

# 低プレチルト角および低温焼成対応新規光垂直配向膜の開発

## Novel Photo-Vertical Alignment Materials for Low Pre-tilt Angle and Low Temperature Cure Process Application

杉山 文隆<sup>\*1</sup> 黒田 美彦<sup>\*2</sup> 廣瀬 陽一<sup>\*3</sup> 王道海<sup>\*4</sup>  
Fumitaka Sugiyama Yoshihiko Kuroda Youichi Hirose Daohai Wang  
植野 美紀<sup>\*5</sup> 川又 俊友<sup>\*6</sup> 岡田 敬<sup>\*7</sup> 宮地 弘一<sup>\*8</sup>  
Miki Ueno Shunsuke Kawamata Takashi Okada Koichi Miyachi

Photo-alignment materials are widely used for liquid crystal displays (LCDs) due to dustless and easy to realize fine patterning. In order to commercialize ultra-high definition displays such as 8K in UV2A display, there are two challenges in photo-vertical alignment materials. The first is lowering pre-tilt angle for improvement of panel transmittance, and the second is application of low temperature cure process with NMP-less alignment materials for wide color gamut. While the transmittance of 8K displays is much lower than full-high definition or 4K because the ratio of disclination region (dark line) and black matrix increases as the pixel size decreases, the low pre-tilt angle property enables to narrow dark line width. The low temperature cure process with NMP-less alignment material may make it possible to apply high performance color filter (CF) materials (e.g.: dye-based CFs). In this paper, we developed novel low pre-tilt angle material (New-AL) with excellent alternating current image sticking properties and a wide range of pre-tilt angle between 84 degrees and 90 degrees by control of polarized ultra-violet exposure dose. Furthermore, not only New-AL can be applied to low temperature cure even at 120 °C, but also New-AL is prospective NMP-less material which enables to apply dye-based CFs due to better solubility than the conventional materials.

### 1 はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) は消費電力が少ないこと、小型化およびフラット化が可能であることなどの特性を有しているため、パソコン、テレビ、携帯端末などのディスプレイに採用され、広く市場に普及している。有機ELディスプレイなどの新たな表示素子が普及してきているが、ディスプレイ市場では依然としてLCDが主役を担っている。LCDは一般に2つの電極間に挟まれた誘電率異方性

を持った液晶分子が電圧印加時に配向方位を変化させることで光学的屈折率を変化させ、バックライトの透過光量の調整 (オン・オフ表示) を可能としている。配向形態としては基板面に垂直なホメオトロピック配向と、基板面に水平なホモジニアス配向が代表的であり、大抵のLCDはどちらかの配向方式を利用している。LCDの駆動モードに適した液晶分子の配向方位を規定するために重要な役割を果たしているのが、その上下界面に存在している液晶配向膜である (Figure 1)。液晶配向膜は、数十nm程度の薄膜であり、液晶配向制御以外に、電圧保持などの電気特性や長期使用に耐える信頼性等が要求されるため、精密な分子設計が求められる材料である<sup>1)</sup>。液晶配向制御の重要な特性の一つとして液晶のプレチルト角の制御が求められている。プレチルト角とは、液晶配向軸に沿った液晶分子の長軸と配向面とのなす角度である。

\*1 2007年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*2 2003年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*3 2012年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*4 2003年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*5 2010年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*6 2009年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*7 1998年入社 ディスプレイソリューション研究所  
\*8 2015年入社 ディスプレイソリューション研究所

近年，“光配向技術”が注目されている<sup>2),3)</sup>。光配向技術とは、紫外線(UV)等の光を液晶配向膜に照射することで液晶の配向を誘起する技術である。2009年に実用化された光配向技術を用いた垂直配向モード(光垂直モード)では、均一なプレチルト角や光パターンニングによる配向分割のため、表示コントラスト、応答速度、視野角等の観点で高品位なLCDの実現が可能となった<sup>4)</sup>。配向分割とは、1つの画素を複数の領域(ドメイン)に分割、それぞれの領域で配向方位を変えることで広い視野角を実現する技術であり、一般に4もしくは8ドメインが適用されている。

