

(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2007-333984
(P2007-333984A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1333 (2006.01)	GO2F 1/1333 500	2H088
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 101	2H090
C11D 7/32 (2006.01)	C11D 7/32	4H003
C11D 7/26 (2006.01)	C11D 7/26	
C11D 17/08 (2006.01)	C11D 17/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-165167 (P2006-165167)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成18年6月14日 (2006.6.14)	(72) 発明者	川口 幸治 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 一充 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	北 彩代 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	2H088 FA21 FA30 HA01 HA02 HA03 MA20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶パネル用配向膜の剥離液

(57) 【要約】

【課題】 液晶パネルに塗布されたポリイミド系配向膜を除去するのに使用される剥離液であって、剥離性及び金属非腐蝕性に優れた新規な剥離液、該剥離液を用いて洗浄する工程を含む液晶パネルの製造方法を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)で示される有機アルカリ(A)、親水性有機溶剤(B)、3~8価の多価アルコール、1級アルカノールアミン(D1)及びヒドロキシルアミン(D2)からなる群から選ばれる1種以上のヒドロキシル基含有1級アミン(D)並びに水を含有してなる液晶パネル用配向膜の剥離液である。

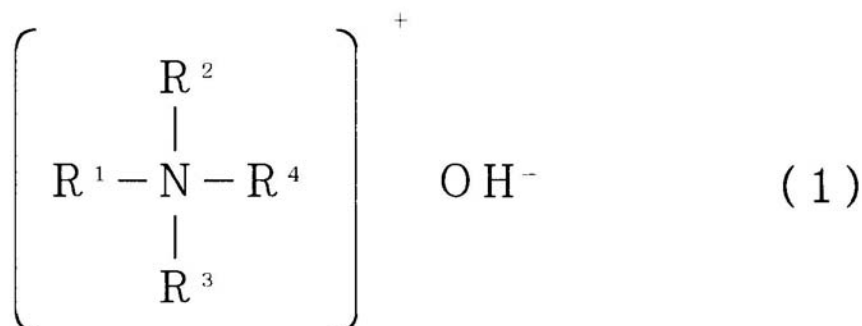
【化3】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示される有機アルカリ(A)、親水性有機溶剤(B)、3~8価の多価アルコール(C)、1級アルカノールアミン(D1)及びヒドロキシルアミン(D2)からなる群から選ばれる1種以上のヒドロキシル基含有1級アミン(D)並びに水を含有してなる液晶パネル用配向膜の剥離液。

【化 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1~24の炭化水素基又は $-(R^5 O)_p H$ で表される基であり、 R^5 は炭素数2~4のアルキレン基、 p は1~6の整数を表す。]

20

【請求項 2】

(A)、(B)、(C)、(D)及び水の合計重量に基づき、(A)を1~15重量%、(B)を25~85重量%、(C)を0.1~25重量%、(D)を0.05~50重量%、及び水を10~30重量%含有する請求項1記載の剥離液。

【請求項 3】

親水性有機溶媒(B)が、一般式(2)で示される化合物である請求項1~3のいずれかに記載の剥離液。



30

[式中、 R^5 は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数7~24のアリール基、 R^6 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアシル基、 m は1~10の整数、 n は2~4の整数である。]

【請求項 4】

ヒドロキシルアミン(D2)の含有量が、(A)、(B)、(C)、(D)及び水の合計重量に基づいて0.05~5重量%であり、(A)/(D2)が、0.2~200である請求項1~3のいずれかに記載の剥離液。

【請求項 5】

25における酸化還元電位が-200~-750mVである請求項1~4のいずれかに記載の剥離液。

40

【請求項 6】

請求項1~4のいずれかに記載の剥離液を用いて、超音波洗浄法、シャワー洗浄法、スプレー洗浄法、浸漬洗浄法、浸漬揺動洗浄法および浸漬ブラシ洗浄法からなる群より選ばれる少なくとも1種の洗浄方法で液晶パネルを洗浄する工程を含むことを特徴とする液晶パネルの製造方法。

【請求項 7】

液晶パネルがアルミニウム製部材を含むガラス基板である請求項6に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、液晶パネル用配向膜の剥離液に関する。さらに詳しくはアルミ配線が形成された液晶パネル用基板に好適な配向膜の剥離液に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶パネル用配向膜の剥離液として、モノエタノールアミンからなる剥離液（特許文献1参照）が提案されているが、配向膜を完全に剥離するためには、数日間浸漬する必要があった。この問題を解決し、短時間で剥離を可能にする目的で、水酸化テトラメチルアンモニウム、アミン溶剤及びエーテル系溶剤からなる剥離液（特許文献2参照）や水酸化ナトリウム、ジメチルスホキシド及び水からなる剥離液（特許文献3参照）が提案されている。

