

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-122958

(P2008-122958A)

(43) 公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.

G02F 1/137 (2006.01)

F1

G02F 1/137 520

テーマコード(参考)

2H090

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-287590 (P2007-287590)
 (22) 出願日 平成19年11月5日(2007.11.5)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0109731
 (32) 優先日 平成18年11月8日(2006.11.8)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングポグ・ヨイドードング・20

(74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄

(74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

(72) 発明者 成 憲蘭
 大韓民国ソウル特別市城北區鍾岩洞(番地
 なし) 現代アイパーク1-次102-
 702

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向用組成物、それによって製造された液晶配向膜、およびそれを含む液晶ディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物、それによって製造された液晶配向膜、およびそれを含む液晶ディスプレイを提供する。

【解決手段】本発明に係る液晶配向用組成物はポリイミドの代わりに分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を導入することにより、ポリイミドを用いる時に生成される分解副産物を極小化でき、コーティング性、配向性、熱安定性、および残像の改善効果に優れている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

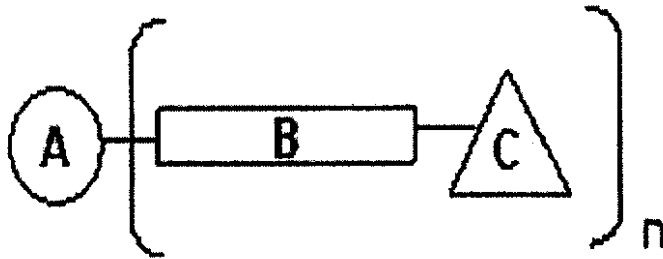
【請求項 1】

末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量 500 ~ 30,000 の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物。

【請求項 2】

前記末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量 500 ~ 30,000 の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸は下記一般式 (1) で示される、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物：

【化 1】



一般式 (1)

前記一般式 (1) において、

- A は C₃ 対称または C₄ 対称のアミンであり、
- B はオリゴイミドまたはオリゴアミド酸であり、
- C は熱硬化または光硬化が可能な官能基であり、
- n は単位反復体の個数であって、3 以上である。

【請求項 3】

前記 A はトリスアミノフェノキシベンゼン、トリスアミノフェニルベンゼン、トリスアミノフェニルアミンまたはトリスアミノエチルアミンである、請求項 2 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 4】

前記熱硬化または光硬化が可能な官能基はマレイミド、4 - エチルアニリン、ナジミド (nadimide)、プロパルギルエーテル、アセチレン、ベンゾシクロブタンまたはシアネートである、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 5】

前記熱硬化または光硬化が可能な官能基はマレイミドである、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 6】

前記液晶配向用組成物は、溶媒としては N - メチルピロリドン (NMP)、2 - ブトキシエタノール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、DMF (N, N - dimethylformamide)、THF (tetrahydrofuran)、および CCl₄ からなる群から選択された 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 7】

前記液晶配向用組成物の固形分の濃度は 1 ~ 30 重量% である、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 8】

前記液晶配向用組成物はシラン化合物、酸化防止剤または触媒をさらに含む、請求項 1 に記載の液晶配向用組成物。

【請求項 9】

前記末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量 500 ~ 30,000 の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸は、

- a) ジアミンと二無水物を縮合反応させてオリゴイミドまたはオリゴアミド酸を製造す

るステップ；

b) 前記オリゴイミドまたはオリゴアミド酸にC3対称またはC4対称のアミンを添加するステップ；および

c) 前記C3対称またはC4対称のアミンの末端に熱硬化または光硬化性の官能基をキャッピングするステップ

によって製造される、請求項1に記載の液晶配向用組成物。

【請求項10】

前記ジアミンは、フェニレンジアミン、ジアミノビフェニル、メチレンジアニリン、オキシジアニリン、チオジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、およびジアミノアントラセンからなる群から選択される、請求項9に記載の液晶配向用組成物。

10

【請求項11】

前記二無水物は、ピロメリト酸二無水物、ビフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、シクロアルキル二無水物、およびビスシクロアルキル二無水物からなる群から選択される、請求項9に記載の液晶配向用組成物。

【請求項12】

前記C3対称またはC4対称のアミンは、トリスアミノフェノキシベンゼン、トリスアミノフェニルベンゼン、トリスアミノフェニルアミンまたはトリスアミノエチルアミンである、請求項9に記載の液晶配向用組成物。

