

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6573145号  
(P6573145)

(45) 発行日 令和1年9月11日 (2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日 (2019.8.23)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1337 (2006.01)  
C O 8 F 20/30 (2006.01)  
C O 8 F 2/46 (2006.01)  
C O 8 F 2/44 (2006.01)

G O 2 F 1/1337 5 2 0  
C O 8 F 20/30  
C O 8 F 2/46  
C O 8 F 2/44 B

請求項の数 5 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2019-509642 (P2019-509642)  
(86) (22) 出願日 平成30年3月22日 (2018.3.22)  
(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/011312  
(87) 国際公開番号 W02018/180850  
(87) 国際公開日 平成30年10月4日 (2018.10.4)  
審査請求日 平成31年4月2日 (2019.4.2)  
(31) 優先権主張番号 特願2017-67645 (P2017-67645)  
(32) 優先日 平成29年3月30日 (2017.3.30)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002886  
D I C株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(74) 代理人 100177471  
弁理士 小川 眞治  
(74) 代理人 100163290  
弁理士 岩本 明洋  
(74) 代理人 100149445  
弁理士 大野 孝幸  
(72) 発明者 後藤 麻里奈  
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1  
D I C株式会  
社 埼玉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子の製造方法

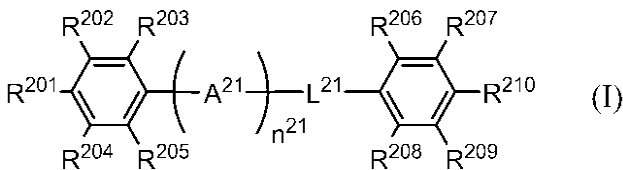
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に添着された以下の一般式 (I) 表される重合性化合物を含有する液晶組成物に 300 ~ 400 nm にピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する 2 ~ n 回備えた液晶表示素子の製造方法であって、

前記の 2 ~ n 回の光照射工程のうち k 回目の光照射工程 (S<sub>k</sub>) の光照射条件下で前記重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 (C<sub>k</sub>) と、0.3 質量% との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 V<sub>k</sub> が、以下の式 (1) で工程毎に表される場合、以下の式 (2) で表される全光照射工程 (S<sub>k</sub>) における前記重合性化合物の平均反応速度 V<sub>ave</sub> を 0.030 ~ 0.048 (質量% / 分) に制御することを特徴とする、液晶表示素子の製造方法。

【化 1】



(一般式 (I) 中、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>、R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>、R<sup>208</sup> 及び R<sup>209</sup> は、それぞれ独立して、フッ素原子に置換されてもよい炭素原子数 1 から 18 のアルキル基、フッ素原子に置換されてもよい炭素原子数 1 から 18 のアルコ

10

20

キシ基、フッ素原子又は水素原子のいずれかを表し、

$R^{2\ 0\ 1}$  および  $R^{2\ 1\ 0}$  は、それぞれ独立して、 $P^{2\ 1} - S^{2\ 1} -$  を表し、

$P^{2\ 1}$  はメタクリル基またはアクリル基を表し、

$S^{2\ 1}$  は、単結合又は炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中の 1 つ又は 2 つ以上の  $-CH_2-$  は、酸素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-OCO-$  又は  $-COO-$  で置換されてよく、

$n^{2\ 1}$  は、0、1 又は 2 を表し、

$A^{2\ 1}$  は、

(a) 1, 4 - シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$  に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4 - フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の  $-CH=$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH=$  は  $-N=$  に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基又はデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基 (ナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基中に存在する 1 個の  $-CH=$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH=$  は  $-N=$  に置き換えられてもよい。)

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c) は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 12 のアルコキシ基、ハロゲン、シアノ基、又はニトロ基で置換されていても良く、

$L^{2\ 1}$  は単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-OC_2H_4O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CR^a-COO-$ 、 $-CH=CR^a-OCO-$ 、 $-COO-CR^a=CH-$ 、 $-OCO-CR^a=CH-$ 、 $-(CH_2)_z-COO-$ 、 $-(CH_2)_z-OCO-$ 、 $-OCO-(CH_2)_z-$ 、 $-COO-(CH_2)_z-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$  又は  $-C-C-$  (式中、 $R^a$  はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、前記式中、 $z$  はそれぞれ独立して 1 ～ 4 の整数を表す。) を表すが、

$P^{2\ 1}$ 、 $S^{2\ 1}$ 、及び  $A^{2\ 1}$  が複数存在する場合は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【数 1】

$$V_k = \frac{0.3 - [C_k]}{5} \quad \text{式(1)}$$

$$V_{ave} = \frac{\sum_{k=1}^n (V_k \cdot t_k)}{\sum_{k=1}^n t_k} \quad \text{式(2)}$$

(上記式 (1) 中、 $C_k$  は重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して  $k$  回目の光照射工程 ( $S_k$ ) における光照射条件下で 5 分間光を照射した後の液晶組成物に含まれる前記重合性化合物の濃度 (質量%) を表し、上記式 (2) 中、 $V_k$  は上記式 (1) で表され、 $t_k$  は  $k$  回目の光照射工程における重合性化合物に光を照射する光照射時間 (分) を表す。)

【請求項 2】

少なくとも 1 つの光照射工程 ( $S_k$ ) において、電圧を印加した状態で光を照射する、

請求項 1 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 3】

基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に 300 ~ 400 nm にピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する 2 回備えた液晶表示素子の製造方法であって、

前記重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 1 回目の光照射工程 (S<sub>1</sub>) の光照射条件下で 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 (C<sub>1</sub>) と、0.3 質量% との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 V<sub>1</sub> が、以下の式 (1-1) で表され、

前記重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 2 回目の光照射工程 (S<sub>2</sub>) の光照射条件下で 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 (C<sub>2</sub>) と、0.3 質量% との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 V<sub>2</sub> が、以下の式 (1-2) で表される場合、

以下の式 (2-2) で表される前記重合性化合物の平均反応速度 V<sub>ave</sub> を 0.030 ~ 0.048 (質量% / 分) に制御することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【数 2】

$$V_1 = \frac{0.3 - [C_1]}{5} \quad \text{式(1-1)}$$

$$V_2 = \frac{0.3 - [C_2]}{5} \quad \text{式(1-2)}$$

$$V_{ave} = \frac{V_1 \cdot t_1 + V_2 \cdot t_2}{t_1 + t_2} \quad \text{式(2-2)}$$

(上記式 (1-1) および式 (1-2) 中、C<sub>1</sub> は、重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 1 回目の光照射工程 (S<sub>1</sub>) の光照射条件下で 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 (質量%) を表し、C<sub>2</sub> は、重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 2 回目の光照射工程 (S<sub>2</sub>) の光照射条件下で 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 (質量%) を表し、

上記式 (2-2) 中、V<sub>1</sub> および V<sub>2</sub> は、上記式 (1-1) および式 (1-2) で表される単位分あたりの濃度変化量を表し、t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub> は各工程における重合性化合物に光を照射する光照射時間 (分) を表す。)

【請求項 4】

前記第 1 光照射工程 (S<sub>1</sub>) において、電圧を印加した状態で 300 ~ 400 nm にピークを有する光を照射する、請求項 3 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 光照射工程 (S<sub>1</sub>) の後、前記第 2 光照射工程 (S<sub>2</sub>) を備え、前記第 2 光照射工程 (S<sub>2</sub>) の照射時間 t<sub>2</sub> は、前記第 1 光照射工程 (S<sub>1</sub>) の照射時間 t<sub>1</sub> よりも長い、請求項 3 または 4 に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は重合性化合物を含有する液晶組成物を使用した液晶表示素子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

P S A ( P o l y m e r S u s t a i n e d A l i g n m e n t ) 型液晶表示装置は、液晶分子のプレチルト角を制御するためにセル内にポリマー構造物を形成した構造を有するものであり、高速応答性や高いコントラストから液晶表示素子として開発が進められている。

## 【0003】

P S A 型液晶表示素子の製造は、重合性化合物を含有する液晶組成物を基板間に注入し、電圧を印加して液晶分子を配向させた状態で紫外線を照射し、重合性化合物を重合させて形成したポリマー構造物により液晶分子のプレチルト角を制御することで液晶分子の配向を固定する方法が用いられる（特許文献1）。

10

## 【0004】

このようなP S A型液晶表示素子では、プレチルト角を生成するために用いられた重合性化合物が、重合工程後でも未重合物としてディスプレイ内に残存すると低いV H R（電圧保持率）の値を示す液晶表示素子になり、焼き付きなどの表示不良を発生することがあるため、未重合物が残存しないまたは残存しにくい重合性化合物などが開発されている（特許文献1、2）。

## 【0005】

具体的には、特許文献1によれば、一对の透明電極の間に電圧を印加しながら、1つ以上の環構造あるいは縮環構造および該環構造あるいは縮環構造と直接結合している2つの官能基とを有するモノマーを重合してポリマー構造物を形成することで焼き付きが低減できることが記載されている。

20

## 【0006】

また、特許文献2によれば、ラジカル重合性モノマーは、紫外線などの光照射によりラジカルを発生し、重合することでポリマー構造体を形成するが、例えば、ラウリルアクリレートは重合性基を1つしか有さないため、重合速度が低下し、重合末端である重合性基に発生したラジカルが不純物として液晶層中に残存し、V H Rを低下させる原因であるとして、環状の脂肪族化合物又は芳香族化合物に対して、2つの重合性基が結合されて形成された化合物に、更に、炭素数12以上の炭化水素基が結合されて形成されたラジカル重合性モノマーを用いると、液晶分子を配向させることができ、かつ、高いV H Rを維持することができることが記載されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2003-307720号

【特許文献2】特開2016-6130号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

上記の特許文献1、2では、いずれも重合工程で使用する重合性化合物の構造に着目した技術であり、例えば、特許文献1には、液晶分子の倒れる方向を特定の化学構造の重合性化合物により規制することで焼き付きを低減することが記載されているが、未重合の重合性化合物によるV H Rの低下やそれに起因する表示不良という新たな問題が生じる。また、特許文献2では、重合部位の数が1つであると重合性化合物の重合速度が遅くV H Rが低下するが、重合部位の数が2つであると重合性化合物の重合速度が速くなり、高いV H R維持することが記載されている。重合性化合物の重合速度は、製品である液晶表示素子の製造工程の短縮化やエネルギーコストの削減に影響するため、重合性化合物の重合速度を速くするという要求がある。しかしながら、P S A型液晶表示素子に使用される液晶組成物中の重合性化合物を重合させる工程において、重合性化合物の重合速度が速いと短い紫外線照射時間で重合性化合物の残留量が少なくなるため、特許文献2に記載の重合性

40

50

化合物由来のVHRの低下は低減できるが、プレチルト角の変化に起因する表示不良が起こりやすいという新たな問題が生じる。一方、重合性化合物の重合速度が遅いと、重合性化合物の残留量を少なくするため、長い紫外線照射時間が必要になる。そのため、重合させる工程において強い紫外線を長時間照射する場合、製造装置の大型化、製造効率の低下を招くことになるとともに、紫外線による液晶組成物の劣化という新たな問題が生じてしまう。

#### 【0009】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、PSA型液晶表示装置を作製する製造方法の重合性化合物を含有する液晶組成物に対して光照射する重合工程において、重合性化合物を好適な重合速度で行うことで、プレチルト角の変化による表示不良が無いか、あるいは極めて少なく、かつVHRの低下やそれに起因する表示不良の低減・抑制する液晶表示素子の製造方法の提供を目的とする。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者らが鋭意検討した結果、重合性化合物を好適な重合速度にすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本願発明を完成するに至った。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子は、VHRの低下を抑制・低減するものである。

20

#### 【0012】

本発明の液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子は、プレチルト角の変化による表示不良が無いか、あるいは極めて少ない。

#### 【0013】

本発明の液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子は、重合性化合物の残留量が少なく、高い電圧保持率(VHR)と、高速応答を示し、配向不良や焼き付きといった表示不良がない又は抑制された、優れた表示品位を示す。

#### 【0014】

本発明の液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子は、紫外線の照射時間が適度に短く、エネルギーコストの最適化及び削減により容易に生産効率を向上できる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0015】

【図1】本発明の液晶表示素子の製造方法において、電圧保持率VHRと光照射時間との関係を示すグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0016】

本発明の第一は、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する1～n回備えた液晶表示素子の製造方法であって、

前記の1～n回の光照射工程のうちk回目の光照射工程( $S_k$ )の光照射条件下で前記重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度( $C_k$ )と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_k$ が、以下の式(1)で工程毎に表される場合、以下の式(2)で表される全光照射工程( $S_k$ )における前記重合性化合物の平均反応速度 $V_{ave}$ を0.030～0.048(質量%/分)に制御することを特徴とする、液晶表示素子の製造方法である。

40

#### 【0017】

【数 1】

$$V_k = \frac{0.3 - [C_k]}{5} \quad \text{式(1)}$$

$$V_{ave} = \frac{\sum_{k=1}^n (V_k \cdot t_k)}{\sum_{k=1}^n t_k} \quad \text{式(2)}$$

10

【0018】

(上記式(1)中、 $C_k$ は重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対してk回目の光照射工程( $S_k$ )における光照射条件下で5分間光を照射した後の液晶組成物に含まれる前記重合性化合物の濃度(質量%)を表し、上記式(2)中、 $V_k$ は上記式(1)で表され、 $t_k$ はk回目の光照射工程における重合性化合物に光を照射する光照射時間(分)を表す。)

20

これにより、本発明の液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子は、VHRの低下を抑制・低減し、プレチルト角の変化による表示不良が無いか、あるいは極めて少なくすることができる。

【0019】

一般に液晶表示素子の製造方法は、液晶組成物を真空注入により一对の(電極)基板間に充填する方法(いわゆる真空注入法)と、一对の(電極)のうち少なくとも一方の(電極)基板上に液晶組成物を滴下する方法(いわゆるODF法)とに大別される。本発明に係る液晶表示素子の製造方法を前者の真空注入法で行う場合、必要により配向膜が設けられた一对の(電極)基板を備えた液晶セルを作製する液晶セル作成工程と、前記液晶セル内に真空注入により前記(電極)基板上に重合性化合物を含有する液晶組成物を添着させて充填する注入工程と、前記(電極)基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300~400nmにピークを有する光を照射する光照射工程と、偏光板を貼り合わせる工程と、を有することが好ましい。上記製造方法において、必要により注入工程の後、光照射工程を行う前に、液晶組成物が充填した液晶セルを60~130℃の条件でアニールしてもよい。また、上記光照射工程は、1回以上行い、電圧を印加した状態で光照射工程を1回以上行うことが好ましい。

30

【0020】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法を後者のODF法で行う場合、必要により配向膜が設けられた(電極)基板を一对作製する(電極)基板作成工程と、少なくとも一方の前記(電極)基板の片面の外周部に、接合用シール剤により接合用領域が全周にわたって描写する工程と、前記(電極)基板の片面の前記接合用領域の内側に重合性化合物を含有する液晶組成物を添着させた後、他方の(電極)基板と貼り合せて前記接合用シール剤を硬化させる工程と、前記(電極)基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300~400nmにピークを有する光を照射する光照射工程と、偏光板を貼り合わせる工程と、を有することが好ましい。また、上記光照射工程は、1回以上行い、電圧を印加した状態で光照射工程を1回以上行うことが好ましい。

40

【0021】

前記接合用シール剤は、UVまたは熱で硬化する樹脂により硬化することが好ましく、公知の熱硬化型のシール剤を用いることが好ましい。

【0022】

50

本発明に係る液晶表示素子の製造方法において、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程は、1～n回行い、好ましくは1～5回、より好ましくは1～4回、さらに好ましくは1～3回、特に好ましくは1～2回行う。

#### 【0023】

光照射工程を、1～n回行うことで、VHRの低下の原因となる残存モノマー量の低減と所望のプレチルト角を形成することができる。

#### 【0024】

本発明に係る製造方法において、1～n回行う基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程は、それぞれ別個独立であり、例えば、1～n回のうちのk回目(1≦k≦n)の光照射工程を、 $S_k$ とし、1～n回のうちのf回目(1≦f≦n、k≠f)の光照射工程を $S_f$ とする場合、k回目の光照射工程( $S_k$ )における照射条件(照射する光の波長、積算光量または照度、雰囲気など)は、f回目の光照射工程( $S_f$ )における照射条件(照射する光の波長、積算光量または照度、雰囲気など)と同一であっても異なってもよい。また、光照射工程を1回行う場合は、当然のことながら1回の照射条件は独立している。

#### 【0025】

本発明に係る式(1)は、ある光照射工程の光照射条件下において、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度( $C_k$ )と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量を表すものであることから、濃度変化量( $V_k$ )はいわゆる上記ある光照射工程の光照射条件下における重合性化合物の反応性を示す指標を設定しているものである。換言すると、当該ある光照射工程の光照射条件下における重合性化合物の反応性を示す指標を算出するために、液晶組成物に含まれる重合性化合物の濃度を0.3質量%(=基準濃度と設定)とし、5分間の光照射時間を基準とした場合の変化率を設定したものである。例えば、重合性化合物が0.2質量%含む液晶組成物について20で300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を1～n回行う液晶表示素子の製造方法において $V_k$ を測定する場合、当該重合性化合物が0.3質量%含む液晶組成物を調製して、前記重合性化合物含有液晶組成物を1～k個の一对の(電極)基板間に充填した後、1～k個の前記重合性化合物含有液晶組成物が充填された一对の(電極)基板それぞれに対して20での光照射工程( $S_1$ )～( $S_k$ )における光照射条件下と同じ条件下で5分後のそれぞれの液晶組成物に含まれる重合性化合物の濃度を $C_1$ 、 $C_2$ ・・・ $C_k$ を測定し、それに対応する $V_1$ 、 $V_2$ ・・・ $V_k$ を算出する。同様に、例えば、重合性化合物が0.4質量%含む液晶組成物について25で300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を1～n回行う液晶表示素子の製造方法において $V_k$ を測定する場合、当該重合性化合物が0.3質量%含む液晶組成物を調製して、前記重合性化合物含有液晶組成物を1～k個の一对の(電極)基板間に充填した後、1～k個の前記重合性化合物含有液晶組成物が充填された一对の(電極)基板それぞれに対して25での光照射工程( $S_1$ )～( $S_k$ )における光照射条件下と同じ条件下で5分後のそれぞれの液晶組成物に含まれる重合性化合物の濃度を $C_1$ 、 $C_2$ ・・・ $C_k$ を測定し、それに対応する $V_1$ 、 $V_2$ ・・・ $V_k$ を算出する。また、 $V_k$ を測定する際の重合性化合物の温度(または $V_k$ を測定する工程の雰囲気温度)は、各光照射工程( $S_k$ )における光照射の際の重合性化合物の温度(または対応する光照射工程( $S_k$ )における雰囲気温度)と同じであることが好ましい。