10

【0003】

【特許文献1】特開平5-2167号公報

【特許文献2】特開2000-129177号公報

【特許文献3】特開2004-238533号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来剥離液は、金属（アルミニウム等）に対して腐食性が高いという問題がある。また、液晶パネルの製造において、熱硬化（硬化温度：例えば220℃）した配向膜を剥離する場合、従来剥離液であると完全に剥離するためには長時間を必要とするという問題がある。

20

本発明の目的は、剥離性に優れ、かつ金属（特にアルミニウム等）に対する腐蝕性に優れた洗浄剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記の剥離液を得るべく鋭意検討した結果、上記問題点を解決できることを見だし、本発明に到達した。

【0006】

すなわち、本発明は、一般式（1）で示される有機アルカリ（A）、親水性有機溶剤（B）、3～8価の多価アルコール（C）、1級アルカノールアミン（D1）及びヒドロキシルアミン（D2）からなる群から選ばれる1種以上のヒドロキシル基含有1級アミン（D）並びに水を含有してなることを特徴とする液晶パネル用配向膜の剥離液；該剥離液を用いて、超音波洗浄法、シャワー洗浄法、スプレー洗浄法、浸漬洗浄法、浸漬揺動洗浄法および浸漬ブラシ洗浄法からなる群より選ばれる少なくとも1種で洗浄する工程を含むことを特徴とする液晶パネルの製造方法である。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明の剥離液は、金属の非腐蝕性に優れているため、例えば液晶パネル用ガラス基板のアルミ配線やカラーフィルター部材にダメージを与えずに溶剤留去後及び完全焼成した配向膜を短時間に剥離・洗浄できる。したがって、配向膜剥離洗浄工程（ガラス基板再生工程）において、特別な処理を行うことなく簡便に、ガラス基板だけでなく、アルミ配線、カラーフィルター部材も再生することができる。また、本発明の剥離液は、高温安定性に優れており、高温下での剥離した場合も長期間剥離性能を維持することができる。

40

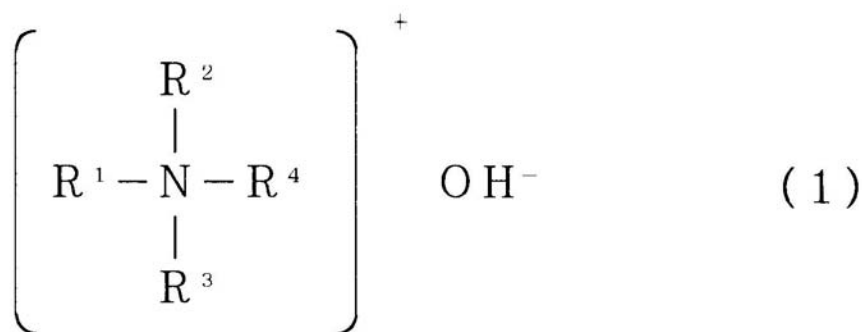
【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明における有機アルカリ（A）は式（1）で表される。

【0009】

【化 2】



10

【0010】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基又は $-(R^5O-)_pH$ で表される基であり、 R^5 は炭素数2～4のアルキレン基、 p は1～6の整数を表す。

【0011】

式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、直鎖もしくは分岐のアルキル基、直鎖もしくは分岐のアルケニル基、脂環式炭化水素基及び芳香環含有炭化水素基が含まれる。

20

直鎖もしくは分岐のアルキル基としてはメチル、エチル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s e c -ブチル、 t -ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル及びオクタデシル基等；直鎖もしくは分岐のアルケニル基としてはビニル、プロペニル、アリル及びブテニル基等；脂環式炭化水素基としてはシクロアルキル基（シクロヘキシル基等）等；芳香環含有炭化水素基としてはアリール基（フェニル及びナフチル基等）、アラルキル基（ベンジル及びフェネチル基等）、及びアルキルアリール基（メチルフェニル、エチルフェニル、ノニルフェニル、メチルナフチル及びエチルナフチル基等）等が挙げられる。

これらの炭化水素基の中では、洗浄性の観点から好ましいのはアルキル基およびアルケニル基である。

【0012】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭素数は、洗浄性、剥離性の観点等から、好ましくは1～4である。

30

また R^5 は炭素数2～4のアルキレン基である。例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。 p は1～6（好ましくは1～3）の整数である。

【0013】

式(1)で表される有機アルカリ(A)の具体例としては、下記(1)～(5)のアンモニウムカチオンとヒドロキシドアニオンとの塩、及びこれら塩の混合物が挙げられる。

(1) 炭素数1～6のアルキル基を4個有するアンモニウムカチオン

例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ(n -又は i -)プロピルアンモニウム、テトラ(n -、 i -又は t -)ブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム及びテトラエチルアンモニウム等。

