

(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2008-522238

(P2008-522238A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1337 (2006.01)	G 0 2 F 1/1337 5 2 0	2 H 0 9 0
C 0 8 G 61/02 (2006.01)	C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 2

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-544269 (P2007-544269)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月2日 (2005.12.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月1日 (2007.6.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2005/004096
 (87) 国際公開番号 W02006/059884
 (87) 国際公開日 平成18年6月8日 (2006.6.8)
 (31) 優先権主張番号 10-2004-0101102
 (32) 優先日 平成16年12月3日 (2004.12.3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(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
 グデウングボグ・ヨイドードング・20

(74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄

(74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

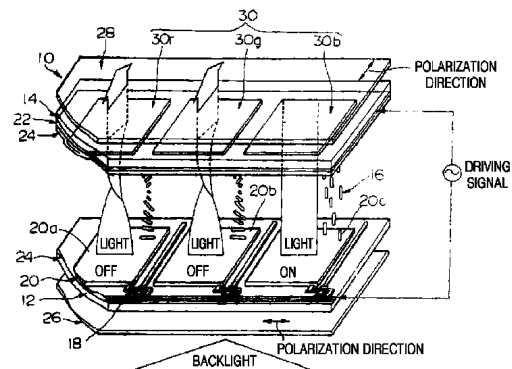
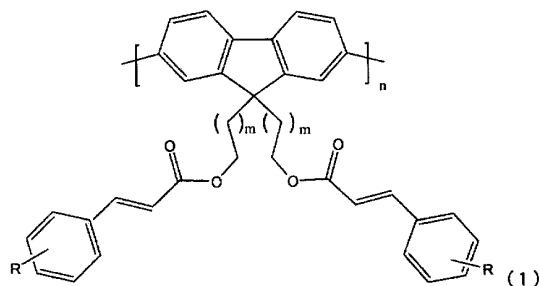
(72) 発明者 ビュン・ヒュン・イ
 大韓民国・テジョン・シティ・305-7
 51・ユソング・ソングアン・ドン・(番
 地なし)・ソングアン・グリーン・アパート
 ・302-904

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反応性化合物、それを利用した液晶配向膜、その製造方法及び該配向膜を備えた液晶表示素子

(57) 【要約】

本発明は、下記式(1)：



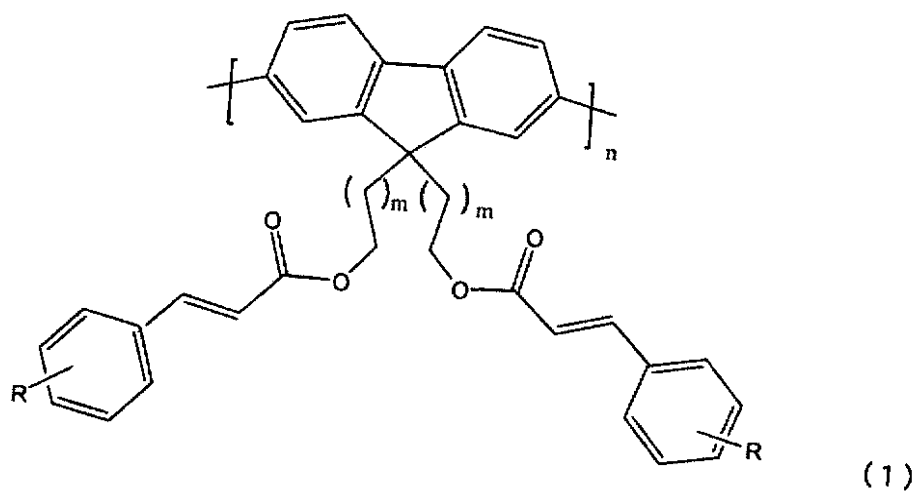
(式(1))で、 n は、20ないし1000の整数であり、 m は、1ないし5の整数であり、 R は、水素、CN、炭素数1ないし5のアルキルオキシ基、ハロゲン原子、またはマレイミド基である)で表示される光反応性化合物、該化合物を利用した液晶配向膜、該配向膜の製造方法及び該配向膜を備えた液晶表示素子を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) :

【化 1】



10

20

(前記式 (1) で、

n は、20 ないし 1000 の整数であり、

m は、1 ないし 5 の整数であり、

R は、水素原子、CN、炭素数 1 ないし 5 のアルキルオキシ基、ハロゲン原子、またはマレイミド基である)

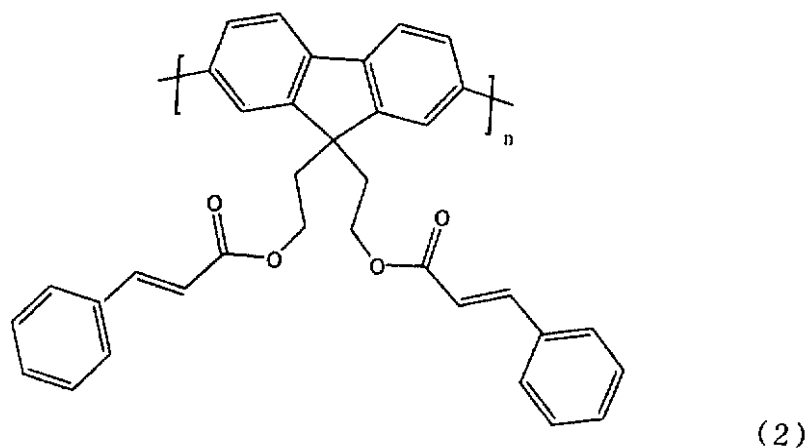
で表示される光反応性化合物。

【請求項 2】

前記式 (1) :

の化合物が、下記式 (2) :

