



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105122127 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201480017922. 1

代理人 钟晶 金鲜英

(22) 申请日 2014. 03. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G02F 1/1337(2006. 01)

2013-062039 2013. 03. 25 JP

C08F 20/30(2006. 01)

C09K 19/38(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/057286 2014. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/156815 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 原智章 吴伟 川上正太郎

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

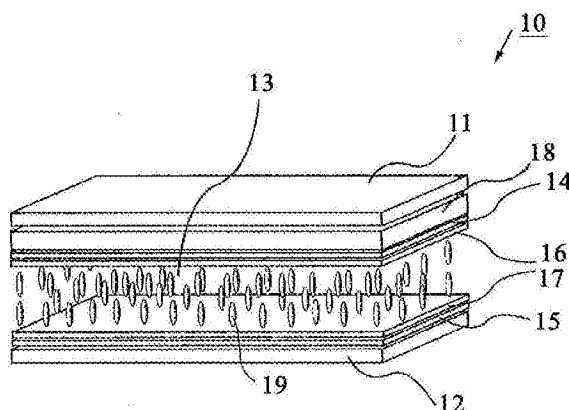
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54) 发明名称

液晶显示元件

(57) 摘要

本发明涉及一种 PSA 型液晶显示元件, 其中, 在将聚合性化合物和液晶组合物的混合物夹持于上述第一基板与上述第二基板之间的状态下照射能量射线使聚合性化合物发生聚合, 从而具有数均分子量以聚苯乙烯换算计为 5 万以上的聚合物。在使液晶分子在基板间大体垂直取向并通过施加电压进行液晶分子的取向控制的 PSA 型显示元件中, 不会阻碍液晶分子的预倾角生成地适当赋予预倾角, 由此提供取向稳定性良好且基板内的取向均匀、没有显示不良或显示不良被抑制的 PSA 型显示元件及其制造方法。对有源矩阵驱动用的 VA 模式、PSVA 模式液晶显示装置是有用的, 可以适用于液晶 TV、显示器、便携电话、智能手机等液晶显示装置。



1. 一种液晶显示元件,其具有:具有公共电极的第一基板、具有像素电极的第二基板、夹持于所述第一基板与所述第二基板之间的液晶组合物层、对液晶组合物的取向方向进行约束的聚合物、以及垂直取向膜,所述垂直取向膜在所述第一基板和所述第二基板中的至少一方上将所述液晶组合物层中的液晶分子的取向方向控制为相对于所述第一基板和所述第二基板中与所述液晶组合物层邻接的面大体垂直;在所述公共电极与所述像素电极间,与所述第一基板和所述第二基板大体垂直地施加电压,从而对所述液晶组合物层中的液晶分子进行控制;该聚合物的数均分子量以聚苯乙烯换算计为5万以上。

2. 根据权利要求1所述的液晶显示元件,在将聚合性化合物和液晶组合物的混合物夹持于所述第一基板与所述第二基板之间的状态下,照射能量射线,使聚合性化合物发生聚合而形成聚合物。

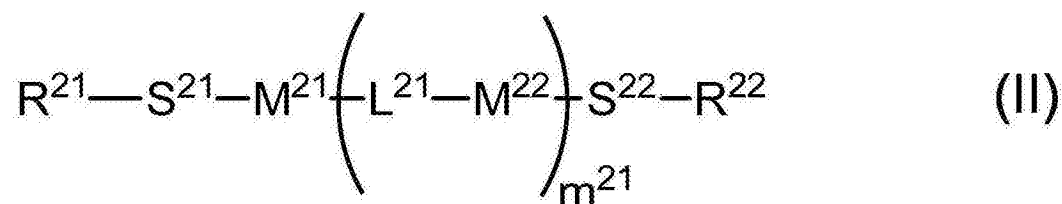
3. 根据权利要求1或2所述的液晶显示元件,在照射能量射线使聚合性化合物发生聚合而形成聚合物时,在所述第一基板与所述第二基板之间施加电场或电压。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的液晶显示元件,能量射线为紫外线。

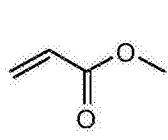
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶显示元件的制造方法,对聚合性化合物和液晶组合物的混合物照射中心波长365nm时的照度为5mW/cm²至50mW/cm²的紫外线。

6. 根据权利要求1所述的液晶显示元件,聚合性化合物为具有2个以上聚合性基团的化合物。

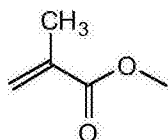
7. 根据权利要求6所述的液晶显示元件,聚合性化合物为通式(II)所表示的化合物,
[化1]



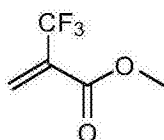
式中,R²¹和R²²各自独立地表示以下的式(R-1)至式(R-15)中的任一种,
[化2]



(R-1)



(R-2)



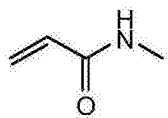
(R-3)



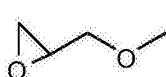
(R-4)



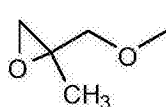
(R-5)



(R-6)



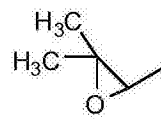
(R-7)



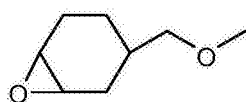
(R-8)



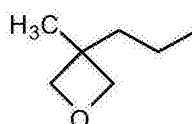
(R-9)



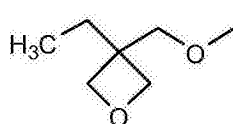
(R-10)



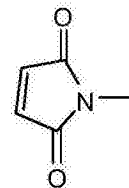
(R-11)



(R-12)



(R-13)



(R-14)



(R-15)

S^{21} 和 S^{22} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基或单键,该烷基中的亚甲基在氧原子彼此不直接结合的情况下可被氧原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-OCOO-$ 取代, L^{21} 表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COOC_2H_4-$ 、 $-OCOC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OCO-$ 、 $-C_2H_4COO-$ 、 $-OCOCH_2-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 或 $-C\equiv C-$,当存在多个 L^{21} 时,它们可以相同也可以不同, M^{21} 表示1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基,可以为无取代或这些基团中所含的氢原子可被氟原子、氯原子、或碳原子数1~8的烷基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氧基、硝基、或

[化3]

$-S^{21}-R^{21}$

取代, M^{22} 表示1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、萘-2,6-二基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基,可以为无取代或这些基团中所含的氢原子可被氟原子、氯原子、或碳原子数1~8的烷基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氧基、硝基、或

[化4]

$-S^{21}-R^{21}$

取代,当存在多个 M^{22} 时,它们可以相同也可以不同, m^{21} 为0、1、2或3。

液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及作为液晶 TV 等的构成部件有用的液晶显示元件及其制造方法。

背景技术

[0002] 液晶显示元件被用于以时钟、计算器为首的各种家庭用电气设备、测定设备、汽车用面板、文字处理器、电子记事本、打印机、计算机、电视机等。作为液晶显示方式,其代表性方式可以列举 TN(扭曲向列)型、STN(超扭曲向列)型、DS(动态光散射)型、GH(宾主)型、IPS(平面转换)型、OCB(光学补偿双折射)型、ECB(电压控制双折射)型、VA(垂直取向)型、CSH(彩色超垂直)型或 FLC(铁电性液晶)等。此外,作为驱动方式,也可以列举静态驱动、多工驱动、单纯矩阵方式、以 TFT(薄膜晶体管)、TFD(薄膜二极管)等驱动的有源矩阵(AM)方式。

[0003] 这些显示方式中,IPS 型、ECB 型、VA 型、或 CSH 型等具有使用 $\Delta \epsilon$ 显示负值的液晶材料的特征。其中,尤其是利用 AM 驱动的 VA 型显示方式,被用于要求高速且宽视角的显示元件、例如电视机等用途。

[0004] VA 型显示器中使用的是 $\Delta \epsilon$ 为负的液晶组合物,广泛用于液晶 TV 等。另一方面,所有驱动方式中均追求低电压驱动、高速响应、宽工作温度范围。即,需要 $\Delta \epsilon$ 的绝对值大、粘度(η)小、向列相-各向同性液体相转变温度(T_{ni})高。此外,需要由 Δn 与单元间隔(d)之积即 $\Delta n \times d$ 的设定根据单元间隔将液晶组合物的 Δn 调节至适当的范围。而且,在将液晶显示元件应用于电视机等时重视高速响应性,因此需要旋转粘度(γ_1)小的液晶组合物。

[0005] 另一方面,为了改善 VA 型显示器的视角特性,通过在基板上设置突起结构物而将像素中的液晶分子的取向方向分割为多个的 MVA(多垂垂直取向)型液晶显示元件得到了广泛使用。MVA 型液晶显示元件虽然在视角特性方面是优异的,但在基板上的突起结构物的附近和与其相距远的部位,液晶分子的响应速度不同,存在由于离突起结构物远的、响应速度慢的液晶分子的影响而使整体的响应速度不充分的问题,存在突起结构物导致的透射率降低的问题。为了解决这个问题,作为与通常的 MVA 型液晶显示元件不同、单元中不设置非透射性的突起结构物而在经分割的像素内赋予均匀的预倾角的方法,开发了 PSA 液晶显示元件(polymer sustained alignment:聚合物维持取向,包括 PS 液晶显示元件(polymer stabilised:聚合物稳定化)。。)。PSA 液晶显示元件通过下述方法制造:在液晶组合物中添加少量反应性单体,将该液晶组合物导入到液晶单元后,一边在电极间施加电压一边通过照射活性能量射线使液晶组合物中的反应性单体发生聚合。因此,能够在分割像素中赋予适当的预倾角,作为结果,通过透射率提高带来的对比度提高和均匀的预倾角赋予,能够实现高速响应性(例如参照专利文献 1)。

[0006] 作为 PSA 型液晶显示元件的课题,可以列举通过短时间的活性能量射线照射赋予预倾角,并且降低对显示元件产生不良影响的未反应性单体,为了解决上述课题,进行了利用特定液晶组合物的研究。(参照专利文献 2)此外,为了在具有适当的预倾角的同时在高

电阻下获得高速响应,研究了组合特定液晶化合物和特定反应性单体的组合物。(参照专利文献 3)

[0007] 此外,作为其他课题,可以列举烧屏等导致的显示不良的发生。作为该烧屏的原因,已知因杂质导致的烧屏和液晶分子的取向经时变化(预倾角的经时变化)。作为预倾角变化的原因,若作为聚合性化合物的固化物的聚合物是柔软的,则在构成液晶显示元件的情况下,长时间持续显示同一图案时,聚合物的结构会发生变化,作为其结果,预倾角会发生变化。为了解决这样的问题,使用具有 1,4-亚苯基等结构的聚合性化合物研究了 PSA 型显示元件(参照专利文献 4)、使用具有联芳基结构的聚合性化合物研究了 PSA 型显示元件(参照专利文献 5)。

[0008] 这样,尝试了通过聚合性化合物的优化来解决具有有用的显示性能的 PSA 型显示元件中伴随液晶分子取向的显示不良问题,另一方面,存在阻碍 PSA 型显示元件中的液晶分子的预倾角赋予、以及基板内的预倾角部分不均匀而发生不均状的显示不良等取向控制相关的新问题。

[0009] 这样,除了 VA 型等的垂直取向型显示元件中所需的显示性能(对比度、响应速度等)以外,还需要兼顾 PSA 型显示元件的显示品质所需的适当预倾角的生成、预倾角的经时稳定性、均匀取向状态的维持等要求事项。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本特开 2002-357830 号公报

[0013] 专利文献 2:日本特开 2010-256904 号公报

[0014] 专利文献 3:日本特开 2009-102639 号公报

[0015] 专利文献 4:日本特开 2003-307720 号公报

[0016] 专利文献 5:日本特开 2008-116931 号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明所要解决的课题在于,在使液晶分子在基板间大体垂直取向并通过施加电压进行液晶分子的取向控制的 PSA 型显示元件中,不会阻碍液晶分子的预倾角生成地适当赋予预倾角,由此提供取向稳定性良好且基板内的取向均匀、没有显示不良或显示不良被抑制的 PSA 型显示元件及其制造方法。

[0019] 用于解决课题的方法

[0020] 为了解决上述课题,本发明人等对液晶显示元件的预倾角进行了研究,结果发现,通过将液晶显示元件中的液晶分子的取向方向进行控制的聚合物设为特定的聚合物,能够解决上述课题,从而完成了本申请发明。

