

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-517716

(P2009-517716A)

(43) 公表日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 525	2H090
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4J043

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

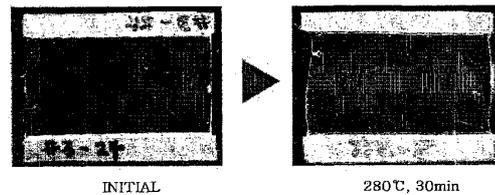
(21) 出願番号	特願2008-543200 (P2008-543200)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
(86) (22) 出願日	平成18年11月30日 (2006.11.30)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(85) 翻訳文提出日	平成20年5月30日 (2008.5.30)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/005129	(72) 発明者	キュン-ジュン・キム 大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・305-350・ユソ-グ・ガジョン-ドン・(番地なし)・ガギテ・プロフェッサー・アパート・12-204
(87) 国際公開番号	W02007/064160		
(87) 国際公開日	平成19年6月7日 (2007.6.7)		
(31) 優先権主張番号	10-2005-0116611		
(32) 優先日	平成17年12月1日 (2005.12.1)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法、これによって製造された液晶配向膜、およびこれを含む液晶ディスプレイ

(57) 【要約】

本発明は、液晶配向膜の製造方法、これによって製造された液晶配向膜、およびこれを含む液晶ディスプレイに関するものである。本発明の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜は、ポリアミド酸重合体にイミド化工程を経ないでポリアミド酸重合体の流動性のある鎖に紫外線を照射して配向を誘導した後、熱処理してイミド化することによって、熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶配向性にも優れる効果がある。



INITIAL

280°C, 30min

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) ポリアミド酸共重合体を有機溶媒に溶解させて、液晶配向液を製造した後、前記液晶配向液を基板表面上に塗布して塗膜を形成するステップと、
 2) 前記塗膜に含まれる溶媒を乾燥させるステップと、
 3) 前記乾燥された塗膜面に偏光紫外線を照射して配向処理するステップと、
 4) 前記配向処理された塗膜を熱処理してイミド化するステップと、
 を含んでなる液晶配向膜の製造方法。

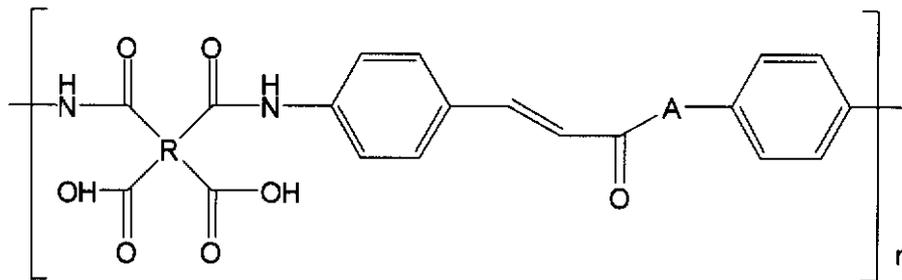
【請求項 2】

前記 1) ステップのポリアミド酸共重合体が、下記化学式 1 で表わされることを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法：

10

【化 1】

〔化学式 1〕



20

前記化学式 1 で、

R は、4 価の有機基であり、

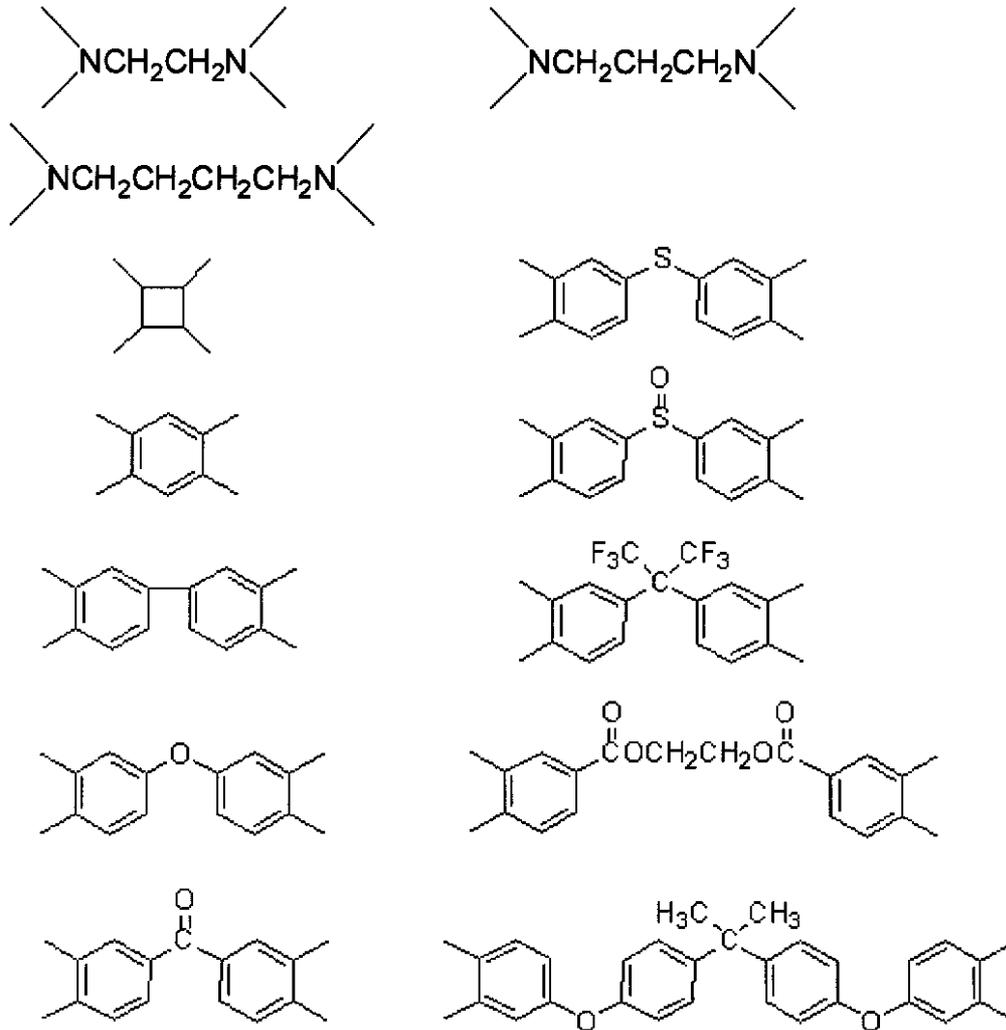
A は、-NH- または -O- であり、

n は、1 ~ 1,000 の整数である。

【請求項 3】

前記化学式 1 の R が下記構造式からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の液晶配向膜の製造方法：

【化 2】



10

20

30

【請求項 4】

前記 2) ステップで溶媒を 35 ~ 80 で 3 分以内に乾燥させることを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 5】

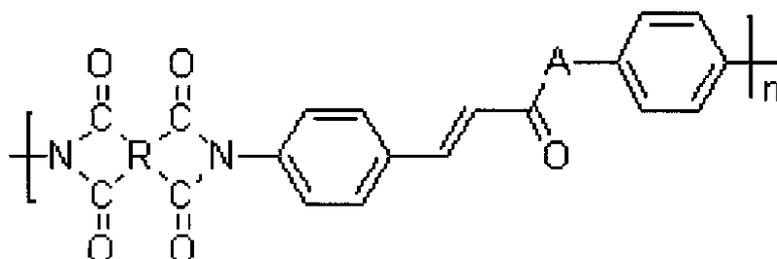
前記 4) ステップで配向処理された塗膜を 80 ~ 300 で 15 分以上加熱することを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 6】