#### 【0026】

上記 $V_k$ を測定する際の照射条件(液晶セル(一对の(電極)基板)、照射する光の波長、積算光量または照度、雰囲気)は、実際の各光照射工程( $S_k$ )における照射条件(液晶セル(一对の(電極)基板)、照射する光の波長、積算光量または照度、雰囲気)と同じであることが好ましい。

#### 【0027】

本発明に係る式(2)において、各光照射工程( $S_k$ )の光照射条件下における重合性

10

20

30

40

50

化合物の濃度変化率と当該各光照射工程における照射時間と積は、各光照射工程におけるみかけの減少した重合性化合物の濃度を示し、その濃度の全工程における総和は、全光照射工程における“みかけ”の減少した重合性化合物の全濃度を表し、当該全光照射工程における“みかけ”の減少した重合性化合物の濃度を全光照射時間で除すると全光照射工程における“みかけ”の重合性化合物の反応速度が表される。したがって、本発明に係る平均反応速度 $V_{ave}$ は、全光照射工程における“みかけ”の重合性化合物の反応速度が表される。そのため、当該平均反応速度 $V_{ave}$ を特定の範囲に制御することで、プレチルト角の変化による表示不良が無い、あるいは極めて少なく、かつVHRの低下やそれに起因する表示不良の低減・抑制する液晶表示素子の製造方法の提供することができる。

【0028】

10

本発明に係る平均反応速度 $V_{ave}$ （質量%/分）の下限値は、0.030以上、0.031以上、0.032以上、0.033以上、0.034以上であることが好ましく、本発明に係る平均反応速度 $V_{ave}$ の上限値は、0.048以下、0.047以下、0.046以下、0.045以下、0.044以下、0.043以下であることが好ましい。また、本発明に係る平均反応速度 $V_{ave}$ は、0.030～0.048が好ましく、0.032～0.048がより好ましく、0.032～0.047がさらに好ましく、0.032～0.045がよりさらに好ましく、0.033～0.045がさらに好ましく、0.033～0.045が特に好ましい。

【0029】

本発明に係る平均反応速度 $V_{ave}$ の下限値が0.030であると、長時間の光照射によるVHRの低下が起こりにくいというメリットがあり、上限値が0.048であると、プレチルト角の変化による焼き付きが起こりにくいというメリットがある。

20

【0030】

本発明に係る光照射工程( $S_k$ )における光照射条件は、照射する光が有するピークの波長および/または照射する光の照度を含むことが好ましい。

【0031】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法において、重合性化合物に照射する光は、300～400nmにピークを有する光であり、紫外光が好ましい。本発明に係る光照射工程( $S_k$ )において使用する光は、313nm近傍にピークを有するまたは365nm近傍にピークを有することが好ましく、313nm近傍にピークを有するおよび365nm近傍にピークを有することがより好ましく、313nm近傍にピークを有することが特に好ましい。313nm近傍にピークを有すると、重合性化合物の反応速度が速くなるため、光照射時間が短く済み、長光照射によるVHR低下が起こりにくいというメリットがある。また、必要により公知のカットフィルタで特定の波長や特定の波長以下の光をカットしてもよい。本発明に係る光照射において、300～350nmの範囲以下の光をカットすることが好ましく、例えば、320nm以下の光をカット、325nm以下の光をカットする態様が挙げられる。

30

【0032】

これにより、重合性化合物の反応速度を調整しやすいというメリットがある。

【0033】

40

本発明に係る光照射工程( $S_k$ )において照射する300～400nmにピークを有する光の照度の下限値は、10mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、20mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、30mW/cm<sup>2</sup>がさらに好ましい。上記照射する光の照度の上限値は、1500mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、1000mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、800mW/cm<sup>2</sup>がさらに好ましい。

【0034】

本発明に係る光照射工程( $S_k$ )において、313nm近傍にピークを有するおよび/または365nm近傍にピークを有する光を照射する光照射条件の場合、本発明に係る光照射工程( $S_k$ )における照射する光(313nm)の照度の下限値は、0.1mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、0.3mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、2mW/cm<sup>2</sup>

50



$\text{m}^2$  がさらに好ましい。上記照射する光 (313 nm) の照度の上限値は、 $30 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることが好ましく、 $25 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることがより好ましく、 $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$  がさらに好ましい。

【0035】

照射する光 (313 nm) の照度の下限値が  $2 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であると、重合性化合物の平均反応速度を  $0.030 \sim 0.048$  の範囲に制御できる観点で好ましい。使用する紫外線の照度の上限値が  $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であると、光重合性化合物の平均反応速度を  $0.030 \sim 0.048$  の範囲に制御できる観点で好ましい。

【0036】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において、313 nm 近傍にピークを有するおよび / または 365 nm 近傍にピークを有する光を照射する光照射条件の場合、本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) における照射する光 (365 nm) の照度の下限値は、 $0.1 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることが好ましく  $0.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることがより好ましく、 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$  がさらに好ましい。上記照射する光 (365 nm) の照度の上限値は、 $150 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることが好ましく、 $130 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であることがより好ましく、 $120 \text{ mW} / \text{cm}^2$  がさらに好ましい。

【0037】

照射する光 (365 nm) の照度の下限値が  $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であると、重合性化合物の平均反応速度を  $0.030 \sim 0.048$  の範囲に制御できる観点で好ましい。使用する紫外線の照度の上限値が  $120 \text{ mW} / \text{cm}^2$  であると、光重合性化合物の平均反応速度を  $0.030 \sim 0.048$  の範囲に制御できる観点で好ましい。

【0038】

本発明に係る照射する光の照度の測定方法は特に制限されることはなく、公知の方法や装置で行うことができるが、本明細書における照射する光の照度の測定方法には、313 nm の照度にウシオ電機製 UV D - S 313 を、365 nm の照度にウシオ電機製 UV D - S 365 を使用している。

【0039】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) における光の照射時間 ( $t_k$ ) は、光照射工程の回数などで適宜定められるが、 $0.5 \sim 100$  分であることが好ましい。上記光照射工程における照射時間の下限値は、 $0.5$  分であることがより好ましく、 $1$  分であることがさらに好ましく、 $1.5$  分であることが特に好ましい。上記紫外線の照射時間の上限値は、 $60$  分であることがより好ましく、 $50$  分であることがさらに好ましく、 $45$  分であることが特に好ましい。

【0040】

重合させる工程において強い紫外線を長時間照射する場合、製造装置の大型化、製造効率の低下を招くことになるとともに、紫外線による液晶組成物の劣化等が生じてしまう。一方、紫外線の照射時間を短くすると、残存した重合性化合物によって生じる表示不良のひとつである焼き付きの発生が避けられない。光照射工程が上記の条件であれば、後述にも説明するが、組成物全体における未反応の重合性化合物をあえて残存させて、さらに光照射工程を行うことで残存した未反応の重合性化合物を使用することができる。

【0041】

本発明に係る全光照射工程 ( $S_k$ ) における光の照射時間 ( $t_k$ ) は、光照射工程の回数などで適宜定められるが、 $5 \sim 100$  分であることが好ましい。上記光照射工程における照射時間の下限値は、 $5$  分であることがより好ましく、 $10$  分であることがさらに好ましく、 $15$  分であることが特に好ましい。上記紫外線の照射時間の上限値は、分であることがより好ましく、 $70$  分であることがさらに好ましく、 $60$  分であることが特に好ましい。

【0042】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) における雰囲気温度範囲は、 $19 \sim 63$  であることが好ましく、 $20 \sim 50$  であることがより好ましい。また、光照射工程 ( $S_k$ )

10

20

30

40

50

に対応する濃度変化率 ( $V_k$ ) の算出における雰囲気温度と、当該光照射工程 ( $S_k$ ) における雰囲気温度とは同一であることが好ましい。すなわち、液晶組成物に含まれる重合性化合物の基準濃度 0.3 質量% から 5 分後の減少した濃度 ( $V_{k+1}$ ) の算出の際の雰囲気 (または重合性化合物) の温度と、 $V_{k+1}$  に対応する光照射工程 ( $S_{k+1}$ ) の雰囲気温度が同一であることが好ましい。

【0043】

なお、本明細書の紫外線の波長領域は、200 ~ 380 nm とし、可視光の波長領域は、380 ~ 780 nm とする。

【0044】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) は、紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良いが、無偏光の紫外線を照射することが好ましい。

10

【0045】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において、光照射における雰囲気は特に制限されることはなく、大気雰囲気であってもよく、窒素や希ガス雰囲気下であってもよい。

【0046】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) で使用できる照射方式は特に制限されることはなく公知の照射方式を使用することができる。

【0047】

本発明において、重合性化合物に照射する光を発生させるランプとしては、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、蛍光UVランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプ、LED光源、エキシマレーザー発生装置等を用いることができ、j線 (313 nm)、i線 (365 nm)、h線 (405 nm)、g線 (436 nm) などの300 nm以上450 nm以下の波長を有する活性光線が好ましく使用でき、j線 (313 nm) の300 nm以上400 nm以下の波長を有する活性光線が好ましい。また、必要に応じて長波長カットフィルタ、短波長カットフィルタ、バンドパスフィルタのような分光フィルタを通して照射光を調整してもよく、必要に応じて、紫外線をカットして使用してもよい。

20

【0048】

さらに、本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において照射する紫外線の波長としては、上記の300 ~ 400 nm波長の紫外線を含んでさえすればよく、重合性化合物の吸収波長域でない波長領域の紫外線を照射してもよい。照射する紫外線などの活性エネルギー線は、複数のスペクトルを有するものが好ましく、複数のスペクトルを有する紫外線が好ましい。複数のスペクトルを有する活性エネルギー線の照射によって、重合性化合物は、その種類ごとに適したスペクトル (波長) の活性エネルギー線によって重合することが可能となり、この場合、液晶分子の配向方向を制御できる重合体がより効率的に形成される。

30

【0049】

本発明の液晶組成物に含まれる重合性化合物を重合させて液晶の良好な配向性能を得るためには、適度な重合速度が望ましいので、紫外線とは別に、電子線等の活性エネルギー線を単一又は併用又は順番に照射することによって重合させる方法であってもよい。

【0050】

また、重合性化合物含有液晶組成物を2枚の基板間に挟持させた状態で紫外線を照射する場合 (重合を行う) 場合には、少なくとも照射面側の基板は紫外線に対して適当な透明性が与えられていることが好ましい。また、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場等の条件を変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、更に紫外線を照射して重合させるという手段を用いても良い。

40

【0051】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法において、1 ~ n回の光照射工程のうち少なくとも1つの光照射工程 ( $S_k$ ) において、電圧を印加した状態で光を照射することが好ましい。

【0052】

50

重合性化合物を含有する液晶組成物に対して電圧を印加した状態でさらに所定の波長の光を照射することで、残存した重合性化合物由来の重合体により液晶分子の安定したプレチルト角を形成することができる。より詳細に説明すると、光照射工程 ( $S_k$ ) において重合した重合体により重合性化合物を含有する液晶組成物を構成する液晶分子の配向方向を基板に対して特定の方向 (例えば、基板に対して垂直方向) に配向させ、必要によりさらに光照射工程で重合した重合体により安定したプレチルト角を形成することで、液晶分子が垂直配向で固定化することができる。これにより、例えば電圧 ON 時における液晶分子は、フィッシュボーン構造の外側から中心に向かう方向と、平行に配向するため、マルチドメインの液晶表示素子を製造することができる。

【0053】

10

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において紫外線を照射する際には、交流電圧または直流電圧を印加しながら紫外線を照射することが好ましく、交流電圧を印加しながら紫外線を照射することがより好ましい。

【0054】

前記印加する交流電圧の周波数の下限値は、周波数 10 Hz であることが好ましく、周波数 60 Hz であることがより好ましい。また上記印加する交流電圧の周波数の上限値は、10 kHz であることが好ましく、周波数 1 kHz がより好ましい。

【0055】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において印加する電圧の大きさは、液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。上記光照射工程 ( $S_k$ ) において印加する電圧の大きさの下限値は、好ましくは 0.1 V、より好ましくは 0.2 V、さらに好ましくは 0.5 V である。上記光照射工程において印加する電圧の大きさの上限値は、好ましくは 30 V、より好ましくは 20 V、さらに好ましくは 10 V である。

20

【0056】

本発明に係る光照射工程 ( $S_k$ ) において電圧印加時の重合性化合物を含有する液晶組成物の温度は、室温に近い温度、好ましくは 14 ~ 62、より好ましくは 16 ~ 55、さらに好ましくは 18 ~ 52 で重合性化合物含有液晶組成物に電圧を印加することが好ましい。

【0057】

30

本発明に係る光照射工程において電圧印加時の重合性化合物を含有する液晶組成物は、ネマチック相状態であることが好ましい。

【0058】

電圧を印加した状態で紫外線を照射するため、均一配向の観点で重合性化合物を含有する液晶組成物がネマチック相であることが好ましい。

【0059】

以下、本発明に係る液晶表示素子の製造法における好適な実施形態を説明する。

【0060】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法の一形態は、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に 300 ~ 400 nm にピークを有する光を照射する光照射工程を 1 回備えた液晶表示素子の製造方法であって、

40

1 回目の光照射工程 ( $S_1$ ) の光照射条件下で前記重合性化合物を 0.3 質量% 含有する液晶組成物に対して 5 分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度 ( $C_1$ ) と、0.3 質量% との濃度差の単位分あたりの濃度変化量  $V_1$  が、以下の式 (1 - 1) で表される場合、

以下の式 (2 - 1) で表される前記 1 回目の光照射工程 ( $S_1$ ) における前記重合性化合物の平均反応速度  $V_{ave}$  を 0.030 ~ 0.048 (質量% / 分) に制御することで

【0061】

【数 2】

$$V_1 = \frac{0.3 - [C_1]}{5} \quad \text{式(1-1)}$$

$$V_{ave} = \frac{V_1 \cdot t_1}{t_1} \quad \text{式(2-1)}$$

10

【0062】

(上記式(1-1)中、 $C_1$ は、1回目の光照射工程( $S_1$ )における光照射条件下での5分後の液晶組成物に含まれる重合性化合物の濃度(質量%)を表し、

上記式(2-1)中、 $V_1$ は、上記式(1-1)で表され、 $t_1$ は1回目の光照射工程( $S_1$ )における重合性化合物に光を照射する光照射時間(分)を表す。)

光照射工程を1回行う場合、1回の照射工程で所望のプレチルト角を形成することができて工程数を省略することができ、また使用する光の照射装置が1つで済むというメリットがある。

【0063】

本発明に係る光照射工程( $S_1$ )において光、好ましくは紫外線を照射する際には、交流電圧または直流電圧を印加しながら紫外線を照射することが好ましく、交流電圧を印加しながら光(紫外線)を照射することがより好ましい。

20

【0064】

前記印加する交流電圧の周波数の下限値は、周波数10Hzであることが好ましく、周波数60Hzであることがより好ましい。また上記印加する交流電圧の周波数の上限値は、10kHzであることが好ましく、周波数1kHzがより好ましい。

【0065】

本発明に係る光照射工程( $S_1$ )において印加する電圧の大きさは、液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。上記光照射工程( $S_1$ )において印加する電圧の大きさの下限値は、好ましくは0.1V、より好ましくは0.2V、さらに好ましくは0.5Vである。上記光照射工程において印加する電圧の大きさの上限値は、好ましくは30V、より好ましくは20V、さらに好ましくは10Vである。

30

【0066】

本発明に係る光照射工程( $S_1$ )において電圧印加時の雰囲気温度は、室温に近い温度、好ましくは14~62℃、より好ましくは16~55℃、さらに好ましくは18~52℃で重合性化合物含有液晶組成物に電圧を印加することが好ましい。

【0067】

上記光照射工程を1回行う場合、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して5分間、光を照射した後の前記重合性化合物の濃度( $C_1$ )と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_1$ を測定する際の5分間光を照射する雰囲気温度は、光照射工程( $S_1$ )において300~400nmにピークを有する光を照射する雰囲気温度と同じことが好ましい。

40

【0068】

上記光照射工程を1回行う場合、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度( $C_1$ )と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_1$ を測定する際の5分間照射する光の照度は、光照射工程( $S_1$ )において照射する光の照度と同じであることが好ましい。

【0069】

上記光照射工程を1回行う場合、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対

50

して5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度（ $C_1$ ）と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_1$ を測定する際の5分間照射する光は、光照射工程（ $S_1$ ）において照射する光と同じであることが好ましい。

【0070】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法の他の形態は、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する2回備えた液晶表示素子の製造方法であって、前記重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して1回目の光照射工程（ $S_1$ ）の光照射条件下で5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度（ $C_1$ ）と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_1$ が、以下の式（1-1）で表され、前記重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して2回目の光照射工程（ $S_2$ ）の光照射条件下で5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度（ $C_2$ ）と、0.3質量%との濃度差の単位分あたりの濃度変化量 $V_2$ が、以下の式（1-2）で表される場合、以下の式（2-2）で表される前記重合性化合物の平均反応速度 $V_{ave}$ を0.030～0.048（質量%/分）に制御するものである。

【0071】

【数3】

$$V_1 = \frac{0.3 - [C_1]}{5} \quad \text{式(1-1)}$$

$$V_2 = \frac{0.3 - [C_2]}{5} \quad \text{式(1-2)}$$

$$V_{ave} = \frac{V_1 \cdot t_1 + V_2 \cdot t_2}{t_1 + t_2} \quad \text{式(2-2)}$$

【0072】

（上記式（1-1）および式（1-2）中、 $C_1$ は、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して1回目の光照射工程（ $S_1$ ）の光照射条件下で5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度（質量%）を表し、 $C_2$ は、重合性化合物を0.3質量%含有する液晶組成物に対して2回目の光照射工程（ $S_2$ ）の光照射条件下で5分間光を照射した後の前記重合性化合物の濃度（質量%）を表し、

上記式（2-2）中、 $V_1$ および $V_2$ は、上記式（1-1）および式（1-2）で表される単位分あたりの濃度変化量を表し、 $t_1$ 、 $t_2$ は各工程における重合性化合物に光を照射する光照射時間（分）を表す。）

光照射工程を2回の工程に分けると、1度に処理できる液晶パネルが増えるため、液晶表示素子を大量生産できる観点で好ましい。また、1回目の光照射でプレチルト付与を形成する工程と、2回目の光照射で残存する重合性化合物の濃度を低減する工程とに分けられるので、重合性化合物の残存量の低減や所望のプレチルトの形成の操作を調整しやすい。

【0073】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法において、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300～400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する2回備えた場合、前記第1回目の光照射工程（ $S_1$ ）において、電圧を印加した状態で300～400nmにピークを有する光を照射することが好ましい。

