

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. G02F 1/1337(2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월27일 10-0639536 2006년10월23일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2000-0002339 2000년01월19일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2000-0053526 2000년08월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	99-009997	1999년01월19일	일본(JP)
	99-074898	1999년03월19일	일본(JP)
	99-223916	1999년08월06일	일본(JP)
	99-242421	1999년08월30일	일본(JP)
	99-300455	1999년10월22일	일본(JP)

(73) 특허권자      하야시 텔램프 가부시끼가이샤  
일본국 아이찌켄 나고야시 나카꾸 가미마에즈 1쵸메 4방 5고

(72) 발명자      가와쓰끼노부히로  
일본효고켄히메지시쓰지이8쵸메15-6-203하야시 텔램프가부시끼가이샤  
사나이

사카이다께야  
일본아이찌켄나고야시나카꾸가미마에즈1쵸메4-5하야시 텔램프가부시끼가이샤  
사나이

우에쓰끼마사오  
일본아이찌켄나고야시나카꾸가미마에즈1쵸메4-5하야시 텔램프가부시끼가이샤  
사나이

(74) 대리인      특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
JP09244031 A \*  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 한상수

(54) 배향막 및 이를 사용한 액정표시장치

요약

본 발명은 메소겐구조를 갖는 중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하는 일이 없는 비러빙 처리수단을 사용하여, 간단한 광배향 처리장치로 액정에 배향기능을 부여할 수 있는 배향막과, 이를 이용한 액정표시장치를 제공할 수 있다.

**대표도**

도 1

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

본 발명은 첨부도의 도면을 참고로 한 이하의 바람직한 실시형태의 설명으로부터, 보다 명료하게 이해될 것이다. 그러나, 실시형태 및 도면은 단순한 도시 및 설명을 위한 것으로, 본 발명의 범위를 정하기 위해 이용되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 의해 결정된다. 도면에 있어서, 복수의 도면에서의 동일한 부호설명은 동일한 부분을 나타낸다.

도 1 은 제 1 ~ 제 2 구성의 배향막의 제조방법을 개략적으로 나타낸 투시도이다.

도 2 는 조사광과 측쇄의 배치에 의한 반응성을 설명하는 모식도이다.

도 3 은 조사각도를 35° ~ 55°로 변화시킨 경우의 조사시간과 프리틸트각 (pre-tilt angle) 의 관계를 나타낸 도면이다.

도 4 는 제 3 ~ 제 6 구성의 일 실시형태에 관련되는 배향막의 제조방법을 개략적으로 나타내는 측면도이다.

도 5 는 이들 각 발명의 다른 실시형태를 설명하는 측면도이다.

도 6 은 제 3 및 제 4 구성의 중합체와 비교용 중합체와의 분광흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 7 은 제 3 및 제 4 구성의 중합체와 비교용 중합체와의 광조사에너지량에 의한 프리틸트각의 변화를 나타낸 도면이다.

도 8 은 제 5 및 제 6 구성의 중합체와 비교용 중합체와의 분광흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 9 는 제 5 및 제 6 구성의 중합체와 비교용 중합체와의 광조사에너지량에 의한 프리틸트각의 변화를 나타낸 도면이다.

도 10 은 제 5 및 제 6 구성의 중합체와 비교용 중합체를 액정셀로 했을 때의 내열성평가 (100 °C 분위기에 방치한 경우의 프리틸트각의 시간의 경과에 따른 변화) 를 나타낸 도면이다.

도 11 은 제 7 및 제 8 구성에서 사용하는 광조사장치의 일례를 나타낸 측면도이다.

도 12 는 석영판 (굴절율 = 1.4585) 에 입사하는 비편광자의광의 입사각과 P 성분과 S 성분의 투과율 및 투과광의 편광도, 다시말하면  $P-S/(P+S) \times 100(\%)$  의 관계를 나타낸 도면이다.

도 13 은 제 7 및 제 8 구성의 작용을 설명하는 모식도이다.

도 14 는 종래의 배향막의 제조방법을 나타내는 측면도이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

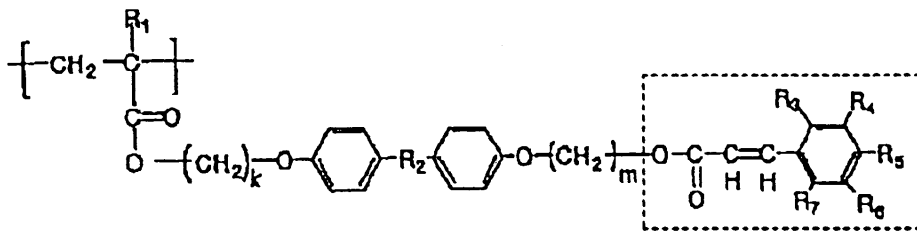
본 발명은, 비러빙 (non-rubbing) 처리수단을 사용하여, 간단한 광배향처리장치로 액정에 배향기능을 부여할 수 있는 배향막과, 이를 이용한 액정표시장치에 관한 것이다.

액정셀은, 서로 대향하는 1 쌍의 유리기관과 그 내측에 배치되어 액정분자에 배향을 부여하는 배향막을 갖고 있다. 종래, 상기 배향막의 제조방법으로서, 대표적으로는 2 개의 방법이 알려져 있다. 제 1 방법은, 도 14 에 나타낸 바와 같이, 기관 (51) 에 폴리이미드 등의 감광성 중합체 (52) 를 도포하고, 이 표면을 나일론이나 폴리에스테르섬유를 식모한 천이 감긴 러빙드럼 (53) 으로 문지름으로써 중합체 (52) 의 표면에 아주 미세한 홈을 형성한다. 제 2 방법은, 기관에 대하여 산화규소 (SiO) 를 경사방향으로부터 증착하는 SiO 경사방향 증착법이다.

그러나, 제 1 방법에 의하면, 러빙드럼 (53) 으로 중합체 (52) 의 표면을 문지를 때, 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하므로, 액정패널의 제조시에 문제점을 초래한다. 또, 제 2 방법에서는, 기관에 대한 증착각이나 막두께의 균일성을 유지하는 것이 곤란하고, 프로세스도 대규모로 될 문제점이 있다.

따라서, 본 발명자들은, 직선 편광성의 자외광 (이하, 직선편광이라 칭하는 경우가 있음) 을 조사함으로써, 선택적으로 광반응이 유기되는 중합체를 사용한 액정표시장치 (이하, LCD 라 칭하는 경우가 있음) 용의 배향막과, 그 제조방법을 이전에 제안하였다 (일본국 공개특허공보 10-87859 호). 이 중합체로서는, 다음의 화학식 60 으로 나타낸 것을 사용하고 있다.

화학식 60



단, 화학식 60 에 있어서,  $-R_1 = -C_nH_{2n+1}$ ,  $R_1$  중의  $n = 0 \sim 5$ ,  $k = 1 \sim 12$ ,  $m = 1 \sim 12$  이다. 또,  $R_2 =$  없음,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C_6H_4-$  이다. 또한,  $-R_3 \sim R_7 = -H$ , 할로겐기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다. 또 점선으로 둘러싸인 부분은 계피산기 (cinnamate) 또는 그 유도체이다.

그러나, 이상의 배향막의 경우, 자연광을 직선편광으로 변환하여 중합체에 조사할 필요가 있다. 이와 같은 편광의 변환에 사용되는 2 색성 편광소자로서, 일반적으로는 PVA (폴리비닐알코올) 를 1차 연신하여 이루어지는 시트에 I (요오드) 를 함침시킨 것을, TAC (트리아세틸셀룰로스) 로 끼워넣은 것이 알려져 있다. 그러나, 이 2 색성 편광소자는, 자외구역에서의 광의 투과율이 낮고, 내열성도 낮으므로, 액정패널 제조공정의 광배향처리장치로서의 사용에 견딜 수 없다. 이와 같은 이유로부터, 자외역의 광을 편광시키기 위해서는, 복굴절형의 프리즘이 채용되고 있다. 그러나 복굴절형의 프리즘은, 방해석의 자연결정을 프리즘으로 이용하기 때문에, LCD 에 사용하는 기관의 전면을 조사할 수 있는 대형의 것은 얻기 어렵다. 또한, 이 프리즘을 사용하는 경우, 광배향처리장치가 복잡해지고 대형화된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

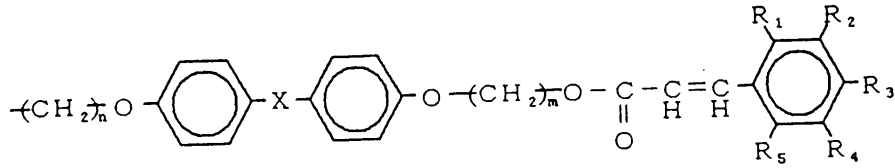
따라서, 본 발명의 목적은, 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하는 일이 없는 비러빙 처리수단을 사용하여, 간단한 광배향 처리장치로 액정에 배향기능을 부여할 수 있는 배향막과, 이를 이용한 액정표시장치를 제공하는 것에 있다.

**발명의 구성 및 작용**

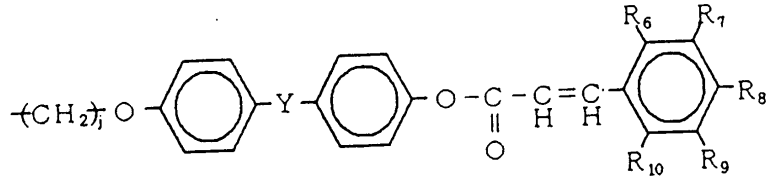
상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제 1 구성에 관련되는 배향막은, 메소겐 (mesogen) 구조의 측쇄를 갖는 중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 자외광을 조사하여 얻을 수 있다. 상기 메소겐 구조는, 액정 형성능을 갖는 기를 가진 구조이다.

본 발명의 제 2 구성의 배향막은, 측쇄가 화학식 1 ~ 화학식 3 로 표시되는 메소겐 구조 (화학식 1 과 화학식 2 는 감광성기도 함유한다) 의 적어도 하나를 갖고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 단독중합체 또는 공중합체의 적어도 하나인 화학식 4 로 표시되는 중합체를, 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

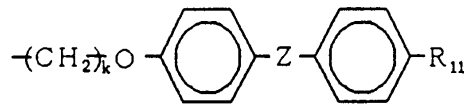
화학식 1



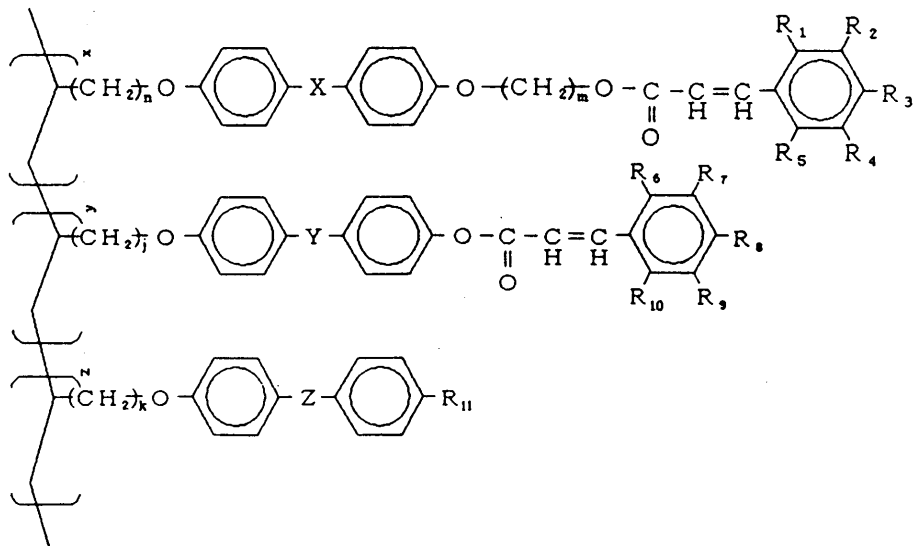
화학식 2



화학식 3



화학식 4



단, 화학식 1 ~ 화학식 4 에 있어서, x:y:z = 100~0:100~0:99~0 (여기에서, x+y+z=100), n = 1~12, m = 1~12, j = 1~12, k = 1~12 이다. 또, X, Y, Z = 없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 이다. 또한, -R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub> = -H, 할로젠기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기, -R<sub>11</sub> = -H, -CN 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.

상기 측쇄형 중합체는, 그 측쇄로서 메소겐성분인 비페닐, 터페닐, 페닐벤조에이트, 아조벤젠 등의 치환기의 적어도 하나를 갖고, 주쇄로서 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산을 갖는다. 이 때 필요에 따라, 측쇄의 메소겐성분에 계피산기 또는 그 유도체 등의 감광성기를 결합시킨 구조로 하거나, 감광성기가 결합된 측쇄와 함께, 감광성기가 결합되지 않은 측쇄를 소정의 비율로 배합한 구조로 할 수 있다.

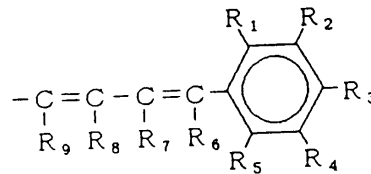
이상의 배향막은, 기관 상에 중합체를 도포하여 자연광 (이하, 비편광이라 칭하는 경우가 있음) 을 조사함으로써 간단하게 얻을 수 있다. 다시말하면, 중합체에 자연광을 조사함으로써, 중합체의 측쇄끼리가 광가교반응 (2 량화 반응) 을 일으켜, 액정배향막에 사용했을 때 프리틸트각이 발현하는 배향막으로 된다. 또 본 발명의 제 1 및 제 2 구성에서는, 자연광을 사용하여 배향막을 얻을 수 있으므로, 복굴절형 프리즘과 같은 편광소자가 불필요해져 광배향 처리장치를 간소화하여 배향막을 간단하게 형성할 수 있다. 그리고, 이 배향막은 액정표시장치에 유효하게 이용할 수 있다.

또한, 제 1 및 제 2 구성에 의하면, 상기 배향막은, 광의 조사방향과 조사량을 조정함으로써, 액정분자의 배향방향과 프리틸트각의 크기를 임의로 설정할 수 있다. 따라서, TN, VA, IPS 모드 등 여러가지의 액정표시장치의 배향막으로 사용할 수 있다.