前記 4) ステップでイミド化段階を経て製造されるポリイミド共重合体が、下記化学式 2 で表わされることを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶配向膜の製造方法：

【化 3】

[化学式 2]



40

前記化学式 2 で、

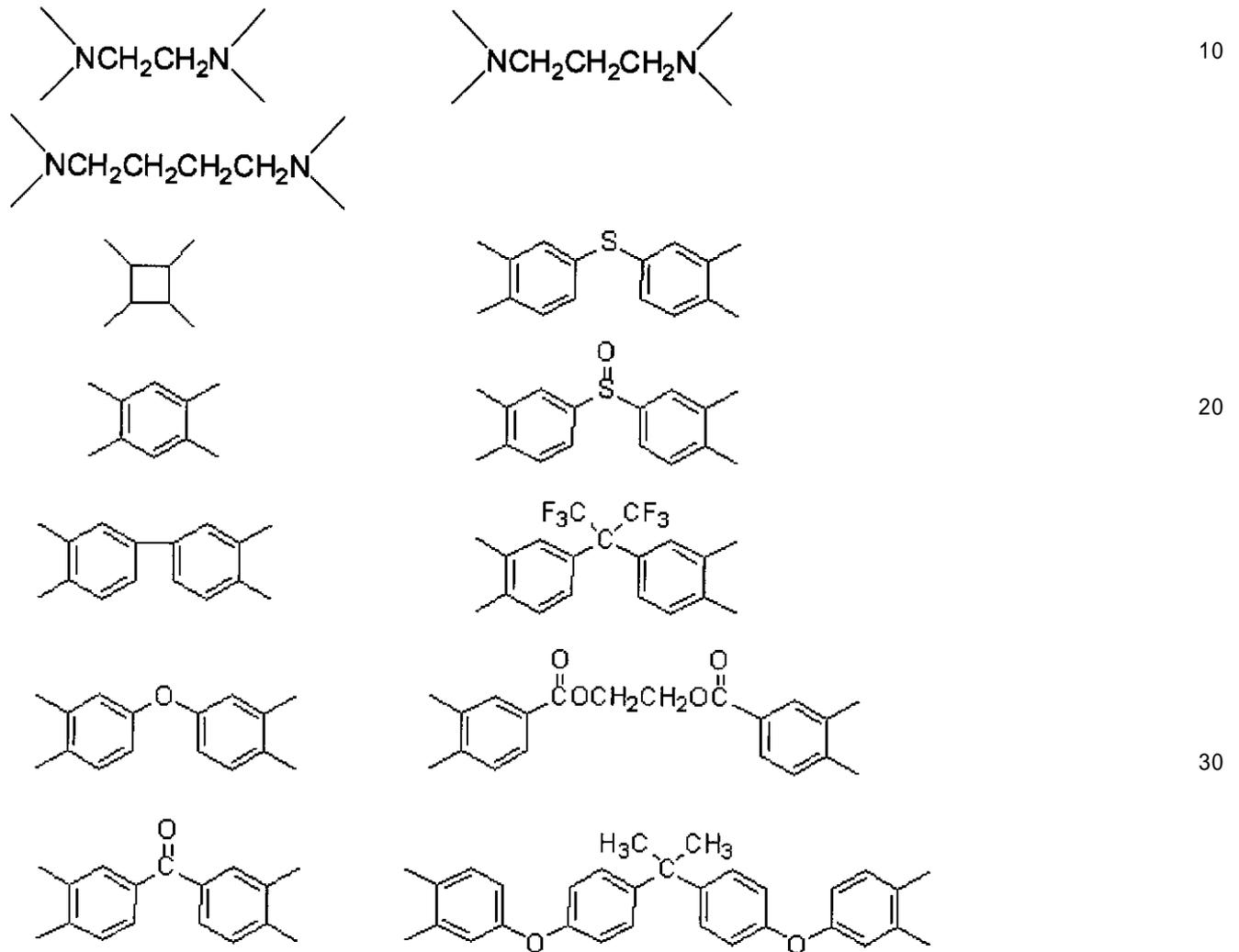
50

R は、4 価の有機基であり、
 A は、- NH - または - O - であり、
 n は、1 ~ 1, 0 0 0 の整数である。

【請求項 7】

前記化学式 2 の R が、下記構造式からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の液晶配向膜の製造方法：

【化 4】



【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載の液晶配向膜の製造方法によって製造された液晶配向膜。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の液晶配向膜を含む液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向膜の製造方法、これによって製造された液晶配向膜、およびこれを含む液晶ディスプレイに関するものである。

【0002】

本出願は、2005年12月1日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2005-0116611号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0003】

液晶ディスプレイは、ディスプレイ産業の発達と共に、低い駆動電圧、高解像度の実現、モニタ体積の減少、平面型モニタを提供するため、その需要が大きく増加しつつある。このような液晶表示技術における核心技術のうちの1つは、液晶を所望する方向にうまく配向させる技術である。

【0004】

現在LCD産業において液晶を配向させる通常の方法としては、ガラスなどの基板にポリイミドのような高分子膜を塗布して、その表面をナイロンやポリエステルのような繊維で一定の方向にこする接触式ラビング方法を用いている。上記のような接触式ラビング方法による液晶配向は、簡単で、かつ安定した液晶の配向性能を得ることができるという長所があるが、繊維質と高分子膜が摩擦する時に微細なホコリや静電放電(electrostatic discharge:ESD)が生じて基板が損傷することがあり、工程時間の増加およびガラスの大型化により、大型化したロールによるラビング強度の不均一など、工程上の難しさによって液晶パネルを製造する時に深刻な問題が生じ得る。

10

【0005】

上記のような接触式ラビング方法の問題点を解決するために、最近では新しい方法である非接触式配向膜の製造に関する研究が活発に行われている。非接触式配向膜の製造方法としては、光配向法、エネルギービーム配向法、蒸気蒸着配向法、リソグラフィを用いたエッチング法などがある。しかし、接触式ラビング配向膜に比べて非接触式配向膜は、低い熱安定性と残像問題があってその産業化に困難がある。

20

【0006】

特に光配向膜の場合、熱的安全性が顕著に落ち、残像が長い間残るため、工程上の技術の便宜性があるにもかかわらず、実際に生産に適用できずにいる。

【0007】

上記のような熱安定性を改善するために、大韓民国登録特許第10-0357841号には、光反応性エテン基を有するクマリンおよびキノリノール誘導体の新規な線形および環状重合体またはオリゴマー、およびこれらの液晶配向層としての用途について記載されている。しかし、この場合、主鎖についている棒状のメソゲンによって残像に非常に脆弱である問題点がある。

30

【0008】

上記のように残像に非常に脆弱であるといった問題点を改善するために、大韓民国登録特許第10-0258847号には、熱硬化性樹脂と混合するか、熱硬化が可能な官能基を導入した液晶配向膜について記載されている。しかし、この場合にも、配向性に優れず、熱安定性にも優れていないという問題点がある。

