



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월02일
(11) 등록번호 10-0762832
(24) 등록일자 2007년09월21일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0101102

(22) 출원일자 2004년12월03일

심사청구일자 2005년11월15일

(65) 공개번호 10-2006-0062308

공개일자 2006년06월12일

(56) 선행기술조사문헌

KR 1998-035624 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

이병현

대전 유성구 송강동 송강그린아파트 302-904

임민영

경기 성남시 중원구 상대원1동 1926번지 예인아트 빌 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

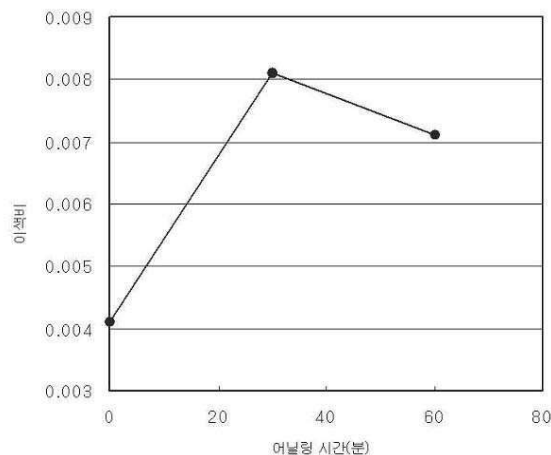
심사관 : 신영교

(54) 광반응성 화합물, 이를 이용한 액정 배향막, 그 제조방법및 상기 배향막을 포함하는 액정표시소자

(57) 요약

본 발명에 따른 광반응성 화합물은 주쇄에 플루오렌기를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 광반응성 화합물을 이용하여 제조된 액정 배향막은 자외선의 조사에 의해 신나메이트가 이량화 되어 배향성을 가진 다음에, 어닐링을 통해 플루오렌이 2차적인 배향성을 가지기 때문에 배향성이 향상되며, 배향규제력이 증대되어 89.5 내지 90°의 트위스트각을 얻을 수 있고 이에 따라, 콘트라스트비를 증대시킬 수 있다.

대표도 - 도2

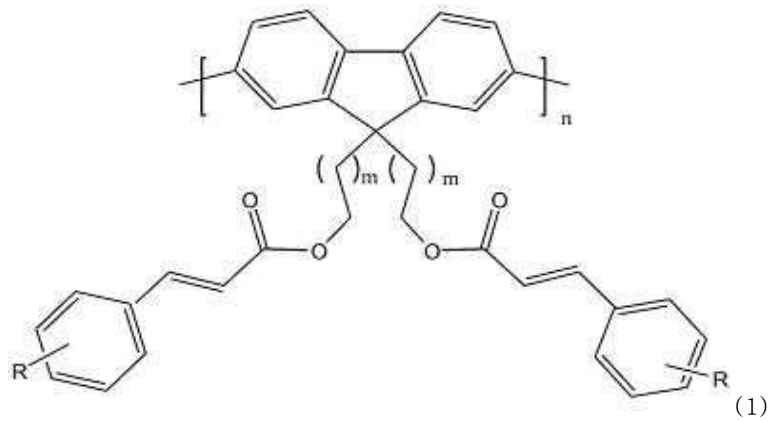


(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
김경준	KR 2001-079343 A
대전 유성구 가정동 과기대교수아파트 12동 204호	KR 1998-078124 A
전성호	KR 2000-008633 A
대전 유성구 도룡동 현대아파트 101-806	KR 1996-001086 A
오성준	JP 2004-317611 A
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 107-1507	
이건우	
대전 대덕구 송촌동 선비마을5단지아파트 508-1901	
김현	
전남 여주시 안산동 435 도원LG사택 5-501	
정혜원	
대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 9동 402호	

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 1로 표시되는 광반응성 화합물.



(상기 식 1에서,

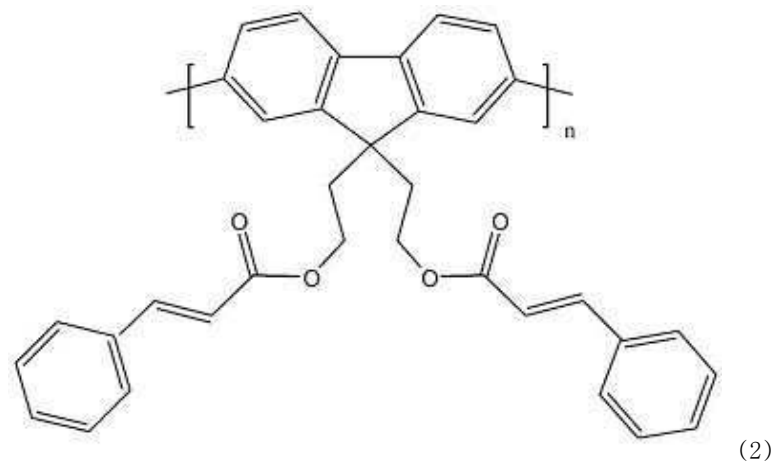
n 은 20내지 1000의 정수이고,

m 은 1 내지 5의 정수이며,

R 은 수소, CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로겐원자, 또는 말레이미드기임)

청구항 2

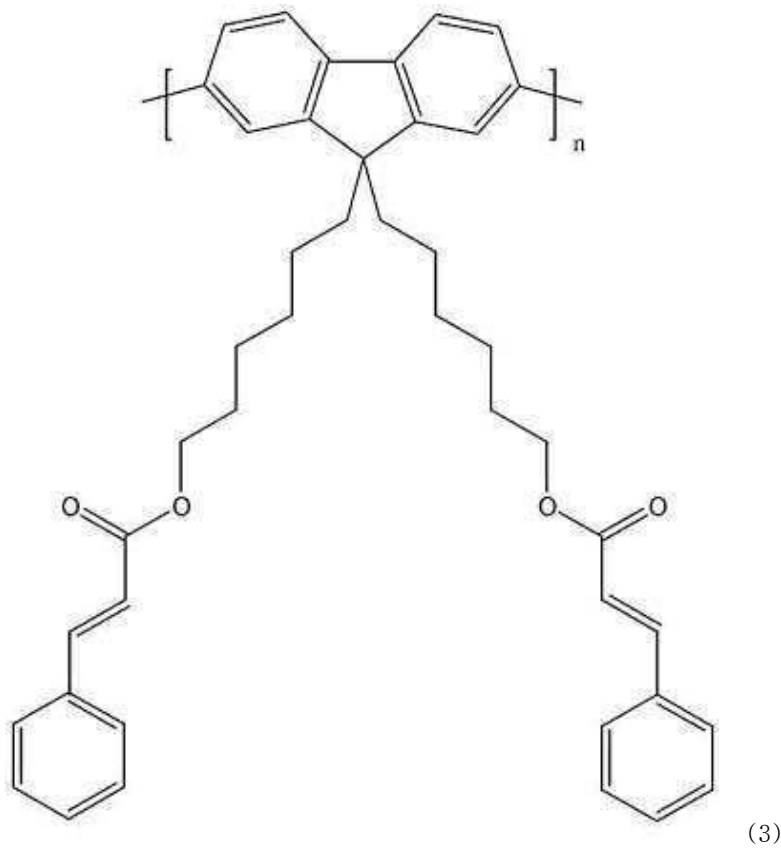
제 1 항에 있어서, 상기 식 1의 화합물은 하기 식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 광반응성 화합물.