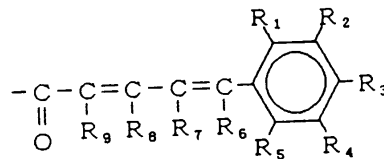
또, 마스크를 사용하여 부분노광함으로써, 프리틸트각 및 배향방향이 다른 배향막을 동일 기관상에 작성할 수 있다. 특히, 액정표시장치에 있어서 시야각을 확대하기 위해서는, 1 화소내의 액정분자에 저프리틸트각과 고프리틸트각의 배향상태를 발현시키거나, 1 화소내에서 액정분자의 배향을 반전시키는 화소분할배향이 유효한 수단이다. 본 발명의 제 1 및 제 2 구성에 의하면, 상기 화소분할배향이 가능하므로, 액정표시장치의 시야각의 확대가 가능해진다. 또한, 중합체의 표면을 러빙드럼을 사용하여 물리적으로 문지르는 경우와 같이, 미세한 먼지나 정전기에 의한 방전이 발생하는 일이 없고, 대규모의 프로세스도 필요없게 되므로, 액정표시장치의 제조에 유리해진다.

본 발명의 제 3 구성의 배향막은, 화학식 11 ~ 화학식 14 로 표시되는 감광성기의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기관상에도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다. 여기에서, 부분편광이란, 완전 직선편광성분과 비편광성분이 혼재하는, 전체적으로 편광도가 낮은 상태를 말하고, 후술하는 도 11 에 나타낸 바와 같은 장치를 사용하여 얻을 수 있다.

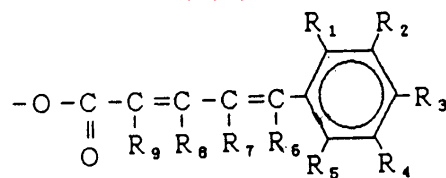
화학식 11



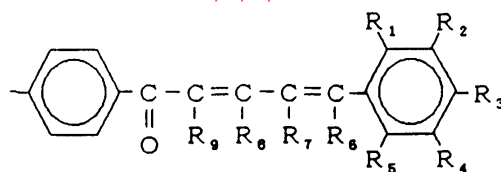
화학식 12



화학식 13



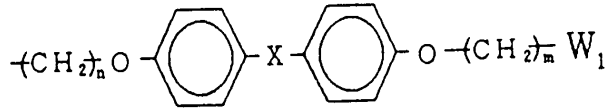
화학식 14



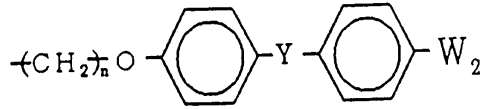
단, 화학식 11 ~ 화학식 14 에 있어서, -R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub> = -H, 할로겐기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기, -R<sub>6</sub>~R<sub>9</sub> = -H, -CN, 페닐기, 페녹시기, 메틸기 등의 알킬기 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.

이 제 3 구성의 바람직한 실시형태에서는, 측쇄가 상기 화학식 11 ~ 화학식 14 로 표시되는 구조 W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> 의 적어도 하나를 갖는 화학식 15 또는 화학식 16 이고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인 화학식 17 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

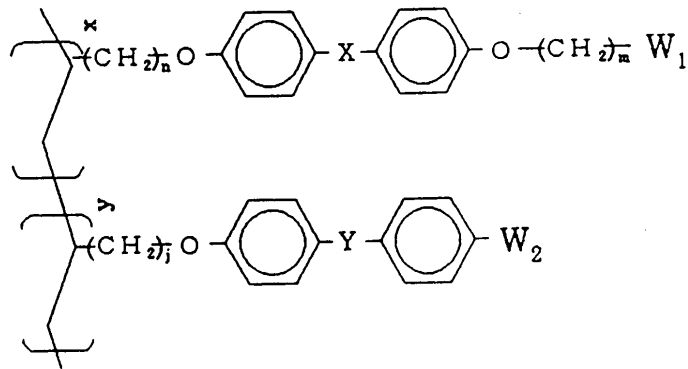
화학식 15



화학식 16



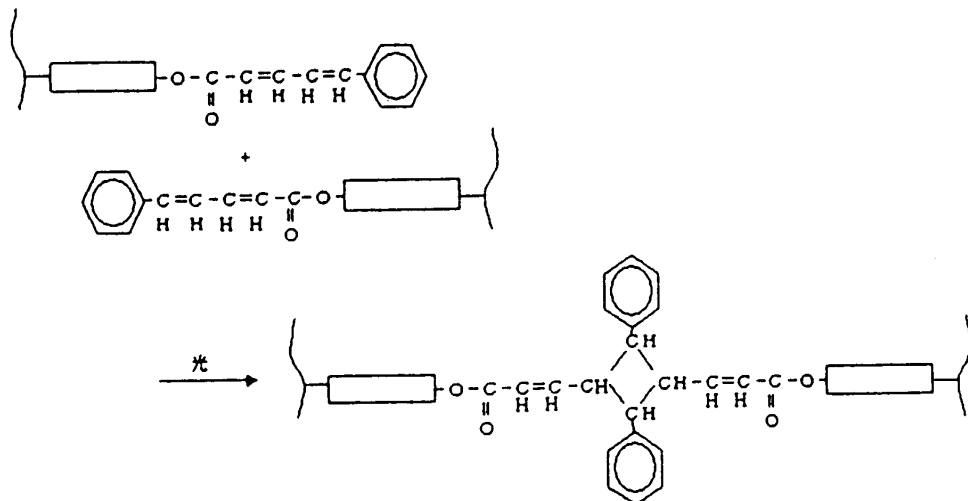
화학식 17



단, 화학식 15 ~ 화학식 17 에 있어서, x:y = 100~0:0~100 (여기에서, x+y = 100), n = 1~12, m = 1~12, j = 1~12 이다. 또, X, Y = 없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 이다. W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> 는 화학식 11 ~ 화학식 14 로 표시된 것이다.

이상의 제 3 구성에 의하면, 중합체에 신나밀리텐 (또는, 그 유도체) 를 함유하고 있으므로, 이 중합체를 기관에 도포하여, 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사함으로써, 예를 들면 상기 화학식 13 의 중합체 (-R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub> = -H) 를 사용할 때에는, 다음의 반응식 18 에 나타난 것과 같은 시클로부탄 결합을 수반하는 광가교반응 (2 량화 반응) 이 일어나, 액정으로 했을 때에 프리틸트각이 발현하는 양호한 배향막을 얻을 수 있다. 상기 배향막은 자연광의 조사에 의해 얻어지므로, 특별한 편광소자를 사용할 필요가 없어, 광배향 처리장치를 간소화하여 배향막을 간단하게 형성할 수 있다. 또, 직선편광성의 자외광을 사용하는 경우에서도, 적은 조사에너지량, 다시말하면 작은 조사광원을 사용하여 단시간에 얻을 수 있으므로, 광배향 처리장치를 간소화할 수 있다. 그리고, 이 배향막은 액정표시장치에 유효하게 이용할 수 있다. 또, 배향막은 비러빙 처리수단에 의해 얻어져, 배향처리에 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하지 않는다. 따라서, 액정패널의 제조시에 유리해진다.

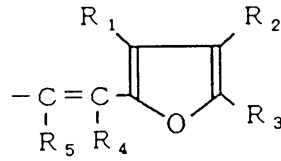
반응식 18



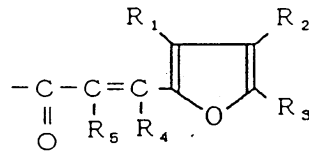
반응식 18 에 나타난 장방형의 부분은, 중합체의 주쇄와 측쇄를 결합하는 메소겐 성분을 함유하는 분자쇄이다.

본 발명의 제 4 구성의 배향막은, 화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

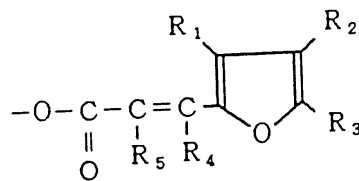
화학식 31



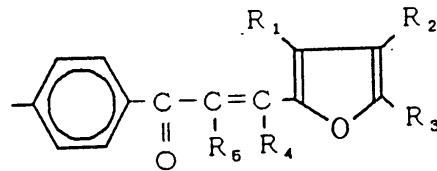
화학식 32



화학식 33



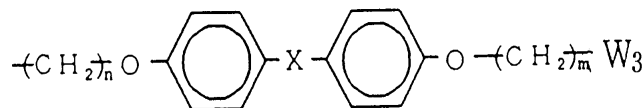
화학식 34



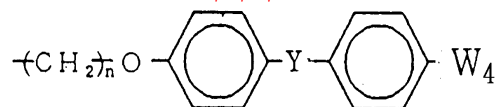
단, 화학식 31 ~ 화학식 34 에 있어서,  $-R_1 \sim R_3 = -H$ , 할로젠기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기,  $-R_4, R_5 = -H, -CN$ , 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.

상기 제 4 구성의 바람직한 실시형태에서는, 측쇄가 상기 화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시되는 구조  $W_3, W_4$  의 적어도 하나를 갖는 화학식 35 또는 화학식 36 로 표시되는 구조이고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인 화학식 37 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

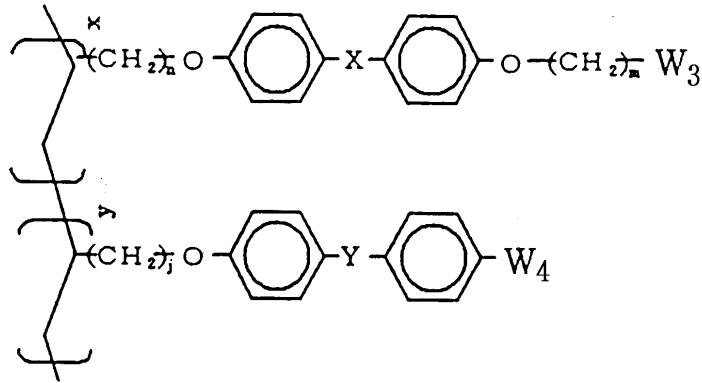
화학식 35



화학식 36



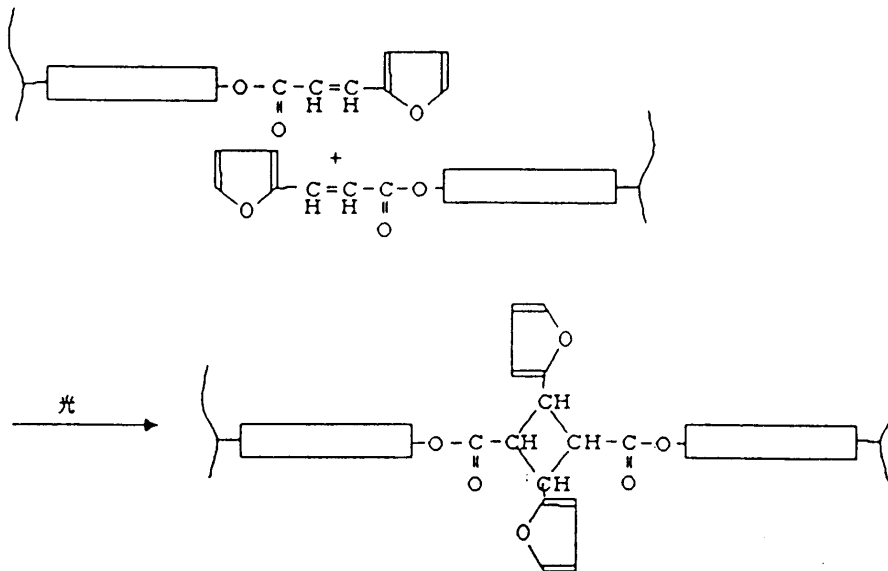
화학식 37



단, 화학식 35 ~ 화학식 37 에 있어서, x:y=100~0:0~100 (여기에서, x+ y=100), n=1~12, m=1~12, j=1~12 이다. 또, X, Y=없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 이다. W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> 는, 화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시되는 것이다.

이상의 제 4 구성에서는, 중합체에 메소겐 성분과 β-(2-푸릴)아크릴로일 (또는, 그 유도체) 기 등의 감광성기를 함유하고 있으므로, 이 중합체를 기판에 도포하여, 비편광성 (자연광), 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사함으로써, β-(2-푸릴)아크릴로일기가 다음의 반응식 38 로 표시되는 것과 같은 시클로부탄 결합을 수반하는 광가교반응을 일으켜, 액정으로 했을 때에 프리틸트각이 발현하는 양호한 배향막을 얻을 수 있다. 이 배향막은, 자연광의 조사에 의해 얻어지므로, 광배향처리장치를 간소화하여 배향막을 간단하게 형성할 수 있다. 또, 직선편광성의 자외광을 사용하는 경우에도, 적은 조사에너지량, 다시말하면 작은 조사광원을 사용하면서 단시간에 얻을 수 있으므로, 광배향처리장치를 간소화할 수 있다. 또, 배향막은, 비러빙 처리수단에 의해 얻어져, 배향처리시에 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하지 않는다. 또한, 이 배향막도 액정표시장치에 유용하게 이용할 수 있다.

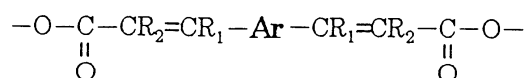
화학식 38



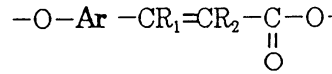
반응식 38 에 나타내는 장방형의 부분은, 중합체의 주쇄와 측쇄를 결합하는 메소겐 성분을 함유하는 분자쇄이다.

본 발명의 제 5 구성의 배향막은, 화학식 41 및 화학식 42 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

화학식 41



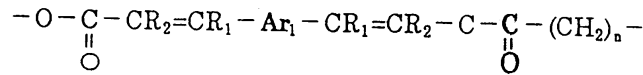
화학식 42



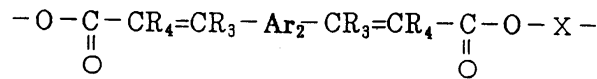
단, 화학식 41 및 화학식 42에 있어서, Ar은, 파라 내지 메타위를 치환한 p(m)-페닐렌기 및/또는 p(m)-비페닐렌기이다. 또, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 수소기, 메틸기 및/또는 니트릴기이다.