20

【請求項13】

前記熱硬化または光硬化が可能な官能基は、マレイミド、4-エチルアニリン、ナジミド、プロパルギルエーテル、アセチレン、ベンゾシクロブタンまたはシアネートである、請求項9に記載の液晶配向用組成物。

【請求項14】

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ；および

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップを含む液晶配向膜の製造方法。

30

【請求項15】

前記露光および熱処理は、各々50mJ/cm²~10J/cm²および100~250で行う、請求項14に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項16】

前記液晶配向膜の厚さは80~3,000である、請求項14に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項17】

請求項14の製造方法によって製造される液晶配向膜。

【請求項18】

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ；

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップ；および

c) 液晶配向膜が形成された2枚の基板を接着剤とスペーサを用いて1つのセルに合着した後、液晶を注入して熱処理するステップ

を含む液晶ディスプレイの製造方法。

40

【請求項19】

前記熱処理は90~120で1~10分間行う、請求項18に記載の液晶ディスプレイの製造方法。

【請求項20】

50

請求項 18 の製造方法によって製造される液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向用組成物、それによって製造された液晶配向膜、およびそれを含む液晶ディスプレイに関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイはディスプレイ産業の発達と共に低駆動電圧、高解像度の実現、モニター体積の減少、フラットモニターを提供するので、その需要が大きく増えている。このような液晶ディスプレイ技術における核心技術中の1つは液晶を所望する方向にうまく配向させる技術である。

【0003】

従来には、液晶を配向させる通常の方法として、ガラスなどの基板にポリイミドのような高分子膜を塗布し、その表面をナイロンやポリエステルのような繊維で一定方向にこする接触式ラビング法を利用した。しかし、接触式ラビング法は、繊維質と高分子膜が摩擦する時に微細なホコリや静電気 (electrostatic discharge: ESD) が生じ得るし、工程上の難しさで液晶パネル製造時に深刻な問題を引き起こす。

上記のような接触式ラビング法の問題点を解決するために、最近では新しい方法として非接触式液晶配向膜の製造に関する研究が活発になっている。

【0004】

非接触式液晶配向膜の製造方法としては、光配向法、エネルギービーム配向法、蒸気蒸着配向法またはリソグラフィを用いたエッチング法などがある。このような方法のうち最も現実的な方法として台頭しているのは、感光性高分子薄膜に線形の偏光した光を照射して非等方的な化学反応を起こし、その結果として液晶配向を誘導する光配向法である。

【0005】

光配向法は、反応機構により光異性化法、光重合法または光分解法などに分けることができる。この中、既に液晶配向膜として広く商用化しているポリイミド薄膜を用いる光分解法が大きく注目を浴びている。光分解法に用いられるポリイミドは一直線状の高分子である。光分解法は線形の偏光した光と一致する高分子主鎖を選択的に光分解することによって液晶配向を誘導する方法であり、ポリイミドが光によって分解されると小さい単位の分解副産物が必然的に生成される。このような分解副産物は、実際液晶ディスプレイを製造した時、配向安定性、長期信頼性、特に残像面で非常に深刻な問題を引き起こし得る。このような配向安定性、長期信頼性、および残像面の問題は光配向法の商用化を妨げる最も大きい問題として台頭している。

【0006】

したがって、光分解法によって生成されるポリイミドの分解副産物を除去して、配向安定性を図り、長期信頼性および残像を改善した液晶配向膜およびそれに用いられ得る新たな液晶物質が要求されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明者らは、配向安定性、長期信頼性、および残像を改善した液晶配向膜について研究している間、分岐オリゴイミド (Branched Oligo-Imide) または分岐オリゴアミド酸 (Branched Oligo-Amic Acid) 主鎖の末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を導入することにより、前記分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む組成物を用いて製造した液晶配向膜がコーティング性、配向性、熱安定性、および残像の改善効果に優れていることを確認し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～3000、000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を提供する。

【0009】

また、本発明は、

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～3000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ；および

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップ

を含む液晶配向膜の製造方法を提供する。

10

また、本発明は、前記液晶配向膜の製造方法によって製造された液晶配向膜を提供する。

【0010】

また、本発明は、

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～3000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ；

