイミド、又は、これらいずれかの誘導体である [1] ～ [17] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0035] [19] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して垂直の方向に規則的に傾かせるものである [1] ～ [18] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0036] [20] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して水平の方向に規則的に傾かせるものである [1]

～ [1 8] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0037] [2 1] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して斜めの方向に規則的に傾かせるものである [1]

～ [1 8] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0038] [2 2] 前記液晶層は、正の誘電率異方性を有する液晶分子から構成される [1] ～ [2 1] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0039] [2 3] 前記液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶分子から構成される [1] ～ [2 1] のいずれかに記載の液晶表示装置。

[0040] [2 4] [1] に記載の液晶表示装置の製造方法であって、

前記一对の基板のそれぞれにおける少なくとも一方の面に前記配向膜を形成する工程と、 前記配向膜を内側にして前記一对の基板を対向させる工程と、

前記一对の基板間に、前記液晶分子及び前記重合性モノマーを含有する液晶組成物を導入する工程と、

前記重合性モノマーを重合させて前記重合体層を形成する工程と、を含む液晶表示装置の製造方法。

[0041] [2 5] 前記重合性モノマーは、 [2] ～ [1 5] のいずれかに記載の重合性モノマーである [2 4] に記載の液晶表示装置の製造方法。

[0042] [2 6] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して液晶応答を示す閾値以上の電圧を印加した状態の下で前記重合性モノマーを重合させる工程を含む [2 4] 又は [2 5] に記載の液晶表示装置の製造方法。

[0043] [2 7] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して液晶応答を示す閾値未満の電圧を印加した状態の下で前記重合性モノマーを重合させる工程を含む [2 4] 又は [2 5] に記載の液晶表示装置の製造方法。

[0044] [2 8] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して電圧を印加することなく前記重合性モノマーを重合させる工程を含む [2 4] 又は [2 5] に記載の液晶表示装置の製造方法。

[0045] [2 9] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物への光照射に

よって前記重合性モノマーを重合させる工程を含む〔24〕～〔28〕のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

発明の効果

[0046] 本発明によれば、速い立ち上がり応答時間を示すとともに、VHRが高く、rDCが小さい液晶表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]図1（a）は本発明に係る液晶表示装置を一部拡大して示す模式図であり、図1（b）は従来の液晶表示装置を一部拡大して示す模式図である。

[図2]図2（a）は実施例26、比較例1及び2について容量－電圧特性を測定した結果を示す図であり、図2（b）は図2（a）を一部拡大して示す図である。

発明を実施するための形態

[0048] 本発明の液晶表示装置（LCD）は、PSA（Polymer Sustained Alignment）方式のLCDであり、一对の基板と、該一对の基板間に配置され、液晶分子から構成される液晶層と、一对の基板のそれぞれと液晶層との間に配置される配向膜と、配向膜と液晶層との間に配置される重合体層とを備える。液晶表示装置の一部を拡大して示す図1（a）を参照して、配向膜は、誘電率異方性を有する官能基23を含有する高分子21から構成され、この官能基23は典型的には高分子の側鎖22に含有される。重合体層は、図1（a）に示されるように、配向膜と、液晶分子10からなる液晶層との間に配置される、重合性モノマーの重合体30からなる層である。重合体層は、液晶分子10にプレチルト角を付与する。なお、図1（b）は重合体層を有しない従来の液晶表示装置を模式的に示したものである。

[0049] 本発明のLCDによれば、配向膜が誘電率異方性を有する官能基23を含有する高分子21から構成され、かつ、配向膜と液晶層との間に重合体30からなる重合体層を有しているので、速い立ち上がり応答時間を示しながら、高いVHRと低いrDCを得ることができる。

[0050] 上記効果を得るにあたり、配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、液晶分子を配向膜表面に対して垂直の方向に規則的に傾かせるものであってもよく、液晶分子を配向膜表面に対して水平の方向に規則的に傾かせるものであってもよく、液晶分子を配向膜表面に対して斜めの方向に規則的に傾かせるものであってよい。また、液晶層は、正の誘電率異方性を有する液晶分子から構成されるものであってもよく、負の誘電率異方性を有する液晶分子から構成されるものであってもよい。

[0051] 以下、本発明に係る液晶表示装置及びその製造方法についてより詳細に説明する。

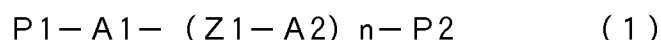
＜液晶表示装置＞

（１）重合体層

重合体層は、重合性モノマーの重合により得られる層である。この重合性モノマーは典型的には、液晶層を構成する液晶分子と混合し、液晶分子と重合性モノマーとを含有する液晶組成物として一对の基板間に注入する。液晶組成物の注入後、液晶組成物への光照射などにより重合性モノマーを重合（硬化）させ、重合体層を形成する。液晶組成物中の重合性モノマーの含有量（２種以上の重合性モノマーを含有する場合にはそれらの合計量）は通常、液晶分子に対して０．０５～１．５重量％であり、好ましくは０．１～０．７重量％である。

[0052] 本発明では、速い立ち上がり応答時間を維持しながら、高いVHRと低いrDCを得るために、とりわけ、高いVHRと低いrDCを得る観点から、重合性モノマーとして次の化合物〔a〕～〔c〕の少なくとも１種を用いることが好ましい。

[0053] 〔a〕下記一般式（１）：



で表される化合物（以下、「化合物a」ともいう。）、

〔b〕光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物（以下、「化合物b」ともいう。）、

〔c〕 光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物（以下、「化合物c」ともいう。）

。

[0054] （化合物a）

化合物aは上記一般式（1）で表される化合物である。重合性モノマーは、化合物aを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0055] 一般式（1）においてP1及びP2は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、ビニルオキシ基から選択されるラジカル重合性基であり、好ましくは、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基であり、より好ましくは、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、又は、メタアクリロイルオキシ基である。

[0056] A1及びA2は、同一又は異なって、1，4-フェニレン基、4，4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2，6-ジイル基、アントラセン-2，6-ジイル基、フェナントレン-2，7-ジイル基、フェナントレン-3，6-ジイル基、フェナントレン-1，6-ジイル基、又は、フェナントレン-1，8-ジイル基を表す。A1及びA2が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。A1及びA2は、より高いVHRとより低いrDCを得られることから、好ましくは、同一又は異なって、ナフタレン-2，6-ジイル基、アントラセン-2，6-ジイル基、フェナントレン-2，7-ジイル基、フェナントレン-3，6-ジイル基、フェナントレン-1，6-ジイル基、又は、フェナントレン-1，8-ジイル基であり、より好ましくは、同一又は異なって、フェナントレン-2，7-ジイル基、フェナントレン-3，6-ジイル基、フェナントレン-1，6-ジイル基、又は、フェナントレン-1，8-ジイル基である。

[0057] Z1は、C(=O)O、O-C(=O)、O、C(=O)、NH-C(=O)、C(=O)-NH若しくはS、又は、A1とA2若しくはA2とA2（n=

2の場合)とが直接結合していることを表す。nは、0、1又は2であり、0又は1であることが好ましい。

[0058] 上述のように、重合性モノマーは、化合物aを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上の併用により、VHR及びrDCをより改善できる場合がある。また、重合性モノマーは、化合物aとともに、後述する化合物b及び／又は化合物cの1種または2種以上を含むことができる。この場合においても、VHR及びrDCをより改善できる場合がある。

[0059] (化合物b)

化合物bは、光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物である。重合性モノマーは、化合物bを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。重合性モノマーが化合物bを含む場合、重合体層は、上記液晶組成物に紫外線等の光を照射することにより形成される。

[0060] 重合性モノマーとして化合物bを用いることにより（例えば、重合性モノマーとして化合物bのみを用いたり、化合物bと化合物a又は後述する化合物dとを併用したりすることにより）、化合物a又は後述する化合物dのみを用いる場合と比較して、VHR及び／又はrDCをより一層改善できることがある。また、重合性モノマーが化合物bを含むことは、重合体層の形成工程に要する時間を短縮できる（光照射時間が短くても、良好な立ち上がり応答時間、VHR及びrDCを示す液晶表示装置を得ることができる）点においても有利である。

[0061] 化合物bの好適な例は、上記一般式(2)で表される化合物を含む。光照射により一般式(2)に示されているカルボニル基にケチルラジカルが生じる。カルボニル基の数を表すmは1又は2である。一般式(2)においてB1及びB2は、同一又は異なって、ベンゼン環、ビフェニル環、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基或いはアルケニル基を表し、B1及びB2の少なくともいずれか一方はベンゼン環又はビフェニル環である。B

1及びB2の少なくともいずれか一方はベンゼン環であることが好ましい。

[0062] B1及びB2の少なくともいずれか一方は—S p1—P3基を含む。P3はラジカル重合性基を表し、好ましくは、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基であり、より好ましくは、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基であり、さらに好ましくは、アクリロイルオキシ基、又は、メタアクリロイルオキシ基である。S p1は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。

[0063] B1及びB2が有する1以上の水素原子は、上記の—S p1—P3基のほか、ハロゲン原子、—CN基、—NO₂基、—NCO基、—NCS基、—OCN基、—SCN基、—SF₅基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基で置換されていてもよい。この際、B1及びB2が有する隣接する2つの水素原子が、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基で置換されて環状構造を形成してもよい。B1及びB2がアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基を有する場合において、これらの基の1以上の水素原子は、—S p1—P3基で置換され得る。また、B1及びB2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する—CH₂—基はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り、—O—基、—S—基、—NH—基、—C(=O)—基、—C(=O)O—基、—O—C(=O)—基、—O—C(=O)O—基、—OCH₂—基、—CH₂O—基、—SCH₂—基、—CH₂S—基、—N(CH₃)—基、—N(C₂H₅)—基、—N(C₃H₇)—基、—N(C₄H₉)—基、—CF₂O—基、—OCF₂—基、—CF₂S—基、—SCF₂—基、—N(CF₃)—基、—CH₂CH₂—基、—CH₂CF₂—基、—CF₂CH₂—基、—CF₂CF₂—基、—CH=CH—基、—CF=CF—基、—C≡C—基、—

$\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基、又は、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ 基で置換され得る。

[0064] B1とYとを繋ぐ点線部分、及び、B2とYとを繋ぐ点線部分は、B1とB2との間にYを介した結合が存在し得ることを表しており、Yは、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-$ 基、 $-\text{OCH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基、 $-\text{SCH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 基、又は、直接結合を表す。

[0065] VHR及びrDCの改善効果及び入手容易性の観点から好適な上記一般式(2)で表される化合物の具体例を挙げれば、例えば上記一般式(2-1)～(2-8)で表される化合物を挙げることができる。一般式(2-1)～(2-8)においてR1及びR2は、同一又は異なって、 $-\text{Sp}_1-\text{P}_3$ 基、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{NCO}$ 基、 $-\text{NCS}$ 基、 $-\text{OCN}$ 基、 $-\text{SCN}$ 基、 $-\text{SF}_5$ 基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニル基を表し、R1及びR2の少なくともいずれか一方は $-\text{Sp}_1-\text{P}_3$ 基を含む。P3及びSp1については上記のとおりである。

[0066] R1及びR2が炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基又はフェニル基であるとき、R1及びR2が有する1以上の水素原子は、上記の $-\text{Sp}_1-\text{P}_3$ 基のほか、フッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよい。R1及びR2が $-\text{CH}_2-$ 基を有する場合において、この $-\text{CH}_2-$ 基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 基、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{OCH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基、 $-\text{SCH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 基、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ 基、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 基、 $-\text{OCF}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 基、 $-\text{SCF}_2-$ 基、 $-\text{N}(\text{CF}_3)-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}$

—基、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 基、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基、又は、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ 基で置換され得る。

[0067] (化合物 c)

化合物 c は、光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び 2 以上のラジカル重合性基を有する化合物である。重合性モノマーは、化合物 c を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。重合性モノマーが化合物 c を含む場合、重合体層は、上記液晶組成物に紫外線等の光を照射することにより形成される。

[0068] 重合性モノマーとして化合物 c を用いることにより（例えば、重合性モノマーとして化合物 c のみを用いたり、化合物 c と化合物 a 又は後述する化合物 d とを併用したりすることにより）、化合物 a 又は後述する化合物 d のみを用いる場合と比較して、VHR 及び／又は rDC をより一層改善できることがある。また、重合性モノマーが化合物 c を含むことは、重合体層の形成工程を短縮できる（光照射時間が短くても、良好な立ち上がり応答時間、VHR 及び rDC を示す液晶表示装置を得ることができる）点においても有利である。重合性モノマーは、化合物 b と化合物 c とを含んでいてもよい。

