

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6219714号
(P6219714)

(45) 発行日 平成29年10月25日 (2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日 (2017.10.6)

(51) Int.Cl.	F 1
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 500

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-267033 (P2013-267033)	(73) 特許権者	501426046
(22) 出願日	平成25年12月25日 (2013.12.25)		エルジー ディスプレイ カンパニー リ
(65) 公開番号	特開2015-125151 (P2015-125151A)		ミテッド
(43) 公開日	平成27年7月6日 (2015.7.6)		大韓民国 ソウル、ヨンドゥンポグ、ヨ
審査請求日	平成28年9月13日 (2016.9.13)		ウィーテロ 128
		(73) 特許権者	304036754
			国立大学法人山形大学
			山形県山形市小白川町1丁目4-12
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアと、前記コアに連結され且つアゾ基及びシンナメート基を有するデンドロンとを有するデンドリマーからなることを特徴とする液晶配向剤。

【請求項 2】

前記デンドロンは、アルキル基、アルコキシ基及びフッ素からなる群より選択される少なくとも1つの末端基をさらに有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶配向剤。

【請求項 3】

前記シンナメート基は、前記アゾ基と前記末端基との間に配置されていることを特徴とする請求項 2 に記載の液晶配向剤。

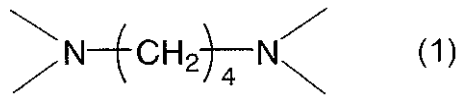
【請求項 4】

前記デンドロンは少なくとも2つのベンゼン環を有し、且つ前記2つのベンゼン環の間に前記アゾ基が配置されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 5】

前記コアは、以下の式 (1) :

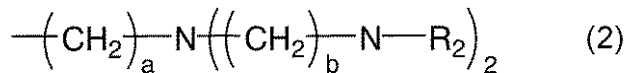
【化 1】



により表され、及び前記デンドロンは、以下の一般式（２）：

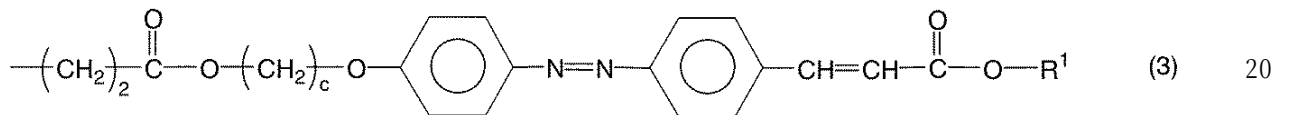
【化 2】

10



（式中、a 及び b は 2 ～ 5 の整数であり、R は以下の一般式（３）：

【化 3】



（式中、c は 3 ～ 12 の整数であり、R¹ は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である）である）により表されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤。

【請求項 6】

液晶成分と、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶配向剤とを含むことを特徴とする液晶組成物。

【請求項 7】

前記液晶配向剤は、前記液晶成分に対して相溶性であることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶組成物。

30

【請求項 8】

前記液晶成分は、フッ素系混合液晶であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の液晶組成物。

【請求項 9】

一对の基板間に液晶層が挟持された液晶表示装置であって、

前記液晶層が、請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の液晶組成物であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 10】

前記一对の基板は、配向膜が形成されていないことを特徴とする請求項 9 に記載の液晶表示装置。

40

【請求項 11】

前記液晶層は、電極と接していることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の液晶表示装置。

【請求項 12】

前記液晶組成物に偏光 UV を照射することによって、前記液晶組成物中の液晶分子を前記基板に対して水平に配向させていることを特徴とする請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項 13】

請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の液晶組成物を一对の基板間に導入した後、前記液晶組成物に偏光 UV を照射することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低駆動電圧、低消費電力及び軽量などの特性を有していることから、時計の表示板及び携帯電話のディスプレイのほか、コンピュータ又はテレビのディスプレイなどでの用途が広がっている。

【0003】

10

現在主流の液晶表示装置では、TN (twisted nematic) モード、VA (vertical alignment) モード、IPS (in-plane switching) モードなどが採用されているが、これらの種類又は仕様によって液晶材料に要求される物性（例えば、屈折率異方性、誘電率異方性、粘度、相転位温度など）が異なる。そのため、所望の物性を満たすために、単一の液晶成分ではなく、2種以上の液晶成分を含む混合液晶が液晶材料として一般的に使用されている。また、最近では、液晶材料に微粒子を含有させることによって様々な物性を向上させ得ることも知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

ところで、上記駆動方式の液晶表示装置ではいずれも、液晶分子の配向を制御する手段が必要であり、配向膜を形成する手段が一般的に使用されている。例えば、TN又はIPSモードの液晶表示装置では、ラビング処理を施した配向膜によって、基板に対して水平方向に液晶分子を配向制御している。他方、ラビング処理が不要なVAモードの液晶表示装置では、配向膜によって基板に対して垂直方向に液晶分子を配向制御している。ここで、「配向膜」とは、液晶の配列状態を制御する膜であり、一般的にポリイミドなどの樹脂からなる膜を意味する。また、「ラビング処理」とは、レーヨンや綿などの布を巻いたローラーを、回転数及びローラーと基板との距離を一定に保った状態で回転させ、配向膜の表面を一方方向に擦る処理を意味する。

20

【0005】

しかしながら、上記のような配向膜を用いた液晶分子の配向制御には、配向膜の形成及びラビング処理に起因する様々な問題がある。例えば、配向膜の形成及びラビング処理の際にゴミやピンホールによって印刷上の製造歩留まりが低下したり、製造工程のガラス基板の大型化に伴って配向膜の形成及びラビング処理に要求されるコストが増大してしまう。

30

そこで、本発明者らは、特許文献2において、配向膜に頼ることなく液晶分子の配向制御を行う手段として、デンドリマーを液晶配向剤として液晶成分に配合することを提案した。この文献中で提案された液晶配向剤は、基板に対して垂直配向に液晶分子を配向させることができるため、VAモードの液晶表示装置において使用することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