【0074】

重合性化合物を含有する液晶組成物に対して電圧を印加した状態で所定の波長の光をまず照射すること、すなわち第1回目の光照射工程( $S_1$ )により、重合性化合物由来の重合体(ポリマー構造体)により液晶分子が所望のプレチルト角を形成し、かつ電圧を印加することなく第2回目の光照射工程( $S_2$ )を行うことで、ポリマー構造体の形状を補強し、かつ残存する重合性化合物を低減することができる。例えば、液晶組成物が電圧無印加時は基板に対して垂直の方向に配向するVA型の液晶表示素子を例にとって説明する。すなわち、電圧を印加した状態で光照射工程( $S_1$ )を行うことで、重合性化合物を含有する液晶組成物を構成する液晶分子が基板に対して特定の配向方向、例えば、電圧印加時には基板に対して水平方向に倣う状態で重合性化合物がポリマー化するため、その後電圧を無印加状態にすると、液晶分子は、重合性化合物がポリマー化したポリマー構造体により、液晶分子が基板に対して垂直方向から少し基板側に傾いた(プレチルト角)状態で固定化することができ、さらに電圧を印加することなく第2回目の光照射工程( $S_2$ )を行うことで、ポリマー構造体の形状を補強し、かつ残存する重合性化合物を低減することができる。これにより、所望のプレチルト角と高いVHR値を実現する液晶表示素子を製造することができる。また、本発明では、重合性化合物の平均反応速度を所定の範囲に制御しているため、第1回目の光照射工程( $S_1$ )および/または第2回目の光照射工程( $S_2$ )で形成されるポリマー構造体の形成速度や形状を制御することができるため、適切なプレチルト角と残存する重合性化合物の量が低減された液晶表示素子を製造できると考えられる。

10

【0075】

20

本発明に係る光照射工程( $S_1$ )において紫外線を照射する際には、交流電圧または直流電圧を印加しながら紫外線を照射することが好ましく、交流電圧を印加しながら紫外線を照射することがより好ましい。

【0076】

前記印加する交流電圧の周波数の下限値は、周波数10Hzであることが好ましく、周波数60Hzであることがより好ましい。また上記印加する交流電圧の周波数の上限値は、10kHzであることが好ましく、周波数1kHzがより好ましい。

【0077】

本発明に係る光照射工程( $S_1$ )において印加する電圧の大きさは、液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。上記光照射工程( $S_1$ )において印加する電圧の大きさの下限値は、好ましくは0.1V、より好ましくは0.2V、さらに好ましくは0.5Vである。上記光照射工程において印加する電圧の大きさの上限値は、好ましくは30V、より好ましくは20V、さらに好ましくは10Vである。

30

【0078】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法において、基板上に添着された重合性化合物を含有する液晶組成物に300~400nmにピークを有する光を照射する光照射工程を別個独立する2回備えた場合、第1回目の光照射工程( $S_1$ )の後、第2回目の光照射工程( $S_2$ )を備え、前記第2回目の光照射工程( $S_2$ )における光の照射時間 $t_2$ は、前記第1回目の光照射工程( $S_1$ )の光照射時間 $t_1$ よりも長いことが好ましい。

40

【0079】

これにより、所定のプレチルト角の形成が可能になる、プレチルト角変化による焼き付きが低減できるというメリットがある。

【0080】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法は、光照射工程が1回または2回行うことが好ましい。例えば、照射装置が1つで済むという観点では、1回の光照射工程を行うことが好ましい。一方、液晶分子のプレチルト角の制御のし易さという観点では、2回の光照射工程を行うことが好ましい。液晶分子のプレチルト角の制御のし易さから上述の2回の光照射工程の実施形態がより好ましい。

【0081】

50

本発明に係る製造方法において、基板上に重合性化合物を含有する液晶組成物を添着する方法は特に制限されることはなく、一对の（電極）基板をスペーサを介して貼りあわせたセルの内部に重合性化合物を含有する液晶組成物を注入することで、（電極）基板上に重合性化合物含有液晶組成物を添着する方法（真空注入法）、一对の（電極）基板の一方の基板および／または両方の基板上に重合性化合物含有液晶組成物を滴下する方法（ODF法）などが挙げられる。また、本発明に係る基板は、（透明）支持基板に対して、必要により電極層（TFEを含む画素電極、共通電極）、配向膜が形成されていることが好ましい。

#### 【0082】

本発明に係る重合性化合物含有液晶組成物を滴下する方法は特に限定されないが、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェット、液滴吐出装置又はディスペンサー等で行う方法が一般的である。その他の方法としては、ディップ、ロールコーター、スリットコーター、スピンナー等があり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

#### 【0083】

本発明に係る基板は、垂直電界駆動用または横電界駆動用の電極層を有することが好ましい。前記電極層として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO（Indium Tin Oxide）、IZO（Indium Zinc Oxide）、IZTO（Indium Zinc Tin Oxide）等の透明導電性材料などを挙げることができるが、これらに限定されない。また、反射型の液晶表示素子の場合、電極層として、アルミなどの光を反射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

#### 【0084】

本発明に係る基板に電極層を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。実施の形態に係る液晶表示素子は、互いに対向する一对の透明基板を有しており、少なくとも一方の基板には上記電極層が形成されていることが好ましい。また、前記電極層は、所定のパターン（フィッシュボーン構造）にスリットが形成されていることが好ましく、当該電極層の上には、透明な絶縁膜や平坦化膜などが積層されていてもよい。さらに、前記絶縁膜または前記電極層上には、必要により垂直または水平配向膜がそれぞれ形成されていてもよい。当該配向膜は、ポリイミド膜、ナイロン膜、ポリビニルアルコール膜などの有機高分子膜が用いられることが好ましい。

#### 【0085】

本発明において、一对の基板のうちの少なくとも一方に配向膜が形成されてもよく、または配向膜が形成されていない基板を用いることが好ましい。

#### 【0086】

本発明に係る液晶表示素子は、対向に配置された第1の支持基板および第2の支持基板と、前記第1の支持基板または前記第2の支持基板に設けられる共通電極と、前記第1の支持基板または前記第2の支持基板に設けられ、薄膜トランジスタを有する画素電極と、前記第1の支持基板と第2の支持基板間に設けられる液晶組成物を含有する液晶層と、を有することが好ましい。必要により前記液晶層と当接するように第1の支持基板および／または第2の支持基板の少なくとも一つの支持基板の対向面側に、液晶分子の配向方向を制御する配向膜を設けてもよい。さらに、カラーフィルタを、第1の支持基板または第2の支持基板上に適宜設けてもよく、また前記画素電極や共通電極上にカラーフィルタを設けることができる。また、二枚の偏光板を前記第1の支持基板または第2の支持基板の外側に設けてもよい。

#### 【0087】

本発明に係る支持基板は、ガラス又はプラスチック（アクリル、ポリカーボネート等）の如き柔軟性をもつ透明な材料を用いることができ、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウェハなどの不透明な材料でも良い。また、一对の基板は、周辺領域に配置されたエポキシ系熱硬化性組成物等のシール材及び封止材によって貼り合わされていて、その間には基板間距離を保持するために、例えば、ガラス粒子、プラスチック粒子、ア

10

20

30

40

50

ルミナ粒子等の粒状スペーサまたはフォトリソグラフィー法により形成された樹脂からなるスペーサ柱が配置されていてもよい。

【0088】

本発明に係る液晶表示素子が垂直電界駆動の場合は、一对の基板の両方の基板上に電極層を備えていることが好ましい。より詳細には、本発明に係る垂直電界駆動型の液晶表示素子(VA)は、対向に配置された第2の支持基板と、前記第2の支持基板に設けられる共通電極と、前記第1の支持基板に設けられ、薄膜トランジスタを有する画素電極と、前記第1の支持基板と第2の支持基板間に設けられる液晶組成物を含有する液晶層と、を有することが好ましい。

【0089】

そのため、一方の基板は、支持基板と、薄膜トランジスタ(TFT)と、画素電極と、配線(ゲートライン、データバスライン、Cs電極、コンタクトホールなど)とを有し、他方の基板は、支持基板と、共通電極と、カラーフィルタとを有していることが好ましい。また前記画素電極や共通電極上にカラーフィルタを設けてもよい(カラーフィルタオンアレイ)。

【0090】

本発明に係る液晶表示素子が横電界駆動の場合は、一对の基板のうち一方の基板上のみに電極層が形成されていることが好ましく、より詳細には、前記一方の基板は、支持基板と、配線(ゲートライン、データバスライン、Cs電極、コンタクトホールなど)と、薄膜トランジスタ(TFT)と、共通電極と、画素電極とを有していることが好ましい。また、他方の基板は、支持基板と、必要によりカラーフィルタとを有していることが好ましい。

【0091】

本発明に係る光照射工程において、重合性化合物含有液晶組成物を添着する基板は、上記(第1または第2の)支持基板、透明基板、上記の一方の基板、上記の他方の基板のいずれであってもよい。

【0092】

本発明に係るカラーフィルタは、例えば、顔料分散法、印刷法、電着法又は、染色法等によって作成することができる。顔料分散法によるカラーフィルタの作成方法を一例に説明すると、カラーフィルタ用の硬化性着色組成物を、該透明基板上に塗布し、パターンニング処理を施し、そして加熱又は光照射により硬化させる。この工程を、赤、緑、青の3色についてそれぞれ行うことで、カラーフィルタ用の画素部を作成することができる。その他、該基板上に、TFT、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属比抵抗素子等の能動素子を設けた画素電極を設置してもよい。

【0093】

前記第1の基板および前記第2の基板を、共通電極や画素電極層が内側となるように対向させることが好ましい。

【0094】

第1の基板と第2の基板との間隔はスペーサを介して、調整してもよい。このときは、得られる調光層の厚さが1~100μmとなるように調整するのが好ましい。1.5から10μmが更に好ましく、偏光板を使用する場合は、コントラストが最大になるように液晶の屈折率異方性nとセル厚dとの積を調整することが好ましい。又、二枚の偏光板がある場合は、各偏光板の偏光軸を調整して視野角やコントラストが良好になるように調整することもできる。更に、視野角を広げるための位相差フィルムも使用することもできる。

【0095】

本発明に係る重合性化合物は、以下の一般式(I)

【0096】

10

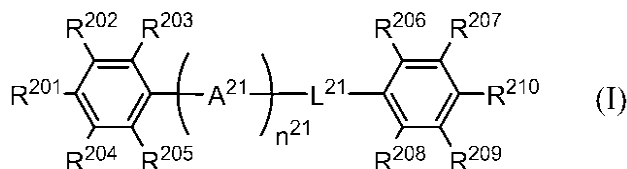
20

30

40



## 【化 1】



## 【0097】

(一般式 (I) 中、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  及び  $R^{210}$  は、それぞれ独立して、 $P^{21}$ - $S^{21}$ -、フッ素原子に置換されてもよい炭素原子数 1 から 18 のアルキル基、フッ素原子に置換されてもよい炭素原子数 1 から 18 のアルコキシ基、フッ素原子又は水素原子のいずれかを表し、 $P^{21}$  は重合性基を表し、

$S^{21}$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中の 1 つ又は 2 つ以上の - $CH_2$ - は、酸素原子が直接隣接しないように、- $O$ -、- $OCO$ - 又は - $COO$ - で置換されてよく、

$n^{21}$  は、0、1 又は 2 を表し、

$A^{21}$  は、

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の - $CH_2$ - 又は隣接していない 2 個以上の - $CH_2$ - は - $O$ - に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の - $CH$ = 又は隣接していない 2 個以上の - $CH$ = は - $N$ = に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基 (ナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する 1 個の - $CH$ = 又は隣接していない 2 個以上の - $CH$ = は - $N$ = に置き換えられてもよい。)

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c) は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基又は  $P^{21}$ - $S^{21}$ - で置換されていても良く、

上記一般式 (I) の 1 分子内に少なくとも 1 以上の  $P^{21}$ - $S^{21}$ - を有し、

$L^{21}$  は単結合、- $OCH_2$ -、- $CH_2O$ -、- $C_2H_4$ -、- $OC_2H_4O$ -、- $COO$ -、- $OCO$ -、- $CH=CR^a-COO$ -、- $CH=CR^a-OCO$ -、- $COO-CR^a=CH$ -、- $OCO-CR^a=CH$ -、- $(CH_2)_z-COO$ -、- $(CH_2)_z-OCO$ -、- $OCO-(CH_2)_z$ -、- $COO-(CH_2)_z$ -、- $CH=CH$ -、- $CF_2O$ -、- $OCF_2$ - 又は - $C-C$ - (式中、 $R^a$  はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、前記式中、 $z$  はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表す。) を表すが、

$P^{21}$ 、 $S^{21}$ 、及び  $A^{21}$  が複数存在する場合は、それぞれ同一であっても異なっても良い。) で表される化合物を 1 種又は 2 種以上であることが好ましい。

## 【0098】

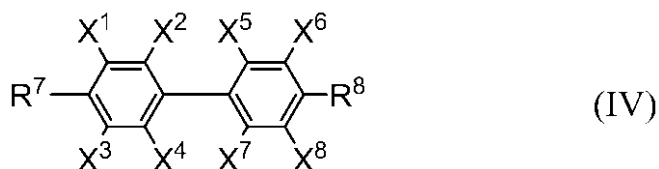
このような特定の構造の重合性化合物であれば、平均反応速度  $V_{av}$  を 0.030 ~ 0.048 (%/分) に容易に制御することができる。

## 【0099】

本発明に係る一般式 (I) で表される化合物は、一般式 (IV) で表される重合性化合物であることが好ましい。

## 【0100】

## 【化 2】



## 【 0 1 0 1 】

上記一般式 (IV) 中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して、上記の式 (R - 1) から式 (R - 9) のいずれかを表し、 $X^1$  から  $X^8$  は、それぞれ独立して、トリフルオロメチル基、フッ素原子、水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基を表す。

10

## 【 0 1 0 2 】

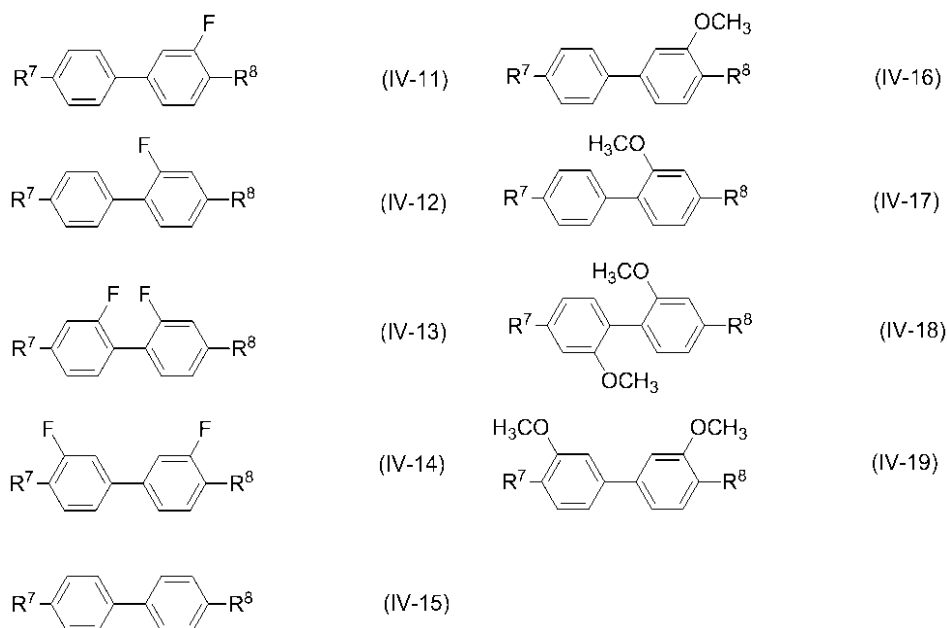
上記一般式 (IV) 中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して、メタクリル基またはアクリル基であることが好ましい。

## 【 0 1 0 3 】

前記一般式 (IV) で表される化合物は、式 (IV - 11) ~ 式 (IV - 19) からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが更に好ましく、式 (IV - 11)、式 (IV - 16)、式 (IV - 17) であることが特に好ましい。

## 【 0 1 0 4 】

## 【化 3】



20

30

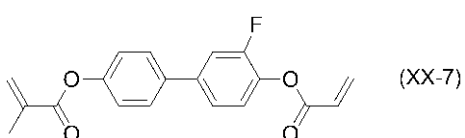
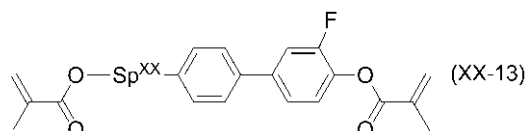
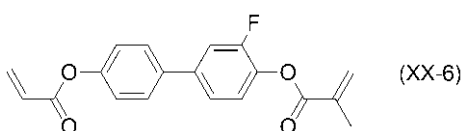
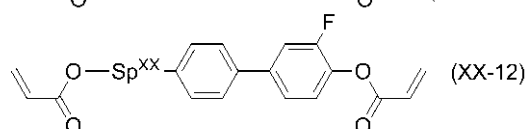
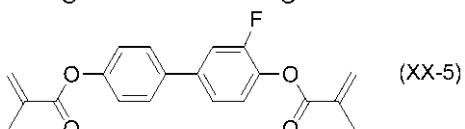
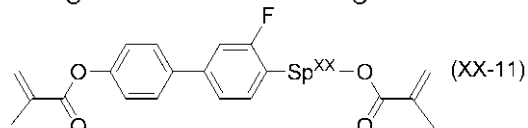
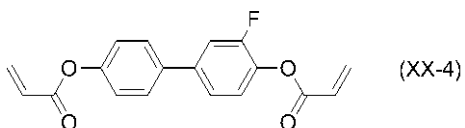
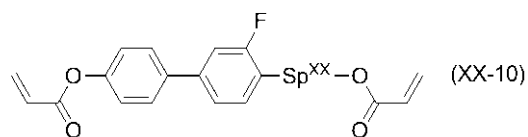
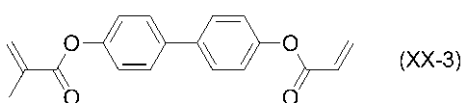
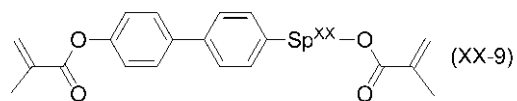
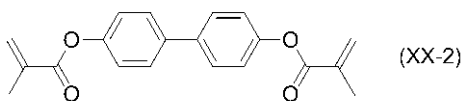
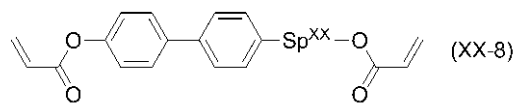
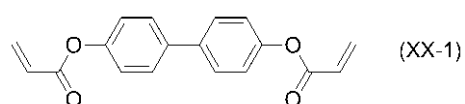
## 【 0 1 0 5 】

本発明に係る一般式 (I) で表される化合物は、具体的には、例えば式 (XX - 1) から一般式 (XX - 29) で表される化合物が好ましく、式 (XX - 1) から式 (XX - 7)、式 (XX - 14) から式 (XX - 29) が更に好ましい。