(상기 식 2에서 n 은 20 내지 1000의 정수임)

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 식 1의 화합물은 하기 식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 광반응성 화합물.



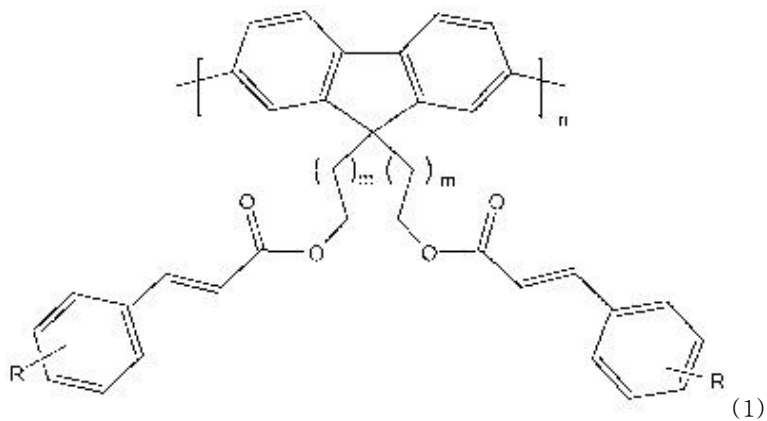
(상기 식 3에서 n 은 20 내지 1000의 정수임)

청구항 4

제 1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 5

- (a) 하기 식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 기판상에 도포하는 단계;
- (b) 편광 자외선을 조사하여 상기 화합물을 이량화시킴으로써 배향막을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 배향막의 유리전이온도 이하의 온도에서 어닐링하는 단계를 포함하는 액정배향막의 제조방법

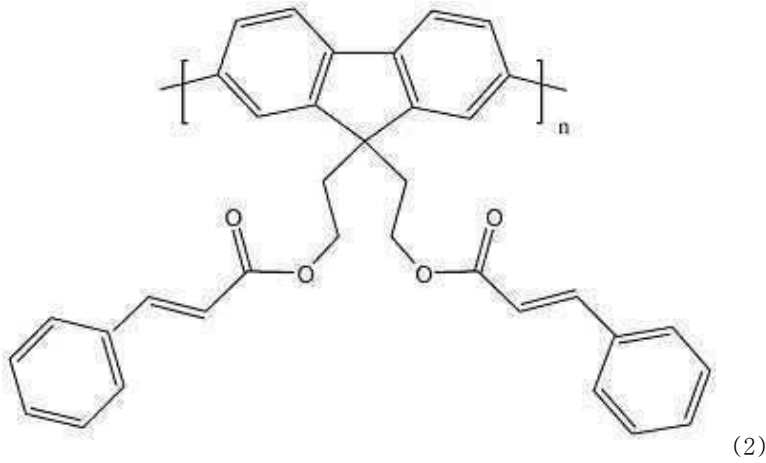


(상기 식 1에서,

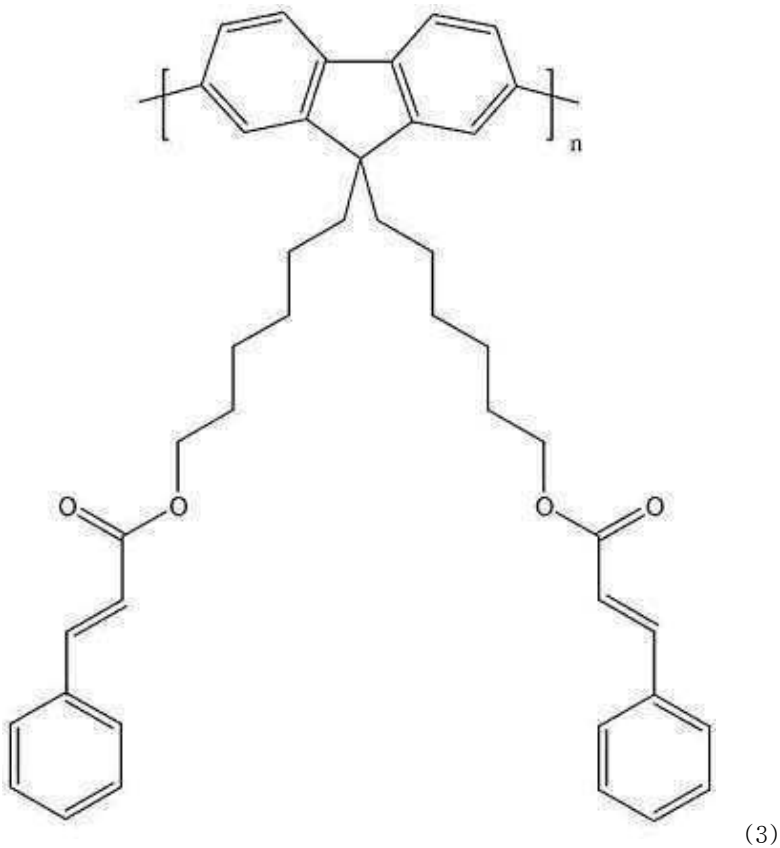
n 은 20내지 1000의 정수이고,

m 은 1 내지 5의 정수이며,

R 은 수소, CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로겐원자, 또는 말레이미드기임)



(상기 식 2에서 n 은 20 내지 1000의 정수임)



(상기 식 3에서 n 은 20 내지 1000의 정수임).

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 화합물이 상기 식 2의 화합물이고, n 이 20 내지 1000 인 경우에 상기 어닐링 단계의 온도는 120℃ 내지 150℃인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 화합물이 상기 식 3의 화합물이고, n 이 20 내지 1000 인 경우에 상기 어닐링 단계의 온도는 120℃ 내지 150℃ 인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 어닐링 단계의 시간은 0.5분 내지 100분인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

