



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683830 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480060121. 3

(22) 申请日 2014. 10. 29

(30) 优先权数据

2013-225450 2013. 10. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 05. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/078738 2014. 10. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/064629 JA 2015. 05. 07

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川真治 长谷部浩史 高岛正直

岩下芳典

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 金鲜英

(51) Int. Cl.

G02F 1/1368(2006. 01)

C09K 19/20(2006. 01)

C09K 19/30(2006. 01)

C09K 19/42(2006. 01)

G02F 1/13(2006. 01)

G02F 1/1337(2006. 01)

G02F 1/139(2006. 01)

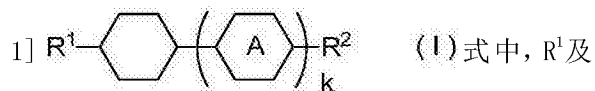
权利要求书2页 说明书65页 附图3页

(54) 发明名称

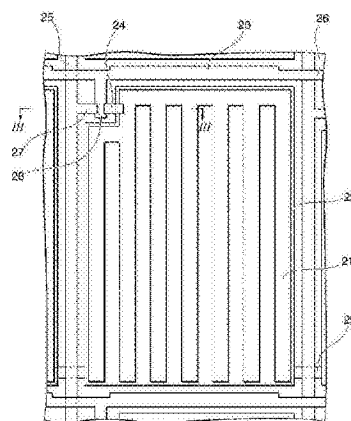
液晶显示元件

(57) 摘要

本发明所要解决的课题在于提供一种使用介电常数各向异性为负的液晶组合物的液晶显示元件,该液晶组合物能够在不使介电常数各向异性、粘度、向列相上限温度、低温时的向列相稳定性、 γ_1 等作为液晶显示元件的各特性及显示元件的烧屏特性恶化的情况下通过用于 FFS 模式的液晶显示元件而实现优异的显示特性。本发明提供一种液晶显示元件,其含有选自下述通式 (I) 所表示的化合物组中的至少一种化合物, [化



CN 105683830 A
R²各自独立地表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基, A 表示 1, 4- 亚苯基或反式 -1, 4- 亚环己基, k 表示 1 或 2, 当 k 为 2 时, 两个 A 可以相同也可以不同。



1. 一种液晶显示元件, 具有:

相对着配置的第一基板及第二基板;

液晶层, 含有填充于所述第一基板与所述第二基板之间的液晶组合物;

电极层, 在所述第一基板上, 在每个像素中具有包含透明导电性材料的共用电极、配置为矩阵状的多个栅极总线及数据总线、设置于所述栅极总线与数据总线的交叉部的薄膜晶体管、以及包含透明导电性材料且利用所述薄膜晶体管进行驱动而在与所述共用电极之间形成边缘电场的像素电极; 以及

光取向膜层, 分别形成于所述液晶层与所述第一基板间及所述液晶层与所述第二基板间且诱发水平取向; 并且

所述像素电极与共用电极之间的电极间距离(R)小于所述第一基板与第二基板的距离(G),

所述液晶组合物具有负介电常数各向异性, 向列相-各向同性液体的转变温度为60℃以上, 介电常数各向异性的绝对值为2以上, 并且含有选自下述通式(I)所表示的化合物组中的至少一种化合物,

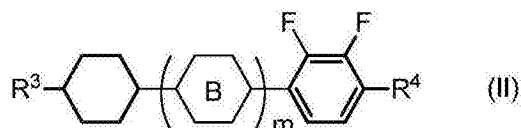
[化1]



式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基, A表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基, k表示1或2, 当k为2时, 两个A可以相同也可以不同。

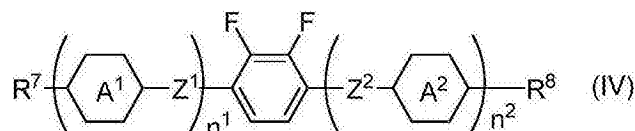
2. 根据权利要求1所述的液晶显示元件, 其中, 所述液晶组合物含有选自由下述通式(II)所表示的化合物、以及下述通式(IV)所表示的化合物所组成的组中的至少一种以上,

[化2]



式中, R^3 表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基, R^4 表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数4~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数3~8的烯氧基, B表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基, m表示0、1或2, 当m为2时, 两个B可以相同也可以不同,

[化3]



式中, R^7 及 R^8 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基, 该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的一个以上氢原子可被氟原子取代, 该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的亚甲基可以在氧原子不连续结合的情况下被氧原子取代, 可以在羰基不连续结合的情况下被羰基取代,

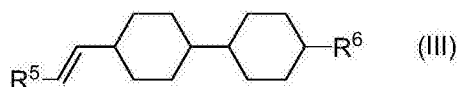
A^1 及 A^1 各自独立地表示1,4-亚环己基、1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基,在 A^1 或/及 A^1 表示1,4-亚苯基时,该1,4-亚苯基中的一个以上氢原子可被氟原子取代,

Z^1 及 Z^2 各自独立地表示单键、 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 或 CF_2O- ,

n^1 及 n^2 各自独立地表示0、1、2或3, n^1+n^2 为1~3,在存在多个 A^1 、 A^2 、 Z^1 及/或 Z^2 时,它们可以相同也可以不同,其中, n^1 为1或2、 n^2 为0、 A^1 中的至少一个为1,4-亚环己基并且全部 Z^1 为单键的化合物除外。

3.根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中,含有选自下述通式(III)所表示的化合物组中的至少一种化合物作为所述通式(I)所表示的化合物,

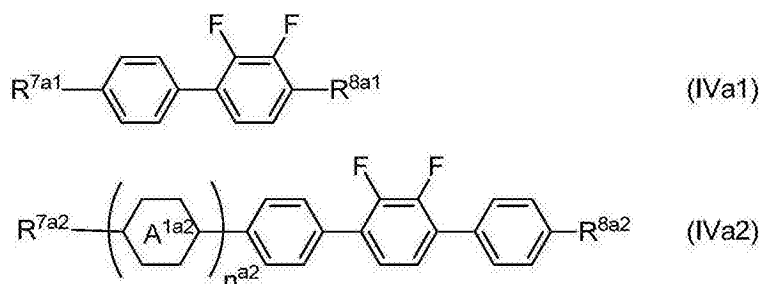
[化4]



式中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~4的烷氧基。

4.根据权利要求2所述的液晶组合物,其中,含有选自以下的通式(IVa1)及通式(IVa2)所表示的化合物组中的至少一种化合物作为通式(IV)所表示的化合物,

[化5]



式中, R^{7a1} 及 R^{7a2} 、 R^{8a1} 及 R^{8a2} 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的一个以上氢原子可被氟原子取代,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的亚甲基可以在氧原子不连续结合的情况下被氧原子取代,可以在羰基不连续结合的情况下被羰基取代,

n^{a2} 表示0或1, A^{1a2} 表示1,4-亚环己基、1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基,通式(IVa1)及通式(IVa2)中1,4-亚苯基中的一个以上氢原子可被氟原子取代。

5.根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中,所述像素电极为梳形、或具有狭缝。

6.根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中,所述电极间距离(R)为0,所述共用电极配置于在所述第一基板的大致整个面上比所述像素电极更靠近第一基板的位置。

7.根据权利要求1所述的液晶显示元件,其中,该光取向膜选自由光响应性分解型高分子、光响应性二聚化型高分子及光响应性异构化型高分子所组成的组中的至少一种。

液晶显示元件

技术领域

[0001] 本申请发明涉及一种使用介电常数各向异性为负的向列型液晶组合物且具有高透过率、高开口率的特征的FFS(Fringe Field Switching,边缘电场切换)模式的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 由于显示质量优异,主动矩阵方式液晶显示元件出现于移动终端、液晶电视、投影仪、计算机等的市场上。主动矩阵方式中,每个像素使用TFT(Thin-film transistor,薄膜晶体管)或MIM(Metal Insulator Metal,金属/绝缘体/金属)等,该方式所使用的液晶化合物或液晶组合物重视高电压保持率。另外,为了获得更宽的视角特性,提出了与VA(Vertical Alignment,垂直取向)模式、IPS(In Plane Switching,平面转换)模式、OCB(Optically Compensated Bend(光学补偿弯曲)、Optically Compensated Birefringence(光学补偿双折射))模式组合的液晶显示元件,为了获得更明亮的显示,提出了ECB(Electrically Controlled Birefringence,电控双折射)模式的反射型液晶显示元件。为了应对这样的液晶显示元件,现提出了新的液晶化合物或液晶组合物。

[0003] 作为智能手机用液晶显示器,现广泛使用高品质且视觉特性优异的作为IPS模式液晶显示元件的一种的边缘电场切换模式液晶显示装置(Fringe Field Switching mode Liquid Crystal Display,FFS模式液晶显示装置)(参照专利文献1、专利文献2)。FFS模式是为了改善IPS模式的低的开口率及透过率而引入的方式,作为所使用的液晶组合物,因容易低电压化而广泛使用采用了介电常数各向异性为正的p型液晶组合物的材料。另外,FFS模式的用途的大部分为移动终端,因而强烈要求进一步省电化,液晶元件制造商正积极地持续进行着使用了IGZO的阵列的应用等开发。

[0004] 另外,作为液晶分子的取向方法,多使用称为摩擦法的方法。该方法是对于涂布聚酰亚胺等取向膜材料并烧结而成的薄膜,一边将尼龙等布卷绕而成的辊在固定压力下压入一边旋转,从而通过在固定方向擦蹭(摩擦)取向膜表面来对液晶分子赋予取向限制力。该方法的严谨的取向机制现今仍不明确,通过擦蹭取向膜的表面,从而在产生条纹状显示不均的方面、在取向膜材料的一部分脱落而混入至液晶层内的方面以及在因阵列基板上产生的静电而损坏TFT的方面等存在问题,一直在研究不通过摩擦而进行的取向赋予方法。尤其是使用直线偏光的紫外线而使取向膜具有各向异性的光取向膜可以在非接触下赋予取向,因此作为解决上述摩擦法的问题的方法而进行了开发,对于横向电场型显示元件,也在摸索光取向膜的使用(参照专利文献3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平11-202356号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-233083号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2013-109366号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 若对上述VA模式及FFS模式进行比较,则在电极结构、取向方向、电场方向、所需的光学特性中的任一方面均存在大的差异。尤其是关于FFS模式的液晶显示元件,由于在电极结构方面具有特征,因而关于烧屏、滴痕等难以基于现有技术预测到效果的问题,还完全没有见解。另外,关于IPS模式及FFS模式,在称为横向电场型的大分类上是相通的,但电极结构、取向方向及电场方向不同。因此,即便借用单纯用于VA用途的液晶组合物,也难以构成现今所要求的高性能液晶显示元件,需要提供为了用于使用了光取向膜的FFS模式而优化的n型液晶组合物。

[0012] 另外,如上述专利文献1或2所记载,FFS模式的电极具备形成于基板表面的多个短条状电极平行排列、并且取向膜被覆于上述基板的整个表面的结构,因此在像使用了p型材料的液晶显示元件那样使液晶分子沿着该短条状电极的长度方向排列时,该电极的长度方向与取向膜表面的摩擦方向平行,因而摩擦不均少。另一方面,关于使用了n型材料的液晶显示元件,已确认需要将液晶分子沿着与短条状电极的长度方向垂直的方向排列,若在与该电极的长度方向垂直的方向上进行摩擦,则会产生因电极的凹凸而摩擦不均必然变大、针对液晶分子的取向限制力明显降低的问题。

[0013] 进一步,在上述专利文献3中,记载了在未施加电场时,为了使液晶分子的长轴方向与扫描信号线的延伸方向(x方向)所成的锐角 α 成为75度~85度而利用光取向膜使上述液晶分子取向,若在像素电极与共用电极之间赋予电位差,则对液晶层施加以与基板平面(xy平面)平行的成分为主的电场(所谓的横向电场),因而上述液晶层的液晶分子的长轴方向沿着电力线排列。因此,可知专利文献3的发明因电力线与液晶分子的长轴方向一致,因而是使用了p型液晶组合物的IPS模式。

[0014] 然而,如专利文献3所示的IPS模式由于与FFS模式不同,并非产生完全的平行电场,因而产生开口率及透过率低的问题。进一步,在使用如上述专利文献3所示的p型材料时,即便假设可改善作为该文献的课题的由于取向膜的着色而引起的光透过率的降低,接近像素电极的液晶分子也因液晶分子的长轴沿着边缘的电场发生倾斜而产生透过率恶化的新的透过率降低的问题。

[0015] 因此,本发明的课题在于解决上述问题,提供一种液晶显示元件,该液晶显示元件的介电常数各向异性($\Delta\epsilon$)、粘度(η)、向列相-各向同性液体的转变温度(T_{NI})、低温时的向列相稳定性、旋转粘度(γ_1)等作为液晶显示元件的各特性优异,并且使用了通过用于FFS模式的液晶显示元件可实现优异的显示特性的n型液晶组合物。

[0016] 解决问题的技术手段

[0017] 本申请发明人为了解决上述问题而进行努力研究,对最适合于FFS模式的液晶显示元件的各种液晶组合物的构成进行了研究,结果完成了本申请发明。

[0018] 本申请发明提供一种液晶显示元件,其具有:

[0019] 相对着配置的第一基板及第二基板;液晶层,其含有填充至上述第一基板与上述第二基板之间的液晶组合物;

[0020] 电极层,其在上述第一基板上在每个像素中具有包含透明导电性材料的共用电

极、配置为矩阵状的多个栅极总线及数据总线、设置于上述栅极总线与数据总线的交叉部的薄膜晶体管、以及包含透明导电性材料且利用上述薄膜晶体管进行驱动而在与上述共用电极之间形成边缘电场的像素电极；以及

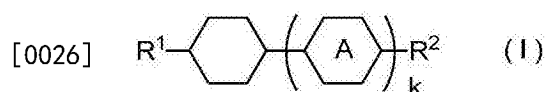
[0021] 光取向膜层，其分别形成于上述液晶层与上述第一基板间及上述液晶层与上述第二基板间且诱发水平取向；并且

[0022] 上述像素电极与共用电极之间的电极间距离R小于上述第一基板与第二基板的距离G，

[0023] 上述液晶组合物具有负介电常数各向异性，向列相-各向同性液体的转变温度为60℃以上，介电常数各向异性的绝对值为2以上，

[0024] 含有选自下述通式(I)所表示的化合物组中的至少一种化合物，

[0025] [化1]



[0027] (式中， R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基，A表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基，k表示1或2，当k为2时，两个A可以相同也可以不同)。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的FFS模式的液晶显示元件具有高速响应性优异且少发生显示不良的特征，具有优异的显示特性。本发明的液晶显示元件对于液晶TV、监控器等显示元件有用。

[0030] 在本发明中，在使用n型液晶组合物时，由于n型组合物的分极方向位于分子短轴方向，仅通过使液晶分子沿着长轴旋转而使分子长轴维持平行排列，因而边缘电场的影响可减轻透过率的降低。

附图说明

[0031] 图1是模式性地表示本发明的液晶显示元件的构成的一例的图；

[0032] 图2是将图1中基板2上所形成的电极层3由II线所包围的区域放大的平面图；

[0033] 图3是沿着图2中的III-III线方向切割图1所示的液晶显示元件的剖视图；

[0034] 图4是模式性地表示利用取向膜4所诱发的液晶的取向方向的图；

[0035] 图5是将图1中基板2上所形成的电极层3由II线所包围的区域的另一例放大的平面图；

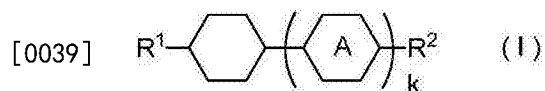
[0036] 图6是沿着图2中的III-III线方向切割图1所示的液晶显示元件的另一例的剖视图。

具体实施方式

[0037] 如上所述，本申请发明发现了最适合于FFS模式的液晶显示元件的n型液晶组合物。本发明的第一方面是一种液晶显示元件，其具有：相对着配置的第一基板及第二基板；液晶层，其含有填充至上述第一基板与上述第二基板之间的液晶组合物；电极层，其在上述第一基板上，在每个像素中具有包含透明导电性材料的共用电极、配置为矩阵状的多个栅极总线及数据总线、设置于上述栅极总线与数据总线的交叉部的薄膜晶体管、以及包含透

明导电性材料且利用上述薄膜晶体管进行驱动而在与上述共用电极之间形成边缘电场的像素电极;以及光取向膜层,其分别形成于上述液晶层与上述第一基板间及上述液晶层与上述第二基板间且诱发水平取向;并且,上述像素电极与共用电极之间的电极间距离R小于上述第一基板与第二基板的距离G,上述液晶组合物具有负介电常数各向异性,向列相-各向同性液体的转变温度为60℃以上,介电常数各向异性的绝对值为2以上,并且含有选自下述通式(I)所表示的化合物组中的至少一种化合物,

[0038] [化2]



[0040] (式中,R¹及R²各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,A表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基,k表示1或2,当k为2时,两个A可以相同也可以不同)。

[0041] 本发明中,通过将取向膜设为光取向膜,可减轻因摩擦不均而对液晶分子所引起的取向性的降低,且可提供优异的透过率特性的FFS方式的液晶显示元件。

[0042] 在基板上形成薄膜晶体管及透明电极层并于其上形成取向膜。若使用作为接触方式的摩擦法进行取向处理,则因摩擦而在取向膜表面形成无规的擦伤。尤其关于形成有薄膜晶体管、透明电极层图案的第1基板,由于因薄膜晶体管、透明电极层图案所产生的段差及摩擦辊的抛光布的纤维直径(数十μm),导致容易沿着段差而形成更深擦伤。在形成有该擦伤的部位,电场关闭时液晶分子无法沿着固定方向排列,因而在显示黑色时液晶面板会产生漏光。其结果为,难以获得一定值以上的对比度。

[0043] 进一步,关于近年来实用化的称为4K的分辨率模式,在40英寸面板的计算例中,1像素尺寸成为0.23mm。另外,关于继而实用化的称为8K的分辨率模式,在40英寸面板的计算例中,1像素尺寸成为0.11mm,也是微细的。即,由于1像素尺寸与摩擦辊的抛光布的纤维直径接近,从而因为通过摩擦法进行取向处理时形成的擦伤,而在像素单位或间隔的像素列单位上,产生在电场关闭时液晶分子无法沿着固定方向排列的部位,存在引起因显示黑色时的大量漏光所引起的大幅度的对比度降低、或大量显示缺陷的担忧。

[0044] 因此,通过光取向法在非接触下进行取向处理,从而取向膜表面不会产生擦伤,因此可实现无漏光、高的对比度及清晰的黑色显示。

[0045] 因此,作为本发明的液晶显示元件的构成要素,将一对基板、电极层、液晶层及光取向膜层设为必须成分。另外,构成液晶层的本发明的液晶组合物包含由通式(I)所表示的化合物组中的一种以上化合物。另外,如下所述,本发明的液晶组合物优选进一步包含选自由通式(II)所表示的化合物及通式(IV)所表示的化合物所组成的组中的至少一种化合物。以下,对各构成要素进行详细说明。

[0046] (液晶层)

[0047] 对本发明的液晶组合物的实施方式进行以下说明。本发明的液晶组合物优选应用于FFS模式的液晶显示元件。另外,本发明的液晶层是包含液晶组合物的层,该液晶层的平均厚度优选为2~10μm,更优选为2.5~6.0μm。

[0048] 本发明的液晶组合物如上所述那样必须包含通式(I)所表示的化合物。作为第一成分,也可包含通式(I)所表示的化合物一种或两种以上。另外,如下所述,本发明的液晶组

合物也可进一步包含选自通式(II)及通式(IV)所组成的组中的至少一种化合物。

[0049] [化3]

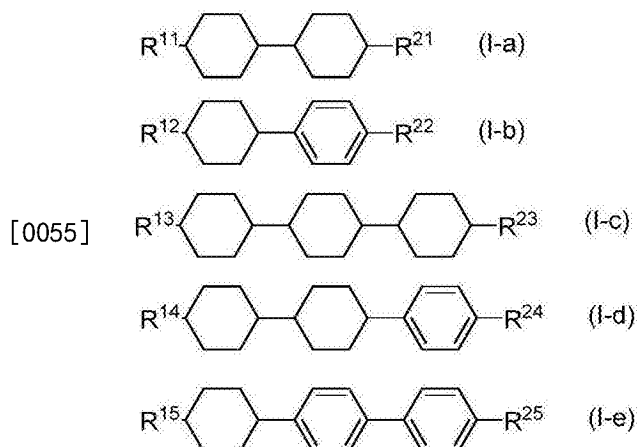


[0051] (上述通式(I)中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基, A表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基, k表示1或2, 当k为2时, 两个A可以相同也可以不同。)

[0052] 关于通式(I)所表示的化合物的合计含量, 在组合物整体的含量中, 作为下限值, 优选为5质量%, 更优选为10质量%, 进一步优选为15质量%, 特别优选为20质量%, 最优选为25质量%, 作为上限值, 优选为65质量%, 更优选为55质量%, 进一步优选为50质量%, 特别优选为47质量%, 最优选为45质量%。

[0053] 作为通式(I)所表示的化合物, 具体而言, 例如可列举: 下述通式(I-a)~通式(I-e)所表示的化合物组所表示的化合物。

[0054] [化4]



[0056] (上述通式(I-a)~(I-e)中, R^{11} ~ R^{15} 及 R^{21} ~ R^{25} 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基。)

[0057] 选自通式(I-a)~通式(I-e)所表示的化合物组中的化合物优选含有1种~10种, 特别优选含有1种~8种, 特别优选含有1种~5种, 也优选含有两种以上的化合物。

[0058] 上述 R^{11} ~ R^{15} 及 R^{21} ~ R^{25} 优选各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基或碳原子数2~8的烷氧基, 更优选表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基或碳原子数2~5的烷氧基, 在表示烯基时, 优选为以下所记载的式(i)~式(iv)所表示的结构,

[0059] [化5]

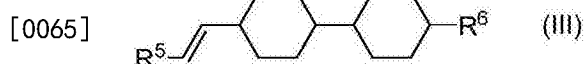


[0061] (式中, 设为右端结合于环结构)。

[0062] 另外, R^{11} 及 R^{21} 、 R^{12} 及 R^{22} 、 R^{13} 及 R^{23} 、 R^{14} 及 R^{24} 、 R^{15} 及 R^{25} 可以相同也可以不同, 优选表示不同的取代基。

[0063] 就这些方面而言, 例如, 作为通式(I)所表示的化合物, 优选含有选自下述通式(III)所表示的化合物组中的至少一种化合物,

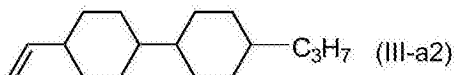
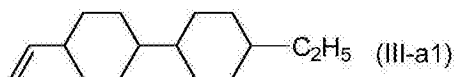
[0064] [化6]



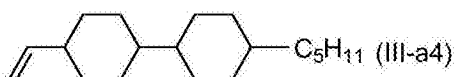
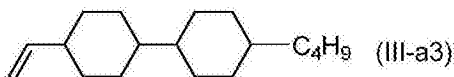
[0066] (式中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~4的烷氧基)。

[0067] 关于本发明的通式(III)所表示的化合物,更具体而言优选为以下所记载的化合物。

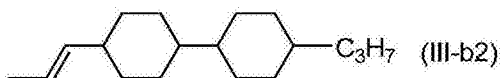
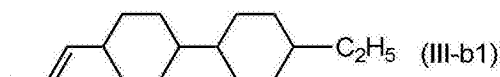
[0068] [化7]



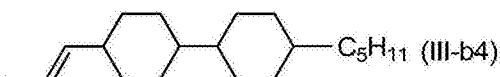
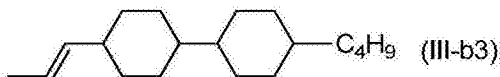
[0069]



[0070] [化8]



[0071]