40

【特許文献1】特開2005-247921号公報

【特許文献2】特開2010-170090号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献2で提案された液晶配向剤は、基板に対して水平配向に液晶分子を配向させることができないため、TN又はIPSモードの液晶表示装置において使用することができない。そのため、基板に対して垂直配向だけでなく水平方向にも液晶分子を配向制御することができる液晶配向剤が必要とされている。

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、基板に対して垂直

50

方向及び水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意研究した結果、デンドロンにアゾ基及びシンナメート基を導入した構造を有するデンドリマーが、基板に対して垂直配向のみならず、基板に対して水平方向にも液晶分子を配向させ得る特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、コアと、前記コアに連結され且つアゾ基及びシンナメート基を有するデンドロンとを有するデンドリマーからなることを特徴とする液晶配向剤である。

10

また、本発明は、液晶成分と、上記の液晶配向剤とを含むことを特徴とする液晶組成物である。

【0009】

また、本発明は、一对の基板間に液晶層が挟持された液晶表示装置であって、前記液晶層が、上記の液晶組成物であることを特徴とする液晶表示装置である。

さらに、本発明は、上記の液晶組成物を一对の基板間に導入した後、前記液晶組成物に偏光UVを照射することを特徴とする液晶表示装置の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、基板に対して垂直方向及び水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施の形態3に係るVAモード液晶表示装置の断面図である。

【図2】実施の形態3に係るIPSモード液晶表示装置の断面図である。

【図3】デンドリマーAを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルの偏光顕微鏡写真である。

【図4】デンドリマーBを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルの偏光顕微鏡写真である。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

実施の形態1.

本実施の形態の液晶配向剤は、コアと、コアに連結したデンドロンとを有するデンドリマーからなる。ここで、「コア」とは、デンドリマーの中心部分を意味し、「デンドロン」とは、コアから規則的に枝分かれした側鎖部分を意味する。また、「液晶配向剤」とは、配向膜又はラビング処理を施した配向膜に頼ることなく、添加するだけで基板に対して特定の方向に液晶分子の配向制御を行うことが可能な添加剤を意味し、「液晶配向剤」は、一般に、液晶表示装置の液晶層に用いられる液晶組成物に配合される。

【0013】

40

液晶配向剤として用いられるデンドリマーは、デンドロンにアゾ基（ $-N=N-$ ）及びシンナメート基（ $-C_6H_4-CH=CH-COO-$ ）を有する。このデンドロンは、アゾ基を有しているため、シス又はトランスの配座異性体が存在する。このデンドロンは、通常、立体的に安定なトランス体として存在するが、偏光UVの照射によってシス体に変化する。これは、アゾ基を有するデンドロンのシス-トランス光異性化と称されており、偏光UVの照射の有無を選択することにより、デンドロンの構造を制御することができる。

【0014】

トランス体のデンドロンを有するデンドリマーは、液晶層（液晶組成物）に添加した場合、液晶層中の液晶分子を基板に対して垂直方向に一軸配向させることができる。これは

50

、トランス体のデンドロンが直線的な構造を有しており、この特有の構造と液晶分子との間の相互作用に起因しているものと考えられる。したがって、トランス体のデンドロンを有するデンドリマーは、VAモードの液晶表示装置において、基板に対して垂直方向に液晶分子を配向制御するための液晶配向剤として用いることができる。

他方、シス体のデンドロンを有するデンドリマーは、液晶層（液晶組成物）に添加した場合、液晶層中の液晶分子を基板に対して水平方向に一軸配向させることができる。これは、シス体のデンドロンが屈曲した構造を有しており、この特有の構造と液晶分子との間の相互作用に起因しているものと考えられる。したがって、シス体のデンドロンを有するデンドリマーは、TN又はIPSモードの液晶表示装置において、基板に対して水平方向に液晶分子を配向制御するための液晶配向剤として用いることができる。

10

【0015】

ここで、シス体のデンドロンは、トランス体のデンドロンに比べて立体的に不安定であり、熱等の外部作用により、トランス体のデンドロンに変化することがある（例えば、熱異性化）。その結果、シス体のデンドロンを有するデンドリマーは、熱等の外部作用により、基板に対して水平方向に液晶分子を配向制御する効果が損なわれてしまうことがある。

しかしながら、本実施の形態の液晶配向剤に用いられるデンドリマーは、デンドロンにシンナメート基を有しているため、偏光UVの照射の際に、シストランス光異性化と共に架橋反応が生じ、シス体のデンドロンの構造を保持することができる。そのため、本実施の形態の液晶配向剤に用いられるデンドリマーは、熱等の外部作用によるシス体のデンドロンからトランス体のデンドロンへの変化を抑制することが可能であり、基板に対して水平方向に液晶分子を配向制御する効果を長期間にわたって維持することができる。

20

【0016】

本実施の形態の液晶配向剤は、上記のように、偏光UVの照射の有無によって液晶分子の配向方向を制御することができるため、従来の方法に比べて、材料の切り替え及び清掃などの作業が不要であり、配向モードの異なる液晶表示装置を容易且つ迅速に製造することができる。

【0017】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーは、液晶成分に対して相溶性であることが好ましい。液晶成分と相溶性がないと、デンドリマーが沈殿し、均一な配向制御性が得られないことがある。ここで、「液晶成分に対して相溶性である」とは、液晶成分にデンドリマーを配合し、これをオープンで液晶成分の相転移温度以上の温度まで上昇させて等方相にした際にデンドリマーが溶解しており（すなわち、液晶成分とデンドリマーとを含む液晶組成物が透明であり）、室温（25℃）まで戻してもデンドリマーの沈殿が確認されないものを意味する。

30

【0018】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーのデンドロンは、アルキル基、アルコキシ基及びフッ素からなる群より選択される少なくとも1つの末端基を有していることが好ましい。その理由としては、このような末端基を有するデンドリマーが単成分のシアノ系液晶だけでなく、2種以上の液晶成分を含む混合液晶との相溶性に優れているためである。特に、実用的な液晶表示装置に一般的に使用されている混合液晶は、液晶表示装置の信頼性を確保する観点から不純物が溶解し難いように設計してあるために添加物が溶解し難いものの、このような末端基を有するデンドリマーは、混合液晶に対しても良好な相溶性を示す。