청구항 9

제 4항에 따른 배향막을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <9> 본 발명은 액정표시소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 광반응에 의해 배향성을 가지며 플루오렌을 주쇄에 포함하기 때문에 배향규제력이 우수한 광반응성 화합물, 이를 이용한 액정 배향막, 그 제조방법 및 상기 배향막을 포함하는 액정표시소자에 관한 것이다.
- <10> 근래, 액정 디스플레이는 가볍고 전력 소모가 적다는 장점을 지니고 있어서 브라운관을 대체할 수 있는 가장 경쟁력 있는 디스플레이로서 등장하고 있다. 특히 박막트랜지스터에 의해서 구동되는 박막트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시키기 때문에 액정의 응답속도가 매우 뛰어나 고화질의 동화상을 구현할 수 있으므로 현재 노트북 컴퓨터, 벽걸이형 TV 등에 점차 응용범위를 확장해 가고 있다.
- <11> 일반적인 칼라 박막트랜지스터-액정 디스플레이의 제조시에 유리기관 위에 박막트랜지스터 구동소자 및 IT0 투명전극을 적층하고 이어서 배향막을 적층하여 셀의 하부기관을 형성한다. 한쌍의 상하기관의 내표면에는 그 사이에 액정 재료를 주입하기 위해 실런트에 의해 스페이서가 형성되고, 유리기관들의 외부표면에는 편광필름이 취부되며, 최종적으로 이 한쌍의 기관들 사이에 액정 재료가 주입 및 경화되어 액정 디스플레이 셀이 제조된다.
- <12> 이러한 TFT-LCD에서 액정이 광스위치로서 사용될 수 있기 위해서는 디스플레이 셀의 가장 안쪽에 박막트랜지스터가 형성된 층위에 액정이 일정 방향으로 초기 배향되어야만 하는데, 이를 위해 액정 배향막을 사용하고 있다.
- <13> 상기 배향막을 제조하는 방법으로서, 기관상에 형성된 폴리이미드수지 등의 고분자 수지막을 천 등으로 일방향으로 문지르는 러빙처리, 또는 이산화규소(SiO_2)를 경사 증착하여 형성하는 방법이 알려져 있으나, 상기 러빙처리를 이용하여 제조된 배향막의 경우, 러빙시 접촉에 의해 발생될 수 있는 불순물에 의한 오염과 정전기 발생에 따른 제품의 수율감소, 콘트라스트의 저하 등의 문제점이 있었으며, 상기 경사 증착을 이용하는 방법의 경우에는 제조비용이 높아지고 대면적으로 형성하기가 곤란하여 대형 액정표시소자에는 부적당하다는 문제점이 있었다.
- <14> 이를 해결하기 위해서 광조사에 의해 광중합을 일으켜서 고분자의 배열을 유도하여 액정을 배향시키는 광중합형 배향재를 이용한 넌-러빙 공정(non-rubbing process)에 의한 배향방법이 개발되었다. 이와 같은 넌-러빙 공정의 대표적인 예가 M. Schadt 등(Jpn. J. Appl. Phys., Vol 31, 1992, 2155), Dae S. Kang 등(미국특허 제 5,464,669호), Yuriy Reznikov(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)에서 발표한 광중합에 의한 광배향이다. 광배향이란 선편광 된 자외선에 의해서 고분자에 결합된 감광성 그룹이 광반응을 일으키고 이 과정에서 고분자의 주쇄가 일정 방향으로 배열을 하게 됨으로써 결국 액정이 배향되는 메카니즘을 말한다.
- <15> 일본국 공개공보 평11-181127에는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등의 주쇄에 신남산기 등의 감광성기를 결합한 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 고분자형 배향막 제조방법과 이에 의해 제조된 배향막이 개시되어 있으나, 러빙에 의해 제조된 배향막에 비하여 배향규제력(anchoring energy)이 낮고 트위스트각(twist angle)이 88° 정도로서 콘트라스트가 저하되어 고품위의 화질을 얻기 힘들다는 단점이 있었다.
- <16> 또한, 대한민국 공개공보 제1998-78124호에도 시나메이트계 감광성 고분자가 개시되어 있으나, 상기과 마찬가지로 콘트라스트비가 여전히 낮다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 트위스트 각이 89° 이상으로서 배향규제력이 우수한 액정배향막을 제조할 수 있는 광반응성 화합물을 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 광반응성 화합물을 이용하여 제조된 액정 배향막을 제공

하는 것이다.

<19> 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 액정 배향막의 제조방법을 제공하는 것이다.

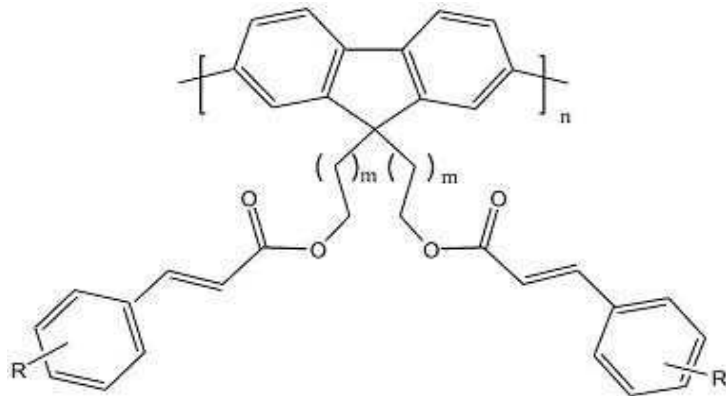
<20> 본 발명이 이루고자 하는 네 번째 기술적 과제는 상기 액정 배향막을 포함하는 액정표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<21> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<22> 하기 화학식 1로 표시되는 광반응성 화합물을 제공한다.

화학식 1



<23>

<24> (상기 화학식 1에서,

<25> n은 20 내지 1000의 정수이고

<26> m은 1 내지 5의 정수이며

<27> R은 수소, CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로겐원자, 또는 말레이미드기임)

<28> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<29> 상기 본 발명에 따른 화합물을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 액정 배향막을 제공한다.

<30> 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<31> (a) 상기 본 발명에 따른 화합물을 기판상에 도포하는 단계;

<32> (b) 편광 자외선을 조사하여 상기 화합물을 이량화시킴으로써 배향막을 형성하는 단계; 및

<33> (c) 상기 배향막의 유리전이온도 이하의 온도에서 어닐링하는 단계를 포함하는 액정배향막의 제조방법을 제공한다.

<34> 본 발명은 상기 네 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 본 발명에 따른 액정 배향막을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시소자를 제공한다.

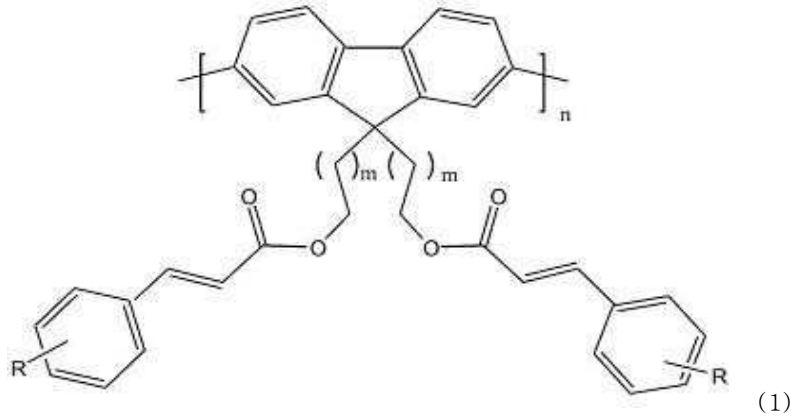
<35> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<36> 본 발명에 따른 광반응성 화합물은 주쇄가 플루오렌을 포함하기 때문에 액정과 상호작용이 우수하고, 분자구조의 직진성이 강하다는 특징을 가진다. 또한 배향막을 제조한 다음, 편광 자외선 조사에 의해, 신나메이트기가 이량화되어 1차 분자 배향성을 띠게 된 후에, 상기 배향막의 유리전이온도보다 낮은 온도에서 어닐링(annealing) 과정을 거치게 되면, 상기 광반응에 참여하지 않은 신나메이트를 갖는 플루오렌 화합물과 광반응에 의해 1차 배향된 플루오렌 화합물간의 상호작용에 의해 2차적인 분자 배향성을 띠게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 배향막은 1차 분자 배향과 2차 분자 배향에 의해 배향성이 강화되는 효과를 가지며, 이에 의해 배향규제력을 증대시킬 수 있다.