[0021] 即,本发明的液晶组合物提供一种液晶显示元件,所述液晶显示元件具有:具有公共电极的第一基板、具有像素电极的第二基板、夹持于上述第一基板与上述第二基板之间的液晶组合物层、对液晶组合物的取向方向进行约束的聚合物、以及垂直取向膜,所述垂直取向膜在上述第一基板和上述第二基板中的至少一方上将上述液晶组合物层中的液晶分子的取向方向控制为相对于上述第一基板和上述第二基板中与上述液晶组合物层邻接的

面大体垂直；在上述公共电极与上述像素电极间，与上述第一基板和上述第二基板大体垂直地施加电压，对上述液晶组合物层中的液晶分子进行控制；该聚合物的数均分子量以聚苯乙烯换算计为 5 万以上；此外，还提供该液晶显示元件的制造方法。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明的液晶显示元件能够实现良好的预倾角的生成，在基板内的取向状态也均匀，并且没有显示不良或显示不良被抑制，具有高显示品质，能够有效地作为液晶 TV、显示器等显示元件使用。此外，根据本发明，能够制造显示品质高的液晶显示元件。

附图说明

[0024] 图 1 是显示本发明的液晶显示元件的一个实施方式的概略立体图。

[0025] 图 2 是显示本发明的液晶显示元件中使用的狭缝电极（梳形电极）的一个例子的概略平面图。

[0026] 图 3 是显示本发明的液晶显示元件的预倾角的定义的图。

[0027] 图 4 是实施例 1 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

[0028] 图 5 是实施例 2 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

[0029] 图 6 是实施例 3 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

[0030] 图 7 是比较例 1 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

[0031] 图 8 是比较例 2 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

[0032] 图 9 是比较例 3 所示的液晶显示元件的垂直取向膜上的扫描型电子显微镜图。

具体实施方式

[0033] 对本发明的液晶显示元件及其制造方法的实施方式进行说明。

[0034] 这里，本实施方式是为了更好地理解发明的宗旨而具体说明的例子，除非特殊指明，否则本发明不受限定。

[0035] （液晶显示元件）

[0036] 本发明的液晶显示元件是具有夹持于一对基板之间的液晶组合物层的液晶显示元件，是基于对液晶组合物层施加电压使液晶组合物层中的液晶分子发生弗雷德里克兹转变 (Freedericksz Transition) 从而作为光学开关发挥作用的原理的液晶显示元件，就该点而言，可以使用公知惯用的技术。

[0037] 两块基板具有用于使液晶分子发生弗雷德里克兹转变的电极的通常的垂直取向液晶显示元件中，一般采用在两块基板间垂直施加电压的方式。此时，一个电极成为公共电极，另一个电极成为像素电极。以下显示该方式的最典型的实施方式。

[0038] 图 1 是显示本发明的液晶显示元件的一个实施方式的概略立体图。

[0039] 本实施方式的液晶显示元件 10 大体由第一基板 11、第二基板 12、夹持于第一基板 11 与第二基板 12 之间的液晶组合物层 13、设于第一基板 11 中与液晶组合物层 13 相对的面上的公共电极 14、设于第二基板 12 中与液晶组合物层 13 相对的面上的像素电极 15、设于公共电极 14 中与液晶组合物层 13 相对的面上的垂直取向膜 16、设于像素电极 15 中与液晶组合物层 13 相对的面上的垂直取向膜 17 以及设于第一基板 11 与公共电极 14 之间的滤色器 18 构成。

[0040] 作为第一基板 11 和第二基板 12, 使用玻璃基板或塑料基板。

[0041] 作为塑料基板, 使用由丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、环状烯烃树脂等树脂形成的基板。

[0042] 公共电极 14 通常由铟掺杂氧化锡 (ITO) 等具有透明性的材料构成。

[0043] 像素电极 15 通常由铟掺杂氧化锡 (ITO) 等具有透明性的材料构成。

[0044] 像素电极 15 在第二基板 12 上以矩阵状配设。像素电极 15 由 TFT 开关元件所代表的有源元件的漏电极来控制, 该 TFT 开关元件以矩阵状具有作为地址信号线的栅极线和作为数据线的源极线。其中, 在这里, TFT 开关元件的构成并未图示。

[0045] 在为了提高视角特性而进行将像素内的液晶分子的倾倒方向分割为若干区域的像素分割时, 可以在各像素内中设置具有条状、V 字状的图案的狭缝 (不形成电极的部分) 的像素电极。

[0046] 图 2 是显示将像素内分割为 4 个区域时狭缝电极 (梳形电极) 的典型形态的概略平面图。该狭缝电极具有从像素的中央向 4 个方向呈梳齿状的狭缝, 从而未施加电压时相对于基板大体垂直取向的各像素内的液晶分子随着电压的施加使液晶分子的指向矢朝向四个不同的方向, 接近水平取向。其结果是, 能够将像素内的液晶的取向方位分割为多个, 因而具有极宽的视角特性。

[0047] 作为用于进行像素分割的方法, 除了上述在像素电极中设置狭缝的方法以外, 还可以使用在像素内设置线状突起等结构物的方法, 设置像素电极、公共电极以外的电极的方法等。通过这些方法也能够对液晶分子的取向方向进行分割, 但从透射率、制造的容易度出发, 优选使用狭缝电极的构成。设有狭缝的像素电极在未施加电压时对液晶分子没有驱动力, 因而无法对液晶分子赋予预倾角。不过, 通过并用本发明中使用的取向膜材料, 能够赋予预倾角, 并且, 通过与进行了像素分割的狭缝电极组合, 能够实现像素分割所带来的宽视角。

[0048] 本发明中, 具有预倾角是指, 在未施加电压的状态下, 垂直于基板面 (第一基板 11 和第二基板 12 中与液晶组合物层 13 邻接的面) 的方向与液晶分子的指向矢稍微不同的状态。

[0049] 本发明的液晶显示元件是垂直取向 (VA) 型液晶显示元件, 因而未施加电压时液晶分子的指向矢相对于基板面大体垂直取向。为了使液晶分子垂直取向, 一般使用垂直取向膜。作为形成垂直取向膜的材料 (垂直取向膜材料), 可以使用聚酰亚胺、聚酰胺、聚硅氧烷等, 其中优选为聚酰亚胺。

[0050] 垂直取向膜材料可以含有介晶性部位, 但优选与后述聚合性化合物不同, 不含介晶性部位。若垂直取向膜材料含有介晶性部位, 则由于反复施加电压, 从而有时会发生由分子排列紊乱导致的烧屏等。

[0051] 当垂直取向膜由聚酰亚胺形成时, 优选使用将四羧酸二酐和二异氰酸酯的混合物、聚酰胺酸、聚酰亚胺溶解或分散于溶剂中而得的聚酰亚胺溶液, 此时, 聚酰亚胺溶液中的聚酰亚胺的含量优选为 1 质量% 以上 10 质量% 以下, 更优选为 3 质量% 以上 5 质量% 以下, 进一步优选为 10 质量% 以下。

[0052] 另一方面, 当使用聚硅氧烷系的垂直取向膜时, 可以使用将通过将具有烷氧基的硅化合物、醇衍生物和草酸衍生物按规定的配合量比混合并加热而制造的聚硅氧烷溶解而

得的聚硅氧烷溶液。

[0053] 本发明的液晶显示元件含有与由聚酰亚胺等形成的上述垂直取向膜不同的、对取向方向进行约束的聚合物。该聚合物是赋予对液晶分子的预倾角进行固定的功能的物质。

[0054] 使用狭缝电极等,能够使像素内的液晶分子的指向矢在施加电压时向不同的方向倾斜,但在使用了狭缝电极的构成中,在未施加电压时,液晶分子相对于基板面几乎垂直取向,不产生预倾角。可以利用该聚合物赋予适当的预倾角,对施加电压时液晶分子倾斜的方向进行控制。

[0055] 关于本发明的液晶显示元件,将液晶组合物与聚合性化合物的混合物封入到具有控制为大体垂直的垂直取向膜的电极基板间,在电极间施加电压使液晶分子稍微倾斜的状态下,照射紫外线等能量射线,从而使该混合物中的反应性化合物发生聚合而形成聚合物,由此赋予了适当的预倾角。

[0056] 这里,关于该聚合物,通过使数均分子量以聚苯乙烯换算计为 5 万以上,在聚合性化合物的聚合工艺中,能够从与液晶组合物的混合物充分进行相分离,附着于具有垂直取向膜的基板上而形成聚合物层。利用这样的聚合物层,能够赋予施加电压时液晶分子倾斜的方向,同时,能够获得良好的预倾角和整个基板均匀的聚合物层。当聚合物的数均分子量小时,获得的液晶显示元件几乎无法获得预倾角或预倾角不充分。

[0057] 聚合物的数均分子量可以使用 GPC(凝胶渗透色谱)来测定。将附着于具有垂直取向膜的基板上的聚合物层和液晶组合物中存在的聚合物溶解于溶剂,进行 GPC 测定,将获得的聚合物峰的保持时间插入用分子量已知的标准物质制作的分子量校正曲线,从而可以求出聚合物的分子量。作为分子量已知的标准物质,一般广泛使用聚苯乙烯。通过将峰的保持时间插入以该聚苯乙烯为标准物质制作的分子量校正曲线,可以求出聚苯乙烯换算的分子量。一般而言,通过 GPC 测定获得的聚合物的峰较宽。这是因为,聚合物的分子量并不单一,存在分子量分布。一般而言,具有分子量分布的聚合物的分子量以平均分子量来表示。平均分子量有数均分子量、重均分子量、粘均分子量等各种定义,本发明中使用数均分子量。通过使聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5 万以上,能够获得具有良好的预倾角的液晶显示元件,作为其理由,认为是由于,通过使聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5 万以上,聚合物从液晶组合物的相分离顺利进行,附着于具有垂直取向膜的基板上,从而形成具有取向约束能力的聚合物层。聚合物从该液晶组合物的相分离过程,强烈影响聚合物在液晶组合物中的溶解性。聚合物中的低分子量成分对在该液晶组合物中的溶解性的贡献很大。即,低分子量成分越少则聚合物的相分离越活跃。因此认为,平均分子量中,容易受低分子量成分影响的数均分子量良好地反映该相分离的状态。将数均分子量的定义示于以下的数式(1)。

[0058] [数 1]

$$[0059] \quad M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

[0060] (其中, M_n = 数均分子量、 M_i = 作为 i 的分子量、 N_i = 具有分子量 M_i 的分子数量)

[0061] 若聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5 万以上,则低分子量成分少,作为结果,可获得具有良好的预倾角的液晶显示元件,故而优选。若为 7 万以上,则低分子量成分更少,故而更优选。另一方面,若聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量超过 1000 万,则有时

聚合物层的均匀性会降低,因此,优选为 1000 万以下。该聚合物层的均匀性程度也受所使用的垂直取向膜、液晶组合物的影响。这样的外界因素也考虑在内的话,关于聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量,作为能够保持聚合物的均匀性的值,更优选为 400 万以下。

[0062] 本发明中,大体垂直是指,垂直取向的液晶分子的指向矢相对于垂直方向稍微倾斜从而赋予了预倾角的状态。若预倾角在完全垂直取向的情况下设为 90° 、水平取向(平行于基板面的取向)的情况设为 0° ,则大体垂直优选为 $89 \sim 86^\circ$,更优选为 $89 \sim 87^\circ$ 。

[0063] (聚合性化合物)

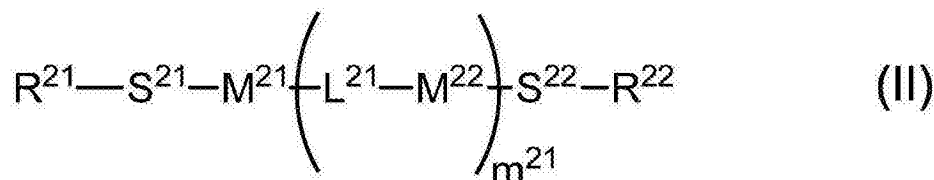
[0064] 形成于本发明的液晶显示元件中的聚合物的数均分子量以聚苯乙烯换算计为 5 万以上,因而形成聚合物的聚合性化合物优选具有 2 官能或 3 官能以上的反应性基团。

[0065] 聚合性化合物中,反应性基团优选为具有光引起的聚合性的取代基。

[0066] 作为聚合性化合物,具体而言,优选为下述通式 (II) 所表示的化合物,

[0067] [化 1]