40

【0019】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーのデンドロンは、アゾ基と末端基との間にシンナメート基が配置されていることが好ましい。このような構造を有することにより、偏光UVの照射の際に、シストランス光異性化と共に架橋反応が生じ易くなる。その結果、シス体のデンドロンが、熱等の外部作用によってトランス体のデンドロンに変化することを安定して抑制することが可能になる。

50

【0020】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーのデンドロンは、少なくとも2つのベンゼン環を有し、且つ2つのベンゼン環の間にアゾ基が配置されていることが好ましい。このような構造を有することにより、偏光UVの照射の際に、シストランス光異性化が生じ易くなり、シス体のデンドロンを有するデンドリマーを安定して得ることができる。

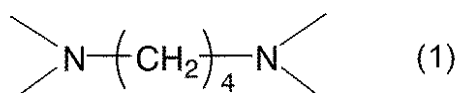
【0021】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーを構成するコアは、以下の式(1)を有することが好ましい。

【0022】

【化1】

10



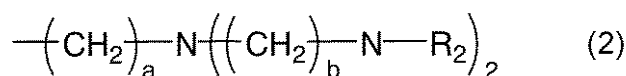
【0023】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーを構成するデンドロンは、以下の一般式(2)を有することが好ましい。

【0024】

【化2】

20



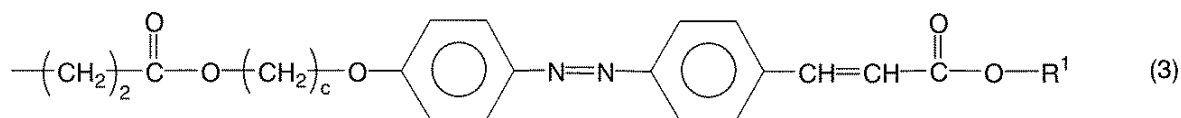
【0025】

式中、a及びbは2～5の整数、好ましくは2～4の整数、より好ましくは3の整数であり；Rは以下の一般式(3)により表される。

【0026】

【化3】

30



【0027】

式中、cは3～12の整数、好ましくは4～10の整数、より好ましくは5～8の整数であり；R¹は、炭素数1～12、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数3～8のアルキル基である。

40

【0028】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーは、各種文献に記載の公知の方法に準じて合成することができ、一般に、コアを与える化合物と、この化合物と結合してデンドロンを与える化合物とを有機溶剤中で反応させればよい。また、デンドリマーの世代を制御するために、デンドロンの分岐鎖となる部分を、コアを与える化合物に予め形成しておいてもよい。

【0029】

液晶配向剤として用いられるデンドリマーの合成方法の具体例としては、多官能性アミン化合物と、アクリル酸エステル誘導体とを有機溶剤中で反応させる方法が挙げられる。

50

多官能性アミン化合物としては、ポリプロピレンテトラミンデンドリマー第1世代 (Polypropylene tetramine Dendrimer, Generation 1.0)、ポリプロピレンオクタミンデンドリマー第2世代 (Polypropylene octaamine Dendrimer, Generation 2.0) などであり、アルドリッチ社製の DAB-Am-4、DAB-Am-8 などの市販品を使用することもできる。また、この多官能性アミン化合物は、エチレンジアミン及びアクリロニトリルを出発原料として合成することもできる。

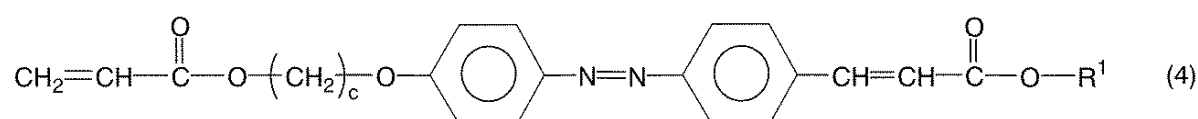
【0030】

アクリル酸エステル誘導体としては、合成するデンドリマーの種類に応じて適宜選択する必要があるが、例えば、上記の一般式を有するコア及びデンドロンを有するデンドリマーを合成する場合、下記の一般式(4)で表される化合物を原料として用いることができる。

10

【0031】

【化4】



【0032】

上記の式(4)中、c及びR¹は、上記で定義した通りである。

20

多官能性アミン化合物とアクリル酸エステル誘導体との反応比は、特に限定されないが、多官能性アミン化合物1モルに対して、アクリル酸エステル誘導体が1.0～3.0モル、好ましくは1.1～1.5モルである。

【0033】

有機溶剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。有機溶剤の例としては、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶剤；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のケトン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶剤が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

30

また、有機溶剤の量は、多官能性アミン化合物及びアクリル酸エステル誘導体の量などに応じて適宜調整すればよく、特に限定されない。

【0034】

反応温度としては、特に限定されないが、-50～150℃、好ましくは25～80℃である。反応温度が-50℃未満であると、反応速度が著しく低下することがある。また、反応温度が150℃を超えると、多官能性アミン化合物及びアクリル酸エステル誘導体の安定性が低下することがある。

反応時間としては、特に限定されないが、2～200時間、好ましくは48～100時間である。反応時間が2時間未満であると、反応が十分に進行しないことがある。反応時間が200時間を超えると、時間がかかりすぎて実用的でない。

40

反応終了後は溶剤を除去することにより、目的とするデンドリマーを得ることができる。また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサン、トルエンなどの貧溶剤を加えて加熱し、上澄みを除去することによって精製してもよい。

【0035】

実施の形態2.