[0069] 化合物 c の好適な例は、上記一般式 (3) で表される化合物を含む。光照射により一般式 (3) に示されているカルボニル基と $\text{C}(\text{OT}1)(\text{OT}2)$ 基とを結合する単結合に自己開裂反応が起こりラジカルが生じる。一般式 (3) において T1 は、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は、 $\text{Sp}4-\text{P}6$ を表す。T2 は、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又は、 $\text{Sp}5-\text{P}7$ を表す。P4、P5、P6 及び P7 は、同一又は異なって、ラジカル重合性基を表す。一般式 (3) で表される化合物が有するラジカル重合性基の総数は 2 以上である。ラジカル重合性基は、好ましくは、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基であり、より好ましくは、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタア

クリロイルアミノ基であり、さらに好ましくは、アクリロイルオキシ基、又は、メタアクリロイルオキシ基である。

[0070] S p2及びS p3は、同一又は異なって、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表す。m1は1～3のいずれかの整数であり、m2は0～3のいずれかの整数である。m1が2以上の場合、2以上のS p2及び2以上のP4は同一であっても、異なってもよい。m2が2以上の場合、2以上のS p3及び2以上のP5は同一であっても、異なってもよい。S p4及びS p5は、同一又は異なって、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンカルボニルオキシ基を表す。

[0071] L1及びL2は、同一又は異なって、フッ素原子、－OH基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基を表す。n1及びn2は、同一又は異なって、0～4のいずれかの整数である。ただし、m1とn1の合計は1～5のいずれかの整数であり、m2とn2の合計は0～5のいずれかの整数であり、m1とm2の合計は1～6のいずれかの整数である。n1が2以上の場合、2以上のL1は、同一であっても、異なってもよい。n2が2以上の場合、2以上のL2は、同一であっても、異なってもよい。

[0072] 2つのL1が芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよい。この際、該2つのL1は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。同様に、2つのL2が芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよい。この際、該2つのL2は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。

[0073] L1及びL2がアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基を含む場合において、これらの基の1以上の水素原子は、

フッ素原子又は－OH基で置換され得る。また、L1及びL2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する－CH₂－基はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り、－O－基、－S－基、－NH－基、－C(=O)－基、－C(=O)O－基、－O－C(=O)－基、－O－C(=O)O－基、－OCH₂－基、－CH₂O－基、－SCH₂－基、－CH₂S－基、－N(CH₃)－基、－N(C₂H₅)－基、－N(C₃H₇)－基、－N(C₄H₉)－基、－CF₂O－基、－OCF₂－基、－CF₂S－基、－SCF₂－基、－N(CF₃)－基、－CH₂CH₂－基、－CH₂CF₂－基、－CF₂CH₂－基、－CF₂CF₂－基、－CH=CH－基、－CF=CF－基、－C≡C－基、－CH=CH－C(=O)O－基、－O－C(=O)－CH=CH－基で置換されていてもよい。

[0074] 上記一般式(3)で表される化合物に包含される、VHR及びrDCの改善効果及び入手容易性の観点から好適な化合物として、上記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。一般式(4)においてT3及びT4は、同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す。P4、P5、Sp2及びSp3については、上記のとおりである。

[0075] 上述のように、重合性モノマーが化合物b及び／または化合物cを含み、かつ、これら以外の他の重合性モノマーを含む場合、当該他の重合性モノマーを単独で使用する場合と比較して、重合体層の形成工程に要する時間を短縮しながら、VHR及び／又はrDCをより一層改善できることがある。他の重合性モノマーとしては、特に制限されないが、上記一般式(5)で表される1種以上の環構造を有し、かつ多官能の重合性基(ラジカル重合性基)を有する重合性モノマーを挙げることができる。この一般式(5)で表される重合性モノマーは、上述の化合物aを含んでいる。

[0076] 一般式(5)においてP8及びP9は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、ビニルオキシ基から選択されるラジカル重合性基

であり、好ましくは、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基であり、より好ましくは、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、又は、メタアクリロイルオキシ基である。

[0077] B3及びB4は、同一又は異なって、1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、アントラセン-2, 6-ジイル基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、フェナントレン-3, 6-ジイル基、フェナントレン-1, 6-ジイル基、又は、フェナントレン-1, 8-ジイル基を表す。B3及びB4が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。B3及びB4は、より高いVHRとより低いrDCを得られることから、好ましくは、同一又は異なって、ナフタレン-2, 6-ジイル基、アントラセン-2, 6-ジイル基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、フェナントレン-3, 6-ジイル基、フェナントレン-1, 6-ジイル基、又は、フェナントレン-1, 8-ジイル基であり、より好ましくは、同一又は異なって、フェナントレン-2, 7-ジイル基、フェナントレン-3, 6-ジイル基、フェナントレン-1, 6-ジイル基、又は、フェナントレン-1, 8-ジイル基である。

[0078] Z2は、 $C(=O)O$ 、 $O-C(=O)$ 、 O 、 $C(=O)$ 、 $NH-C(=O)$ 、 $C(=O)-NH$ 若しくは S 、又は、B3とB4若しくはB4とB4 ($k=2$ の場合)とが直接結合していることを表す。 k は、0、1又は2であり、0又は1であることが好ましい。

[0079] S1及びS2は、同一又は異なって、 $(CH_2)_i$ [i は1~18のいずれかの整数である。]、 $(CH_2-CH_2-O)_j$ [j は1~6のいずれかの整数である。]、又は、P8とB3、B3とP9 ($k=0$ の場合)若しくはB4とP9 ($k=1$ 又は2の場合)とが直接結合していることを表す。

[0080] VHR及びrDCの改善効果及び入手容易性の観点から好適な上記一般式(5)で表される化合物の具体例を挙げれば、例えば上記一般式(5-1)~(5-4)で表される化合物を挙げることができる。これらの化合物は、

化合物 a に属するものでもある。一般式 (5-1) ~ (5-4) において P10 は、上記 P8 及び P9 と同じ意味を表す。

[0081] (2) 配向膜

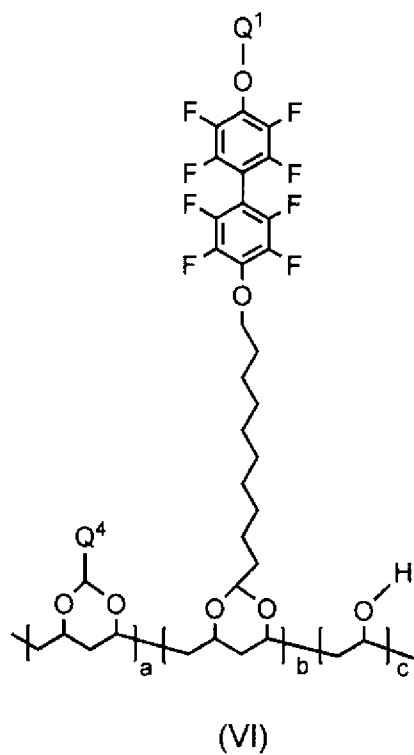
一对の基板のそれぞれと液晶層との間に配置される配向膜は、誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される限り、液晶層への電圧無印加時において、液晶分子を配向膜表面に対して垂直の方向に規則的に傾かせるもの、液晶分子を配向膜表面に対して水平の方向に規則的に傾かせるもの、液晶分子を配向膜表面に対して斜めの方向に規則的に傾かせるもののいずれであってもよい。誘電率異方性を有する官能基の導入により、立ち上がり応答時間を良好なものとすることができる。誘電率異方性を有する官能基は、正の誘電率異方性を有する官能基であってもよいし、負の誘電率異方性を有する官能基であってもよい。誘電率異方性を有する官能基は、典型的には高分子の側鎖に含有される。

[0082] 配向膜を構成する上記高分子は、好ましくは、誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有するポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン、ポリマレイミド、又は、これらいずれかの誘導体である。

[0083] 好適に用いられる配向膜を構成する高分子の具体例は、例えば次のとおりである。垂直配向性で、負の誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有する高分子としては下記化合物 (I) ~ (VI) を挙げることができる。

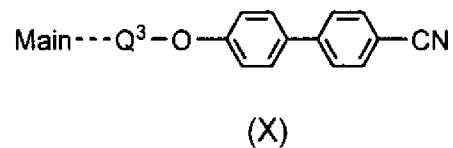
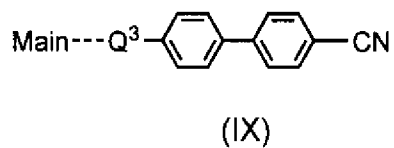
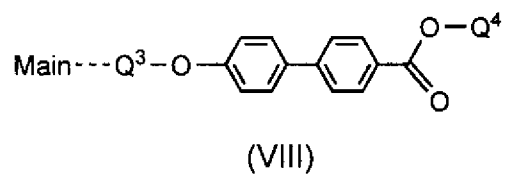
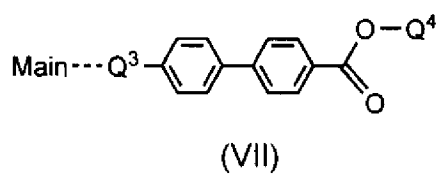
[0084]

[化8]



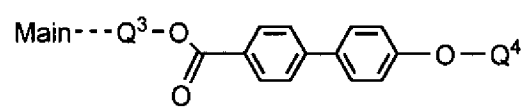
[0087] 垂直配向性で、正の誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有する高分子としては下記化合物（VII）～（XVI）を挙げることができる。

[0088] [化9]

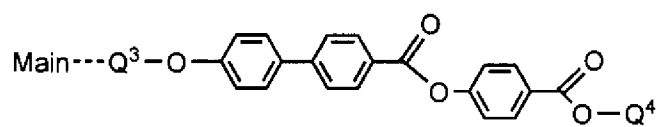


[0089]

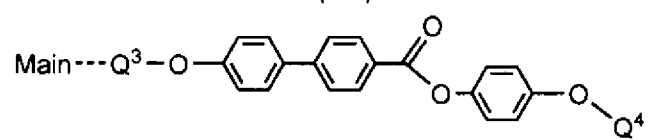
[化10]



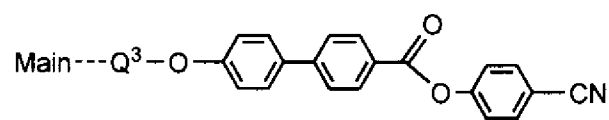
(XI)



(XII)



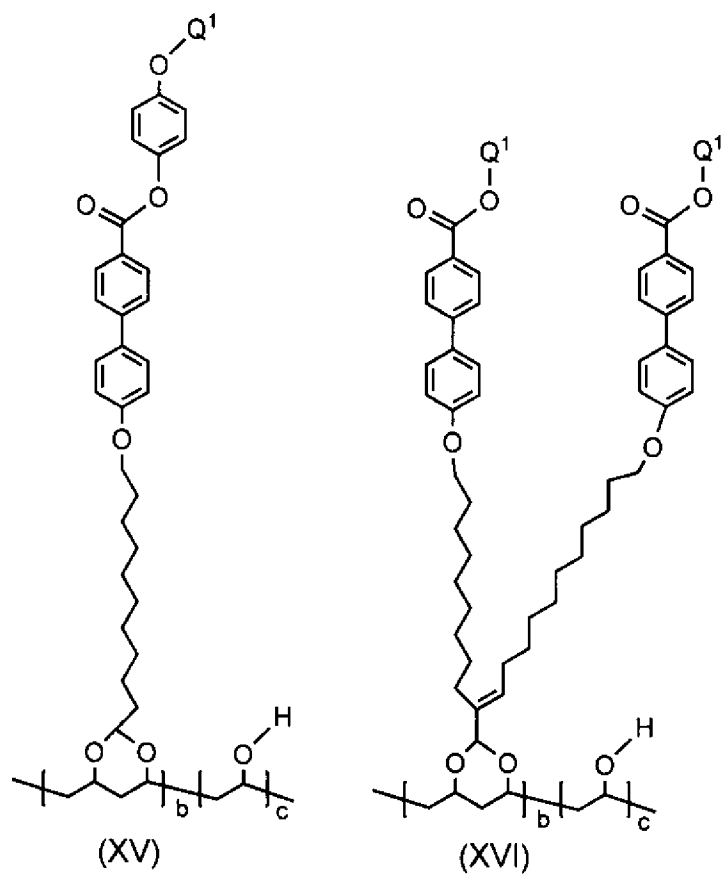
(XIII)



(XIV)

[0090]

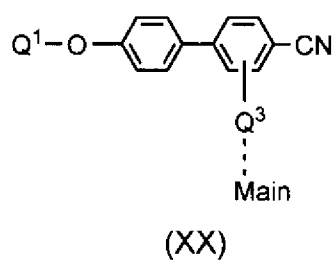
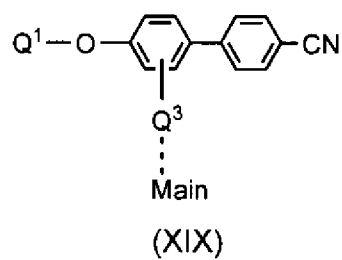
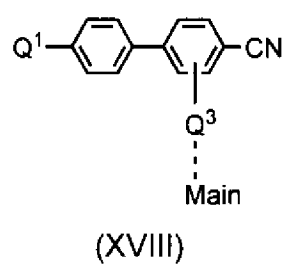
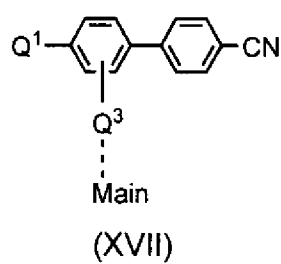
[化11]