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップ；および

c) 液晶配向膜が形成された2枚の基板を接着剤とスペーサを用いて1つのセルに合着した後、液晶を注入するステップ

20

を含む液晶ディスプレイの製造方法を提供する。

また、本発明は、前記液晶ディスプレイの製造方法によって製造された液晶ディスプレイを提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る液晶配向用組成物はポリイミドの代わりに分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を導入することにより、ポリイミドを用いる時に生成される分解副産物を極小化でき、コーティング性、配向性、熱安定性、および残像の改善効果に優れている。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

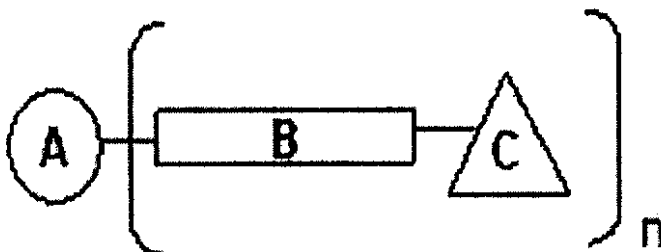
本発明は、末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～3000、000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を提供する。

前記末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～3000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸は下記一般式(1)で示される。

【0013】

【化1】

40



一般式(1)

前記一般式(1)において、

50

AはC3対称またはC4対称のアミンであり、
 Bはオリゴイミドまたはオリゴアミド酸であり、
 Cは熱硬化または光硬化が可能な官能基であり、
 nは単位反復体の個数であって、3以上、好ましくは6以下である。

【0014】

前記一般式(1)において、AはC3対称またはC4対称のアミンである。ここで、前記C3対称は120°対称を意味する基であって、1つの分子内に反応基が3つであることを意味し、C4対称は90°対称を意味する基であって、1つの分子内に反応基が4つであることを意味する。C3対称またはC4対称のアミンとして好ましくはトリスアミノフェノキシベンゼン、トリスアミノフェニルベンゼン、トリスアミノフェニルアミンまたはトリスアミノエチルアミンなどがあるが、それらだけに限定されるものではない。 10

Bは、オリゴイミドまたはオリゴアミド酸であって、ジアミンと二無水物を縮合反応させて製造することができる。

【0015】

前記ジアミンとしては芳香族ジアミンが好ましく、具体的な例としてはフェニレンジアミン、ジアミノピフェニル、メチレンジアニリン、オキシジアニリン、チオジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレンまたはジアミノアントラセンなどがあるが、それらだけに限定されるものではない。前記二無水物としてはピロメリト酸二無水物、ピフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、シクロアルキル二無水物またはビスシクロアルキル二無水物などがあるが、それらだけに限定されるものではない。 20

【0016】

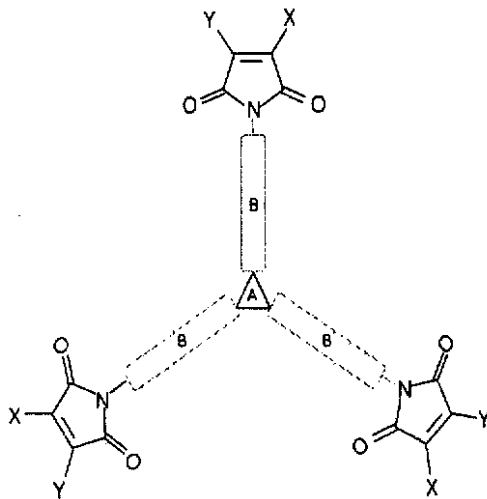
Cは熱硬化または光硬化が可能な官能基であって、好ましくはマレイミド、4-エチルアニリン、ナジミド(nadimide)、プロパルギルエーテル、アセチレン、ベンゾシクロブタンまたはシアネートなどがあるが、より好ましくはマレイミドと4-エチルアニリンである。

【0017】

nはAの反応基の個数に応じて結合したオリゴイミドまたはオリゴアミド酸の個数を意味する。例えば、熱硬化または光硬化が可能な官能基としてマレイミドが導入された分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸において、AがC3対称、すなわちn=3である場合は一般式(2)で示すことができ、AがC4対称、すなわちn=4である場合は一般式(3)で示すことができる。 30