【化 2】



30

40

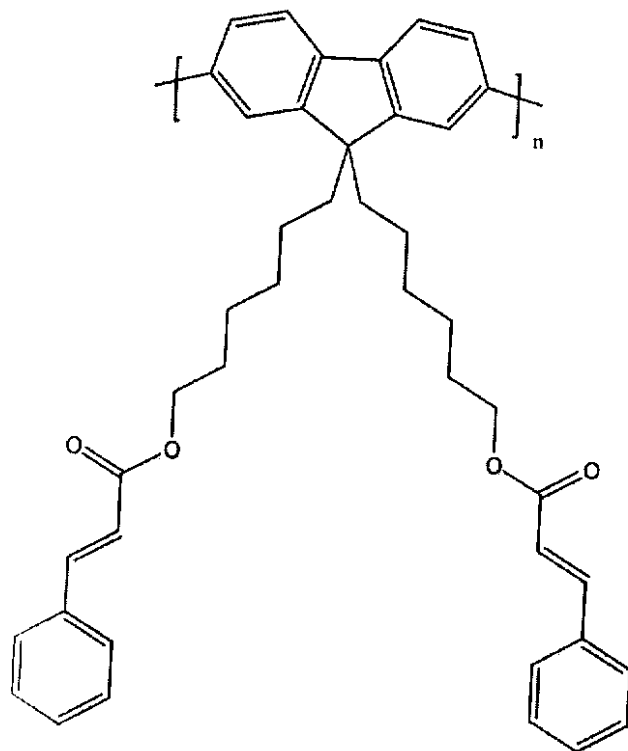
(前記式 (2) で、n は、20 ないし 1000 の整数である)

で表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光反応性化合物。

【請求項 3】

前記式 (1) の化合物が、下記式 (3) :

【化 3】



(3)

10

20

30

40

50

(前記式(3)で、 n は、20ないし1000の整数である)
で表示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光反応性化合物。

【請求項4】

請求項1ないし3の何れか1項に記載の化合物を利用して製造されたことを特徴とする液晶配向膜。

【請求項5】

(a) 請求項1ないし3の何れか1項に記載の化合物を基板上に塗布する工程と、
(b) 偏光紫外線を照射して、前記化合物を二量化させることによって配向膜を形成する工程と、
(c) 前記配向膜のガラス遷移温度以下の温度でアニーリングする工程と、
を含む液晶配向膜の製造方法。

【請求項6】

化合物は、前記式(2)の化合物であり、 n は、20ないし1000である場合に、前記アニーリング工程の温度は、120ないし150であることを特徴とする請求項5に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項7】

前記化合物が、前記式(3)の化合物であり、 n は、20ないし1000である場合に、前記アニーリング工程の温度は、120ないし150であることを特徴とする請求項5に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項8】

前記アニーリング工程の時間が、0.5分ないし100分であることを特徴とする請求項5に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項9】

請求項4に記載の配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、液晶表示素子に係り、さらに詳細には、光反応によって配向性を有し、フルオレンを主鎖に含むため、配向制御力に優れた光反応性化合物、それを利用した液晶配向膜、その製造方法及び該配向膜を備えた液晶表示素子に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近来、液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display: TFT-LCD) は、軽く、電力消費が少ないという長所を有しており、ブラウン管を代替可能な最も競争力のあるディスプレイとして登場している。特に、薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) によって駆動される TFT-LCD は、それぞれの画素を独立的に駆動させるために、液晶の応答速度に非常に優れており、高画質の動画が実現できるので、現在、ノート型 PC、壁掛け型 TV などに次第に応用範囲を拡張している。

10

【 0 0 0 3 】

一般的なカラー TFT-LCD の製造時に、ガラス基板上に TFT 駆動素子及び ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極を積層し、次いで、配向膜を積層して、セルの下部基板を形成する。一对の上下基板の内面には、その間に液晶材料を注入するためのスペースが、シーラントによって形成される。ガラス基板の外面には、偏光フィルムが取り付けられ、最終的に、この一对の基板の間に液晶材料が注入及び硬化されて、LCD セルが製造される。

20

【 0 0 0 4 】

このような TFT-LCD で、液晶が光スイッチとして使用されるためには、ディスプレイセルの最も内側に TFT が形成された層上に液晶が所定方向に初期配向されねばならないが、そのために液晶配向膜を使用している。

【 0 0 0 5 】

前記配向膜の製造方法としては、基板上に形成されたポリイミド樹脂などの高分子樹脂膜を布などで一方向に擦る摩擦処理、または二酸化硅素 (SiO_2) を傾斜蒸着して形成する方法が知られているが、前記摩擦処理を利用して製造された配向膜の場合、摩擦時の接触により発生しうる不純物による汚染、及び静電気の発生による製品の収率低下、コントラストの低下などの問題点があり、前記傾斜蒸着を利用する方法の場合には、製造コストが高くなり、大面積に形成し難いので、大型の液晶表示素子には不適當であるという問題点があった。

30

【 0 0 0 6 】

これを解決するために、光照射により光重合を起こして、高分子の配列を誘導して液晶を配向させる、光重合型配向材を利用した非摩擦工程による配向方法が開発された。このような非摩擦工程の代表的な例が、M. Schadt ら (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, 1992, 2155)、Dae S. Kang ら (米国特許第 5,464,669 号明細書)、Yuriy Reznikov (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1995, L1000) で発表した光重合による光配向である。光配向とは、先偏光された紫外線 (Ultra Violet: UV) によって、高分子に結合された感光性グループが光反応を起こし、この過程で、高分子の主鎖が所定方向に配列することによって、結局、液晶が配向されるメカニズムを言う。