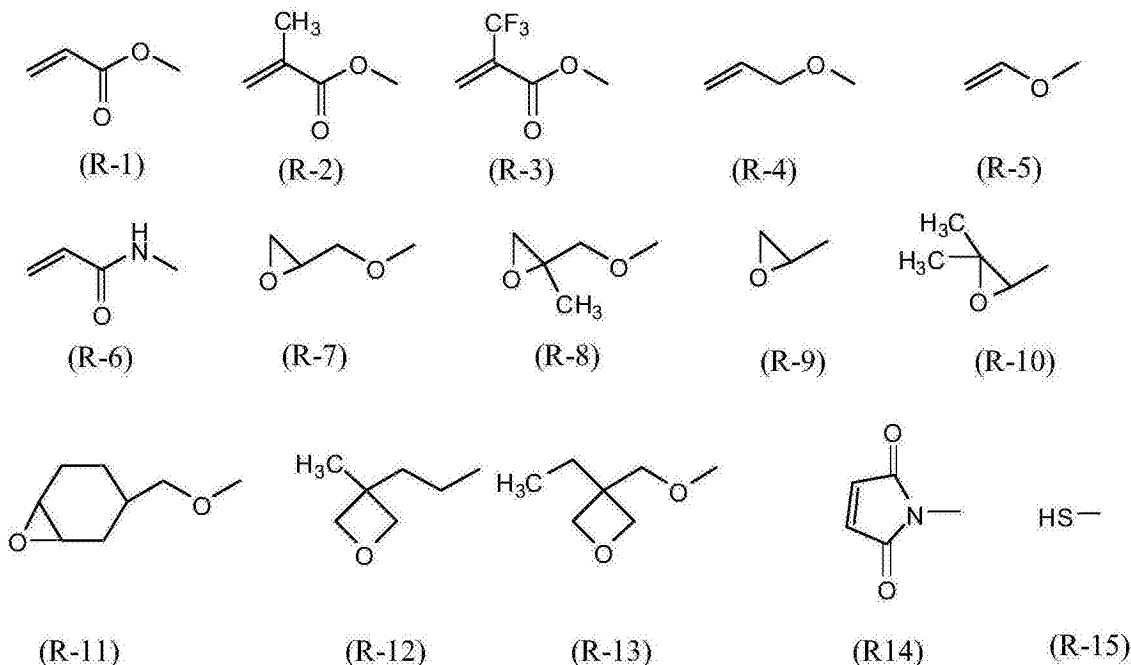
[0068]



[0069] (式中, R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示以下的式 (R-1) 至式 (R-15) 中的任一种,

[0070] [化 2]

[0071]



[0072] S^{21} 和 S^{22} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基或单键,该烷基中的亚甲基在氧原子彼此不直接结合的情况下可被氧原子、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, L^{21} 表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-CH=CH-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-CH=CH-$ 、 $-O-C(=O)-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-C_2H_4-$ 、 $-O-C(=O)-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4O-C(=O)-$ 、 $-C_2H_4C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-CH_2-$ 、 $-CH_2C(=O)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$

-或 $-C\equiv C-$,当存在多个 L^{21} 时,它们可以相同也可以不同, M^{21} 表示1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基,可以为无取代或这些基团中所含的氢原子被氟原子、氯原子、或碳原子数1~8的烷基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氧基、硝基、或

[0073] [化3]

[0074] $-S^{21}-R^{21}$

[0075] 取代, M^{22} 表示1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、萘-2,6-二基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基,可以为无取代或这些基团中所含的氢原子被氟原子、氯原子、或碳原子数1~8的烷基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氧基、硝基、或

[0076] [化4]

[0077] $-S^{21}-R^{21}$

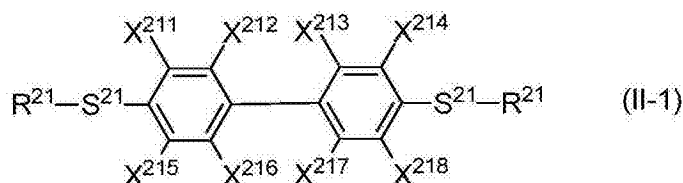
[0078] 取代,当存在多个 M^{22} 时,它们可以相同也可以不同, m^{21} 为0、1、2或3)。

[0079] 式中, R^{21} 和 R^{22} 优选为式(R-1)或式(R-2), L^{21} 优选为单键、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-OCOC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4COO-$ 、 $-OCOCH_2-$ 或 $-CH_2COO-$, M^{21} 和 M^{22} 优选为无取代或具有氟原子或碳原子数1~8的烷基的1,4-亚苯基。 m^{21} 表示0、1、2或3,优选为0、1、或2。

[0080] 进一步详细而言,作为聚合性化合物的通式(II)所表示的化合物,具体而言优选为以下的通式(II-1)所表示的化合物。

[0081] [化5]

[0082]

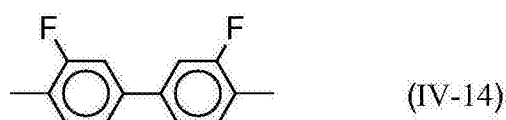
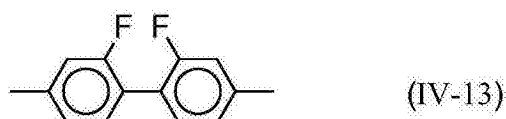
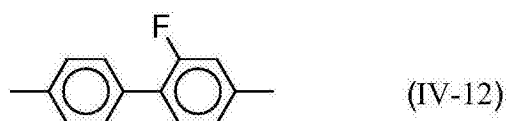
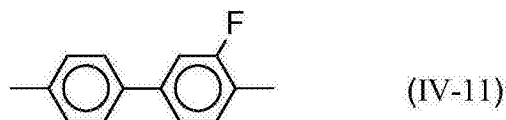


[0083] (式中, R^{21} 和 S^{21} 表示与通式(II)中的 R^{21} 和 S^{21} 同样的意思, $X^{211}\sim X^{218}$ 表示氢或氟。)

[0084] 通式(II)所表示的化合物中,上述联苯骨架的结构优选为式(IV-11)至式(IV-14),优选为式(IV-11)。

[0085] [化6]

[0086]

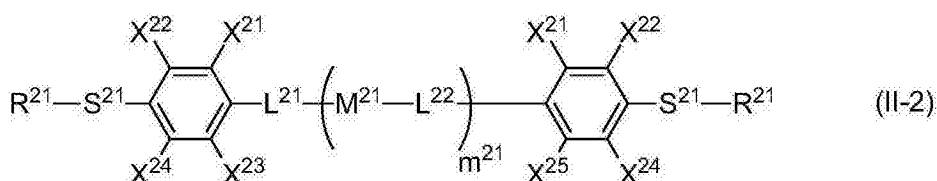


[0087] 含有式 (IV-11) 至式 (IV-14) 所表示的骨架的聚合性化合物在聚合后的取向约束力是最适的,可获得良好的取向状态。

[0088] 此外,作为通式 (II) 所表示的化合物,还可以列举通式 (II-2) 所表示的化合物。

[0089] [化 7]

[0090]



[0091] (式中, R^{21} 、 S^{21} 、 L^{21} 和 M^{21} 表示与通式 (II) 中的 R^{21} 、 S^{21} 、 L^{21} 和 M^{21} 同样的意思, L^{22} 表示与 L^{21} 同样的意思, $X^{21} \sim X^{25}$ 表示氢或氟。)

[0092] 聚合性化合物含有 1 种或 2 种以上,优选含有 1 种~5 种,更优选含有 1 种~3 种。当聚合性化合物的含有率少时,对液晶组合物的取向约束力变弱。相反地,当聚合性化合物的含有率过多时,聚合时所需的能量上升,未聚合而残留的聚合性化合物的量增加,成为显示不良的原因,因此,其含量优选为 0.01~2.00 质量%,更优选为 0.05~1.00 质量%,特别优选为 0.10~0.50 质量%。

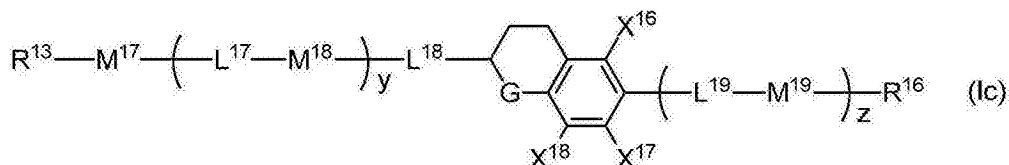
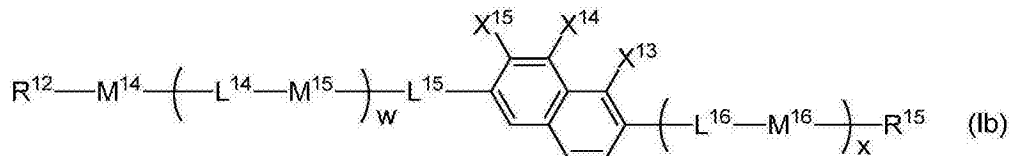
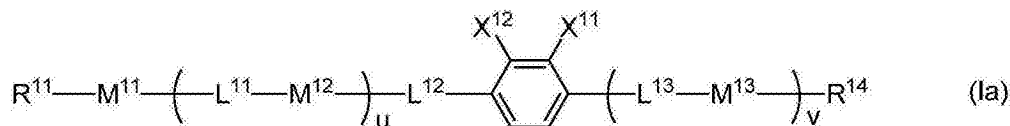
[0093] 对于本发明的聚合性化合物而言,不存在聚合引发剂时聚合也会进行,但也可以为了促进聚合而含有聚合引发剂。作为聚合引发剂,可以列举苯偶姻醚类、二苯甲酮类、苯乙酮类、苯偶酰缩酮类、酰基氧化膦类等。此外,为了提高保存稳定性,可以添加稳定剂。作为能够使用的稳定剂,可以列举例如氢醌类、氢醌单烷基醚类、叔丁基邻苯二酚类、邻苯三酚类、苯硫酚类、硝基化合物类、 β -萘胺类、 β -萘酚类、亚硝基化合物等。

[0094] (液晶组合物)

[0095] 作为本发明的液晶显示元件中使用的液晶组合物,含有介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 为负的化合物。具体而言,可以列举通式 (Ia)、通式 (Ib) 和通式 (Ic) 所表示的化合物。

[0096] [化 8]

[0097]



[0098] 式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 相互独立地表示碳原子数 1 至 10 的烷基或碳原子数 2 至 10 的烯基, 存在于这些基团中的 1 个亚甲基或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O- 或 -S- 取代, 此外, 存在于这些基团中的 1 个或 2 个以上的氢原子可被氟原子或氯原子取代, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 优选为碳原子数 1 至 5 的烷基、碳原子数 1 至 5 的烷氧基、碳原子数 2 至 5 的烯基或碳原子数 2 至 5 的烯氧基, 更优选为碳原子数 1 至 5 的烷基或碳原子数 2 至 5 的烯基, 进一步优选为碳原子数 1 至 3 的烷基或碳原子数 3 的烯基, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 优选为碳原子数 1 至 5 的烷基、碳原子数 1 至 5 的烷氧基或烯氧基, 更优选为碳原子数 1 至 2 的烷基或碳原子数 1 至 2 的烷氧基。

[0099] 当 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 表示烯基时, 优选为以下的结构。

[0100] [化 9]

[0101]



[0102] (式中, 在右端与环结构结合。)

[0103] 上述结构中, 进一步优选为作为碳原子数 2 或 3 的烯基的乙烯基或 1- 丙烯基。

[0104] u 、 v 、 w 、 x 、 y 和 z 相互独立地表示 0、1 或 2, $u+v$ 、 $w+x$ 和 $y+z$ 为 2 以下。

[0105] M^{11} 、 M^{12} 、 M^{13} 、 M^{14} 、 M^{15} 、 M^{16} 、 M^{17} 、 M^{18} 和 M^{19} 相互独立地表示选自

[0106] (a) 反式 -1, 4- 亚环己基 (存在于该基团中的 1 个亚甲基或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O- 或 -S- 取代)、

[0107] (b) 1, 4- 亚苯基 (存在于该基团中的 1 个 -CH = 或不相邻的 2 个以上的 -CH = 可被氮原子取代)、以及

[0108] (c) 1, 4- 亚环己烯基、1, 4- 双环 (2. 2. 2) 亚辛基、哌啶 -2, 5- 二基、萘 -2, 6- 二基、1, 2, 3, 4- 四氢化萘 -2, 6- 二基和十氢化萘 -2, 6- 二基组成的组中的基团, 上述基团 (a)、基团 (b) 或基团 (c) 中所含的氢原子各自可被氰基、氟原子、三氟甲基、三氟甲氧基或氯原子取代, 当存在多个 M^{12} 、 M^{13} 、 M^{15} 、 M^{16} 、 M^{18} 和 M^{19} 时, 它们可以相同也可以不同, 各自独立地优选

