

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0127364

(43) 공개일자

2014년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 19/42 (2006.01)

C09K 19/04 (2006.01)

C09K 19/08 (2006.01)

C09K 19/10 (2006.01)

C09K 19/30 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-7026858

(22) 출원일자(국제)

2013년10월31일

심사청구일자

2014년09월25일

(85) 번역문제출일자

2014년09월25일

(86) 국제출원번호

PCT/JP2013/079561

(87) 국제공개번호

WO 2014/136315

국제공개일자

2014년09월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-043988

2013년03월06일

일본(JP)

(71) 출원인

디아이썬 가부시끼가이샤

일본국 도쿄 174-8520 이타바시구 사카시타 3초메 35-58

(72) 발명자

구리야마 다케시

일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자 고무로 4472-1 디아이썬 가부시끼가이샤 사이타마 공장 내

가와무라 조지

일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자 고무로 4472-1 디아이썬 가부시끼가이샤 사이타마 공장 내

(74) 대리인

문두현, 문기상

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 네마틱 액정 조성물 및 이를 사용한 액정 표시 소자

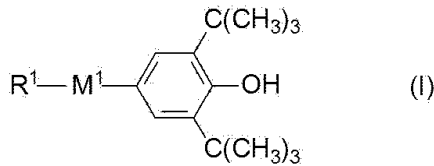
(57) 요약

제1 성분으로서, 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고, 제2 성분으로서, 일반식(II)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고, 25℃에 있어서의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 -2.0 이하인 것을 특징으로 하는, 유전율 이방성이 음으로서, 그 굴절율 이방성이 크고 점도가 낮은 액정 조성물을 제공하는 것, 및, 고(高)콘트라스트, 고속 응답성과 동시에 소부(燒付)나 표시 불량 발생하지 않는 표시 품질이 우수한 액정 표시 소자를 제공한다.

특허청구의 범위

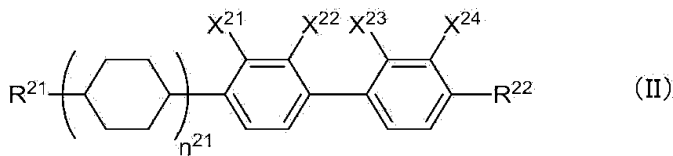
청구항 1

제1 성분으로서, 일반식(I)



(식 중, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 24의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기를 나타내고, 당해 알킬기 중의 1개 또는 2개 이상의 CH_2 기는, 산소 원자가 직접 인접하지 않도록, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-$ 로 치환되어도 되고, M^1 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기, 1,4-페닐렌기 또는 단결합을 나타냄)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고,

제2 성분으로서, 일반식(II)

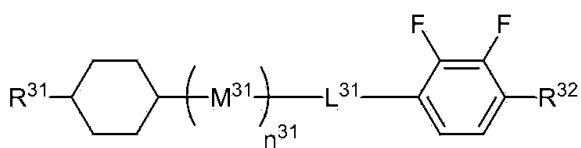


(식 중, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{22}$ 은 서로 독립하여 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 는 서로 독립하여 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내지만, 적어도 1개 이상은 불소 원자를 나타냄)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고, 25℃에 있어서의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 -2.0 이하인 것을 특징으로 하는 네마틱 액정 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

제3 성분으로서, 일반식(III)



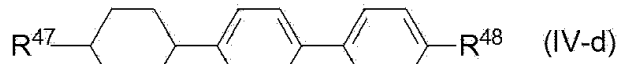
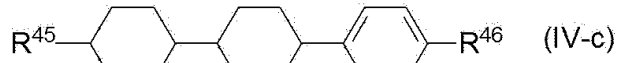
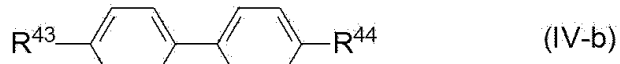
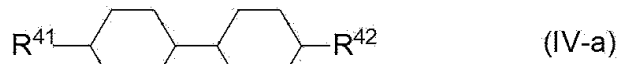
(식 중, $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{32}$ 은 서로 독립적으로는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기, 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, M^{31} 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기를 나타내고, 당해 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 중의 1개 또는 2개의 $-\text{CH}_2-$ 는 산소 원자가 직접 인접하지 않도록, $-\text{O}-$ 로 치환되어 있어도 되고, 당해 페닐렌기 중의 1개 또는 2개의 수소 원자는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, L^{31} 은 단결합, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 를 나타내고, n^{31} 은 0 또는 1을 나타냄)

으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하는 네마틱 액정 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

추가로, 일반식(IV-a) 내지 일반식(IV-d)



(식 중, $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{48}$ 은 서로 독립적으로는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타냄)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 네마틱 액정 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(I)에 있어서, R^1 이 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기를 나타내고, M^1 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타내는 네마틱 액정 조성물.

청구항 5

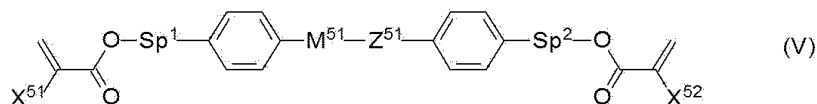
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(I)으로 표시되는 화합물의 함유량이 0.001질량% 내지 1질량%이고, 일반식(II)으로 표시되는 화합물의 함유량이 5질량% 내지 30질량%인 네마틱 액정 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(V)



(식 중, X^{51} 및 X^{52} 는 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

Sp^1 및 Sp^2 는 각각 독립하여, 단결합, 탄소 원자수 1~8의 알킬렌기 또는 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$

(식 중, s 는 2 내지 7의 정수를 나타내고, 산소 원자는 방향환에 결합하는 것으로 함)을 나타내고,

Z^{51} 는 $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$, $-\text{OCO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ (식 중, Y^1 및 Y^2 는 각각 독립하여, 불소 원자 또는 수소 원자를 나타냄), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 또는 단결합을 나타내고,

M^{51} 은 1,4-페닐렌기, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 단결합을 나타내고, 식 중의 모든 1,4-페닐렌기는, 임의의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 됨)으로 표시되는 중합성 화합물을 함유하는 네마틱 액정 조성물.

청구항 7

투명 도전성 재료로 이루어지는 공통 전극을 구비한 제1 기관과, 투명 도전성 재료로 이루어지는 화소 전극과 각 화소에 구비한 화소 전극을 제어하는 박막 트랜지스터를 구비한 제2 기관과, 상기 제1 기관과 제2 기관 사이에 협지(挾持)된 액정 조성물을 가지며, 당해 액정 조성물 중의 액정 분자의 전압 무인가 시의 배향이 상기 기관에 대하여 대략 수직인 액정 표시 소자로서, 당해 액정 조성물로서 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 네마틱 액정 조성물을 사용한 액정 표시 소자.

청구항 8

제6항에 기재된 중합성 화합물을 함유하는 네마틱 액정 조성물을 사용하여, 전압 인가 하 또는 전압 무인가 하에서 당해 액정 조성물 중에 함유하는 중합성 화합물을 중합시켜서 제작한 고분자 안정화 모드 액정 표시 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 재료로서 유용한 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 음의 값을 나타내는 네마틱 액정 조성물 및 이를 사용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 소자는, 시계, 전자계산기를 비롯해서, 각종 측정 기기, 자동차용 패널, 워드프로세서, 전자수첩, 프린터, 컴퓨터, 텔레비전, 시계, 광고표시판 등에 사용되게 되어 있다. 액정 표시 방식으로서, 그 대표적인 것으로 TN(트위스티드 네마틱)형, STN(수퍼 트위스티드 네마틱)형, TFT(박막 트랜지스터)를 사용한 VA(수직 배향)형이나 IPS(인 플레인 스위칭)형 등이 있다. 이들 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물은 수분, 공기, 열, 광 등의 외적 요인에 대하여 안정한 것, 또한, 실온을 중심으로 해서 가능한 한 넓은 온도 범위에서 액정상을 나타내며, 저점성이고, 또한 구동 전압이 낮은 것이 요구된다. 또한 액정 조성물은 개개의 표시 소자에 대하여 맞춤 최적인 유전율 이방성($\Delta \epsilon$) 또는/및 굴절율 이방성(Δn) 등을 최적인 값으로 하기 위하여, 몇 종류 내지 수십 종류의 화합물로 구성되어 있다.

