

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/145368 A1

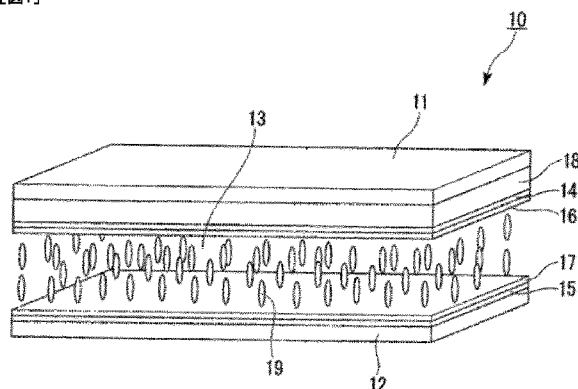
- (51) 国際特許分類:  
G02F 1/1337 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072606
- (22) 国際出願日: 2012年9月5日(05.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-083069 2012年3月30日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小川 真治(OGAWA Shinji) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 岩下 芳典(IWASHITA Yoshinori) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 栗山 毅(KURIYAMA Takeshi) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 液晶表示素子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are a liquid crystal display element, in which dropping stains do not occur easily during manufacturing without causing degradation of various characteristics for the liquid crystal display element such as dielectric anisotropy, viscosity, upper limit temperature for nematic phase, and rotational viscosity ( $\gamma_1$ ) or in burn-in characteristics for the liquid crystal display element, and a method for manufacturing the same. This liquid crystal display element (10) is characterized by having a liquid crystal composition layer (13) sandwiched between a first substrate (11) and a second substrate (12) and vertical orientation films (16, 17) that contain a polymer of a polymerizable compound that has a reactive group and also by a liquid crystal composition constituting the liquid crystal composition layer (13) containing a compound represented by the general formulas (I) and (II).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/145368 A1



---

誘電率異方性、粘度、ネマチック相上限温度、回転粘度 ( $\gamma_1$ ) 等の液晶表示素子としての諸特性及び液晶表示素子の焼き付き特性を悪化させることなく、製造時の滴下痕が発生し難い液晶表示素子及びその製造方法を提供する。本発明の液晶表示素子 10 は、第一の基板 11 および第二の基板 12 の間に挟持された液晶組成物層 13 と、反応性基を有する重合性化合物の重合体を含む垂直配向膜 16、17 とを有し、液晶組成物層 13 を構成する液晶組成物が、一般式 (I)、(II) で表される化合物を含有することを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：液晶表示素子及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、液晶TV等の構成部材として有用な液晶表示素子及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ、時計、広告表示板等に用いられるようになってきている。液晶表示方式としては、その代表的なものとして、TN（ツイステッド・ネマチック）型、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）型、TFT（薄膜トランジスタ）を用いた垂直配向型（バーチカル・アライメント；VA）やIPS（イン・プレーン・スイッチング）型等が挙げられる。これらの液晶表示素子に用いられる液晶組成物は、水分、空気、熱、光などの外的要因に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相を示し、低粘性であり、かつ駆動電圧が低いことが求められる。さらに、液晶組成物は、個々の液晶表示素子に対して、誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）や屈折率異方性（ $\Delta n$ ）等を最適な値とするために、数種類から数十種類の化合物から構成されている。

[0003] VA型ディスプレイでは、 $\Delta \epsilon$ が負の液晶組成物が用いられており、液晶TV等に広く用いられている。一方、全ての駆動方式において、低電圧駆動、高速応答、広い動作温度範囲が求められている。すなわち、 $\Delta \epsilon$ の絶対値が大きく、粘度（ $\eta$ ）が小さく、高いネマチック相－等方性液体相転移温度（ $T_{ni}$ ）が要求されている。また、 $\Delta n$ とセルギャップ（ $d$ ）との積である $\Delta n \times d$ の設定から、液晶組成物の $\Delta n$ をセルギャップに合わせて適当な範囲に調節する必要がある。加えて、液晶表示素子をテレビ等へ応用する場合、高速応答性が重視されるため、回転粘度（ $\gamma_1$ ）の小さい液晶組成物が要求

される。

[0004] 一方、VA型ディスプレイの視野角特性を改善するために、基板上に突起構造物を設けることにより、画素中の液晶分子の配向方向を複数に分割するMVA（マルチドメイン・バーチカル・アライメント）型の液晶表示素子が広く用いられるに至った。MVA型液晶表示素子は、視野角特性の点では優れるものの、基板上的突起構造物の近傍と離れた部位とでは、液晶分子の応答速度が異なり、突起構造物から離れた応答速度の遅い液晶分子の影響から、全体としての応答速度が不十分である問題があり、突起構造物に起因する透過率の低下の問題があった。この問題を解決するために、通常のMVA型液晶表示素子とは異なり、セル中に非透過性の突起構造物を設けることなく、分割した画素内で均一なプレチルト角を付与する方法として、PSA液晶表示素子（polymer sustained alignment：ポリマー維持配向、PS液晶表示素子（polymer stabilised：ポリマー安定化）を含む。）が開発されている。PSA液晶表示素子は、少量の反応性モノマーを液晶組成物に添加し、その液晶組成物を液晶セルに導入後、電極間に電圧を印加しながら、活性エネルギー線の照射により、液晶組成物中の反応性モノマーを重合させることにより製造されるものである。そのため、分割画素中において適切なプレチルト角を付与することができ、結果として、透過率向上によるコントラストの向上及び均一なプレチルト角の付与による高速応答性を達成できる（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、PSA液晶表示素子においては、液晶組成物中に反応性モノマーを添加する必要があり、高い電圧保持率が要求されるアクティブマトリクス液晶表示素子においては、問題が多く、焼き付き等の表示不良が発生する問題もあった。

[0005] PSA液晶表示素子の欠点を改良し、液晶組成物中に液晶材料以外の異物を混入することなく、液晶分子に均一なプレチルト角を付与する方法として、反応性モノマーを配向膜材料中に混入し、液晶組成物を液晶セルに導入後、電極間に電圧を印加しながら、活性エネルギー線の照射により、配向膜中

の反応性モノマーを重合させる方式が開発されている（例えば、特許文献2、3及び4参照）。

[0006] 一方、液晶表示素子の画面化に伴って、液晶表示素子の製造方法も大きな変化を遂げている。すなわち、従来の真空注入法は、大型のパネルを製造する場合、製造プロセスに多大な時間を要することから、大型パネルの製造においては、ODF（one-drop-fill）方式による製造方法が主流となってきている（例えば、特許文献5参照）。この方式は、真空注入法と比較して、注入時間を短縮できることから、液晶表示素子の製造方法の主流となっている。しかし、液晶組成物を滴下した滴下痕が、液晶表示素子作製後にも、滴下した形状に液晶表示素子に残る現象が新たな問題となってきている。なお、滴下痕とは、黒表示した場合に液晶組成物を滴下した痕が白く浮かび上がる現象と定義する。特に、前述した配向膜材料中に反応性モノマーを添加して液晶分子にプレチルト角を付与する方式においては、液晶組成物の基板への滴下時には異物である反応性モノマーが配向膜中に存在していることから、滴下痕の問題が発生し易い。また、一般的に滴下痕の発生は液晶材料の選択により発生することも多く、その原因は明らかではない。

[0007] 滴下痕の抑制方法としては、液晶組成物中に混合した重合性化合物が重合して、液晶組成物層中にポリマー層を形成することにより、配向制御膜との関係で発生する滴下痕を抑制する方法が開示されている（例えば、特許文献6参照）。しかしながら、この方法においては、PSA方式等と同様に、液晶組成物中に添加した反応性モノマーに起因する表示の焼き付きの問題があり、滴下痕の抑制についてもその効果は不十分であり、液晶表示素子としての基本的な特性を維持しつつ、焼き付きや滴下痕の発生し難い液晶表示素子の開発が求められていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-357830号公報

特許文献2：特開2010-107536号公報

特許文献3：米国特許出願公開第2011/261295号明細書

特許文献4：特開2011-227284号公報

特許文献5：特開平6-235925号公報

特許文献6：特開2006-58755号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

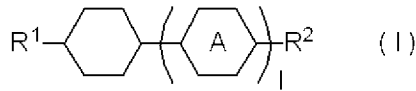
[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、誘電率異方性、粘度、ネマチック相上限温度、回転粘度 ( $\gamma_1$ ) 等の液晶表示素子としての諸特性及び液晶表示素子の焼き付き特性を悪化させることなく、製造時の滴下痕が発生し難い液晶表示素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題を解決するために、種々の液晶組成物と、液晶表示素子におけるプレチルト角の付与方法の組み合わせを検討した結果、垂直配向膜中に反応性モノマーを含有させ、液晶組成物を液晶セルに導入後、電極間に電圧を印加しながら、活性エネルギー線の照射により、配向膜中の反応性モノマーを重合させる方式において、特定の液晶組成物を組み合わせることにより、前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。

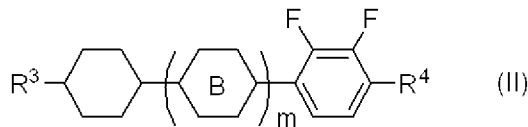
[0011] すなわち、本発明は、共通電極を有する第一の基板と、画素電極を有する第二の基板と、前記第一の基板と前記第二の基板の間に挟持された液晶組成物層とを有し、前記共通電極と前記画素電極間に、前記第一の基板と前記第二の基板に略垂直に電荷を印加し、前記液晶組成物層中の液晶分子を制御する液晶表示素子であって、前記第一の基板と前記第二の基板の少なくとも一方に、前記液晶組成物層中の液晶分子の配向方向を、前記第一の基板および前記第二の基板における前記液晶組成物層と隣接する面に対して略垂直に制御する垂直配向膜を有し、該垂直配向膜は、反応性基を有する重合性化合物の重合体を含み、前記液晶組成物層を構成する液晶組成物が、下記一般式（1）

[0012] [化1]



[0013] (式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $l$ は1又は2を表すが、 $l$ が2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物及び、下記一般式(II)

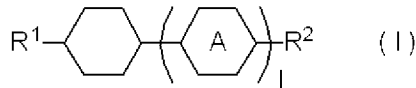
[0014] [化2]



[0015] (式中、 $\text{R}^3$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数4～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数3～8のアルケニルオキシ基を表し、Bは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $m$ は0、1又は2を表すが、 $m$ が2の場合二つのBは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子である。

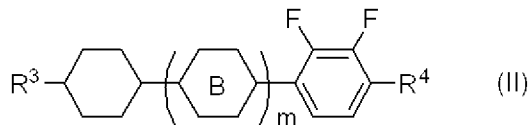
[0016] また、本発明は、共通電極を有する第一の基板と画素電極を有する第二の基板の少なくとも一方に、反応性基を有する重合性化合物及び垂直配向材料を含有する配向材料を塗布し、加熱することにより配向膜を形成した後、前記第一の基板と前記第二の基板により液晶組成物を挟持し、前記共通電極と前記画素電極間に、電圧を印加した状態で活性エネルギー線を照射することにより、前記配向膜中の重合性化合物を重合する液晶表示素子の製造方法であって、前記液晶組成物が、下記一般式(I)

[0017] [化3]



[0018] (式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $l$ は1又は2を表すが、 $l$ が2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物及び、下記一般式(II)

[0019] [化4]



[0020] (式中、 $R^3$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、 $R^4$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数4～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数3～8のアルケニルオキシ基を表し、Bは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $m$ は0、1又は2を表すが、 $m$ が2の場合二つのBは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする製造方法。

### 発明の効果

[0021] 本発明によれば、液晶表示素子としての高速応答性優れ、焼き付きの発生が少なく、その製造時における滴下痕の発生が少ないので、液晶TV、モニター等の表示素子として有効に用いることができる。

[0022] また、本発明によれば、滴下痕の発生し難い効率的な液晶表示素子の製造が可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の液晶表示素子の一実施形態を示す概略斜視図である。

[図2]本発明の液晶表示素子に用いられるスリット電極（楕形電極）の一例を示す概略平面図である。

[図3]本発明の液晶表示素子におけるプレチルト角の定義を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 本発明の液晶表示素子及びその製造方法の実施の形態について説明する。

[0025] なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

#### [液晶表示素子]

本発明の液晶表示素子は、一对の基板の間に挟持された液晶組成物層を有する液晶表示素子であって、液晶組成物層に電圧を印加し、液晶組成物層中の液晶分子をフレデリクス転移させることにより、光学的なスイッチとして働かせる原理に基づくものであり、この点では周知慣用技術を用いることができる。