为反式-1, 4- 亚环己基或 1, 4- 亚苯基。

[0109] L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 、 L^{14} 、 L^{15} 、 L^{16} 、 L^{17} 、 L^{18} 和 L^{19} 相互独立地表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 或 $-C\equiv C-$ ，当存在多个 L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} 、 L^{16} 、 L^{17} 和 L^{19} 时，它们可以相同也可以不同， L^{12} 、 L^{15} 和 L^{18} 相互独立地优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 或 $-CF_2O-$ ，进一步优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-$ 或 $-CH_2O-$ 。所存在的 L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} 、 L^{16} 、 L^{17} 和 L^{19} 相互独立地优选为单键、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-CF_2O-$ ，进一步优选为单键。

[0110] X^{11} 和 X^{12} 相互独立地表示三氟甲基、三氟甲氧基或氟原子，优选为氟原子。 X^{13} 、 X^{14} 和 X^{15} 相互独立地表示氢原子、三氟甲基、三氟甲氧基或氟原子，任一个表示氟原子，优选全部为氟原子。 X^{16} 、 X^{17} 和 X^{18} 相互独立地表示氢原子、三氟甲基、三氟甲氧基或氟原子， X^{16} 、 X^{17} 和 X^{18} 中的任一个表示氟原子， X^{16} 和 X^{17} 不同时表示氟原子， X^{16} 和 X^{18} 不同时表示氟原子， X^{16} 优选为氢原子， X^{17} 和 X^{18} 优选为氟原子。

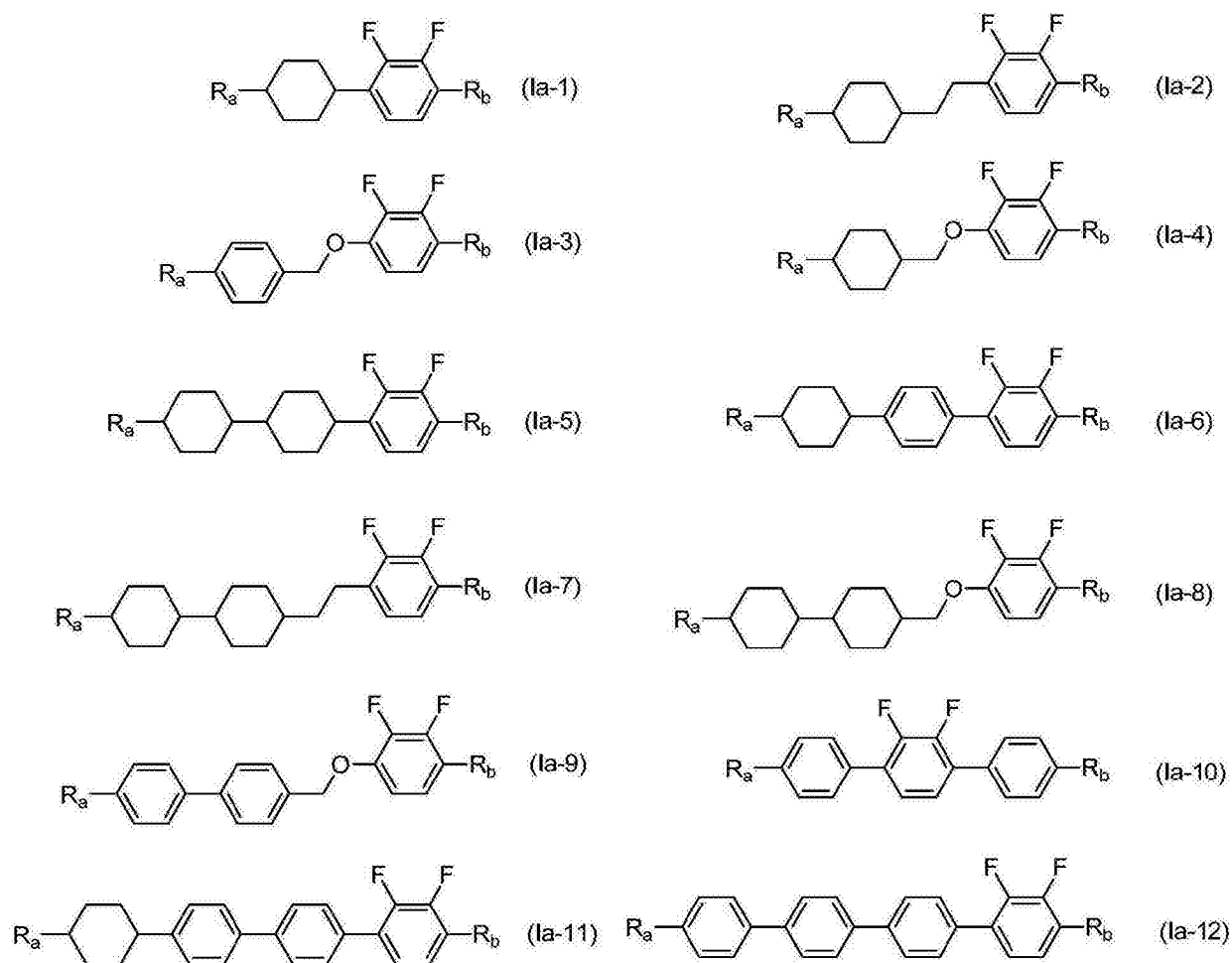
[0111] G 表示亚甲基或 $-O-$ ，优选为 $-O-$ 。

[0112] 通式 (Ia)、通式 (Ib) 和通式 (Ic) 所表示的化合物中，特别优选通式 (Ia) 所表示的化合物。

[0113] 通式 (Ia) 所表示的化合物优选为选自以下的通式 (Ia-1) ~ 通式 (Ia-12) 的化合物。

[0114] [化 10]

[0115]

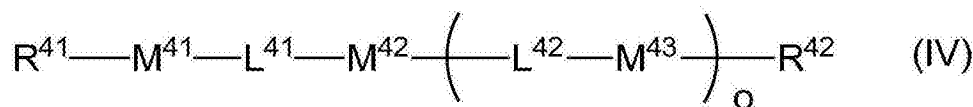


[0116] (式中, R_a 和 R_b 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 7 的烷基、烷氧基、碳原子数 2 ~ 6 的烯基、烯氧基, 该烷基、烯基、烷氧基、烯氧基中的亚甲基在氧原子不连续结合的情况下可以在 1 个位置以上被氧取代, 烷基、烯基、烷氧基、烯氧基中的氢原子可在 1 个位置以上被氟取代, R_a 优选为碳原子数 1 ~ 5 的烷基、烷氧基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基, R_b 优选为碳原子数 1 ~ 5 的烷基、烷氧基。)

[0117] 本发明的液晶显示元件所使用的液晶组合物中介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 为负的化合物的含量优选为 10 至 60 质量%, 进一步优选为 15 至 50 质量%。作为本发明的液晶显示元件所使用的液晶组合物, 可以含有介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 大体为零的化合物。具体而言, 优选含有通式 (IV) 所表示的化合物。

[0118] [化 11]

[0119]



[0120] 式中, R^{41} 和 R^{42} 相互独立地表示碳原子数 1 至 10 的烷基或碳原子数 2 至 10 的烯基, 存在于这些基团中的 1 个亚甲基或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O- 或 -S- 取代, 此外, 存在于这些基团中的 1 个或 2 个以上的氢原子可被氟原子或氯原子取代, 优选为碳原子数 1 至 5 的烷基、烷氧基或碳原子数 2 至 5 的烯基。

[0121] 当 R^{41} 和 R^{42} 表示烯基时, 优选为以下的结构。

[0122] [化 12]

[0123]



[0124] (式中, 在右端与环结构结合。)

[0125] 上述结构中, 进一步优选为作为碳原子数 2 或 3 的烯基的乙烯基或 1- 丙烯基。

[0126] o 表示 0、1 或 2, 优选为 0 或 1。

[0127] M^{41} 、 M^{42} 和 M^{43} 相互独立地表示选自由

[0128] (d) 反式 -1, 4- 亚环己基 (存在于该基团中的 1 个亚甲基或不相邻的 2 个以上的亚甲基可被 -O- 或 -S- 取代),

[0129] (e) 1, 4- 亚苯基 (存在于该基团中的 1 个 -CH = 或不相邻的 2 个以上的 -CH = 可被氮原子取代)、3- 氟 -1, 4- 亚苯基、3, 5- 二氟 -1, 4- 亚苯基, 以及

[0130] (f) 1, 4- 亚环己烯基、1, 4- 双环 (2. 2. 2) 亚辛基、哌啶 -2, 5- 二基、萘 -2, 6- 二基、十氢化萘 -2, 6- 二基和 1, 2, 3, 4- 四氢化萘 -2, 6- 二基组成的组中的基团, 当存在多个 M^{43} 时, 它们可以相同也可以不同, 优选为反式 -1, 4- 亚环己基、1, 4- 亚苯基或 3- 氟 -1, 4- 亚苯基, 更优选为反式 -1, 4- 亚环己基或 1, 4- 亚苯基。

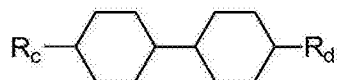
[0131] L^{41} 和 L^{42} 相互独立地表示单键、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH = CH-、-CH = N-N = CH- 或 -C ≡ C-, 当存在多个 L^{42} 时, 它们可以相同也可以不同, 优选为单键、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O- 或 -CH = CH-, 更优选为单键或 -CH₂CH₂-, 特别优选为单键。

[0132] 作为优选的通式 (IV) 所表示的化合物, 可以列举通式 (IV-1) ~ 通式 (IV-6) 所表

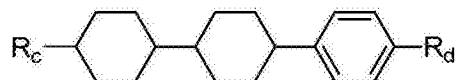
示的化合物。

[0133] [化 13]

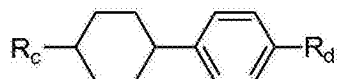
[0134]



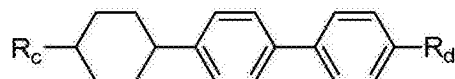
(IV-1)



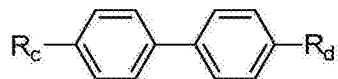
(IV-4)



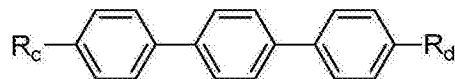
(IV-2)



(IV-5)



(IV-3)



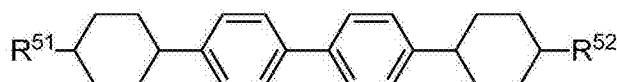
(IV-6)

[0135] (式中, R_c 和 R_d 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 7 的烷基、烷氧基、碳原子数 2 ~ 6 的烯基、烯氧基, 烷基、烯基、烷氧基、烯氧基中的亚甲基在氧原子不连续结合的情况下可以在 1 个位置以上被氧取代, 基团中的氢原子可在 1 个位置以上被氟取代。)

[0136] 作为其他介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 大体为零的化合物, 也可以含有 1 种或 2 种以上的通式 (VIII-a)、通式 (VIII-c) 或通式 (VIII-d) 所表示的化合物。

[0137] [化 14]

[0138]

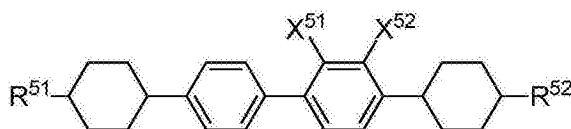


(VIII-a)

[0139] (式中, R^{51} 和 R^{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基。)

[0140] [化 15]

[0141]

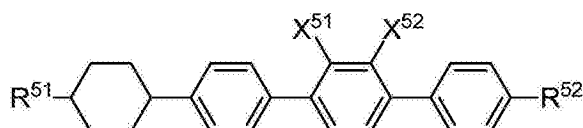


(VIII-c)

[0142] (式中, R^{51} 和 R^{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, X^{51} 和 X^{52} 各自独立地表示氟原子或氢原子, X^{51} 和 X^{52} 中的至少一个为氟原子, 不会两者都为氟原子。)

[0143] [化 16]

[0144]



(VIII-d)