【0009】

紫外線照射による光反応としては、シナメート、クマリンなどの光重合反応、シス-トランス異性化の光異性化反応、および分解による分子鎖の切断などが既に知られている。このような紫外線による分子光反応を、適切な配向膜分子の設計と紫外線の照射条件の最適化を通じて紫外線照射による液晶配向に応用した事例がある。代表的な特許としては、1991年のGibbonsとSchadtの特許を初めとして、LCD産業と関りのある日本、韓国、ヨーロッパ、米国などで多数発表された。ところが、初期アイデアが導き出されてから、10年余り過ぎた今日にもこの技術がLCDに実際適用できずにいる。これは、前記光反応によって単なる液晶配向を誘導するのは可能であるが、外部の熱、光、物理的な衝撃、および化学的な衝撃などの側面で安定した液晶配向特性を維持したり提供したりすることができないためである。このような問題点の主な原因としては、ラビング方法に比べて低いアンカリングエネルギー、低い液晶の配向安定性、および残像などが挙げられる。

40

【0010】

したがって、今までの研究と特許は、感光性の官能基の設計を通じて前記問題点を克服

50

することに焦点を置いて、多様な分子構造の変形を試みたものが主流であった。しかし、結果的に効果的な解決策が未だ提示されずにいるということは、1次的な光反応単独では安定した液晶配向を維持し難いことに対する反証になると判断される。

【0011】

また、従来のポリイミドを含む液晶配向膜は、ラビング方法と紫外線を用いた方法の両方において、ポリアミド酸にイミド化が完全に起こるように熱処理を行った後に配向処理を行って製造した。しかし、このような方法で製造された液晶配向膜では、熱安全性が顕著に落ち、残像が長い間残る問題点がある。

【特許文献1】大韓民国登録特許第10-0357841号

【特許文献2】大韓民国登録特許第10-0258847号

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

そこで、本発明者らは、熱安定性に優れ、残像のない液晶配向膜に関する研究中に、ポリアミド酸共重合体をイミド化させずに液晶配向液を製造して、基板に塗布して配向処理した後にイミド化工程を行って製造した液晶配向膜が、熱安定性に優れ、残像ができず、液晶配向性にも優れていることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0013】

本発明では、液晶配向膜の製造方法を提供しようとするものである。

【0014】

また、本発明は、前記製造方法によって製造された液晶配向膜を提供しようとするものである。

20

【0015】

また、本発明は、前記液晶配向膜を含む液晶ディスプレイを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、

1) ポリアミド酸共重合体を有機溶媒に溶解して液晶配向液を製造した後、前記液晶配向液を基板表面上に塗布して塗膜を形成するステップと、
2) 前記塗膜に含まれる溶媒を乾燥させるステップと、
3) 前記乾燥された塗膜面に偏光紫外線を照射して配向処理するステップと、および
4) 前記配向処理された塗膜を熱処理してイミド化するステップと
を含んでなる液晶配向膜の製造方法を提供する。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明の液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜は、ポリアミド酸重合体がイミド化される前の流動性のある鎖に紫外線を照射して配向を誘導した後に熱処理して、イミド化することによって、熱安定性に優れ、残像ができず、液晶配向性にも優れる効果がある。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下にて、本発明を詳細に説明する。

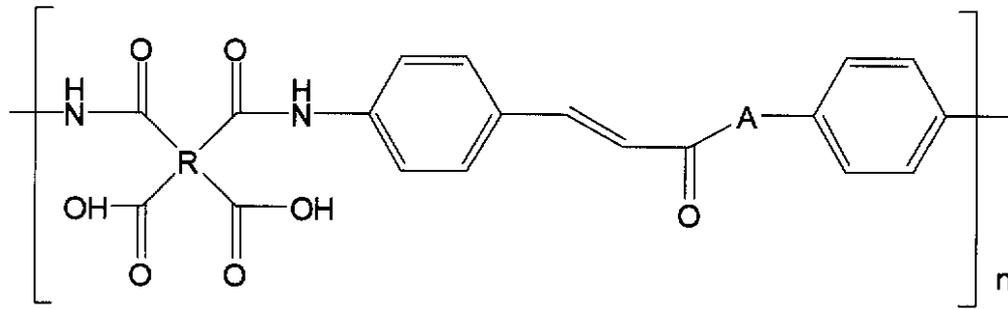
【0019】

前記1)ステップにおいて、ポリアミド酸共重合体は次の化学式1で表わされる。

【0020】

【化 1】

[化学式 1]



10

【0021】

前記化学式 1 で、

R は、4 価の有機基であり、

A は、-NH- または -O- であり、

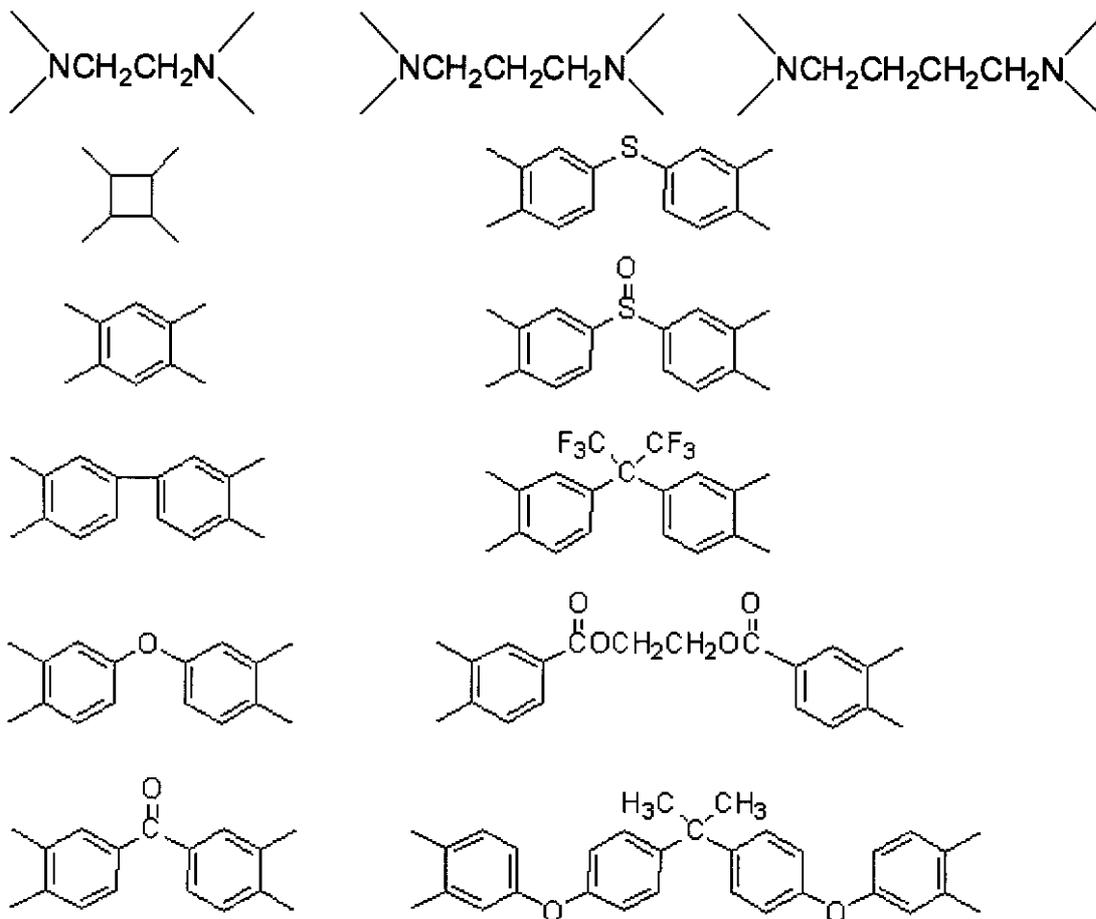
n は、1 ~ 1,000 の整数である。

【0022】

前記化学式 1 で、R は好ましくは下記構造式からなる群から選択される。

【0023】

【化 2】



30

40

【0024】

前記 1) ステップにおいて、前記化学式 1 で表示されるポリアミド酸共重合体の種類と用途により液晶配向液の濃度、溶媒の種類および塗布方法を決定することができる。