40

(2) 炭素数1～6のアルキル基を3個と炭素数7～24の炭化水素基を1個有するアンモニウムカチオン

例えば、トリメチルヘプチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルステアリルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルオクチルアンモニウム、トリエチルステアリルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム及びトリヘキシルステアリルアンモニウム等。

50

(3) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を 2 個と炭素数 7 ~ 24 の炭化水素基を 2 個有するアンモニウムカチオン

例えば、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジエチルジオクチルアンモニウム及びジメチルジベンジルアンモニウム等。

(4) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を 1 個と炭素数 7 ~ 24 の炭化水素基を 3 個有するアンモニウムカチオン

例えば、メチルトリオクチルアンモニウム、エチルトリオクチルアンモニウム及びメチルオクチルジベンジルアンモニウム等。

【0014】

(5) オキシアルキレン基を有するアンモニウムカチオン

10

(i) オキシアルキレン基を 1 個有するアンモニウムカチオン [ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、ヒドロキシエチルトリエチルアンモニウム、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム、ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルジメチルエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルジメチルオクチルアンモニウムおよびヒドロキシエチレンオキシエチルトリメチルアンモニウム等] ;

(ii) オキシアルキレン基を 2 個有するアンモニウムカチオン [ジヒドロキシエチルジメチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルジエチルアンモニウム、ジヒドロキシプロピルジメチルアンモニウム、ジヒドロキシプロピルジエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクチルアンモニウム、ビス(2-ヒドロキシエトキシエチル)メチルオクチルアンモニウム及びジヒドロキシエチレンオキシエチルジメチルアンモニウム等] ;

20

(iii) オキシアルキレン基を 3 個有するアンモニウムカチオン [トリヒドロキシエチルメチルアンモニウム、トリヒドロキシエチルエチルアンモニウム、トリヒドロキシエチルブチルアンモニウム、トリヒドロキシプロピルメチルアンモニウム、トリヒドロキシプロピルエチルアンモニウム、トリヒドロキシエチルオクチルアンモニウム及びトリヒドロキシエチレンオキシエチルアンモニウム等] 。

【0015】

有機アルカリ (A) のうち、洗浄性とリンス性の観点から、好ましいのは上記 (1)、(2) 又は (5) のアンモニウムカチオンとヒドロキシドアニオンとの塩であり、更に好ましいのは上記 (1) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を 4 個含むアンモニウムカチオン及び (2) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を 3 個と炭素数 7 ~ 24 の炭化水素基を 1 個含むアンモニウムカチオンであり、特に好ましいのは (1)、最も好ましいのはテトラメチルアンモニウムカチオン又はテトラエチルアンモニウムカチオンとヒドロキシドアニオンとの塩、及びこれらの併用である。

30

【0016】

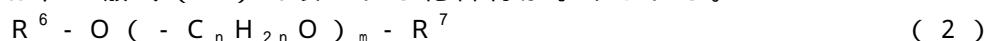
本発明における親水性有機溶剤 (B) としては、20 における水に対する溶解度 (g / 100 g H₂O) が 3 以上、好ましくは 10 以上のものであり、下記の (B1) ~ (B12) の化合物が含まれる。

【0017】

(B1) グリコールのモノ又はジエーテル

40

例えば、一般式 (2) で表される化合物が挙げられる。



式中、R⁶ は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 7 ~ 24 のアルキルフェニル基又はフェニル基；R⁷ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；m は 1 ~ 10、好ましくは 1 又は 2 の整数であり；n は 2 ~ 4、好ましくは 2 又は 3 の整数である。

【0018】

一般式 (2) における C_nH_{2n}O は、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ基を表し、式中の m が 2 以上の場合の n は、それぞれ同じでも、異なってもよい。

50

【0019】

R⁶のうちのアルキル基としては、前述のR¹で例示したアルキル基のうちの炭素数1～18の基が挙げられる。アルキル基の炭素数は好ましくは1～6である。

R⁶のうちのアルケニル基としては、前述のR¹で例示したアルケニル基のうちの炭素数2～18の基が挙げられ、好ましい炭素数は2～8である。

R⁶のうちのアルキルフェニル基としては、オクチルフェニル基及びノニルフェニル基等が挙げられる。炭素数としては7～24、好ましくは7～20である。

R⁶として特に好ましいのはメチル基及びエチル基である。

【0020】

一般式(2)におけるR⁷のうち炭素数1～4のアルキル基としては前述のR¹で例示したアルキル基のうち炭素数1～4のものが挙げられる。 10

R⁷として、特に好ましいのは水素原子、メチル基及びエチル基である。

【0021】

一般式(2)で表されるグリコールのモノ又はジエーテルの具体例としては、モノアルキルエーテル(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ヘキシルエーテル及びジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等)；

