

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-136257

(P2016-136257A)

(43) 公開日 平成28年7月28日 (2016.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1368 (2006.01)	G02F 1/1368	2H192
C09K 19/12 (2006.01)	C09K 19/12	4H027
C09K 19/30 (2006.01)	C09K 19/30	
C09K 19/34 (2006.01)	C09K 19/34	
C09K 19/20 (2006.01)	C09K 19/20	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 72 頁) 最終頁に続く		

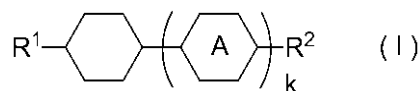
(21) 出願番号	特願2016-17186 (P2016-17186)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成28年2月1日 (2016.2.1)		D I C株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-545261 (P2015-545261) の分割		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
原出願日	平成26年10月29日 (2014.10.29)	(74) 代理人	100124970
(31) 優先権主張番号	特願2013-225450 (P2013-225450)		弁理士 河野 通洋
(32) 優先日	平成25年10月30日 (2013.10.30)	(74) 代理人	100159293
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 根岸 真
		(72) 発明者	小川 真治
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
			D I C株式会
			社 埼玉工場内
		(72) 発明者	岩下 芳典
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
			D I C株式会
			社 埼玉工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

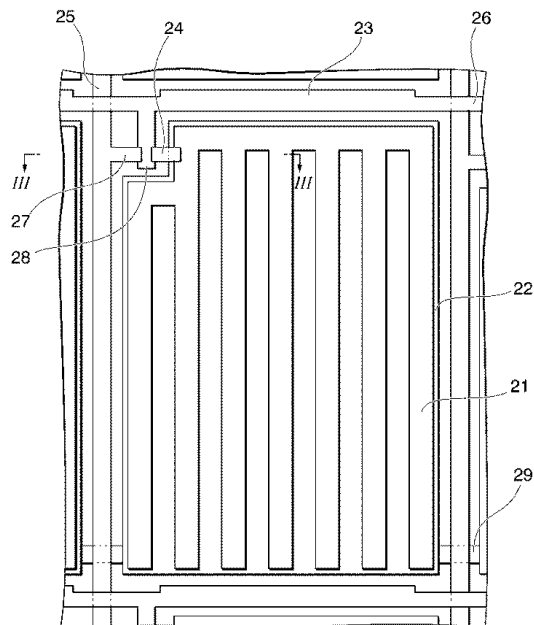
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】誘電率異方性、粘度、ネマチック相上限温度、低温でのネマチック相安定性、 γ 1等の諸特性及び焼き付き特性を悪化させることなく、優れた表示特性を実現可能な、誘電率異方性が負の液晶組成物を用いた F F S モードの液晶表示素子を提供する。

【解決手段】下記一般式 (I)



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、A は 1, 4 - フェニレン基又はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、k は 1 又は 2 を表すが、k が 2 の場合二つの A は同一であっても異なってもよい。) で表される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有する液晶表示素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向に配置された第一の基板および第二の基板と、
 前記第一の基板と前記第二の基板との間に充填された液晶組成物を含有する液晶層と、
 前記第一の基板上に、透明導電性材料を含む共通電極、マトリクス状に配置される複数のゲートバスライン及びデータバスライン、前記ゲートバスラインとデータバスラインとの交差部に設けられる薄膜トランジスタおよび透明導電性材料を含み、かつ前記薄膜トランジスタにより駆動され前記共通電極との間でフリンジ電界を形成する画素電極と、を画素毎に有する電極層と、

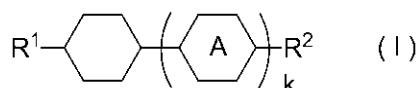
前記液晶層と前記第一の基板および前記第二の基板との間にそれぞれ形成されたホモジニアス配向を誘起する光配向膜層と、を有し、

前記画素電極と共通電極との間の電極間距離 R が、前記第一の基板と第二の基板との距離 G より小さく、

前記液晶組成物が、負の誘電率異方性を有し、ネマチック相 - 等方性液体の転移温度が 60 以上であり、誘電率異方性の絶対値が 2 以上であり、

下記一般式 (I)

【化 1】

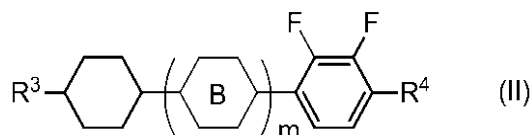


(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、A は 1, 4 - フェニレン基又はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、k は 1 又は 2 を表すが、k が 2 の場合二つの A は同一であっても異なってもよい。) で表される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有する液晶表示素子。

【請求項 2】

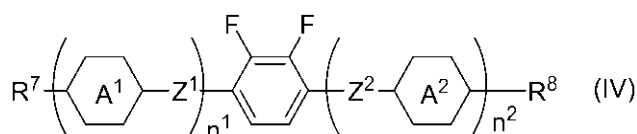
前記液晶組成物は、下記一般式 (II)

【化 2】



(式中、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、 R^4 は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 4 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、B は 1, 4 - フェニレン基又はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、m は 0、1 又は 2 を表すが、m が 2 の場合二つの B は同一であっても異なってもよい。) で表される化合物および下記一般式 (IV)

【化 3】



(式中 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中のメチレン基は酸素原子が連続して結合し

ない限り酸素原子で置換されていてもよく、カルボニル基が連続して結合しない限りカルボニル基で置換されていてもよく、

A^1 及び A^1 はそれぞれ独立して、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン基又はテトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル基を表すが、 A^1 又は / 及び A^1 が 1, 4 - フェニレン基を表す場合、該 1, 4 - フェニレン基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は CF_2O- を表し、

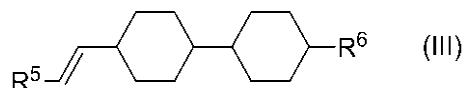
n^1 及び n^2 はそれぞれ独立して、0、1、2 又は 3 を表すが、 $n^1 + n^2$ は 1 ~ 3 であり、 A^1 、 A^2 、 Z^1 及び / 又は Z^2 が複数存在する場合にはそれらは同一であっても異なっているとしてもよいが、 n^1 が 1 又は 2 であり n^2 が 0 であり A^1 の少なくとも 1 つが 1, 4 - シクロヘキシレン基でありすべての Z^1 が単結合である化合物を除く。) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上含有する請求項 1 記載の液晶表示素子。

10

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表される化合物として、下記一般式 (III)

【化 4】



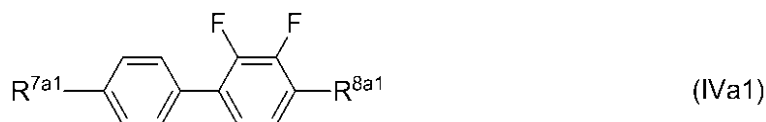
20

(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表す。) で表される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有する請求項 1 記載の液晶表示素子。

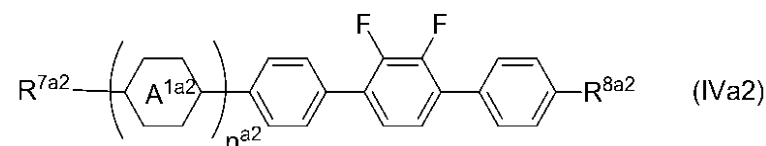
【請求項 4】

一般式 (IV) で表される化合物として次の一般式 (IVa1) 及び一般式 (IVa2)

【化 5】



30



40

(式中、 R^{7a1} 及び R^{7a2} 、 R^{8a1} 及び R^{8a2} はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中のメチレン基は酸素原子が連続して結合しない限り酸素原子で置換されていてもよく、カルボニル基が連続して結合しない限りカルボニル基で置換されていてもよく、 n^{a2} は 0 又は 1 を表し、 A^{1a2} は 1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン基又はテトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル基を表し、一般式 (IVa1) 及び一般式 (IVa2) 中の 1, 4 - フェニレン基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)

で表される化合物群の中から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有する請求項 2 に記載の液晶組成物。

【請求項 5】

前記画素電極が櫛形であるか又は、スリットを有する請求項 1 記載の液晶表示素子。

50

【請求項 6】

前記電極間距離（R）が 0 であり、前記共通電極は、前記第一の基板のほぼ全面に、前記画素電極より第一の基板に近い位置に配置される、請求項 1 記載の液晶表示素子。

【請求項 7】

該光配向膜は、光応答性分解型高分子、当該光応答性二量化型高分子および光応答性異性化型高分子からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、誘電率異方性が負のネマチック晶組成物を用い、高透過率、高開口率に特徴を有する FFS モードの液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

表示品質が優れていることから、アクティブマトリクス方式液晶表示素子が、携帯端末、液晶テレビ、プロジェクタ、コンピューター等の市場に出されている。アクティブマトリクス方式は、画素毎に TFT（薄膜トランジスタ）あるいは MIM（メタル・インシュレータ・メタル）等が使われており、この方式に用いられる液晶化合物あるいは液晶組成物は、高電圧保持率であることが重要視されている。また、更に広い視角特性を得るために VA（Vertical Alignment：垂直配向）モード、IPS（In Plane Switching）モード、OCB（Optically Compensated Bend, Optically Compensated Birefringence）モードと組み合わせた液晶表示素子や、より明るい表示を得るために ECB（Electrically Controlled Birefringence）モードの反射型の液晶表示素子が提案されている。このような液晶表示素子に対応するために、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物の提案がなされている。

【0003】

現在スマートフォン用の液晶ディスプレイとしては、高品位であり、視覚特性に優れた IPS モードの液晶表示素子の一種であるフリンジフィールドスイッチングモード液晶表示装置（Fringe Field Switching mode Liquid Crystal Display；FFS モード液晶表示装置）が広く用いられている（特許文献 1、特許文献 2 参照）。FFS モードは、IPS モードの低い開口率及び透過率を改善するため導入された方式であり、用いられている液晶組成物としては、低電圧化がし易いことから誘電率異方性が正の p 型液晶組成物を用いた材料が広く用いられている。また、FFS モードの用途の大部分が携帯端末であるため、さらなる省電力化の要求は強く液晶素子メーカは IGZO を用いたアレイの採用等盛んな開発が続いている。

【0004】

また、液晶分子の配向方法としては、ラビング法と呼ばれる方法が多く用いられている。この方法は、ポリイミド等の配向膜材料を塗布、焼成した薄膜に対して、ナイロンなどの布を巻いたローラーを一定圧力で押し込みながら回転させることによって、配向膜表面を一定方向に擦る（ラビングする）ことにより液晶分子に配向規制力を付与するものである。この方法の厳密な配向機構は現在でも明確では無く、配向膜の表面を擦ることにより、筋状の表示ムラが発生する点、配向膜材料の一部が脱落して液晶層に混入する点およびアレイ基板においては発生した静電気により TFT が破壊する点等の課題があり、ラビングによらない配向付与方法が検討されてきた。特に、直線偏光の紫外線を用いて配向膜に異方性を持たせる光配向膜は、非接触で配向を付与できることから前述のラビング法の問題を解決する方法として開発が進められており、横電界型の表示素子においても光配向膜の使用が模索されてきた（特許文献 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 0 2 3 5 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 3 3 0 8 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 3 - 1 0 9 3 6 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

上述した V A モードと、 F F S モードとを比較すると、電極構造、配向の方向、電界の向き、必要とされる光学特性のいずれの点を取っても大きく異なる。特に、 F F S モードの液晶表示素子は、電極の構造に特徴を有しているため、焼き付きや滴下痕といった、従来の技術から効果の予測のつけにくい課題については、全く知見が無い状態である。また、 I P S モードと F F S モードでは、横電界型という大きな分類では共通するが、電極構造、配向の方向および電界の向きが異なる。従って、単純に V A 用に使用される液晶組成物を転用しても、今日求められるような高性能な液晶表示素子を構成することは困難であり、光配向膜を用いた F F S モードに最適化した n 型液晶組成物の提供が求められている。

10

【 0 0 0 7 】

また、上記特許文献 1 または 2 に記載するように、 F F S モードの電極は、基板表面に形成された複数の短冊状の電極が平行に配列し、かつ前記基板表面の全面に配向膜が被覆した構造を備えていることから、 p 型材料を用いた液晶表示素子のように当該短冊状の電極の長手方向に液晶分子を配列させる場合は、当該電極の長手方向と配向膜表面のラビング方向とが平行であるためラビングムラが少ない。一方、 n 型材料を用いた液晶表示素子では、短冊状の電極の長手方向と垂直に液晶分子を配列する必要があるが、当該電極の長手方向と垂直にラビングすると、電極の凹凸に起因してどうしてもラビングムラが大きくなり、液晶分子に対する配向規制力が著しく低下するという問題が生じることが確認された。

20

【 0 0 0 8 】

さらに、上記特許文献 3 には、電界無印加時において、液晶分子の長軸方向と走査信号線の延びる方向 (x 方向) とのなす鋭角 α が 7 5 度 ~ 8 5 度になるよう光配向膜により前記液晶分子が配向されており、画素電極と共通電極との間に電位差を与えると、液晶層に基板平面 (x y 平面) に対して平行な成分を主とする電界 (いわゆる横電界) が印加されたため、前記液晶層の液晶分子の長軸方向が電気力線に沿って配列することが記載されている。したがって、特許文献 3 の発明は、電気力線と液晶分子の長軸方向とが一致することから p 型液晶組成物を用いた I P S モードであることは把握できる。

30

【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献 3 に示すような I P S モードは、 F F S モードとは異なり完全な平行電界を生じるわけでは無いため、低い開口率及び透過率の問題が生じる。さらに、上記特許文献 3 に示すような p 型材料を用いた場合は、仮に当該文献の課題である配向膜の着色により光透過率の低減を改善できたとしても、画素電極に近い液晶分子は縁の電界に沿って液晶分子の長軸が傾くため透過率が悪化するという新たな透過率の低減の問題点が生じる。

40

【 0 0 1 0 】

そこで本発明の課題は、上記問題点を解決し、誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$)、粘度 (η)、ネマチック相 - 等方性液体の転移温度 (T_{NI})、低温でのネマチック相安定性、回転粘度 (γ_1) 等の液晶表示素子としての諸特性に優れ、 F F S モードの液晶表示素子に用いることにより優れた表示特性を実現可能な n 型液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、 F F S モードの液晶表示素子

50

に最適な種々の液晶組成物の構成を検討した結果、本願発明の完成に至った。

【 0 0 1 2 】

本願発明は、対向に配置された第一の基板および第二の基板と、前記第一の基板と前記第二の基板との間に充填された液晶組成物を含む液晶層と、

前記第一の基板上に、透明導電性材料を含む共通電極、マトリクス状に配置される複数のゲートバスライン及びデータバスライン、前記ゲートバスラインとデータバスラインとの交差部に設けられる薄膜トランジスタおよび透明導電性材料を含み、かつ前記薄膜トランジスタにより駆動され前記共通電極との間でフリンジ電界を形成する画素電極と、を画素毎に有する電極層と、

前記液晶層と前記第一の基板および前記第二の基板との間にそれぞれ形成されたホモジニアス配向を誘起する光配向膜層と、を有し、

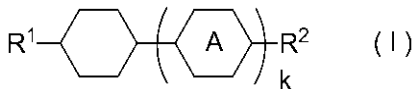
前記画素電極と共通電極との間の電極間距離 R が、前記第一の基板と第二の基板との距離 G より小さく、

前記液晶組成物が、負の誘電率異方性を有し、ネマチック相 - 等方性液体の転移温度が 60 以上であり、誘電率異方性の絶対値が 2 以上であり、

下記一般式 (I)

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



【 0 0 1 4 】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素原子数 $2 \sim 8$ のアルケニル基、炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基又は炭素原子数 $2 \sim 8$ のアルケニルオキシ基を表し、 A は $1, 4$ - フェニレン基又はトランス - $1, 4$ - シクロヘキシレン基を表し、 k は 1 又は 2 を表すが、 k が 2 の場合二つの A は同一であっても異なってもよい。) で表される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む液晶表示素子を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の F F S モードの液晶表示素子は高速応答性に優れ、表示不良の発生が少ない特徴を有し、優れた表示特性を有する。本発明の液晶表示素子は、液晶 T V、モニター等の表示素子に有用である。

【 0 0 1 6 】

本発明において、 n 型液晶組成物を用いた場合には、 n 型組成物の分極方向が分子短軸方向にあることから、フリンジ電界の影響は、液晶分子を長軸に沿って回転させるのみで分子長軸は平行配列が維持されるため、透過率の低下を軽減することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本発明の液晶表示素子の構成の一例を模式的に示す図

【 図 2 】 図 1 における基板 2 上に形成された電極層 3 の I I 線で囲まれた領域を拡大した平面図

【 図 3 】 図 2 における I I I - I I I 線方向に図 1 に示す液晶表示素子を切断した断面図

【 図 4 】 配向膜 4 により誘起された液晶の配向方向を模式的に示す図

【 図 5 】 図 1 における基板 2 上に形成された電極層 3 の I I 線で囲まれた領域の他の例を拡大した平面図

【 図 6 】 図 2 における I I I - I I I 線方向に図 1 に示す液晶表示素子を切断した他の例の断面図

【 発明を実施するための形態 】

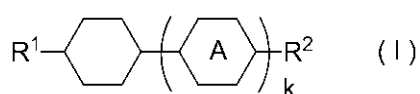
【 0 0 1 8 】

前述の通り、本願発明は、FFSモードの液晶表示素子に最適なn型液晶組成物を見出したものである。本発明の第一は、対向に配置された第一の基板および第二の基板と、前記第一の基板と前記第二の基板との間に充填された液晶組成物を含有する液晶層と、前記第一の基板上に、透明導電性材料を含む共通電極、マトリクス状に配置される複数のゲートバスライン及びデータバスライン、前記ゲートバスラインとデータバスラインとの交差部に設けられる薄膜トランジスタおよび透明導電性材料を含み、かつ前記薄膜トランジスタにより駆動され前記共通電極との間でフリンジ電界を形成する画素電極と、を画素毎に有する電極層と、前記液晶層と前記第一の基板および前記第二の基板との間にそれぞれ形成されたホモジニアス配向を誘起する光配向膜層と、を有し、前記画素電極と共通電極との間の電極間距離Rが、前記第一の基板と第二の基板との距離Gより小さく、前記液晶組成物が、負の誘電率異方性を有し、ネマチック相 - 等方性液体の転移温度が60以上であり、誘電率異方性の絶対値が2以上であり、下記一般式(I)

10

【0019】

【化2】



【0020】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基を表し、Aは1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、kは1又は2を表すが、kが2の場合二つのAは同一であっても異なってもよい。)で表される化合物群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含有する液晶表示素子である。

20

【0021】

本発明において、配向膜を光配向膜にすることにより、ラビングムラによる液晶分子に対する配向性の低下を軽減でき、かつ優れた透過率特性のFFS方式の液晶表示素子を提供することができる。

【0022】

基板上には薄膜トランジスタと透明電極層が形成され、その上に配向膜が形成される。接触方式であるラビング法を用いて配向処理を行うと、ラビングによって配向膜表面にランダムな擦り傷が形成される。特に薄膜トランジスタや透明電極層パターンが形成された第1基板においては、薄膜トランジスタや透明電極層パターンによる段差と、ラビングローラーのパフ布の繊維の直径(数十 μm)とに起因した、より深い擦り傷が、段差に沿って形成されやすい。この擦り傷が形成された箇所には、電界オフ時に液晶分子が一定方向に並ぶことができないために、黒表示時に液晶パネルに光ヌケが生じる。その結果、一定の値以上のコントラストが得られ難くなる。

30

【0023】

さらに、近年実用化された4Kと呼ばれる解像度モードでは、40インチパネルにおける計算例で、1ピクセル寸法が0.23mmとなる。また、追って実用化される8Kと呼ばれる解像度モードでは、40インチパネルにおける計算例で、1ピクセル寸法が0.11mmにも微細になる。すなわち、1ピクセル寸法が、ラビングローラーのパフ布の繊維の直径に近づくことから、ラビング法によって配向処理された時に形成される擦り傷により、ピクセル単位、または断続的なピクセル列単位で、電界オフ時に液晶分子が一定方向に並ぶことができない箇所が発生し、黒表示時の多量の光ヌケによる大幅なコントラストの低下や、多数の表示欠損を引き起こすおそれがある。

40

【0024】

そこで光配向法によって非接触で配向処理を行うことにより、配向膜表面に擦り傷が発生しないことから、光ヌケのない、高いコントラストと、くっきりとした黒表示を実現することができる。

50

【 0 0 2 5 】

そのため、本発明に係る液晶表示素子の構成要素としては、一对の基板、電極層、液晶層および光配向膜層を必須成分とする。また、液晶層を構成する本発明に係る液晶組成物は、一般式（Ⅰ）で表される化合物群からなる化合物を1種以上含む。また、後述するが、本発明に係る液晶組成物は、一般式（ⅠⅠ）で表される化合物および一般式（ⅠⅤ）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物をさらに含むことが好ましい。以下、各構成要素について詳説する。

【 0 0 2 6 】

（液晶層）

本発明における液晶組成物の実施の態様について以下説明する。本発明の液晶組成物は、FFSモードの液晶表示素子に適用されることが好ましい。また、本発明に係る液晶層は、液晶組成物を含む層であり、当該液晶層の平均厚みは2～10 μmであることが好ましく、2.5～6.0 μmであることがより好ましい。

10

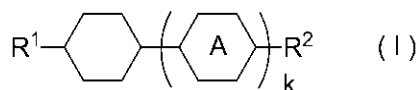
【 0 0 2 7 】

本発明における液晶組成物は、上述したように、一般式（Ⅰ）で表される化合物を必須として含む。第一成分として一般式（Ⅰ）で表される化合物を1種または2種以上含有してもよい。また、後述するように、本発明における液晶組成物は、一般式（ⅠⅠ）および一般式（ⅠⅤ）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物をさらに含有してもよい。

【 0 0 2 8 】

【化3】

20



【 0 0 2 9 】

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

30

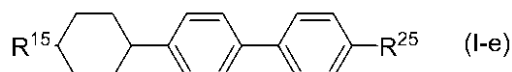
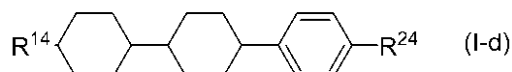
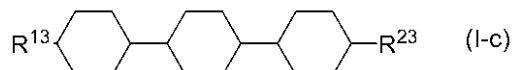
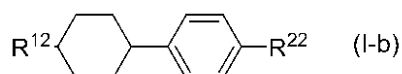
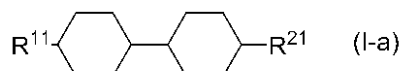
一般式（Ⅰ）で表される化合物の合計含有量は、組成物全体の含有量の内、下限値としては5質量％が好ましく、10質量％がより好ましく、15質量％が更に好ましく、20質量％が特に好ましく、25質量％が最も好ましく、上限値としては65質量％が好ましく、55質量％がより好ましく、50質量％が更に好ましく、47質量％が特に好ましく、45質量％が最も好ましい。

【 0 0 3 0 】

一般式（Ⅰ）で表される化合物としては、具体的には、例えば下記一般式（Ⅰ-a）から一般式（Ⅰ-e）で表される化合物群で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【化 4】



10

【0032】

(上記一般式 (I-a) ~ (I-e) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{25}$ は、それぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表す。)

一般式 (I-a) ~ 一般式 (I-e) で表される化合物群から選ばれる化合物は、1 種 ~ 10 種含有することが好ましく、1 種 ~ 8 種含有することが特に好ましく、1 種 ~ 5 種含有することが特に好ましく、2 種以上の化合物を含有することも好ましい。

20

【0033】

上記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{25}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルコキシ基を表すことが好ましく、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基又は炭素原子数 2 ~ 5 のアルコキシ基を表すことがより好ましく、アルケニル基を表す場合は次に記載する式 (i) ~ 式 (iv)