[0003] 수직 배향형 디스플레이에서는 $\Delta \epsilon$ 가 음인 액정 조성물이 사용되고 있으며, 액정 TV 등에 널리 사용되고 있다. 한편, 모든 구동 방식에 있어서 저전압 구동, 고속 응답, 넓은 동작 온도 범위가 요구되고 있다. 즉, $\Delta \epsilon$ 의 절대값이 크고, 점도(η)가 작고, 높은 네마틱상-등방성 액체상 전이 온도(T_{ni})가 요구되고 있다. 또한, Δn 과 셀 갭(d)과의 곱인 $\Delta n \times d$ 의 설정에서, 액정 조성물의 Δn 을 셀 갭에 맞춰서 적당한 범위로 조절할 필요가 있다. 이에 더하여 액정 표시 소자를 텔레비전 등에 응용하는 경우에 있어서는 고속 응답성이 중시되기 때문에, γ_1 이 작은 액정 조성물이 요구된다. 특히, 최근에는, 고속 응답화를 위하여 셀 갭을 얇게 하기 때문에, 점도를 작게 함과 동시에, Δn 을 크게 할 필요가 생겨나고 있다. 그 때문에, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 있어서, 불소 치환된 터페닐 구조를 갖는 화합물을 사용한 액정 조성물도 이미 개시되어 있다.

[0004] 한편, 액정 조성물은, 실용적으로 액정 표시 소자에 사용하기 위해서는, 표시 품위에 문제가 발생하지 않는 것이 필요해진다. 특히, TFT 소자 등에서 구동하는 액티브 매트릭스 구동 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물에 있어서는, 높은 비저항값 또는 높은 전압 유지율을 갖는 것이 필요해진다. 이에 더하여, 광이나 열 등의 외부 자극에 대하여 안정한 것도 필요해지고 있다. 이에 대하여, 열에 대한 안정성을 향상시키기 위한 산화방지제이나 그것을 사용한 액정 조성물의 개시가 되어 있지만(특허문헌 3 및 특허문헌 4 참조), 반드시 충분하다고 할 수 있는 것은 아니며, 특히, 큰 Δn 을 갖는 액정 화합물은 상대적으로 광이나 열에 대한 안정성이 떨어지기 때문에, 그러한 조성물에 있어서의 품질 안정성은 충분하다고는 할 수 없었다.

[0005] 또한, 액정 표시 소자의 용도가 확대하기에 이르러, 그 사용 방법, 제조 방법에도 큰 변화가 보이며 이들에 대응하기 위해서는, 종래 알려져 있는 기본적인 물성값 이외의 특성을 최적화하는 것이 요구되게 되었다. 즉, 액정 조성물을 사용하는 액정 표시 소자는 VA(수직 배향)형이나 IPS(인 플레인 스위칭)형 등이 널리 사용되기에 이르러, 그 크기도 50형 이상의 초대형 사이즈의 표시 소자가 실용화되기에 이르러 사용되게 되었다. 기관 사이즈의 대형화에 수반하여, 액정 조성물의 기관에의 주입 방법도 종래의 진공 주입법으로부터 적하 주입(ODF : One Drop Fill)법이 주입 방법의 주류로 되었지만(특허문헌 5 참조), 액정 조성물을 기관에 적하했을 때의 적하 흔이 표시 품위의 저하를 초래하는 문제가 표면화하기에 이르렀다. 또한, 액정 표시 소자 중의 액정 재료의 프

리틸트각의 생성과 고속 응답성을 목적으로, PS 액정 표시 소자(polymer stabilized, 폴리머 안정화), PSA 액정 표시 소자(polymer sustained alignment, 폴리머 유지 배향)가 개발되었지만(특허문헌 6 참조), 적하흔 문제는 보다 큰 문제로 되어 있다. 즉, 이들 표시 소자는 액정 조성물 중에 모노머를 첨가하고, 조성물 중의 모노머를 경화시키는 것을 특징으로 하고 있으며, 대부분의 경우, 자외선을 조성물에 조사함으로써 모노머를 경화시킨다. 그 때문에, 광에 대한 안정성이 떨어지는 성분이 첨가되어 있을 경우에는, 비저항값 또는 전압 유지율의 저하를 초래하고, 경우에 따라서는 동시에 적하흔의 발생을 유발하여, 표시 불량에 의한 액정 표시 소자의 수율이 악화되는 문제가 있었다.

[0006] 이렇게, 고속 응답성능 등의 액정 표시 소자로서 요구되고 있는 특성이나 성능을 유지하면서, 광이나 열 등에 대한 안정성이 높고, 또한, 소부(燒付)나 적하흔 등의 표시 불량이 발생하기 어려운 액정 표시 소자의 개발이 요구되고 있었다. 또한, 중합성 화합물의 중합에 의한 액정층 중에 폴리머층을 형성한 모드가 아닌, 일반적인 수직 배향막에 의한 배향 제어를 행하고 있는 수직 배향형 디스플레이에 있어서도 마찬가지로 소부나 적하흔이 발생하기 어려운 액정 표시 소자의 개발이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 특개2003-327965호
(특허문헌 0002) W02007/077872호
(특허문헌 0003) 일본국 특개평9-124529호
(특허문헌 0004) 일본국 특개2006-169472호
(특허문헌 0005) 일본국 특개평6-235925호
(특허문헌 0006) 일본국 특개2002-357830호

발명의 내용

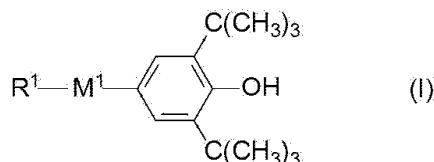
해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 넓은 온도 범위의 액정상을 가지며, 점성이 작고, 저온에서의 용해성이 양호하며, 비저항이나 전압 유지율이 높고, 열이나 광에 대하여 안정한 $\Delta \epsilon$ 가 음인 액정 조성물을 제공하고, 또한 이를 사용함으로써 표시 품질이 우수하며, 소부나 적하흔 등의 표시 불량이 발생하기 어려운 VA형이나 PSVA형 등의 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다. 특히, 구성 성분으로서 극성기를 갖는 비페닐 부분을 갖는 화합물을 함유하는 액정 조성물에 있어서, 상기한 과제를 해결하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는, 각종 액정 화합물 및 각종 화학 물질을 검토하여, 특정의 화합물을 조합시킴에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 제1 성분으로서, 일반식(I)

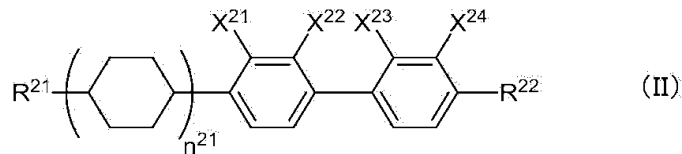


[0011]

[0012] (식 중, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 24의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기를 나타내고, 당해 알킬기 중의 1개 또는 2개 이상의 CH_2 기는, 산소 원자가 직접 인접하지 않도록, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-$ 로 치환되어도 되고, M^1 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기, 1,4-페닐렌기 또는 단결합을 나타냄)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함

유하고,

제2 성분으로서, 일반식(Ⅱ)



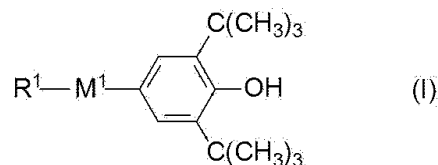
(식 중, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{22}$ 은 서로 독립하여 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 는 서로 독립하여 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내지만, 적어도 하나는 불소 원자를 나타냄)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하고, 25℃에 있어서의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 -2.0 이하인 것을 특징으로 하는 네마틱 액정 조성물을 제공하며, 또한, 당해 액정 조성물을 사용한 액정 표시 소자를 제공한다.

발명의 효과

본 발명의 $\Delta \epsilon$ 가 음인 액정 조성물은, 대폭적으로 낮은 점성을 얻을 수 있고, 저온에서의 용해성이 양호하며, 비저항이나 전압 유지율이 열이나 광에 의하여 받는 변화가 극히 작기 때문에, 제품의 실용성이 높고, 이를 사용한 VA형이나 PSVA형 등의 액정 표시 소자는 고속 응답을 달성할 수 있고, 표시 불량이 억제되어, 매우 유용하다.