[0026] 二つの基板は、液晶分子をフレデリクス転移するための電極を有する、通常の垂直配向液晶表示素子では、一般的に、二つの基板間に垂直に電荷を印加する方式が採用される。この場合、一方の電極は共通電極となり、もう一方の電極は画素電極となる。以下に、この方式の最も典型的な実施形態を示す。

[0027] 図1は、本発明の液晶表示素子の一実施形態を示す概略斜視図である。

[0028] 本実施形態の液晶表示素子10は、第一の基板11と、第二の基板12と、第一の基板11と第二の基板12の間に挟持された液晶組成物層13と、第一の基板11における液晶組成物層13と対向する面上に設けられた共通電極14と、第二の基板12における液晶組成物層13と対向する面上に設けられた画素電極15と、共通電極14における液晶組成物層13と対向する面上に設けられた垂直配向膜16と、画素電極15における液晶組成物層13と対向する面上に設けられた垂直配向膜17と、第一の基板11と共通

電極 1 4 の間に設けられたカラーフィルター 1 8 とから概略構成されている。

[0029] 第一の基板 1 1 と、第二の基板 1 2 としては、ガラス基板又はプラスチック基板が用いられる。

[0030] プラスチック基板としては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、環状オレフィン樹脂等の樹脂からなる基板が用いられる。

[0031] 共通電極 1 4 は、通常、インジウム添加酸化スズ (ITO) 等の透明性を有する材料から構成される。

[0032] 画素電極 1 5 は、通常、インジウム添加酸化スズ (ITO) 等の透明性を有する材料から構成される。

[0033] 画素電極 1 5 は、第二の基板 1 2 にマトリクス状に配設されている。画素電極 1 5 は、TFTスイッチング素子に代表されるアクティブ素子のドレイン電極により制御され、そのTFTスイッチング素子は、アドレス信号線であるゲート線及びデータ線であるソース線をマトリクス状に有している。なお、ここでは、TFTスイッチング素子の構成を図示していない。

[0034] 視野角特性を向上させるために画素内の液晶分子の倒れる方向をいくつかの領域に分割する画素分割を行う場合、各画素内において、ストライプ状やV字状のパターンを有するスリット（電極の形成されない部分）を有する画素電極を設けていてもよい。

[0035] 図 2 は、画素内を 4 つの領域に分割する場合のスリット電極（楕形電極）の典型的な形態を示す概略平面図である。このスリット電極は、画素の中央から 4 方向に楕歯状にスリットを有することにより、電圧無印加時に基板に対して略垂直配向している各画素内の液晶分子は、電圧の印加に伴って 4 つの異なる方向に液晶分子のダイレクターを向けて、水平配向に近づいていく。その結果、画素内の液晶の配向方位を複数に分割できるので極めて広い視野角特性を有する。

[0036] 画素分割するための方法としては、前記画素電極にスリットを設ける方法

の他に、画素内に線状突起等の構造物を設ける方法、画素電極や共通電極以外の電極を設ける方法等が用いられる。これらの方法により、液晶分子の配向方向を分割することもできるが、透過率、製造の容易さから、スリット電極を用いる構成が好ましい。スリットを設けた画素電極は、電圧無印加時には液晶分子に対して駆動力を有さないことから、液晶分子にプレチルト角を付与することはできない。しかし、本発明において用いられる配向膜材料を併用することにより、プレチルト角を付与することができるとともに、画素分割したスリット電極と組み合わせることにより、画素分割による広視野角を達成することができる。

[0037] 本発明において、プレチルト角を有するとは、電圧無印加状態において、基板面（第一の基板 1 1 および第二の基板 1 2 における液晶組成物層 1 3 と隣接する面）に対して垂直方向と液晶分子のダイレクターが僅かに異なっている状態を言う。

[0038] 本発明の液晶表示素子は、垂直配向（VA）型液晶表示素子であるので、電圧無印加時に液晶分子のダイレクターは基板面に対して略垂直配向しているものである。液晶分子を垂直配向させるためには、一般的に垂直配向膜が用いられる。垂直配向膜を形成する材料（垂直配向膜材料）としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリシロキサン等が用いられるが、これらのなかでもポリイミドが好ましい。

[0039] 垂直配向膜材料は、メソゲン性部位を含んでいてもよいが、後述する重合性化合物とは異なり、メソゲン性部位を含まないことが好ましい。垂直配向膜材料がメソゲン性部位を含むと、電圧の印加を繰り返すことにより、分子配列が乱れることに起因する焼き付き等が発生することがある。

[0040] 垂直配向膜がポリイミドからなる場合には、テトラカルボン酸二無水物およびジイソシアネートの混合物、ポリアミック酸、ポリイミドを溶剤に溶解又は分散させたポリイミド溶液を用いることが好ましく、この場合、ポリイミド溶液中におけるポリイミドの含有量は、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、3質量%以上5質量%以下であることがより好ましく

、10質量%以下がさらに好ましい。

[0041] 一方、ポリシロキサン系の垂直配向膜を用いる場合には、アルコキシ基を有するケイ素化合物、アルコール誘導体及びシュウ酸誘導体を所定の配合量比で混合して加熱することにより製造したポリシロキサンを溶解させた、ポリシロキサン溶液を用いることができる。

[0042] 本発明の液晶表示素子において、ポリイミド等により形成される前記垂直配向膜は、反応性基を有する重合性化合物の重合により形成される重合体を含むものである。この重合性化合物は、液晶分子のプレチルト角を固定する機能を付与するものである。すなわち、スリット電極等を用いて、画素内の液晶分子のダイレクターを電圧印加時に異なった方向にチルトさせることが可能となる。しかし、スリット電極を用いた構成においても、電圧無印加時に、液晶分子は基板面に対してほとんど垂直配向しており、プレチルト角は発生しない。

[0043] 上述のPSA方式の場合、電極間に電圧を印加し、液晶分子を僅かにチルトさせた状態で、紫外線等を照射し、液晶組成物中の反応性モノマーを重合させることにより、適切なプレチルト角を付与している。

[0044] 本発明の液晶表示素子においても、PSA方式と同様に、電極間に電圧を印加し、液晶分子を僅かにチルトさせた状態で、紫外線等を照射し、プレチルト角を付与するが、PSA方式とは異なり、液晶組成物中に重合性化合物を含有していない。本発明にあつては、前記ポリイミド等の垂直配向膜材料に反応性基を有する重合性化合物をあらかじめ含有させ、液晶組成物を基板間に挟持した後、電圧を印加しながら、重合性化合物を硬化させることにより、プレチルト角を付与するものであり、PSA方式とは重合性化合物の相分離を利用しない点で本質的に異なる。

[0045] 本発明において、略垂直とは、垂直配向している液晶分子のダイレクターが垂直方向からやや倒れてプレチルト角を付与した状態を意味する。プレチルト角が完全な垂直配向の場合を $90^\circ$ 、ホモジニアス配向（基板面に水平に配向）の場合を $0^\circ$ とすると、略垂直とは、 $89\sim 85^\circ$ であることが好

ましく、 $89 \sim 87^\circ$  であることがより好ましい。

[0046] 反応性基を有する重合性化合物の重合体を含む垂直配向膜は、垂直配向膜材料に混合した重合性化合物の効果により形成されるものである。従って、垂直配向膜と重合性化合物は複雑に絡み合っており、一種のポリマーアロイを形成しているものと推定されるが、その正確な構造を示すことはできない。

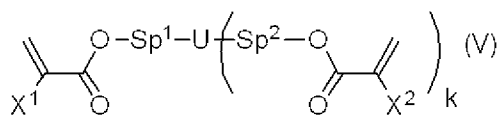
(反応性基を有する重合性化合物)

反応性基を有する重合性化合物はメソゲン性部位を含んでいても、含んでいなくてもよい。また、反応性基を有する重合性化合物の重合体は耐久性の観点から、架橋構造を有していることが好ましく、耐久性の観点から、反応性基を有する重合性化合物は二官能又は三官能等の二つ以上の反応性基を有する重合性化合物が好ましい。

[0047] 反応性基を有する重合性化合物において、反応性基は光による重合性を有する置換基が好ましい。特に、垂直配向膜が熱重合により生成するとき、垂直配向膜材料の熱重合の際に、反応性基を有する重合性化合物の反応を抑制できるので、反応性基は光による重合性を有する置換基が特に好ましい。

[0048] 反応性基を有する重合性化合物として具体的には、下記一般式 (V)

[0049] [化5]



[0050] (式中、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $S p^1$ 及び $S p^2$ はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数1～8のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$ (式中、 $s$ は2～7の整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。)を表し、 $U$ は炭素原子数2～20の直鎖もしくは分岐多価アルキレン基又は炭素原子数5～30の多価環状置換基を表すが、多価アルキレン基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよく、炭素原子数5～20のアルキル基(基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよい。)、環状置換基により置換されていてもよく、 $k$ は1～5の整数

を表す。) で表される重合性化合物が好ましい。

[0051] 上記一般式 (V) において、 $X^1$  及び  $X^2$  はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表すが、反応速度を重視する場合には水素原子が好ましく、反応残留量を低減することを重視する場合にはメチル基が好ましい。

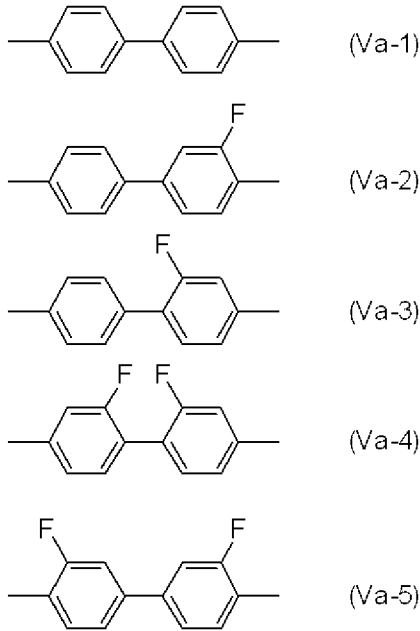
[0052] 上記一般式 (V) において、 $S p^1$  及び  $S p^2$  はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数 1~8 のアルキレン基又は  $-O-(CH_2)_s-$  (式中、 $s$  は 2~7 の整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。) を表すが、炭素鎖があまり長くないことが好ましく、単結合又は炭素原子数 1~5 のアルキレン基が好ましく、単結合又は炭素原子数 1~3 のアルキレン基がより好ましい。また、 $S p^1$  及び  $S p^2$  が  $-O-(CH_2)_s-$  を表す場合も、 $s$  は 1~5 が好ましく、1~3 がより好ましく、 $S p^1$  及び  $S p^2$  の少なくとも一方が、単結合であることがより好ましく、いずれも単結合であることが特に好ましい。

[0053] 上記一般式 (V) において、 $U$  は炭素原子数 2~20 の直鎖もしくは分岐多価アルキレン基又は炭素原子数 5~30 の多価環状置換基を表すが、多価アルキレン基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよく、炭素原子数 5~20 のアルキル基 (基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよい) 、環状置換基により置換されていてもよく、2つ以上の環状置換基により置換されていることが好ましい。

[0054] 上記一般式 (V) において、 $U$  は具体的には、以下の式 (Va-1) から式 (Va-5) を表すことが好ましく、式 (Va-1) から式 (Va-3) を表すことがより好ましく、式 (Va-1) を表すことが特に好ましい。

[0055]

[化6]



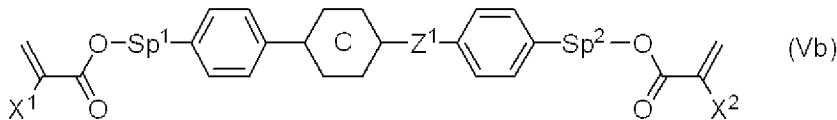
[0056] (式中、両端は  $Sp^1$  又は  $Sp^2$  に結合するものとする。)

Uが環構造を有する場合、前記  $Sp^1$  及び  $Sp^2$  は少なくとも一方が単結合を表すことが好ましく、両方共に単結合であることも好ましい。

[0057] 上記一般式 (V) において、k は 1 ~ 5 の整数を表すが、k が 1 の二官能化合物、又は k が 2 の三官能化合物であることが好ましく、二官能化合物であることがより好ましい。