【0034】

【化 5】



30

【0035】

(式中、環構造へは右端で結合するものとする。)
で表される構造が好ましい。

【0036】

又、 R^{11} 及び R^{21} 、 R^{12} 及び R^{22} 、 R^{13} 及び R^{23} 、 R^{14} 及び R^{24} 、 R^{15} 及び R^{25} は同一でも異なっても良いが、異なった置換基を表すことが好ましい。

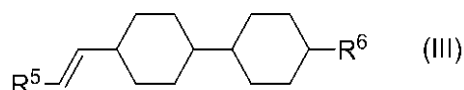
【0037】

これらの点から、例えば、一般式 (I) で表される化合物として、下記一般式 (III)

40

【0038】

【化 6】



【0039】

(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表す。) で表される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含有することが好ましい。

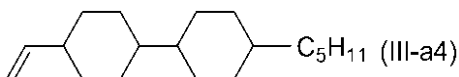
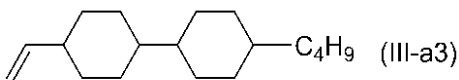
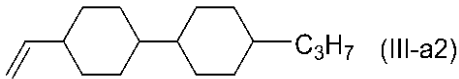
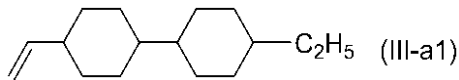
【0040】

50

本発明に係る一般式 (I I I) で表される化合物は、より具体的には次に記載する化合物が好ましい。

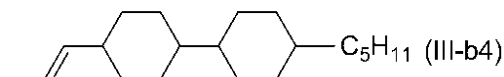
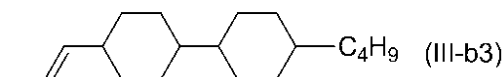
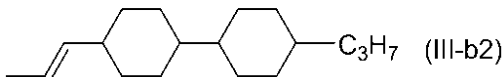
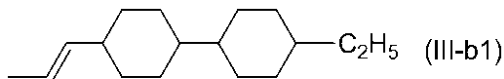
【 0 0 4 1 】

【 化 7 】



【 0 0 4 2 】

【 化 8 】



【 0 0 4 3 】

本発明に係る一般式 (I I I) で表される化合物を含有する場合は、一般式 (I I I) で表される化合物の液晶組成物中の含有率として、下限値としては 5 質量% が好ましく、 1 5 質量% がより好ましく、 2 0 質量% が更に好ましく、 2 3 質量% が特に好ましく、 2 5 質量% が最も好ましく、上限値としては 7 0 質量% が好ましく、 6 0 質量% がより好ましく、 5 5 質量% が更に好ましく、 5 2 質量% が特に好ましく、 5 0 質量% が最も好ましい。より具体的には、応答速度を重視する場合には下限値としては 2 0 質量% が好ましく、 3 0 質量% がより好ましく、 3 5 質量% が更に好ましく、 3 8 質量% が特に好ましく、 3 5 質量% が最も好ましく、上限値としては 7 0 質量% が好ましく、 6 0 質量% がより好ましく、 5 5 質量% が更に好ましく、 5 2 質量% が特に好ましく、 5 0 質量% が最も好ましく、より駆動電圧を重視する場合には下限値としては 5 質量% が好ましく、 1 5 質量% がより好ましく、 2 0 質量% が更に好ましく、 2 3 質量% が特に好ましく、 2 5 質量% が最も好ましく、上限値としては 6 0 質量% が好ましく、 5 0 質量% がより好ましく、 4 5 質量% が更に好ましく、 4 2 質量% が特に好ましく、 4 0 質量% が最も好ましい。一般式 (I I I) で表される化合物の割合は、液晶組成物における一般式 (I) で表される化合物の合計含有量の内、一般式 (I I I) で表される化合物の含有量が下限値としては 6 0 質量% が好ましく、 7 0 質量% がより好ましく、 7 5 質量% が更に好ましく、 7 8 質量% が特に好ましく、 8 0 質量% が最も好ましく、上限値としては 9 0 質量% が好ましく、 9 5 質量% がより好ましく、 9 7 質量% が更に好ましく、 9 9 質量% が特に好ましく、 1 0 0 質量% が好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、一般式 (I I I) で表される化合物以外の一般式 (I - a) から一般式 (I - e

10

20

30

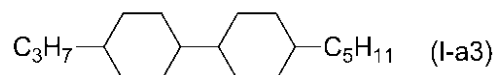
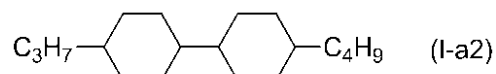
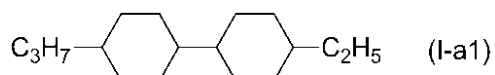
40

50

)で表される化合物としては、より具体的には次に記載する化合物が好ましい。

【 0 0 4 5 】

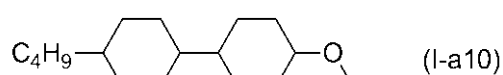
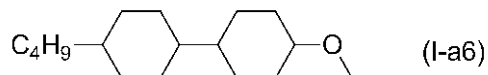
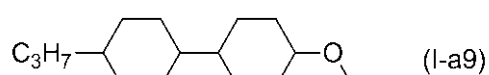
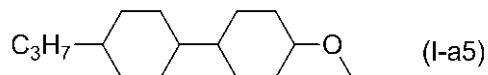
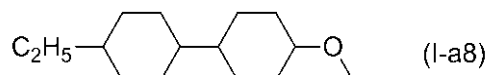
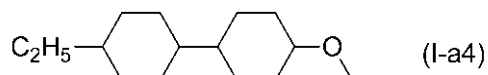
【 化 9 】



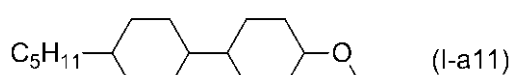
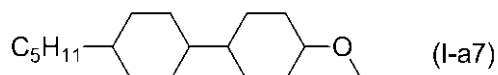
10

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

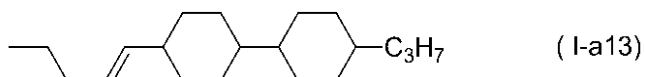
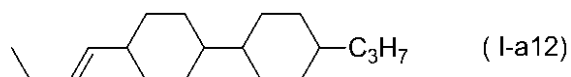


20

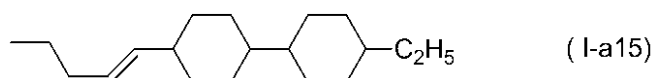
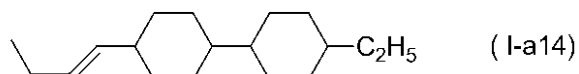


【 0 0 4 7 】

【 化 1 1 】

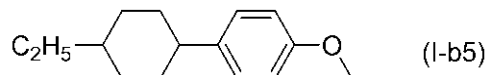
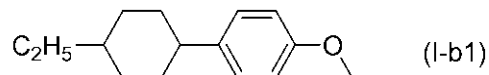


30

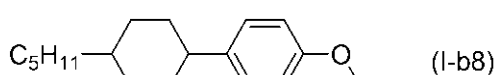
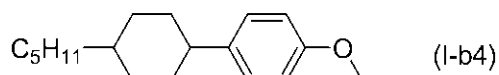
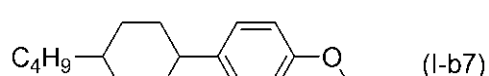
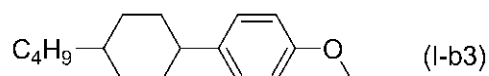
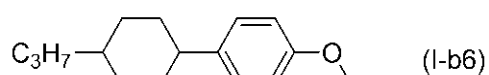
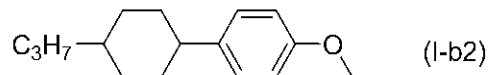


【 0 0 4 8 】

【 化 1 2 】

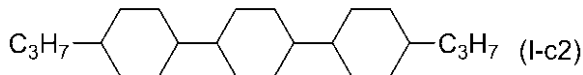
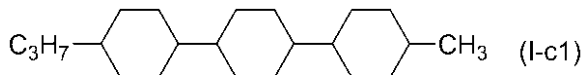


40



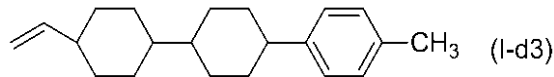
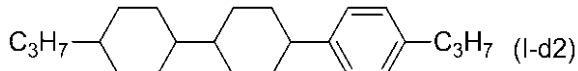
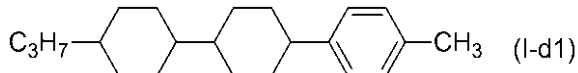
【 0 0 4 9 】

【化 1 3】



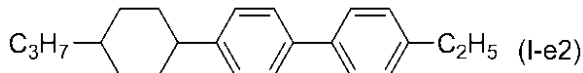
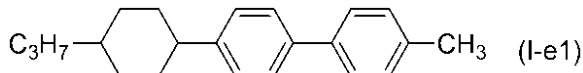
【 0 0 5 0】

【化 1 4】



【 0 0 5 1】

【化 1 5】



【 0 0 5 2】

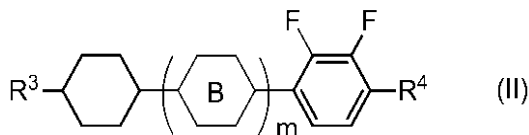
これらの中でも、式 (I I I - a 2)、式 (I I I - b 2)、式 (I - a 1) ~ 式 (I - a 6)、式 (I - b 2)、式 (I - b 6)、式 (I - d 1)、式 (I - d 2)、式 (I - d)、及び式 (I - e 2) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 5 3】

本発明における液晶組成物は、一般式 (I I) で表される化合物をさらに含んでもよい。第二成分として一般式 (I I) で表される化合物を 1 種または 2 種以上含有してもよく、より好ましくは、本発明における液晶組成物は、一般式 (I I) で表される化合物および一般式 (I V) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物をさらに含んでもよい。

【 0 0 5 4】

【化 1 6】



【 0 0 5 5】

(上記一般式 (I I) 中、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、 R^4 は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 4 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 3 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、B は 1, 4 - フェニレン基又はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、m は 0、1 又は 2 を表すが、m が 2 の場合二つの B は同一であっても異なってもよい。)

前記一般式 (I I) で表される化合物で表される化合物の液晶組成物中の含有率として、下限値としては 10 質量% が好ましく、20 質量% がより好ましく、25 質量% が更に好ましく、28 質量% が特に好ましく、30 質量% が最も好ましく、上限値としては 85 質量% が好ましく、75 質量% がより好ましく、70 質量% が更に好ましく、67 質量%

10

20

30

40

50

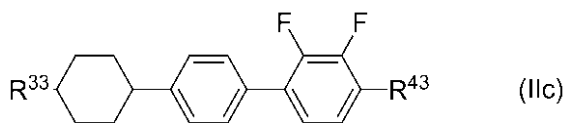
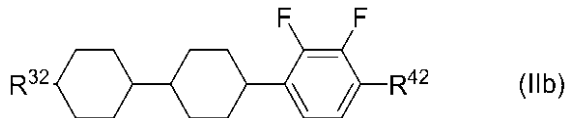
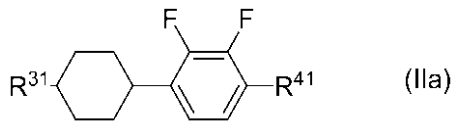
が特に好ましく、65質量%が最も好ましい。

【0056】

一般式(II)で表される化合物は次に記載する一般式(IIa)～一般式(IIc)

【0057】

【化17】



10

【0058】

(式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ 及び $R^{41} \sim R^{43}$ は一般式(II)における R^3 及び R^4 と同じ意味を表す)で表される化合物群の中から少なくとも1種以上選ばれることが好ましいが、2種以上選ばれることがより好ましい。

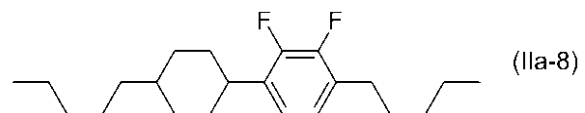
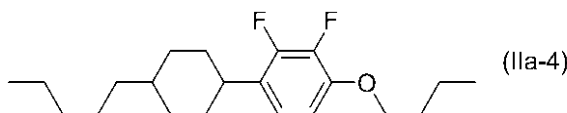
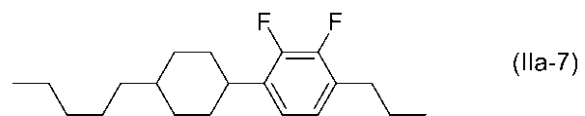
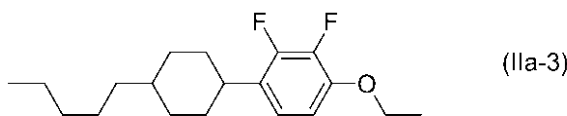
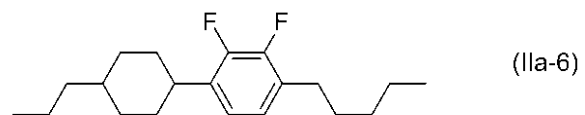
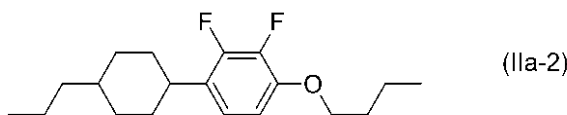
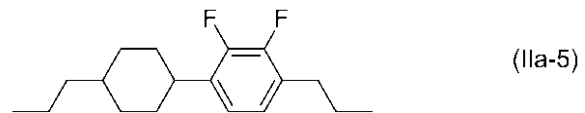
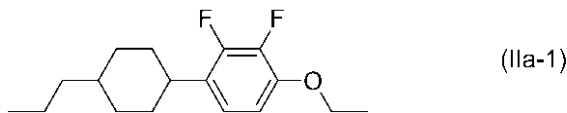
20

【0059】

一般式(IIa)で表される化合物は具体的には次に記載する式(IIa-1)～式(IIa-8)

【0060】

【化18】



30

40

【0061】

で表される化合物が好ましいが、式(IIa-1)～式(IIa-4)で表される化合物がより好ましく、式(IIa-1)及び式(IIa-3)で表される化合物が更に好ましい。

【0062】

前記一般式(IIa)で表される化合物は、下限値としては2質量%が好ましく、3質量%がより好ましく、上限値としては45質量%が好ましく、35質量%がより好ましく、30質量%が更に好ましく、27質量%が特に好ましく、25質量%が最も好ましい。

【0063】

前記一般式(IIa)で表される化合物を4種以上使用する場合には、式(IIa-1

50

式 (I I a - 4) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I a - 1) ~ 式 (I I a - 4) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I a 1) で表される化合物中の 50 質量 % 以上であることが好ましく、70 質量 % 以上であることがより好ましく、80 質量 % 以上であることが更に好ましい。

【 0 0 6 4 】

一般式 (I I a) で表される化合物を 3 種使用する場合には、式 (I I a - 1)、式 (I I a - 2) 及び式 (I I a - 3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I a - 1)、式 (I I a - 2) 及び式 (I I a - 3) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I a) で表される化合物中の 50 質量 % 以上であることが好ましく、70 質量 % 以上であることがより好ましく、80 質量 % 以上であることが更に好ましく、85 質量 % 以上であることが特に好ましく、90 質量 % 以上であることが最も好ましい。

10

【 0 0 6 5 】

一般式 (I I a) で表される化合物を 2 種使用する場合には、式 (I I a - 1) 及び式 (I I a - 3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I a - 1) 及び式 (I I a - 3) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I a) で表される化合物中の 50 質量 % 以上であることが好ましく、70 質量 % 以上であることがより好ましく、80 質量 % 以上であることが更に好ましく、85 質量 % 以上であることが特に好ましく、90 質量 % 以上であることが最も好ましい。

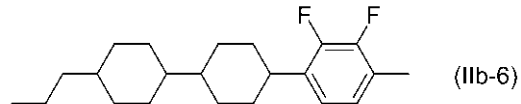
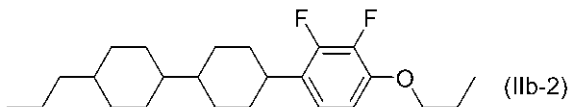
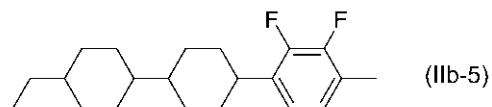
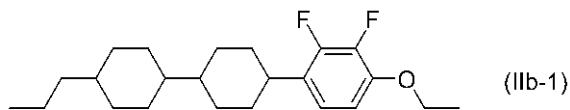
【 0 0 6 6 】

前記一般式 (I I b) で表される化合物は具体的には次に記載する式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 6)

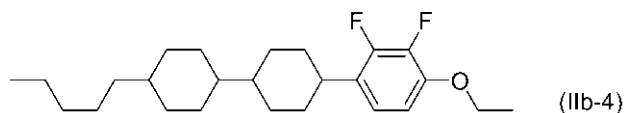
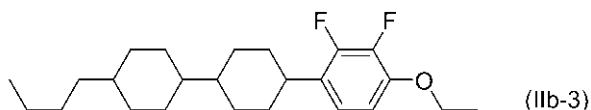
20

【 0 0 6 7 】

【 化 1 9 】



30



【 0 0 6 8 】

で表される化合物が好ましいが、式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 4) で表される化合物がより好ましく、式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 3) で表される化合物が更に好ましく、式 (I I b - 1) 及び式 (I I b - 3) で表される化合物が特に好ましい。

40

【 0 0 6 9 】

一般式 (I I b) で表される化合物を 4 種以上使用する場合には、式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 4) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 4) で表される化合物の含有量が、(I I b) で表される化合物中の 50 質量 % 以上であることが好ましく、70 質量 % 以上であることがより好ましく、80 質量 % 以上であることが更に好ましく、85 質量 % 以上であることが特に好ましく、90 質量 % 以上であることが最も好ましい。

50

【 0 0 7 0 】

一般式 (I I b) で表される化合物を 3 種を使用する場合には、(I I b - 1) ~ 式 (I I b - 3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I b - 1) ~ 式 (I I b - 3) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I b) で表される化合物中の 5 0 質量 % 以上であることが好ましく、7 0 質量 % 以上であることがより好ましく、8 0 質量 % 以上であることが更に好ましく、8 5 質量 % 以上であることが特に好ましく、9 0 質量 % 以上であることが最も好ましい。

【 0 0 7 1 】

一般式 (I I b) で表される化合物を 2 種を使用する場合には、式 (I I b - 1) 及び式 (I I b - 3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I b - 1) 及び式 (I I b - 3) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I a 2) で表される化合物中の 5 0 質量 % 以上であることが好ましく、7 0 質量 % 以上であることがより好ましく、8 0 質量 % 以上であることが更に好ましく、8 5 質量 % 以上であることが特に好ましく、9 0 質量 % 以上であることが最も好ましい。

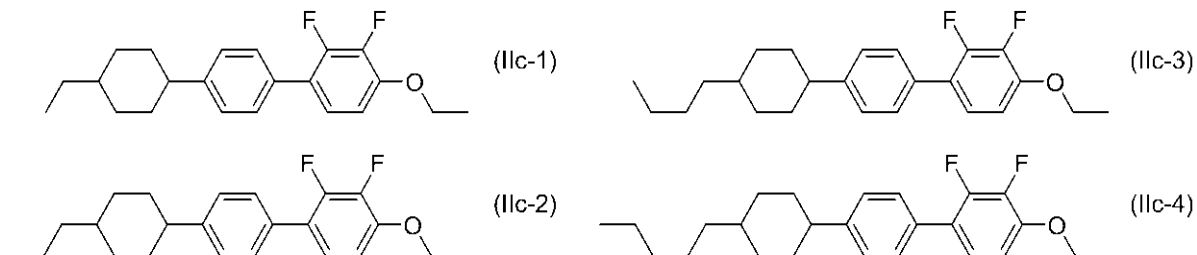
10

【 0 0 7 2 】

一般式 (I I c) で表される化合物は具体的には次に記載する式 (I I c - 1) ~ (I I c - 4)

【 0 0 7 3 】

【 化 2 0 】



20

【 0 0 7 4 】

で表される化合物が好ましいが、式 (I I c - 1) 又は式 (I I c - 2) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 7 5 】

一般式 (I I c) で表される化合物を 2 種以上を使用する場合には、式 (I I c - 1) 及び式 (I I c - 2) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (I I c - 1) 及び式 (I I c - 2) で表される化合物の含有量が、一般式 (I I c) で表される化合物中の 5 0 質量 % 以上であることが好ましく、7 0 質量 % 以上であることがより好ましく、8 0 質量 % 以上であることが更に好ましく、8 5 質量 % 以上であることが特に好ましく、9 0 質量 % 以上であることが最も好ましい。

30

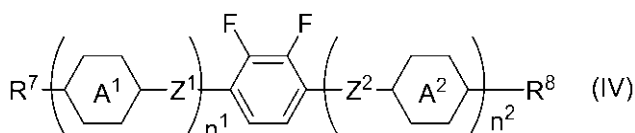
【 0 0 7 6 】

本発明における液晶組成物は、一般式 (I V) で表される化合物をさらに含んでもよい。第三成分として一般式 (I V) で表される化合物を 1 種または 2 種以上含有してもよく、より好ましくは、本発明における液晶組成物は、一般式 (I I) で表される化合物および一般式 (I V) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物をさらに含んでもよい。ただし、一般式 (I V) で表される化合物は、一般式 (I I) で表される化合物を除くものとする。

40

【 0 0 7 7 】

【 化 2 1 】



【 0 0 7 8 】

50

(式中 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中のメチレン基は酸素原子が連続して結合しない限り酸素原子で置換されていてもよく、カルボニル基が連続して結合しない限りカルボニル基で置換されていてもよく、

A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン基又はテトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル基を表すが、 A^1 又は / 及び A^2 が 1, 4 - フェニレン基を表す場合、該 1, 4 - フェニレン基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は CF_2O- を表し、 n^1 及び n^2 はそれぞれ独立して、0、1、2 又は 3 を表すが、 $n^1 + n^2$ は 1 ~ 3 であり、 A^1 、 A^2 、 Z^1 及び / 又は Z^2 が複数存在する場合にはそれらは同一であっても異なってもよいが、 n^1 が 1 又は 2 であり n^2 が 0 であり A^1 の少なくとも 1 つが 1, 4 - シクロヘキシレン基でありすべての Z^1 が単結合である化合物を除く。)

一般式 (I V) で表される化合物の液晶組成物中の含有率として、下限値としては 2 質量% が好ましく、3 質量% がより好ましく、4 質量% が更に好ましく、5 質量% が特に好ましく、上限値としては 45 質量% が好ましく、35 質量% がより好ましく、30 質量% が更に好ましく、27 質量% が特に好ましく、25 質量% が最も好ましい。

【0079】

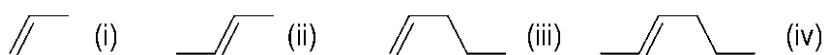
一般式 (I V) において、 R^7 及び R^8 は、結合する環構造がシクロヘキサン又はテトラヒドロピランである時はアルキル基又はアルケニル基であることが好ましく、ベンゼンである時はアルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基であることが好ましい。シクロヘキサン又はテトラヒドロピランである時は、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素原子数 3 ~ 5 のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素原子数 3 又は 5 のアルキル基を表すことが更に好ましく、直鎖であることが好ましい。また、一般式 (I V) において、 R^7 及び R^8 は、結合する環構造がベンゼンである時は、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表すことが好ましく、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基を表すことが好ましく、炭素原子数 3 ~ 5 のアルキル基又は炭素原子数 2 ~ 4 のアルコキシ基を表すことがより好ましく、炭素原子数 3 又は 5 のアルキル基又は炭素原子数 2 又は 4 のアルコキシ基を表すことがより好ましく、炭素原子数 2 又は 4 のアルコキシ基を表すことが更に好ましく、直鎖であることが好ましい。

【0080】

本発明において、液晶表示素子の応答速度の改善を重視する場合はアルケニル基が好ましく、電圧保持率等の信頼性を重視する場合にはアルキル基が好ましい。アルケニル基としては次に記載する式 (i) ~ 式 (iv)