本実施の形態の液晶組成物は、液晶成分と、上記の液晶配向剤(デンドリマー)とを含む。この液晶組成物は、液晶層に用いる場合、液晶配向剤の存在により、通常、基板に対して垂直方向に液晶分子を一軸配向させることができる。また、偏光UVを照射することにより、基板に対して水平方向に液晶分子を一軸配向させることができる。

50

液晶組成物中の液晶配向剤は、液晶層と液晶層を挟持する基板との界面に存在し、磨鋳膜又はラビング処理を施した配向膜と同様の作用効果を与え、液晶層中の液晶分子を基板に対して所定の方向に配向させる。従って、液晶組成物中の液晶配向剤の含有量は、当該界面に液晶配向剤を存在させ得るような量であればよい。この液晶組成物中の液晶配向剤の含有量は、液晶層を挟持する基板の面積に依存するため一義的に定義することはできないが、一般的に0.01～50質量%である。液晶配向剤の含有量が0.01質量%未満であると、当該界面に存在する液晶配向剤の量が少なすぎてしまい、液晶分子の配向制御に対する長期信頼性が低下することがある。一方、液晶配向剤の含有量が50質量%を超えると、液晶成分の量が少なくなり、応答時間の増大及び駆動電圧の増加などのような液晶表示装置としての所望の性能が得られないことがある。

10

【0036】

液晶組成物に液晶配向剤を含有させる方法としては、特に限定されず、公知の方法に準じて行うことができる。例えば、液晶配向剤を液晶成分に加えた後、周知の混合手段を用いて混合すればよい。

【0037】

液晶組成物に用いられる液晶成分としては、特に限定されないが、2種以上の液晶成分を含む混合液晶であることが好ましい。この混合液晶は、使用用途にあわせて所望の物性（例えば、屈折率異方性、誘電率異方性、粘度、相転位温度など）を満たすように幾つかの液晶成分を混合することによって調製されるため、一義的に定義することは難しいが、フッ素系混合液晶、シアノ系混合液晶などと一般的に称される混合液晶であり得る。これらの中でも、現在、液晶表示装置に一般的に使用されているフッ素系混合液晶を用いることが好ましい。ここで、「フッ素系混合液晶」とは、1種以上のフッ素系液晶を含む混合液晶を意味し、「シアノ系混合液晶」とは、1種以上のシアノ系液晶を含む混合液晶を意味する。

20

上記の混合液晶は、一般的に公知であると共に商業的に利用可能であり、例えば、フッ素系混合液晶は、ZLI-4792（p型）、MLC-6608（n型）という商品名でメルク株式会社によって販売されている。また、シアノ系混合液晶は、JC-5066XX（p型）という商品名でチッソ石油化学株式会社によって販売されている。

【0038】

液晶組成物は、液晶表示装置の実用性の観点から、室温において液晶性を示し、液晶相から等方相又は別の液晶相への相転移温度が50℃以上120℃以下であることが好ましい。

30

【0039】

液晶組成物は、液晶表示装置の液晶層として用いた場合に、液晶層と液晶層と接する部材との界面に液晶配向剤を主に存在させ、配向膜又はラビング処理した配向膜と同じ作用効果を与えることができる。したがって、本発明の液晶組成物を用いれば、配向膜又はラビング処理を施した配向膜を設けなくてもよい。

【0040】

実施の形態3.

本実施の形態の液晶表示装置は、上記の液晶組成物を液晶層として備えている。この液晶表示装置は、VAモードのような垂直配向型の液晶表示装置である場合、上記の液晶組成物を基板間に導入することによって製造することができる。また、TN又はIPSモードのような水平配向型の液晶表示装置である場合、上記の液晶組成物を基板間に導入した後、この液晶組成物に偏光UVを照射することによって製造することができる。なお、液晶層は、上記の液晶組成物から構成されるため、液晶層の組成についての説明は省略する。

40

【0041】

以下、VAモード液晶表示装置及びIPSモード液晶表示装置を例に挙げ、図面を参照しながら本発明の液晶表示装置について詳細に説明する。なお、本実施の形態の液晶表示装置は、液晶層の構成以外は公知の液晶表示装置の構成を採用することができ、以下の構

50

成に限定されるものではない。また、この液晶層の構成を採用すれば、配向膜又はラビング処理を施した配向膜を設けなくてもよいが、配向膜又はラビング処理を施した配向膜と併用して液晶分子の配向制御を行ってもよい。この場合においても、コントラストなどの特性を低下させることなく液晶分子の配向制御を行うことが可能である。

【0042】

図1は、本実施の形態のVAモード液晶表示装置の断面図である。図1において、この液晶表示装置は、対向した一对のガラス基板などの基板1a、1bと、基板1aと基板1bとの間に形成された液晶層2とを備えている。基板1aには、所望のカラーを実現するためのカラーフィルタ層4、及びカラーフィルタ層4を保護するためのオーバーコート層5が順次形成されており、基板1bには、櫛型電極6が形成されている。そして、液晶層2は、基板1a、1bに形成された櫛型電極6と直に接していると共に、シール材7によって封止されている。なお、櫛型電極構造には、FFS（フリンジフィールドスイッチング）モード（例えば、特開2008-51846号公報参照）を用いることも可能である。液晶層2に配合された液晶配向剤8は、液晶層2と液晶層2が接する部材（櫛型電極6）との界面に主に存在して、配向膜と同様の作用効果を与え、液晶層2中の液晶分子3を基板に対して垂直方向に配向させる。このVAモード液晶表示装置では、櫛型電極6によって基板1a、1bの面方向に電界を加えることにより、液晶分子3を基板1a、1bに対して平行に配向させることができる。

10

【0043】

このVAモード液晶表示装置は、カラーフィルタ層4及びオーバーコート層5を形成した基板1aと、櫛型電極6を形成した基板1bとの間に、液晶層2として上記の液晶組成物を導入し、シール材7によって封止することによって製造することができる。

20

液晶組成物の導入方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。導入方法の例としては、ODF（液晶滴下注入法）や毛细管現象を利用する方法が挙げられる。