[0058] 上記一般式 (V) で表される化合物は、具体的には、以下の一般式 (Vb) で表される化合物が好ましい。

[0059] [化7]



[0060] (式中、 $X^1$  及び  $X^2$  はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $Sp^1$  及び  $Sp^2$  はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基又は  $-O-(CH_2)_s-$  (式中、s は 2 ~ 7 の整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。) を表し、 $Z^1$  は  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C$

$F_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-$   
 $-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$   
 $CO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、  
 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-O-$   
 $CO-$ 、 $-CY^1=C Y^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、Cは1, 4-フ  
 エニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は単結合を表し、式  
 中の全ての1, 4-フェニレン基は、任意の水素原子がフッ素原子により置  
 換されていてもよい。)

上記一般式 (V b) において、 $X^1$ 及び $X^2$ は、はそれぞれ独立して、水素  
 原子又はメチル基を表すが、いずれも水素原子を表すジアクリレート誘導体  
 、又はいずれもメチル基を有するジメタクリレート誘導体が好ましく、一方  
 が水素原子を表し、もう一方がメチル基を表す化合物も好ましい。これらの  
 化合物の重合速度は、ジアクリレート誘導体が最も早く、ジメタクリレート  
 誘導体が遅く、非対称化合物がその中間であり、その用途により好ましい態  
 様を用いることができる。PSA液晶表示素子においては、ジメタクリレー  
 ト誘導体が特に好ましい。

[0061] 上記一般式 (V b) において、 $S p^1$ 及び $S p^2$ はそれぞれ独立して、単結  
 合、炭素原子数1~8のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$ を表すが、P  
 SA液晶表示素子においては少なくとも一方が単結合であることが好ましく  
 、共に単結合を表す化合物又は一方が単結合でもう一方が炭素原子数1~8  
 のアルキレン基又は $-O-(CH_2)_s-$ を表す態様が好ましい。この場合、  
 炭素原子数1~4のアルキレン基が好ましく、sは1~4が好ましい。

[0062] 上記一般式 (V b) において、 $Z^1$ は、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$   
 $O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2C-$   
 $F_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH-$   
 $=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-$   
 $CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-CO-$   
 $O-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$

、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表すが、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は単結合が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は単結合がより好ましく、単結合が特に好ましい。

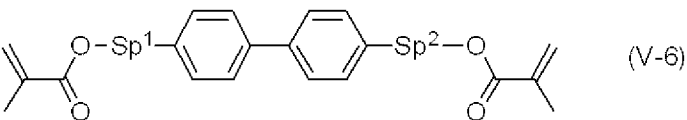
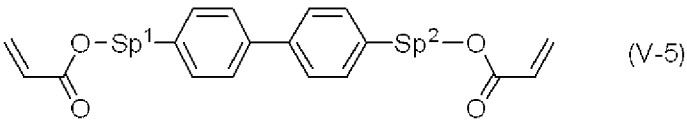
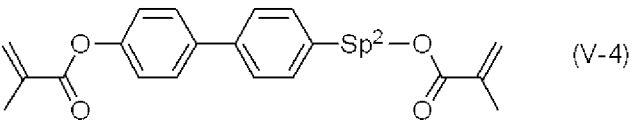
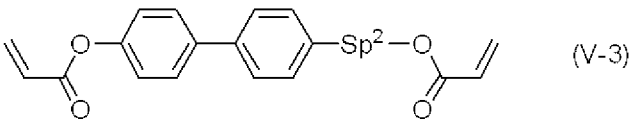
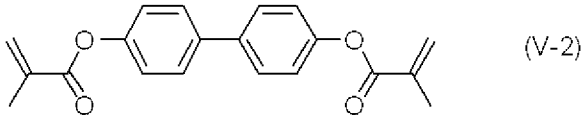
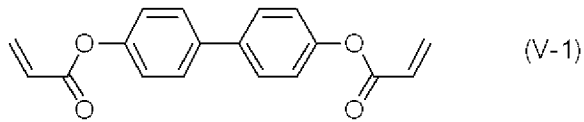
[0063] 上記一般式 (V b) において、Cは任意の水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい、1, 4-フェニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は単結合を表すが、1, 4-フェニレン基又は単結合が好ましい。

[0064] Cが単結合以外の環構造を表す場合、Z<sup>1</sup>は単結合以外の連結基も好ましく、Cが単結合の場合、Z<sup>1</sup>は単結合が好ましい。

[0065] 以上より、上記一般式 (V b) において、Cが単結合を表し、環構造が二つの環で形成される場合が好ましく、環構造を有する重合性化合物としては、具体的には以下の一般式 (V-1) から (V-6) で表される化合物が好ましく、一般式 (V-1) から (V-4) で表される化合物が特に好ましく、一般式 (V-2) で表される化合物が最も好ましい。

[0066]

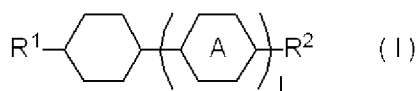
[化8]



[0067] (液晶組成物)

本発明における液晶組成物において、第一成分として、以下の一般式(1)で表される化合物を30~65質量%含有することが好ましく、30~50質量%含有することがより好ましく、35~45質量%含有することがさらに好ましく、38~42質量%含有することが最も好ましい。

[0068] [化9]



[0069] (式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、lは1又は2を表すが、

1が2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。)

上記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基を表すが、

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、炭素原子数1~5のアルコキシ基又は炭素原子数2~5のアルケニルオキシ基を表すことが好ましく、

炭素原子数2~5のアルキル基、炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基又は炭素原子数2~4のアルケニルオキシ基を表すことがより好ましく、

炭素原子数2~5のアルキル基、炭素原子数2~4のアルケニル基を表すことが特に好ましい。

[0070]  $R^1$ がアルキル基を表す場合においては、炭素原子数1、3又は5のアルキル基が特に好ましい。 $R^1$ がアルケニル基を表す場合においては以下の構造が好ましい。

[0071] [化10]



[0072] (式中、環構造へは右端で結合するものとする。)

上記構造中、炭素原子数2又は3のアルケニル基であるビニル基又は1-プロペニル基がさらに好ましい。

[0073] 上記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、異なっていることが好ましく、 $R^1$ 及び $R^2$ が共にアルキル基の場合、相互に異なった原子数の炭素原子数1、3又は5のアルキル基が特に好ましい。

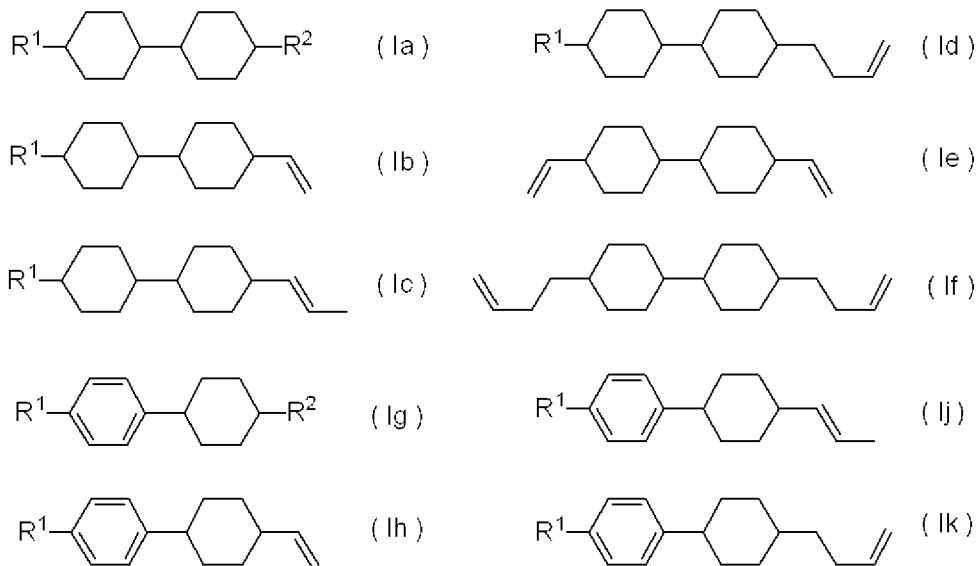
[0074]  $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方の置換基が炭素原子数3~5のアルキル基である、上記一般式(1)で表される化合物の含有量が、上記一般式(1)で表される化合物中の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

[0075] また、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方の置換基が炭素原子数3のアルキル基である、上記一般式(1)で表される化合物の含有量が、上記一般式(1)で表される化合物中の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、100%であることが最も好ましい。

[0076] 上記一般式(1)において、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基を表すことが好ましい。また、Aがトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表す、上記一般式(1)で表される化合物の含有量が、上記一般式(1)で表される化合物中の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

[0077] 上記一般式(1)で表される化合物は、具体的には、以下の一般式(1a)から一般式(1k)で表される化合物が好ましい。

[0078] [化11]



[0079] (式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~5のアルキル基又は炭素原子数1~5のアルコキシ基を表すが、一般式(1)における $R^1$ 及び $R^2$ と同様の実施態様が好ましい。)

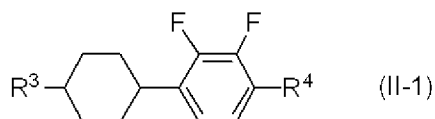
上記一般式(1a)から一般式(1k)において、一般式(1a)、一般

式(1b)及び一般式(1g)が好ましく、一般式(1a)及び一般式(1g)がより好ましく、応答速度、焼付き特性の低減、並びに滴下痕の抑制をバランス良く改善するためには、一般式(1a)が特に好ましいが、応答速度を重視する場合には一般式(1b)も好ましく、より応答速度を重視する場合には、一般式(1b)、一般式(1e)、一般式(1f)及び一般式(1h)が好ましく、一般式(1e)及び一般式(1f)のジアルケニル化合物は特に応答速度を重視する場合に好ましい。

[0080] これらの点から、上記一般式(1a)及び一般式(1g)で表される化合物の含有量が、上記一般式(1)で表される化合物中の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%であることが最も好ましい。また、上記一般式(1a)で表される化合物の含有量が、上記一般式(1)で表される化合物中の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

[0081] 本発明における液晶組成物において、第二成分として、以下の一般式(11-1)で表される化合物を5~20質量%含有することが好ましく、10~15質量%含有することがより好ましく、12~14質量%含有することがさらに好ましい。

[0082] [化12]



[0083] (式中、R<sup>3</sup>は炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基を表し、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数4~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数3~8のアルケニルオキシ基を表す。)

上記一般式(11-1)において、R<sup>3</sup>は炭素原子数1~8のアルキル基、

炭素原子数 2～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～8 のアルケニルオキシ基を表すが、

炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基を表すことが好ましく、

炭素原子数 2～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表すことがより好ましく、

炭素原子数 3～5 のアルキル基又は炭素原子数 2 のアルケニル基を表すことがさらに好ましく、

炭素原子数 3 のアルキル基を表すことが特に好ましい。

[0084] 上記一般式 (I I - 1) において、 $R^4$  は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 4～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3～8 のアルケニルオキシ基を表すが、

炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 1～5 のアルコキシ基を表すことが好ましく、

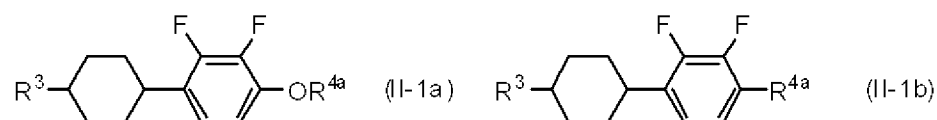
炭素原子数 1～3 のアルキル基又は炭素原子数 1～3 のアルコキシ基を表すことがより好ましく、

炭素原子数 3 のアルキル基又は炭素原子数 2 のアルコキシ基を表すことがさらに好ましく、

炭素原子数 2 のアルコキシ基を表すことが特に好ましい。

[0085] 上記一般式 (I I - 1) で表される化合物は、具体的には、以下の一般式 (I I - 1 a) 及び一般式 (I I - 1 b) で表される化合物が好ましい。

[0086] [化13]



[0087] (式中、 $R^3$  は炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基を表し、 $R^{4a}$  は炭素原子数 1～5 のアルキル基を表す。)

上記一般式 (I I - 1 a) において、 $R^3$  は上記一般式 (I I - 1) における同様の実施態様が好ましい。

[0088] 上記一般式 (I I - 1 a) において、 $R^4$ は炭素原子数 1～3 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 2 のアルキル基が特に好ましい。