40

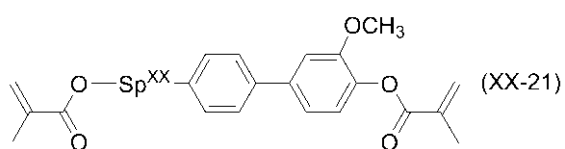
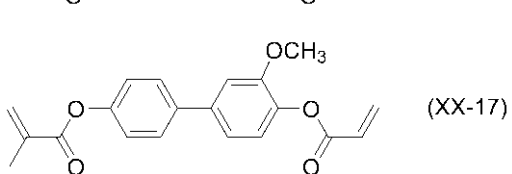
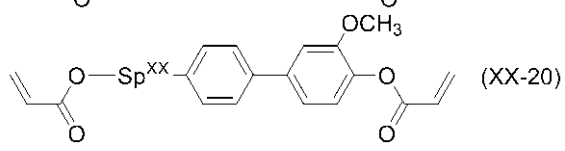
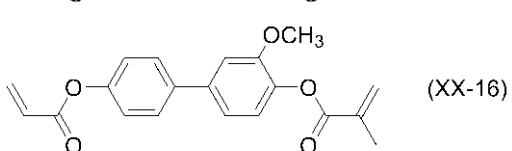
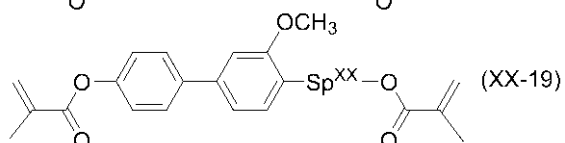
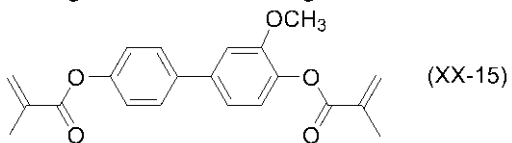
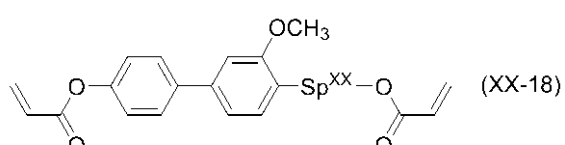
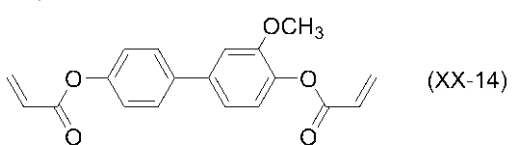
## 【 0 1 0 6 】

## 【化 4】



【 0 1 0 7 】

## 【化 5】



【 0 1 0 8 】

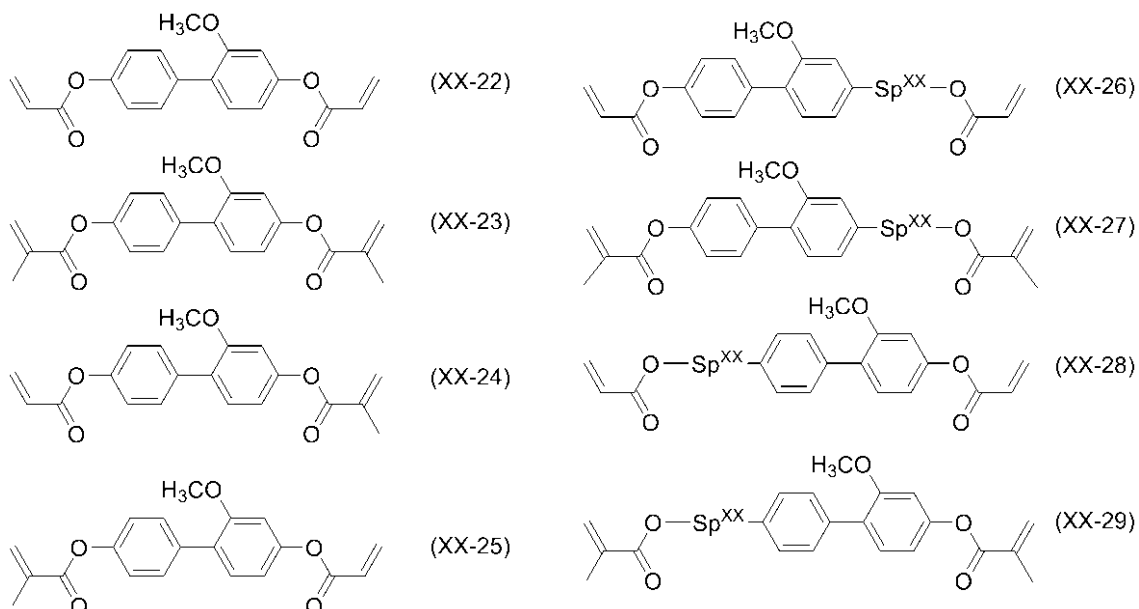
10

20

30

40

## 【化 6】



10

## 【 0 1 0 9 】

式 (XX-1) から一般式 (XX-29) 中、 $Sp^{xx}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基または  $-O-(CH_2)_s-$  (式中、 $s$  は 1 から 7 の整数を表し、酸素原子は環に結合するものとする。) を表す。

20

## 【 0 1 1 0 】

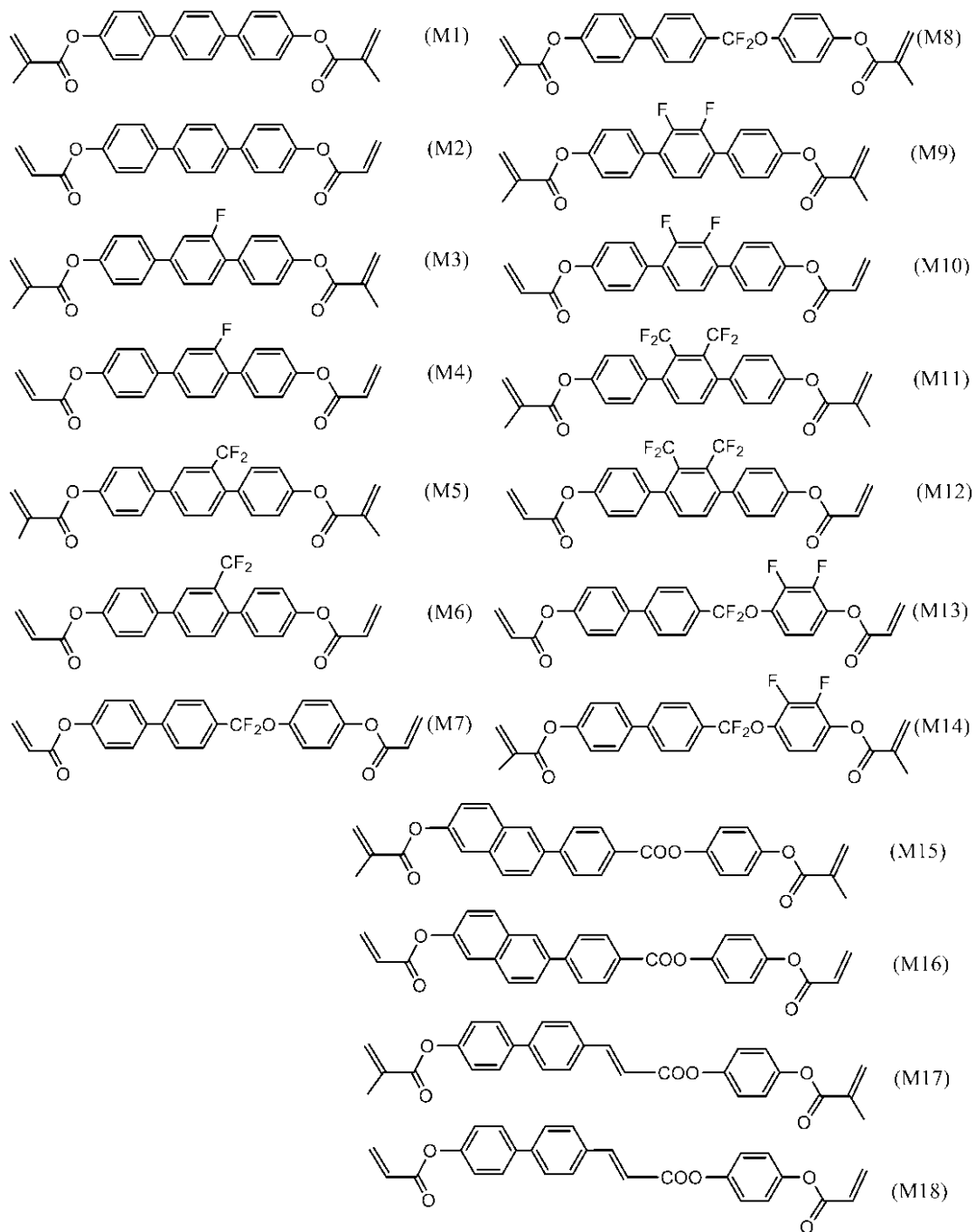
式 (XX-1) から一般式 (XX-29) 中、1,4-フェニレン基中の水素原子は、更に、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_3$  または  $P^{21}$  -  $S^{21}$  - のいずれかによって置換されていても良い。

## 【 0 1 1 1 】

また、一般式 (I) で表される化合物として、例えば、式 (M1) から式 (M18) で表される重合性化合物が好ましい。

## 【 0 1 1 2 】

## 【化 7】



## 【 0 1 1 3 】

また、式 ( M 1 9 ) から式 ( M 3 4 ) のような重合性化合物も好ましい。

## 【 0 1 1 4 】

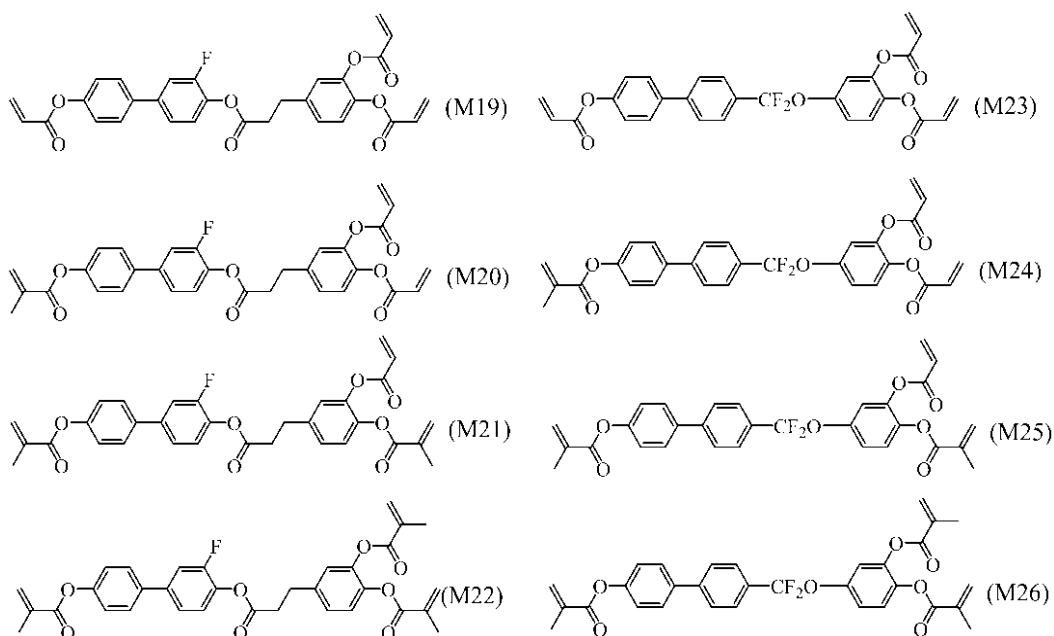
10

20

30

40

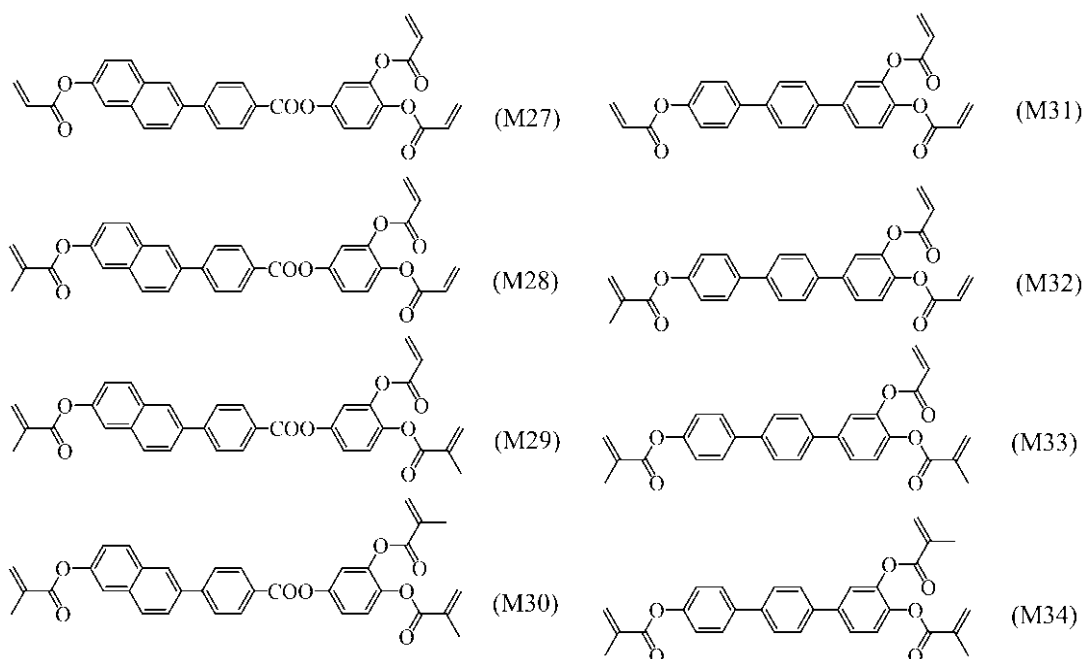
## 【化 8】



10

## 【 0 1 1 5 】

## 【化 9】



20

30

## 【 0 1 1 6 】

式 (M19) から式 (M34) 中の 1, 4 - フェニレン基及びナフタレン基中の水素原子は、更に、- F、- Cl、- CF<sub>3</sub>、- CH<sub>3</sub> によって置換されていても良い。

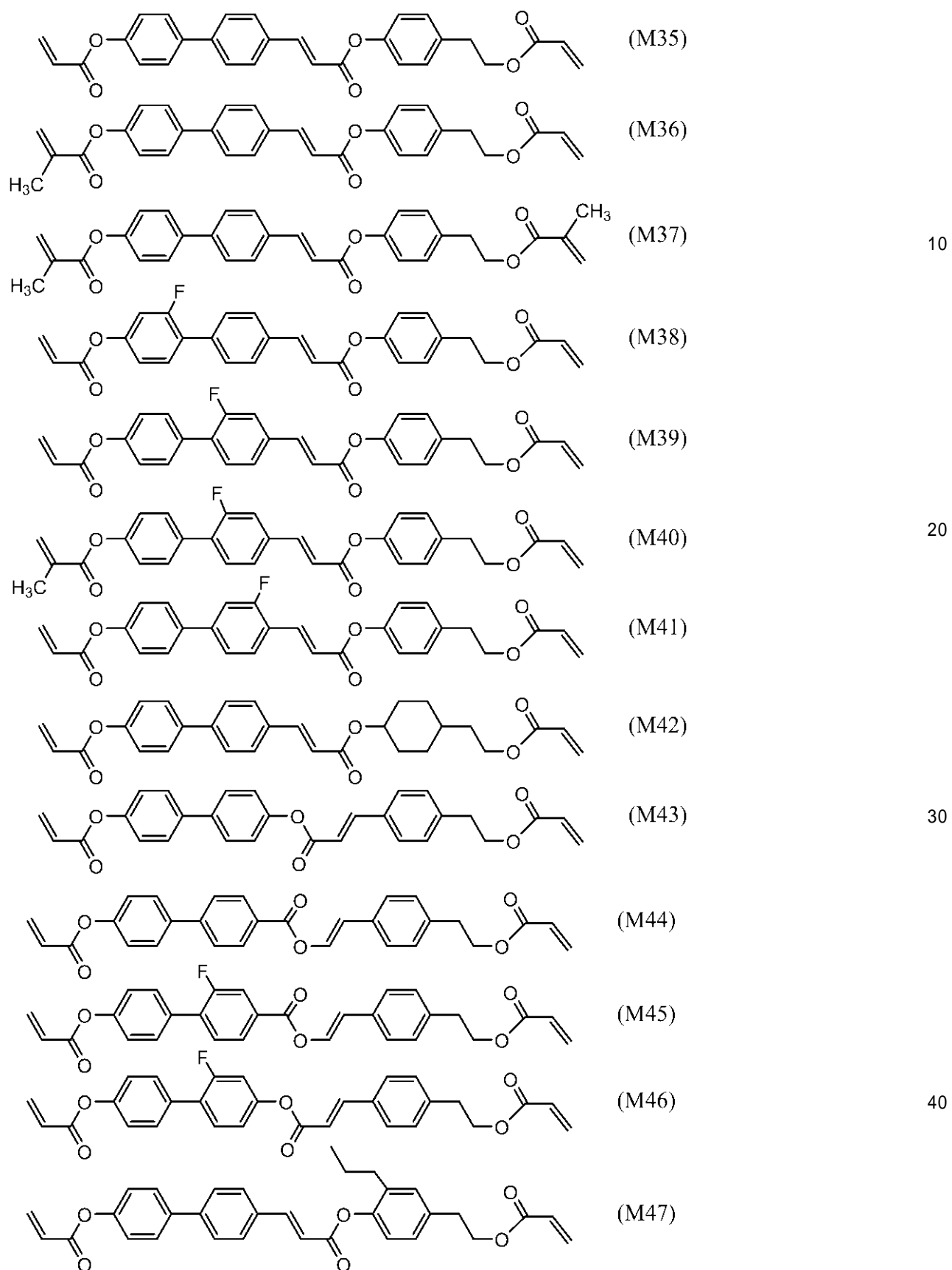
40

## 【 0 1 1 7 】

また、一般式 (I) で表される化合物は、式 (M35) ~ 式 (M65) で表される重合性化合物も好ましい。

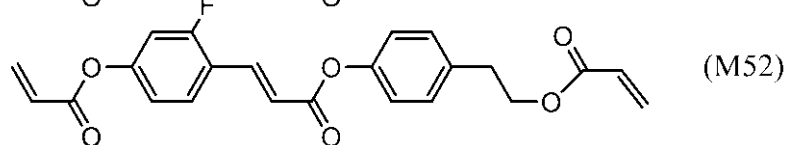
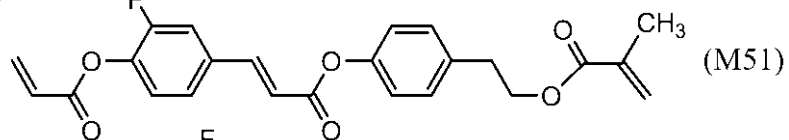
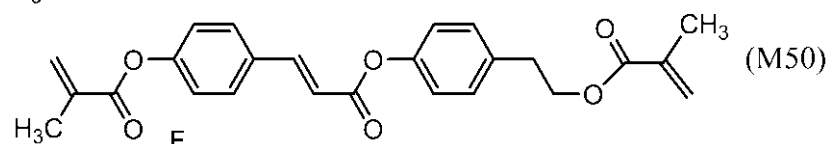
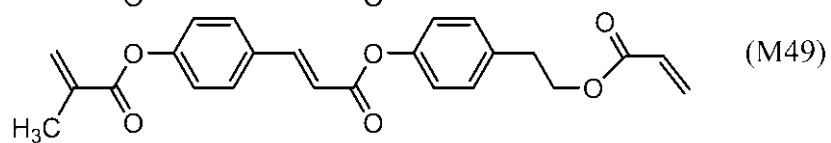
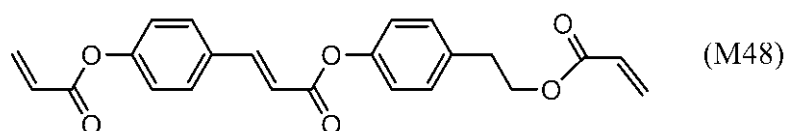
## 【 0 1 1 8 】

