



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월23일
(11) 등록번호 10-2058769
(24) 등록일자 2019년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 2/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/1337 (2013.01)
C08F 2/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7004092
(22) 출원일자(국제) 2013년07월23일
심사청구일자 2018년07월04일
(85) 번역문제출일자 2015년02월16일
(65) 공개번호 10-2015-0038108
(43) 공개일자 2015년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/069939
(87) 국제공개번호 WO 2014/017497
국제공개일자 2014년01월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-163989 2012년07월24일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP61019606 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시카가이사
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고
코우리츠다이가쿠호우정 효고켄리츠다이가쿠
일본, 효고, 고베-시, 니시-구, 가쿠엔니시-마치
8-쵸메, 2-1
(72) 발명자
고토 고헤이
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488만치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 덴시자이료켄큐쇼
나이
네기 다카유키
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488만치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 덴시자이료켄큐쇼
나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

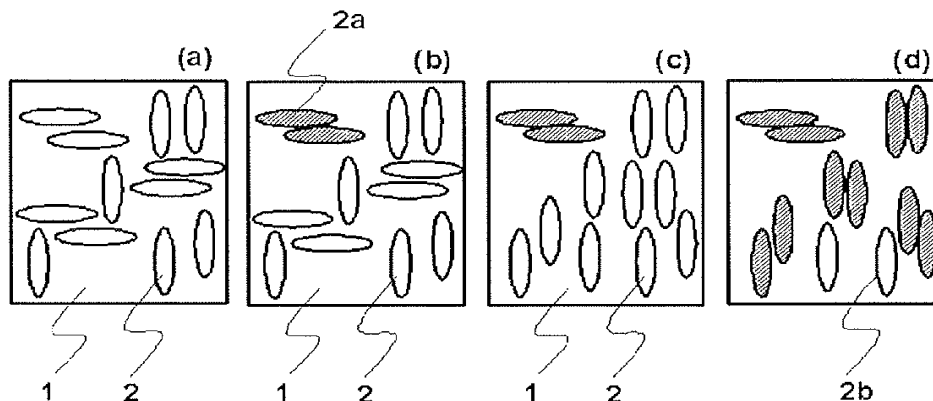
심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 액정 배향막의 제조 방법, 액정 배향막, 액정 표시 소자, 중합체 및 액정 배향제

(57) 요약

광을 이용한 고효율적인 액정 배향막의 제조법, 액정 배향막 및 액정 표시 소자의 제공. 폴리실록산과, 액정 성이며 또한 감광성인 기 및 라디칼 중합성기를 갖는 모노머를 중합시켜 중합체를 얻어, 액정 배향제를 조제한다. 이 액정 배향제로부터 측사슬형 고분자막 (1) 을 얻은 후, 편광 자외선을 조사하여 배향 처리를 실시하고, 이어서, 가열하여, 측사슬형 고분자막 (1) 의 측사슬 (2) 을 재배향시킨다. 이어서, 더 높은 온도에서 가열을 하고, 재배향 상태를 고정화하여, 액정 배향막을 제작한다. 재배향을 위한 가열 온도는, 예를 들어, 200 ℃ 이하 등, 측사슬형 고분자막 (1) 이 액정성을 발현하는 온도 범위의 하한보다 10 ℃ 높은 온도로부터, 그 상한보다 10 ℃ 낮은 온도까지로 한다. 얻어진 액정 배향막을 사용하여 액정 표시 소자를 제조한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 290/14 (2013.01)

G02F 1/133711 (2013.01)

G02F 1/133788 (2013.01)

(72) 발명자

가와츠키 노부히로

일본 효고켄 히메지시 쇼샤 2167 효고켄리츠다이가
쿠 나이

곤도 미즈호

일본 효고켄 히메지시 쇼샤 2167 효고켄리츠다이가
쿠 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP2007304215 A

JP2007232934 A

JP2008276149 A

JP2003313233 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막을 형성하는 공정 [I],
상기 측사슬형 고분자막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 [II],
자외선이 조사된 상기 측사슬형 고분자막을, 그 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 범위 내의 온도에서 가열하는 공정 [III], 및
가열된 상기 측사슬형 고분자막을, 공정 [III]의 가열 온도 이상의 온도에서 다시 가열하는 공정 [IV],
를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
공정 [III]의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 온도 범위의 하한보다 10℃ 높은 온도로부터, 그 액정 온도 범위의 상한보다 10℃ 낮은 온도까지의 범위 내인 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
공정 [III]의 가열 온도는, 200℃ 이하의 온도인 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
공정 [III]의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막의 측사슬이 재배향되는 온도인 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
공정 [III]의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막의 측사슬이 재배향되는 온도이며, 공정 [IV]의 가열 온도는, 공정 [III]에 의한 재배향을 고정화시키는 온도인 액정 배향막의 제조 방법.

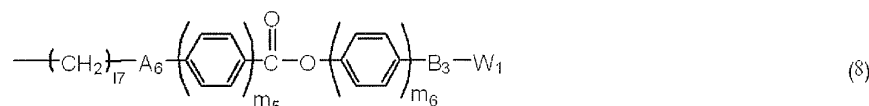
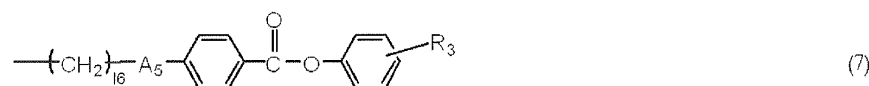
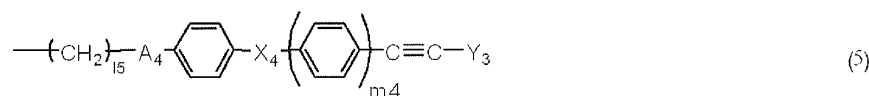
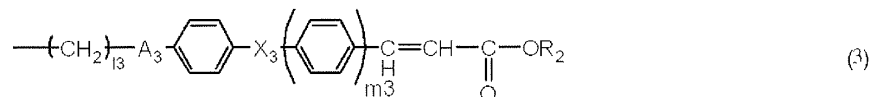
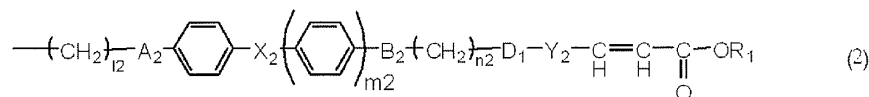
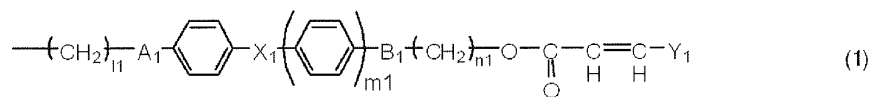
청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막 중에 함유되는 감광성기가, 아조벤젠, 스티벤, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조에이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로부터 유도되는 기인 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 측사슬형 고분자막은 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리아믹산에스테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드, α-메틸렌-γ-부티로락톤 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 구성된 주사슬과, 하기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 측사슬을 갖는 구조를 함유하는 액정 배향막의 제조 방법.

[화학식 1]



(식 (1) 중, A_1 , 및 B_1 은 각각 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. Y_1 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X_1 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. 11 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_1 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n_1 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (2) 중, A_2 , B_2 , 및 D_1 은, 각각 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. Y_2 는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X_2 는 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. R_1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 12 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_2 는 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n_2 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (3) 중, A_3 은 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. X_3 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. R_2 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 13 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_3 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

식 (4) 중, 14 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (5) 중, A_4 는 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. X_4 는 $-\text{COO}-$ 를 나타낸다. Y_3 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시

기로 치환되어도 된다. 15 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_4 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

식 (7) 중, A_5 는 단결합, $-O-$, $-CH_2-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, 또는 $-NH-CO-$ 를 나타낸다. R_3 은 수소 원자, $-NO_2$, $-CN$, $-CH=C(CN)_2$, $-CH=CH-CN$, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 또는 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다. 16 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다. 식 (7) 중의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-NO_2$, $-CN$, $-CH=C(CN)_2$, $-CH=CH-CN$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

식 (8) 중, A_6 은 단결합, $-O-$, $-CH_2-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, 또는 $-NH-CO-$ 를 나타낸다. B_3 은 단결합, $-COO-$, $-OCO-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, 또는 $-C_6H_4-$ 를 나타낸다. W_1 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-NO_2$, $-CN$, $-CH=C(CN)_2$, $-CH=CH-CN$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. 17 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_5 , 및 m_6 은, 각각 독립적으로, 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 측사슬형 고분자막은 라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며, 또한 감광성인 기 및 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를, 라디칼 중합시켜 이루어지는 중합체를 함유하는 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 모노머 (b) 의 액정성이며 또한 감광성인 기는, 아조벤젠, 스티벤, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 기인 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법에 의해 제조된 액정 배향막.

청구항 11

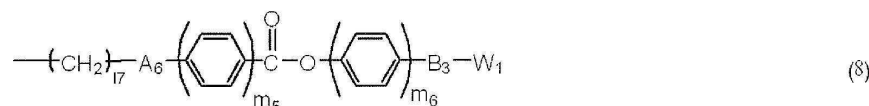
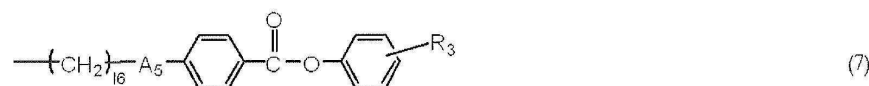
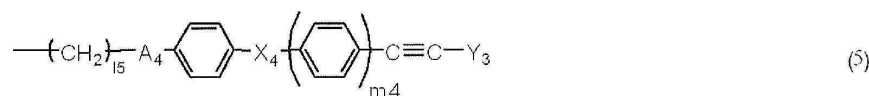
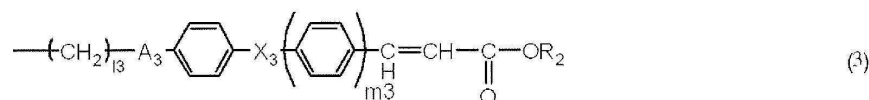
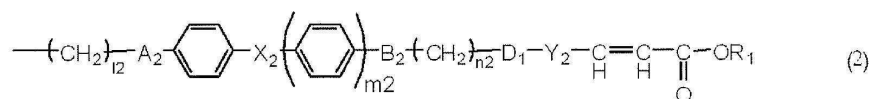
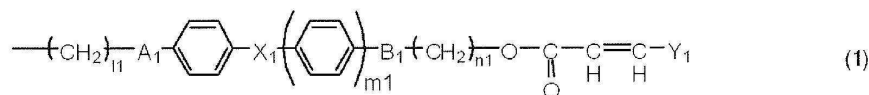
제 10 항에 기재된 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자.

청구항 12

라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며 또한 감광성인 기 및 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를 라디칼 중합시켜 이루어지는 중합체로서,

상기 모노머 (b) 는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 하기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬을 갖는 모노머인 중합체.

[화학식 2]



(식 (1) 중, A_1 , 및 B_1 은 각각 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. Y_1 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X_1 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. 11 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, $m1$ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, $n1$ 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (2) 중, A_2 , B_2 , 및 D_1 은, 각각 독립적으로, 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. Y_2 는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X_2 는 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. R_1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 12 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, $m2$ 는 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, $n2$ 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (3) 중, A_3 은 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. X_3 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다. R_2 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 13 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, $m3$ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

식 (4) 중, 14 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

식 (5) 중, A_4 는 단결합, $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH-CO}-$ 를 나타낸다. X_4 는 $-\text{COO}-$ 를 나타낸다. Y_3 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH-CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시

기로 치환되어도 된다. 15 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m4 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

식 (7) 중, A₅ 는 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. R₃ 은 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 또는 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다. 16 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다. 식 (7) 중의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

식 (8) 중, A₆ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. B₃ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. W₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. 17 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₅, 및 m₆ 은, 각각 독립적으로, 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 폴리실록산 (a) 는 하기 식 (10) 의 알콕시실란을 함유하는 알콕시실란을 중축합하여 얻어지는 폴리실록산인 중합체.



(식 (10) 중, R¹³ 은 아크릴기, 메타크릴기, 스티릴기, 또는 아릴기로 치환된 알킬기이다. R¹⁴ 는 수소, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다. S1 은 1 또는 2 이며, S2 는 2 또는 3 이다.)

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 모노머 (b) 의 사용량이, 폴리실록산 (a) 를 얻을 때의 알콕시실란 1 몰에 대해, 0.5 ~ 50 몰인 중합체.

청구항 17

제 12 항, 제 13 항 및 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 함유하는 액정 배향제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광을 이용한 고효율인 액정 배향막의 제조 방법에 바람직한 중합체 및 액정 배향제, 그리고 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는 경량, 박형 또한 저소비 전력의 표시 디바이스로서 알려지고, 최근에는 대형의 텔레비전 용도로 사용되는 등, 눈부신 발전을 이루고 있다.

[0003] 액정 표시 소자는 예를 들어, 전극을 구비한 투명한 1 쌍의 기관에 의해 액정층을 협지하여 구성된다. 이와

같은 액정 표시 소자에서는, 액정이 기관간에서 원하는 배향 상태가 되도록, 유기 재료로 이루어지는 유기막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다.