<37> 상기 배향규제력(anchoring energy)이라 함은 액정이 배향막에 의해 받는 비등방적 상호작용력을 의미하며, 이

는 트위스트각(twist angle)에 의해 측정이 가능하다. 상기 트위스트각이라 함은 배향처리된 액정 셀의 한쪽면 표면상의 액정분자의 디렉터(director)와 대응면 상의 액정분자의 디렉터가 이루는 각을 의미하며, 러빙에 의해 제조된 액정 배향막의 경우에는 90° 임에 비해, 종래의 광반응성 액정 배향막의 경우에는 배향규제력이 낮기 때문에 상기 트위스트각의 한계가 88° 였다. 그러나 본 발명에 따른 액정 배향막의 경우에는 $88\sim 90^\circ$ 로서, 종래의 광반응성 액정 배향막의 경우보다 1.5° 이상 증가된 트위스트각을 얻을 수 있으며, 이에 따라 콘트라스트 비가 향상되어 우수한 품질의 화상을 얻을 수 있다.

<38> 본 발명에 따른 광반응성 화합물은 하기 식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.



<39>

<40> (상기 식 1에서,

<41> n은 20 내지 1000의 정수이고;

<42> m은 1 내지 5의 정수이며;

<43> R은 수소, CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로젠원자, 또는 말레이미드기임)

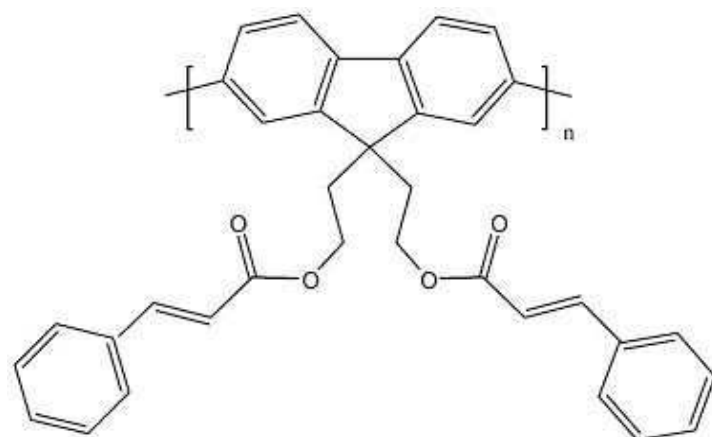
<44> 상기 n이 1000을 초과하는 때에는 주쇄의 이동성이 많이 떨어지기 때문에 어닐링시 2차 분자 배향효과가 미약하여 바람직하지 않다.

<45> 한편, 상기 m이 5를 초과하는 경우에는 알킬 체인이 너무 길어져 반응밀도가 떨어지는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다.

<46> 또한, 상기 R은 수소, CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로젠원자 또는 말레이미드기일 수 있는데, 상기 R이 CN, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시기, 할로젠원자 또는 말레이미드기인 경우에는 액정분자의 프리틸트각을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

<47> 본 발명에 따른 광반응성 화합물은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다.

화학식 2

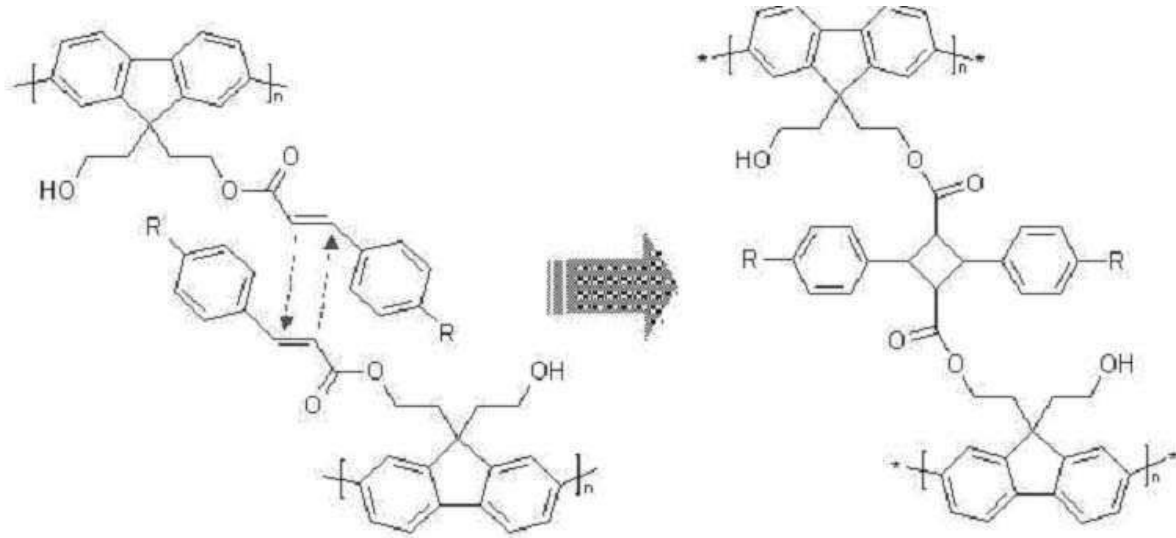


<48>

<49> (상기 화학식 2에서 n은 20내지 1000의 정수임)