## 【化 1 0】



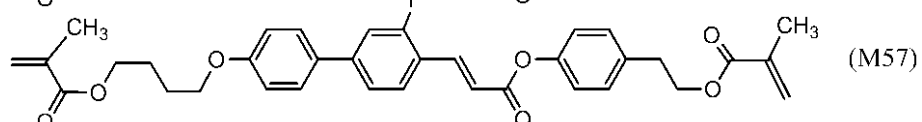
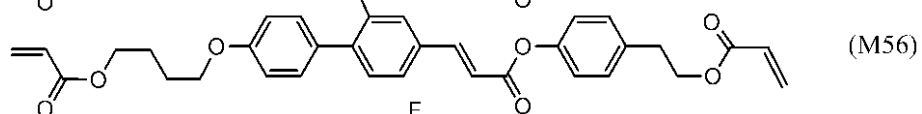
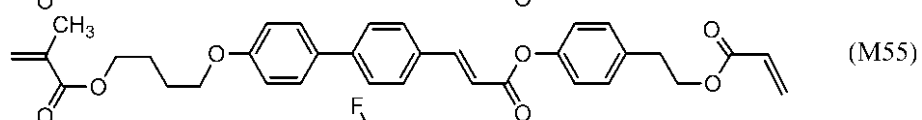
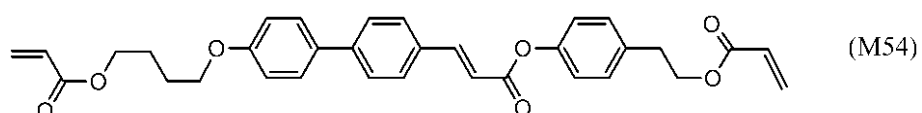
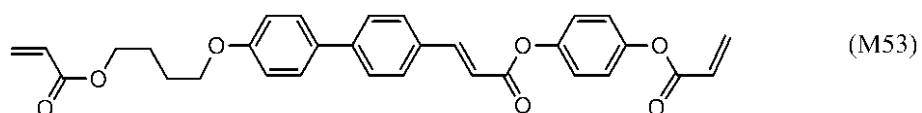
## 【 0 1 1 9 】

## 【化 1 1】



## 【 0 1 2 0 】

## 【化 1 2】



## 【 0 1 2 1 】

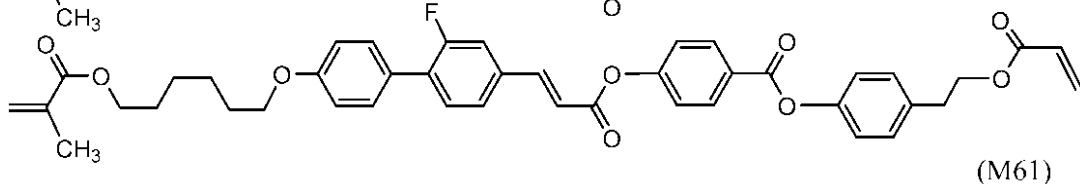
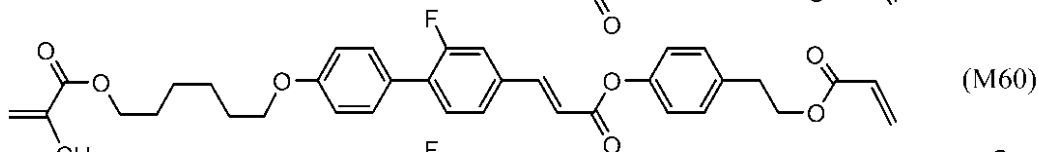
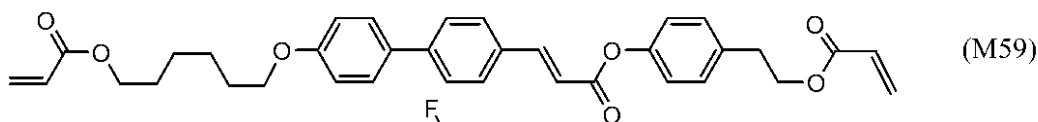
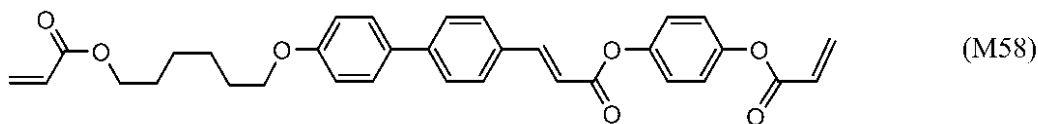
10

20

30



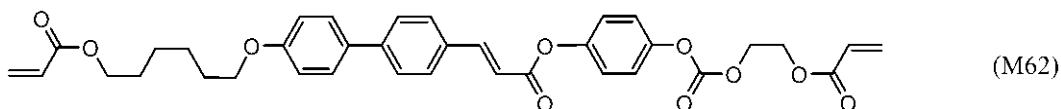
## 【化 1 3】



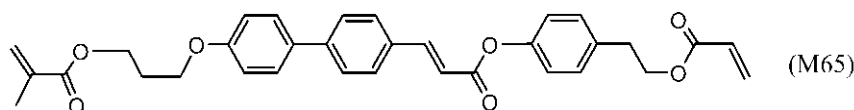
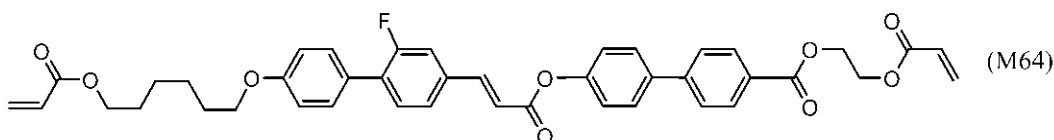
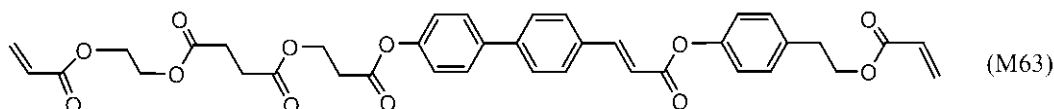
10

## 【 0 1 2 2】

## 【化 1 4】



20



30

## 【 0 1 2 3】

本発明に係る重合性化合物含有液晶組成物において、式(M1)～式(M65)で表される重合性化合物の液晶組成物全体に対する含有量は、0.01から5質量%含有するが、含有量の下限は0.02質量%が好ましく、0.03質量%が好ましく、0.04質量%が好ましく、0.05質量%が好ましく、0.06質量%が好ましく、0.07質量%が好ましく、0.08質量%が好ましく、0.09質量%が好ましく、0.1質量%が好ましく、0.15質量%が好ましく、0.2質量%が好ましく、0.25質量%が好ましく、0.3質量%が好ましく、0.35質量%が好ましく、0.4質量%が好ましく、0.5質量%が好ましく、0.55質量%が好ましく、含有量の上限は4.5質量%が好ましく、4質量%が好ましく、3.5質量%が好ましく、3質量%が好ましく、2.5質量%が好ましく、2質量%が好ましく、1.5質量%が好ましく、1質量%が好ましく、0.95質量%が好ましく、0.9質量%が好ましく、0.85質量%が好ましく、0.8質量%が好ましく、0.75質量%が好ましく、0.7質量%が好ましく、0.65質量%が好ましく、0.6質量%が好ましく、0.55質量%が好ましい。

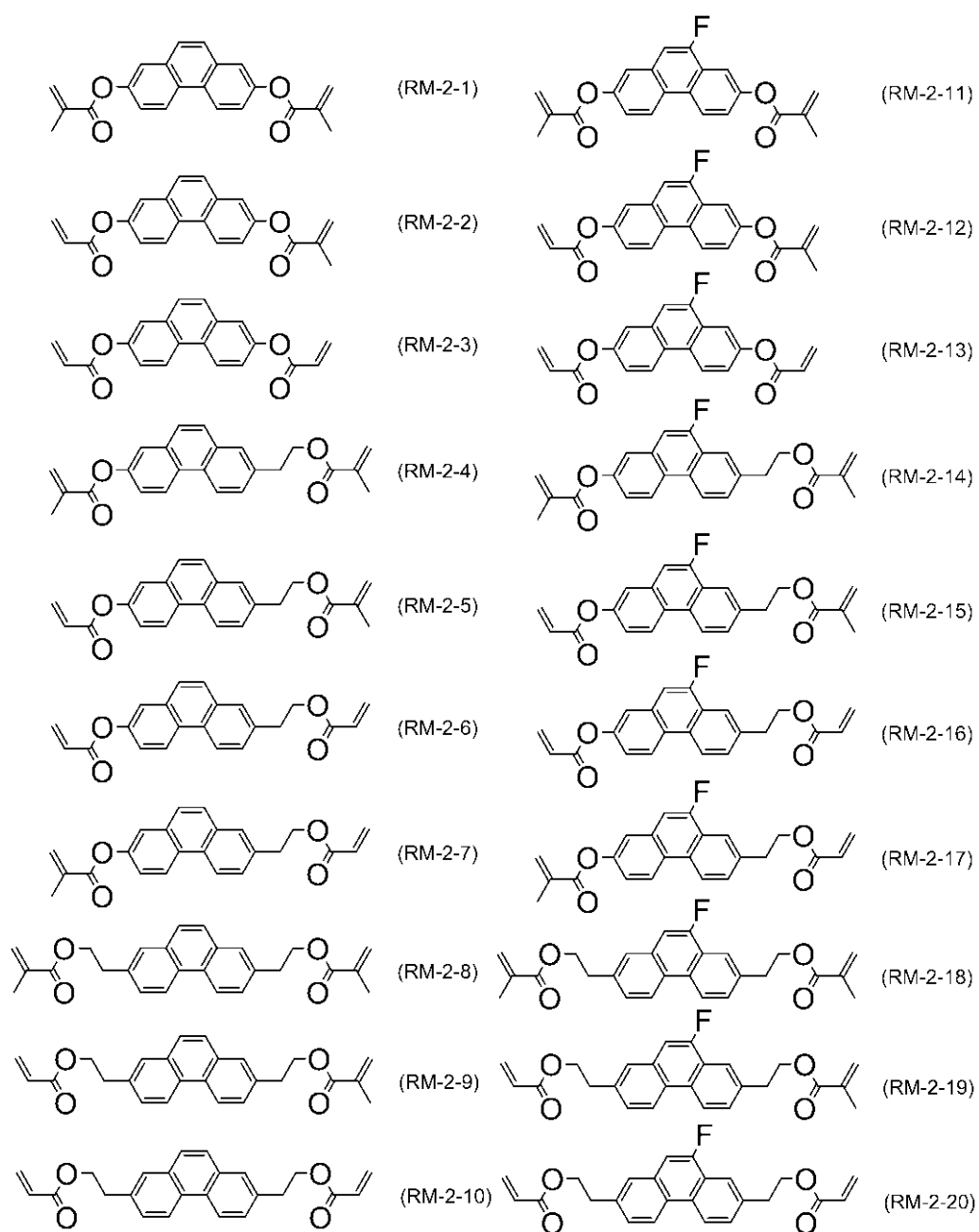
40

## 【 0 1 2 4】

本発明に係る一般式(I)で表される化合物の好ましい例として、下記式(RM-2-1)～式(RM-2-52)で表される重合性化合物が挙げられる。

## 【 0 1 2 5】

## 【化 1 5】



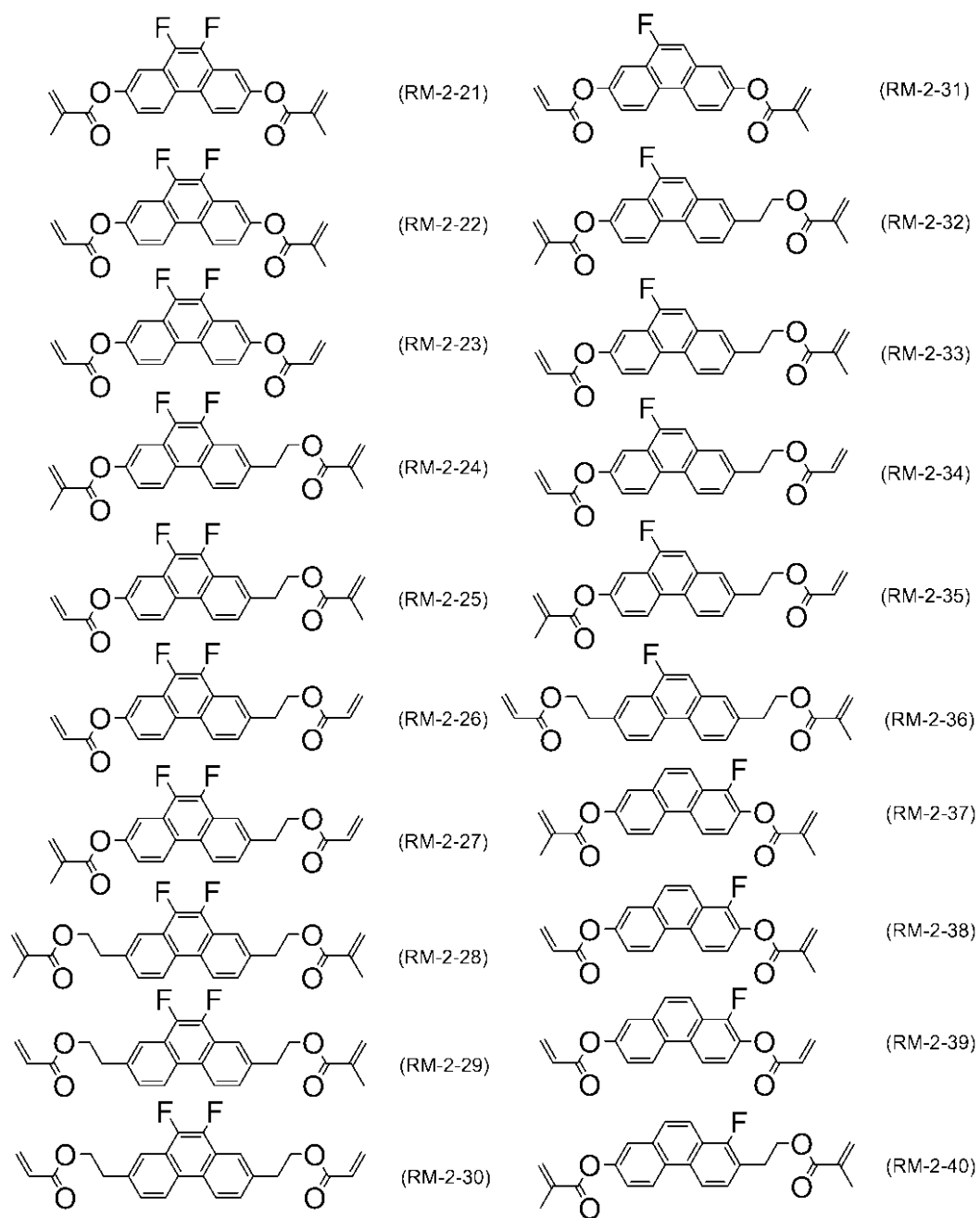
## 【 0 1 2 6 】

10

20

30

## 【化 1 6】



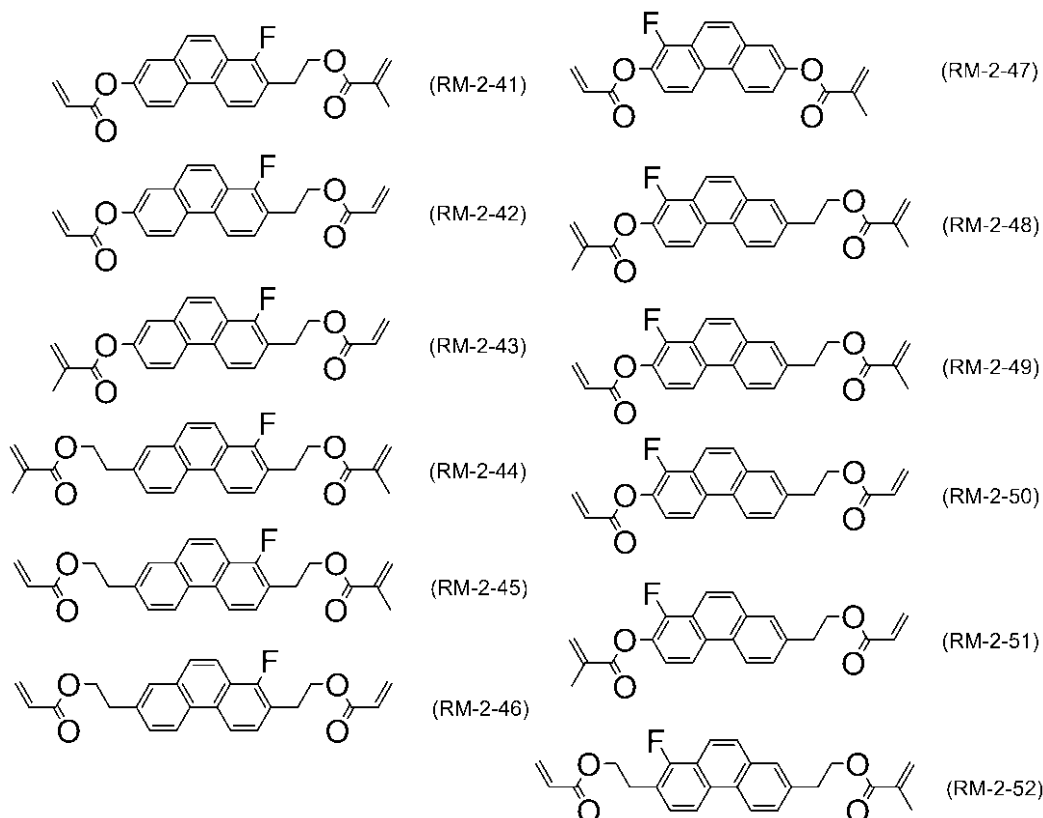
## 【 0 1 2 7 】

10

20

30

## 【化 17】



## 【0128】

また、上記式 (RM-2-1) ~ (RM-2-52) で表される重合性モノマーの具体的な含有量としては、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.8質量%以下が最も好ましい。