50

【0025】

前記1)ステップで有機溶媒としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、DMF(dimethylformamide)、THF(tetrahydrofuran)、 CCl_4 またはこれらの混合物などがあり、これらだけに限定されるものではない。

【0026】

また、コーティング処理後に液晶配向膜の膜厚さの均一性と印刷欠点が無いようにするために、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどの溶媒を、前記例示した有機溶媒と併用して使える。

【0027】

前記1)ステップの液晶配向液は、ロールコータ法、スピンナー法、印刷法、インクジェット噴射法、スリットノズル法のような方法を用いて透明導電膜または金属電極がパターンニングされ形成された基板の表面上に塗布することができる。

【0028】

また、液晶配向液の塗布時には基板の表面および透明導電膜、金属電極と塗膜の接着性をさらに向上させるために、官能性シラン含有化合物、官能性フルオロ含有化合物、官能性チタニウム含有化合物を予め塗布する場合もある。

【0029】

前記1)ステップの液晶配向液を製造する時の温度は、 $0 \sim 100$ 、より好ましくは $15 \sim 70$ である。

【0030】

前記2)ステップにおいて、溶媒は塗膜を加熱したり、真空蒸発法等によって乾燥され得る。

【0031】

前記2)ステップの溶媒を乾燥する時には、 $35 \sim 80$ 、好ましくは $50 \sim 75$ で3分以内に乾燥させる。

【0032】

溶媒の乾燥時に 80 以上で基板を加熱する場合には、ポリアミド酸重合体のイミド化反応が配向処理以前に誘発されるようになり、配向処理以後の液晶配向効果を低下させられる。したがって、本発明に係る液晶配向膜の製造方法は、液晶配向液の塗布後塗膜内に含まれている溶媒だけを熱処理または真空蒸発させてポリアミド酸共重合体がポリイミド化されずに、ポリアミド酸共重合体のまま存在するようになる。

【0033】

前記3)ステップでは、前記2)ステップで得た乾燥した塗膜面に波長範囲が $150 \sim 450$ nm領域の紫外線を照射して配向処理をすることができる。この時、露光の強さは前記化学式1で示されるポリアミド酸共重合体の種類によって異なり、 50 mJ/cm² ~ 10 J/cm²のエネルギー、好ましくは 500 mJ/cm² ~ 5 J/cm²のエネルギーを照射することができる。

【0034】

前記紫外線としては、(1)石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、ソーダ石灰フリーガラスなどの透明基板の表面に誘電異方性の物質がコーティングされた基板を用いた偏光装置、(2)微細にアルミニウムまたは金属ワイヤーが蒸着された偏光板、または(3)石英ガラスの反射によるブルースター偏光装置などを通過または反射する方法によって偏光処理された紫外線から選択された偏光紫外線を照射して配向処理をする。この時、偏光された紫外線は基板面に垂直に照射することもでき、特定の角に入射角を傾斜して照射することもできる。このような方法によって、液晶分子の配向能力が塗膜に付与されるようになる。

【0035】

前記4)ステップでは、前記偏光された紫外線の照射によって塗膜に液晶配向性が付与された膜を $80 \sim 300$ 、好ましくは $115 \sim 300$ で15分以上加熱して、安定化

10

20

30

40

50

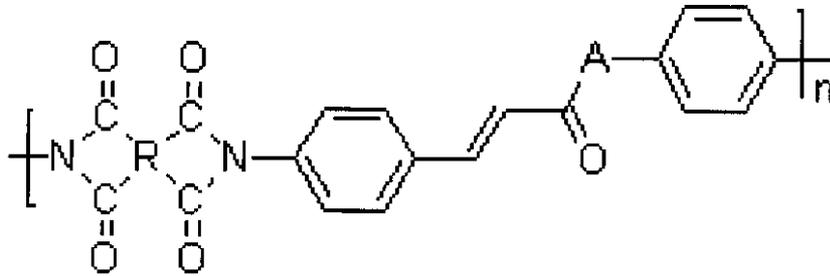
させることができる。このような熱処理過程を通じて、ポリアミド酸共重合体は脱水閉環を受けてポリイミド共重合体に変換される。

【0036】

前記ポリイミド共重合体は、下記化学式2で表わされる。

【0037】

【化3】



10

【0038】

前記化学式2において、

Rは、4価の有機基であり、

Aは、-NH-または-O-であり、

nは、1~1,000の整数である。

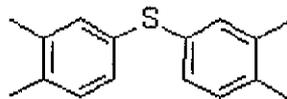
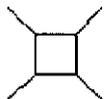
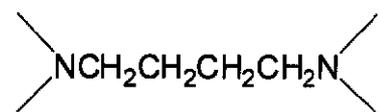
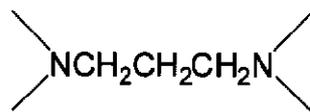
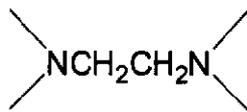
20

【0039】

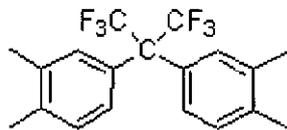
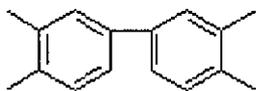
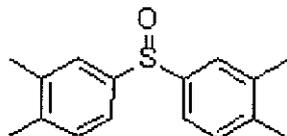
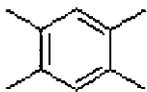
前記化学式2で、Rは好ましくは下記構造式からなる群から選択される。

【0040】

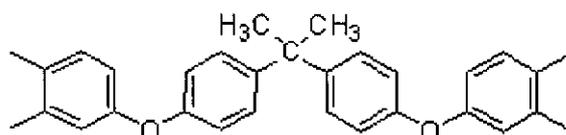
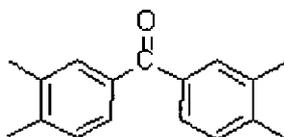
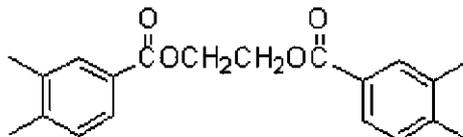
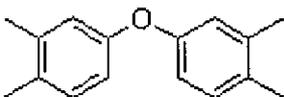
【化4】



30



40



【0041】

50

前記4)ステップ後に製造される液晶配向膜で、ポリイミド共重合体の固形分の濃度はポリアミド酸共重合体の分子量、粘性、揮発性を考慮して、選択され、好ましくは0.5~20重量%の範囲内で選ばれる。このような場合、ポリアミド酸共重合体の分子量により、適切なポリイミド共重合体の固形分の濃度値が変わるが、製造されたポリアミド酸共重合体の分子量が十分に高い場合にも、ポリイミド共重合体の固形分の濃度が0.5重量%以下になれば、液晶配向膜の厚さが薄くなりすぎて良好な液晶配向効果を得にくく、20重量%を超過する場合には液晶配向膜を製造する液晶配向液の粘度が過度に増加して、塗布特性が劣化し易く、また、液晶配向膜の厚さが厚すぎて良好な液晶配向を得難い。

【0042】

10

上記のような一連の過程で形成される最終塗膜の膜厚さは、0.002~2μmであり、液晶ディスプレイ装置における役割を全て行うためには0.004~0.6μmの範囲がより好ましい。