본 발명의 제 6 구성의 배향막은 화학식 43 ~ 화학식 46로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

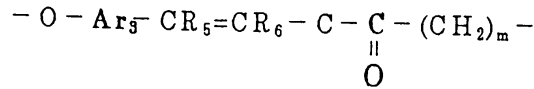
화학식 43



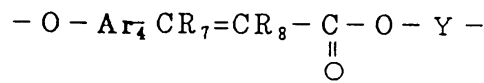
화학식 44



화학식 45



화학식 46



단, 화학식 43 ~ 화학식 46에 있어서, Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub>은, 파라 내지 메타위를 치환한 p(m)-페닐렌기 및/또는 p(m)-비페닐렌기이다. 또, R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub>은 수소기, 메틸기 및/또는 니트릴기이다. 또한, X, Y는, 지방족폴리에스테르, 지방족폴리에테르 및/또는 지방족폴리카보네이트이다. n, m은 1 ~ 12이다.

상기 제 6 구성의 바람직한 실시형태에서는, 화학식 43 ~ 화학식 46로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 성분과, 폴리알킬렌옥시드로 이루어지는 성분을 포함하는 공중합체를 기판 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선편광성의 자외광을 조사하여 배향막을 얻을 수 있다.

이들 제 5 및 제 6 구성에서 사용하는 중합체는, 광가교성의 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분과, 양말단에 반응기를 갖는 폴리에테르, 지방족폴리에스테르, 지방족폴리카보네이트, 또는 긴사슬 형상의 알킬렌성분 등을 커플링함으로써 합성할 수 있다. 그 기본적인 합성방법으로서, 용융중축합, 용액중축합, 계면중축합 등을 이용할 수 있다.

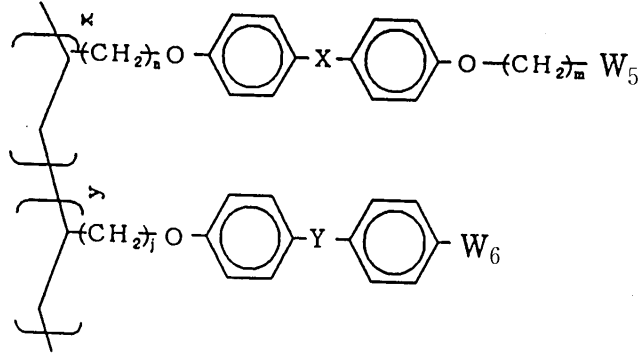
이상의 중합체는, 광가교하여 액정배향성을 발현하기 위해 2 중 결합을 함유하고 있는 것이 필요하다. 이 때문에, p(m)-페닐렌비스(아크릴산), p(m)-페닐렌비스(시아노부타디엔카르복실산), p(m)-페닐렌비스(시아노아크릴산), 4(3)-히드록시계피산, p(m)-비페닐렌비스(아크릴산), p(m)-페닐렌비스(시아노부타디엔카르복실산), p(m)-비페닐렌비스(시아노아크릴산) 등이 사용된다.

또, 제막성을 향상시키는 성분(폴리알킬렌옥시드) 으로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 프로필렌옥사이드~에틸렌옥사이드 공중합체계 글리콜 등의 양말단에 히드록시기를 갖는 폴리알킬렌글리콜, 양말단이 아미노화된 폴리알킬렌옥사이드, 예를 들면 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리테트라메틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드~에틸렌옥사이드 공중합체, 또 폴리에스테르계로서는 폴리알킬아디페이트, 폴리알킬렌옥타노에이트, 폴리알킬렌세바케이트 등의 지방족폴리에스테르나 지방족폴리카보네이트 등을 들 수 있다.



이 제 8 구성의 바람직한 실시형태에서는, 측쇄가 상기 화학식 51 ~ 화학식 53 로 표시되는 구조 W<sub>5</sub>, W<sub>6</sub> 의 적어도 하나를 갖고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인 화학식 54 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기판 상에 도포하고, 이 중합체에 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻을 수 있다.

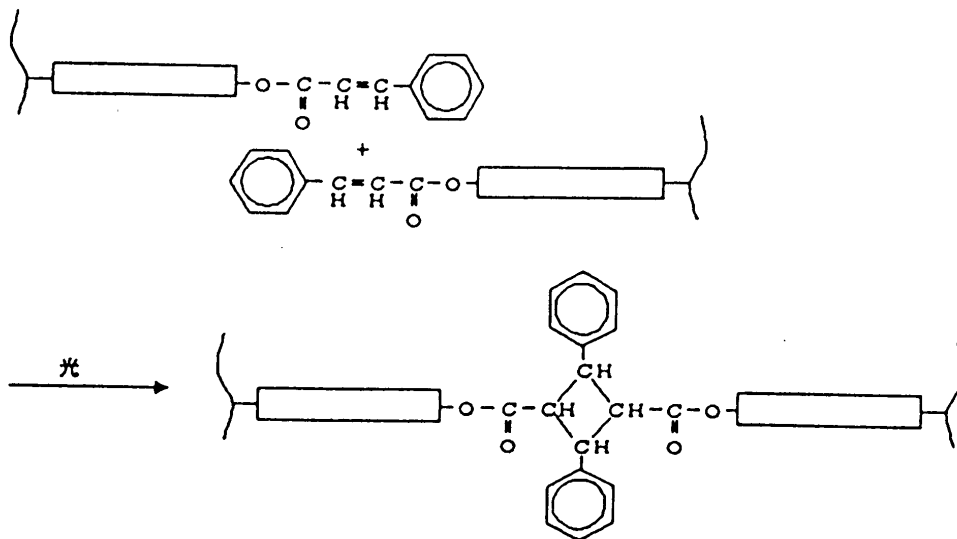
화학식 54



단, 화학식 54 에 있어서, x:y=100~0 : 0~100 (여기에서, x+y=100), n=1~12, m=1~12, j=1~12 이다. 또, X, Y = 없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-이다. W<sub>5</sub>, W<sub>6</sub> 는 화학식 51 ~ 화학식 53 에 나타난 것이다.

이상의 제 7 및 제 8 구성에 의하면, 상기 중합체에 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 자외광을 조사함으로써, 중합체에 광가교반응을 일으켜, 액정으로 했을 때에 프리틸트각을 발현하는 배향막을 간단히 얻을 수 있다. 다시말하면, 비편광성의 자외광이, 석영판 등의 투명판과 공기와 같은 2 개의 매질계면을 일부 통과하고, 또 일부반사할 때, 투과광은 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 광이 된다. 그리고, 이 광을 중합체에 조사함으로써, 특별한 편광소자를 사용하지 않아도, 배향막을 형성할 수 있다. 예를 들면 화학식 54 의 중합체 (W<sub>5</sub> = 화학식 51, x:y = 100:0, n = 6, m = 2, X = 없음, -R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub> = -H) 를 기판 상에 도포하여, 이 중합체에 고압수은램프로부터 비편광의 자외광을, 비스듬하게 배치된 석영판 등의 투명판을 통하여 조사했을 때, 투명판에 대한 자외광의 입사각도가 50°이상이 되면, 화학식 54 중의 감광성기가 2 량화 반응을 일으켜, 배향막에 사용했을 때에 프리틸트각이 발현하는 배향막이 얻을 수 있다. 이 2 량화 반응은, 다음의 반응식 55 에 나타낸 바와 같은 시클로부탄결합을 수반하는 광가교반응이다. 이 때, 중합체의 감광성기의 부분이 반응할 수 있는 파장의 광을 조사하는 것이 필요하다. 이 파장은, 중합체의 종류에 따라서도 다르지만, 일반적으로 200 - 500 nm 으로, 그 중에서도 250-450nm 의 파장이 유효하다.

반응식 55



이상의 배향막은, 특별한 편광소자를 사용하지 않아도, 석영판 등의 투명판을 조사광원의 광로에 경사진 형상으로 배치하는 간단한 광배향 처리장치에 의해 형성할 수 있다. 또한, 투명판은 임의의 크기의 것을 얻을 수 있으므로, 대면적의 배향막을 형성할 수도 있다. 또, 이 배향막도 액정표시장치에 유효하게 이용할 수 있다.

(실시형태의 상세한 설명)

이하, 본 발명의 실시형태를 도면에 근거하여 설명한다.

본 발명의 제 1 구성 및 제 2 구성의 실시형태는 도 1 및 도 2에 나타나 있다. 먼저, 도 1과 같이, 기관(11)의 일주면에 중합체를 도포(스핀코트 또는 캐스트)하여 도포막(12)을 형성한다. 상기 기관(11)은, 예를 들면 유리체로, 상기 일주면에, 미리 전극막이 착형성되어 있어도 된다. 이 중합체는, 화학식 4로 표시된 것이다. 이 도포막(12)의 제막시, 중합체는 무배향으로, 그 측쇄는 특정방향을 향하고 있지 않다. 그리고, 조사광원으로서 자연광(20; 비편광성의 자외광)을 사용하여, 이를 도포막(12)에 조사한다. 그러면, 자연광(20)의 진행방향에 대하여 직교방향으로 향한 측쇄는, 평행방향의 측쇄보다 감광하기 쉽기 때문에, 이방성의 배향막(13)이 된다. 다시말하면, 벤젠고리 등을 함유하는 메소겐측쇄의 공액계는, 측쇄의 장축방향으로 신장되어 있고, 이 방향으로 전자운동이 일어난다. 그리고, 도포막(12)을 자연광(20)이 조사되는 조사장에 놓음으로써, 도 2와 같이, 광의 전계진동방향이 도포막(12) 중합체의 측쇄의 장축방향과 일치하는 부분(12a)이 감광하기 쉽고, 또 광의 전계진동방향이 측쇄의 장축방향과 직교하는 부분(12b)이 감광하기 어려워진다. 이와 같이 광이 조사된 배향막(13)의 표면에 액정분자가 접촉함으로써, 중합체의 측쇄의 반응량이 방향적으로 달라, 이 영향을 받아 액정분자의 전체가 배향하게 된다.

측쇄의 감광성기의 2량화 반응을 촉진하기 위해서는, 그 반응에 적합한 파장의 광을 조사시키는 것이 필요하다. 이 파장은, 화학식 1 ~ 화학식 3로 표시되는 구조에 따라 다르지만, 메소겐성분으로서 베페닐이나, 감광성기관으로서 계피산기 또는 유도체기를 사용하는 경우에는, 일반적으로 200 ~ 500 nm으로, 특히 250 ~ 450 nm의 파장이 유효하다.

또, 상기 중합체는, 그 측쇄의 배향방향이 자연광의 P파 성분의 전계진동방향에 대하여 평행이므로, 액정으로 했을 때 프리틸트각이 확실하게 발현된다. 또한, 자연광의 조사방향과 조사량에 의해, 미반응의 측쇄의 배향방향과 밀도를 제어할 수 있으므로, 프리틸트각의 크기와 그 발현방향의 자유로운 설정이 가능해진다.

도 3은, 화학식 4에 있어서,  $x:y:z = 100:0:0$ ,  $n = 6$ ,  $m = 2$ , X = 없음,  $-R_1 \sim -R_5 = -H$ 로 한 중합체와,  $x:y:z = 0:100:0$ ,  $j = 6$ , Y = 없음,  $-R_6 \sim -R_{10} = -H$ 로 한 중합체에, 자연광을 조사했을 때의 조사시간에 대한 프리틸트각의 변화를 나타내고 있다.

이 때, 조사광원으로서 고압수은램프를 사용하고, 조사각도는 기관의 법선방향에 대하여 각각 35°, 45°, 55°로 되어 있다. 이 도 3으로부터 명확한 바와 같이, 조사시간을 증가시킴으로써, 프리틸트각이 조사시간의 증대와 함께 서서히 저하된다. 이것으로부터, 조사시간과 프리틸트각의 사이에는 상관성이 있는 것을 알 수 있다. 또, 조사각도를 변경함으로써 프리틸트각이 변화하므로, 이 조사각도와 프리틸트각의 사이에도 상관성이 있는 것을 알 수 있다.

이상과 같이, 광의 조사각도와 조사시간(조사량)을 조정함으로써, 액정분자의 프리틸트각의 크기를 자유롭게 설정할 수 있으므로, TN, VA, IPS 모드 등 여러가지의 액정표시장치의 배향막으로서의 사용이 가능해진다.

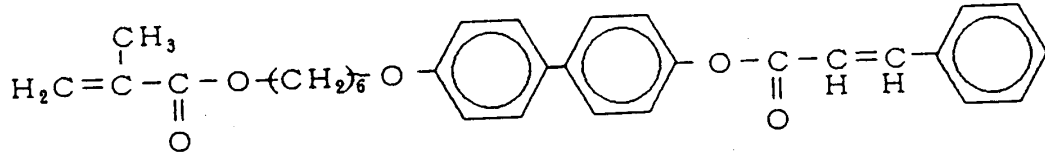
또한, 상기 프리틸트각의 측정에는, 크리스탈 로테이션법을 사용하였다. 이 측정법은 1쌍의 편광자의 사이에 측정시료를 삽입하여, 이것을 회전시키면서, 파장 633 nm의 He-Ne 레이저광을 조사하여 그 투과강도를 측정한다. 이 측정법에 의하면, 측정시료의 입체적인 복굴절의 측정을 행할 수 있다.

다음으로, 제 1 및 제 2 구성에 사용하는 중합체의 합성방법에 대하여 설명한다.

#### 단량체 1

알칼리 조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-비페닐을 합성하였다. 이어서, 이것에 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이후, 염기성의 조건하에서, 염화신나모일을 더하여, 화학식 5에 나타난 메타크릴산에스테르를 합성하였다.

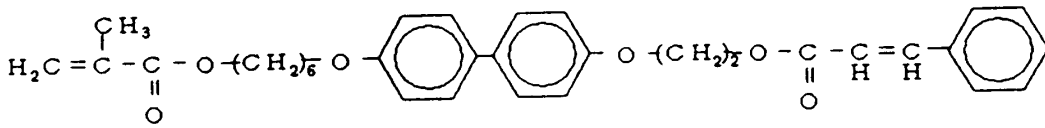
화학식 5



단량체 2

알칼리 조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 후, 이것에 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 후, 염기성의 조건하에서, 염화신나모일을 더하여, 화학식 5 에 나타낸 메타크릴산에스테르를 합성하였다.