[0072] 在含有本发明的通式(III)所表示的化合物时,关于通式(III)所表示的化合物在液晶组合物中的含有率,作为下限值,优选为5质量%,更优选为15质量%,进一步优选为20质量%,特别优选为23质量%,最优选为25质量%,作为上限值,优选为70质量%,更优选为60质量%,进一步优选为55质量%,特别优选为52质量%,最优选为50质量%。更具体而言,在重视响应速度时,作为下限值,优选为20质量%,更优选为30质量%,进一步优选为35质量%,特别优选为38质量%,最优选为35质量%,作为上限值,优选为70质量%,更优选为60质量%,进一步优选为55质量%,特别优选为52质量%,最优选为50质量%,在更重视驱动电压时,作为下限值,优选为5质量%,更优选为15质量%,进一步优选为20质量%,特别优选为23质量%,最优选为25质量%,作为上限值,优选为60质量%,更优选为50质量%,进一步优选为45质量%,特别优选为42质量%,最优选为40质量%。关于通式(III)所表示的化合物的比率,在液晶组合物中的通式(I)所表示的化合物的合计含量中,关于通式(III)所表示的化合物的含量,作为下限值,优选为60质量%,更优选为70质量%,进一步优选为75质量%,特别优选为78质量%,最优选为80质量%,作为上限值,优选为90质量%,更优选为

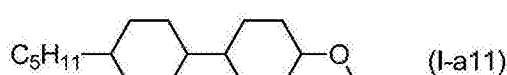
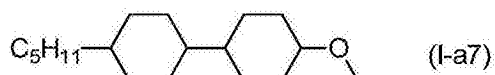
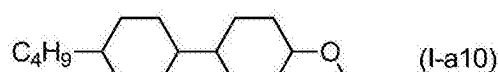
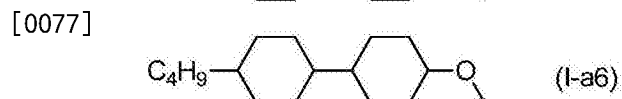
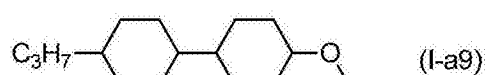
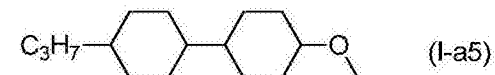
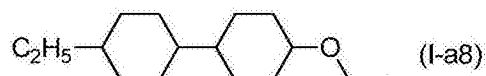
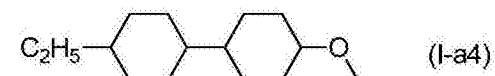
95质量%，进一步优选为97质量%，特别优选为99质量%，优选为100质量%。

[0073] 另外，作为通式(III)所表示的化合物以外的通式(I-a)~通式(I-e)所表示的化合物，更具体而言，优选为以下所记载的化合物。

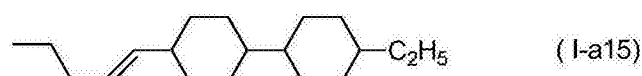
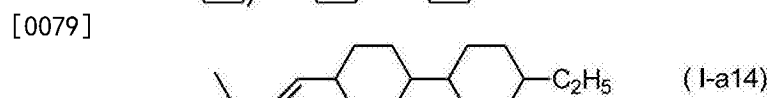
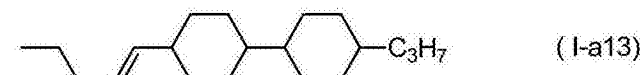
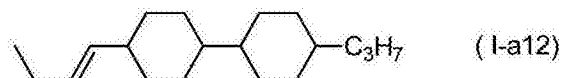
[0074] [化9]



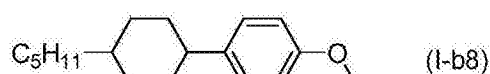
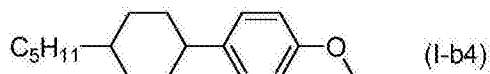
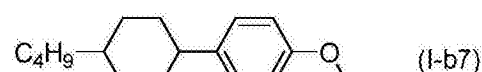
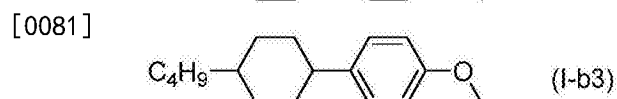
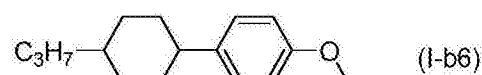
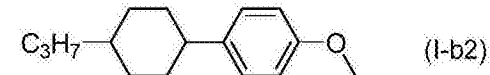
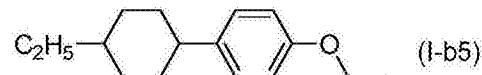
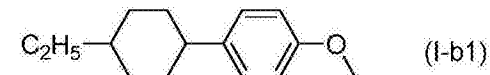
[0076] [化10]



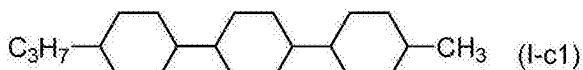
[0078] [化11]



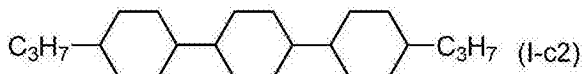
[0080] [化12]



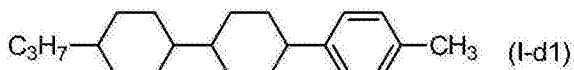
[0082] [化13]



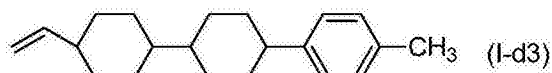
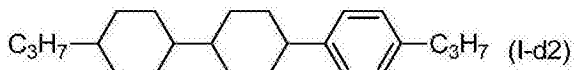
[0083]



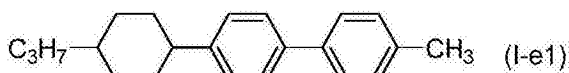
[0084] [化14]



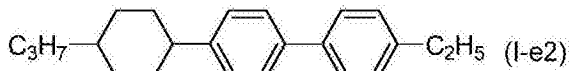
[0085]



[0086] [化15]



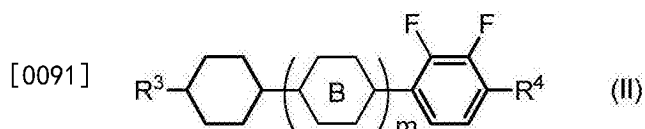
[0087]



[0088] 这些之中,优选式(III-a2)、式(III-b2)、式(I-a1)~式(I-a6)、式(I-b2)、式(I-b6)、式(I-d1)、式(I-d2)、式(I-d)及式(I-e2)所表示的化合物。

[0089] 本发明的液晶组合物也可进一步包含通式(II)所表示的化合物。作为第二成分,也可含有通式(II)所表示的化合物一种或两种以上,更优选地,本发明的液晶组合物也可进一步含有选自通式(II)所表示的化合物及通式(IV)所表示的化合物所组成的组中的至少一种化合物。

[0090] [化16]

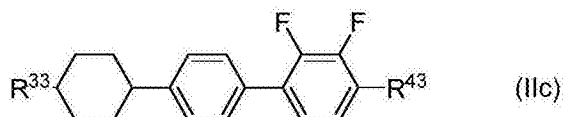
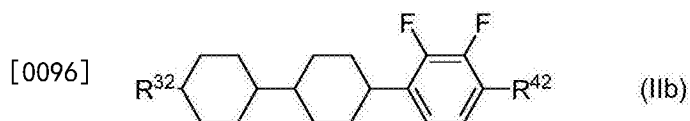
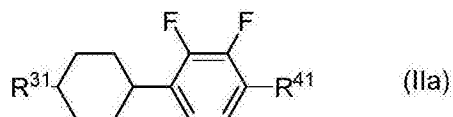


[0092] (上述通式(II)中, R^3 表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基, R^4 表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数4~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数3~8的烯氧基,B表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基,m表示0、1或2,当m为2时,两个B可以相同也可以不同。)

[0093] 作为上述通式(II)所表示的化合物在液晶组合物中的含有率,作为下限值,优选为10质量%,更优选为20质量%,进一步优选为25质量%,特别优选为28质量%,最优选为30质量%,作为上限值,优选为85质量%,更优选为75质量%,进一步优选为70质量%,特别优选为67质量%,最优选为65质量%。

[0094] 通式(II)所表示的化合物优选从以下所记载的通式(IIa)~通式(IIc)所表示的化合物组中选择至少一种以上,更优选选择两种以上,

[0095] [化17]

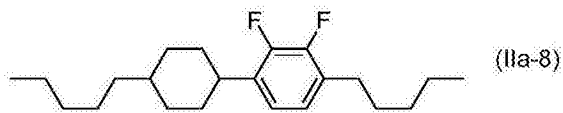
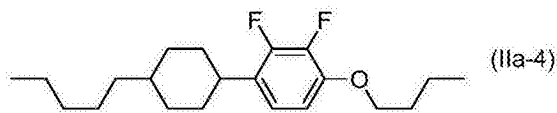
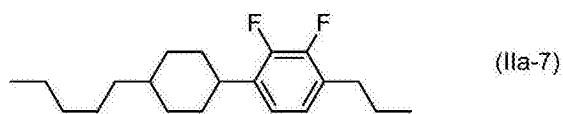
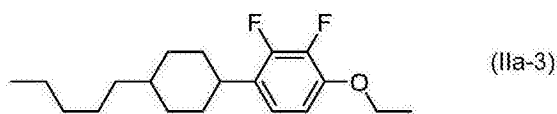
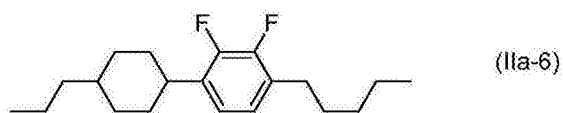
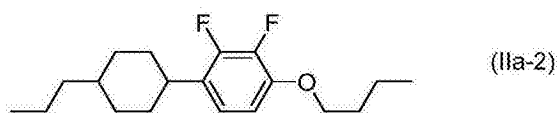
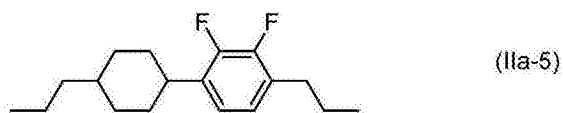
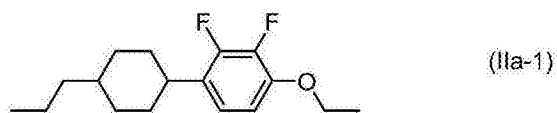


[0097] (式中, $R^{31} \sim R^{33}$ 及 $R^{41} \sim R^{43}$ 表示与通式(II)中的 R^3 及 R^4 相同的含义)。

[0098] 通式(IIa)所表示的化合物具体而言优选为以下所记载的式(IIa-1)~式(IIa-8)所表示的化合物,

[0099] [化18]

[0100]



[0101] 更优选为式(IIa-1)~式(IIa-4)所表示的化合物,进一步优选为式(IIa-1)及式(IIa-3)所表示的化合物。

[0102] 关于上述通式(IIa)所表示的化合物,作为下限值,优选为2质量%,更优选为3质量%,作为上限值,优选为45质量%,更优选为35质量%,进一步优选为30质量%,特别优选为27质量%,最优选为25质量%。

[0103] 在使用上述通式(IIa)所表示的四种以上化合物时,优选组合使用式(IIa-1)~式(IIa-4)所表示的化合物,式(IIa-1)~式(IIa-4)所表示的化合物的含量优选为通式(IIa-1)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。

[0104] 在使用通式(IIa)所表示的三种化合物时,优选组合使用式(IIa-1)、式(IIa-2)及式(IIa-3)所表示的化合物,式(IIa-1)、式(IIa-2)及式(IIa-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IIa)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

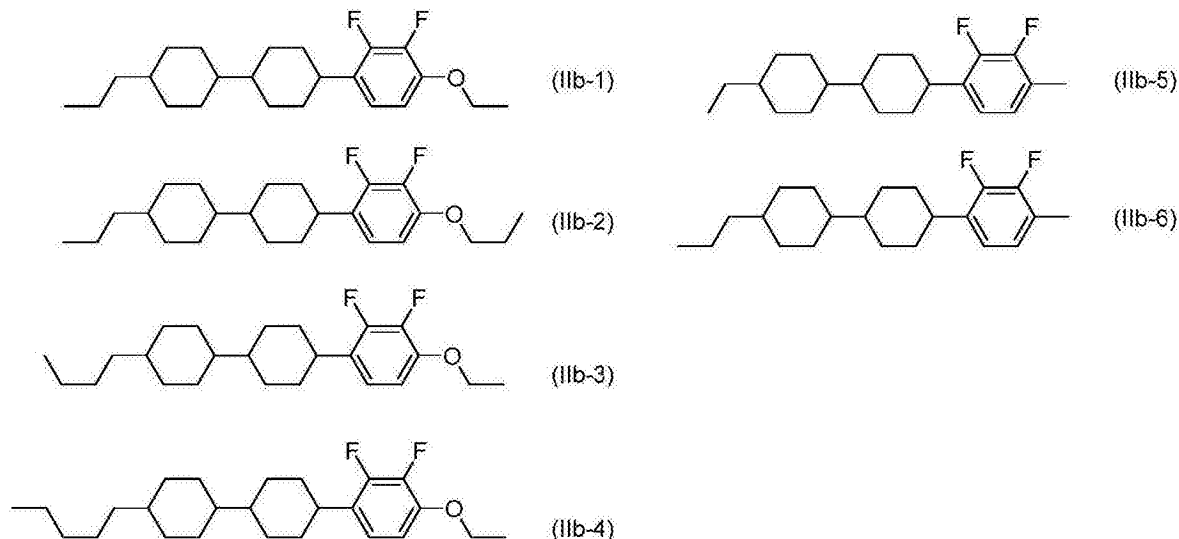
[0105] 在使用通式(IIa)所表示的两种化合物时,优选组合使用式(IIa-1)及式(IIa-3)

所表示的化合物,式(IIa-1)及式(IIa-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IIa)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0106] 上述通式(IIb)所表示的化合物具体而言优选为以下所记载的式(IIb-1)~式(IIb-6)所表示的化合物,

[0107] [化19]

[0108]



[0109] 更优选为式(IIb-1)~式(IIb-4)所表示的化合物,进一步优选为式(IIb-1)~式(IIb-3)所表示的化合物,特别优选为式(IIb-1)及式(IIb-3)所表示的化合物。

[0110] 在使用通式(IIb)所表示的四种以上化合物时,优选组合使用式(IIb-1)~式(IIb-4)所表示的化合物,式(IIb-1)~式(IIb-4)所表示的化合物的含量优选为(IIb)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

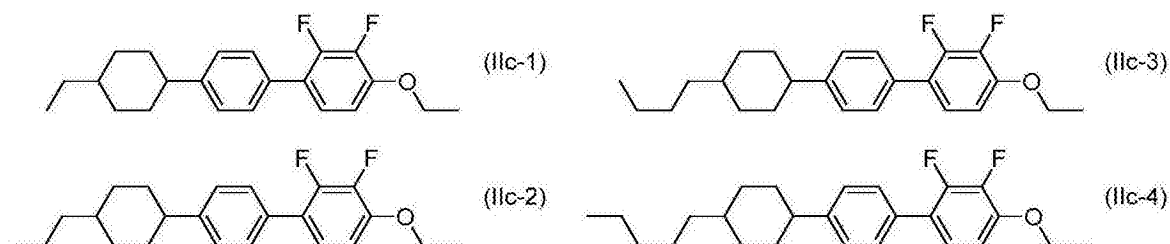
[0111] 在使用通式(IIb)所表示的三种化合物时,优选组合使用(IIb-1)~式(IIb-3)所表示的化合物,式(IIb-1)~式(IIb-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IIb)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0112] 在使用通式(IIb)所表示的两种化合物时,优选组合使用式(IIb-1)及式(IIb-3)所表示的化合物,式(IIb-1)及式(IIb-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IIb)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0113] 通式(IIc)所表示的化合物具体而言优选为以下所记载的式(IIc-1)~(IIc-4)所表示的化合物,

[0114] [化20]

[0115]

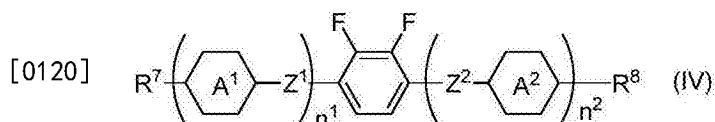


[0116] 优选为式(IIc-1)或式(IIc-2)所表示的化合物。

[0117] 在使用通式(IIc)所表示的两种以上化合物时,优选组合使用式(IIc-1)及式(IIc-2)所表示的化合物,式(IIc-1)及式(IIc-2)所表示的化合物的含量优选为通式(IIc)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0118] 本发明的液晶组合物也可进一步含有通式(IV)所表示的化合物。也可含有通式(IV)所表示的化合物一种或两种以上作为第三成分,更优选地,本发明的液晶组合物也可进一步含有选自通式(II)所表示的化合物及通式(IV)所表示的化合物所组成的组中的至少一种化合物。其中,通式(IV)所表示的化合物设为将通式(II)所表示的化合物除外。

[0119] [化21]



[0121] (式中, R^7 及 R^8 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的一个以上氢原子可被氟原子取代,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的亚甲基可以在氧原子不连续结合的情况下被氧原子取代,可以在羰基不连续结合的情况下被羰基取代,

[0122] A^1 及 A^2 各自独立地表示1,4-亚环己基、1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基,在 A^1 或/ A^2 表示1,4-亚苯基时,该1,4-亚苯基中的一个以上氢原子可被氟原子取代,

[0123] Z^1 及 Z^2 各自独立地表示单键、 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 或 CF_2O- , n^1 及 n^2 各自独立地表示0、1、2或3, n^1+n^2 为1~3,在存在多个 A^1 、 A^2 、 Z^1 及/或 Z^2 时,它们可以相同也可以不同,但 n^1 为1或2, n^2 为0, A^1 中的至少一个为1,4-亚环己基且全部 Z^1 为单键的化合物除外)。

[0124] 关于通式(IV)所表示的化合物在液晶组合物中的含有率,作为下限值,优选为2质量%,更优选为3质量%,进一步优选为4质量%,别优选为5质量%,作为上限值,优选为45质量%,更优选为35质量%,进一步优选为30质量%,特别优选为27质量%,最优选为25质量%。

[0125] 通式(IV)中,关于 R^7 及 R^8 ,在结合的结构为环己烷或四氢吡喃时, R^7 及 R^8 优选为烷基或烯基,在结合的结构为苯时, R^7 及 R^8 优选为烷基、烷氧基或烯基。在结合的结构为环己烷或四氢吡喃时, R^7 及 R^8 优选表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基,更优选表示碳原子数1~8的烷基,更优选表示碳原子数3~5的烷基,进一步优选表示碳原子数3或5的烷基,优选为直链。另外,通式(IV)中,关于 R^7 及 R^8 ,在结合的结构为苯时, R^7 及 R^8 优选表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,优选表示碳原子数1~8的烷基或碳原子数1~8的烷氧基,更优选表示碳原子数3

~5的烷基或碳原子数2~4的烷氧基,更优选表示碳原子数3或5的烷基或碳原子数2或4的烷氧基,进一步优选表示碳原子数2或4的烷氧基,优选为直链。

[0126] 本发明中,在重视液晶显示元件的响应速度的改善时优选为烯基,在重视电压保持率等可靠性时,优选为烷基。作为烯基,优选为以下所记载的式(i)~式(iv)所表示的结构,

[0127] [化22]



[0129] (式中,设为右端结合于环结构)。

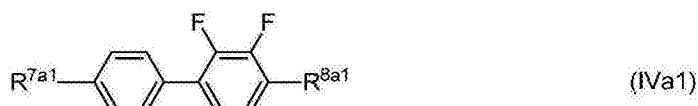
[0130] A^1 及 A^2 各自独立地优选为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基。

[0131] 在重视粘度的降低时, Z^1 及 Z^2 各自独立地优选为单键,在重视增大 $\Delta\epsilon$ 的绝对值的情况时, Z^1 及 Z^2 各自独立地优选为 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-CF_2O-$,优选为以氧原子与2,3-二氟苯-1,4-二基连接的方式配置。

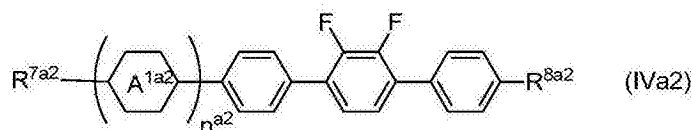
[0132] n^1+n^2 优选为2以下,在重视粘度的降低时,优选为1,在重视 T_{ni} 时、重视 Δn 的增大时,优选为2。

[0133] 通式(IV)所表示的化合物优选从以下所记载的通式(IVa1)及(IVa2)所表示的化合物组中选择,

[0134] [化23]



[0135]



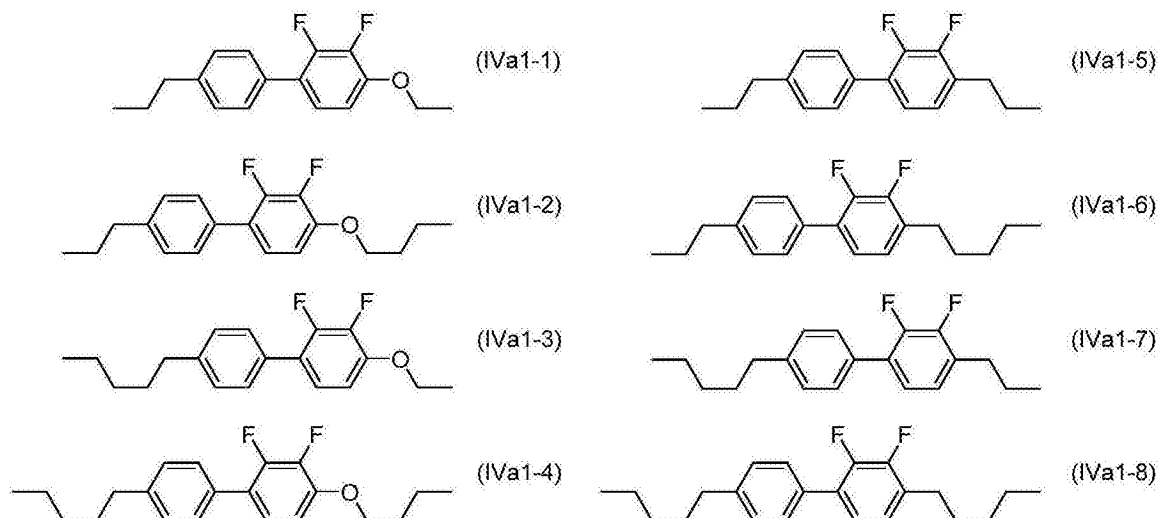
[0136] (式中, R^{7a1} 及 R^{7a2} 、 R^{8a1} 及 R^{8a2} 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的一个以上氢原子可被氟原子取代,该烷基、烯基、烷氧基或烯氧基中的亚甲基可在氧原子不连续结合的情况下被氧原子取代,可以在羰基不连续结合的情况下被羰基取代,

[0137] n^{a2} 表示0或1, A^{1a2} 表示1,4-亚环己基、1,4-亚苯基或四氢吡喃-2,5-二基,通式(IVa1)及通式(IVa2)中的1,4-亚苯基中的一个以上氢原子可被氟原子取代)。

[0138] 通式(IVa1)所表示的化合物具体而言优选为以下所记载的式(IVa1-1)~式(IVa1-8)所表示的化合物,

[0139] [化24]

[0140]



[0141] 更优选为式(IVa1-1)~式(IVa1-4)所表示的化合物,进一步优选为式(IVa1-1)及式(IVa1-3)所表示的化合物,特别优选为式(IVa1-1)所表示的化合物。