今後、迫力のある映像を楽しめる8Kテレビの普及が期待されている。しかしながら、超高精細なLCDを安定かつ安価に製造するためには、これまで以上に“パネル透過率の向上”と“高い色再現性”を実現する必要がある。高精細化に伴い、パネル透過率が低下する。主な原因は、高精細化による開口率の低下と配向分割の境界に表れる線状の暗くなる部分(暗線)の占有面積の増加である。画素サイズの低下により、画素間に配置されるブラックマトリックスおよび暗線の占有面積の割合が増加するためである。これまでに、パネル透過率を改善できる提案が複数されているが、液晶配向膜には暗線の幅を低減可能な“低プレチルト角化”が要望される<sup>5)~9)</sup>。暗線は液晶の分子配向が不連続となる部分に表れるディスクリネーションとよばれる配向欠陥であり、配向分割の境界部に存在する液晶は電圧印加時に配向方向が定まらず、駆動しない。プレチルト角が低いほど液晶の方位が定まりやすいため、暗線が細くなる。その反面、プレチルト角を低角化するほどAC残像が悪化するトレードオフが知られており、液晶配向膜には2つの特性の両立が求められている。AC残像とは、交流電流(Alternating current: AC)による液晶の駆動によって、液晶配向膜の表面が変化することで引き起こす表示不良である。高い色再現性を発現するためには、LCDパネルを構成する液晶配向膜以外の周辺部材の高性能化も重要になる。特に、バックライトの白色光を赤、緑、青に変換するカラーフィルター(CF)において、従来の顔料と比べ、高い色性能を示す染料等の色材の適用が期待されている。顔料に比べ、染料はマトリックス樹脂に分子レベルで分散するため、光散乱を抑制できる一方、耐熱性が劣る潜在課題がある<sup>10)</sup>。液晶配向膜は、CF上に形成された透明電極ITO(酸化インジウムスズ)の上に形成される。通常、200℃以上である液晶配向膜の膜焼成時に染料が凝集することに加え、N-メチルピロリ

ドン(NMP)を含有した液晶配向剤の塗布時に染料がブリードアウトし、染料が持つ高い性能を発現できない可能性がある。そこで、液晶配向膜には、焼成温度の低温化および低極性溶媒の適用が求められる。特にNMP以外の溶媒においても溶解性の高い液晶配向膜樹脂の開発が期待されている。

本研究では、液晶配向膜の分子設計を行うことで、低プレチルト角とAC残像を両立できる新規な光垂直配向膜を開発した。さらに、本配向膜は120℃焼成においても十分な配向制御特性を発現することに加え、低極性溶媒に溶解可能であり、次世代の光垂直配向膜として期待できる。

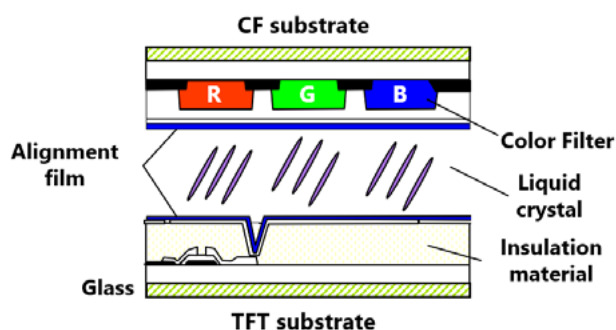


Figure 1 Structure of LCD panel.

## 2 実験

### 2.1 パネル透過率シミュレーション

LCDパネルの透過率は三次元液晶駆動シミュレーションソフト(LinkGlobal21社製 Expert LCD)を用いて計算した。シミュレーションで用いた条件をFigure 2およびFigure 3に示す。フルハイビジョン(FHD)、4K、8Kそれぞれの画素数は、1920×1080、3840×1080、7680×4320であるため、55インチディスプレイを想定し、画素サイズはそれぞれ212×632 μm、106×316 μm、53×158 μmを用いた。セルギャップは3.4 μm、8ドメインの配向分割を想定し、シミュレーションを行った。通常のLCDでは、配線部をブラックマトリックス等で覆われているものの、LCDパネルメーカーによって画素デザインが異なるため、本研究では画素電極間以外は駆動領域として計算を行っている。

### 2.2 液晶セルの作製

液晶配向剤をITOガラス基板上にスピンコートし、ホットプレートを用いて45℃で仮焼成を行った。その後、120℃～200℃にて40分の本焼成をクリーンオープンで行い薄