[0004] 즉, 액정 배향막은 액정 표시 소자의 구성 부재로서, 액정을 협지하는 기관의 액정과 접하는 면에 형성되고, 그 기관간에서 액정을 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할을 담당하고 있다.

[0005] 또, 액정 배향막에는, 예를 들어, 액정을 기관에 대해 평행한 방향 등, 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할에 더하여, 액정의 프레틸트각을 제어한다는 역할이 요구되는 경우가 있다. 이러한 액정 배향막에 있어서의, 액정의 배향을 제어하는 능력 (이하, 배향 제어능이라고 한다.) 은, 액정 배향막을 구성하는 유기막에 대해 배향 처리를 실시함으로써 부여된다.

[0006] 배향 제어능을 부여하기 위한 액정 배향막의 배향 처리 방법으로서, 종래부터 러빙법이 알려져 있다. 러빙법이란, 기관 상의 폴리비닐알코올, 폴리아미드, 폴리이미드 등의 유기막에 대해, 그 표면을 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일정 방향으로 문지르고 (러빙하고), 문지른 방향 (러빙 방향) 으로 액정을 배향시키는 방법이다. 이 러빙법은, 간편하게, 비교적 안정적인 액정의 배향 상태를 실현할 수 있기 때문에, 종래의 액정 표시 소자의 제조 프로세스에 있어서 이용되어 왔다. 그리고, 액정 배향막에 사용되는 유기막으로서, 내열성 등의 신뢰성이나 전기적 특성이 우수한 폴리이미드계의 유기막이 주로 선택되어 왔다.

[0007] 그러나, 폴리이미드 등으로 이루어지는 액정 배향막의 표면을 문지르는 러빙법은, 발진이나 정전기의 발생이 문제가 되는 경우가 있었다. 또, 최근의 액정표 소자의 고정밀화나, 대응하는 기관 상의 전극이나 액정 구동용의 스위칭 능동 소자에 의한 요철 때문에, 액정 배향막의 표면을 천으로 균일하게 문지를 수 없어, 균일한 액정의 배향을 실현할 수 없는 경우가 있었다.

[0008] 그래서, 러빙을 실시하지 않는 액정 배향막의 다른 배향 처리 방법으로서, 광 배향법이 활발히 검토되고 있다.

[0009] 광 배향법에는 여러 가지 방법이 있지만, 직선 편광 또는 콜리메이트한 광에 의해 액정 배향막을 구성하는 유기막 내에 이방성을 형성하고, 그 이방성에 따라 액정을 배향시킨다.

[0010] 주된 광 배향법으로서, 분해형의 광 배향법이 알려져 있다. 예를 들어, 폴리이미드막에 편광 자외선을 조사하고, 분자 구조의 자외선 흡수의 편광 방향 의존성을 이용하여, 이방적인 분해를 발생시킨다. 그리고, 분해되지 않고 남겨진 폴리이미드에 의해 액정을 배향시키도록 한다 (예를 들어, 특허문헌 1 을 참조).

[0011] 또, 광 가교형이나 광 이성화형의 광 배향법도 알려져 있다. 예를 들어, 폴리비닐신나메이트를 이용하여, 편광 자외선을 조사하고, 편광과 평행한 2 개의 측사슬의 이중 결합 부분에서 2 량화 반응 (가교 반응) 을 발생시킨다. 그리고, 편광 방향과 직교한 방향으로 액정을 배향시킨다 (예를 들어, 비특허문헌 1 을 참조). 또, 아조벤젠을 측사슬에 갖는 측사슬형 고분자를 사용한 경우, 편광 자외선을 조사하여, 편광과 평행한 측사슬의 아조벤젠부에서 이성화 반응을 발생시켜, 편광 방향과 직교한 방향으로 액정을 배향시킨다 (예를 들어, 비특허문헌 2 를 참조).

[0012] 또, 최근, 광 배향법에서는, 광 조사 처리와 함께 가열 공정을 조합하여, 액정 배향막의 배향 제어능을 향상시키는 기술도 검토되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 2 ~ 4 를 참조).

[0013] 이상의 예와 같이, 광 배향법에 의한 액정 배향막의 배향 처리 방법은, 광 가교 반응이나 광 이성화 반응 등의 광에 의한 반응을 이용한다. 따라서, 액정 배향막의 형성에 사용되는 재료에는, 그것을 가능하게 하는 광 반응성이 요구된다. 예를 들어, 상기 서술한 비특허문헌 1 에서는, 액정 배향막의 재료에 폴리비닐신나메이트가 이용되고 있다.

[0014] 한편, 액정 배향막에는, 상기 서술한 바와 같이, 우수한 신뢰성 등이 요구된다. 그 때문에, 종래의 러빙 처리에 의한 액정 배향막에는, 상기 서술한 바와 같이, 내열성 등의 신뢰성이나 전기적 특성이 우수한 폴리이미드계의 유기막이 이용되어 왔다. 따라서, 광 배향법에 의한 액정 배향막에 있어서도, 광 반응성과 신뢰성의 양립이 요구된다.

[0015] 최근, 고분자 재료의 분야에서는, 예를 들어, 아크릴 중합체와 실록산 중합체를, 따로 따로 폴리머화하여 혼합한 아크릴-실록산 하이브리드 재료 등의 높은 신뢰성의 고분자 재료를 얻는 기술이 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 5 ~ 9 를 참조).

[0016] 그러나, 광 반응에의 적용이 필수가 되는 광 배향법에 의한 액정 배향막의 분야에서는, 그러한 고신뢰성의 하이브리드 재료 등의 도입은 진행되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 제3893659호 명세서
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-304215호
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-232934호
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-276149호
 (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평7-243173호
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평9-208642호
 (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 평4-261454호
 (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2003-313233호
 (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 평1-168971호

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992)
 (비특허문헌 0002) K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 상기와 같이, 광 배향법은 액정 표시 소자의 배향 처리 방법으로서 종래부터 산업적으로 이용되어 온 러빙법과 비교해서, 러빙 공정 그 자체를 불필요하게 하고, 그 때문에 큰 이점을 구비한다. 예를 들어, 표면에 요철이 있는 액정 표시 소자의 기판에 대해서도 배향 처리를 실시할 수 있어, 산업적인 생산 프로세스에 바람직한 액정 배향막의 배향 처리의 방법이 된다. 또, 러빙에 의해 배향 제어능이 거의 일정해지는 러빙법에 비해, 광 배향법에서는, 편광된 광의 조사량을 변화시켜 배향 제어능을 제어할 수 있다.
- [0020] 그러나, 광 배향법에서는, 러빙법에 의한 경우와 동일한 정도의 배향 제어능을 실현하고자 하는 경우, 대량의 편광된 광의 조사가 필요하게 되어 저효율인 것 외에, 안정적인 액정의 배향을 실현할 수 없는 경우가 있었다.
- [0021] 예를 들어, 상기한 특허문헌 1에 기재된 분해형의 광 배향법에서는, 폴리이미드막에 출력 500 W의 고압 수은 등으로부터의 자외광을, 60 분간 조사할 필요가 있는 등, 장시간 또한 대량의 자외선 조사가 필요하게 된다. 또, 2 량화형이나 광 이성화형의 광 배향법의 경우에 있어서도, 수 J(줄) ~ 수십 J 정도의 많은 양의 자외선 조사가 필요해지는 경우가 있다. 또한, 광 가교형이나 광 이성화형의 광 배향법의 경우, 액정 배향의 열 안정성이나 광안정성이 열등하기 때문에, 액정 표시 소자로 한 경우에, 배향 불량이나 표시 노광이 발생한다는 문제가 있었다.
- [0022] 상기 서술한 바와 같이, 광 조사 처리와 함께 가열 공정을 조합하여, 액정 배향막의 배향 제어능을 향상시키는 기술도 검토되고 있지만, 재료의 내열성에 문제가 있거나, 내열성이 충분한 경우에는, 용매 용해성이 극단적으로 나쁜 등의 문제가 있다.
- [0023] 또, 광 반응성과 신뢰성의 양립에 대해서도, 여전히, 충분한 광 배향법용의 재료의 개발은 이루어지지 않았다.
- [0024] 따라서, 광 배향법에서는, 배향 처리의 고효율화나 안정적인 액정 배향의 실현이 요구되고 있고, 액정 배향막이 우수한 배향 제어능을 고효율로 부여할 수 있는, 액정 배향막의 제조 방법의 개발이 요구되고 있다. 그리고, 그 액정 배향막의 제조 방법은, 고신뢰의 중합체를 이용하여 실현되는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명은 광을 이용한 고효율인 액정 배향막의 제조 방법, 및 액정 배향막의 제공과, 얻어진 액정 배향막을 갖

는 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0026] 또, 본 발명은, 광을 이용한 고효율인 액정 배향막의 제조 방법에 바람직한 중합체와, 그 중합체를 함유하는 액정 배향제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0027] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 갖는 것이다.

[0028] (1) 기관 상에, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막을 형성하는 공정 [I],

[0029] 상기 측사슬형 고분자막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 [II],

[0030] 자외선이 조사된 상기 측사슬형 고분자막을, 그 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 범위 내의 온도에서 가열하는 공정 [III], 및

[0031] 가열된 상기 측사슬 고분자막을, 공정 [III] 의 가열 온도 이상의 온도에서 다시 가열하는 공정 [IV],

[0032] 를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조 방법.

[0033] (2) 공정 [III] 의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 온도 범위의 하한보다 10 ℃ 높은 온도로부터, 그 액정 온도 범위의 상한보다 10 ℃ 낮은 온도까지의 범위 내인, 상기 (1) 에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0034] (3) 공정 [III] 의 가열 온도는, 200 ℃ 이하의 온도인, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

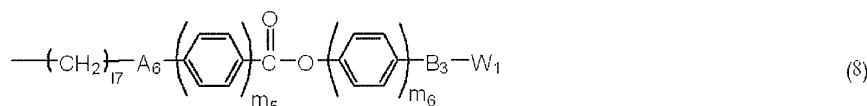
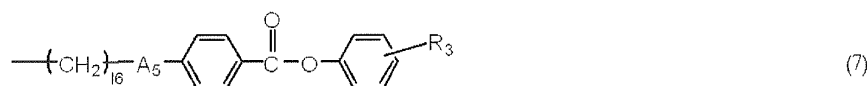
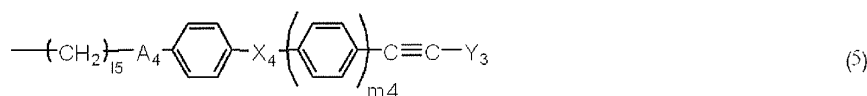
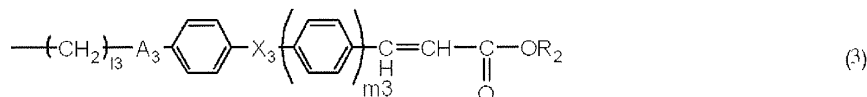
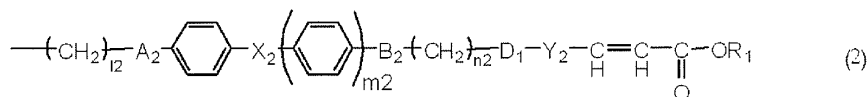
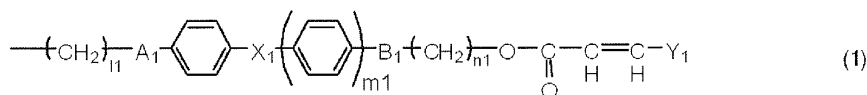
[0035] (4) 공정 [III] 의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막의 측사슬이 재배향되는 온도인, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0036] (5) 공정 [III] 의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막의 측사슬이 재배향되는 온도이며, 공정 [IV] 의 가열 온도는, 공정 [III] 에 의한 재배향을 고정화시키는 온도인, 상기 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0037] (6) 상기 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막 중에 함유되는 감광성기가, 아조벤젠, 스티벤, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조에이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 기인, 상기 (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0038] (7) 상기 측사슬형 고분자막은, 폴리아미산, 폴리아미드, 폴리아미산에스테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드, α-메틸렌-γ-부티로락톤 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 주사슬과, 하기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬을 갖는 구조를 함유하는, 상기 (1) ~ (6) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041]

(식 (1) 중, A₁, 및 B₁ 은 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. Y₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X₁ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. 11 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₁ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n₁ 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0042]

식 (2) 중, A₂, B₂, 및 D₁ 은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. Y₂ 는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X₂ 는 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. R₁ 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 12 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₂ 는 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n₂ 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0043]

식 (3) 중, A₃ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. X₃ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. R₂ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 13 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₃ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0044]

식 (4) 중, 14 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0045]

식 (5) 중, A₄ 는 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. X₄ 는 -COO- 를 나타낸다. Y₃ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시

기로 치환되어도 된다. 15 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m4 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0046] 식 (7) 중, A₅ 는 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. R₃ 은 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 또는 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다. 16 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다. 식 (7) 중의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

[0047] 식 (8) 중, A₆ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. B₃ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. W₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. 17 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₅, 및 m₆ 은, 각각 독립적으로, 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

[0048] (8) 상기 측사슬형 고분자막은, 라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며, 또한 감광성인 기 및 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를, 라디칼 중합시켜 이루어지는 중합체를 함유하는, 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0049] (9) 상기 모노머 (b) 의 액정성이며 또한 감광성인 기는, 아조벤젠, 스티벤, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조에이트로 이루어지는 군 에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 기인, 상기 (8) 에 기재된 액정 배향막의 제조 방법.