【0043】

前記一連の過程を経た後に、外部の熱、物理的、化学的な衝撃に安定した液晶配向能を有する光配向膜を得ることができる。

【0044】

また、本発明は、前記製造方法によって、製造された液晶配向膜を提供する。

【0045】

本発明に係る液晶配向膜は、前記化学式2で表わされるポリイミド共重合体以外に当業界で知られている通常の溶媒または添加剤を含むことができる。

20

【0046】

本発明の液晶配向膜の製造方法によって製造された液晶配向膜は、ポリアミド酸共重合体がイミド化される前の流動性のある鎖に紫外線を照射して配向を誘導した後に熱処理してイミド化することにより、従来のポリアミド酸のイミド化が進んだ後に紫外線を照射して配向処理する方法より熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶配向性にも優れている(図3)。

【0047】

また、本発明は、前記液晶配向膜を含む液晶ディスプレイを提供する。

【0048】

30

前記液晶ディスプレイは、当業界で知られている通常の方法によって製作することができる。

【0049】

本発明に係る液晶配向膜を含む液晶ディスプレイは、熱安定性に優れ、残像効果も現れない。

【0050】

[発明の実施のための形態]

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されているにすぎず、これによって本発明の内容が限定されるものではない。

40

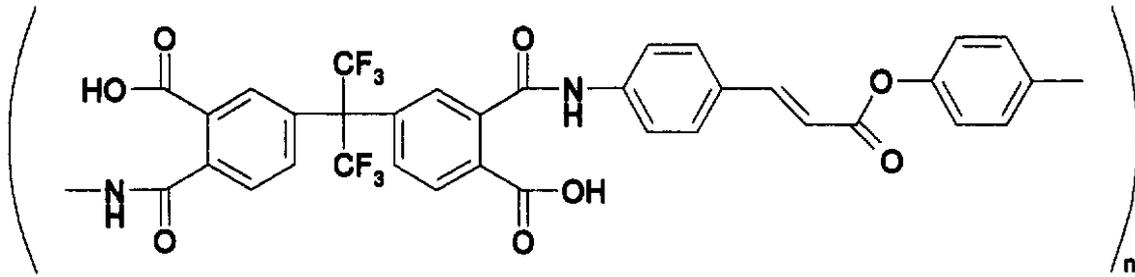
【0051】

実施例1:

1. ポリアミド酸共重合体の製造

【0052】

【化5】



10

【0053】

1-1. (4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナメートの製造

19.32g (0.1 mole) の4-ニトロ桂皮酸を反応容器に入れて、少量のDMFと60gのチオニルクロライドを窒素気流下に加えた。溶液が澄むまで混合物を攪拌しながら70 に加熱した。未反応のチオニルクロライドを減圧して除去し、20gの4-ニトロシナモイルクロライドを得た。6.6g (0.047 mole) の4-ニトロフェノール、7mLのトリエチルアミンおよび500mLのテトラヒドロフランを窒素気流下で攪拌しながら反応容器に入れた。前記溶液にテトラヒドロフラン40mL内の10g (0.047 mole) の4-ニトロシナモイルクロライド溶液をゆっくり加えて、反応温度を0 に維持した。混合物を12時間の間室温で攪拌した。得られた溶液を減圧下で蒸発させて、メチレンクロライドおよび水で抽出した。メチレンクロライド層を濃縮して、12gの(4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナメートを得た。

20

【0054】

1-2. (4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメートの製造

前記1-1で製造した3.14g (0.01 mole) の(4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナメート、20mLの水および100mLのイソプロパノールを反応容器に入れた。混合物を70 で攪拌しながら加熱した。3mLの濃いHClおよび20gの鉄粉末を容器に加えた。12時間後、溶液を濾過して、未反応の鉄を除去した。濾過液を濃縮して水で薄めた。得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和させ、メチレンクロライドで抽出した。メチレンクロライド層を濃縮して再結晶し、2.1gの(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメートを得た。

30

【0055】

1-3. ポリアミド酸共重合体の製造

前記1-2で製造した3.50g (0.0138 mole) の(4'-アミノフェニル)-4-ニトロシナメート、60mLのNMP (N-methyl pyrrolidone) を攪拌器が装着された反応容器に入れた。室温で6.12g (0.0138 mole) の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6-FDA)を加えて、20時間の間攪拌し続けて粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。

IR: 1784、1725、1630、1369、729 cm^{-1} 。

40

【0056】

2. 液晶配向液の製造

前記1で製造したポリアミド酸共重合体をN-メチルピロリドンとブチルセロソルブの混合溶液に溶かしてポリアミド酸共重合体の不揮発分濃度を2%濃度にし、これを0.2 μm のフィルタで濾過して液晶配向液を製造した。

【0057】

3. 液晶配向膜の製造

前記2で製造した液晶配向液をインジウムスズ酸化物(ITO)の電極が塗布されたガラス基板の上に80nm厚さでコーティングした後、ガラス基板を80 で3分以内乾燥して溶媒を除去した。液晶配向液を塗布した面を紫外線に対してガラス基板の表面から0~30度の傾斜角で5秒、10秒、30秒、1分、5分、10分の間隔で紫外線を照射し

50

て光反応を誘導した。光反応が誘導された2つのガラス基板のうちの1つには、ボールスペーサが含まれる光反応性接着剤をガラス基板の端部に塗布した後、これに他の1つのガラス基板を合着して、接着剤が塗布された部分だけ紫外線を照射して塗膜を接合させた。完成された塗膜に液晶を注入して200以上で15分以上熱処理した後、液晶配向膜を完成した。

【0058】

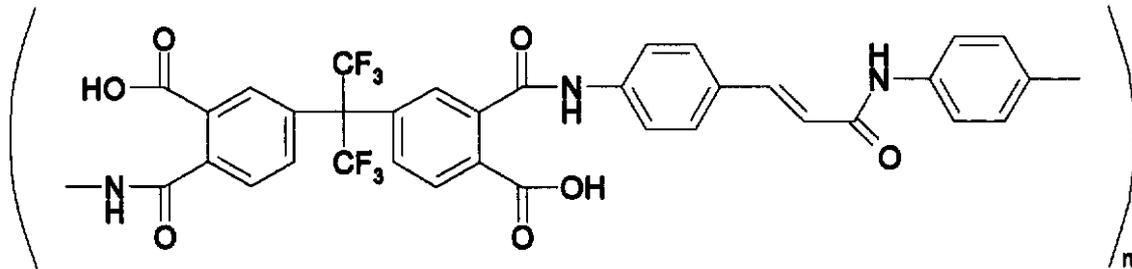
実施例2：

1. ポリアミド酸共重合体の製造

【0059】

【化6】

10



【0060】

20

1-1. (4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナマイドの製造

19.32g (0.1 mole)の4-ニトロ桂皮酸を反応容器に入れて、少量のDMFと60gのチオニルクロライドを窒素気流下に加えた。溶液が澄む時まで混合物を攪拌しながら、70で加熱した。未反応のチオニルクロライドを減圧下に除去し、20gの4-ニトロシナモイルクロライドを得た。6.5g (0.047 mole)の4-ニトロアニリン、60mLのトルエンを窒素気流下に攪拌しながら反応容器に入れた。前記溶液にジオキサン10mL内10g (0.047 mole)の4-ニトロシナモイルクロライド溶液を窒素気流下に速めに加えた。混合物を6時間の間110で攪拌した。得られた溶液を減圧下で蒸発させ、15gの(4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナマイドを得た。