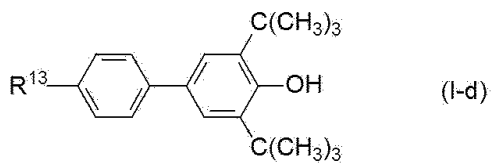
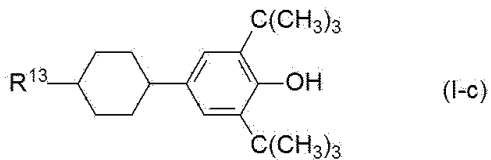
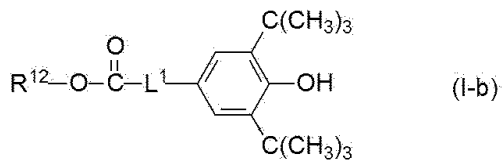
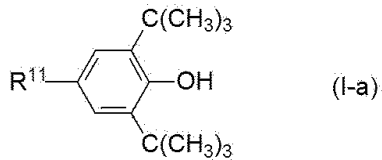
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 있어서의 액정 조성물에 있어서, 제1 성분으로서 사용하는 일반식(I)



으로 표시되는 화합물에 있어서, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 24의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기를 나타내고, 당해 알킬기 중의 1개 또는 2개 이상의 CH_2 기는, 산소 원자가 직접 인접하지 않도록, $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$ 로 치환되어도 되지만, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 알킬기, 직쇄 알콕시기, 1개의 CH_2 기가 $-\text{OCO}-$ 또는 $-\text{COO}-$ 로 치환된 직쇄 알킬기, 분기쇄 알킬기, 분기 알콕시기, 1개의 CH_2 기가 $-\text{OCO}-$ 또는 $-\text{COO}-$ 로 치환된 분기쇄 알킬기가 바람직하며, 탄소 원자수 1 내지 24의 직쇄 알킬기, 1개의 CH_2 기가 $-\text{OCO}-$ 또는 $-\text{COO}-$ 로 치환된 직쇄 알킬기, 분기쇄 알킬기, 분기 알콕시기, 1개의 CH_2 기가 $-\text{OCO}-$ 또는 $-\text{COO}-$ 로 치환된 분기쇄 알킬기가 더 바람직하다. M^1 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기, 1,4-페닐렌기 또는 단결합을 나타내지만, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 1,4-페닐렌기가 바람직하다.

일반식(I)으로 표시되는 화합물은, 보다 구체적으로는, 하기의 일반식(I-a) 내지 일반식(I-d)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

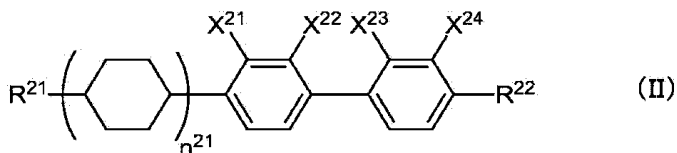


[0021]

[0022] 식 중, R^{11} 은 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기가 바람직하며, R^{12} 은 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄 알킬기 또는 분기쇄 알킬기가 바람직하고, R^{13} 은 탄소 원자수 1 내지 8의 직쇄 알킬기, 분기쇄 알킬기, 직쇄 알콕시기 또는 분기쇄 알콕시기가 바람직하고, L^1 은 탄소 원자수 1 내지 8의 직쇄 알킬렌기 또는 분기쇄 알킬렌기가 바람직하다. 일반식(I-a) 내지 일반식(I-d)으로 표시되는 화합물 중, 일반식(I-c) 및 일반식(I-d)으로 표시되는 화합물이 더 바람직하다.

[0023] 본원 발명의 액정 조성물에 있어서, 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종을 함유하는 것이 바람직하며, 1종 내지 5종 함유하는 것이 더 바람직하고, 그 함유량은 0.001 내지 1질량%인 것이 바람직하며, 0.001 내지 0.1질량%가 더 바람직하고, 0.001 내지 0.05질량%가 특히 바람직하다.

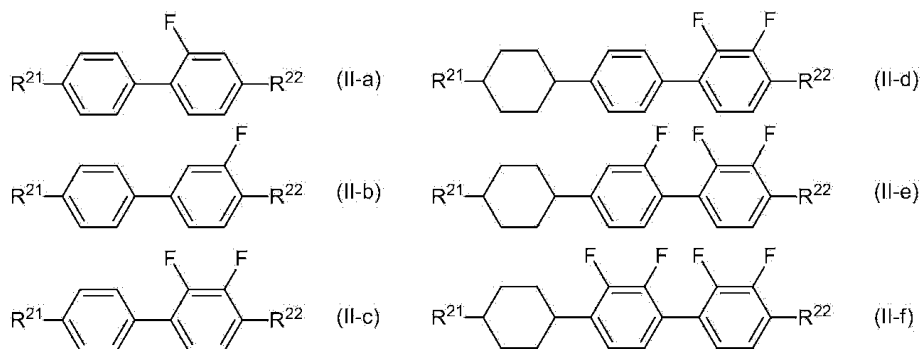
[0024] 제2 성분으로서 사용하는 일반식(II)



[0025]

[0026] 으로 표시되는 화합물에 있어서, $R^{21} \sim R^{22}$ 은 서로 독립하여 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타낸다. $X^{21} \sim X^{24}$ 는 서로 독립하여 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내지만, 적어도 1개 이상은 불소 원자를 나타낸다.

[0027] 일반식(II)으로 표시되는 화합물은, 보다 구체적으로는, 하기의 일반식(II-a) 내지 일반식(II-f)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

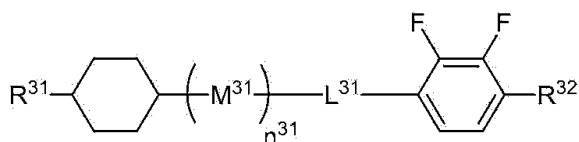
[0032]

(식 중, $R^{21} \sim R^{22}$ 은 서로 독립하여 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타냄)

일반식(II-a) 내지 일반식(II-f)으로 표시되는 화합물 중, 일반식(II-a), 일반식(II-c) 및 일반식(II-d)이 더 바람직하다.

본원 발명에서는 일반식(II)으로 표시되는 화합물을 적어도 1종을 함유하지만, 1종~10종 함유하는 것이 바람직하며, 1종~5종 함유하는 것이 특히 바람직하고, 그 함유량은 5 내지 50질량%인 것이 바람직하며, 5 내지 40질량%인 것이 더 바람직하다.

본원 발명의 액정 조성물은, 추가로, 일반식(III)



[0033]

[0034]

으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유할 수 있다.

[0035]

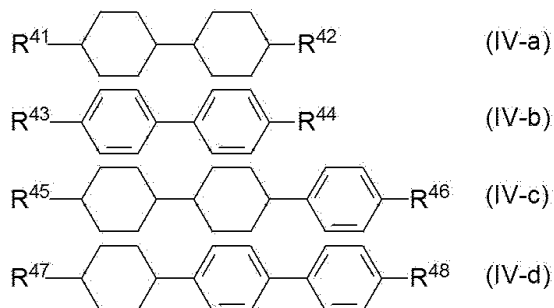
일반식(III)으로 표시되는 화합물에 있어서, $R^{31} \sim R^{32}$ 은 서로 독립적으로는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기, 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타낸다. M^{31} 은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기를 나타낸다. L^{31} 은 단결합, -CH₂CH₂- 또는, -CH₂O-를 나타낸다. n^{31} 은 0 또는 1을 나타낸다.

[0036]

본원 발명에서는 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 함유할 수 있지만, 1종~10종 함유하는 것이 바람직하며, 1종~8종 함유하는 것이 특히 바람직하고, 그 함유량은 5 내지 50질량%인 것이 바람직하며, 5 내지 30질량%인 것이 더 바람직하다.

[0037]

본원 발명의 액정 조성물은, 또한 추가로, 일반식(IV-a) 내지 일반식(IV-d)



[0038]

[0039]

으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유할 수 있다.