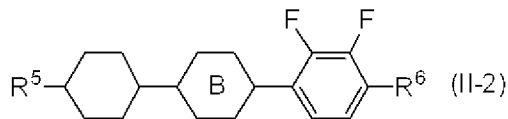
[0089] 上記一般式 (I I - 1 b) において、 $R^3$ は上記一般式 (I I - 1) における同様の実施態様が好ましい。

[0090] 上記一般式 (I I - 1 b) において、 $R^4$ は炭素原子数 1～3 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 又は 3 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 3 のアルキル基が特に好ましい。

[0091] 上記一般式 (I I - 1 a) 及び一般式 (I I - 1 b) の中でも、誘電率異方性の絶対値を増大するためには、一般式 (I I - 1 a) が好ましい。

[0092] 本発明における液晶組成物において、第三成分として、以下の一般式 (I I - 2) で表される化合物を 25～45 質量%含有することが好ましく、30～40 質量%含有することがより好ましく、31～36 質量%含有することがさらに好ましい。

[0093] [化14]



[0094] (式中、 $R^3$ は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 2～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～8 のアルケニルオキシ基を表し、 $R^4$ は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 4～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3～8 のアルケニルオキシ基を表し、Bは 1, 4-フェニレン基又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を表し、mは 0、1 又は 2 を表すが、mが 2 の場合二つの B は同一であっても異なってもよい。)

上記一般式 (I I - 2) において、 $R^5$ は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 2～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～8 のアルケニルオキシ基を表すが、

炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基を表

すことが好ましく、

炭素原子数 2～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表すことがより好ましく、

炭素原子数 3～5 のアルキル基又は炭素原子数 2 のアルケニル基を表すことがさらに好ましく、

炭素原子数 3 のアルキル基を表すことが特に好ましい。

[0095] 上記一般式 (11-2) において、R<sup>6</sup>は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 4～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3～8 のアルケニルオキシ基を表すが、

炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 1～5 のアルコキシ基を表すことが好ましく、

炭素原子数 1～3 のアルキル基又は炭素原子数 1～3 のアルコキシ基を表すことがより好ましく、

炭素原子数 3 のアルキル基又は炭素原子数 2 のアルコキシ基を表すことがさらに好ましく、

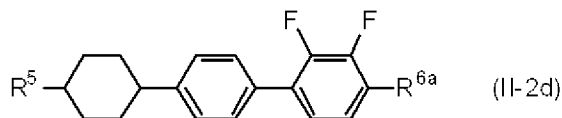
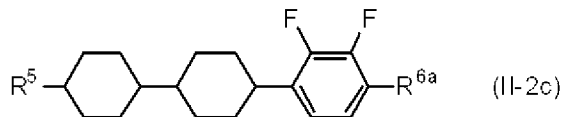
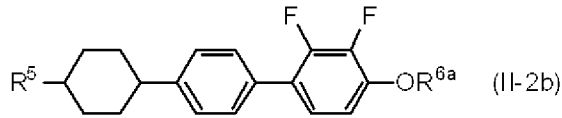
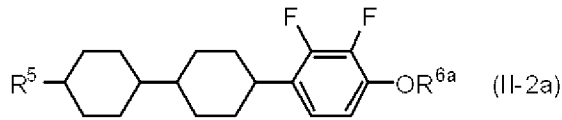
炭素原子数 2 のアルコキシ基を表すことが特に好ましい。

[0096] 上記一般式 (11-2) において、Bはフッ素置換されていてもよい、1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表すが、無置換の1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基が好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基がより好ましい。

[0097] 上記一般式 (11-2) で表される化合物は、具体的には、以下の一般式 (11-2a) から一般式 (11-2d) で表される化合物が好ましい。

[0098]

[化15]



[0099] (式中、 $R^5$ は炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基を表し、 $R^{6a}$ は炭素原子数1～5のアルキル基を表すが、一般式(II-2)における $R^5$ 及び $R^6$ と同様の実施態様が好ましい。)

上記一般式(II-2a)及び一般式(II-2b)において、 $R^5$ は一般式(II-2)における同様の実施態様が好ましい。

[0100] 上記一般式(II-2a)及び一般式(II-2b)において、 $R^{6a}$ は炭素原子数1～3のアルキル基が好ましく、炭素原子数1又は2のアルキル基がより好ましく、炭素原子数2のアルキル基が特に好ましい。

[0101] 上記一般式(II-2c)及び一般式(II-2d)において、 $R^5$ は一般式(II-2)における同様の実施態様が好ましい。

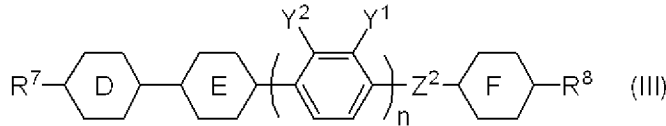
[0102] 上記一般式(II-2c)及び一般式(II-2d)において、 $R^{6a}$ は炭素原子数1～3のアルキル基が好ましく、炭素原子数1又は3のアルキル基がより好ましく、炭素原子数3のアルキル基が特に好ましい。

[0103] 上記一般式(II-2a)及び一般式(II-2b)の中でも、誘電率異方性の絶対値を増大するためには、一般式(II-2a)が好ましく、 $\Delta n$ が大きい組成物においては一般式(II-2b)が好ましい。

[0104] 本発明における液晶組成物において、第四成分として、以下の一般式(I

11) で表される化合物を5～20質量%含有することが好ましく、8～15質量%含有することがより好ましく、10～13質量%含有することがさらに好ましい。

[0105] [化16]



[0106] (式中、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、 $Y^1$ 及び $Y^2$ はそれぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子を表し、D、E及びFはそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレンを表し、 $Z^2$ は単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ を表し、 $n$ は0又は1を表す。)

上記一般式(111)において、 $R^7$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表すが、

Dがトランス-1,4-シクロヘキシレンを表す場合、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数2～5のアルキル基又は炭素原子数2～4のアルケニル基を表すことがより好ましく、炭素原子数3～5のアルキル基又は炭素原子数2のアルケニル基を表すことがさらに好ましく、炭素原子数3のアルキル基を表すことが特に好ましく、

Dがフッ素置換されていてもよい、1,4-フェニレン基を表す場合、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数4又は5のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数2～5のアルキル基又は炭素原子数4のアルケニル基を表すことがより好ましく、炭素原子数2～4のアルキル基を表すことがさらに好ましい。

[0107] 上記一般式 ( I I I ) において、 $R^8$ は炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 4～8 のアルケニル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3～8 のアルケニルオキシ基を表すが、

F がトランス-1, 4-シクロヘキシレンを表す場合、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数 2～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～4 のアルケニル基を表すことがより好ましく、炭素原子数 3～5 のアルキル基又は炭素原子数 2 のアルケニル基を表すことがさらに好ましく、炭素原子数 3 のアルキル基を表すことが特に好ましく、

F がフッ素置換されていてもよい、1, 4-フェニレン基を表す場合、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 4 又は 5 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数 2～5 のアルキル基又は炭素原子数 4 のアルケニル基を表すことがより好ましく、炭素原子数 2～4 のアルキル基を表すことがさらに好ましい。

[0108] 上記一般式 ( I I I ) において、 $R^7$ 及び $R^8$ がアルケニル基を表し、結合する D 又は F がフッ素置換されていてもよい、1, 4-フェニレン基を表す場合、炭素原子数 4 又は 5 のアルケニル基としては以下の式で表される構造が好ましい。

[0109] [化17]



[0110] (式中、環構造へは右端で結合するものとする。)

この場合においても、炭素原子数 4 のアルケニル基がさらに好ましい。

[0111] 上記一般式 ( I I I ) において、 $Y^1$ 及び $Y^2$ はそれぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子を表すが、 $Y^1$ 及び $Y^2$ のいずれか一方はフッ素原子を表すことが好ましく、誘電率異方性の絶対値を重要視する場合には、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がいずれもフッ素原子を表すことが好ましい。

[0112] 上記一般式 ( I I I ) において、D、E 及び F はそれぞれ独立して、フッ素置換されていてもよい、1, 4-フェニレン基又はトランス-1, 4-シ

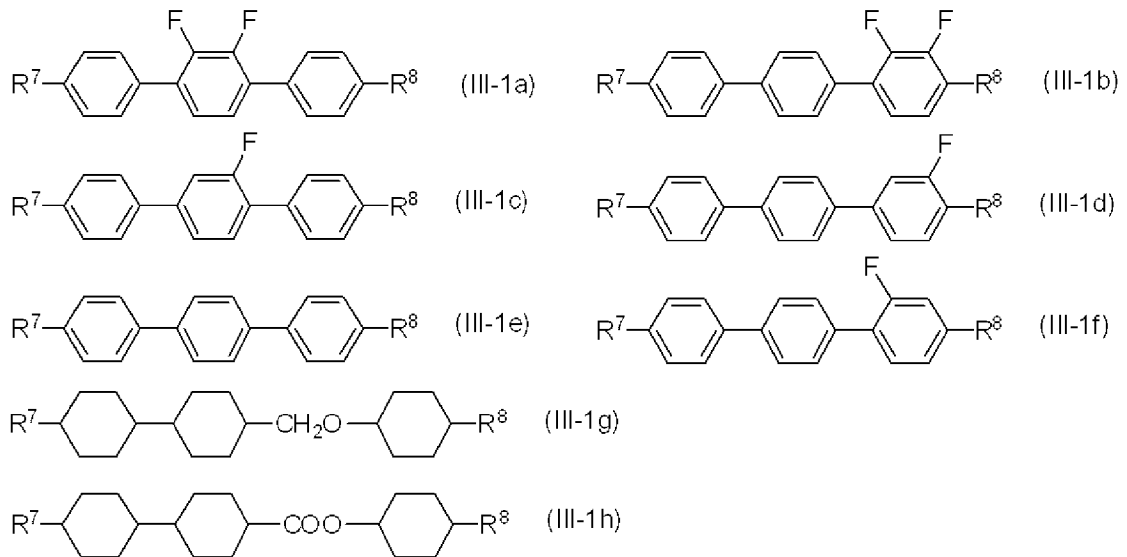
クロヘキシレンを表すが、無置換の1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレンを表すことが好ましい。

[0113] 上記一般式(III)において、 $Z^2$ は単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ を表すが、単結合、 $-CH_2O-$ 又は $-COO-$ を表すことが好ましく、単結合を表すことがより好ましい。

[0114] 上記一般式(III)において、 $n$ は0又は1を表すが、 $Z^2$ が単結合以外の置換基を表す場合、0を表すことが好ましい。

[0115] 上記一般式(III)で表される化合物は、 $n$ が0を表す場合、具体的には、以下の一般式(III-1a)から一般式(III-1h)で表される化合物が好ましい。

[0116] [化18]

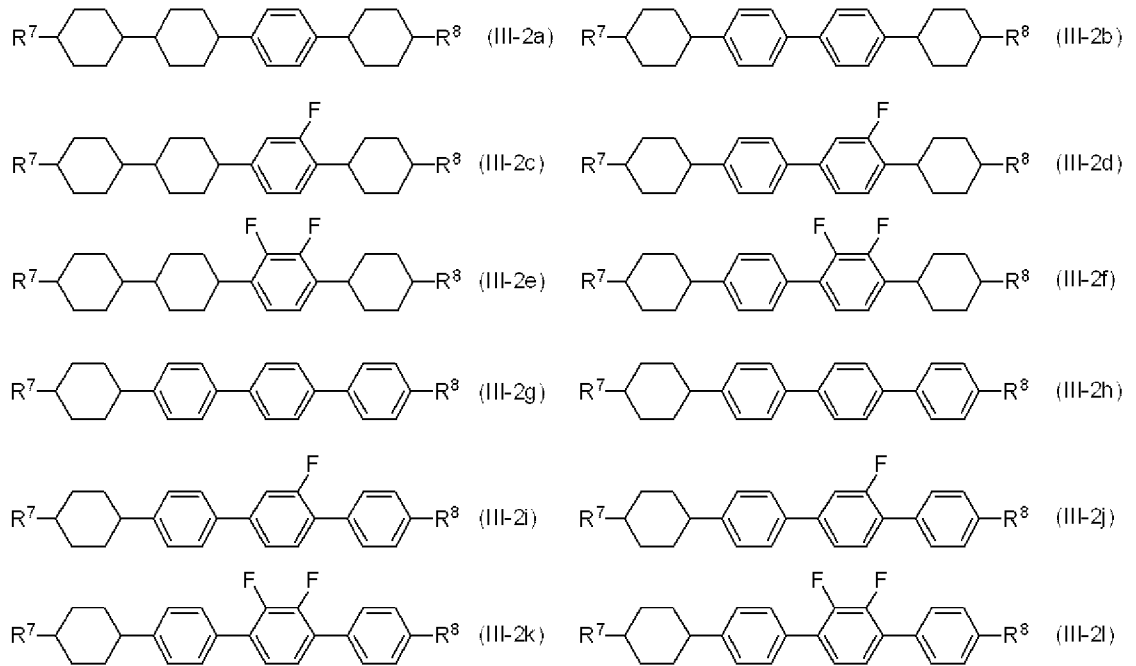


[0117] (式中、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数2~5のアルケニル基又は炭素原子数1~5のアルコキシ基を表すが、一般式(III)における $R^7$ 及び $R^8$ と同様の実施態様が好ましい。)