[0145] (式中, R^{51} 和 R^{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基, X^{51} 和 X^{52} 各自独立地表示氟原子或氢原子, X^{51} 和 X^{52} 中的至少一个为氟原子, 不会两者都为氟原子。)

[0146] 本发明的液晶显示元件所使用的液晶组合物中介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 大体为

零的化合物的含量优选为 10 至 80 质量%，进一步优选为 20 至 70 质量%，进一步优选为 25 至 60 质量%。

[0147] 本发明的液晶组合物在 25℃时的介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 为 -2.0 至 -8.0, 优选为 -2.0 至 -6.0, 更优选为 -2.0 至 -5.0, 特别优选为 -2.5 至 -4.0。

[0148] 本发明的液晶组合物在 20℃时的折射率各向异性 (Δn) 为 0.08 至 0.14, 更优选为 0.09 至 0.13, 特别优选为 0.09 至 0.12。进一步详细而言, 当对应薄的单元间隔时, 优选为 0.10 至 0.13, 当对应厚的单元间隔时, 优选为 0.08 至 0.10。

[0149] 本发明的液晶组合物在 20℃时的粘度 (η) 为 10 至 30mPa·s, 更优选为 10 至 25mPa·s, 特别优选为 10 至 22mPa·s。

[0150] 本发明的液晶组合物在 20℃时的旋转粘度 (γ_1) 为 60 至 130mPa·s, 更优选为 60 至 110mPa·s, 特别优选为 60 至 100mPa·s。

[0151] 本发明的液晶组合物在 20℃时的旋转粘度 (γ_1) 与弹性常数 (K_{33}) 之比 (γ_1/K_{33}) 为 3.5 至 9.0mPa·s·pN⁻¹, 更优选为 3.5 至 8.0mPa·s·pN⁻¹, 特别优选为 3.5 至 7.0mPa·s·pN⁻¹。

[0152] 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℃至 120℃, 更优选为 70℃至 100℃, 特别优选为 70℃至 85℃。

[0153] (液晶显示元件的制造方法)

[0154] 参照图 1 对本发明的液晶显示元件的制造方法进行说明。

[0155] 在第一基板 11 的形成有公共电极 14 的面和第二基板 12 的形成有像素电极 15 的面上涂布垂直取向材料, 通过加热形成垂直取向膜 16、17。

[0156] 当垂直取向材料为聚酰亚胺时, 作为高分子化合物前体, 可以列举例如将四羧酸二酐和二异氰酸酯的混合物、聚酰胺酸、聚酰亚胺溶解或分散于溶剂而得的聚酰亚胺溶液等。该聚酰亚胺溶液中的聚酰亚胺的含量优选为 1 质量%以上 10 质量%以下, 更优选为 3 质量%以上 5 质量%以下。

[0157] 此外, 当垂直取向材料为聚硅氧烷时, 作为高分子化合物前体, 可以列举例如通过将具有烷氧基的硅化合物、具有卤代烷氧基的硅化合物、醇和草酸按规定的配合量比混合并加热而合成聚硅氧烷, 并将其溶解于溶剂而得的聚硅氧烷溶液等。

[0158] 将垂直取向材料以覆盖公共电极 14 以及像素电极 15 及其狭缝部 (图示略) 的方式分别涂布或印刷在第一基板 11 和第二基板 12 上后, 进行加热等处理。由此, 经涂布或印刷的取向材料中所含的高分子化合物前体进行聚合和固化, 形成高分子化合物, 形成垂直取向膜 16、17。在此, 进行加热处理时, 其温度优选为 80℃以上, 更优选为 150 ~ 200℃。

[0159] 接下来, 使第一基板 11 与第二基板 12 重合, 在其间封入含有液晶组合物和聚合性化合物的液晶组合物层 13。

[0160] 具体而言, 对于第一基板 11 和第二基板 12 中任一方的形成有垂直取向膜 16、17 的面, 散布用于确保单元间隔的间隔凸起物、例如塑料珠等, 并且例如通过丝网印刷法使用环氧粘接剂等来印刷密封部。

[0161] 然后, 将第一基板 11 和第二基板 12 以使垂直取向膜 16、17 相对的方式隔着间隔凸起物和密封部贴合, 注入含有液晶分子的液晶组合物。

[0162] 之后, 进行加热等使密封部固化, 从而将液晶组合物密封于第一基板 11 与第二基

板 12 之间。

[0163] 除了上述那样的、将含有液晶组合物和聚合性化合物的液晶组合物层 13 封入第一基板 11 与第二基板 12 之间的方法以外,还可以通过下述方法注入:将含有液晶组合物和聚合性化合物的液晶组合物层 13 滴在第一基板 11 上,然后在真空中贴合第二基板 12。

[0164] 如上操作,将含有液晶组合物和聚合性化合物的液晶组合物层 13 注入至第一基板 11 与第二基板 12 的基板之间后,接下来,使用电压施加设备在公共电极 14 与像素电极 15 之间施加电压。电压例如以 5 ~ 30(V) 的大小施加。由此,产生相对于第一基板 11 中与液晶组合物层 13 邻接的面(与液晶组合物层 13 相对的面)、和第二基板 12 中与液晶组合物层 13 邻接的面(与液晶组合物层 13 相对的面)成规定角度的方向的电场,液晶分子 19 从第一基板 11 和第二基板 12 的法线方向向规定方向倾斜而取向。此时,液晶分子 19 的倾角与后述的工序中对液晶分子 19 赋予的预倾角 θ 大体相等。因此,通过适当调节电压的大小,能够对液晶分子 19 的预倾角 θ 的大小进行控制(参照图 3)。

[0165] 进而,在施加了电压的状态下,例如从第一基板 11 的外侧对液晶组合物层 13 照射能量射线,从而使垂直取向膜 16、17 中的聚合性化合物发生聚合,生成第 2 高分子化合物。作为此时的能量射线,特别优选为紫外光。

[0166] 使用紫外光时,作为产生紫外线的灯,可以使用金属卤化物灯、高压水银灯、超高压水银灯等。此外,作为所照射的紫外线的波长,优选照射波长区域不在液晶组合物的吸收波长区域的紫外线,优选根据需要对紫外线进行过滤而使用。所照射的紫外光的强度可以为一定,也可以不为一定,改变照射强度时,各强度的照射时间也是任意的,当采用 2 阶段以上的照射工序时,优选第 2 阶段以后的照射工序的照射强度选择比第 1 阶段的照射强度弱的强度,优选第 2 阶段以后的总照射时间比第 1 阶段的照射时间长且照射总能量大。此外,当不连续地改变照射强度时,优选总照射工序时间的前半部分的平均照射光强度比后半部分的平均照射强度强,更优选刚开始照射的强度最强,进一步优选随着照射时间的流逝,照射强度一直持续减少,直至某个一定的值。此时的紫外线 UV 强度优选为 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$,更优选多阶段照射时的第 1 阶段、或不连续地改变照射强度时的整个照射工序中的最高照射强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ 且多阶段照射时第 2 阶段以后、或不连续地改变照射强度时的最低照射强度为 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$ 。此外,照射总能量优选为 $10\text{J} \sim 300\text{J}$,更优选为 $50\text{J} \sim 250\text{J}$,进一步优选为 $100\text{J} \sim 250\text{J}$ 。

[0167] 此时,施加电压可以为交流也可以为直流。

[0168] 照射时的温度优选在能够保持本发明的液晶组合物的液晶状态的温度范围内。优选在接近室温的温度、即典型而言 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 的温度下进行聚合。

[0169] 其结果是,含有液晶组合物和聚合性化合物的液晶组合物层 13 中的聚合性化合物发生聚合,该聚合物形成与垂直取向膜 16、17 的取向控制部固着的取向约束部(图示略)。该取向约束部具有在非驱动状态下对位于液晶组合物层 13 中与垂直取向膜 16、17 的界面附近的液晶分子 19 赋予预倾角 θ 的功能。其中,这里从第一基板 11 的外侧照射紫外光,也可以从第二基板 12 的外侧照射,还可以从第一基板 11 和第二基板 12 双方的基板外侧照射。

[0170] 这样,本发明的液晶显示元件中,在液晶组合物层 13 中,液晶分子 19 具有规定的预倾角 θ 。由此,与完全未实施预倾角处理的液晶显示元件和具备该液晶显示元件的液晶

显示装置相比,具有大幅提高对于驱动电压的响应速度的特征。

[0171] 本发明的液晶显示元件尤其对有源矩阵驱动用液晶显示元件是有用的。

[0172] 实施例

[0173] 以下列举实施例进一步详细地对本发明进行描述,但本发明不限于这些实施例。此外,以下例示的组合物中的“%”意思是“质量%”。

[0174] 首先,制作具备包含透明的公共电极的透明电极层和滤色器层的第一基板(公共电极基板)和具备具有由有源元件驱动的透明像素电极的像素电极层的第二基板(像素电极基板)。像素电极基板中,作为各像素电极,使用为了对液晶分子的取向进行分割而以像素电极中存在没有电极的狭缝的方式对ITO进行蚀刻而得的电极。

[0175] 公共电极基板和像素电极基板上分别形成包含聚酰亚胺的垂直取向膜。作为垂直取向膜形成材料,使用JSR公司制的JALS2096。将含有聚合性化合物的聚合性液晶组合物夹持于形成有垂直取向膜的公共电极基板和像素电极基板后,使密封剂固化,形成聚合性液晶组合物层。此时,使用厚度 $3\mu\text{m}$ 的间隔物使聚合性液晶组合物层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

[0176] 结束上述工序后,以公共电极与像素电极之间施加了7V矩形交流电场的状态照射紫外线,使聚合性液晶组合物层中的聚合性化合物发生聚合,从而获得液晶显示元件。作为照射装置,使用牛尾电机公司制UIS-S2511RZ,作为紫外线灯,使用牛尾电机公司制USH-250BY。通过该工序,液晶显示元件中的液晶分子被赋予预倾角。

[0177] 在此,预倾角如图3所示进行定义。进行了完全垂直取向时,预倾角(θ)为 90° ,被赋予了预倾角时,预倾角(θ)变得小于 90° 。本发明中,通过使用Autronic公司制TBA-105的晶体旋转法来测定液晶显示元件的预倾角。

[0178] 测定了预倾角后,测定通过液晶组合物所含有的聚合性化合物的聚合所生成的聚合物的分子量。以下对该测定方法进行说明。首先,将公共电极基板和像素电极基板剥离,制成短条状的小片。将该小片与附着于表面的液晶组合物一起浸渍于和光纯药公司制高效液相色谱用四氢呋喃,使用振荡机剧烈振荡10分钟。通过过滤将四氢呋喃中的基板碎片等除去,使用GPC(东曹公司制GPC-8020),测定溶出于四氢呋喃中的聚合物的聚苯乙烯换算分子量。

[0179] 此外,本发明中,用扫描型电子显微镜对形成于垂直取向膜上的聚合性化合物的聚合物的外观进行观察。对该观察方法进行说明。将制作的液晶显示元件的公共电极基板和像素电极基板剥离,切成能够设置于扫描型电子显微镜的试样台上的大小。用丙酮轻轻地流过该元件切断片表面,将附着的液晶组合物除去。使用溅射装置在元件切断片的表面涂装铂,赋予导电性。使用扫描型电子显微镜(日本电子公司制JSM6010-LA)在加速电压15kV、倍率1万倍的条件下对该试样进行观察。

[0180] 这里,本发明中,测定液晶显示元件中的聚合性化合物的残留量,确认到制作的液晶显示元件中未聚合的聚合性化合物的残留量低于检测下限。对该聚合性化合物的残留量的测定方法进行说明。首先,将液晶显示元件分解,获得含有液晶组合物、聚合物、未聚合的聚合性化合物的溶出成分的乙腈溶液。将其用高效液相色谱(WATERS CORPORATION制ACQUITY UPLC)进行分析,测定各成分的峰面积。从作为指标的液晶化合物的峰面积与未聚合的聚合性化合物的峰面积之比,确定残留的聚合性化合物的量。从该值和最初添加的聚合性化合物的量,确定聚合性化合物残留量。这里,聚合性化合物的残留量的检测极限为

100ppm。

[0181] 实施例中,对于化合物的记载使用以下的简写。

[0182] (侧链)

