

(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2018-101153
(P2018-101153A)

(43) 公開日 平成30年6月28日 (2018. 6. 28)

(51) Int.Cl.
GO2F 1/1337 (2006.01)

F I
GO2F 1/1337 520

テーマコード (参考)
2H290

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-42648 (P2018-42648)	(71) 出願人	501426046
(22) 出願日	平成30年3月9日 (2018. 3. 9)		エルジー ディスプレイ カンパニー リ
(62) 分割の表示	特願2013-197897 (P2013-197897)		ミテッド
	の分割		大韓民国 ソウル、ヨンドゥンポング、ヨ
原出願日	平成25年9月25日 (2013. 9. 25)		ウィーテロ 128
		(71) 出願人	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

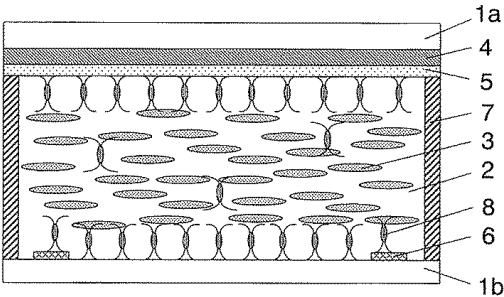
(54) 【発明の名称】 水平配向型液晶表示装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ラビング処理を施した配向膜に頼らなくても基板に対して水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶水平配向剤、水平配向型液晶組成物及び水平配向型液晶表示装置を得る。

【解決手段】本発明は、コアと、前記コアに連結され且つアゾ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水平配向剤である。また、本発明は、液晶成分と、前記液晶水平配向剤とを含むことを特徴とする水平配向型液晶組成物である。さらに、本発明は、前記水平配向型液晶組成物を液晶層として備えた水平配向型液晶表示装置であって、前記水平配向型液晶組成物に偏光UVを照射することによって液晶分子を水平配向させていることを特徴とする水平配向型液晶表示装置である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

液晶成分と、コア及び前記コアに連結され且つアゾ基を有するデンドロンを有するデンドリマーからなる液晶水平配向剤とを含む水平配向型液晶組成物を液晶層として備えた水平配向型液晶表示装置であって、

前記水平配向型液晶組成物に偏光 UV を照射することによって液晶分子を水平配向させていることを特徴とする水平配向型液晶表示装置。

【請求項 2】

前記液晶層は、配向膜が形成されていない一対の基板間に挟持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の水平配向型液晶表示装置。

【請求項 3】

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 1 又は 2 に記載の水平配向型液晶表示装置。

【請求項 4】

液晶成分と、コア及び前記コアに連結され且つアゾ基を有するデンドロンを有するデンドリマーからなる液晶水平配向剤とを含む水平配向型液晶組成物を基板間に導入した後、前記水平配向型液晶組成物に偏光 UV を照射することを特徴とする水平配向型液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、液晶水平配向剤、水平配向型液晶組成物、並びに水平配向型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、時計の表示板や携帯電話のディスプレイのほか、コンピュータやテレビのディスプレイなどでの用途が広がっている。

【0003】

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、これらの種類や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 や 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向に擦る処理を意味する。

【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、配向膜の形成や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

10

20

30

40

50

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。

そこで、本発明者らは、特許文献2において、配向膜を用い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】

【特許文献1】特開2005-247921号公報

【特許文献2】特開2010-170090号公報

10

【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は、基板に対して水平方向に液晶分子を配向させる手段について開示していない。そのため、水平方向に液晶分子を配向制御する液晶表示装置に特許文献2の手段を適用することができない。

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、ラビング処理を施した配向膜に頼らなくても基板に対して水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶水平配向剤、水平配向型液晶組成物、並びに水平配向型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。

20

【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を導入したデンドリマーが、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水平配向剤である。

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

【0009】

30

また、本発明は、上記の水平配向型液晶組成物を液晶層として備えた水平配向型液晶表示装置であって、前記水平配向型液晶組成物に偏光UVを照射することによって液晶分子を水平配向させていることを特徴とする水平配向型液晶表示装置である。