【0081】

【化 2 2】



【0082】

(式中、環構造へは右端で結合するものとする。)
で表される構造が好ましい。

【0083】

A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン

基又はテトラヒドロピラン - 2 , 5 - ジイル基が好ましい。

【 0 0 8 4 】

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立して粘度の低減を重視する場合には単結合が好ましく、 $\Delta \varepsilon$ の絶対値を大きくすることを重視する場合には $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は $-CF_2O-$ が好ましく、酸素原子が 2 , 3 - ジフルオロベンゼン - 1 , 4 - ジイル基に連結するように配置されることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

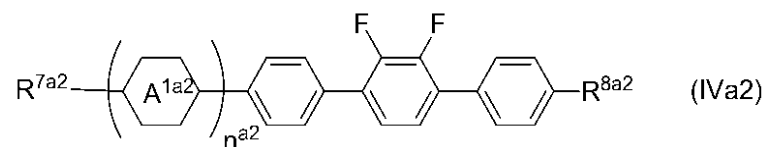
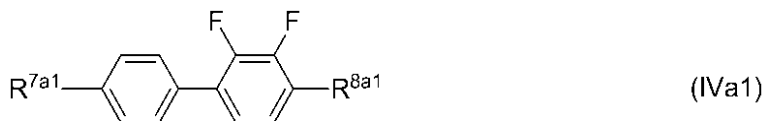
$n^1 + n^2$ は 2 以下が好ましく、粘度の低減を重視する場合には 1 が好ましく、 T_{ni} を重視する場合や Δn の増大を重視する場合には 2 が好ましい。

【 0 0 8 6 】

一般式 (I V) で表される化合物は次に記載する一般式 (I V a 1) 及び (I V a 2)

【 0 0 8 7 】

【 化 2 3 】



【 0 0 8 8 】

(式中、 R^{7a1} 及び R^{7a2} 、 R^{8a1} 及び R^{8a2} はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表し、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基中のメチレン基は酸素原子が連続して結合しない限り酸素原子で置換されていてもよく、カルボニル基が連続して結合しない限りカルボニル基で置換されていてもよく、

n^{a2} は 0 又は 1 を表し、 A^{1a2} は 1 , 4 - シクロヘキシレン基、1 , 4 - フェニレン基又はテトラヒドロピラン - 2 , 5 - ジイル基を表し、一般式 (I V a 1) 及び一般式 (I V a 2) 中の 1 , 4 - フェニレン基中の 1 つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)

で表される化合物群の中から選ばれることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

一般式 (I V a 1) で表される化合物は具体的には次に記載する式 (I V a 1 - 1) ~ 式 (I V a 1 - 8)

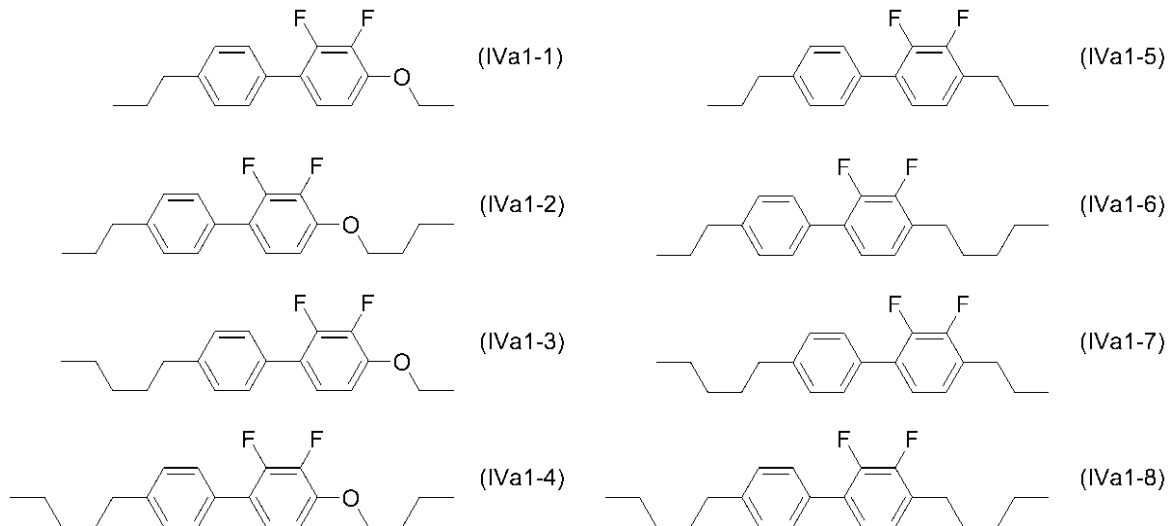
【 0 0 9 0 】

10

20

30

【化 2 4】



10

【0091】

で表される化合物が好ましいが、式 (IVa1-1) ~ 式 (IVa1-4) で表される化合物がより好ましく、式 (IVa1-1) 及び式 (IVa1-3) で表される化合物が更に好ましく、式 (IVa1-1) で表される化合物が特に好ましい。

【0092】

一般式 (IVa1) で表される化合物を 4 種以上使用する場合には、式 (IVa1-1) ~ 式 (IVa1-4) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (IVa1-1) ~ 式 (IVa1-4) で表される化合物の含有量が、一般式 (IVa1) で表される化合物中の 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましく、80 質量% 以上であることが更に好ましく、85 質量% 以上であることが特に好ましく、90 質量% 以上であることが最も好ましい。

20

【0093】

一般式 (IVa1) で表される化合物を 3 種使用する場合には、式 (IVa1-1) ~ 式 (IVa1-3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (IVa1-1) ~ 式 (IVa1-3) で表される化合物の含有量が、一般式 (IVa1) で表される化合物中の 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましく、80 質量% 以上であることが更に好ましく、85 質量% 以上であることが特に好ましく、90 質量% 以上であることが最も好ましい。

30

【0094】

一般式 (IVa1) で表される化合物を 2 種使用する場合には、式 (IVa1-1) 及び式 (IVa1-3) で表される化合物を組み合わせ使用することが好ましく、式 (IVa1-1) 及び式 (IVa1-3) で表される化合物の含有量が、一般式 (IVa1) で表される化合物中の 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましく、80 質量% 以上であることが更に好ましく、85 質量% 以上であることが特に好ましく、90 質量% 以上であることが最も好ましい。

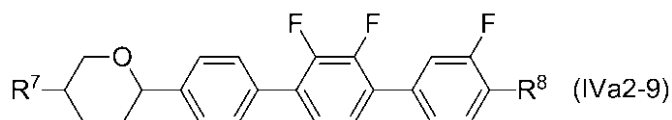
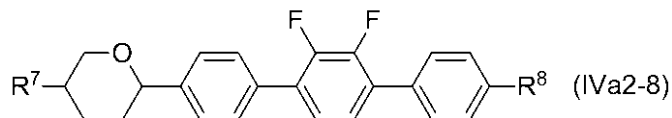
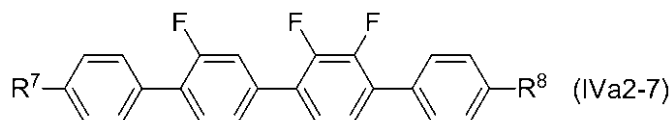
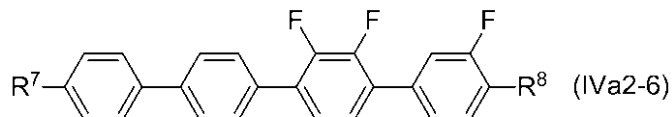
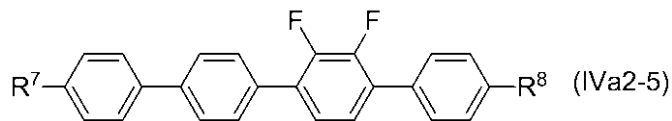
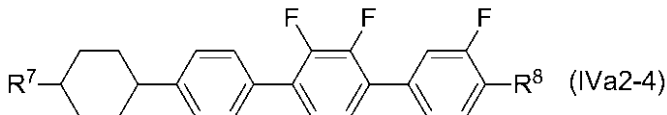
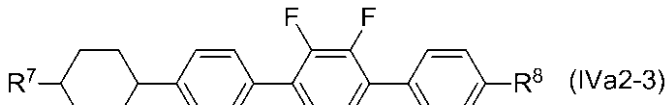
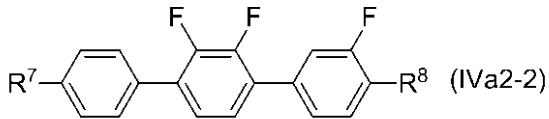
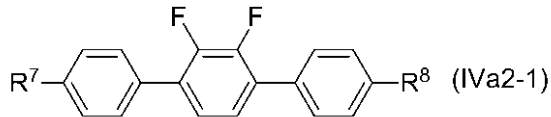
40

【0095】

一般式 (IVa2) で表される化合物は具体的には次に記載する一般式 (IVa2-1) ~ 一般式 (IVa2-9)

【0096】

【化 2 5】



【0097】

(式中、 R^7 は一般式 (IV) における R^7 と同じ意味を表し、 R^8 は一般式 (IV) における R^8 と同じ意味を表す。)

で表される化合物が好ましい。

【0098】

一般式 (IVa2) で表される化合物を使用する場合には、式 (IVa2-1) で表される化合物を使用することが好ましいが、式 (IVa2-1) で表される化合物の含有量が、一般式 (IVa2) で表される化合物中の 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましく、80 質量% 以上であることが更に好ましく、85 質量% 以上であることが特に好ましく、90 質量% 以上であることが最も好ましい。

【0099】

一般式 (IVa2) における R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基を表すが、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素原子数 2 ~ 5 のアルキル基又は炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基を表すことがより好ましく、炭素原子数 2 ~ 5 のアルキル基を表すことが更に好ましく、直鎖であることが好ましく、 R^7 及び R^8 が共にアルキル基である場合には、それぞれの炭素原子数は異なっている方が好ましい。

【0100】

更に詳述すると、 R^7 がプロピル基を表し R^8 がエチル基を表す化合物又は R^7 がブチル基を表し R^8 がエチル基を表す化合物が好ましい。

【0101】

本願における 1, 4 - シクロヘキシル基はトランス - 1, 4 - シクロヘキシル基であることが好ましい。

【0102】

本発明における液晶組成物は、一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される化合物を含む場合は、更に一般式 (IV) で表される化合物 (ただし、一般式 (II) で表される化合物を除く) を含有することができる。液晶組成物中に含有する式 (I)、式 (II)、及び一般式 (IV) で表される化合物の合計含有量は、80 ~ 100 質量% が好ましく、85 ~ 100 質量% がより好ましく、90 ~ 100 質量% が更に好ましく、95 ~ 100 質量% が特に好ましく、97 ~ 100 質量% が最も好ましい。

10

【0103】

本願液晶組成物中に含有する一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される化合物の合計含有量は下限値としては 55 質量% が好ましく、65 質量% がより好ましく、70 質量% が更に好ましく、73 質量% が特に好ましく、75 質量% が最も好ましく、上限値としては 85 質量% が好ましく、90 質量% がより好ましく、92 質量% が更に好ましく、94 質量% が特に好ましく、95 質量% が最も好ましい。

20

【0104】

本発明における液晶組成物は、一般式 (I) 及び一般式 (IV) で表される化合物を含む場合は、更に一般式 (II) で表される化合物 (ただし、一般式 (IV) で表される化合物を除く) を含有することができる。液晶組成物中に含有する式 (I)、式 (II)、及び一般式 (IV) で表される化合物の合計含有量は、80 ~ 100 質量% が好ましく、85 ~ 100 質量% がより好ましく、90 ~ 100 質量% が更に好ましく、95 ~ 100 質量% が特に好ましく、97 ~ 100 質量% が最も好ましい。

【0105】

本願の液晶組成物中に含有する一般式 (I) 及び一般式 (IV) で表される化合物の合計含有量は下限値としては 55 質量% が好ましく、65 質量% がより好ましく、70 質量% が更に好ましく、73 質量% が特に好ましく、75 質量% が最も好ましく、上限値としては 85 質量% が好ましく、90 質量% がより好ましく、92 質量% が更に好ましく、94 質量% が特に好ましく、95 質量% が最も好ましい。

30

【0106】

本願発明の液晶組成物は、分子内に過酸 (- CO - OO -) 構造等の酸素原子同士が結合した構造を持つ化合物を含有しないことが好ましい。

【0107】

液晶組成物の信頼性及び長期安定性を重視する場合にはカルボニル基を有する化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して 5 質量% 以下とすることが好ましく、3 質量% 以下とすることがより好ましく、1 質量% 以下とすることが更に好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

40

【0108】

分子内の環構造がすべて 6 員環である化合物の含有量を多くすることが好ましく、分子内の環構造がすべて 6 員環である化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して 80 質量% 以上とすることが好ましく、90 質量% 以上とすることがより好ましく、95 質量% 以上とすることが更に好ましく、実質的に分子内の環構造がすべて 6 員環である化合物のみで液晶組成物を構成することが最も好ましい。

【0109】

液晶組成物の酸化による劣化を抑えるためには、環構造としてシクロヘキセニレン基を有する化合物の含有量を少なくすることが好ましく、シクロヘキセニレン基を有する化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して 10 質量% 以下とすることが好ましく、5 質量

50

%以下とすることがより好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

【0110】

液晶組成物の酸化による劣化を抑えるためには、連結基として $-CH=CH-$ を有する化合物の含有量を少なくすることが好ましく、当該化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

【0111】

粘度の改善及び T_{NI} の改善を重視する場合には、水素原子がハロゲンに置換されていてもよい2-メチルベンゼン-1,4-ジイル基を分子内に持つ化合物の含有量を少なくすることが好ましく、前記2-メチルベンゼン-1,4-ジイル基を分子内に持つ化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

10

【0112】

本発明の組成物に含有される化合物が、側鎖としてアルケニル基を有する場合、前記アルケニル基がシクロヘキサンに結合している場合には当該アルケニル基の炭素原子数は2~5であることが好ましく、前記アルケニル基がベンゼンに結合している場合には当該アルケニル基の炭素原子数は4~5であることが好ましく、前記アルケニル基の不飽和結合とベンゼンは直接結合していないことが好ましい。また、液晶組成物の安定性を重視する場合には、側鎖としてアルケニル基を有しかつ2,3-ジフルオロベンゼン-1,4-ジイル基を有する化合物の含有量を少なくすることが好ましく、当該化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

20

【0113】

本発明における液晶組成物の誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ の値は負の誘電率異方性を有し、誘電率異方性の絶対値は2以上である。誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ の値は、25において、-2.0から-6.0であることが好ましく、-2.5から-5.0であることがより好ましく、-2.5から-4.0であることが特に好ましいが、更に詳述すると、応答速度を重視する場合には-2.5~-3.4であることが好ましく、駆動電圧を重視する場合には-3.4~-4.0であることが好ましい。

【0114】

また、本発明に係る液晶組成物において、上記一般式(I)で表される化合物をノンボラ成分、上記一般式(II)および一般式(IV)で表される化合物をボラ成分と称してもよい。

30

【0115】

また、本発明に係る液晶組成物の好適な組成は、一般式(I)で表される化合物と、一般式(II)で表される化合物および/または一般式(IV)で表される化合物と、を含む。

【0116】

本発明における液晶組成物の屈折率異方性 Δn の値は、25において、0.08から0.13であることが好ましいが、0.09から0.12であることがより好ましい。更に詳述すると、薄いセルギャップに対応する場合は0.10から0.12であることが好ましく、厚いセルギャップに対応する場合は0.08から0.10であることが好ましい。

40

【0117】

本発明における液晶組成物の回転粘度 (γ_1) は150以下が好ましく、130以下がより好ましく、120以下が特に好ましい。

【0118】

本発明における液晶組成物では、回転粘度と屈折率異方性の関数であるZが特定の値を示すことが好ましい。

【0119】

50

【数 1】

$$Z = \gamma_1 / \Delta n^2$$

【0120】

(式中、 γ_1 は回転粘度を表し、 Δn は屈折率異方性を表す。)

Z は、13000 以下が好ましく、12000 以下がより好ましく、11000 以下が特に好ましい。

【0121】

10

本発明における液晶組成物のネマチック相 - 等方性液体相転移温度 (T_{ni}) は、60 以上であり、好ましくは 75 以上であり、より好ましくは 80 以上であり、さらに好ましくは 90 以上である。

【0122】

本発明の液晶組成物は、 10^{12} ($\Omega \cdot m$) 以上の比抵抗を有することが必要であり、 10^{13} ($\Omega \cdot m$) が好ましく、 10^{14} ($\Omega \cdot m$) 以上がより好ましい。

【0123】

本発明の液晶組成物は、上述の化合物以外に、用途に応じて、通常の前ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを含有しても良いが、液晶組成物の化学的な安定性が求められる場合には塩素原子をその分子内に有さないことが好ましく、液晶組成物の紫外線などの光に対する安定性が求められる場合にはナフタレン環などに代表される共役長が長く紫外領域に吸収ピークが存在する縮合環等をその分子内に有さないことが望ましい。

20

【0124】

(配向層)

本発明に係る配向層は、光に応答してその化学構造が変化する光応答性高分子を含む光配向膜であることが好ましい。

【0125】

これにより、n 型材料を用いた液晶表示素子では、短冊状の電極の長手方向と垂直に液晶分子を配列する必要があり、当該電極の長手方向と垂直にラビングすると、電極の凹凸に起因してどうしてもラビングムラが大きくなり、液晶分子に対する配向規制力が著しく低下するという問題を解決することができる。

30

【0126】

一般に光配向膜には種々の方式があり、例えば、アゾ基 (例えば、アゾベンゼン化合物)、シッフ塩基、及び炭素 - 炭素 2 重結合などの不飽和結合部位を有する化合物等の光照射により光異性化を利用するもの、桂皮酸誘導体等の光二量化を利用するもの、クマリン、カルコン、またはポリマー自体の σ 結合の光開裂 (光分解) を利用する (例えば、光分解性ポリイミド等) もの等が挙げられる。

【0127】

より詳細には、当該光応答性高分子は、光応答性分解型高分子、光応答性二量化型高分子および光応答性異性化型高分子からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、光応答性分解型高分子であることが特に好ましい。

40

【0128】

本発明に係る光応答性分解型高分子としては、ポリマー自体の σ 結合の光開裂 (光分解) を利用するもの等が好ましい。より詳細には、いずれにしても、主鎖としてポリシロキサン、ポリイミド、及びポリアミック酸誘導体構造を有するものが好ましく、ポリイミド、ポリアミック酸誘導体構造がより好ましい。ポリアミック酸誘導体としては、炭素原子数 1 から 5 のアルキルエステルや、炭素原子数 1 から 18 のアルキルアンモニウム塩とするのが好ましい。

【0129】

50

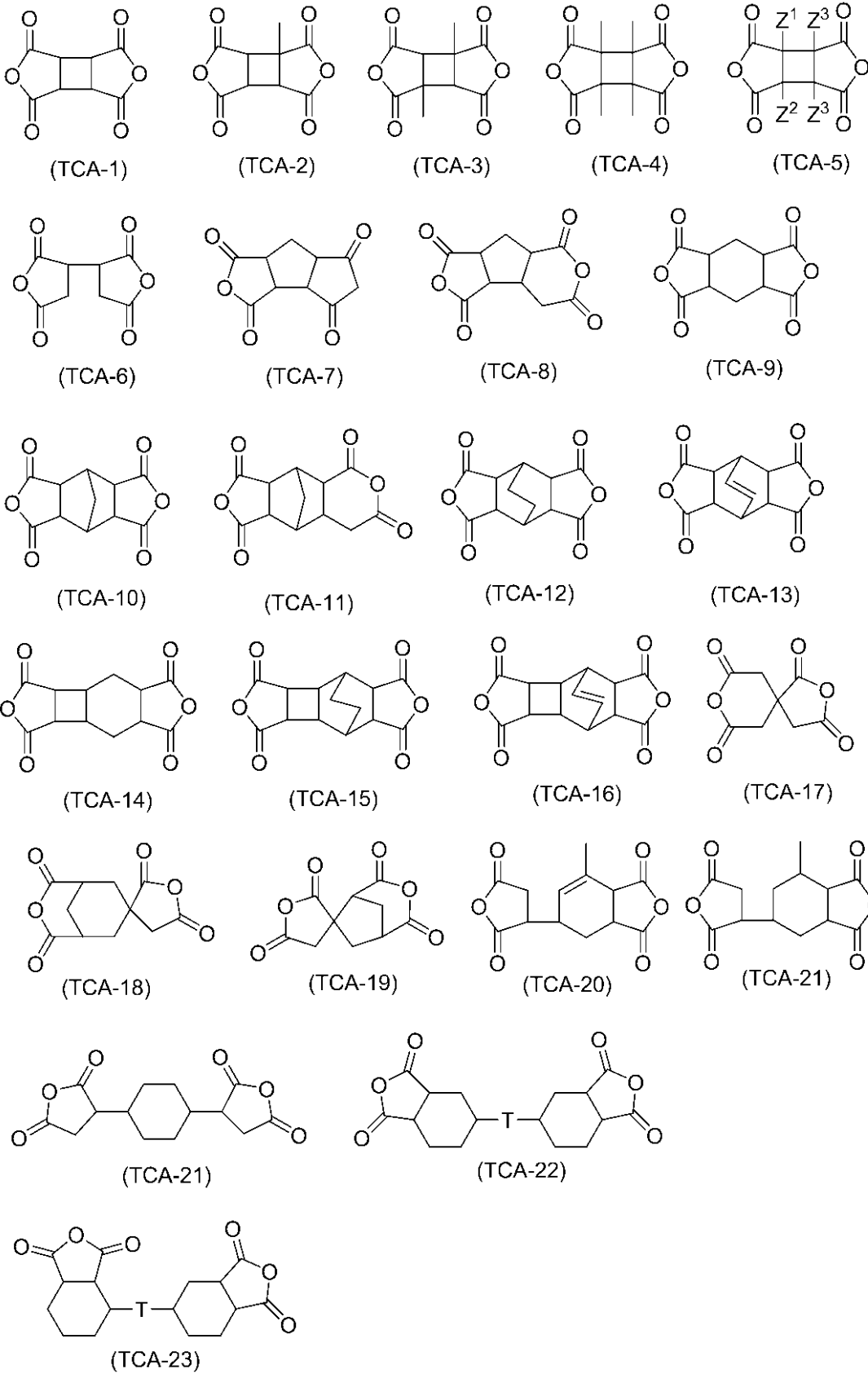
本発明に係る光応答性分解型高分子は、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体を含有することが好ましい。

【 0 1 3 0 】

ポリイミド、ポリアミック酸誘導体の原料となる前記テトラカルボン酸二無水物としては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

【化 2 6】



【 0 1 3 2 】

(上記式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、塩素原子、フッ素原子、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OH$ 、 $-CH_2COOR$ 、 $-CH_2CH_2COOR$ 、 $-COR$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ を表すが、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 のうち少なくとも一つは、水素原子もしくはメチル基でなく、 R は炭素原子数1～5の