【0044】

図2は、本実施の形態のIPSモード液晶表示装置の断面図である。図2において、この液晶表示装置は、対向した一对のガラス基板などの基板1a、1bと、基板1aと基板1bとの間に形成された液晶層2とを備えている。基板1aには、所望のカラーを実現するためのカラーフィルタ層4、及びカラーフィルタ層4を保護するためのオーバーコート層5が順次形成されており、基板1bには、櫛型電極6が形成されている。そして、液晶層2は、基板1a、1bに形成された櫛型電極6と直に接していると共に、シール材7によって封止されている。なお、櫛型電極構造には、FFS（フリンジフィールドスイッチング）モード（例えば、特開2008-51846号公報参照）を用いることも可能である。液晶層2に配合された液晶配向剤8は、液晶層2と液晶層2が接する部材（櫛型電極6）との界面に主に存在して、ラビング処理を施した配向膜と同様の作用効果を与え、液晶層2中の液晶分子3を基板に対して水平方向に配向させる。このIPSモード液晶表示装置では、櫛型電極6によって基板1a、1bの面方向に電界を加えることにより、液晶分子3を基板1a、1bと平行な面内で回転させることができる。

30

【0045】

このIPSモード液晶表示装置は、以下のようにして製造することができる。

40

まず、VAモード液晶表示装置の製造方法と同様に、カラーフィルタ層4及びオーバーコート層5を形成した基板1aと、櫛型電極6を形成した基板1bとの間に、液晶層2として上記の液晶組成物を導入し、シール材7によって封止する。

次に、基板1aと基板1bとの間に導入された液晶組成物に偏光UVを照射する。

偏光UVの照射方法としては、特に限定されないが、高圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプなどを用いて行なうことができる。偏光UVを得る方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、基板面に対して斜め方向から非偏光UVを照射することにより、偏光UVを得ることができる（詳細は、特開2006-18106号公報参照）。或いは、グランテラープリズムなどのプリズムを

50

用いる方法、偏光膜を用いる方法、石英ガラスなどのブリュスター角を利用する方法などを用いてもよい。

【0046】

偏光UVの波長は、液晶配向剤8であるデンドリマーがシストランス光異性化する範囲であれば特に限定されず、一般に200～500nm、好ましくは240～440nmである。

偏光UVの照射強度は、作製する液晶表示装置の大きさなどに応じて適宜調整する必要があるが、一般に、100～5000mW/cm²程度であり、好ましくは500～4500mW/cm²、より好ましくは1000～4000mW/cm²である。

【0047】

偏光UVの照射を行うと、液晶層2では、液晶配向剤8が、シストランス光異性化によって構造変化し、図2に示すように、液晶層2中の液晶分子3を基板に対して水平方向に配向させることができる。

【0048】

上記のように、本実施の形態のVAモード液晶表示装置及びIPSモード液晶表示装置では、液晶配向剤8を液晶層2に含有させることにより、液晶層2と液晶層2と接する部分（図1ではオーバーコート層5、基板1b及び櫛型電極6）との界面に液晶配向剤8を主に存在させ、液晶分子3の配向制御を行う。すなわち、液晶配向剤8は、液晶層2と液晶層2と接する部分との界面に存在して、配向膜又はラビング処理を施した配向膜と同じ作用効果を与えるため、従来のAモード液晶表示装置及びIPSモード液晶表示装置とは異なり、配向膜又はラビング処理を施した配向膜を設けなくても液晶分子3の配向制御が可能である。また、配向膜又はラビング処理を施した配向膜を設けない場合には、液晶層2を櫛型電極6と直に接触させることができるため、配向膜又はラビング処理を施した配向膜による電力ロスを低減して液晶表示装置の駆動電圧を低下させることもできる。

【0049】

また、従来の液晶表示装置の製造方法では、液晶分子3の配向制御のための配向膜を形成するために、一般的に、（1）基板上へのポリイミド（以下、PIという）の塗布、（2）仮焼成、（3）本焼成、（4）ラビング処理及び（5）ラビング処理後の基板洗浄を行う必要があった。なお、駆動方式によっては、（4）ラビング処理及び（5）ラビング処理後の基板洗浄の工程が行われない場合もある。

これに対して本実施の形態の液晶表示装置の製造方法では、液晶配向剤8の添加、及びIPSモード液晶表示装置の製造の場合には更に偏光UVの照射という簡単な方法によって液晶分子の配向制御を行うことができるため、配向膜の形成やラビング処理を行わなくてもよい。したがって、配向膜の形成やラビング処理を行う際に必要となる上記（1）～（5）の工程を要しないため、製造方法の簡素化及び設備投資の大幅な削減が可能になると共に、ゴミやピンホールによって印刷上の製造歩留まりが低下したり、製造工程のガラス基板の大型化に伴って配向膜の形成工程の投資コストが増大するなどの問題も生じない。

【実施例】

【0050】

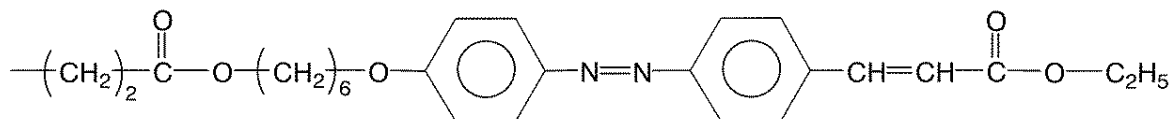
以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

＜デンドリマーAの合成＞

上記の一般式（2）におけるRが、下記の式で表されるデンドリマーAを次のようにして合成した（一般式（2）中、a及びbは3である）。

【0051】

【化 5】



【0052】

4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ) ケイ皮酸エチルを D. Vorlander, R. Wilke, U. Ulrich, K. Ost, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 70B, 2096-2108 (1937) に記載の方法に従って合成した。