40

【 0 0 0 7 】

特開平 11-181127 (1999.7.6) には、アクリレート、メタクリレートなどの主鎖に桂皮酸基などの感光性基を結合した構造を含む側鎖を有する高分子型配向膜の製造方法及び、それにより製造された配向膜が開示されているが、摩擦により製造された配向膜に比べて配向制御力が低く、ねじれ角が 88° 程度であり、コントラストが低下して、高品質の画質が得られ難いという短所があった。

【 0 0 0 8 】

また、韓国特許公開 1998-78124 号公報 (1998.11.16) にも、桂皮

50

酸系の感光性高分子が開示されているが、前記と同様に、コントラスト比が依然として低いという問題点があった。

【特許文献 1】米国特許第 5,464,669 号明細書

【特許文献 2】特開平 11-181127

【特許文献 3】韓国特許公開 1998-78124 号公報

【非特許文献 1】M. Schadt (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, 1992, 2155)

【非特許文献 2】Yuriy Reznikov (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1995, L1000)

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明が解決しようとする技術的課題は、ねじれ角が 89° 以上であり、配向制御力に優れた液晶配向膜を製造できる光反応性化合物を提供することである。

【0010】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記光反応性化合物を利用して製造された液晶配向膜を提供することである。

【0011】

本発明が解決しようとするさらに他の技術的課題は、前記液晶配向膜の製造方法を提供することである。

20

【0012】

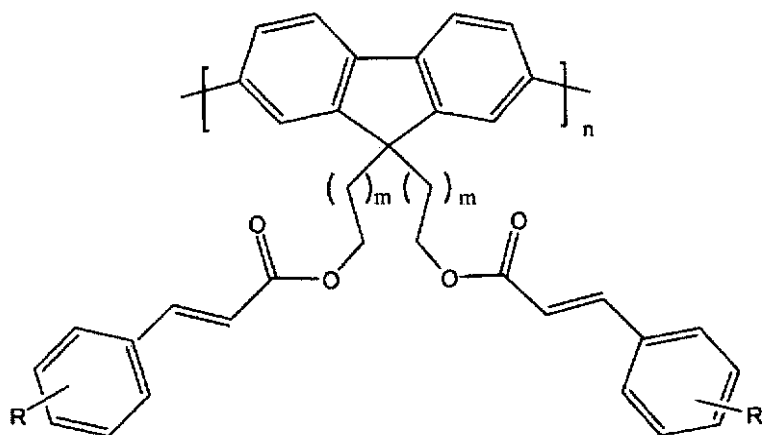
本発明が解決しようとするさらに他の技術的課題は、前記液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、前記技術的課題を解決するために、下記化学式 (1)：

【化 1】



30

40

(前記式 (1) で、 n は、20 ないし 1000 の整数であり、 m は、1 ないし 5 の整数であり、 R は、水素、 CN 、炭素数 1 ないし 5 のアルキルオキシ基、ハロゲン原子、またはマレイミド基である)

で表示される光反応性化合物を提供する。

【0014】

本発明は、前記他の技術的課題を解決するために、前記本発明に係る化合物を利用して製造されたことを特徴とする液晶配向膜を提供する。

【0015】

本発明は、前記さらに他の技術的課題を解決するために、(a) 請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の化合物を基板上に塗布する工程と、(b) 偏光紫外線を照射して、前

50

記化合物を二量化させることによって配向膜を形成する工程と、(c)前記配向膜のガラス遷移温度以下の温度でアニーリングする工程と、を含む液晶配向膜の製造方法を提供する。

【0016】

本発明は、前記さらに他の技術的課題を解決するために、前記本発明に係る液晶配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に係る光反応性化合物は、主鎖がフルオレンを含むため、液晶との相互作用に優れ、分子構造の直線性が強いという特徴を有する。また、配向膜を製造した後、偏光UVの照射により、桂皮酸基が二量化されて、1次分子配向性を帯びた後に、前記配向膜のガラス遷移温度より低い温度でアニーリング過程を経れば、前記光反応に参加していない桂皮酸を有するフルオレン化合物と、光反応によって1次配向されたフルオレン化合物との相互作用により、2次的な分子配向性を帯びる。したがって、本発明に係る配向膜は、1次分子配向及び2次分子配向により配向性が強化されるという効果を有し、これにより、配向制御力を増大させうる。

10

【0018】

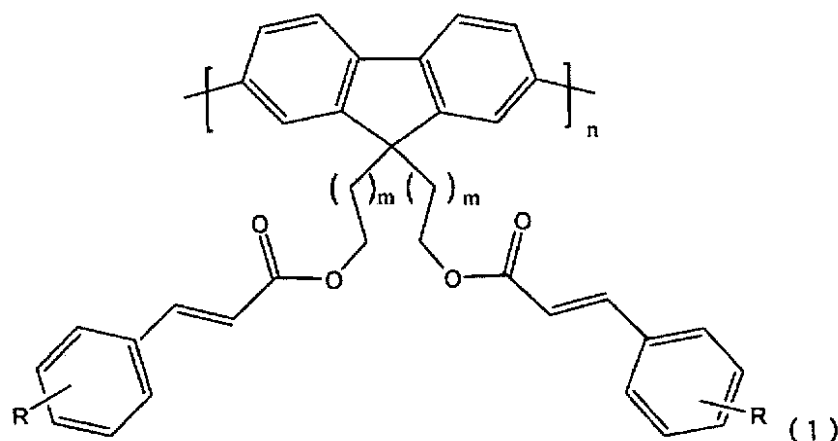
前記配向制御力とは、液晶が配向膜によって受ける非等方的な相互作用力を意味し、これは、ねじれ角により測定が可能である。前記ねじれ角とは、配向処理された液晶セルの一面上の液晶分子のディレクタと対応面上の液晶分子のディレクタとがなす角を意味し、摩擦により製造された液晶配向膜の場合には、90°であることに對し、従来の光反応性液晶配向膜の場合には、配向制御力が低いため、前記ねじれ角の限界が88°であった。しかし、本発明に係る液晶配向膜の場合には、88~90°であり、従来の光反応性液晶配向膜の場合より1.5°以上大きくなったねじれ角が得られ、これにより、コントラスト比が向上して、優れた品質の画像が得られる。