10

20

30

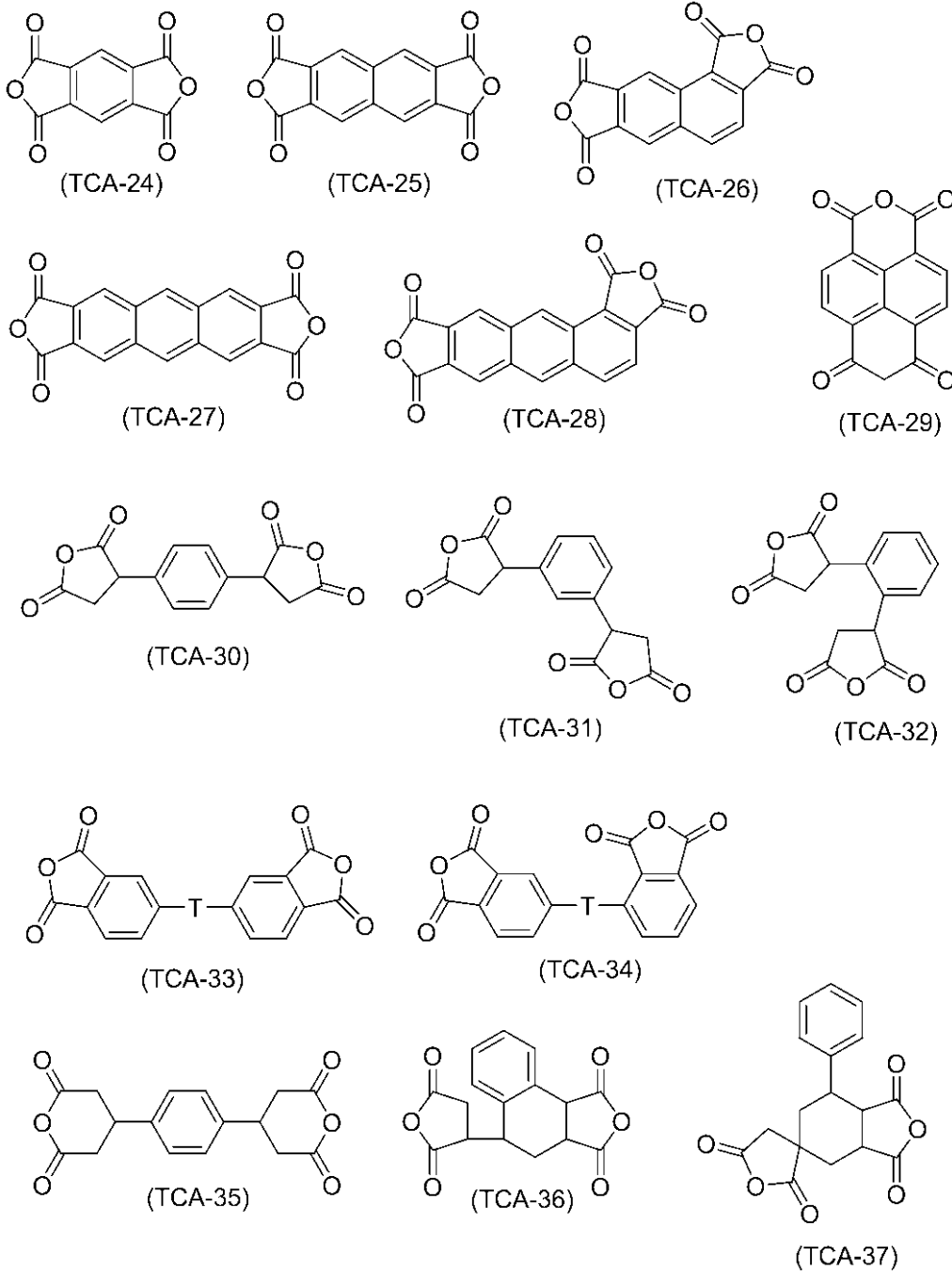
40

50

アルキル基を表し、Tは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ を表す)

【0133】

【化27】



10

20

30

40

【0134】

(上記式中Tは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ を表す)

以上のような化合物の中でも、式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)、式(TCA-5)、式(TCA-8)および式(TCA-10)が好ましく、式(TCA-1)、式(TCA-8)が特に好ましい。

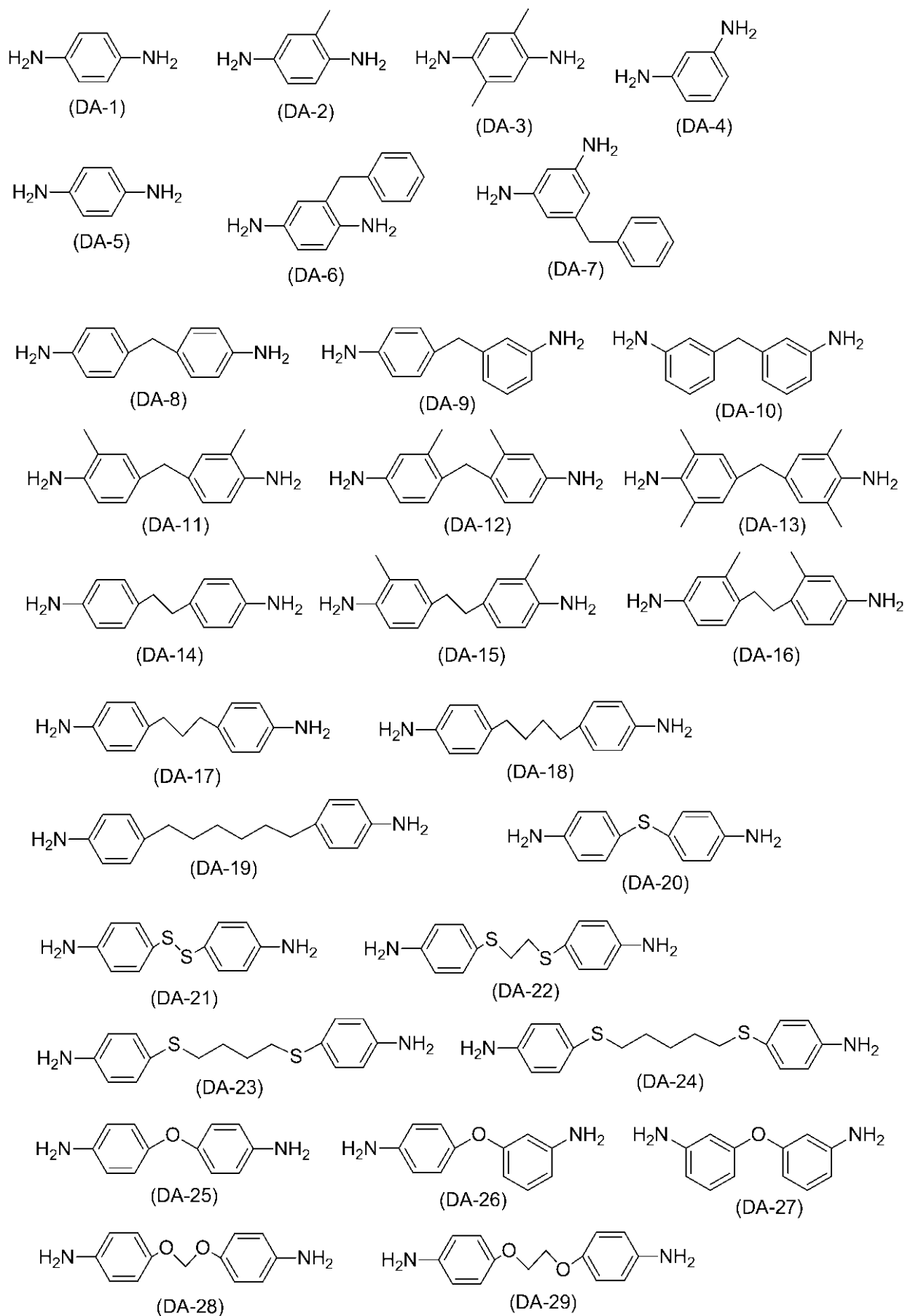
【0135】

ポリイミド、ポリアミック酸誘導体の原料となる前記ジアミン化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0136】

50

【化 2 8】



10

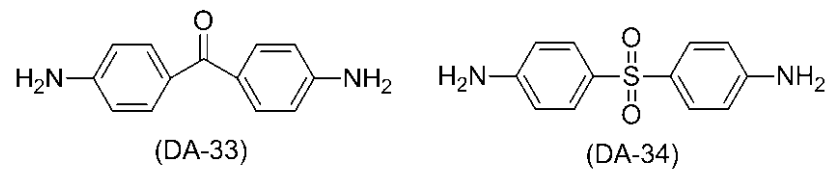
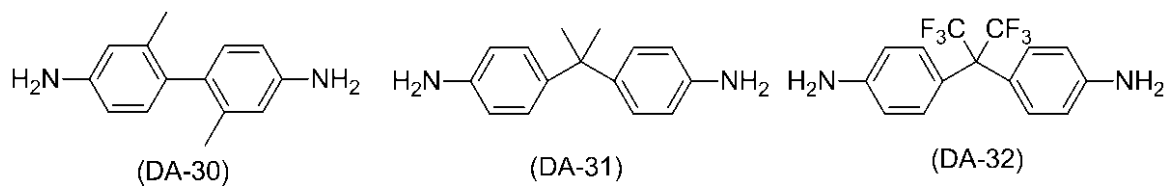
20

30

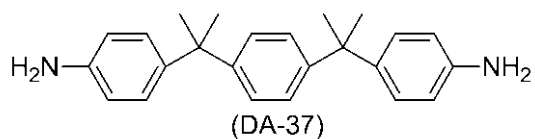
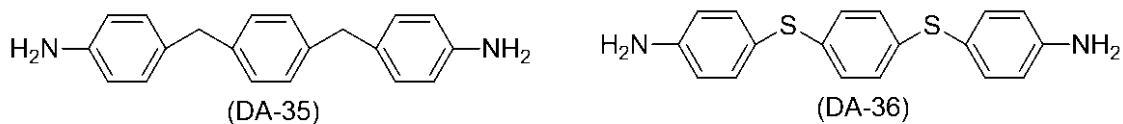
40

【 0 1 3 7 】

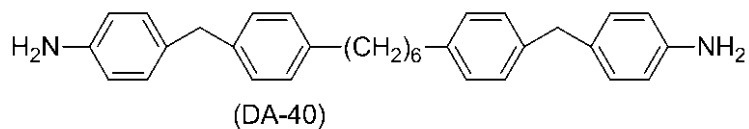
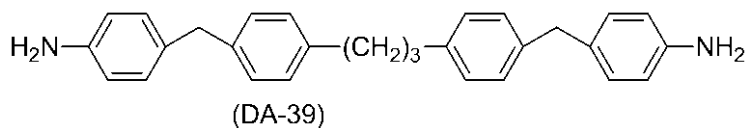
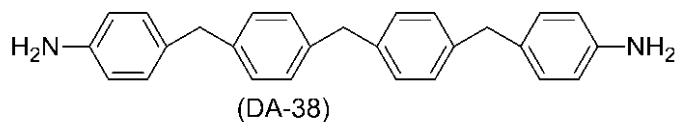
【化 2 9】



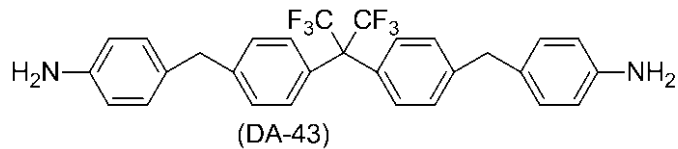
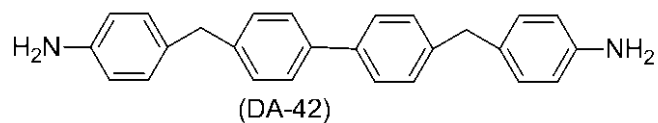
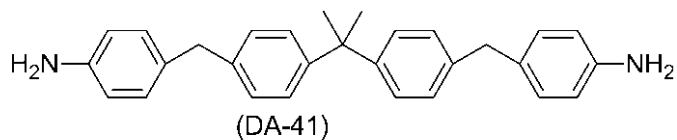
10



20



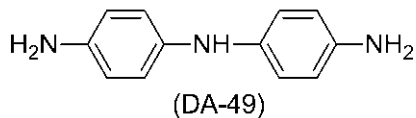
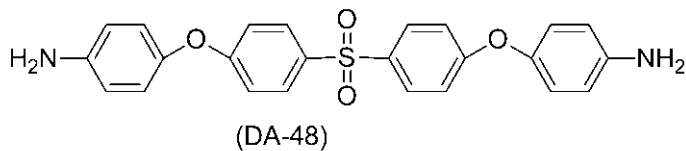
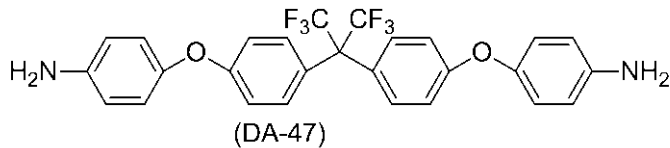
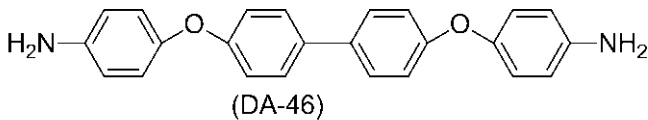
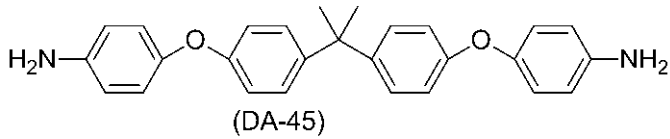
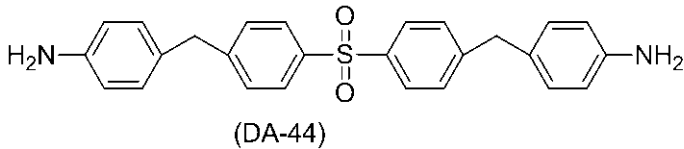
30



40

【 0 1 3 8 】

【化 3 0】



【 0 1 3 9】

このような化合物の中でも、式 (DA - 1)、式 (DA - 25)、式 (DA - 31)、式 (DA - 32)、式 (DA - 49) が好ましく、式 (DA - 1)、式 (DA - 25)、式 (DA - 49) が特に好ましい。

【 0 1 4 0】

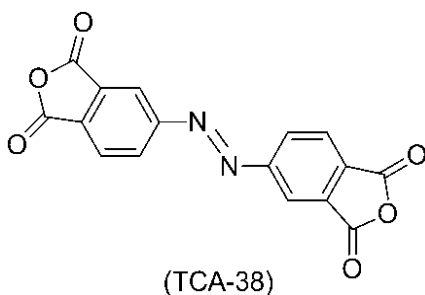
また、本発明に係る光配向膜において光異性化を利用するタイプを採用する場合、テトラカルボン酸無水物またはジアミン化合物の少なくとも一方に、以下の式 (TCA - 38) および式 (DA - 50) ~ 式 (DA - 56) からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【 0 1 4 1】

例えば、前記テトラカルボン酸無水物としての例示である前記式 (TCA - 1) ~ 前記式 (TCA - 37) の化合物に加えて (もしくは代えて)、以下の式 (TCA - 38) :

【 0 1 4 2】

【化 3 1】



【 0 1 4 3】

で表される化合物を用いることが好ましい。または、式 (DA - 1) ~ 式 (DA - 49)

10

20

30

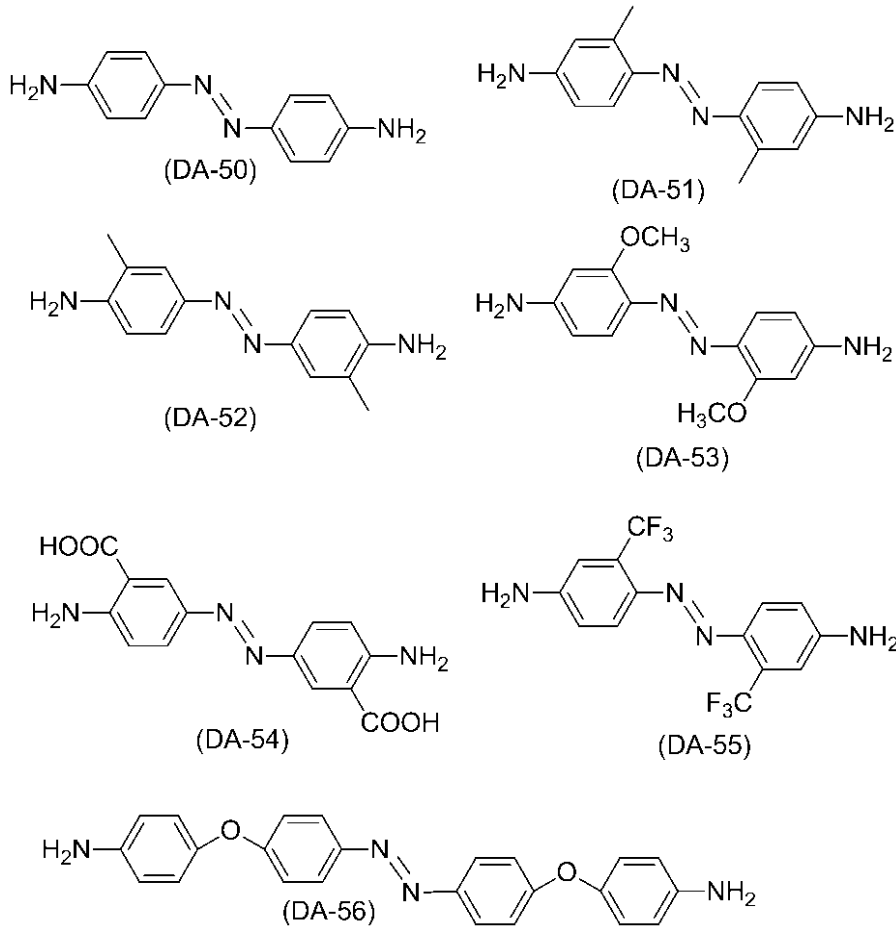
40

50

の化合物に加えて（もしくは代えて）ジアミン化合物としては、以下の式（DA-50）～式（DA-56）：

【0144】

【化32】



10

20

30

【0145】

で表される化合物を用いることが好ましい。

【0146】

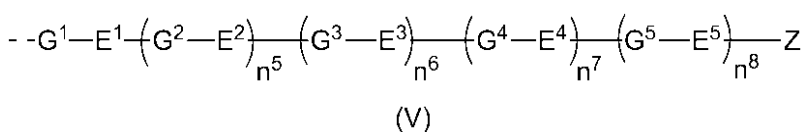
また、本発明に係る光配向膜において、光二量化を利用するタイプを採用する場合、前記式（DA-1）～（DA-49）で表されるジアミン化合物中の水素原子の少なくとも一つに、以下の式（V）を有することが好ましく、式（DA-50）～式（DA-53）からなる群から選択される少なくとも一つを含むことがより好ましい。

【0147】

すなわち、前記式（DA-1）～（DA-49）の化合物に加えて（もしくは代えて）ジアミン化合物として、（DA-1）～（DA-49）の化合物中の水素原子を、一般式（V）：

【0148】

【化33】



40

【0149】

（式中、破線は（DA-1）～（DA-49）の水素原子が結合していた原子への結合を表し、 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 、 G^5 はそれぞれ独立的に、単結合、炭素原子数2～12のアルキレン基（1つの $\text{--CH}_2\text{--}$ 基又は2つ以上の非隣接の $\text{--CH}_2\text{--}$ 基は --O-- 、 --CO-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --NR-- 、 --NRCO-- 、 --CONR-- 、 --NRCO--

50

O -、- OCONR -、- NRCONR -、- CH=CH -、- CC -、- OCOO - で置換されていても良い。Rは水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表す)、- OCH₂ -、- CH₂O -、- COO -、- OCO -、- CH=CH -、- CF=CF -、- CF₂O -、- OCF₂ -、- CF₂CF₂ -、- CC -、- CH=CHCOO -、- OCOCH=CH - を表す。ただし、G¹、G²、G³、G⁴、G⁵のいずれか一つ以上は- CH=CHCOO -、- OCOCH=CH - を表す。

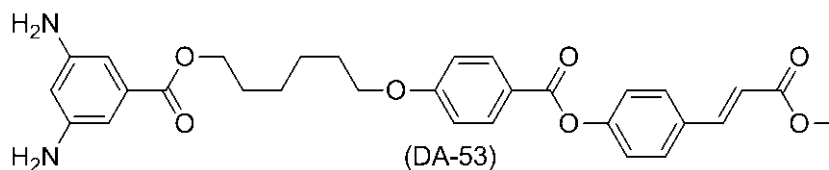
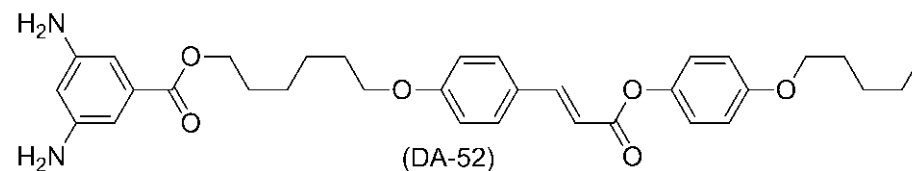
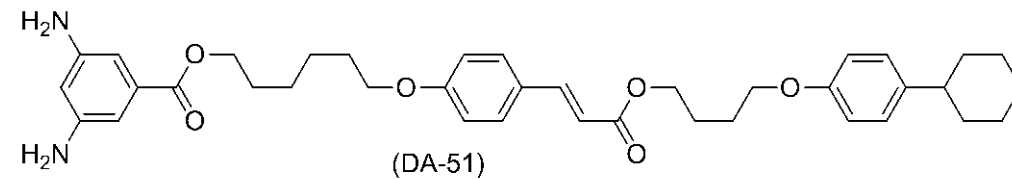
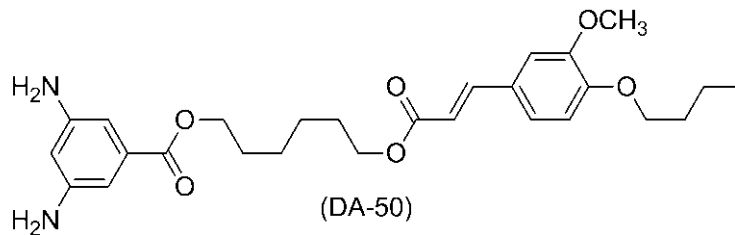
n⁵、n⁶、n⁷、n⁸は0または1を表し、E¹、E²、E³、E⁴、E⁵はそれぞれ独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン、トランス-1,4-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-ナフチレン、2,6-ナフチレン、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、2,5-チオフェニレン基、2,5-フラニレン基又は1,4-フェニレン基を表し、これらは無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、Zは水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～12のアルキル基(1つの-CH₂-基又は2つ以上の非隣接の-CH₂-基は-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、-CONR-、-NRCOO-、-OCONR-、-NRCONR-、-CH=CH-、-CC-または-OCOO-で置換されていても良い。Rは水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基)、シアノ基、ニトロ基、水酸基またはカルボキシル基を表す)で置換されているものを使用することが好ましい。

【0150】

このようなジアミン化合物の具体例としては、例えば以下の式(DA-50)～(DA-54)が挙げられる。

【0151】

【化34】



【0152】

本発明に係る光分解型の光配向膜としては、良好な液晶配向性を発現できる観点から、テトラカルボン酸無水物は、式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)、式(TCA-5)、式(TCA-33)(前記式(TCA-33)中、Tは-CO-が特に好ましい)およびTCA-34(前記式(TCA-34)中、Tは

10

20

30

40

50

-CO- が好ましい) がより好ましく、式(TCA-1)、式(TCA-2)、式(TCA-3)、式(TCA-4)および式(TCA-5)が特に好ましい。また、本発明に係る光分解型の光配向膜としては、良好な液晶配向性を発現できる観点から、ジアミン化合物は、式(DA-1)、式(DA-25)、式(DA-49)が特に好ましい。

【0153】

以上列举したテトラカルボン酸無水物やジアミン化合物は、求められる特性に応じて、それぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0154】

本発明に係る光応答性分解型高分子の好ましいポリアミック酸において、上述したテトラカルボン酸二無水物と上述したジアミン化合物との混合割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、0.3~1.2当量となる割合がより好ましい。

10

【0155】

また、本発明に係る光配向膜において、テトラカルボン酸無水物とジアミン化合物の縮合によるポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において行われることが好ましい。当該反応温度は-20~150が好ましく、0~100がより好ましい。また、当該反応時間は、0.1~24時間が好ましく、0.5~12時間がより好ましい。

【0156】

前記有機溶媒としては、例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、非プロトン性極性溶媒、フェノールおよびその誘導体系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、炭化水素系溶媒などを挙げることができる。