[0183] $-n-C_nH_{2n+1}$ 碳原子数 n 的直链状的烷基

[0184] $n-C_nH_{2n+1}-$ 碳原子数 n 的直链状的烷基

[0185] $-On-OC_nH_{2n+1}$ 碳原子数 n 的直链状的烷氧基

[0186] $nO-C_nH_{2n+1}O-$ 碳原子数 n 的直链状的烷氧基

[0187] $-V-CH=CH_2$

[0188] $V-CH_2=CH-$

[0189] $-V1-CH=CH-CH_3$

[0190] $1V-CH_3-CH=CH-$

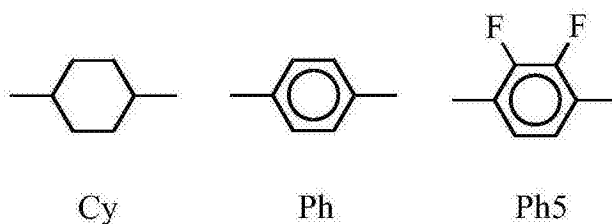
[0191] $-2V-CH_2-CH_2-CH=CH_3$

[0192] $V2-CH_3=CH-CH_2-CH_2-$

[0193] (环结构)

[0194] [化 17]

[0195]



[0196] 实施例中测定的特性如下所述。

[0197] T_{ni} :向列相-各向同性液体相转变温度($^{\circ}C$)

[0198] Δn : $20^{\circ}C$ 时的折射率各向异性

[0199] $\Delta \epsilon$: $20^{\circ}C$ 时的介电常数各向异性

[0200] γ_1 : $20^{\circ}C$ 时的旋转粘度($mPa \cdot s$)

[0201] K_{33} : $20^{\circ}C$ 时的弹性常数 K_{33} (pN)

[0202] 调制 LC-1 至 LC-5 的液晶组合物并测定其物性值。液晶组合物的构成及其物性值的结果如表 1 所示。

[0203] [表 1]

[0204]

	LC-1	LC-2
5-Ph-Ph-1	10	
5-Ph-Ph-01	6	
3-Cy-Cy-V		41
3-Cy-Cy-V1		2

3-Cy-Cy-2	15	
3-Cy-Cy-4	8	
3-Cy-Cy-5	4	
3-Cy-Cy-Ph-1	7	
3-Cy-Cy-Ph-3	4	
3-Cy-10-Ph5-01	6	
3-Cy-10-Ph5-02	7	5
2-Cy-Cy-10-Ph5-02	7	
3-Cy-Cy-10-Ph5-02	6	3
4-Cy-Cy-10-Ph5-02	2	3
V-Cy-Cy-10-Ph5-02		9
3-Cy-Ph-Ph5-03	6	3
3-Cy-Ph-Ph5-04	6	3
4-Cy-Ph-Ph5-03	4	3
5-Cy-Ph-Ph5-03	2	
1V-Cy-10-Ph5-02		10
V2-Ph-Ph5-Ph-2V		11
V2-Ph-Ph5-Ph-2		7
合计 [%]	100	100
T _{ni} [°C]	76.0	75.3
Δ n	0.102	0.109
Δ ε	-2.9	-3.1
γ ₁ [mPa • s]	122	83
K ₃₃ [PN]	13.0	14.8

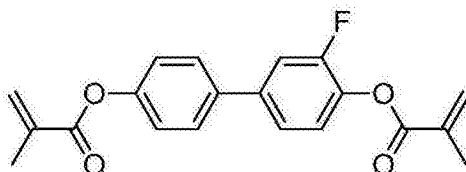
$\gamma_1/K_{33} [\text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{pN}^{-1}]$	9.4	5.6
--	-----	-----

[0205] (实施例 1)

[0206] 相对于 100% 的液晶组合物 LC-1 添加 0.4% 的

[0207] [化 18]

[0208]



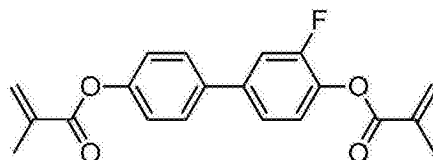
[0209] 所示的聚合性化合物 A 并均匀溶解,从而调制聚合性液晶组合物 CLC-1。使用 CLC-1,按照前述方法制作液晶显示元件。其中,在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中,使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,经 1000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.9° ,紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 81.3° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 7 万 5000。将用扫描型电子显微镜对实施例 1 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察的结果示于图 4。观察到垂直取向膜上附着有无数因聚合性化合物的聚合生成的聚合物微粒的状态。

[0210] (实施例 2)

[0211] 相对于 100% 的液晶组合物 LC-2 添加 0.4% 的

[0212] [化 19]

[0213]



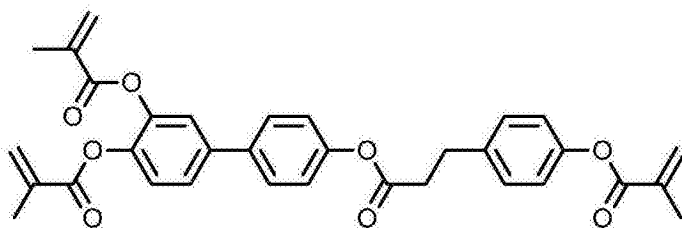
[0214] 所示的聚合性化合物 A 并均匀溶解,从而调制聚合性液晶组合物 CLC-2。使用 CLC-2,按照前述方法制作液晶显示元件。其中,在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中,使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $20\text{mW}/\text{cm}^2$,经 5000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.3° ,紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 85.2° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 49 万 5000。将用扫描型电子显微镜对实施例 2 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察的结果示于图 5。观察到垂直取向膜上附着有无数因聚合性化合物的聚合生成的聚合物微粒的状态。

[0215] (实施例 3)

[0216] 相对于 100% 的液晶组合物 LC-2 添加 0.4% 的

[0217] [化 20]

[0218]



[0219] 所示的聚合性化合物 B 并均匀溶解,从而调制聚合性液晶组合物 CLC-3。使用 CLC-3,按照前述方法制作液晶显示元件。其中,在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中,使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,经 1000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.1° ,紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 85.4° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 60 万 8000。将用扫描型电子显微镜对实施例 3 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察的结果示于图 6。观察到垂直取向膜上附着有无数因聚合性化合物的聚合生成的聚合物微粒的状态。

[0220] (比较例 1)

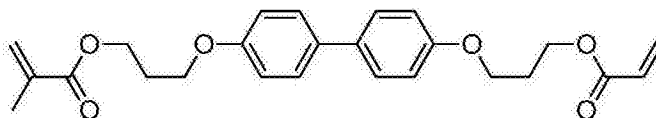
[0221] 使用 CLC-2,按照前述方法制作液晶显示元件。其中,在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中,使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,经 1000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.3° ,紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 87.8° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2 万 7000。将用扫描型电子显微镜对比较例 1 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察的结果示于图 7。与实施例不同,未观察到在垂直取向膜上附着有聚合物微粒的状态。

[0222] (比较例 2)

[0223] 相对于 100% 的液晶组合物 LC-2 添加 0.4% 的

[0224] [化 21]

[0225]



[0226] 所示的聚合性化合物 C 并均匀溶解,从而调制聚合性液晶组合物 CLC-4。使用 CLC-4,按照前述方法制作液晶显示元件。其中,在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中,使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,经 1000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.5° ,紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 89.0° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2200。将用扫描型电子显微镜对比较例 2 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察的结果示于图 8。与实施例不同,未观察到在垂直取向膜上附着有聚合物微粒的状态。

[0227] (比较例 3)

[0228] 使用 CLC-4, 按照前述方法制作液晶显示元件。其中, 在以公共电极与像素电极间施加了 7V 的矩形交流电场的状态照射紫外线的工序中, 使用牛尾电机公司制紫外线累计光量计 UIT-150 在中心波长 365nm 的条件下测定的照度调整为 $20\text{mW}/\text{cm}^2$, 经 5000 秒照射累计光量 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线。该紫外线照射工序之前测定的液晶显示元件的预倾角为 87.5° , 紫外线照射工序之后测定的液晶显示元件的预倾角为 88.3° 。通过照射紫外线而生成的聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 1600。将用扫描型电子显微镜对比较例 3 的液晶显示元件的垂直取向膜上进行观察得到的结果示于图 9。与实施例不同, 未观察到在垂直取向膜上附着有聚合物微粒的状态。

[0229] 将以上的实施例和比较例的结果汇总于表 2。表 2 中“通过紫外线照射工序生成的预倾角”表示紫外线照射工序后的预倾角与紫外线照射工序前相比减少了多少度, 优选其为正值且为 $1 \sim 2^\circ$ 以上。从表 2 可知, 实施例 1 ~ 3 的液晶显示元件的通过紫外线照射工序生成的预倾角均为正值且为 $1 \sim 2^\circ$ 以上。而比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 通过紫外线照射工序生成的预倾角不是正值, 而是负值 (更为垂直取向)。这就无法对液晶分子的倾倒方向进行控制, 存在发生显示不良等情况, 作为液晶显示元件品质差。

[0230] 实施例 1 ~ 3 的液晶显示元件和比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 形成于垂直取向膜上的聚合性化合物的聚合物的状态大为不同。根据扫描型电子显微镜观察, 实施例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 聚合性化合物的聚合物微粒大量附着于垂直取向膜上。而比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 垂直取向膜上未见任何聚合物微粒。认为, 比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 最初在垂直取向膜上未附着聚合性化合物的聚合物, 因此未生成优选的预倾角。

[0231] 从该聚合物的数均分子量测定结果来看, 实施例 1 ~ 3 的液晶显示元件中均为 5 万以上, 而比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中均为 5 万以下。即认为, 实施例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 通过照射紫外线, 聚合性化合物的聚合物的分子量变得充分大, 结果聚合物从液晶组合物分离, 形成微粒附着于垂直取向膜上。另一方面认为, 比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 聚合性化合物的聚合物的分子量未变得充分大, 因此未从液晶组合物分离而附着于垂直取向膜上。这里, 如上所述, 比较例 1 ~ 3 的液晶显示元件中, 聚合性化合物的残留量也低于检测下限, 确认到聚合反应已结束。

[0232] 利用以上那样将聚合性化合物的聚合物的数均分子量设为 5 万以上的本发明的液晶显示元件, 能够实现良好的预倾角的生成, 获得高的显示品质。

[0233] [表 2]

[0234]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
液晶组合物	LC-1	LC-2	LC-2	LC-2	LC-2	LC-2
聚合性化合物	A	A	B	A	C	C
中心波长365nm时的 照度[mW/cm ²]	100	20	100	100	100	20
聚合物的 数均分子量	75,000	495,000	608,000	27,000	2,200	1,600
聚合物微粒在垂直 取向膜表面的附着	○	○	○	×	×	×
紫外线照射工序 前的预倾角[°]	87.9	87.3	87.1	87.3	87.5	87.5
紫外线照射工序 后的预倾角[°]	81.3	85.2	85.4	87.8	89.0	88.3
通过紫外线照射 工序生成的预倾角[°]	6.6	2.1	1.7	-0.5	-1.5	-0.8

[0235] 符号说明

[0236] 10:液晶显示元件;11:第一基板;12:第二基板;13:液晶组合物层;14:公共电极;15:像素电极;16:垂直取向膜;17:垂直取向膜;18:滤色器;19:液晶分子。