さらに、本発明は、電極を備えた基板間に上記の水平配向型液晶組成物を導入する工程と、前記水平配向型液晶組成物に偏光UVを照射する工程とを含むことを特徴とする水平配向型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、ラビング処理を施した配向膜に頼らなくても基板に対して水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶水平配向剤、水平配向型液晶組成物、並びに水平配向型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。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】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2】偏光UVを照射する前のIPSモード液晶表示装置の断面図である。

【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水平配向剤は、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

50

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、「液晶水平配向剤」とは、ラビング処理を施した配向膜に頼ることなく、それ自体で基板に対して水平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、「液晶水平配向剤」は、一般に、水平配向型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。ここで、「水平配向型液晶表示装置」とは、基板に対して水平方向に液晶分子を配向制御する液晶表示装置、特に、IPSモードの液晶表示装置のことを意味する。

【0013】

液晶水平配向剤（以下、「水平配向剤」と略す）として用いられる dendrimer は、デンドロンにアゾ基（ $-N=N-$ ）を有する。

このような構造を有する dendrimer は、偏光 UV を照射することにより、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得るので、水平配向剤として使用することが可能である。他方、この dendrimer は、偏光 UV を照射しない場合、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得るので、垂直配向剤としても使用することが可能である。このように偏光 UV の照射の有無によって液晶分子の配向方向が変化するのは、アゾ基を有するデンドロン部分のシス-トランス光異性化による構造変化に主に起因していると考えられる。すなわち、この dendrimer のデンドロン部分が、偏光 UV の照射によって直線的な形状から屈曲した形状に変化することにより、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可能になると考えられる。

【0014】

本実施の形態の水平配向剤は、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、材料の切り替えや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。

【0015】

水平配向剤として用いられる dendrimer 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、dendrimer が沈殿し、均一な配向制御性（水平配向）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 dendrimer 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 dendrimer が溶解しており（すなわち、液晶成分と dendrimer とを含む液晶組成物が透明であり）、室温（25℃）まで戻しても dendrimer の沈殿が確認されないものを意味する。

【0016】

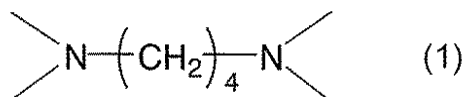
水平配向剤として用いられる dendrimer は、アルキル基、アルコキシ基及びフッ素からなる群より選択される少なくとも1つデンドロンの末端に有していることが好ましい。その理由としては、この dendrimer が単成分のシアノ系液晶だけでなく、2種以上の液晶成分を含む混合液晶との相溶性に優れているためである。特に、実用的な液晶表示装置に一般的に使用されている混合液晶は、液晶表示装置の信頼性を確保する観点から不純物が溶解し難いように設計してあるために添加物が溶解し難いものの、この dendrimer は、混合液晶に対しても良好な相溶性を示す。