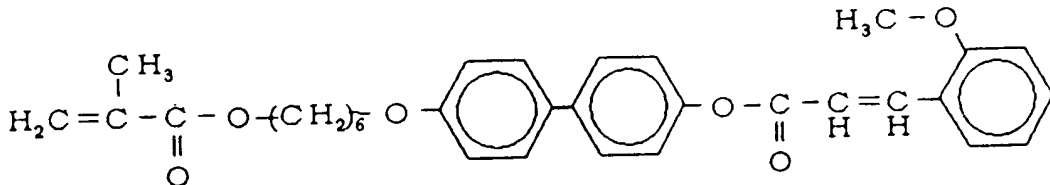
화학식 6



단량체 3

알칼리 조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시비페닐을 합성하였다. 이어서, 이것에 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 그 후, 염기성의 조건하에서, 2-메톡시염화신나모일을 더하여, 화학식 6 에 나타낸 메타크릴산에스테르를 합성하였다.

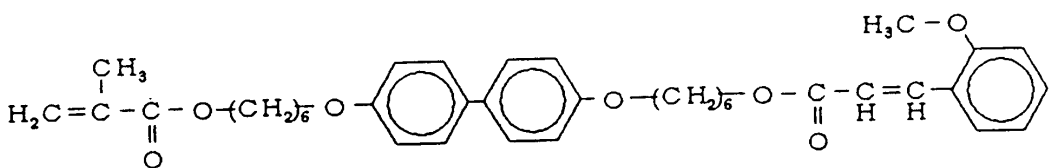
화학식 7



단량체 4

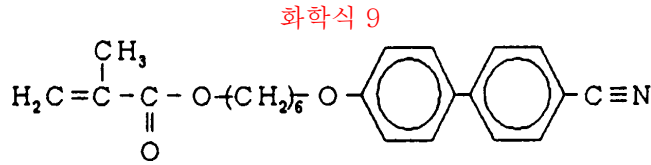
알칼리 조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로헥산올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시헥실옥시비페닐을 합성하였다. 이어서, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시헥실옥시비페닐을 합성하였다. 그 후, 이것에 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시헥실옥시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 그 후, 염기성의 조건하에서, 2-메톡시염화신나모일을 더하여, 화학식 7 에 나타낸 메타크릴산에스테르를 합성하였다.

화학식 8



단량체 5

알칼리 조건하에서, 4-히드록시-4'-시아노비페닐과 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-시아노비페닐을 합성하였다. 이어서, 이것에 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-시아노-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 그 후, 염기성의 조건하에서, 2-메톡시염화신나모일을 더하여, 화학식 9 에 나타낸 메타크릴산에스테르를 합성하였다.



중합체 1

상기 단량체 1 을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 중합체 1 을 얻었다. 이 중합체 1 은, 144 ~ 219℃ 의 온도영역에서 액정성을 나타냈다.

중합체 2

상기 단량체 2 를 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 중합체 2 를 얻었다. 이 중합체 2 는, 47 ~ 75℃ 의 온도영역에서 액정성을 나타냈다.

중합체 3

상기 단량체 4 를 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 중합체 3 을 얻었다. 이 중합체 3 은, 92 ~ 116℃ 의 온도영역에서 액정성을 나타냈다.

중합체 4

상기 단량체 3 과 단량체 5 를 1:1 의 용량비율로, 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써 중합체 4 를 얻었다. 이 중합체 4 는, 44 ~ 99℃ 의 온도영역에서 액정성을 나타냈다.

실시에 1

상기 중합체 1 을 클로로포름에 용해하여, 전극을 형성하는 ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 유리기관의 일주면 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기관을 수평면에 대하여 55° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 120 초간 조사하였다. 이와 같은 기관을 2 장 작성하여, 이들 2 장의 기관의 배향막이 형성된 주면을 서로 대향시켜, 그 사이에 액정 ZLI2061 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 TN 형 액정셀의 구동전압은 2V 이었다. 또, 상기 기관에 의해 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정할 바, 프리틸트각은 6°이었다.

실시에 2

상기 중합체 2 를 클로로포름에 용해하여, ITO 로 피복한 기관 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기관을 수평면에 대하여 60° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 200 초간 조사하였다. 이 기관의 2 장을 사용하여 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 내부에 액정 ZLI 2061 을 충전하였다. 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정할 결과 프리틸트각은 45° 이었다.

실시에 3

상기 중합체 2 를 클로로포름에 용해하여, ITO 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 60° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 180 초간 조사하였다. 이 기판의 2 장을 사용하여 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 내부에 액정 ZLI 2061 을 충전하였다. 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정한 결과 프리틸트각은 55° 이었다.

실시예 4

상기 중합체 3 을 클로로포름에 용해하여, ITO 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 60° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 90 초간 조사하였다. 이 기판의 2 장을 사용하여 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 내부에 액정 ZLI 2061 을 충전하였다. 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정한 결과 프리틸트각은 88° 이었다.

실시예 5

상기 중합체 4 를 클로로포름에 용해하여, ITO 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 30° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 500 초간 조사하였다. 이 기판의 2 장을 사용하여 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 내부에 액정 ZLI 2061 을 충전하였다. 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정한 결과 프리틸트각은 82° 이었다.

실시예 6

상기 중합체 4 를 클로로포름에 용해하여, ITO 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 30° 경사시켜 배치하고, 자연광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 700 초간 조사하였다. 이 기판의 2 장을 사용하여 안티 패럴렐형의 셀을 작성하고, 내부에 액정 ZLI 2061 을 충전하였다. 이 셀의 프리틸트각을 크리스탈로테이션법으로 측정한 결과 프리틸트각은 59° 이었다.

다음으로, 제 3 구성의 일 실시형태를 도면에 근거하여 설명한다.

먼저, 도 4 와 같이, 기판 (11) 상에 중합체를 도포 (스핀코트 또는 캐스트) 하여 도포막 (12) 을 형성한다. 이 중합체는, 화학식 11 ~ 14 또는 화학식 17 으로 표시되는 것이다. 이 도포막 (12) 의 제막시, 중합체는 무배향이고, 그 측쇄는 특정 방향을 향하고 있지 않다. 그리고, 전원 (21) 에 의해 여기되는 자외선램프 (22) 를 사용하여, 이것으로부터 발하는 비편광 (20) 을, 예를 들면 그랜테일러 프리즘 등의 편광소자 (23) 에 의해 직선편광 (24) 으로 변환하고, 이 직선편광 (24) 을 기판 (11) 상에 도포된 도포막 (12) 에 조사한다. 또는, 도 5 에 나타낸 바와 같이, 편광소자 (23) 를 사용하지 않고, 자외선램프 (22) 로부터 발하는 비편광 (20) 을 도포막 (12) 에 직접 조사한다. 비편광 대신에 부분편광을 조사하여도 된다. 이 도 5 의 실시형태에서는, 비편광 (20) 의 조사방향에 대하여 기판 (11) 을 소정각도 경사시키고 있다.

이상과 같이 광을 조사하면, 조사광의 진행방향과 그 직교방향, 또는 조사광의 전계진동이 큰 방향과 그 직교방향으로, 중합체에서의 감광성기의 2 량화율 (광가교율) 에 차가 발생하여, 결과적으로 이방성의 막이 얻을 수 있다. 그리고, 상기 이방성막에 액정분자가 접촉하면, 막과의 상호작용에 의해 액정분자가 배향하게 된다. 상기 2 량화 반응을 진행시키기 위해서는, 화학식 11 ~ 14 또는 화학식 17 로 표시되는 중합체의 감광성기의 부분이 반응할 수 있는 파장의 광을 조사하는 것이 필요하다. 이 파장은, 중합체의 종류에 따라 다르지만, 일반적으로 200 - 500 nm 으로, 그 중에서도 250 - 450 nm 의 파장이 유효하다.

이상의 중합체는, 적은 조사에너지량에 의해 액정배향기능을 부여할 수 있다. 다시말하면, 조사광원으로서 적은 것을 사용하면서, 중합체에 양호한 배향기능을 부여할 수 있다. 그 이유는, 상기 중합체가 동일한 구조를 갖는 계피산기의 경우와 비교하여, 보다 장파장영역에 까지 광흡수가 신장되어, 감광성이 향상되어 있기 때문이다.

도 6 은 화학식 17 에 있어서, W = 화학식 13, x:y = 100:0, n = 6, m = 2, X = 없음, -R<sub>1</sub> ~ -R<sub>8</sub> = -H, -R<sub>9</sub> = -CN 으로 한 본 발명의 중합체와, 동일한 구조로 α-시아노신나밀리덴아세틸기를 계피산기로 치환한 비교용 중합체와의 분광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 이 도 6 으로부터 명확한 바와 같이, 비교용 중합체의 광흡수말단이 330 nm 부근인 것에 대하여, 제 3 구성의 중합체는 420 nm 부근에까지 광흡수말단이 신장되어 있다.

도 7 은, 이상의 2 개의 중합체에 대하여, 고압수은램프를 사용하여 액정배향기능을 부여하는데 필요한 조사에너지량을 조사한 결과를 나타내고 있다. 이들의 중합체는, 조사에너지량의 증가와 함께, 액정분자의 프리틸트각이 90°에서 감소하여 0°에 가까워진다. 이 때, 상기 비교용 중합체에서는 프리틸트각이 5° 이하로 되는데 1500 mJ/cm<sup>2</sup> 이상을 필요로 하는 것에 대하여, 본 발명의 중합체에서는 250 mJ/cm<sup>2</sup> 정도로 달성할 수 있다.

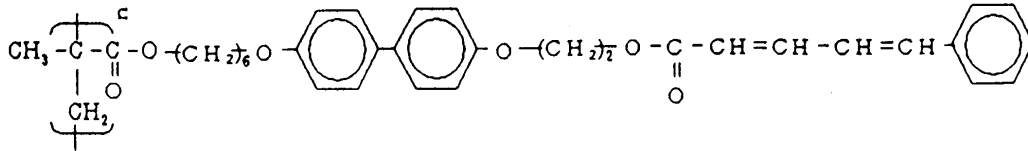
다음으로, 이 제 3 구성에 사용하는 중합체의 합성방법에 대하여 설명한다.

(중합체 11)

4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을, 알칼리조건하에서 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합함으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와, 신나밀리덴아세트산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한 신나밀리덴아세트산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로서, 화학식 19 로 표시되는 중합체 11 를 얻었다.

화학식 19

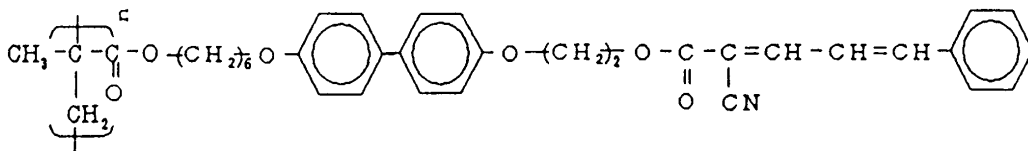


(중합체 12)

4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을, 알칼리조건하에서 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 를 첨가하여 중합함으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와, α-시아노신나밀리덴아세트산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한 α-시아노신나밀리덴아세트산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로서, 화학식 20 로 표시되는 중합체 12 를 얻었다.

화학식 20

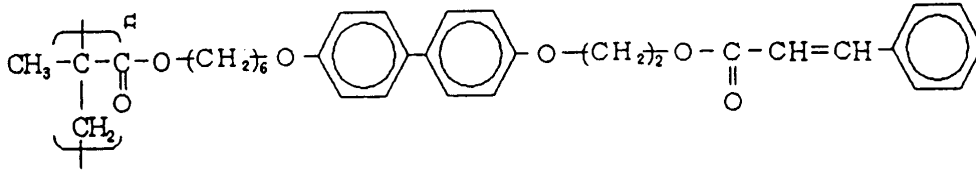


(비교용 중합체 13)

이 중합체 13 은 상기와 동일한 구조로, 신나밀리덴아세틸기를 계피산기로 치환한 것이다.

4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을, 알칼리조건하에서 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 후, 염기성의 조건하에서, 염화신나모일을 더하여 단량체를 얻었다. 이 단량체를 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합함으로써, 화학식 21 로 표시되는 비교용 중합체 13 을 얻었다.

화학식 21



실시예 11

중합체 11 을 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30 도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 180 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교 니콜로 관찰한 바, 액정분자의 배향이 확인되고, 그 프리틸트각은 7.5° 이었다. 이 TN 형 액정셀의 구동전압은 2V 이었다.

실시예 12

중합체 12 를 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30 도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 100 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교 니콜로 관찰한 바, 액정분자의 배향이 확인되고, 그 프리틸트각은 5.0° 이었다. 이 TN 형 액정셀의 구동전압은 2V 이었다.

비교예 11

비교중합체 13 을 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30 도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 100 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀의 조립을 시험하였다. 그러나, 이 액정셀에서는, 액정분자가 호메옴트로픽(homeotropic)배향에 가까워 (프리틸트각 : 80°), TN 형 액정셀을 제작할 수 없었다. 한편, 기판을 수평면에 대하여 30도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 500 초간 조사한 기판을 사용한 경우, 프리틸트각은 8.0° 로, TN 형 액정셀을 제작할 수 있었다. 그러나, 이 경우, 긴 시간에 걸쳐 조사할 필요가 있고, 또한 프리틸트각의 발현성이 나쁘다.

다음으로, 제 4 구성에 대하여 설명한다.

이 경우도 제 1 ~ 제 3 구성의 경우와 마찬가지로, 기판 상에 중합체를 도포하여 도포막을 형성한다. 이 중합체는, 화학식 31 ~ 34 또는 화학식 37 로 표시되는 것이다. 그리고, 제 3 구성의 경우와 마찬가지로, 자외선램프 (22) 로부터 발하는 비편광 (20) 을 편광소자 (23) 에 의해 직선편광 (24) 으로 변환하고, 이 편광 (24) 을 도포막 (12) 에 조사한다. 또는, 편광소자 (23) 를 사용하지 않고, 자외선램프 (22) 로부터 발하는 비편광 (20) 을 도포막 (12) 에 직접 조사한다. 비편광 (20) 대신에 부분편광을 조사하여도 된다.