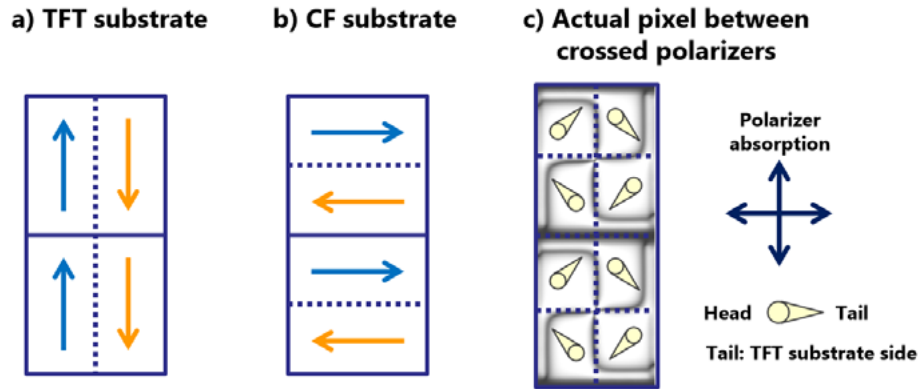


Figure 2 Structure of photo-VA configuration. Relationship between exposure direction and alignment direction.

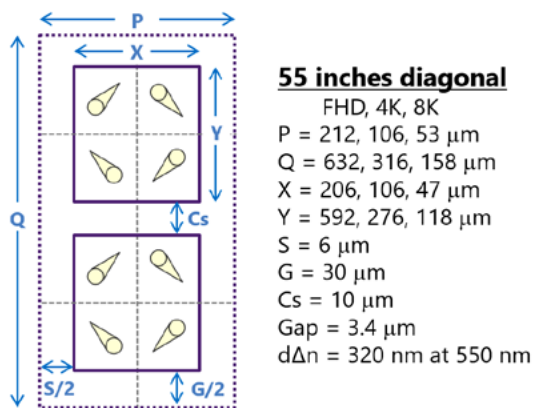


Figure 3 Pixel design for 3D liquid crystal simulation.

膜を作製した。液晶配向膜の膜厚は、本焼成後100 nmになるように調整した。偏光UV露光装置(ランテクニカルサービス社製)を用いて、斜め40°から313 nmにおいて20 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 100 mJ/cm<sup>2</sup>の直線偏光のUVを照射した(Figure 4)。3.5 μmのビーズスパーサーおよびUV硬化シール剤を用いて、2枚の基板を紫外線照射方向が直交するように張り合わせた。真空を用いて液晶を注入、注入口を封止後、130 °Cにて40分アニールすることで液晶セルを作製した。

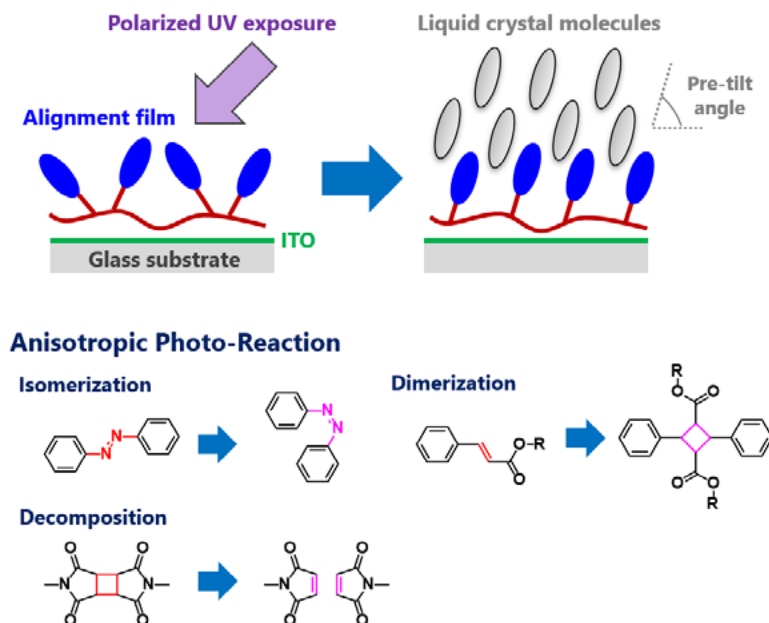


Figure 4 Schematic illustration of photo alignment on glass substrate and structure of photo reactive groups.

