



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월19일

(11) 등록번호 10-1687594

(24) 등록일자 2016년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02F 1/1337 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) C09K 19/12 (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01) C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G02F 1/133711 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7021149

(22) 출원일자(국제) 2014년03월18일

심사청구일자 2015년08월05일

(85) 번역문제출일자 2015년08월05일

(65) 공개번호 10-2015-0106894

(43) 공개일자 2015년09월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/057286

(87) 국제공개번호 WO 2014/156815

국제공개일자 2014년10월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-062039 2013년03월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02010098059 A1*

JP2011227187 A

JP2012241124 A

W02010131600 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

디아이씨 가부시끼가이샤

일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58

(72) 발명자

하라 도모아키

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

우 웨이

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

가와카미 쇼타로

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

(74) 대리인

문두현

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 정명주

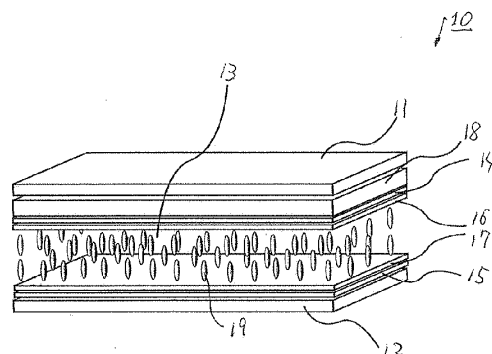
(54) 발명의 명칭 액정 표시 소자

(57) 요약

본 발명은, 중합성 화합물 및 액정 조성물의 혼합물을 상기 제1 기판과 상기 제2 기판의 사이에 협지(挾持)한 상태에서, 에너지선을 조사하여 중합성 화합물을 중합시켜, 수평균 분자량이 폴리스티렌 환산으로 5만 이상인 중합체를 갖는 PSA형 액정 표시 소자에 관한다. 기판 간에 액정 분자를 대략 수직 배향시키고 전압 인가에 의해 액

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



정 분자의 배향 제어를 행하는 PSA형 표시 소자에 있어서, 액정 분자의 프리틸트각의 생성을 저해하지 않고 프리틸트각이 적절하게 부여되며, 그것에 의한 배향 안정성이 양호하고, 기판 내의 배향이 균일하고 표시 불량이 없거나 또는 억제된 PSA형 표시 소자 및 그 제조 방법을 제공한다. 액티브 매트릭스 구동용의 VA 모드, PSVA 모드 액정 표시 장치에 유용하고, 액정TV, 모니터, 휴대전화, 스마트폰 등의 액정 표시 장치에 적용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/30 (2013.01)

C09K 19/2014 (2013.01)

C09K 19/3066 (2013.01)

C09K 2019/122 (2013.01)

C09K 2019/3004 (2013.01)

C09K 2019/301 (2013.01)

C09K 2019/3016 (2013.01)

C09K 2019/3037 (2013.01)

C09K 2019/548 (2013.01)

명세서

청구범위

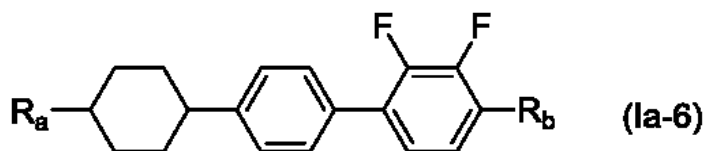
청구항 1

공통 전극을 갖는 제1 기판과, 화소 전극을 갖는 제2 기판과, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판의 사이에 협지(挾持)된 액정 조성물층과, 액정 조성물의 배향 방향을 규제하는 중합체와, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판의 적어도 한쪽에 상기 액정 조성물층 중의 액정 분자의 배향 방향을, 상기 제1 기판 및 상기 제2 기판에 있어서의 상기 액정 조성물층과 인접하는 면에 대하여 수직으로 제어하는 수직 배향막을 갖고, 상기 공통 전극과 상기 화소 전극 간에, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판에 수직으로 전압을 인가하여, 상기 액정 조성물층 중의 액정 분자를 제어하는 액정 표시 소자로서, 중합성 화합물 및 액정 조성물의 혼합물을 상기 제1 기판과 상기 제2 기판의 사이에 협지한 상태에서, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판의 사이에 전계 또는 전압을 인가하는 상태에서 자외선을 조사하여 중합성 화합물을 중합시킨 중합체의 수평균 분자량이 폴리스티렌 환산으로 5만 이상이며,

상기 액정 조성물로서 하기 일반식(IV-1)로 표시되는 화합물 및 하기 일반식(Ia-6)로 표시되는 화합물을 함유하며,

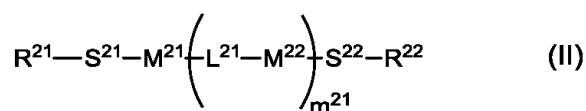


(식 중, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 알콕시기, 탄소수 2~6의 알케닐기, 알케닐옥시기를 나타내고, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기 중의 메틸렌기는 산소 원자가 연속하여 결합하지 않는 한, 1개소 이상 산소로 치환되어 있어도 되고, 기 중의 수소 원자는 1개소 이상 불소로 치환되어 있어도 된다)

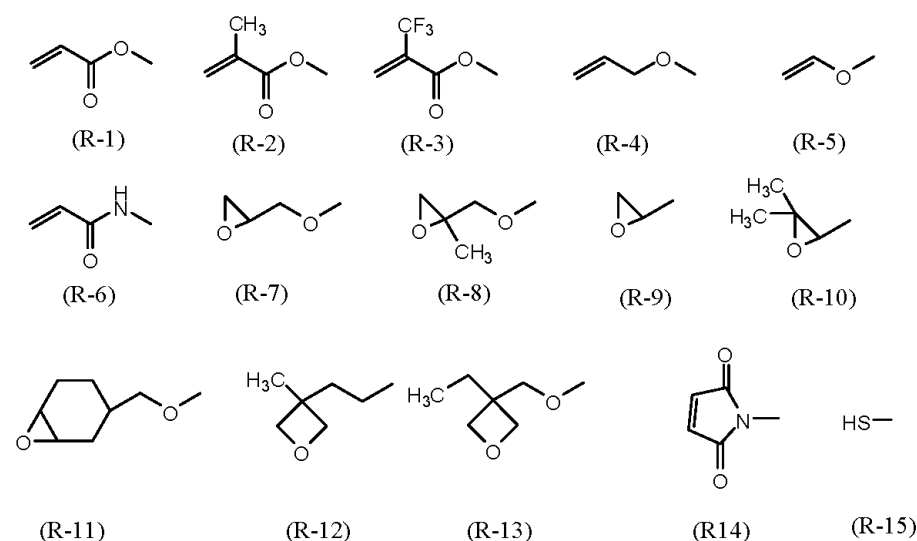


(식 중, R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 알콕시기, 탄소 원자수 2~6의 알케닐기, 알케닐옥시기를 나타내고, 당해 알킬, 알케닐, 알콕시, 알케닐옥시기 중의 메틸렌기는 산소 원자가 연속하여 결합하지 않는 한, 1개소 이상 산소로 치환되어 있어도 되고, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기 중의 수소 원자는 1개소 이상 불소로 치환되어 있어도 된다)

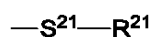
상기 중합성 화합물이 일반식(II)



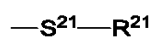
(식 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립하여, 이하의 식(R-1)~식(R-15)



중 어느 하나를 나타내고, S^{21} 및 S^{22} 는 각각 독립하여, 탄소 원자수 1~12의 알킬기, 또는 단결합을 나타내고, 당해 알킬기 중의 메틸기는 산소 원자 끼리가 직접 결합하지 않는 것으로서 산소 원자, $-COO-$, $-OCO-$, 또는 $-OCOO-$ 로 치환되어도 되고, L^{21} 은, 단결합, $-O-$, $-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CO-$, $-C_2H_4-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-COO-$, $-COO-CH=CH-$, $-OCO-CH=CH-$, $-CH=CH-OCO-$, $-COOC_2H_4-$, $-OCOC_2H_4-$, $-C_2H_4OCO-$, $-C_2H_4COO-$, $-OCOCH_2-$, $-CH_2COO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$, $-CF_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$ 또는 $-C \equiv C-$ 를 나타내고, L^{21} 이 복수 존재하는 경우는 그것들은 동일해도 달라도 되고, M^{21} 은, 1,4-페닐렌기, 나프탈렌-2,6-디일기, 안트라센-2,6-디일기, 및 페난트렌-2,7-디일기로 이루어진 군으로부터 한개 또는 두개 이상이 선택되지만, 무치환이거나 또는 이들의 기 중에 포함되는 수소 원자가 불소 원자, 염소 원자, 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로젠화알킬기, 할로젠화알콕시기, 알콕시기, 니트로기, 또는



으로 치환되어 있어도 되고, M^{22} 는, 1,4-페닐렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 나프탈렌-2,6-디일기, 안트라센-2,6-디일기, 및 페난트렌-2,7-디일기로 이루어진 군으로부터 한개 또는 두개 이상이 선택되지만, 무치환이거나 또는 이들의 기 중에 포함되는 수소 원자가 불소 원자, 염소 원자, 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로젠화알킬기, 할로젠화알콕시기, 알콕시기, 니트로기, 또는



으로 치환되어 있어도 되고, M^{22} 가 복수 존재하는 경우는 그것들은 동일해도 달라도 되고, m^{21} 은 0, 1, 2, 또는 3으로 표시되는 화합물인 액정 표시 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

중합성 화합물 및 액정 조성물의 혼합물에 중심파장 365nm에 있어서의 조도가 $5\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 자외선을 조사하는 제1항에 기재된 액정 표시 소자의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정TV 등의 구성 부재로서 유용한 액정 표시 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 시계, 전자계산기를 비롯하여, 가정용 각종 전기기기, 측정기기, 자동차용 패널, 워드 프로세서, 전자수첩, 프린터, 컴퓨터, 텔레비전 등에 사용되고 있다. 액정 표시 방식으로서, 그 대표적인 것으로 TN(트위스티드 네마틱)형, STN(수퍼 트위스티드 네마틱)형, DS(동적 광산란)형, GH(게스트 호스트)형, IPS(인플레인 스위칭)형, OCB(광학보상 복굴절)형, ECB(전압제어 복굴절)형, VA(수직 배향)형, CSH(컬러 수퍼 호메오트로픽)형, 혹은 FLC(강유전성 액정) 등을 들 수 있다. 또한 구동 방식으로서도 스테틱 구동, 멀티플렉스 구동, 단순 매트릭스 방식, TFT(박막 트랜지스터)나 TFD(박막 다이오드) 등에 의해 구동되는 액티브 매트릭스(AM) 방식을 들 수 있다.

[0003] 이들의 표시 방식에 있어서, IPS형, ECB형, VA형, 혹은 CSH형 등은, $\Delta\epsilon$ 이 음의 값을 나타내는 액정재료를 사용한다고 하는 특징을 갖는다. 이들 중에서 특히 AM 구동에 의한 VA형 표시 방식은, 고속이고 광시야각이 요구되는 표시 소자, 예를 들면 텔레비전 등의 용도에 사용되고 있다.

[0004] VA형 디스플레이에서는, $\Delta\epsilon$ 이 음의 액정 조성물이 사용되고 있으며, 액정TV 등에 널리 사용되고 있다. 한편, 모든 구동 방식에 있어서, 저전압 구동, 고속 응답, 넓은 동작 온도 범위가 요구되고 있다. 즉, $\Delta\epsilon$ 의 절대값이 크고, 점도(η)가 작고, 높은 네마틱상-등방성 액체상 전이온도(T_{ni})가 요구되고 있다. 또한, Δn 과 셀갭(d)과의 곱인 $\Delta n \times d$ 의 설정으로부터, 액정 조성물의 Δn 을 셀갭에 맞추어 적당한 범위로 조절할 필요가 있다. 이에 더하여, 액정 표시 소자를 텔레비전 등에 응용할 경우, 고속 응답성이 중시되기 때문에, 회전 점도(γ_1)가 작은 액정 조성물이 요구된다.