【0017】

水平配向剤として用いられる dendrimer を構成するコアは、以下の一般式（1）を有することが好ましい。

【0018】

【化1】



【0019】

水平配向剤として用いられる dendrimer を構成するデンドロンは、以下の一般式（2）

10

20

30

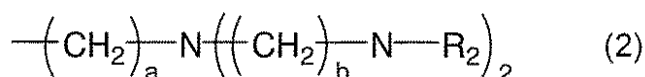
40

50

)を有することが好ましい。

【0020】

【化2】



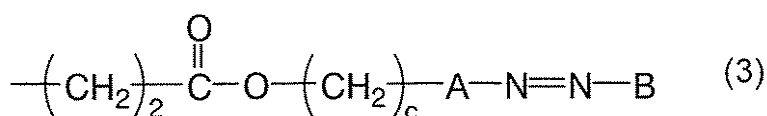
【0021】

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は以下の式(3)により表される。

10

【0022】

【化3】



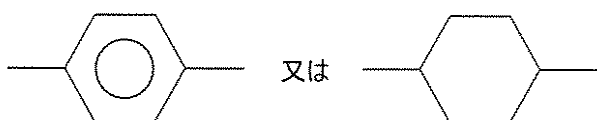
【0023】

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；Aは

20

【0024】

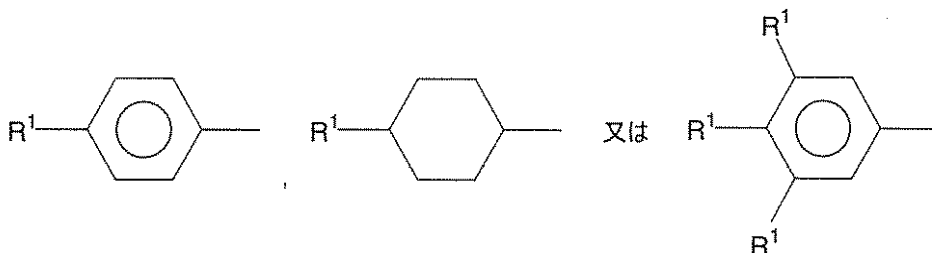
【化4】



【0025】

であり、Bは

【化5】



30

【0026】

(式中、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のアルキル基若しくはアルコキシ基、又はフッ素である)である。

【0027】

40

水平配向剤として用いられる dendrimer 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 dendron 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、dendrimer の世代を制御するために、dendron 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。

【0028】

水平配向剤として用いられる dendrimer 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。

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 dendrimer 第1世代 (Polypropylene tetramine Dendrimer, Generation 1.0)、ポリプロピレンオクタミンデン

50

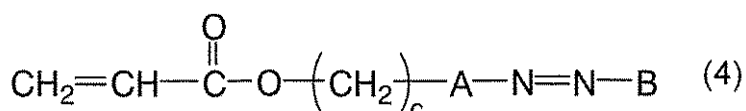
ドリマー第2世代 (Polypropylene octaamine Dendrimer, Generation 2.0) などであり、アルドリッチ社製の D A B - A m - 4 や D A B - A m - 8 などの市販品を使用することもできる。また、この多官能性アミン化合物は、エチレンジアミン及びアクリロニトリルを出発原料として合成することもできる。

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。

【0029】

【化6】

10



【0030】

上記の式 (4) 中、A、B 及び c は、上記で定義した通りである。

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。

【0031】

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。

20

また、有機溶剤の量は、多官能性アミン化合物や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。

【0032】

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や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。

30

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。

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。

【0033】

40

実施の形態 2 .

本実施の形態の水平配向型液晶組成物 (以下、「液晶組成物」と略す) は、液晶成分と、上記の水平配向剤とを含む。

この液晶組成物は、液晶層に用いる場合、偏光 UV の照射によって水平配向剤 (デンドリマー) のシス - トランス光異性化を生じさせ、基板に対して水平方向に液晶分子を配向させることができる。

液晶組成物中の水平配向剤 (デンドリマー) は、液晶層と液晶層を挟持する基板との界面に存在し、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水平方向に配向させる。従って、液晶組成物中の水平配向剤の含有量は、当該界面に水平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水平配

50

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。水平配向剤の含有量が0.01質量%未満であると、当該界面に存在する水平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、配向制御剤の含有量が50質量%を超えると、液晶成分の量が少なくなり、応答時間の増大や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。

【0034】

液晶組成物に水平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、水平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。

10

【0035】

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、フッ素系混合液晶や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）や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）という商品名でチソ石油化学株式会社によって販売されている。

【0036】

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。

【0037】

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水平配向剤を主に存在させ、ラビング処理した配向膜と同じ作用効果（すなわち、液晶分子の水平配向）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、ラビング処理を施した配向膜を設けなくてもよい。

30

【0038】

実施の形態3.