[0040]

(식 중, $R^{41} \sim R^{48}$ 은 서로 독립적으로는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐기를 나타냄)

[0041]

본원 발명에서는 일반식(IV-a) 내지 일반식(IV-d)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유할 수 있지만, 1종~10종 함유하는 것이 바람직하며, 1종~8종 함유하는 것이 특히 바람직하고, 그 함유량은 5 내지 80

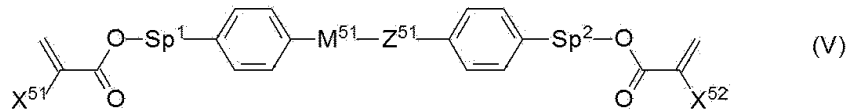
질량%인 것이 바람직하며, 10 내지 70질량%인 것이 더 바람직하고, 20 내지 60질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 본원 발명의 액정 조성물은, 일반식(I), 일반식(II), 일반식(III), 일반식(IV-a) 내지 일반식(IV-d) 및 일반식(V)으로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 90 내지 100질량%인 것이 바람직하며, 95 내지 100질량%가 보다 바람직하다.

[0043] 본원 발명의 액정 조성물은, 25℃에 있어서의 $\Delta \epsilon$ 가 -2.0 내지 -6.0이지만, -2.0 내지 -5.5가 보다 바람직하다. 25℃에 있어서의 Δn 이 0.08 내지 0.14이지만, 0.09 내지 0.13이 보다 바람직하며, 0.09 내지 0.12가 특히 바람직하다. 더 상세히 기술하면, 얇은 셀 갭에 대응하는 경우는 0.10 내지 0.13인 것이 바람직하고, 두꺼운 셀 갭에 대응하는 경우는 0.08 내지 0.10인 것이 바람직하다. 20℃에 있어서의 η 가 10 내지 30mPa·s이지만, 10 내지 25mPa·s인 것이 보다 바람직하며, 10 내지 22mPa·s인 것이 특히 바람직하다. T_{ni} 가 60℃ 내지 120℃이지만, 70℃ 내지 100℃가 보다 바람직하며, 70℃ 내지 85℃가 특히 바람직하다.

[0044] 본원 발명의 액정 조성물은, 전술한 화합물 이외에, 통상의 네마틱 액정, 스멕틱 액정, 콜레스테릭 액정, 중합성 모노머 등을 함유해도 된다.

[0045] 본원 발명의 액정 조성물에는, PS 모드, PSA 모드 또는 PSVA 모드 등의 액정 표시 소자를 제작하기 위하여, 중합성 화합물을 함유할 수 있다. 사용할 수 있는 중합성 화합물로서, 광 등의 에너지선에 의해 중합이 진행되는 광중합성 모노머 등을 들 수 있으며, 구조로서, 예를 들면, 비페닐 유도체, 터페닐 유도체 등의 육원환이 복수 연결된 액정 골격을 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다. 더 구체적으로는, 일반식(V)



[0046]

[0047] (식 중, X^{51} 및 X^{52} 는 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Sp^1 및 Sp^2 는 각각 독립하여, 단결합, 탄소 원자수 1~8의 알킬렌기 또는 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$

[0048] (식 중, s는 2 내지 7의 정수를 나타내고, 산소 원자는 방향환에 결합하는 것으로 함)을 나타내고,

[0049] Z^{51} 는 $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$, $-\text{OCO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ (식 중, Y^1 및 Y^2 는 각각 독립하여, 불소 원자 또는 수소 원자를 나타냄), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 또는 단결합을 나타내고,

[0050] M^{51} 은 1,4-페닐렌기, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 단결합을 나타내고, 식 중의 모든 1,4-페닐렌기는, 임의의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 됨)으로 표시되는 이관능 모노머가 바람직하다.

[0051] X^{51} 및 X^{52} 는, 모두 수소 원자를 나타내는 디아크릴레이트 유도체, 모두 메틸기를 갖는 디메타크릴레이트 유도체 중 어느 것도 바람직하며, 한쪽이 수소 원자를 나타내고 다른 한쪽이 메틸기를 나타내는 화합물도 바람직하다. 이들 화합물의 중합 속도는, 디아크릴레이트 유도체가 가장 빠르고, 디메타크릴레이트 유도체가 느리고, 비대칭 화합물이 그 중간이며, 그 용도에 따라 바람직한 태양을 사용할 수 있다. PSA 표시 소자에 있어서는, 디메타크릴레이트 유도체가 특히 바람직하다.

[0052] Sp^1 및 Sp^2 는 각각 독립하여, 단결합, 탄소 원자수 1~8의 알킬렌기 또는 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ 를 나타내지만, PSA 표시 소자에 있어서는 적어도 한쪽이 단결합인 것이 바람직하며, 모두 단결합을 나타내는 화합물 또는 한쪽이 단결합이고 다른 한쪽이 탄소 원자수 1~8의 알킬렌기 또는 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ 를 나타내는 태양이 바람직하다. 이 경우 1~4의 알킬기가 바람직하고, s는 1~4가 바람직하다.

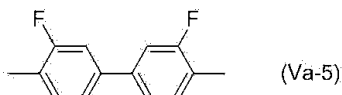
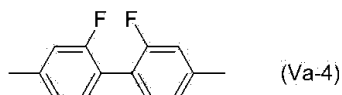
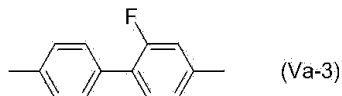
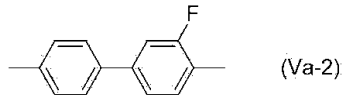
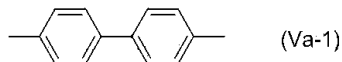
[0053] Z^{51} 는, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 단결합이 바람직하며, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ 또는 단결합이 보다 바람직하고, 단결합이 특히 바람직하다.

[0054] M^{51} 은 임의의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 1,4-페닐렌기, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또

는 단결합을 나타내지만, 1,4-페닐렌기 또는 단결합이 바람직하다. C가 단결합 이외의 환 구조를 나타낼 경우, Z^{51} 는 단결합 이외의 연결기도 바람직하고, M^{51} 이 단결합인 경우, Z^{51} 는 단결합이 바람직하다.

[0055] 이러한 점에서, 일반식(V)에 있어서, Sp^1 및 Sp^2 의 사이의 환 구조는, 구체적으로는 다음에 기재하는 구조가 바람직하다.

[0056] 일반식(V)에 있어서, M^{51} 이 단결합을 나타내고, 환 구조가 2개인 환으로 형성되는 경우에 있어서, 다음의 식(Va-1) 내지 식(Va-5)을 나타내는 것이 바람직하며, 식(Va-1) 내지 식(Va-3)을 나타내는 것이 보다 바람직하고, 식(Va-1)을 나타내는 것이 특히 바람직하다.

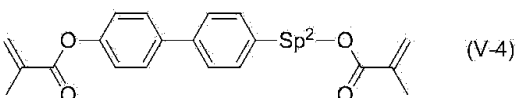
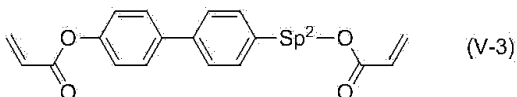
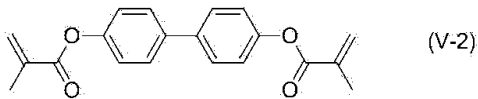
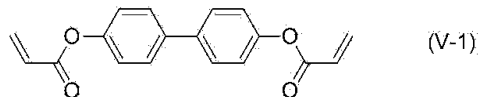


[0057]

[0058] (식 중, 양단은 Sp^1 또는 Sp^2 에 결합하는 것으로 함)

[0059] 이들 골격을 포함하는 중합성 화합물은 중합 후의 배향 규제력이 PSA형 액정 표시 소자에 최적이며, 양호한 배향 상태가 얻어지므로, 표시 얼룩이 억제되거나, 또는, 전혀 발생하지 않는다.

[0060] 이상의 점에서, 중합성 모노머로서는, 일반식(V-1)~일반식(V-4)이 특히 바람직하며, 그 중에서도 일반식(V-2)이 가장 바람직하다.



[0061]

[0062] (식 중, Sp^2 는 탄소 원자수 2 내지 5의 알킬렌기를 나타냄)

[0063] 본 발명의 액정 조성물에 모노머를 첨가하는 경우에 있어서, 중합개시제가 존재하지 않는 경우에도 중합은 진행하지만, 중합을 촉진하기 위하여 중합개시제를 함유하고 있어도 된다. 중합개시제로서는, 벤조인에테르류, 벤조페논류, 아세토펜류, 벤질케탈류, 아실포스핀옥사이드류 등을 들 수 있다.