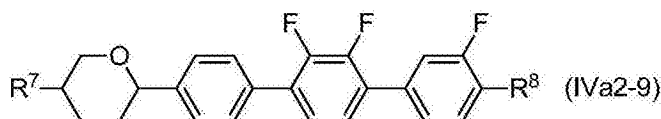
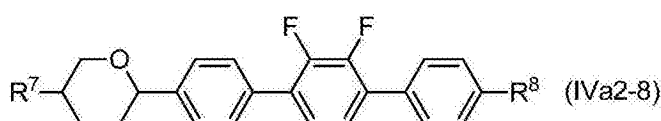
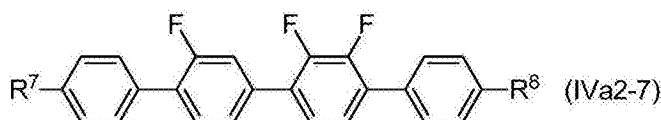
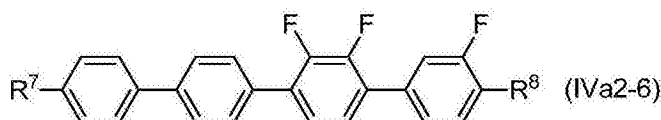
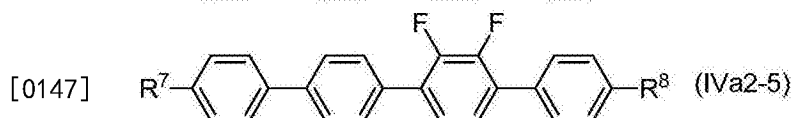
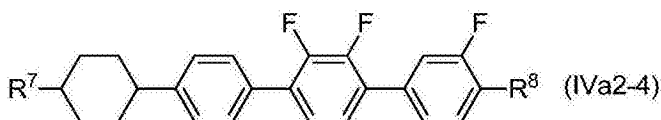
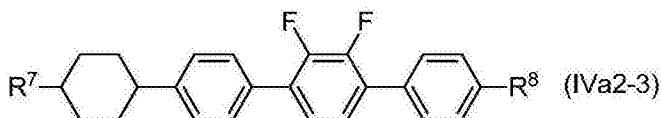
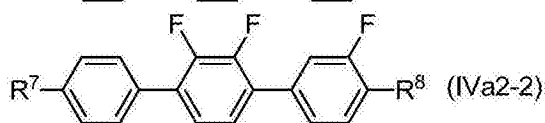
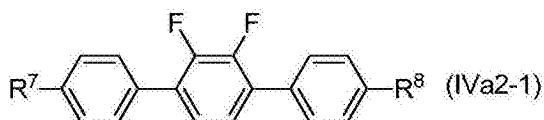
[0142] 在使用通式(IVa1)所表示的四种以上化合物时,优选组合使用式(IVa1-1)~式(IVa1-4)所表示的化合物,式(IVa1-1)~式(IVa1-4)所表示的化合物的含量优选为通式(IVa1)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0143] 在使用通式(IVa1)所表示的三种化合物时,优选组合使用式(IVa1-1)~式(IVa1-3)所表示的化合物,式(IVa1-1)~式(IVa1-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IVa1)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0144] 在使用通式(IVa1)所表示的两种化合物时,优选组合使用式(IVa1-1)及式(IVa1-3)所表示的化合物,式(IVa1-1)及式(IVa1-3)所表示的化合物的含量优选为通式(IVa1)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0145] 通式(IVa2)所表示的化合物具体而言优选为以下所记载的通式(IVa2-1)~通式(IVa2-9)所表示的化合物,

[0146] [化25]



[0148] (式中, R^7 表示与通式(IV)中的 R^7 相同的含义, R^8 表示与通式(IV)中的 R^8 相同的含义)。

[0149] 在使用通式(IVa2)所表示的化合物时,优选使用式(IVa2-1)所表示的化合物,式(IVa2-1)所表示的化合物的含量优选为通式(IVa2)所表示的化合物中的50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,最优选为90质量%以上。

[0150] 通式(IVa2)中的 R^7 及 R^8 各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基,优选为碳原子数1~8的烷基或碳原子数2~8的烯基,更优选为碳原子数2~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,进一步优选为碳原子数2~5的烷基,优选为直链,在 R^7 及 R^8 均为烷基时,优选为各自的碳原子数不同。

[0151] 更详细而言,优选 R^7 表示丙基且 R^8 表示乙基的化合物或 R^7 表示丁基且 R^8 表示乙基的化合物。

[0152] 本申请中的1,4-环己基优选为反式-1,4-环己基。

[0153] 在本发明的液晶组合物包含通式(I)及通式(II)所表示的化合物时,可进一步含

有通式(IV)所表示的化合物(其中,通式(II)所表示的化合物除外)。液晶组合物中所含有的式(I)、式(II)及通式(IV)所表示的化合物的合计含量优选为80~100质量%,更优选为85~100质量%,进一步优选为90~100质量%,特别优选为95~100质量%,最优选为97~100质量%。

[0154] 关于本申请的液晶组合物中所含的通式(I)及通式(II)所表示的化合物的合计含量,作为下限值,优选为55质量%,更优选为65质量%,进一步优选为70质量%,特别优选为73质量%,最优选为75质量%,作为上限值,优选为85质量%,更优选为90质量%,进一步优选为92质量%,特别优选为94质量%,最优选为95质量%。

[0155] 在本发明的液晶组合物包含通式(I)及通式(IV)所表示的化合物时,可进一步含有通式(II)所表示的化合物(其中,通式(IV)所表示的化合物除外)。液晶组合物中所含有的式(I)、式(II)及通式(IV)所表示的化合物的合计含量优选为80~100质量%,更优选为85~100质量%,进一步优选为90~100质量%,特别优选为95~100质量%,最优选为97~100质量%。

[0156] 关于本申请的液晶组合物中所含的通式(I)及通式(IV)所表示的化合物的合计含量,作为下限值,优选为55质量%,更优选为65质量%,进一步优选为70质量%,特别优选为73质量%,最优选为75质量%,作为上限值,优选为85质量%,更优选为90质量%,进一步优选为92质量%,特别优选为94质量%,最优选为95质量%。

[0157] 本申请发明的液晶组合物优选不含有在分子内具有过氧(-CO-OO-)结构等氧原子彼此结合的结构化合物。

[0158] 在重视液晶组合物的可靠性及长期稳定性时,优选将具有羰基的化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为5质量%以下,更优选为设为3质量%以下,进一步优选为设为1质量%以下,最优选为实质上不含有。

[0159] 优选使分子内的环结构全部为6元环的化合物的含量多,优选为将分子内的环结构全部为6元环的化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为80质量%以上,更优选为设为90质量%以上,进一步优选为设为95质量%以上,最优选为实质上仅由分子内的环结构全部为6元环的化合物构成液晶组合物。

[0160] 为了抑制由液晶组合物的氧化所引起的劣化,优选使具有亚环己烯基作为环结构的化合物的含量少,优选为将具有亚环己烯基的化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为10质量%以下,更优选为设为5质量%以下,进一步优选为实质上不含有。

[0161] 为了抑制由液晶组合物的氧化所引起的劣化,优选使具有-CH=CH-作为连接基团的化合物的含量少,优选为将该化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为10质量%以下,更优选为设为5质量%以下,进一步优选为实质上不含有。

[0162] 在重视粘度的改善及 T_{NI} 的改善时,优选使在分子内具有氢原子可经卤素取代的2-甲基苯-1,4-二基的化合物的含量少,优选为将在分子内具有上述2-甲基苯-1,4-二基的化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为10质量%以下,更优选为设为5质量%以下,进一步优选为实质上不含有。

[0163] 在本发明的组合物中所含有的化合物具有烯基作为侧链时,在上述烯基结合于环己烷上时,该烯基的碳原子数优选为2~5,在上述烯基结合于苯上时,该烯基的碳原子数优选为4~5,优选上述烯基的不饱和键不与苯直接结合。另外,在重视液晶组合物的稳定性

时,优选使具有烯基作为侧链且具有2,3-二氟苯-1,4-二基的化合物的含量少,优选将该化合物的含量相对于上述组合物的总质量而设为10质量%以下,更优选为设为5质量%以下,进一步优选为实质上不含有。

[0164] 本发明的液晶组合物的介电常数各向异性 $\Delta \epsilon$ 的值具有负介电常数各向异性,介电常数各向异性的绝对值为2以上。关于介电常数各向异性 $\Delta \epsilon$ 的值,在25℃时,优选为-2.0~-6.0,更优选为-2.5~-5.0,特别优选为-2.5~-4.0,更详细而言,在重视响应速度时,优选为-2.5~-3.4,在重视驱动电压时,优选为-3.4~-4.0。

[0165] 另外,本发明的液晶组合物中,也可将上述通式(I)所表示的化合物称为非极性成分,将上述通式(II)及通式(IV)所表示的化合物称为极性成分。

[0166] 另外,本发明的液晶组合物的优选的组成包含通式(I)所表示的化合物、通式(II)所表示的化合物及/或通式(IV)所表示的化合物。

[0167] 关于本发明的液晶组合物的折射率各向异性 Δn 的值,在25℃时,优选为0.08~0.13,更优选为0.09~0.12。更详细而言,在应对薄的单元间隙时,优选为0.10~0.12,在应对厚的单元间隙时,优选为0.08~0.10。

[0168] 本发明的液晶组合物的旋转粘度(γ_1)优选为150以下,更优选为130以下,特别优选为120以下。

[0169] 就本发明的液晶组合物而言,旋转粘度与折射率各向异性的函数即Z优选显示特定值。

[0170] [数1]

$$[0171] \quad Z = \gamma_1 / \Delta n^2$$

[0172] (式中, γ_1 表示旋转粘度, Δn 表示折射率各向异性。)

[0173] Z优选为13000以下,更优选为12000以下,特别优选为11000以下。

[0174] 关于本发明的液晶组合物的向列相-各向同性液体相转变温度(T_{ni}),为60℃以上,优选为75℃以上,更优选为80℃以上,进一步优选为90℃以上。

[0175] 本发明的液晶组合物必需具有 $10^{12}(\Omega \cdot m)$ 以上的电阻率,优选为 $10^{13}(\Omega \cdot m)$,更优选为 $10^{14}(\Omega \cdot m)$ 以上。

[0176] 关于本发明的液晶组合物,除上述化合物以外,根据用途,也可含有通常的向列液晶、近晶液晶、胆甾液晶、抗氧化剂、紫外线吸收剂等,在要求液晶组合物的化学稳定性时,优选为在其分子内不具有氯原子,在要求液晶组合物对于紫外线等光的稳定性时,较理想为在其分子内不具有以萘环等为代表的共轭长度长并且在紫外线区域存在吸收峰的缩合环等。

[0177] (取向层)

[0178] 本发明的取向层优选为包含其化学结构响应光而变化的光响应性高分子的光取向膜。

[0179] 由此,可解决如下问题:就使用了n型材料的液晶显示元件而言,必需将液晶分子沿着与短条状电极的长度方向垂直的方向排列,若在与该电极的长度方向垂直的方向上进行摩擦,则因电极的凹凸而摩擦不均必然变大,针对液晶分子的取向限制力明显降低。

[0180] 通常光取向膜存在各种方式,例如可列举:利用具有偶氮基(例如偶氮苯化合物)、席夫碱及碳-碳双键等不饱和键部位的化合物等由于光照射而发生光异构化的方式、利用

肉桂酸衍生物等的光二聚化的方式、利用香豆素、查耳酮或聚合物自身的 σ 键的光开裂(光分解)的方式(例如光分解性聚酰亚胺等)等。

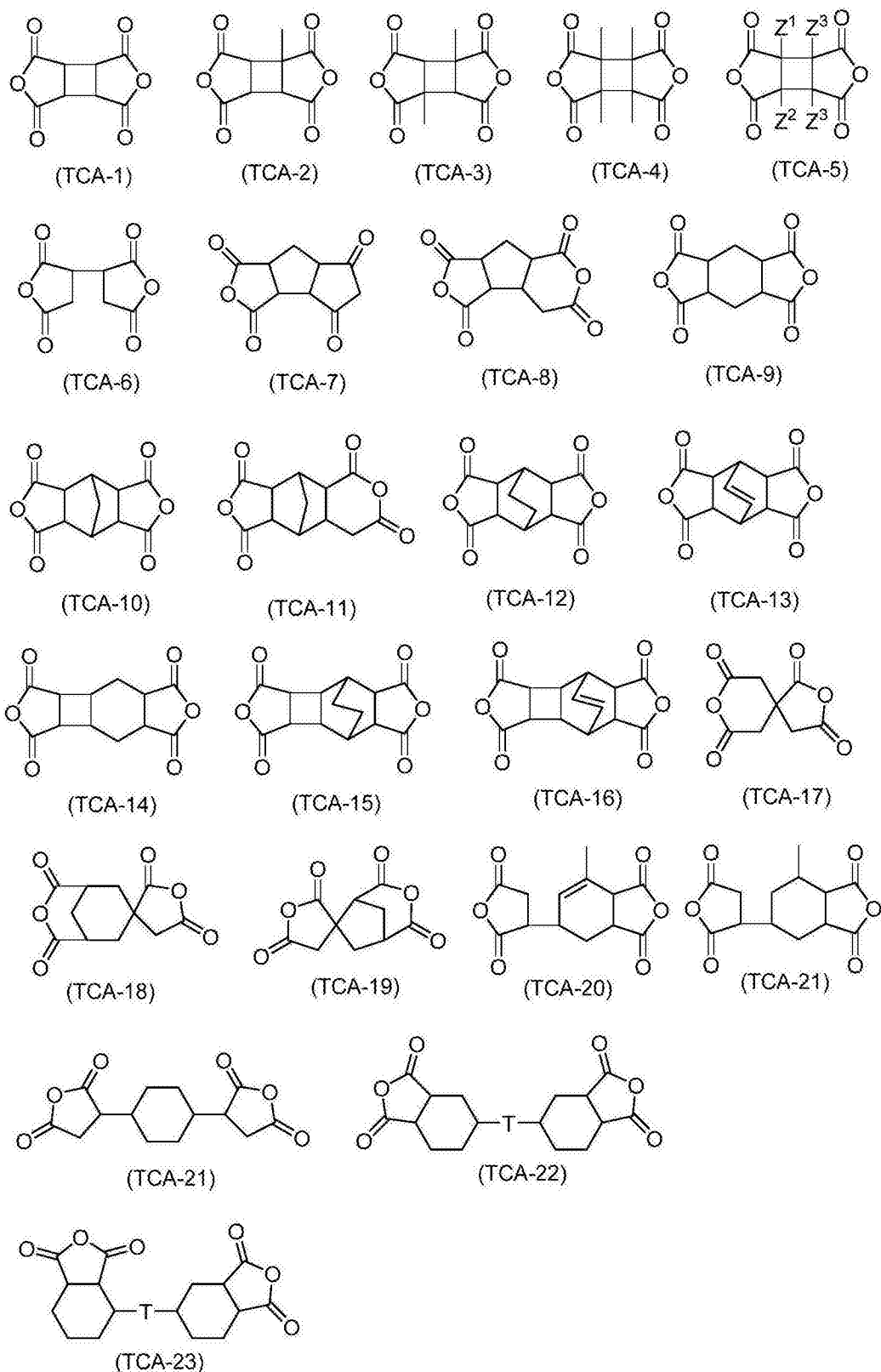
[0181] 更详细而言,该光响应性高分子优选选自由光响应性分解型高分子、光响应性二聚化型高分子及光响应性异构化型高分子所组成的组中的至少一种,特别优选为光响应性分解型高分子。

[0182] 作为本发明的光响应性分解型高分子,优选为利用聚合物自身的 σ 键的光开裂(光分解)的光响应性分解型高分子等。更详细而言,均优选具有聚硅氧烷、聚酰亚胺及聚酰胺酸衍生物结构作为主链,更优选聚酰亚胺、聚酰胺酸衍生物结构。作为聚酰胺酸衍生物,优选设为碳原子数1~5的烷基酯、碳原子数1~18的烷基铵盐。

[0183] 本发明的光响应性分解型高分子优选含有选自由使四羧酸二酐与二胺化合物反应而获得的聚酰胺酸及聚酰亚胺所组成的组中的至少一种聚合物。

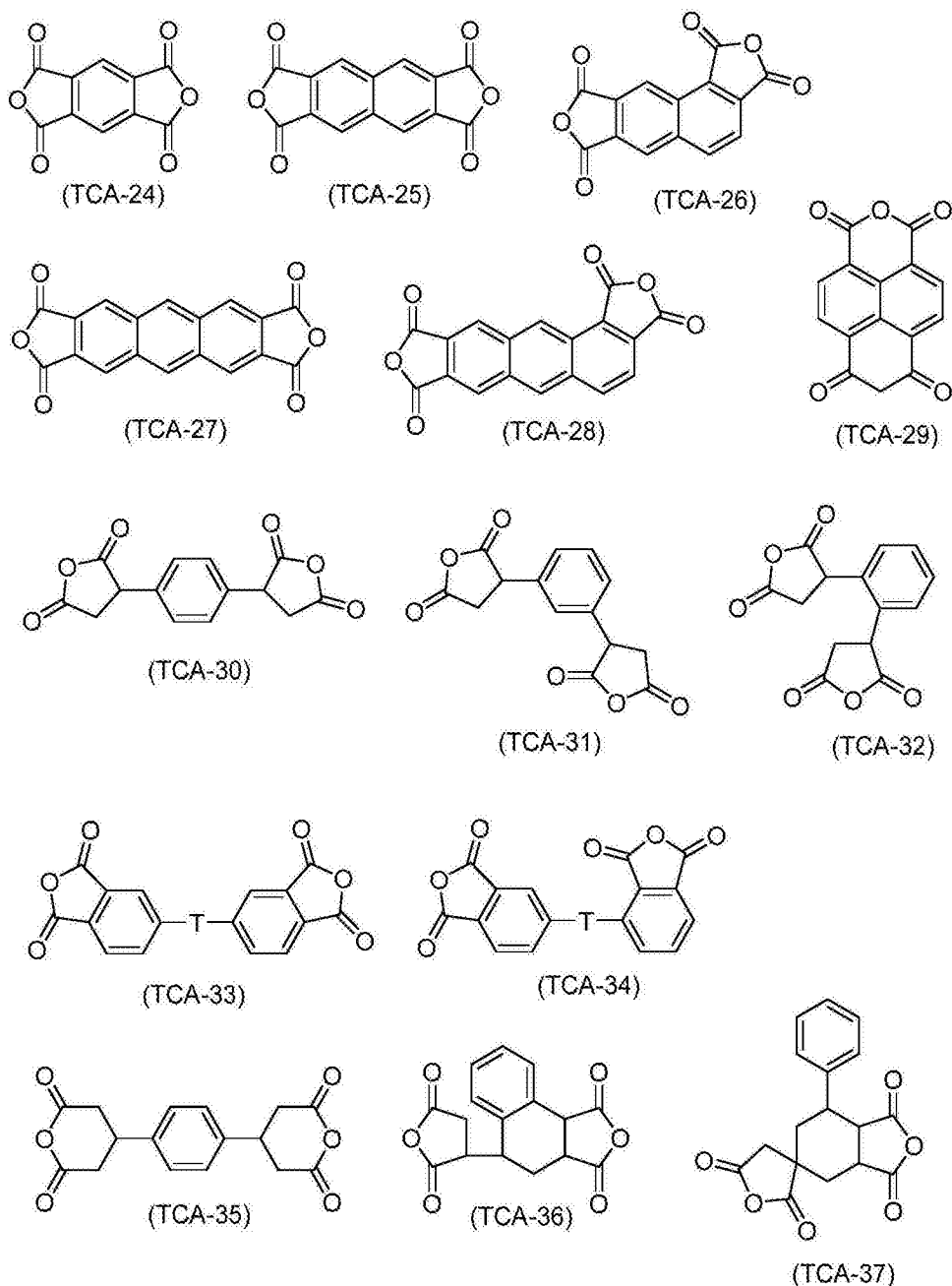
[0184] 作为成为聚酰亚胺、聚酰胺酸衍生物的原料的上述四羧酸二酐,可列举以下的化合物。

[0185] [化26]



[0187] (上述式中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、氯原子、氟原子、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OH$ 、 $-CH_2COOR$ 、 $-CH_2CH_2COOR$ 、 $-COR$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 中的至少一个不为氢原子或甲基, R 表示碳原子数1~5的烷基, T 表示单键、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 。)

[0188] [化27]

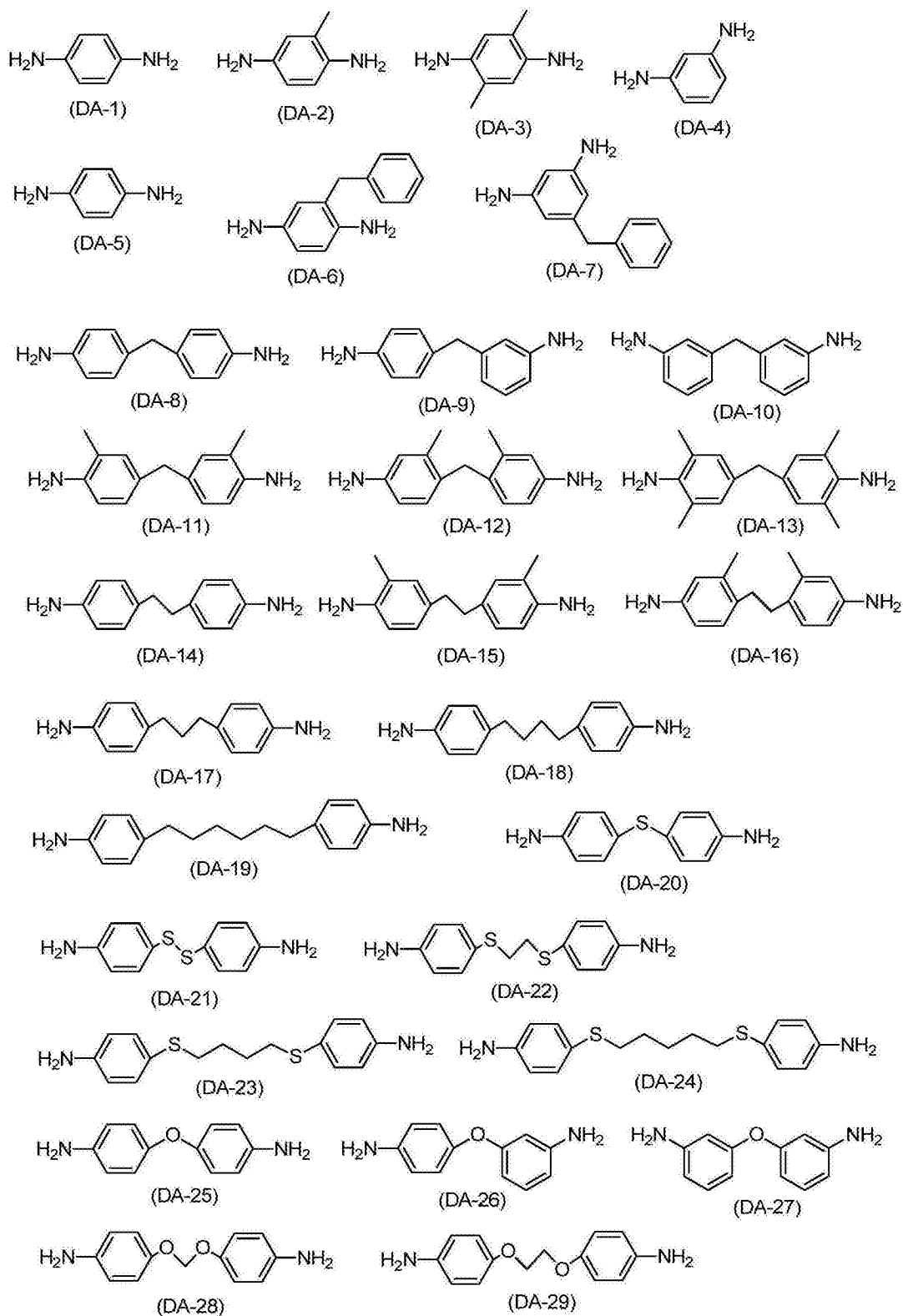


[0190] (上述式中,T表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 。)