[0050] (10) 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법에 의해 제조된 액정 배향막.

[0051] (11) 상기 (10) 에 기재된 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자.

[0052] (12) 라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며 또한 감광성인 기 및 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를 라디칼 중합시켜 이루어지는 중합체.

[0053] (13) 상기 폴리실록산 (a) 는, 하기 식 (10) 의 알콕시실란을 함유하는 알콕시실란을 중축합하여 얻어지는 폴리실록산인, 제 12 항에 기재된 중합체.

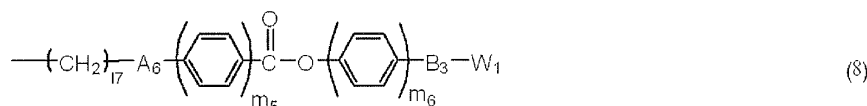
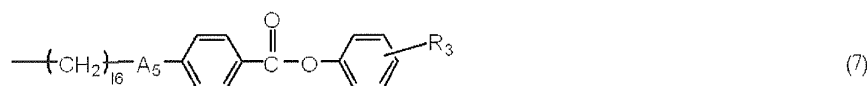
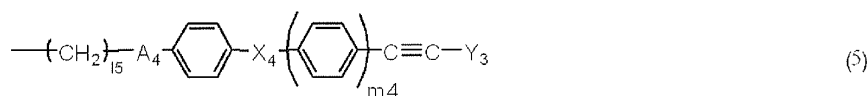
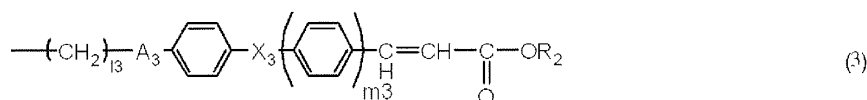
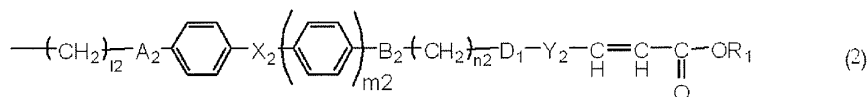
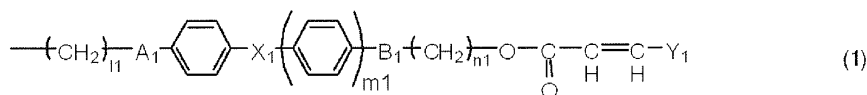
[0054]
$$R^{13}_{s1}Si(OR^{14})_{s2} \quad (10)$$

[0055] (식 (10) 중, R¹³ 은 아크릴기, 메타크릴기, 스티릴기, 또는 아릴기로 치환된 알킬기이다. R¹⁴ 는 수소, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다. S1 은 1 또는 2 이며, S2 는 2 또는 3 이다.)

[0056] (14) 상기 모노머 (b) 의 액정성이며 또한 감광성인 기가, 아조벤젠, 스티벤, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조에이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 기인, 상기 (12) 또는 (13) 에 기재된 중합체.

[0057] (15) 상기 모노머 (b) 는 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드 및 α-메틸렌-γ-부티로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 하기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬을 갖는 모노머인, 상기 (12) ~ (14) 중 어느 한 항에 기재된 중합체.

[0058] [화학식 2]



[0059]

[0060]

(식 (1) 중, A₁, 및 B₁ 은 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. Y₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X₁ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. 11 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₁ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n₁ 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0061]

식 (2) 중, A₂, B₂, 및 D₁ 은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. Y₂ 는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. X₂ 는 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. R₁ 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 12 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₂ 는 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n₂ 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0062]

식 (3) 중, A₃ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. X₃ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. R₂ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 13 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₃ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0063]

식 (4) 중, 14 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0064]

식 (5) 중, A₄ 는 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. X₄ 는 -COO- 를 나타낸다. Y₃ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시

기로 치환되어도 된다. 15 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m4 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0065] 식 (7) 중, A₅ 는 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. R₃ 은 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 또는 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다. 16 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다. 식 (7) 중의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

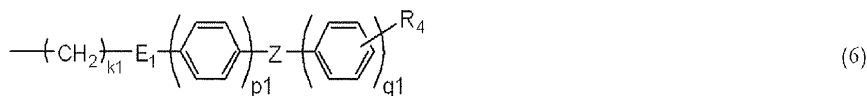
[0066] 식 (8) 중, A₆ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다. B₃ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다. W₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다. 17 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₅, 및 m₆ 은, 각각 독립적으로, 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

[0067] (16) 상기 모노머 (b) 의 사용량이, 폴리실록산 (a) 를 얻을 때의 알콕시실란 1 몰에 대해, 0.5 ~ 50 몰인, 상기 (12) ~ (15) 중 어느 한 항에 기재된 중합체.

[0068] (17) 상기 (12) ~ (16) 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 함유하는 액정 배향제.

[0069] 또한, 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 액정성이나 광 반응성을 상실하지 않는 범위에서, 광 반응성을 가지지 않는 측사슬 구조와 병용하여, 함유하는 구조로 해도 된다. 광 반응성을 가지지 않는 측사슬 구조의 예를 들면, 하기 식 (6) 과 같은 구조를 들 수 있다.

[0070] [화학식 3]



[0071]

[0072] 상기 식 (6) 중, E₁ 은, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다.

[0073] Z 는 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다.

[0074] k1 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, p1, 및 q1 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0075] R₄ 는 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 카르복실기, 또는, 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다.

발명의 효과

[0076] 본 발명에 의하면, 고효율인 배향 처리를 가능하게 하는 액정 배향막의 제조 방법에 의해, 광을 이용한 고효율인 배향 처리를 실현하여 액정 배향막이 얻어지고, 그 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자가 얻어진다.

[0077] 또한, 본 발명에 의하면, 상기와 같은 액정 배향막에 바람직하게 사용할 수 있는 중합체, 및 그 중합체를 함유하는 액정 배향제가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0078] 도 1 은, 본 발명의 제 1 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의 이방성의 도입 처리를 모식적으로 설명하는 도면으로, (a) 는, 편광 조사 전의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (b) 는, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (c) 는, 가열 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (d) 는 가열 후에 제 2 가열 처리를 실시하여 배향을 고정화한 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이다.

도 2 는, 본 발명의 제 1 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의 이방성의 도입 처리를 모식적으로 설명하

는 도면으로, (a) 는, 편광 조사 전의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (b) 는, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (c) 는, 가열 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (d) 는 가열 후에 제 2 가열 처리를 실시하여 배향을 고정화한 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이다.

도 3 은, 본 발명의 제 2 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의 이방성의 도입 처리를 모식적으로 설명하는 도면으로, (a) 는, 편광 조사 전의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (b) 는, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (c) 는, 가열 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이다.

도 4 는, 본 발명의 제 2 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의 이방성의 도입 처리를 모식적으로 설명하는 도면으로, (a) 는, 편광 조사 전의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (b) 는, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이며, (c) 는, 가열 후의 측사슬형 고분자막의 상태를 나타내는 도면이다.

도 5 는, 실시예 4 에서 얻어진 액정 배향막의, 조사된 자외선의 편광 전개 벡터에 대해 평행과 수직의 자외선 흡수 스펙트럼이다.

도 6 은, 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향막의, 조사된 자외선의 편광 전개 벡터에 대해 평행과 수직의 자외선 흡수 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

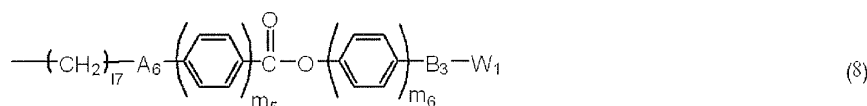
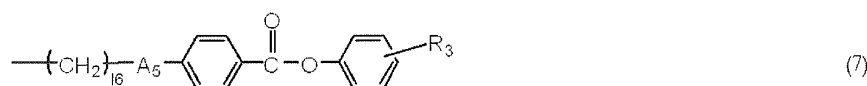
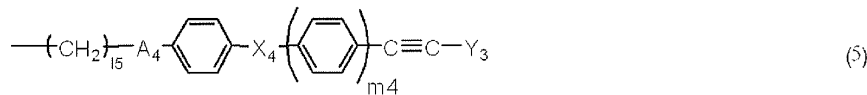
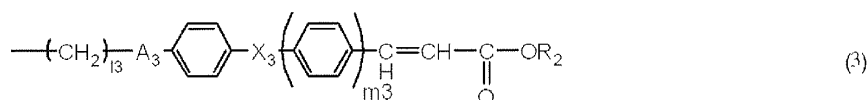
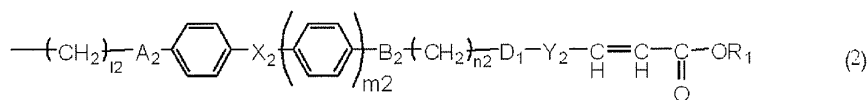
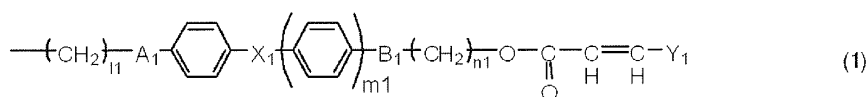
- [0079] 본 발명자는 예의 연구를 실시한 결과, 이하의 지견을 얻어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0080] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법은, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막을 이용하여, 러빙 처리를 실시하지 않고, 편광 조사에 의해 배향 처리를 실시하는 방법을 이용한다.
- [0081] 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막은, 라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며 또한 감광성인 기와 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를 라디칼 중합시켜 이루어지는 중합체를 함유하여 형성된다.
- [0082] 편광 조사 후에, 상기 측사슬형 고분자막을 가열하는 공정을 설정하여 액정 배향막을 제조한다. 이 때, 가열 공정을 온도가 상이한 제 1 가열 공정과 제 2 가열 공정의 2 단계로 한다. 또한, 편광의 조사량과 편광 조사 후의 제 1 가열 공정에서의 가열 온도를 최적화함으로써, 액정 배향막에 있어서 고효율인 배향 처리를 실현한다. 그 후, 제 2 가열 공정에서, 액정 배향막에 있어서 형성된 배향 상태를 고정화한다. 그 결과, 본 발명에서는, 액정 배향막에 있어서, 높은 효율로, 또한 양호한 배향 제어능의 부여를 실현할 수 있다.
- [0083] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.
- [0084] <측사슬형 고분자 (중합체) 및 측사슬형 고분자막>
- [0085] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 사용하는, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막은, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자, 즉, 중합체의 막이다. 그리고, 중합체의 주사슬에 결합하는 측사슬은 감광성을 가지며, 광에 감응하여 가교 반응, 이성화 반응, 또는 광 프리스 전위를 일으킬 수 있다.
- [0086] 주사슬에 결합하는 감광성을 갖는 기는 특별히 한정되지 않지만, 광에 감응하여 가교 반응, 또는 광 프리스 전위를 일으키는 구조가 바람직하다. 이 경우, 열 등의 외부 스트레스에 노출되었다고 해도, 실현된 배향 제어능을 장기간 안정적으로 유지할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 사용하는, 소정의 온도 범위에서, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 구조는, 그러한 특성을 만족하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 그 측사슬형 고분자의 측사슬 구조에 강직한 메소겐 성분을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 그 측사슬형 고분자를 액정 배향막에 사용했을 때에, 안정적인 액정 배향을 얻을 수 있다.
- [0088] 그러한 측사슬형 고분자의 구조로서는, 예를 들어, 주사슬과 그것에 결합하는 측사슬을 가지며, 그 측사슬이, 비페닐기, 터페닐기, 페닐시클로헥실기, 페닐벤조에이트기, 아조벤젠기 등의 메소겐 성분과 선단부에 결합된, 광에 감응하여 가교 반응이나 이성화 반응을 하는 감광성기를 갖는 구조나, 주사슬과 그것에 결합하는 측사슬을

가지며, 그 측사슬이 메소겐 성분으로도 되고, 또한 광 프리스 전위 반응을 하는 페닐벤조에이트기를 갖는 구조로 할 수 있다.

[0089] 또한, 이하에서는, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 사용되는, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막에 대해, 적절히, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막이라고 칭하는 경우나, 간단히, 본 발명의 측사슬형 고분자막이라고 칭하는 경우가 있다.

[0090] 본 발명의 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 구체예로서는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드, α -메틸렌- γ -부티로락톤, 실록산, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레이이트, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨, 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리에테르, 및 폴리아믹산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 측사슬과, 하기의 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬을 갖는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0091] [화학식 4]



[0092]

[0093] 상기 식 (1) 중, A₁, 및 B₁ 은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다.

[0094] Y₁ 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는, 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

[0095] X₁ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다.