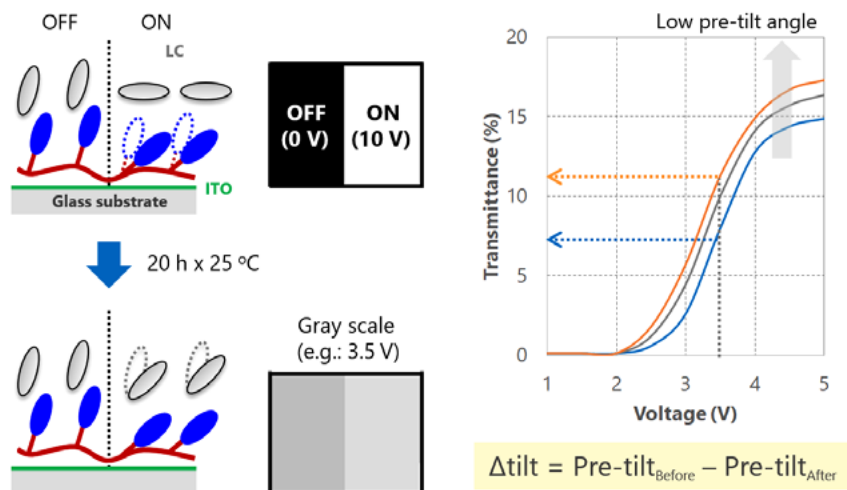


Figure 5 Schematic illustration of AC Image Sticking and  $\Delta$  tilt.

### 2.3 プレチルト角および $\Delta$ tiltの測定

作製した液晶セルのプレチルト角は、偏光解析装置（シンテック社製 OPTIPRO）を用いて測定した。AC 残像の主要因は電圧印加ストレスによるプレチルト角の変化である。液晶プレチルト角が異なると電圧—透過率曲線が変化するため、同一電圧でも透過率が異なり、視認される。AC 残像の代替評価としては、電圧印加ストレスの液晶プレチルト角変化である  $\Delta$  tilt を適用した。交流電流 10 V を 25 °C にて 20 時間印加し、その前後のプレチルト角変化を算出し、 $\Delta$  tilt とした (Figure 5)。

### 2.4 暗線の測定

暗線を精密かつ簡便に測定できる方法が提案されている<sup>8)</sup>。本研究では、Figure 6 に示す通り、500  $\mu$ m 幅のフォトマスクを用い、偏光 UV 照射を 2 回行った。2 回目の偏光 UV 照射時に照射角度を 8 ° ずらし、暗線の幅が最小となる位置を観察することで、暗線幅を算出した。

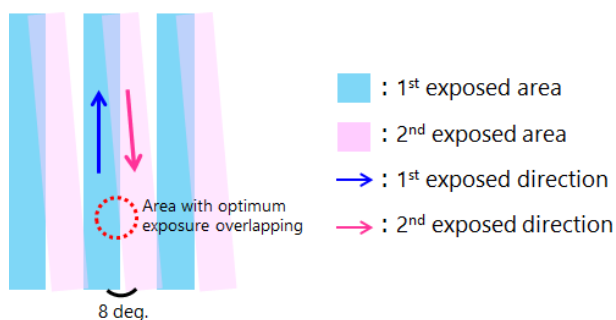


Figure 6 Photo mask position for the 2-step UV exposure.

### 2.5 ポリマー溶解性試験

重合後に凝固精製したポリマーに各種溶剤を添加し、5 wt% のポリマー溶液を作製した。ミックスローターを用いて 25 °C、1 時間攪拌し、目視にて溶解性を判断した。

## 3 結果と考察

### 3.1 液晶配向材料

光垂直モードにおける配向材料は、高分子側鎖に感光基を含有していることが特徴である。感光基は一般に光異性化、光架橋、光分解型などが用いられる。また、高分子の主鎖骨格としては、ポリイミドが用いられることが多い。本研究では、感光基の高感度化によって低プレチルト角を発現するとともに、新たな架橋システムと高分子の主鎖設計を組み合わせることで、AC 残像の抑制、低温硬化の実現、さらに溶解性の高い液晶配向膜を可能とした。