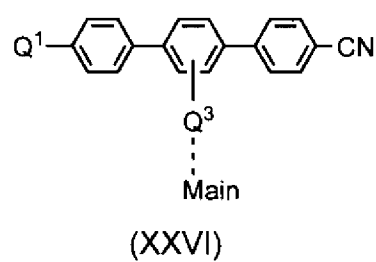
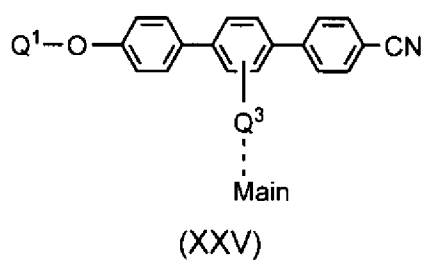
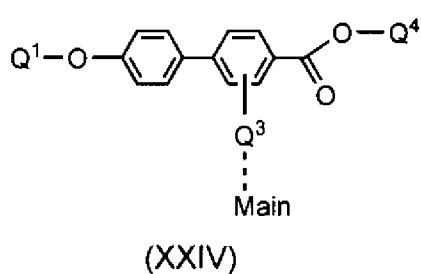
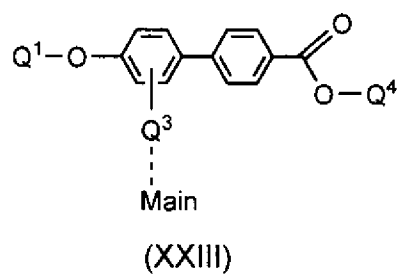
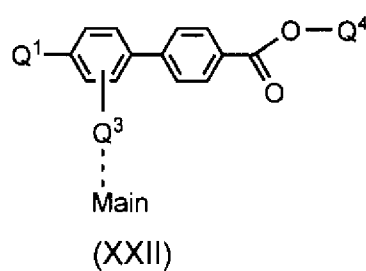
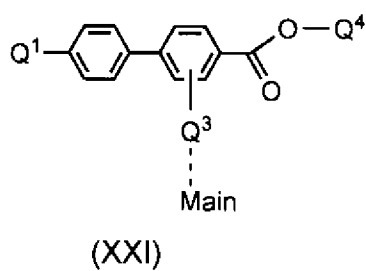
[0091] 水平配向性で、正の誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有する高分子としては下記化合物 (XV I I) ~ (X X X I X) を挙げることができる。

[0092]

[化12]

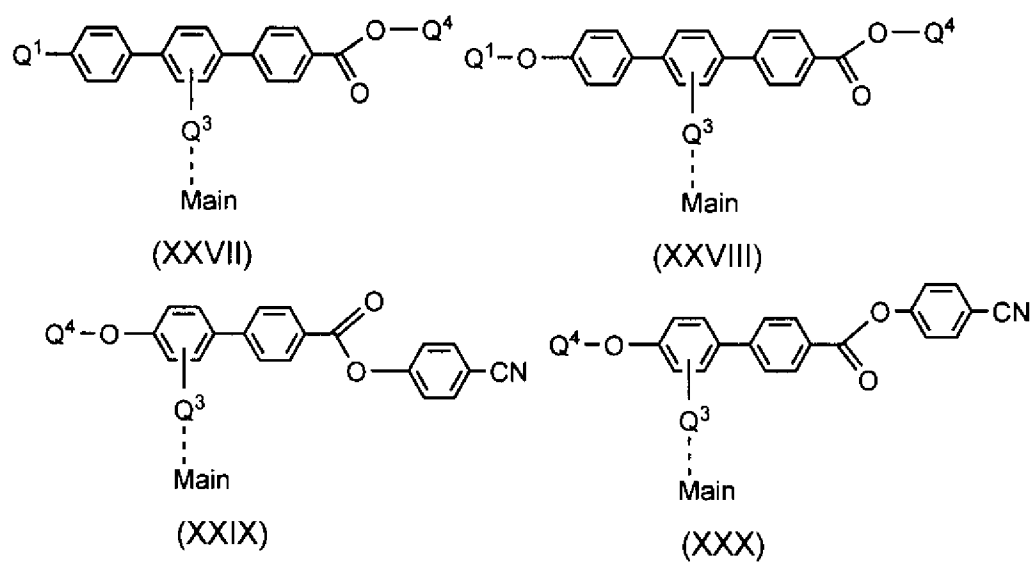


[0093] [化13]

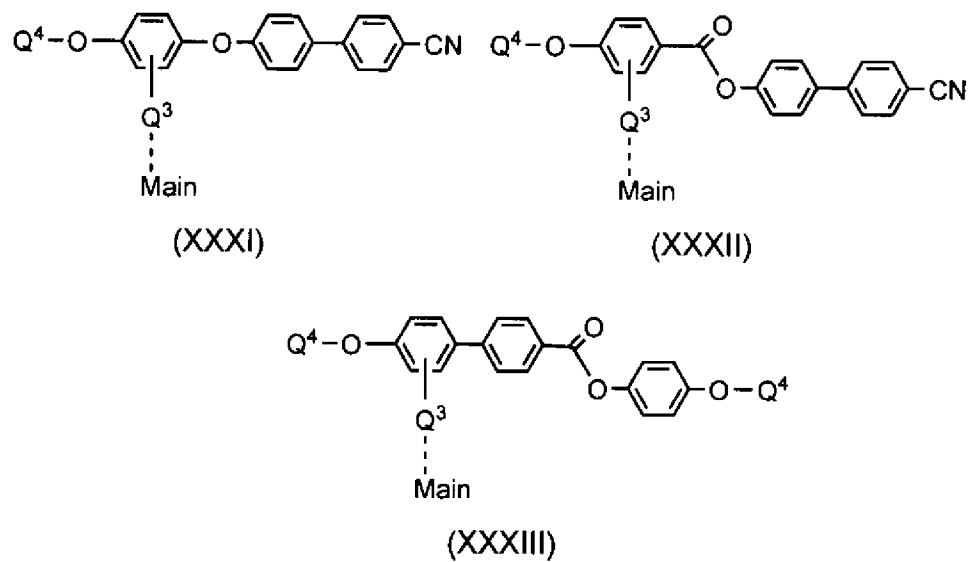


[0094]

[化14]

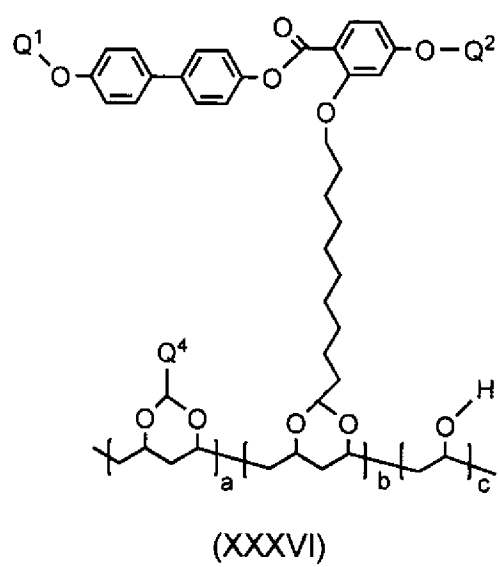
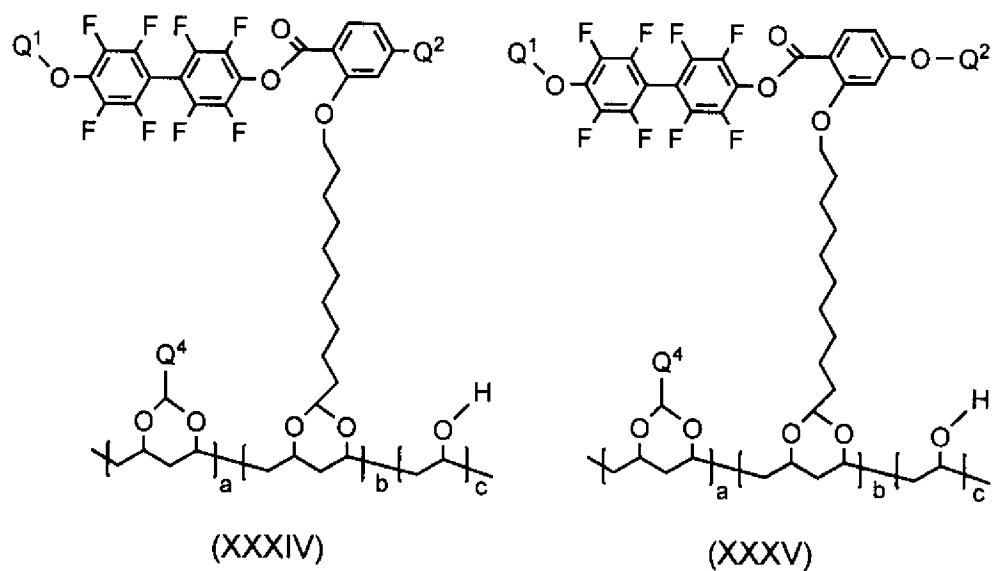


[0095] [化15]



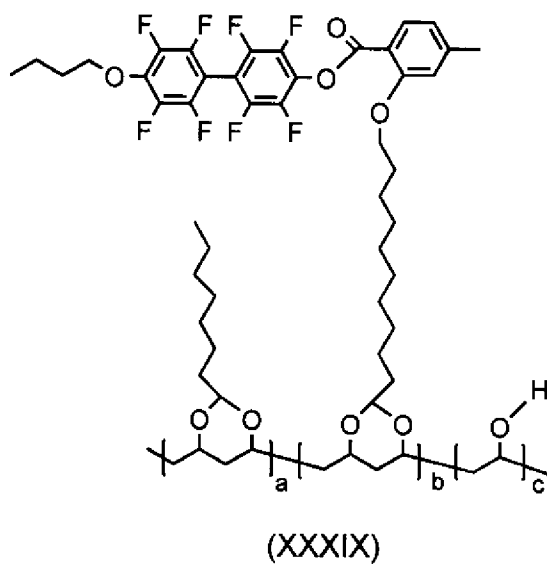
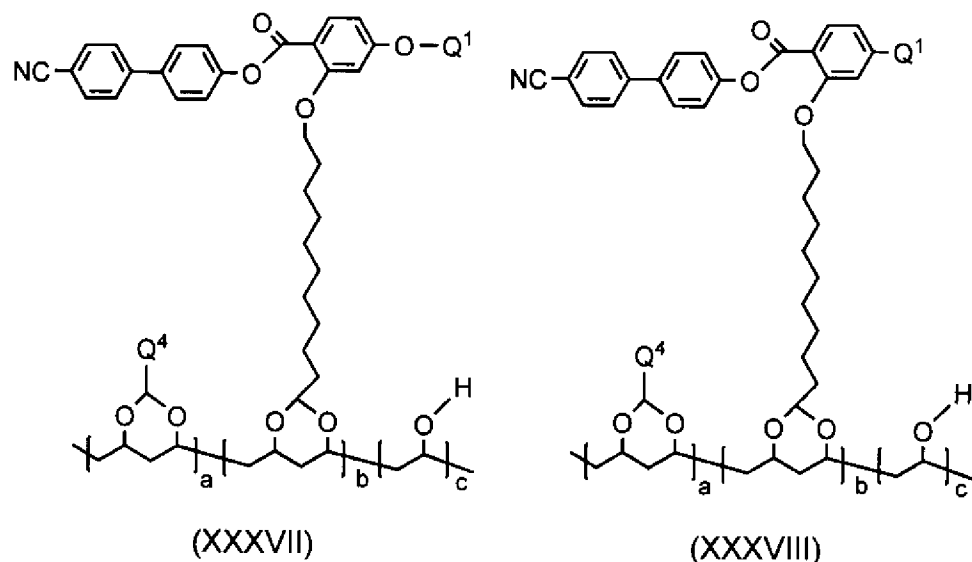
[0096]

[化16]



[0097]