[0096] 11 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m₁ 은 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n₁ 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0097] 상기 식 (2) 중, A₂, B₂, 및 D₁ 은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다.

[0098] Y₂ 는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소,

또는, 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

[0099] X_2 는 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다.

[0100] R_1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0101] 12 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_2 는 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, n_2 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0102] 상기 식 (3) 중, A_3 은 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 를 나타낸다.

[0103] X_3 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타내고, R_2 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0104] 13 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_3 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0105] 상기 식 (4) 중, 14 는 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0106] 상기 식 (5) 중, A_4 는 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 를 나타낸다.

[0107] X_4 는 $-\text{COO}-$ 를 나타낸다.

[0108] Y_3 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 또는, 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

[0109] 15 는 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_4 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0110] 상기 식 (7) 중, A_5 는 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 를 나타낸다.

[0111] R_3 은 수소 원자, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기로, 또는, 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다.

[0112] 16 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다.

[0113] 식 (7) 중의 벤젠 고리에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

[0114] 상기 식 (8) 중, A_6 은 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, 또는 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 를 나타낸다.

[0115] B_3 은 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 를 나타낸다.

[0116] W_1 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 고리형 탄화수소, 또는, 그들의 조합에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는, 각각 독립적으로, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 알킬기, 또는 알킬옥시기로 치환되어도 된다.

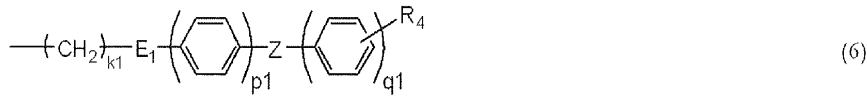
[0117] 17 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m_5 , 및 m_6 은, 각각 독립적으로, 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0118] 상기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 나타내는 측사슬은, 비페닐, 터페닐, 페닐시클로헥실, 페닐벤조에이트, 아조벤젠 등의 기를 메소겐 성분으로서 갖는 구조를 구비한다. 그리고, 그 선단부에는, 광에 감응하여 2 량화 반응을 일으키고, 가교 반응을 하는 감광성기를 갖거나, 주사슬과 그것에 결합하는 측사슬을 가지며, 그 측사슬이 메소겐 성분으로도 되고, 또한 광 프리스 전위 반응을 하는 페닐벤조에이트기를 갖거나, 적어도 어느 일방의 기를 갖는다.

[0119] 본 발명의 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막은, 상기 서술한 주사슬과 함께, 상기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7), 및 식 (8) 로 이루어지는 군 에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬에 더하여, 액정성이나 광 반응성을 상실하지 않는 범위에서, 광 반응성을 가지지 않는 측사슬 구조와 병용하여, 함유하는 구조로 해도 된다.

[0120] 광 반응성을 가지지 않는 측사슬 구조의 예를 들면, 하기 식 (6) 과 같은 구조를 들 수 있다.

[0121] [화학식 5]



[0122]

[0123] 상기 식 (6) 중, E₁ 은 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 -NH-CO- 를 나타낸다.

[0124] Z 는 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 -C₆H₄- 를 나타낸다.

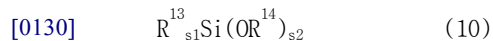
[0125] k₁ 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, p₁, 및 q₁ 은 각각 독립적으로, 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0126] R₄ 는 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬옥시기, 카르복실기, 또는, 그 조합으로 이루어지는 기를 나타낸다.

[0127] <폴리실록산 (a)>

[0128] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 사용하는, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 형성에 사용되는, 라디칼 중합성기를 갖는 폴리실록산 (a) 에 대해 설명한다.

[0129] 측사슬형 고분자막의 재료로서 사용되는 폴리실록산 (a) 는, 하기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란을 함유하는 알콕시실란을 중축합하여 얻어지는 폴리실록산이다.



[0131] 상기 식 (10) 중, R¹³ 은 아크릴기, 메타크릴기, 스티릴기, 또는 아릴기로 치환된 알킬기이다.

[0132] R¹⁴ 는 수소, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.

[0133] S₁ 은 1 또는 2 이며, S₂ 는 2 또는 3 이다.

[0134] 상기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란의 R¹³ (이하, 제 2 특정 유기기라고도 한다) 은, 아크릴기, 메타크릴기, 스티릴기, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나로 치환된 알킬기이다. 치환되어 있는 수소 원자는 1 개 이상이며, 바람직하게는 1 개이다.

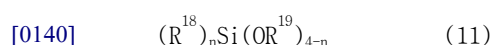
[0135] 알킬기의 탄소수는 1 ~ 30 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 이다. 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 이다. 알킬기는, 직사슬형이거나 분기형이어도 되지만, 직사슬형이 보다 바람직하다.

[0136] 상기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란의 R¹⁴ 는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 2 이다.

[0137] 상기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란의 구체예를 들지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0138] 상기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란으로서는, 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 스티릴에틸트리에톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란이다.

[0139] 폴리실록산 (a) 의 제조에는, 상기 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란 이외에, 기관과의 밀착성, 액정 분자와의 친화성 등의 개선을 목적으로서, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 하기 식 (11) 로 나타내는 알콕시실란을 1 종 또는 복수종 사용할 수도 있다. 하기 식 (11) 로 나타내는 알콕시실란은, 폴리실록산에 여러 가지의 특성을 부여시키는 것이 가능하기 때문에, 필요한 특성에 따라, 1 종 또는 복수종을 선택하여 사용할 수 있다.



- [0141] 상기 식 (11) 중, R^{18} 은 수소 원자, 또는 헤테로 원자, 할로젠 원자, 아미노기, 글리시독시기, 메르캅토기, 이소시아네이트기 혹은 우레이드기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이다.
- [0142] 상기 식 (11) 중, R^{19} 는 탄소수 1 ~ 5, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이다.
- [0143] 상기 식 (11) 중, n 은 0 ~ 3, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수이다.
- [0144] 상기 식 (11) 로 나타내는 알콕시실란의 R^{18} 은, 수소 원자 또는 탄소수가 1 ~ 10 의 탄화수소기 (이하, 제 3 특정 유기기라고도 한다) 이다.
- [0145] 제 3 특정 유기기의 예로서는, 지방족 탄화수소기 ; 지방족 고리, 방향족 고리 및 헤테로 고리와 같은 고리 구조의 탄화수소기 ; 불포화 결합을 갖는 탄화수소기 ; 및 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자 등을 함유하고 있어도 되고, 분기 구조를 가지고 있어도 되는, 탄소수가 1 ~ 6 의 탄화수소기이다. 더하여, 이 제 3 특정 유기기는 할로젠 원자, 아미노기, 글리시독시기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 우레이드기 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0146] 이하에, 상기 식 (11) 로 나타내는 알콕시실란의 구체예를 들지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리에톡시실란, 2-아미노에틸아미노메틸트리메톡시실란, 2-(2-아미노에틸티오에틸)트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필트리메톡시실란, 브로모프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸디메톡시실란, 트리메틸디메톡시실란, 트리메틸디메톡시실란, γ -우레이드프로필트리메톡시실란, γ -우레이드프로필트리메톡시실란 및 γ -우레이드프로필트리프로톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 식 (11) 로 나타내는 알콕시실란에 있어서, n 이 0 인 알콕시실란은, 테트라알콕시실란이다. 테트라알콕시실란은, 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란과 축합되기 쉬우므로, 본 발명에서 사용되는 폴리실록산 (a) 를 얻기 때문에 바람직하다.
- [0148] 식 (11) 에 있어서, n 이 0 인 알콕시실란으로서, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로톡시실란, 또는 테트라부톡시실란이 보다 바람직하고, 특히, 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란이 바람직하다.
- [0149] 본 발명에서는, 식 (10) 으로 나타내는 알콕시실란이, 폴리실록산 (a) 의 제조에 사용되는 전체 알콕시실란 중, 1 ~ 30 몰%, 특히 바람직하게는 5 ~ 20 몰% 함유되는 것이 바람직하다.
- [0150] <모노머 (b)>
- [0151] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 사용하는, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 형성에 사용되는 모노머 (b) 는, 액정성이며 또한 감광성인 기와 라디칼 중합성기를 갖는다.
- [0152] 모노머 (b) 의 액정성이며 또한 감광성인 기는, 아조벤젠, 스티렌, 계피산, 계피산에스테르, 칼콘, 쿠마린, 톨란 및 페닐벤조에이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로부터 유도되는 기이다.
- [0153] 예를 들어, 모노머 (b) 는, 탄화수소, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레이미드 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 으로 구성된 중합성기와, 상기 식 (1) ~ 식 (5), 식 (7) 및 식 (8) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측사슬을 갖는 모노머인 것이 바람직하다.
- [0154] 모노머 (b) 는, 상기 서술한 폴리실록산 (a) 와 함께 사용되어 중합체를 형성할 수 있고, 본 발명의 측사슬형 고분자막의 형성에 사용할 수 있다.
- [0155] <측사슬형 고분자의 제조>
- [0156] 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서의 측사슬형 고분자는, 상기 서술한 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며 또한 감광성인 기와 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 를 라디칼 중합시킴으로써 얻어지는 중합체를 함유한다.
- [0157] 중합체는, 예를 들어, 폴리실록산 (a) 와, 액정성이며 또한 감광성인 기와 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b) 와, 중합 개시제 등을 공존시킨 용제 중에 있어서, 50 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도하에서 중합 반응함으로써 얻어진다.

- [0158] 모노머 (b) 의 사용량은, 폴리실록산 (a) 를 얻을 때의 알콕시실란 1 몰에 대해, 0.5 ~ 50 몰이 바람직하고, 1 ~ 10 몰이 더욱 바람직하다.
- [0159] 중합체를 얻을 때, 사용되는 용제는, 폴리실록산 (a) 및 액정성이며 또한 감광성인 기와 라디칼 중합성기를 갖는 모노머 (b), 필요에 따라 첨가되는 중합 개시제 등을 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0160] 용제의 구체예로서는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-부타논, 3-메틸-2-펜타논, 2-펜타논, 2-헥타논, γ -부티로락톤, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸, 락트산부틸, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 서술한 중합 개시제로서는, 예를 들어, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1'-비스-(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물 및 과산화수소를 들 수 있다. 그 중에서도, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 이 바람직하다.
- [0162] 중합 개시제의 함유량은, 상기 서술한 모노머 (b) 의 1 몰에 대해, 3 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0163] <액정 배향막의 제조 방법>
- [0164] 다음으로, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0165] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법은, 상기 서술한 측사슬형 고분자를 사용하여 기판 상에 도포막을 형성한 후, 편광된 자외선을 조사한다. 이어서, 제 1 회째의 가열을 실시함으로써 측사슬형 고분자막에 대한 고효율인 이방성의 도입을 실현하고, 또한 제 2 회째의 가열에 의해 고정화하여, 우수한 액정의 배향 제어능을 구비한 액정 배향막을 제조한다.
- [0166] 보다 상세하게는, 상기 서술한 측사슬형 고분자막의 측사슬형 고분자에 있어서의 광 반응과 액정성에 기초하는 자기 조직화에 의해 야기되는 분자 재배향의 원리를 이용하여, 측사슬형 고분자막에 대한 고효율인 이방성의 도입을 실현한다.
- [0167] 또한, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서, 측사슬형 고분자의 광 반응성기로서 광 가교성기를 갖는 구조의 경우, 그 측사슬형 고분자를 이용하여 기판 상에 도포막을 형성한 후, 편광된 자외선을 조사하여 제 1 배향 처리를 실시하고, 이어서, 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 범위 내의 온도에서, 제 1 회째의 가열 (제 1 가열 처리라고도 한다.) 을 실시하여, 제 2 배향 처리가 되는 재배향 처리를 실시한다.
- [0168] 그리고, 상기 재배향 처리를 실시한 후, 상기 서술한 제 1 회째의 가열 온도 이상의 온도에서, 추가로 제 2 회째의 가열 (제 2 가열 처리라고도 한다.) 을 실시하고, 함유하는 폴리실록산 구조 부분을 축합시킨다. 그리고, 제 2 가열 처리는, 광 조사와 제 1 가열 처리에 의해 측사슬형 고분자막 중에 도입된 이방성의 고정화를 실시함으로써, 고효율인 액정 배향막의 제조를 가능하게 한다. 아울러, 폴리실록산 구조에 기초하는 고신뢰성의 액정 배향막을 제공할 수 있다.
- [0169] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법은, 보다 구체적으로는,
- [0170] [I] ; 기판 상에, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막을 형성하는 공정,
- [0171] [II] ; 공정 [I] 에서 얻어진 측사슬형 고분자막에 편광된 자외선을 조사하는 공정,
- [0172] [III] 공정 [II] 에서 편광된 자외선이 조사된 측사슬형 고분자막을 가열하는 공정, 및
- [0173] [IV] ; 공정 [III] 에서 가열된 측사슬형 고분자막을, 공정 [III] 과 다른 온도에서 다시 가열하는 공정, 을 가지고 구성된다.
- [0174] 이하, 광 반응성기로서 광 가교성기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 본 발명을 제 1 형태라고 칭하고,

광 반응성기로서 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 본 발명을 제 2 형태라고 칭하고, 도 1(a) ~ (d), 도 2(a) ~ (d), 도 3(a) ~ (c), 및, 도 4(a) ~ (c) 를 참조하면서, 추가로 설명한다.