ジアルキルエーテル(エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールn-ブチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルメチルエーテルおよびジプロピレングリコールn-ブチルメチルエーテル等)； 20

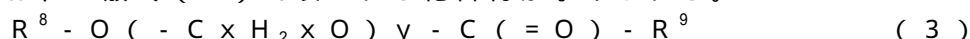
並びにアルキルフェニルアルキルエーテル(ジエチレングリコールn-オクチルフェニルメチルエーテル及びジエチレングリコールノニルフェニルメチルエーテル等)等が挙げられる。

これらのうち、好ましいのは、剥離性及び金属非腐食性の観点からモノアルキルエーテル、特にジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールモノブチルエーテルである。 30

【0022】

(B2)グリコールのモノエーテルモノエステル

例えば、一般式(3)で表される化合物が挙げられる。



式中、R⁸は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数7～24のアルキルフェニル基又はフェニル基；R⁹は炭素数1～3のアルキル基；yは1～10、好ましくは1又は2の整数であり；xは2～4、好ましくは2又は3の整数である。 40

R⁸としては一般式(2)のR⁶で挙げた基と同様の基が挙げられ、xおよびyの好ましいものは一般式(2)のmおよびnと同様である。

R⁹としてはメチル、エチル、n-プロピル及びイソプロピル基が挙げられる。

(B2)の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0023】

(B3)3個以上の水酸基を含有する化合物の部分エーテル化物

3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、脂肪族3～8価アルコール(グリセ 50

リン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ペンタエリスリトール及びソルビトール等)；芳香族3～6価アルコール(トリスフェノールPA等)；単糖類(グルコース、ショ糖、キシリトール及びシュクロース等)；多糖類

(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びそれらのケン化物等のセルロース誘導体、ゼラチン、デンプン、デキストリン、キチン、並びにキトサン等)；3個以上の水酸基を有する合成ポリマー(フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等のノボラック樹脂、ポリフェノール、ポリビニルアルコール並びにポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニル系モノマーとの共重合物等)；並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物(1～100モル)などが挙げられる。

10

【0024】

(B3)は、上記3個以上の水酸基を含有する化合物の炭素数1～4の部分アルキルエーテル化物であって、少なくとも1個の水酸基を有する。

(B3)のうち好ましいのは、脂肪族3～8価アルコールの部分メチルエーテルであり、特に、グリセリンモノメチルエーテル、トリメチロールプロパンモノメチルエーテル及びペンタエリスリトールジメチルエーテル等が好ましい。

【0025】

(B4)ピロリドン類

例えば、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン及び2-ピロリドン等が挙げられる。

20

(B5)酸アミド類

例えば、ホルムアミド(N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド及びN,N-ジエチルホルムアミド等)、アセトアミド(N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド及びN,N-ジエチルアセトアミド等)、プロピオンアミド(N,N-ジメチルプロピオンアミド等)及びヘキサメチルホスホリルアミド等が挙げられる。

(B6)オキサゾリジノン類

例えば、N-メチル-2-オキサゾリジノン及び3,5-ジメチル-2-オキサゾリジノン等が挙げられる。

30

(B7)ニトリル類

例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル及びベンゾニトリル等が挙げられる。

(B8)ラクトン類

例えば、炭素数3～12のラクトン(γ-ブチロラクトン、δ-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン及びδ-バレロラクトンなど)等が挙げられる。

(B9)ケトン類

例えば、アセトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン及びジアセトンアルコール等が挙げられる。

40

(B10)環状エーテル類

例えば、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピラン等が挙げられる。

(B11)スルホキシド類

ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド及びスルホラン等が挙げられる。

(B12)前記(B1)及び(B2)を除く1価並びに2価アルコール

例えば、1価アルコールとしては、脂肪族(炭素数1～6)1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-、s-及びt-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、s-及びt-アミルアルコール、3-ペンタノール及び3-メチル-3-メトキシブタノール等)、脂環式(炭素数5～8)1価アルコール(シクロヘキシルアルコール等)、並びに芳香族(炭素数6～)1価アルコール{フェノール、アルキル(炭素数

50

1 ~ 18) フェノール(メチルフェノール及びエチルフェノール)}等が挙げられる。

2 価のアルコールとしては

例えば、炭素数 2 ~ 8 のアルカンジオール(エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール及びネオペンチルグリコール等)、炭素数 6 ~ 12 の脂環式ジオール(例えば、シクロヘキサン - 1, 2 -、1, 3 - 及び 1, 4 - ジオール、シクロペンタン - 1, 2 - 及び 1, 3 - ジオール等)、分子中にエーテル基を 1 個有するジオール(ジエチレングリコール及びジプロピレングリコール等)、並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物(付加モル数 1 ~ 7 モル)等が挙げられる。