[0005] 한편, VA형 디스플레이의 시야각 특성을 개선하기 위해서, 기판 위에 돌기 구조물을 마련함으로써, 화소 중의 액정 분자의 배향 방향을 복수로 분할하는 MVA(멀티도메인 버티컬 얼라인먼트)형의 액정 표시 소자가 널리 사용되기에 이르렀다. MVA형 액정 표시 소자는, 시야각 특성의 점에서는 뛰어나지만, 기판 위의 돌기 구조물의 근방과 떨어진 부위에서는, 액정 분자의 응답 속도가 다르며, 돌기 구조물로부터 떨어진 응답 속도가 느린 액정 분자의 영향으로부터, 전체로서의 응답 속도가 불충분한 문제가 있고, 돌기 구조물에 기인하는 투과율의 저하의 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서, 통상의 MVA형 액정 표시 소자와는 달리, 셀 중에 비투과성의 돌기 구조물을 마련하지 않고, 분할한 화소 내에서 균일한 프리틸트각을 부여하는 방법으로서, PSA 액정 표시 소자(polymer sustained alignment: 폴리머 유지 배향, PS 액정 표시 소자(polymer stabilised: 폴리머 안정화)를 포함한다)가 개발되고 있다. PSA 액정 표시 소자는, 소량의 반응성 모노머를 액정 조성물에 첨가하고, 그 액정 조성물을 액정셀에 도입 후, 전극 간에 전압을 인가하면서, 활성 에너지선의 조사에 의해, 액정 조성물 중의 반응성 모노머를 중합시키는 것에 의해 제조되는 것이다. 그 때문에, 분할 화소 중에 있어서 적절한 프리틸트각을 부여할 수 있고, 결과로서, 투과율 향상에 의한 콘트라스트의 향상 및 균일한 프리틸트각의 부여에 의한 고속 응답성을 달성할 수 있다(예를 들면, 특허문헌1 참조).

[0006] PSA형 액정 표시 소자의 과제로서 짧은 시간의 활성 에너지선 조사에 의해 프리틸트각을 부여시키고, 또한 표시 소자에 악영향을 주는 미반응성 모노머를 저감시키는 것을 들 수 있고, 이 해결을 위해 특정의 액정 조성물에 의한 검토가 행해져 있다(특허문헌2 참조). 또한, 적절한 프리틸트각을 가짐과 동시에 고저항이고 고속 응답을 얻기 위해서, 특정의 액정 화합물과 특정의 반응성 모노머가 조합한 조성물이 검토되고 있다(특허문헌3 참조).

[0007] 또한, 다른 과제로서 소부(燒付) 등에 의한 표시 불량 발생을 들 수 있다. 이 소부의 원인으로서, 불순물에 의한 것 및 액정 분자의 배향의 경시 변화(프리틸트각의 경시 변화)가 알려져 있다. 프리틸트각의 변화의 원인으로서, 중합성 화합물의 경화물인 폴리머가 유연하면, 액정 표시 소자를 구성한 경우에 있어서 동일 패턴을 장시간 표시를 계속했을 때에 폴리머의 구조가 변화하고, 그 결과로서 프리틸트각이 변화해버리는 경우가 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서, 1,4-페닐렌기 등의 구조를 갖는 중합성 화합물을 사용한 PSA형 표시 소자(특허문헌4 참조)나, 비아릴 구조를 갖는 중합성 화합물을 사용한 PSA형 표시 소자(특허문헌5 참조)가 검토되고 있다.

[0008] 이와 같이, 유용한 표시 성능을 갖는 PSA형 표시 소자에 있어서의 액정 분자의 배향에 따른 표시 불량 문제를 중합성 화합물의 최적화에 의해 해결이 시도되고 있는 한편, PSA형 표시 소자 중의 액정 분자의 프리틸트각이 부여가 저해되거나, 또한, 기관 내의 프리틸트각이 부분적으로 불균일하게 되어 얼룩상의 표시 불량이 발생하는 등의 배향 제어에 관한 새로운 문제가 있었다.

[0009] 이와 같이, VA형 등의 수직 배향형 표시 소자에 있어서 요구되는 표시 성능(콘트라스트, 응답 속도 등)에 대하여, PSA형 표시 소자의 표시 품질을 위하여 요구되는 적절한 프리틸트각의 생성, 프리틸트각의 경시적(經時的)인 안정성, 균일한 배향 상태의 유지 등의 요구 사항을 양립하는 것이 필요로 되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌1 : 일본 특개2002-357830호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌2 : 일본 특개2010-256904호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌3 : 일본 특개2009-102639호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌4 : 일본 특개2003-307720호 공보
(특허문헌 0005) 특허문헌5 : 일본 특개2008-116931호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기관 간에 액정 분자가 대략 수직 배향시키고 전압 인가에 의해 액정 분자의 배향 제어를 행하는 PSA형 표시 소자에 있어서, 액정 분자의 프리틸트각의 생성을 저해하지 않고 프리틸트각이 적절하게 부여되며, 그것에 의한 배향 안정성이 양호하고, 기관 내의 배향이 균일하고 표시 불량이 없거나 또는 억제된 PSA형 표시 소자 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자 등은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 액정 표시 소자에 있어서의 프리틸트각을 검토한 결과, 액정 표시 소자 중의 액정 분자의 배향 방향을 제어하는 중합체를 특정의 것으로 함에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본원 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명의 액정 조성물은, 공통 전극을 갖는 제1 기관과, 화소 전극을 갖는 제2 기관과, 상기 제1 기관과 상기 제2 기관의 사이에 협지(挾持)된 액정 조성물층과, 액정 조성물의 배향 방향을 규제하는 중합체와, 상기 제1 기관과 상기 제2 기관의 적어도 한쪽에 상기 액정 조성물층 중의 액정 분자의 배향 방향을, 상기 제1 기관 및 상기 제2 기관에 있어서의 상기 액정 조성물층과 인접하는 면에 대하여 대략 수직으로 제어하는 수직 배향막을 갖고, 상기 공통 전극과 상기 화소 전극 간에, 상기 제1 기관과 상기 제2 기관에 대략 수직으로 전압을 인가하여, 상기 액정 조성물층 중의 액정 분자를 제어하는 액정 표시 소자로서, 당해 중합체의 수평균 분자량이 폴리스티렌 환산으로 5만 이상인 액정 표시 소자를 제공하고, 또한, 이 액정 표시 소자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 액정 표시 소자는, 양호한 프리틸트각의 생성이 달성되며, 기관 내에 있어서의 배향 상태도 균일한

것으로 되고, 표시 불량률이 없거나 또는 억제된 높은 표시 품질을 갖는 것으로 되고, 액정TV, 모니터 등의 표시 소자로서 유효하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 높은 표시 품질의 액정 표시 소자를 제조하는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0015] [도1] 본 발명의 액정 표시 소자의 한 실시 형태를 나타내는 개략사시도
- [도2] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 슬릿 전극(빔형 전극)의 일례를 나타내는 개략평면도
- [도3] 본 발명의 액정 표시 소자에 있어서의 프리틸트각의 정의를 나타내는 도면
- [도4] 실시예1에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도
- [도5] 실시예2에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도
- [도6] 실시예3에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도
- [도7] 비교예1에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도
- [도8] 비교예2에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도
- [도9] 비교예3에 나타내는 액정 표시 소자의 수직 배향막 상의 주사형 전자현미경도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 액정 표시 소자 및 그 제조 방법의 실시 형태에 대해 설명한다.
- [0017] 또, 본 실시 형태는, 발명의 취지를 보다 잘 이해시키기 위해서 구체적으로 설명하는 것이며, 특히 지정이 없는 한, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0018] (액정 표시 소자)
- [0019] 본 발명의 액정 표시 소자는, 한 쌍의 기관의 사이에 협지된 액정 조성물층을 갖는 액정 표시 소자로서, 액정 조성물층에 전압을 인가하여, 액정 조성물층 중의 액정 분자를 프레데릭스 전이시키는 것에 의해, 광학적인 스위치로서 작동하는 원리에 기초한 것이며, 이 점에서는 주지 관용기술을 사용할 수 있다.
- [0020] 2개의 기관은, 액정 분자를 프레데릭스 전이하기 위한 전극을 갖는, 통상의 수직 배향 액정 표시 소자에서는, 일반적으로, 2개의 기관 간에 수직으로 전압을 인가하는 방식이 채용된다. 이 경우, 한쪽의 전극은 공통 전극이 되고, 다른 한쪽의 전극은 화소 전극이 된다. 이하에, 이 방식의 가장 전형적인 실시 형태를 나타낸다.
- [0021] 도1은, 본 발명의 액정 표시 소자의 한 실시 형태를 나타내는 개략사시도이다.
- [0022] 본 실시 형태의 액정 표시 소자(10)는, 제1 기관(11)과, 제2 기관(12)과, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)의 사이에 협지된 액정 조성물층(13)과, 제1 기관(11)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 대향하는 면 위에 마련된 공통 전극(14)과, 제2 기관(12)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 대향하는 면 위에 마련된 화소 전극(15)과, 공통 전극(14)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 대향하는 면 위에 마련된 수직 배향막(16)과, 화소 전극(15)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 대향하는 면 위에 마련된 수직 배향막(17)과, 제1 기관(11)과 공통 전극(14)의 사이에 마련된 컬러 필터(18)로 개략 구성되어 있다.
- [0023] 제1 기관(11)과, 제2 기관(12)으로서는, 유리 기관 또는 플라스틱 기관이 사용된다.
- [0024] 플라스틱 기관으로서는, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 환상 올레핀 수지 등의 수지로 이루어지는 기관이 사용된다.
- [0025] 공통 전극(14)은, 통상, 인듐 첨가 산화주석(ITO) 등의 투명성을 갖는 재료로 구성된다.
- [0026] 화소 전극(15)은, 통상, 인듐 첨가 산화주석(ITO) 등의 투명성을 갖는 재료로 구성된다.
- [0027] 화소 전극(15)은, 제2 기관(12)에 매트릭스상으로 배설(配設)되어 있다. 화소 전극(15)은, TFT 스위칭 소자로 대표되는 액티브 소자의 드레인 전극에 의해 제어되고, 그 TFT 스위칭 소자는, 어드레스 신호선인 게이트선 및 데이터선인 소스선을 매트릭스상으로 갖고 있다. 또, 여기에서는, TFT 스위칭 소자의 구성을 도시하고 있지 않다.