[0175] 도 1(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입 처리에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 15 % 의 범위 내인 경우는, 먼저, 기판 상에 본 발명의 측사슬형 고분자막 (1) 을 형성한다. 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이, 기판 상에 형성된 측사슬형 고분자막 (1) 에서는, 측사슬 (2) 가 랜덤하게 배열되는 구조를 갖는다. 측사슬형 고분자막 (1) 의 측사슬 (2) 의 랜덤 배열에 따라, 측사슬 (2) 의 메소겐 성분 및 감광성기도 랜덤하게 배향되어 있고, 그 측사슬형 고분자막 (1) 은 등방성이다.

[0176] 또한, ΔA 란, 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡광도와 수직인 방향의 자외선 흡광도의 차이이다.

[0177] 도 2(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입 처리에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 15 ~ 70 % 의 범위 내인 경우는, 먼저, 기판 상에 본 발명의 측사슬형 고분자막 (3) 을 형성한다. 도 2(a) 에 나타내는 바와 같이, 기판 상에 형성된 측사슬형 고분자막 (3) 에서는, 측사슬 (4) 가 랜덤하게 배열되는 구조를 갖는다. 측사슬형 고분자막 (3) 의 측사슬 (4) 의 랜덤 배열에 따라, 측사슬 (4) 의 메소겐 성분 및 감광성기도 랜덤하게 배향되어 있고, 그 측사슬형 고분자막 (2) 는 등방성이다.

[0178] 도 3(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입 처리에서, 상기 서술한 식 (7) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용한 경우에 있어서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우는, 먼저, 기판 상에 측사슬형 고분자막 (5) 를 형성한다. 도 3(a) 에 나타내는 바와 같이, 기판 상에 형성된 측사슬형 고분자막 (5) 에서는, 측사슬 (6) 이 랜덤하게 배열되는 구조를 갖는다. 측사슬형 고분자막 (5) 의 측사슬 (6) 의 랜덤 배열에 따라, 측사슬 (6) 의 메소겐 성분 및 감광성기도 랜덤하게 배향되어 있고, 그 측사슬형 고분자막 (5) 는 등방성이다.

[0179] 도 4(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태의 액정 배향막의 제조 방법에 있어서의, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입 처리에서, 상기 서술한 식 (8) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용한 경우에 있어서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우는, 먼저, 기판 상에 측사슬형 고분자막 (7) 을 형성한다. 도 4(a) 에 나타내는 바와 같이, 기판 상에 형성된 본 실시 형태의 측사슬형 고분자막 (7) 에서는, 측사슬 (8) 이 랜덤하게 배열되는 구조를 갖는다. 측사슬형 고분자막 (7) 의 측사슬 (8) 의 랜덤 배열에 따라, 측사슬 (8) 의 메소겐 성분 및 감광성기도 랜덤하게 배향되어 있고, 그 측사슬형 고분자막 (7) 은 등방성이다.

[0180] 도 1(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 15 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 이 등방성의 측사슬형 고분자막 (1) 에 대해, 편광된 자외선을 조사한다. 그러면, 도 1(b) 에 나타내는 바와 같이, 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 배열되는 측사슬 (2) 중, 감광성기를 갖는 측사슬 (2a) 의 감광성기가, 우선적으로 2 량화 반응 등의 광 반응을 일으킨다. 그 결과, 광 반응을 한 측사슬 (2a) 의 밀도가 조사 자외선의 편광 방향에서 약간 높아지고, 결과적으로 측사슬형 고분자막 (1) 에 매우 작은 이방성이 부여된다.

[0181] 도 2(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 15 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 이 등방성의 측사슬형 고분자막 (3) 에 대해, 편광된 자외선을 조사한다. 그러면, 도 2(b) 에 나타내는 바와 같이, 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 배열되는 측사슬 (4) 중, 감광성기를 갖는 측사슬 (4a) 의 감광성기가, 우선적으로 2 량화 반응 등의 광 반응을 일으킨다. 그 결과, 광 반응을 한 측사슬 (4a) 의 밀도가 조사 자외선의 편광 방향에서 높아지고, 결과적으로 측사슬형 고분자막 (3) 에 작은 이방성이 부여된다.

[0182] 도 3(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태에서, 상기 서술한 식 (7) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용하여, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 이 등방성의 측사슬형 고분자막 (5) 에 대해, 편광된 자외선을 조사한다. 그러면, 도 3(b) 에 나타내는 바와 같이, 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 배열되는 측사슬 (6) 중, 감광성기를 갖는 측사슬 (6a) 의 감광성기가, 우선적으로 광 프리스 전위 등의 광

반응을 일으킨다. 그 결과, 광 반응을 한 측사슬 (6a) 의 밀도가 조사 자외선의 편광 방향에서 약간 높아지고, 결과적으로 측사슬형 고분자막 (5) 에 매우 작은 이방성이 부여된다.

[0183] 도 4(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태에서, 상기 서술한 식 (8) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용하여, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 이 등방성의 측사슬형 고분자막 (7) 에 대해, 편광된 자외선을 조사한다. 그러면, 도 4(b) 에 나타내는 바와 같이, 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 배열되는 측사슬 (8) 중, 감광성기를 갖는 측사슬 (8a) 의 감광성기가, 우선적으로 광 프리스 전위 등의 광 반응을 일으킨다. 그 결과, 광 반응을 한 측사슬 (8a) 의 밀도가 조사 자외선의 편광 방향에서 높아지고, 결과적으로 측사슬형 고분자막 (7) 에 작은 이방성이 부여된다.

[0184] 이어서, 도 1(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 15 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막 (1) 을 가열하여, 액정 상태로 한다. 그러면, 도 1(c) 에 나타내는 바와 같이, 측사슬형 고분자막 (1) 에서는, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향과 수직인 방향의 사이에서, 생긴 가교 반응의 양이 상이하다. 이 경우, 조사 자외선의 편광 방향과 평행 방향으로 생긴 가교 반응의 양이 매우 작기 때문에, 이 가교 반응 부위는 가소제로서의 기능을 한다. 그 때문에, 조사 자외선의 편광 방향과 수직 방향의 액정성이 평행 방향의 액정성보다 높아지고, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 자기 조직화하여 메소겐 성분을 함유하는 측사슬 (2) 가 재배향된다. 그 결과, 광 가교 반응에서 야기된 측사슬형 고분자막 (1) 의 매우 작은 이방성은, 열에 의해 증폭되고, 측사슬형 고분자막 (1) 에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.

[0185] 마찬가지로, 도 2(a) ~ (d) 에 나타내는, 본 발명의 제 1 형태에서, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 15 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막 (3) 을 가열하여, 액정 상태로 한다. 그러면, 도 2(c) 에 나타내는 바와 같이, 측사슬형 고분자막 (3) 에서는, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향과 수직인 방향의 사이에서, 생긴 가교 반응의 양이 상이하다. 그 때문에, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 자기 조직화하여 메소겐 성분을 함유하는 측사슬 (4) 가 재배향된다. 그 결과, 광 가교 반응에서 야기된 측사슬형 고분자막 (3) 의 작은 이방성은, 열에 의해 증폭되고, 측사슬형 고분자막 (3) 에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.

[0186] 마찬가지로, 도 3(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태에서, 상기 서술한 식 (7) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용하여, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막 (5) 을 가열하여, 액정 상태로 한다. 그러면, 도 3(c) 에 나타내는 바와 같이, 측사슬형 고분자막 (5) 에서는, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향과 수직인 방향의 사이에서, 생긴 광 프리스 전위 반응의 양이 상이하다. 이 경우, 조사 자외선의 편광 방향과 수직 방향으로 생긴 광 프리스 전위체의 액정 배향력이, 반응 전의 측사슬의 액정 배향력보다 강하기 때문에, 조사 자외선의 편광 방향과 수직인 방향으로 자기 조직화하여 메소겐 성분을 함유하는 측사슬 (6) 이 재배향된다. 그 결과, 광 프리스 전위 반응에서 야기된 측사슬형 고분자막 (5) 의 매우 작은 이방성은, 열에 의해 증폭되고, 측사슬형 고분자막 (5) 에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.

[0187] 마찬가지로, 도 4(a) ~ (c) 에 나타내는, 본 발명의 제 2 형태에서, 상기 서술한 식 (8) 로 나타내는, 광 프리스 전위기를 갖는 구조의 측사슬형 고분자를 사용한 액정 배향막을 사용하여, 공정 [II] 의 자외선 조사량이, ΔA 를 최대로 하는 자외선 조사량의 1 ~ 70 % 의 범위 내인 경우에 있어서, 편광 조사 후의 측사슬형 고분자막 (7) 을 가열하여, 액정 상태로 한다. 그러면, 도 4(c) 에 나타내는 바와 같이, 측사슬형 고분자막 (7) 에서는, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향과 수직인 방향의 사이에서, 생긴 광 프리스 전위 반응의 양이 상이하다. 광 프리스 전위체 (8(a)) 의 앵커링 힘은 전위 전의 측사슬 (8) 보다 강하기 때문에, 어느 일정량 이상의 광 프리스 전위체가 생기면, 조사 자외선의 편광 방향과 평행한 방향으로 자기 조직화하여 메소겐 성분을 함유하는 측사슬 (8) 이 재배향된다. 그 결과, 광 프리스 전위 반응에서 야기된 측사슬형 고분자막 (7) 의 작은 이방성은, 열에 의해 증폭되고, 측사슬형 고분자막 (7) 에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.

[0188] 또한, 본 발명의 제 1 형태에 있어서, 그 측사슬형 고분자는, 상기 서술한 폴리실록산 (a) 에서 유래하는 폴리실록산 구조를 가지고 있다. 그 때문에, 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 도 1(c) 나 도 2(c) 에 나타내는 바와 같은, 메소겐의 자기 조직화에 의해, 이방성이 야기된 후, 그 폴리실록산 구조에서 기인하는 열반응 (가교 반응) 이 생기는 온도에서, 제 2 가열 처리를 실시함으로써, 그 이방성을 고정화할 수 있다. 즉, 본 발명의

측사슬형 고분자막은, 도 1(d) 나 도 2(d) 에 나타내는 바와 같이, 제 2 가열 처리에 의해, 측사슬 (2b) 나 측사슬 (4b) 의 배향 방향으로 야기된, 큰 이방성을 고정화할 수 있다. 제 2 가열 처리의 온도는, 실록산의 열반응이 생기는 온도로 하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 200 ℃ 이상의 온도로 할 수 있다.

[0189] 또한, 본 발명의 제 2 형태에 있어서도, 그 측사슬형 고분자는, 상기 서술한 폴리실록산 (a) 에서 유래하는 폴리실록산 구조를 가지고 있다. 그 때문에, 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 도 3(c) 나 도 4(c) 에 나타내는 바와 같은, 메소겐의 자기 조직화에 의해, 이방성이 야기된 후, 그 폴리실록산 구조에서 기인하는 열반응 (가교 반응) 이 생기는 온도에서, 제 2 가열 처리를 실시함으로써, 그 이방성을 고정화할 수 있다. 즉, 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 도시되지 않지만, 상기 서술한 제 1 형태와 마찬가지로, 제 2 가열 처리에 의해, 야기된 큰 이방성을 고정화할 수 있다. 제 2 가열 처리의 온도는, 상기 서술한 제 1 형태와 마찬가지로, 실록산의 열반응이 생기는 온도로 하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 200 ℃ 이상의 온도로 할 수 있다.

[0190] 따라서, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자막에 대한 편광된 자외선의 조사와 재배향을 위한 제 1 가열 처리, 또한, 고정화를 위한 제 2 가열 처리를 순차 실시함으로써, 고효율적으로 이방성이 도입된 액정 배향막을 얻을 수 있다.

[0191] 또, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자막에 대한 편광된 자외선의 조사량과, 제 1 가열 처리 및 제 2 가열 처리에 있어서의 가열 온도를 각각의 목적에 대응시켜 최적화한다. 그것에 의해 고효율인, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입을 실현할 수 있다.

[0192] 본 발명의 측사슬형 고분자막에 대한 고효율인 이방성의 도입에 최적인 편광 자외선의 조사량은, 그 측사슬형 고분자막에 있어서, 감광성기가 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 양을 최적으로 하는 편광 자외선의 조사량에 대응한다.

[0193] 본 발명의 측사슬형 고분자막에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 측사슬의 감광성기가 적으면, 충분한 광 반응량이 되지 않는다. 그 경우, 그 후에 가열해도, 충분한 자기 조직화는 진행되지 않는다.

[0194] 한편, 본 발명의 측사슬형 고분자막에서, 광 가교성기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 가교 반응하는 측사슬의 감광성기가 과잉이 되면, 측사슬에서의 가교 반응이 지나치게 진행되게 된다. 그 경우, 얻어지는 막은 강직하게 되고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다.