30

【0061】

1-2. (4'-アミノフェニル)-4-アミノシナマイドの製造

前記1-1で製造した5.20g (0.01 mole)の(4'-ニトロフェニル)-4-ニトロシナマイド、30mLの水および120mLのイソプロパノールを反応容器に入れた。混合物を70で攪拌しながら加熱した。5mLの濃いHClおよび30gの鉄粉末を容器に加えた。12時間後、溶液を濾過して、未反応の鉄を除去した。濾過液を濃縮して水で薄めた。得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和させて、メチレンクロライドで抽出した。メチレンクロライド層を濃縮して再結晶して、3.8gの(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナマイドを得た。

40

【0062】

1-3. ポリアミド酸共重合体の製造

前記1-2で製造した3.50g (0.0138 mole)の(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナマイド、60mLのNMPを、攪拌器が装着された反応容器に入れた。室温で5.79g (0.0138 mole)の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6-FDA)を加えて、20時間の間攪拌し続けて粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。

IR: 1782, 1722, 1650, 1633, 1372, 727 cm^{-1} 。

【0063】

2. 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1で製造したポリアミド酸共重合

50

体 (1 0 0 m g) を用いたことを除いては、前記実施例 1 の 2 と同一の方法で液晶配向液を製造した。

【 0 0 6 4 】

3 . 液晶配向膜の製造

前記 2 で製造した液晶配向液を用いて前記実施例 1 の 3 と同一の方法で液晶配向膜を製造した。

【 0 0 6 5 】

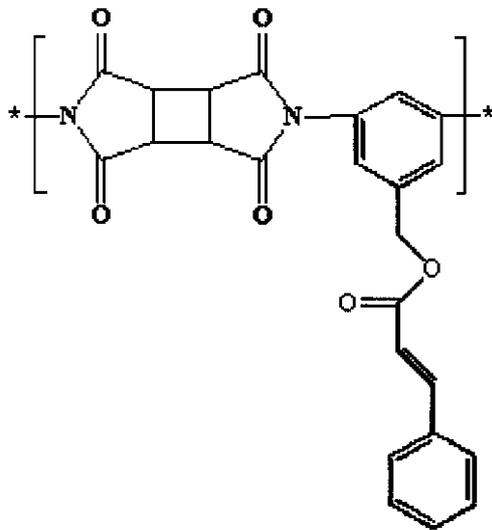
比較例 1 :

1 . ポリイミドの製造

【 0 0 6 6 】

10

【化 7】



20

【 0 0 6 7 】

1 - 1 . (E) - 3 , 5 - ジニトロベンジルシナメートの製造

5 0 m L 丸底フラスコにアセトン 3 5 m L を入れた後、ジニトロベンジルアルコール 9 . 9 0 g (5 0 m m o l) を溶かした。前記溶液にピリジン 3 . 8 7 m L (5 0 m m o l) を入れて攪拌した。アセトン 3 5 m L にシナモイルクロライド 8 . 3 3 g (5 0 m m o l) を溶かした後、滴下漏斗を用いてゆっくり前記混合物に滴下した。温度を 6 0 に上げて、1 8 時間の間反応させた。反応が終わった後にアセトンを完全に除去し、メチレンクロライドで再び溶かし、炭酸水素ナトリウム (N a H C O ₃)、塩化ナトリウム (N a C l) 水溶液でワークアップ (w o r k - u p) して硫酸マグネシウム (M g S O ₄) で水分を除去して、1 2 . 3 6 g の (E) - 3 , 5 - ジニトロベンジルシナメートを得た (収率 7 5 %) 。

30

【 0 0 6 8 】

1 - 2 . (E) - 3 , 5 - ジアミノベンジルシナメートの製造

6 0 で、1 5 0 m L のアセトンに前記 1 - 1 で製造した (E) - 3 , 5 - ジニトロベンジルシナメートを溶かした後に H ₂ O 1 0 m L を入れた。この時、白色の結晶ができるが、アセトン 6 0 m L をさらに添加して結晶を溶かした。結晶が完全に溶けた後に F e 2 1 g を入れてよく分散するように 5 分程度攪拌した後、未反応の鉄を除去して H C l 1 m L をゆっくり入れた。3 0 分程度反応を進行させた後、同量の鉄と H C l をもう一度入れた後に 1 8 時間の間反応を進めた。反応を終結させて濾過器を介して鉄を濾過し、溶媒を完全に除去した後、メチレンクロライドで再び溶かした。この溶液を水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムでワークアップ (w o r k - u p) した後に硫酸マグネシウムで水を除去した後、溶媒を除去して 7 g の (E) - 3 , 5 - ジアミノベンジルシナメートを得た (収率 6 0 %) 。

40

【 0 0 6 9 】

50

1 - 3 . ポリアミド酸の製造

前記 1 - 2 で製造した (E) - 3 , 5 - ジアミノベンジルシナメート 3 . 5 g (1 3 m m o l) を N - メチル - 2 - ピロリドン 2 4 . 2 4 g (2 0 重量 %) に完全に溶ける時まで攪拌した後、1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタン - テトラカルボン酸二無水物 (C B D A) 2 . 5 6 g (1 3 m m o l) を入れた後に氷浴下で 1 2 時間反応させた。すべての反応は N₂ 雰囲気下で進行させた。反応を終了させて、H₂O に沈殿させてポリアミド酸を得た。

【 0 0 7 0 】

1 - 4 . ポリイミドの製造

前記 1 - 3 で製造したポリアミド酸の溶液 2 g (P A A : 0 . 4 g 、 N M P : 1 . 6 g) に無水酢酸 0 . 4 3 5 g (P A A 反復単位 : 無水酢酸 = 1 : 5) をいれ、ピリジン 0 . 2 0 1 m L (A c₂O / ピリジン = 2 / 1 体積比) を添加後、1 2 時間反応させた。反応終了後にメタノール中に沈殿させてポリイミドを得た。

【 0 0 7 1 】

2 . 液晶配向液の製造

前記実施例 1 のポリアミド酸共重合体の代わりに前記 1 で製造したポリイミド (1 0 0 m g) を用いたことを除いては、前記実施例 1 の 2 と同一の方法で液晶配向液を製造した。

【 0 0 7 2 】

3 . 液晶配向膜の製造

前記 2 で製造した液晶配向液をインジウムスズ酸化物 (I T O) 電極が塗布されたガラス基板の上に 8 0 n m 厚さでコーティングした後、ガラス基板を 8 0 ° で 3 分以内乾燥して溶媒を除去した。前記乾燥された塗膜を再び 2 0 0 ° 以上で 1 5 分以上熱処理した。前記熱処理した塗膜面に波長範囲が 1 5 0 ~ 4 5 0 n m 領域の紫外線を照射して配向処理をした。配向処理されたガラス基板 2 枚を配向処理された面が互いに対向するようにして接合した。この時、接合された 2 つのガラス基板の間の距離、すなわちギャップが 6 0 ~ 9 0 μ m になるものと、4 ~ 5 μ m になるもの、この 2 種を製造した。ギャップが 6 0 μ m 以上になるセルは両面テープを用いて接合する方法を用い、5 μ m 以下になるセルはボールスペースまたはコラムスペースをガラス基板面に形成した後、UV シーラントを用いて、固定する方法で一定のギャップを維持する試験セルを製造した。前記セルに毛細管現象を用いて液晶を注入して液晶配向膜を製造した。