10

【0053】

4-(4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ) フェニルアゾ) ケイ皮酸エチルの合成

100 mL のナスフラスコ中で 4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ) ケイ皮酸エチル (1.00 g, 3.40 mmol) を 2-ブタノン (23 mL) に溶解させ、炭酸カリウム (0.58 g, 4.20 mmol) を加えて 1 時間加熱還流した。加熱を止めて室温まで冷却した後、2-ブタノン (2 mL) に混合した 6-ブロモヘキサノール (0.74 g, 4.10 mmol) を加えて 14 時間加熱還流した。加熱還流が終了した後、反応物を水に投入して酢酸エチルで抽出した。次に、この抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去した後、酢酸エチルを減圧下で留去し、得られた残渣を酢酸エチルで再結晶させることで、赤色結晶を収量 0.69 g (収率 49%) で得た。この赤色結晶は、¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) により、7.93~7.90 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.89~7.87 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.74~7.70 ppm (d, 1H, =CH-CO)、7.66~7.64 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.01~6.99 ppm (d, 2H, Ar-H)、6.52~6.48 ppm (d, 1H, Ar-CH=)、4.30~4.25 ppm (q, 2H, O-CH₂CH₃)、4.07~4.03 ppm (t, 2H, CH₂-O)、3.69~3.66 ppm (t, 2H, HO-CH₂)、1.88~1.81 ppm (m, 2H, Ar-OCH₂CH₃)、1.66~1.39 ppm (m, 6H, CH₂)、1.36~1.33 ppm (t, 3H, CH₃) の δ が観測された。

20

【0054】

4-(4-(6-アクリロイロキシヘキシロキシ) フェニルアゾ) ケイ皮酸エチルの合成

50 mL のフラスコに、2-(4-(4-(6-アクリロイルヘキシロキシ) フェニル) アゾフェニル) -1-カルボキシエチル (0.50 g, 1.26 mmol)、トリエチルアミン (0.37 mL, 1.89 mmol) 及びジクロロメタン (130 mL) を入れて溶解し、氷で 0℃ に冷却した。この溶液に塩化アクリロイル (0.13 mL, 1.50 mmol) を注射器を用いてゆっくり加え、室温で 24 時間攪拌した。反応溶液を 0.1 M 塩酸水溶液で 2 回、飽和重曹水で 2 回、飽和食塩水で 2 回洗浄を行い、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、減圧下で濃縮した。次に、残渣を酢酸エチルより再結晶させることで、赤色結晶を収量 0.15 g (収率 26%) で得た。この赤色結晶は、¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) により、7.93~7.90 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.89~7.87 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.74~7.70 ppm (d, 1H, =CH-CO)、7.66~7.64 ppm (d, 2H, Ar-H)、7.01~6.99 ppm (d, 2H, Ar-H)、6.52~6.48 ppm (d, 1H, Ar-CH=)、6.42~6.38 ppm (dd, 1H, OCHCH₂)、6.15~6.08 ppm (dd, 1H, OCHCH₂)、5.83~5.80 ppm (dd, 1H, OCHCH₂)、4.30~4.25 ppm (q, 2H, O-CH₂CH₃)、4.19~4.16 ppm (t, 2H, COO-CH₂)、4.07~4.03 ppm (t, 2H, CH₂-O)、1.88~1.81 ppm (m, 2H, Ar-OCH₂CH₃)、1.66~1.39 ppm (m, 6H, CH₂)、1.36~1.33 ppm (t, 3H, CH₃) の δ が観測された。

30

40

50

m (t, 3H, CH₂CH₃) のδが観測された。

【0055】

デンドリマーAの合成

25mLの試験管に、アルドリッチ社製DAB-Am-8 (0.020g, 0.026mmol)、4-(4-(6-アクリロイロキシヘキシロキシ)フェニルアゾ) ケイ皮酸エチル (0.80g, 2.11mmol) 及びTHF (3.6mL) を入れ、窒素雰囲気下50℃で1ヶ月加熱した。次に、この溶液を減圧下で濃縮した後、残渣を少量のクロロホルムに溶解して100mLの酢酸エチルに投入し、沈殿物をろ過して赤色固体を収量0.18g (収率44%) で得た。この赤色固体は、¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) により、7.93~7.87ppm (m, 64H, Ar-H)、7.74~7.64ppm (m, 48H, =CH-CO, Ar-H)、7.01~6.99ppm (m, 32H, Ar-H)、6.52~6.48ppm (m, 16H, Ar-CH=)、4.30~4.25ppm (m, 32H, O-CH₂CH₃)、4.19~4.03ppm (m, 64H, COO-CH₂, CH₂-O)、2.83~2.70ppm (m, 32H, N-CH₂)、2.51~2.30ppm (m, 32H, N-CH₂, CH₂C=O)、1.91~1.33ppm (m, 204H, Ar-OCH₂CH₃, CH₂, CH₂CH₃) のδが観測された。また、この赤色固体のDSC測定を行ったところ、昇温過程においては185℃に吸熱ピークが観測され、また降温過程においては175℃に発熱ピークが観測された。

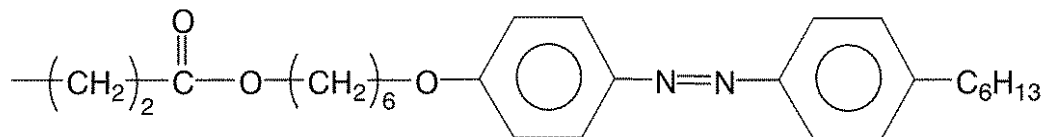
【0056】

<デンドリマーBの合成>

上記の一般式(2)におけるRが、下記の式で表されるデンドリマーBを次のようにして合成した(一般式(2)中、a及びbは3である)。

【0057】

【化6】



【0058】

6-[4-(4-ヘキシルフェニルジアゼジル)フェノキシ]ヘキサノールの合成

200mLの三口フラスコに、4-(4-ヘキシルフェニルジアゼニル)フェノール (5.0g, 17.7mmol)、6-ブロモヘキサノール (4.9g, 18mmol)、炭酸カリウム (2.45g, 17.7mmol) 及びエタノール (20mL) を入れて溶解し、48時間加熱還流した。加熱還流が終了した後、減圧下でエタノールを除去して得られた残渣をジエチルエーテルに溶解し、この溶液を水で3回洗浄した。次に、この溶液に無水硫酸ナトリウムを加えて水分を除去した後、ジエチルエーテルを減圧下で留去し、得られた残渣をn-ヘキサンで再結晶させることで、橙色の針状結晶を収量3.9g (収率58%) で得た。この針状結晶は、IRにより、3289cm⁻¹ (OH)、2919cm⁻¹ (C-H)、1473cm⁻¹ (N=N)、1253cm⁻¹ (PhO-) の特性吸収が観測された。