[0195] 또, 본 발명의 측사슬형 고분자막에서, 광 프리스 전위기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 광 프리스 전위 반응하는 측사슬의 감광성기가 과잉이 되면, 측사슬형 고분자막의 액정성이 지나치게 저하되게 된다. 그 경우, 얻어지는 막의 액정성도 저하되고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다.

[0196] 또한, 광 프리스 전위기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사하는 경우, 자외선의 조사량이 너무 많으면, 본 발명의 측사슬형 고분자가 광 분해되고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다.

[0197] 따라서, 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서, 편광 자외선의 조사에 의해 측사슬의 감광성기가, 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 최적의 양은, 그 측사슬형 고분자막이 갖는 감광성기의 0.1 ~ 40 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다. 광 반응하는 측사슬의 감광성기의 양을, 이와 같은 범위로 함으로써, 그 후의 가열 처리에서의 자기 조직화가 효율적으로 진행되고, 막 중에서의 고효율적인 이방성의 형성이 가능해진다.

[0198] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 편광된 자외선의 조사량의 최적화에 의해, 측사슬형 고분자막의 측사슬에 있어서의, 감광성기의 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응의 양을 최적화한다. 그리고, 그 후의 가열 처리와 아울러, 고효율적인, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입을 실현한다. 그 경우, 바람직한 편광 자외선의 양에 대해서는, 측사슬형 고분자막의 자외선 흡수의 평가에 기초하여 실시하는 것이 가능하다.

[0199] 즉, 본 발명의 측사슬형 고분자막에 대해, 편광 자외선 조사 후의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡수와, 수직인 방향의 자외선 흡수를 각각 측정한다. 자외선 흡수의 측정 결과로부터, 측사슬형 고분자막에 있어서의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡광도와 수직인 방향의 자외선 흡광도의 차이 ΔA 를 평가한다. 그리고, 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서 실현되는 ΔA 의 최대치 (Δ

Amax) 와, 그것을 실현하는 편광 자외선의 조사량을 구한다.

- [0200] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 이 ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선 조사량을 기준으로서, 액정 배향막의 제조에 있어서 조사하는, 바람직한 양의 편광된 자외선량을 정할 수 있다.
- [0201] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자막에 대한 편광된 자외선의 조사량을, ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 ~ 70 % 의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1 ~ 50 % 의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0202] 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서, ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 ~ 50 % 의 범위 내의 편광 자외선의 조사량은, 그 측사슬형 고분자막이 갖는 감광성기 전체의 0.1 ~ 20 몰% 를 광 가교 반응시키는 편광 자외선의 양에 상당한다.
- [0203] 다음으로, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자막에 편광된 자외선을 조사한 후, 그 측사슬형 고분자막의 가열 (제 1 가열 처리) 을 실시한다.
- [0204] 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현할 수 있는 고분자막이다.
- [0205] 편광 자외선 조사 후의 제 1 가열 처리는, 이 측사슬형 고분자막의 액정성을 발현시키는 온도를 기준으로 하여 정할 수 있다. 즉, 편광 자외선 조사 후의 제 1 가열 처리의 가열 온도는, 본 발명의 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 범위 내의 온도로 한다. 그리고, 편광 자외선 조사 후의 가열 온도는, 본 발명의 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 온도 범위 (이하, 액정 온도 범위라고 한다.) 의 하한보다 10 ℃ 높은 온도로부터 그 액정 온도 범위의 상한보다 10 ℃ 낮은 온도까지의 범위의 온도인 것이 바람직하다.
- [0206] 본 발명의 측사슬형 고분자막은, 편광된 자외선의 조사 후에, 가열되어, 액정 상태가 되고, 편광 방향과 평행, 혹은 수직인 방향으로 자기 조직화하여 재배향된다. 그 결과, 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응에서 야기된, 측사슬형 고분자막의 작은 이방성은, 열에 의해 증폭되게 된다. 그러나, 측사슬형 고분자막이 가열에 의해 액정 상태를 나타내고 있는 경우라도, 가열 온도가 낮으면 액정 상태의 측사슬형 고분자막의 점도는 높아, 자기 조직화에 의한 재배향이 생기기 어려워지게 된다. 예를 들어, 가열 온도가 본 발명의 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위의 하한으로부터 10 ℃ 높은 온도까지의 범위인 경우, 측사슬형 고분자막에 있어서의 열에 의한 이방성의 증폭 효과는 얻어지지만, 그것을 충분한 것으로 할 수 없다.
- [0207] 또, 본 발명의 측사슬형 고분자막이 가열에 의해 액정 상태를 나타내고 있다고 해도, 가열 온도가 높으면 측사슬형 고분자막의 상태가 등방성의 액체 상태에 가까워져, 자기 조직화에 의해 일방향으로 재배향하는 것이 곤란하게 되어 버린다. 예를 들어, 가열 온도가 본 발명의 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위의 상한으로부터 10 ℃ 낮은 온도보다 높은 온도인 경우, 측사슬형 고분자막에 있어서의 열에 의한 이방성의 증폭 효과가 얻어지지만, 그것을 충분한 것으로 할 수 없다.
- [0208] 또한, 제 1 가열 처리의 가열 온도가, 본 발명의 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위의 상한으로부터 10 ℃ 낮은 온도보다 높은 온도여도, 예를 들어, 200 ℃ 이상 등, 실록산의 반응 온도 이상이 되는 경우, 재배향 전에 실록산 부분의 열반응이 진행되어 버리는 경우가 있다. 그 경우, 측사슬형 고분자막은 자기 조직화에 의해 일방향으로 재배향하는 것이 곤란하게 되어 버린다. 예를 들어, 가열 온도가 200 ℃ 를 초과하는 온도인 경우, 측사슬형 고분자막에 있어서의 열에 의한 이방성의 증폭 효과를 충분한 것으로 할 수 없다.
- [0209] 이상으로부터, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자막에 대한 고효율적인 이방성의 도입을 실현하기 위해, 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위 및 실록산 부분의 반응 온도 범위를 기준으로서 바람직한 가열 온도를 정한다. 상기 서술한 바와 같이, 편광 자외선 조사 후의 가열의 온도를, 그 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위의 하한보다 10 ℃ 높은 온도를 하한으로 하고, 200 ℃ 이하로서, 액정 온도 범위의 상한보다 10 ℃ 낮은 온도를 상한으로 하는 범위 내의 온도로 한다. 따라서, 예를 들어, 본 발명의 측사슬형 고분자막의 액정 온도 범위가 100 ℃ ~ 200 ℃ 이며, 실록산 부분이 200 ℃ 보다 고온에서 반응하는 경우, 편광 자외선 조사 후의 가열 온도를 110 ~ 190 ℃ 로 하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 측사슬형 고분자막에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.
- [0210] 다음으로, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법의 각 공정에 대해, 보다 구체적으로 설명한다.
- [0211] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법은, 상기 서술한 바와 같이, 이하의 [1] ~ [IV] 의 공정을 이하의 순서로 갖는다. 이로써, 높은 효율로 이방성이 도입된 액정 배향막을 제조할 수 있다.

- [0212] [I] ; 기관 상에, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자막을 형성하는 공정,
- [0213] [II] ; 공정 [I] 에서 얻어진 측사슬형 고분자막에 편광된 자외선을 조사하는 공정,
- [0214] [III] ; 공정 [II] 에서 편광된 자외선이 조사된 측사슬형 고분자막을 가열하는 공정, 및
- [0215] [IV] ; 공정 [III] 에서 가열된 측사슬형 고분자막을, 공정 [III] 의 가열 온도 이상의 온도에서 다시 가열하는 공정.
- [0216] 이하, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법이 갖는 [I] ~ [IV] 의 각 공정에 대해 설명한다.
- [0217] 공정 [I] 에서는, 기관 상에 본 발명의 측사슬형 고분자막을 형성한다.
- [0218] 기관에 대해서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 유리 기관 외에, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등의 투명 기관을 사용할 수 있다. 얻어진 액정 배향막의 적용을 고려하여, 액정 표시 소자의 제조 프로세스의 간소화의 관점에서, 액정 구동을 위한 ITO (Indium Tin Oxide : 산화인듐주석) 전극 등이 형성된 기관을 사용하는 것도 가능하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에 대한 적용을 고려하여, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 기관도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극으로서 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료를 사용한 것도 사용할 수 있다.
- [0219] 본 발명의 측사슬형 고분자막이 원하는 용제에 용해된 용액상인 경우, 기관 상의 막 형성은, 그 용액상의 측사슬형 고분자막을 도포함으로써 실시한다.
- [0220] 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤코터법, 슬릿 코터법, 스핀너법 (회전 도포법), 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0221] 기관 상에 용액상의 본 발명의 측사슬형 고분자막을 도포한 후는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐, IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해 20 ~ 180 ℃, 바람직하게는 40 ~ 150 ℃ 에서 용매를 증발시켜, 측사슬형 고분자막을 얻을 수 있다.
- [0222] 측사슬형 고분자막의 두께는, 너무 두꺼우면 액정 배향막을 적용하는 액정 표시 소자의 소비 전력의 면에서 불리해지고, 너무 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 바람직하게는 5 ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 nm 이다.
- [0223] 또한, 공정 [I] 후, 이어지는 공정 [II] 전에, 측사슬형 고분자막이 형성된 기관을 실온에까지 냉각시키는 공정을 설정하는 것도 가능하다.
- [0224] 공정 [II] 에서는, 공정 [I] 에서 얻어진 측사슬형 고분자막에, 편광된 자외선을 조사하여 제 1 배향 처리를 실시한다. 측사슬형 고분자막의 막면에 편광된 자외선을 조사하는 경우, 기관에 대해 일정한 방향으로부터 편광광을 개재하여 편광된 자외선을 조사한다.
- [0225] 사용하는 자외선으로서는, 파장 100 ~ 400 nm 의 범위의 자외선을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 사용하는 측사슬형 고분자막의 종류에 따라 필터 등을 개재하여 최적인 파장을 선택한다. 예를 들어, 선택적으로 광 가교 반응을 야기할 수 있도록, 파장 290 ~ 400 nm 의 범위의 자외선을 선택하여 사용할 수 있다. 자외선으로서는, 예를 들어, 고압 수은등으로부터 방사되는 광을 사용할 수 있다.
- [0226] 편광된 자외선의 조사량에 대해서는, 상기 서술한 바와 같이, 사용하는 본 발명의 측사슬형 고분자막의 ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 ~ 70 % 의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1 ~ 50 % 의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0227] 공정 [III] 에서는, 제 1 가열 처리로서, 공정 [II] 에서 편광된 자외선이 조사된 측사슬형 고분자막을 가열한다. 가열 처리는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐, IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단을 사용한다.
- [0228] 가열 온도에 대해서는, 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 측사슬형 고분자막의 액정성을 발현시키는 온도를 고려하여 정할 수 있다. 즉, 본 공정의 가열 온도는, 상기 측사슬형 고분자막에서 재배향이 생기는 온도이다.
- [0229] 공정 [II] 에서의 편광 자외선 조사 후의 본 공정의 가열 온도는, 본 발명의 측사슬형 고분자막이 액정성을 발현하는 액정 온도 범위의 하한보다 10 ℃ 높은 온도를 하한으로 하고, 200 ℃ 이하로서, 액정 온도 범위의 상한보다 10 ℃ 낮은 온도를 상한으로 하는 범위의 온도인 것이 바람직하다. 본 발명의 측사슬형 고분자막이 액

정성을 나타낼 수 있고, 또한, 열반응을 발생하지 않는 온도 범위로서, 60 ℃ 이상 180 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0230] 공정 [IV] 에서는, 제 2 가열 처리로서, 공정 [III] 에서 가열된 측사슬형 고분자막을, 추가로 공정 [III] 의 가열 온도와 다른 온도에서 가열한다. 공정 [III] 은, 본 발명의 측사슬형 고분자막을 액정 상태로 하는 온도로서, 그 실록산 부분의 열반응을 발생시키지 않는 범위 내의 온도가 선택되어 가열 처리 (제 1 가열 처리) 가 이루어지고 있다. 따라서, 본 공정에서는, 공정 [III] 의 가열 온도보다 높은 가열 온도가 선택되어, 가열 처리 (제 2 가열 처리) 가 이루어진다. 본 공정의 가열 온도는, 공정 [III] 에 의한 측사슬형 고분자막의 재배향을 고정화시키는 온도이다.

[0231] 가열 처리는, 공정 [III] 과 마찬가지로, 핫 플레이트, 열순환형 오븐, IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단을 사용할 수 있다.

[0232] 가열 온도에 대해서는, 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 측사슬형 고분자막에 있어서의 실록산 부분의 반응 온도를 고려하여 정할 수 있다. 예를 들어, 본 공정의 가열 온도는, 200 ℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또, 측사슬형 고분자막의 열 열화의 우려가 적은 300 ℃ 이하의 온도, 특히, 250 ℃ 이하의 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0233] 이상의 공정을 가짐으로써, 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법에서는, 고효율인, 측사슬형 고분자막에 대한 이방성의 도입을 실현할 수 있다.