【0018】

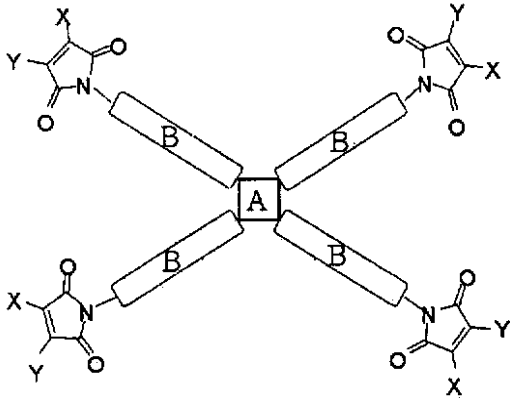
【化2】



一般式(2)

【0019】

【化 3】



10

一般式 (3)

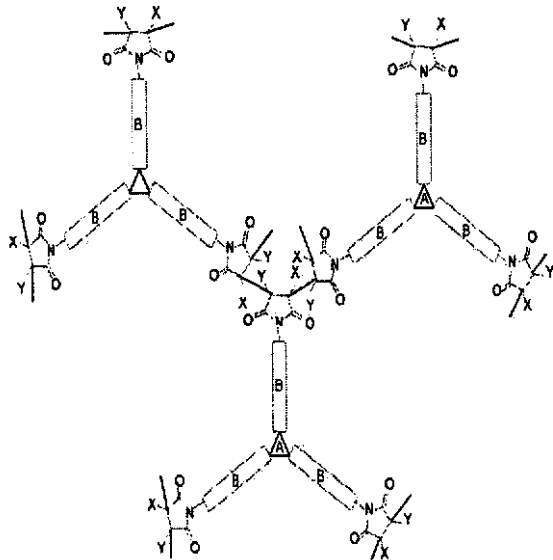
【0020】

本発明の液晶配向用組成物では、追加的な触媒なしに分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸主鎖の末端に導入された熱硬化または光硬化可能な官能基によって熱硬化または光硬化が可能であり、硬化後にも揮発成分の副産物が生成されない。下記一般式(4)は熱硬化性または光硬化性の官能基としてマレイミドが導入された一例である。

【0021】

【化 4】

20



30

一般式 (4)

前記一般式(2)～一般式(4)において、XおよびYは互いに独立して水素、炭素数1～6個のアルキル、アリール、ハロゲンまたはニトリルである。

【0022】

本発明の末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む分岐オリゴマーまたは分岐オリゴアミド酸は、単位体が低い程度で重合して生成される重合体であり、重量平均分子量は500～30,000の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは2,000～10,000である。

40

【0023】

本発明に係る液晶配向用組成物は、前記末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500～30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の他に、当業界に知らされた通常の溶媒または添加剤を含むことができる。

【0024】

好ましい溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、2-ブトキシエタノール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、DMF(N,N-dimethylformami

50

de)、THF(tetrahydrofuran)または CCl_4 があり、これらを単独または混合して用いる。

【0025】

本発明の液晶配向用組成物において固形分の濃度は1~30重量%であることが好ましい。前記固形分の濃度が1重量%未満である場合は一定の厚さ以上のフィルムをコーティングしにくく、30重量%を超過する場合はコーティング条件を調節しても得られるフィルムの厚さが厚すぎる。

また、添加剤としてはシラン化合物、酸化防止剤またはイミド化率を増加させる触媒などを用いることができる。

【0026】

前記一般式(1)で示される末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸は、

a)ジアミンと二無水物を縮合反応させてオリゴイミドまたはオリゴアミド酸を製造するステップ;

b)前記オリゴイミドまたはオリゴアミド酸にC3対称またはC4対称のアミンを添加するステップ;および

c)前記C3対称またはC4対称のアミンと結合したオリゴイミドまたはオリゴアミド酸の末端に硬化性官能基をキャッピングするステップによって製造され得る。

【0027】

前記a)はジアミンと二無水物を縮合反応させてオリゴイミドまたはオリゴアミド酸を製造するステップである。前記ジアミンとしては芳香族ジアミンが好ましく、具体的な例としてはフェニレンジアミン、ジアミノビフェニル、メチレンジアニリン、オキシジアニリン、チオジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレンまたはジアミノアントラセンなどがあるが、それらだけに限定されるものではない。二無水物としてはピロメリト酸二無水物、ピフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、シクロアルキル二無水物またはピシクロアルキル二無水物などがあるが、それらだけに限定されるものではない。