이상과 같이 하여도, 이방성의 배향막이 얻을 수 있다. 그리고, 이 배향막에 액정분자가 접촉하면, 막과의 상호작용에 의해 액정분자가 배향하게 된다. 이 2 량화 반응을 진행시키기 위해서는, 화학식 31 ~ 34 또는 화학식 37 로 표시되는 중합체의 감광성기의 부분이 반응할 수 있는 파장의 광을 조사하는 것이 필요하다. 이 파장은, 중합체의 종류에 따라서도 다르지만, 일반적으로 200 - 500 nm 이고, 그 중에서도 250 - 450 nm 의 파장이 유효하다.

이상의 중합체도, 적은 조사에너지량에 의해 액정배향기능을 부여할 수 있다. 다시말하면, 조사광원으로서 작은 것을 사용하면서, 중합체에 양호한 배향기능을 부여할 수 있다.

도 8 은, 화학식 37 에 있어서,  $W_3 =$  화학식 33,  $x:y = 100:0$ ,  $n = 6$ ,  $m = 2$ ,  $X =$  없음,  $-R_1 \sim -R_5 = -H$  로 한 본 발명의 중합체와, 동일한 구조로  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴로일기를 계피산기로 치환한 비교용 중합체와의 분광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 이 도 8 로부터 명확한 바와 같이, 비교용 중합체의 광흡수말단이 330 nm 부근인 것에 대하여, 제 4 구성의 중합체는, 370 nm 부근에까지 광흡수말단이 신장되어 있다.

도 9 는 이상의 2 개의 중합체에 대하여, 고압수은램프를 사용하여 액정배향기능을 부여하는데 필요한 조사에너지량을 조사한 결과를 나타내고 있다. 이 도 9 로부터 명확한 바와 같이, 상기 비교용 중합체에서는 프리틸트각이 5° 이하로 되는데 1200 mJ/cm<sup>2</sup> 이상을 필요로 하는 것에 대하여, 제 4 구성의 중합체에서는 30 mJ/cm<sup>2</sup> 정도로 달성할 수 있다.

또, 제 4 구성의 중합체는 내열성도 우수하다.

도 10 은, 화학식 37 에 있어서,  $W_3 =$  화학식 33,  $x:y = 100:0$ ,  $n = 6$ ,  $m = 2$ ,  $X =$  없음,  $-R_1 \sim -R_5 = -H$  로 한 본 발명의 중합체로 형성한 액정셀과, 동일한 구조로  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴로일기를 계피산기로 치환한 비교용 중합체로 형성한 액정셀을, 100°C 의 분위기속에 100 시간 방치했을 때의 프리틸트각의 시간에 따른 변화를 나타내고 있다. 상기 도 10 으로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 중합체로 얻어지는 액정셀은, 100°C 의 분위기속에 100 시간 방치하여도, 가열전의 프리틸트각 2° 에 대하여 크게 변화하는 일은 없다. 한편, 비교용 중합체로 얻어지는 액정셀은, 가열전 프리틸트각 2° 로부터 가열후 43° 로 크게 변화한다. 그 이유는, 제 4 구성의 중합체는,  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴로일기가 감광성과 열경화성의 양 기능을 갖고 있으므로, 중합체에 편광 또는 비편광의 자외광을 조사함으로써, 중합체의 이방성이 경화에 의해 고정되기 때문이라 생각된다. 이에 대하여, 비교용의 중합체에서는, 계피산기가 이방성인 상태로 경화하지 않기 때문에, 열에 의한 프리틸트각의 변화가 일어나기 쉽다.

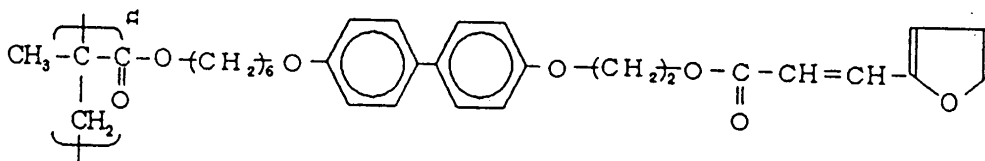
다음으로, 제 4 구성에 사용하는 중합체의 합성방법에 대하여 설명한다.

(중합체 21)

4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을, 알칼리조건하에서 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합함으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와,  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로써, 화학식 39 로 표시되는 중합체 21 을 얻었다.

화학식 39

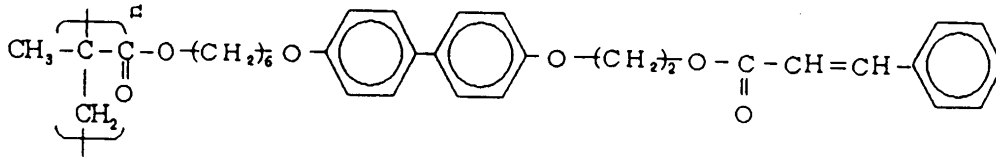


(비교용 중합체 22)

이 중합체 22 는, 상기와 동일한 구조로  $\beta$ -(2-푸릴)아크릴레이트기를 계피산기로 치환한 것이다.

4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 알칼리조건하에서 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 마지막으로 염기성의 조건하에서, 염화신나모일을 더하여 단량체를 얻었다. 이 단량체를 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합함으로써, 화학식 40 로 표시되는 비교용 중합체 22 를 얻었다.

화학식 40



실시에 21

중합체 21 을 클로로포름에 용해하고, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘 (Glan-Taylor prism) 을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 20 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 를 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교니콜로 관찰한 바, 액정분자의 배향이 확인되고, 프리틸트각은 4.5°이었다. 이 TN 형 액정셀의 구동전압은 2V 이었다.

비교예 21

비교용 중합체 22 를 클로로포름에 용해하고, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트 하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 20 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 를 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀에서는 액정배향막이 팽윤·붕괴되었기 때문에 액정분자의 배향은 볼 수 없었다.

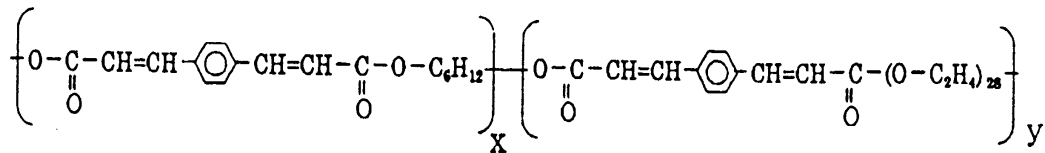
비교예 22

비교중합체 22 를 클로로포름에 용해하고, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 이 기판을 수평면에 대하여 30도 경사지도록 배치하고, 글란-테일러 프리즘을 사용하여 변환한 직선편광 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 을, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 500 초간 조사하였다. 이와 같은 기판의 2 장을 제작하여, 그 사이에 액정 E7 [메르크자판(주) 제조] 를 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀에서는 액정분자의 배향이 확인되고 프리틸트각은 8.9°이었다. 그러나, 이 경우, 긴 시간에 걸쳐 조사할 필요가 있으며, 또한 프리틸트각의 발현성이 나쁘다.

다음으로, 제 5 및 제 6 구성에 대하여 설명한다.

이들의 구성의 경우에도, 화학식 41 ~ 화학식 46 의 중합체에 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사함으로써, 이 방향의 배향막이 된다. 예를 들면, 화학식 48 로 표시되는 본 발명의 중합체에서는, 고압수은램프를 사용한 경우, 15 mJ/cm (313 nm) 의 적은 조사에너지량으로 프리틸트각이 발현하는 배향막이 얻을 수 있다.

화학식 48



단, 화학식 48 에 있어서, x:y=62:38 이다.

제 5 및 제 6 구성의 중합체에서는, 특정방향의 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분을 광가교반응시킴으로써 배향성을 얻을 수 있다. 다시말하면, 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분에 직선편광성의 자외광을 조사하면, 이 자외광의 전계진동방향과 평행방향으로 향한 방향족계 산성분은, 수직방향을 향한 방향족계 산성분보다도 광가교반응이 촉진되어, 특정방향의 광가교반응이 진행된 이방성의 배향막이 된다. 이 광가교반응에 의해 중합체의 분자쇄는 고정되므로, 가열하여도 이방성

이 붕괴되지 않고 내열성이 우수한 배향막이 된다. 또, 배향막의 내열성이나 강도는, 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분의 가교강도에 의존한다. 한편, 제막성은, 고분자재료에서의 제막성을 향상시키는 성분의 함유량에 의한다. 이 관점으로부 터, 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분의 함유량은 10 wt% 이상인 것이 바람직하다.

제 5 및 제 6 구성에서는, 내열성이 우수한 배향막이 얻어지고, 또 적은 조사에너지량으로 프리틸트각이 발현하는 배향막 이 얻어지는 것으로부터, 특히 IPS (이소프렌스위칭) 모드의 액정표시장치의 배향막으로서 유용해진다.

다음으로, 이 제 5 및 제 6 구성에 사용하는 중합체의 합성방법에 대하여 설명한다.

먼저, n-부틸-p-페닐렌비스아크릴레이트 1 mol, 헥사메틸렌글리콜 2 ~ 6 mol, 폴리테트라메틸렌글리콜 0.5 ~ 1.5 mol (분 자량 1200), 테트라부틸타타네이트 0.95 mol, 트리데실포스파이트 0.74 mol 을 반응용기에 넣는다. 다음에, 150℃ (1 시간), 180℃ (0.5 시간), 이어서 220℃ 감압하에서 반응시킨다. 그리고, 에스테르교환으로 생성되는 n-부탄올 및 과잉의 헥사메 틸렌글리콜을 유출(溜出)시킨다. 이로써, 불포화결합을 갖는 방향족계 산성분의 함유량이 각각 30 wt%, 25 wt%, 20 wt% 의 중합체 31, 중합체 32, 중합체 33 을 얻었다.

실시에 31

상기 중합체 31 를 클로로에탄에 용해하고, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기관 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하 였다. 그리고, 이 기관 상의 중합체에, 1.5 mW/cm<sup>2</sup> (313 nm) 의 직선편광성의 자외광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 5 ~ 180 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 이용하여, 그 사이에 액정 ZLI 2061 (메르크자관 (주) 제조) 를 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에서 관찰한 바, 조사시간 10 초 이상의 액정셀에서는 명료한 명암이 관찰되어, 액정분자의 배향이 확인되었다. 또한, 제작한 셀을 100℃ 의 항온조내에서 1.5 시간 가열처리한 후, 실온까지 냉각하였다. 이 가열처리한 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에 서 관찰한 바, 조사시간 10 초 이상의 액정셀에서는 가열처리전의 액정배향성능이 유지되어 있는 것이 확인되었다.

그 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 에서 상단의 숫자는 조사에너지량 (mJ/cm<sup>2</sup>) 을 나타내고, ○는 배향성양호, △ 는 배향이 불충분, × 는 배향성이 부족한 것을 나타내고 있다.

**[표 1]**  
중합체 31 에 있어서의 조사에너지 및 배향성능

	조사에너지 (mJ/cm <sup>2</sup> ) ※313nm					
	7.5	15	45	90	120	240
액정셀 가열 전	△	○	○	○	○	○
액정셀 가열 후 (100℃ × 1.5 시간)	×	○	○	○	○	○

실시에 32

상기 중합체 32 를 디클로로에탄에 용해하고, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기관 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트 하였다. 그리고, 이 기관 상의 중합체에, 1.5 mW/cm<sup>2</sup> (313 nm) 의 직선편광성의 자외광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 10 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 ZLI 2061 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에서 관찰한 바, 명료한 명암이 관찰되어, 액정분자의 배향이 확인되었다.

실시에 33

상기 중합체 33 을 디클로로에탄에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기관 상에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트 하였다. 그리고, 이 기관 상의 중합체에, 1.5 mW/cm<sup>2</sup> (313 nm) 의 직선편광성의 자외광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터

실온에서 10 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 ZLI 2061 을 충전함으로써, 두께 4.5  $\mu\text{m}$  의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에서 관찰한 바, 명료한 명암이 관찰되어, 액정분자의 배향이 확인되었다.

비교예 31

폴리비닐신나메이트를 26 신너 [닛산카가꾸(주) 제조] 에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판 상에 약 100 nm 의 두께로 스펀코트하고, 이 기판을 90 $^{\circ}\text{C}$  에서 30 초간 베이킹하였다. 그리고, 이 기판 상의 폴리비닐신나메이트에, 1.5 mW/cm $^2$  (313 nm) 의 직선편광성의 자외광을 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 300 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 ZLI 2061 을 충전함으로써, 두께 4.5  $\mu\text{m}$  의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에서 관찰한 바, 명암이 관찰되었다. 그러나, 제작한 액정셀을 100 $^{\circ}\text{C}$  의 항온조내에서 1.5 시간 가열처리하여 실온까지 냉각한 후, 이 액정셀을 직교니콜, 평행니콜하에서 관찰하면, 액정배향이 흐트러져 있는 것이 확인되었다.

다음으로, 제 7 및 제 8 구성에 대하여 설명한다.

제 7 및 제 8 구성에서는, 광배향성의 중합체에, 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 부분편광성의 자외광을 조사하여 배향막을 얻는다.

도 11 은, 제 7 및 제 8 구성에 사용하는 광조사장치를 나타내고 있다. 이 장치는, 통상적으로 사용되는 것으로, 고압수은 램프 (30), 집광경 (31), 평면경 (32, 33), 인테그레이터렌즈 (34), 콜리미터렌즈 (35) 등으로 구성된다. 그리고, 도포막 (12) 을 형성한 기판 (11) 과 콜리미터렌즈 (35) 와의 사이에 1 장의 투명판 (36) 을, 광로에 대하여 경사진 방향으로 경사시켜 배치하고 있다. 이 투명판 (36) 으로서는, 석영판 (굴절율 = 1.4585) 이 바람직하게 사용된다. 이 때, 자외광의 석영판 (36) 에 대하는 입사각 ( $\theta$ ) 이 약 50 $^{\circ}$  이상이 되도록 배치하면, 상기 도포막 (12) 에 배향성을 부여할 수 있다.