[0191] 如上所述的化合物中,优选式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)、式(TCA-5)、式(TCA-8)及式(TCA-10),特别优选为式(TCA-1)、式(TCA-8)。

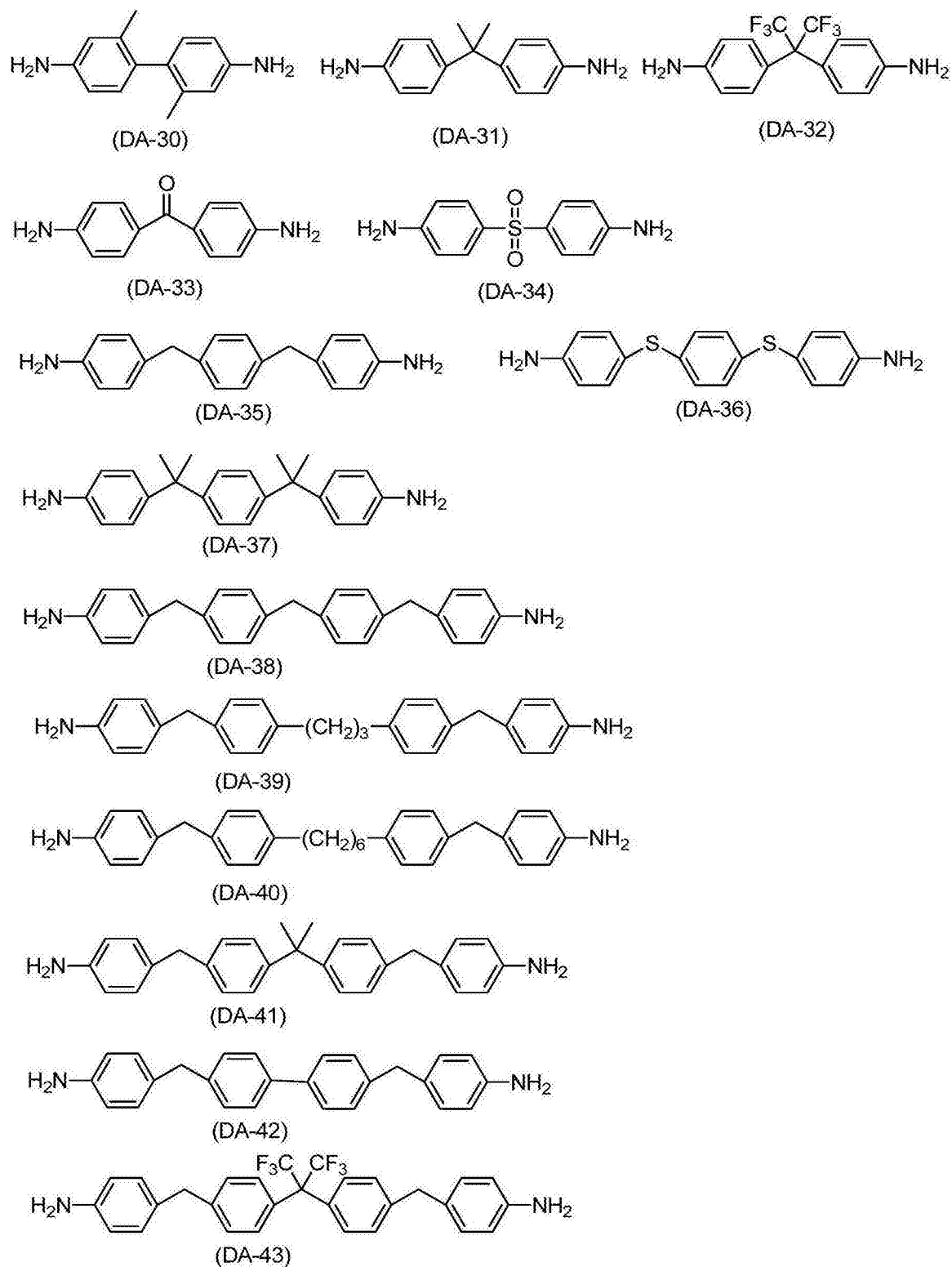
[0192] 作为成为聚酰亚胺、聚酰胺酸衍生物的原料的上述二胺化合物,可列举以下的化合物。

[0193] [化28]

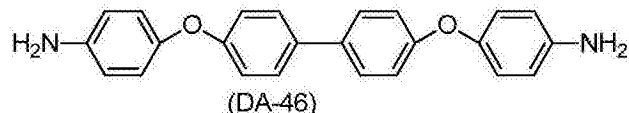
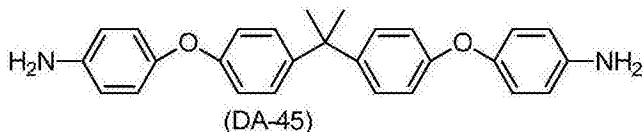
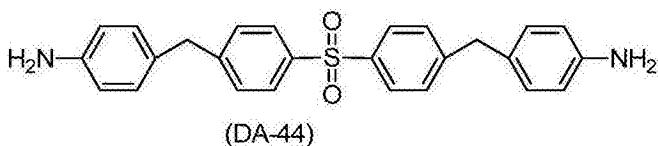


[0194] [化29]

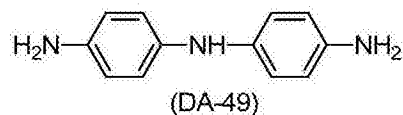
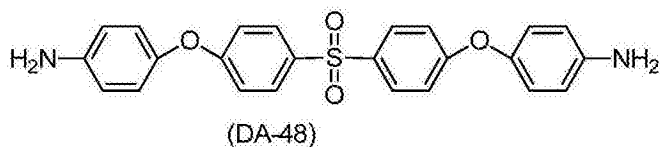
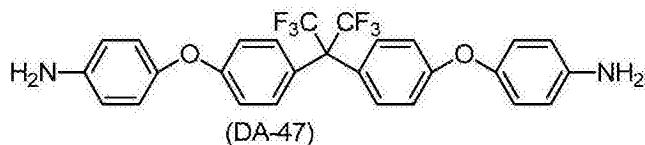
[0196]



[0197] [化30]



[0198]

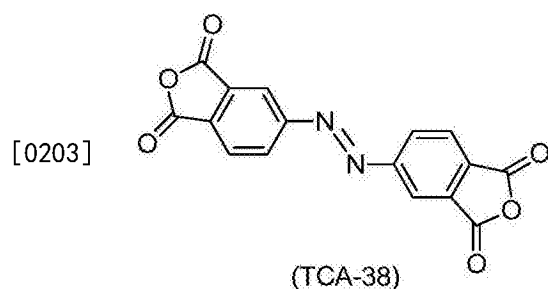


[0199] 这样的化合物中,优选为式(DA-1)、式(DA-25)、式(DA-31)、式(DA-32)、式(DA-49),特别优选为式(DA-1)、式(DA-25)、式(DA-49)。

[0200] 另外,在本发明的光取向膜中采用利用光异构化的类型时,优选为在四羧酸酐或二胺化合物的至少一者中包含选自以下的式(TCA-38)及式(DA-50)~式(DA-56)所组成的组中的至少一种。

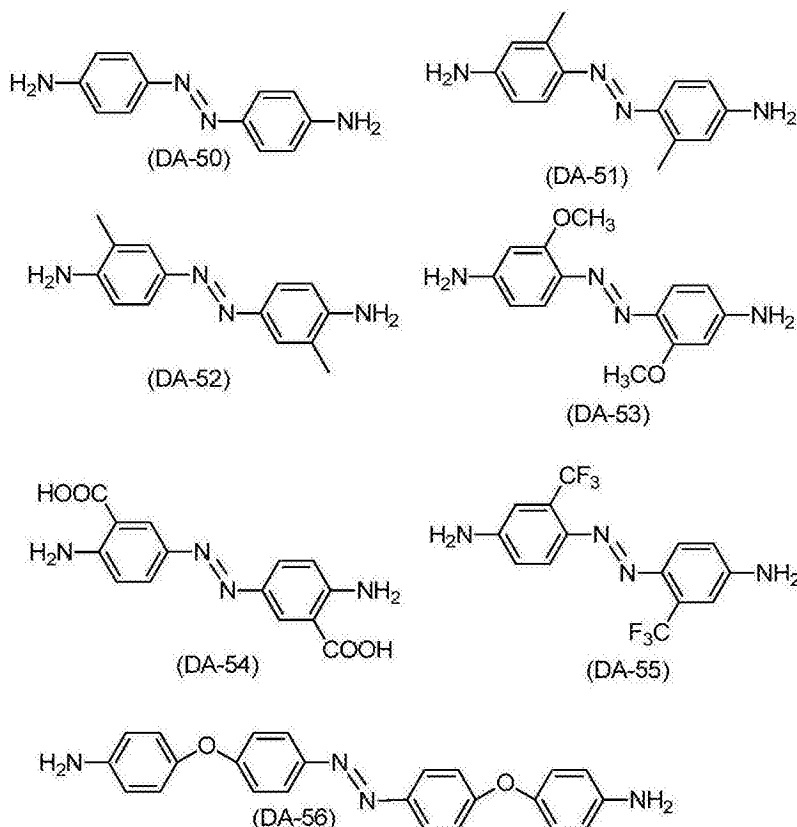
[0201] 例如除了(或代替)作为上述四羧酸酐的示例的上述式(TCA-1)~上述式(TCA-37)的化合物,也优选使用以下的式(TCA-38)所表示的化合物。

[0202] [化31]



[0204] 或者,除了(或代替)式(DA-1)~式(DA-49)的化合物,作为二胺化合物,也优选使用以下的式(DA-50)~式(DA-56)所表示的化合物。

[0205] [化32]

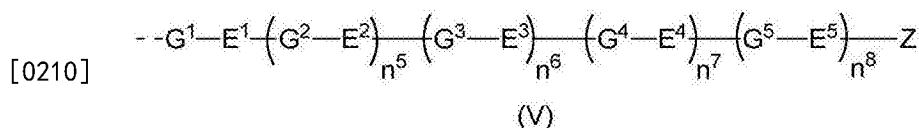


[0206]

[0207] 另外,在本发明的光取向膜中采用利用光二聚化的类型时,优选为在上述式(DA-1)~(DA-49)所表示的二胺化合物中的氢原子中的至少一个上具有以下的式(V),更优选为包含选自由式(DA-50)~式(DA-53)所组成的组中的至少一种。

[0208] 即,除了(或代替)上述式(DA-1)~(DA-49)的化合物,作为二胺化合物,也优选使用使(DA-1)~(DA-49)的化合物中的氢原子经通式(V)取代的化合物。

[0209] [化33]

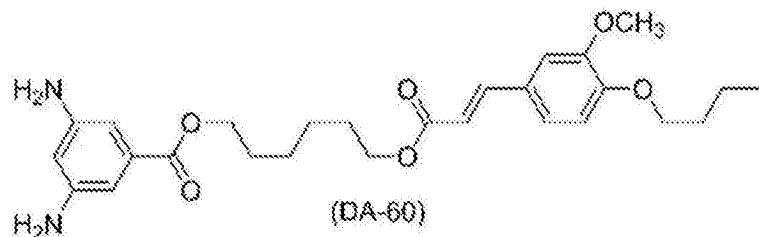


[0211] (式中,虚线表示向(DA-1)~(DA-49)的氢原子所结合的原子结合的键, G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 、 G^5 各自独立地表示单键、碳原子数2~12的亚烷基(一个-CH₂-基或两个以上的非邻接的-CH₂-基可被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-、-NRCOO-、-OCONR-、-NRCONR-、-CH=CH-、-CC-、-OCOO-取代。R表示氢原子或碳原子数1~20的烷基)、-OCH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-、-CC-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-。其中, G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 、 G^5 中的任意一个以上表示-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-。 n^5 、 n^6 、 n^7 、 n^8 表示0或1, E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 E^5 各自独立地表示反式-1,4-亚环己基、反式-1,4-二噁烷-2,5-二基、1,4-亚萘基、2,6-亚萘基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,5-硫代亚苯基、2,5-亚咪唑基或1,4-亚苯基,它们可未经取代,或者也可一个以上的氢原子经氟原子、氯原子、甲基或甲氧基取代,Z表示氢原子、氟原子、碳原子数1~12的烷基(一个-CH₂-基或两个以上的非邻接的-CH₂-基可被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-、-NRCOO-、-OCONR-、-NRCONR-、-CH=CH-、-CC-或-OCOO-取代。R表示氢原子或碳原子数1~20的烷基)、氰基、硝

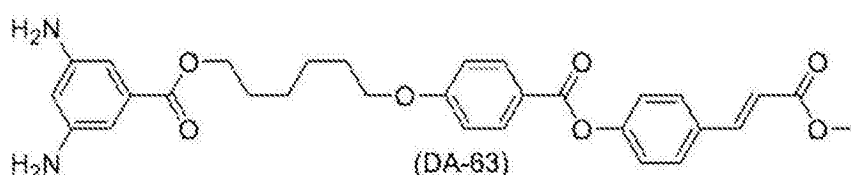
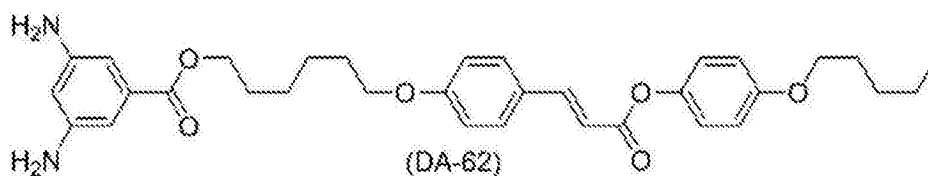
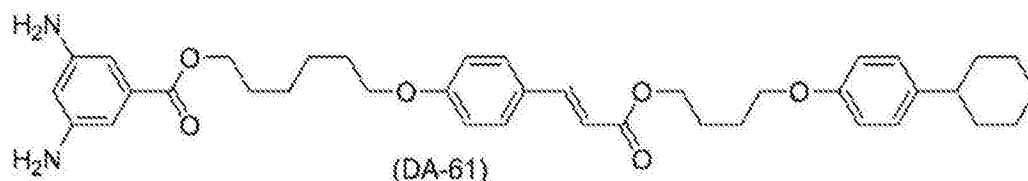
基、羟基或羧基。)

[0212] 作为上述二胺化合物的具体例,例如可列举以下的式(DA-60)~(DA-63)。

[0213] [化34]



[0214]



[0215] 作为本发明的光分解型光取向膜,就可表现良好的液晶取向性的观点而言,四羧酸酐更优选为式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)、式(TCA-5)、式(TCA-33)(上述式(TCA-33)中,T特别优选为-CO-)及TCA-34(上述式(TCA-34)中,T优选为-CO-),特别优选为式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)及式(TCA-5)。另外,作为本发明的光分解型光取向膜,就可表现良好的液晶取向性的观点而言,二胺化合物特别优选为式(DA-1)、式(DA-25)、式(DA-49)。

[0216] 以上列举的四羧酸酐、二胺化合物根据所要求的特性,可分别单独使用一种或组合使用两种以上。

[0217] 在本发明的光响应性分解型高分子的优选的聚酰胺酸中,上述四羧酸二酐与上述二胺化合物的混合比率相对于二胺的氨基1当量而优选为四羧酸二酐的酸酐基成为0.2~2当量的比率,更优选为成为0.3~1.2当量的比率。

[0218] 另外,在本发明的光取向膜中,由四羧酸酐与二胺化合物的缩合所引起的聚酰胺酸的合成反应优选为在有机溶剂中进行。该反应温度优选为-20℃~150℃,更优选为0~100℃。另外,该反应时间优选为0.1~24小时,更优选为0.5~12小时。

[0219] 作为上述有机溶剂,例如可列举:醇、酮、酯、醚、非质子性极性溶剂、苯酚及其衍生物系溶剂、卤化烃系溶剂、烃系溶剂等。

[0220] 作为上述醇,例如优选为甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、乙二醇单甲醚等。

[0221] 作为上述酮,例如优选为丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等。

[0222] 作为上述酯,例如可列举:乳酸乙酯、乳酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯等。

[0223] 作为上述醚,例如可列举:二乙醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇-正丙醚、乙二醇-异丙醚、乙二醇-正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、四氢呋喃等。

[0224] 作为上述非质子性极性溶剂的具体例,例如优选为N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、四甲基脲及六甲基磷酰三胺等。

[0225] 作为上述苯酚及其衍生物,例如优选为间甲酚、二甲苯酚、卤化苯酚等。

[0226] 作为上述卤化烃系溶剂,例如可列举:二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等。

[0227] 作为上述烃系溶剂,例如可列举:己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、异戊基丙酸酯、异戊基异丁酸酯、二异戊醚等。

[0228] 四羧酸二酐及二胺化合物相对于有机溶剂的合计量优选为相对于反应溶液总量而成为0.1~50重量%。

[0229] 若在上述条件下使四羧酸二酐及二胺化合物反应,则获得包含聚酰胺酸的反应溶液。该所获得的反应溶液可直接供给至取向膜的制备,或者也可使该反应溶液中所含的聚酰胺酸单独分离后供给至取向膜的制备,进一步也可使单独分离的聚酰胺酸纯化后供给至取向膜的制备。

[0230] 另外,在使上述所获得的聚酰胺酸脱水闭环而制成聚酰亚胺时,可将上述反应溶液直接供给至脱水闭环反应,也可将反应溶液中所含的聚酰胺酸单独分离后供给至脱水闭环反应,或者也可使单独分离的聚酰胺酸纯化后供给至脱水闭环反应。聚酰胺酸的单独分离及纯化可根据公知的方法而进行。

[0231] 作为使由上述反应所获得的聚酰胺酸发生酰亚胺化而制成聚酰亚胺的方法,可通过使聚酰胺酸脱水闭环并酰亚胺化而获得。具体而言,通过对聚酰胺酸进行加热的方法、或将聚酰胺酸溶解于有机溶剂中并且在该溶液中添加脱水剂及脱水闭环催化剂、并视需要进行加热的方法而进行。

[0232] 作为用于脱水闭环反应的有机溶剂,可列举作为用于合成聚酰胺酸的有机溶剂而例示的有机溶剂,因而此处省略。

[0233] 作为本发明的取向膜的聚酰亚胺可以是使作为其前体的聚酰胺酸所具有的酰胺酸结构全部脱水闭环而成的完全酰亚胺化物,也可为使酰胺酸结构的一部分脱水闭环从而酰胺酸结构与酰亚胺环结构并存的部分酰亚胺化物。关于本发明的聚酰亚胺,其酰亚胺化率优选为30%以上,更优选为40~99%,进一步优选为45~98%。该酰亚胺化率是指以百分率表示酰亚胺环结构的数量相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构的数量与酰亚胺环结构的数量的合计所占的比率。此处,酰亚胺环的一部分也可作为异酰亚胺环。

[0234] 这里,本发明中,聚酰亚胺的酰亚胺化率的测定方法是将来自酰亚胺化前后未变化的结构的质子设为基准质子,使用该质子的峰积分值及9.5~10.0ppm附近所出现的来自酰胺酸的NH基的质子峰积分值进行计算。

[0235] 在本发明中,使聚酰胺酸在溶液中热酰亚胺化时的温度优选为100℃~400℃,更优选为120℃~250℃。在该情况中,优选为一边将由酰亚胺化反应所生成的水排出至体系外一边进行的方法。

[0236] 本发明中,在利用催化剂使聚酰胺酸发生酰亚胺化时,通过如下方式获得:在上述所获得的聚酰胺酸的溶液中添加碱性催化剂及酸酐,在优选为-20~250℃、更优选为0~180℃进行搅拌。另外,在该情况中,碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍,优选为2~20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1~50摩尔倍,优选为3~30摩尔倍。

[0237] 作为上述碱性催化剂,可列举:吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺及三辛胺等。另外,作为上述酸酐,可列举:乙酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐等。

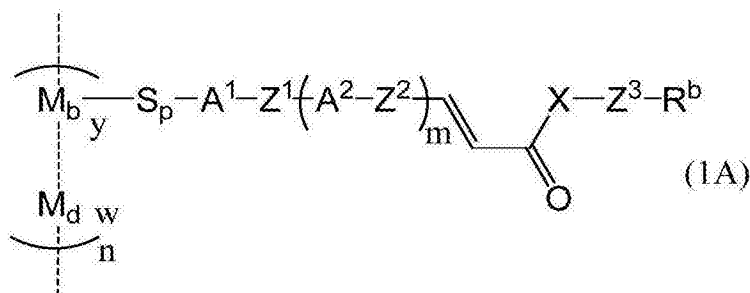
[0238] 这里,由催化剂酰亚胺化所产生的酰亚胺化率可通过调节催化剂量和反应温度、反应时间而进行控制。

[0239] 本发明中,在从聚酰胺酸或聚酰亚胺的反应溶液中回收所生成的聚酰胺酸或聚酰亚胺时,只要将反应溶液投入至不良溶剂中而使其沉淀即可。作为用于沉淀的不良溶剂,可列举:甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、水等。投入至不良溶剂中而沉淀的聚合物可在过滤并回收后,在常压或减压下并在常温下或加热而进行干燥。

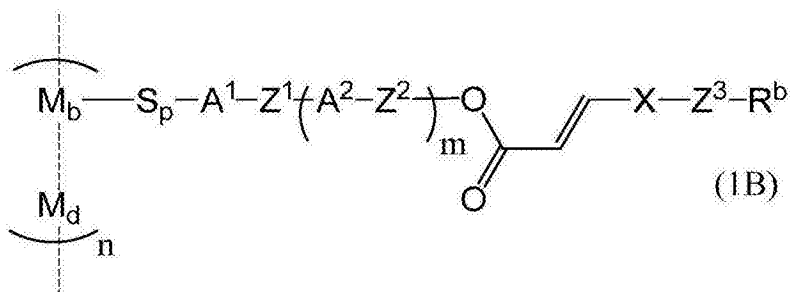
[0240] 在将本发明的聚酰胺酸及聚酰亚胺的浓度设为10重量%的溶液时,优选具有10~800mPa·s的溶液粘度,更优选具有15~500mPa·s的溶液粘度。这里,这些聚合物的溶液粘度(mPa·s)是对于使用该聚合物的良性溶剂(例如γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)制备的浓度10重量%的聚合物溶液,利用E型旋转粘度计在25℃测得的值。

[0241] 作为本发明的光响应性分解型高分子,除上述以外,也优选为下述通式(1A)或通式(1B)所表示的光响应性二聚化型高分子、其水解物或水解物的缩合物。

[0242] [化35]



[0243]



[0244] (上述通式(1)中,S_p为选自由单键、-(CH₂)_u- (式中,u表示1~20)、-OCH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-及-C≡C-所组成的组中的至少一种二价连接基团,这些取代基中,非邻接的CH₂基中的一个以上可独立地经-O-、-

CO-、-CO-O-、-O-CO-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-NR-、-NR-CO-、-CO-NR-、-NR-CO-O-、-O-CO-NR-、-NR-CO-NR-、-CH=CH-、-C≡C-或-O-CO-O-(式中,R独立地表示氢或碳原子数1至5的烷基)取代,

[0245] A¹、A²各自独立地表示选自由

[0246] (a)反式-1,4-亚环己基(存在于该基团中的一个亚甲基或不邻接的两个以上的亚甲基可被-O-、-NH-或-S-取代)、

[0247] (b)1,4-亚苯基(存在于该基团中的一个或两个以上的-CH=可被-N=取代)、以及

[0248] (c)1,4-亚环己烯基、2,5-硫代亚苯基、2,5-亚呋喃基、1,4-二环(2.2.2)亚辛基、萘-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氢萘-2,6-二基及1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基