液晶のプレチルト角は液晶配向膜の垂直方向と水平方向の配向力のベクトルの和で決定される。光垂直配向膜は UV の非照射時には垂直配向である。UV 領域の偏光を斜めから配向膜に照射することで面内方向に配向異方性を誘起させ、液晶のプレチルト角を発現することができる。そこで、低プレチルト角を実現するためには、水平方向の配向ベクトルを垂直対比で相対的に強める必要がある。今回の研究では、感光基の光反応性の向上が最も有効な方法であることを見出した。

AC 残像は、液晶分子の配向方位変化に伴う液晶配向膜表面の物性変化が主要因である。一般に、力学特性の高い高分子の薄膜を形成することで液晶による膨潤の



Table 1 Properties overview of the New-AL

Challenge	Target	Conventional-AL	New-AL
High transmittance	Low pre-tilt angle (< 87 deg.)	> 88 deg.	~ 84 deg. ✓ High photo reactivity ✓ New crosslinking system
Wide color gamut	Low temperature cure (< 150 °C)	~200 °C	~120 °C ✓ New crosslinking system
	NMP-less (Polymer solubility)	Poor	Good ✓ Low-polar polymer design

抑制や液晶の配向変化に伴うストレスへの耐性を向上でき、AC残像を抑制することができる。今回の研究では、低温においてもAC残像を抑制するため、低温でも反応が十分進行する架橋系を導入した。なぜなら、従来の樹脂系であるポリアミドにおいては、前駆体であるポリアミック酸を熱イミド化するためには、一般に200 °C以上の温度が必要であることに加え、可溶性ポリアミドは溶解性の観点で設計の幅が制限されるためである。さらに、高分子の極性を任意に制御可能な主鎖設計を組み合わせることで、低極性溶媒への溶解を同時に満たす液晶配向膜を実現した。

Table 1に従来の材料であるConventional-ALと今回開発したNew-ALの概要を示す。

### 3.2 パネル透過率シミュレーション

はじめに、プレチルト角の目標を決めるため、三次元液晶駆動シミュレーターを用いて、プレチルト角のパネル透過率への影響を検証した。Figure 7にFHD、4K、8Kテレビにおけるパネル透過率に対するプレチルト角の依存性を示す。画素サイズが小さくなるほど、パネル透過率の低下が顕著であることがわかる。特に、従来のプレチルト角である89 °においては、FHDから8Kの画素サイズに変

更することでパネル透過率が半減する。一方、低プレチルト角化によるパネル透過率の改善効果は画素サイズが小さいほど顕著であり、8Kの画素サイズではTable 2に示すシミュレーション画像からも改善効果が大いことがわかる (Table 2)。Figure 7に示す通り、84 °の液晶配向膜を適用したパネルでは、89 °対比で25 %のパネル透過率の改善が期待できる。4KやFHDの89 °におけるパネル透過率に及ばないものの、魅力的な改善効果である。一方、FHDや4Kの画素サイズでは、プレチルト角が87 °以下に

Table 2 Pre-tilt angle dependence of simulation results calculated by 3D liquid crystal simulator

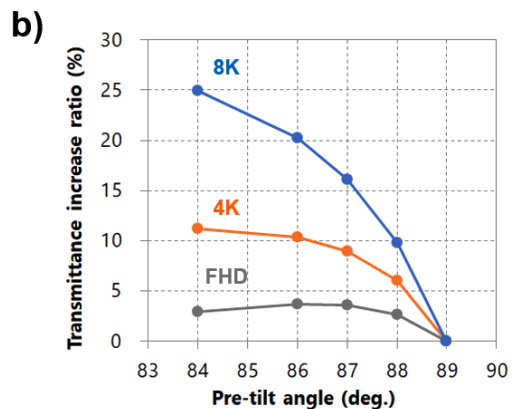
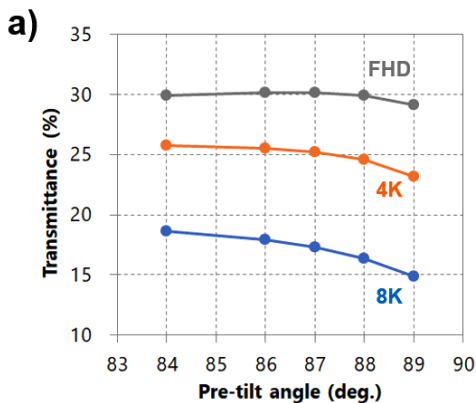
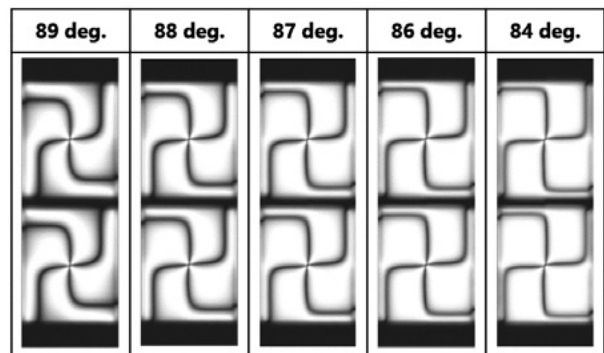