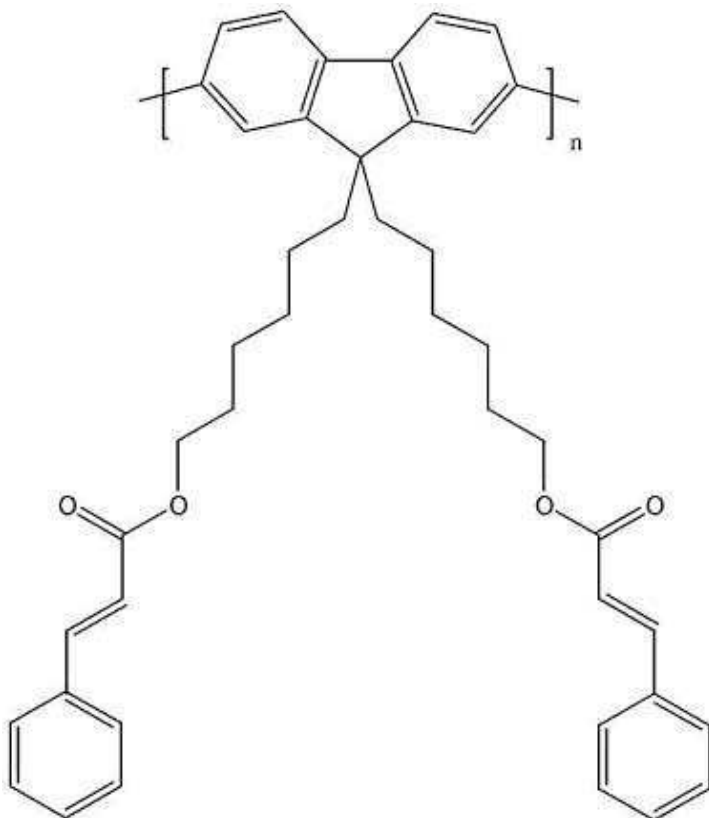
<50> 상기 화학식 2의 화합물로 액정 배향막을 제조한 경우, 편광 자외선을 조사하게 되면, 하기 반응식 1과 같은 이량화 반응이 일어나서 1차적인 분자 배향성을 가지게 된다.

반응식 1



<51>
<52> 본 발명에 따른 광반응성 화합물은 하기 화학식 3의 화합물일 수도 있다.

화학식 3



<53>
<54> (상기 화학식 3에서 n은 20 내지 1000의 정수임)

<55> 상기 화합물에서 알킬기가 길어질 수록 액정상이 발현되고, 광반응기에 유연성 (flexibility)을 부여하는 특성이 나타난다. 단 전술한 바와 같이 알킬기의 탄소수가 5 보다 더 큰 경우 오히려 액정성의 저하가 생겨 바람직하지 않다.

- <56> 본 발명에 따른 액정표시소자용 배향막은 상기 광반응성 화합물을 용해시킨 용액을 투명전극을 구비한 기판상에 도포하고, 용매를 제거하여 막을 형성한 후에 소정방향으로 편광된 편광자외선을 조사하여 막의 표면에 이방성을 부여한 다음, 상기 배향막의 유리전이온도보다 낮은 온도로 어닐링함으로써 2차적인 배향성을 부여함으로써 제조할 수 있다.
- <57> 상기 배향막의 제조방법은 (a) 상기 화학식 1 내지 3의 광반응성 화합물을 기판상에 도포하는 단계; (b) 편광자외선을 조사하여 상기 화합물을 이량화시킴으로써 배향막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 배향막의 유리전이온도 이하의 온도에서 어닐링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <58> 상기 본 발명에 따른 화합물을 용해시키는데 사용되는 유기용매는 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 클로로벤젠, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 클로로포름, 감마부티로락톤, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다. 상기 광반응성 화합물을 용해시킨 용액을 기판 상에 도포하는 단계 역시 특별히 제한되지 않는데, 스핀코팅 또는 프린팅 방법 등을 사용할 수 있으며, ITO 유리기판에 500~1,000Å의 두께로 도포하여 배향막을 형성한다.
- <59> 이처럼 ITO 유리기판에 도포된 배향막은 약 140℃에서 30분간 건조시키는데, 필요에 따라 더 높은 온도에서 1시간 이상 장시간 가열하여 용매를 제거할 수도 있다.
- <60> 다음으로, 약 1KW 세기의 UV 램프를 이용하여 폴라라이저를 이용해서 선편광시킨 편광 자외선을 그 표면에 약 1분~20분간 조사시킴으로써, 신나메이트기를 이량화시켜, 1차 분자배향을 시킨 후, 상기 배향막의 유리전이온도보다 낮은 온도에서 어닐링함으로써 2차 분자배향을 시킨다.
- <61> 본 발명에 사용되는 광반응성 화합물이 상기 화학식 2의 화합물이고, n이 20 내지 1000인 경우에 상기 어닐링 단계의 온도는 120℃ 내지 150℃ 인 것이 적당하며, 본 발명에 사용되는 광반응성 화합물이 상기 화학식 3의 화합물이고, n이 20 내지 1000 인 경우에 상기 어닐링 단계의 온도는 120℃ 내지 150℃ 인 것이 적당하다.
- <62> 본 발명에 따른 액정 배향막의 제조방법에서 상기 어닐링 단계의 시간은 0.5분 내지 100분인 것이 바람직한데, 0.5분 미만인 때에는 2차적인 분자배향효과가 미약하고, 100분을 초과하는 때에는 2차적인 배향효과가 거의 사라지는 경향이 있다.
- <63> 도 1에는 본 발명에 따른 액정표시소자의 일례를 도시하였다. 도 1을 참조하면 본 발명에 따른 칼라액정표시소자(10)는 대향 배치된 한쌍의 기판(12, 14), 그들 사이에 봉입된 액정(16), 한쪽 기판(12)에 형성된 액정구동소자(18), 그 액정구동소자(18)에 접속된 투명전극(화소전극, 20a, 20b, 20c), 그 투명전극(20)에 대향하여 다른 쪽 기판(14)에 형성된 대향전극(22), 액정(16)을 지지하는 배향막(24), 한쌍의 각 기판(12, 14)에 형성된 편광필터(하부편광필터(26), 상부편광필터(28)), 기판(14)에 형성된 칼라필터(30r, 30g, 30b)를 구비하여 구성되어 있다.
- <64> 기판(12, 14)으로서는 일반적인 액정표시소자에 이용되는 것을 이용할 수 있으며, 유리기판 이외에 세라믹제 등 각종의 것을 이용할 수 있다. 또한 그 형상도 제품화된 액정표시소자에 대응하는 것이 이용되며, 평면 장방형상의 것 등 임의의 형상의 것이 사용된다.
- <65> 액정(16)은 전압의 인가에 의해 분자의 배향상태를 바꾸는 것으로, 예를 들어 제1도에서 일례로 도시한 TN방식의 액정에 있어서는 전압이 인가되지 않을 때에는 90° 비틀려 있던 분자의 열이 전압을 인가함으로써 직립하여 비틀림이 해소되는 것이다. 또한, 제1도에 도시되어 있지 않지만, 양 배향막(24, 24) 사이에는 미립자 등으로 이루어진 스페이서가 개재되며 그 스페이서에 의해 액정이 봉입되는 간격이 소정 길이로 유지된다.
- <66> 액정구동소자(18)에는 박막트랜지스터(TFT)등이 이용되며, 구동신호에 의해 액정에 인가되는 전압을 제어하는 것이다.
- <67> 투명전극(20)은 다른 쪽 기판(14)에 형성되는 대향전극(22)과 쌍을 이루며, 액정구동소자(18)로부터의 전압을 액정(16)에 인가하는 것으로서, 일반적으로 ITO막 등이 이용된다. 상기 액정구동소자(18) 및 투명전극(20a, 20b, 20c)은 각 화소마다 설치되는 것이지만, 대향전극(22)은 일반적으로 각 화소에 공통적인 공통전극으로서 구성된다.
- <68> 편광필터(26, 28)는 직선 편광을 방사하는 기능을 가지는 필름이며, 도시한 액정표시소자(10)에 있어서는 각 기판(12, 14)에 형성되는 하부필터(26)와 상부필터(28)에서는 그 편광방향이 상대적으로 90° 다르게 설치된다.
- <69> 칼라필터(30)는 칼라액정표시소자에 이용되는 것으로, 통상 각 화소마다 적색, 녹색, 청색의 3색의 칼라필터가

이용되어 1조로 되어 있으며, 칼라액정표시소자에 있어서는 이들 3색 조합에 의해 다종의 색채를 표현하도록 하고 있다.