[0249] 所组成的组中的基团,上述基团(a)、基团(b)或基团(c)可分别未经取代,或者也可一个以上的氢原子经氟原子、氯原子、氰基、甲基或甲氧基取代,

[0250] Z¹、Z²及Z³各自独立地表示单键、-(CH₂)_u-(式中,u表示1~20)、-OCH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-或-C≡C-,这些取代基中,非邻接的CH₂基中的一个以上可独立地经-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、-NR-、-NR-CO-、-CO-NR-、-NR-CO-O-、-O-CO-NR-、-NR-CO-NR-、-CH=CH-、-C≡C-或-O-CO-O-(式中,R独立地表示氢或碳原子数1至5的烷基)取代,

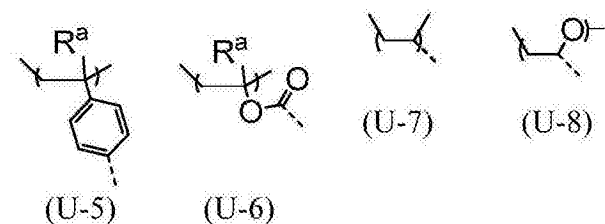
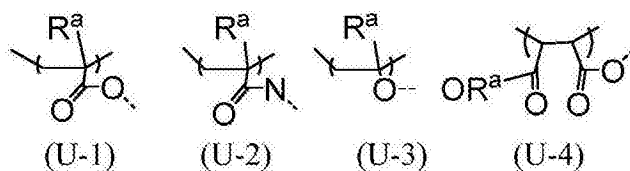
[0251] X为-O-、单键、-NR-或亚苯基,

[0252] R^b为聚合性基团、烷氧基、氰基或碳原子数1~12个的氟化烷基,

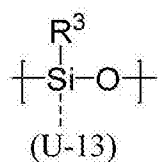
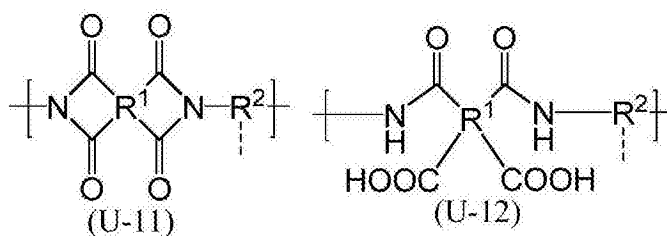
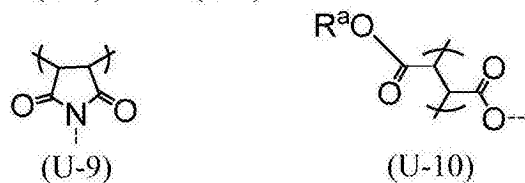
[0253] m为0、1或2,

[0254] M_b及M_d各自独立可以相同也可以不同且表示以下的通式(U-1)~(U-13)中的任何一种单体单元,

[0255] [化36]



[0256]



[0257] (上述通式(U-1)~(U-10)中,虚线表示向Sp结合的键,R^a独立地表示氢原子、碳原子数1至5的烷基、苯基、卤原子,各结构中的任意氢原子可被氟原子、氯原子、甲基、苯基、甲氧基取代,

[0258] 上述通式(U-11)~(U-13)中,虚线表示向Sp结合的键,R¹表示4价环结构,R²表示3价有机基,R³表示氢原子、羟基、碳原子数1~15个的烷基、碳原子数1~15个的烷氧基。)

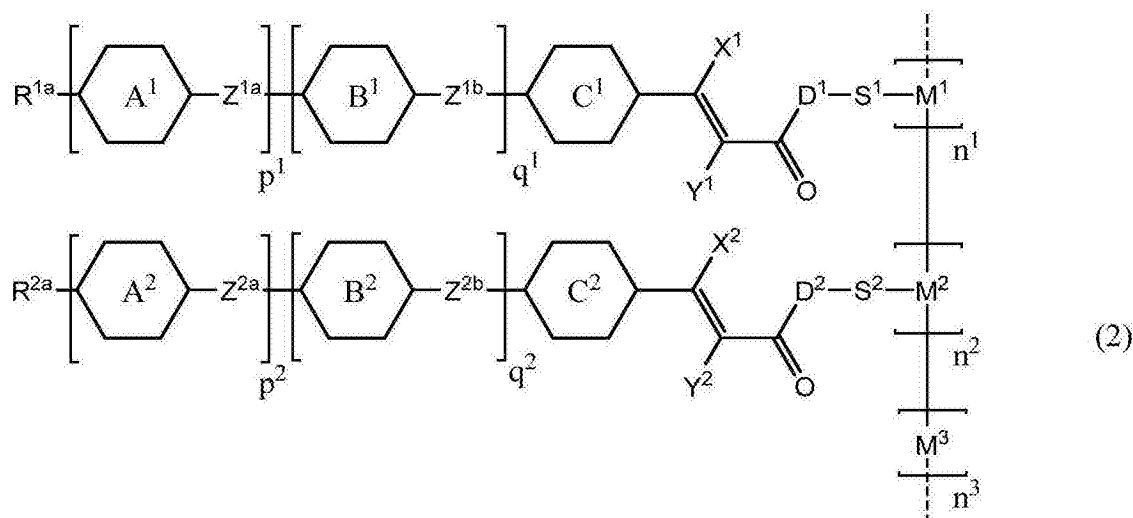
[0259] y及w表示共聚物的摩尔分率,0<y≤1且0≤w<1,n表示4~100,000,M_b及M_d的单体单元各自独立地可包含一种,也可包含两种以上的不同单元。)

[0260] 另外,作为上述本发明的通式(1)所表示的光响应性高分子的优选方式,优选Z²为单键的光响应性二聚化型高分子。

[0261] 本发明的其他光响应性二聚化型高分子优选为下述通式(2)所表示的光响应性二聚化型高分子。

[0262] [化37]

[0263]



[0264] (上述通式(2)中, M^1 及 M^2 分别相互独立地为选自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸酯、可被低级烷基进行N-取代的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-氯丙烯酰胺、2-苯基丙烯酰胺、乙烯醚、乙烯酯、苯乙烯衍生物及硅氧烷类所组成的组中的至少一种重复单元,

[0265] M^3 为选自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸酯、可被低级烷基进行N-取代的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-氯丙烯酰胺、2-苯基丙烯酰胺、乙烯醚、乙烯酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的直链状-或分支状烷基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的烯丙酯、烷基乙烯醚或烷基乙烯酯、苯氧基烷基丙烯酸酯或苯氧基烷基甲基丙烯酸酯或羟基烷基丙烯酸酯或羟基烷基甲基丙烯酸酯、苯基烷基丙烯酸酯或苯基烷基甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、4-甲基苯乙烯及硅氧烷类所组成的组中的至少一种重复单元,

[0266] A^1 、 B^1 、 C^1 、 A^2 、 B^2 及 C^2 分别相互独立地表示选自由

[0267] (a)反式-1,4-亚环己基(存在于该基团中的一个亚甲基或不邻接的两个以上的亚甲基可被-O-、-NH-或-S-取代)、

[0268] (b)1,4-亚苯基(存在于该基团中的一个或两个以上的-CH=可被-N=取代)、以及

[0269] (c)1,4-亚环己烯基、2,5-硫代亚苯基、2,5-亚呋喃基、1,4-二环(2.2.2)亚辛基、萘-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氢萘-2,6-二基及1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基

[0270] 所组成的组中的基团,上述基团(a)、基团(b)或基团(c)可分别未经取代,或者也可一个以上的氢原子经氟原子、氯原子、氰基、甲基或甲氧基取代,

[0271] S^1 及 S^2 分别相互独立为经一个以上的氟原子、氯原子或氰基取代的直链状或分支状亚烷基(-(CH₂)_r-)或-(CH₂)_r-L-(CH₂)_s-(式中,L意思是单键或-O-、-COO-、-OOC-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-COO-、-OCO-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、-CH=CH-或-C≡C-,此时,R¹为氢原子或低级烷基,r及s在r+s≤24的条件下为1~20的整数),

[0272] D^1 、 D^2 分别相互独立地包含-O-、-NR²-或选自由下述式(d)~(f):

[0273] (d)反式-1,4-亚环己基(存在于该基团中的一个亚甲基或不邻接的两个以上的亚甲基可被-O-、-NH-或-S-取代)、

[0274] (e)1,4-亚苯基(存在于该基团中的一个或两个以上的-CH=可被-N=取代)、以及

[0275] (f)1,4-亚环己烯基、2,5-硫代亚苯基、2,5-亚呋喃基、1,4-二环(2.2.2)亚辛基、

萘-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氢萘-2,6-二基及1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基

[0276] 所组成的组中的基团,上述基团(d)、基团(e)或基团(f)可分别未经取代,或者一个以上的氢原子经氟原子、氯原子、氰基、甲基或甲氧基取代,此时, R^2 为氢原子或低级烷基,

[0277] X^1 、 X^2 、 Y^1 及 Y^2 分别相互独立地表示经氢原子、氟原子、氯原子、氰基取代、根据情况经氟原子取代、并且 CH_2 基或多个非邻接 CH_2 基可根据情况经-O-、-COO-、-OOC-及/或-CH=CH-取代的碳原子数1~12的烷基,

[0278] Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 及 Z^{2b} 分别相互独立为单键、 $-(CH_2)_t-$ 、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-OC-、-NR⁴-、-CO-NR⁴-、-NR⁴-CO-、 $-(CH_2)_u-$ 、-O-(CH₂)_u-、 $-(CH_2)_u$ -NR⁴-或-NR⁴-(CH₂)_u-,此时, R^4 意思是氢原子或低级烷基;t意思是1~4的整数;u为1~3的整数,

[0279] p^1 、 p^2 、 q^1 及 q^2 分别相互独立为0或1,

[0280] R^{1a} 及 R^{2a} 分别相互独立地指氢原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基或碳原子数1~20的直链状或分支状的烷基、烷氧基、烷基-COO-、烷基-CO-NR³或烷基-OCO基,此时, R^3 意思是氢原子或低级烷基,上述烷基或上述烷氧基中的一个以上的氢原子可被氟原子、氯原子、氰基或硝基取代,上述烷基或上述烷氧基中的 CH_2 基或多个非邻接 CH_2 基可被-O-、-CH=CH-或-C≡C-取代,

[0281] n^1 、 n^2 及 n^3 为 $0 < n^1 \leq 1$ 、 $0 \leq n^2 < 1$ 及 $0 \leq n^3 \leq 0.5$ 的共聚单体的摩尔分率。)

[0282] (基板、电极层)

[0283] 以下对作为本发明的液晶显示元件的构成要素的一对基板及电极层进行说明,方便起见,对于该构成要素,与本发明的液晶显示元件的说明一并进行详细说明。以下,基于附图对本发明的液晶显示元件的一个实施方式进行说明。

[0284] 图1是模式性地表示液晶显示元件的构成的图。图1中,为了进行说明,方便起见将各构成要素隔开而进行记载。本发明的液晶显示元件10的构成如图1所记载那样具有如下特征:其是具有夹持于相对着配置的第一透明绝缘基板2与第二透明绝缘基板7之间的液晶组合物(或液晶层5)的FFS模式的液晶显示元件,使用上述本发明的液晶组合物作为该液晶组合物。第一透明绝缘基板2在液晶层5侧的面上形成有电极层3。另外,在液晶层5与第一透明绝缘基板2及液晶层5与第二透明绝缘基板8之间具有与构成液晶层5的液晶组合物直接抵接而引起水平取向的一对光取向膜4,该液晶组合物中的液晶分子以未施加电压时大致平行于上述基板2、7的方式取向。如图1及图3所示,上述第二基板7及上述第一基板2也可由一对偏光板1、8所夹持。进一步,在图1中,在上述第二基板7与取向膜4之间设置有彩色滤光片6。这里,作为本发明的液晶显示元件的方式,可以为所谓彩色滤光片阵列(COA(Color Filter On Array)),也可在包含薄膜晶体管的电极层与液晶层之间设置彩色滤光片,或者也可在包含该薄膜晶体管的电极层与第二基板之间设置彩色滤光片。

[0285] 即,本发明的液晶显示元件10为依序层叠有第一偏光板1、第一基板2、包含薄膜晶体管的电极层3、取向膜4、包含液晶组合物的液晶层5、取向膜4、彩色滤光片6、第二基板7及第二偏光板8的构成。

[0286] 第一基板2及第二基板7可使用玻璃或如塑料那样具有柔软性的透明材料,一者也可作为硅等不透明材料。两块基板2、7由配置于周边区域的环氧系热固化性组合物等密封材料及封止材料所贴合,为了在其间保持基板间距离,例如也可配置有玻璃粒子、塑料粒子、

氧化铝粒子等粒状间隔件或包含由光刻法所形成的树脂的间隔柱。

[0287] 图2是将图1中基板2上所形成的电极层3由II线所包围的区域放大的平面图。图3是沿着图2中的III-III线方向切割图1所示的液晶显示元件的剖视图。如图2所示,形成于第一基板2的表面上的包含薄膜晶体管的电极层3通过用于供给扫描信号的多个栅极总线26及用于供给显示信号的多个数据总线25相互交叉而配置为矩阵状。这里,在图2中,仅示出一对栅极总线25及一对数据总线24。

[0288] 通过以多个栅极总线26及多个数据总线25包围的区域而形成液晶显示装置的单位像素,在该单位像素内形成有像素电极21及共用电极22。在栅极总线26与数据总线25相互交叉的交叉部附近设置有包含源极电极27、漏极电极24与栅极电极28的薄膜晶体管。该薄膜晶体管作为对像素电极21供给显示信号的开关元件而与像素电极21连接。另外,与栅极总线26并排而设置有共用线29。该共用线29为了对共用电极22供给共用信号而与共用电极22连接。

[0289] 薄膜晶体管的结构的优选的一个方式例如如图3所示,具备:形成于基板2表面的栅极电极11、以覆盖该栅极电极11且覆盖上述基板2的大致整个面的方式设置的栅极绝缘层12、以与上述栅极电极11相对的方式形成于上述栅极绝缘层12的表面的半导体层13、以覆盖上述半导体层13的表面的一部分的方式设置的保护膜14、以覆盖上述保护层14及上述半导体层13的一侧端部且与形成于上述基板2表面的上述栅极绝缘层12接触的方式设置的漏极电极16、以覆盖上述保护膜14及上述半导体层13的另一侧端部且与形成于上述基板2表面的上述栅极绝缘层12接触的方式设置的源极电极17、以覆盖上述漏极电极16及上述源极电极17的方式设置的绝缘保护层18。在栅极电极11的表面,由于去除与栅极电极的段差等理由,也可形成阳极氧化被膜(未图示)。

[0290] 在上述半导体层13上,可使用非晶硅、多晶硅等,但若使用ZnO、IGZO(In-Ga-Zn-O)、ITO等透明半导体膜,则可抑制由光吸收所引起的光载体的不良影响,就增大元件的开口率的观点而言,也优选。

[0291] 进一步,为了降低肖特基能障的宽度、高度,也可在半导体层13与漏极电极16或源极电极17之间设置欧姆接触层15。欧姆接触层中,可使用n型非晶硅、n型多晶硅等以高浓度添加有磷等杂质的材料。

[0292] 栅极总线26、数据总线25、共用线29优选为金属膜,更优选为Al、Cu、Au、Ag、Cr、Ta、Ti、Mo、W、Ni或其合金,特别优选使用Al或其合金的配线的情形。另外,绝缘保护层18为具有绝缘功能的层,由氮化硅、二氧化硅、硅酸氮化膜等所形成。

[0293] 在图2及图3所示的实施方式中,共用电极22是形成于栅极绝缘层12上的大致整个面的平板状电极,另一方面,像素电极21是形成于覆盖共用电极22的绝缘保护层18上的梳形电极。即,共用电极22配置于比像素电极21更接近第一基板2的位置,这些电极隔着绝缘保护层18而相互重合地配置。像素电极21及共用电极22例如由ITO(Indium Tin Oxide,氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide,氧化铟锌)、IZTO(Indium Zinc Tin Oxide,氧化铟锌锡)等透明导电性材料所形成。像素电极21及共用电极22由透明导电性材料所形成,因而单位像素面积的开口的面积增大,开口率及透过率增加。

[0294] 另外,像素电极21及共用电极22是指为了这些电极间形成边缘电场,以像素电极21与共用电极22之间的电极间距离(也称为最小间隔距离):R小于第一基板2与第二基板7

的距离:G的方式形成。此处,电极间距离:R表示各电极间与基板水平的方向的距离。在图3中,平板状共用电极22与梳形像素电极21重合,因而示出了成为最小间隔距离(或电极间距离): $R=0$ 的例子,最小间隔距离:R小于第一基板2与第二基板7的距离(即,单元间隙):G,因而形成边缘的电场E。因此,FFS型的液晶显示元件可利用相对于形成像素电极21的梳形的线而垂直的方向形成的水平方向的电场及抛物线状电场。像素电极21的梳状部分的电极宽度:I及像素电极21的梳状部分的间隙宽度:m优选形成为可利用所产生的电场驱动液晶层5内的全部液晶分子的程度的宽度。另外,像素电极与共用电极的最小间隔距离R可调整为栅极绝缘膜12的(平均)膜厚。

[0295] 本发明的液晶显示元件优选为利用边缘电场的FFS方式的液晶显示组成,若共用电极22与像素电极21邻接的最短间隔距离R小于取向层4彼此(基板间距离)的最短间隔距离G,则在共用电极与像素电极之间形成边缘电场,可有效地利用液晶分子的水平方向及垂直方向的取向。如本发明的优选方式的FFS方式的液晶显示元件的情况中,若对以长轴方向与取向层的取向方向平行的方式配置的液晶分子施加电压,则在像素电极21与共用电极22之间的抛物线形电场的等电位线形成为达到像素电极21与共用电极22的上部,液晶层5内的液晶分子沿着所形成的电场而在液晶层5内旋转。尤其是本发明的液晶组合物由于使用具有负介电常数各向异性的液晶分子,因而液晶分子的长轴方向以与所产生的电场方向平行的方式旋转。位于像素电极21附近的液晶分子容易受到边缘电场的影响,但具有负介电常数各向异性的液晶分子由于分极方向位于分子的短轴,因此其长轴方向并非在平行于取向层4的方向旋转,液晶层5内的全部液晶分子的长轴方向可相对于取向膜4而维持平行方向。因此,与使用具有正介电常数各向异性的液晶分子的FFS方式的液晶显示元件相比,可获得优异的透过率特性。

[0296] 就防止漏光的观点而言,彩色滤光片6优选为在与薄膜晶体管及存储电容器23对应的部分形成黑矩阵(未图示)。

[0297] 在电极层3及彩色滤光片6上,设置有与构成液晶层5的液晶组合物直接抵接且引起水平取向的一对取向膜4。

[0298] 此处,使用图4对本实施方式中的取向膜4的取向方向(液晶分子的取向方向)进行说明。图4是模式性地表示利用取向膜4所诱发的液晶的取向方向的图。本发明中,使用具有负介电常数各向异性的液晶组合物。因此,在将与形成像素电极21的梳形的线垂直的方向(形成水平电场的方向)设为x轴时,优选以该x轴与液晶分子30的长轴方向所成的角 θ 大致成为 $0\sim 45^\circ$ 的方式取向。在图3所示的例中,示出x轴与液晶分子30的长轴方向所成的角 θ 大致为 0° 的例子。以这样的方式诱发液晶的取向方向的原因在于,提高液晶显示装置的最大透过率。

[0299] 通过将取向膜设为光取向膜,可减轻因摩擦不均所引起的针对液晶分子的取向限制力的降低,且可提供优异的透过率特性的FFS方式的液晶显示元件。

[0300] 另外,偏光板1及偏光板8可以调整各偏光板的偏光轴而使视野角、对比度变得良好的方式进行调整,优选以这些透过轴按照常黑模式进行动作的方式具有相互平行的透过轴。尤其是偏光板1及偏光板8中的任一者均优选为以具有与液晶分子30的取向方向平行的透过轴的方式配置。另外,优选以对比度成为最大的方式调整液晶的折射率各向异性 Δn 与单元厚度d的积。进一步,也可使用用于扩大视野角的位相差膜。

[0301] 另外,本发明的液晶显示元件优选为共用电极形成于第一基板的大致整个面,且配置于比像素电极更靠近第一基板侧。即,本发明的液晶显示元件的优选的实施方式具备:相对着配置的第一基板及第二基板;液晶层,其含有填充至上述第一基板与上述第二基板之间的液晶组合物;电极层,其在上述第一基板上,在每个像素中具有包含透明导电性材料的共用电极、配置为矩阵状的多个栅极总线及数据总线、设置于上述栅极总线与数据总线的交叉部的薄膜晶体管、以及包含透明导电性材料且利用上述薄膜晶体管进行驱动而在与上述共用电极之间形成边缘电场的像素电极;以及光取向膜层,其分别形成于上述液晶层与上述第一基板间及上述液晶层与上述第二基板间且诱发水平取向;并且,上述像素电极与共用电极之间的电极间距离 R 小于上述第一基板与第二基板的距离 G ,上述共用电极形成于上述第一基板的大致整个面,且配置于比像素电极更靠近第一基板侧。这里,在作为本发明一个方式的图1~4中,示出了共用电极形成于第一基板的大致整个面且配置于比像素电极更靠近第一基板侧的方式。

[0302] 使用图1~图4说明的FFS型液晶显示元件为一例,只要不偏离本发明的技术思想,也可实施其他方式。

[0303] 以下使用图5及图6对本发明的液晶显示元件的其他实施方式进行说明。

[0304] 例如图5是将图1中基板2上所形成的电极层3由II线所包围的区域放大的平面图的其他实施方式。如图5所示,也可设为像素电极21具有狭缝的构成。另外,也可以以相对于栅极总线26或数据总线25而具有倾斜角的方式形成狭缝的图案。

[0305] 该图5所示的像素电极21是将大致长方形平板体的电极以大致矩形框状缺口部的方式进行挖空的形状。另外,在该像素电极21的背面,隔着绝缘层18(未图示)而在单面形成有梳齿状的共用电极22。并且,邻接的共用电极与像素电极的最短间隔距离 R 小于取向层彼此的最短间隔距离 G 。另外,上述像素电极的表面优选由保护绝缘膜及取向膜层所被覆。这里,也可在上述多个栅极总线25与多个数据总线24所包围的区域设置对于经由数据配线24供给的显示信号进行保存的存储电容器(未图示)。这里,缺口部的形状并无特别限定,不仅可使用图5所示的大致矩形,也可使用椭圆、圆形、长方形、菱形、三角形或平行四边形等公知形状的缺口部。

[0306] 图6是与图3不同的实施方式,是沿着图2中的III-III线方向切割图1所示的液晶显示元件的剖视图的另一例。在表面形成有取向层4及包含薄膜晶体管20的电极层3的第一基板2、与在表面形成有取向层4的第二基板8以特定间隔 D 并以取向层彼此相对的方式间隔,在该空间内填充包含液晶组合物的液晶层5。在第一基板2的表面的一部分上以栅极绝缘膜12、共用电极22、绝缘膜18、像素电极21及取向层4的顺序层叠。另外,也如图5所示,像素电极21是在平板体的中央部及两端部以三角形缺口部的方式进行挖空,进一步将残留的区域以长方形缺口部的方式进行挖空而成的形状,且共用电极22是以与上述像素电极21的大致椭圆形缺口部大致平行的方式使梳齿状的共用电极配置于比上述像素电极更靠近第一基板侧的结构。

[0307] 另外,在图6所示的例中,使用具有梳形或狭缝的共用电极22,像素电极21与共用电极22的电极间距离成为 $R=\alpha$ 。进一步,图3是表示在栅极绝缘膜12上形成有共用电极22的例子,但如图6所示,也可将共用电极22形成于第一基板2上并隔着栅极绝缘膜12设置像素电极21。像素电极21的电极宽度: l 、共用电极22的电极宽度: n 及电极间距离: R 优选适当调