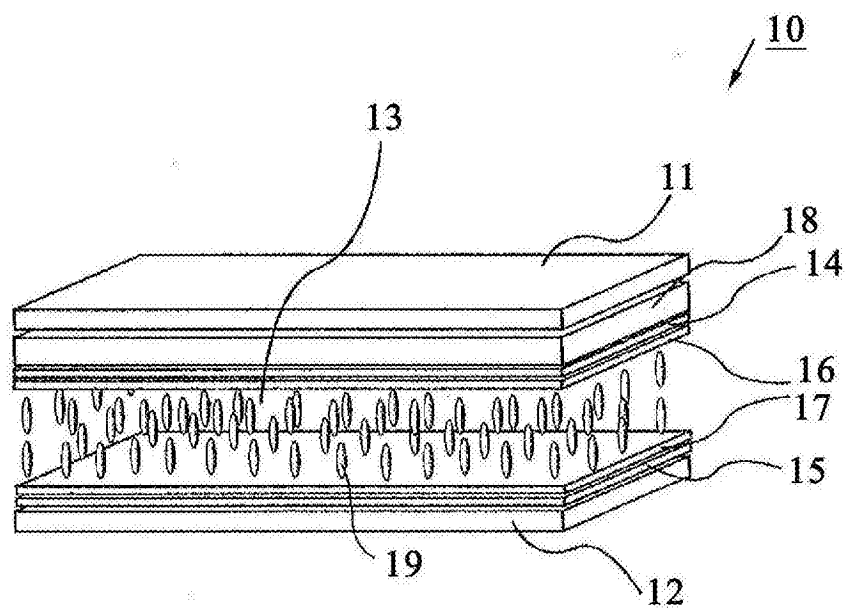


图 1

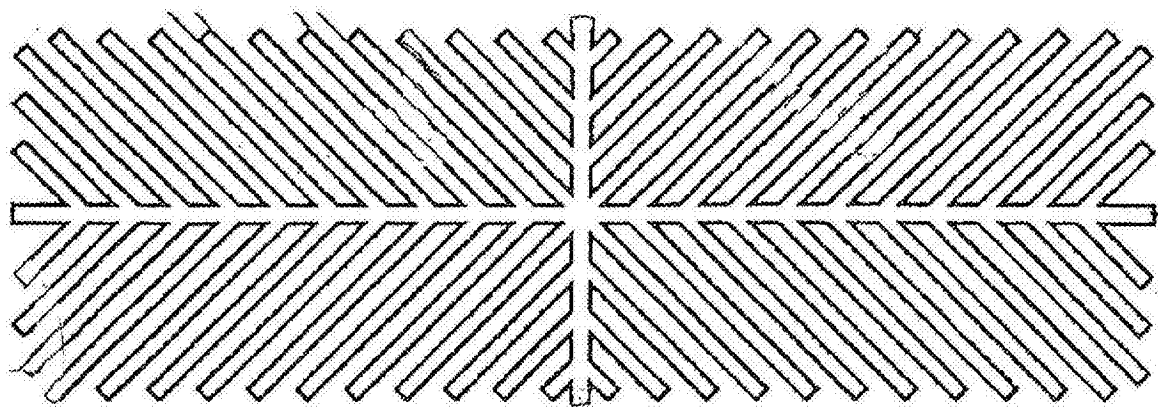


图 2

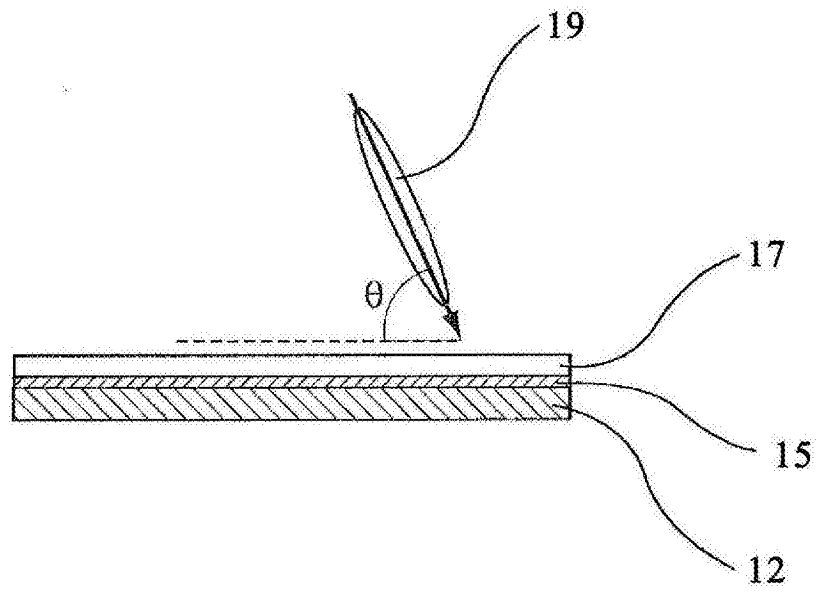


图 3

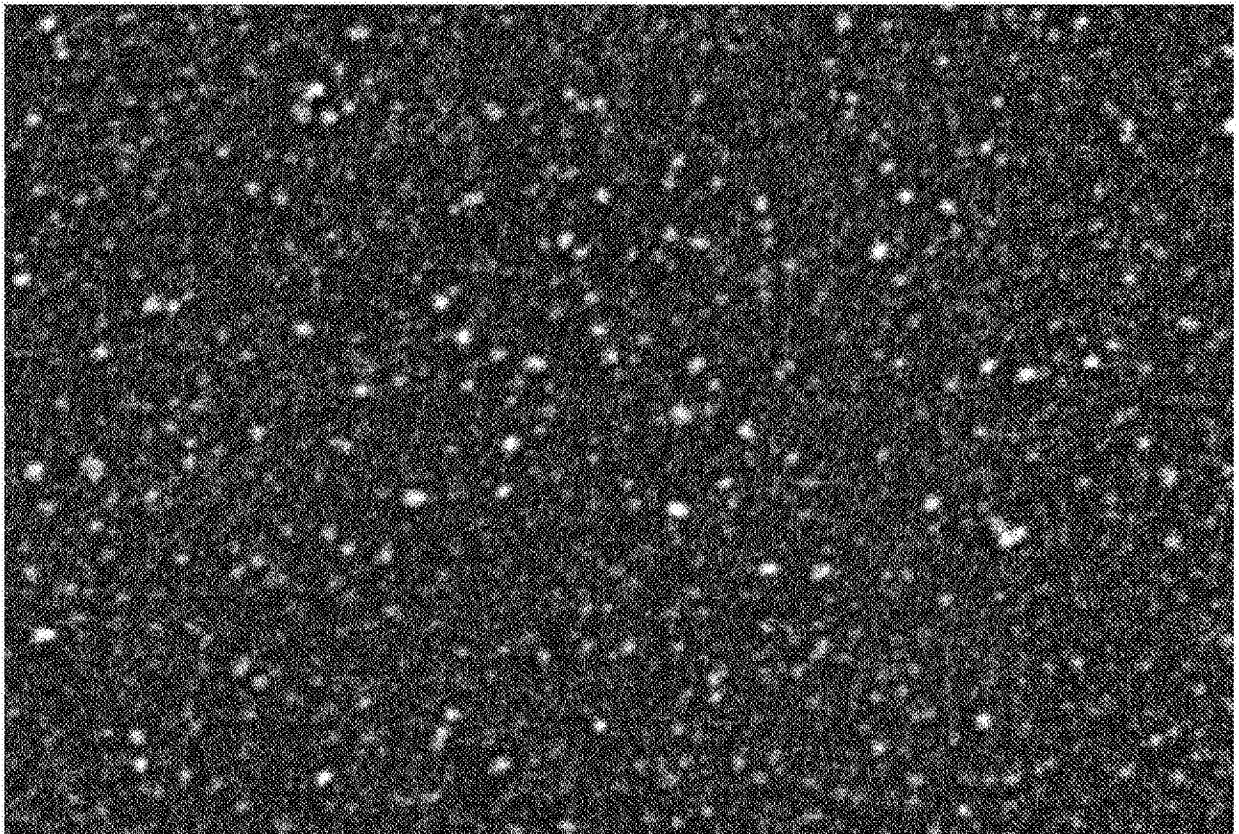


图 4

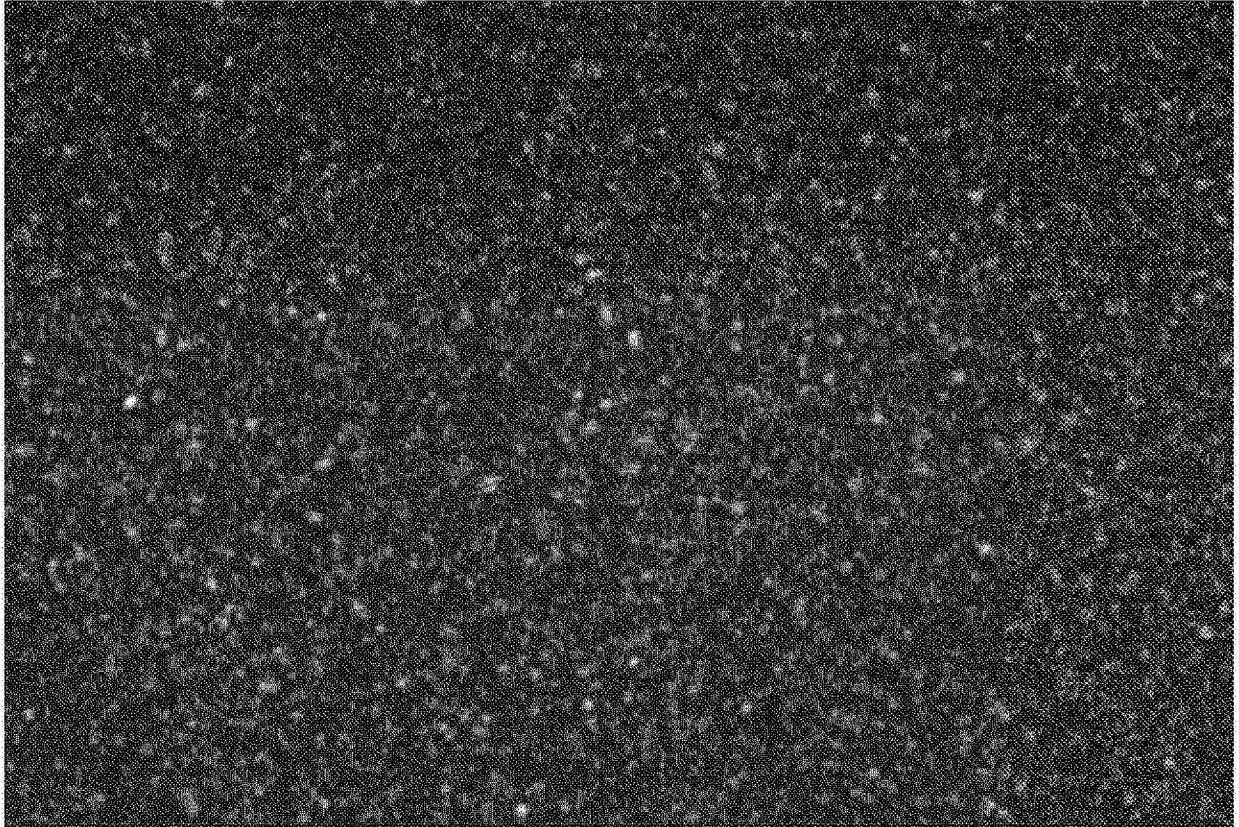


图 5

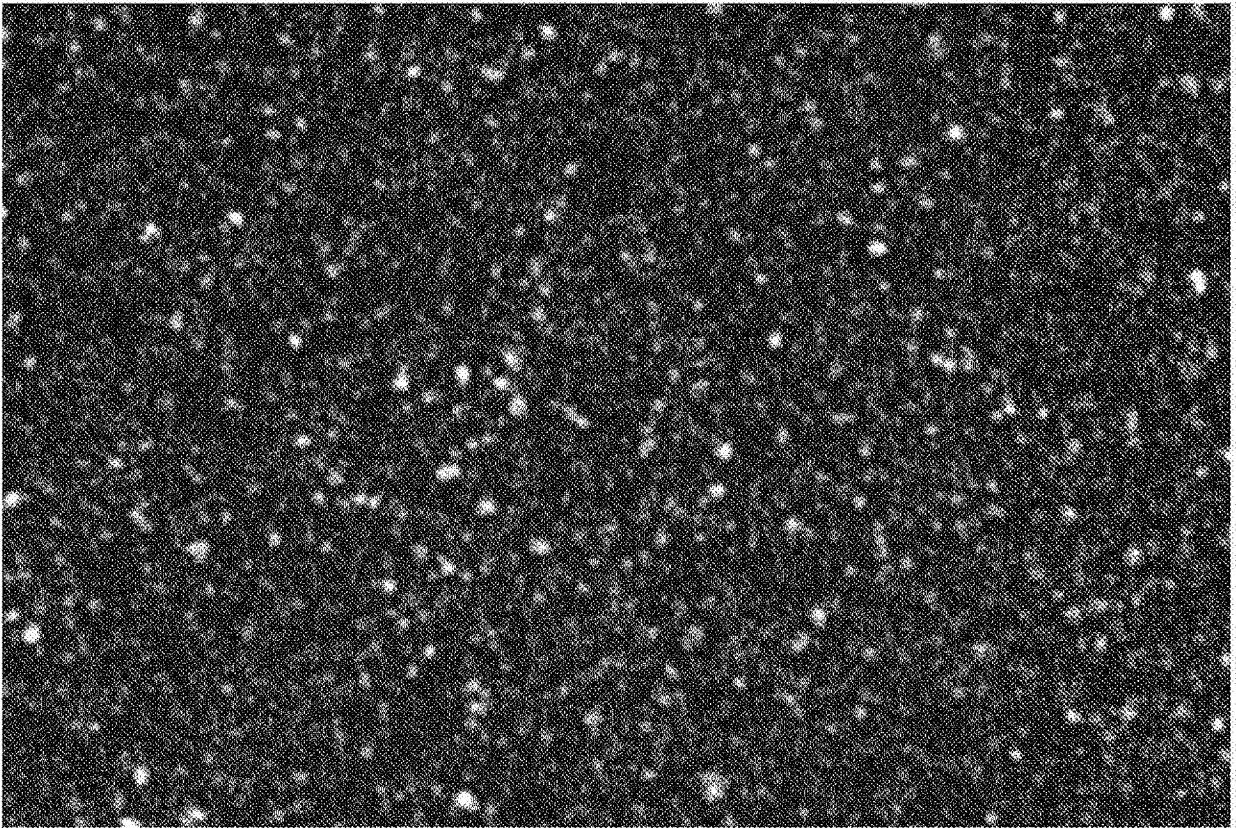


图 6

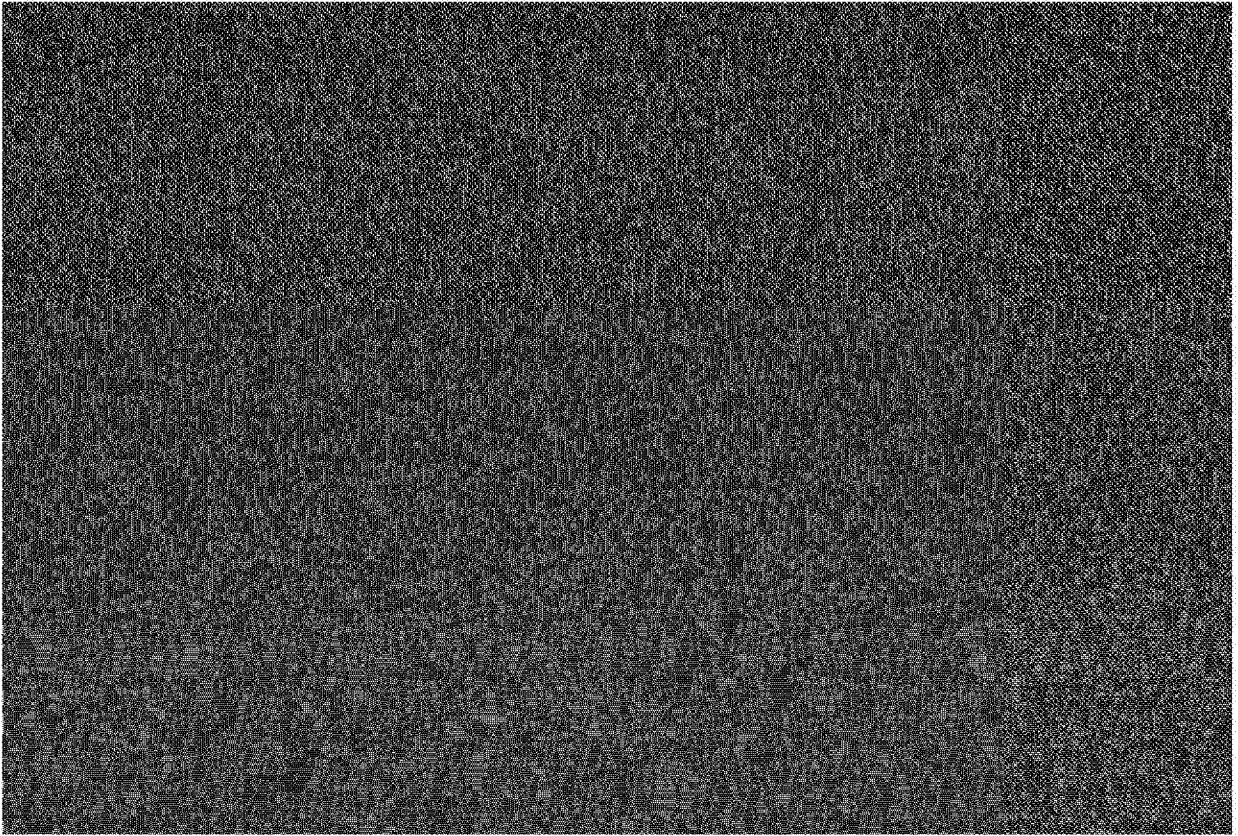


图 7

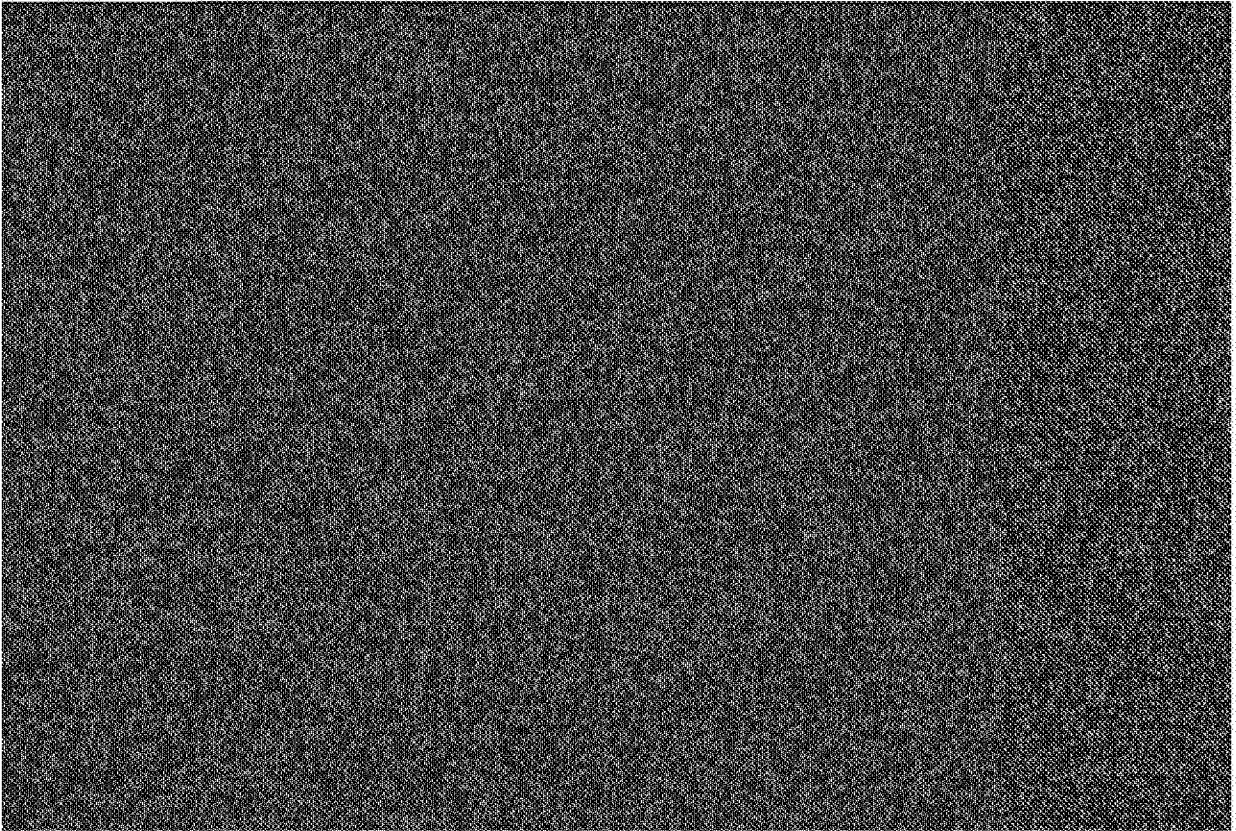


图 8

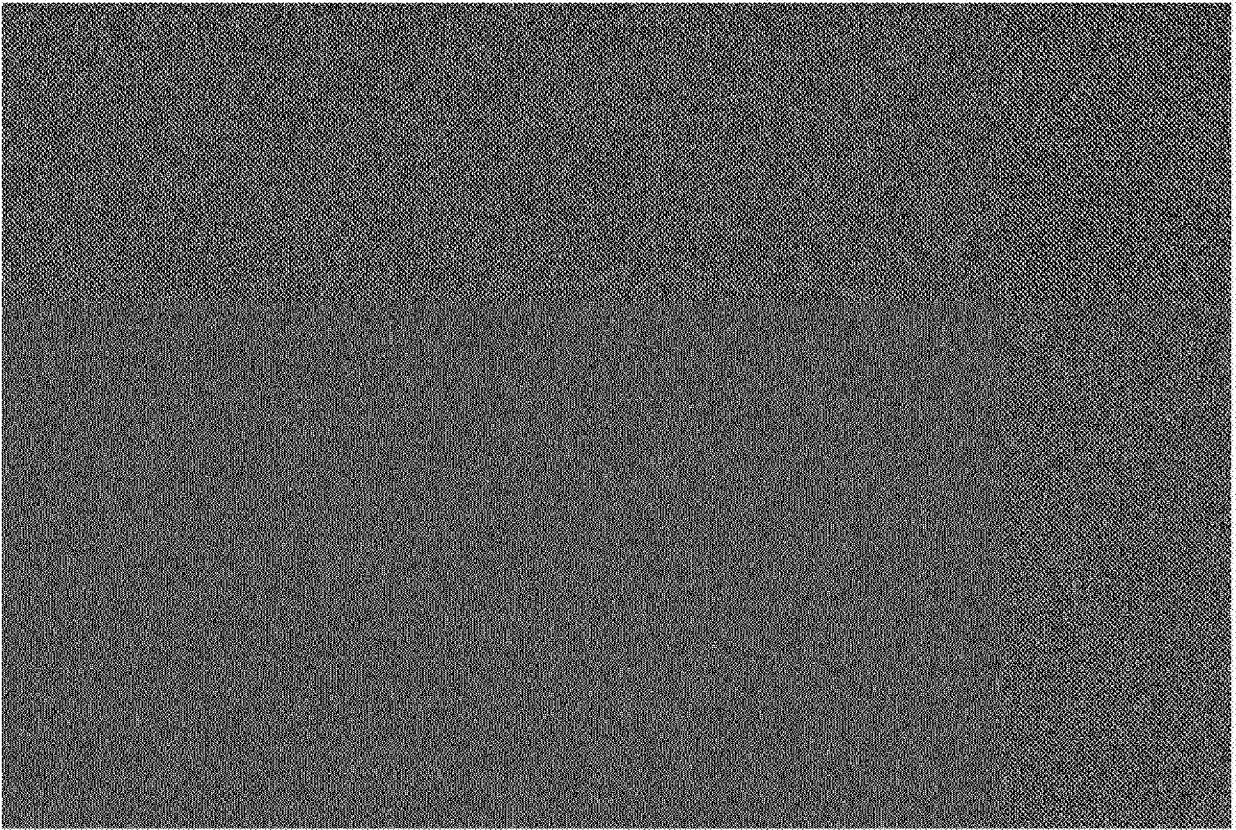


图 9

专利名称(译)	液晶显示元件		
公开(公告)号	CN105122127A	公开(公告)日	2015-12-02
申请号	CN201480017922.1	申请日	2014-03-18
[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	原智章 吴伟 川上正太郎		
发明人	原智章 吴伟 川上正太郎		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30 C09K19/38		
CPC分类号	C09K19/3066 C08F220/18 C08F220/30 C09K19/2014 C09K2019/0448 C09K2019/122 C09K2019/123 C09K2019/124 C09K2019/3004 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3037 C09K2019/548 C09K2219/03 G02F1/133711 C09K19/542 G02F1/133788 G02F2001/133742 Y10T428/1005		
代理人(译)	钟晶 金鲜英		
优先权	2013062039 2013-03-25 JP		
其他公开文献	CN105122127B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种PSA型液晶显示元件，其中，在将聚合性化合物和液晶组合物的混合物夹持于上述第一基板与上述第二基板之间的状态下照射能量射线使聚合性化合物发生聚合，从而具有数均分子量以聚苯乙烯换算计为5万以上的聚合物。在使液晶分子在基板间大体垂直取向并通过施加电压进行液晶分子的取向控制的PSA型显示元件中，不会阻碍液晶分子的预倾角生成地适当赋予预倾角，由此提供取向稳定性良好且基板内的取向均匀、没有显示不良或显示不良被抑制的PSA型显示元件及其制造方法。对有源矩阵驱动用的VA模式、PSVA模式液晶显示装置是有用的，可以适用于液晶TV、显示器、便携电话、智能手机等液晶显示装置。