## 【0129】

本発明に係る液晶組成物が負の液晶組成物の場合は、20における誘電率異方性( )が-2.0から-8.0であるが、-2.1から-6.2が好ましく、-2.2から-5.3がより好ましく、-2.5から-5.0がさらに好ましい。-2.7から-4.8が特に好ましい。

## 【0130】

本発明に係る液晶組成物が正の液晶組成物の場合は、20における誘電率異方性( )が1.5から20であるが、1.5から18.0が好ましく、1.5から15.0がより好ましく、1.5から11がさらに好ましく、1.5から8が特に好ましい。

## 【0131】

本発明に係る液晶組成物は、20における屈折率異方性( n )が0.08から0.14であるが、0.09から0.13がより好ましく、0.09から0.12が特に好ましい。更に詳述すると、薄いセルギャップに対応する場合は0.10から0.13であることが好ましく、厚いセルギャップに対応する場合は0.08から0.11であることが好ましい。

## 【0132】

本発明に係る液晶組成物は、20における粘度( )が10から50 mPa・sであるが、10から45 mPa・sであることが好ましく、10から40 mPa・sであることが好ましく、10から35 mPa・sであることが好ましく、10から30 mPa・sであることが好ましく、10から25 mPa・sであることが更に好ましく、10から22 mPa・sであることが特に好ましい。

## 【0133】

本発明に係る液晶組成物は、20における回転粘性(  $\gamma_1$  )が50から160 mPa

10

20

30

40

50

・ s であるが、55 から 160 mPa・s であることが好ましく、60 から 160 mPa・s であることが好ましく、60 から 150 mPa・s であることが好ましく、60 から 140 mPa・s であることが好ましく、60 から 130 mPa・s であることが好ましく、60 から 125 mPa・s であることが好ましい。

【0134】

本発明に係る液晶組成物は、ネマチック相 - 等方性液体相転移温度 ( $T_{ni}$ ) が 60 から 120 であるが、70 から 100 がより好ましく、70 から 85 が特に好ましい。

【0135】

本発明に係る液晶組成物は、第一の成分として、誘電的にほぼ中性の化合物 ( の値が -2 ~ 2 ) の一般式 ( L ) で表される化合物を 1 種類又は 2 種類以上含有することが好ましい。

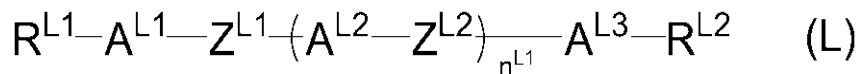
10

【0136】

前記一般式 ( L ) で表される化合物は、以下の通りである。

【0137】

【化18】



【0138】

20

( 式中、 $R^{L1}$  及び  $R^{L2}$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、該アルキル基中の 1 個又は非隣接の 2 個以上の -CH<sub>2</sub>- はそれぞれ独立して -CH=CH-、-C(C)-、-O-、-CO-、-COO- 又は -OCO- によって置換されていて

もよく、

$n^{L1}$  は 0、1、2 又は 3 を表し、

$A^{L1}$ 、 $A^{L2}$  及び  $A^{L3}$  はそれぞれ独立して

( a ) 1, 4 - シクロヘキシレン基 ( この基中に存在する 1 個の -CH<sub>2</sub>- 又は隣接していない 2 個以上の -CH<sub>2</sub>- は -O- に置き換えられてもよい。 )

( b ) 1, 4 - フェニレン基 ( この基中に存在する 1 個の -CH= 又は隣接していない 2 個以上の -CH= は -N= に置き換えられてもよい。 ) 及び

30

( c ) ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基又はデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基 ( ナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基中に存在する 1 個の -CH= 又は隣接していない 2 個以上の -CH= は -N= に置き換えられてもよい。 )

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 ( a )、基 ( b ) 及び基 ( c ) はそれぞれ独立してシアノ基、フッ素原子又は塩素原子で置換されていても良く、

$Z^{L1}$  及び  $Z^{L2}$  はそれぞれ独立して単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-COO-、-OCO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CH=N-N=CH-、-CH=CH-、-CF=CF- 又は -C(C)- を表し、

40

$n^{L1}$  が 2 又は 3 であって  $A^{L2}$  が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良く、 $n^{L1}$  が 2 又は 3 であって  $Z^{L2}$  が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良い。 )

本発明に係る液晶組成物は、第二の成分として、誘電的に正の化合物 ( が 2 より大きい。 ) の一般式 ( J ) で表される化合物および / または誘電的に負の化合物 ( の符号が負で、その絶対値が 2 より大きい。 ) を 1 種類又は 2 種類以上含有することが好ましい。

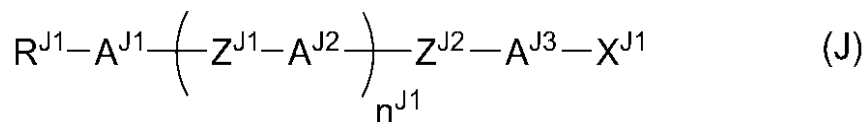
【0139】

前記一般式 ( J ) で表される化合物は、以下の通りである。

【0140】

50

## 【化 19】



## 【0141】

(式中、 $R^{J1}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、該アルキル基中の 1 個又は非隣接の 2 個以上の  $-CH_2-$  はそれぞれ独立して  $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$  又は  $-OCO-$  によって置換されていてもよく、

$n^{J1}$  は、0、1、2、3 又は 4 を表し、

$A^{J1}$ 、 $A^{J2}$  及び  $A^{J3}$  は、それぞれ独立して、

(a) 1, 4 - シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  は  $-O-$  に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4 - フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の  $-CH=$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH=$  は  $-N=$  に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基又はデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基 (ナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基中に存在する 1 個の  $-CH=$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH=$  は  $-N=$  に置き換えられてもよい。)

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c) はそれぞれ独立してシアノ基、フッ素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基で置換されていても良く、

$Z^{J1}$  及び  $Z^{J2}$  は、それぞれ独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-C \equiv C-$  を表し、

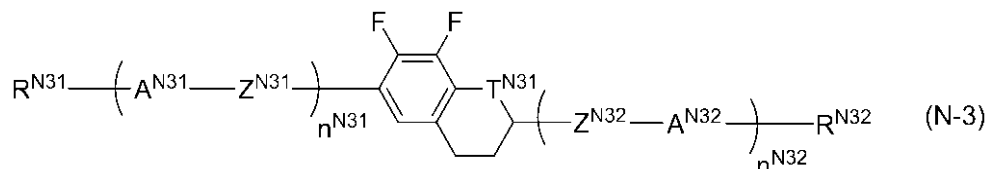
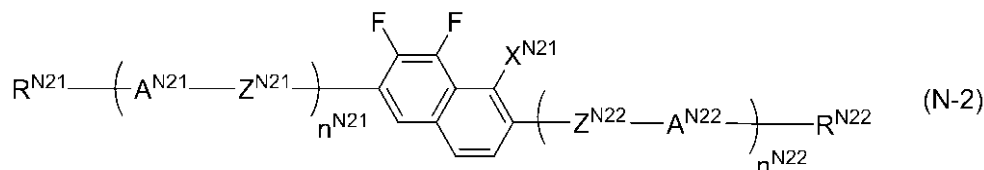
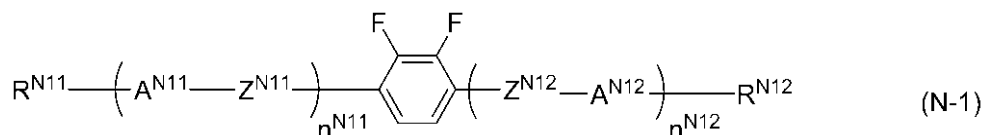
$n^{J1}$  が 2、3 又は 4 であって  $A^{J2}$  が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良く、 $n^{J1}$  が 2、3 又は 4 であって  $Z^{J1}$  が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良く、

$X^{J1}$  は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基又は 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基を表す。)

前記一般式 (N - 1) ~ (N - 3) で表される化合物からなる群から選択される 1 種または 2 種以上は、以下の通りである。

## 【0142】

## 【化 20】



## 【0143】

(上記式中、 $R^{N11}$ 、 $R^{N12}$ 、 $R^{N21}$ 、 $R^{N22}$ 、 $R^{N31}$ 及び $R^{N32}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基を表し、該アルキル基中の1個又は非隣接の2個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-O-$ 、 $-C$  20  
 $O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ によって置換されていてもよく、

$A^{N11}$ 、 $A^{N12}$ 、 $A^{N21}$ 、 $A^{N22}$ 、 $A^{N31}$ 及び $A^{N32}$ は、それぞれ独立して、

(a) 1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ に置き換えられてもよい。)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。)

(c) ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基(ナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基中に存在する1 30  
 個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。)

)及び

(d) 1,4-シクロヘキセニレン基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)、基(c)及び基(d)はそれぞれ独立して、シアノ基、フッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、

$Z^{N11}$ 、 $Z^{N12}$ 、 $Z^{N21}$ 、 $Z^{N22}$ 、 $Z^{N31}$ 及び $Z^{N32}$ は、それぞれ独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C=C-$ を表し、

$X^{N21}$ は水素原子又はフッ素原子を表し、

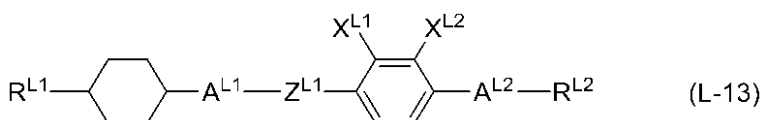
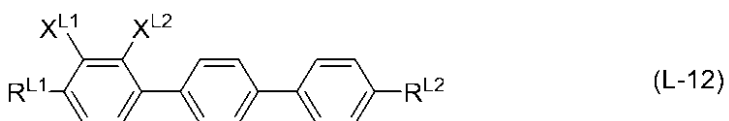
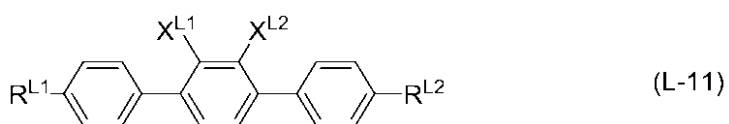
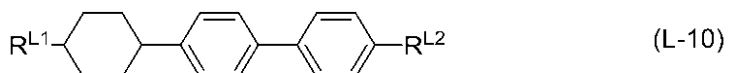
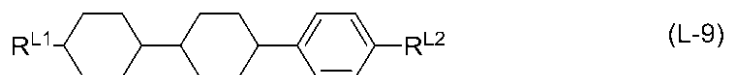
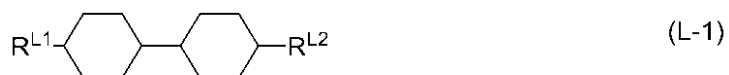
$T^{N31}$ は $-CH_2-$ 又は酸素原子を表し、

$n^{N11}$ 、 $n^{N12}$ 、 $n^{N21}$ 、 $n^{N22}$ 、 $n^{N31}$ 及び $n^{N32}$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表すが、 $n^{N11}+n^{N12}$ 、 $n^{N21}+n^{N22}$ 及び $n^{N31}+n^{N32}$ はそれぞれ独立して1、2又は3であり、 $A^{N11} \sim A^{N32}$ 、 $Z^{N11} \sim Z^{N32}$ が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なってもよい。) 40

上記一般式(L)で表される化合物は、以下の式(L-1)～(L-13)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0144】

## 【化 2 1】



## 【 0 1 4 5】

(式中、 $R^{L1}$  及び  $R^{L2}$  はそれぞれ独立して、一般式 (L) と同じ意味を表し、 $A^{L1}$  及び  $A^{L2}$  はそれぞれ独立して、一般式 (L) と同じ意味を表すが、 $A^{L1}$  及び  $A^{L2}$  上の水素原子はそれぞれ独立してフッ素原子によって置換されていてもよく、 $Z^{L1}$  は一般式 (L) における  $Z^{L2}$  と同じ意味を表し、 $X^{L1}$  及び  $X^{L2}$  はそれぞれ独立してフッ素原子又は水素原子を表す。)

上記一般式 (J) で表される化合物は、以下の式 (M - 1) ~ (M - 18) で表される化合物であることが好ましい。

## 【 0 1 4 6】

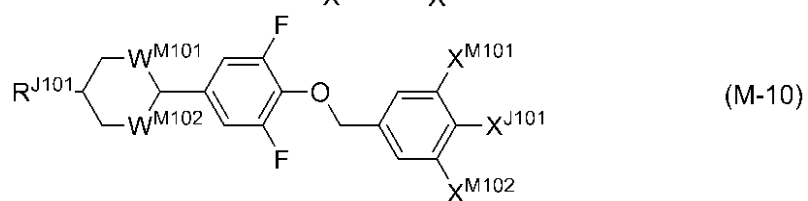
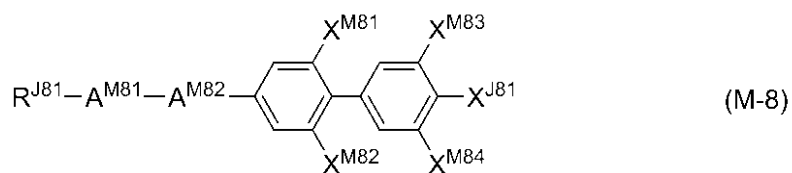
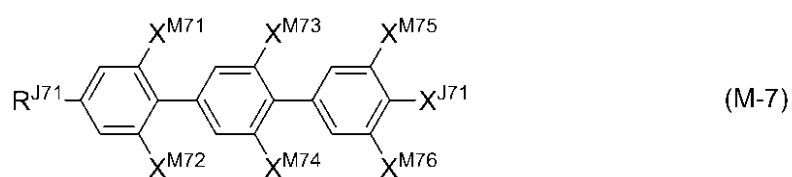
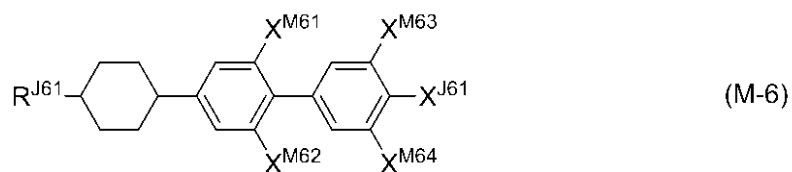
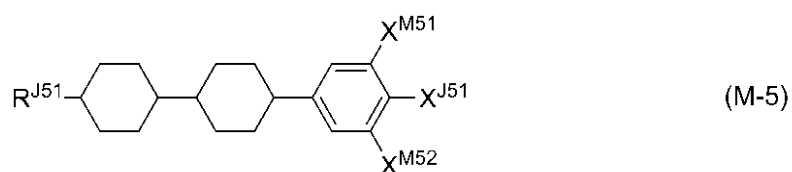
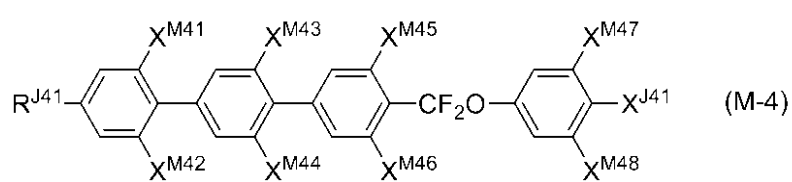
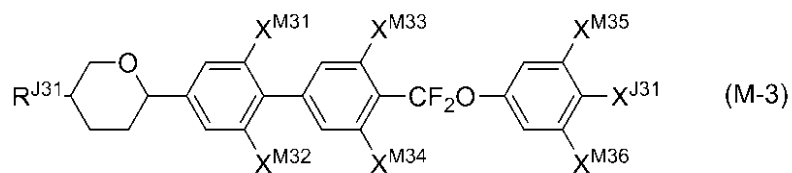
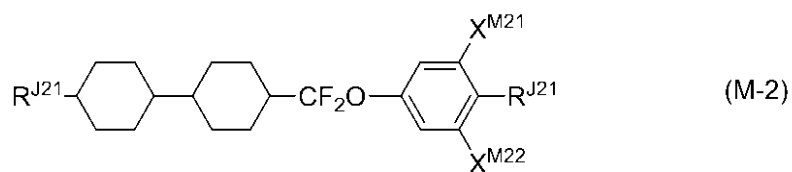
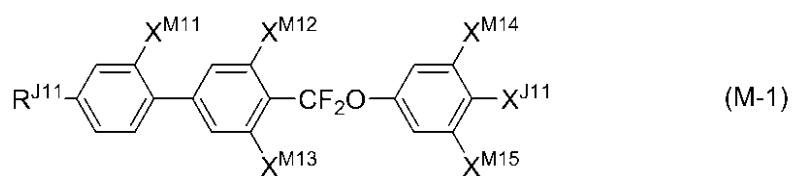
10