[0064] 본 발명의 중합성 화합물을 함유한 액정 조성물은, 이것에 함유되는 중합성 화합물이 자외선 조사에 의해 중합

함으로써 액정 배향능이 부여되고, 액정 조성물의 복굴절을 이용해서 광의 투과광량을 제어하는 액정 표시 소자에 사용된다. 액정 표시 소자로서, AM-LCD(액티브 매트릭스 액정 표시 소자), TN-LCD(트위스티드 네마틱 액정 표시 소자), STN-LCD(수퍼 트위스티드 네마틱 액정 표시 소자), OCB-LCD 및 IPS-LCD(인 플레인 스위칭 액정 표시 소자)에 유용하지만, AM-LCD에 특히 유용하고, 투과형 또는 반사형의 액정 표시 소자에 사용할 수 있다.

[0065] 액정 표시 소자에 사용되는 액정 셀의 2매의 기관은 유리 또는 플라스틱과 같이 유연성을 갖는 투명한 재료를 사용할 수 있으며, 한쪽은 실리콘 등의 불투명한 재료여도 된다. 투명 전극층을 갖는 투명 기관은, 예를 들면, 유리판 등의 투명 기관 위에 인듐주석옥사이드(ITO)를 스퍼터링함에 의해 얻을 수 있다.

[0066] 컬러 필터는, 예를 들면, 안료 분산법, 인쇄법, 전착법 또는, 염색법 등에 의하여 작성할 수 있다. 안료 분산법에 의한 컬러 필터의 작성 방법을 일례로 설명하면, 컬러 필터용의 경화성 착색 조성물을, 당해 투명 기관 위에 도포하고, 패터닝 처리를 실시하고, 그리고 가열 또는 광조사에 의해 경화시킨다. 이 공정을, 적, 녹, 청의 3색에 대하여 각각 행함으로써, 컬러 필터용의 화소부를 작성할 수 있다. 그 외, 당해 기관 위에, TFT, 박막 다이오드, 금속 절연체 금속 비저항 소자 등의 능동 소자를 마련한 화소 전극을 설치해도 된다.

[0067] 상기 기관을, 투명 전극층이 내측으로 되도록 대향시킨다. 이때, 스페이서를 개재하여, 기관의 간격을 조정해도 된다. 이때는, 얻어지는 조광층의 두께가 1~100 μ m로 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 1.5 내지 10 μ m가 더 바람직하고, 편광판을 사용하는 경우는, 콘트라스트가 최대로 되도록 액정의 굴절을 이방성 Δn 과 셀 두께 d 와의 곱을 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 2매의 편광판이 있는 경우는, 각 편광판의 편광축을 조정해서 시야각이나 콘트라스트가 양호해지도록 조정할 수도 있다. 추가로, 시야각을 넓히기 위한 위상차 필름도 사용할 수 있다. 스페이서로서는, 예를 들면, 유리 입자, 플라스틱 입자, 알루미늄 입자, 포토레지스트 재료 등을 들 수 있다. 그 후, 예폭시제 열경화성 조성물 등의 쉘제를, 액정 주입구를 마련한 형태로 당해 기관에 스크린 인쇄하고, 당해 기관끼리를 접합시키고, 가열하여 쉘제를 열경화시킨다.

[0068] 2매의 기관 사이에 중합성 화합물 함유 액정 조성물을 협지(挾持)시키는 방법은, 통상의 진공 주입법 또는 ODF 법 등을 사용할 수 있지만, 진공 주입법에 있어서는 적하흔은 발생하지 않으나, 주입의 흔적이 남는 과제를 갖고 있는 것이지만, 본원 발명에 있어서는, ODF법을 사용해서 제조하는 표시 소자에 의해 호적(好適)하게 사용할 수 있다.

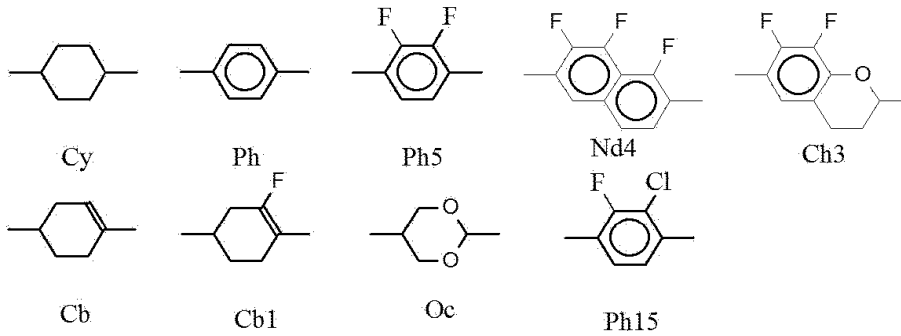
[0069] 중합성 화합물을 중합시키는 방법으로서, 액정의 양호한 배향 성능을 얻기 위해서는, 적당한 중합 속도가 바람직하므로, 자외선 또는 전자선 등의 활성 에너지선을 단일 또는 병용 또는 순번으로 조사함에 의하여 중합시키는 방법이 바람직하다. 자외선을 사용하는 경우, 편광 광원을 사용해도 되고, 비편광 광원을 사용해도 된다. 또한, 중합성 화합물 함유 액정 조성물을 2매의 기관 사이에 협지시킨 상태에서 중합을 행할 경우에는, 적어도 조사면측의 기관은 활성 에너지선에 대하여 적당한 투명성이 부여되어 있지 않으면 안 된다. 또한, 광조사 시에 마스크를 사용해서 특정의 부분만을 중합시킨 후, 전장(電場)이나 자장(磁場) 또는 온도 등의 조건을 변화시킴에 의해, 미중합 부분의 배향 상태를 변화시키고, 추가로 활성 에너지선을 조사해서 중합시킨다는 수단을 사용해도 된다. 특히 자외선 노광할 때에는, 중합성 화합물 함유 액정 조성물에 교류 전계를 인가하면서 자외선 노광하는 것이 바람직하다. 인가하는 교류 전계는, 주파수 10Hz 내지 10kHz의 교류가 바람직하며, 주파수 60Hz 내지 10kHz가 보다 바람직하고, 전압은 액정 표시 소자의 원하는 프리틸트각에 의존해서 선택된다. 즉, 인가하는 전압에 따라 액정 표시 소자의 프리틸트각을 제어할 수 있다. MVA 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 배향 안정성 및 콘트라스트의 관점에서 프리틸트각을 80도 내지 89.9도로 제어하는 것이 바람직하다.

[0070] 조사 시의 온도는, 본 발명의 액정 조성물의 액정 상태가 유지되는 온도 범위 내인 것이 바람직하다. 실온에 가까운 온도, 즉, 전형적으로는 15~35℃에서의 온도에서 중합시키는 것이 바람직하다. 자외선을 발생시키는 램프로서는, 메탈할라이드 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프 등을 사용할 수 있다. 또한, 조사하는 자외선의 파장으로서, 액정 조성물의 흡수 파장역이 아닌 파장 영역의 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 필요에 따라서, 자외선을 컷해서 사용하는 것이 바람직하다. 조사하는 자외선의 강도는, 0.1mW/cm²~100W/cm²가 바람직하며, 2mW/cm²~50W/cm²가 보다 바람직하다. 조사하는 자외선의 에너지량은, 적의(適宜) 조정할 수 있지만, 10mJ/cm² 내지 500J/cm²가 바람직하며, 100mJ/cm² 내지 200J/cm²가 보다 바람직하다. 자외선을 조사할 때에, 강도를 변화시켜도 된다. 자외선을 조사하는 시간은 조사하는 자외선 강도에 따라 적의 선택되지만, 10초 내지 3600초가 바람직하며, 10초 내지 600초가 보다 바람직하다.

[0071] 본 발명의 액정 조성물을 사용한 액정 표시 소자는 고속 응답과 표시 불량률의 억제를 양립시킨 유용한 것이며, 특히, 액티브 매트릭스 구동용 액정 표시 소자에 유용하고, VA 모드, PSVA 모드, PSA 모드, IPS 모드 또는 ECB 모드용 액정 표시 소자에 적용할 수 있다.