20

【0019】

本発明に係る光反応性化合物は、下記式(1)：

【化2】



30

40

(前記式(1)で、

nは、20ないし1000の整数であり、

mは、1ないし5の整数であり、

Rは、水素、CN、炭素数1ないし5のアルキルオキシ基、ハロゲン原子、またはマレイミド基である)

で表示される化合物であることを特徴とする。

【0020】

前記nが1000を超えるとときには、主鎖の移動性が非常に低下するので、アニーリン

50

グ時に 2 次分子配向効果が低くて、望ましくない。

【 0 0 2 1 】

一方、前記 m が 5 を超える場合には、アルキルチェーンが非常に長くなって、反応密度が低下するという問題点があって、望ましくない。

【 0 0 2 2 】

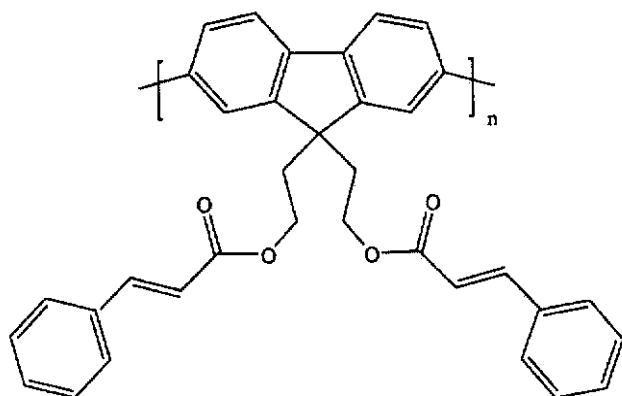
また、前記 R は、水素、C N、炭素数 1 ないし 5 のアルキルオキシ基、ハロゲン原子またはマレイミド基でありうるが、前記 R が、C N、炭素数 1 ないし 5 のアルキルオキシ基、ハロゲン原子またはマレイミド基である場合には、液晶分子のプレチルト角を向上させるという長所がある。

【 0 0 2 3 】

10

本発明に係る光反応性化合物は、下記化学式 (2) の化合物でありうる。

【 化 3 】



20

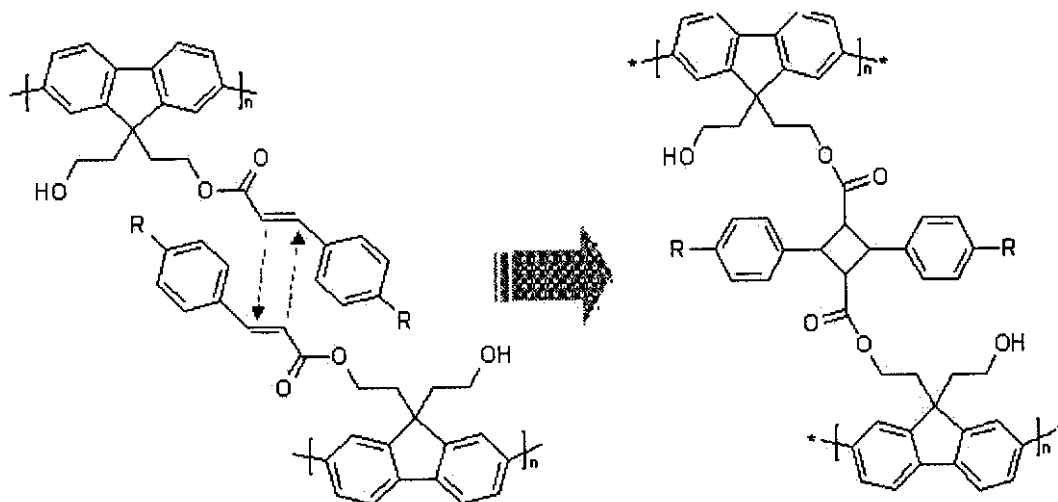
(前記化学式 (2) で、 n は、 2 0 ないし 1 0 0 0 の整数である)

【 0 0 2 4 】

前記化学式 (2) の化合物で液晶配向膜を製造した場合、偏光 UV を照射すれば、下記反応式 (1) のような二量化反応が起こって、 1 次的な分子配向性を有する。

【 化 4 】

30

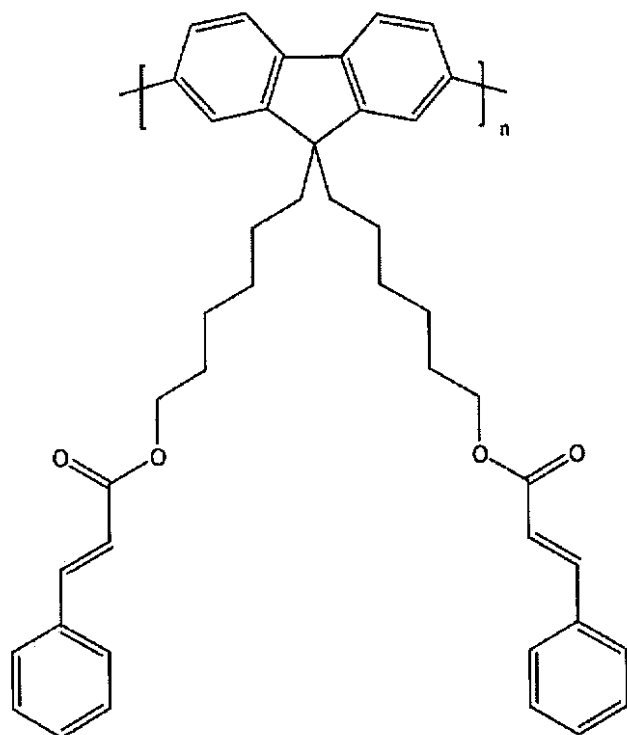


40

【 0 0 2 5 】

本発明に係る光反応性化合物は、下記化学式 (3) の化合物でありうる。

【化 5】



10

20

(前記化学式(3)で、 n は、20ないし1000の整数である)