Figure 7 Pre-tilt angle dependence of transmittance calculated by 3D liquid crystal simulator. a) Pre-tilt angle vs transmittance, b) Pre-tilt angle vs transmittance increase ratio based on 89 degrees.

においても改善効果は限定的である。これらのシミュレーション結果から、8Kテレビ向けでは、87°より低いプレチルト角を発現できる液晶配向膜が望まれる。

### 3.3 プレチルト角特性

Figure 8にプレチルト角に対する偏光UV照射量の依存性を示す。LCDの製造効率の観点から20 mJ/cm<sup>2</sup>が標準条件であるが、今回の検討では10～100 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で偏光UV照射量を変量した。Conventional-ALは100 mJ/cm<sup>2</sup>においても88.3°以下のプレチルト角は実現できない。一方、今回開発したNew-ALは20 mJ/cm<sup>2</sup>では86.3°、100 mJ/cm<sup>2</sup>では83.8°を実現でき、Conven-

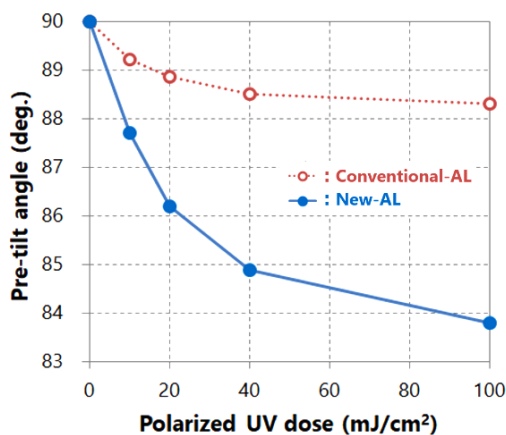


Figure 8 Polarized UV dose dependence of pre-tilt angle.

tional-AL対比、プレチルト角特性を大きく改善できた。紫外可視吸収スペクトル測定から算出された光反応率では、20 mJ/cm<sup>2</sup>においてNew-ALはConventional-AL対比で3.9倍光反応率が高いことが分かっている。

### 3.4 暗線幅の測定

低プレチルト角化が実現できたため、実験項2.4で述べた方法を用いて暗線幅の改善効果を確認した。Figure 9に偏光光学顕微鏡の観察画像と画像の輝度プロファイルを示す。New-ALはConventional-AL対比、暗線幅が大きく改善されることが確認できた。これらの実測の暗線の幅は三次元液晶駆動シミュレーターの結果と良い相関を示した。

### 3.5 AC残像

AC残像の代替手法として、実験項2.3で述べたΔ tilt特性を評価した。Figure 10にプレチルト角に対するΔ tiltの依存性を示す。偏光UV照射量を変量して作製した液晶セルを用いて評価した。一般に、Δ tiltが0.06°以上の場合、LCDパネルでは輝度差が視認され、表示不良となる。いずれのサンプルもプレチルト角が低いほどΔ tiltが悪化しており、両特性はトレードオフの関係にあることが分かる。しかしながら、New-ALは84°以下においてもΔ tiltは0.04°を示しており、Conventional-AL対比でAC残像の大幅な改良が確認できた。今回導入した新規の架橋システムにより、架橋密度の高い高分子膜が形成されたためと考えている。