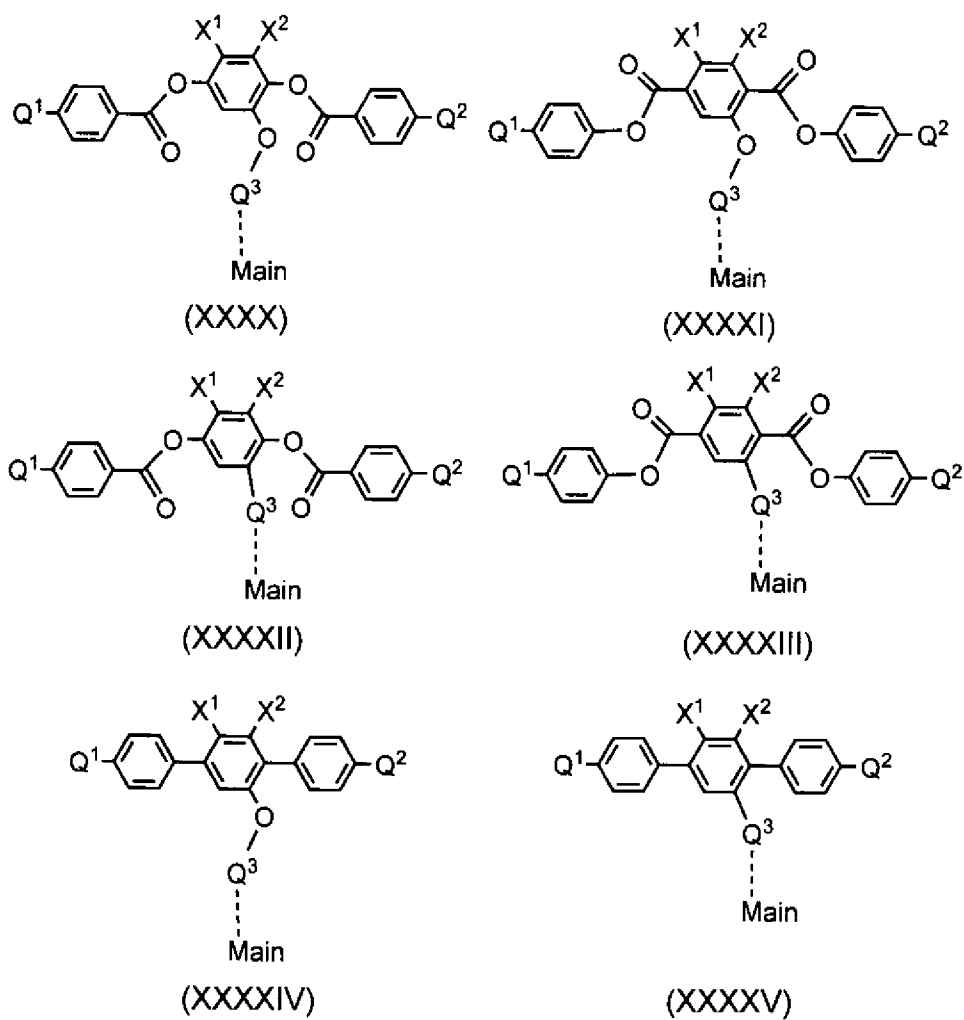
[化17]



[0098] 水平配向性で、負の誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有する高分子としては下記化合物（XXXX）～（XXXXX I）を挙げることができる。

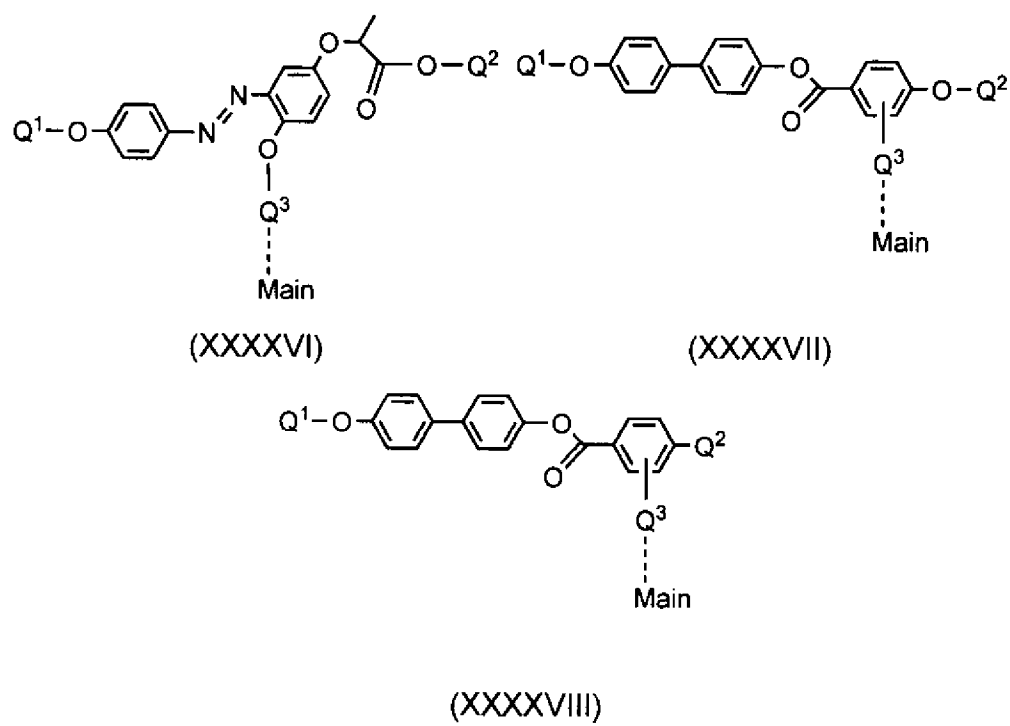
[0099]

[化18]

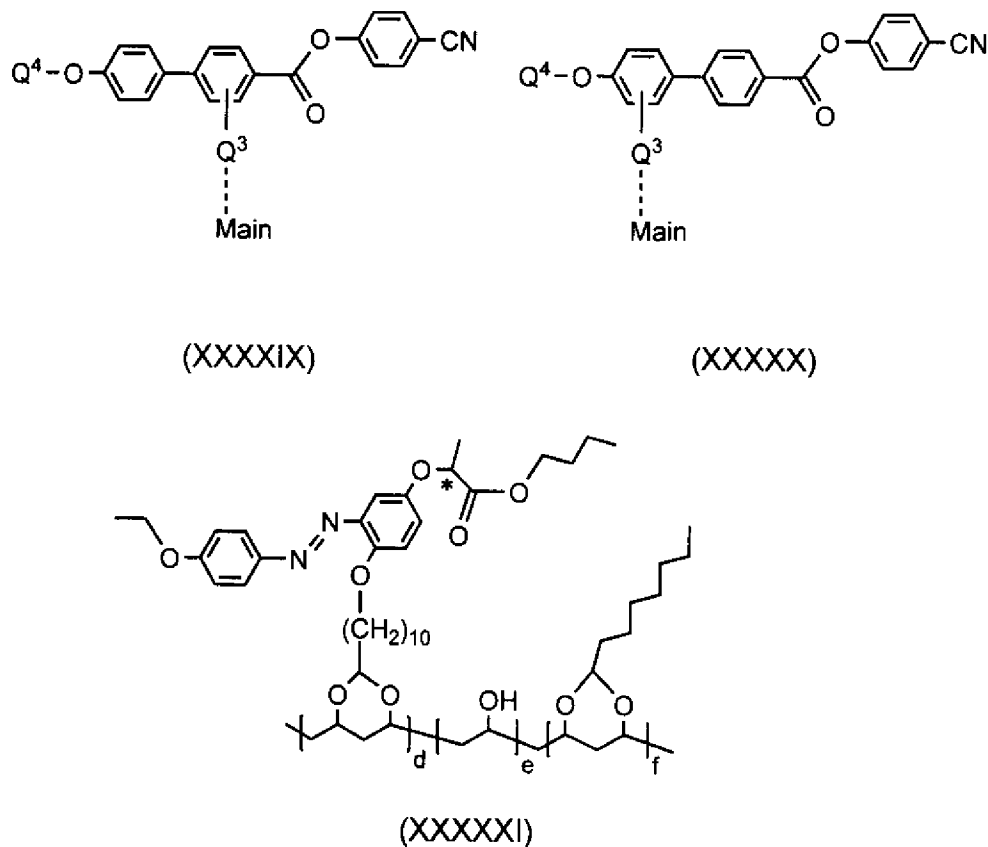


[0100]

[化19]



[化20]



[0102] 上記化合物 (I) ~ (XXXXXI) において、 Q^1 及び Q^2 は、同一又は異なって、アルキル基等の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、例えば炭素数 2 ~ 12 のアルキル基である。 Q^3 は、アルキル基、シロキサン、エチレングリコール鎖、又はそれらのいずれかの組合せなどの脂肪族炭化水素基である。好ましくは少なくとも 2 個、より好ましくは 2 ~ 20 個 (例えば 4 ~ 20 個)、さらに好ましくは 5 ~ 20 個の炭素原子又はヘテロ原子を含む。 Q^4 は、アルキル基等の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 20 (例えば、1 ~ 5) である。 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、H、F、Cl、CN、又は CF_3 である。 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、F 又は Cl、好ましくは F である。Main は、高分子の主鎖の一部である。

[0103] a、b、c はそれぞれのモノマーユニットの重合度を表す数値である。ま

た、化合物（XXXXX I）において、d、e、fもそれぞれのモノマーユニットの重合度を表す数値である。 $(d + f) / e$ は、 $25 / 50 \sim 43 / 14$ の範囲内にあり、好ましくは $40 / 20$ より大きく、例えば $43 / 18$ であり、 d / f は、 $9 / 1 \sim 1 / 9$ 、好ましくは $3 / 1 \sim 1 / 3$ の範囲内にあり、例えば $1 / 1$ である。

[0104] (3) 液晶層

液晶層を構成する液晶分子（液晶材料）としては、液晶表示装置のモードに応じて好適な公知の材料を選択することができ、正の誘電率異方性を有する液晶分子であってもよいし、負の誘電率異方性を有する液晶分子であってもよい。

[0105] <液晶表示装置の製造方法>

上述の本発明に係る液晶表示装置は、次の工程を含む方法によって好適に製造することができる。

[0106] 一对の基板のそれぞれにおける少なくとも一方の面に誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜を形成する工程、

配向膜を内側にして一对の基板を対向させる工程、

一对の基板間に、液晶分子及び重合性モノマーを含有する液晶組成物を導入する工程、 重合性モノマーを重合させて重合体層を形成する工程。

[0107] 配向膜は、基板上に上記誘電率異方性を有する官能基を持つ高分子を含む配向剤を塗布し、乾燥させることにより形成できる。基板としては、ガラス基板のほか、各種の透明プラスチック基板など従来公知のものをを用いることができる。次いで、配向膜を内側にしてこれら一对の基板を対向させ、従来公知の方法により液晶材料充填前の液晶表示装置（液晶セル）を組み立てる。配向膜には配向処理を施してもよいし、施さなくてもよい。配向処理としては、ラビング処理、光配向処理等が挙げられる。

[0108] 次に、基板間に、液晶分子及び重合性モノマーを含有する液晶組成物を導入、充填する。液晶組成物の充填方法については特に制限されず、ODF法、真空注入法等の従来公知の方法を採用することができる。

[0109] 続いて、重合性モノマーを重合させて重合体層を形成する。重合性モノマーの重合は、紫外線等の光照射や、加熱により行うことができるが、光照射による重合が好ましい。光照射は、１段階で行うことも可能であるが、通常は２段階に分けて行う。１段階目の照射工程では、充填された液晶組成物に液晶応答を示す閾値以上の電圧を印加した状態で液晶層に紫外線を照射する。その結果、液晶分子の分子配向が傾斜した状態で、配向膜近傍の重合性モノマーが重合し、配向膜に接して重合体層が形成される。これにより、液晶分子の傾斜方向が重合体層に記憶される。続く２段階目照射工程では、電圧無印加状態で光を照射する。これにより、液晶材料中に残存する重合性モノマーが完全に重合する。重合体層の形成により、配向膜近傍の液晶分子にプレチルト角が付与され、液晶分子の配向方向が規定される。

[0110] 配向膜に配向処理を施している場合には、１段階の紫外照射で重合体層を形成することができる。この場合、液晶組成物に液晶応答を示す閾値未満の電圧を印加した状態で、又は、電圧無印加状態で紫外光を照射する。これにより高いVHRと低いrDCを示す液晶表示装置を製造することができる。

実施例

[0111] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

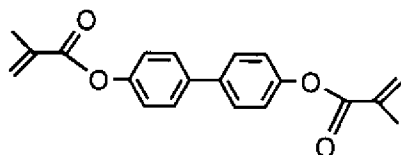
[0112] <実施例１：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

表面にITOからなる透明電極が形成された一对のガラス基板に、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を含む配向膜溶液をそれぞれ塗布し、80℃の条件下でプリベークを行い、続いて200℃の条件下で60分間ポストベークを行うことにより、透明電極上に垂直配向用の配向膜を形成した。上記の正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、化合物（V111）を用いた。次に、一方のガラス基板にシールを塗布し、もう一方のガラス基板にビーズを散布した後、シール塗布面及びビーズ散布面が内側となるように、これらの基板を貼り合せた。