상기 램프 (30) 로부터의 비편광광선은, 공기와 석영판 (36) 의 2 개의 매질계면을 일부 통과하고, 또 일부 반사할 때, 투과광은 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 자외광으로 된다. 여기에서, 비편광광선이 석영판 (36 ; 굴절율=1.4585) 에 입사하는 경우에 대하여 설명한다. 석영판 (36) 에 입사하는 비편광광선의 P 성분 (광로에 평행인 성분) 과 S 성분 (광로와 직교하는 성분) 의 투과율 및 투과광의 편광도  $\{(P-S)/(P+S)\} \times 100(\%)$  는, 석영판으로의 비편광광선의 입사각 ( $\theta$ ) 에 의해 변화하고, 도 12 에 나타낸 바와 같은 관계가 있다. 이 때, P 와 S 는 각각 P 성분과 S 성분의 투과광강도로, 완전편광성분의 강도는 P-S 로 나타나고, P+S 는 완전편광성분과 비편광성분을 합한 전투과광강도이다.

제 7 및 제 8 구성에서는, 비편광광선의 입사각 ( $\theta$ ) 이 50 $^{\circ}$  이상일 때, 바꾸어 말하면, 투과광의 편광도  $\{(P-S)/(P+S)\} \times 100(\%)$  가 10.9(%) 이상일 때에, 배향성을 부여할 수 있다. 여기에서, 비편광광선의 P 성분의 이용효율을 생각하면, 석영판 36 에 대하는 입사각은, P 성분의 투과율이 1.0 이 되는 블루스타각인 것이 바람직하다.

또한, 도 13 을 참조하면서 설명한다. 이 도 13 은 블루스타각으로 석영판에 비편광광선 ( $L_n$ ) 을 입사시킨 경우의 모식도로,  $L_s$  는 S 성분의 반사광이다.

화학식 51 ~ 화학식 54 로 표시되는 중합체를 기판 상에 도포하여 도포막 (12) 으로 했을 때, 그 중합체의 감광성기는 특정방향을 향하고 있지 않고, 중합체는 등방성이다. 여기에서, 비편광성의 자외광 ( $L_n$ ) 의 광로중에 석영판 (36) 을, 광로축에 대하여 ( $\theta$ ) 각도가 되도록 경사시켜 배치하고, 이 석영판 (36) 을 통과한 완전편광성분과 비편광성분이 혼재한 자외광 ( $L_p$ ) 을 입사각 ( $\theta_1$ ) 으로 도포막 (12) 에 조사함으로써, 그 중합체의 감광성기가 2 량화 반응 (광가교반응) 을 일으킨다.

이 2 량화된 도포막 (12) 의 측쇄 (12a) 의 밀도는, 완전편광성분의 전계진동방향 (Q) 으로 높아지므로, 결과적으로 이방성의 배향막 (12) 이 된다.

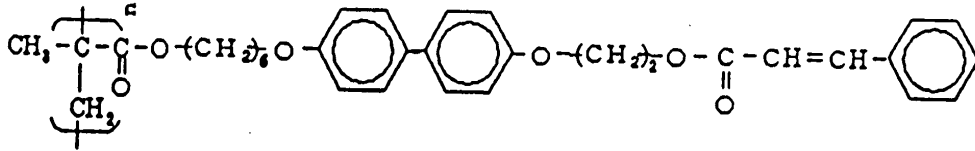
그리고, 이 배향막 (12) 에 액정분자 (14) 를 접촉시키면, 배향막과의 상호작용에 의해, 완전편광성분의 전계진동방향 (Q) 과 평행으로 액정분자 (14) 가 배향하게 되어 프리틸트각이 발현된다.

다음으로, 제 7 및 제 8 구성에 사용하는 중합체의 합성방법에 대하여 설명한다.

중합체 41

알칼리조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 그 후, 염기성의 조건하에서, 염화신나모일을 더하여, 메타크릴산에스테르의 단량체를 합성하였다. 이 단량체를 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 화학식 56 로 표시되는 중합체 41 을 얻었다.

화학식 56

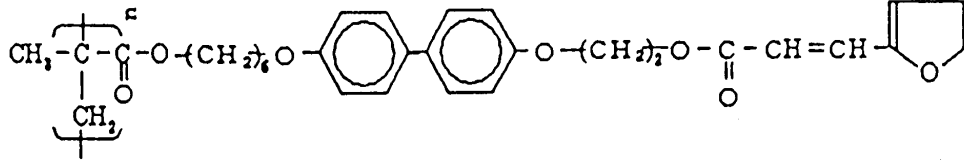


중합체 42

알칼리조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와, β-(2-푸릴)아크릴산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한 β-(2-푸릴)아크릴산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로써, 화학식 57 로 표시되는 중합체 42 를 얻었다.

화학식 57

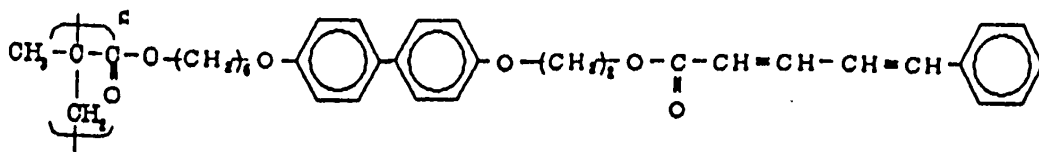


중합체 43

알칼리조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와, 신나밀리덴아세트산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한 신나밀리덴아세트산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로써, 화학식 58 로 표시되는 중합체 43 을 얻었다.

화학식 58

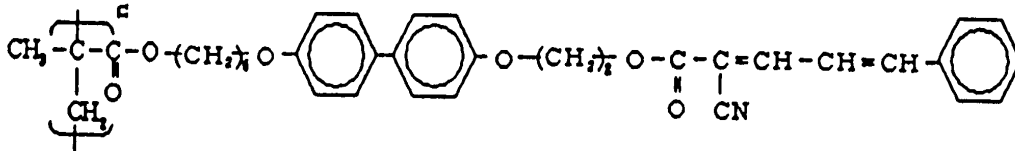


중합체 44

알칼리조건하에서, 4,4'-비페닐디올과 2-클로로에탄올을 가열함으로써, 4-히드록시-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이 생성물에, 알칼리조건하에서, 1,6-디브로모헥산을 반응시켜, 4-(6-브로모헥실옥시)-4'-히드록시에톡시비페닐을 합성하였다. 이어서, 리튬메타크릴레이트를 반응시켜, 4-히드록시에톡시-4'-(6'-비페닐옥시헥실)메타크릴레이트를 합성하였다. 이 생성물을 테트라히드로푸란 중에 용해하고, 반응개시제로서 AIBN (아조비스이소부틸로니트릴) 을 첨가하여 중합시킴으로써, 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체를 얻었다.

그리고, 상기 측쇄말단에 수산기를 갖는 중합체와, α-시아노신나밀리텐아세트산과 염화티오닐을 반응시켜 합성한 α-시아노신나밀리텐아세트산클로리드를, 테트라히드로푸란 중에서 반응시킴으로써, 화학식 59 로 표시되는 중합체 44 를 얻었다.

화학식 59



실시예 41

중합체 41 을 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 45°경사시켜 배치하였다. 또, 2 mW/cm<sup>2</sup> 의 비편광광선을, 수평면에 대하여 50° 경사시켜 배치된 석영판을 통하여, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 500 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 E7 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀의 구동전압은 2V 로, 액정셀의 전면에 걸쳐 배향결함이 없는 것이 확인되었다.

실시예 42

중합체 42 를 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 45°경사시켜 배치하였다. 또, 2 mW/cm<sup>2</sup> 의 비편광광선을, 수평면에 대하여 50° 경사시켜 배치된 석영판을 통하여, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 20 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 E7 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀의 구동전압은 2V 로, 액정셀의 전면에 걸쳐 배향결함이 없는 것이 확인되었다.

실시예 43

중합체 43 을 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 45°경사시켜 배치하였다. 또, 2 mW/cm<sup>2</sup> 의 비편광광선을, 수평면에 대하여 50° 경사시켜 배치된 석영판을 통하여, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 150 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 E7 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀의 구동전압은 2V 로, 액정셀의 전면에 걸쳐 배향결함이 없는 것이 확인되었다.

실시예 44

중합체 44 를 클로로포름에 용해하여, ITO (인듐 주석산화물) 로 피복한 기판에 약 100 nm 의 두께로 스핀코트하였다. 그리고, 이 기판을 수평면에 대하여 45°경사시켜 배치하였다. 또, 2 mW/cm<sup>2</sup> 의 비편광광선을, 수평면에 대하여 50° 경사시켜 배치된 석영판을 통하여, 수평면에 대하여 수직방향으로부터 실온에서 100 초간 조사하여 배향막을 얻었다. 이 배향막의 2 장을 사용하여, 그 사이에 액정 E7 을 충전함으로써, 두께 4.5 μm 의 TN 형 액정셀을 조립하였다. 이 액정셀의 구동전압은 2V 로, 액정셀의 전면에 걸쳐 배향결함이 없는 것이 확인되었다.

이상과 같이 도면을 참조하면서 바람직한 실시형태를 설명했는데, 당업자이면, 본 건 명세서를 보고, 자명한 범위내에서 여러가지의 변경 및 수정을 용이하게 상정할 것이다. 따라서, 그와 같은 변경 및 수정은, 특허청구범위로부터 정해지는 본 발명의 범위 내의 것으로 해석된다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 미세한 먼지가 발생하거나, 정전기에 의해 방전이 발생하는 일이 없는 비러빙 처리수단을 사용하여, 간단한 광배향 처리장치로 액정에 배향기능을 부여할 수 있는 배향막과, 이를 이용한 액정표시장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

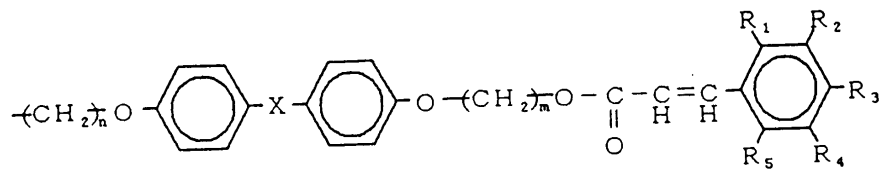
청구항 1.

메소젠구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 자외광을 조사하여 얻어지는, 중합체 중의 감광성 측쇄간 광가교 반응에 의해 액정에 배향 기능을 부여하는 배향막.

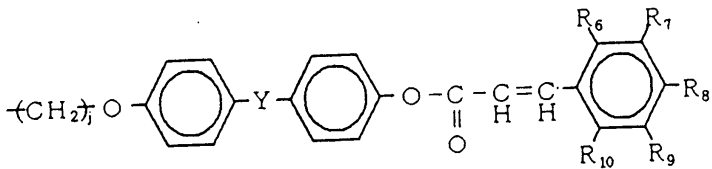
청구항 2.

측쇄가 화학식 1 ~ 화학식 3 으로 표시되는 메소젠구조의 적어도 하나를 갖고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 단독중합체 또는 공중합체의 적어도 하나인 화학식 4 로 표시되는 중합체를, 기관 상에 도포하여, 이 도포한 중합체에 비편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는, 중합체 중의 감광성 측쇄간 광가교 반응에 의해 액정에 배향 기능을 부여하는 배향막 :

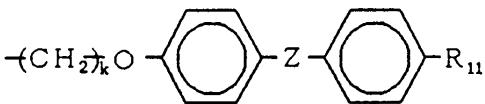
[화학식 1]



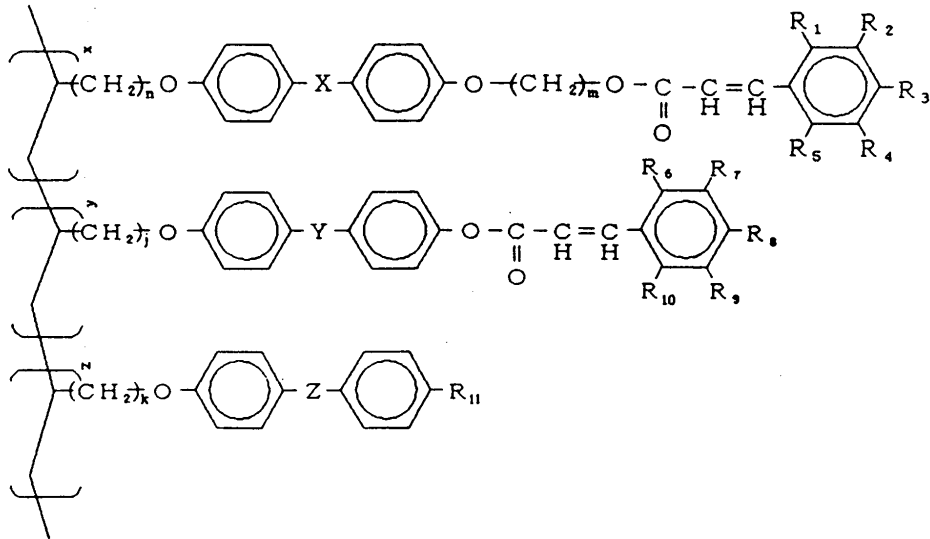
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

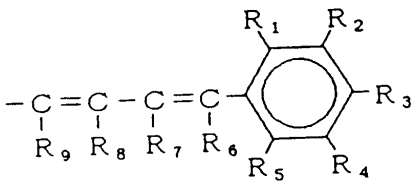


[단, 화학식 1 ~ 화학식 4 에 있어서, x:y:z = 100~0:100~0:99~0 (여기에서, x+y+z = 100), n = 1~12, m = 1~12, j = 1~12, k = 1~12 이다. 또, X, Y, Z = 없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 이다. 또한, -R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub> = -H, 할로젠기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기, -R<sub>11</sub> = -H, -CN 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.]

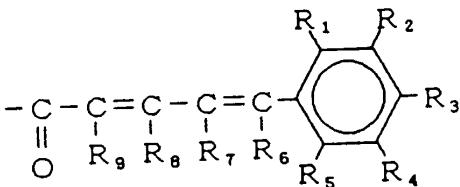
### 청구항 3.