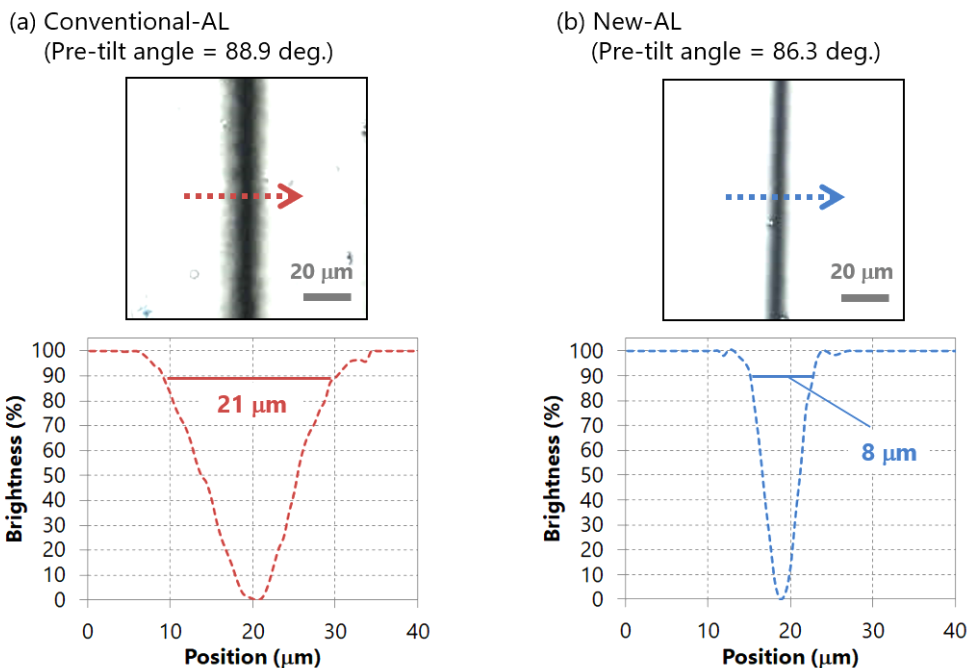


Figure 9 Dark line analysis; the photographs of optical microscopy and line profile of photograph brightness.

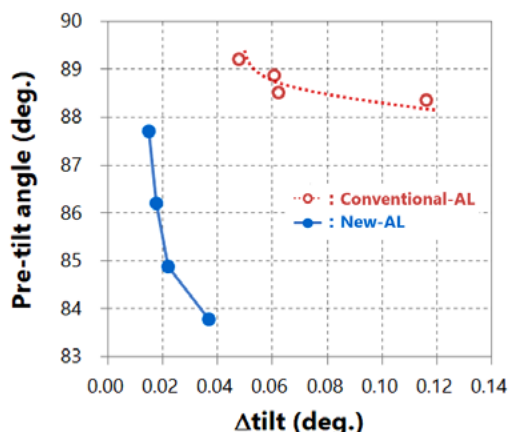


Figure 10 Pre-tilt angle vs  $\Delta$  tilt in dependence of PUV exposure dose.

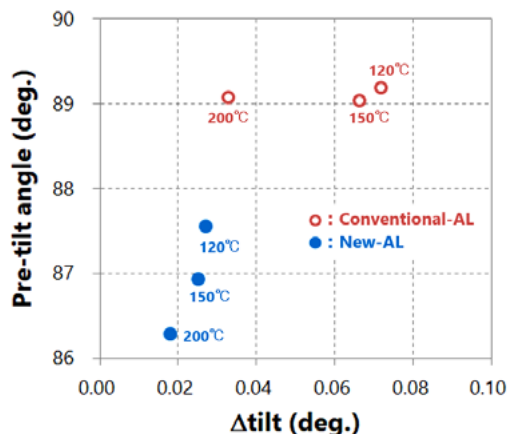


Figure 11 Pre-tilt angle vs  $\Delta$  tilt in dependence of post baking temperature.

### 3.6 低温焼成




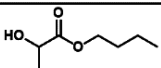
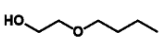
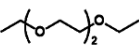
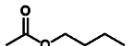
Figure 11に本焼成温度を120 °C, 150 °C, 200 °Cと変量した際のプレチルト角に対する $\Delta$  tiltの依存性を示す。Conventional-ALは本焼成の低温化により、 $\Delta$  tiltが大幅に悪化した。一方、New-ALは低温化によってプレチルト角の若干の上昇は確認されたものの、いずれの温度においても $\Delta$  tiltは0.03 °以下であり、良好な水準を維持している。150 °C以下ではポリアミック酸の熱イミド化率が低いことが分かっており、力学特性の不足が $\Delta$  tiltの悪化要因の1つと考える。一方、今回導入した新規の架橋シス