【0026】

親水性有機溶媒(B)のうち、好ましいのは、剥離性の観点から、(B1)グリコールのモノ又はジエーテル、(B4)ピロリドン類、(B6)オキサゾリジノン類、及び(B11)スルホキシド類であり、特に好ましいのは(B1)である。また、(B)としては(B1)~(B12)のうちの2種以上を併用してもよく、(B1)~(B12)のうちのそれぞれのうちの2種以上を併用してもよい。

【0027】

本発明における3~8価の多価アルコール(C)としては、前述の(B3)で例示した3個以上の水酸基を有する化合物のうちの、脂肪族3~8価アルコール、芳香族3~6価アルコール、単糖類及び3~8個の水酸基を有する合成ポリマーが挙げられる。

これらのうちで金属非腐食性とリンス性の観点から好ましいものは、数平均分子量が82~400の脂肪族3~8価アルコールであり、さらに好ましくはグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ソルビトール、キシリトールおよびショ糖、特に好ましくはグリセリン、ジグリセリンおよびソルビトールである。

【0028】

本発明におけるヒドロキシル基含有1級アミン(D)としては、1級アルカノールアミン(D1)及びヒドロキシルアミン(化学式: H_2NOH)(D2)が挙げられる。

(D1)としては、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、1-プロパノールアミン、2-プロパノールアミン、1-ブタノールアミン、2-ブタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール及び2-(2-アミノエトキシ)エタノール等が挙げられる。

(D)のうち、剥離性の観点から好ましいのは、モノメタノールアミン、モノエタノールアミンおよび2-プロパノールアミン及びヒドロキシルアミンである。

これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、剥離性及び金属非腐食性の観点から好ましいのはヒドロキシルアミン単独、またはヒドロキシルアミンと1級アルカノールアミンとの併用、特にヒドロキシルアミンと1級アルカノールアミンとの併用である。

【0029】

本発明の剥離液は水を含有しており、水としては、水道水、工業用水、地下水、蒸留水、イオン交換水、超純水など特に限定はないが、好ましくはイオン交換水、超純水である。

【0030】

本発明の剥離液における有機アルカリ(A)、親水性有機溶媒(B)、3~8価の多価アルコール(C)、ヒドロキシル基含有1級アミン(D)及び水の含有量は、剥離性と金属非腐蝕性の観点から、(A)、(B)、(C)、(D)及び水の合計重量に基づき、(A)は好ましくは1~15重量%、さらに好ましくは3~12%(以下、特に限定しない限り%は重量%を表す)であり、(B)は好ましくは25~85%、さらに好ましくは30~80%であり、(C)は好ましくは0.1~25%、さらに好ましくは1~20%であり、(D)は好ましくは0.05~50%、さらに好ましくは0.1~40%である。水は、好ましくは10~30%、さらに好ましくは12~28%である。水が10%以上であれば配向膜剥離性がさらに良好になる傾向がみられ、30%以下であれば金属を腐食

10

20

30

40

50

する傾向がさらに少なくなる。

【0031】

本発明の剥離液は、剥離性及び金属非腐食性の観点からヒドロキシルアミン(D2)を含有することが好ましいが、(D2)の含有量は、(A)、(B)、(C)、(D)及び水の合計重量に基づいて、好ましくは0.05~5、さらに好ましくは0.1~4.5%であり、さらに(A)/(D2)は、剥離性及び高温安定性の観点から、好ましくは(A)/(D2)=0.2~200、さらに好ましくは0.3~150、特に好ましくは、0.4~100である。

【0032】

本発明の剥離液は、剥離性及び金属非腐食性の観点から、25における酸化還元電位は、好ましくは-200~-750mV、さらに好ましくは-210~-600である。この範囲を外れる場合には、還元剤を添加して酸化還元電位を調整することが好ましい。

還元剤としては、亜硫酸塩(亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸アンモニウム等)、チオ硫酸塩(チオ硫酸ナトリウム及びチオ硫酸アンモニウム等)、次亜リン酸、亜リン酸、アルデヒド類(ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド等)、有機酸(ギ酸、シュウ酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸及びアスコルビン酸等)、ヒドロキシルアミン誘導体(N-メチルヒドロキシルアミン及びN,N-ジエチルヒドロキシルアミン等)及びヒドロキシルベンゼン(カテコール及びピロガロール等)が挙げられる。

【0033】

還元剤の含有量は、剥離液の全重量に基づき、好ましくは0.005~2%、さらに好ましくは0.01~1%である。

【0034】

酸化還元電位は、例えば、堀場製作所(株)製のpHメーター(型番:D-10またはF-10)にORP複合電極(型番:6861-10C)を取り付けることにより測定することができる。