【0026】

前記化合物で、アルキル基が長くなるほど液晶相が発現され、光反応基に柔軟性を付与する特性が表れる。ただし、前述したように、アルキル基の炭素数が5より大きい場合、むしろ液晶性が低下して望ましくない。

【0027】

本発明に係る液晶表示素子用の配向膜は、前記光反応性化合物を溶解させた溶液を、透明電極を備えた基板上に塗布し、溶媒を除去して膜を形成した後に、所定方向に偏光された偏光UVを照射して、膜の表面に異方性を付与した後、前記配向膜のガラス遷移温度より低い温度でアニーリングして、2次的な配向性を付与することによって製造できる。

30

【0028】

前記配向膜の製造方法は、(a)前記化学式(1)ないし(3)の光反応性化合物を基板上に塗布する工程と、(b)偏光UVを照射して、前記化合物を二量化させることによって配向膜を形成する工程と、(c)前記配向膜のガラス遷移温度以下の温度でアニーリングする工程と、を含むことを特徴とする。

【0029】

前記本発明に係る化合物の溶解に使用される有機溶媒は、特別に制限されるものではなく、例えば、クロロベンゼン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、トルエン、クロロホルム、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。前記光反応性化合物を溶解させた溶液を基板上に塗布する工程も特別に制限されないが、スピンコーティングまたはプリンティング方法などを使用でき、ITOガラス基板に500~1,000の厚さに塗布して配向膜を形成する。

40

【0030】

このように、ITOガラス基板に塗布された配向膜は、約140で30分間乾燥させるが、必要に応じて、さらに高い温度で1時間以上加熱して溶媒を除去してもよい。

【0031】

次いで、約1KWの強度のUVランプを利用して、偏光器を利用して先偏光させた偏光UVを、その表面に約1分~20分間照射させることによって、桂皮酸基を二量化させて

50

１次分子配向をさせた後、前記配向膜のガラス遷移温度より低い温度でアニーリングすることによって２次分子配向させる。

【００３２】

本発明で使用する光反応性化合物が、前記化学式（２）の化合物であり、 n が２０ないし１００である場合に、前記アニーリング工程の温度は、１２０ないし１５０であることが適当であり、本発明に使用される光反応性化合物が、前記化学式（３）の化合物であり、 n が２０ないし１００である場合に、前記アニーリング工程の温度は、１２０ないし１５０であることが適当である。

【００３３】

本発明に係る液晶配向膜の製造方法で、前記アニーリング工程の時間は、０．５分ないし１００分であることが望ましいが、０．５分未満であるときには、２次的な分子配向効果が小さく、１００分を超えるとときには、２次的な配向効果がほぼ無くなるという傾向にある。

10

【００３４】

図１には、本発明に係る液晶表示素子の一例を示した。図１に示すように、本発明に係るカラー液晶表示素子１０は、対向配置された一对の基板１２、１４、それらの間に封入された液晶１６、一方の基板１２に形成された液晶駆動素子１８、その液晶駆動素子１８に接続された透明電極（画素電極）２０ a 、２０ b 、２０ c 、その透明電極２０に対向して、他方の基板１４に形成された対向電極２２、液晶１６を支持する配向膜２４、一对の各基板１２、１４に形成された偏光フィルタ（下部偏光フィルタ２６、上部偏光フィルタ２８）、基板１４に形成されたカラーフィルタ３０ r 、３０ g 、３０ b を備えて構成されている。

20

【００３５】

基板１２、１４としては、一般的な液晶表示素子に利用されるものを利用でき、ガラス基板以外にセラミック製など、各種のものを利用できる。また、その形状も製品化された液晶表示素子に対応するものが利用され、平面長方形のものなど、任意の形状のものが使用される。

【００３６】

液晶１６は、電圧の印加により分子の配向状態を変えるものであって、例えば、図１で一例として示すＴＮ方式の液晶においては、電圧が印加されないときには、９０°ねじれた分子の列が、電圧を印加することによって直立して、ねじれが解除されることである。また、図１に示されていないが、両配向膜２４の間には、微粒子などからなるスペーサが介在され、そのスペーサにより液晶が封入される間隔が所定の長さに維持される。

30

【００３７】

液晶駆動素子１８には、ＴＦＴ等が利用され、駆動信号により液晶に印加される電圧を制御するものである。

【００３８】

透明電極２０は、他方の基板１４に形成される対向電極２２と対をなし、液晶駆動素子１８からの電圧を液晶１６に印加するものであって、一般的に、ＩＴＯ膜などが利用される。前記液晶駆動素子１８及び透明電極２０ a 、２０ b 、２０ c は、各画素ごとに設置されるが、対向電極２２は、一般的に各画素に共通的な共通電極として構成される。

40

【００３９】

偏光フィルタ２６、２８は、直線偏光を放射する機能を有するフィルムであり、図示した液晶表示素子１０においては、各基板１２、１４に形成される下部フィルタ２６及び上部フィルタ２８では、その偏光方向が相対的に９０°外れて設置される。