上記一般式(III)で表される化合物は、 $n$ が1を表す場合、具体的には、以下の一般式(III-2a)から一般式(III-2l)で表される化合物が好ましい。

[0118]

[化19]



[0119] (式中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、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1～5のアルコキシ基を表すが、一般式(III)におけるR<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>と同様の実施態様が好ましい。)

本発明における液晶組成物は、上記一般式(1)から一般式(III)で表される化合物の組合せで構成されるものであるが、これらの組合せとしては次のような含有量が好ましい。

[0120] 上記一般式(III-1)及び一般式(III-2)で表される化合物は共に、誘電率異方性が負であって、その絶対値が比較的大きい化合物であるが、液晶組成物における、これら化合物の合計含有量は、30～65質量%が好ましく、40～55質量%がより好ましく、43～50質量%が特に好ましい。

[0121] 上記一般式(III)で表される化合物は、誘電率異方性については正の化合物も負の化合物も包含しているが、誘電率異方性が負であって、その絶対値が0.3以上の化合物を用いる場合、液晶組成物における、一般式(III-1)、一般式(III-2)及び一般式(III)で表される化合物の合

計含有量は、35～70質量%が好ましく、45～65質量%がより好ましく、50～60質量%が特に好ましい。

[0122] また、本発明における液晶組成物は、上記一般式(1)で表される化合物を30～50質量%含有することが好ましく、一般式(11-1)、一般式(11-2)及び一般式(111)で表される化合物を35～70質量%含有することが好ましく、

上記一般式(1)で表される化合物を35～45質量%含有することがより好ましく、一般式(11-1)、一般式(11-2)及び一般式(111)で表される化合物を45～65質量%含有することがより好ましく、

上記一般式(1)で表される化合物を38～42質量%含有することが特に好ましく、一般式(11-1)、一般式(11-2)及び一般式(111)で表される化合物を50～60質量%含有することが特に好ましい。

[0123] また、上記一般式(1)、一般式(11-1)、一般式(11-2)及び一般式(111)で表される化合物の合計含有量は、液晶組成物全体に対して、80～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましく、95～100質量%が特に好ましい。

本発明における液晶組成物は、ネマチック相－等方性液体相転移温度( $T_{ni}$ )を幅広い範囲で使用することができるものであるが、ネマチック相－等方性液体相転移温度( $T_{ni}$ )は60～120℃であることが好ましく、70～100℃であることがより好ましく、70～85℃であることが特に好ましい。

[0124] 本発明における液晶組成物の誘電率異方性は、25℃において、-2.0～-6.0であることが好ましく、-2.5～-5.0であることがより好ましく、-2.5～-3.5であることが特に好ましい。

[0125] 本発明における液晶組成物の屈折率異方性は、25℃において、0.08～0.13であることが好ましいが、0.09～0.12であることがより好ましい。さらに詳述すると、薄いセルギャップに対応する場合、本発明における液晶組成物の屈折率異方性は、25℃において、0.10～0.12

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、本発明における液晶組成物の屈折率異方性は、25℃において、0.08～0.10であることが好ましい。

[液晶表示素子の製造方法]

次に、図1を参照して、本発明の液晶表示素子の製造方法を説明する。

[0126] 第一の基板11の共通電極14が形成された面及び第二の基板12の画素電極15が形成された面に、反応性基を有する重合性化合物及び垂直配向材料を含有する配向材料を塗布し、加熱することにより垂直配向膜16、17を形成する。

[0127] ここでは、まず、第1の高分子化合物となる高分子化合物前駆体（重合性化合物）と、上記一般式（V）で表される化合物等の重合性化合物、あるいは、光重合性および光架橋性を有する化合物とを含む配向材料を調製する。

[0128] 第1の高分子化合物がポリイミドの場合には、高分子化合物前駆体としては、例えば、テトラカルボン酸二無水物およびジイソシアネートの混合物や、ポリアミック酸や、ポリイミドを溶剤に溶解あるいは分散させたポリイミド溶液等が挙げられる。このポリイミド溶液中におけるポリイミドの含有量は、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、3質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

[0129] また、第1の高分子化合物がポリシロキサンの場合には、高分子化合物前駆体としては、例えば、アルコキシ基を有するケイ素化合物、ハロゲン化アルコキシ基を有するケイ素化合物、アルコールおよびシュウ酸を所定の配合量比で混合して加熱することによりポリシロキサンを合成し、それを溶剤に溶解させたポリシロキサン溶液などが挙げられる。

[0130] なお、配向材料には、必要に応じて、光架橋性を有する化合物、光重合開始剤、溶剤などを添加してもよい。

[0131] 配向材料の調整後、この配向材料を、第一の基板11および第二の基板12のそれぞれに、共通電極14、並びに、画素電極15およびそのスリット部（図示略）を覆うように塗布あるいは印刷した後、加熱などの処理をする

。これにより、塗布あるいは印刷された配向材料に含まれる高分子化合物前駆体が、重合および硬化して第1の高分子化合物となり、第1の高分子化合物と重合性化合物とが混在した垂直配向膜16, 17が形成される。

[0132] ここで、加熱処理する場合、その温度は、80℃以上が好ましく、150～200℃がより好ましい。

[0133] なお、第1の高分子化合物を含む配向制御部は、この段階において形成される。この後、必要に応じて、ラビングなどの処理を施してもよい。

[0134] 次に、第一の基板11と第二の基板12とを重ね合わせ、それらの間に、液晶分子を含む液晶組成物層13を封止する。

[0135] 具体的には、第一の基板11と第二の基板12のいずれか一方における、垂直配向膜16, 17が形成されている面に対して、セルギャップを確保するためのスペーサ突起物、例えば、プラスチックビーズ等を散布すると共に、例えば、スクリーン印刷法によりエポキシ接着剤等を用いて、シール部を印刷する。

[0136] この後、第一の基板11と第二の基板12とを、垂直配向膜16, 17を対向させるように、スペーサ突起物およびシール部を介して貼り合わせ、液晶分子を含む液晶組成物を注入する。

[0137] その後、加熱するなどして、シール部を硬化することにより、液晶組成物を、第一の基板11と第二の基板12との間に封止する。

[0138] 次に、共通電極14と画素電極15との間に、電圧印加手段を用いて、電圧を印加する。電圧は、例えば、5～30(V)の大きさを印加する。これにより、第一の基板11における液晶組成物層13と隣接する面(液晶組成物層13と対向する面)、および、第二の基板12における液晶組成物層13と隣接する面(液晶組成物層13と対向する面)に対して所定の角度をなす方向の電場が生じ、液晶分子19が、第一の基板11と第二の基板12の法線方向から所定方向に傾いて配向することとなる。このとき、液晶分子19の傾斜角は、後述の工程で液晶分子19に付与されるプレチルト $\theta$ と概ね等しくなる。従って、電圧の大きさを適宜調節することにより、液

晶分子 19 のプレチルト  $\theta$  の大きさを制御することが可能である（図 3 参照）。

[0139] さらに、電圧を印加した状態のまま、紫外光 UV を、例えば、第一の基板 11 の外側から液晶組成物層 13 に照射することにより、垂直配向膜 16, 17 中の重合性化合物を重合させ、第 2 の高分子化合物を生成する。

[0140] この場合、照射する紫外光 UV の強度は一定であっても、一定でなくてもよく、照射強度を変化させる際の各々の強度における照射時間も任意であるが、2 段階以上の照射工程を採用する場合には、2 段階目以降の照射工程の照射強度は 1 段階目の照射強度よりも弱い強度を選択することが好ましく、2 段階目以降の総照射時間は 1 段階目の照射時間よりも長くかつ照射総エネルギー量が大きことが好ましい。また、照射強度を不連続に変化させる場合には、全照射工程時間の前半部分の平均照射光強度が後半部分の平均照射強度よりも強いことが望ましく、照射開始直後の強度が最も強いことがより望ましく、照射時間の経過と共にある一定値まで常に照射強度が減少し続けることがさらに好ましい。その場合の紫外線 UV 強度は  $2 \text{ mW} / \text{cm}^{-2} \sim 100 \text{ mW} / \text{cm}^{-2}$  であることが好ましいが、多段階照射の場合の 1 段階目、または不連続に照射強度変化させる場合の全照射工程中の最高照射強度は  $10 \text{ mW} / \text{cm}^{-2} \sim 100 \text{ mW} / \text{cm}^{-2}$  であること、かつ多段階照射の場合の 2 段階目以降、または不連続に照射強度を変化させる場合の最低照射強度は  $2 \text{ mW} / \text{cm}^{-2} \sim 50 \text{ mW} / \text{cm}^{-2}$  であることがより好ましい。また、照射総エネルギー量は  $10 \text{ J} \sim 300 \text{ J}$  であることが好ましいが、 $50 \text{ J} \sim 250 \text{ J}$  であることがより好ましく、 $100 \text{ J} \sim 250 \text{ J}$  であることがさらに好ましい。

[0141] この場合、印加電圧は交流であっても直流であってもよい。

[0142] その結果、垂直配向膜 16, 17 の配向制御部と固着した、第 2 の高分子化合物を含む配向規制部（図示略）が形成される。この配向規制部は、非駆動状態において、液晶組成物層 13 における垂直配向膜 16, 17 との界面近傍に位置する液晶分子 19 にプレチルト  $\theta$  を付与する機能を有する。なお

、ここでは、紫外光UVを、第一の基板11の外側から照射したが、第二の基板12の外側から照射してもよく、第一の基板11および第二の基板12の双方の基板の外側から照射してもよい。

[0143] このように、本発明の液晶表示素子では、液晶組成物層13において、液晶分子19が、所定のプレチルト $\theta$ を有している。これにより、プレチルト処理が全く施されていない液晶表示素子およびそれを備えた液晶表示装置と比較して、駆動電圧に対する応答速度を大幅に向上させることができる。

[0144] 本発明の液晶表示素子において、垂直配向膜16, 17を構成する高分子化合物前駆体としては、感光性でないポリイミド前駆体が好ましい。

[0145] 重合性化合物、特に上記一般式(V)で表される化合物の、前記高分子化合物前駆体中における含有量は、0.5~4質量%であることが好ましく、1~2質量%であることがより好ましい。

## 実施例

[0146] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は「質量%」を意味する。

[0147] 以下の実施例及び比較例において、 $T_{ni}$ 、 $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$ 、 $\eta$ 、 $\gamma_1$ をそれぞれ下記の通り定義する。

$T_{ni}$  : ネマチック相-等方性液体相転移温度 (°C)

$\Delta n$  : 25°Cにおける屈折率異方性

$\Delta \epsilon$  : 25°Cにおける誘電率異方性

$\eta$  : 20°Cにおける粘度 (mPa·s)

$\gamma_1$  : 25°Cにおける回転粘度 (mPa·s)

以下の実施例及び比較例において、下記の方法により、液晶表示素子の焼き付き、滴下痕を評価した。

(焼き付き)

液晶表示素子の焼き付き評価は、表示エリア内に所定の固定パターンを1000時間表示させた後に、全画面均一な表示を行ったときの固定パターンの

残像のレベルを目視にて以下の4段階評価で行った。

- ◎：残像無し
- ：残像ごく僅かに有るも許容できるレベル
- △：残像有り許容できないレベル
- ×：残像有りかなり劣悪

(滴下痕)