- [0072] [실시예]
- [0073] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 더 상세히 기술하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예의 조성물에 있어서의 「%」는 『질량%』를 의미한다.
- [0074] 실시예 중, 측정한 특성은 이하와 같다.
- [0075] T_{ni} : 네마틱상-등방성 액체상 전이 온도(℃)
- [0076] Δn : 20℃에 있어서의 굴절율 이방성
- [0077] $\Delta \varepsilon$: 20℃에 있어서의 유전율 이방성
- [0078] η : 20℃에 있어서의 점도(mPa · s)
- [0079] γ_1 : 20℃에 있어서의 회전 점성(mPa · s)
- [0080] VHR : 주파수 60Hz, 인가 전압 5V의 조건 하에서 50℃에 있어서의 전압 유지율(%)
- [0081] 소부 :
- [0082] 액정 표시 소자의 소부 평가는, 표시 에어리어 내에 소정의 고정 패턴을 1200시간 표시시킨 후에, 전 화면 균일한 표시를 행했을 때의 고정 패턴의 잔상의 레벨을 목시(目視)로 이하의 4단계 평가로 행했다.
- [0083] ◎ 잔상 없음
- [0084] ○ 잔상 극히 약간 있지만 허용할 수 있는 레벨
- [0085] △ 잔상 있고 허용할 수 없는 레벨
- [0086] × 잔상 있고 상당히 열악
- [0087] 적하흔 :
- [0088] 액정 표시 장치의 적하흔의 평가는, 전면 혹은 표시한 경우에 있어서의 회계 떠오르는 적하흔을 목시로 이하의 4단계 평가로 행했다.
- [0089] ◎ 잔상 없음
- [0090] ○ 잔상 극히 약간 있지만 허용할 수 있는 레벨
- [0091] △ 잔상 있고 허용할 수 없는 레벨
- [0092] × 잔상 있고 상당히 열악
- [0093] 또, 실시예에 있어서 화합물의 기재에 대하여 이하의 약호(略號)를 사용한다.
- [0094] (축쇄)
- [0095] $-n$ $-C_nH_{2n+1}$ 탄소 원자수 n 의 직쇄상 알킬기
- [0096] $n-$ $C_nH_{2n+1}-$ 탄소 원자수 n 의 직쇄상 알킬기
- [0097] $-On$ $-OC_nH_{2n+1}$ 탄소 원자수 n 의 직쇄상 알콕시기
- [0098] $-V$ $-CH=CH_2$
- [0099] $V-$ $CH_2=CH-$
- [0100] $-V1$ $-CH=CH-CH_3$
- [0101] $-2V1$ $-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$
- [0102] $V2-$ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$

[0103] (환 구조)



[0104]

[0105] (실시예 1)

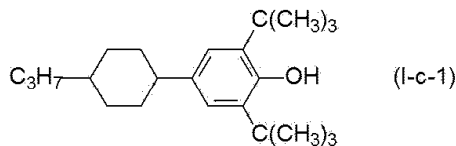
[0106] 이하에 나타나는 액정 조성물 LC-1을 조제하여, 그 물성값을 측정했다. 그 결과를 다음의 표에 나타낸다.

[0107] [표 1]

	LC-1
Tni/ °C	78.1
Δn	0.087
Δε	-3.2
η / mPa·s	17.8
γ1 / mPa·s	114
3-CyCy-2	23
3-CyCy-V	10
3-CyCy-4	10
3-CyPh5-O2	9
3-CyPh5-O4	8
3-CyCyPh5-O2	8
4-CyCyPh5-O2	10
2-CyPhPh5-O2	11
3-CyPhPh5-O2	11

[0108]

[0109] 액정 조성물 LC-1 99.97%에 식(I-c-1)



[0110]

[0111] 으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-1을 조제했다. 그 물성값은 LC-1과 거의 변화가 없었다. 액정 조성물 LCM-1의 초기의 VHR은 98.7%였던 것에 대하여, 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은, 98.5%였다. 또한, 액정 조성물 LCM-1을 사용해서 VA 액정 표시 소자를 제작하고, 전술한 방법에 의해 소부 및 적하흔을 측정할 바, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

[0112] [표 2]

적하흔 평가	◎
소부 평가	◎

[0113]

[0114] 또한, 셀 갭 3.5μm이며 호메오토크픽 배향을 유기하는 폴리이미드 배향막을 도포한 ITO 부착 셀을 사용해서, 응답 속도를 측정할 결과, 4.6m초를 나타냈다.

[0115] (비교예 1)

[0116] 실시예 1에 기재된 식(I-c-1)으로 표시되는 화합물을 첨가하고 있지 않은 액정 조성물 LC-1의 초기의 VHR은 98.5%였던 것에 대하여, 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은, 86.7%로 초기에 대하여 크게 저하했다.

[0117] 또한, 액정 조성물 LC-1을 사용해서 VA 액정 표시 소자를 제작하고, 전술한 방법에 의해 소부 및 적하흔을 측정 한 바, 이하에 나타내는 바와 같이 실시예 1에 비해서 떨어지는 결과를 나타냈다.

[0118] [표 3]

적하흔 평가	△
소부 평가	×

[0119]

[0120] (비교예 2)

[0121] 일반식(Ⅱ)으로 표시되는 화합물을 함유하지 않는, 이하에 나타나는 액정 조성물 LC-A를 조제하여, 물성값을 측정했다.

[0122] [표 4]

	LC-A
T _{ni} / °C	77.8
Δn	0.084
Δε	-3.27
η / mPa·s	20.3
γ ₁ / mPa·s	130
3-CyCy-2	10
3-CyCy-V	10
3-CyPh-1	8
3-CyCyPh-1	6
V-CyCyPh-1	10
3-CyPh5-O2	8
3-CyPh5-O4	8
5-CyPh5-O4	11
3-CyCyPh5-O2	10
4-CyCyPh5-O2	10
5-CyCyPh5-O2	9

[0123]

[0124] 액정 조성물 LC-A 99.97%에 식(I-c-1)으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-2를 조제했다. 그 물성값은 LC-A로 거의 변화가 없었다. 일반식(Ⅱ)으로 표시되는 화합물을 함유하지 않는 액정 조성물 LCM-2은, 일반식(Ⅱ)으로 표시되는 화합물을 함유하는 액정 조성물 LCM-1에 비해서, 점도 η 및 회전 점성 γ₁이 상승하는 것이 나타났다. 액정 조성물 LCM-2의 초기의 VHR은 98.3%였던 것에 대하여, 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은, 95.9%였다.

[0125] 또한, 액정 조성물 LCM-2를 사용해서 VA 액정 표시 소자를 제작하고, 전술한 방법에 의해 소부 및 적하흔을 측정 한 바, 이하에 나타내는 바와 같이 실시예 1에 비해서 떨어지는 결과를 나타냈다.

[0126] [표 5]

적하흔 평가	△
소부 평가	△

[0127]

[0128] 또한, 셀 갭 3.5μm이며 호메오토크 배향을 유기하는 폴리이미드 배향막을 도포한 ITO 부착 셀을 사용해서, 응답 속도를 측정한 결과, 5.3ms로 실시예 1에 기재된 LCM-1에 비해서 떨어지는 것이었다.

[0129] (실시예 2 내지 실시예 4)

[0130] 다음에 나타내는 액정 조성물 LC-2~LC-4를 조제하여, 그 물성값을 측정했다. 이 결과를 다음의 표에 나타낸다.

[0131] [표 6]

	LC-2		LC-3		LC-4
T _{ni} / °C	77.8	T _{ni} / °C	75.1	T _{ni} / °C	75.0
Δn	0.094	Δn	0.129	Δn	0.103
Δε	-3.5	Δε	-3.2	Δε	-3.11
η / mPa·s	17.1	η / mPa·s	17.8	η / mPa·s	18.5
γ ₁ / mPa·s	110	γ ₁ / mPa·s	114	γ ₁ / mPa·s	129
3-CyCy-2	23	3-CyCy-2	8	3-CyCy-2	25
3-CyCy-V	10	3-CyPh-O4	10	3-CyCy-4	7
3-CyCy-4	10	3-CyCyPh-O2	6	3-CyPh-O1	8
3-CyPh5-O2	9	3-CyPh5-O2	10	3-CyCyPh-1	3
3-PhPh5-O2	8	5-CyPh5-O2	8	3-CyPh5-O2	9
3-CyCyPh5-O2	8	3-PhPh5-O2	10	3-PhPh5-O2	8
4-CyCyPh5-O2	10	3-CyCyPh5-O2	12	3-CyCyPh5-O2	8
2-CyPhPh5-O2	11	4-CyCyPh5-O2	8	4-CyCyPh5-O2	10
3-CyPhPh5-O2	11	2-CyCyPh5-1	5	2-CyPhPh5-O2	6
		3-CyCyPh5-1	5	3-CyPhPh5-O2	10
		3-PhPh5Ph-1	10	3-PhPh5Ph-2	6
		4-PhPh5Ph-2	8		

[0132]

[0133] 액정 조성물 LC-2~LC4의 각각 99.97%에 대하여, 식(I-c-1)으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-3~LCM-5를 각각 조제했다. 그 물성값은 첨가 전과 거의 변화가 없었다.