【0028】

前記b)は、前記製造されたオリゴイミドまたはオリゴアミド酸に分岐構造を形成するためにC3対称またはC4対称のアミンを添加するステップである。前記分岐構造を形成するために添加するC3対称またはC4対称のアミンとしてはトリスアミノフェノキシベンゼン、トリスアミノフェニルベンゼン、トリスアミノフェニルアミンまたはトリスアミノエチルアミンなどがあるが、それらだけに限定されるものではない。

【0029】

前記c)は、前記C3対称またはC4対称のアミンに結合したオリゴイミドまたはオリゴアミド酸の末端に硬化性官能基をキャッピングするステップである。前記C3対称またはC4対称のアミンの末端にキャッピングされる硬化性官能基としてはマレイミド、4-エチルアニリン、ナジミド、プロパルギルエーテル、アセチレン、ベンゾシクロブタンまたはシアネートなどがあるが、それらだけに限定されるものではない。

【0030】

一般的に、ポリイミドでは光によって分解されると小さい単位の分解副産物が生成される。しかし、光分解によって生成された分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の分解副産物は前記硬化性官能基のその後の硬化工程を通じて再び高分子化し、それ以上分解副産物として存在しなくなる。したがって、液晶配向膜の製造時に配向安定性のみならず残像面においても優れた改善効果がある。

【0031】

分岐オリゴマーまたは分岐オリゴアミド酸の形態は高分子に比べて硬化性官能基の密度をより向上させることができ、後工程である硬化の効果を極大化できる長所と共に、既存のオリゴマーに比べて重量平均分子量が大きくてコーティング性に優れ、ネットワークが

10

20

30

40

50

コンパクトでより堅固な構造を形成できる長所がある。

【0032】

また、分岐オリゴマーまたは分岐オリゴアミド酸形態の末端に熱硬化性または光硬化性の官能基の導入によって生成される高分子は網状をなしており、線形高分子であるポリイミドよりはるかに堅固で安定した液晶配向膜を提供することができる。また、ポリイミドは単にNMP (N - M e t h y l p y r r o l i d o n e) 溶媒のみに溶ける一方、分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸は大半の有機溶媒に溶けるため、溶媒の選定においてもはるかに多様性を持つ。また、ポリイミドはロールプリントのみ可能である一方、分岐オリゴイミドはロールプリントだけでなくインクジェット方式も可能であるため、その後の薄膜生成のための工程選定においても考慮に入れて適用することができる。

10

【0033】

また、本発明は、

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ; および

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップを含む液晶配向膜の製造方法を提供する。

【0034】

前記a)は、末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングするステップである。具体的には、末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を溶媒100に対し1~30の重量比で溶かし、0.2~1 μ mの細孔大きさを有するフィルタに通過させ、残された浮遊物が除去された液晶配向用組成物を製造する。前記残された浮遊物が除去された液晶配向用組成物をスピンコーティング、ロールコーティングまたはインクジェットコーティングによって酸化インジウムスズで塗布したガラス基板上に塗布し、60~150で1~10分間熱を加えて溶媒を蒸発させる。この時、溶媒が蒸発した液晶配向膜の厚さは80~3,000、好ましくは500~1500である。

20

【0035】

前記それぞれの液晶配向用組成物の濃度、溶媒の種類、および塗布方法は、末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の種類と用途によって決めることができる。

30

【0036】

前記b)は、前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップである。前記液晶配向膜が塗布された酸化インジウムスズで塗布したガラス基板は線形の偏光紫外線を介した露光工程と前記露光工程後に熱処理工程を経る。前記露光工程は配向させる領域を選択的に線形の偏光紫外線で照射して行うことができる。前記紫外線としては高圧水銀ランプ、キセノンランプ、またはパルス紫外線を用いることができ、この時の露光の強さは分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸の種類によって異なり、好ましくは50mJ/cm²~10J/cm²であり、より好ましくは200mJ/cm²~5J/cm²である。前記液晶配向膜に線形の偏光紫外線を照射して分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸内の線形の偏光紫外線と一致する高分子主鎖を選択的に分解する。したがって、液晶配向膜の液晶配列を誘導すると同時に、分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸主鎖の末端の光硬化反応基の光反応作用によって部分的に硬化過程がなされる。その後、100~250で10分~1時間の熱処理工程を通じて熱硬化官能基の相互反応によって堅固な網状の安定した配向構造が形成される。このような過程を経ると光分解過程の分解副産物は硬化過程で吸収され、それ以上配向性を阻害したり残像などに深刻な影響を及ぼさない。