液晶表示装置の滴下痕の評価は、全面黒表示した場合における白く浮かび上がる滴下痕を目視にて以下の4段階評価で行った。

- ◎：残像無し
- ：残像ごく僅かに有るも許容できるレベル
- △：残像有り許容できないレベル
- ×：残像有りかなり劣悪

なお、実施例において化合物の記載について以下の略号を用いた。

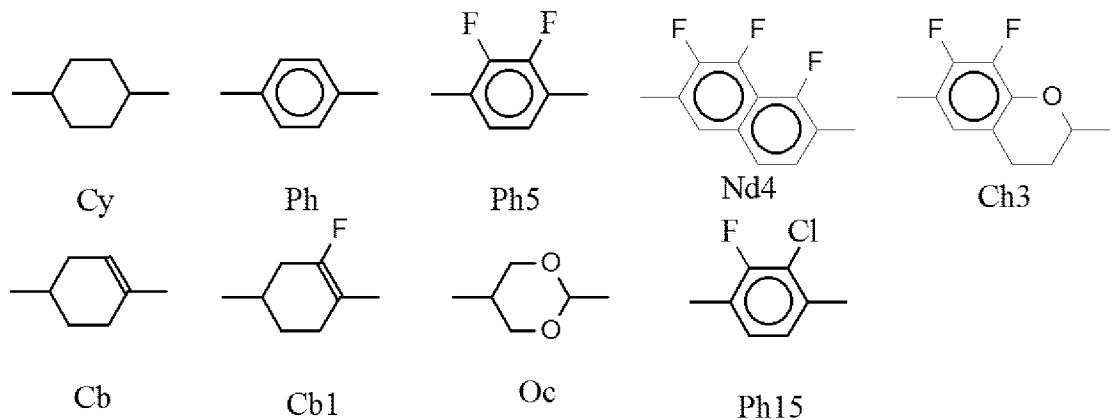
(側鎖)

— $n$  は、— $C_nH_{2n+1}$  (炭素原子数  $n$  の直鎖状アルキル基) を表す。

— $O_n$  は、— $OC_nH_{2n+1}$  (炭素原子数  $n$  の直鎖状アルコキシ基) を表す。

(環構造)

[0148] [化20]



[0149] (実施例1)

透明な共通電極からなる透明電極層及びカラーフィルター層を具備した第一の基板(共通電極基板)と、アクティブ素子により駆動される透明画素電

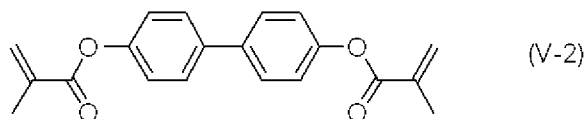
極を有する画素電極層を具備した第二の基板（画素電極基板）とを作製した。

[0150] 画素電極基板において、各画素電極としては、液晶分子の配向を分割するため、画素電極に電極を有さないスリットが存在するように、ITOをエッチングしたものを用いた。

[0151] 共通電極基板及び画素電極基板のそれぞれに、ポリイミド前駆体及び反応性基を有する重合性化合物を含む垂直配向膜材料をスピコート法により塗布し、その塗布膜を200℃で加熱することにより、垂直配向膜材料中のポリイミド前駆体を硬化させ、各基板の表面に100nmの垂直配向膜を形成した。この段階において、その垂直配向膜において、反応性基を有する重合性化合物は硬化していない。

[0152] 垂直配向膜形成材料としては、ポリイミド前駆体を3%含有するポリイミド溶液（商品名：JALS2131-R6、JSR社製）に、以下の式（V-2）で表される反応性基を有する重合性化合物を3%含有する溶液を用いた。

[0153] [化21]

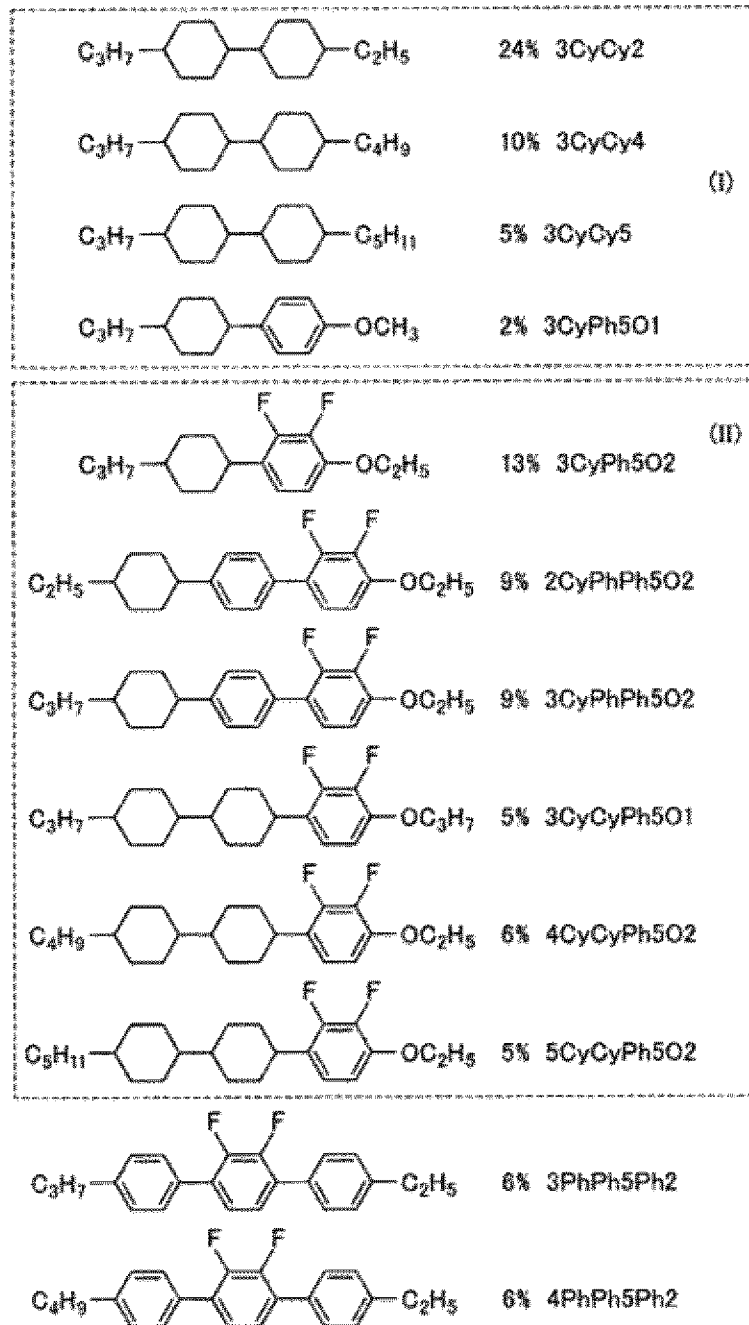


[0154] 垂直配向膜を形成した共通電極基板及び画素電極基板に、以下に示す化学式で表される化合物を含有する液晶組成物を挟持した後、シール材を硬化させて、液晶組成物層を形成した。この際、厚さ4μmのスペーサを用いて、液晶組成物層の厚さを4μmとした。

[0155] なお、以下に示す化学式において、(I)の群に属する化合物は、上記一般式(I)で表される化合物であり、(II)の群に属する化合物は、上記一般式(II)で表される化合物である。

[0156]

[化22]



[0157] 得られた液晶表示素子に、矩形の交流電場を印加した状態で紫外線を照射し、前記反応性基を有する重合性化合物を硬化させた。照射装置としては、ウシオ電機社製UIS-S2511RZと共に、紫外線ランプとして、ウシオ電機社製USH-250BYを用いて、20mWで10分間、液晶表示素子に紫外線を照射し、実施例1の液晶表示素子を得た。この工程により、反応性基を有する重合性化合物の重合体を含む垂直配向膜が形成され、液晶組

成物層中の液晶分子にプレチルト角が付与される。

[0158] ここで、プレチルト角は、図3に示すように定義される。完全な垂直配向をしている場合、プレチルト角 ( $\theta$ ) は  $90^\circ$  となり、プレチルト角が付与された場合、プレチルト角 ( $\theta$ ) は  $90^\circ$  より小さくなる。

[0159] 実施例1の液晶表示素子は、図2に示すような画素電極のスリットに従って、4つの区画において異なった方向にプレチルト角を有し、前記重合性化合物の硬化後、交流電場を切った状態でもプレチルト角が維持された。維持されたプレチルト角は  $87^\circ$  であった。

[0160] このように得られた実施例1の液晶表示素子は、表1に示すように、優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

[0161]

[表1]

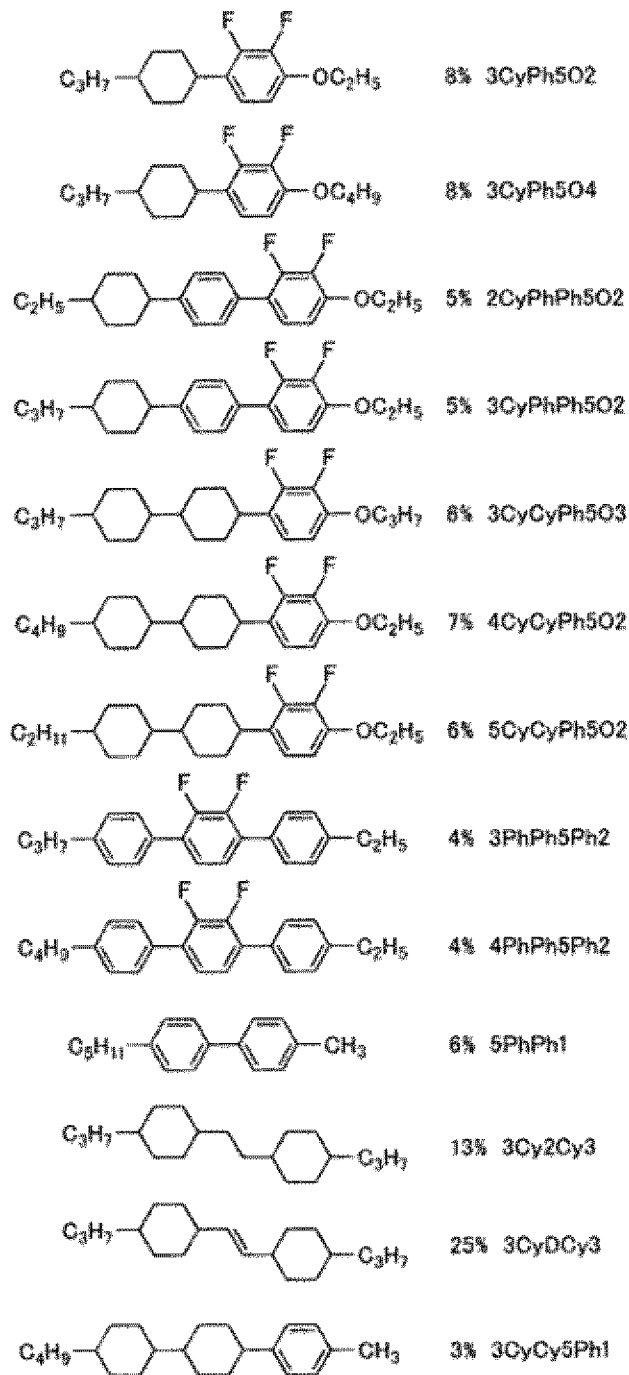
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	81.0
$\Delta n$	0.103
$n_0$	1.483
$\varepsilon_{\parallel}$	3.3
$\varepsilon_{\perp}$	6.2
$\Delta \varepsilon$	-2.9
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	20.3
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	112
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	104
滴下痕評価	◎
焼き付き評価	◎
応答速度/ms	8.0

[0162] (比較例1)

以下に示す化学式で表される化合物を含有する液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例1の液晶表示素子を得た。

[0163]

## [化23]



[0164] 比較例1の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表2に示す。

[0165] その結果、比較例1で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例1で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

[0166] [表2]

$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	80.2
$\Delta n$	0.104
$n_0$	1.481
$\varepsilon_{\parallel}$	3.1
$\varepsilon_{\perp}$	6.0
$\Delta \varepsilon$	-3.0
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	19.6
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	143
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	131
滴下痕評価	$\Delta$
焼き付き評価	$\times$
応答速度/ms	10.9

[0167] (比較例2)

表3に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例2の液晶表示素子を得た。

[0168]

[表3]