- [0028] 시야각 특성을 향상시키기 위해서 화소 내의 액정 분자의 쓰러지는 방향을 몇몇의 영역으로 분할하는 화소 분할을 행하는 경우, 각 화소 내에 있어서, 스트라이프상이나 V자상의 패턴을 갖는 슬릿(전극이 형성되지 않는 부분)을 갖는 화소 전극을 마련하고 있어도 된다.
- [0029] 도2는, 화소 내를 4개의 영역으로 분할하는 경우의 슬릿 전극(빗형 전극)의 전형적인 형태를 나타내는 개략평면도이다. 이 슬릿 전극은, 화소의 중앙으로부터 4방향으로 빗살상으로 슬릿을 갖는 것에 의해, 전압 무인가시에 기관에 대하여 대략 수직 배향하여 있는 각 화소 내의 액정 분자는, 전압의 인가에 따라 4개의 다른 방향으로 액정 분자의 다이렉터를 향하며, 수평 배향에 근접해 간다. 그 결과, 화소 내의 액정의 배향 방위를 복수로 분할할 수 있으므로 매우 넓은 시야각 특성을 갖는다.
- [0030] 화소 분할하기 위한 방법으로서, 상기 화소 전극에 슬릿을 마련하는 방법 외에, 화소 내에 선상 돌기 등의 구조물을 마련하는 방법, 화소 전극이나 공통 전극 이외의 전극을 마련하는 방법 등이 사용된다. 이들 방법에 의해, 액정 분자의 배향 방향을 분할할 수도 있지만, 투과율, 제조의 용이성으로부터, 슬릿 전극을 사용하는 구성이 바람직하다. 슬릿을 마련한 화소 전극은, 전압 무인가시에는 액정 분자에 대하여 구동력을 갖지 않으므로, 액정 분자에 프리틸트각을 부여할 수는 없다. 그러나, 본 발명에 있어서 사용되는 배향막 재료를 병용하는 것에 의해, 프리틸트각을 부여할 수 있음과 함께, 화소 분할한 슬릿 전극과 조합하는 것에 의해, 화소 분할에 의한 광시야각을 달성할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 프리틸트각을 갖는다는 것은, 전압 무인가 상태에 있어서, 기관면(제1 기관(11) 및 제2 기관(12)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 인접하는 면)에 대하여 수직 방향과 액정 분자의 다이렉터가 조금 다른 상태를 말한다.
- [0032] 본 발명의 액정 표시 소자는, 수직 배향(VA)형 액정 표시 소자이므로, 전압 무인가시에 액정 분자의 다이렉터는 기관면에 대하여 대략 수직 배향하여 있는 것이다. 액정 분자를 수직 배향시키기 위해서는, 일반적으로 수직 배향막이 사용된다. 수직 배향막을 형성하는 재료(수직 배향막 재료)로서는, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리실록산 등이 사용되지만, 이들 중에서도 폴리이미드가 바람직하다.
- [0033] 수직 배향막 재료는, 메소겐성 부위를 포함하고 있어도 되지만, 후술하는 중합성 화합물과는 달리, 메소겐성 부위를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 수직 배향막 재료가 메소겐성 부위를 포함하면, 전압의 인가를 반복하는 것에 의해, 분자 배열이 흐트러지는 것에 기인하는 소부 등이 발생하는 경우가 있다.
- [0034] 수직 배향막이 폴리이미드로 이루어지는 경우에는, 테트라카르복시산이무수물 및 디이소시아네이트의 혼합물, 폴리아믹산, 폴리이미드를 용제에 용해 또는 분산시킨 폴리이미드 용액을 사용하는 것이 바람직하고, 이 경우, 폴리이미드 용액 중에 있어서의 폴리이미드의 함유량은, 1질량% 이상 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0035] 한편, 폴리실록산계의 수직 배향막을 사용하는 경우에는, 알콕시기를 갖는 규소 화합물, 알코올 유도체 및 옥살산 유도체를 소정의 배합량비로 혼합하여 가열하는 것에 의해 제조한 폴리실록산을 용해시킨, 폴리실록산 용액을 사용할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 액정 표시 소자는, 폴리이미드 등에 의해 형성되는 상기 수직 배향막과는 별도로 배향 방향을 규제하는 중합체를 함유한다. 당해 중합체는, 액정 분자의 프리틸트각을 고정하는 기능을 부여하는 것이다.
- [0037] 슬릿 전극 등을 사용하여, 화소 내의 액정 분자의 다이렉터를 전압 인가시에 다른 방향으로 틸트시키는 것이 가능하지만, 슬릿 전극을 사용한 구성에 있어서도, 전압 무인가시에, 액정 분자는 기관면에 대하여 거의 수직 배향하여 있어, 프리틸트각은 발생하지 않는다. 당해 중합체에 의해 적절한 프리틸트각을 부여하여, 전압 인가시의 액정 분자가 틸트하는 방향을 제어할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 액정 표시 소자는, 대략 수직으로 제어하는 수직 배향막을 갖는 전극 기관 간에, 액정 조성물과 중합성 화합물의 혼합물을 봉입하고, 전극 간에 전압을 인가하여, 액정 분자를 조금 틸트시킨 상태에서, 자외선 등의 에너지선을 조사함으로써, 당해 혼합물 중의 반응성 화합물을 중합시켜 중합체를 형성시키는 것에 의해, 적절한 프리틸트각을 부여하고 있다.
- [0039] 여기에서 당해 중합체는, 수평균 분자량이 폴리스티렌 환산으로 5만 이상으로 함으로써, 중합성 화합물의 중합 프로세스에 있어서, 액정 조성물과의 혼합물로부터 충분히 상분리하여 수직 배향막을 갖는 기관 위에 부착하여 중합체층을 형성할 수 있다. 이와 같은 중합체층에 의해, 전압 인가시에 액정 분자가 틸트하는 방향을 부여할 수 있음과 동시에, 양호한 프리틸트각 및 기관 전체가 균일한 것을 얻을 수 있다. 중합체의 수평균 분자량이

작은 경우, 얻어진 액정 표시 소자의 프리틸트각은 거의 얻어지지 않거나, 혹은 불충분한 것이 되었다.

[0040]

중합체의 수평균 분자량은 GPC(겔침투 크로마토그래피)를 사용하여 측정할 수 있다. 수직 배향막을 갖는 기판 위에 부착한 중합체층 및 액정 조성물 중에 존재하는 중합체를 용매에 용해시키고 GPC 측정을 행하고, 얻어진 중합체 피크의 유지 시간을, 분자량 기지의 표준 물질을 사용하여 작성한 분자량 교정 곡선에 적용시키는 것에 의해, 중합체의 분자량을 구할 수 있다. 분자량 기지의 표준 물질로서는 일반적으로 폴리스티렌이 널리 사용된다. 이 폴리스티렌을 표준 물질로서 작성한 분자량 교정 곡선에 피크의 유지 시간을 적용시킴으로써 폴리스티렌 환산의 분자량을 구할 수 있다. 일반적으로 GPC 측정에 의해 얻어진 중합체의 피크는 브로드(broad)한 것이 되었다. 이것은 중합체의 분자량이 단일한 것이 아니고, 분자량 분포가 존재하기 때문이다. 일반적으로 분자량 분포를 갖는 중합체의 분자량은 평균 분자량으로 표현된다. 평균 분자량에는 수평균 분자량, 중량 평균 분자량, 점도 평균 분자량 등 다양한 정의가 있지만, 본 발명에서는 수평균 분자량을 사용한다. 중합체의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량을 5만 이상으로 함으로써 양호한 프리틸트각을 갖는 액정 표시 소자가 얻어지는데, 이 이유로서, 중합체의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량을 5만 이상으로 함으로써 액정 조성물로부터의 중합체의 상분리가 스무스(smooth)하게 진행하여, 수직 배향막을 갖는 기판 위에 부착함으로써 배향 규제능을 가진 중합체층이 형성되기 때문이라고 생각된다. 이 액정 조성물로부터의 중합체의 상분리 과정에는 액정 조성물에 대한 중합체의 용해성이 강하게 영향한다. 이 액정 조성물에서의 용해성에는 중합체 중의 저분자량 성분의 기여가 크다. 즉, 저분자량 성분이 적을수록 중합체의 상분리는 활발하게 된다. 이 때문에 평균 분자량의 중에서도 저분자량 성분의 영향을 받기 쉬운 수평균 분자량이 이 상분리의 상태를 잘 반영하는 것이라고 생각된다. 수평균 분자량의 정의를 이하의 수식(1)에 나타낸다.

$$Mn = \frac{\sum Mi Ni}{\sum Ni} \quad (1)$$

[0041]

[0042]

(단, Mn=수평균 분자량, Mi=i의 분자량, Ni=분자량 Mi를 갖는 분자의 수)

[0043]

중합체의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 5만 이상이면 저분자량 성분이 적고, 결과로서 양호한 프리틸트각을 갖는 액정 표시 소자가 얻어지기 때문에 바람직하다. 7만 이상이면 저분자량 성분이 더 적어지기 때문에 보다 바람직하다. 한편, 중합체의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이 1000만을 초과하면 중합체층의 균일성이 저하하는 경우가 있기 때문에, 1000만 이하인 것이 바람직하다. 이 중합체층의 균일성의 정도는 사용하는 수직 배향막이나 액정 조성물의 영향도 받는다. 중합체의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 이러한 외적 요인도 흡수하여 중합체의 균일성을 유지할 수 있는 값으로서 400만 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0044]

본 발명에 있어서, 대략 수직이란, 수직 배향하여 있는 액정 분자의 다이렉터가 수직 방향으로부터 약간 쓰러져 프리틸트각을 부여한 상태를 의미한다. 프리틸트각이 완전한 수직 배향의 경우를 90°, 호모지니어스 배향(기판면에 수평으로 배향)의 경우를 0°으로 하면, 대략 수직이란, 89~86°인 것이 바람직하고, 89~87°인 것이 보다 바람직하다.

[0045]

(중합성 화합물)

[0046]

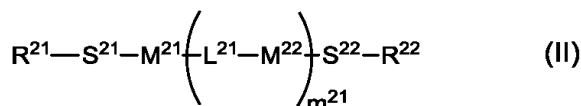
본 발명의 액정 표시 소자 중에 형성된 중합체는, 수평균 분자량이 폴리스티렌 환산으로 5만 이상이므로, 중합체를 형성하는 중합성 화합물은 2관능 또는 3관능 이상의 반응성기를 갖는 것이 바람직하다.

[0047]

중합성 화합물에 있어서, 반응성기는 광에 의한 중합성을 갖는 치환기가 바람직하다.

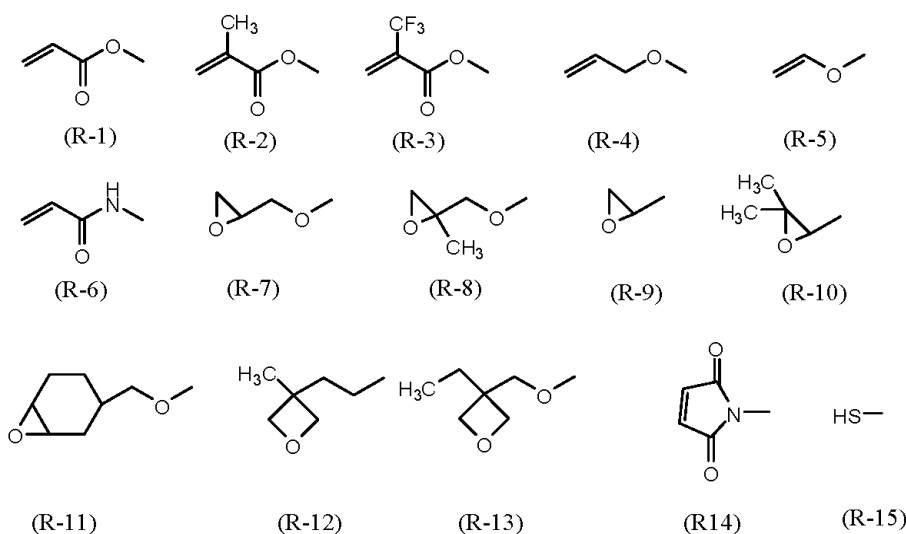
[0048]

중합성 화합물로서 구체적으로는, 하기의 일반식(II)



[0049]

[0050] (식 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립하여, 이하의 식(R-1)~식(R-15)



[0051]

[0052] 중 어느 하나를 나타내고, S^{21} 및 S^{22} 는 각각 독립하여, 탄소 원자수 1~12의 알킬기, 또는 단결합을 나타내고, 당해 알킬기 중의 메틸렌기는 산소 원자 끼리가 직접 결합하지 않는 것으로서 산소 원자, $-COO-$, $-OCO-$, 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고, L^{21} 은, 단결합, $-O-$, $-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CO-$, $-C_2H_4-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-COO-$, $-COO-CH=CH-$, $-OCO-CH=CH-$, $-CH=CH-OCO-$, $-COOC_2H_4-$, $-OCOC_2H_4-$, $-C_2H_4OCO-$, $-C_2H_4COO-$, $-OCOCH_2-$, $-CH_2COO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$, $-CF_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$ 또는 $-C \equiv C-$ 를 나타내고, L^{21} 이 복수 존재하는 경우는 그것들은 동일해도 달라도 되고, M^{21} 은, 1,4-페닐렌기, 나프탈렌-2,6-디일기, 안트라센-2,6-디일기, 페난트렌-2,7-디일기를 나타내지만, 무치환이거나 또는 이들의 기 중에 포함되는 수소 원자가 불소 원자, 염소 원자, 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로젠화알킬기, 할로젠화알콕시기, 알콕시기, 니트로기, 또는

[0053] $-S^{21}-R^{21}$

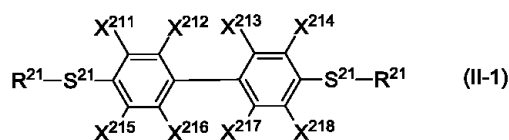
[0054] 으로 치환되어 있어도 되고, M^{22} 는, 1,4-페닐렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 나프탈렌-2,6-디일기, 안트라센-2,6-디일기, 페난트렌-2,7-디일기를 나타내지만, 무치환이거나 또는 이들의 기 중에 포함되는 수소 원자가 불소 원자, 염소 원자, 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로젠화알킬기, 할로젠화알콕시기, 알콕시기, 니트로기, 또는

[0055] $-S^{21}-R^{21}$

[0056] 으로 치환되어 있어도 되고, M^{22} 가 복수 존재하는 경우는 그것들은 동일해도 달라도 되고, m^{21} 은 0, 1, 2, 또는 3)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0057] 식 중, R^{21} 및 R^{22} 는, 식(R-1) 또는 식(R-2)이 바람직하고, L^{21} 은, 단결합, $-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-C_2H_4-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-COO-CH=CH-$, $-CH=CH-OCO-$, $-OCOC_2H_4-$, $-C_2H_4COO-$, $-OCOCH_2-$ 또는 $-CH_2COO-$ 가 바람직하고, M^{21} 및 M^{22} 는, 무치환이거나 또는 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기를 갖는 1,4-페닐렌기가 바람직하다. m^{21} 은 0, 1, 2 또는 3을 나타내지만, 0, 1, 또는 2가 바람직하다.