[0113] 次に、基板間に、負の誘電率異方性を有する液晶分子、及び、重合性モノ

マーとして、該液晶分子に対して 0.3 wt % の下記式：

[0114] [化21]

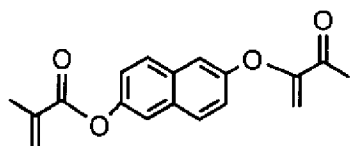


[0115] で表される化合物 a-1 とを含有する液晶組成物を調製した後、これを基板間に注入し、液晶注入口を封止した。負の誘電率異方性を有する液晶分子としては、MLC-6610を用いた。続いて、液晶組成物層に 10 V の電圧を印加しながらブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 15 分間照射し、さらに電圧無印加の状態でブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 60 分間照射することにより、化合物 a-1 からなる重合体層を配向膜と液晶層との間に形成し、液晶セルを得た。

[0116] <実施例 2～3：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

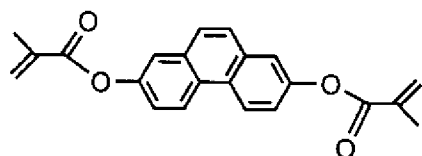
化合物 a-1 の代わりに、下記式：

[0117] [化22]



[0118] で表される化合物 a-2（実施例 2）、又は、下記式：

[0119] [化23]



[0120] で表される化合物 a-3（実施例 3）を、実施例 1 と同じく、液晶分子に対して 0.3 wt % の含有量で用いたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶セ

ルを作製した。

[0121] <比較例 1>

重合性モノマーを含有しない液晶組成物を用い、紫外線照射を実施しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして液晶セルを作製した。

[0122] <比較例 2>

誘電率異方性を有しない側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は比較例 1 と同様にして液晶セルを作製した。

[0123] (電圧保持率及び残留 DC 電圧の評価)

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 について、次の手順で、応答時間、電圧保持率 (VHR) 及び残留 DC 電圧 (rDC) を測定し、評価した。結果を表 1 に示す。

[0124] (1) 応答時間

大塚電子社製「Photol 5200」を用い、液晶セルへの印加電圧を 0.5 V から 6 V まで上昇させたときに、透過率が 10 % から 90 % に変化するのに要した時間として、立ち上がり応答時間 (ms) を測定した。また、液晶セルへの印加電圧を 6 V から 0.5 V まで低下させたときに、透過率が 90 % から 10 % に変化するのに要した時間として、立ち下がり応答時間 (ms) を測定した。

[0125] (2) VHR

1 V のパルス電圧を液晶セルに印加した後、16.67 m 秒間の電荷保持を測定し、VHR (%) を求めた。測定は、東陽テクニカ社製液晶物性評価システム「6254 型」を用い、70 °C で行った。

[0126] (3) rDC

DC オフセット電圧 2 V を液晶セルに 10 時間印加した後、フリッカ消去法により rDC (mV) を求めた。

[0127]

[表1]

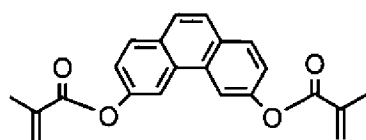
	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70°C	rDC (mV)
実施例 1	7.8	5.8	98.0	190
実施例 2	7.6	5.8	98.9	20
実施例 3	7.6	5.8	99.5	10
比較例 1	7.8	6.0	62.1	450
比較例 2	47	5.7	99.1	40

[0128] 表1に示されるように、配向膜を正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子から構成し、かつ化合物a-1、化合物a-2又は化合物a-3の重合体からなる重合体層を形成することにより、立ち上がり応答時間が約7.7msと、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例2より大幅に短くすることができ、かつ、VHRを98%以上、rDCを190mV以下と比較例1と比べて大幅に改善することができた（実施例1～3）。これに対して比較例1は、VHRが60%台と低く、rDCが400mV以上と大きかった。

[0129] <実施例4～6：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

化合物a-1の代わりに、下記式：

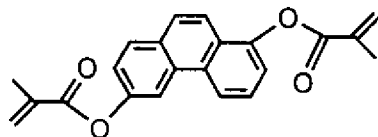
[0130] [化24]



[0131] で表される化合物a-4（実施例4）、下記式：

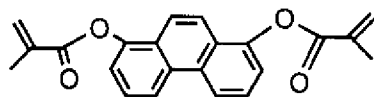
[0132]

[化25]



[0133] で表される化合物 a-5（実施例 5）、又は、下記式：

[0134] [化26]



[0135] で表される化合物 a-6（実施例 6）を、実施例 1 と同じく、液晶分子に対して 0.3 wt % の含有量で用いたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶セルを作製した。

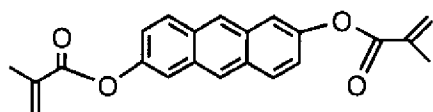
[0136] 実施例 4～6 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 2 に示す。フェナントレン骨格へのラジカル重合性基（メタアクリロイルオキシ基）の置換位置を変えても、速い立ち上がり応答時間が得られ、また 99% 以上の VHR と 20 mV 以下の rDC が得られた。

[0137] [表2]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 4	7.7	6.1	99.3	-20
実施例 5	7.9	6.1	99.3	-10
実施例 6	7.6	5.8	99.4	-20

[0138] <実施例 7：垂直配向膜を形成する化合物（V I I I）使用>
重合性モノマーとして、下記式：

[0139] [化27]



[0140] で表される化合物 a-7（液晶分子に対して 0.1 wt %）と上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.2 wt %）との混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶セルを作製した。次いで、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 3 に示す。化合物 a-7 の併用により、良好な立ち上がり応答時間を維持しながら、実施例 1 と比較して、より優れた VHR 及び rDC を得ることができた。

[0141] [表3]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 7	7.8	5.9	99.5	-30

[0142] <実施例 8～10：水平配向膜を形成する化合物（XV11）使用>

正の誘電率異方性を有する液晶分子を用い、重合性モノマーとして、実施例 1～3 と同じく、それぞれ化合物 a-1、化合物 a-2 又は化合物 a-3（それぞれ実施例 8、9、10）を用いたこと以外は、それぞれ実施例 1～3 と同様にして液晶セルを作製した。正の誘電率異方性を有する液晶分子としては、ZLI-4792 を用いた。また、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、化合物（XV11）を用いた。

[0143] <比較例 3～4>

正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いること、及び、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子として化合物（XV11）を用いること以外は、それぞれ比較例 1、比較例 2 と同様にして液晶セルを作製した。

[0144] 実施例 8～10 及び比較例 3～4 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 4 に示す。正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いる場合であっても、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例 4 より立ち上がり応答時間を短くすることができ、かつ、VHR を 99% 以上、rDC を 40 mV 以下と比較例 3 と比べて大幅に改善することができた。これに対して比較例 3 は、VHR が 75% 台と低く、rDC が 100 mV 以上と大きかった。

[0145] [表4]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 8	6.4	5.5	99.0	40
実施例 9	6.3	5.2	99.5	10
実施例 10	6.1	5.4	99.5	0
比較例 3	6.3	5.2	75.5	120
比較例 4	9.2	5.2	99.5	10

[0146] <実施例 11～13：垂直配向膜を形成する化合物（I）使用>

負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成し、重合性モノマーとして、実施例 1～3 と同じく、それぞれ化合物 a-1、化合物 a-2 又は化合物 a-3（それぞれ実施例 11、12、13）を用いたこと以外は、それぞれ実施例 1～3 と同様にして液晶セルを作製した。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、化合物（I）を用いた。

[0147] <比較例 5>

負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は比較例 1 と同様にして液晶セルを作製した。

[0148] 実施例 11～13 及び比較例 5 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 5 に示す。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する配向膜を用いる場合であっても、立ち上がり応答時間が約 8.8 ms と、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例 2 より大幅に短くすることができ、かつ、VHR を 98% 以上、rDC を 160 mV 以下と比較例 5 と比べて大幅に改善することができた。これに対して比較例 5 は、VHR が 60% 台と低く、rDC が 400 mV 以上と大きかった。

[0149] [表5]

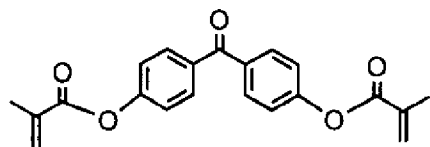
	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 11	9.2	5.5	98.0	160
実施例 12	8.8	5.2	99.1	30
実施例 13	8.4	5.4	99.5	0
比較例 5	8.8	5.5	68.2	400
比較例 2	47	5.7	99.1	40

[0150] <実施例 14：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

表面にITOからなる透明電極が形成された一対のガラス基板に、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を含む配向膜溶液をそれぞれ塗布し、80℃の条件下でプリベークを行い、続いて200℃の条件下で60分間ポストベークを行うことにより、透明電極上に垂直配向用の配向膜を形成した。上記の正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、実施例1と同じものを用いた。次に、一方のガラス基板にシールを塗布し、もう一方のガラス基板にビーズを散布した後、シール塗布面及びビーズ散布面が内側となるように、これらの基板を貼り合せた。

[0151] 次に、基板間に、負の誘電率異方性を有する液晶分子、及び、重合性モノマーとして、下記式：

[0152] [化28]



[0153] で表される化合物 b-1（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.3 wt %）を含有する液晶組成物を調製した後、これを基板間に注入し、液晶注入口を封止した。負の誘電率異方性を有する液晶分子としては、実施例 1 と同じものを用いた。続いて、液晶組成物層に 10 V の電圧を印加しながらブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 15 分間照射し、さらに電圧無印加の状態ブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 30 分間照射することにより、配向膜と液晶層との間に重合体層を形成し、液晶セルを得た。

[0154] <実施例 15：垂直配向膜を形成する化合物（V I I I）使用>

重合性モノマーとして、化合物 b-1（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-3（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物を用いたこと以外は実施例 14 と同様にして液晶セルを作製した。

[0155] <実施例 16～17：垂直配向膜を形成する化合物（V I I I）使用>

重合性モノマーとして、上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.3 wt %）のみ（実施例 16）、又は、上記化合物 a-3（液晶分子に対して 0.3 wt %）のみ（実施例 17）を用いたこと以外は実施例 14 と同様にして液晶セルを作製した。これらの実施例はそれぞれ、電圧無印加の状態でのブラックライト照射時間を 60 分間から 30 分間に変更したこと以外は、実施例 1、実施例 3 と同様の実施例である。

[0156] 実施例 14～17 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 6 に示す。

[0157]

[表6]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 14	7.8	5.9	99.5	20
実施例 15	7.6	6.0	99.5	0
実施例 16	7.8	5.8	98.3	230
実施例 17	7.6	5.9	99.5	40
比較例 1	7.8	6.0	62.1	450
比較例 2	47	5.7	99.1	40

[0158] 表6に示されるように、配向膜を正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子から構成し、かつ重合性モノマーとして化合物b-1、化合物a-1、化合物a-3のいずれかを用いることにより、立ち上がり応答時間が約7.7msと、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例2より大幅に短くすることができ、かつ、VHRを98%以上、rDCを230mV以下と比較例1と比べて大幅に改善することができた（実施例14～17）。また、水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する化合物b-1の使用により、速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHRを99.5%、rDCを20mV以下と、化合物b-1を使用しない場合と比べてVHR及びrDCをさらに改善することができた（実施例14及び15）。さらに、実施例14～15では、電圧無印加の状態でのブラックライト照射時間を30分間と短くしているが、それにもかかわらず、水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する化合物b-1を使用した場合には、ブラックライト照射時間が60分間である実施例1や実施例3と比べて、VHR又はrDCがさらに改善されている。これにより、水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する化合物の使用によって重合体層の形成工程を短縮できる

ことがわかる。

[0159] <実施例 18～21：垂直配向膜を形成する化合物（I）使用>

負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は、それぞれ実施例 14～17と同様にして液晶セルを作製した。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、実施例 11と同じものを用いた。

[0160] 実施例 18～21について、上記と同様にして、応答時間、VHR及びrDCを測定し、評価した。結果を表7に示す。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する配向膜を用いる場合であっても、立ち上がり応答時間が最大でも8.8msと、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例2より大幅に短くすることができ、かつ、VHRを98%以上、rDCを220mV以下と比較例5と比べて大幅に改善することができた。また、水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する化合物b-1の使用により、速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHRを99.5%、rDCを10mVと、化合物b-1を使用しない場合と比べてVHR及びrDCをさらに改善することができた（実施例 18及び19）。重合体層形成工程の短縮化についても実施例 14及び15と同様である。

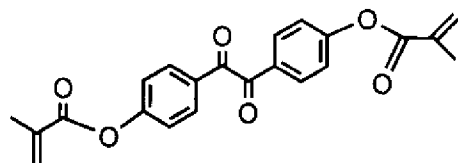
[0161] [表7]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 18	8.8	5.6	99.5	10
実施例 19	8.5	5.8	99.5	10
実施例 20	8.7	5.7	98.4	220
実施例 21	8.7	5.5	99.3	30
比較例 5	8.8	5.5	68.2	400