[0134] 액정 조성물 LCM-3~LCM-5의 초기의 VHR 및 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은 거의 변화가 없었다. 또한, 액정 조성물 LCM-3~LCM-5를 사용해서 제작한 VA 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정할 바, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

[0135] [표 7]

	LCM-3	LCM-4	LCM-5
초기 VHR(%)	98.5	98.2	98.3
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.1	98.0	98.1
적하흔 평가	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎

[0136]

[0137] (실시예 5)

[0138] 다음에 나타내는 액정 조성물 LC-5를 조제하여, 그 물성값을 측정했다. 그 결과를 다음의 표에 나타낸다.

[0139] [표 8]

	LC-5
T _{ni} / °C	73.1
Δn	0.103
Δε	-3.12
η / mPa·s	17.5
γ ₁ / mPa·s	121
3-CyCy-2	25
3-CyCy-V	7
3-CyPh-O1	8
3-CyCyPh-1	3
3-CyPh5-O2	9
3-PhPh5-O2	8
3-CyCyPh5-O2	8
4-CyCyPh5-O2	10
2-CyPhPh5-O2	6
3-CyPhPh5-O2	10
3-PhPh5Ph-2	6

[0140]

[0141] 액정 조성물 LC-5 99.97%에 대하여, 식(I-c-1)으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-6를 조제했다. 그 물성값은 첨가 전과 거의 변화가 없었다.

[0142] 액정 조성물 LCM-6의 초기의 VHR 및 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은 거의 변화가 없었다. 또한, 액정 조성물 LCM-6을 사용해서 제작한 VA 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정한 바, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

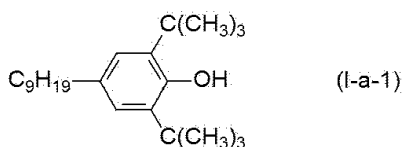
[0143] [표 9]

	LCM-6
초기 VHR(%)	98.2
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.1
적하흔 평가	●
소부 평가	●

[0144]

[0145] (실시예 6 및 실시예 7)

[0146] 실시예 1에 기재된 액정 조성물 LC-1 및 실시예 5에 기재된 LC-5의 각각 99.97%에 대하여, 식(I-a-1)



[0147]

[0148] 으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-7 및 LCM-8을 각각 조제했다. 그 물성값은 첨가 전과 거의 변화가 없었다.

[0149] 액정 조성물 LCM-7 및 LCM-8의 초기의 VHR 및 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은 거의 변화가 없었다. 또한, 액정 조성물 LCM-7 및 LCM-8을 사용해서 제작한 VA 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정한 바, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

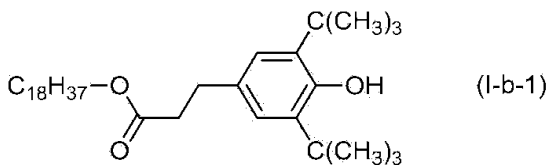
[0150] [표 10]

	LCM-7	LCM-8
초기 VHR(%)	98.2	98.4
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.0	98.1
적하흔 평가	●	●
소부 평가	●	●

[0151]

[0152] (실시예 8)

[0153] 실시예 1에 기재된 액정 조성물 LC-1 99.97%에 대하여, 식(I-b-1)



[0154]

[0155] 으로 표시되는 화합물을 0.03% 첨가해서 액정 조성물 LCM-9를 각각 조제했다. 그 물성값은 첨가 전과 거의 변화가 없었다.

[0156] 액정 조성물 LCM-9의 초기의 VHR 및 150℃에서 1시간의 고온 방치 후의 VHR은 거의 변화가 없었다. 또한, 액정 조성물 LCM-9를 사용해서 제작한 VA 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정한 바, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

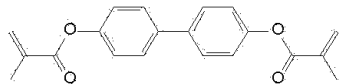
[0157] [표 11]

	LCM-9
초기 VHR(%)	98.6
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.3
적하흔 평가	◎
소부 평가	◎

[0158]

[0159] (실시에 9)

[0160] 실시예 1에 기재된 액정 조성물 LCM-1 99.7%에 대하여,



[0161]

[0162] 으로 표시되는 중합성 화합물을 0.3% 첨가하고, 균일 용해함에 의해 중합성 액정 조성물 CLCM-1을 조제하고, 이 중합성 액정 조성물을 셀 갭 3.5 μ m이며 호메오토티크 배향을 유기하는 폴리이미드 배향막을 도포한 ITO 부착 셀에 진공 주입법으로 주입했다. 주입 후, 전압 인가 상태에서, 300 내지 400nm에 피크 파장이 있는 고압 수은등에 의해 셀 표면의 조사 강도가 10mW/cm²로 되도록 조정해서 600초간 조사하여, 중합성 액정 조성물 중의 중합성 화합물을 중합시킨 수직 배향성 액정 표시 소자를 얻었다. 본 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정할 때, 이하에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

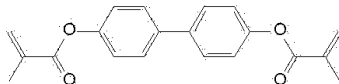
[0163] [표 12]

적하흔 평가	◎
소부 평가	◎

[0164]

[0165] (비교예 3 및 비교예 4)

[0166] 비교예 1에서 사용한 액정 조성물 LC-1 및 비교예 2에서 사용한 LCM-2의 각각 99.7%에 대하여,



[0167]

[0168] 으로 표시되는 중합성 화합물을 0.3% 첨가하고, 균일 용해함에 의해, 각각 중합성 액정 조성물 CLCM-2 및 CLCM-3을 조제하고, 이 중합성 액정 조성물을 셀 갭 3.5 μ m이며 호메오토티크 배향을 유기하는 폴리이미드 배향막을 도포한 ITO 부착 셀에 진공 주입법으로 주입했다. 주입 후, 전압 인가 상태에서, 300 내지 400nm에 피크 파장이 있는 고압 수은등에 의해 셀 표면의 조사 강도가 10mW/cm²로 되도록 조정해서 600초간 조사하여, 중합성 액정 조성물 중의 중합성 화합물을 중합시킨 수직 배향성 액정 표시 소자를 얻었다.

[0169] 본 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정할 때, 이하에 나타내는 바와 같이 실시예 9에 비해서 떨어지는 결과를 나타냈다.

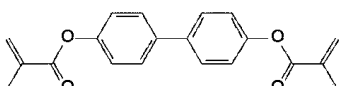
[0170] [표 13]

	CLCM-2로 제작한 소자	CLCM-3으로 제작한 소자
적하흔 평가	×	×
소부 평가	×	△

[0171]

[0172] (실시에 10 내지 실시예 13)

[0173] 실시예 2~4에 기재된 액정 조성물 LCM-3~5의 각각 99.7%에 대하여,



[0174]

[0175] 으로 표시되는 중합성 화합물을 0.3% 첨가하고, 균일 용해함에 의해 각각 중합성 액정 조성물 CLCM-4, CLCM-5 및 CLCM-6을 조제하고, 이 중합성 액정 조성물을 셀 갭 3.5 μ m이며 호메오토티크 배향을 유기하는 폴리이미드 배

향막을 도포한 ITO 부착 셀에 진공 주입법으로 주입했다. 주입 후, 전압 인가 상태에서, 300 내지 400nm에 피크 파장이 있는 고압 수은등에 의해 셀 표면의 조사 강도가 10mW/cm²로 되도록 조정해서 600초간 조사하여, 중합성 액정 조성물 중의 중합성 화합물을 중합시킨 수직 배향성 액정 표시 소자를 얻었다.

[표 14]

	CLCM-4로 제작한 소자	CLCM-5로 제작한 소자	CLCM-6으로 제작한 소자
적하흔 평가	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎

본 액정 표시 소자의 소부 및 적하흔을 측정한 바, 이상에 나타내는 바와 같이 우수한 결과를 나타냈다.