화학식 11 ~ 화학식 14 에서 표시되는 감광성기의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기관상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

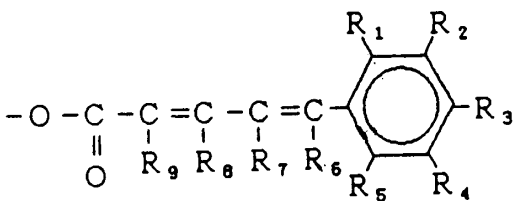
[화학식 11]



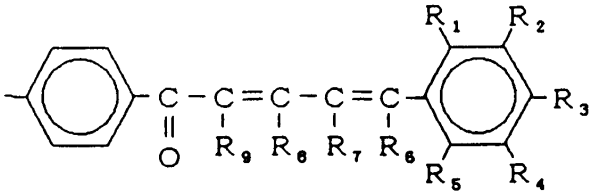
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]

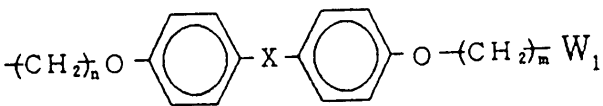


[단, 화학식 11 ~ 화학식 14 에 있어서,  $-R_1 \sim R_5 = -H$ , 할로젠기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기,  $-R_6 \sim R_9 = -H, -CN$ , 페닐기, 페녹시기, 메틸기 등의 알킬기 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.]

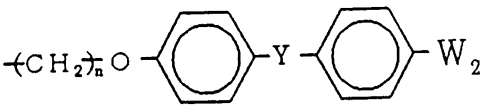
**청구항 4.**

측쇄가 상기 제 3 항의 화학식 11 ~ 화학식 14 로 표시되는 구조  $W_1, W_2$  의 적어도 하나를 갖는 화학식 15 또는 화학식 16 이고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인, 화학식 17 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

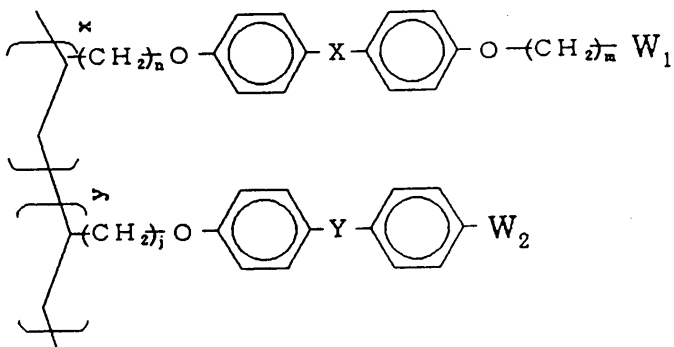
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]

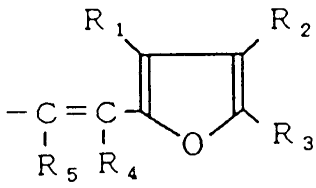


[단, 화학식 15 ~ 화학식 17 에 있어서,  $x:y = 100 \sim 0:0 \sim 100$  (여기에서,  $x+y = 100$ ),  $n = 1 \sim 12, m = 1 \sim 12, j = 1 \sim 12$  이다. 또,  $X, Y =$  없음,  $-COO, -OCO-, -N=N-, -C=C-$  또는  $-C_6H_4-$  이다.  $W_1, W_2$  는 화학식 11 ~ 화학식 14 로 표시된 것이다.]

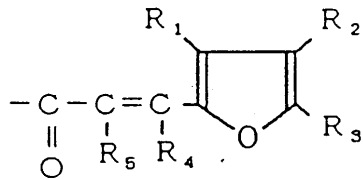
**청구항 5.**

화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

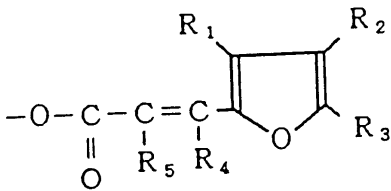
[화학식 31]



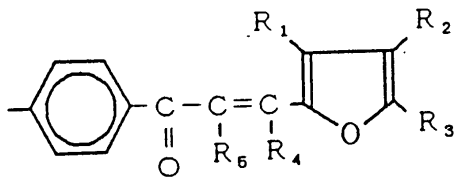
[화학식 32]



[화학식 33]



[화학식 34]

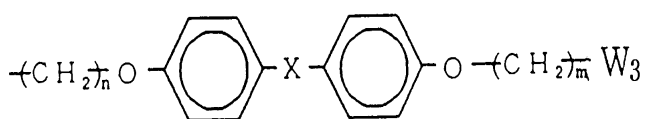


[단, 화학식 31 ~ 화학식 34 에 있어서,  $-R_1 \sim R_3 = -H$ , 할로젠기, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기,  $-R_4, R_5 = -H, -CN$ , 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.].

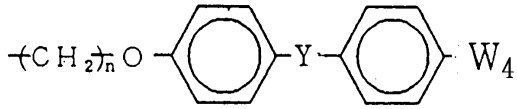
### 청구항 6.

측쇄가 상기 제 5 항의 화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시되는 구조  $W_3, W_4$  의 적어도 하나를 갖는 화학식 35 또는 화학식 36 로 표시되는 구조이고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인, 화학식 37 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 비편광성, 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

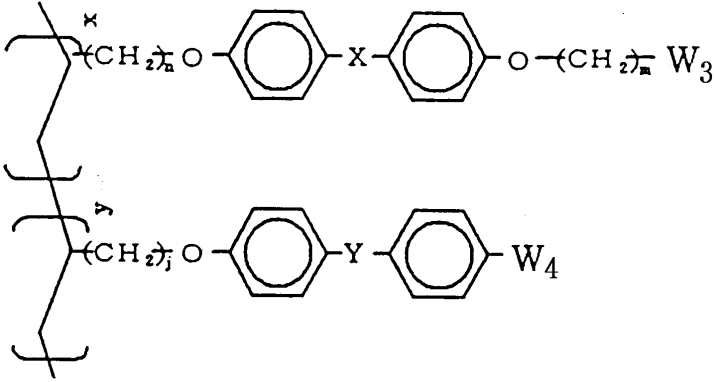
[화학식 35]



[화학식 36]



[화학식 37]

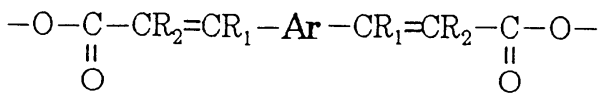


[단, 화학식 35 ~ 화학식 37 에 있어서, x:y = 100~0:0~100 (여기에서, x+y = 100), n = 1~12, m = 1~12, j = 1~12 이다. 또, X, Y = 없음, -COO-, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 이다. W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> 는, 화학식 31 ~ 화학식 34 로 표시 되는 것이다.].

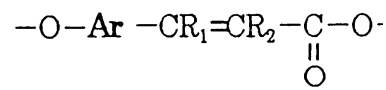
**청구항 7.**

화학식 41 및 화학식 42 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선 편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막.

[화학식 41]



[화학식 42]

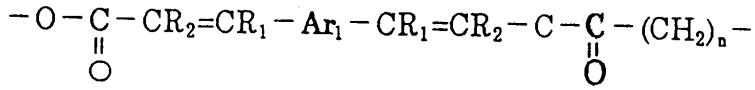


[단, 화학식 41 및 화학식 42 에 있어서, Ar 은, 파라 내지 메타 위치를 치환한 p(m)-페닐렌기 및/또는 p(m)-비페닐렌기 이다. 또, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 는 수소기, 메틸기 및/또는 니트릴기이다.].

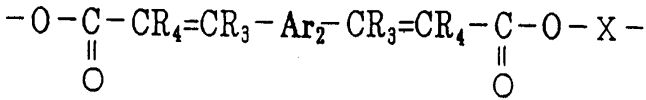
**청구항 8.**

화학식 43 ~ 화학식 46 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선편광성 또는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

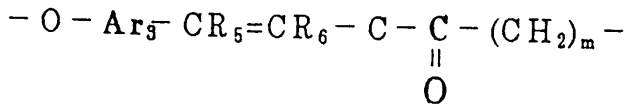
[화학식 43]



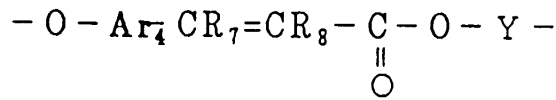
[화학식 44]



[화학식 45]



[화학식 46]



[단, 화학식 43 ~ 화학식 46 에 있어서, Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> 은, 파라 내지 메타위를 치환한 p(m)-페닐렌기 및/또는 p(m)-비페닐렌기이다. 또, R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> 은 수소기, 메틸기 및/또는 니트릴기이다. 또한, X, Y 는, 지방족폴리에스테르, 지방족폴리에테르 및/또는 지방족폴리카보네이트이다. n, m 은 1 ~ 12 이다.].

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 화학식 43 ~ 화학식 46 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 성분과, 폴리알킬렌옥시드로 이루어지는 성분을 포함하는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 도포한 중합체에 직선편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막.

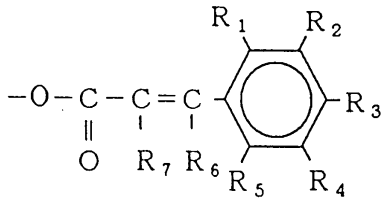
### 청구항 10.

기관 상에 도포된 광배향성의 중합체에, 완전편광성분과 비편광성분이 혼재하는 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막.

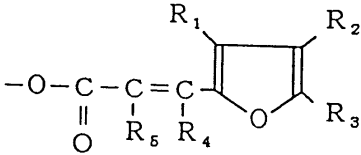
### 청구항 11.

화학식 51 ~ 화학식 53 로 표시되는 구조의 적어도 하나를 갖는 중합체를 기관 상에 도포하고, 이 중합체에 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

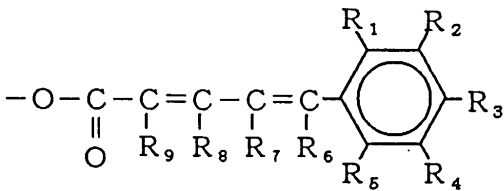
[화학식 51]



[화학식 52]



[화학식 53]

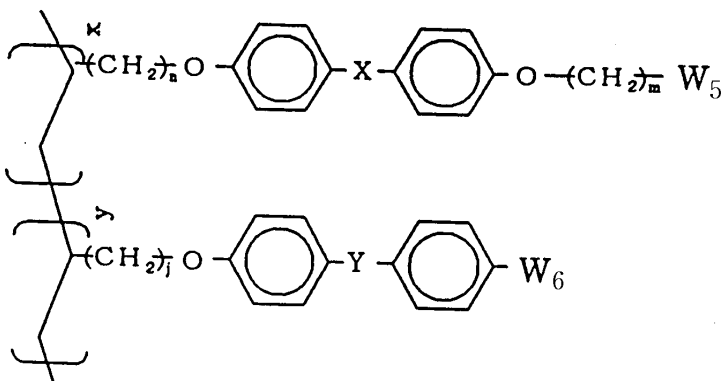


[단. 화학식 51 ~ 화학식 53 에 있어서, -R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub> = -H, 할로젠기, -CN, 또는 메톡시기 등의 알킬옥시기이다.]

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 측쇄가 상기 화학식 51 ~ 화학식 53 로 표시되는 구조 W<sub>5</sub>, W<sub>6</sub> 의 적어도 하나를 갖고, 주쇄가 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 실록산의 적어도 하나인 화학식 54 로 표시되는 단독중합체 또는 공중합체를 기관 상에 도포하고, 이 부분편광성의 자외광을 조사하여 얻어지는 배향막 :

[화학식 54]



[단, 화학식 54 에 있어서, x:y = 100~0 : 0~100 (여기에서, x+y = 100), n = 1~12, m = 1~12, j = 1~12 이다. 또, X, Y = 없음, -COO, -OCO-, -N=N-, -C=C- 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-이다. W<sub>5</sub>, W<sub>6</sub> 는 화학식 51 ~ 화학식 53 으로 표시된 것이다.]

청구항 13.

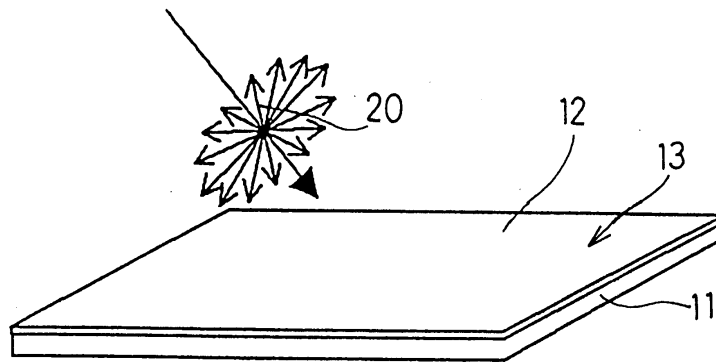
제 1 항 내지 제 12 항의 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체에 상기 자외광을 기판법선방향에 대하여 경사진 방향에서 조사하여 얻어지는 배향막.

청구항 14.

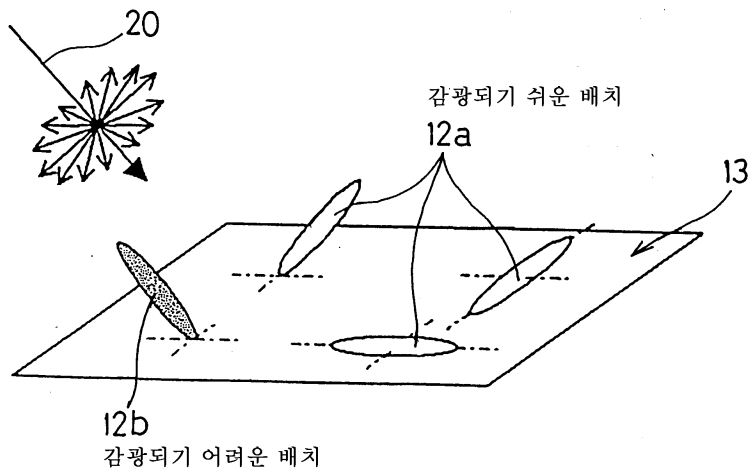
제 1 항 내지 제 12 항의 어느 한 항의 배향막에 의해 액정배향성이 부여되어 있는 액정표시장치.