[0162] <実施例 22～23：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

重合性モノマーとして、下記式：

[0163] [化29]



[0164] で表される化合物 b-2（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物（実施例 22）、又は、上記化合物 b-2（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-3（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物（実施例 23）を用いたこと以外は実施例 14 と同様にして液晶セルを作製した。

[0165] 実施例 22～23 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 8 に示す。化合物 b-1 の代わりに化合物 b-2 を用いても、速い立ち上がり応答時間が得られ、また 99.5 % の VHR と 30 mV 以下の rDC が得られ、化合物 b-1 を用いた場合と同様の効果が得られた。

[0166] [表8]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 22	7.9	5.5	99.5	30
実施例 23	7.7	5.9	99.5	20

[0167] <実施例 24～25：垂直配向膜を形成する化合物（I）使用>

重合性モノマーとして、上記化合物 b-2（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物（実施例 24）、又は、上記化合物 b-2（液晶分子に対して 0.05 wt %

）と上記化合物 a-3（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物（実施例 25）を用いたこと以外は実施例 18 と同様にして液晶セルを作製した。

[0168] 実施例 24～25 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 9 に示す。実施例 22～23 と同様、化合物 b-1 の代わりに化合物 b-2 を用いても、速い立ち上がり応答時間が得られ、また 99.5 % の VHR と 10 mV 以下の rDC が得られ、化合物 b-1 を用いた場合と同様の効果が得られた。

[0169] [表9]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 24	8.8	5.6	99.5	10
実施例 25	8.9	5.5	99.5	0

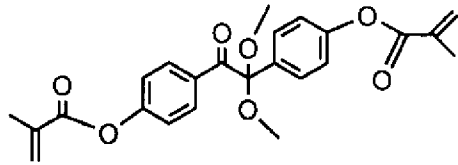
[0170] <実施例 26：垂直配向膜を形成する化合物（V111）使用>

表面に ITO からなる透明電極が形成された一対のガラス基板に、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を含む配向膜溶液をそれぞれ塗布し、80℃の条件下でプリベークを行い、続いて 200℃の条件下で 60 分間ポストベークを行うことにより、透明電極上に垂直配向用の配向膜を形成した。上記の正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、実施例 1 と同じものを用いた。次に、一方のガラス基板にシールを塗布し、もう一方のガラス基板にビーズを散布した後、シール塗布面及びビーズ散布面が内側となるように、これらの基板を貼り合せた。

[0171] 次に、基板間に、負の誘電率異方性を有する液晶分子、及び、重合性モノマーとして、下記式：

[0172]

[化30]



[0173] で表される化合物 c-1（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-1（液晶分子に対して 0.3 wt %）を含有する液晶組成物を調製した後、これを基板間に注入し、液晶注入口を封止した。負の誘電率異方性を有する液晶分子としては、実施例 1 と同じものを用いた。続いて、液晶組成物層に 10 V の電圧を印加しながらブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 15 分間照射し、さらに電圧無印加の状態でブラックライトからの紫外線を液晶組成物層に 30 分間照射することにより、配向膜と液晶層との間に重合体層を形成し、液晶セルを得た。

[0174] <実施例 27：垂直配向膜を形成する化合物（V I I I）使用>

重合性モノマーとして、化合物 c-1（液晶分子に対して 0.05 wt %）と上記化合物 a-3（液晶分子に対して 0.3 wt %）との混合物を用いたこと以外は実施例 26 と同様にして液晶セルを作製した。

[0175] 実施例 26～27 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 10 に示す。

[0176]

[表10]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70°C	rDC (mV)
実施例 26	7.5	5.9	99.5	0
実施例 27	7.5	5.9	99.5	0
実施例 16	7.8	5.8	98.3	230
実施例 17	7.6	5.9	99.5	40
比較例 1	7.8	6.0	62.1	450
比較例 2	47	5.7	99.1	40

[0177] 表10に示されるように、配向膜を正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子から構成し、かつ重合性モノマーとして化合物c-1、化合物a-1、化合物a-3のいずれかを用いることにより、立ち上がり応答時間が約7.7msと、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例2より大幅に短くすることができ、かつ、VHRを98%以上、rDCを230mV以下と比較例1と比べて大幅に改善することができた（実施例26～27及び実施例16～17）。また、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物c-1の使用により、速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHRを99.5%、rDCを0mVと、化合物c-1を使用しない場合と比べてrDCをさらに改善することができた（実施例26及び27）。さらに、実施例26～27では、電圧無印加の状態でのブラックライト照射時間を30分間と短くしているが、それにもかかわらず、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物c-1を使用した場合には、ブラックライト照射時間が60分間である実施例1や実施例3と比べて、VHR又はrDCがさらに改善されている。これにより、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物の使用によって重合体層の形成工程を短縮できることがわかる。

[0178] <実施例 28～29：垂直配向膜を形成する化合物（I）使用>

負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は、それぞれ実施例 26～27と同様にして液晶セルを作製した。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、実施例 11と同じものを用いた。

[0179] 実施例 28～29について、上記と同様にして、応答時間、VHR及びrDCを測定し、評価した。結果を表 11に示す。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する配向膜を用いる場合であっても、立ち上がり応答時間が最大でも 8.7msと、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例 2より大幅に短くすることができ、かつ、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物 c-1の使用により、この速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHRを 99.5%、rDCを 0mVと、化合物 c-1を使用しない実施例 20及び 21と比べてVHR及びrDCをさらに改善することができた。重合体層形成工程の短縮化についても実施例 26及び 27と同様である。

[0180] [表11]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 28	8.5	5.7	99.5	0
実施例 29	8.5	5.6	99.5	0
実施例 20	8.7	5.7	98.4	220
実施例 21	8.7	5.5	99.3	30
比較例 5	8.8	5.5	68.2	400

[0181] <実施例 30～33：水平配向膜を形成する化合物（XVII）使用>

正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いること、及び、正の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子として化合物（XVII）を用いること以

外は、それぞれ実施例 26、実施例 27と同様にして液晶セルを作製した（それぞれ実施例 30、実施例 31）。また、正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いること以外は、それぞれ実施例 16、実施例 17と同様にして液晶セルを作製した（それぞれ実施例 32、実施例 33）。正の誘電率異方性を有する液晶分子としては、実施例 8と同じものを用いた。

[0182] 実施例 30～33について、上記と同様にして、応答時間、VHR及びrDCを測定し、評価した。結果を表12に示す。正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いる場合であっても、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例4より立ち上がり応答時間を短くすることができ、かつ、VHRを99%以上、rDCを10mV以下と比較例3と比べて大幅に改善することができた。また、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物c-1の使用により、この速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHRを99.5%、rDCを0mVと、化合物c-1を使用しない実施例32及び33と比べてVHR及びrDCをさらに改善することができた。

[0183] [表12]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 30	6.4	5.3	99.5	0
実施例 31	6.4	5.2	99.5	0
実施例 32	6.4	5.5	99.3	10
実施例 33	6.1	5.4	99.5	0
比較例 3	6.3	5.2	75.5	120
比較例 4	9.2	5.2	99.5	10

[0184] <実施例 34～37及び比較例6：水平配向膜を形成する化合物（XXX X）使用>

負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は、それぞれ実施例 30～33 と同様にして液晶セルを作製した（実施例 34～37）。また、負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子を用いて配向膜を形成したこと以外は比較例 3 と同様にして液晶セルを作製した（比較例 6）。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する高分子としては、化合物（XXXX）を用いた。

[0185] 実施例 34～37 及び比較例 6 について、上記と同様にして、応答時間、VHR 及び rDC を測定し、評価した。結果を表 13 に示す。負の誘電率異方性を有する側鎖を含有する配向膜を用いる場合であっても、誘電率異方性を有しない配向膜を用いた比較例 4 より立ち上がり応答時間を短くすることができ、かつ、VHR を 99% 以上、rDC を 30 mV 以下と比較例 6 と比べて大幅に改善することができた。また、自己開裂反応によってラジカルを生成する化合物 c-1 の使用により、この速い立ち上がり応答時間を維持しながら、VHR を 99.5%、rDC を 0 mV と、化合物 c-1 を使用しない実施例 36 と比べて VHR 及び rDC をさらに改善することができた。

[0186] [表13]

	立ち上がり 応答時間 (ms)	立ち下がり 応答時間 (ms)	VHR (%) 70℃	rDC (mV)
実施例 34	8.4	5.1	99.5	0
実施例 35	8.4	5.1	99.5	0
実施例 36	8.5	5.2	99.3	30
実施例 37	8.5	5.3	99.5	0
比較例 6	8.4	5.0	68.5	150

[0187] <参考例：立ち上がり応答時間の高速化の要因>

以上に示されるとおり、誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有する高

分子から配向膜を構成し、配向膜と液晶層との間に重合体層を形成した液晶表示装置は、速い立ち上がり応答時間を示す。配向膜の側鎖が電界応答することに誘発されて液晶分子が応答し、これにより速い立ち上がり応答時間を示すのであれば、配向膜と液晶分子とが接触する必要がある。しかしながら上記のとおり、実際には、配向膜と液晶層との間に重合体層を形成し、配向膜と液晶分子とが少なくとも部分的に接触しない場合であっても、速い立ち上がり応答時間が得られている。このような結果の原因を、誘電率異方性を有する側鎖を含む配向膜の使用によりアンカリング強度が低下し、そのために速い立ち上がり応答時間が得られたと推定し、次の手順に従ってアンカリング強度を評価した。

[0188] 実施例 2 6（誘電率異方性配向膜＋重合体層有）、比較例 1（誘電率異方性配向膜＋重合体層無）及び比較例 2（誘電率異方性の無い配向膜＋重合体層無）の液晶セルについて容量－電圧特性を測定した。結果を図 2 に示す。図 2 において、「P S A 使用」とは重合体層を有することを意味し、「P S A 無し」とは重合体層を有しないことを意味する。

[0189] 図 2 に示される容量－電圧特性における立ち上がり電圧 V_{th} から、下記式：

[0190] [数 1]

$$A = \frac{V_{th}}{d} \sqrt{-\epsilon_0 \Delta \epsilon K_3} \tan \left(\frac{V_{th}}{2} \sqrt{\frac{-\epsilon_0 \Delta \epsilon}{K_3}} \right)$$

[0191] に基づき、極角アンカリングエネルギー（アンカリング強度） A [J/m²] を求めた。式中の d 、 ϵ_0 、 $\Delta \epsilon$ 、 K_3 は、それぞれ液晶層の厚み、真空誘電率、誘電率異方性、曲がり（ベンド）弾性定数を意味する。

[0192] その結果、実施例 2 6、比較例 1 及び 2 のアンカリング強度は、それぞれ 5.1×10^{-5} J/m²、 5.1×10^{-5} J/m²、 8.8×10^{-5} J/m² であり、アンカリング強度が小さいほど立ち上がり応答時間が速くなること、

及び、誘電率異方性を有する側鎖を含む配向膜を使用する限り、重合体層の有無でアンカリング強度に相違がないことが確認された。これより、重合体層の有無に関わらず、誘電率異方性を有する側鎖を含む配向膜の使用により速い立ち上がり応答時間が得られた原因が、アンカリング強度の低下にあることが確認された。

符号の説明

- [0193] 1 0 液晶分子、 2 1 配向膜を構成する高分子、 2 2 高分子の側鎖、
2 3 誘電率異方性を有する官能基、 3 0 重合体層を構成する重合体。

請求の範囲

- [請求項1] 一対の基板と、
前記一対の基板間に配置され、液晶分子から構成される液晶層と、
前記一対の基板のそれぞれと前記液晶層との間に配置され、誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される配向膜と、
前記配向膜と前記液晶層との間に配置され、重合性モノマーの重合体からなる重合体層と、を備える液晶表示装置。
- [請求項2] 前記重合性モノマーは、下記一般式（1）：
$$P1-A1-(Z1-A2)_n-P2 \quad (1)$$

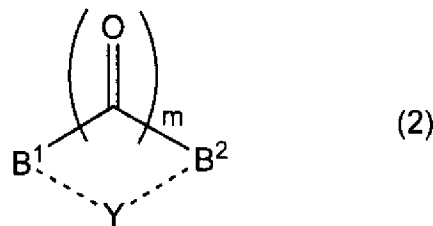
〔式中、P1及びP2は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。A1及びA2は、同一又は異なって、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フェナントレン-3,6-ジイル基、フェナントレン-1,6-ジイル基、又は、フェナントレン-1,8-ジイル基を表し、A1及びA2が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。Z1は、COO、OCO、O、CO、NHCO、CONH若しくはS、又は、A1とA2若しくはA2とA2とが直接結合していることを表す。nは、0、1又は2である。〕
で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む請求項1に記載の液晶表示装置。
- [請求項3] 前記一般式（1）においてP1及びP2は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、又は、メタアクリロイルアミノ基を表す請求項2に記載の液晶表示装置。
- [請求項4] 前記一般式（1）においてP1及びP2は、同一又は異なって、アク

リロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、A1はフェナントレン-2, 7-ジイル基を表し、nは0である請求項2又は3に記載の液晶表示装置。

[請求項5] 前記重合性モノマーは、光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物を含む請求項1に記載の液晶表示装置。

[請求項6] 前記光照射による水素引き抜き反応によってケチルラジカルを生成する構造を有する化合物は、下記一般式(2)：

[化1]

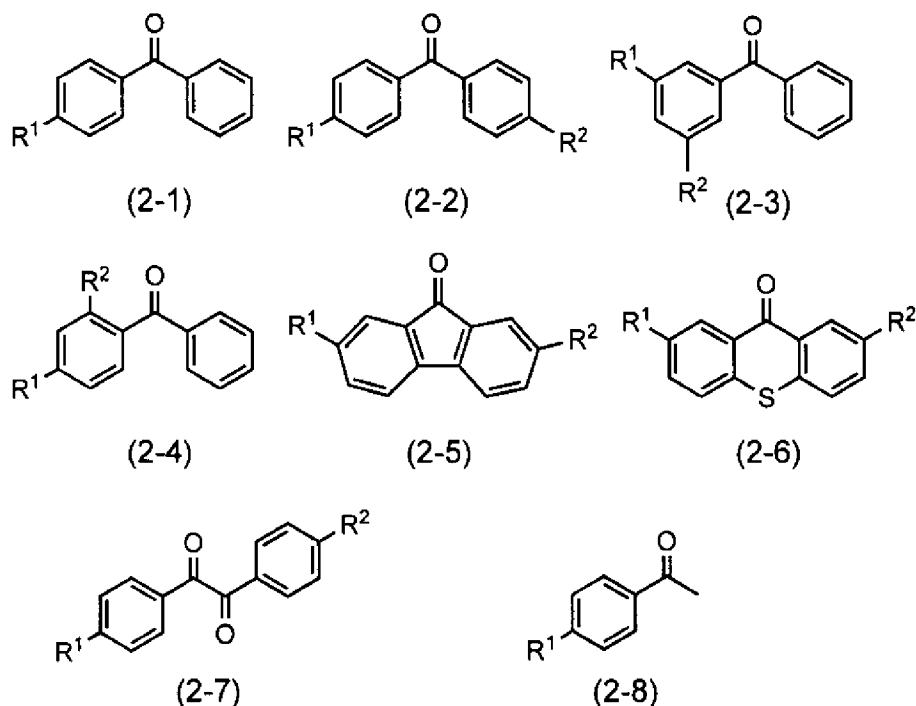


〔式中、B1及びB2は、同一又は異なって、ベンゼン環、ビフェニル環、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基或いはアルケニル基を表し、B1及びB2の少なくともいずれか一方はベンゼン環又はビフェニル環であり、かつB1及びB2の少なくともいずれか一方は-Sp¹-P³基を含む。B1及びB2が有する1以上の水素原子は、-Sp¹-P³基、ハロゲン原子、-CN基、-NO₂基、-NCO基、-NCS基、-OCN基、-SCN基、-SF₅基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基で置換されていてもよい。B1及びB2が有する隣接する2つの水素原子は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基で置換されて環状構造となってもよい。B1及びB2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する1以上の水素原子は、-Sp¹-P³基で置換されていてもよい。B1及びB2のアルキル基、アル

ケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する
 $-CH_2-$ 基はそれぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに
 隣接しない限り $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、又は、 $-OCO-CH=CH-$ 基で置換されていてもよい。P3はラジカル重合性基を表す。Sp1は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。mは1又は2である。B1とYとを繋ぐ点線部分、及び、B2とYとを繋ぐ点線部分は、B1とB2との間にYを介した結合が存在していてもよいことを表す。Yは、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、又は、直接結合を表す。〕で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む請求項5に記載の液晶表示装置。

[請求項7] 前記一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(2-1)～(2-8)：

[化2]



〔式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、-S p₁-P₃基、水素原子、ハロゲン原子、-CN基、-NO₂基、-NCO基、-NCS基、-OCN基、-SCN基、-SF₅基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニル基を表す。R¹及びR²の少なくともいずれか一方は-S p₁-P₃基を含む。P₃はラジカル重合性基を表す。S p₁は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基、又は、直接結合を表す。R¹及びR²が炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アラルキル基又はフェニル基であるとき、R¹及びR²が有する1以上の水素原子は、フッ素原子、塩素原子又は-S p₁-P₃基で置換されていてもよい。R¹及びR²が有する-CH₂-基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り-O-基、-S-基、-NH-基、-CO-基、-COO-基、-OCO-基、-O-COO-基、-OCH₂-基、-CH₂O-基、-SC

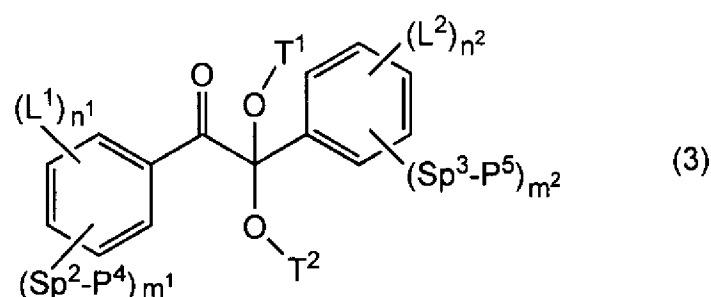
H₂-基、-CH₂S-基、-N(CH₃)-基、-N(C₂H₅)-基、
 -N(C₃H₇)-基、-N(C₄H₉)-基、-CF₂O-基、-O
 CF₂-基、-CF₂S-基、-SCF₂-基、-N(CF₃)-基、-
 CH₂CH₂-基、-CF₂CH₂-基、-CH₂CF₂-基、-CF₂C
 F₂-基、-CH=CH-基、-CF=CF-基、-C≡C-基、-
 CH=CH-COO-基、又は、-OCO-CH=CH-基で置換さ
 れていてもよい。]

で表されるいずれかの化合物である請求項6に記載の液晶表示装置。

[請求項8] 前記P3は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、
 アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は
 、ビニルオキシ基を表す請求項6又は7に記載の液晶表示装置。

[請求項9] 前記重合性モノマーは、光照射による自己開裂反応によってラジカ
 ルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物を含
 む請求項1に記載の液晶表示装置。

[請求項10] 前記光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及
 び2以上のラジカル重合性基を有する化合物は、下記一般式(3)：
 [化3]



〔式中、T1は、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基
 若しくはアルケニル基、又は、Sp⁴-P₆を表す。T2は、炭素数1
 ～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルケニル基、又
 は、Sp⁵-P₇を表す。P₄、P₅、P₆及びP₇は、同一又は異なって

、ラジカル重合性基を表し、総数が2以上である。S p2は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表し、m1が2以上の場合は、同一又は異なっているいてもよい。S p3は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表し、m2が2以上の場合は、同一又は異なっているいてもよい。S p4は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンカルボニルオキシ基を表す。S p5は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基又はアルキレンカルボニルオキシ基を表す。L1は、フッ素原子、－OH基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基を表し、n1が2以上の場合は、同一又は異なっているいてもよい。2つのL1が、芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよく、該2つのL1は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。L2は、フッ素原子、－OH基、又は、炭素数1～12の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、アルケニル基若しくはアラルキル基を表し、n2が2以上の場合は、同一又は異なっているいてもよい。2つのL2が、芳香環における2つの隣接する炭素原子にそれぞれ結合している場合、互いに結合して環状構造となってもよく、該2つのL2は、同一又は異なって、炭素数1～12の直鎖状又は分枝状のアルキレン基又はアルケニレン基となる。L1及びL2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する1以上の水素原子は、フッ素原子又は－OH基で置換されていてもよい。L1及びL2のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基又はアラルキル基が有する－CH₂－基は

それぞれ、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が互いに隣接しない限り
 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-OCO-$ 基、 $-O-COO-$ 基、 $-OCH_2-$ 基、 $-CH_2O-$ 基、 $-SCH_2-$ 基、 $-CH_2S-$ 基、 $-N(CH_3)-$ 基、 $-N(C_2H_5)-$ 基、 $-N(C_3H_7)-$ 基、 $-N(C_4H_9)-$ 基、 $-CF_2O-$ 基、 $-OCF_2-$ 基、 $-CF_2S-$ 基、 $-SCF_2-$ 基、 $-N(CF_3)-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基、 $-CH_2CF_2-$ 基、 $-CF_2CH_2-$ 基、 $-CF_2CF_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-CF=CF-$ 基、 $-C\equiv C-$ 基、 $-CH=CH-COO-$ 基、 $-OCO-CH=CH-$ 基で置換されていてもよい。 m_1 は1～3のいずれかの整数である。 m_2 は0～3のいずれかの整数である。 n_1 は0～4のいずれかの整数である。 n_2 は0～4のいずれかの整数である。 m_1 と n_1 の合計は1～5のいずれかの整数である。 m_2 と n_2 の合計は0～5のいずれかの整数である。 m_1 と m_2 の合計は1～6のいずれかの整数である。〕で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む請求項9に記載の液晶表示装置。

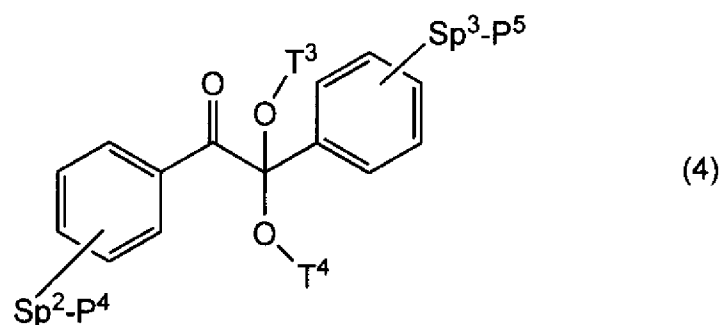
[請求項11]

前記ラジカル重合性基は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基である請求項9又は10に記載の液晶表示装置。

[請求項12]

前記光照射による自己開裂反応によってラジカルを生成する構造及び2以上のラジカル重合性基を有する化合物は、下記一般式(4)：

[化4]

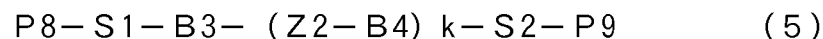


〔式中、T3は、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す。T4は、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を表す。P4及びP5は、同一又は異なっており、ラジカル重合性基を表す。Sp2は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表す。Sp3は、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキレン基、アルキレンオキシ基若しくはアルキレンカルボニルオキシ基、又は、直接結合を表す。〕

で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む請求項9に記載の液晶表示装置。

[請求項13] 前記重合性モノマーは、1種以上の環構造を有し、かつ多官能の重合性基を有する重合性モノマーをさらに含む請求項5～12のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項14] 前記1種以上の環構造を有し、かつ多官能の重合性基を有する重合性モノマーは、下記一般式(5)：

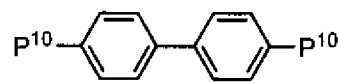


〔式中、P8及びP9は、同一又は異なっており、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。B3及びB4は、同一又は異なっており、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、アントラセン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フェナントレン-3,6-ジイル基、フェナントレン-1,6-ジイル基、又は、フェナントレン-1,8-ジイル基を表し、B3及びB4が有する1以上の水素原子は、ハロゲン原子又はメチル基で置換されていてもよい。Z2は、COO、OCO、O、CO、NHCO、CONH若しくはS、又は、B3とB4若しくはB4とB4とが直接結合していることを表す。kは、

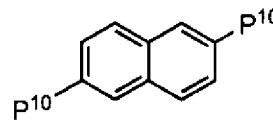
0、1又は2である。S1及びS2は、同一又は異なって、 $(CH_2)_i$ [iは1～18のいずれかの整数である。]、 $(CH_2-CH_2-O)_j$ [jは1～6のいずれかの整数である。]、又は、P8とB3、B3とP9若しくはB4とP9とが直接結合していることを表す。)で表される重合性モノマーの少なくとも1種を含む請求項13に記載の液晶表示装置。

[請求項15] 前記一般式(5)で表される化合物は、下記一般式(5-1)～(5-4)：

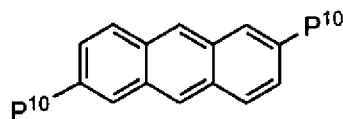
[化5]



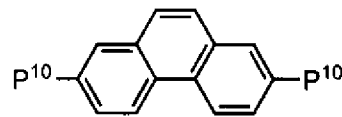
(5-1)



(5-2)



(5-3)



(5-4)