40

【0037】

50

また、本発明は、前記製造方法によって製造された液晶配向膜を提供する。

また、本発明は、

a) 末端に熱硬化または光硬化が可能な官能基を含む重量平均分子量500~30,000の分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸を含む液晶配向用組成物を基板上にコーティングした後、熱処理して液晶配向膜を形成するステップ；

b) 前記形成された液晶配向膜を露光および熱処理するステップ；および

c) 液晶配向膜が形成された2枚の基板を接着剤とスペーサを用いて1つのセルに合着した後、液晶を注入して熱処理するステップ

を含む液晶ディスプレイの製造方法を提供する。

【0038】

前記a)およびb)ステップは前記液晶配向膜を製造する方法と同様に行うことができる。

前記c)は、前記b)ステップで製造した液晶配向膜が形成された2枚の基板を接着剤とスペーサを用いて1つのセルに合着した後、液晶を注入して熱処理するステップである。b)ステップの熱処理工程を終えた後、乾式または湿式の散布方法でスペーサを散布し、接着剤を用いて液晶配向膜が形成された2枚の基板を合着する。前記合着した基板を切断してそれぞれのパネルに分離し、液晶セルの内部に液晶を注入した後、注入口を封じて液晶ディスプレイパネルを製造することができる。前記液晶を注入した後に90~120

で1~10分間熱処理を行い、液晶が液晶配向膜の整列方向に配向するようにすることが好ましい。その後の液晶ディスプレイの製造工程は当業界に知らされた通常の方法によって製造され得る。

また、本発明は、前記液晶ディスプレイの製造方法によって製造される液晶ディスプレイを提供する。

【0039】

本発明に係る液晶ディスプレイは、分岐オリゴイミドまたは分岐オリゴアミド酸主鎖の末端の側以上に熱硬化または光硬化が可能な官能基を導入することによって、配向性、熱安定性、および残像の改善効果に優れている。

【実施例】

【0040】

以下、本発明の理解を助けるために望ましい実施例を提示する。しかし、下記実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるだけのものであって、これによって本発明の内容が限定されるものではない。

【0041】

製造例1：C3対称アミン官能基の製造

フロログルシノール (phloroglucinol) 20.2gをDMAc 800mlと蒸留水40mlに溶かした後、そこに K_2CO_3 80gを添加して130℃で4時間攪拌した。反応液を70℃で冷却し、そこに4-クロロニトロベンゼン75.6gを添加して12時間還流攪拌した。その後、過量の溶媒を減圧蒸留して除去し、残留物を5重量% NaOH水溶液に添加して沈殿物を得た。生成された茶色の沈殿物をピリジンと蒸留水を用いて再結晶化して、1,3,5-トリス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンゼン61gを得た。そこにTHF 160mlを添加した後に還流攪拌した。その次、 $SnCl_2$ 300gとHCl 300mlを混合した溶液を1時間の間にゆっくり添加して再び8時間ほど還流攪拌した。その溶液を常温で冷却し、1Lの濃いHClに添加して生成された沈殿物を濾過し、それを再び100ml蒸留水に溶かした後、5重量% NaOH 1Lに添加して沈殿物を得た。灰色の沈殿物を蒸留水で何度も洗浄して乾燥した後、ヘキサノール/エチルアセテート/トリエチルアミン(50/50/1)溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーで精製して1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン22.5gを得た。

【0042】

製造例2：分岐オリゴマー1溶液の製造

10

20

30

40

50

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3.92 g と 4,4'-オキシジアニリン 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-アミノフェニルマレイミド 0.722 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 1 溶液を製造した。

【0043】

製造例 3：分岐オリゴマー 2 溶液の製造

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3.92 g と 4,4'-オキシジアニリン 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-エチルアニリン 0.449 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 2 溶液を製造した。

10

【0044】

製造例 4：分岐オリゴマー 3 溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物 3.92 g と 4,4'-オキシジアニリン 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-アミノフェニルマレイミド 0.722 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 3 溶液を製造した。

20

【0045】

製造例 5：分岐オリゴマー 4 溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物 3.92 g と 4,4'-オキシジアニリン 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-エチルアニリン 0.449 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 4 溶液を製造した。