20

30



## 【化 2 2】



## 【 0 1 4 7 】

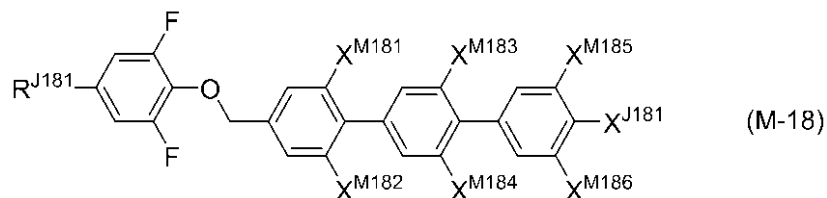
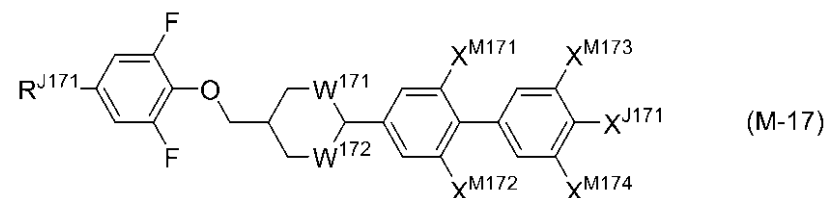
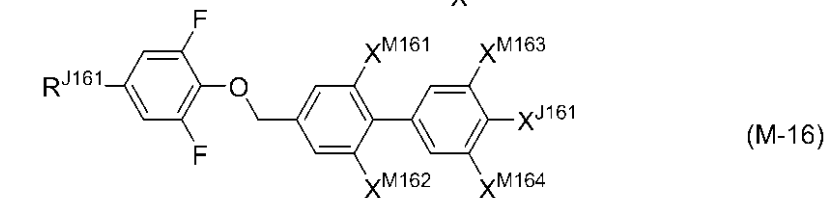
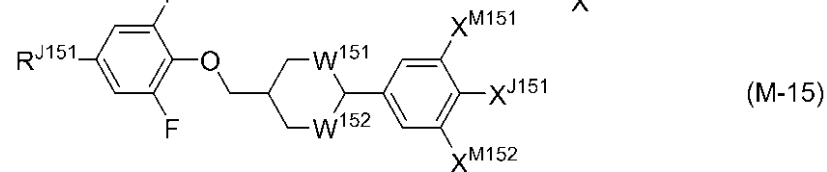
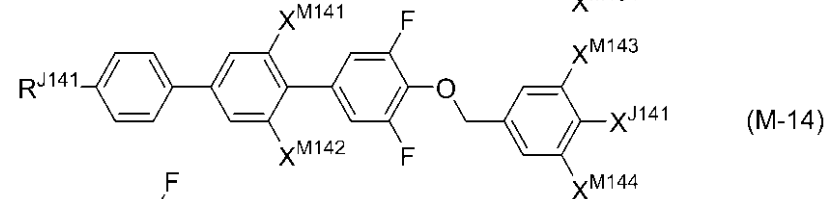
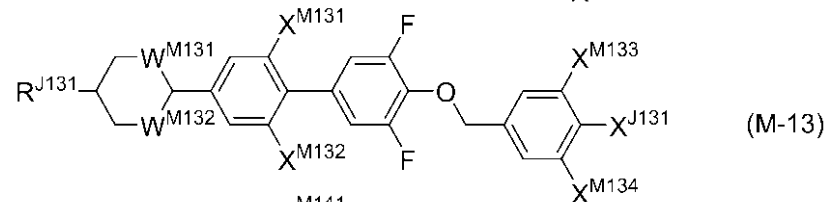
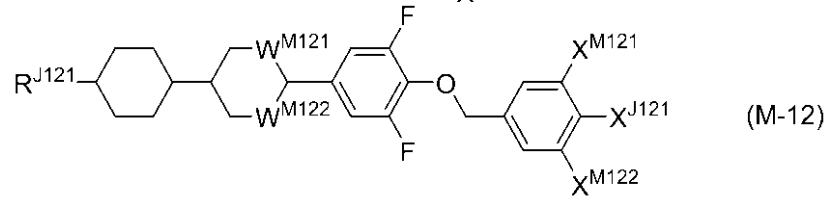
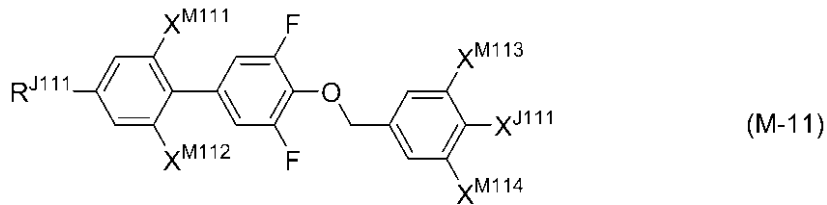
10

20

30

40

## 【化 2 3】



## 【 0 1 4 8 】

(上記式中、 $X^{M111} \sim X^{M186}$  はそれぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^{J11} \sim R^{J181}$  はそれぞれ独立し、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{J11} \sim X^{J181}$  はフッ素原子、塩素原子又は  $OCF_3$  を表し、 $A^{M81}$  及び  $A^{M82}$  はそれぞれ独立して、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基又は

10

20

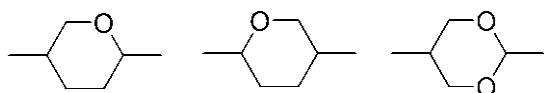
30

40

50

【 0 1 4 9 】

【 化 2 4 】



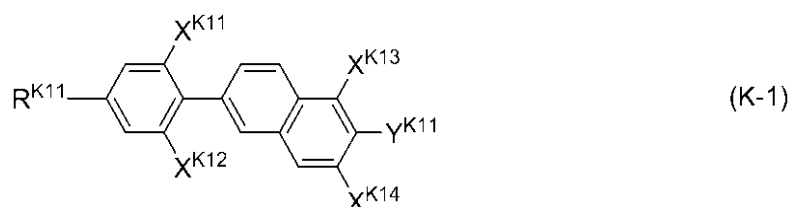
【 0 1 5 0 】

を表すが、1, 4 - フェニレン基上の水素原子はフッ素原子によって置換されているとしてもよく、 $W^{M101} \sim W^{M172}$  はそれぞれ独立して、 $-CH_2-$  又は  $-O-$  を表す。）

上記一般式 (J) で表される化合物は、以下の式 (K-1) ~ (K-6) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 5 1 】

【 化 2 5 】

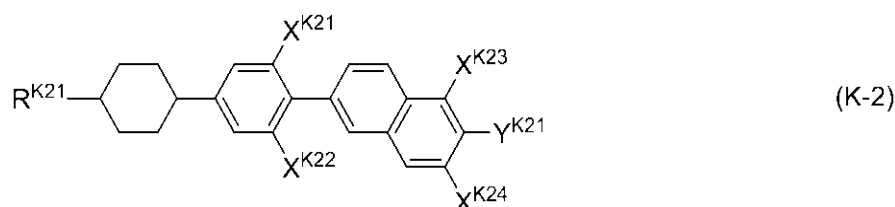


【 0 1 5 2 】

(式中、 $R^{K11}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K11} \sim X^{K14}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K11}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表す。)

【 0 1 5 3 】

【 化 2 6 】

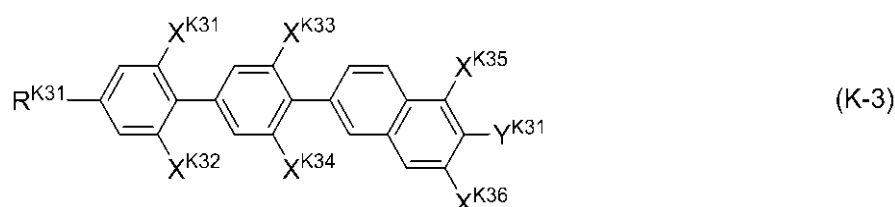


【 0 1 5 4 】

(式中、 $R^{K21}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K21} \sim X^{K24}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K21}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表す。)

【 0 1 5 5 】

【 化 2 7 】



【 0 1 5 6 】

(式中、 $R^{K31}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K31} \sim X^{K36}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K31}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表す。)

【 0 1 5 7 】

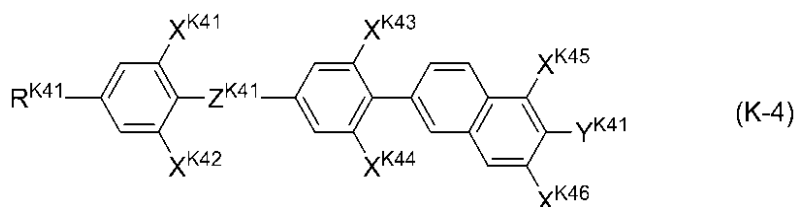
10

20

30

40

## 【化 2 8】



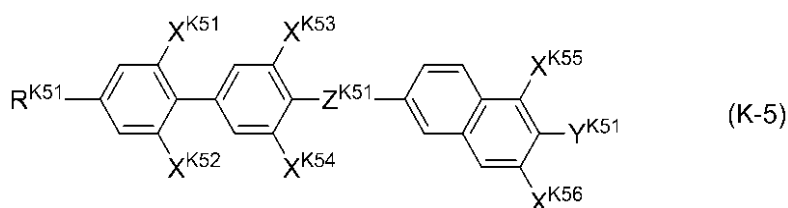
## 【 0 1 5 8】

(式中、 $R^{K41}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K41} \sim X^{K46}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K41}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表し、 $Z^{K41}$  は  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$  又は  $-CF_2O-$  を表す。)

10

## 【 0 1 5 9】

## 【化 2 9】



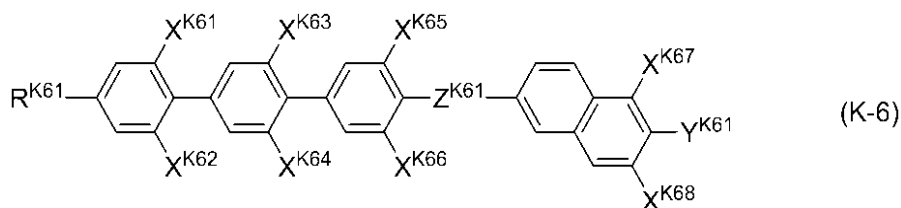
20

## 【 0 1 6 0】

(式中、 $R^{K51}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K51} \sim X^{K56}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K51}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表し、 $Z^{K51}$  は  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$  又は  $-CF_2O-$  を表す。)

## 【 0 1 6 1】

## 【化 3 0】



30

## 【 0 1 6 2】

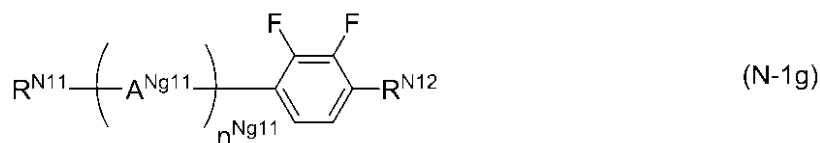
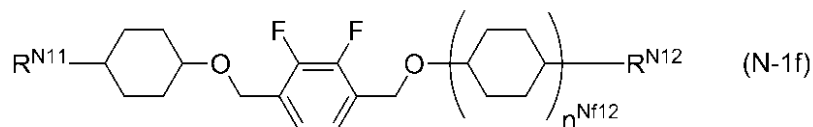
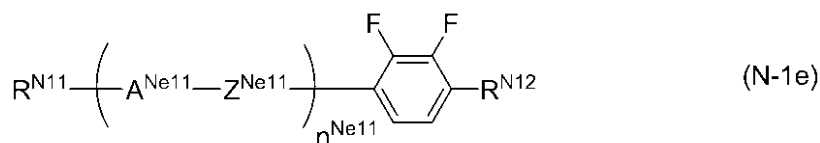
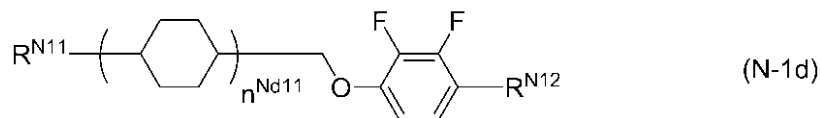
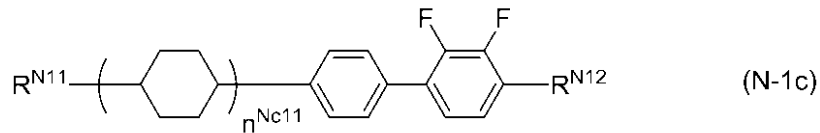
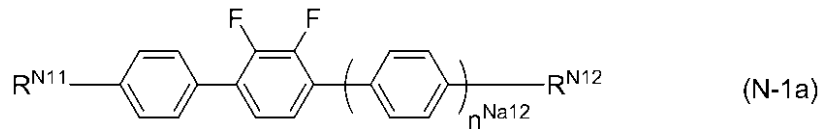
(式中、 $R^{K61}$  は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し、 $X^{K61} \sim X^{K68}$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $Y^{K61}$  はフッ素原子又は  $OCF_3$  を表し、 $Z^{K61}$  は  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$  又は  $-CF_2O-$  を表す。)

本発明に係る一般式 (N - 1) で表される化合物として、下記の一般式 (N - 1 a) ~ (N - 1 g) で表される化合物群を挙げることができる。

40

## 【 0 1 6 3】

## 【化 3 1】



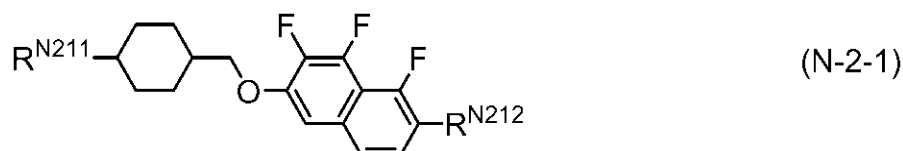
## 【 0 1 6 4 】

(式中、 $R^{N11}$  及び  $R^{N12}$  は一般式 (N-1) における  $R^{N11}$  及び  $R^{N12}$  と同じ意味を表し、 $n^{Na12}$  は 0 又は 1 を表し、 $n^{Nb11}$  は 1 又は 2 を表し、 $n^{Nc11}$  は 0 又は 1 を表し、 $n^{Nd11}$  は 1 又は 2 を表し、 $n^{Ne11}$  は 1 又は 2 を表し、 $n^{Nf12}$  は 1 又は 2 を表し、 $n^{Ng11}$  は 1 又は 2 を表し、 $A^{Ne11}$  はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基又は 1, 4 - フェニレン基を表し、 $A^{Ng11}$  はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - シクロヘキセニレン基又は 1, 4 - フェニレン基を表すが、 $n^{Ng11}$  が 1 の場合、 $A^{Ng11}$  は 1, 4 - シクロヘキセニレン基を表し、 $n^{Ng11}$  が 2 の場合、少なくとも 1 つの  $A^{Ng11}$  は 1, 4 - シクロヘキセニレン基を表し、 $Z^{Ne11}$  は単結合又はエチレン基を表すが、 $n^{Ne11}$  が 1 の場合、 $Z^{Ne11}$  はエチレン基を表す。 $n^{Ne11}$  が 2 の場合、少なくとも 1 つの  $Z^{Ne11}$  はエチレン基を表す。)

本発明に係る一般式 (N-2) で表される化合物は、以下の一般式 (N-2-1) ~ (N-2-3) で表される化合物群から選ばれる化合物であることが好ましい。

## 【 0 1 6 5 】

## 【化 3 2】



10

20

30

40

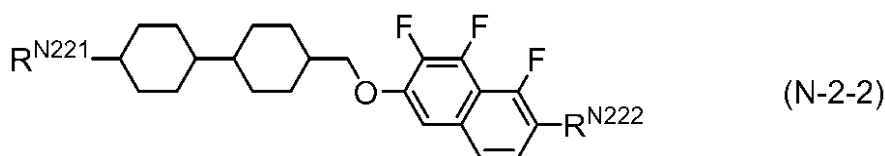
50

## 【 0 1 6 6 】

(式中、 $R^{N211}$  及び  $R^{N212}$  はそれぞれ独立して、一般式 (N-2) における  $R^{N21}$  及び  $R^{N22}$  と同じ意味を表す。)

## 【 0 1 6 7 】

## 【 化 3 3 】



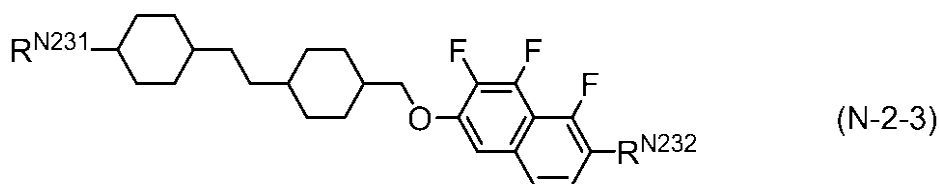
10

## 【 0 1 6 8 】

(式中、 $R^{N221}$  及び  $R^{N222}$  はそれぞれ独立して、一般式 (N-2) における  $R^{N21}$  及び  $R^{N22}$  と同じ意味を表す。)

## 【 0 1 6 9 】

## 【 化 3 4 】



20

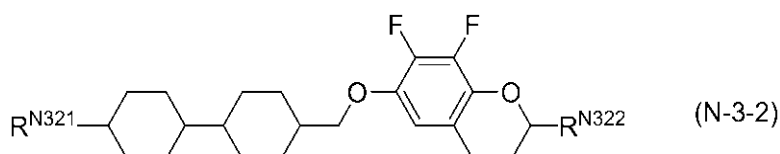
## 【 0 1 7 0 】

(式中、 $R^{N231}$  及び  $R^{N232}$  はそれぞれ独立して、一般式 (N-2) における  $R^{N21}$  及び  $R^{N22}$  と同じ意味を表す。)

一般式 (N-3) で表される化合物は一般式 (N-3-2) で表される化合物群から選ばれる化合物であることが好ましい。

## 【 0 1 7 1 】

## 【 化 3 5 】



30

## 【 0 1 7 2 】

(式中、 $R^{N321}$  及び  $R^{N322}$  はそれぞれ独立して、一般式 (N-3) における  $R^{N31}$  及び  $R^{N32}$  と同じ意味を表す。)

本発明に係る重合性化合物を含有する液晶組成物全体が正の誘電率異方性を示す場合、一般式 (I) で表される重合性化合物と、一般式 (J) で表される化合物から選ばれる化合物を 1 種類又は 2 種類以上と、一般式 (L) で表される化合物と、を含むことが好ましい。

## 【 0 1 7 3 】

本発明に係る重合性化合物を含有する液晶組成物全体のうち、一般式 (I)、一般式 (J) および一般式 (L) で表される化合物のみから構成される成分の占める割合の上限値は、100質量%、99質量%、98質量%、97質量%、96質量%、95質量%、94質量%、93質量%、92質量%、91質量%、90質量%、89質量%、88質量%、87質量%、86質量%、85質量%、84質量%であることが好ましい。

40

## 【 0 1 7 4 】

また、本発明に係る重合性化合物含有液晶組成物全体のうち、一般式 (I)、一般式 (J) および一般式 (L) で表される化合物のみから構成される成分の占める割合の下限値は、78質量%、80質量%、81質量%、83質量%、85質量%、86質量%、87質量%、88質量%、89質量%、90質量%、91質量%、92質量%、93質量%、

50

9 4 質量%、9 5 質量%、9 6 質量%、9 7 質量%、9 8 質量%、9 9 質量%であることが好ましい。

【0175】

本発明に係る重合性化合物含有液晶組成物全体が負の誘電率異方性を示す場合、一般式 (I) で表される重合性化合物と、一般式 (N - 1) で表される化合物から選ばれる化合物を1種類又は2種類以上と、一般式 (L) で表される化合物と、を含むことが好ましい。

【0176】

本発明に係る重合性化合物含有液晶組成物全体のうち、一般式 (I)、一般式 (N - 1)、および一般式 (L) で表される化合物のみから構成される成分の占める割合の上限値は、100質量%、99質量%、98質量%、97質量%、96質量%、95質量%、94質量%、93質量%、92質量%、91質量%、90質量%、89質量%、88質量%、87質量%、86質量%、85質量%、84質量%であることが好ましい。

【0177】

本発明の重合性化合物含有液晶組成物を用いた液晶表示素子は、高速応答という顕著な特徴を有しており、加えて、チルト角が十分に得られ、未反応の重合性化合物がないか、問題にならないほど少なく、電圧保持率 (VHR) が高いため、配向不良や表示不良といった不具合がないか、十分に抑制されている。また、チルト角及び重合性化合物の残留量を容易に制御できるため、製造のためのエネルギーコストの最適化及び削減が容易であるため、生産効率の向上と安定した量産に最適である。

【0178】

本発明の重合性化合物含有液晶組成物を用いた液晶表示素子は、特に、アクティブマトリックス駆動用液晶表示素子に有用であり、PSAモード、PSVAモード、VAモード、PS-IPSモード又はPS-FFSモード用液晶表示素子に用いることができる。