整至可利用所产生的电场驱动液晶层5内的全部液晶分子的程度的宽度。

[0308] 本发明的FFS模式的液晶显示元件由于使用特定的液晶组合物及特定的光取向膜,因而可以兼顾高速响应及抑制显示不良。

[0309] 另外,关于FFS模式的液晶显示元件,当在第一基板2与第二基板7之间注入液晶层5时,例如进行真空注入法或滴加注入(ODF:One Drop Fill)法等方法,本申请发明中,ODF法可抑制将液晶组合物滴加至基板上时的滴痕的产生。这里,所谓滴痕,定义为显示黑色时滴加液晶组合物的痕迹浮现白色的现象。

[0310] 滴痕的产生受到注入的液晶材料的大的影响,进一步,即便根据显示元件的构成,也无法避免该影响。在FFS模式的液晶显示元件中,显示元件中所形成的薄膜晶体管及梳形或具有狭缝的像素电极21等由于仅存在薄的取向膜4、或薄的取向膜4及薄的绝缘保护层18等隔开液晶组合物的构件,因此未彻底阻断离子性物质的可能性高,无法避免由构成电极的金属材料与液晶组合物的相互作用所引起的滴痕的产生,但通过在FFS型液晶显示元件中组合使用本申请发明的液晶组合物及光取向膜,可有效地抑制滴痕的产生。

[0311] 另外,在利用ODF法的液晶显示元件的制造工序中,必须根据液晶显示元件的尺寸而滴加最优选的液晶注入量,但本申请发明的液晶组合物由于例如在液晶滴加时产生的滴加装置内的急剧的压力变化、对应于冲击的影响小,可历经长时间持续稳定地滴加液晶,因而也可使液晶显示元件的良率保持为高。尤其是多用于最近流行的智能手机的小型液晶显示元件由于最优选的液晶注入量少,因而本身难以将距离最优选值的偏离控制于一定范围内,但通过使用本申请发明的液晶组合物,即便是小型液晶显示元件,也可实现稳定的液晶材料的吐出量。

[0312] 以下,对本发明的液晶显示元件的制造方法进行说明。本发明的液晶显示元件例如优选为通过以下的工序(1)~(3)而制造。

[0313] 本发明的液晶显示元件的制造方法中,优选通过在基板上涂布本发明的光取向膜前体溶液后,加热该涂布面从而在基板上形成涂膜(工序(1))。更详细而言,例如通过在设置有形成梳齿型图案的透明导电膜的基板的导电膜形成面及未设置导电膜的对向基板的一面分别涂布本发明的光取向膜前体溶液,继而加热各涂布面从而形成涂膜。

[0314] 本发明的光取向膜前体溶液优选为包含上述光响应性分解型高分子的溶液。该光响应性分解型高分子优选含有选自自由使四羧酸二酐与二胺化合物反应而获得的聚酰胺酸及聚酰亚胺所组成的组中的至少一种聚合物及上述有机溶剂。

[0315] 对于本发明的光取向膜前体溶液,优选为利用平版印刷法、旋转涂布法、辊式涂布法或喷墨印刷法分别进行涂布。此处,作为基板,例如可使用:浮法玻璃、钠玻璃等玻璃;包含聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚醚砜、聚碳酸酯、聚(脂环式烯烃)等塑料的透明基板。作为设置于(第一)基板的一面上的透明导电膜,也可使用包含氧化锡(SnO_2)的NESA膜、包含氧化铟-氧化锡($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)的ITO膜等。进一步,为了获得图案化的透明导电膜,例如可采用在形成无图案的透明导电膜后利用光蚀刻形成图案的方法、或在形成透明导电膜时使用具有所需图案的掩模的方法等。在涂布上述光取向膜前体溶液时,为了进一步改良基板表面及透明导电膜与涂膜的粘接性,也可使用官能性硅烷化合物、官能性钛化合物等公知的方法预先对基板表面进行表面处理。

[0316] 在涂布上述光取向膜前体溶液后,视需要也可进行预烤,该情况中的预烤温度优

选为30~200℃。另外,该预烤时间优选为0.25~10分钟。然后,优选完全去除溶剂,为了视需要使存在于聚合物中的酰胺酸结构发生热酰亚胺化而进行烧结工序。此时的烧结温度优选为80~300℃。烧结时间优选为5~200分钟。以这样的方式形成的膜的膜厚优选为0.001~1μm。

[0317] 另外,当本发明的光取向膜前体溶液所含有的聚合物为聚酰胺酸或具有酰亚胺环结构及酰胺酸结构的酰亚胺化聚合物时,通过在涂膜形成后进一步加热,也可进行脱水闭环反应,制成进一步酰亚胺化的涂膜。

[0318] 本发明的液晶显示元件的制造方法中,优选对形成于上述基板上的包含聚酰胺酸或聚酰亚胺的涂膜进行光照射(工序(2))。另外,该工序(2)也可在下述工序(3)后进行。作为对该涂膜进行照射的光,可使用包含150~800nm的波长的光的紫外线或可见光线,优选为包含300~400nm的波长的光的紫外线。

[0319] 作为上述照射光的光源,可使用低压水银灯、高压水银灯、重氢灯、金属卤化物灯、氙气共振灯、氙气灯、准分子激光等。这里,上述优选的波长区域的紫外线可通过将光源与例如滤光片、衍射光栅等并用的手段等而获得。作为光的照射量,优选为1,000J/m²以上且100,000J/m²以下。

[0320] 本发明的液晶显示元件的制造方法中,优选使形成有光取向膜或涂膜的一对基板隔着间隙(单元间隙)而相对着配置,且在该间隙内填充本发明的液晶组合物(工序(3))。

[0321] 作为填充上述液晶组合物的方法,可列举:(1)真空注入法(对于形成有光取向膜或涂膜的一对基板,以两块基板的该膜的取向方向成为正交的方式隔着间隙(单元间隙)而相对着配置,使用密封剂使两块基板的周边部贴合,在由基板表面及密封剂所划分的单元间隙内注入填充液晶,密封注入孔而构成液晶单元的方法)或(2)ODF法。在利用真空注入法导入液晶组合物的方法中,不产生滴痕但是伴随着基板尺寸的大型化而在制造时间、成本等方面存在问题。但是,本申请发明中,通过光取向膜与液晶组合物的组合,可更优选地用于使用ODF法制造的显示元件中。

[0322] 另外,如本申请发明那样,可认为由于FFS方式是在同一基板(图3中为第一基板)的表面形成有TFT等电极层3(光取向膜所被覆的面),因而在该表面存在大量凹凸,成为容易促进滴痕的产生的环境,但通过光取向膜与液晶组合物的组合,可减轻该问题。

[0323] 实施例

[0324] 以下,列举实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的实施例及比较例的组合物中的“%”表示“质量%”。

[0325] 实施例中,测定的特性如下所述。

[0326] T_{NI}:向列相-各向同性液体相转变温度(℃)

[0327] Δn:25℃时的折射率各向异性

[0328] Δε:25℃时的介电常数各向异性

[0329] η:20℃时的粘度(mPa·s)

[0330] γ₁:25℃时的旋转粘度(mPa·s)

[0331] VHR:频率60Hz,施加电压1V的条件下且60℃时的电压保持率(%)

[0332] 烧屏:

[0333] 液晶显示元件的烧屏评价是使特定的固定图案在显示区域内显示1000小时后,以

目测并根据以下的4个阶段对进行全画面均匀显示时的固定图案的残影水平进行评价。

[0334] ◎无残影

[0335] ○有极少残影且可容许的水平

[0336] △有残影且无法容许的水平

[0337] ×有残影且相当严重

[0338] 滴痕：

[0339] 液晶显示装置的滴痕评价是以目测并按照以下的4个阶段对整个面显示黑色时浮现白色的滴痕进行评价。

[0340] ◎无残影

[0341] ○有极少残影且可容许的水平

[0342] △有残影且无法容许的水平

[0343] ×有残影且相当严重

[0344] 工艺适应性：

[0345] 工艺适应性是在ODF工艺中，使用定积计量泵以每次50pL逐次滴加液晶100000次，对连续的“0～100次、101～200次、201～300次、……99901～100000次”的各100次滴加的液晶量变化按照以下的4个阶段进行评价。

[0346] ◎变化极小(可稳定地制造液晶显示元件)

[0347] ○稍微变化且可容许的水平

[0348] △有变化且无法容许的水平(因产生不均而良率恶化)

[0349] ×有变化且相当严重(产生液晶泄漏、真空气泡)

[0350] 低温时的溶解性：

[0351] 低温时的溶解性评价是在制备液晶组合物后，在2mL样品瓶中称量液晶组合物1g，在温度控制式试验槽中，将“-20℃(保持1小时)→升温(0.1℃/每分钟)→0℃(保持1小时)→升温(0.1℃/每分钟)→20℃(保持1小时)→降温(-0.1℃/每分钟)→0℃(保持1小时)→降温(-0.1℃/每分钟)→-20℃”设为1个循环而持续给予温度变化，以目测观察析出物自液晶组合物中的产生，进行以下的4阶段评价。

[0352] ◎在600小时以上未观察到析出物。

[0353] ○在300小时以上未观察到析出物。

[0354] △在150小时以内观察到析出物。

[0355] ×在75小时以内观察到析出物。

[0356] 这里，在实施例，关于化合物的记载，使用以下的简称。

[0357] (侧链)

-n -C_nH_{2n+1} 碳原子数 n 的直链状烷基

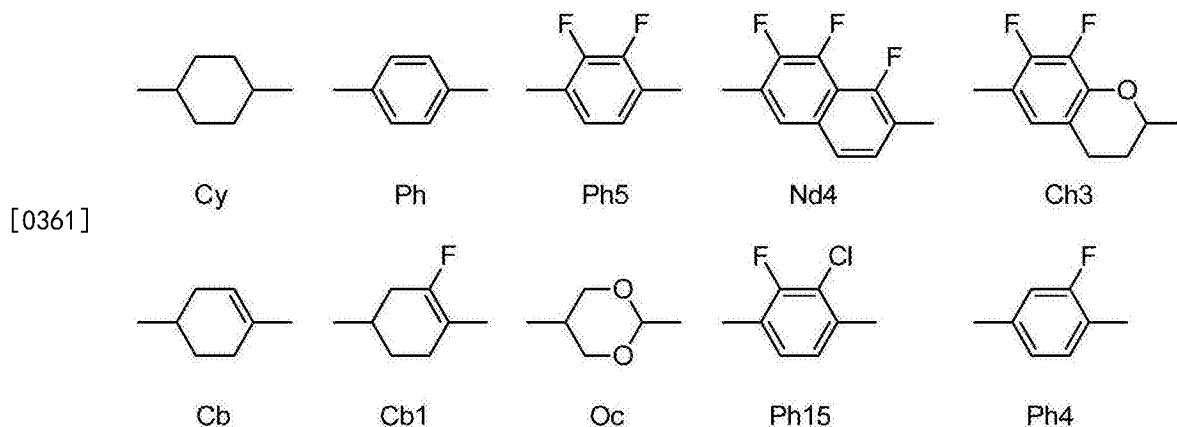
-On -OC_nH_{2n+1} 碳原子数 n 的直链状烷氧基

[0358] -V -C=CH₂ 乙烯基

-Vn -C=C-C_nH_{2n+1} 碳原子数 (n+1) 的 1-烯基

[0359] (环结构)

[0360] [化38]



[0362] (实施例1(液晶组合物1))

[0363] 制备具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物1)并测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0364] 使用本发明的液晶组合物制作通常用于TV的单元厚度3.0 μ m的FFS模式的液晶显示元件,取向膜通过如下方法制作。

[0365] <光分解型光取向膜>

[0366] “光取向膜1”

[0367] 将对亚苯基二胺1.0摩尔%溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中后,在其中添加环丁烷四羧酸二酐1摩尔%并在20℃反应12小时,获得标准聚苯乙烯换算重均分子量约100,000、重均分子量/数均分子量(Mv/Mn)约1.6的聚酰胺酸清漆。接下来,将该聚酰胺酸清漆稀释成6%浓度并添加以固体成分计0.3重量%的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷后,印刷至第1薄膜层叠体上及第2薄膜层叠体上,在210℃加热30分钟而形成光分解型绝缘膜(聚酰亚胺膜)。

[0368] 然后,对于该光分解型聚酰亚胺膜,例如实施照射来自在240nm~400nm的波长区域具有亮线的偏光UV灯的光(紫外线)的取向处理。该取向处理例如使用层叠有石英基板的集束偏光片将来自高压水银灯的紫外线制成偏光比约20:1的直线偏光,以约4J/cm²的照射能量照射而进行。

[0369] “光取向膜2”

[0370] (聚酰胺酸A的合成)

[0371] 将4,4'-二氨基二苯醚1.0摩尔%溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中后,在其中添加环丁烷四羧酸二酐1摩尔%并在20℃反应12小时,获得标准聚苯乙烯换算重均分子量约50,000、重均分子量/数均分子量(Mv/Mn)约1.6的聚酰胺酸A溶液。

[0372] (聚酰胺酸B的合成)

[0373] 将4,4'-二氨基二苯胺1.0摩尔%溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中后,在其中添加环丁烷四羧酸二酐1摩尔%并在20℃反应6小时,获得标准聚苯乙烯换算重均分子量约55,000、重均分子量/数均分子量(Mv/Mn)约1.9的聚酰胺酸B溶液。

[0374] (混合物的调制)

[0375] 将聚酰胺酸A溶液、聚酰胺酸B溶液以固体成分质量比成为1:1的方式混合,进一步利用N-甲基-2-吡咯烷酮与2-丁氧基乙醇的质量比为1:1的混合溶剂进行稀释,从而获得聚酰胺酸溶液。

[0376] 将其印刷至第1薄膜层叠体上及第2薄膜层叠体上,在230℃加热30分钟而形成光

分解型绝缘膜(聚酰亚胺膜)。然后,对于该光分解型聚酰亚胺膜,使用线栅偏光片将来自高压紫外线灯的光(紫外线)制成消光比约100:1的直线偏光,以 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的照射能量照射而进行。

[0377] “光取向膜3”

[0378] (光取向膜用溶液的制备)

[0379] 在1,4-亚苯基二胺3.24g中添加N-甲基-2-吡咯烷酮32.40g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加环丁烷四羧酸二酐7.81g,进一步添加N-甲基-2-吡咯烷酮78.03g,在氮气环境下并在 30°C 搅拌18小时而进行反应。进一步,在常温下添加N-甲基-2-吡咯烷酮与2-丁氧基乙醇的质量比为1:1的混合溶剂62.68g并进行稀释搅拌,从而获得光取向膜用溶液。

[0380] (液晶取向膜的形成)

[0381] (光分解型树脂膜的形成)

[0382] 在形成于第1基板上的梳形透明电极上,利用旋转涂布法形成上述光取向膜溶液,并形成干燥厚度 $0.1\mu\text{m}$ 的树脂膜。对于第2基板也以相同的方式形成取向膜。

[0383] 将形成有树脂膜的基板在 230°C 加热30分钟而使其反应,从而形成光分解型树脂膜(聚酰亚胺膜)。

[0384] (取向处理)

[0385] 使用带通滤光片从高压水银灯提取256nm紫外线,使用线栅偏光片制成消光比约100:1的直线偏光,对于该光分解型树脂膜,以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的照射能量照射而进行光取向处理。然后,为了去除分解生成的杂质,在 230°C 烧结30分钟后,利用纯水将聚酰亚胺膜洗净并干燥,从而获得形成有光分解型取向膜的玻璃基板。

[0386] <光二聚化型光取向膜>

[0387] “光取向膜4”

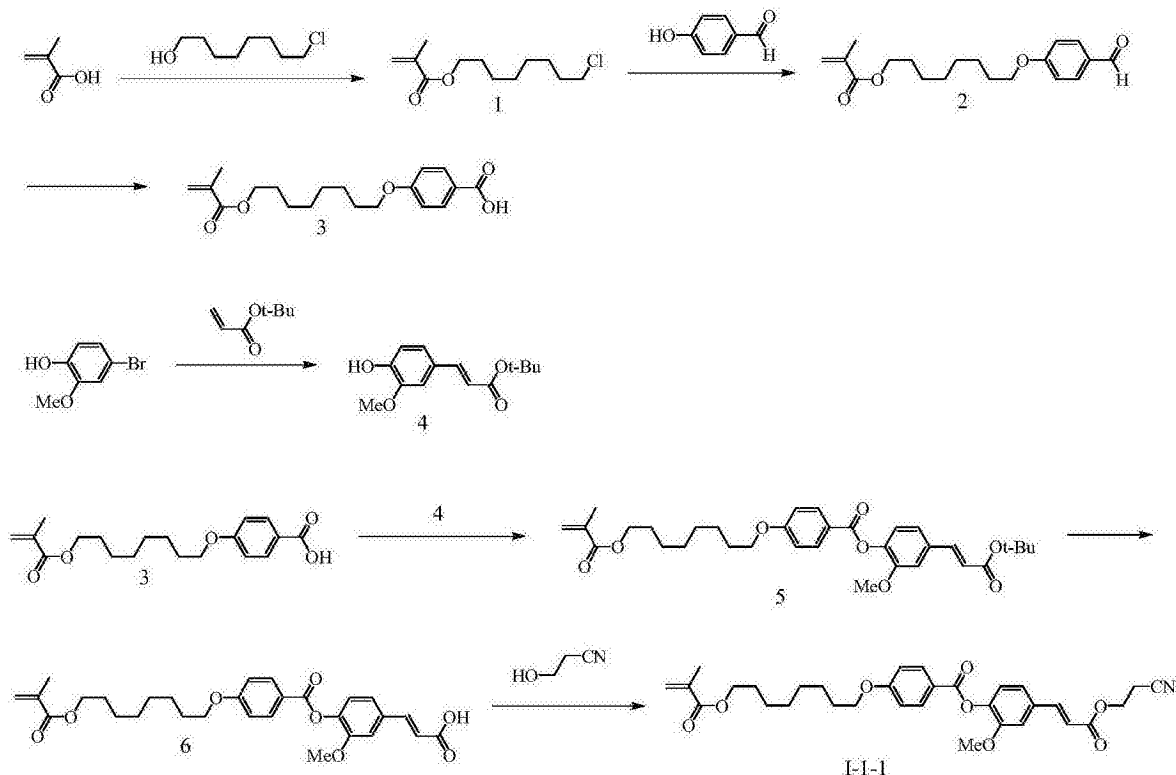
[0388] (单体的合成)

[0389] (合成例1)

[0390] 根据下述式所示的方法,经由化合物1~6的中间体而合成目标单体(I-1-1)。

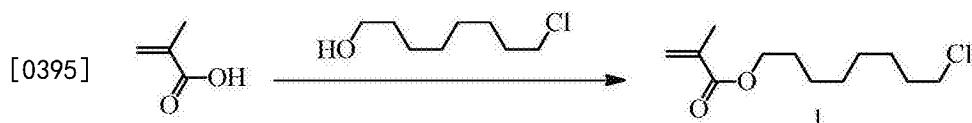
[0391] [化39]

[0392]



[0393] (化合物1的合成)

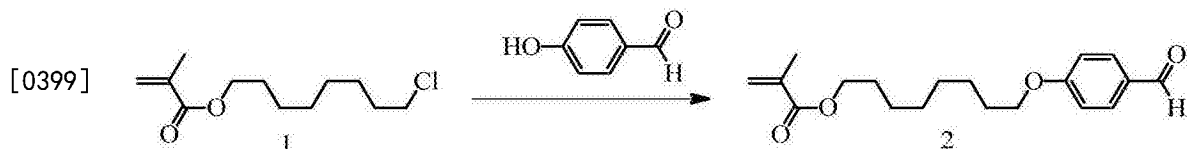
[0394] [化40]



[0396] 使199g(1.21mol)8-氯辛醇、158.3g(1.84mol)甲基丙烯酸甲酯、1.5g的4-甲氧基苯酚、22.8g(0.12mol)对甲苯磺酸溶解于450mL环己烷中,加热回流6小时。将反应液冷却至室温,利用水将溶液洗净3次后,利用饱和碳酸氢钠水溶液洗净3次,其后使用饱和食盐水洗净2次。利用无水硫酸钠使溶液干燥并蒸馏除去溶剂,从而以无色透明液体的形式获得258g化合物1(甲基丙烯酸8-氯辛酯)。纯度为99%(GC(Gas Chromatography,气相色谱法))。EI-MS:232[M⁺]

[0397] (化合物2的合成)

[0398] [化41]



[0400] 使34.6g(0.284mol)4-羟基苯甲醛、49g(0.341mol)碳酸钾、0.1g的18-冠醚-6、溶解于500mL二甲基甲酰胺中,在氮气环境下且在室温下添加58g(0.284mol)甲基丙烯酸8-氯辛酯。将反应液加热至90度并进行6小时搅拌。利用GC确认反应结束后,将反应液冷却至室温并进行过滤。添加200mL乙酸乙酯及200mL水并再次进行过滤。将有机层与水层分离并在水层中添加乙酸乙酯而进行3次萃取。合并全部有机层并利用饱和食盐水进行3次洗净。在

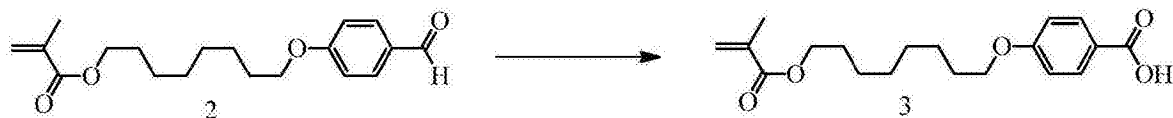
有机层中添加无水硫酸钠而进行干燥,蒸馏除去溶剂而获得粗制的化合物2。所获得的化合物2不进行特别的纯化而用于后续的反应。

[0401] EI-MS:318[M⁺]

[0402] (化合物3的合成)

[0403] [化42]

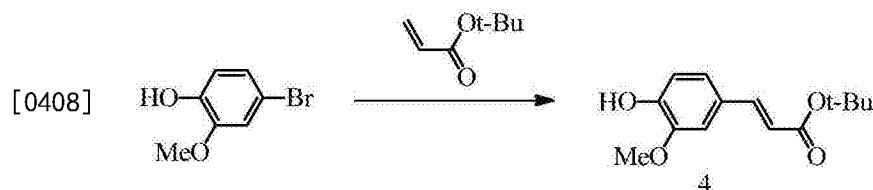
[0404]



[0405] 使50g(约0.14moI)化合物2、4.43g(0.029moI)磷酸二氢钠、16g的30%过氧化氢溶液溶解于60mL水及350mL乙腈中并进行冰浴冷却。继而,向反应液滴加将23g的78%亚氯酸钠稀释于200mL水中的溶液后,将反应液在室温下搅拌一晚。使用HPLC(High Performance Liquid Chromatography,高效液相色谱法)确认反应结束。在反应液中添加10%盐酸直至pH值成为1,滤出析出的白色固体。利用水将所获得的固体洗净3次。使所获得的固体溶解于二氯甲烷中,在其中添加无水硫酸钠而进行干燥。在溶液中添加庚烷并将二氯甲烷减压蒸馏除去,滤出析出的固体,从而获得30g目标化合物3。纯度为99%(HPLC)。

[0406] (化合物4的合成)

[0407] [化43]