本実施の形態の水平配向型液晶表示装置（以下、「液晶表示装置」と略す）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、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

【0039】

以下、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、ラビング処理を施した配向膜を設けなくてもよいが、ラビング処理を施した配向膜と併用して液晶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配向制御を行うことが可能である。

【0040】

図1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1において、こ

50

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 1 a , 1 b と、基板 1 a と基板 1 b との間に形成された液晶層 2 とを備えている。基板 1 a 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 1 b 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 1 a , 1 b 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、F F S (フリンジフィールドスイッチング) モード (例えば、特開 2 0 0 8 - 5 1 8 4 6 号公報参照) を用いることも可能である。液晶層 2 に配合された水平配向剤 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 I P S モード液晶表示装置では、櫛型電極 6 によって基板 1 a , 1 b の面方向に電界を加えることにより、液晶分子 3 を基板 1 a , 1 b と平行な面内で回転させることができる。

10

【0041】

この I P S 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。

まず、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 1 a と、櫛型電極 6 を形成した基板 1 b 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。

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、O D F (液晶滴下注入法) や毛細管現象を利用する方法が挙げられる。

20

このとき、液晶層 2 では、図 2 に示すように、水平配向剤 8 が、液晶層 2 と液晶層 2 が接する部材 (図 2 ではオーバーコート層 5、基板 1 b 及び櫛型電極 6) との界面に主に存在し、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。

【0042】

次に、基板 1 a と基板 1 b との間に導入された液晶組成物に偏光 U V を照射する。

偏光 U V 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、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 U V 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 U V を照射することにより、偏光 U V を得ることができる (詳細は、特開 2 0 0 6 - 1 8 1 0 6 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用いる方法、偏光膜を用いる方法、石英ガラスなどのプリスター角を利用する方法などを用いてもよい。

30

【0043】

偏光 U V の波長は、水平配向剤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 2 0 0 ~ 3 8 0 n m、好ましくは 3 0 0 ~ 3 8 0 n m である。

偏光 U V のピーク強度は、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、 $100 \sim 5000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 程度であり、好ましくは $500 \sim 2000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $1000 \sim 1500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ である。

【0044】

偏光 U V の照射を行うと、液晶層 2 では、水平配向剤 8 が、シス - トランス光異性化によって構造変化し、図 1 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。

40

【0045】

上記のように、本実施の形態の I P S モード液晶表示装置では、水平配向剤 8 を液晶層 2 に配合することにより、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 1 b 及び櫛型電極 6) との界面に水平配向剤 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、水平配向剤 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、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 I P S モード液晶表示装置とは異なり、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、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

50

を櫛型電極 6 と直に接触させることができるため、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。

【0046】

また、従来の液晶表示装置の製造方法では、液晶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、水平配向剤の添加及び偏光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】

【0047】

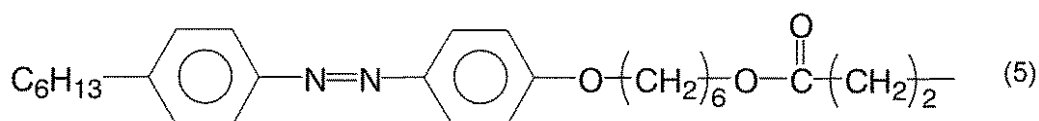
以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

<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(5)で表されるデンドリマーを次のようにして合成した。

【0048】

【化7】



【0049】

6-[4-(4-ヘキシルフェニルジアゼニル)フェノキシ]ヘキサノールの合成

200 mL 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(5.0 g、17.7 mmol)、6-プロモヘキサノール(4.9 g、18 mmol)、炭酸カリウム(2.45 g、17.7 mmol)及びエタノール(20 mL)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3.9 g(収率58%)で得た。この針状結晶は、IRにより、 3289 cm^{-1} (OH)、 2919 cm^{-1} (C-H)、 1473 cm^{-1} (N=N)、 1253 cm^{-1} (PhO-)の特性吸収が観測された。

【0050】

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

100 mL の三口フラスコに、6-[4-(4-ヘキシルフェニルジアゼニル)フェノキシ]ヘキサノール(3.5 g、9.2 mmol)、トリエチルアミン(0.92 g、9.2 mmol)及びTHF(30 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(1.2 g、14 mmol)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}

$^{-1}$ (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%)