20

【0157】

前記アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどが好ましい。

【0158】

前記ケトンとして、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが好ましい。

【0159】

前記エステルとして、例えば乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネ-ト、エチルエトキシプロピオネ-ト、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチルなどが挙げられる。

30

【0160】

前記エーテルとして、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

40

【0161】

前記非プロトン性極性溶媒の具体例としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素およびヘキサメチルホスホルトリアミドなどが好ましい。

【0162】

前記フェノールおよびその誘導体としては、例えばm-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノールなどが好ましい

50

前記ハロゲン化炭化水素系溶媒として、例えばジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼンなどが挙げられる。

【0163】

前記炭化水素系溶媒として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソアミルプロピオネート、イソアミルイソブチレート、ジイソペンチルエーテルなどが挙げられる。

【0164】

テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の有機溶媒に対する合計量は、反応溶液の全量に対して0.1～50重量%になることが好ましい。

10

【0165】

上記の条件でテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を反応すると、ポリアミック酸を含む反応溶液が得られる。当該得られた反応溶液はそのまま配向膜の調製に供しても、または当該反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで配向膜の調製に供してもよく、さらには単離したポリアミック酸を精製したうえで配向膜の調製に供してもよい。

【0166】

また、前記得られたポリアミック酸を脱水閉環してポリイミドとする場合には、上記反応溶液をそのまま脱水閉環反応に供してもよく、反応溶液中に含まれるポリアミック酸を単離したうえで脱水閉環反応に供してもよく、または単離したポリアミック酸を精製したうえで脱水閉環反応に供してもよい。ポリアミック酸の単離及び精製は公知の方法に従って行うことができる。

20

【0167】

前記反応により得られたポリアミック酸をイミド化させてポリイミドとする方法としては、ポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。具体的には、ポリアミック酸を加熱する方法またはポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、当該溶液中に脱水剤及び脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。

【0168】

脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができるためここでは省略する。

30

【0169】

本発明に係る配向膜としてのポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造が併存する部分イミド化物であってもよい。本発明に係るポリイミドは、そのイミド化率が30%以上であることが好ましく、40～99%であることがより好ましく、45～98%であることが更に好ましい。当該イミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよい。

【0170】

なお、本発明において、ポリイミドのイミド化率の測定方法は、イミド化前後で変化しない構造に由来するプロトン基準プロトンとして決め、このプロトンのピーク積算値と、9.5～10.0ppm付近に現れるアミック酸のNH基に由来するプロトンピーク積算値とを用いて計算している。

40

【0171】

本発明においてポリアミック酸を溶液中で熱イミド化させる場合の温度は、100～400であることが好ましく、120～250であることがより好ましい。この場合、イミド化反応により生成する水を系外に除きながら行う方法が好ましい。

【0172】

本発明においてポリアミック酸を触媒によりイミド化する場合は、上記で得られたポリ

50

アミック酸の溶液に、塩基性触媒と酸無水物とを添加し、好ましくは - 20 ~ 250 、より好ましくは 0 ~ 180 で攪拌することにより得られる。また、この場合、塩基性触媒の量はアミド酸基の 0.5 ~ 30 モル倍、好ましくは 2 ~ 20 モル倍であり、酸無水物の量はアミド酸基の 1 ~ 50 モル倍、好ましくは 3 ~ 30 モル倍である。

【0173】

前記塩基性触媒としては、ピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミンおよびトリオクチルアミンなどを挙げることができる。また、前記酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができる。

【0174】

なお、触媒イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【0175】

本発明において、ポリアミック酸又はポリイミドの反応溶液から、生成したポリアミック酸又はポリイミドを回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して沈殿させればよい。沈殿に用いる貧溶媒としてはメタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、水などを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させたポリマーは濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。

【0176】

本発明に係るポリアミック酸及びポリイミドの濃度を 10 重量%の溶液としたときに、10 ~ 800 mPa・s の溶液粘度を持つものであることが好ましく、15 ~ 500 mPa・s の溶液粘度を持つものであることがより好ましい。なお、これらの重合体の溶液粘度 (mPa・s) は、当該重合体の良溶媒 (例えば γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンなど) を用いて調製した濃度 10 重量%の重合体溶液につき、E 型回転粘度計を用いて 25 において測定した値である。

【0177】

本発明に係る光応答性分解型高分子としては、上記以外に下記の一般式 (1A) または一般式 (1B) :

【0178】

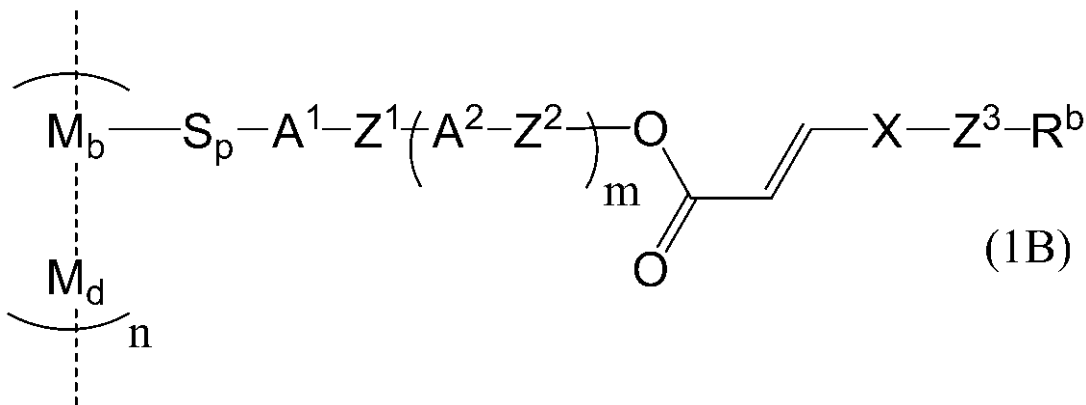
10

20

30

$$\begin{array}{c} \text{M}_b \text{---} \text{S}_p \text{---} \text{A}^1 \text{---} \text{Z}^1 \text{---} (\text{A}^2 \text{---} \text{Z}^2)_m \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{X} \text{---} \text{Z}^3 \text{---} \text{R}^b \\ | \\ \text{M}_d \text{---} \text{W} \text{---} \text{Z}^2 \text{---} \text{Z}^3 \text{---} \text{R}^b \\ | \\ \text{M}_d \text{---} \text{W} \text{---} \text{Z}^2 \text{---} \text{Z}^3 \text{---} \text{R}^b \end{array} \quad (1A)$$

20



30

40

50

-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-又は-O-CO-O-（式中、
 Rは独立して水素又は炭素原子数1から5のアルキル基を表す。）で置換することができ、

Xは、-O-、単結合、-NR-またはフェニレン基であり、

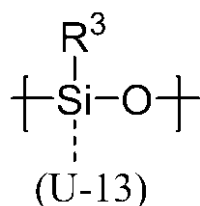
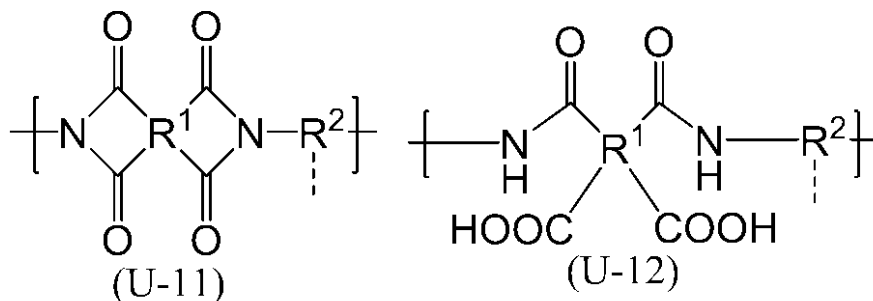
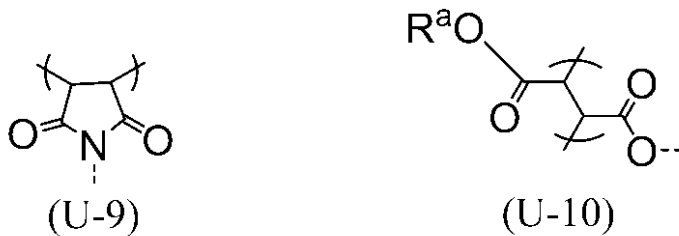
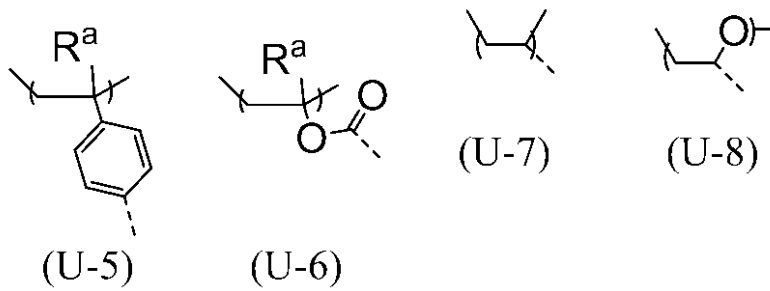
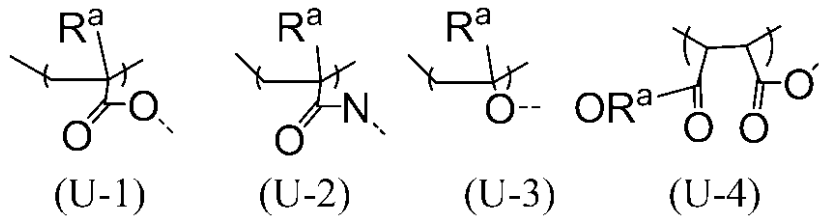
R^bは、重合性基、アルコキシ基、シアノ基または炭素原子数1～12個のフッ化アルキル基であり、

mは、0、1、または2であり、

M_b及びM_dはそれぞれ独立して同一であっても異なっても良く、以下の一般式（10
 U-1）～（U-13）のいずれか1種のモノマー単位を表し、

【0180】

【化36】



20

30

40

50

【 0 1 8 1 】

(上記一般式 (U - 1) ~ (U - 1 0) 中、破線は S p への結合を表し、R^a は独立して水素原子、炭素原子数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、それぞれの構造中の任意の水素原子はフッ素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、メトキシ基によって置換されていてもよく、

上記一般式 (U - 1 1) ~ (U - 1 3) 中、破線は S p への結合を表し、R¹ は 4 価の環構造、R² は 3 価の有機基、R³ は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 1 5 個のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 1 5 個のアルコキシ基を表す。)

y 及び w は、コポリマーのモル分率を表し、0 < y ≤ 1 かつ、0 ≤ w < 1 であり、n は 4 ~ 1 0 0 , 0 0 0 を表し、M_b 及び M_d のモノマー単位は各々独立して 1 種類でも 2 種類以上の異なる単位からなっても良い。)

で表される光応答性二量化型高分子、その加水分解物または加水分解物の縮合物であることが好ましい。

【 0 1 8 2 】

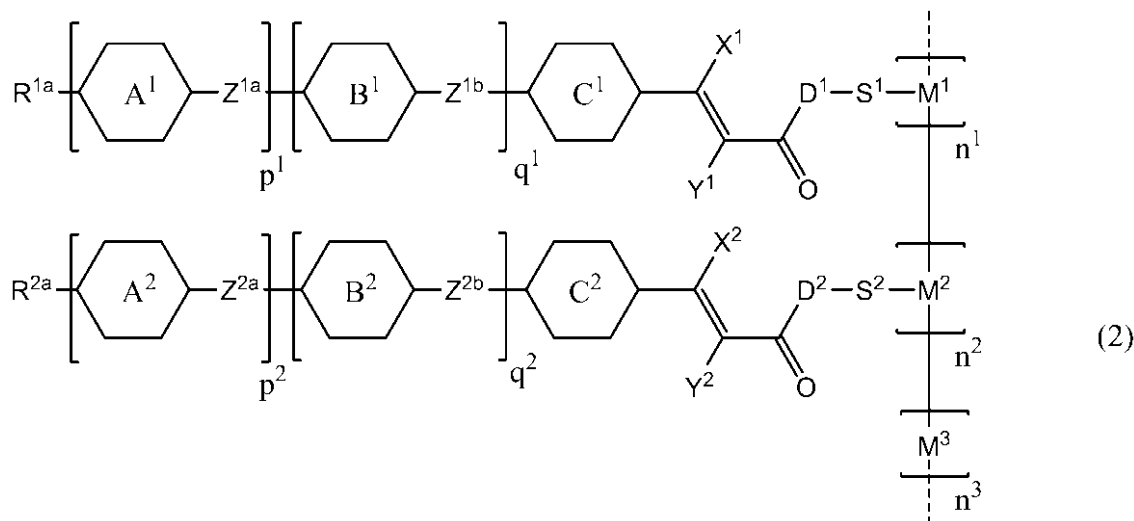
また、上記本発明に係る一般式 (1) で表される光応答性高分子の好ましい形態として、Z² が単結合である光応答性二量化型高分子が好ましい。

【 0 1 8 3 】

他の本発明に係る光応答性二量化型高分子は、下記の一般式 (2) :

【 0 1 8 4 】

【 化 3 7 】



【 0 1 8 5 】

(上記一般式 (2) 中、M¹ および M² はそれぞれ互いに独立して、アクリレート、メタクリレート、2 - クロロアクリレート、2 - フェニルアクリレート、低級アルキル基で N - 置換されていてもよいアクリルアミド、メタクリルアミド、2 - クロロアクリルアミド、2 - フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、スチレン誘導体およびシロキサン類からなる群から選択される少なくとも 1 種の繰り返し単位であり、

M³ は、アクリレート、メタクリレート、2 - クロロアクリレート、2 - フェニルアクリレート、低級アルキル基で N - 置換されていてもよいアクリルアミド、メタクリルアミド、2 - クロロアクリルアミド、2 - フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸の直鎖状 - もしくは分岐状アルキルエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアリルエステル、アルキルビニルエーテルもしくは - エステル、フェノキシアルキルアクリレートもしくはフェノキシアルキルメタクリレートもしくはヒドロキシアルキルアクリレートもしくはヒドロキシアルキルメタクリレート、フェニルアルキルアクリレートもしくはフェニルアルキルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、4 - メチルスチレンおよびシロキサン類からなる群から選択される少なくとも 1 種の繰り返し単位であり、

A^1 、 B^1 、 C^1 、 A^2 、 B^2 および C^2 はそれぞれ互いに独立して、

(a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は -O-、-NH- 又は -S- に置き換えられてもよい)、

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の -CH= は -N= に置き換えられてもよい)、及び

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 又は基 (c) はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良く、

S^1 および S^2 はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、塩素原子もしくはシアノ基で 1 以上置換された直鎖状もしくは分岐状アルキレン基 (- (CH₂)_r -) または - (CH₂)_r - L - (CH₂)_s - (式中、L は、単結合または -O-、-COO-、-OOC-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-COO-、-OCO-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、-CH=CH- または -C≡C- を意味し、その際に R¹ は水素原子または低級アルキル基を意味し、r および s は、 $r + s \geq 2$ 4 という条件のもとで 1 ~ 20 の整数であり、) であり、

D^1 、 D^2 はそれぞれ互いに独立して、-O-、-NR²-、または下記の式 (d) ~ (f) :

(d) トランス-1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は -O-、-NH- 又は -S- に置き換えられてもよい)、

(e) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個又は 2 個以上の -CH= は -N= に置き換えられてもよい)、及び

(f) 1, 4-シクロヘキセニレン基、2, 5-チオフェニレン基、2, 5-フラニレン基、1, 4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基及び 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を含み、上記の基 (d)、基 (e) 又は基 (f) はそれぞれ無置換であるか又は一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、シアノ基、メチル基又はメトキシ基によって置換されていても良い、を意味し、その際に R² は水素原子または低級アルキル基であり、

X^1 、 X^2 、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、場合によってはフッ素原子で置換されそして CH₂ 基または複数の非隣接 CH₂ 基が場合によっては -O-、-COO-、-OOC- および / または -CH=CH- で交換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基を意味し、

Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} および Z^{2b} はそれぞれ互いに独立して、単結合、- (CH₂)_t -、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-OC-、-NR⁴-、-CO-NR⁴-、-NR⁴-CO-、- (CH₂)_u -O-、-O- (CH₂)_u -、- (CH₂)_u -NR⁴- または -NR⁴- (CH₂)_u - であり、その際に R⁴ は水素原子または低級アルキル基を意味し; t は 1 ~ 4 の整数を意味し; u は 1 ~ 3 の整数であり、

p^1 、 p^2 、 q^1 および q^2 はそれぞれ互いに独立して、0 または 1 であり、

R^{1a} および R^{2a} はそれぞれ互いに独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、または炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アルキル-COO-、アルキル-CO-NR³ またはアルキル-OCO基を意味し、その際に R³ は水素原子または低級アルキル基を意味し、前記アルキル基または前記アルコキシ基の 1 以上の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ

10

20

30

40

50

基で置換されてもよく、前記アルキル基または前記アルコキシ基の CH_2 基または複数の非隣接 CH_2 基が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ に置換されてもよく、

n^1 、 n^2 および n^3 は $0 < n^1 \leq 1$ 、 $0 \leq n^2 < 1$ および $0 \leq n^3 \leq 0.5$ のモノマーのモル分率である)

で表される光応答性二量型高分子であることが好ましい。

【0186】

(基板、電極層)

本発明に係る液晶表示素子の構成要素である一对の基板および電極層を以下説明するが、便宜上当該構成要素については、本発明に係る液晶表示素子の説明と併せて詳説する。以下、図面に基づいて、本発明に係る液晶表示素子の一実施形態を説明する。

10

【0187】

図1は、液晶表示素子の構成を模式的に示す図である。図1では、説明のために便宜上各構成要素を離間して記載している。本発明に係る液晶表示素子10の構成は、図1に記載するように、対向に配置された第一の透明絶縁基板2と、第二の透明絶縁基板7との間に挟持された液晶組成物(または液晶層5)を有するFFSモードの液晶表示素子であって、該液晶組成物として前記本発明の液晶組成物を用いたことに特徴を有するものである。第一の透明絶縁基板2は、液晶層5側の面に電極層3が形成されている。また、液晶層5と、第一の透明絶縁基板2及び第二の透明絶縁基板8のそれぞれの間に、液晶層5を構成する液晶組成物と直接当接してホモニアス配向を誘起する一对の光配向膜4を有し、該液晶組成物中の液晶分子は、電圧無印加時に前記基板2, 7に対して略平行になるように配向されている。図1および図3に示すように、前記第二の基板7および前記第一の基板2は、一对の偏光板1, 8により挟持されてもよい。さらに、図1では、前記第二の基板7と配向膜4との間にカラーフィルタ6が設けられている。なお、本発明に係る液晶表示素子の形態としては、いわゆるカラーフィルタオンアレイ(COA)であってもよく、薄膜トランジスタを含む電極層と液晶層との間にカラーフィルタを設けても、または当該薄膜トランジスタを含む電極層と第二の基板との間にカラーフィルタを設けてもよい。

20

【0188】

すなわち、本発明に係る液晶表示素子10は、第一の偏光板1と、第一の基板2と、薄膜トランジスタを含む電極層3と、配向膜4と、液晶組成物を含む液晶層5と、配向膜4と、カラーフィルタ6と、第二の基板7と、第二の偏光板8と、が順次積層された構成である。

30

【0189】

第一の基板2と第二の基板7はガラス又はプラスチックの如き柔軟性をもつ透明な材料を用いることができ、一方はシリコン等の不透明な材料でも良い。2枚の基板2, 7は、周辺領域に配置されたエポキシ系熱硬化性組成物等のシール材及び封止材によって貼り合わされていて、その間には基板間距離を保持するために、例えば、ガラス粒子、プラスチック粒子、アルミナ粒子等の粒状スペーサーまたはフォトリソグラフィー法により形成された樹脂からなるスペーサー柱が配置されていてもよい。

【0190】

図2は、図1における基板2上に形成された電極層3のII線で囲まれた領域を拡大した平面図である。図3は、図2におけるIII-III線方向に図1に示す液晶表示素子を切断した断面図である。図2に示すように、第一の基板2の表面に形成されている薄膜トランジスタを含む電極層3は、走査信号を供給するための複数のゲートバスライン26と表示信号を供給するための複数のデータバスライン25とが、互いに交差してマトリクス状に配置されている。なお、図2には、一对のゲートバスライン25及び一对のデータバスライン24のみが示されている。

40

【0191】

複数のゲートバスライン26と複数のデータバスライン25とにより囲まれた領域により、液晶表示装置の単位画素が形成され、該単位画素内には、画素電極21及び共通電極22が形成されている。ゲートバスライン26とデータバスライン25が互いに交差して

50

いる交差部近傍には、ソース電極 27、ドレイン電極 24 およびゲート電極 28 を含む薄膜トランジスタが設けられている。この薄膜トランジスタは、画素電極 21 に表示信号を供給するスイッチ素子として、画素電極 21 と連結している。また、ゲートバスライン 26 と並行して、共通ライン 29 が設けられる。この共通ライン 29 は、共通電極 22 に共通信号を供給するために、共通電極 22 と連結している。

【0192】

薄膜トランジスタの構造の好適な一態様は、例えば、図 3 で示すように、基板 2 表面に形成されたゲート電極 11 と、当該ゲート電極 11 を覆い、且つ前記基板 2 の略全面を覆うように設けられたゲート絶縁層 12 と、前記ゲート電極 11 と対向するよう前記ゲート絶縁層 12 の表面に形成された半導体層 13 と、前記半導体層 17 の表面の一部を覆うように設けられた保護膜 14 と、前記保護層 14 および前記半導体層 13 の一方の側端部を覆い、かつ前記基板 2 表面に形成された前記ゲート絶縁層 12 と接触するように設けられたドレイン電極 16 と、前記保護膜 14 および前記半導体層 13 の他方の側端部を覆い、かつ前記基板 2 表面に形成された前記ゲート絶縁層 12 と接触するように設けられたソース電極 17 と、前記ドレイン電極 16 および前記ソース電極 17 を覆うように設けられた絶縁保護層 18 と、を有している。ゲート電極 11 の表面にゲート電極との段差を無くす等の理由により陽極酸化被膜（図示せず）を形成してもよい。

10

【0193】

前記半導体層 13 には、アモルファスシリコン、多結晶ポリシリコンなどを用いることができるが、ZnO、IGZO(In-Ga-Zn-O)、ITO等の透明半導体膜を用いると、光吸収に起因する光キャリアの弊害を抑制でき、素子の開口率を増大する観点からも好ましい。

20

【0194】

さらに、ショットキー障壁の幅や高さを低減する目的で半導体層 13 とドレイン電極 16 またはソース電極 17 との間にオーミック接触層 15 を設けても良い。オーミック接触層には、n型アモルファスシリコンやn型多結晶ポリシリコン等のリン等の不純物を高濃度に添加した材料を用いることができる。

【0195】

ゲートバスライン 26 やデータバスライン 25、共通ライン 29 は金属膜であることが好ましく、Al、Cu、Au、Ag、Cr、Ta、Ti、Mo、W、Ni又はその合金がより好ましく、Al又はその合金の配線を用いる場合が特に好ましい。また、絶縁保護層 18 は、絶縁機能を有する層であり、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、ケイ素酸窒化膜等で形成される。

30

【0196】

図 2 及び図 3 に示す実施の形態では、共通電極 22 はゲート絶縁層 12 上のほぼ全面に形成された平板状の電極であり、一方、画素電極 21 は共通電極 22 を覆う絶縁保護層 18 上に形成された櫛形の電極である。すなわち、共通電極 22 は画素電極 21 よりも第一の基板 2 に近い位置に配置され、これらの電極は絶縁保護層 18 を介して互いに重なりあって配置される。画素電極 21 と共通電極 22 は、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)、IZTO(Indium Zinc Tin Oxide)等の透明導電性材料により形成される。画素電極 21 と共通電極 22 が透明導電性材料により形成されるため、単位画素面積で開口される面積が大きくなり、開口率及び透過率が増加する。