【0059】

6-[4-(4-ヘキシルフェニルジアゼジル)フェノキシ]ヘキシルアクリレートの合成

100mLの三口フラスコに、6-[4-(4-ヘキシルフェニルジアゼジル)フェノキシ]ヘキサノール (3.5g, 9.2mmol)、トリエチルアミン (0.92g, 9.2mmol) 及びTHF (30mL) を入れて溶解し、氷で0℃に冷却した。この溶液に塩化アクリロイル (1.2g, 14mmol) を注射器を用いて加え、室温で24時間

攪拌した。生じた白色固体をろ別し、ろ液を減圧下で濃縮した後、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（固定相：シリカゲル、移動相：クロロホルム）により精製し、黄色固体を収量 3.4 g（収率 85%）で得た。この黄色固体は、IR により、 2935 cm^{-1} （C-H）、 1716 cm^{-1} （C=O）、 1473 cm^{-1} （N=N）、 1261 cm^{-1} （PhO-）の特性吸収が観測された。また、この黄色固体の元素分析値は、 $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ として計算した値と 0.5% の範囲内で一致した。（計算値～C：74.28%、H：8.31%、N：6.42%、実測値～C：74.48%、H：8.61%、N：6.35%）

【0060】

デンドリマー B の合成

100 mL のナスフラスコに、アルドリッチ社製 DAB-Am-8（0.39 g、0.51 mmol）、6-〔4-（4-ヘキシルフェニルジアゼジル）フェノキシ〕ヘキシルアクリレート（4.9 g、11 mmol）及び THF（20 mL）を入れ、50℃で 72 時間加熱した。次に、この溶液を減圧下で濃縮した後、残渣を少量の THF に溶解して 400 mL のヘキサンに加え、上澄みをデカンテーションによって除去し、沈殿物を回収した。この操作を 2 回繰り返すことによって精製し、ペースト状の橙色固体を収量 3.9 g（収率 98%）で得た。この橙色固体は、IR により、 2931 cm^{-1} （C-H）、 1735 cm^{-1} （C=O）、 1457 cm^{-1} （N=N）、 1253 cm^{-1} （PhO-）の特性吸収が観測された。また、この橙色固体の元素分析値は、 $\text{C}_{472}\text{H}_{672}\text{N}_46\text{O}_{48}$ として計算した値と 0.5% の範囲内で一致した。（計算値～C：73.07%、H：8.73%、N：8.30%、実測値～C：72.86%、H：8.49%、N：8.40%）さらに、この橙色固体の DSC 測定を行ったところ、昇温過程においては -13℃に Tg、33℃及び 83℃に吸熱ピークが観測され、また、降温過程においては 81℃及び 28℃に発熱ピーク、-29℃に Tg が観測された。

【0061】

<液晶組成物の調製>

上記で合成した各デンドリマーと、フッ素系混合液晶 ZLI-4792（P 型、メルクジャパン株式会社）とをバイアル瓶に入れて混合することによって液晶組成物を調製した。この液晶組成物中の各デンドリマーの含有量は 1 質量%とした。

次に、調製した液晶組成物を 110℃で 10 分間保持したところ、各デンドリマーはフッ素系混合液晶に完全に溶解していることを目視にて確認した。また、この液晶組成物を室温に冷却した後、各デンドリマーの分離や沈殿などは確認されなかった。

【0062】

<液晶セルの作製>

次に、上記で調製した液晶組成物を用いて配向膜のない液晶セルを作製した。

まず、一方のガラス基板に、クロム櫛型電極（イーエッチシー社製、電極間距離 10 μm 、電極面積 2 cm^2 ）、及びドット状カラムスパー（JSR 株式会社製、型番 JN-PC-123-V2、高さ約 3 μm ）をフォトリソグラフィによってパターンニングして形成した。次に、このガラス基板を洗浄した後、注入口エリアとなる部分を除くガラス基板の周辺に熱硬化型シール材（三井化学株式会社製、型番 XN21-S）を塗布した後、他方の洗浄済み素ガラス基板と重ね合わせ、パネ式治具加圧環境下、160℃で 5 時間加熱することにより接着させた。次に、液晶組成物を注入口からキャピラリーを用いて注入した後、UV 接着剤（スリーボンド製、型番 3027D）で注入口を封止した。得られた液晶セルのセルギャップは約 2.7 μm であった。

【0063】

作製した液晶セルについて偏光顕微鏡観察を行った。その結果を図 3（a）及び図 4（a）に示す。図 3（a）は、デンドリマー A を含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルの偏光顕微鏡写真、図 4（b）は、デンドリマー B を含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルの偏光顕微鏡写真である。

図 3（a）及び図 4（a）に示されるように、各液晶セルはいずれも、クロスニコル状

態で偏光子を回転しても暗状態を維持しており、液晶分子が基板に対して垂直方向に配向していることが確認された。

【0064】

次に、この液晶セルに、水銀キセノンランプを備えた偏向UV照射器（HAYASHI LA-V300UV）を用い、ガラス基板までの距離5cm、入射角90°、照射時間6分、照射強度3500mW/cm²、波長260～440nmの条件下で偏光UVを照射した。

UV照射後の液晶セルについて偏光顕微鏡観察を行った。その結果を図3（b）及び（c）、並びに図4（b）及び（c）に示す。図3（b）及び（c）は、デンドリマーAを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルのUV照射後の偏光顕微鏡写真、図4（b）及び（c）は、デンドリマーBを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルのUV照射後の偏光顕微鏡写真である。

10

【0065】

図3（b）及び図4（b）に示されるように、UV照射直後、各液晶セルはいずれも、クロスニコル状態で偏光子を回転すると、偏光子の角度45°ごとに明暗状態が観察され、液晶分子が基板に対して水平方向に配向していることが確認された。また、デンドリマーAを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルは、デンドリマーBを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルに比べて明暗状態がはっきりしており、液晶分子を基板に対して水平方向に配向させる能力が高いこともわかった。