<70> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<71> 이하에서는 반응식으로 보내주신 그림들은 일부러 신지 않았습시다. 너무 상세한 내용을 명세서에 모두 기재할 필요는 없을 뿐더러, 오히려 기재하지 않는 것이 바람직하기 때문입니다.

<72> 실시예 1

<73> 1-(1) 단량체의 합성

<74> 2-(2-브로모에톡시)테트라히드로-2H-피란((2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran) 5 g과 2,7-디브로모플루오렌(2,7-dibromofluorene) 3 g 을 1:2.4 당량비로 DMSO/NaOH 50wt% 수용액에서 상온으로 24시간 반응시켰다. 이 때 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로서 벤질트리에틸암모늄 클로라이드를 사용하고 반응시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하여 용매를 제거하였다. 잔류물(residue)은 SiO₂ 컬럼 크로마토 그래피(EA:n-Hexane)를 이용하여 정제하여, 2-[2-(2,7-디브로모플루오렌-9,9'-일)에톡시]퍼하이드로-2H-피란((dibromofluoren-9,9'-yl)ethoxy)perhydro-2H-pyran) 4 g을 얻었다. (수율: 50 %)

<75> NMR 데이터

<76> 1.25-1.46 (m, 12H), 2.35-2.37 (t, 4H), 2.70-2.72 (m, 2H), 3.13-3.15 (m, 2H), 3.24-3.26 (m, 2H), 3.45-3.47(m, 2H), 4.10-4.27(t, 2H), 7.44-7.62 (m, 6H)

<77> 1-(2) 중합체의 합성

<78> 아르곤 분위기하에서, 상기에서 제조된 단량체 1.8 g을 정제한 톨루엔 10 ml에 용해시킨 후, 2.2당량의 Ni(COD)₂, 2,2'-비피리딘(bipyridyl), 1,5-COD를 정제한 DMF/톨루엔(부피비=1:2)에 용해시키고 80 ℃에서 30분 동안 교반한 용액에 적가하였다. 상기 혼합용액을 80 ℃ 에서 3일동안 추가반응시킨 후, 상온으로 냉각시킨 다음, 이 용액을 HCl:아세톤:MeOH (부피비= 1:1:2)용액에 가하여 침전물을 얻고, 메틸알콜에 재침전시켜 중합체 1.0g을 얻었다(수율: 55 %),

<79> 상기중합체의 중량평균분자량은 약 45,000 정도이다.

<80> 1-(3) 광반응성 화합물의 합성

<81> N-메틸피롤리돈 30 ml에 반응 염기로서 피리딘 0.5 ml를 혼합한 용액에, 상기에서 얻어진 중합체 0.7 g을 용해시킨 다음, 신나모일 클로라이드(cinnamoyl chloride)를 1: 2.4의 당량비로 적가하며 50℃ 에서 반응시켰다. 8 시간 반응시킨 후, 상기 용액을 메틸알콜에 침전시켜 광반응성 화합물 0.5 g을 얻었다(수율: 71 %).

<82> NMR 데이터

<83> 2.15-2.17 (t, 4H), 3.80-3.85 (m, 4H), 6.14-6.18 (m, 1H), 7.27-7.86 (m, 18H)

<84> 실시예 2

<85> 2-(1) 6-브로모헥실 신나메이트의 합성

<86> THF 50 ml에 반응 염기로서 트리에틸아민 5 ml를 혼합한 용액에 6-브로모헥사놀 7 g을 용해시킨 다음, 0℃ 에서 신나모일 클로라이드를 적가하며 반응시켰다. 상기 반응 결과물을 여과하고 용매를 제거하고 남은 잔류물을 SiO₂ 컬럼 크로마토 그래피(EA:n-Hexane=1:5)를 이용하여 정제하여 6-브로모헥실 신나메이트 8 g을 얻었다.(수율: 53 %)

<87> NMR 데이터

<88> 1.44-1.91 (m, 8H), 3.41-3.44 (t, 2H), 4.20-4.23 (t, 2H), 6.42-6.47 (m, 1H), 7.37-7.55 (m, 5H), 7.67-7.72(m, 1H)

<89> 2-(2) 단량체의 합성

<90> 상기에서 제조된 6-브로모헥실 신나메이트 8 g과 2,7-디브로모플루오렌을 1:2.4 당량비로 DMSO/NaOH 50wt% 수용액에서 상온으로 24시간 반응시켰다. 이 때, 상전이촉매로서 벤질트리에틸암모늄 클로라이드를 사용하여 반응시킨 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 용매를 제거하였다. 잔류물은 SiO₂ 컬럼 크로마토 그래피(EA:n-Hexane)를 이용하여 정제하여 9,9'-비스(신나모일헥실)-2,7-디브로모플루오렌 2 g을 얻었다. (수율: 20 %)

<91> NMR 데이터

<92> 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)

<93> 2-(3) 광반응성 화합물의 합성

<94> 아르곤 분위기하에서, 상기에서 제조된 단량체 2 g을 정제한 톨루엔 11 ml에 용해시킨 후, 2.2당량의 Ni(COD)₂, 2,2'-비피리딘(bipyridyl), 1,5-COD를 정제한 DMF/톨루엔(부피비=1:2)에 용해시키고 80 °C에서 30분 동안 교반한 용액에 적가하였다. 상기 혼합용액을 80 °C 에서 3일동안 추가반응시킨 후, 상온으로 냉각시킨 다음, 이 용액을 HCl:아세톤:MeOH (부피비= 1:1:2)용액에 가하여 침전물을 얻고, 메틸알콜에 재침전시켜 광반응성 화합물 0.8 g을 얻었다(수율: 40 %).