[0234] 또한, 고효율적으로 고신뢰성의 본 발명의 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0235] 실시예

[0236] 이하, 본 발명에 대해, 실시예를 들어 보다 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이들로 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0237] 이하의 합성예, 실시예 및 비교예에서 사용하는 화합물 및 유기 용매의 약호 그리고 구조를 다음에 나타낸다.

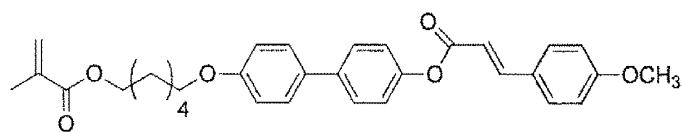
[0238] (실란 모노머)

[0239] TEOS : 테트라에톡시실란

[0240] ACPS : 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란

[0241] (메타크릴레이트 모노머)

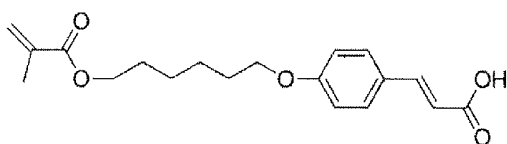
[0242] [화학식 6]



M 6 C B

[0243]

[0244] [화학식 7]



M 6 C A

[0245]

[0246] (유기 용매)

[0247] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0248] BCS : 부틸셀로솔브

[0249] PGME : 프로필렌글리콜모노메틸에테르

- [0250] (중합 개시제)
- [0251] AIBN : 아조비스이소부티로니트릴
- [0252] <분자량 측정>
- [0253] 아크릴 공중합체의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은, 닛폰 분광사 제조의 GPC 장치 (Shodex (등록상표) 칼럼 KF803L 및 KF804L) 를 이용하고, 용출 용매의 테트라하이드로푸란을 유량 1 ml (밀리리터)/분으로, 칼럼 중에 (칼럼 온도 40 ℃) 흘려 용리시킨다는 조건으로 측정했다. 또한, 하기의 수평균 분자량 (이하, Mn 이라고 칭한다.) 및 중량 평균 분자량 (이하, Mw 라고 칭한다.) 은, 폴리스티렌 환산치로 나타났다.
- [0254] <폴리실록산의 합성>
- [0255] <합성예 1>
- [0256] 폴리실록산 (A) : 환류관을 비치한 4 구 반응 플라스크에, PGME (15.6 g), TEOS (18.8 g), 및 ACPS (2.3 g) 를 투입하고, 실온에서 10 분 교반했다. 이어서, 이 용액에, PGME (7.8 g), 옥살산 (0.1 g), 및 H₂O (5.4 g) 의 혼합물을 적하했다. 적하 후, 3 시간 가열 환류하고, 그 후, 실온까지 방랭했다. 냉각 후, PGME (50 g) 로 희석하여, 폴리실록산 (A) 용액을 조제했다.
- [0257] [잔존 알콕시실란 모노머 측정법]
- [0258] 조제된 폴리실록산 (A) 의 용액 중의 잔존 알콕시실란 모노머를, 가스 크로마토그래피 (이하, GC 라고 칭한다.) 로 측정했다.
- [0259] GC 측정은 시마즈 제작소사 제조의 Shimadzu GC-14B 를 이용하여, 하기의 조건으로 측정했다.
- [0260] 칼럼 : 캐필러리 칼럼 CBP1-W25-100 (길이 25 mm, 직경 0.53 mm, 두께 1 μm)
- [0261] 칼럼 온도 : 개시 온도 50 ℃ 에서 15 ℃ / 분으로 승온하여 도달 온도 290 ℃ (유지 시간 3 분) 로 했다.
- [0262] 샘플 주입량 : 1 μl, 인젝션 온도 : 240 ℃, 검출기 온도 : 290 ℃, 캐리어 가스 : 질소 (유량 30 ml/분), 검출 방법 : FID 법.
- [0263] 측정 결과, 폴리실록산 (A) 용액 중에 알콕시실란 모노머는 검출되지 않았다.
- [0264] <폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드의 합성과 액정 배향 처리제의 조제>
- [0265] <합성예 2>
- [0266] 합성예 1 에서 얻은 폴리실록산 (A) 1.0 g 과, M6CB 2 g (3.9 mmol) 과, 중합 개시제로서 AIBN 0.08 g (0.47 mmol) 을 20 ml 의 NMP 에 첨가하고, 실온에서 고체가 모두 용해될 때까지 교반하고, 반응계 내를 질소로 치환한 후, 서서히 반응 온도를 올려, 50 ℃ 에서 15 h (시간) 교반함으로써 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 500 ml 의 디에틸에테르에 부어 폴리머를 분리하고, AIBN 을 제거한 후, 침전물을 여과 분별하여, 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CBS) 분말 (B) 를 얻었다.
- [0267] 이 P6CBS 분말 (B) 를 편광 현미경하에서 승온하면서 관찰한 결과, 60 ~ 300 ℃ 이상까지의 온도 범위에서 액정성을 나타냈다. 그 후, 이어서 P6CBS 를 300 ℃ 에서 계속 가열하면, 실록산의 축합 반응이 진행되고, P6CBS 는 열 경화물이 되어, 액정성은 서서히 상실되었다. 이 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CBS) 의 상전이 거동을 표 1 에 정리했다.
- [0268] <합성예 3>
- [0269] 합성예 1 에서 얻은 폴리실록산 (A) 2.5 g 과, M6CA 2 g (6.0 mmol) 과, 중합 개시제로서 AIBN 0.13 g (0.79 mmol) 을 22 ml 의 NMP 에 첨가하여, 실온에서 고체가 모두 용해될 때까지 교반하고, 반응계 내를 질소로 치환한 후, 서서히 반응 온도를 올려 50 ℃ 에서 15 h 교반함으로써 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 500 ml 의 디에틸에테르에 부어 폴리머를 분리하고, AIBN 제거한 후, 침전물을 여과 분별하여, 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CAS) 분말 (C) 를 얻었다.
- [0270] 이 P6CBS 분말 (C) 를 편광 현미경하에서 승온하면서 관찰한 결과, 80 ~ 190 ℃ 에서 액정성을 나타냈다. 그 후, 계속해서 P6CAS 를 200 ℃ 이상까지 가열하면, 실록산의 축합 반응이 진행되고, P6CAS 는 열 경화물이 되어, 액정성은 상실되었다. 이 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CAS) 의 상전이 거동을 표 1

에 정리했다.

표 1

	액정 온도 범위 (°C)	폴리머 경화 온도
합성예 2 (P 6 C B S)	6 0 ~ 3 0 0 °C	3 0 0 °C 이상
합성예 3 (P 6 C A S)	8 0 ~ 1 9 0 °C	1 9 0 °C 이상

[0271]

[0272]

< 실시예 1 >

[0273]

합성예 2 에서 얻어진 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CBS) (분말 (B)) 에 NMP 및 BCS 를 첨가하여 4 질량% 로 희석하여, 액정 배향 처리제 (I) 을 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 탁함이나 석출 등의 이상은 보이지 않고, 수지 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다. 이 액정 배향 처리제를 GPC 로 측정함으로써, P6CBS 의 분자량을 측정한 결과, Mn 은 35000 이었다.

[0274]

[하이브리드 폴리머 중의 실록산 함유량의 측정법]

[0275]

폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (분말 (B)) 중의 실록산 함유량을 GPC 로부터 산출했다. 실록산 함유량은 라디칼 중합 후의 GPC 차트의 메타크릴레이트 모노머의 피크와 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드의 피크비를 비교함으로써 산출했다.

[0276]

산출된 P6CBS 중의 실록산-메타크릴레이트비는, 중량비로 1 : 5 였다.

[0277]

< 실시예 2 >

[0278]

합성예 3 에서 얻어진 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CAS) (분말 (C)) 에 NMP 및 BCS 를 첨가하여 4 질량% 로 희석하고, 액정 배향 처리제 (II) 를 얻었다. 이 액정 배향 처리제에 탁함이나 석출 등의 이상은 보이지 않고, 수지 성분은 균일하게 용해되어 있는 것이 확인되었다. 이 액정 배향 처리제를 GPC 로 측정함으로써, P6CAS 의 분자량을 측정한 결과, Mn 은 48000 이었다. 또 GPC 로부터 산출된 P6CAS 의 실록산-메타크릴레이트비는, 중량비로 2 : 3.5 였다.

[0279]

< 액정 배향막의 제조 >

[0280]

< 실시예 3 >

[0281]

실시예 1 에서 얻어진 폴리실록산-폴리메타크릴레이트하이브리드 (P6CBS) 를 함유하는 액정 배향 처리제 (I) 을 사용하여, 석영 기판 (세로 10 × 가로 10 × 두께 1 (mm)) 상에 스핀 코트하고, 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 막두께 50 nm 의 도포막을 형성하여, 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.

[0282]

< 실시예 4 >

[0283]

실시예 3 에서 얻어진 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 기판 상의 액정 배향막면에 대해 일정한 방향으로부터, 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사했다. 편광된 자외선의 강도는, 파장 365 nm 에서 14 mW 로 하고, 자외선 조사량은 600 mJ 로 했다. 그 후, 이 자외선 조사된 기판을 150 °C 에서 5 분 가열하여, 도포막의 P6CBS 를 액정 상태로 함으로써 도포막 (고분자막) 에 재배향 처리를 실시하여, 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 얻어진 액정 고분자막이 형성된 기판은, 후술하는 바와 같이, 자외선 흡수 스펙트럼 (도 5) 의 측정에 사용했다.

[0284]

< 실시예 5 >

[0285]

실시예 3 에서 얻어진 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 기판 상의 액정 배향막면에 대해 일정한 방향으로부터, 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사했다. 편광된 자외선의 강도는, 파장 365 nm 에서 14 mW 로 하고, 자외선 조사량은 600 mJ 로 했다. 그 후, 이 자외선 조사된 기판을 150 °C 에서 5 분 가열하여, 도포막의 P6CBS 를 액정 상태로 함으로써 도포막에 재배향 처리를 실시했다. 계속해서, 재배향 처리를 실시한 기판을 200 °C 까지 가열하고, 그 온도에서 15 분간 소성함으로써 실록산을 축합 반응시켜, 배향을 고정했다. 이렇게 하여, 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.

- [0286] <실시예 6>
- [0287] 실시예 3 에서 얻어진 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 기판 상의 액정 배향막면에 대해 일정한 방향으로부터, 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사했다. 편광된 자외선의 강도는, 파장 365 nm 에서 14 mW 로 하고, 자외선 조사량은 800 mJ 로 했다. 그 후, 이 자외선 조사된 기판을 150 ℃ 에서 5 분 가열하고, 도포막의 P6CBS 를 액정 상태로 함으로써 도포막에 재배향 처리를 실시하여, 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.
- [0288] 얻어진 액정 고막이 형성된 기판은, 후술하는 바와 같이, 자외선 흡수 스펙트럼 (도 6) 의 측정에 사용했다.
- [0289] <실시예 7>
- [0290] 실시예 3 에서 얻어진 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 기판 상의 액정 배향막면에 대해 일정한 방향으로부터, 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사했다. 편광된 자외선의 강도는, 파장 365 nm 에서 14 mW 로 하고, 자외선 조사량은 800 mJ 로 했다. 그 후, 이 자외선 조사된 기판을 150 ℃ 에서 5 분 가열하고, 도포막의 P6CBS 를 액정 상태로 함으로써 도포막에 재배향 처리를 실시했다. 계속해서, 재배향 처리를 실시한 기판을 200 ℃ 까지 가열하고, 그 온도에서 15 분간 소성함으로써 실록산을 축합 반응시켜, 배향을 고정했다. 이렇게 하여, 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.
- [0291] <액정 배향막의 평가>
- [0292] <실시예 8>
- [0293] 실시예 4 에서 얻어진 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼을 측정했다.
- [0294] 도 5 는, 실시예 4 에서 얻어진 액정 배향막의, 조사된 자외선의 편광 전개 벡터에 대해 평행과 수직의 자외선 흡수 스펙트럼이다.
- [0295] 도 5 에서는, 실시예 4 에서 얻어진 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼 (도면 중, 「가열 후 평행」 및 「가열 후 수직」 으로서 나타낸다.) 을 나타내고, 비교 대상으로서, 편광 자외선 조사만이 이루어진 (실시예 4 의 가열 처리 전) 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼 (도면 중, 「편광 조사 후 평행」 및 「편광 조사 후 수직」 으로서 나타낸다.) 을 나타낸다.
- [0296] 도 5 에 나타내는 바와 같이, 실시예 4 의 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼과, 편광 자외선 조사만이 이루어진 (실시예 4 의 가열 처리 전) 기판의 자외 흡수 스펙트럼을 비교하면, 실시예 4 의 자외선 흡수 스펙트럼은, 조사된 편광 자외선의 편광 전개에 대해 평행 방향과 수직 방향의 자외선 흡수 스펙트럼의 차가, 편광 자외선 조사만이 이루어진 (실시예 4 의 가열 처리 전) 기판의, 조사된 편광 자외선의 편광 전개에 대해 평행 방향과 수직 방향의 자외선 흡수 스펙트럼의 차보다 커져 있고, 실시예 4 에서 얻어진 액정 배향막은 편광 자외선 조사 후의 가열에 의해, 재배향 처리가 이루어진 것을 알 수 있다.
- [0297] 도 6 은, 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향막의, 조사된 자외선의 편광 전개 벡터에 대해 평행과 수직의 자외선 흡수 스펙트럼이다.
- [0298] 도 6 에 있어서도, 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼 (도면 중, 「가열 후 평행」 및 「가열 후 수직」 으로서 나타낸다.) 을 나타내고, 비교 대상으로서, 편광 자외선 조사만이 이루어진 (실시예 6 의 가열 처리 전) 액정 배향막의 자외선 흡수 스펙트럼 (도면 중, 「편광 조사 후 평행」 및 「편광 조사 후 수직」 으로서 나타낸다.) 을 나타낸다.
- [0299] 도 6 에 나타내는 바와 같이, 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향막에서도, 실시예 4 에서 얻어진 액정 배향막과 마찬가지로, 편광 자외선 조사 후의 가열에 의해, 조사된 편광 자외선의 편광 전개에 대해 평행의 자외선 흡수와 수직 방향의 자외선 흡수의 차가, 편광 자외선 조사만 이루어진 (실시예 4 의 가열 처리 전) 기판의, 조사된 편광 자외선의 편광 전개에 대해 평행 방향과 수직 방향의 자외선 흡수 스펙트럼의 차보다 커져 있고, 실시예 6 에서 얻어진 액정 배향막은 편광 자외선 조사 후의 가열에 의해, 재배향 처리가 이루어진 것을 알 수 있다.
- [0300] <액정 셀의 제조>
- [0301] <실시예 9>
- [0302] 실시예 1 에서 얻어진 액정 배향 처리제 (I) 을 사용하여 액정 배향막을 제작하고, 그 액정 배향막을 사용한 액