【００４０】

カラーフィルタ３０は、カラー液晶表示素子に利用されるものであって、通常、各画素ごとに赤色、緑色、青色の３色のカラーフィルタが利用されて１組になっており、カラー液晶表示素子においては、これらの３色の組み合わせによって多種の色彩を表現する。

【００４１】

50

以下、望ましい実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明が、これによって制限されるものではない。

【実施例】

【0042】

(実施例1)

1 - (1) 単量体の合成

2 - (2 - プロモエトキシ) テトラヒドロ - 2 H - ピラン 5 g と、2, 7 - ジブロモフルオレン 3 g とを 1 : 2.4 当量比で DMSO / NaOH 50 wt % の水溶液で常温で 24 時間反応させた。このとき、相変化触媒として塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを使用して反応させた後、塩化メチレンで抽出して溶媒を除去した。残留物は、SiO₂ クロマトグラフィ (EA : n - ヘキサン) を利用して精製し、2 - [2 - (2, 7 - ジブロモフルオレン - 9, 9' - イル) エトキシ] パーヒドロ - 2 H - ピラン 4 g を得た (収率 : 50 %)。

NMR データ

1.25 - 1.46 (m, 12 H), 2.35 - 2.37 (t, 4 H), 2.70 - 2.72 (m, 2 H), 3.13 - 3.15 (m, 2 H), 3.24 - 3.26 (m, 2 H), 3.45 - 3.47 (m, 2 H), 4.10 - 4.27 (t, 2 H), 7.44 - 7.62 (m, 6 H)

【0043】

1 - (2) 重合体の合成

アルゴン雰囲気下で、前記で製造された単量体 1.8 g を精製したトルエン 10 ml に溶解させた後、2.2 当量の Ni(COD)₂、2, 2' - ビピリジル、1, 5 - COD を精製した DMF / トルエン (体積比 = 1 : 2) に溶解させ、80 ° で 30 分間攪拌した溶液に滴加した。前記混合溶液を 80 ° で 3 日間さらに反応させた後、常温で冷却させ、この溶液を HCl : アセトン : MeOH (体積比 = 1 : 1 : 2) 溶液に加えて沈殿物を得て、メチルアルコールに再沈殿させて、重合体 1.0 g を得た (収率 : 55 %)。前記重合体の重量平均分子量は、約 45,000 である。

【0044】

1 - (3) 光反応性化合物の合成

N - メチルピロリドン 30 ml に反応塩基としてピリジン 0.5 ml を混合した溶液に、前記で得られた重合体 0.7 g を溶解させた後、塩化シンナモイルを 1 : 2.4 の当量比で滴加して 50 ° で反応させた。8 時間反応させた後、前記溶液をメチルアルコールに沈殿させて、光反応性化合物 0.5 g を得た (収率 : 71 %)。

NMR データ

2.15 - 2.17 (t, 4 H), 3.80 - 3.85 (m, 4 H), 6.14 - 6.18 (m, 1 H), 7.27 - 7.86 (m, 18 H)

【0045】

(実施例2)

2 - (1) 6 - プロモヘキシル桂皮酸の合成

THF 50 ml に、反応塩基としてトリエチルアミン 5 ml を混合した溶液に 6 - プロモヘキサノール 7 g を溶解させた後、0 ° で塩化シンナモイルを滴加して反応させた。前記反応結果物をろ過し、溶媒の除去後の残留物を、SiO₂ クロマトグラフィ (EA : n - ヘキサン = 1 : 5) を利用して精製して、6 - プロモヘキシル桂皮酸 8 g を得た (収率 : 53 %)。

NMR データ

1.44 - 1.91 (m, 8 H), 3.41 - 3.44 (t, 2 H), 4.20 - 4.23 (t, 2 H), 6.42 - 6.47 (m, 1 H), 7.37 - 7.55 (m, 5 H), 7.67 - 7.72 (m, 1 H)

【0046】

2 - (2) 単量体の合成

10

20

30

40

50

前記で製造された 6 - プロモヘキシル桂皮酸 8 g と 2 , 7 - ジブロモフルオレンとを、1 : 2.4 当量比で DMSO / NaOH 50 wt % の水溶液で常温で 24 時間反応させた。このとき、相変化触媒として塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを使用して反応させた後、塩化メチレンで抽出して溶媒を除去した。残留物は、SiO₂ クロマトグラフィ (EA : n - ヘキサン) を利用して精製し、9 , 9' - ビス (シンナモイルヘキシル) - 2 , 7 - ジブロモフルオレン 2 g を得た (収率 : 20 %)。

NMR データ

1.28 - 1.68 (m, 16H), 1.81 - 1.99 (m, 4H), 3.45 - 3.68 (m, 4H), 6.43 - 6.48 (m, 1H), 7.10 - 7.73 (m, 18H)

【0047】

2 - (3) 光反応性化合物の合成

アルゴン雰囲気下で、前記で製造された単量体 2 g を精製したトルエン 11 ml に溶解させた後、2.2 当量の Ni(COD)₂、2,2' - ビピリジル、1,5 - COD を精製した DMF / トルエン (体積比 = 1 : 2) に溶解させ、80 ° で 30 分間攪拌した溶液に滴加した。前記混合溶液を 80 ° で 3 日間追加反応させた後、常温で冷却させた後、この溶液を HCl : アセトン : MeOH (体積比 = 1 : 1 : 2) 溶液に加えて沈殿物を得て、メチルアルコールに再沈殿させて光反応性化合物 0.8 g を得た (収率 : 40 %)。

NMR データ

1.10 - 1.60 (br, 16H), 2.20 - 2.24 (t, 4H), 3.70 - 3.98 (br, 4H), 6.50 - 6.70 (m, 1H), 7.27 - 7.86 (br, 18H)