40

【0197】

また、画素電極 21 と共通電極 22 とは、これらの電極間にフリンジ電界を形成するために、画素電極 21 と共通電極 22 との間の電極間距離（最小離間距離とも称する）：R が、第一の基板 2 と第二の基板 7 との距離：G より小さくなるように形成される。ここで、電極間距離：R は各電極間の基板に水平方向の距離を表す。図 3 では、平板状の共通電極 22 と櫛形の画素電極 21 とが重なり合っているため、最小離間距離（または電極間距離）：R = 0 となる例が示されており、最小離間距離：R が第一の基板 2 と第二の基板 7

50

との距離（すなわち、セルギャップ）：Gよりも小さくなるため、フリンジの電界Eが形成される。したがって、FFS型の液晶表示素子は、画素電極21の櫛形を形成するラインに対して垂直な方向に形成される水平方向の電界と、放物線状の電界を利用することができる。画素電極21の櫛状部分の電極幅：l、及び、画素電極21の櫛状部分の間隙の幅：mは、発生する電界により液晶層5内の液晶分子が全て駆動され得る程度の幅に形成することが好ましい。また、画素電極と共通電極との最小離間距離Rは、ゲート絶縁膜12の（平均）膜厚として調整することができる。

【0198】

本発明に係る液晶表示素子は、フリンジ電界を利用するFFS方式の液晶表示組成であることが好ましく、共通電極22と画素電極21との隣接する最短離間距離Rが、配向層4同士（基板間距離）の最短離間距離Gより短いと、共通電極と画素電極との間にフリンジ電界が形成され、液晶分子の水平方向および垂直方向の配向を効率的に利用することができる。本発明の好ましい形態のようなFFS方式の液晶表示素子の場合、長軸方向が、配向層の配向方向と平行になるように配置している液晶分子に電圧を印加すると、画素電極21と共通電極22との間に放物線形の電界の等電位線が画素電極21と共通電極22の上部にまで形成され、液晶層5内の液晶分子は、形成された電界に沿って液晶層5内を回転する。特に、本発明に係る液晶組成物は負の誘電率異方性を有する液晶分子を用いるため、液晶分子の長軸方向が、発生した電界方向に直行するように回転する。画素電極21の近くに位置する液晶分子はフリンジ電界の影響を受けやすいものの、負の誘電率異方性を有する液晶分子は分極方向が分子の短軸にあることから、その長軸方向が配向層4に対して直行する方向に回転することはなく、液晶層5内の全ての液晶分子の長軸方向は、配向膜4に対して平行方向を維持できる。したがって、正の誘電率異方性を有する液晶分子を用いたFFS方式の液晶表示素子に比べて、優れた透過率特性を得ることができる。

【0199】

カラーフィルタ6は、光の漏れを防止する観点で、薄膜トランジスタおよびストレージキャパシタ23に対応する部分にブラックマトリックス（図示せず）を形成することが好ましい。

【0200】

電極層3、及び、カラーフィルタ6上には、液晶層5を構成する液晶組成物と直接当接してホモニアス配向を誘起する一対の配向膜4が設けられている。

【0201】

ここで、図4を用いて、本実施形態における配向膜4の配向方向（液晶分子の配向方向）について説明する。図4は、配向膜4により誘起された液晶の配向方向を模式的に示す図である。本発明においては、負の誘電率異方性を有する液晶組成物が用いられる。したがって、画素電極21の櫛形を形成するラインに対して垂直な方向（水平電界が形成される方向）をx軸としたときに、該x軸と液晶分子30の長軸方向とのなす角 θ が、概ね $0 \sim 45^\circ$ となるように配向されることが好ましい。図3に示す例では、x軸と液晶分子30の長軸方向とのなす角 θ が、概ね 0° の例が示されている。このように液晶の配向方向を誘起するのは、液晶表示装置の最大透過率を高めるためである。

【0202】

配向膜を光配向膜にすることにより、ラビングムラによる液晶分子に対する配向規制力の低下を軽減でき、かつ優れた透過率特性のFFS方式の液晶表示素子を提供することができる。

【0203】

また、偏光板1及び偏光板8は、各偏光板の偏光軸を調整して視野角やコントラストが良好になるように調整することができ、それらの透過軸がノーマリブラックモードで作動するように、互いに直行する透過軸を有することが好ましい。特に、偏光板1及び偏光板8のうちいずれかは、液晶分子30の配向方向と平行な透過軸を有するように配置することが好ましい。また、コントラストが最大になるように液晶の屈折率異方性 Δn とセル厚dとの積を調整することが好ましい。更に、視野角を広げるための位相差フィルムも使用

することもできる。

【0204】

また、本発明に係る液晶表示素子は、共通電極が第一の基板のほぼ全面に形成され、かつ画素電極より第一の基板側に配置されていることが好ましい。すなわち、本発明に係る液晶表示素子の好適な実施形態は、対向に配置された第一の基板および第二の基板と、前記第一の基板と前記第二の基板との間に充填された液晶組成物を含有する液晶層と、前記第一の基板上に、透明導電性材料を含む共通電極、マトリクス状に配置される複数のゲートバスライン及びデータバスライン、前記ゲートバスラインとデータバスラインとの交差部に設けられる薄膜トランジスタおよび透明導電性材料を含み、かつ前記薄膜トランジスタにより駆動され前記共通電極との間でフリンジ電界を形成する画素電極と、を画素毎に有する電極層と、前記液晶層と前記第一の基板および前記第二の基板との間にそれぞれ形成されたホモジニアス配向を誘起する光配向膜層と、を有し、前記画素電極と共通電極との間の電極間距離 R が、前記第一の基板と第二の基板との距離 G より小さく、前記共通電極が前記第一の基板のほぼ全面に形成され、かつ画素電極より第一の基板側に配置されている。なお、本発明の一形態である図1～4では、通電極が第一の基板のほぼ全面に形成され、かつ画素電極より第一の基板側に配置されている形態を示している。

10

【0205】

図1～図4を用いて説明したFFS型の液晶表示素子は一例であって、本発明の技術的思想から逸脱しない限りにおいて、他の様々な形態で実施することが可能である。

【0206】

20

本発明に係る液晶表示素子の他の実施形態を図5および図6を用いて以下説明する。例えば、図5は、図1における基板2上に形成された電極層3のII線で囲まれた領域を拡大した平面図の他の実施形態である。図5に示すように、画素電極21がスリットを有する構成としてもよい。また、スリットのパターンを、ゲートバスライン26又はデータバスライン25に対して傾斜角を持つようにして形成してもよい。

【0207】

当該図5に示す画素電極21は、略長方形の平板体の電極を略矩形枠状の切欠き部でくり抜かれた形状である。また、当該画素電極21の背面には絶縁層18（図示せず）を介して櫛歯状の共通電極22が一面に形成されている。そして、隣接する共通電極と画素電極との最短離間距離 R は配向層同士の最短離間距離 G より短い。また、前記画素電極の表面には保護絶縁膜及び配向膜層によって被覆されていることが好ましい。なお、前記複数のゲートバスライン25と複数のデータバスライン24とに囲まれた領域にはデータ配線24を介して供給される表示信号を保存するストレージキャパシタ（図示せず）を設けてもよい。なお、切欠き部の形状は特に制限されるものではなく、図5で示す略矩形だけでなく、楕円、円形、長方形、菱形、三角形、または平行四辺形など公知の形状の切欠き部を使用できる。

30

【0208】

図6は、図3とは別の実施形態であり、図2におけるIII-III線方向に図1に示す液晶表示素子を切断した断面図の他の例である。配向層4および薄膜トランジスタ20を含む電極層3が表面に形成された第一の基板2と、配向層4が表面に形成された第二の基板8とが所定の間隔 D で配向層同士向かい合うよう離間しており、この空間に液晶組成物を含む液晶層5が充填されている。第一の基板2の表面の一部にゲート絶縁膜12、共通電極22、絶縁膜18、画素電極21および配向層4の順で積層されている。また、図5にも示すように、画素電極21は、平板体の中央部および両端部が三角形の切欠き部でくり抜かれ、さらに残る領域を長方形の切欠き部でくり抜かれた形状であり、かつ共通電極22は前記画素電極21の略楕円形状の切欠き部と略平行に櫛歯状の共通電極が前記画素電極より第一の基板側に配置されてなる構造である。

40

【0209】

また、図6に示す例では、櫛形あるいはスリットを有する共通電極22を用いており、画素電極21と共通電極22との電極間距離は $R = \alpha$ となる。さらに、図3では共通電極

50

22がゲート絶縁膜12上に形成されている例が示されていたが、図6に示されるように、共通電極22を第一の基板2上に形成して、ゲート絶縁膜12を介して画素電極21を設けるようにしてもよい。画素電極21の電極幅：1、共通電極22の電極幅：n、及び、電極間距離：Rは、発生する電界により液晶層5内の液晶分子が全て駆動され得る程度の幅に適宜調整することが好ましい。

【0210】

本発明に係るFFSモードの液晶表示素子は、特定の液晶組成物と特定の光配向膜とを用いているため、高速応答と表示不良の抑制を両立させることができる。

【0211】

また、FFSモードの液晶表示素子は、第一の基板2と第二の基板7との間に液晶層5を注入する際、例えば、真空注入法又は滴下注入(ODF: One Drop Fill)法等の方法が行われるが、本願発明においては、ODF法において、液晶組成物を基板に滴下した際の滴下痕の発生を抑えることができる。なお、滴下痕とは、黒表示した場合に液晶組成物を滴下した痕が白く浮かび上がる現象と定義する。

【0212】

滴下痕の発生は、注入される液晶材料に大きな影響を受けるものであるが、さらに、表示素子の構成によってもその影響は避けられない。FFSモードの液晶表示素子においては、表示素子中に形成される薄膜トランジスタ、及び、楕形やスリットを有する画素電極21等は、薄い配向膜4、あるいは薄い配向膜4と薄い絶縁保護層18等しか液晶組成物を隔てる部材が無いことから、イオン性物質を遮断しきれない可能性が高く、電極を構成する金属材料と液晶組成物の相互作用による滴下痕の発生を避けることができなかったが、FFS型の液晶表示素子において本願発明の液晶組成物および光配向膜を組み合わせる

【0213】

また、ODF法による液晶表示素子の製造工程においては、液晶表示素子のサイズに応じて最適な液晶注入量を滴下する必要があるが、本願発明の液晶組成物は、例えば、液晶滴下時に生じる滴下装置内の急激な圧力変化や衝撃に対する影響が少なく、長時間にわたって安定的に液晶を滴下し続けることが可能であるため、液晶表示素子の歩留まりを高く保持することもできる。特に、最近流行しているスマートフォンに多用される小型液晶表示素子は、最適な液晶注入量が少ないために最適値からのずれを一定範囲内に制御すること自体が難しいが、本願発明の液晶組成物を用いることにより、小型液晶表示素子においても安定した液晶材料の吐出量を実現できる。

【0214】

以下に、本発明の液晶表示素子の製造方法を説明する。本発明の液晶表示素子は、例えば以下の工程(1)~(3)により製造することが好ましい。

【0215】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法は、基板上に本発明に係る光配向膜前駆体溶液を塗布した後、当該塗布面を加熱することにより基板上に塗膜を形成することが好ましい(工程(1))。より詳細には、例えば楕歯型にパターンニングされた透明導電膜が設けられている基板の導電膜形成面と、導電膜が設けられていない対向基板の一面とに、本発明の光配向膜前駆体溶液をそれぞれ塗布し、次いで各塗布面を加熱することにより塗膜を形成する。

【0216】

本発明に係る光配向膜前駆体溶液は、上述した光応答性分解型高分子を含む溶液であることが好ましい。当該光応答性分解型高分子は、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸及びポリイミドよりなる群から選択される少なくとも一種の重合体および前記有機溶媒とを含有することが好ましい。

【0217】

本発明の光配向膜前駆体溶液を、好ましくはオフセット印刷法、スピンコート法、ロールコーター法又はインクジェット印刷法によりそれぞれ塗布する。ここに、基板としては

、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリ（脂環式オレフィン）などのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。（第一の）基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNESEA膜、酸化インジウム - 酸化スズ（ $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ）からなるITO膜などを用いてもよい。さらに、パターンニングされた透明導電膜を得るには、例えばパターンなし透明導電膜を形成した後フォト・エッチングによりパターンを形成する方法や、透明導電膜を形成する際に所望のパターンを有するマスクを用いる方法などに採用することができる。前記光配向膜前駆体溶液の塗布に際しては、基板表面及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板表面を官能性シラン化合物、官能性チタン化合物などの公知の方法で予め表面処理をしてもよい。

10

【0218】

前記光配向膜前駆体溶液を塗布した後、必要によりプレベークを行ってもよく、その場合のプレベーク温度は、好ましくは30～200である。また、当該プレベーク時間は、好ましくは0.25～10分である。その後、溶剤を完全に除去し、必要に応じて重合体に存在するアミック酸構造を熱イミド化することを目的として焼成工程を行うことが好ましい。このときの焼成温度は、好ましくは80～300である。焼成時間は、好ましくは5～200分である。このようにして、形成される膜の膜厚は、好ましくは0.001～1 μm である。

20

【0219】

また、本発明の光配向膜前駆体溶液に含有される重合体が、ポリアミック酸又はイミド環構造とアミック酸構造とを有するイミド化重合体である場合には、塗膜形成後に更に加熱することによって脱水閉環反応を進行させ、よりイミド化された塗膜としてもよい。

【0220】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法は、前記基板上に形成されたポリアミック酸またはポリイミドを含む塗膜に光照射することが好ましい（工程（2））。また、当該工程（2）は、後述の工程（3）の後行ってもよい。当該塗膜に対して照射する光としては、150～800nmの波長の光を含む紫外線または可視光線を用いることができ、300～400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。

30

【0221】

前記照射光の光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザーなどを使用することができる。なお、上記好ましい波長領域の紫外線は、光源を、例えばフィルター、回折格子などと併用する手段などにより得ることができる。光の照射量としては、好ましくは1,000 J/m^2 以上100,000 J/m^2 以下である。

【0222】

本発明に係る液晶表示素子の製造方法は、光配向膜または塗膜が形成された一对の基板を間隙（セルギャップ）を介して対向配置し、かつ当該間隙に本発明に係る液晶組成物を充填することが好ましい（工程（3））。

40

【0223】

前記液晶組成物を充填する方法としては、（1）真空注入法（光配向膜または塗膜が形成された一对の基板につき、二枚の基板の当該膜の配向方向が直交となるように間隙（セルギャップ）を介して対向配置し、二枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填し、注入孔を封止して液晶セルを構成する方法）または（2）ODF法が挙げられる。真空注入法による液晶組成物を導入する方法では滴下痕は発生しないものの基板サイズの大型化に伴い、製造時間やコストなどに問題がある。しかし、本願発明においては、光配向膜と液晶組成物との組み合わせからODF法を用いて製造する表示素子により好適に使用することができる。

また、本願発明のようにFFS方式では同一基板（図3では第一の基板）の表面にTF T

50

など電極層 3（光配向膜が被覆している面）が形成されているため、当該表面には多数の凹凸が存在し、滴下痕の発生を促進しやすい環境になっているが、光配向膜と液晶組成物との組み合わせによりこの問題点が軽減されていると考えられる。

【実施例】

【0224】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

【0225】

実施例中、測定した特性は以下の通りである。

10

【0226】

T_{NI} : ネマチック相 - 等方性液体相転移温度 ()

Δn : 25 における屈折率異方性

$\Delta \epsilon$: 25 における誘電率異方性

η : 20 における粘度 (mPa・s)

γ_1 : 25 における回転粘度 (mPa・s)

VHR : 周波数 60 Hz , 印加電圧 1 V の条件下で 60 における電圧保持率 (%)

焼き付き :

液晶表示素子の焼き付き評価は、表示エリア内に所定の固定パターンを 1000 時間表示させた後に、全画面均一な表示を行ったときの固定パターンの残像のレベルを目視にて以下の 4 段階評価で行った。

20

【0227】

残像無し

○ 残像ごく僅かに有るも許容できるレベル

残像有り許容できないレベル

× 残像有りかなり劣悪

滴下痕 :

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

30

【0228】

残像無し

○ 残像ごく僅かに有るも許容できるレベル

残像有り許容できないレベル

× 残像有りかなり劣悪

プロセス適合性 :

プロセス適合性は、ODF プロセスにおいて、定積計量ポンプを用いて 1 回に 50 pL ずつ液晶を滴下することを 10000 回行い、次の「0 ~ 100 回、101 ~ 200 回、201 ~ 300 回、・・・99901 ~ 100000 回」の各 100 回ずつ滴下された液晶量の変化を以下の 4 段階で評価した。

【0229】

40

変化が極めて小さい (安定的に液晶表示素子を製造できる)

○ 変化が僅かに有るも許容できるレベル

変化が有り許容できないレベル (斑発生により歩留まりが悪化)

× 変化が有りかなり劣悪 (液晶漏れや真空気泡が発生)

低温での溶解性 :

低温での溶解性評価は、液晶組成物を調製後、2 mL のサンプル瓶に液晶組成物を 1 g 秤量し、これに温度制御式試験槽の中で、次を 1 サイクル「-20 (1 時間保持) → 昇温 (0.1 / 毎分) → 0 (1 時間保持) → 昇温 (0.1 / 毎分) → 20 (1 時間保持) → 降温 (-0.1 / 毎分) → 0 (1 時間保持) → 降温 (-0.1 / 毎分) → -20」として温度変化を与え続け、目視にて液晶組成物からの析出物の発生を観察し

50

、以下の４段階評価を行った。

【 0 2 3 0 】

6 0 0 時間以上析出物が観察されなかった。

【 0 2 3 1 】

○ 3 0 0 時間以上析出物が観察されなかった。

【 0 2 3 2 】

1 5 0 時間以内に析出物が観察された。

【 0 2 3 3 】

× 7 5 時間以内に析出物が観察された。

尚、実施例において化合物の記載について以下の略号を用いる。

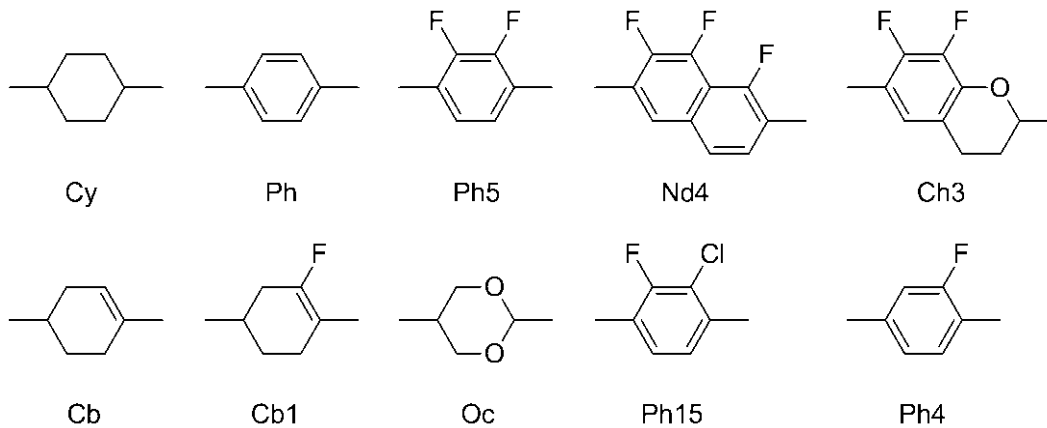
(側鎖)

- n - C n H 2 n + 1 炭素原子数 n の直鎖状アルキル基
- O n - O C n H 2 n + 1 炭素原子数 n の直鎖状アルコキシ基
- V - C = C H 2 ビニル基
- V n - C = C - C n H 2 n + 1 炭素原子数 (n + 1) の 1 - アルケン

(環構造)

【 0 2 3 4 】

【 化 3 8 】



【 0 2 3 5 】

(実施例 1 (液晶組成物 1))

次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 1) を調製し、その物性値を測定した。
この結果を次の表に示す。

【 0 2 3 6 】

本発明の液晶組成物を用いて、TV用として一般的であるセル厚 3 . 0 μ m の F F S モードの液晶表示素子を作製し、配向膜については、以下のような方法で作製した。

【 0 2 3 7 】

< 光分解型光配向膜 >

「光配向膜 1」

p - フェニレンジアミン 1 . 0 モル % を、N - メチル - 2 - ピロリドン中に溶解させた後、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 1 モル % を加えて 2 0 で 1 2 時間反応させ、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約 1 0 0 , 0 0 0 、重量平均分子量 / 数平均分子量 (M v / M n) が約 1 . 6 のポリアミク酸ワニスを得た。次に、このポリアミク酸ワニスを 6 % 濃度に希釈して γ - アミノプロピルトリエトキシシランを固形分で 0 . 3 重量 % 添加した後、第 1 の薄膜積層体上および第 2 の薄膜積層体の上に印刷し、2 1 0 で 3 0 分加熱して光分解型の絶縁膜 (ポリイミド膜) を形成した。

【 0 2 3 8 】

その後、当該光分解型のポリイミド膜に、たとえば、2 4 0 n m から 4 0 0 n m の波長域に輝線をもつ偏光 UV ランプからの光 (紫外線) を照射する配向処理を施した。この配

10

20

30

40

50

向処理は、たとえば、高圧水銀ランプからの紫外線を、石英基板を積層したパイル偏光子を用いて偏光比約 20 : 1 の直線偏光とし、約 $4 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射エネルギーで照射して行った。

【0239】

「光配向膜 2」

(ポリアミック酸 A の合成)

4、4'-ジアミノジフェニルエーテル 1.0 モル%、N-メチル-2-ピロリドン中に溶解させた後、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 1 モル%を加えて 20 で 12 時間反応させ、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約 50,000、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w / M_n) が約 1.6 のポリアミック酸 A 溶液を得た。

10

(ポリアミック酸 B の合成)

4、4'-ジアミノジフェニルアミン 1.0 モル%、N-メチル-2-ピロリドン中に溶解させた後、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 1 モル%を加えて 20 で 6 時間反応させ、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約 55,000、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w / M_n) が約 1.9 のポリアミック酸 B 溶液を得た。

【0240】

(混合物の調整)

ポリアミック酸 A 溶液、ポリアミック酸 B 溶液を固形分質量比が 1 : 1 となるように混合し、更に N-メチル-2-ピロリドンと 2-ブトキシエタノールの質量比が 1 : 1 の混合溶媒で希釈することによってポリアミック酸溶液を得た。

20

【0241】

これを第 1 の薄膜積層体上および第 2 の薄膜積層体の上に印刷し、230 で 30 分加熱して光分解型の絶縁膜 (ポリイミド膜) を形成した。その後、当該光分解型のポリイミド膜に、高圧紫外線ランプからの光 (紫外線) をワイヤーグリッド偏光子を用いて消光比約 100 : 1 の直線偏光とし、 $0.5 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射エネルギーで照射して行った。

【0242】

「光配向膜 3」

(光配向膜用溶液の調製)

1,4-フェニレンジアミン 3.24 g に N-メチル-2-ピロリドン 32.40 g を加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 7.81 g を添加し、さらに N-メチル-2-ピロリドン 78.03 g を加え、窒素雰囲気下、30 で 18 時間攪拌して反応させた。さらに常温で、N-メチル-2-ピロリドンと 2-ブトキシエタノールの質量比が 1 : 1 の混合溶媒 62.68 g を添加して希釈攪拌し、光配向膜用溶液を得た。

30

【0243】

(液晶配向膜の形成)

(光分解型樹脂膜の形成)

第 1 基板に形成された櫛形透明電極の上に、前記光配向膜溶液をスピンコート法により形成し、乾燥厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。第 2 基板にも同様にして配向膜を形成した。

40

樹脂膜を形成した基板を、230 で 30 分加熱して反応させることにより、光分解型の樹脂膜 (ポリイミド膜) を形成した。

【0244】

(配向処理)

高圧水銀ランプからバンドパスフィルターを用いて 256 nm の紫外線を取り出し、ワイヤーグリッド偏光子を用いて消光比約 100 : 1 の直線偏光とし、当該光分解型の樹脂膜に、 $1.0 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射エネルギーで照射して光配向処理を行った。その後、分解生成した不純物を除去するため、230 で 30 分焼成した後、ポリイミド膜を純水で洗浄して乾燥させることにより、光分解型の配向膜が形成されたガラス基板を得た。