30

【0046】

製造例 6：分岐オリゴマー 5 溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物 3.92 g と 4,4'-ジアミノビフェニル 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-アミノフェニルマレイミド 0.722 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 5 溶液を製造した。

【0047】

製造例 7：分岐オリゴマー 6 溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物 3.92 g と 4,4'-ジアミノビフェニル 3.33 g を NMP 48 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌した。その後、NMP 48 ml に前記製造例 1 で合成した 1,3,5-トリス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼン 0.377 g を溶かした溶液を 3 時間の間にゆっくり添加し、その次に 4-エチルアニリン 0.449 g を添加した後、常温で 8 時間さらに攪拌して 8 重量%の分岐オリゴマー 6 溶液を製造した。

40

【0048】

比較製造例 1：ポリマー 1 溶液の製造

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3.92 g と 4,4'-オキシジアニリン 3.33 g を NMP 83 ml に溶かした後、常温で 8 時間攪拌して 8 重量%のポリマー 1 溶

50

液を製造した。

【0049】

比較製造例2：ポリマー2溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物3.92gと4,4'-オキシジアニリン3.33gをNMP 83mlに溶かした後、常温で8時間攪拌し、その次に4-アミノフェニルマレイミド0.722gを添加した後、常温で8時間さらに攪拌して8重量%のポリマー2溶液を製造した。

【0050】

比較製造例3：ポリマー3溶液の製造

4,4'-ビフタル酸二無水物3.92gと4,4'-ジアミノビフェニル3.33gをNMP 83mlに溶かした後、常温で8時間攪拌し、その次に4-エチルアニリン0.449gを添加した後、常温で8時間さらに攪拌して8重量%のポリマー3溶液を製造した。

10

【0051】

実施例1

1. 液晶配向用組成物の製造

前記製造例2で製造した分岐オリゴマー1溶液10mlにNMP 10mlと2-ブトキシエタノール10mlを混合した後、0.45μmの細孔大きさを有するフィルタに通過させ、浮遊物を除去して液晶配向用組成物を製造した。

【0052】

2. 液晶セルの製造

前記1で製造した液晶配向用組成物をITO (Indium Tin Oxide) 基板上に4500rpmの速度で25秒間スピニングして800μm厚さに塗布した。液晶配向用組成物が塗布された基板は150℃で10分間熱を加えて溶媒を蒸発させた。液晶配向膜が塗布された基板は高圧水銀ランプを通じて偏光紫外線を20mW/cm²の強さで10秒(200mJ)、50秒(1J)、250秒(5J)露光した。液晶配向膜の熱的安定性の比較テストを行うために露光後200℃で1時間熱処理を行った。露光と熱処理が済んだ基板は両面接着テープを用いて60mmの間隔を有する複屈折制御 (Electrically Controlled Birefringence; ECB) 型液晶セルを製造した。製造された複屈折制御型液晶セルに毛細管を用いて横電界 (In-Plane-Switching; IPS) 方式で液晶を注入し、複屈折制御型液晶セルを製造した。製造された液晶セルは100℃で2分間熱処理を行った。

20

30

【0053】

実施例2

前記実施例1で製造例2の分岐オリゴマー1溶液の代わりに製造例3の分岐オリゴマー2溶液を用いることを除いては、実施例1と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0054】

実施例3

前記実施例1で製造例2の分岐オリゴマー1溶液の代わりに製造例4の分岐オリゴマー3溶液を用いることを除いては、実施例1と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

40

【0055】

実施例4

前記実施例1で製造例2の分岐オリゴマー1溶液の代わりに製造例5の分岐オリゴマー4溶液を用いることを除いては、実施例1と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0056】

実施例5

前記実施例1で製造例2の分岐オリゴマー1溶液の代わりに製造例6の分岐オリゴマー5溶液を用いることを除いては、実施例1と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0057】

実施例6

50

前記実施例 1 で製造例 2 の分岐オリゴマー 1 溶液の代わりに製造例 7 の分岐オリゴマー 6 溶液を用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0058】

比較例 1

前記実施例 1 で製造例 2 の分岐オリゴマー 1 溶液の代わりに比較製造例 1 のポリマー 1 溶液を用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0059】

比較例 2

前記実施例 1 で製造例 2 の分岐オリゴマー 1 溶液の代わりに比較製造例 2 のポリマー 2 溶液を用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