<95> NMR 데이터

<96> 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)

<97> 실시예 3

<98> 3-(1) 단량체의 합성

<99> 2-(2-브로모에톡시)테트라히드로-2H-피란((2-(2-bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran) 5 g과 2,7-디브로모플루오렌(2,7-dibromofluorene)을 1:2.4 당량비로 DMSO/NaOH 50wt% 수용액에서 상온으로 24시간 반응시켰다. 이때 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로서 벤질트리에틸암모늄 클로라이드를 사용하고 반응시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하여 용매를 제거하였다. 잔류물(residue)은 SiO₂ 컬럼 크로마토 그래피(EA:n-Hexane)를 이용하여 정제하여, 2-[2-(2,7-디브로모플루오렌-9,9'-일)에톡시]퍼하이드로-2H-피란((dibromofluoren-9,9'-yl)ethoxy)perhydro-2H-pyran) 4 g을 얻었다. (수율: 50 %)

<100> 3-(2) 중합체의 합성

<101> 아르곤 분위기하에서, 상기에서 제조된 단량체 4 g을 정제한 톨루엔 25 ml에 용해시킨 후, 2.2당량의 Ni(COD)₂, 2,2'-비피리딘(bipyridyl), 1,5-COD를 정제한 DMF/톨루엔(부피비=1:2)에 용해시키고 80 °C에서 30분 동안 교반한 용액에 적가하였다. 상기 혼합용액을 80 °C 에서 3일동안 추가반응시킨 후, 상온으로 냉각시킨 다음, 이 용액을 HCl:아세톤:MeOH (부피비= 1:1:2)용액에 가하여 침전물을 얻고, 메틸알콜에 재침전시켜 중합체 2 g을 얻었다(수율: 50 %).

<102> 3-(3) 광반응성 화합물의 합성

<103> N-메틸피롤리돈 35 ml에 반응 염기로서 피리딘 1.5 ml를 혼합한 용액에, 상기에서 얻어진 중합체 2 g을 용해시킨 다음, 3-플루오로 신나모일 클로라이드(3-fluoro cinnamoyl chloride)를 1: 2.4의 당량비로 적가하며 50°C 에서 반응시켰다. 8시간 반응시킨 후, 상기 용액을 메틸알콜에 침전시켜 광반응성 화합물 1.2 g을 얻었다(수율: 50 %).

<104> 실시예 4~6

<105> 배향막의 제조

<106> 상기 실시예 1~3에서 제조된 광반응성 화합물을 이용하여, 용매는 dichlorobezene, γ-Butyrolactone 및 Bromofluorobenzene의 혼합 용매를 사용해 2wt% 농도로 용해하여 ITO 기판에 spin coating하는 방법으로 막을 제조하였다. 제조한 막은 140 °C 오븐에서 30분간 가열해 막내의 용매를 제거하였으며, 노광은 750W의 고압 수은등을 광원으로 하고, Meles-Griot 사에서 제작한 글란-레이저 폴라라이저 (glan-laser polarizer)를 이용해

편광된 UV가 나오도록 하여 IT0기판 위의 coating된 막에 조사하였다. 조사 시간은 1분간 조사하였고, 어닐링은 67 °C에서 1시간 동안 가열하여, 분자 정렬도를 향상시켰다.

<107> 시험예 1

<108> 어닐링 시간에 따른 배향 효과 테스트

<109> 상기 실시예 4 (실시예 1의 광반응성 화합물을 이용에 의해 제조된 액정 배향막을 핫 플레이트 위에서 67°C로 어닐링 하면서 30분 간격으로 UV/Vis 스펙트로스코피 편광 실험을 수행하고 그 결과를 도 2에 나타내었다. UV 조사만으로 형성된 최초의 이색비(dichroic ratio)가 약 0.004임에 비해, 30 분간의 열처리만으로 0.008 이상의 이색비를 얻을 수 있었으므로 약 2배의 배향 증가 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 올리고머 형태의 플루오렌 주쇄가 측쇄인 신나메이트의 [2+2] 고리형첨가반응(cycloaddition)을 통해 배향이 유도되었음을 의미하는 1차 배향과, 어닐링을 통한 플루오렌의 2차 분자 배향 모두가 발생되었음을 397nm 플루오렌 피크를 통해 확인할 수 있다 .

<110> 즉, UV/Vis 스펙트로스코피 편광 실험을 플루오렌 신나메이트로 수행하면, 280nm와 397nm의 두 군데에서 피크를 얻을 수 있는데, 이 중 280nm의 피크는 신나메이트 측쇄의 피크이고, 397nm의 피크는 주쇄인 플루오렌의 피크이다. 편광된 UV/Vis 스펙트로스코피의 광원에 대해, 초기 배향을 위한 UV조사 광원의 편광방향을 기준으로 수직과 수평일 때에 스펙트럼상에서 피크들은 세기 (intensity)의 차이를 보이는데, 이는 분자사슬의 이방적인 배향에 기인된 현상이다. 따라서 수직과 수평일 경우의 차로 분자 배향의 정렬도를 가늠하며, 이 차이가 클수록 분자 배향의 정렬도는 높은 경향이 있다. 이 실험은 측쇄인 신나메이트의 [2+2] 고리첨가 반응에 의해, 분자량이 크지 않고 액정상을 가지는 주쇄인 플루오렌의 배향성을 향상시켜, 궁극적으로 배향막으로서의 성능을 향상시키고자 하는 데에 목적이 있으며, 따라서 주쇄인 플루오렌 피크의 배향성 증가를 397nm 피크의 이방성으로 확인할 수 있게 되는 것이다.

<111> 따라서 광 반응만으로 배향막 고분자가 배향되는 효과보다, 1.5배 이상 향상된 배향 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

<112> 본 발명에 따른 액정 배향막은 주쇄에 플루오렌을 포함하기 때문에 액정과 상호작용이 우수하고, 자외선의 조사에 의해 신나메이트가 이량화 되어 배향성을 가진 다음에, 어닐링을 통해 플루오렌이 2차적인 배향성을 가지기 때문에 배향성이 향상되며, 배향규제력이 증대되어 89.5 내지 90° 의 트위스트각을 얻을 수 있고 이에 따라, 콘트라스트비를 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따른 액정표시소자의 일례를 나타낸다.

<2> 도 2는 실시예 4에 의해 제조된 액정배향막의 어닐링 시간에 따른 배향성의 변화를 측정한 그래프이다.

<3> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<4> 10...칼라액정표시소자, 12, 14...기판

<5> 16...액정, 18...액정구동소자(18)