さらに、図3（c）に示されるように、デンドリマーAを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルは、49日後であっても明暗状態が観察され、液晶分子を基板に対して水平方向に配向制御させる効果を長期間にわたって維持し得ることが確認された。他方、図4（c）に示されるように、デンドリマーBを含む液晶組成物を用いて作製した液晶セルは、2分後には明暗状態が観察されなくなり、液晶分子を基板に対して水平方向に配向させる効果が得られなくなった。

20

【0066】

以上の結果からわかるように、本発明によれば、基板に対して垂直方向及び水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法を提供することができる。

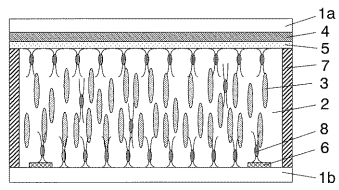
【符号の説明】

30

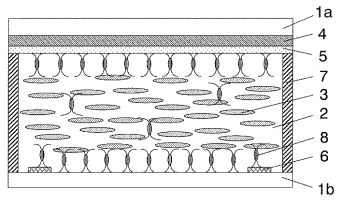
【0067】

1a、1b 基板、2 液晶層、3 液晶分子、4 カラーフィルタ層、5 オーバーコート層、6 櫛型電極、7 シール材、8 液晶配向剤。

【図 1】



【図 2】



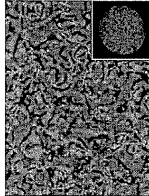
【図 3】

UV照射前



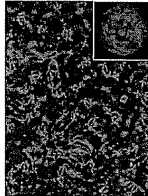
(a)

UV照射直後



(b)

49日後



(c)

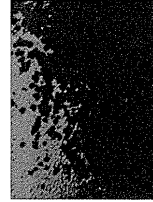
【図 4】

UV照射前



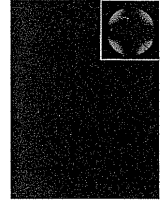
(a)

UV照射直後



(b)

2分後



(c)

フロントページの続き

(74)代理人 100161115

弁理士 飯野 智史

(72)発明者 桃井 優一

東京都品川区東品川4-13-14 グラスキューブ品川2F エルジー ディスプレイ カンパニー リミテッド 日本研究所内

(72)発明者 郭 武宣

大韓民国、413-811 キョンギード、パジューシ、ウーロンーミョン、トギャンーリ 1007

(72)発明者 香田 智則

山形県米沢市城南4-3-16 (国立大学法人山形大学内)

(72)発明者 米竹 孝一郎

山形県米沢市城南4-3-16 (国立大学法人山形大学内)

(72)発明者 羽場 修

山形県米沢市城南4-3-16 (国立大学法人山形大学内)

審査官 岩村 貴

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0266821 (US, A1)

特開2012-118330 (JP, A)

特開2009-62310 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

G02F 1/13

G02F 1/1334

C09K 19/56

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶组合物，液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	JP6219714B2	公开(公告)日	2017-10-25
申请号	JP2013267033	申请日	2013-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司 国立大学法人山形大学		
申请(专利权)人(译)	Eruji显示有限公司 国立大学法人山形大学		
当前申请(专利权)人(译)	Eruji显示有限公司 国立大学法人山形大学		
[标]发明人	桃井優一 郭武宣 香田智則 米竹孝一郎 羽場修		
发明人	桃井 優一 郭 武宣 香田 智則 米竹 孝一郎 羽場 修		
IPC分类号	G02F1/1337 G02F1/13		
FI分类号	G02F1/1337.520 G02F1/13.500		
F-TERM分类号	2H290/AA33 2H290/AA73 2H290/BB91 2H290/BF70 2H290/DA03		
代理人(译)	Kajinami秩序		
审查员(译)	岩村 贵		
其他公开文献	JP2015125151A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

液晶取向剂，液晶组合物，液晶显示装置及其制造方法，其可以控制相对于基板的垂直方向和水平取向的液晶分子的取向。本发明是一种液晶取向剂，其特征在于，含有树枝状大分子，所述树枝状大分子具有与核相连的核和具有偶氮基和肉桂酸酯基的树枝状大分子。此外，本发明是一种液晶组合物，其特征在于包含液晶组分和液晶取向剂。此外，本发明是其中液晶层夹在一对基板的液晶显示装置，其中所述液晶层是液晶组合物之间的液晶显示装置。此外，本发明是一种制造液晶显示装置的方法，其中在将液晶组合物引入一对基板之后，将偏振的UV照射到液晶组合物上。

(19) 日本国特許庁(JP)		(12) 特 許 公 報(B2)		(11) 特許番号 特許第6219714号 (P6219714)	
(45) 発行日 平成29年10月25日(2017.10.25)				(24) 登録日 平成29年10月6日(2017.10.6)	
(51) Int. Cl. G02 F 1/1337 (2006.01) G02 F 1/13 (2006.01)		F 1 G02 F 1/1337 520 G02 F 1/13 500			
請求項の数 13 (全 16 頁)					
(21) 出願番号 特願2013-267033 (P2013-267033)		(73) 特許権者 501426046			
(22) 出願日 平成25年12月25日(2013.12.25)		エルジー ディスプレイ カンパニー リ			
(65) 公開番号 特開2015-125151 (P2015-125151A)		ミテッド			
(43) 公開日 平成27年7月6日(2015.7.6)		大韓民国 ソウル、ヨンドンボーク、ヨ			
審査請求日 平成28年9月13日(2016.9.13)		ウィーテロ 128			
		(73) 特許権者 304036754			
		国立大学法人山形大学			
		山形県山形市小白川町1丁目4-12			
		(74) 代理人 100110423			
		弁理士 曾我 道治			
		(74) 代理人 100111648			
		弁理士 梶並 順			
		(74) 代理人 100122437			
		弁理士 大宅 一宏			
最終頁に続く					
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤、液晶組成物、並びに液晶表示装置及びその製造方法					