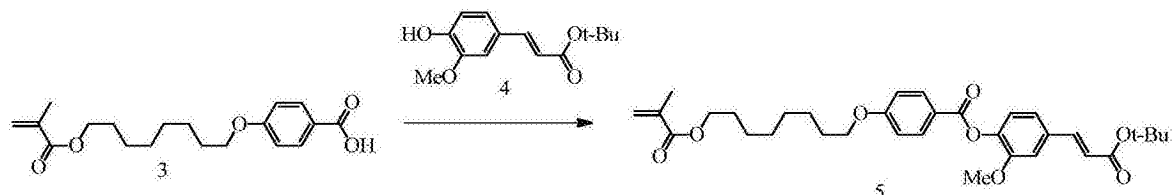


[0409] 使50g(0.246moI)的4-溴-2-甲氧基苯酚、47.2g(0.369moI)丙烯酸叔丁酯、50.9g(0.369moI)碳酸钾溶解于700mL的N-甲基吡咯烷酮中,对体系进行氮气置换。在反应液中添加0.055g(0.246mmoI)乙酸钡并再次进行氮气置换,将体系在130℃搅拌6小时。利用HPLC确认反应结束。将反应液冷却至室温,在其中添加300mL的乙酸乙酯及300mL的5%盐酸。将有机层与水层分离,在水层中添加乙酸乙酯而进行萃取。合并全部有机层,利用饱和食盐水洗净3次并利用无水硫酸钠进行干燥。蒸馏除去溶剂,在其中添加80g硅胶而制成浆体。将其填充至100g氧化铝/300g硅胶柱中,利用乙酸乙酯/庚烷混合溶液使其溶出。蒸馏除去溶剂,使用庚烷使所获得的粗结晶再结晶,以白色固体的形式获得43.2g化合物4。纯度为99%(HPLC)。EI-MS:250[M⁺]

[0410] (化合物5的合成)

[0411] [化44]

[0412]



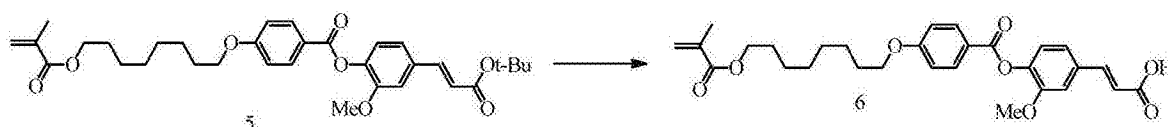
[0413] 使22.3g(0.06676moI)化合物3、16.7g(0.06677moI)化合物4、1.22g(10mmoI)的4-

二甲基氨基吡啶溶解于400mL二氯甲烷中,对体系进行氮气置换后立即进行冰浴冷却。继而,对反应液滴加使12.6g(0.1mol)的N,N'-二异丙基碳二酰亚胺溶解于100mL二氯甲烷中的溶液后,在室温下搅拌一晚。过滤反应液并使用200mL的10%盐酸对反应液进行洗净,继而使用200mL饱和食盐水洗净3次并使用无水硫酸镁进行干燥。在一定程度下蒸馏除去溶剂,在其中添加70g硅胶而制成浆体,填充于100g氧化铝/200g硅胶柱中并利用二氯甲烷使其溶出。蒸馏除去溶剂并利用乙酸乙酯/庚烷的混合溶剂进行再结晶,从而以白色固体的形式获得31.8g目标化合物5。纯度为99%(HPLC)。EI-MS:566[M⁺]

[0414] (化合物6的合成)

[0415] [化45]

[0416]

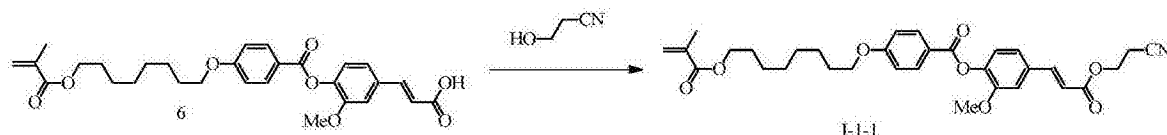


[0417] 使31.8g(0.0562mol)化合物5溶解于200mL二氯甲烷中,对体系进行氮气置换后立即进行冰浴冷却。在体系中滴加32g(0.280mol)三氟乙酸后,在室温下搅拌一晚。利用HPLC确认反应结束。在反应液中添加300mL庚烷并蒸馏除去溶剂,从而使固体析出并将其滤出。利用水及庚烷将所获得的固体洗净,以无色晶体的形式获得26g目标化合物6。纯度为99%(HPLC)。

[0418] (单体(I-1-1)的合成)

[0419] [化46]

[0420]



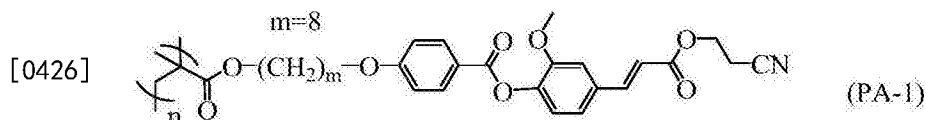
[0421] 使22.9g(45mmol)化合物6、4.9g(0.04mol)的3-羟基丙腈、0.70g(5.6mmol)的4-二甲基氨基吡啶溶解于200mL二氯甲烷中,对体系进行氮气置换后立即进行冰浴冷却。继而,对反应液滴加使7.87g(64mmol)的N,N'-二异丙基碳二酰亚胺溶解于50mL二氯甲烷中的溶液后,在室温下搅拌一晚。将反应液过滤,利用100mL的10%盐酸将反应液洗净,继而使用100mL饱和食盐水洗净3次并利用无水硫酸镁进行干燥。使用30g氧化铝/300g硅胶柱及乙酸乙酯/二氯甲烷混合溶剂进行纯化。使用甲醇使蒸馏除去溶剂的固体再结晶,以白色固体的形式获得16.4g目标单体(I-1-1)。纯度为99.5%(HPLC)。

[0422] EI-MS:563[M⁺]

[0423] (聚合物(PA-1)的合成)

[0424] 将单体(I-1-1)10份溶解于四氢呋喃(THF)45份中,使添加有偶氮二异丁腈(AIBN)0.03份的溶液在氮气环境下加热回流8小时而进行反应。接下来,将反应后的溶液滴加至甲醇600份中并搅拌,回收析出物并溶解于THF50份中后,滴加至经冰浴冷却的己烷1200份中并搅拌,回收析出的固体。使所获得的固体溶解于THF 50份中,滴加至经冰浴冷却的甲醇1200份中并搅拌,回收析出的固体,溶解于THF中后进行真空干燥,从而获得聚合物(PA-1)。所获得的聚合物(PA-1)的重均分子量(M_w)为383,000、分子量分布(M_w/M_n)为2.75。

[0425] [化47]



[0427] 这里,聚合物的分子量的调整是通过调节上述氮气环境下的加热回流时间并测定重均分子量(Mw)而进行。

[0428] (分子量的测定)

[0429] Mw及Mn是在以下测定条件下利用GPC(凝胶渗透色谱法, Gel Permeation Chromatography)进行测定。

[0430] 测定装置使用TOSOH公司制GPC装置HLC-8220GPC,分析柱使用TSKgel GMHXL×2根、TSKgel G2000XL×1根、TSKgel G1000XL×1根的合计4根串联,检测器使用示差折射率(RI)检测器,用于制作校正曲线的标准试样使用昭和电工制聚苯乙烯标准试样STANDARD SM-105(分子量范围1,300~3,800,000)。将所获得的聚合物以成为1μg/mL浓度的方式溶解于THF中,将移动相设为THF,将送液速度设为1mL/分钟,将柱温度设为40℃,将试样注入量设为300μL而进行测定。

[0431] (玻璃转变温度的测定)

[0432] 玻璃转变温度通过示差扫描热量计(DSC)而进行测定。测定装置使用Seiko Instruments公司制DSC装置DSC6220。将聚合物试样约4mg封入至铝制锅内,以10℃/分钟的比率自-20℃升温至180℃时,观测伴随于玻璃转变的基线位移。从接线的交点读取转变起始点,设为玻璃转变温度(Tg)。

[0433] (液晶取向膜的形成)

[0434] (光二聚化型树脂膜的制作)

[0435] 将聚合物(PA-1)5份、N-甲基吡咯烷酮47.5份与2-丁氧基乙醇47.5份的混合物在室温下搅拌10分钟而均匀地溶解。接下来,使用旋转涂布机将该溶液涂布于玻璃基板上,在100℃干燥3分钟,从而在上述玻璃基板上形成膜。以目测观察所形成的膜,结果确认形成有平滑的膜。

[0436] (光取向处理)

[0437] 接下来,使用具备超高压水银灯、波长截止滤光片、带通滤光片及偏光滤光片的偏光照射装置,对所形成的膜从垂直方向照射(照射光量100mJ/cm²)10秒紫外光(波长313nm)的直线偏光(照度:10mW/cm²),从而获得光取向膜。无需烧结处理及洗净处理。树脂膜的干燥厚度为0.1μm。

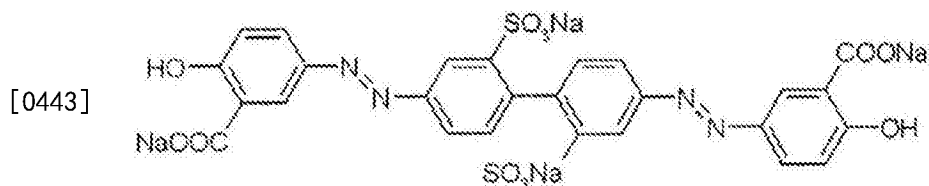
[0438] <光异构化型光取向膜>

[0439] “光取向膜5”

[0440] (合成例1)二色性化合物(a)的合成

[0441] 在2,2'-联苯胺双磺酸8.6g(25mmol)中添加2%盐酸230mL,一边保持于0~5℃一边每次少量逐次滴加亚硝酸钠3.5g(51mmol)的水溶液,反应2小时而制备重氮盐。接下来,将水杨酸6.9g(50mmol)溶解于300mL的5%碳酸钠水溶液中,在其中缓缓滴加上述重氮盐混合物。反应1小时后,添加20%食盐水而获得沉淀物。利用乙醇与水的混合溶剂使该沉淀物再结晶而获得4.8g的式(a)所表示的偶氮化合物。

[0442] [化48]



[0444] (实施例用组合物光取向膜用组合物(1)的制备)

[0445] 使式(a)所示的化合物2份溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)98份中(溶液A)。在甲基化三聚氰胺SumimaI M-100C(以下称为M-100C)(长春人造树脂制。作为六甲氧基甲基化三聚氰胺单体,分子量=390。平均聚合度为1.3~1.7)2份中添加2-丁氧基乙醇(BC)98份而制成均匀溶液(溶液B)。将溶液A 100份、溶液B 23份及BC 77份混合而制备固体成分比1.0%的溶液。利用0.45 μ m的过滤薄膜过滤所获得的溶液而获得光取向膜用组合物(1)。

[0446] (液晶取向膜的形成)

[0447] (光异构化型树脂膜的制作)

[0448] 利用旋转涂布机将光取向膜用组合物(1)涂布于玻璃基板上,在100℃干燥1分钟。

[0449] (光取向处理)

[0450] 对于所获得的涂膜表面,将超高压水银灯隔着波长截止滤光片及偏光滤光片而得到的波长365nm附近的紫外光(照射强度:10mW/cm²)的直线偏光且平行光,从与玻璃基板垂直的方向以照射能量100mJ/cm²进行光照射,获得光取向膜。无需烧结处理及洗净处理。树脂膜的干燥厚度为0.1 μ m。

[0451] <摩擦型取向膜>

[0452] (摩擦型取向膜)

[0453] (摩擦型聚酰亚胺液晶取向膜的形成)

[0454] (取向膜溶液的制备)

[0455] 在4,4'-二氨基二苯胺5.98g中添加N-甲基-2-吡咯烷酮59.72g,一边输送氮气一边搅拌而使其溶解。一边搅拌该二胺溶液一边添加均苯四甲酸二酐6.54g,进一步添加N-甲基-2-吡咯烷酮65.30g,在氮气环境下并在30℃搅拌18小时而进行反应。进一步,在常温下添加N-甲基-2-吡咯烷酮与2-丁氧基乙醇的质量比为1:1的混合溶剂71.06g并进行稀释搅拌,从而获得聚酰胺酸溶液。

[0456] (液晶取向膜的形成)

[0457] (树脂膜的制作)

[0458] 利用旋转涂布机将取向膜溶液涂布于第1基板及第2基板上,在230℃加热30分钟进行反应而形成聚酰亚胺的绝缘膜。

[0459] (取向处理)

[0460] 使卷绕有抛光布的辊在基板搬送方向的相反方向上旋转,在一个方向摩擦形成于基板上的取向膜表面,从而进行取向处理。辊的转数为600rpm,基板的搬送速度为5mm/秒,抛光布对于基板表面的压入深度为0.3mm。然后,为了去除由摩擦所削去的取向膜的屑、抛光布的纤维片,利用纯水将聚酰亚胺膜洗净并进行干燥。

[0461] (显示质量的评价)

[0462] 通过将取向膜设为光取向膜,可减轻因摩擦不均所引起的对液晶分子的取向性的

降低,且可提供优异的透过率特性的FFS方式的液晶显示元件。利用各种光取向膜进行液晶取向性的评价,因此以下对其评价方法进行说明。

[0463] 在第1基板上形成有薄膜晶体管及透明电极层,并在其上形成有取向膜。若使用作为接触方式的摩擦法进行取向处理,则因摩擦而在取向膜表面形成无规的擦伤。尤其关于形成有薄膜晶体管、透明电极层图案的第1基板,由于因薄膜晶体管、透明电极层图案所产生的段差及摩擦辊的抛光布的纤维直径(数十 μm),导致容易沿着段差而形成更深擦伤。在形成有该擦伤的部位,电场关闭时液晶分子无法沿着固定方向排列,因而在显示黑色时液晶面板会产生漏光。其结果为,难以获得一定值以上的对比度。

[0464] 进一步,关于近年来实用化的称为4K的分辨率模式,在40英寸面板的计算例中,1像素尺寸成为0.23mm。另外,关于继而实用化的称为8K的分辨率模式,在40英寸面板的计算例中,1像素尺寸成为0.11mm,也是微细的。即,由于1像素尺寸与摩擦辊的抛光布的纤维直径接近,从而因为通过摩擦法进行取向处理时形成的擦伤,而在像素单位或间隔的像素列单位上,产生在电场关闭时液晶分子无法沿着固定方向排列的部位,存在引起因显示黑色时的大量漏光所引起的大幅度的对比度降低、或大量显示缺陷的担忧。

[0465] 因此,通过光取向法在非接触下进行取向处理,从而取向膜表面不会产生擦伤,因此可实现无漏光、高的对比度及清晰的黑色显示。

[0466] 在形成于第1基板上的梳形透明电极上,利用旋转涂布法形成取向膜溶液而形成干燥厚度0.1 μm 的取向膜。对于第2基板也以相同的方式形成取向膜。

[0467] (液晶单元的制作)

[0468] 使用具备上述液晶取向膜的玻璃基板制作液晶单元。更具体而言,以各液晶取向膜相对且照射直线偏光或摩擦的方向成为逆平行方向(180°)的方式配置分别形成有取向膜的第1基板及第2基板,在两块基板间保持固定间隙(4 μm)的状态下利用密封剂贴合周边部。接下来,在由液晶取向膜表面及密封剂所划分的单元间隙内,利用滴加法并于刚刚超过透明点的温度填充下述液晶组合物(液晶组合物1~9),其后冷却至室温,从而制作液晶单元。将以这样的方式制作的液晶单元设为评价用元件,进行通过静态对比度的显示质量的评价。

[0469] (静态对比度的评价方法)

[0470] 通过以下的方法测定静态对比度(CRS)。

[0471] 在具备白色光源、分光器、偏光片(入射侧偏光板)、析光片(出射侧偏光板)、检测器的光学测定装置(RET-100、大冢电子股份有限公司制)的偏光片-析光片间配置作为测定对象的上述光学膜。此处,在偏光片与析光片的旋转角为0度(偏光片与析光片的偏光方向为平行位置[平行尼科尔])的状态下,一边使光学膜旋转一边利用检测器检测透过光的光量,将测得的光量变得最大的光学膜的旋转位置(偏光片的偏光方向与聚合性液晶的分子长轴方向平行)的透过光的光量(通态时光量)设为 Y_{on} 。另外,在固定偏光片与光学膜的位置的情况下,将析光片相对于偏光片的旋转角设为90度(偏光片与析光片的偏光方向为正交位置[正交尼科尔]),将此时的透过光的光量(关闭时光量)设为 Y_{off} 。对比度CRS根据下式(式1)求出。

[0472] $CRS = Y_{on}/Y_{off} \cdots \cdots (式1)$

[0473] (式1)的静态对比度CRS的数值越大,则关闭时光量 Y_{off} 越小,即,漏光少,因而表

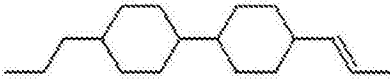
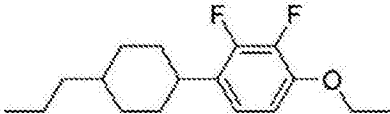
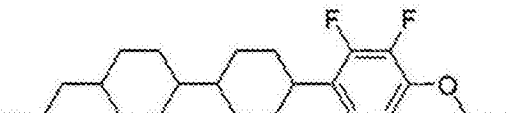
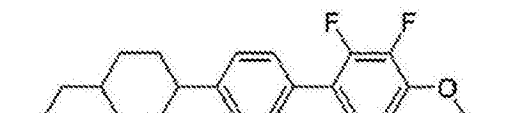
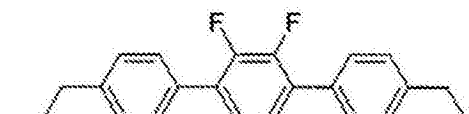
示优异的黑色显示。

[0474] 另外,液晶组合物的注入是利用滴加法进行,进行烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性的评价。

[0475] 这里,含量的左侧的符号是对上述化合物的简称的记载。

[0476] [化49]

[0477] 实施例1

[0478]		3CyCyV	31%
		3CyCyV1	11%
		3CyPh5O2	13%
		5CyPh5O2	6%
		3CyCyPh5O2	11%
		2CyPhPh5O2	5%
		3CyPhPh5O2	10%
		3PhPh5Ph2	13%

[0479] [表1]

[0480]

$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	75.6
Δn	0.109
n_o	1.483
$\Delta\epsilon$	-3.07
$\epsilon_{\perp}$	6.62
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	15.2
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	98
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	8.2
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.69
初始电压保持率/%	99.6
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.0
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0481] 可知液晶组合物1具有作为TV用液晶组合物实用的75.6℃的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物1制作FFS模式的液晶显示元件并通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示极其优异的评价结果。

[0482] (实施例2(液晶组合物2))

[0483] 制备以具有与液晶组合物1同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物2),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0484] 使用液晶组合物2,以与实施例1同样的方式制作FFS模式的液晶显示元件,将进行烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性的评价的结果示于相同的表。

[0485] [表2]

[0486] 实施例2

[0487]

3CyCyV	32%
3CyCyV1	12%
3CyCyPh1	4%
3CyPh5O2	7%
3PhPh5O2	10%
3CyCyPh5O2	10%
4CyCyPh5O2	2%
2CyPhPh5O2	5%
3CyPhPh5O2	8%
3PhPh5O2	5%
4PhPh5O2	5%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	76.6
Δn	0.110
n_o	1.485
$\Delta\epsilon$	-3.03
$\epsilon_{\perp}$	6.36
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	13.6
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	90
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	7.4
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.45
初始电压保持率/%	99.5
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.0
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0488] 可知液晶组合物2具有作为TV用液晶组合物实用的液晶相温度范围,具有大的介电常数各向异性的绝对值,具有低的粘性及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物2制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的

溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0489] (实施例3(液晶组合物3))

[0490] 制备以具有与液晶组合物1、2同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \epsilon$ 的的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物3),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0491] 使用液晶组合物3以与实施例1同样的方式制作FFS模式的液晶显示元件,将进行烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性的评价的结果示于相同的表。

[0492] [表3]

[0493] 实施例3

[0494]

3CyCyV	35%
3CyCyV1	12%
3CyCyPh1	2%
3CyPhPh2	6%
3CyPh5O2	4%
3PhPh5O2	10%
5PhPh5O2	4%
3CyCyPh5O2	3%
2CyPhPh5O2	12%
3CyPhPh5O2	12%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	76.1
Δn	0.110
n_o	1.486
$\Delta\epsilon$	-3.09
$\epsilon_{\perp}$	6.45
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	12.2
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	81
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	6.7
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.17
初始电压保持率/%	99.6
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.2
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0495] 可知液晶组合物3具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物3制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0496] (比较例1~3)

[0497] 使用液晶组合物1~3制作通常用于TV的单元厚度3.5 μm 的垂直取向液晶显示元件(VA模式的液晶显示元件)(均使用相同的光取向膜1)。

[0498] 对于实施例1~3中分别制作的FFS模式的液晶显示元件及比较例1~3中分别制作的VA模式的液晶显示元件,进行透过率、对比度、响应速度的比较。将其结果示于以下。这里,实施例1~3及比较例1~3的液晶显示元件中的透过率是将各模式中的液晶组合物注入前的元件的透过率设为100%时的值。

[0499] [表4]

[0500]

	实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2	实施例 3	比较例 3
显示模式	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
所用液晶组合物	液晶组合物 1		液晶组合物 2		液晶组合物 3	
最高透过率	89%	87%	90%	86%	90%	87%
对比度	289	280	293	277	302	288
响应速度	4.7	8.3	4.4	7.6	3.7	6.6

[0501] 使用液晶组合物1~3制作的FFS模式的显示元件(实施例1~3均使用相同的光取向膜1)与分别使用相同的液晶组合物制作的VA模式的液晶显示元件(比较例1~3)相比,就最高透过率、对比度及响应速度中的任一者而言方面均显示优异的特性。

[0502] 对于液晶分子相对于基板平行取向且产生边缘电场的FFS模式的液晶显示元件,要求与液晶分子相对于基板垂直取向且垂直地产生电场的VA模式的液晶显示元件不同的液晶的基本特性。通过液晶组合物1~3含有通式(I),实现了在无损伤作为液晶显示元件的基本特性的情况达成作为FFS模式的大的特征的透过率的提升。另一方面,根据FFS模式的这些差异,烧屏、滴痕等效果成为就现有的见解而言难以预测的效果。本发明的液晶显示元件中,就这些方面而言也显示良好的特性。

[0503] 另外,对于在以下的表2、表3中改变光取向膜的种类的实施例(实施例1B、实施例21~29)及比较例(比较例1B、比较例2B),进行透过率、对比度、响应速度的比较。将其结果示于以下的表2、表3。

[0504] [表5]

[0505]

表 2	实施例 1B	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
显示模式	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
取向膜	光取向膜 3		光取向膜 4		光取向膜 5	
所用液晶组合物	液晶组合物 1		液晶组合物 1		液晶组合物 1	
最高透过率	89%	87%	90%	87%	91%	87%
对比度	289	280	297	281	287	269
响应速度/ms	4.7	8.3	4.4	7.4	4.5	8.1

[0506] [表6]

[0507]

表 3	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	比较例 1B	比较例 2B
显示模式	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
取向膜	光取向膜 6		光取向膜 2		摩擦取向膜	
所用液晶组合物	液晶组合物 1		液晶组合物 1		液晶组合物 1	
最高透过率	89%	85%	90%	88%	90%	87%
对比度	288	270	293	282	212	194
响应速度/ms	4.4	8.2	4.9	8.6	4.5	7.6

[0508] 形成光取向膜而制作的FFS模式的显示元件(实施例)与分别使用相同的液晶组合物并形成摩擦取向膜而制作的FFS模式的显示元件(比较例)相比,就对比度而言显示优异的特性。

[0509] (实施例4(液晶组合物4))

[0510] 制备以具有与组合物1~3同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \epsilon$ 的的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物4),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0511] [表7]

[0512] 实施例4

[0513]

3CyCy2	25%
3CyCy4	8%
3CyCy5	5%
3CyPh5O2	10%
5CyPh5O2	9%
3CyCyPh5O2	11%
2CyPhPh5O2	10%
3CyPhPh5O2	11%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	6%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	75.9
Δn	0.104
n_o	1.483
$\Delta\epsilon$	-3.06
$\epsilon_{\perp}$	6.56
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	19.9
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	137
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	12.7
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	4.14