〔式中、P10は、同一又は異なって、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタアクリロイルアミノ基、ビニル基、又は、ビニルオキシ基を表す。〕

で表されるいずれかの化合物である請求項14に記載の液晶表示装置。

[請求項16] 前記配向膜は、正の誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される請求項1～15のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項17] 前記配向膜は、負の誘電率異方性を有する官能基を含有する高分子から構成される請求項1～15のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項18] 前記配向膜は、誘電率異方性を有する官能基を側鎖に含有するポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール

、ポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン、ポリマレイミド、又は、これらいずれかの誘導体である請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項19] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して垂直の方向に規則的に傾かせるものである請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項20] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して水平の方向に規則的に傾かせるものである請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項21] 前記配向膜は、液晶層への電圧無印加時において、前記液晶分子を、配向膜表面に対して斜めの方向に規則的に傾かせるものである請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項22] 前記液晶層は、正の誘電率異方性を有する液晶分子から構成される請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項23] 前記液晶層は、負の誘電率異方性を有する液晶分子から構成される請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の液晶表示装置。

[請求項24] 請求項 1 に記載の液晶表示装置の製造方法であって、
前記一对の基板のそれぞれにおける少なくとも一方の面に前記配向膜を形成する工程と、 前記配向膜を内側にして前記一对の基板を対向させる工程と、

前記一对の基板間に、前記液晶分子及び前記重合性モノマーを含有する液晶組成物を導入する工程と、

前記重合性モノマーを重合させて前記重合体層を形成する工程と、を含む液晶表示装置の製造方法。

[請求項25] 前記重合性モノマーは、請求項 2 ～ 15 のいずれかに記載の重合性モノマーである請求項 24 に記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項26] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して液晶応答を示す閾値以上の電圧を印加した状態の下で前記重合性モノマーを重

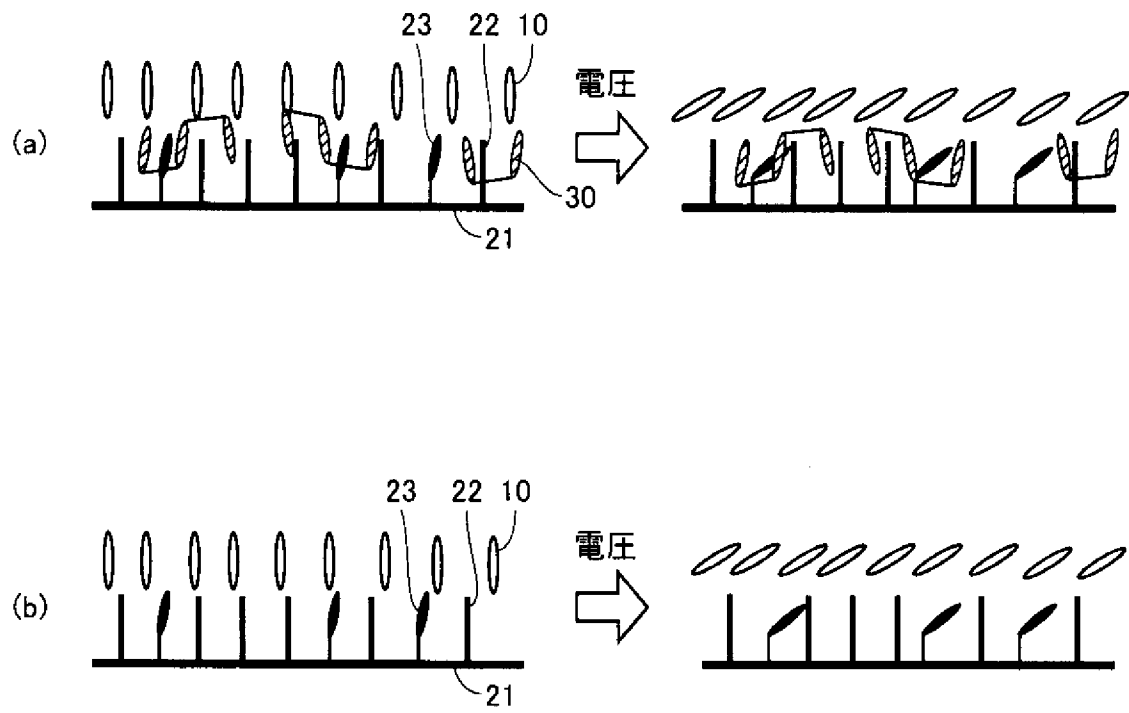
合させる工程を含む請求項 2 4 又は 2 5 に記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項27] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して液晶応答を示す閾値未満の電圧を印加した状態の下で前記重合性モノマーを重合させる工程を含む請求項 2 4 又は 2 5 に記載の液晶表示装置の製造方法。

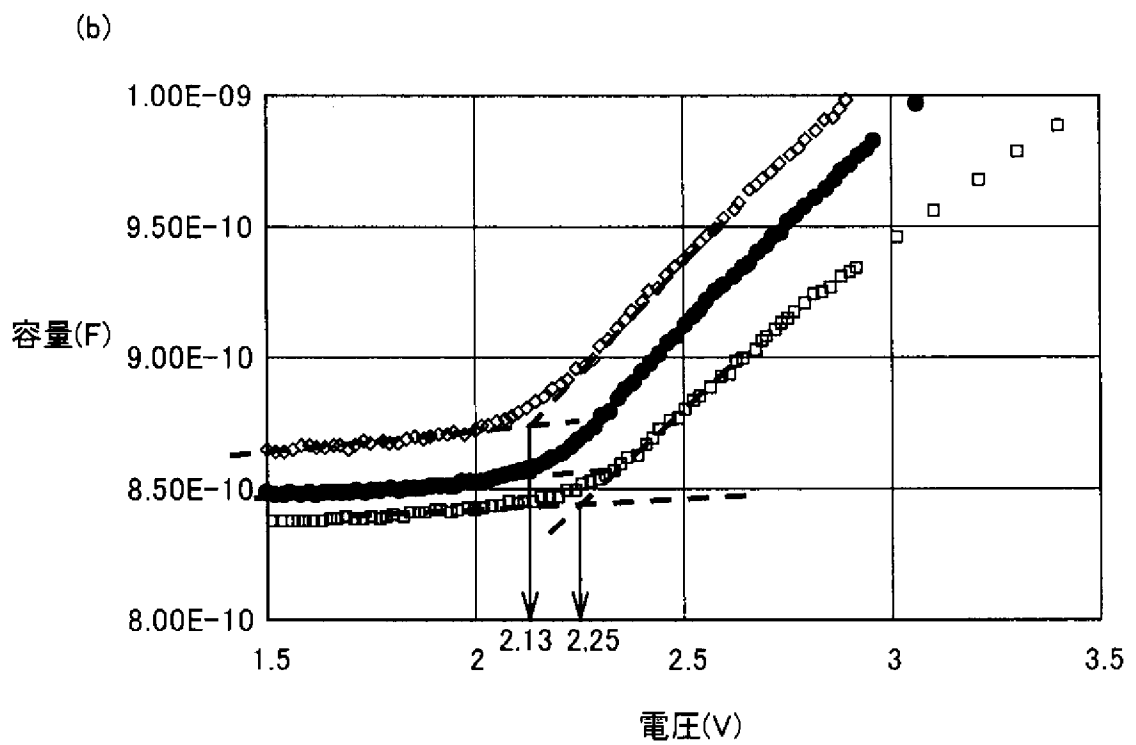
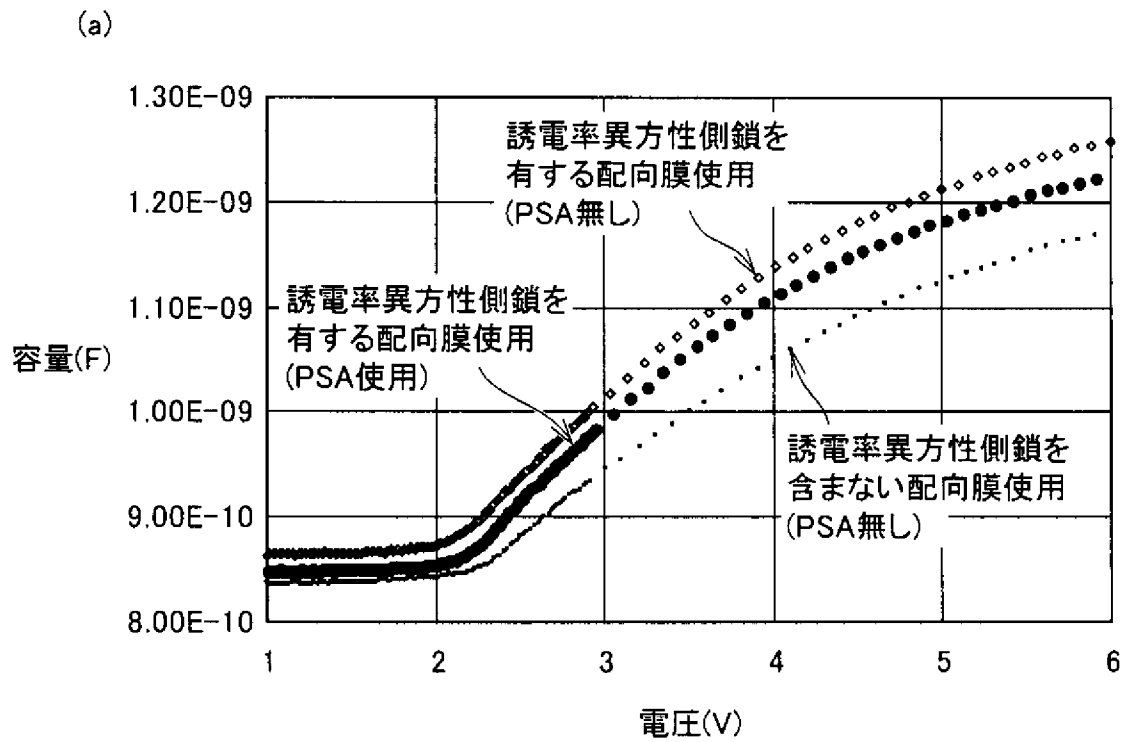
[請求項28] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物に対して電圧を印加することなく前記重合性モノマーを重合させる工程を含む請求項 2 4 又は 2 5 に記載の液晶表示装置の製造方法。

[請求項29] 前記重合体層を形成する工程は、前記液晶組成物への光照射によって前記重合性モノマーを重合させる工程を含む請求項 2 4 ～ 2 8 のいずれかに記載の液晶表示装置の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01) i, C09K19/38(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1337, C09K19/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/157207 A1 (Sharp Corp.), 30 December 2009 (30.12.2009),	1-3, 16, 18, 19, 21, 23-29
Y	paragraphs [0041] to [0054], [0056], [0074] to	4-9, 13-15
A	[0085], [0095]; fig. 1 to 4 & US 2011/0102720 A1 & EP 2306238 A1 & CN 102077134 A & KR 10-2010-0123760 A	10-12, 20, 22
X	JP 2011-102963 A (JSR Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011),	1, 16-19, 21, 23, 24, 26-29
Y	paragraphs [0008], [0009], [0182] to [0217],	2-9, 13-15, 25
A	[0236] to [0238] & CN 102041007 A & KR 10-2011-0040681 A & TW 201120070 A	10-12, 20, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 July, 2013 (26.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2012/50178 A1 (Sharp Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0109] to [0113], [0118] to [0121] & TW 201231502 A & CN 103154809 A	2-9, 13-15, 25 10-12, 20, 22
Y A	WO 2012/32857 A1 (Sharp Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims 10 to 19 & CN 103080824 A	2, 3, 5-8, 13-15, 25 10-12, 20, 22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G02F1/1337 (2006.01) i, C09K19/38 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1337, C09K19/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/157207 A1（シャープ株式会社）2009.12.30, 段落【0041】－【0054】、【0056】、【0074】－【0085】、【0095】、図1－4	1-3, 16, 18, 19, 21, 23-29
Y	& US 2011/0102720 A1 & EP 2306238 A1 & CN 102077134 A & KR 10-2010-0123760 A	4-9, 13-15
A		10-12, 20, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-102963 A (J S R株式会社) 2011.05.26, 段落【0008】、【0009】、【0182】－【0217】、【0236】－【0238】	1, 16-19, 21, 23, 24, 26-29
Y	& CN 102041007 A & KR 10-2011-0040681 A & TW 201120070 A	2-9, 13-15, 25
A		10-12, 20, 22
Y	WO 2012/50178 A1 (シャープ株式会社) 2012.04.19, 段落【0109】－【0113】、【0118】－【0121】	2-9, 13-15, 25
A	& TW 201231502 A & CN 103154809 A	10-12, 20, 22
Y	WO 2012/32857 A1 (シャープ株式会社) 2012.03.15, 請求項10－19	2, 3, 5-8, 13-15, 25
A	& CN 103080824 A	10-12, 20, 22