【0245】

50

< 光二量化型光配向膜 >

「光配向膜 4」

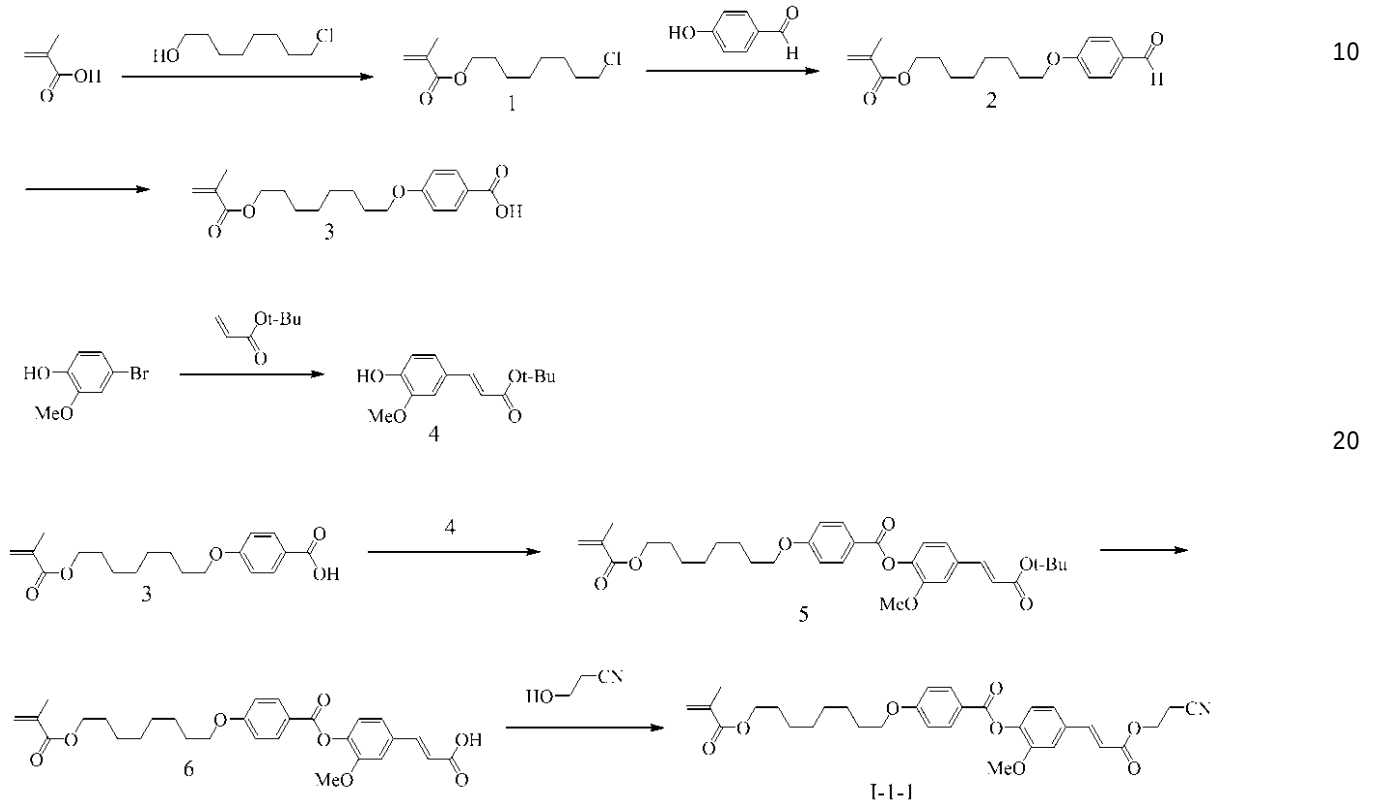
(モノマーの合成)

(合成例 1)

下記式に示す方法により、化合物 1 ~ 6 の中間体を経て、目的のモノマー (I - 1 - 1) を合成した。

【0246】

【化39】

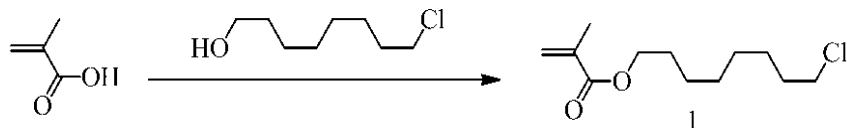


【0247】

(化合物 1 の合成)

【0248】

【化40】



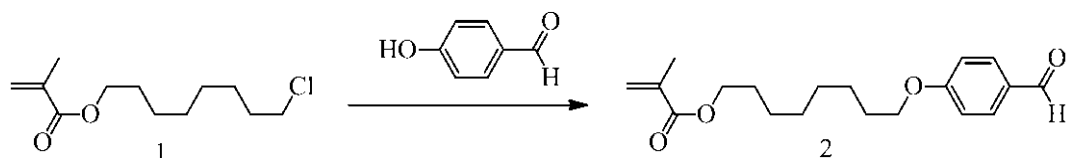
【0249】

199 g (1.21 mol) の 8 - クロロオクタノール、158.3 g (1.84 mol) のメチルメタクリレート、1.5 g の 4 - メトキシフェノール、22.8 g (0.12 mol) の p - トルエンスルホン酸を 450 mL のシクロヘキサンに溶解させ、6 時間加熱還流させた。反応液を室温まで冷却し、溶液を水で 3 回洗浄した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回洗浄した後、飽和食塩水で 2 回洗浄した。溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去することにより 258 g の化合物 1 (メタクリル酸 8 - クロロオクチル) を無色透明な液体として得た。純度 99% (GC)。EI-MS: 232 [M+]

(化合物 2 の合成)

【0250】

【化 4 1】



【 0 2 5 1 】

34.6 g (0.284 mol) の 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、49 g (0.341 mol) の炭酸カリウム、0.1 g の 18 - クラウン - 6、を 500 mL のジメチルホルムアミドに溶解させ、窒素雰囲気下、室温で 58 g (0.284 mol) のメタクリル酸 8 - クロロオクチルを加えた。反応液を 90 度まで加熱し 6 時間攪拌を行った。反応が完結したことを GC で確認した後、反応液を室温まで冷却し、ろ過を行った。200 mL の酢酸エチルと 200 mL の水を加え、再度ろ過を行った。有機層と水層を分離し、水層に酢酸エチルを加えて 3 回抽出を行った。全ての有機層を合わせ、飽和食塩水で 3 回洗浄を行った。有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させ、溶媒を留去して粗製の化合物 2 を得た。得られた化合物 2 は、特段の精製を行うことなく次の反応に用いた。

10

【 0 2 5 2 】

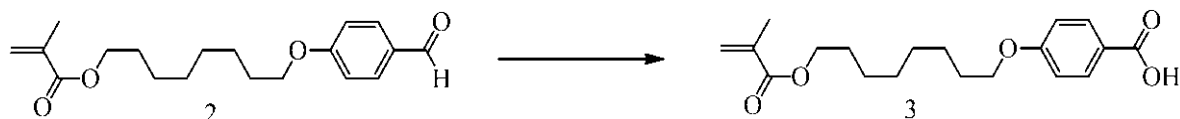
EI - MS : 318 [M⁺]

(化合物 3 の合成)

【 0 2 5 3 】

20

【化 4 2】



【 0 2 5 4 】

50 g (約 0.14 mol) の化合物 2、4.43 g (0.029 mol) リン酸二水素ナトリウム、16 g の 30 % 過酸化水素水を、60 mL の水及び 350 mL のアセトニトリルに溶解させ、氷冷した。ついで 23 g の 78 % 亜塩素酸ナトリウムを 200 mL の水に希釈した溶液を反応液に滴下した後、反応液を室温で一晩攪拌した。HPLC を用いて反応が完結したことを確認した。反応液に pH が 1 になるまで 10 % 塩酸を加え、析出してきた白色固体をろ別した。得られた固体を水で 3 回洗浄した。得られた固体を、ジクロロメタンに溶解させ、これに無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶液にヘプタンを加えてジクロロメタンを減圧留去し、析出した固体をろ別し、目的とする化合物 3 を 30 g 得た。純度 99 % (HPLC)。

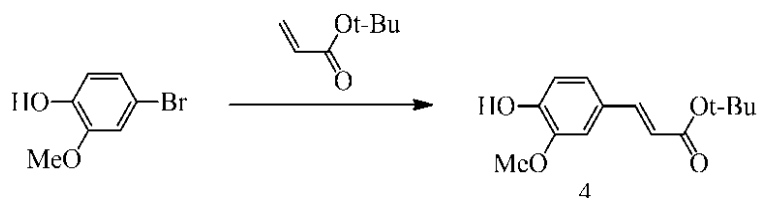
30

【 0 2 5 5 】

(化合物 4 の合成)

【 0 2 5 6 】

【化 4 3】



40

【 0 2 5 7 】

50 g (0.246 mol) の 4 - ブロモ - 2 - メトキシフェノール、47.2 g (0.369 mol) のアクリル酸 t - ブチル、50.9 g (0.369 mol) の炭酸カリウムを 700 mL の N - メチルピロリドンに溶解させ、系を窒素置換した。反応液に 0.055 g (0.246 mmol) の酢酸パラジウムを加えて再度窒素置換を行い、系を 1

50

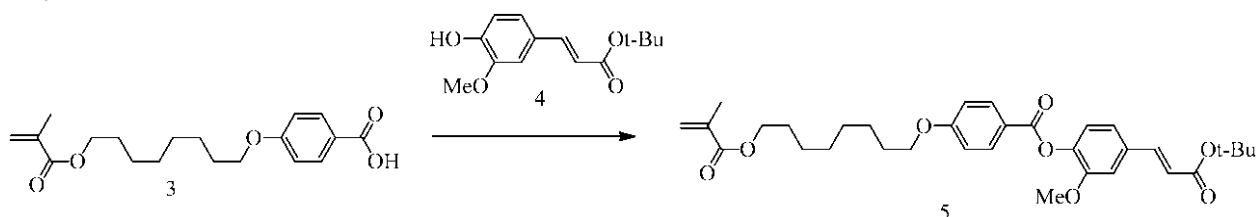
30 で6時間攪拌させた。HPLCで反応が完結したことを確認した。反応液を室温まで冷却し、これに300 mLの酢酸エチルと300 mLの5%塩酸を加えた。有機層と水層を分離し、水層に酢酸エチルを加えて抽出を行った。全ての有機層を合わせて飽和食塩水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し、これに80 gのシリカゲルを加えてスラリーとした。これを100 gアルミナ/300 gシリカゲルカラムに充填し、酢酸エチル/ヘプタン混合溶液で溶出させた。溶媒を留去し、得られた粗結晶をヘプタンで再結晶して、白色固体として43.2 gの化合物4を得た。純度99% (HPLC)。EI-MS: 250 [M+]

(化合物5の合成)

【0258】

10

【化44】



【0259】

22.3 g (0.06676 mol)の化合物3、16.7 g (0.06677 mol)の化合物4、1.22 g (10 mmol)の4-ジメチルアミノピリジンを400 mLのジクロロメタンを溶解させ、系を窒素置換したのち氷冷させた。ついで12.6 g (0.1 mol)のN,N'-ジイソプロピルカルボジイミドを100 mLのジクロロメタンに溶解させた溶液を反応液に滴下させた後、室温で一晩攪拌を行った。反応液をろ過し、反応液を200 mLの10%塩酸で洗浄し、ついで200 mLの飽和食塩水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒をある程度留去し、これに70 gのシリカゲルを加えてスラリーとし、100 gアルミナ/200 gシリカゲルカラムに充填し、ジクロロメタンで溶出させた。溶媒を留去し、酢酸エチル/ヘプタンの混合溶媒で再結晶することにより、白色固体として目的とする化合物5を31.8 g得た。純度99% (HPLC)。EI-MS: 566 [M+]

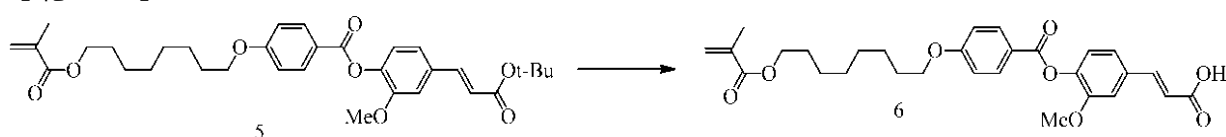
20

(化合物6の合成)

30

【0260】

【化45】



【0261】

31.8 g (0.0562 mol)の化合物5を200 mLのジクロロメタンに溶解させ、系を窒素置換した後、氷冷した。系に32 g (0.280 mol)のトリフルオロ酢酸を滴下した後、室温で一晩攪拌させた。反応が完結したことをHPLCで確認した。反応液に300 mLのヘプタンを加え、溶媒を留去することにより固体を析出させ、これをろ別した。得られた個体を水とヘプタンで洗浄し、目的とする化合物6を無色の結晶として26 g得た。純度99% (HPLC)。

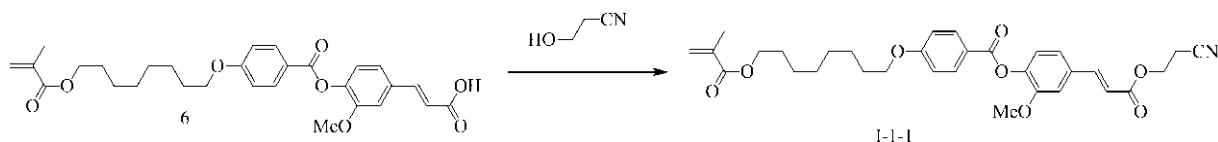
40

【0262】

(モノマー(I-1-1)の合成)

【0263】

【化 4 6】



【 0 2 6 4】

22.9 g (45 mmol) の化合物 6、4.9 g (0.04 mol) の 3-ヒドロキシプロピオニトリル、0.70 g (5.6 mmol) の 4-ジメチルアミノピリジンを 200 mL のジクロロメタンに溶解させ、系を窒素置換したのち氷冷させた。ついで 7.87 g (64 mmol) の N,N'-ジイソプロピルカルボジイミドを 50 mL のジクロロメタンに溶解させた溶液を反応液に滴下させた後、室温で一晩攪拌を行った。反応液をろ過し、反応液を 100 mL の 10% 塩酸で洗浄し、ついで 100 mL の飽和食塩水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。30 g アルミナ / 300 g シリカゲルカラムと酢酸エチル / ジクロロメタン混合溶媒を用いて精製を行った。溶媒を留去しえられた固体をメタノールを用いて再結晶し、16.4 g の目的のモノマー (I-1-1) を白色個体として得た。純度 99.5% (HPLC)。

10

【 0 2 6 5】

EI-MS: 563 [M+]

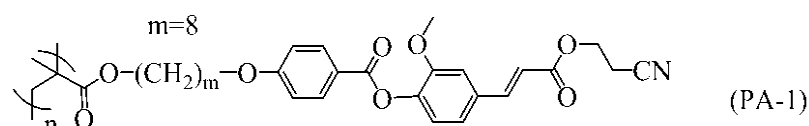
(ポリマー (PA-1) の合成)

モノマー (I-1-1) 10 部をテトラヒドロフラン (THF) 45 部に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.03 部を加えた溶液を、窒素雰囲気下 8 時間加熱還流して反応させた。次に、反応後の溶液をメタノール 600 部に滴下攪拌し、析出物を回収して THF 50 部に溶解した後、氷冷したヘキサン 1200 部に滴下攪拌し、析出した固体を回収した。得られた固体を THF 50 部に溶解させ、氷冷したメタノール 1200 部に滴下攪拌し、析出した固体を回収し、THF に溶解させた後、真空乾燥することで、ポリマー (PA-1) を得た。得られたポリマー (PA-1) の重量平均分子量 (Mw) は 383,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.75 であった。

20

【 0 2 6 6】

【化 4 7】



30

【 0 2 6 7】

なお、ポリマーの分子量の調整は、上記窒素雰囲気下の加熱還流時間を調節し、重量平均分子量 (Mw) を測定することにより行った。

【 0 2 6 8】

(分子量の測定)

Mw 及び Mn は以下測定条件のもと、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography) により測定した。

40

【 0 2 6 9】

測定装置には、東ソー社製 GPC 装置 HLC-8220 GPC を用い、分析カラムには TSK gel GMHXL × 2 本、TSK gel G2000XL × 1 本、TSK gel G1000XL × 1 本の計 4 本直列、検出器には示差屈折率 (RI) 検出器、校正曲線作成のための標準試料には、昭和電工製ポリスチレン標準試料 STANDARD SM-105 (分子量範囲 1,300 ~ 3,800,000) を用いた。得られたポリマーを THF に 1 µg/mL の濃度となるよう溶解し、移動相を THF、送液速度を 1 mL/分、カラム温度を 40、試料注入量を 300 µL として測定した。

【 0 2 7 0】

(ガラス転移温度の測定)

50

ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）により測定した。測定装置は、セイコーインスツル社製のDSC装置DSC6220を用いた。ポリマー試料約4mgをアルミニウム製パンに封入し、-20 から180 まで、10 /分の割合で昇温したとき、ガラス転移に伴うベースラインシフトが観測された。転移開始点を接線の交点から読み取り、ガラス転移温度（T_g）とした。

【0271】

（液晶配向膜の形成）

（光二量化型樹脂膜の作製）

ポリマー（PA-1）5部と、N-メチルピロリドン47.5部と、2-ブトキシエタノール47.5部との混合物を室温で10分間攪拌して、均一に溶解させた。次に、該溶液を、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布し、100 で3分間乾燥することで、上記ガラス基板上に膜を形成した。形成された膜を目視で観察したところ、平滑な膜が形成されていることが確認された。

10

【0272】

（光配向処理）

次に、超高圧水銀ランプ、波長カットフィルター、バンドパスフィルター及び偏光フィルターを備えた偏光照射装置を用いて、紫外光（波長313nm）の直線偏光（照度：10mW/cm²）を、形成された膜に対して、鉛直方向から10秒照射（照射光量100mJ/cm²）することにより、光配向膜を得た。焼成処理および洗浄処理は不要であった。樹脂膜の乾燥厚さは、0.1μmであった。

20

【0273】

<光異性化型光配向膜>

「光配向膜5」

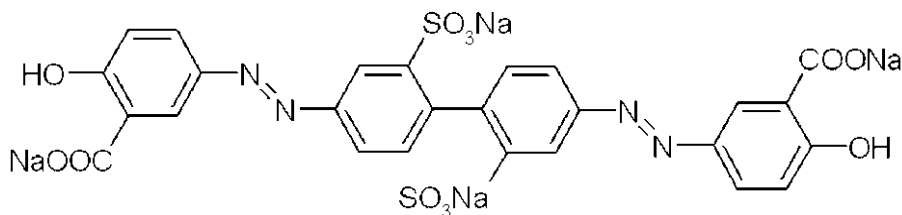
（合成例1）二色性化合物（a）の合成

2,2'-ベンジジンジスルホン酸8.6g（25mmol）に2%塩酸230mlを加え、0~5 に保ちながら亜硝酸ナトリウム3.5g（51mmol）の水溶液を少しずつ滴下し、2時間反応させてジアゾニウム塩を調製した。次にサリチル酸6.9g（50mmol）を300mlの5%炭酸ナトリウム水溶液に溶かし、これに前記ジアゾニウム塩混合物を徐々に滴下した。1時間反応後、20%食塩水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物を、エタノールと水の混合溶媒で再結晶させて、4.8gの式（a）で表されるアゾ化合物を得た。

30

【0274】

【化48】



【0275】

（実施例用組成物 光配向膜用組成物（1）の調製）

式（a）で示される化合物2部をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）98部に溶解させた（溶液A）。メチル化メラミン スミマールM-100C（以下M-100C）（長春人造樹脂製。ヘキサメトキシメチル化メラミン単量体として、分子量=390。平均重合度は1.3~1.7である。）2部に2-ブトキシエタノール（BC）98部を加えて均一溶液とした（溶液B）。溶液A100部、溶液B23部及びBC77部を混合し、固形分比1.0%の溶液を調製した。得られた溶液を0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、光配向膜用組成物（1）を得た。

40

【0276】

（液晶配向膜の形成）

50

(光異性化型樹脂膜の作製)

光配向膜用組成物(1)をスピンコーターでガラス基板上に塗布し、100 で1分間乾燥した。

【0277】

(光配向処理)

得られた塗膜表面に、超高圧水銀ランプに波長カットフィルター、及び、偏光フィルターを介して、波長365nm付近の紫外光(照射強度:10mW/cm²)の直線偏光でかつ平行光を、ガラス基板に対して垂直方向から照射エネルギー100mJ/cm²で光照射を行い、光配向膜を得た。焼成処理および洗浄処理は不要であった。樹脂膜の乾燥厚さは、0.1μmであった。

10

【0278】

<ラビング型配向膜>

(ラビング型配向膜)

(ラビング型ポリイミド液晶配向膜の形成)

(配向膜溶液の調製)

4,4'-ジアミノジフェニルアミン5.98gにN-メチル-2-ピロリドン59.72gを加え、窒素を送りながら攪拌して溶解させた。このジアミン溶液を攪拌しながら、ピロメリット酸二無水物6.54g添加し、さらにN-メチル-2-ピロリドン65.30gを加え、窒素雰囲気下、30 で18時間攪拌して反応させた。さらに常温で、N-メチル-2-ピロリドンと2-ブトキシエタノールの質量比が1:1の混合溶媒71.06gを添加して希釈攪拌し、ポリアミック酸溶液を得た。

20

【0279】

(液晶配向膜の形成)

(樹脂膜の作製)

配向膜溶液をスピンコーターで第1の基板および第2の基板の上に塗布し、230 で30分加熱して反応させポリイミドの絶縁膜を形成した。

【0280】

(配向処理)

バフ布を巻いたローラーを基板搬送方向とは反対方向に回転させ、基板上に形成された配向膜表面を一方向に擦ることにより、配向処理を行った。ローラーの回転数は600rpm, 基板の搬送速度は5mm/秒, バフ布の基板表面に対する押し込み深さは0.3mmであった。その後、ラビングで削れた配向膜の屑やバフ布の繊維片を除去するためポリイミド膜を純水で洗浄して乾燥させた。

30

【0281】

(表示品位の評価)

配向膜を光配向膜にすることにより、ラビングムラによる液晶分子に対する配向性の低下を軽減でき、かつ優れた透過率特性のFFS方式の液晶表示素子を提供することができる。各種の光配向膜による液晶配向性の評価を行ったので、その評価方法を以下に説明する。

【0282】

40

第1の基板上には薄膜トランジスタと透明電極層が形成され、その上に配向膜が形成される。接触方式であるラビング法を用いて配向処理を行うと、ラビングによって配向膜表面にランダムな擦り傷が形成される。特に薄膜トランジスタや透明電極層パターンが形成された第1基板においては、薄膜トランジスタや透明電極層パターンによる段差と、ラビングローラーのバフ布の繊維の直径(数十μm)とに起因した、より深い擦り傷が、段差に沿って形成されやすい。この擦り傷が形成された箇所には、電界オフ時に液晶分子が一定方向に並ぶことができないために、黒表示時に液晶パネルに光ヌケが生じる。その結果、一定の値以上のコントラストが得られ難くなる。

【0283】

さらに、近年実用化された4Kと呼ばれる解像度モードでは、40インチパネルにおけ

50

る計算例で、1ピクセル寸法が 0.23 mmとなる。また、追って実用化される8Kと呼ばれる解像度モードでは、40インチパネルにおける計算例で、1ピクセル寸法が 0.11 mmにも微細になる。すなわち、1ピクセル寸法が、ラビングローラーのパフ布の繊維の直径に近づくことから、ラビング法によって配向処理された時に形成される擦り傷により、ピクセル単位、または断続的なピクセル列単位で、電界オフ時に液晶分子が一定方向に並ぶことができない箇所が発生し、黒表示時の多量の光ヌケによる大幅なコントラストの低下や、多数の表示欠損を引き起こすおそれがある。