[0058] 더 상술하면, 중합성 화합물인 일반식(II)으로 표시되는 화합물로서, 구체적으로 이하의 일반식(II-1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



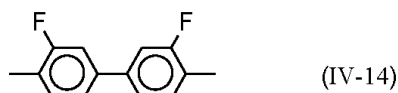
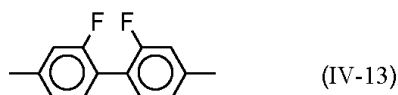
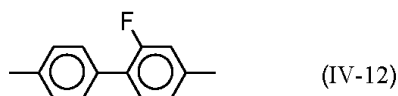
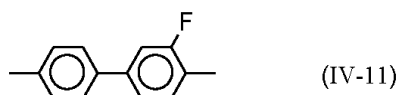
[0059]

[0060]

(식 중, R^{21} 및 S^{21} 은, 일반식(II) 중의 R^{21} 및 S^{21} 과 동일한 의미를 나타내고, $X^{211} \sim X^{218}$ 은 수소 또는 불소를 나타낸다)

[0061]

일반식(II)으로 표시되는 화합물에 있어서, 상기의 비페닐 골격의 구조는, 식(IV-11)~식(IV-14)인 것이 바람직하고, 식(IV-11)인 것이 바람직하다.



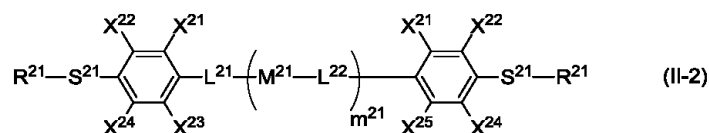
[0062]

[0063]

식(IV-11)~식(IV-14)으로 표시되는 골격을 포함하는 중합성 화합물은 중합 후의 배향 규제력이 최적이며, 양호한 배향 상태가 얻어진다.

[0064]

또한, 일반식(II)으로 표시되는 화합물로서, 일반식(II-2)으로 표시되는 화합물도 들 수 있다.



[0065]

[0066]

(식 중, R^{21} , S^{21} , L^{21} , 및 M^{21} 은, 일반식(II) 중의 R^{21} , S^{21} , L^{21} , 및 M^{21} 과 동일한 의미를 나타내고, L^{22} 는 L^{21} 과 동일한 의미를 나타내고, $X^{21} \sim X^{25}$ 는 수소 또는 불소를 나타낸다)

[0067]

중합성 화합물은, 1종 또는 2종 이상을 함유하지만, 1종~5종 함유하는 것이 바람직하고, 1종~3종 함유하는 것이 보다 바람직하다. 중합성 화합물의 함유율이 적은 경우, 액정 조성물에 대한 배향 규제력이 약해진다. 역으로, 중합성 화합물의 함유율이 너무 많을 경우, 중합시의 필요 에너지가 상승하여, 중합하지 않고 잔존해버리는 중합성 화합물의 양이 증가하여, 표시 불량률의 원인이 되기 때문에, 그 함유량은 0.01~2.00질량%인 것이 바람직하고, 0.05~1.00질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.10~0.50질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0068]

본 발명에 있어서의 중합성 화합물에 대하여, 중합개시제가 존재하지 않는 경우에서도 중합은 진행하지만, 중합을 촉진하기 위해서 중합개시제를 함유하고 있어도 된다. 중합개시제로서는, 벤조인에테르류, 벤조페논류, 아세토페논류, 벤질케탈류, 아실포스핀옥사이드류 등을 들 수 있다. 또한, 보존안정성을 향상시키기 위해서, 안정제를 첨가해도 된다. 사용할 수 있는 안정제로서는, 예를 들면, 히드로퀴논류, 히드로퀴논모노알킬에테르류, 제삼부틸카테콜류, 피로갈롤류, 티오페놀류, 니트로 화합물류, β -나프틸아민류, β -나프톨류, 니트로소 화합물 등을 들 수 있다.

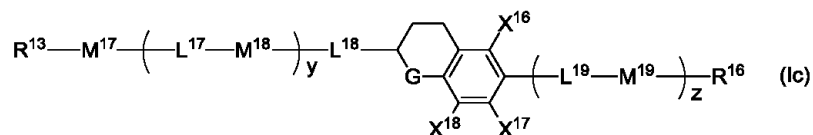
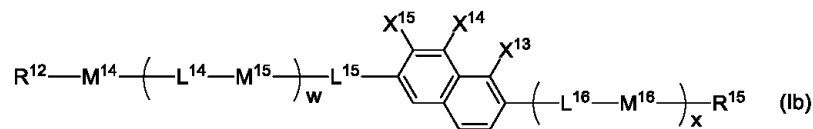
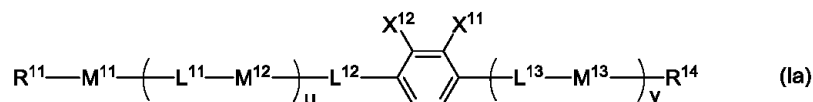
[0069]

(액정 조성물)

[0070]

본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물로서, 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 음인 화합물을 함유한다. 구체

적으로는, 일반식(Ia), 일반식(Ib) 및 일반식(Ic)



[0071]

[0072]

으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0073]

식 중, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 서로 독립하여 탄소 원자수 1~10의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 나타내고, 이들의 기 중에 존재하는 1개의 메틸렌기 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 메틸렌기는 -O- 또는 -S-으로 치환되어 있어도 되고, 또한 이들의 기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 수소 원자는 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 되지만, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 1~5의 알콕시기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~5의 알케닐옥시기가 바람직하고, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~5의 알케닐기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1~3의 알킬기 또는 탄소 원자수 3의 알케닐기가 더 바람직하고, R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 1~5의 알콕시기 또는 알케닐옥시기가 바람직하고, 탄소 원자수 1~2의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~2의 알콕시기가 보다 바람직하다.

[0074]

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 이 알케닐기를 나타낼 경우에 있어서는 이하의 구조가 바람직하다.

[0075]



[0076]

(식 중, 환구조로는 우단에서 결합하는 것으로 한다)

[0077]

상기 구조 중, 탄소 원자수 2 또는 3의 알케닐기인 비닐기 또는 1-프로페닐기가 더 바람직하다.

[0078]

u, v, w, x, y 및 z는 서로 독립하여, 0, 1 또는 2를 나타내지만, u+v, w+x 및 y+z는 2이하이다.

[0079]

M^{11} , M^{12} , M^{13} , M^{14} , M^{15} , M^{16} , M^{17} , M^{18} 및 M^{19} 는 서로 독립하여,

[0080]

(a) 트랜스-1,4-시클로헥실렌기(이 기 중에 존재하는 1개의 메틸렌기 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 메틸렌기는 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 된다),

[0081]

(b) 1,4-페닐렌기(이 기 중에 존재하는 1개의 -CH= 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 -CH=는 질소 원자로 치환되어 있어도 된다) 및,

[0082]

(c) 1,4-시클로헥세닐렌기, 1,4-비시클로(2.2.2)옥틸렌기, 피페리딘-2,5-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일기 및 데카히드로나프탈렌-2,6-디일기

[0083]

로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, 상기의 기(a), 기(b) 또는 기(c)에 포함되는 수소 원자는 각각 시아노기, 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 염소 원자로 치환되어 있어도 되고, M^{12} , M^{13} , M^{15} , M^{16} , M^{18} 및 M^{19} 가 복수 존재하는 경우에, 그것들은 동일해도 되고 달라도 되지만, 각각 독립적으로 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 1,4-페닐렌기가 바람직하다.

[0084]

L^{11} , L^{12} , L^{13} , L^{14} , L^{15} , L^{16} , L^{17} , L^{18} 및 L^{19} 는 서로 독립하여 단결합, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -OCH₂-,

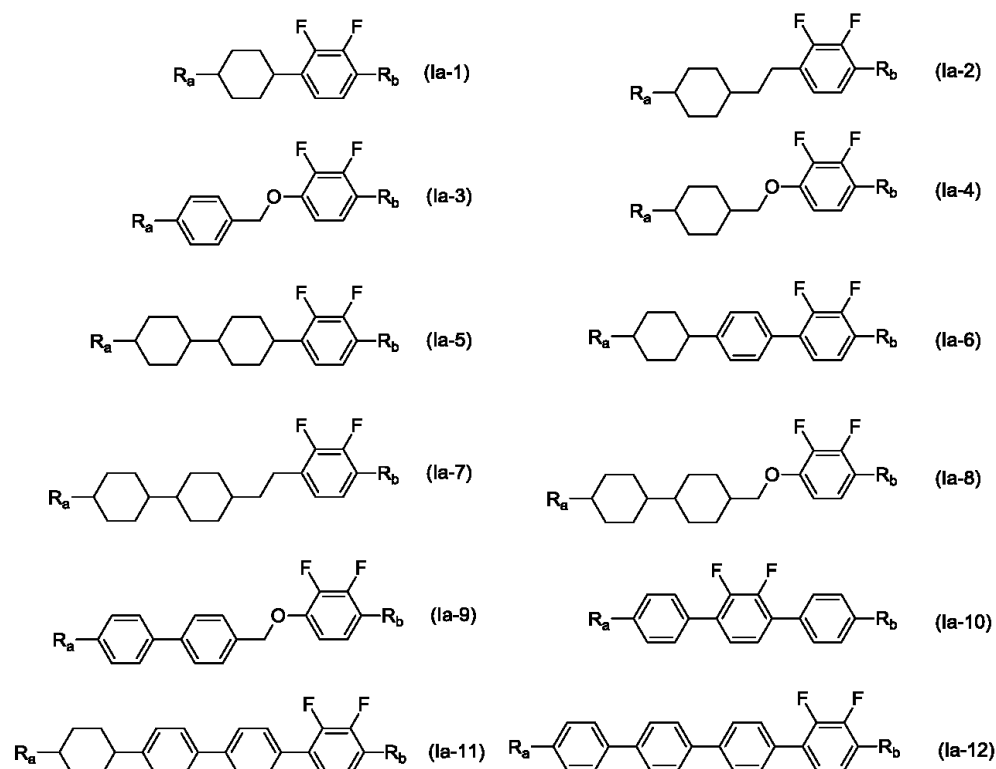
$-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 를 나타내고, L^{11} , L^{13} , L^{14} , L^{16} , L^{17} 및 L^{19} 가 복수 존재하는 경우는, 그것들은 동일해도 되고 달라도 되고, L^{12} , L^{15} 및 L^{18} 은 서로 독립하여 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 가 바람직하고, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 또는 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 가 더 바람직하다. 존재하는 L^{11} , L^{13} , L^{14} , L^{16} , L^{17} 및 L^{19} 는 서로 독립하여 단결합, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$ 또는 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 가 바람직하고, 단결합이 더 바람직하다.

[0085] X^{11} 및 X^{12} 는 서로 독립하여 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 불소 원자를 나타내지만, 불소 원자가 바람직하다. X^{13} , X^{14} 및 X^{15} 는 서로 독립하여 수소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 불소 원자를 나타내고, 어느 하나는 불소 원자를 나타내지만, 모두 불소 원자인 것이 바람직하다. X^{16} , X^{17} , 및 X^{18} 은 서로 독립하여 수소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 불소 원자를 나타내고, X^{16} , X^{17} , 및 X^{18} 의 어느 하나는 불소 원자를 나타내고, X^{16} 및 X^{17} 은 동시에 불소 원자를 나타내지는 않고, X^{16} 및 X^{18} 은 동시에 불소 원자를 나타내지는 않지만, X^{16} 은 수소 원자인 것이 바람직하고, X^{17} , 및 X^{18} 은 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0086] G는 메틸렌기 또는 $-\text{O}-$ 를 나타내지만, $-\text{O}-$ 인 것이 바람직하다.