【 0 0 7 3 】

実験例 1 : 本発明に係る液晶配向膜の初期配向性評価

本発明に係る液晶配向膜の初期配向性を評価するために、下記のような実験を行った。

【 0 0 7 4 】

前記実施例 1 ~ 2 および比較例 1 で製造された液晶配向膜を偏光板がついているライトボックスの上に置き、他の偏光板をその上に置いて 2 つの偏光板が垂直方向になるようにして配向膜の液晶配向性を観察した。液晶配向性は液晶の流れの跡と光漏れの程度で評価した。

【 0 0 7 5 】

結果は下記表 1 に示した。

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

表 1

配向膜	1 0 秒露光	5 0 秒露光	2 5 0 秒露光
実施例 1	非常に優秀	非常に優秀	優秀
実施例 2	非常に優秀	非常に優秀	優秀
比較例 1	良好	良好	非常に不良

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

表 1 に示されるように、本発明に係る液晶配向膜の場合（実施例 1 ~ 2）、肉眼観測時の欠陥が全くない優れた配向状態を示した。また、比較例 1 の場合も初期配向状態は良好であった。

【 0 0 7 8 】

実験例 2：本発明に係る液晶配向膜の熱安定性評価

本発明に係る液晶配向膜の熱安定性を確認するために、下記のような実験を行った。

【 0 0 7 9 】

前記実施例 1 ~ 2 の液晶配向膜の製造過程でスピコーティング後、溶媒を乾燥させて、露光処理と熱処理が終わった後に単板を 280 で 30 分間熱処理をした後、液晶配向膜を製造して液晶の配向状態で単板の熱安定性を評価した。

10

【 0 0 8 0 】

前記比較例 1 で製造した液晶配向膜は 140、160、180 で 1 時間熱処理をした後、液晶配向膜を製造して、液晶の配向状態で単板の熱安定性を評価した。

【 0 0 8 1 】

本発明に係る液晶配向膜の熱安定性は図 1 に示し、比較例 1 で製造した液晶配向膜の熱安定性は図 2 に示した。

【 0 0 8 2 】

図 1 に示すように、本発明に係る液晶配向膜の場合、280 で 30 分間熱処理をした後にも初期配向状態をそのまま維持した。

20

【 0 0 8 3 】

反面、比較例 1 で製造した液晶配向膜は、図 2 に示すように、初期配向状態は比較的優れていたが、熱処理温度が高まるほど白点として見える回位 (disclination) の数が増加して、熱によって液晶配向性が低下し、熱安定性が改善されなかった。これは、側鎖型の液晶配向膜の高分子主鎖に熱安定性の高い物質を適用しても熱安定性を改善できないことを意味する。

【 0 0 8 4 】

したがって、本発明に係る液晶配向膜は、光照射中に副反応として発生する分子鎖の切断物を揮発させたり、配向膜分子鎖に固定することによって、液晶ディスプレイの残像を抑制するのに効果的であることがわかる。

30

【 図面の簡単な説明 】

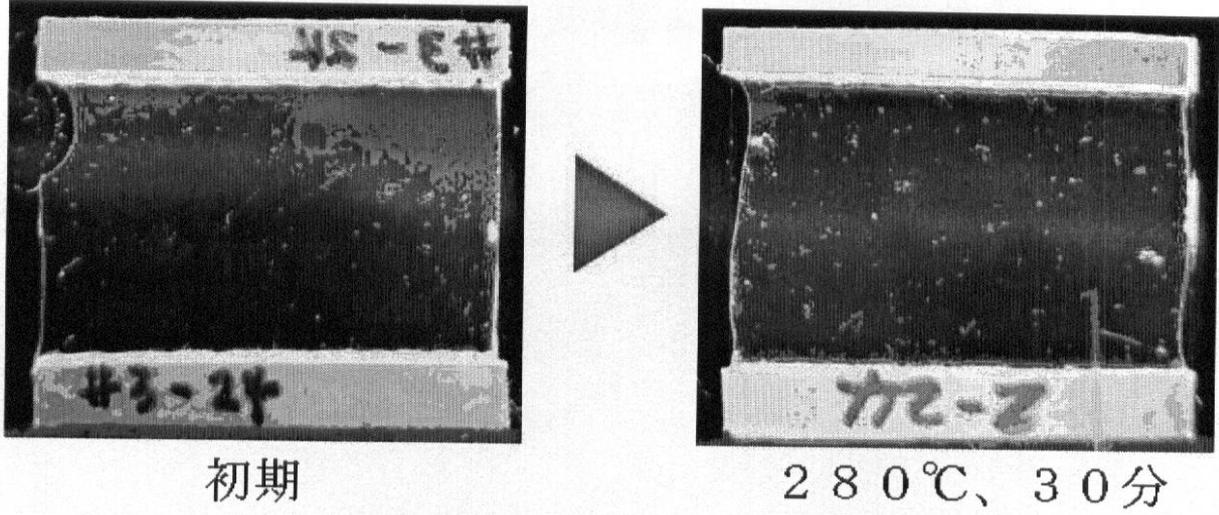
【 0 0 8 5 】

【 図 1 】本発明に係る液晶配向膜の熱安定性を示す図である。

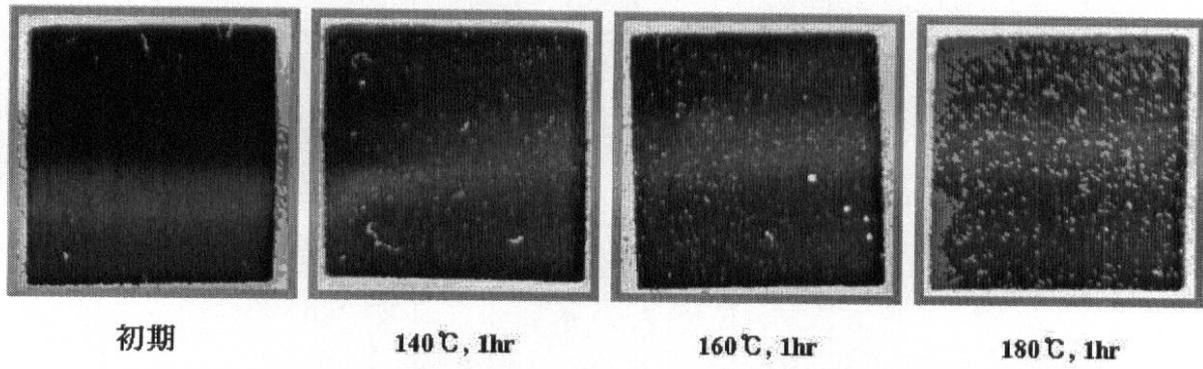
【 図 2 】比較例 1 で製造した液晶配向膜の熱安定性を示す図である（黒い四角形領域は偏光された紫外線が照射され、液晶が配向された部分であり、外側の灰色の部分は液晶配向されない部分である）。