テムは120 °Cにおいても十分な架橋反応が進行するため、低温焼成においても良好な $\Delta$  tilt特性を可能とする。

### 3.7 ポリマー溶解性

ポリマーの溶解性試験の結果をTable 3に示す。Conventional-AL, New-ALのベースポリマーのハンセン溶解度パラメータ(HSP)の三次元座標を算出し、各溶媒との座標間距離を比較した(Figure 12)。一般に、座標間距離が短いほど溶解性が高いことが知られている。Conventional-ALはNMPや類似特性を有する $\gamma$ -ブチロラクトン以外には不溶であり、溶媒の選択幅が低い。一方、New-ALは

Table 3 Solubility test of the conventional-AL and the New-AL

Solvent					Conventional-AL	New-AL
Name		dD	dP	dH		
$\gamma$ -Butyrolactone (GBL)		18.0	16.6	7.4	Soluble (7.3)	Soluble (4.4)
N-Methylpyrrolidone (NMP)		18.0	12.3	7.2	Soluble (6.4)	Soluble (1.7)
Acetone		15.5	10.4	7.0	Insoluble (8.0)	Soluble (4.2)
Butyl lactate		15.8	6.5	10.2	Insoluble (8.0)	Soluble (6.8)
Ethylene glycol monobutyl ether		16.0	5.1	12.3	Insoluble (8.6)	Soluble (8.6)
Diethyleneglycol diethyl ether		15.8	5.9	5.6	Insoluble (11.0)	Soluble (7.9)
n-Butyl acetate		15.8	3.7	6.3	Insoluble (12.1)	Insoluble (9.6)

Solubility test (HSP distance)

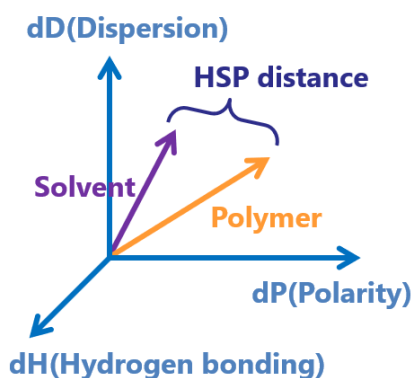


Figure 12 Schematic illustration of Hansen solubility parameter (HSP).

ハンセン溶解度パラメーターにおける低極性溶媒との座標間距離が近く、NMPよりも低極性溶媒への溶解性が高いことが分かる。

#### 4 まとめ

次世代の光垂直配向膜に必要な低プレチルト角，低温焼成への対応，低極性溶媒への高い溶解性を満たす材料を開発した。低温焼成や低極性溶媒の適用はLCDパネルにおける高性能化だけでなく，樹脂基板上への液晶配向膜の形成，環境配慮型材料としても期待される。

#### 発表先

F. Sugiyama, T. Okada, K. Miyachi, H. Tokuhisa: *Proc. SPIE Photonics West* (2020) p.11303.

#### 引用文献

- 1) N. Koide: "The Liquid Crystal Display Story, 50 Years of Liquid Crystal R&D that lead The Way to the Future", Springer, Tokyo (2014).
- 2) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki: *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
- 3) W. Gibbons, P. Shannon, S. Sun, B. Swetlin, *Nature*, **351**, 49 (1991).
- 4) K. Miyachi, K. Kobayashi, Y. Yamada, S. Mizushima: *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **41** (1), 579 (2010).
- 5) S. Terashita, K. Watanabe, F. Shimoshikiryoh: *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **50** (1), 62 (2019).
- 6) Y. Yamada, Q. Tang, M. Koechlin, Y. Yamamoto: *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **48** (1), 708 (2017).
- 7) H. Tokuhisa: *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers* **49** (1), 369 (2018).
- 8) Q. Tang, M. Koechlin, H. Seiberle, K. Zeng, B. Gu, S. Li, F. He: *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers International Conference on Display Technology (ICDT)* **49** (S1), 414 (2018).
- 9) W. Gao, Z. Liu, G. Ma, J. Xuan, H. Zhao, C. Zhu, F. He, B. Gu: *Proc. IDW*, 172 (2018).
- 10) M. Inoue, T. Ashida: *Sumitomo Chemical Technical Journal*, 4-9 (2013).