【0035】

本発明の剥離液は、30において液状であることが好ましく、透明又は白濁液状のいずれでもよい。本発明の剥離液の30における粘度は、5~20mm²/sであり、洗浄性およびリンス性の観点から、好ましくは5~17mm²/s、特に好ましくは5~15mm²/sである。粘度はオストワルド又はウペローデなどの粘度計にて測定できる。

【0036】

本発明の剥離液は、(A)、(B)、(C)、(D)、還元剤及び水を用いる以外に、さらに必要により界面活性剤(E)及び他の添加剤(F)を含有してもよい。

【0037】

界面活性剤(E)としては、非イオン界面活性剤(E1)、アニオン界面活性剤(E2)、カチオン界面活性剤(E3)、両性界面活性剤(E4)及びこれらの混合物が挙げられる。但し、(E1)には、上記(B)は含まれない。また、(E3)には一般式(1)で示される有機アルカリは含まれない。

【0038】

非イオン界面活性剤(E1)としては、例えば、アルキレンオキシサイド付加型非イオン界面活性剤[高級アルコール(炭素数8~18)、アルキル(炭素数10~24)フェノール、高級脂肪酸(炭素数12~24)又は高級アルキルアミン(炭素数8~24)等にアルキレンオキシサイドを付加(付加モル数8~5,000)させたもの、ポリオキシアルキレングリコール(Mn(数平均分子量。以下同様)150~6,000)に高級脂肪酸(炭素数12~24)等を反応させたもの、ジオール(前記2価アルコールとして例示したもの)又は3価以上の多価アルコール{前記(C)として例示したもの}等の水酸基含有化合物中に含まれる一部の水酸基に高級脂肪酸(炭素数12~24)を反応させて得られたエステル化物の残った水酸基にアルキレンオキシサイドを付加させたもの(Mn250~30,000)、高級脂肪酸(炭素数8~24)アミドにアルキレンオキシサイドを付加させたもの(Mn200~30,000)、多価アルコールアルキル(炭素数8~60)

エーテルにアルキレンオキサイドを付加させたもの (Mn 120 ~ 30, 000) 等]、及び多価アルコール (炭素数 3 ~ 20) 型非イオン界面活性剤 [多価アルコール脂肪酸 (炭素数 8 ~ 60) エステル、多価アルコールアルキル (炭素数 8 ~ 60) エーテル、脂肪酸 (炭素数 8 ~ 60) アルカノールアミド等] 等が挙げられる。

【0039】

アニオン界面活性剤 (E2) としては、例えば、硫酸エステル塩 [高級アルコール硫酸エステル塩 (炭素数 8 ~ 18 の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩など) 等]、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩 [炭素数 8 ~ 18 の脂肪族アルコールの EO (1 ~ 10 モル) 付加物の硫酸エステル塩]、硫酸化油 (天然の不飽和油脂又は不飽和の口ウをそのまま硫酸化して中和した塩)、硫酸化脂肪酸エステル (不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和した塩)、硫酸化オレフィン (炭素数 12 ~ 18 のオレフィンを硫酸化して中和した塩)、スルホン酸塩 [アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル型、 α -オレフィン (炭素数 12 ~ 18) スルホン酸塩、イゲボン T 型等] 及びリン酸エステル塩 [高級アルコール (炭素数 8 ~ 60) リン酸エステル塩、高級アルコール (炭素数 8 ~ 60) EO 付加物リン酸エステル塩、アルキル (炭素数 4 ~ 60) フェノール EO 付加物リン酸エステル塩等] 等が挙げられる。

10

上記の塩としては、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) 塩、アルカリ土類金属 (カルシウム、マグネシウムなど) 塩、アンモニウム塩、4 級アンモニウム塩、アルキルアミン (炭素数 1 ~ 20) 塩及びアルカノールアミン (炭素数 2 ~ 12、例えばモノ、ジ、及びトリエタノールアミン) 塩等が挙げられる。

20

【0040】

カチオン界面活性剤 (E3) としては、第 4 級アンモニウムのハロゲン塩型 [テトラアルキル (炭素数 4 ~ 100) アンモニウムクロライド (ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド等)、トリアルキル (炭素数 3 ~ 80) ベンジルアンモニウムクロライド {ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド (塩化ベンザルコニウム) 等}、アルキル (炭素数 2 ~ 60) ピリジニウム塩 (セチルピリジニウムクロライド等)、ポリオキシアルキレン (炭素数 2 ~ 4) トリアルキルアンモニウムクロライド (ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド等)、サバミン型第 4 級アンモニウム塩 (ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート等)] ; アミン塩型 [前記 (C3-1) 又はその他の脂肪族高級アミン (炭素数 25 ~ 60) (ロジンアミン等) の無機酸 (塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸等) 塩等] 等が挙げられる。