【0048】

(実施例 3)

3 - (1) 単量体の合成

2 - (2 - プロモエトキシ) テトラヒドロ - 2H - ピラン 5 g と 2 , 7 - ジブロモフルオレンとを、1 : 2.4 当量比で DMSO / NaOH 50 wt % の水溶液で常温で 24 時間反応させた。このとき、相変化触媒として塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを使用して反応させた後、塩化メチレンで抽出して溶媒を除去した。残留物は、SiO₂ クロマトグラフィ (EA : n - ヘキサン) を利用して精製し、2 - [2 - (2,7 - ジブロモフルオレン - 9,9' - イル) エトキシ] パーヒドロ - 2H - ピラン 4 g を得た (収率 : 50 %)。

【0049】

3 - (2) 重合体の合成

アルゴン雰囲気下で、前記で製造された単量体 4 g を精製したトルエン 25 ml に溶解させた後、2.2 当量の Ni(COD)₂、2,2' - ビピリジル、1,5 - COD を精製した DMF / トルエン (体積比 = 1 : 2) に溶解させ、80 ° で 30 分間攪拌した溶液に滴加した。前記混合溶液を 80 ° で 3 日間追加反応させた後、常温で冷却させた後、この溶液を HCl : アセトン : MeOH (体積比 = 1 : 1 : 2) の溶液に加えて沈殿物を得て、メチルアルコールに再沈殿させて重合体 2 g を得た (収率 : 50 %)。

【0050】

3 - (3) 光反応性化合物の合成

N - メチルピロリドン 35 ml に、反応塩基としてピリジン 1.5 ml を混合した溶液に、前記で得られた重合体 2 g を溶解させた後、3 - フルオロ塩化シンナモイルを 1 : 2.4 の当量比で滴加して 50 ° で反応させた。8 時間反応させた後、前記溶液をメチルアルコールに沈殿させて、光反応性化合物 1.2 g を得た (収率 : 50 %)。

【0051】

(実施例 4 ないし 6)

配向膜の製造

前記実施例 1 ~ 3 で製造された光反応性化合物を利用して、溶媒は、ジクロロベンゼン、γ - ブチロラクトン及びプロモフルオロベンゼンの混合溶媒を使用して、2 wt % の濃度で溶解して、ITO 基板にスピンコーティングする方法で膜を製造した。製造した膜は

10

20

30

40

50

、140 のオーブンで30分間加熱して、膜内の溶媒を除去し、露光は、750Wの高圧水銀灯を光源とし、Meles-Griot社製のグラン-レーザ偏光器を利用して、偏光されたUVを出して、ITO基板上のコーティングされた膜に照射した。照射時間は、1分間であり、アニーリングは、67 で1時間加熱して、分子配列度を向上させた。

【0052】

(試験例1)

アニーリング時間による配向効果のテスト

前記実施例4(実施例1の光反応性化合物を利用することによって製造された液晶配向膜を、ホットプレート上で67 でアニーリングしつつ、30分間隔でUV/VISスペクトロスコピー偏光実験を行い、その結果を図2に表した。UV照射のみで形成された最初の二色比が約0.004であることに對し、30分間の熱処理のみで0.008以上の二色比が得られたので、約2倍の配向増加効果があることが分かった。これは、オリゴマー形態のフルオレン主鎖が、側鎖である桂皮酸の[2+2]環状の添加反応を通じて配向が誘導されたということを意味する1次配向と、アニーリングによるフルオレンの2次分子配向とが全て発生したことを、397nmフルオレンピークを通じて確認できる。

10

【0053】

すなわち、UV/VISスペクトロスコピー偏光実験をフルオレン桂皮酸で行えば、280nm及び397nmの2箇所ピークが得られるが、このうち、280nmのピークは、桂皮酸側鎖のピークであり、397nmのピークは、主鎖であるフルオレンのピークである。偏光されたUV/VISスペクトロスコピーの光源に対して、初期配向のためのUV照射光源の偏光方向を基準に垂直及び水平であるときに、スペクトル上でピークは、強度の差が見られるが、これは、分子鎖の異方的な配向による現象である。したがって、垂直及び水平である場合の差によって分子配向の配列度を計り、この差が大きいほど、分子配向の配列度は高い傾向にある。この実験は、側鎖の桂皮酸の[2+2]環の添加反応により、分子量が少なく、液晶相を有する主鎖であるフルオレンの配向性を向上させて、窮極的に配向膜としての性能を向上させようとするところに目的があり、したがって、主鎖であるフルオレンピークの配向性の向上を、397nmピークの異方性で確認できる。

20

【0054】

したがって、光反応のみで、配向膜高分子が配向される効果より1.5倍以上向上した配向効果が得られるということが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明に係る液晶配向膜は、主鎖にフルオレンを含むため液晶との相互作用に優れ、紫外線の照射により桂皮酸が二量化されて形成され、アニーリングによってフルオレンが2次的な配向性を有するため、配向性が向上し、配向制御力が向上して、89.5ないし90°のねじれ角が得られ、これにより、コントラスト比を向上させうる。

【図面の簡単な説明】

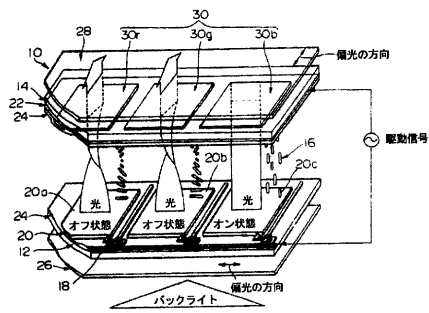
【0056】

【図1】本発明に係る液晶表示素子の一例を示す図面である。

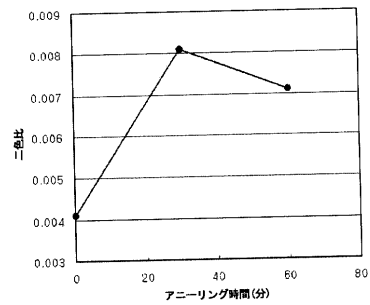
【図2】実施例4により製造された液晶配向膜のアニーリング時間による配向性の変化を測定したグラフである。