$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	80.2
$\Delta n$	0.103
$n_0$	1.479
$E_{\parallel}$	3.1
$E_{\perp}$	6.2
$\Delta \varepsilon$	-3.0
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	18.5
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	132
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	125
3CyPh5O2	9%
3CyPh5O2	9%
2CyPhPh5O2	4%
3CyPhPh5O2	4%
3CyCyPh5O3	7%
4CyCyPh5O2	7%
5CyCyPh5O2	7%
3PhPh5O2	3%
4PhPh5O2	3%
5PhPh1	3%
3Cy2Cy3	15%
3CyDCy3	25%
Od3PhTPh3d0	2%
3CyPhTPh2	2%
滴下痕評価	×
焼き付き評価	△
応答速度/ms	10.2

[0169] 比較例2の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表3に示す。

[0170] その結果、比較例2で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例2で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

(比較例 3)

表 4 に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の液晶表示素子を得た。

[0171] [表4]

$T_M/^\circ\text{C}$	81.1
$\Delta n$	0.104
$n_0$	1.488
$\epsilon_{\parallel}$	3.7
$\epsilon_{\perp}$	6.5
$\Delta \epsilon$	-2.9
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	26.6
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	146
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	135
3CyCy2	24%
3CyCy4	7%
3CyPhO1	23%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	5%
3Cy1ONd4O4	3%
5Cy1ONd4O2	3%
5Cy1ONd4O3	2%
3Cy2Cy1ONd4O2	7%
3Cy2Cy1ONd4O3	7%
2CyCy1ONd4O2	7%
3CyCy1ONd4O4	7%
滴下痕評価	△
焼き付き評価	△
応答速度/ms	10.6

[0172] 比較例 3 の液晶表示素子について、実施例 1 と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表 4 に示す。

[0173] その結果、比較例 3 で調製した液晶組成物は、実施例 1 で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例 3 で調製した液晶組成物は、実施例 1 で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

(比較例 4)

表 5 に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の液晶表示素子を得た。

[0174]

[表5]

$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	79.9
$\Delta n$	0.104
$n_D$	1.486
$\epsilon_{\parallel}$	3.7
$\epsilon_{\perp}$	6.5
$\Delta \epsilon$	-2.9
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	29.7
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	144
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	132
3CyCy2	24%
3CyCy4	2%
3CyPh01	19%
3PhPh5Ph2	6%
4PhPh5Ph2	6%
3Cy1ONd4O4	3%
5Cy1ONd4O2	3%
5Cy1ONd4O3	2%
3Cy2Cy1ONd4O2	4%
3Cy2Cy1ONd4O3	4%
2CyCy1ONd4O2	4%
3CyCy1ONd4O4	4%
3Cy2Ph5O4	2%
4Cy2Ph5O2	2%
3CyCy2Ph5O3	5%
3CyCy2Ph5O4	5%
3CyCy2Ph5O2	5%
滴下痕評価	$\Delta$
焼き付き評価	$\Delta$
応答速度/ms	10.5

[0175] 比較例4の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表5に示す。

[0176] その結果、比較例4で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例4で調製した液晶組成物

は、実施例 1 で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

(比較例 5)

表 6 に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 5 の液晶表示素子を得た。

[0177] [表6]

$T_M/^\circ\text{C}$	80.2
$\Delta n$	0.093
$n_0$	1.484
$\epsilon_{\parallel}$	3.9
$\epsilon_{\perp}$	7.7
$\Delta \epsilon$	-3.7
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	30.5
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	153
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	175
3CyCy2	24%
3CyCy4	6%
3CyPh01	25%
3Cy1ONd404	5%
5Cy1ONd402	5%
5Cy1ONd403	5%
3Cy2Cy1ONd402	8%
3Cy2Cy1ONd403	8%
2CyCy1ONd402	7%
3CyCy1ONd404	7%
滴下痕評価	×
焼き付き評価	×
応答速度/ms	13.6

[0178] 比較例 5 の液晶表示素子について、実施例 1 と同様にして、焼き付き及び

滴下痕を測定した。結果を表6に示す。

[0179] その結果、比較例5で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例5で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

(比較例6)

表7に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例6の液晶表示素子を得た。

[0180]

[表7]

$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	80.7
$\Delta n$	0.089
$n_0$	1.482
$\epsilon_{\parallel}$	3.7
$\epsilon_{\perp}$	6.8
$\Delta \epsilon$	-3.1
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	29.9
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	130
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	164
3CyCy2	24%
3CyCy4	2%
3CyPhO1	25%
3Cy1ONd4O4	2%
5Cy1ONd4O2	2%
5Cy1ONd4O3	2%
3Cy2Cy1ONd4O2	6%
3Cy2Cy1ONd4O3	6%
2CyCy1ONd4O2	6%
3CyCy1ONd4O4	5%
3Cy2Ph5O4	2%
4Cy2Ph5O2	2%
3CyCy2Ph5O3	5%
3CyCy2Ph5O4	6%
3CyCy2Ph5O2	5%
滴下痕評価	×
焼き付き評価	×
応答速度/ms	12.8

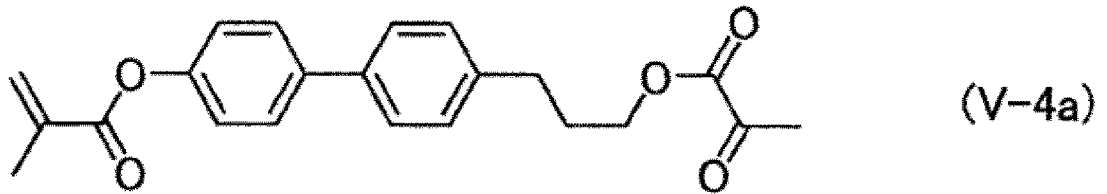
[0181] 比較例6の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表7に示す。

[0182] その結果、比較例6で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して劣った結果を示した。また、比較例6で調製した液晶組成物は、実施例1で調製した液晶組成物と比較して、応答速度が劣っていた。

## (実施例 2)

垂直配向膜形成材料として、ポリイミド前駆体を 3% 含有するポリイミド溶液（商品名：JALS2131-R6、JSR社製）に、以下の式（V-4a）で表される反応性基を有する重合性化合物を 3% 含有する溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の液晶表示素子を得た。

[0183] [化24]



[0184] 実施例 2 の液晶表示素子について、実施例 1 と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表 8 に示す。

[0185] その結果、実施例 2 の液晶表示素子は、実施例 1 の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

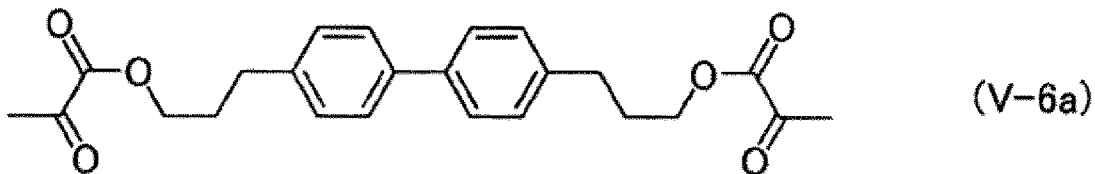
[0186] [表8]

滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	8.3

## [0187] (実施例 3)

垂直配向膜形成材料として、ポリイミド前駆体を 3% 含有するポリイミド溶液（商品名：JALS2131-R6、JSR社製）に、以下の式（V-6a）で表される反応性基を有する重合性化合物を 3% 含有する溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の液晶表示素子を得た。

[0188] [化25]



[0189] 実施例3の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表9に示す。

[0190] その結果、実施例3の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

[0191] [表9]

滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	8.2

[0192] (実施例4)

表10に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例4の液晶表示素子を得た。

[0193]

[表10]

$T_M/^\circ\text{C}$	80.2
$\Delta n$	0.105
$n_0$	1.485
$\epsilon_{\parallel}$	3.2
$\epsilon_{\perp}$	6.1
$\Delta \epsilon$	-2.9
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	22.7
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	124
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	112
3CyCy2	20%
3CyCy4	10%
3CyPh5O2	7%
3CyPh5O4	7%
2CyPhPh5O2	6%
3CyPhPh5O2	7%
3CyCyPh5O3	7%
4CyCyPh5O2	8%
5CyCyPh5O2	7%
3PhPh5Ph2	4%
4PhPh5Ph2	4%
5PhPh1	8%
3CyCyPh1	5%
滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	9.1

[0194] 実施例4の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表10に示す。

[0195] その結果、実施例4の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、比較的優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

## (実施例 5)

表 1 1 に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の液晶表示素子を得た。

[0196] [表11]

$T_M/^\circ\text{C}$	80.3
$\Delta n$	0.106
$n_0$	1.486
$\epsilon_{\parallel}$	3.3
$\epsilon_{\perp}$	6.2
$\Delta \epsilon$	-2.9
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	21.4
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	121
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	107
3CyCy2	23%
3CyCy4	5%
3CyPhO1	7%
2CyPh5O2	8%
3CyPh5O4	7%
2CyPhPh5O2	7%
3CyPhPh5O2	9%
3CyCyPh5O3	5%
4CyCyPh5O2	6%
5CyCyPh5O2	5%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	6%
3CyCyPh1	7%
滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	8.4

[0197] 実施例 5 の液晶表示素子について、実施例 1 と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表 1 1 に示す。

[0198] その結果、実施例5の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、比較的優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

(実施例6)

表12に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例6の液晶表示素子を得た。

[0199] [表12]

$T_m/^\circ\text{C}$	81.3
$\Delta n$	0.106
$n_0$	1.483
$\epsilon_{\parallel}$	3.2
$\epsilon_{\perp}$	6.0
$\Delta \epsilon$	-2.8
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	20.7
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	117
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	105
3CyCy2	21%
3CyCy4	12%
3CyCy5	5%
2CyPh5O2	7%
3CyPh5O4	8%
2CyPhPh5O2	7%
3CyPhPh5O2	7%
3CyCyPh5O3	5%
4CyCyPh5O2	5%
5CyCyPh5O2	5%
3PhPh5Ph2	7%
4PhPh5Ph2	8%
3CyCyPh1	3%
滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	8.2

[0200] 実施例6の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表12に示す。

[0201] その結果、実施例6の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、比較的優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

(実施例7)

表13に示す組成からなる液晶組成物を調製し、その液晶組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例7の液晶表示素子を得た。

[0202]

[表13]

$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	82.7
$\Delta n$	0.107
$n_0$	1.486
$\epsilon_{\parallel}$	3.3
$\epsilon_{\perp}$	6.3
$\Delta \epsilon$	-3.0
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	24.2
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	141
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$	123
3CyCy2	24%
3CyCy4	5%
3CyPhO1	6%
2CyPh5O2	5%
3CyPh5O4	5%
2CyPhPh5O2	7%
3CyPhPh5O2	9%
3CyCyPh5O3	8%
4CyCyPh5O2	9%
5CyCyPh5O2	8%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	5%
5PhPh1	4%
滴下痕評価	○
焼き付き評価	○
応答速度/ms	9.7

[0203] 実施例7の液晶表示素子について、実施例1と同様にして、焼き付き及び滴下痕を測定した。結果を表13に示す。

[0204] その結果、実施例7の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子と比較して若干劣るものの、比較的優れた応答速度を示し、滴下痕が発生し難く、焼き付きの点でも優れていることが明らかとなった。

## 符号の説明

[0205] 10・・・液晶表示素子、11・・・第一の基板、12・・・第二の基板、  
13・・・液晶組成物層、14・・・共通電極、15・・・画素電極、16  
・・・垂直配向膜、17・・・垂直配向膜、18・・・カラーフィルター、  
19・・・液晶分子。

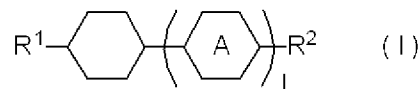
## 請求の範囲

[請求項1]

共通電極を有する第一の基板と、画素電極を有する第二の基板と、前記第一の基板と前記第二の基板の間に挟持された液晶組成物層とを有し、前記共通電極と前記画素電極間に、前記第一の基板と前記第二の基板に略垂直に電荷を印加し、前記液晶組成物層中の液晶分子を制御する液晶表示素子であって、

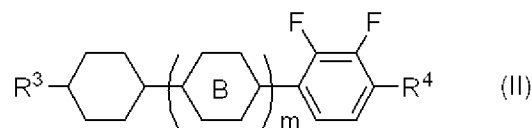
前記第一の基板と前記第二の基板の少なくとも一方に、前記液晶組成物層中の液晶分子の配向方向を、前記第一の基板および前記第二の基板における前記液晶組成物層と隣接する面に対して略垂直に制御する垂直配向膜を有し、該垂直配向膜は、反応性基を有する重合性化合物の重合体を含み、前記液晶組成物層を構成する液晶組成物が、下記一般式(1)