【 図 3 】本発明の液晶配向膜の製造方法により、製造された液晶配向膜と従来の方法で製造された液晶配向膜の液晶配向性を比較して示した図である。

【 図 1 】



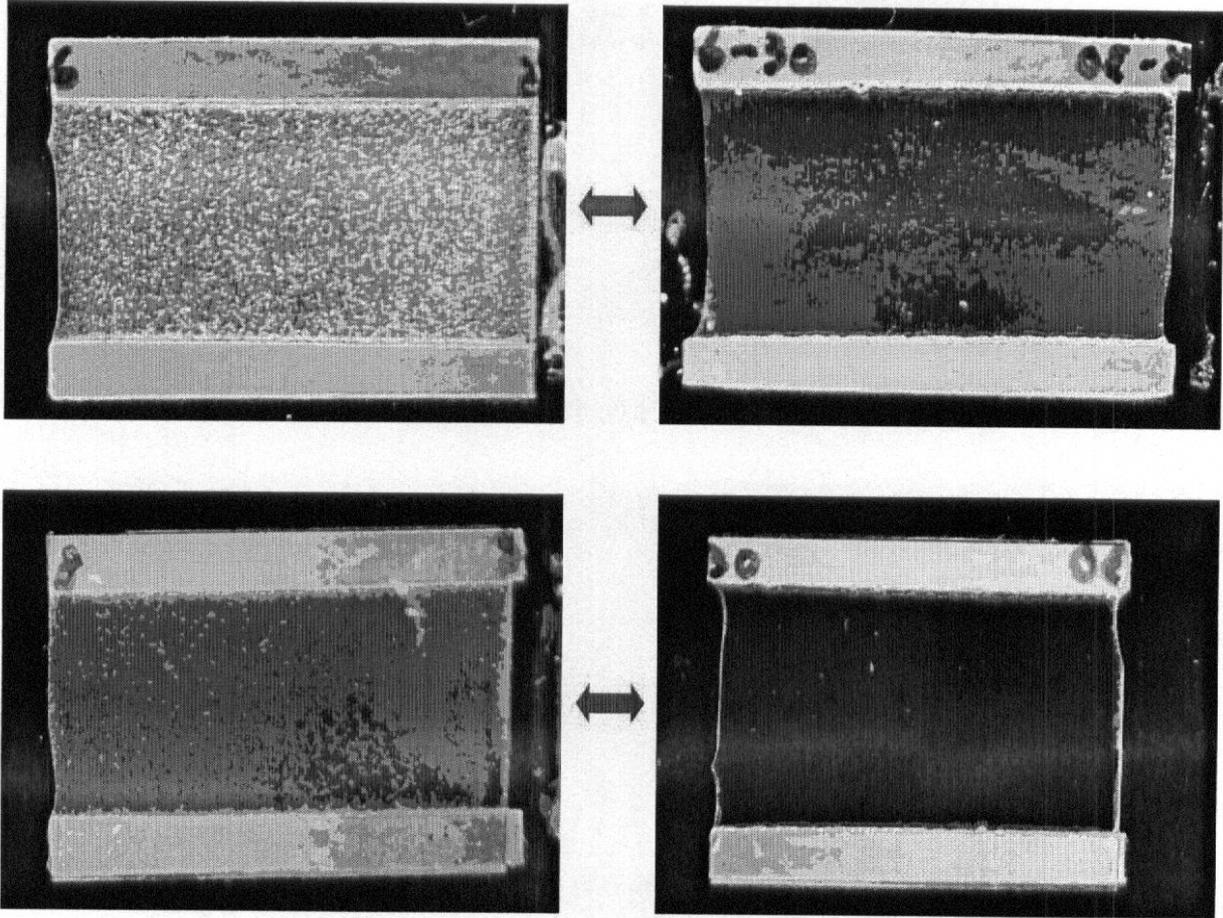
【 図 2 】



【図3】

<既存工程の適用結果>

<本発明に係る工程適用結果>



254nmで600mJ/cm²で照射

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/005129
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09K 19/56(2006.01)</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K, G02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN (CA) eKIPASS (KIPO internal), USPAT, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KUMAR, S. et al, A method for liquid crystal alignment using in situ ultraviolet exposure during imidization of polyimide. Applied Physics Letters, 7 December 1998, Vol. 73, No. 23, pages 3372-3374 See the whole document.	1-9
A	US 5936691 A (KENT STATE UNIVERSITY) 10 August 1999 See column 4-7.	1-9
A	WO 2004-072720 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26 August 2004 See page 11 example 1.	1-9
A	JP 2003-307736 A (JSR CORP.) 31 October 2003 See [0070]-[0076].	1-9
A	JP 10-73821 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 17 March 1998 See [0034]-[0049].	1-9
-----End of documents-----		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 FEBRUARY 2007 (26.02.2007)		Date of mailing of the international search report 26 FEBRUARY 2007 (26.02.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer OH, Se Zu Telephone No. 82-42-481-8156 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/005129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US05936691	10.08.1999	None	
W02004072720A1	26.08.2004	JP16264354	24.09.2004
JP15307736	31.10.2003	CN1263825C CN1442466A EP1336636A1 EP1336636B1 JP3849138B2 KR1020030069105 TW247794B US20040009310A1 US6887534BB	12.07.2006 17.09.2003 20.08.2003 03.05.2006 22.11.2006 25.08.2003 21.01.2006 15.01.2004 03.05.2005
JP10073821	17.03.1998	JP3603292B2 KR1019980019150	22.12.2004 05.06.1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ビュン - ヒュン・イ
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・305 - 751・ユソン - グ・ソンガン - ドン・
(番地なし)・ソンガン・グリーン・アパート・302 - 904

(72)発明者 ヒェ - ウォン・ジョン
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・305 - 340・ユソン - グ・ドリョン - ドン・
(番地なし)・エルジー・ケミストリー・パートナー・アパート・2 - 302

(72)発明者 ユン - ジョン・イ
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・302 - 756・ソ - グ・ガルマ・2 - ドン・
(番地なし)・キョンスン・クン・マウル・アパート・107 - 1306

Fターム(参考) 2H090 HB08Y HC05 HC13 HC15 MB12 MB13
4J043 PC146 QB31 RA05 SA02 SA06 SA47 SA63 SA64 SB01 TA22
TA47 TB01 UA131 UA132 UB052 UB161 UB221 VA021 VA062 YA06
ZA09 ZA11 ZA12 ZB11

专利名称(译)	生产液晶取向薄膜的方法，由此产生的液晶取向薄膜和液晶显示器		
公开(公告)号	JP2009517716A	公开(公告)日	2009-04-30
申请号	JP2008543200	申请日	2006-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
[标]发明人	キユンジユンキム ビユンヒユンイ ヒエウオンジョン ユンジョンイ		
发明人	キユン-ジユン-キム ビユン-ヒユン-イ ヒエ-ウオン-ジョン ユン-ジョン-イ		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	C09D179/08 C08G73/14 C08G73/16 G02F1/133723 G02F1/133788 Y10T428/10 Y10T428/1005		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08G73/10		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HC05 2H090/HC13 2H090/HC15 2H090/MB12 2H090/MB13 4J043/PC146 4J043/QB31 4J043/RA05 4J043/SA02 4J043/SA06 4J043/SA47 4J043/SA63 4J043/SA64 4J043/SB01 4J043/TA22 4J043/TA47 4J043/TB01 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UB052 4J043/UB161 4J043/UB221 4J043/VA021 4J043/VA062 4J043/YA06 4J043/ZA09 4J043/ZA11 4J043/ZA12 4J043/ZB11		
代理人(译)	塔奈澄夫		
优先权	1020050116611 2005-12-01 KR		
其他公开文献	JP4932850B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及液晶取向膜的制造方法，由该方法制造的液晶取向膜以及包含该液晶取向膜的液晶显示装置。由本发明的液晶取向膜的制造方法制造的液晶取向膜，诱导定向和与聚酰胺酸的聚合物具有紫外光链流动性照射而不通过酰亚胺化步骤聚酰胺酸共聚物打算然后通过热处理进行酰亚胺化，热稳定性优异，不产生余像，并且还获得优异的液晶取向性。



INITIAL