[0087] 일반식(Ia), 일반식(Ib) 및 일반식(Ic)으로 표시되는 화합물 중, 일반식(Ia)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0088] 일반식(Ia)으로 표시되는 화합물은, 이하의 일반식(Ia-1)~일반식(Ia-12)

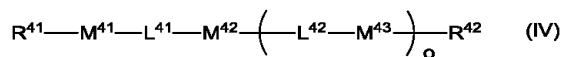


[0089] (식 중, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 알콕시기, 탄소 원자수 2~6의 알케닐기, 알케닐옥시기를 나타내고, 당해 알킬, 알케닐, 알콕시, 알케닐옥시기 중의 메틸렌기는 산소 원자가 연속하여 결합하지 않는 한, 1개소 이상 산소로 치환되어 있어도 되고, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기 중의 수소 원자는 1개소 이상 불소로 치환되어 있어도 되지만, R_a 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 알콕시기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기가 바람직하고, R_b 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 알콕시기가 바람직하다)에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0091] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물 중의 유전율 이방성($\Delta\epsilon$)이 음인 화합물의 함유량은 10~60

질량%인 것이 바람직하고, 15~50질량%인 것이 더 바람직하다.

[0092] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물로서, 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 거의 제로인 화합물을 함유할 수 있다. 구체적으로는, 일반식(IV)

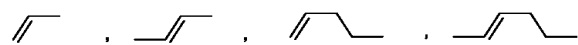


[0093]

[0094] 으로 표시되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0095] 식 중, R^{41} 및 R^{42} 는 서로 독립하여 탄소 원자수 1~10의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 나타내고, 이들의 기 중에 존재하는 1개의 메틸렌기 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 메틸렌기는 -O- 또는 -S-로 치환되어도 되고, 또한 이들의 기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 수소 원자는 불소 원자 또는 염소 원자로 치환되어도 되지만, 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 알콕시기 또는 탄소 원자수 2~5의 알케닐기가 바람직하다.

[0096] R^{41} 및 R^{42} 가 알케닐기를 나타낼 경우에 있어서는 이하의 구조가 바람직하다.



[0097]

[0098] (식 중, 환구조로는 우단에서 결합하는 것으로 한다)

[0099] 상기 구조 중, 탄소 원자수 2 또는 3의 알케닐기인 비닐기 또는 1-프로페닐기가 더 바람직하다.

[0100] o는 0, 1 또는 2를 나타내지만, 0 또는 1이 바람직하다.

[0101] M^{41} , M^{42} 및 M^{43} 은 서로 독립하여,

[0102] (d) 트랜스-1,4-시클로헥실렌기(이 기 중에 존재하는 1개의 메틸렌기 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 메틸렌기는 -O- 또는 -S-로 치환되어 있어도 된다),

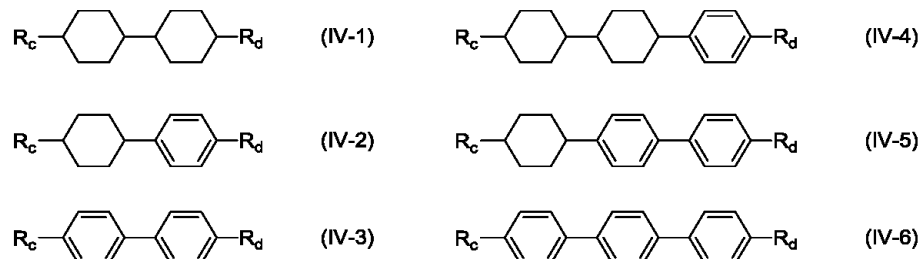
[0103] (e) 1,4-페닐렌기(이 기 중에 존재하는 1개의 -CH= 또는 인접하고 있지 않는 2개 이상의 -CH=는 질소 원자로 치환되어 있어도 된다), 3-플루오로-1,4-페닐렌기, 3,5-디플루오로-1,4-페닐렌기, 및

[0104] (f) 1,4-시클로헥세닐렌기, 1,4-비시클로(2.2.2)옥틸렌기, 피페리딘-2,5-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 테카히드로나프탈렌-2,6-디일기 및 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일기

[0105] 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, M^{43} 이 복수 존재하는 경우에는 동일해도 달라도 되지만, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기, 1,4-페닐렌기 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌기가 바람직하고, 트랜스-1,4-시클로헥실렌기 또는 1,4-페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0106] L^{41} 및 L^{42} 는 서로 독립하여 단결합, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 를 나타내고, L^{42} 가 복수 존재하는 경우는, 그것들은 동일해도 되고 달라도 되지만, 단결합, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 가 바람직하고, 단결합 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 가 보다 바람직하고, 단결합이 특히 바람직하다.

[0107] 바람직한 일반식(IV)으로 표시되는 화합물로서, 일반식(IV-1)~일반식(IV-6)

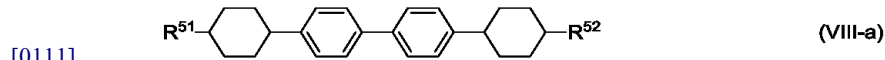


[0108]

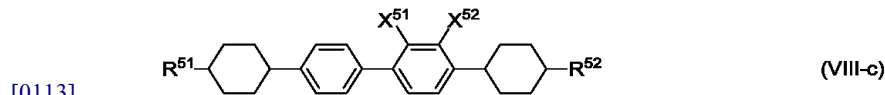
[0109] (식 중, R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 알콕시기, 탄소수 2~6의 알케닐기, 알케닐옥

시기를 나타내고, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기 중의 메틸렌기는 산소 원자가 연속하여 결합하지 않는 한, 1개소 이상 산소로 치환되어 있어도 되고, 기 중의 수소 원자는 1개소 이상 불소로 치환되어 있어도 된다)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

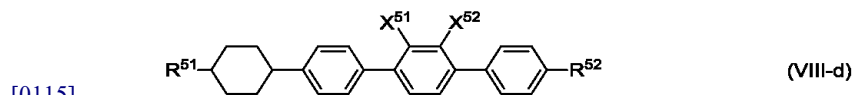
[0110] 그밖의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 거의 제로인 화합물로서, 일반식(VIII-a), 일반식(VIII-c) 또는 일반식(VIII-d)으로 표시되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유할 수도 있다.



[0112] (식 중, R^{51} 및 R^{52} 는 각각 독립하여 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기를 나타낸다)



[0114] (식 중, R^{51} 및 R^{52} 는 각각 독립하여 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기를 나타내고, X^{51} 및 X^{52} 는 각각 독립하여 불소 원자 또는 수소 원자를 나타내고, X^{51} 및 X^{52} 의 적어도 하나는 불소 원자이고, 양쪽이 불소 원자는 아니다)



[0116] (식 중, R^{51} 및 R^{52} 는 각각 독립하여 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~4의 알콕시기를 나타내고, X^{51} 및 X^{52} 는 각각 독립하여 불소 원자 또는 수소 원자를 나타내고, X^{51} 및 X^{52} 의 적어도 하나는 불소 원자이고, 양쪽이 불소 원자는 아니다)

[0117] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 조성물 중의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 거의 제로인 화합물의 함유량은 10~80질량%인 것이 바람직하고, 20~70질량%인 것이 더 바람직하고, 25~60질량%인 것이 더 바람직하다.

[0118] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 25℃에 있어서의 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)이 -2.0~-8.0이지만, -2.0~-6.0이 바람직하고, -2.0~-5.0이 보다 바람직하고, -2.5~-4.0이 특히 바람직하다.

[0119] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 20℃에 있어서의 굴절률 이방성(Δn)이 0.08~0.14이지만, 0.09~0.13이 보다 바람직하고, 0.09~0.12가 특히 바람직하다. 더 상술하면, 얇은 셀갭에 대응하는 경우는 0.10~0.13인 것이 바람직하고, 두꺼운 셀갭에 대응하는 경우는 0.08~0.10인 것이 바람직하다.

[0120] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 20℃에 있어서의 점도(η)가 10~30mPa·s이지만, 10~25mPa·s인 것이 보다 바람직하고, 10~22mPa·s인 것이 특히 바람직하다.

[0121] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 20℃에 있어서의 회전 점도(γ 1)가 60~130mPa·s이지만, 60~110mPa·s인 것이 보다 바람직하고, 60~100mPa·s인 것이 특히 바람직하다.

[0122] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 20℃에 있어서의 회전 점도(γ 1)과 탄성상수(K_{33})의 비(γ 1/ K_{33})가 3.5~9.0mPa·s·pN⁻¹이지만, 3.5~8.0mPa·s·pN⁻¹인 것이 보다 바람직하고, 3.5~7.0mPa·s·pN⁻¹인 것이 특히 바람직하다.

[0123] 본 발명에 있어서의 액정 조성물은, 네마틱상-등방성 액체상 전이온도(T_{ni})가 60℃~120℃이지만, 70℃~100℃가 보다 바람직하고, 70℃~85℃가 특히 바람직하다.

[0124] (액정 표시 소자의 제조 방법)

[0125] 도1을 참조하여, 본 발명의 액정 표시 소자의 제조 방법을 설명한다.

[0126] 제1 기관(11)의 공통 전극(14)이 형성된 면 및 제2 기관(12)의 화소 전극(15)이 형성된 면에 수직 배향 재료를 도포하고, 가열하는 것에 의해 수직 배향막(16,17)을 형성한다.