10

【0060】

比較例 3

前記実施例 1 で製造例 2 の分岐オリゴマー 1 溶液の代わりに比較製造例 3 のポリマー 3 溶液を用いることを除いては、実施例 1 と同様の方法によって液晶配向膜を製造した。

【0061】

実験例 1 : 配向性

前記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で製造した液晶配向膜の配向性を調べるために下記のような実験を行った。

前記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で製造した液晶セルを偏光方向が直交する 2 枚の偏光板の間に挟み、明暗状態および配向均一度などを肉眼および顕微鏡下で液晶セルの配向状態を観察した。

20

液晶セルの配向状態は次のような基準によって評価した。

【0062】

評価等級の基準：フローマーク (f l o w m a r k) の有無と配向不良 (d i s c l i n a t i o n) 個数 / c m ²

5 : 配向不良が全くなく、非常に優れた配向状態。

4 : 配向不良はないが、微細なフローマークが観察される。

3 : 配向不良は 5 つ未満、微細なフローマークが観察される。

2 : 配向不良は 5 つ以上 10 つ未満、フローマークが観察される。

1 : 配向不良は 10 つ以上、フローマークが多数観察される。

30

0 : 配向していない。

配向性は、露光後、熱処理を施していない状態の 2 つの基板を利用して製造したセルを用いて評価した。

配向性の結果は表 1 に示す。

【0063】

実験例 2 : 熱安定性

前記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で製造した液晶配向膜の熱安定性を調べるために下記のような実験を行った。

前記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で露光後得られた 2 つの基板を 170 で 1 時間高温熱処理した後、セルを作って配向性の低下があるか否かを判断することによって評価した。

40

熱安定性の結果は表 1 に示す。

液晶セルの熱安全性は次のような基準によって評価した。

【0064】

評価等級の基準：高温熱処理後に製作したセル内に存在するフローマークの有無と配向不良 (d i s c l i n a t i o n) 個数 / c m ²

5 : 配向不良が全くなく、非常に優れた配向状態。

4 : 配向不良はないが、微細なフローマーク観察される。

3 : 配向不良は 5 つ未満、微細なフローマーク観察される。

2 : 配向不良は 5 つ以上 10 つ未満、フローマーク観察される。

50

1：配向不良は10つ以上、フローマークが多数観察される。

0：配向していない。

【0065】

実験例3：残像の改善効果

前記実施例1～6および比較例1～3で製造した液晶配向膜の残像の改善効果を調べるために下記のような実験を行った。

前記実施例1～6および比較例1～3で製造した液晶セルに7Vの電圧を印加した後、12時間経過後、電圧をオフにして時間ともなう輝度変化を肉眼で観察することによって評価した。

【0066】

評価基準としては残像の復元時間を測定する。液晶セルに電圧を印加すれば輝度変化が生じ、電源を消しても残像効果によって直ちに輝度値が復元されず一定時間後に復元されるが、この時にかかる時間を測定した。残像の復元時間が短いほど優れた液晶配向膜であるといえる。

残像特性の結果は表1に示す。

【0067】

【表1】

液晶配向膜		配向性	熱安定性	残像特性 (復元時間)
実施例	1	5	5	2分30秒
	2	5	4	4分8秒
	3	5	5	3分12秒
	4	5	5	2分17秒
	5	5	5	2分56秒
	6	5	5	3分7秒
比較例	1	5	3	8分3秒
	2	4	2	11分8秒
	3	3	2	10分33秒

表1に示すように、本発明に係る液晶配向膜は、配向性、熱安定性、および残像特性の全ての面に優れていることが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 金 相國
大韓民国ソウル特別市東大門區徽慶 1 - 洞 (番地なし) ドンヤンアパート 1 0 2 - 5 0 1
- (72)発明者 呉 東 ヒュン
大韓民国大田廣域市儒城區田民洞 (番地なし) エキスポアパート 5 1 0 - 8 0 2
- (72)発明者 ジョ 正鎬
大韓民国京畿道安養市東安區ボンギェ洞 (番地なし) モクリョン 1 - 團地鮮京アパート 1 0 6 -
1 0 0 3
- (72)発明者 金 キュン ジュン
大韓民国大田廣域市儒城區柯亭洞 (番地なし) 科技大教授アパート 1 2 - 2 0 4
- Fターム(参考) 2H090 HB08Y HB13Y HD14 HD15 MB06 MB08 MB12