40

【図 1】



【図 2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2005/004096
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 1/00(2006.01)i, C08J 7/00(2006.01)i, G02F 1/133(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i</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)		
C07C1/00, G02F1/133		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS, STN, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11181127 A1(Hayashi telempu Co.Ltd.) 06 July 1999 see the abstract and the figure 1	1 - 9
A	US 5998101 A1(Samsung Display Devices Co. Ltd) 07 Dec. 1999 cited in the application, see the whole document	1 - 9
A	WO 2003091767 A(Nitto Denko Corp.) 06 Nov. 2003 see the prior art description and figure 1	1 - 9
A	JP 2004070347 A(Tejin Ltd.) 04 March 2004 see the abstract and chemical formula (c)	1 - 9
A	JP 06095066 A(F.Hoffmann) 08 April 1994 see the whole document	1 - 9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 13 MARCH 2006 (13.03.2006)		Date of mailing of the international search report 13 MARCH 2006 (13.03.2006)
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 MOON, Sun Heup Telephone No. 82-42-481-5543 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2005/004096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP11181127	06.07.1999	NONE	
US05998101	07.12.1999	US5998101A US6174649B1	07.12.1999 16.01.2001
W02003091767A1	06.11.2003	CN1650198A JP2004226945A2 KR1020040104640 US20050151906A1 US2005151906A1 W003091767A1	03.08.2005 12.08.2004 10.12.2004 14.07.2005 14.07.2005 06.11.2003
JP16070304	04.03.2004	EP01372042A2 EP01372042A3 EP1372042A2 EP1372042A3 JP16070304 JP2004070304A2 US20040048183A1 US2004048183AA	17.12.2003 25.08.2004 17.12.2003 25.08.2004 04.03.2004 04.03.2004 11.03.2004 11.03.2004
JP06095066	08.04.1994	NONE	

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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ミン・ヨン・リム

大韓民国・キョンキ・ド・４６２－１２１・ソンナム・シティ・ジュンウォン・グ・サンデウォン
１－ドン・１９２６・イエイン・アートヴィル・ルーム・２０２

(72)発明者 キュンジュン・キム

大韓民国・テジョン・シティ・３０５－３５０・ユソン・グ・ガジョン・ドン・（番地なし）・カイスト・プロフェッサー・アパート・１２－２０４

(72)発明者 スン・ホ・チュン

大韓民国・テジョン・シティ・３０５－３４０・ユソン・グ・ドリョン・ドン・（番地なし）・ヒュンダイ・アパート・１０１－８０６

(72)発明者 スン・ジョーン・オウ

大韓民国・テジョン・シティ・３０５－７６１・ユソン・グ・ジョンミン・ドン・（番地なし）・エキスポ・アパート・１０７－１５０７

(72)発明者 ケオン・ウー・イ

大韓民国・テジョン・シティ・３０６－７７９・デドク・グ・ソンチョン・ドン・（番地なし）・ソンビマウル・５ダンジ・アパート・５０８－１９０１

(72)発明者 ヘオン・キム

大韓民国・ジョラナム・ド・５５５－０５０・イエオス・シティ・アンサン・ドン・４３５・ドウ
オン・エルジー・カンパニー・ハウジング・アパート・５－５０１

(72)発明者 ヘ・ウォン・ジョン

大韓民国・テジョン・シティ・３０５－３４０・ユソン・グ・ドリョン・ドン・（番地なし）・エル
ジー・カンパニー・ハウジング・アパート・９－４０２

Fターム(参考) 2H090 HB07Y HC05 HC15 HD14 KA05 MA02 MB12 MB13 MB14

4J032 CA12 CB01 CD01 CE03 CF03 CG00

专利名称(译)	光反应性化合物，使用其的液晶取向膜，其制造方法以及具有该取向膜的液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2008522238A	公开(公告)日	2008-06-26
申请号	JP2007544269	申请日	2005-12-02
[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	ビュンヒュンイ ミンヨンリム キュンジュンキム スンホチュン スンジョーンオウ ケオンウーイ ヘオンキム ヘウォンジョン		
发明人	ビュン-ヒュン-イ ミン-ヨン-リム キュンジュン-キム スン-ホ-チュン スン-ジョーン-オウ ケオン-ウー-イ ヘオン-キム ヘ-ウォン-ジョン		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G61/02		
CPC分类号	C08G61/10 C08F222/1006 G02F1/133788 Y10T428/1005		
FI分类号	G02F1/1337.520 C08G61/02		
F-TERM分类号	2H090/HB07Y 2H090/HC05 2H090/HC15 2H090/HD14 2H090/KA05 2H090/MA02 2H090/MB12 2H090/MB13 2H090/MB14 4J032/CA12 4J032/CB01 4J032/CD01 4J032/CE03 4J032/CF03 4J032/CG00		
代理人(译)	塔奈澄夫		
优先权	1020040101102 2004-12-03 KR		
其他公开文献	JP4664986B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式(1)表示的化合物：(式(1)中，n为20～1000的整数，m为1～5的整数，R为氢，CN，碳原子数为1～5的烷氧基，卤素原子或提供使用了该化合物的液晶取向膜，取向膜的制造方法以及具备该取向膜的液晶显示元件。

平光明は、下記(1)。