- [0127] 수직 배향 재료가 폴리이미드의 경우에는, 고분자 화합물 전구체로서는, 예를 들면, 테트라카르복시산이무수물 및 다이소시아네이트의 혼합물이나, 폴리아믹산이나, 폴리이미드를 용제에 용해 혹은 분산시킨 폴리이미드 용액 등을 들 수 있다. 이 폴리이미드 용액 중에 있어서의 폴리이미드의 함유량은, 1질량% 이상 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0128] 또한, 수직 배향 재료가 폴리실록산의 경우에는, 고분자 화합물 전구체로서는, 예를 들면, 알콕시기를 갖는 규소 화합물, 할로겐화알콕시기를 갖는 규소 화합물, 알코올 및 옥살산을 소정의 배합량비로 혼합하여 가열하는 것에 의해 폴리실록산을 합성하고, 그것을 용제에 용해시킨 폴리실록산 용액 등을 들 수 있다.
- [0129] 수직 배향 재료를, 제1 기관(11) 및 제2 기관(12)의 각각에, 공통 전극(14), 및, 화소 전극(15) 및 그 슬릿부(도시 생략)를 덮도록 도포 혹은 인쇄한 후, 가열 등의 처리를 한다. 이것에 의해, 도포 혹은 인쇄된 배향 재료에 함유되는 고분자 화합물 전구체가, 중합 및 경화하여 고분자 화합물로 되어, 수직 배향막(16,17)이 형성된다. 여기에서, 가열 처리할 경우, 그 온도는, 80℃ 이상이 바람직하고, 150~200℃가 보다 바람직하다.
- [0130] 다음으로, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)을 중첩시키고, 그것들의 사이에, 액정 조성물 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물층(13)을 봉입한다.
- [0131] 구체적으로는, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)의 어느 한쪽에 있어서의, 수직 배향막(16,17)이 형성되어 있는 면에 대하여, 셀갭을 확보하기 위한 스페이서 돌기물, 예를 들면, 플라스틱 비드 등을 산포함과 함께, 예를 들면, 스크린 인쇄법에 의해 에폭시 접착제 등을 사용하여, 셀부를 인쇄한다.
- [0132] 이후, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)을, 수직 배향막(16,17)을 대향시키도록, 스페이서 돌기물 및 셀부를 개재하여 접합하고, 액정 분자를 함유하는 액정 조성물을 주입한다.
- [0133] 그 후, 가열하는 등 하여, 셀부를 경화하는 것에 의해, 액정 조성물을, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)과의 사이에 봉지한다.
- [0134] 상술과 같은, 액정 조성물 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물층(13)을 제1 기관(11)과 제2 기관(12)의 사이에 봉입하는 방법 이외에, 제1 기관(11)에 액정 조성물 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물층(13)을 적하하고, 그 후, 제2 기관(12)을 진공 중에서 접합하는 것에 의해 주입할 수도 있다.
- [0135] 이와 같이 하여, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)의 기관 간에 액정 조성물 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물층(13)을 주입한 후, 다음으로, 공통 전극(14)과 화소 전극(15)과의 사이에, 전압 인가 수단을 사용하여, 전압을 인가한다. 전압은, 예를 들면, 5~30(V)의 크기로 인가한다. 이것에 의해, 제1 기관(11)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 인접하는 면(액정 조성물층(13)과 대향하는 면), 및, 제2 기관(12)에 있어서의 액정 조성물층(13)과 인접하는 면(액정 조성물층(13)과 대향하는 면)에 대하여 소정의 각도를 이루는 방향의 전장이 생겨, 액정 분자(19)가, 제1 기관(11)과 제2 기관(12)의 법선 방향으로부터 소정 방향으로 기울어져 배향하게 된다. 이때, 액정 분자(19)의 경사각은, 후술의 공정에서 액정 분자(19)에 부여되는 프리틸트 θ 와 거의 같아진다. 따라서, 전압의 크기를 적의 조절하는 것에 의해, 액정 분자(19)의 프리틸트 θ 의 크기를 제어하는 것이 가능하다(도3 참조).
- [0136] 또한, 전압을 인가한 상태 그대로, 에너지선을, 예를 들면, 제1 기관(11)의 외측으로부터 액정 조성물층(13)에 조사하는 것에 의해, 수직 배향막(16,17) 중의 중합성 화합물을 중합시켜, 제2 고분자 화합물을 생성한다. 이 경우의 에너지선으로서, 자외광이 특히 바람직하다.
- [0137] 자외광을 사용할 경우, 자외선을 발생시키는 램프로서는, 메탈할라이드 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프 등을 사용할 수 있다. 또한, 조사하는 자외선의 파장으로서, 액정 조성물의 흡수파장역이 아닌 파장영역의 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 필요에 따라, 자외선을 컷하여 사용하는 것이 바람직하다. 조사하는 자외광의 강도는 일정하여도, 일정하지 않아도 되고, 조사강도를 변화시킬 때의 각각의 강도에 있어서의 조사시간도 임의이지만, 2단계 이상의 조사공정을 채용하는 경우에는, 2단계제 이후의 조사공정의 조사강도는 1단계제의 조사강도보다도 약한 강도를 선택하는 것이 바람직하고, 2단계제 이후의 총조사시간은 1단계제의 조사시간보다도 길고 또한 조사 총에너지량이 큰 것이 바람직하다. 또한, 조사강도를 불연속으로 변화시킬 경우에는, 전(全)조사공정 시간의 전반 부분의 평균 조사광강도가 후반 부분의 평균 조사강도보다도 강한 것이 바람직하고, 조사개시 직후의 강도가 가장 강한 것이 보다 바람직하고, 조사시간의 경과와 함께 어느 일정값까지 일정하게 조사강도가 계속 감소하는 것이 더 바람직하다. 그 경우의 자외선UV강도는 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하지만, 다단계 조사의 경우의 1단계제, 또는 불연속으로 조사강도 변화시킬 경우의 전조사공정 중의 최고 조사강

도는 $10\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것, 또한 다단계 조사의 경우의 2단계째 이후, 또는 불연속으로 조사강도를 변화시킬 경우의 최저 조사강도는 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 조사 총에너지량은 $10\text{J} \sim 300\text{J}$ 인 것이 바람직하지만, $50\text{J} \sim 250\text{J}$ 인 것이 보다 바람직하고, $100\text{J} \sim 250\text{J}$ 인 것이 더 바람직하다.

- [0138] 이 경우, 인가전압은 교류이어도 직류이어도 된다.
- [0139] 조사시의 온도는, 본 발명의 액정 조성물의 액정 상태가 유지되는 온도범위 내인 것이 바람직하다. 실온에 가까운 온도, 즉, 전형적으로는 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 에서의 온도에서 중합시키는 것이 바람직하다.
- [0140] 그 결과, 액정 조성물 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물층(13) 중의 중합성 화합물이 중합하고, 그 중합체가 수직 배향막(16,17)의 배향 제어부와 고착한 배향 규제부(도시 생략)가 형성된다. 이 배향 규제부는, 비구동상태에 있어서, 액정 조성물층(13)에 있어서의 수직 배향막(16,17)과의 계면 근방에 위치하는 액정 분자(19)에 프리틸트 θ 를 부여하는 기능을 갖는다. 또, 여기에서는, 자외광을, 제1 기관(11)의 외측으로부터 조사했지만, 제2 기관(12)의 외측으로부터 조사해도 되고, 제1 기관(11) 및 제2 기관(12)의 쌍방의 기관의 외측으로부터 조사해도 된다.
- [0141] 이와 같이, 본 발명의 액정 표시 소자에서는, 액정 조성물층(13)에 있어서, 액정 분자(19)가, 소정의 프리틸트 θ 를 갖고 있다. 이것에 의해, 프리틸트 처리가 전혀 실시되어 있지 않는 액정 표시 소자 및 그것을 구비한 액정 표시 장치와 비교하여, 구동전압에 대한 응답 속도를 대폭 향상시키는 것이라는 특징을 갖는다.
- [0142] 본 발명의 액정 표시 소자는, 특히 액티브 매트릭스 구동용 액정 표시 소자에 유용하다.
- [0143] [실시예]
- [0144] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 상술하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 예시한 조성물에 있어서의 「%」는 「질량%」를 의미한다.
- [0145] 우선 투명한 공통 전극으로 이루어지는 투명 전극층 및 컬러 필터층을 구비한 제1 기관(공통 전극 기관)과, 액티브 소자에 의해 구동되는 투명화소 전극을 갖는 화소 전극층을 구비한 제2 기관(화소 전극 기관)을 제작했다. 화소 전극 기관에 있어서, 각 화소 전극으로서, 액정 분자의 배향을 분할하기 위하여, 화소 전극에 전극을 갖지 않는 슬롯이 존재하도록, ITO를 에칭한 것을 사용했다.
- [0146] 공통 전극 기관 및 화소 전극 기관의 각각에 폴리이미드로 이루어지는 수직 배향막을 형성했다. 수직 배향막 형성 재료로서, JSR사제의 JALS2096을 사용했다. 수직 배향막을 형성한 공통 전극 기관 및 화소 전극 기관에 중합성 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물을 협지한 후, 쉘제를 경화시켜 중합성 액정 조성물층을 형성했다. 이 때, 두께 $3\mu\text{m}$ 의 스페이서를 사용하여 중합성 액정 조성물층의 두께를 $3\mu\text{m}$ 로 했다.
- [0147] 상기의 공정을 마친 후에 공통 전극과 화소 전극 간에 구형(矩形)의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하여, 중합성 액정 조성물층 중의 중합성 화합물을 중합시킴으로써 액정 표시 소자를 얻었다. 조사장치로서는 우시오덴키샤제 UIS-S2511RZ, 자외선 램프로서는 우시오덴키샤제 USH-250BY를 사용했다. 이 공정에 의해 액정 표시 소자 중의 액정 분자에 프리틸트각이 부여된다.
- [0148] 여기에서, 프리틸트각은 도3에 나타내는 바와 같이 정의된다. 완전한 수직 배향을 하고 있는 경우, 프리틸트각(θ)은 90° 로 되고, 프리틸트각이 부여된 경우, 프리틸트각(θ)은 90° 보다 작아진다. 본 발명에서는 Autronic사제 TBA-105를 사용한 크리스탈 로테이션법에 의해 액정 표시 소자의 프리틸트각을 측정했다.
- [0149] 프리틸트각을 측정한 후, 액정 조성물에 함유시킨 중합성 화합물의 중합에 의해 생성한 중합물의 분자량을 측정했다. 이하에 이 측정방법을 설명한다. 우선 공통 전극 기관과 화소 전극 기관을 박리하여 스트립(strip)상의 소편으로 했다. 이 소편을, 표면에 부착하여 있는 액정 조성물과 함께 와코준야쿠샤제 고속 액체 크로마토그래프용 테트라히드로퓨란에 침지시키고, 진탕기를 사용하여 10분간 격렬하게 진탕했다. 테트라히드로퓨란 중의 기관 파편 등을 여과에 의해 제거하고, GPC(도소샤제 GPC-8020)를 사용하여 테트라히드로퓨란 중에 용출한 중합물의 폴리스티렌 환산 분자량을 측정했다.
- [0150] 또한, 본 발명에서는 수직 배향막 상에 형성된 중합성 화합물의 중합물의 외관을 주사형 전자현미경으로 관찰했다. 이 관찰방법을 설명한다. 제작한 액정 표시 소자의 공통 전극 기관과 화소 전극 기관을 박리하고, 주사형 전자현미경의 시료 스테이지에 설치할 수 있는 크기로 절단했다. 이 소자 절단편 표면을 아세톤으로 침착하게 흘려, 부착하여 있는 액정 조성물을 제거했다. 스퍼터링 장치를 사용하여 소자 절단편의 표면에 백금을 코팅하여 도전성을 부여했다. 이 시료를 주사형 전자현미경(니혼덴시샤제 JSM6010-LA)을 사용하여, 가속전압 15kV ,

배율 1만배의 조건에서 관찰했다.

[0151] 또, 본 발명에 있어서는 액정 표시 소자 중의 중합성 화합물의 잔류량을 측정하여, 제작한 액정 표시 소자 중의 미중합의 중합성 화합물의 잔류량이 검출 하한 미만인 것을 확인하고 있다. 이 중합성 화합물의 잔류량의 측정 방법을 설명한다. 우선 액정 표시 소자를 분해하여, 액정 조성물, 중합물, 미중합의 중합성 화합물을 함유하는 용출 성분의 아세토니트릴 용액을 얻었다. 이것을 고속 액체 크로마토그래프(위터즈사제 ACQUITY UPLC)로 분석하여, 각 성분의 피크 면적을 측정했다. 지표로 하는 액정 화합물의 피크 면적과 미중합의 중합성 화합물의 피크 면적비로부터, 잔존하는 중합성 화합물의 양을 결정했다. 이 값과 당초 첨가한 중합성 화합물의 양으로부터 중합성 화합물 잔류량을 결정했다. 또, 중합성 화합물의 잔류량의 검출 한계는 100ppm이었다.

[0152] 실시예에 있어서 화합물의 기재에 대해 이하의 약호를 사용한다.

[0153] (측쇄)

[0154] -n $-C_nH_{2n+1}$ 탄소수 n의 직쇄상의 알킬기

[0155] n- $C_nH_{2n+1}-$ 탄소수 n의 직쇄상의 알킬기

[0156] -On $-OC_nH_{2n+1}$ 탄소수 n의 직쇄상의 알콕시기

[0157] nO- $C_nH_{2n+1}O-$ 탄소수 n의 직쇄상의 알콕시기

[0158] -V $-CH=CH_2$

[0159] V- $CH_2=CH-$

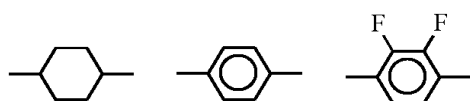
[0160] -V1 $-CH=CH-CH_3$

[0161] 1V- $CH_3-CH=CH-$

[0162] -2V $-CH_2-CH_2-CH=CH_3$

[0163] V2- $CH_3=CH-CH_2-CH_2-$

[0164] (환 구조)



[0165] Cy

Ph

Ph5

[0166] 실시예 중, 측정한 특성은 이하와 같다.

[0167] T_{ni} : 네마틱상-등방성 액체상 전이온도(°C)

[0168] Δn : 20°C에 있어서의 굴절률 이방성

[0169] $\Delta \epsilon$: 20°C에 있어서의 유전율 이방성

[0170] η_1 : 20°C에 있어서의 회전점성(mPa · s)

[0171] K_{33} : 20°C에 있어서의 탄성상수 K_{33} (pN)

[0172] LC-1~LC-5의 액정 조성물을 조제하고, 그 물성값을 측정했다. 액정 조성물의 구성과 그 물성값의 결과는 표1과 같았다.