정 셀을 제조했다. 액정 셀은, 액정 배향막의 특성에 대응하여, 평행 배향의 액정 셀로 했다. 얻어진 액정 셀을 1 쌍의 편광판으로 협지함으로써 액정 표시 소자를 구성할 수 있다.

[0303] 액정 셀의 제조 방법으로서, 액정 배향 처리제 (I) 을 ITO 전극이 형성된 유리 기판에 스핀 코트하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 막두께 50 nm 의 도포막으로서 액정 배향막을 형성하고, 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 기판 상에 형성된 액정 배향막은, 모두 막두께의 균일성이 우수하고, 액정 배향 처리제 (I) 은 우수한 도포성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0304] 얻어진 배향 처리 전의 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여, 기판 상의 액정 배향막면에 대해 일정한 방향으로부터, 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사했다. 편광된 자외선의 강도는, 파장 365 nm 에서 14 mW 로 하고, 자외선 조사량은 600 mJ 로 했다. 그 후, 이 자외선 조사된 기판을 150 ℃ 에서 5 분 가열하고, 도포막의 P6CBS 를 액정 상태로 함으로써 도포막에 재배향 처리를 실시했다. 계속해서, 재배향 처리를 실시한 기판을 250 ℃ 에서 가열하고, 그 온도에서 15 분간 소성함으로써 실록산을 축합 반응시켜, 배향을 고정했다. 이렇게 하여, 배향 처리된 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.

[0305] 이 액정 배향막이 형성된 기판을 2 매 준비하고, 일방의 액정 배향막면 상에 14 μm 의 스페이서를 설치한 후, 이 위로부터 시일제를 도포했다. 이어서, 타방의 기판과 액정 배향막면이 마주보도록 하여 접합(貼合)한 후, 시일제를 경화하여 빈 셀을 제작했다. 이 빈 셀에 모세관 현상을 이용하여, 액정의 등방상 온도 이상인 105 ℃ 에서, 네마틱 액정 (머크사 제조 ZLI-4792) 을 주입하여, 액정 셀을 얻었다.

[0306] <실시예 10>

[0307] 편광된 자외선의 조사량을 800 mJ 로 한 것 이외에, 상기 서술한 실시예 9 와 동일한 방법에 따라 액정 셀을 제조했다.

[0308] <액정 표시 소자의 평가>

[0309] <실시예 11>

[0310] 실시예 9, 및 실시예 10 에서 얻어진 액정 셀을 사용하여, 편광 현미경을 사용한 액정의 배향 상태의 평가를 실시했다. 즉, 편광 현미경을 사용하여 액정 셀을 1 쌍의 편광판으로 협지하고, 액정 표시 소자를 구성하여 평가를 실시했다. 어느 액정 셀에 있어서도, 배향 결함은 없고, 액정의 양호한 배향 상태가 관찰되었다. 평가 결과는 표 2 에 정리했다.

표 2

	액정의 배향 상태
실시예 9	양호
실시예 10	양호

[0311]

[0312] 산업상 이용가능성

[0313] 본 발명에 있어서는, 광을 이용한 고효율인 액정 배향막의 제조에 바람직한 중합체 및 액정 배향제가 제공되고, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 액정 표시 소자는, 경량, 박형 또한 저소비 전력의 표시 디바이스로서 이용이 가능하다.

[0314] 또한, 2012 년 7 월 24 일에 출원된 일본 특허 출원 2012-163989호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.

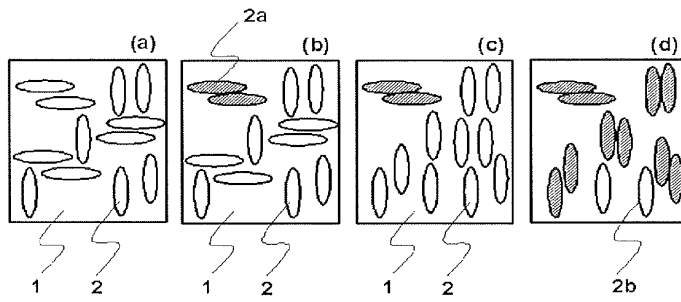
부호의 설명

[0315] 1, 3, 5, 7 : 측사슬형 고분자막

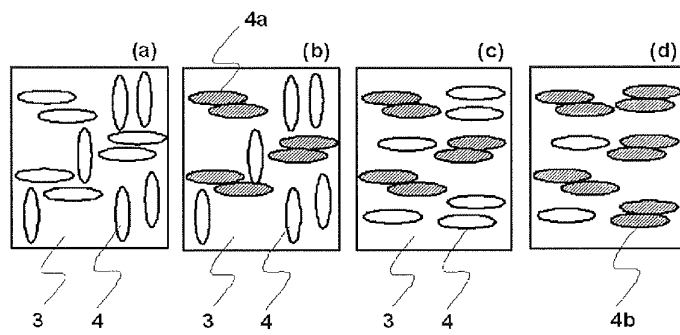
2, 2a, 2b, 4, 4a, 4b, 6, 6a, 8, 8a : 측사슬

도면

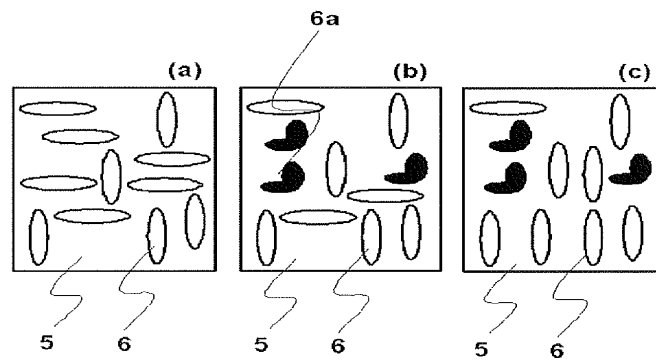
도면1



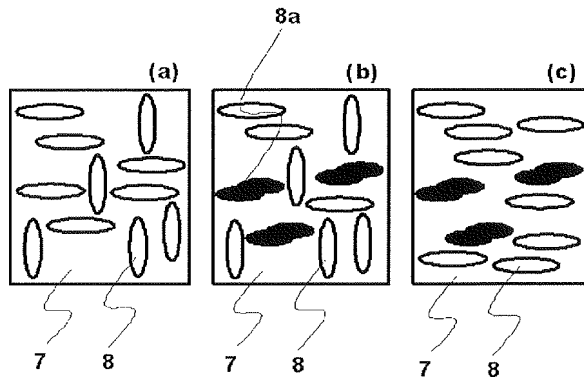
도면2



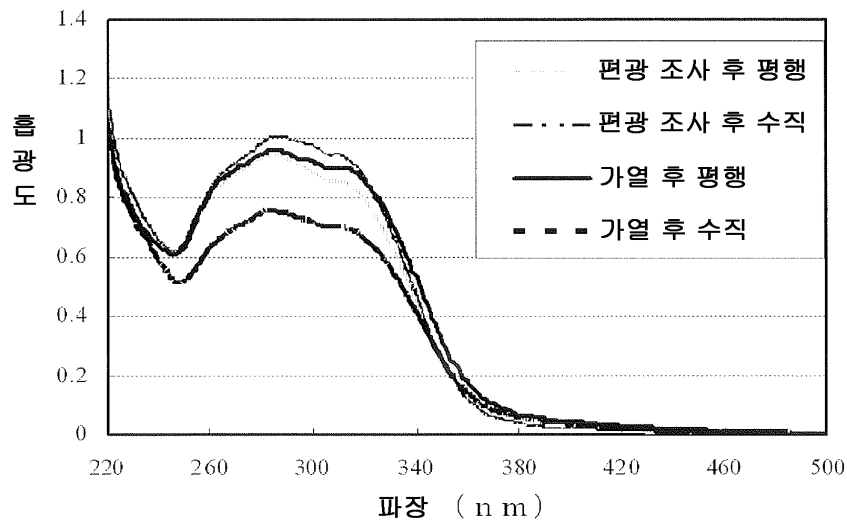
도면3



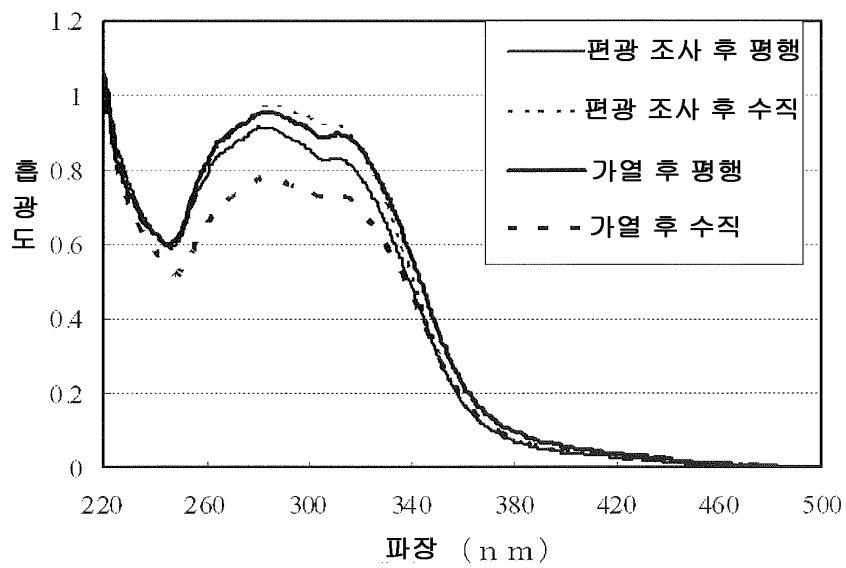
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	液晶取向膜的制造方法，液晶取向膜，液晶显示元件，聚合物以及液晶取向剂		
公开(公告)号	KR102058769B1	公开(公告)日	2019-12-23
申请号	KR1020157004092	申请日	2013-07-23
[标]申请(专利权)人(译)	我们有大鼻子资源库.北京孝肯RICH钻石恋		
申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区， 코우리츠다이가쿠호우징효고켄리츠다이가쿠		
当前申请(专利权)人(译)	코우리츠다이가쿠호우징효고켄리츠다이가쿠		
[标]发明人	고토고헤이 네기다카유키 가와츠키노부히로 곤도미즈호		
发明人	고토 고헤이 네기 다카유키 가와츠키 노부히로 곤도 미즈호		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F2/06		
CPC分类号	G02F1/1337 C08F2/06 C08F290/14 G02F1/133711 G02F1/133788 C08F283/124 C08F290/148 C09K19/542 G02F2001/133726 C08F220/40		
优先权	2012163989 2012-07-24 JP		
其他公开文献	KR1020150038108A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高的光利用效率的液晶取向膜的制造方法，液晶取向膜和液晶显示元件。本发明的液晶取向剂是通过使聚硅氧烷和具有液晶特性的单体，感光性基团和自由基聚合性基团聚合而得到聚合物而制备的。从液晶取向剂得到侧链型高分子膜(1)后，通过照射偏振紫外线而进行取向处理，然后加热产物，将侧链的侧链(2)进行固化。型聚合物膜(1)重新排列。然后通过较高温度下加热产品以固定重新取向状态来制造液晶取向膜。重新取向加热的温度例如为200℃以下，或者比侧链型高分子膜(1)的液晶特性显示的温度范围的下限高10℃以上的其他温度。低于此温度范围上限的10℃。使用所得的液晶取向膜来制造液晶显示元件。