【0051】

デンドリマー A 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。

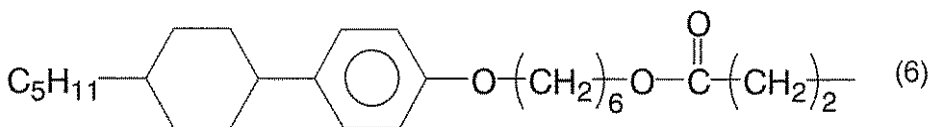
【0052】

< 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 (6) で表されるデンドリマーを次のようにして合成した。

【0053】

【化 8】



【0054】

6 - [4 - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキサノールの合成

200 mL のナスフラスコに、4 - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェノキシフェノール (10 g、41 mmol)、6 - ブロモヘキサノール (8.8 g、49 mmol)、炭酸カリウム (11 g、80 mmol) 及び 2 - ブタノン (50 mL) を入れて溶解し、60 時間加熱還流した。加熱還流が終了した後、減圧下で 2 - ブタノンを除去して得られた残渣を酢酸エチルに溶解し、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、酢酸エチ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、白色結晶を収量 6.2 g (収率 44%) で得た。この白色結晶は、IR により、 3340 cm^{-1} (OH)、 2922 cm^{-1} (C - H)、 1245 cm^{-1} (PhO -) の特性吸収が観測された。

【0055】

6 - [4 - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキシルアクリレートの合成

200 mL の三口フラスコに、6 - [4 - (trans - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキサノール (6.0 g、17 mmol)、トリエチルアミン (2.2 g、22 mmol) 及び THF (50 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 (1.9 g、21 mmol) を注射器を用いてゆっくり加え、室温

で12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、得られた残渣を酢酸エチルに溶解し、100mLの水で3回洗浄した。次に、有機相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、残渣をカラムクロマトグラフィー（固定相：シリカゲル、移動相：ヘキサン/クロロホルム（容積比率50：1））により精製し、無色透明な液体を収量6.4g（収率93%）で得た。この液体は、IRにより、 2920 cm^{-1} （C-H）、 1716 cm^{-1} （C=O）、 1245 cm^{-1} （PhO-）の特性吸収が観測された。

【0056】

デンドリマーBの合成

20mLのナスフラスコに、アルドリッチ社製DAB-Am-8（0.16g、0.21mmol）、6-[4-(trans-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ヘキシルアクリレート（4.0g、10mmol）及びTHF（5mL）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、残渣を少量のクロロホルムに溶解して100mLのメタノールに加え、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、ペースト状の淡黄色固体を収量0.45g（収率30%）で得た。この淡黄色固体は、IRにより、 2921 cm^{-1} （C-H）、 1736 cm^{-1} （C=O）、 1247 cm^{-1} （PhO-）の特性吸収が観測された。また、この淡黄色固体の元素分析値は、 $\text{C}_{456}\text{H}_{736}\text{N}_{14}\text{O}_{48}$ として計算した値と0.5%の範囲内で一致した。（計算値～C：76.25%、H：10.33%、N：2.73%、実測値～C：76.09%、H：10.52%、N：2.80%）また、この淡黄色固体のMALDI-TOF-MSによる分子量を測定したところ、理論値 $m/Z = 7183$ （M+H）に対して、実測値 $m/Z = 7181.2$ （M+H）であった。さらに、この淡黄色固体のDSC測定を行ったところ、昇温過程においては-24にTg、14及び73に吸熱ピークが観測され、また、降温過程においては69及び15に発熱ピーク、-26にTgが観測された。

【0057】

（実施例1）

デンドリマーAと、フッ素系混合液晶ZLI-4792（P型、メルク株式会社）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デンドリマーA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、デンドリマーAが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も、デンドリマーAの分離や沈殿などは確認されなかった。

【0058】

次に、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10μm、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JNPC-123-V2、高さ約5μm）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5.2μmであった。

【0059】

作製した液晶セルについて偏光顕微鏡観察を行った結果、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いたことから、液晶分子が基板に対して垂直方向に配向していることを確認した。