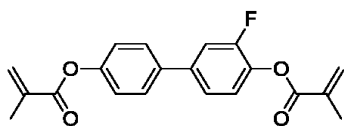
[0173] [표1]

	LC-1	LC-2
5-Ph-Ph-1	10	
5-Ph-Ph-O1	6	
3-Cy-Cy-V		41
3-Cy-Cy-V1		2
3-Cy-Cy-2	15	
3-Cy-Cy-4	8	
3-Cy-Cy-5	4	
3-Cy-Cy-Ph-1	7	
3-Cy-Cy-Ph-3	4	
3-Cy-10-Ph5-O1	6	
3-Cy-10-Ph5-O2	7	5
2-Cy-Cy-10-Ph5-O2	7	
3-Cy-Cy-10-Ph5-O2	6	3
4-Cy-Cy-10-Ph5-O2	2	3
V-Cy-Cy-10-Ph5-O2		9
3-Cy-Ph-Ph5-O3	6	3
3-Cy-Ph-Ph5-O4	6	3
4-Cy-Ph-Ph5-O3	4	3
5-Cy-Ph-Ph5-O3	2	
1V-Cy-10-Ph5-O2		10
V2-Ph-Ph5-Ph-2V		11
V2-Ph-Ph5-Ph-2		7
합계 [%]	100	100
Tni [°C]	76.0	75.3
Δn	0.102	0.109
$\Delta \varepsilon$	-2.9	-3.1
γ_1 [mPa·s]	122	83
K ₃₃ [pN]	13.0	14.8
γ_1 / K_{33} [mPa·s·pN ⁻¹]	9.4	5.6

[0174]

[0175] (실시예1)

[0176] 액정 조성물 LC-1 100%에 대하여,

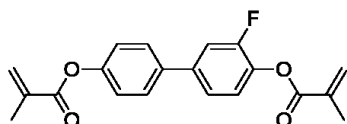


[0177]

[0178] 으로 표시되는 중합성 화합물A 0.4%를 첨가하고 균일 용해함으로써 중합성 액정 조성물 CLC-1을 조제했다. CLC-1을 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정된 조도가 100mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 1000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.9°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 81.3°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 7만5000이었다. 실시예1의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도4에 나타낸다. 수직 배향막 상에 중합성 화합물의 중합에 의해 생성한 무수한 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상이 관찰되었다.

[0179] (실시예2)

[0180] 액정 조성물 LC-2 100%에 대하여,

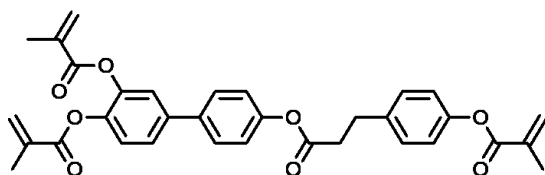


[0181]

[0182] 으로 표시되는 중합성 화합물A 0.4%를 첨가하고 균일 용해함으로써 중합성 액정 조성물 CLC-2를 조제했다. CLC-2를 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정한 조도가 20mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 5000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.3°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 85.2°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 49만5000이었다. 실시예2의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도5에 나타낸다. 수직 배향막 상에 중합성 화합물의 중합에 의해 생성한 무수한 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상이 관찰되었다.

[0183] (실시예3)

[0184] 액정 조성물 LC-2 100%에 대하여,



[0185]

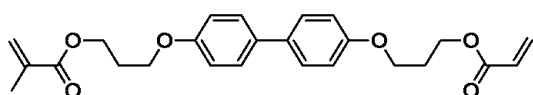
[0186] 으로 표시되는 중합성 화합물B 0.4%를 첨가하고 균일 용해함으로써 중합성 액정 조성물 CLC-3을 조제했다. CLC-3을 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정한 조도가 100mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 1000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.1°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 85.4°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 60만8000이었다. 실시예3의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도6에 나타낸다. 수직 배향막 상에 중합성 화합물의 중합에 의해 생성한 무수한 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상이 관찰되었다.

[0187] (비교예1)

[0188] CLC-2를 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정한 조도가 100mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 1000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.3°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정한 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.8°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 2만7000이었다. 비교예1의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도7에 나타낸다. 실시예와는 달리, 수직 배향막 상에 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상은 관찰되지 않았다.

[0189] (비교예2)

[0190] 액정 조성물 LC-2 100%에 대하여,



[0191]

[0192] 으로 표시되는 중합성 화합물C 0.4%를 첨가하고 균일 용해함으로써 중합성 액정 조성물 CLC-4를 조제했다. CLC-4를 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의

교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정된 조도가 100mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 1000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정된 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.5°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정된 액정 표시 소자의 프리틸트각은 89.0°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 2200이었다. 비교예2의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도8에 나타낸다. 실시예와는 달리, 수직 배향막 상에 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상은 관찰되지 않았다.

[0193] (비교예3)

[0194] CLC-4를 사용하여, 상술한 방법에 따라 액정 표시 소자를 제작했다. 단, 공통 전극과 화소 전극 간에 구형의 교류전장을 7V 인가한 상태에서 자외선을 조사하는 공정에 있어서는, 우시오덴키샤제 자외선 적산광량계 UIT-150을 사용하여 중심파장 365nm의 조건에서 측정된 조도가 20mW/cm²가 되도록 조정하여, 적산광량 100J/cm²의 자외선을 5000초에 걸쳐 조사했다. 이 자외선 조사공정의 전에 측정된 액정 표시 소자의 프리틸트각은 87.5°이고, 자외선 조사공정의 후에 측정된 액정 표시 소자의 프리틸트각은 88.3°이었다. 자외선 조사에 의해 생성한 중합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 1600이었다. 비교예3의 액정 표시 소자의 수직 배향막 상을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과를 도9에 나타낸다. 실시예와는 달리, 수직 배향막 상에 중합물 미립자가 부착하여 있는 양상은 관찰되지 않았다.

[0195] 이상의 실시예와 비교예의 결과를 표2에 정리했다. 표2에 있어서 「자외선 조사공정에 의해 생성한 프리틸트각」이란, 자외선 조사공정 후의 프리틸트각이 자외선 조사공정 전과 비교하여 몇도 감소했는지를 나타내고 있고, 이것이 양의 값이며 1~2° 이상인 것이 바람직하다. 표2로부터 실시예1~3의 액정 표시 소자는 어느것도 자외선 조사공정에 의해 생성한 프리틸트각이 양의 값이며 1~2° 이상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 한편 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는, 자외선 조사공정에 의해 생성한 프리틸트각이 양의 값이 되지 않고, 오히려 음의 값(보다 수직 배향으로 됨)이 되어 있다. 이것으로는 액정 분자의 쓰러지는 방향을 제어할 수 없어 표시 불량 발생하는 등, 액정 표시 소자로서는 품질이 나쁜 것이 된다.

[0196] 실시예1~3의 액정 표시 소자와 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는 수직 배향막 상에 형성된 중합성 화합물의 중합물의 양상이 크게 달랐다. 주사형 전자현미경 관찰에 의하면, 실시예1~3의 액정 표시 소자에서는 중합성 화합물의 중합물 미립자가 수직 배향막 상에 많이 부착하여 있었다. 한편 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는 수직 배향막 상에는 아무것도 보이지 않았다. 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는 원래 수직 배향막 상에 중합성 화합물의 중합물이 부착하여 있지 않기 때문에 바람직한 프리틸트각이 생성하지 않은 것이라고 생각된다.

[0197] 이 중합물의 수평균 분자량 측정 결과를 보면 실시예1~3의 액정 표시 소자에서는 어느것도 5만 이상으로 되어 있었지만, 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는 어느것도 5만 이하로 되어 있었다. 즉 실시예1~3의 액정 표시 소자에서는 자외선 조사에 의해 중합성 화합물의 중합물의 분자량이 충분히 커진 결과, 중합물이 액정 조성물로부터 분리하여 수직 배향막 상에 미립자가 되어 부착한 것이라고 생각된다. 한편 비교예1~3의 액정 표시 소자에서는 중합성 화합물의 중합물의 분자량이 충분히 커지지 않았기 때문에 액정 조성물로부터 분리하여 수직 배향막 상에 부착하기에 이르지 않았던 것이라고 생각된다. 또, 상술한 바와 같이 비교예1~3의 액정 표시 소자에 있어서도 중합성 화합물의 잔류량은 검출 하한 미만이고, 중합반응은 완료하여 있는 것을 확인하고 있다.

[0198] 이상과 같이 중합성 화합물의 중합물의 수평균 분자량을 5만 이상으로 한 본 발명의 액정 표시 소자에 의해 양호한 프리틸트각의 생성이 달성되며, 높은 표시 품질을 얻을 수 있다.

[0199] [표2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
액정 조성물	LC-1	LC-2	LC-2	LC-2	LC-2	LC-2
중합성 화합물	A	A	B	A	C	C
중심 파장 365nm에 있어서의 조도[mW/cm ²]	100	20	100	100	100	20
중합물의 수평균 분자량	75,000	495,000	608,000	27,000	2,200	1,600
수직 배향막 표면에의 중합물 미립자의 부착	○	○	○	×	×	×
자외선 조사 공정 전의 프리틸트각[°]	87.9	87.3	87.1	87.3	87.5	87.5
자외선 조사 공정 후의 프리틸트각[°]	81.3	85.2	85.4	87.8	89.0	88.3
자외선 조사 공정 에 의해 생성한 프리틸트각[°]	6.6	2.1	1.7	-0.5	-1.5	-0.8

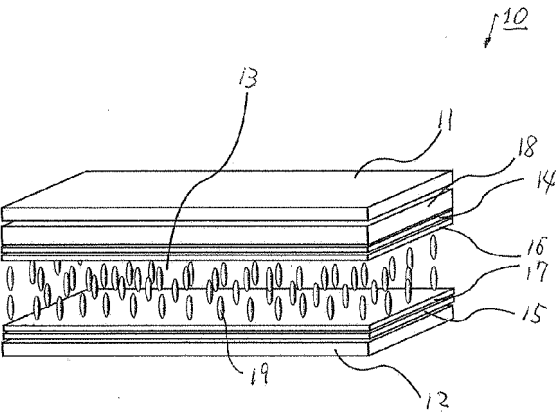
[0200]

부호의 설명

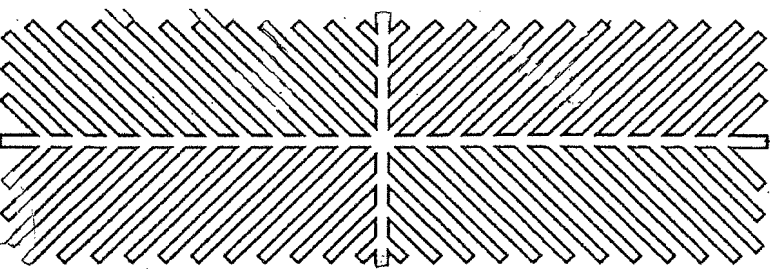
[0201] 10…액정 표시 소자, 11…제1 기판, 12…제2 기판, 13…액정 조성물층, 14…공통 전극, 15…화소 전극, 16…수직 배향막, 17…수직 배향막, 18…컬러 필터, 19…액정 분자