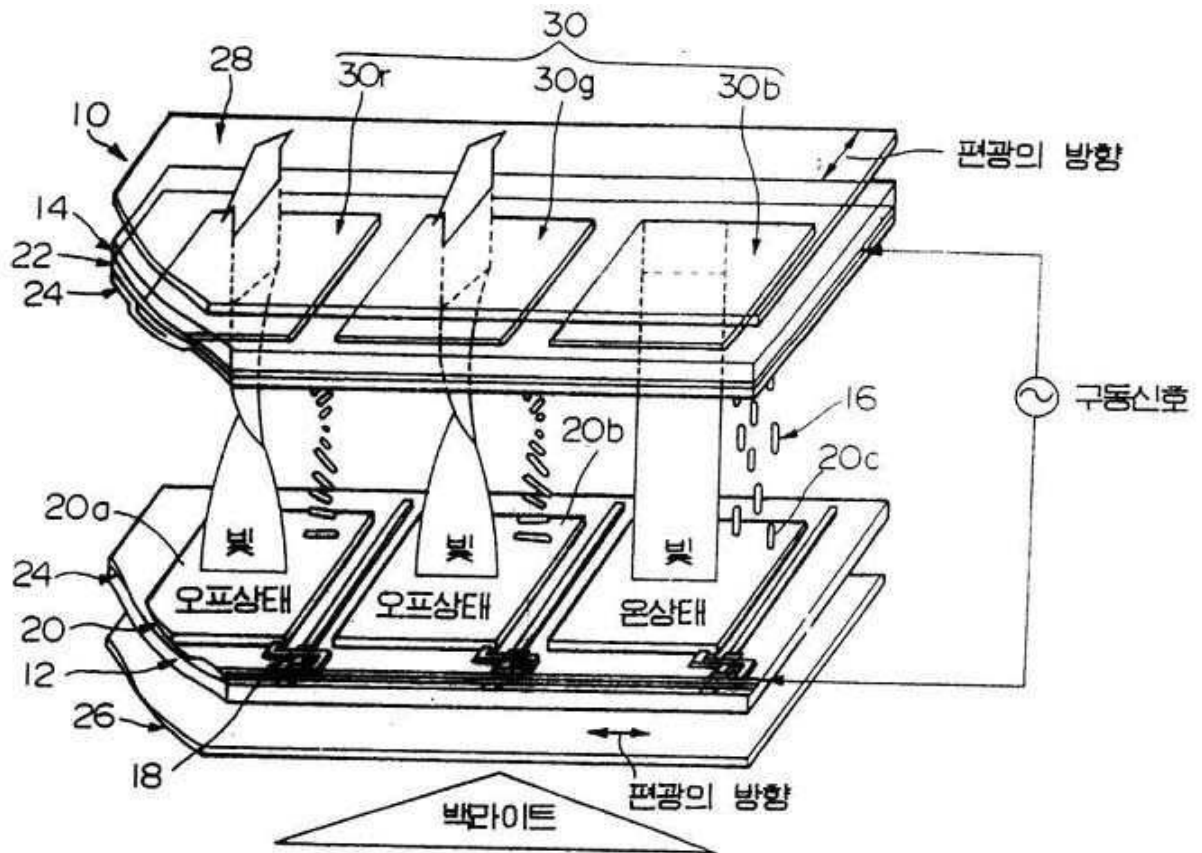
<6> 20a, 20b, 20c...투명전극, 22...대향전극

<7> 24...배향막 26...하부편광필터

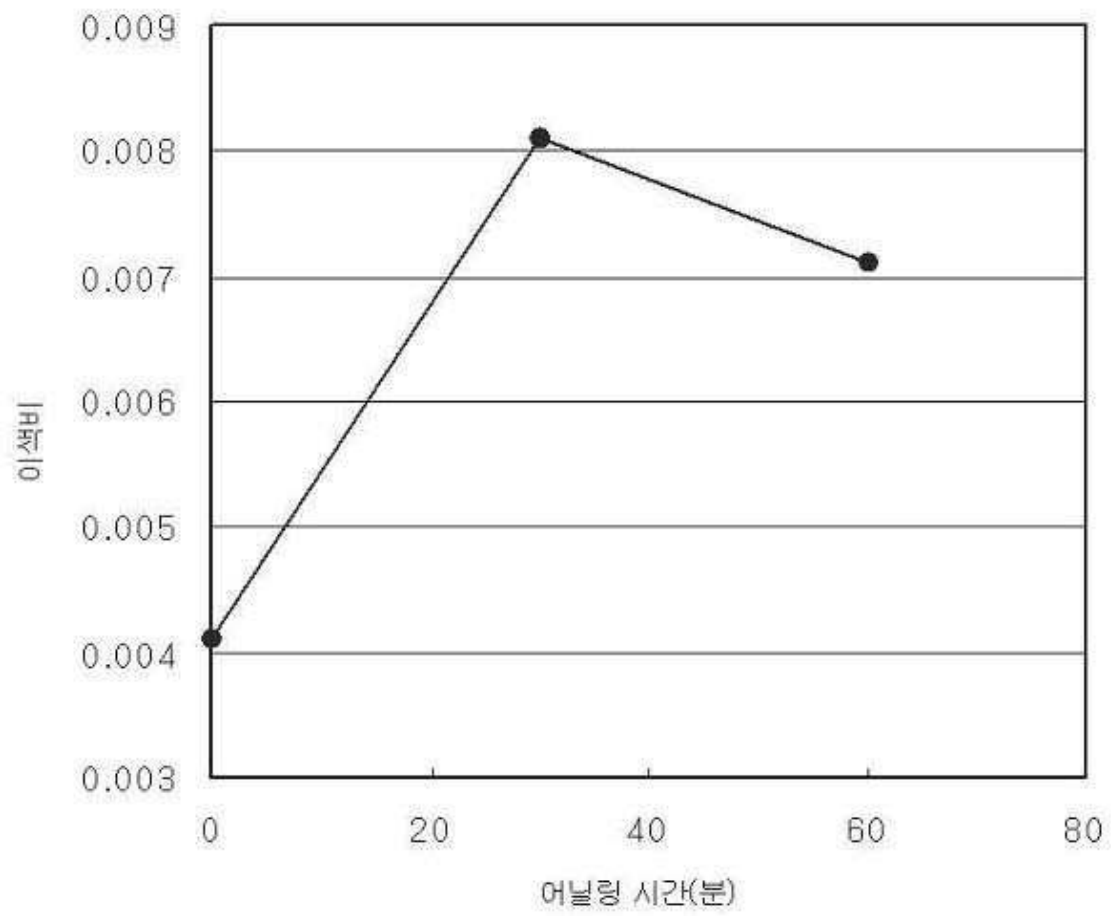
<8> 28...상부편광필터 30r, 30g, 30b...칼라필터

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	光反应性化合物，使用该化合物的液化层化构件，其制造方法以及液晶显示装置		
公开(公告)号	KR100762832B1	公开(公告)日	2007-10-02
申请号	KR1020040101102	申请日	2004-12-03
[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)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	LEE BYUNGHYUN 이병현 LIM MINYOUNG 임민영 KIM KYUNGJUN 김경준 CHUN SUNGHO 전성호 OH SUNGJOON 오성준 LEE KEONWOO 이건우 KIM HEON 김헌 JEONG HYEWON 정혜원		
发明人	이병현 임민영 김경준 전성호 오성준 이건우 김헌 정혜원		
IPC分类号	G02F1/1337		
CPC分类号	C08G61/10 C08F222/1006 G02F1/133788 Y10T428/1005		
其他公开文献	KR1020060062308A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的光反应性化合物的特征在于，在主链中含有苄基，使用光反应性化合物制作的液晶取向层具有通过紫外线照射而具有取向而使肉桂酸酯减少的倾向，氟具有二次取向，从而改善取向性能并增加取向调节力以获得89.5至90度的扭转角，从而提高对比度。