次に、この液晶セルに、UV照射器（パナソニック株式会社製、LED方式SPOT型UV照射器Aicure UJ30）を用い、ガラス基板までの距離3cm、入射角30

°、照射時間 30 ~ 60 秒、ピーク強度 1290 mW/cm^2 、波長 369 nm の条件下で非偏光 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結果、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を確認した。

【0060】

(比較例 1)

デンドリマー A をデンドリマー B に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして液晶組成物を調製した。

調製した液晶組成物を 110 で 10 分間保持したところ、デンドリマー B が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も、デンドリマー B の分離や沈殿などは確認されなかった。

【0061】

次に、この液晶組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして配向膜のない液晶セルを作製した。

作製した液晶セルについて偏光顕微鏡観察を行った結果、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いたことから、液晶分子が基板に対して垂直方向に配向していることを確認した。

次に、この液晶セルに実施例 1 と同様にして偏光 UV を照射した。この偏光 UV 照射後の液晶セルについて偏光顕微鏡観察を行った結果、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いたことから、偏光 UV を照射しても液晶分子が基板に対して垂直方向に配向したままであることを確認した。

【0062】

以上の結果からわかるように、本発明によれば、ラビング処理を施した配向膜に頼らなくても基板に対して水平配向に液晶分子を配向制御することが可能な液晶水平配向剤、水平配向型液晶組成物、並びに水平配向型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】

【0063】

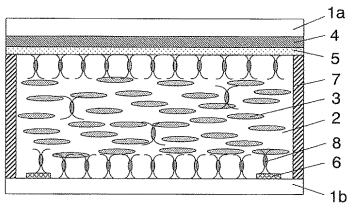
1 a、1 b 基板、2 液晶層、3 液晶分子、4 カラーフィルタ層、5 オーバーコート層、6 櫛型電極、7 シール材、8 水平配向剤。

10

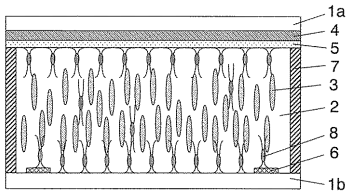
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 桃井 優一

大韓民国、4 1 3 - 8 1 1 キョンギ - ド、パジュ - シ、ウーロン - ミョン、エルジー - ロ 2 4
5

(72)発明者 ムスン・クァク

大韓民国、4 1 3 - 8 1 1 キョンギ - ド、パジュ - シ、ウーロン - ミョン、エルジー - ロ 2 4
5

(72)発明者 香田 智則

山形県米沢市城南 4 - 3 - 1 6 (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 - 1 6 (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 - 1 6 (国立大学法人山形大学内)

F ターム(参考) 2H290 AA73 BB91 BD01 BE01 BF24 BF52 DA03

专利名称(译)	水平取向型液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	JP2018101153A	公开(公告)日	2018-06-28
申请号	JP2018042648	申请日	2018-03-09
[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		
[标]发明人	桃井優一 ムスンクァク 香田智則 米竹孝一郎 羽場修		
发明人	桃井 優一 ムスン・クァク 香田 智則 米竹 孝一郎 羽場 修		
IPC分类号	G02F1/1337		
FI分类号	G02F1/1337.520		
F-TERM分类号	2H290/AA73 2H290/BB91 2H290/BD01 2H290/BE01 2H290/BF24 2H290/BF52 2H290/DA03		
代理人(译)	Kajinami秩序		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供液晶水平取向剂，水平取向型液晶组合物和水平取向型液晶显示装置，其能够控制相对于基板水平取向的液晶分子的取向，而不依赖于经过摩擦处理的取向膜获得。 解决方案：本发明是一种液晶水平取向剂，其特征在于包含树枝状大分子，所述树枝状大分子具有核和连接到核并具有偶氮基的树枝状大分子。此外，本发明是一种水平取向的液晶组合物，其特征在于包含液晶组分和液晶水平取向剂。此外，本发明是一种水平取向的液晶显示装置，包括上述水平取向的液晶组合物作为液晶层，其中液晶分子通过用偏振的UV照射水平取向的液晶组合物而水平取向。液晶显示装置是水平取向的液晶显示装置。 点域1