【実施例】

【0179】

以下、例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【0180】

(液晶表示素子の製造方法)

まず、重合性化合物を含有する液晶組成物をセルギャップ3.5  $\mu\text{m}$ で垂直配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した後、前記ポリイミド配向膜をラビング処理したITO付き基板を含む液晶セルに真空注入法で注入し、液晶表示素子を作製した。

【0181】

( $V_k$ の測定)

重合性化合物を含有する液晶組成物を含む液晶セルについて、25  $^{\circ}\text{C}$ の大気下、後述するA~Dの光照射条件で光を5分照射した後の液晶表示素子中の重合性化合物の残留量[質量%]を測定し、式(1)及び式(2)に従い、重合性化合物の $V_k$ 及び $V_{ave}$ [質量%/分]を算出した。その際の重合性化合物の残留量( $C_k$ )の測定方法を説明する。まず液晶表示素子を分解し、液晶組成物、重合物、未反応の重合性化合物を含む溶出成分のアセトニトリル溶液を得た。これを高速液体クロマトグラフで分析し、各成分のピーク面積を測定した。指標とする液晶化合物のピーク面積と未反応の重合性化合物のピーク面積比から、残存する重合性化合物の量を決定した。この値と当初添加した重合性化合物の量から重合性化合物の残留量を決定した。本測定の検出下限は100 ppmであった。 $V_k$ の測定の際の光照射条件および温度は、対応する各光照射工程( $S_k$ )と同じ条件で行っている。

【0182】

実施例及び比較例に使用した光照射条件A~Dは、以下の通りである。

【0183】

光照射条件A：高圧水銀灯を用い、320 nm以下の紫外線をカットするフィルターを

10

20

30

40

50

介して光を照射した。このとき、中心波長 365 nm の条件で測定した照度が 100 mW / cm<sup>2</sup>、中心波長 313 nm の条件で測定した照度が 24 mW / cm<sup>2</sup> であった。

【0184】

光照射条件 B：高圧水銀灯を用い、325 nm 以下の光をカットするフィルターを介して光を照射した。このとき、中心波長 365 nm の条件で測定した照度が 120 mW / cm<sup>2</sup>、中心波長 313 nm の条件で測定した照度が 18 mW / cm<sup>2</sup> であった。

【0185】

光照射条件 C：蛍光 UV ランプを用い、光を照射した。このとき、中心波長 365 nm の条件で測定した照度が 2 mW / cm<sup>2</sup>、中心波長 313 nm の条件で測定した照度が 3 mW / cm<sup>2</sup> であった。

【0186】

光照射条件 D：蛍光 UV ランプを用い、光を照射した。このとき、中心波長 365 nm の条件で測定した照度が 3 mW / cm<sup>2</sup>、中心波長 313 nm の条件で測定した照度が 0.3 mW / cm<sup>2</sup> であった。

【0187】

(光照射工程 1 回 (n = 1 の場合) の実際の液晶表示素子の製造方法におけるプレチルト角変化量の測定)

25 の大気下、上記の光照射条件 A - D で、下記表に記載の時間光照射し、プレチルト角の変化による表示不良 (焼き付き) 評価を行った。光照射時間は重合性化合物の残留量が検出下限以下となるまでとした。まず、液晶表示素子のプレチルト角を測定し、プレチルト角 (初期) とした。この液晶表示素子に周波数 100 Hz で電圧を 30 V 印加しながらバックライトを 24 時間照射した。その後、プレチルト角を測定し、プレチルト角 (試験後) とした。測定したプレチルト角 (初期) からプレチルト角 (試験後) を引いた値をプレチルト角変化量 (= プレチルト角変化の絶対値) [°] とした。プレチルト角は、シンテック製 OPTIPRO を用いて測定した。

【0188】

プレチルト角変化量は、0 [°] に近いほどプレチルト角の変化による表示不良が発生する可能性がより低くなり、0.5 [°] 以上となると、プレチルト角の変化による表示不良の発生する可能性がより高くなる。

【0189】

(比較例 1 ~ 5)

ネマチック液晶相 - 等方相転移点 (T<sub>NI</sub>) は 74、n(20) は 0.11、(20) は -3.2、γ(20) は 125 mPa・s の負の誘電率異方性を示す液晶組成物を液晶組成物 LC-001 とした。LC-001 は一般式 (L-1)、(L-3)、(L-10)、(N-1c) 及び (N-1d) からなる組成物である。

【0190】

液晶組成物 LC-001 を 99.7 質量部に対して、重合性化合物 RM-2 を 0.3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 100 Hz で電圧を 10 V 印加しながら光照射条件 A で 15 分光照射し、比較例 1 とした。

【0191】

液晶組成物 LC-001 を 99.7 質量部に対して、重合性化合物 RM-3 を 0.3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 100 Hz で電圧を 10 V 印加しながら光照射条件 A で 15 分光照射し、比較例 2 とした。

【0192】

液晶組成物 LC-001 を 99.7 質量部に対して、重合性化合物 RM-3 を 0.3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 100 Hz で電圧を 10 V 印加しながら光照射条件 B で 15 分光照射し、比較例 3 とした。

【0193】

液晶組成物 LC-001 を 99.7 質量部に対して、重合性化合物 RM-4 を 0.3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 100 Hz で電圧を

10

20

30

40

50



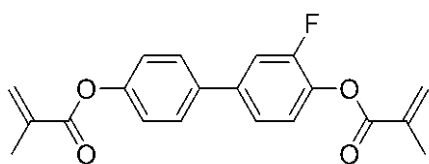
10 V印加しながら光照射条件 A で 5 分光照射し、比較例 4 とした。

【 0 1 9 4 】

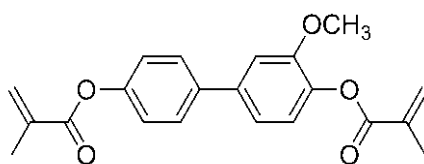
液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 4 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら光照射条件 B で 1 5 分光照射し、比較例 5 とした。

【 0 1 9 5 】

【 化 3 6 】

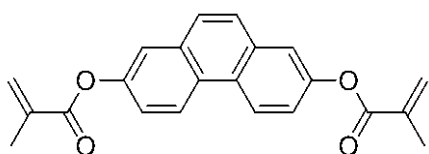


RM-1

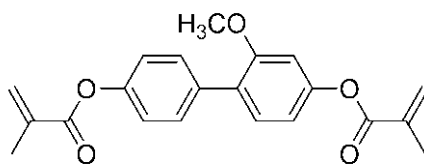


RM-2

10



RM-3



RM-4

20

【 0 1 9 6 】

【表 1】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
液晶組成物	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001
重合性化合物	RM-2	RM-3	RM-3	RM-4	RM-4
光照射条件	A	A	B	A	B
光照射時間 [分]	15	15	15	5	15
セルへの電圧印加	有	有	有	有	有
$V_1$ [質量%/分]	0.055	0.056	0.056	0.060	0.055
$V_{ave}$ [質量%/分]	0.055	0.056	0.056	0.060	0.055
プレチルト角変化量 [°]	1.1	0.6	0.7	4.2	0.7

10

20

30

## 【0197】

比較例1での $V_{ave}$ は0.055 [質量%/分]であった。比較例1のプレチルト角変化量は、1.1 [°]であった。これらのことから、比較例1は、重合性化合物の反応速度は速いが、プレチルト角変化量が大きいことがわかった。

## 【0198】

比較例2～5も比較例1と同様に、重合性化合物の反応速度は速いが、プレチルト角変化量が大きいことがわかった。

## 【0199】

(実施例1～6)

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-1を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Aで30分光照射し、実施例1とした。

## 【0200】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-2を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Bで30分光照射し、実施例2とした。

## 【0201】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-2を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を

40

50

10 V印加しながら光照射条件Cで60分光照射し、実施例3とした。

【0202】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-3を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Cで30分光照射し、実施例4とした。

【0203】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-4を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Cで30分光照射し、実施例5とした。

【0204】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-4を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Dで60分光照射し、実施例6とした。

【0205】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
液晶組成物	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001
重合性化合物	RM-1	RM-2	RM-2	RM-3	RM-4	RM-4
光照射条件	A	B	C	C	C	D
光照射時間 [分]	30	30	60	30	30	60
セルへの電圧印加	有	有	有	有	有	有
$V_i$ [質量%/分]	0.042	0.046	0.034	0.041	0.047	0.031
$V_{ave}$ [質量%/分]	0.042	0.046	0.034	0.041	0.047	0.031
プレチルト角変化量 [°]	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.1

【0206】

実施例1での $V_{ave}$ は0.042 [質量%/分]であった。実施例1のプレチルト角変化量は、0.3 [°]であった。これらのことから、実施例1は、重合性化合物の反応速度が適度に速く、プレチルト角変化量が小さいがわかった。

【0207】

実施例2～6も実施例1と同様に、重合性化合物の反応速度が適度に速く、プレチルト角変化量が小さいがわかった。また、実施例1～6は十分なプレチルト角が付与されており、十分に高速応答であり、十分にVHRが高いことが確認された。応答速度の測定条件は、 $V_{on}$ は6V、 $V_{off}$ は1V、測定温度は25℃で、測定機器はAUTRONIC

- MELCHERS社のDMS703を用いた。

【0208】

(照射工程2回( $n=2$ の場合)の実際の液晶表示素子の製造方法におけるプレチルト角変化量の測定)

25 の大気下、電圧を印加しながら1回目の照射をした後、電圧を印加せずに2回目の照射をした。1回目及び2回目の照射工程の照射条件及び照射時間は、下記表の通りである。照射時間は重合性化合物の残留量が検出下限以下となるまでとした。次に、プレチルト角の変化による表示不良(焼き付き)評価を行った。まず、液晶表示素子のプレチルト角を測定し、プレチルト角(初期)とした。この液晶表示素子に周波数100Hzで電圧を30V印加しながらバックライトを24時間照射した。その後、プレチルト角を測定し、プレチルト角(試験後)とした。測定したプレチルト角(初期)からプレチルト角(試験後)を引いた値をプレチルト角変化量(=プレチルト角変化の絶対値)[°]とした。プレチルト角は、シンテック製OPTIPROを用いて測定した。

10

【0209】

プレチルト角変化量は、0[°]に近いほどプレチルト角の変化による表示不良が発生する可能性がより低くなり、0.5[°]以上となると、プレチルト角の変化による表示不良の発生する可能性がより高くなる。

【0210】

(比較例6)

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-3を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら紫外線照射条件Bで紫外線を600秒照射し、その後照射条件Cで5分照射し、比較例6とした。

20

【0211】

【表 3】

		比較例6
液晶組成物		LC-001
重合性化合物		RM-3
第1の紫外線照射工程	光照射条件	B
	光照射時間 [分]	10
	セルへの電圧印加	有
	V <sub>1</sub> [質量%/分]	0.056
第2の紫外線照射工程	光照射条件	C
	光照射時間 [分]	5
	セルへの電圧印加	無
	V <sub>2</sub> [質量%/分]	0.041
V <sub>ave</sub> [質量%/分]		0.051
プレチルト角変化量 [°]		0.5

## 【0212】

比較例6も比較例1と同様に、重合性化合物の反応速度は速いが、プレチルト角変化量が大きいことがわかった。

## 【0213】

(実施例7～13)

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-2を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Bで1.25分光照射し、その後光照射条件Cで60分光照射し、実施例7とした。

## 【0214】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-2を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Bで2.5分光照射し、その後光照射条件Cで50分光照射

10

20

30

40

50

射し、実施例 8 とした。

【 0 2 1 5 】

液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 2 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら光照射条件 B で 5 分光照射し、その後光照射条件 C で 4 5 分光照射し、実施例 9 とした。

【 0 2 1 6 】

液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 2 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら光照射条件 B で 1 0 分光照射し、その後照射条件 C で 3 0 分光照射し、実施例 1 0 とした。

10

【 0 2 1 7 】

液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 3 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら照射条件 B で 1 . 2 5 分光照射し、その後照射条件 C で 3 0 分光照射し、実施例 1 1 とした。

【 0 2 1 8 】

液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 3 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら光照射条件 B で 2 . 5 分光照射し、その後光照射条件 C で 2 0 分光照射し、実施例 1 2 とした。

20

【 0 2 1 9 】

液晶組成物 LC - 0 0 1 を 9 9 . 7 質量部に対して、重合性化合物 RM - 3 を 0 . 3 重量% 添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数 1 0 0 H z で電圧を 1 0 V 印加しながら光照射条件 B で 5 分光照射し、その後照射条件 C で 1 0 分光照射し、実施例 1 3 とした。

【 0 2 2 0 】

実施例 7 ~ 1 3 も実施例 1 と同様に、重合性化合物の反応速度が適度に速く、プレチルト角変化量が小さいがわかった。

【 0 2 2 1 】

30

また、実施例 7 ~ 1 3 は十分なプレチルト角が付与されており、十分に高速応答であり、十分に V H R が高いことが確認された。応答速度の測定条件は、V o n は 6 V、V o f f は 1 V、測定温度は 2 5 で、測定機器は A U T R O N I C - M E L C H E R S 社の D M S 7 0 3 を用いた。

【 0 2 2 2 】

【表 4】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
液晶組成物		LC-001	LC-001	LC-001	LC-001
重合性化合物		RM-2	RM-2	RM-2	RM-2
1回目の光照射工程	光照射条件	B	B	B	B
	光照射時間 [分]	1.25	2.5	5	10
	セルへの電圧印加	有	有	有	有
	V <sub>1</sub> [質量%/分]	0.046	0.046	0.046	0.046
2回目の光照射工程	光照射条件	C	C	C	C
	光照射時間 [分]	60	50	45	30
	セルへの電圧印加	無	無	無	無
	V <sub>2</sub> [質量%/分]	0.034	0.034	0.034	0.034
V <sub>ave</sub> [質量%/分]		0.034	0.034	0.035	0.037
プレチルト角変化量 [°]		0.2	0.2	0.2	0.4

【 0 2 2 3 】

【表 5】

		実施例11	実施例12	実施例13
液晶組成物		LC-001	LC-001	LC-001
重合性化合物		RM-3	<b>RM-3</b>	RM-3
1回目の光照射工程	光照射条件	B	B	B
	光照射時間 [分]	1.25	2.5	5
	セルへの電圧印加	有	有	有
	V <sub>1</sub> [質量%/分]	0.056	0.056	0.056
2回目の光照射工程	光照射条件	C	C	C
	光照射時間 [分]	30	20	10
	セルへの電圧印加	無	無	無
	V <sub>2</sub> [質量%/分]	0.041	0.041	0.041
V <sub>ave</sub> [質量%/分]		0.042	0.043	0.046
プレチルト角変化量 [°]		0.1	0.2	0.4

## 【0224】

(電圧保持率VHRと光照射時間との関係)

VHRと光照射時間の関係を確認するために、1回の光照射工程で液晶表示素子を評価した。以下評価方法を説明する。120 1時間加熱した後に、25 の大気下、下記表に記載の条件で光照射し、VHRを測定した。当該VHRの測定条件は、1V、0.6Hz、60 である。

## 【0225】

(比較例7、実施例14～16)

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-1を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を

10

20

30

40

50



10 V印加しながら光照射条件Cで90分光照射し比較例7とした。

【0226】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-2を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Cで60分光照射し実施例14とした。

【0227】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-3を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Cで30分光照射し実施例15とした。

【0228】

液晶組成物LC-001を99.7質量部に対して、重合性化合物RM-4を0.3重量%添加した重合性化合物含有液晶組成物を注入したセルに、周波数100Hzで電圧を10V印加しながら光照射条件Cで30分光照射し実施例16とした。

【0229】

【表6】

	比較例7	実施例14	実施例15	実施例16
液晶組成物	LC-001	LC-001	LC-001	LC-001
重合性化合物	RM-1	RM-2	RM-3	RM-4
光照射条件	C	C	C	C
光照射時間 [分]	90	60	30	30
セルへの電圧印加	有	有	有	有
$V_1$ [質量%/分]	0.029	0.034	0.041	0.047
$V_{ave}$ [質量%/分]	0.029	0.034	0.041	0.047
プレチルト角変化量 [°]	0.1	0.2	0.1	0.2
VHR [%]	71	76	79	80

【0230】

比較例7での $V_{ave}$ は0.029[質量%/分]であった。比較例1のプレチルト角変化量は、0.1[°]であった。比較例1の紫外線照射後のVHRは、71[%]であった。

【0231】

実施例14での $V_{ave}$ は0.034[質量%/分]であった。実施例14のプレチル

ト角変化量は、 $0.2 [^\circ]$ であった。実施例 14 の紫外線照射後の VHR は、 $76 [^\circ]$ であった。

【0232】

実施例 15 での  $V_{ave}$  は  $0.041 [質量\%/分]$  であった。実施例 15 のプレチルト角変化量は、 $0.1 [^\circ]$  であった。実施例 15 の紫外線照射後の VHR は、 $79 [^\circ]$  であった。

【0233】

実施例 16 での  $V_{ave}$  は  $0.047 [質量\%/分]$  であった。実施例 16 のプレチルト角変化量は、 $0.2 [^\circ]$  であった。実施例 16 の紫外線照射後の VHR は、 $80 [^\circ]$  であった。

10

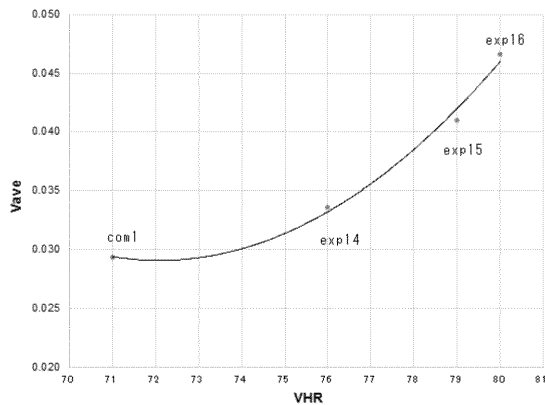
【0234】

比較例 7、実施例 14～実施例 16 の紫外線照射時間と VHR をプロットしたグラフ（比較例 7 は com7 と、実施例 14～16 は exp14～16 と記載する。）を図 1 に示す。

【0235】

図 1 に示すグラフより、 $V_{ave}$  が大きいほど VHR が高く、 $V_{ave}$  が  $0.030$ （質量%/分）より小さくなると VHR が低い値で飽和することがわかった。このことより、 $V_{ave}$  が適度に大きいと、短い光照射時間で重合性化合物の残留量が検出下限以下になるため、光による液晶組成物の劣化等が生じにくいことがわかった。

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 井ノ上 雄一

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 - 1  
内

D I C 株式会社 埼玉工場

審査官 磯崎 忠昭

(56)参考文献 特開2 0 1 6 - 0 3 3 1 3 2 ( J P , A )

特開2 0 1 7 - 0 1 4 4 8 6 ( J P , A )

特開2 0 1 2 - 0 9 8 3 1 3 ( J P , A )

特開2 0 0 3 - 1 7 7 4 0 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 3 3 7