30

【0041】

両性界面活性剤 (E4) としては、アミノ酸型両性界面活性剤 [高級アルキルアミン (炭素数 12 ~ 18) のプロピオン酸ナトリウムなど]、ペタイン型両性界面活性剤 [アルキル (炭素数 12 ~ 18) ジメチルペタイン、アルキル (炭素数 12 ~ 18) ジヒドロキシエチルペタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルペタイン等]、硫酸エステル塩型両性界面活性剤 [高級アルキル (炭素数 8 ~ 18) アミンの硫酸エステルナトリウム塩、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルナトリウム塩等]、スルホン酸塩型両性界面活性剤 (ペンタデシルスルフォタウリン、イミダゾリンスルホン酸等)、リン酸エステル塩型両性界面活性剤 [グリセリン高級脂肪酸 (炭素数 8 ~ 22) エステル化物のリン酸エステルアミン塩] 等が挙げられる。

40

【0042】

(E1) ~ (E4) の中では、剥離性と金属非腐蝕性の観点から好ましいのは非イオン界面活性剤 (E1) 及びアニオン界面活性剤 (E2) であり、更に好ましいのは (E1) である。

(E) の含有量は、剥離液の全重量に基づいて、通常 30% 以下、好ましくは 1 ~ 20% である。

50

【0043】

その他の添加剤 (F) としては、防錆剤 [クロム酸塩及び亜硝酸塩等]、酸化防止剤 [フェノール化合物 (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール等)、含硫黄化合物 (ジラウリルチオジプロピオネート等) 及びリン化合物 (トリフェニルホスファイト等)]、金属イオン封鎖剤 (エチレンジアミン四酢酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウム等)、前記 (A) 及び (D) 以外のアミン化合物 [炭素数 1 ~ 24 のモノアミン [脂肪族 1 級アミン (エチルアミン、ブチルアミン及びラウリルアミン等)、脂環式 1 級アミン (シクロヘキシルアミン等)、脂肪族 2 級アミン (ジエチルアミン及びジブチルアミン等)、複素環式 2 級アミン (モルホリン及びピペリジン等)、芳香族 2 級アミン (N - メチルアニリン等)、脂肪族 3 級アミン (トリメチルアミン及びトリエチルアミン等)、複素環式 3 級アミン (N - メチルピペリジン及び N - メチルモルホリン等)]、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族ポリアミン { 炭素数 2 ~ 6 のアルキレンジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等)、ポリアルキレン (炭素数 2 ~ 6) ポリアミン { ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス (ヘキサメチレン) トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等 }、脂環又は複素環含有脂肪族ポリアミン { 3 , 9 - ビス (3 - アミノプロピル) - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 , 5] ウンデカン等 }、炭素数 4 ~ 15 の脂環式ポリアミン (1 , 3 - ジアミノシクロヘキサン等)、炭素数 4 ~ 15 の複素環式ポリアミン (ピペラジン及び N - アミノエチルピペラジン等)、炭素数 6 ~ 20 の芳香族ポリアミン (1 , 2 - 、 1 , 3 - 及び 1 , 4 - フェニレンジアミン等) および 2 級もしくは 3 級アルカノールアミン (ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン)、炭素数 1 ~ 24 のモノアミン又はポリアミンで例示した 1 級又は 2 級アミンのアルキレンオキサイド付加物 (付加モル数 1 ~ 7)、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン及びエチレンジアミンの EO 付加物 (付加モル数 1 ~ 7) 等が挙げられる。

【0044】

(E) の含有量は、剥離液の全重量に基づいて、防錆剤は通常 20 % 以下、好ましくは 0 . 5 ~ 10 %、酸化防止剤は通常 5 % 以下、好ましくは 0 . 1 ~ 1 %、金属イオン封鎖剤は通常 20 % 以下、好ましくは 0 . 5 ~ 10 %、(A) および (D) 以外のアミン化合物は通常 20 % 以下、好ましくは 1 ~ 15 % である。

【0045】

本発明の剥離液の pH (剥離液の 10 倍水希釈液を測定) は通常 10 ~ 14、剥離性及び金属非腐蝕性の観点から、好ましくは 10 . 5 ~ 13 . 5 である。

【0046】

本発明の剥離液は、液晶パネル用ガラス基板 (不具合配向膜の剥離洗浄) の洗浄に使用される。

【0047】

本発明の液晶パネルの製造方法は、上記の剥離液を用いて、超音波洗浄法、シャワー洗浄法、スプレー洗浄法、浸漬洗浄法、浸漬揺動洗浄法および浸漬ブラシ洗浄法からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の洗浄方法で液晶パネルを洗浄する工程を含むことを特徴とする液晶パネルの製造方法である。