[0514] 可知液晶组合物4具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物4制作FFS模式的液晶显示元件,结果显示与实施例1~3同等的优异的显示特性。

[0515] (实施例5(液晶组合物5))

[0516] 制备以具有与液晶组合物1~4同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物5),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0517] [表8]

[0518] 实施例5

[0519]

3CyCy2	25%
3CyCy4	10%
3CyCy5	5%
3CyPh5O2	8%
3PhPh5O2	9%
3CyCyPh5O2	12%
4CyCyPh5O2	2%
2CyPhPh5O2	9%
3CyPhPh5O2	9%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	6%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	75.8
Δn	0.108
n_o	1.485
$\Delta \varepsilon$	-3.17
$\varepsilon_{\perp}$	6.53
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	18.5
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	131
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	11.2
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta \varepsilon $	3.54

[0520] 可知液晶组合物5具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta \varepsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物5制作FFS模式的液晶显示元件,结果显示与实施例1~3同等的优异的显示特性。

[0521] (实施例6(液晶组合物6))

[0522] 制备以具有与液晶组合物1~5同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \varepsilon$ 的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物6),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0523] [表9]

[0524] 实施例6

[0525]

3CyCy2	25%
3CyCy4	10%
3CyCy5	6%
3CyCyPh1	10%
3CyPh5O2	5%
3PhPh5O2	10%
5PhPh5O2	4%
3CyCyPh5O2	6%
2CyPhPh5O2	12%
3CyPhPh5O2	12%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	78.1
Δn	0.101
n_o	1.484
$\Delta \varepsilon$	-3.00
$\varepsilon_{\perp}$	6.22
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	15.9
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	111
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	10.9
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta \varepsilon $	3.63

[0526] 可知液晶组合物6具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta \varepsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物6制作FFS模式的液晶显示元件,结果显示与实施例1~3同等的优异的显示特性。

[0527] (实施例7(液晶组合物7))

[0528] 制备以具有与液晶组合物1~6同等的 Δn 的值,更高的 T_{NI} 及 $\Delta \varepsilon$ 的的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物7),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0529] [表10]

[0530] 实施例7

[0531]

3CyCyV	24%
3CyCyV1	10%
3CyPh5O2	12%
5CyPh5O2	8%
3CyCyPh5O2	10%
3CyCyPh5O3	8%
4CyCyPh5O2	10%
2CyPhPh5O2	5%
3CyPhPh5O2	5%
3PhPh5Ph2	8%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	86.0
Δn	0.103
n_o	1.481
$\Delta\epsilon$	-3.95
$\epsilon_{\perp}$	7.76
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	21.8
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	134
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	12.6
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	3.20
初始电压保持率/%	99.9
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.4
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0532] 可知液晶组合物7具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物7制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0533] (实施例8(液晶组合物8))

[0534] 制备以具有与液晶组合物7同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \epsilon$ 的的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物8),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0535] [表11]

[0536] 实施例8

[0537]

3CyCyV	20%
3CyCyV1	10%
3CyCyPh1	7%
3CyPh5O2	12%
5CyPh5O2	6%
3PhPh5O2	5%
3CyCyPh5O2	12%
3CyCyPh5O3	6%
4CyCyPh5O2	10%
2CyPhPh5O2	6%
3PhPh5Ph2	6%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	85.6
Δn	0.103
n_o	1.482
$\Delta\epsilon$	-4.05
$\epsilon_{\perp}$	7.74
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	21.2
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	128
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	12.1
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.98
初始电压保持率/%	99.9
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.5
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0538] 可知液晶组合物8具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物8制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结

果。

[0539] (实施例9(液晶组合物9))

[0540] 制备以具有与液晶组合物7、8同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物9),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0541] [表12]

[0542] 实施例9

[0543]

3CyCyV	23%
3CyCyV1	10%
3CyCyPh1	10%
3CyPh5O2	10%
5CyPh5O2	4%
3PhPh5O2	8%
3CyCyPh5O2	12%
4CyCyPh5O2	7%
2CyPhPh5O2	8%
3CyPhPh5O2	8%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	86.2
Δn	0.103
n_o	1.483
$\Delta\epsilon$	-3.96
$\epsilon_{\perp}$	7.56
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	18.7
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	112
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	10.6
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.67
初始电压保持率/%	99.8
150℃、1 h 后的电压保持率/%	99.3
烧屏评价	◎
滴加后痕迹评价	◎
工艺适应性评价	◎
低温时的溶解性评价	◎

[0544] 可知液晶组合物9具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物9制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0545] (比较例4~6)

[0546] 使用液晶组合物7~9制作与比较例1~3相同的VA模式的液晶显示元件。

[0547] 对于实施例7~9中分别制作的FFS模式的液晶显示元件及比较例4~6中分别制作的VA模式的液晶显示元件,进行透过率、对比度、响应速度的比较。将其结果示于以下。

[0548] [表13]

[0549]

	实施例 7	比较例 4	实施例 8	比较例 5	实施例 9	比较例 6
显示模式	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
所用液晶组合物	液晶组合物 7		液晶组合物 8		液晶组合物 9	
最高透过率/%	88%	85%	88%	86%	89%	87%
对比度	278	268	285	265	294	260
响应速度/ms	7.4	13.0	7.1	12.7	6.5	10.8

[0550] 使用液晶组合物7~9制作的FFS模式的显示元件(实施例7~9)与分别使用相同的液晶组合物制作的VA模式的液晶显示元件(比较例4~6)相比,就最高透过率、对比度及响应速度的任一者而言均显示优异的特性。

[0551] (实施例10(液晶组合物10))

[0552] 制备以具有与液晶组合物7~9同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta \epsilon$ 的值的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物10),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0553] [表14]

[0554] 实施例10

[0555]

3CyCy2	22%
3CyCy4	4%
3CyCyPh1	4%
3CyPh5O2	12%
5CyPh5O2	10%
3CyCyPh5O2	10%
3CyCyPh5O3	6%
4CyCyPh5O2	9%
2CyPhPh5O2	8%
3CyPhPh5O2	8%
3PhPh5Ph2	4%
4PhPh5Ph2	3%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	85.7
Δn	0.103
n_o	1.482
$\Delta\epsilon$	-4.08
$\epsilon_{\perp}$	7.92
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	26.6
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	172
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	16.2
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	3.97

[0556] 可知液晶组合物10具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物10制作FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0557] (实施例11(液晶组合物11))

[0558] 制备以具有与液晶组合物7~10同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物,测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0559] [表15]

[0560] 实施例11

[0561]

3CyCy2	24%
3CyCy4	8%
3CyPh5O2	9%
3PhPh5O2	8%
3CyCyPh5O2	12%
3CyCyPh5O3	10%
4CyCyPh5O2	10%
2CyPhPh5O2	6%
3CyPhPh5O2	6%
3PhPh5Ph2	4%
4PhPh5Ph2	3%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	86.0
Δn	0.103
n_o	1.483
$\Delta\epsilon$	-4.03
$\epsilon_{\perp}$	7.67
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	24.3
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	164
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	15.5
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	3.84

[0562] 可知液晶组合物11具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物11制作FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0563] (实施例12(液晶组合物12))

[0564] 制备以具有与液晶组合物7~11同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物12),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0565] [表16]

[0566] 实施例12

[0567]

3CyCy2	24%
3CyCy4	5%
3CyCyPh1	9%
3CyPh5O2	10%
5CyPh5O2	3%
3PhPh5O2	8%
3CyCyPh5O2	10%
4CyCyPh5O2	9%
2CyPhPh5O2	11%
3CyPhPh5O2	11%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	86.0
Δn	0.103
n_o	1.484
$\Delta\epsilon$	-4.03
$\epsilon_{\perp}$	7.69
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	22.5
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	145
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	13.7
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	3.39

[0568] 可知液晶组合物12具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物12制作FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0569] (实施例13(液晶组合物13))

[0570] 制备以具有与液晶组合物7~12同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物13),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0571] [表17]

[0572] 实施例13

[0573]

3CyCyV	20%
3CyCyV1	10%
3CyCyPh1	7%
3CyCyPh2	3%
3CyPh5O2	13%
5CyPh5O2	12%
3CyCyPh5O2	10%
4CyCyPh5O2	5%
2CyPhPh5O2	10%
3CyPhPh5O2	10%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	85.8
Δn	0.103
n_o	1.482
$\Delta\epsilon$	-4.02
$\epsilon_{\perp}$	7.82
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	20.9
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	123
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	11.6
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	2.88

[0574] 可知液晶组合物13具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物13制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性,结果显示优异的评价结果。

[0575] (实施例14(液晶组合物14))

[0576] 制备以具有与液晶组合物7~13同等的 T_{NI} 、同等的 Δn 的值及同等的 $\Delta\epsilon$ 的的方式设计的具有以下所示的组成的液晶组合物(液晶组合物14),测定其物性值。将其结果示于以下的表。

[0577] [表18]

[0578] 实施例14

[0579]

3CyCy2	22%
3CyCy4	3%
3CyCyPh1	7%
3CyCyPh2	4%
3CyPh5O2	13%
5CyPh5O2	12%
3CyCyPh5O2	9%
4CyCyPh5O2	6%
2CyPhPh5O2	12%
3CyPhPh5O2	12%
$T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	85.0
Δn	0.103
n_o	1.483
$\Delta\epsilon$	-4.04
$\epsilon_{\perp}$	7.88
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	24.3
$\gamma_1/\text{mPa}\cdot\text{s}$	152
$\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-3}$	14.3
$\gamma_1/\Delta n^2/ \Delta\epsilon $	3.55

[0580] 可知液晶组合物14具有作为TV用液晶组合物实用的 T_{NI} ,具有大的 $\Delta\epsilon$ 的绝对值,具有低的 η 及最适宜的 Δn 。使用液晶组合物14制作与实施例1同样的FFS模式的液晶显示元件,通过上述方法而评价烧屏、滴痕、工艺适应性及低温时的溶解性后,显示优异的评价结果。

[0581] 符号说明

[0582] 1、8-偏光板;2-第一基板;3-电极层;4-取向膜;5-液晶层;6-彩色滤光片;7-第二基板;11-栅极电极;12-栅极绝缘膜;13-半导体层;14-绝缘层;15-欧姆接触层;16-漏极电极;17-源极电极;18-绝缘保护层;21-像素电极;22-共用电极;23-存储电容器;25-数据总线;27-源极电极;29-共用线。

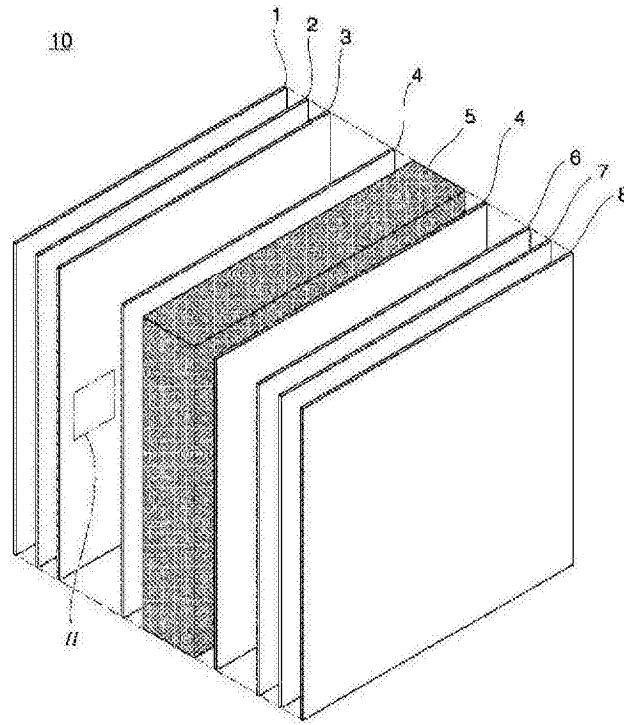


图1

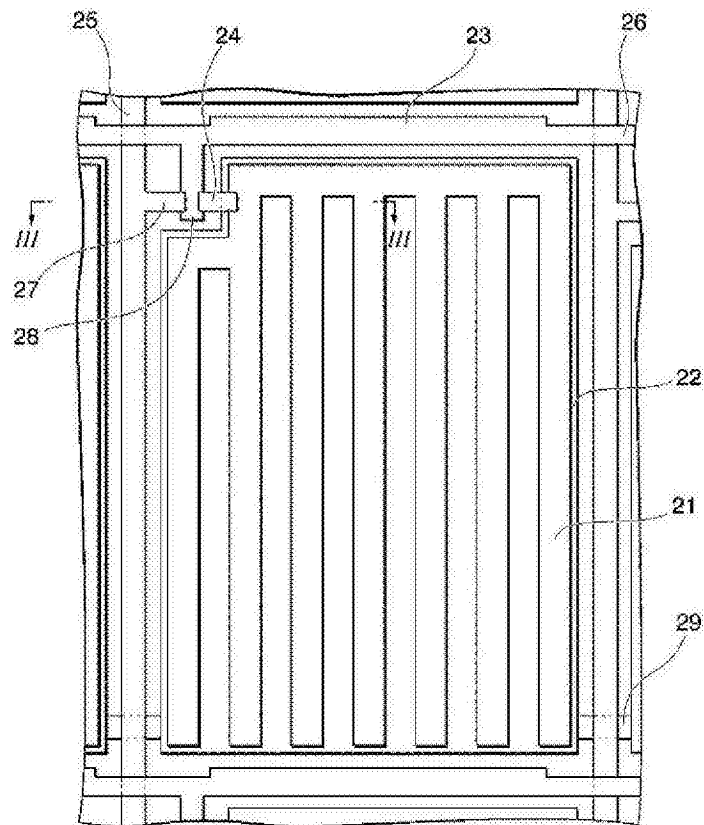


图2

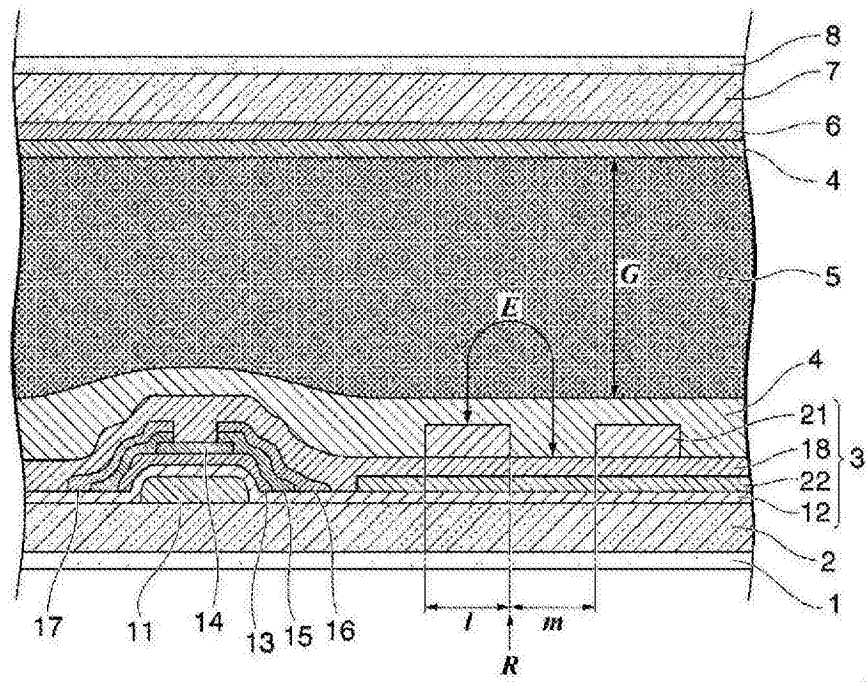


图3

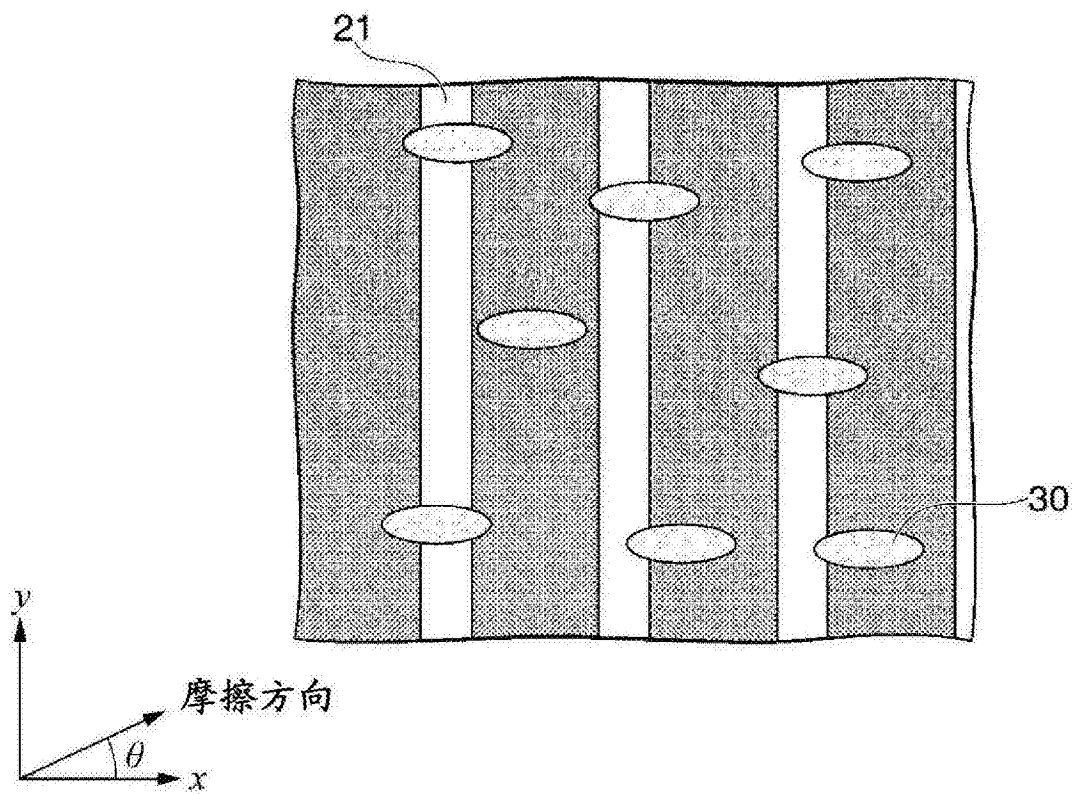


图4

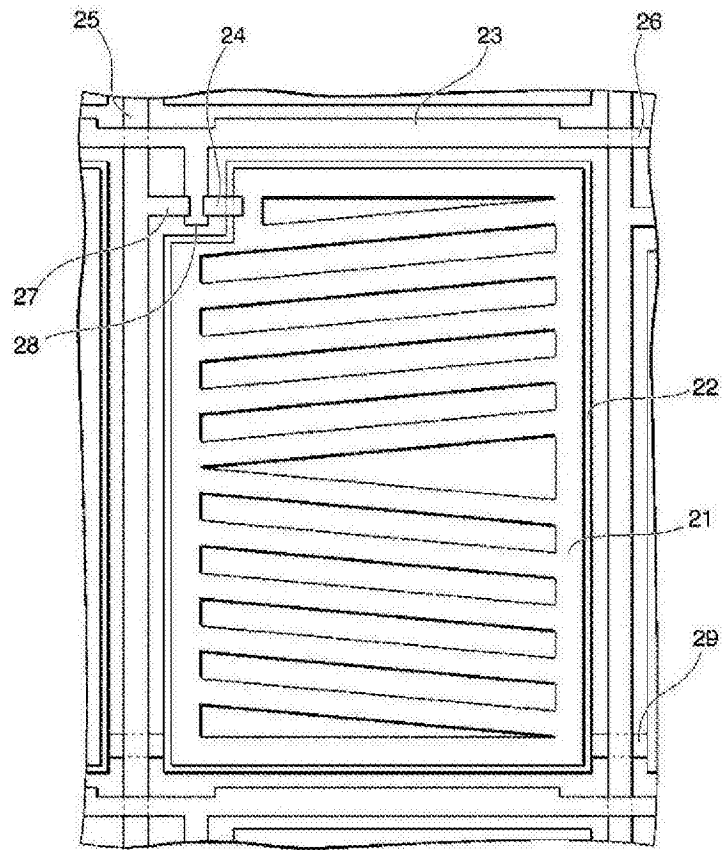


图5

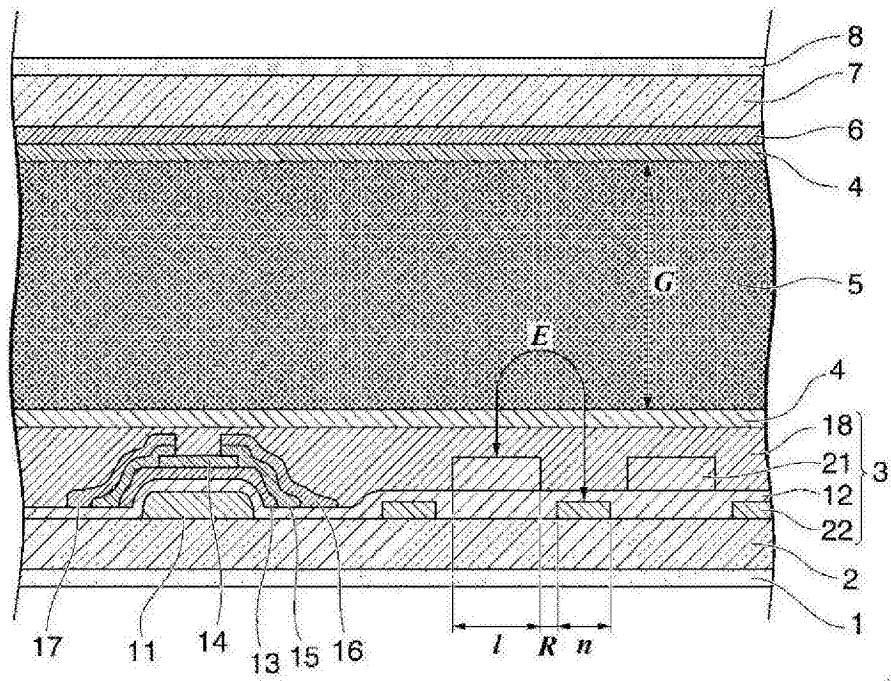


图6

专利名称(译)	液晶显示元件		
公开(公告)号	CN105683830A	公开(公告)日	2016-06-15
申请号	CN201480060121.3	申请日	2014-10-29
[标]申请(专利权)人(译)	大日本油墨化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	DIC公司		
当前申请(专利权)人(译)	DIC公司		
[标]发明人	小川真治 长谷部浩史 高岛正直 岩下芳典		
发明人	小川真治 长谷部浩史 高岛正直 岩下芳典		
IPC分类号	G02F1/1368 C09K19/20 C09K19/30 C09K19/42 G02F1/13 G02F1/1337 G02F1/139		
CPC分类号	G02F1/134309 C09K19/3003 C09K19/44 C09K2019/122 C09K2019/123 C09K2019/3004 C09K2019/3009 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3027 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F1/13439 G02F1/136286 G02F1/1368 G02F2001/133738 G02F2001/134372 G02F2001/13712 G02F2201/121 G02F2201/123		
代理人(译)	钟晶 金鲜英		
优先权	2013225450 2013-10-30 JP		
其他公开文献	CN105683830B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明所要解决的课题在于提供一种使用介电常数各向异性为负的液晶组合物的液晶显示元件，该液晶组合物能够在不使介电常数各向异性、粘度、向列相上限温度、低温时的向列相稳定性、 γ_1 等作为液晶显示元件的各特性及显示元件的烧屏特性恶化的情况下通过用于FFS模式的液晶显示元件而实现优异的显示特性。本发明提供一种液晶显示元件，其含有选自下述通式(I)所表示的化合物组中的至少一种化合物，[化1]式中，R1及R2各自独立地表示碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数2~8的烯氧基，A表示1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基，k表示1或2，当k为2时，两个A可以相同也可以不同。