【0284】

そこで光配向法によって非接触で配向処理を行うことにより、配向膜表面に擦り傷が発生しないことから、光ヌケのない、高いコントラストと、くっきりとした黒表示を実現することができる。

10

【0285】

第1基板に形成された櫛形透明電極の上に、配向膜溶液をスピンコート法により形成し、乾燥厚さ0.1 μmの配向膜を形成した。第2基板にも同様にして配向膜を形成した。

【0286】

(液晶セルの作製)

上記液晶配向膜を備えたガラス基板を用いて、液晶セルを作製した。より具体的には、配向膜がそれぞれ形成された第1基板と第2基板を、それぞれの液晶配向膜が対向し、かつ直線偏光を照射した、またはラビングした方向がアンチパラレル方向(180°)となるように配置し、2枚の基板間に一定の間隙(4 μm)を保った状態で、周辺部をシール剤により張り合わせた。次に、液晶配向膜表面及びシール剤により区画されたセルギャップ内に、下記の液晶組成物(液晶組成物1~9)を、滴下法により、透明点をちょうど超える温度で充填し、その後、室温まで冷却することで液晶セルを作製した。このように作製した液晶セルを評価用素子とし、静的コントラストによる表示品位の評価を行った。

20

【0287】

(静的コントラストの評価方法)

静的コントラスト(CRS)を次の方法で測定した。

白色光源、分光器、偏光子(入射側偏光板)、検光子(出射側偏光板)、検出器を備えた光学測定装置(RETS-100、大塚電子株式会社製)の、偏光子-検光子間に、測定対象である前記光学フィルムを配置した。ここで、偏光子と検光子との回転角が0度(偏光子と検光子の偏光方向が平行位置[パラレルニコル])である状態において、光学フィルムを回転させながら、検出器にて透過光の光量を検出し、検出した光量が最も大きくなる、光学フィルムの回転位置(偏光子の偏光方向と重合性液晶の分子長軸方向が平行)における、透過光の光量(オン時光量)をYonとした。また、偏光子と光学フィルムの位置を固定したまま、偏光子に対する検光子の回転角を90度(偏光子と検光子の偏光方向が直交位置[クロスニコル])としたときにおける、透過光の光量(オフ時光量)をYoffとした。コントラストCRSは、次式(式1)により求めた。

30

【0288】

$$CRS = Yon / Yoff \cdots \cdots \cdots (式1)$$

(式1)の静的コントラストCRSの数値が大きいほど、オフ時光量Yoffが小さいこと、すなわち、光ヌケが少ないため、優れた黒表示であることを示す。

40

【0289】

また、液晶組成物の注入は、滴下法にて行い、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性の評価を行った。

【0290】

尚、含有量の左側の記号は、上記化合物の略号の記載である。

【0291】

【化 4 9】

実施例1

	3CyCyV	31%	
	3CyCyV1	11%	
	3CyPh5O2	13%	10
	5CyPh5O2	6%	
	3CyCyPh5O2	11%	
	2CyPhPh5O2	5%	20
	3CyPhPh5O2	10%	
	3PhPh5Ph2	13%	30

【 0 2 9 2 】

【表 1】

$T_N / ^\circ\text{C}$	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
初期電圧保持率/%	99.6
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.0
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

40

50

【 0 2 9 3 】

液晶組成物 1 は、ＴＶ用液晶組成物として実用的な 7 5 . 6 の T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 1 を用いて、ＦＦＳモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、極めて優れた評価結果を示した。

【 0 2 9 4 】

(実施例 2 (液晶組成物 2))

液晶組成物 1 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 2) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

10

【 0 2 9 5 】

液晶組成物 2 を用いて、実施例 1 と同様に ＦＦＳモードの液晶表示素子を作製し、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性の評価を行った結果を同じ表に示す。

【 0 2 9 6 】

【 表 2 】

実施例 2

3CyCyV	32%
3CyCyV1	12%
3CyCyPh1	4%
3CyPh5O2	7%
3PhPh5O2	10%
3CyCyPh5O2	10%
4CyCyPh5O2	2%
2CyPhPh5O2	5%
3CyPhPh5O2	8%
3PhPh5Ph2	5%
4PhPh5Ph2	5%
$T_{NI} / ^\circ\text{C}$	76.6
Δn	0.110
n_o	1.485
$\Delta \varepsilon$	-3.03
$\varepsilon_{\perp}$	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 \varepsilon $	2.45
初期電圧保持率/%	99.5
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.0
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

20

30

40

【 0 2 9 7 】

液晶組成物 2 は、ＴＶ用液晶組成物として実用的な液晶相温度範囲を有し、大きい誘電率異方性の絶対値を有し、低い粘性及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物

50

2を用いて、実施例1と同様のFFSモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【0298】

(実施例3(液晶組成物3))

液晶組成物1, 2と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物(液晶組成物3)を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0299】

液晶組成物3を用いて、実施例1と同様にFFSモードの液晶表示素子を作製し、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性の評価を行った結果を同じ表に示す。

10

【0300】

【表3】

実施例3

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
初期電圧保持率/%	99.6
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.2
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

20

30

40

【0301】

液晶組成物3は、TV用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物3を用いて、実施例1と同様のFFSモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【0302】

50

(比較例 1 ~ 3)

液晶組成物 1 ~ 3 を用いて、T V 用として一般的であるセル厚 3 . 5 μ m の垂直配向液晶表示素子 (V A モードの液晶表示素子) を作製した (いずれも同一の光配向膜 1 を使用した。) 。

【 0 3 0 3 】

実施例 1 ~ 3 においてそれぞれ作製した F F S モードの液晶表示素子と、比較例 1 ~ 3 においてそれぞれ作成した V A モードの液晶表示素子について、透過率、コントラスト比、応答速度の比較を行った。その結果を次に示す。なお、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の液晶表示素子における透過率は、それぞれのモードにおける液晶組成物注入前の素子の透過率を 1 0 0 % とした際の値である。

【 0 3 0 4 】

【 表 4 】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
表示モード	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
使用液晶組成物	液晶組成物1		液晶組成物2		液晶組成物3	
最高透過率	89%	87%	90%	86%	90%	87%
コントラスト比	289	280	293	277	302	288
応答速度 / ms	4.7	8.3	4.4	7.6	3.7	6.6

【 0 3 0 5 】

液晶組成物 1 ~ 3 を用いて作製された F F S モードの表示素子 (実施例 1 ~ 3 いずれも同一の光配向膜 1 を使用した。) は、それぞれ同じ液晶組成物を用いて作成された V A モードの液晶表示素子 (比較例 1 ~ 3) に比べ、最高透過率、コントラスト比及び応答速度いずれにおいても優れた特性を示した。

【 0 3 0 6 】

液晶分子が基板に対して平行に配向し、且つ、フリンジの電界が生じる F F S モードの液晶表示素子においては、液晶分子が基板に対して垂直に配向し、且つ、垂直に電界が生じる V A モードの液晶表示素子とは異なった液晶の基本特性が求められる。液晶組成物 1 ~ 3 が一般式 (I) を含有することにより、液晶表示素子としての基本的特性を損なうことなく、F F S モードの大きな特徴である透過率の向上を達成したものである。一方、F F S モードのこれらの差異により、焼き付きや滴下痕といった効果については、従来の知見からは予測のつけにくいものとなっている。本発明の液晶表示素子においては、これらの点についても良好な特性を示している。

【 0 3 0 7 】

また、以下の表 2、表 3 に光配向膜の種類を変えた実施例 (実施例 1 B、実施例 2 1 ~ 2 9) および比較例 (比較例 1 B、比較例 2 B) について、透過率、コントラスト比、応答速度の比較を行った。その結果を次の表 2、表 3 に示す。

【 0 3 0 8 】

10

20

30

【表 5】

表 2	実施例 1 B	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5
表示モード	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
配向膜	光配向膜 3		光配向膜 4		光配向膜 5	
使用液晶組成物	液晶組成物 1		液晶組成物 1		液晶組成物 1	
最高透過率	89%	87%	90%	87%	91%	87%
コントラスト比	289	280	297	281	287	269
応答速度 / ms	4.7	8.3	4.4	7.4	4.5	8.1

10

【 0 3 0 9 】

【表 6】

表 3	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	比較例 1 B	比較例 2 B
表示モード	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
配向膜	光配向膜 6		光配向膜 2		ラビング配向膜	
使用液晶組成物	液晶組成物 1		液晶組成物 1		液晶組成物 1	
最高透過率	89%	85%	90%	88%	90%	87%
コントラスト比	288	270	293	282	212	194
応答速度 / ms	4.4	8.2	4.9	8.6	4.5	7.6

20

30

【 0 3 1 0 】

光配向膜を形成して作製された F F S モードの表示素子（実施例）は、それぞれ同じ液晶組成物を用いて、ラビング配向膜を形成して作製された F F S モードの表示素子（比較例）と比べて、コントラストにおいて優れた特性を示した。

【 0 3 1 1 】

（実施例 4（液晶組成物 4））

組成物 1 ～ 3 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物（液晶組成物 4）を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

40

【 0 3 1 2 】

【表 7】

実施例 4

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

10

20

30

【0313】

液晶組成物 4 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 4 を用いて、FFS モードの液晶表示素子を作製したところ、実施例 1 ~ 3 と同等の優れた表示特性を示した。

【0314】

(実施例 5 (液晶組成物 5))

液晶組成物 1 ~ 4 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 5) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0315】

【表 8】

実施例5

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

10

20

【0316】

液晶組成物5は、TV用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物5を用いて、FFSモードの液晶表示素子を作製したところ、実施例1～3と同等の優れた表示特性を示した。

30

【0317】

(実施例6(液晶組成物6))

液晶組成物1～5と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物(液晶組成物6)を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0318】

【表 9】

実施例 6

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

10

20

30

【0319】

液晶組成物 6 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 6 を用いて、FFS モードの液晶表示素子を作製したところ、実施例 1 ~ 3 と同等の優れた表示特性を示した。

【0320】

(実施例 7 (液晶組成物 7))

液晶組成物 1 ~ 6 と同等の Δn の値を有し、より高い T_{NI} 及び $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 7) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0321】

【表 10】

実施例 7

3CyCy V	24%
3CyCyV1	10%
3CyPh5O2	12%
5CyPh5O2	8%
3CyCyPh5O2	10%
3CyCyPh5O3	8%
4CyCyPh5O2	10%
2CyPhPh5O2	5%
3CyPhPh5O2	5%
3PhPh5Ph2	8%
$T_{NI} / ^\circ C$	86.0
Δn	0.103
n_o	1.481
$\Delta \epsilon$	-3.95
$\epsilon_{\perp}$	7.76
$\eta / mPa \cdot s$	21.8
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	134
$\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-3}$	12.6
$\gamma_1 / \Delta n^2 / \Delta \epsilon $	3.20
初期電圧保持率/%	99.9
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.4
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

10

20

30

【0322】

液晶組成物 7 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 7 を用いて、実施例 1 と同様の FFS モードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【0323】

(実施例 8 (液晶組成物 8))

液晶組成物 7 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 8) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

40

【0324】

【表 1 1】

実施例 8

3CyCyV	20%
3CyCyV1	10%
3CyCyPh1	7%
3CyPh5O2	12%
5CyPh5O2	6%
3PhPh5O2	5%
3CyCyPh5O2	12%
3CyCyPh5O3	6%
4CyCyPh5O2	10%
2CyPhPh5O2	6%
3PhPh5Ph2	6%
$T_{NI} / ^\circ C$	85.6
Δn	0.103
n_o	1.482
$\Delta \varepsilon$	-4.05
$\varepsilon_{\perp}$	7.74
$\eta / mPa \cdot s$	21.2
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	128
$\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-3}$	12.1
$\gamma_1 / \Delta n^2 / \Delta \varepsilon $	2.98
初期電圧保持率/%	99.9
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.5
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

10

20

30

【0325】

液晶組成物 8 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 8 を用いて、実施例 1 と同様の FFS モードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【0326】

(実施例 9 (液晶組成物 9))

40

液晶組成物 7 , 8 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 9) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0327】

【表 12】

実施例 9

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
初期電圧保持率/%	99.8
150°C 1 h 後電圧保持率/%	99.3
焼き付き評価	◎
滴下後痕評価	◎
プロセス適合性評価	◎
低温での溶解性評価	◎

10

20

30

【0328】

液晶組成物 9 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta\epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 9 を用いて、実施例 1 と同様の FFS モードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【0329】

(比較例 4 ~ 6)

液晶組成物 7 ~ 9 を用いて、比較例 1 ~ 3 と同様の VA モードの液晶表示素子を作製した。

40

【0330】

実施例 7 ~ 9 においてそれぞれ作製した FFS モードの液晶表示素子と、比較例 4 ~ 6 においてそれぞれ作成した VA モードの液晶表示素子について、透過率、コントラスト比、応答速度の比較を行った。その結果を次に示す。

【0331】

【表 1 3】

	実施例7	比較例4	実施例8	比較例5	実施例9	比較例6
表示モード	n-FFS	VA	n-FFS	VA	n-FFS	VA
使用液晶組成物	液晶組成物7		液晶組成物8		液晶組成物9	
最高透過率 / %	88%	85%	88%	86%	89%	87%
コントラスト比	278	268	285	265	294	260
応答速度 / ms	7.4	13.0	7.1	12.7	6.5	10.8

【0 3 3 2】

液晶組成物 7 ~ 9 を用いて作製された F F S モードの表示素子（実施例 7 ~ 9）は、それぞれ同じ液晶組成物を用いて作成された V A モードの液晶表示素子（比較例 4 ~ 6）に比べ、最高透過率、コントラスト比及び応答速度いずれにおいても優れた特性を示した。

10

【0 3 3 3】

（実施例 1 0（液晶組成物 1 0））

液晶組成物 7 ~ 9 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物（液晶組成物 1 0）を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0 3 3 4】

【表 1 4】

実施例10

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
$\Delta \varepsilon$	-4.08
$\varepsilon_{\perp}$	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 \varepsilon $	3.97

20

30

40

【0 3 3 5】

液晶組成物 1 0 は、T V 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 1 0 を用いて、F F S モードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

50

【 0 3 3 6 】

(実施例 1 1 (液晶組成物 1 1))

液晶組成物 7 ~ 1 0 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【 0 3 3 7 】

【 表 1 5 】

実施例11

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

10

20

30

【 0 3 3 8 】

液晶組成物 1 1 は、TV 用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物 1 1 を用いて、FFS モードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

【 0 3 3 9 】

(実施例 1 2 (液晶組成物 1 2))

液晶組成物 7 ~ 1 1 と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \epsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物 (液晶組成物 1 2) を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

40

【 0 3 4 0 】

【表 16】

実施例12

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

10

20

【0341】

液晶組成物12は、TV用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物12を用いて、FFSモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

30

【0342】

(実施例13(液晶組成物13))

液晶組成物7~12と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物(液晶組成物13)を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0343】

【表 17】

実施例13

3CyCyV	20%
3CyCyV1	10%
3CyCyPh1	7%
3CyPhPh2	3%
3CyPh5O2	13%
5CyPh5O2	12%
3CyCyPh5O2	10%
4CyCyPh5O2	5%
2CyPhPh5O2	10%
3CyPhPh5O2	10%
$T_{NI} / ^\circ C$	85.8
Δn	0.103
n_o	1.482
$\Delta \varepsilon$	-4.02
$\varepsilon_{\perp}$	7.82
$\eta / mPa \cdot s$	20.9
$\gamma_1 / mPa \cdot s$	123
$\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-3}$	11.6
$\gamma_1 / \Delta n^2 / \Delta \varepsilon $	2.88

10

20

【0344】

液晶組成物13は、TV用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \varepsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物13を用いて、実施例1と同様のFFSモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

30

【0345】

(実施例14(液晶組成物14))

液晶組成物7~13と同等の T_{NI} 、同等の Δn の値及び同等の $\Delta \varepsilon$ の値を有するように設計した次に示す組成を有する液晶組成物(液晶組成物14)を調製し、その物性値を測定した。この結果を次の表に示す。

【0346】

【表 18】

実施例14

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

10

20

【0347】

液晶組成物14は、TV用液晶組成物として実用的な T_{NI} を有し、大きい $\Delta \epsilon$ の絶対値を有し、低い η 及び最適な Δn を有していることが解る。液晶組成物14を用いて、実施例1と同様のFFSモードの液晶表示素子を作製し前述の方法により、焼き付き、滴下痕、プロセス適合性及び低温での溶解性を評価したところ、優れた評価結果を示した。

30

【符号の説明】

【0348】

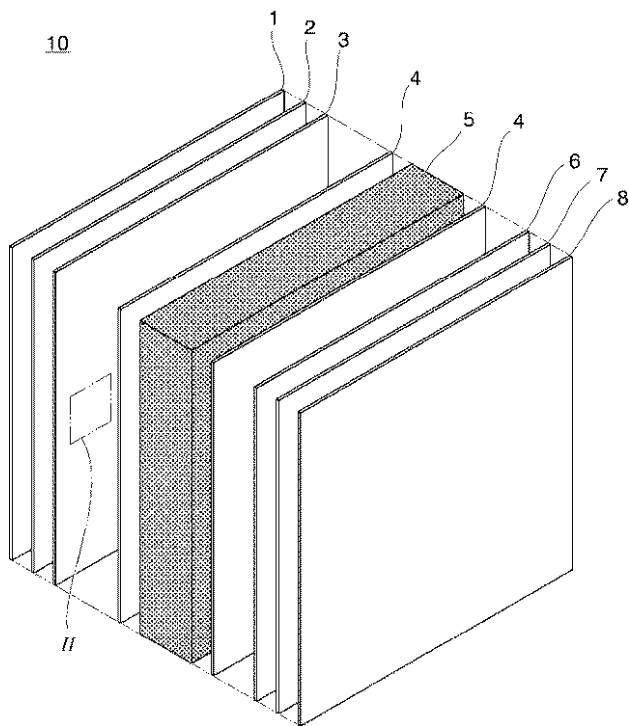
- 1, 8 偏光板
- 2 第一の基板
- 3 電極層
- 4 配向膜
- 5 液晶層
- 6 カラーフィルタ
- 7 第二の基板
- 11 ゲート電極
- 12 ゲート絶縁膜
- 13 半導体層
- 14 絶縁層
- 15 オーミック接触層
- 16 ドレイン電極
- 17 ソース電極
- 18 絶縁保護層
- 21 画素電極
- 22 共通電極
- 23 ストレイジキャパシタ

40

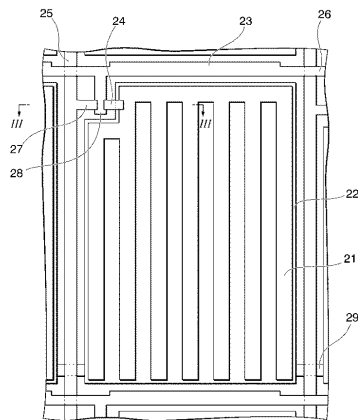
50

- 2 5 データバスライン
- 2 7 ソースバスライン
- 2 9 共通ライン

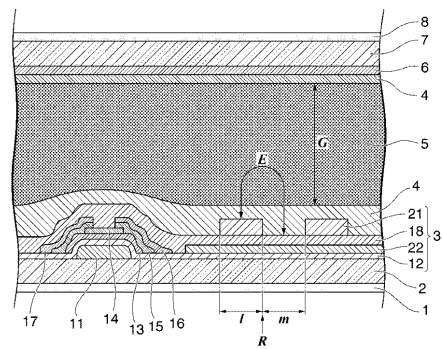
【図 1】



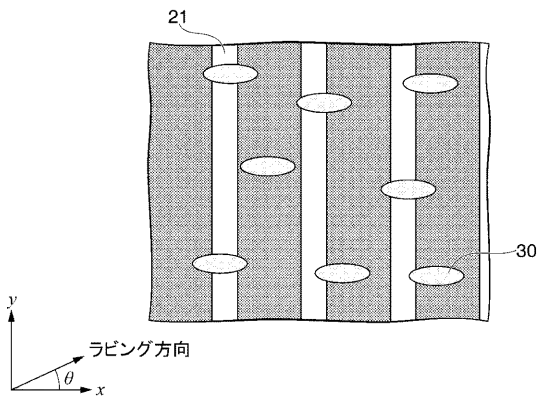
【図 2】



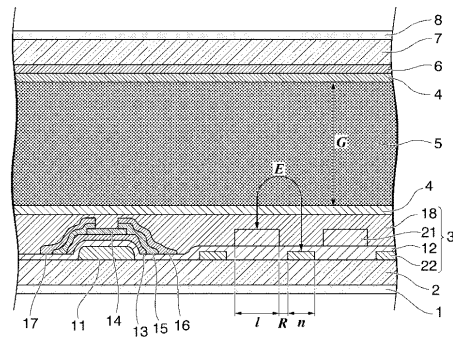
【図 3】



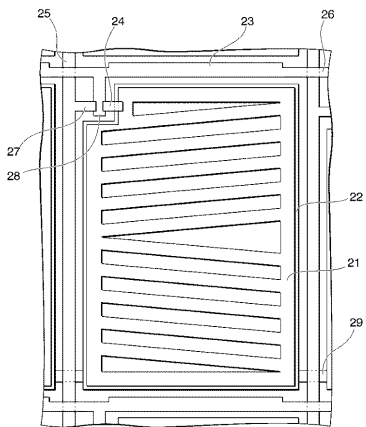
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/13 (2006.01) G 0 2 F 1/13 5 0 0

(72) 発明者 長谷部 浩史
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 - 1 D I C 株式会社 埼玉工場
内

(72) 発明者 高島 正直
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 - 1 D I C 株式会社 埼玉工場
内

F ターム (参考) 2H192 AA24 BB02 BB13 BB53 CB05 CB71 DA32 GD12 JA33
4H027 BA01 BB13 BD03 BD07 BD08 BD11 BD20 BD24 BE01 CD05
CG05 CM05 CQ01 CQ05 CT01 CT05 CW01 CW02

【要約の続き】

【選択図】図 2

专利名称(译)	液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2016136257A	公开(公告)日	2016-07-28
申请号	JP2016017186	申请日	2016-02-01
[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		
[标]发明人	小川真治 岩下芳典 長谷部浩史 高島正直		
发明人	小川 真治 岩下 芳典 長谷部 浩史 高島 正直		
IPC分类号	G02F1/1368 C09K19/12 C09K19/30 C09K19/34 C09K19/20 G02F1/13		
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		
FI分类号	G02F1/1368 C09K19/12 C09K19/30 C09K19/34 C09K19/20 G02F1/13.500		
F-TERM分类号	2H192/AA24 2H192/BB02 2H192/BB13 2H192/BB53 2H192/CB05 2H192/CB71 2H192/DA32 2H192/GD12 2H192/JA33 4H027/BA01 4H027/BB13 4H027/BD03 4H027/BD07 4H027/BD08 4H027/BD11 4H027/BD20 4H027/BD24 4H027/BE01 4H027/CD05 4H027/CG05 4H027/CM05 4H027/CQ01 4H027/CQ05 4H027/CT01 4H027/CT05 4H027/CW01 4H027/CW02		
代理人(译)	河野 通洋 根岸信		
优先权	2013225450 2013-10-30 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：在不降低介电常数各向异性，粘度，向列相上限温度，向列相在低温下的稳定性， γ_1 和癫痫发作特性等各种特性的前提下，获得优异的显示特性。提供一种使用具有负方向性的液晶组合物的FFS模式液晶显示装置。解决方案：以下通式（I）（式中，R1和R2分别独立地为碳原子数为1~8的烷基，碳原子数为2~8的烯基，碳原子数为1~8的烷氧基或碳原子。表示具有2至8个原子的烯氧基，A表示1,4-亚苯基或反式1,4,4-亚环己基，k表示1或2，并且当k为2时，两个A液晶显示装置，其包含选自以下的化合物中的至少一种化合物：[选择图]图2