(실시에 14 내지 실시예 4)

다음에 나타내는 액정 조성물 LC-6~LC-29를 조제하여, 그 물성값을 측정했다. 그 결과를 다음의 표에 나타낸다.

[표 15]

	LC-6	LC-7	LC-8	LC-9	LC-10	LC-11	LC-12
Tni	87.3	89.3	83.2	70.2	71.9	73.3	71.7
Δn	0.163	0.163	0.158	0.155	0.157	0.157	0.156
Δε	-6.4	-5.97	-5.92	-5.57	-6.47	-6.49	-6.3
η / mPa·s	32.8	35.6	31.7	24.8	24	24.2	23.1
γ ₁ / mPa·s	256	320	267	169	184	195	191
3-CyCy-2			11				
3-CyCy-V1	11	11		12	12	12	6
V-CyCy-V1							6
5-PhPh-1				7			
1-PhPh-2V1					7	7	7
V-CyCyPh-1				10			
V2-CyCyPh-1					10	10	10
V-CyPhPh-3				10	10		
3-CyPhPh-2							10
5-CyPhPh-2						10	
3-PhPh5-02	17			18	18	18	16
3-PhPh5-04	16		16				
5-PhPh5-02		16		18	18	18	20
5-PhPh5-04		17	17				
3-CyCyPh5-02		12	10				
3-CyCyPh5-03	12						
4-CyCyPh5-02	10	10	12				
2-CyPhPh5-02				12	13	13	10
3-CyPhPh5-02				13	12	12	15
3-PhPh5Ph-2	10	10	14				
4-PhPh5Ph-2	14	14	10				
3-CyPhPh5Ph-2		5	5				
5-CyPhPh5Ph-2	10	5	5				

[0183] [표 16]

	LC-13	LC-14	LC-15	LC-16
T _{ni}	75	74	75	75.6
Δn	0.103	0.105	0.103	0.105
Δε	-3.09	-3.28	-3.11	-3.16
η / mPa·s	19.8	18.1	18.5	18.3
γ ₁ / mPa·s	138	118	129	129
3-CyCy-2	23	21	25	25
3-CyCy-4			7	
3-CyCy-5	9			
2-CyCy-V1		11		
3-CyCy-V1				7
3-CyPh-01	8		8	8
3-CyPh-04		8		
3-CyCyPh-1		3	3	3
3-CyCyPh-3	3			
3-CyPh5-02	8	9	9	9
3-PhPh5-02	9	8	8	8
3-CyCyPh5-02	9	9	8	8
4-CyCyPh5-02	9	9	10	10
2-CyPhPh5-02	8	8	6	6
3-CyPhPh5-02	8	8	10	10
3-PhPh5Ph-2		6	6	6
4-PhPh5Ph-2	6			

[0184]

[0185] [표 17]

	LC-17	LC-18	LC-19	LC-20	LC-21	LC-22
T _{ni}	80.8	77.1	79.5	79.7	90.6	72.3
Δn	0.112	0.108	0.109	0.104	0.108	0.084
Δε	-3.17	-3.15	-3.1	-3.45	-5.51	-3.72
η / mPa·s	17.7	16.7	16.5	16.9	40	16.6
γ ₁ / mPa·s	118	104	112	107	235	89
3-CyCy-2				4		
3-CyCy-V	30	39	35	32	10	38
3-CyCy-V1	9		4	3	3	
3-CyPh5-02	10	16	10	16	14	20
3-CyPh5-04	6		6			
5-CyPh5-02					12	4
2-CyCyPh5-1					10	
2-CyCyPh5-02				6	10	
3-CyCyPh5-02	11	9	11	11	10	11
3-CyCyPh5-03	6	8	6			13
4-CyCyPh5-02					10	9
5-CyCyPh5-02					10	
2-CyPhPh5-02	7	7		7		
3-CyPhPh5-02	7	7	7	7		
3-CyPhPh5-04			7	7		
3-PhPh5Ph-1					4	
3-PhPh5Ph-2	14	7	10	7	3	
3-PhPh5Ph-3						
4-PhPh5Ph-2		7	4		4	5

[0186]

[0187] [표 18]

	LC-23	LC-24	LC-25	LC-26
T _{ni}	87.7	81.5	81.8	81.8
Δn	0.079	0.094	0.087	0.081
Δε	-3.58	-3.39	-3.11	-3.1
η / mPa·s	31.6	19.4	20.2	21.3
γ ₁ / mPa·s	188	128	131	139
3-CyCy-2	5	23	23	23
3-CyCy-4	10	10	10	
3-CyCy-5		10	10	
3-CyCy-01	5			
3-CyCy-03	6			
5-CyCy-01	5			
3-CyPh-01				8
3-CyCyPh-1				12
3-CyPh5-02	9	9	10	9
3-CyPh5-04			7	8
5-CyPh5-02	9			
5-CyPh5-04				5
3-PhPh5-02		8		
3-CyCyPh5-1	25			
3-CyCyPh5-02	12	8	8	13
4-CyCyPh5-02		10	10	13
5-CyCyPh5-02	14			9
2-CyPhPh5-02		11	11	
3-CyPhPh5-02		11	11	

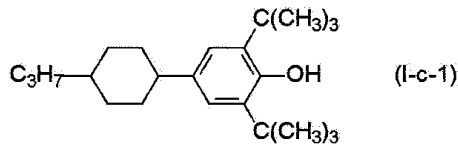
[0188]

[0189] [표 19]

	LC-27	LC-28	LC-29
Tni	81.4	81.7	81.4
Δn	0.096	0.089	0.086
$\Delta \varepsilon$	-3.56	-3.27	-3.33
η / mPa·s	18.2	18.9	21.6
γ 1 / mPa·s	121	125	142
3-CyCy-2	23	23	10
3-CyCy-4	10	10	
3-CyCy-V1	10	10	10
3-CyPh-01			8
3-CyCyPh-1			6
V-CyCyPh-1			10
3-CyPh5-02	9	9	8
3-CyPh5-04		8	8
5-CyPh5-04			11
3-PhPh5-02	8		
3-CyCyPh5-02	8	8	10
4-CyCyPh5-02	10	10	10
5-CyCyPh5-02			9
2-CyPhPh5-02	11	11	
3-CyPhPh5-02	11	11	

[0190]

[0191] 액정 조성물 LC-6~29의 각각 99.97%에 식(I-c-1)



[0192]

[0193] 으로 표시되는 화합물을 0.03%씩 첨가해서 액정 조성물 LCM-7~LCM-30을 조제했다. 이들도 실시예 1과 마찬가지로 식(I-c-1)으로 표시되는 화합물을 첨가해도 그 물성값은 첨가 전과 비교해서 거의 변화가 없었다.

[0194] 또한 액정 조성물 LCM-7~LCM-30에 대하여 하기의 물성값을 측정한 바 우수한 결과를 나타냈다.

[0195] [표 20]

	LCM-7	LCM-8	LCM-9	LCM-10	LCM-11	LCM-12	LCM-13
초기 VHR(%)	98.	98.	98.	98.	98.	98.	98.
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.	98.	98.	98.	98.	98.	98.
적하흔 평가	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0196]

[0197] [표 21]

	LCM-14	LCM-15	LCM-16	LCM-17
초기 VHR(%)	98.4	98.6	98.6	98.5
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.2	98.3	98.2	98.3
적하흔 평가	◎	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎	◎

[0198]

[0199] [표 22]

	LCM-18	LCM-19	LCM-20	LCM-21	LCM-22	LCM-23
초기 VHR(%)	98.3	98.4	98.5	98.4	98.6	98.4
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.0	98.2	98.1	98.1	98.3	98.0
적하흔 평가	◎	◎	◎	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0200]

[0201] [표 23]

	LCM-24	LCM-25	LCM-26	LCM-27
초기 VHR(%)	98.4	98.3	98.6	98.5
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.1	98.1	98.3	98.2
적하흔 평가	◎	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎	◎

[0202]

[0203] [표 24]

	LCM-28	LCM-29	LCM-30
초기 VHR(%)	98.4	98.3	98.5
150℃, 1시간 후 VHR(%)	98.1	98.0	98.1
적하흔 평가	◎	◎	◎
소부 평가	◎	◎	◎

[0204]