도면

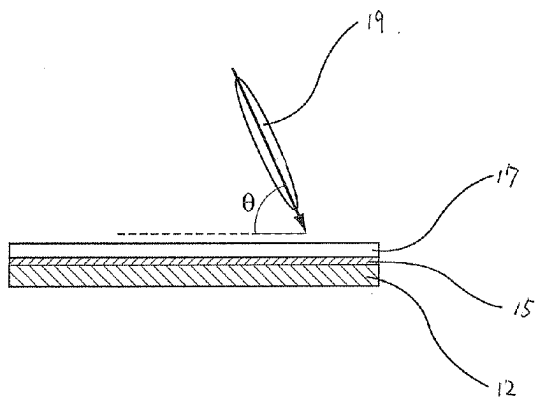
도면1



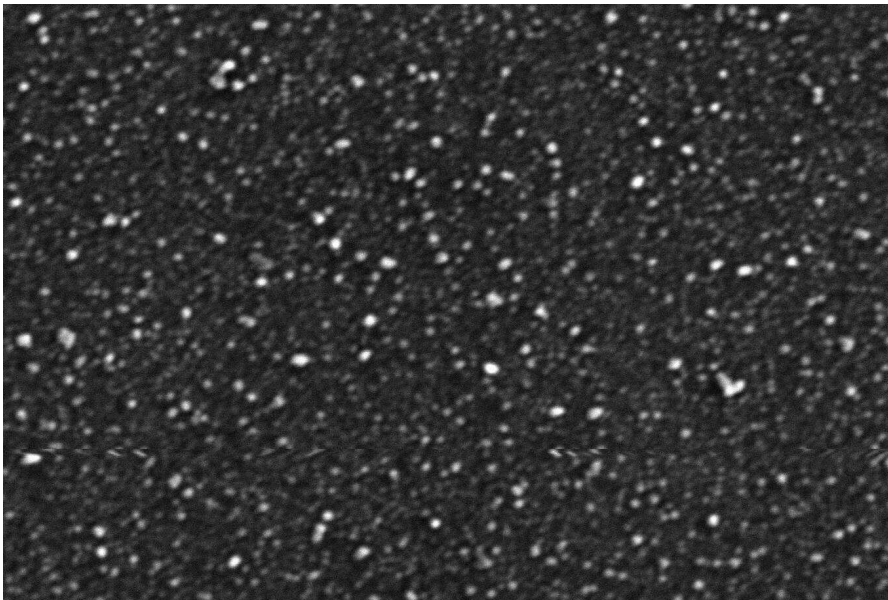
도면2



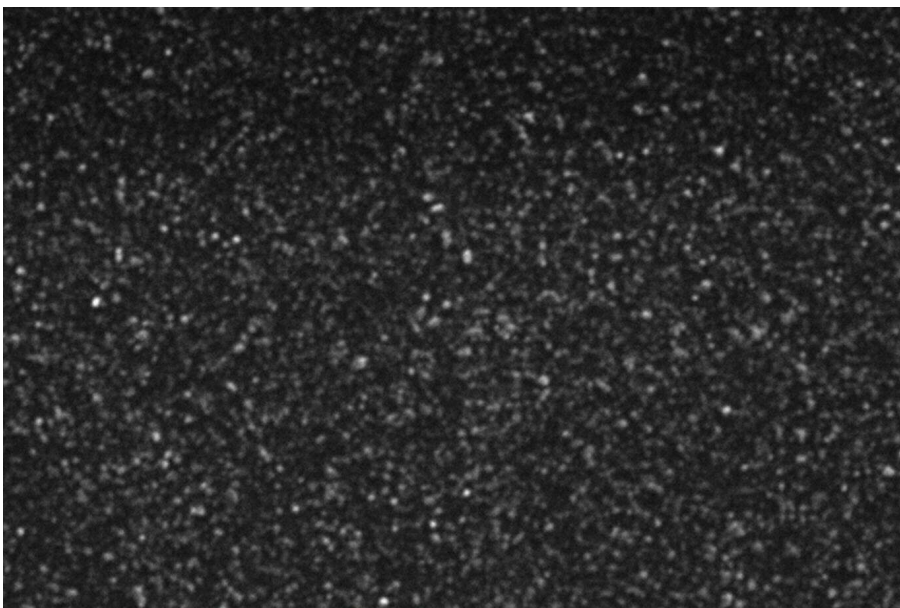
도면3



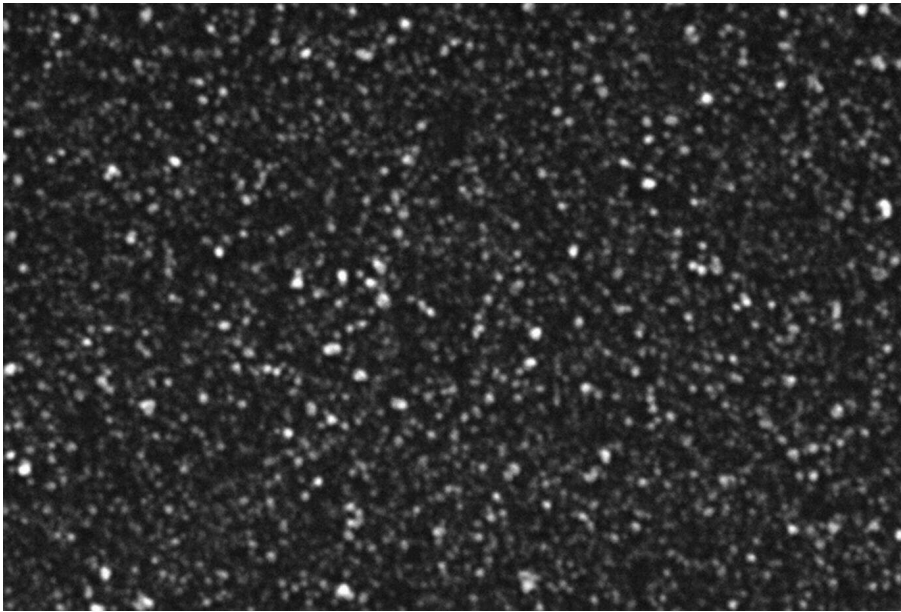
도면4



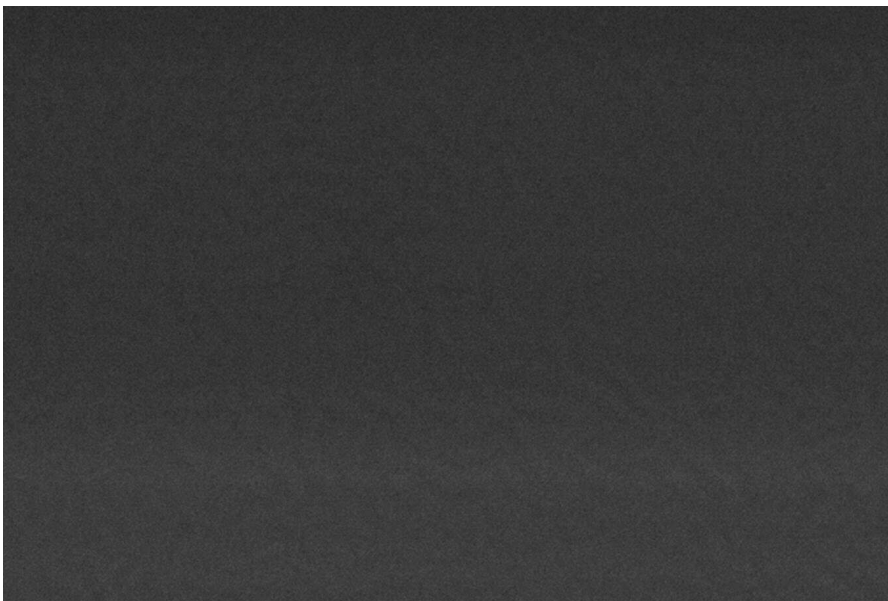
도면5



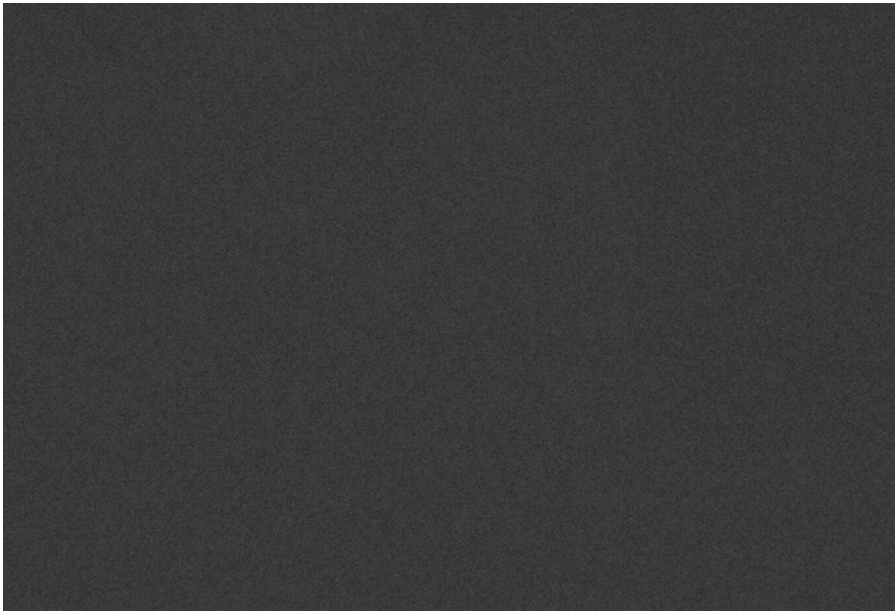
도면6



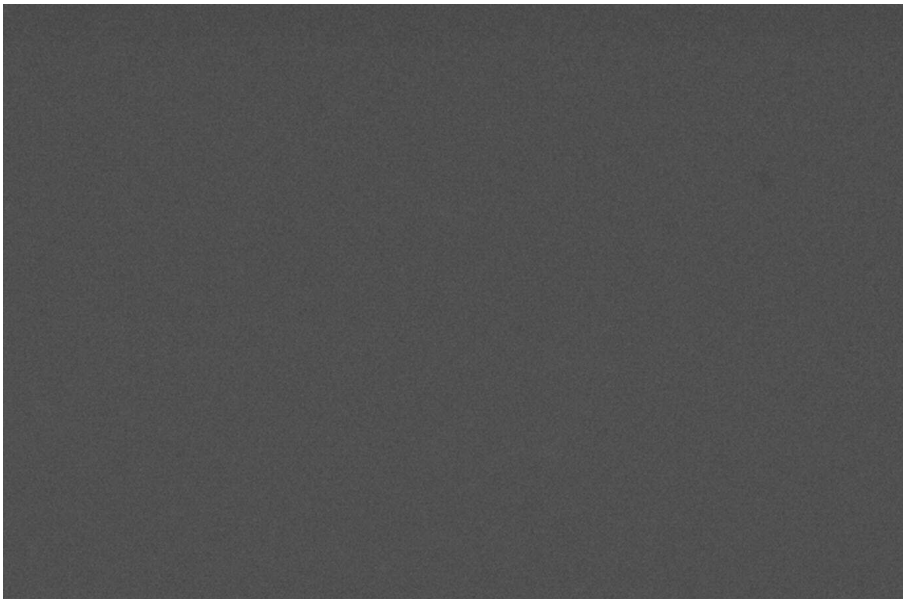
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	KR101687594B1	公开(公告)日	2016-12-19
申请号	KR1020157021149	申请日	2014-03-18
[标]申请(专利权)人(译)	大日本油墨化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	DIC有限公司sikki		
当前申请(专利权)人(译)	DIC有限公司sikki		
[标]发明人	HARA TOMOAKI 하라도모아키 WU WEI 우웨이 KAWAKAMI SHOTARO 가와카미쇼타로		
发明人	하라도모아키 우웨이 가와카미쇼타로		
IPC分类号	G02F1/1337 C09K19/30 C09K19/54 C08F220/18 C08F220/30 C09K19/20 C09K19/12		
CPC分类号	G02F1/133711 C09K19/3066 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3037 C09K2019/548 C08F220/18 C08F220/30 C09K19/2014 C09K2019/122 C09K2019/3004 C09K19/542 C09K2019/0448 C09K2019/123 C09K2019/124 C09K2219/03 G02F1/133788 G02F2001/133742 Y10T428/1005		
代理人(译)	Munduhyeon		
优先权	2013062039 2013-03-25 JP		
其他公开文献	KR1020150106894A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在将液晶组合物和可聚合化合物的混合物夹在第一基板和第二基板之间的状态下，本发明检测能量束并使可聚合化合物聚合，并且涉及PSA型液晶显示装置中的数量平均分子量具有聚苯乙烯转化率为5的聚合物。不妨碍产生液晶分子的预倾角和预倾角的PSA型显示装置大致适当地是在垂直定向的PSA型显示装置的基板之间给出的液晶分子并且执行具有电压授权的液晶分子的取向控制和取向稳定性良好，并且基板内的取向是均匀的，没有指示误差或被抑制，并且提供了其制造方法。它在垂直对准模式下用于有源矩阵寻址和PSVA模式液晶显示器是有用的，它可以应用于液晶电视接收器，监视器，移动电话，智能手机等的液晶显示器。