[化1]



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、lは1又は2を表すが、lが2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物及び、下記一般式(II)

[化2]



(式中、 $R^3$ は炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基又は炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基を表し、 $R^4$ は炭素原子数1~8のアルキル

基、炭素原子数4～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数3～8のアルケニルオキシ基を表し、Bは1, 4-フェニレン基又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を表し、mは0、1又は2を表すが、mが2の場合二つのBは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

[請求項2] 複数の画素を有し、該画素中にプレチルト角が異なる2以上の領域を有する請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項3] 前記垂直配向膜が、ポリイミド構造を含む請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項4] 前記第一の基板及び前記第二の基板における前記液晶組成物層と隣接する面に前記垂直配向膜を有し、前記第一の基板にカラーフィルター層を有する請求項1に記載の液晶表示素子。

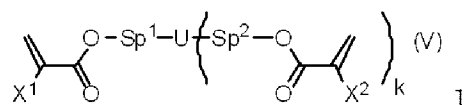
[請求項5] 前記画素電極が、画素の中央から4方向に櫛歯状にスリットを有し、前記液晶組成物層中の液晶分子が異なった方向に配向する4つの領域を有する請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項6] 前記液晶組成物層が、滴下法により形成された請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項7] 前記液晶組成物が、前記一般式(I)で表される化合物を30～50質量%含有し、前記一般式(II)で表される化合物を30～65質量%含有する請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項8] 前記重合性化合物が、下記一般式(V)

[化3]

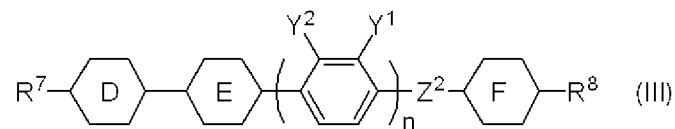


(式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、Sp<sup>1</sup>及びSp<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、単結合、炭素原子数1～8のアルキレン基又は-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>- (式中、sは2～7の

整数を表し、酸素原子は芳香環に結合するものとする。)を表し、Uは炭素原子数2～20の直鎖もしくは分岐多価アルキレン基又は炭素原子数5～30の多価環状置換基を表すが、多価アルキレン基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよく、炭素原子数5～20のアルキル基(基中のアルキレン基は酸素原子が隣接しない範囲で酸素原子により置換されていてもよい。)、環状置換基により置換されていてもよく、kは1～5の整数を表す。)で表される重合性化合物を含有する請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項9] 前記液晶組成物が、下記一般式(III)

[化4]



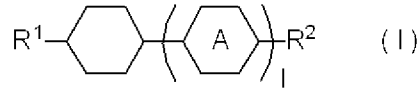
(式中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、水素原子またはフッ素原子を表し、D、E及びFはそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレンを表し、Z<sup>2</sup>は単結合、-OCH<sub>2</sub>-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>O-又は-COO-を表し、nは0又は1を表す。)で表される化合物を5～20質量%含有する請求項1に記載の液晶表示素子。

[請求項10] 共通電極を有する第一の基板と画素電極を有する第二の基板の少なくとも一方に、反応性基を有する重合性化合物及び垂直配向材料を含有する配向材料を塗布し、加熱することにより配向膜を形成した後、前記第一の基板と前記第二の基板により液晶組成物を挟持し、前記共通電極と前記画素電極間に、電圧を印加した状態で活性エネルギー線

を照射することにより、前記配向膜中の重合性化合物を重合する液晶表示素子の製造方法であって、

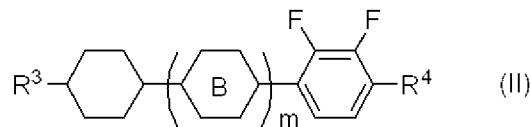
前記液晶組成物が、下記一般式 (I)

[化5]



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1, 4-フェニレン基又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を表し、 $l$ は1又は2を表すが、 $l$ が2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。) で表される化合物及び、下記一般式 (II)

[化6]



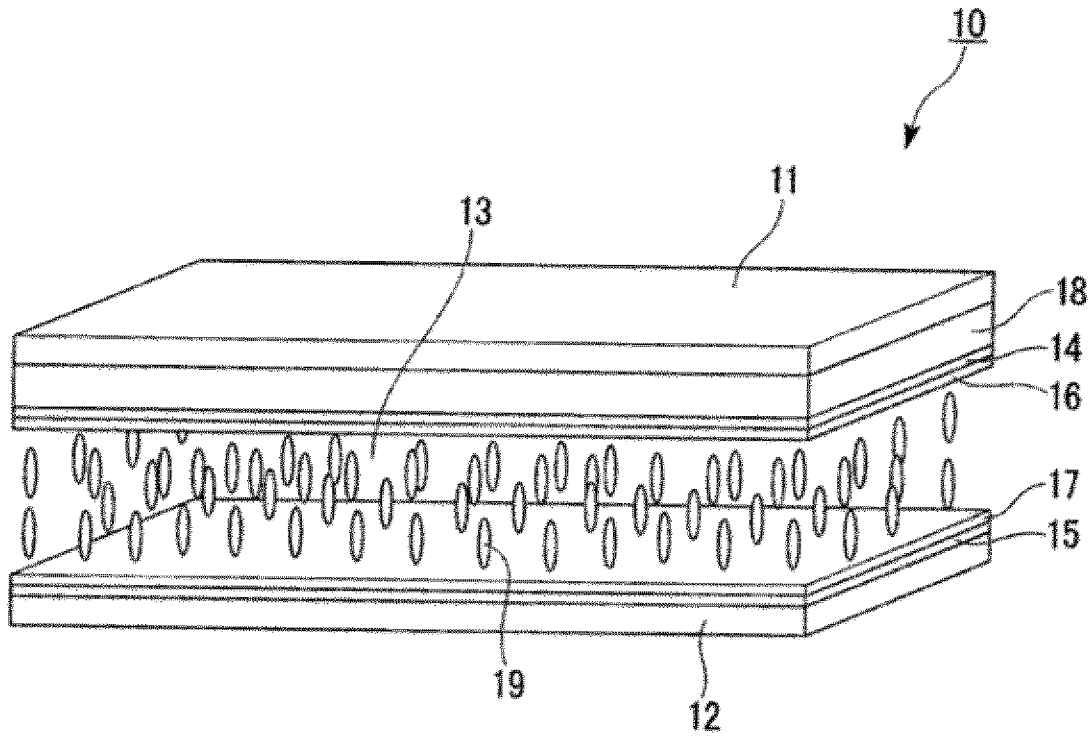
(式中、 $R^3$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、 $R^4$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数4～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数3～8のアルケニルオキシ基を表し、Bは1, 4-フェニレン基又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を表し、 $m$ は0、1又は2を表すが、 $m$ が2の場合二つのBは同一であっても異なってもよい。) で表される化合物を含有することを特徴とする製造方法。

[請求項11]

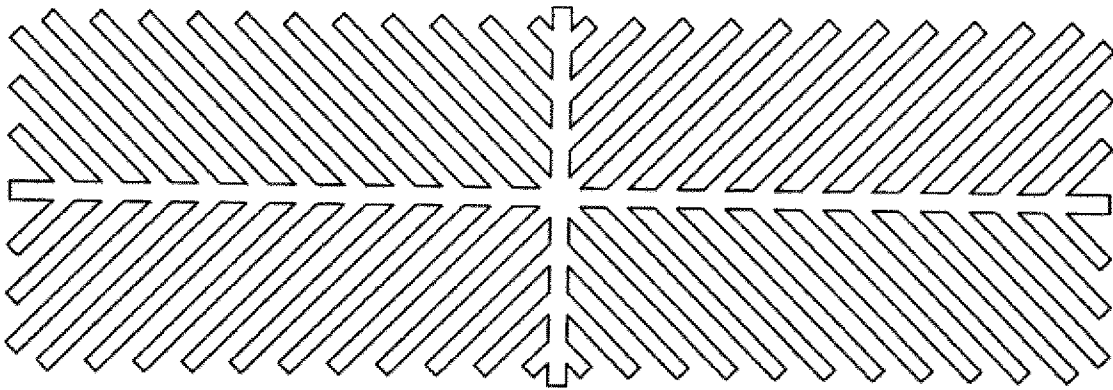
前記活性エネルギー線が紫外線であり、その強度が $2 \text{ mW} / \text{cm}^{-2} \sim 100 \text{ mW} / \text{cm}^{-2}$ であり、照射総エネルギー量が $10 \text{ J} \sim 300 \text{ J}$ である請求項10に記載の液晶表示素子の製造方法。

[請求項12] 前記液晶組成物が、前記一般式（I）で表される化合物を30～50質量%含有し、前記一般式（II）で表される化合物を30～50質量%含有する請求項10に記載の液晶表示素子の製造方法。

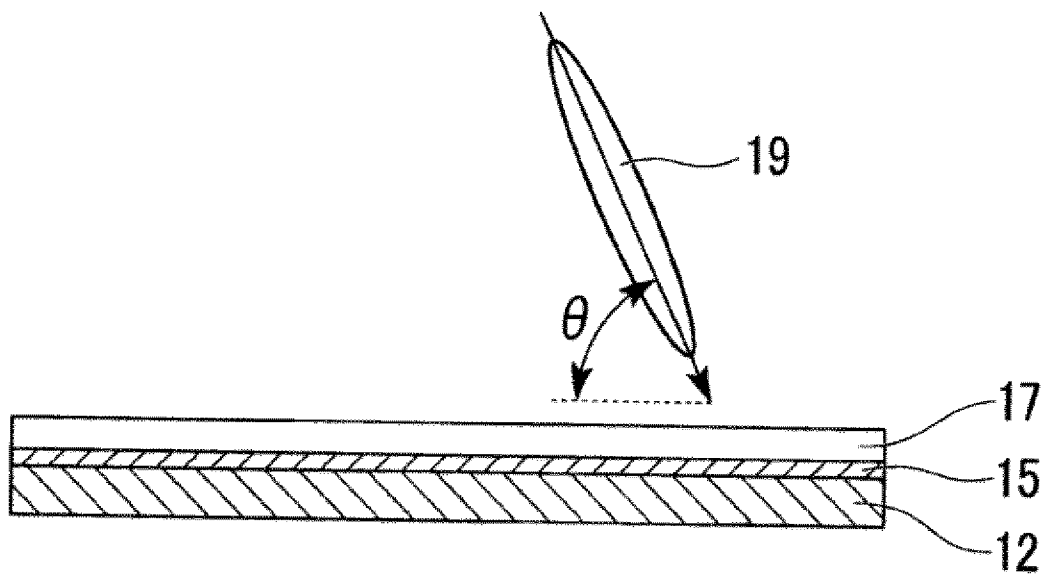
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2012/072606
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*G02F1/1337(2006.01) i, G02F1/13(2006.01) i*

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*G02F1/1337, G02F1/13*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2012</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2012</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2012</i>

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/92973 A1 (JNC Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0063] to [0068], [0076], [0095] to [0110], [0119] to [0143] (Family: none)	1, 4, 7-10, 12 2, 3, 5, 6, 11
Y	JP 2011-65177 A (Sharp Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), paragraphs [0071] to [0091] (Family: none)	2, 3, 5
Y	JP 2006-139046 A (Sharp Corp.), 01 June 2006 (01.06.2006), paragraphs [0064] to [0094] & US 2006/0250556 A1 & KR 10-2006-0052634 A & CN 1773337 A	6, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 October, 2012 (10.10.12)	Date of mailing of the international search report 23 October, 2012 (23.10.12)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1337, G02F1/13		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/92973 A1 (JNC株式会社) 2011.08.04, [0063] - [0068], [0076], [0095] - [0110], [0119] - [0143] (ファミリーなし)	1, 4, 7-10, 12 2, 3, 5, 6, 11
Y	JP 2011-65177 A (シャープ株式会社) 2011.03.31, 【0071】 - 【0091】 (ファミリーなし)	2, 3, 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.10.2012	国際調査報告の発送日 23.10.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高松 大 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2 L 3310

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-139046 A (シャープ株式会社) 2006.06.01, 【0064】 - 【0094】 & US 2006/0250556 A1 & KR 10-2006-0052634 A & CN 1773337 A	6, 11