도면

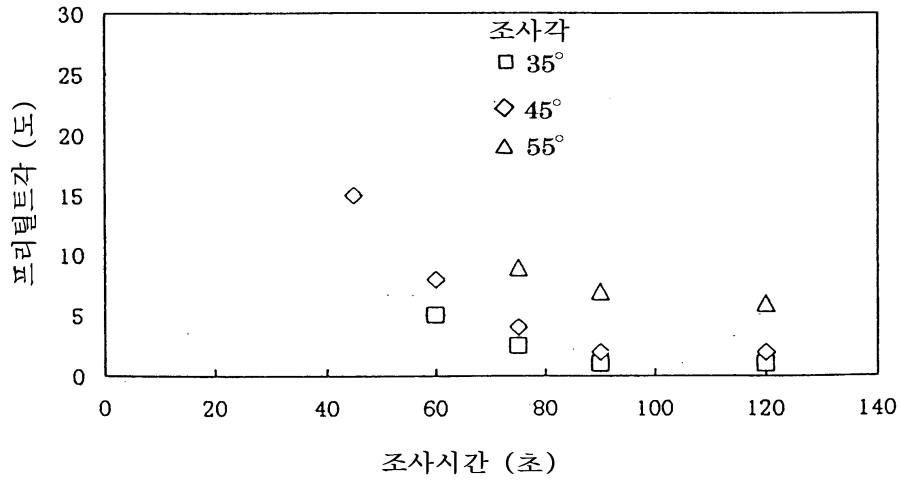
도면1



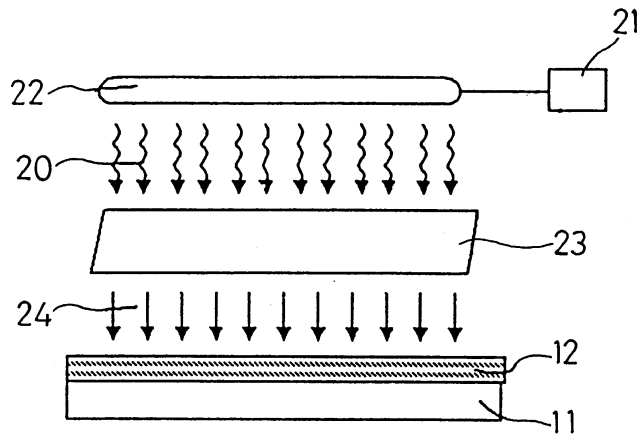
도면2



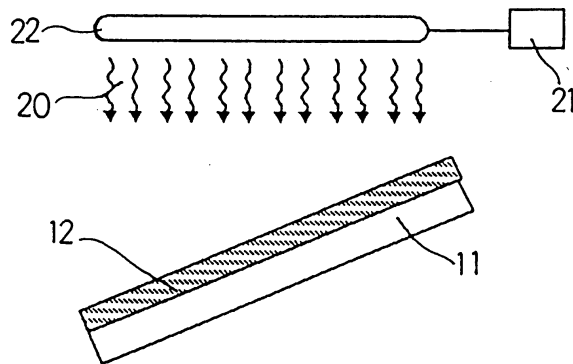
도면3



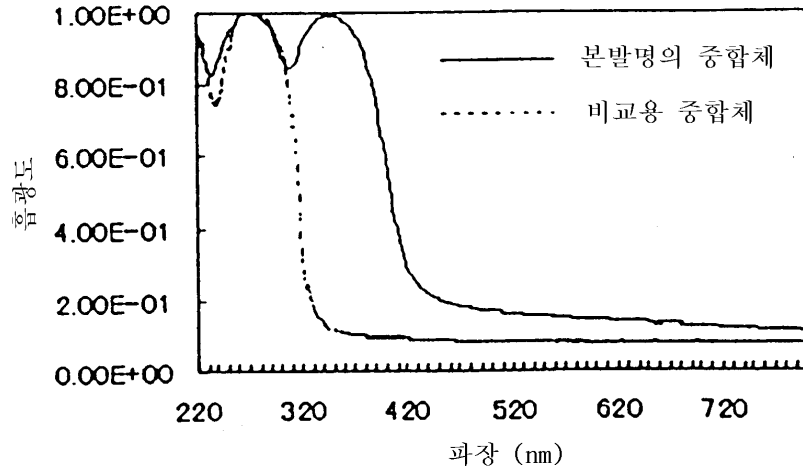
도면4



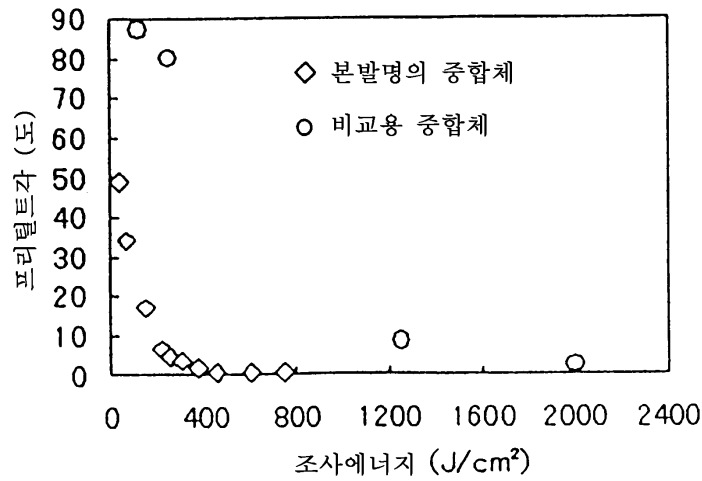
도면5



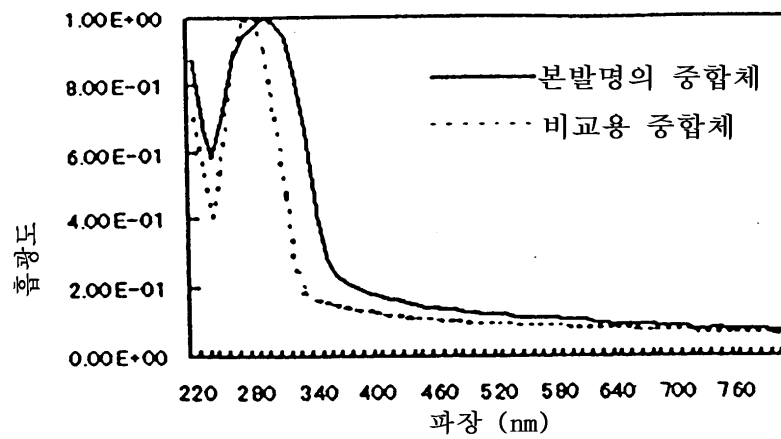
도면6



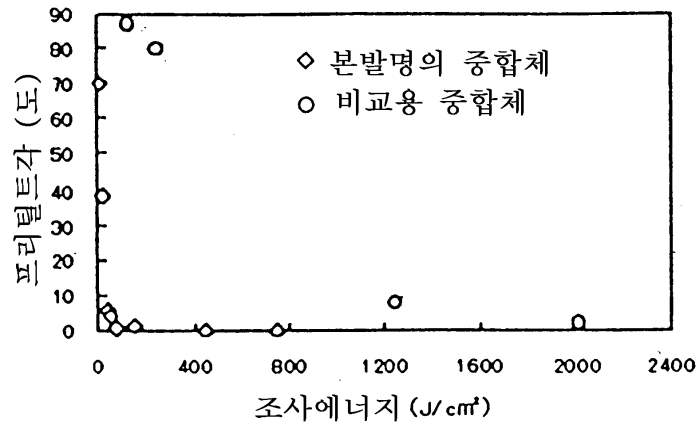
도면7



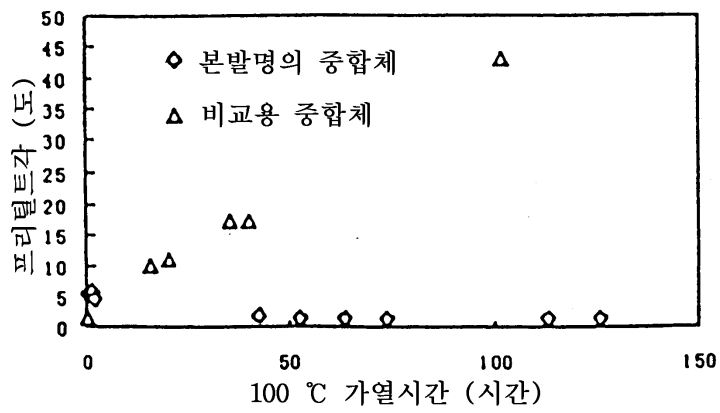
도면8



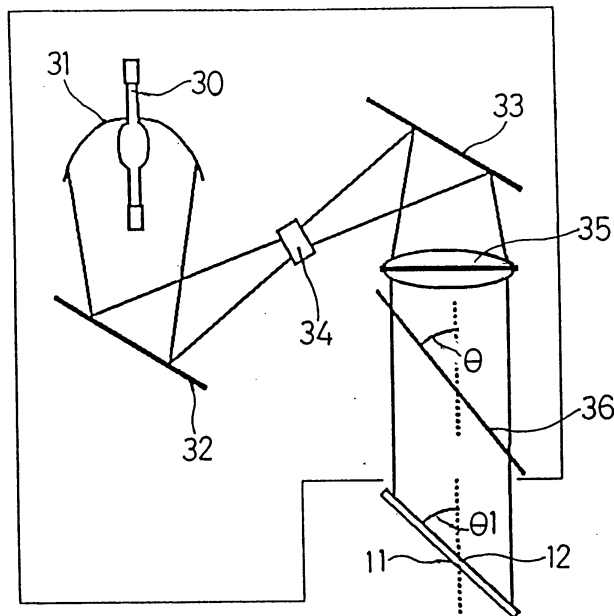
도면9



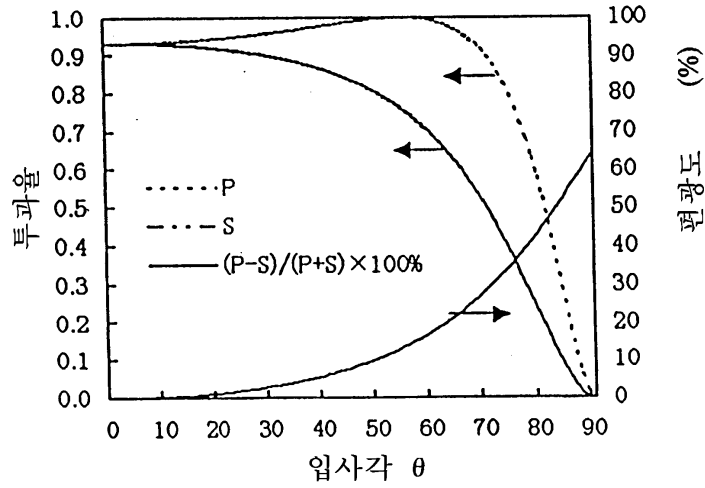
도면10



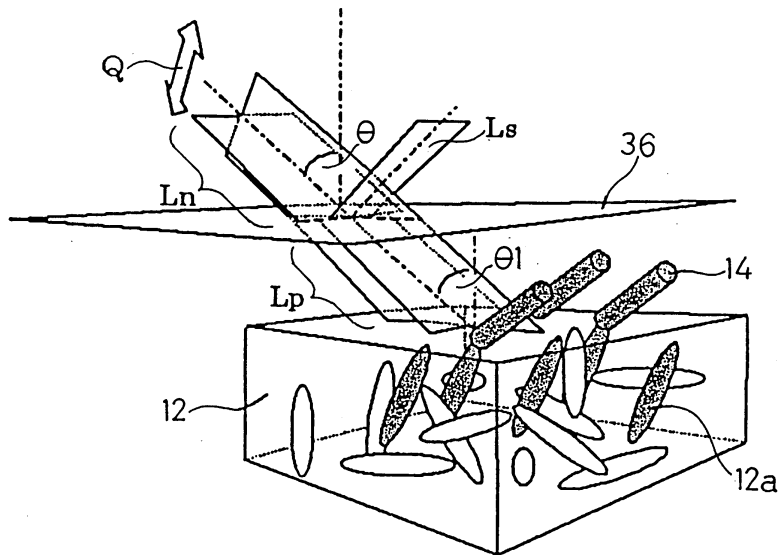
도면11



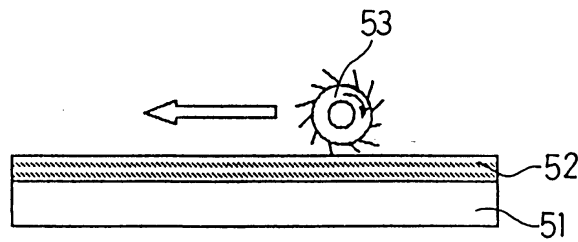
도면12



도면13



도면14



专利名称(译)	取向膜和使用它的液晶显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">KR100639536B1</a>	公开(公告)日	2006-10-27
申请号	KR1020000002339	申请日	2000-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	林电话rempeu有限公司被卡住布什		
申请(专利权)人(译)	河市电视快速眼动.可否来.)		
当前申请(专利权)人(译)	河市电视快速眼动.可否来.)		
[标]发明人	KAWATSUKI NOBUHIRO 가와쓰끼노부히로 SAKAI TAKEYA 사카이다께야 UETSUKI MASAO 우에쓰끼마사오		
发明人	가와쓰끼노부히로 사카이다께야 우에쓰끼마사오		
IPC分类号	G02F1/1337		
CPC分类号	G02F2001/133726 G02F1/133711 G02F1/133788 Y10T428/1005		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	1999009997 1999-01-19 JP 1999074898 1999-03-19 JP 1999242421 1999-08-30 JP 1999300455 1999-10-22 JP 1999223916 1999-08-06 JP		
其他公开文献	KR1020000053526A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及在基材上涂覆有具有介晶结构的聚合物的取向层涂层，并在涂覆和获得的聚合物中照射紫外光。根据本发明，可以使用比率摩擦处理装置提供微小灰尘或对准层，使得简单的光致处理装置对液晶具有取向功能，并且使用该对准层的液晶显示器可以使用比率摩擦处理装置。用静电产生放电的任务。