洗浄時の本発明の剥離液は、必要によりさらに水で希釈されて使用されてもよいが、好ましいのは上記の水の含有量の範囲内である。

【0048】

洗浄温度は、通常 10 ~ 70 、好ましくは 15 ~ 60 程度である。洗浄時間は通常 0 . 2 ~ 120 分、好ましくは 0 . 5 ~ 30 分である。水によるリンス温度は、通常 5 ~ 90 、好ましくは 10 ~ 70 であり、リンス方法としては上記洗浄方法と同じ方法が適用できる。リンス後加熱乾燥することにより清浄な液晶パネルが得られ、乾燥温度は通常 50 ~ 150 、好ましくは 60 ~ 100 であり、乾燥時間は通常 1 ~ 120 分間、

好ましくは3～60分間である。

【0049】

本発明の液晶パネルの製造方法は、剥離液の金属非腐食性が優れているので、特に、液晶パネルがアルミニウム製部材を含むガラス基板である場合に好適に使用することができる。

【0050】

<実施例>

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において部は重量部を示す。

【0051】

実施例1～9、比較例1～3

表1に記載の部数(純分表示)の各成分を、1Lのビーカー中で室温で十分に攪拌・混合して実施例および比較例の剥離液を作製した。

表1中の略号は下記の通りである。

- A - 1 : テトラメチルアンモニウムヒドロキシド
- A - 2 : テトラエチルアンモニウムヒドロキシド
- B - 1 : ジエチレングリコールモノメチルエーテル
- B - 2 : ジエチレングリコールジエチルエーテル
- B - 3 : ジメチルスホキシド
- B - 4 : N - メチルピロリドン
- C - 1 : グリセリン
- C - 2 : ソルビトール
- D - 1 : モノエタノールアミン
- D - 2 : ヒドロキシルアミン

【0052】

実施例及び比較例で得られた剥離液の評価試験方法を以下に示し、評価結果を表1に示す。

【0053】

1. 配向膜剥離性

予め真空蒸着法によりITO膜(インジウム・スズ酸化膜、膜厚0.1 μ m)が形成されたガラス基板(25×25mm、厚さ0.75mm)の上にポリイミド樹脂(JSR社製「AL-22620」)を塗布し、80℃で焼き付ける作業を3回繰り返し、溶剤を乾燥除去し、垂直配向ポリイミド膜(膜厚1 μ m)が密着したガラス基板試験片を作成した。

試験片を100mlの洗浄剤(25)に所定時間浸漬後、試験片をステンレス網かごの上に置きイオン交換水で1分間シャワーリンス(水温:25℃、流量:1L/min)し、さらに裏側の面についても同様にリンスした。次に、試験片を70℃の循環乾燥機中で10分間乾燥し、乾燥したガラス基板を得た。洗浄処理したものを顕微鏡で観察して配向膜剥離性を次の5段階で評価した。

<評価基準>

- 5 : ガラス基板面に配向膜が全くなし。
- 4 : ガラス基板面に配向膜が痕跡程度残っている。
- 3 : ガラス基板面の一部に配向膜が少し残っている。
- 2 : ガラス基板面の大部分に配向膜が残っている。
- 1 : ガラス基板全面に配向膜が残っている。

【0054】

2. 腐蝕性

アルミ薄膜(膜厚0.03 μ m)が密着したガラス基板試験片(25×25mm、厚さ0.75mm)を100mlの剥離液(50)に所定時間浸漬し、アルミ薄膜が溶解し目視で見えなくなるまでの時間を10分毎に測定して腐蝕時間とした。腐蝕時間が長いほ

10

20

30

40

50

ど非腐蝕性が良いことを表す。

【 0 0 5 5 】

3 . 高温安定性

剥離液 1 0 0 m l をポリエチレン製の密閉容器に入れ、6 0 の恒温槽中で1カ月間保管した。この剥離液を用いて上記1と同様の方法で配向膜剥離性試験を行い、配向膜剥離性を評価した。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
A-1	5	—	5	5	5	1	5	5	5	5	5	5
A-2	—	5	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
B-1	40	70	50	60	40	80	50	—	—	70	—	—
B-2	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
B-3	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	70	—
B-4	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	50
C-1	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
C-2	—	5	5	10	5	2	5	10	10	—	5	—
D-1	30	—	20	—	25	—	20	30	30	—	—	20
D-2	—	0.1	—	0.5	0.5	4.5	—	0.5	0.5	—	—	—
水	15	19.9	20	22.5	24.5	12.5	15	14.5	14.5	15	20	25
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化還元電位(mV)	-210	-470	-220	-520	-530	-550	-230	-520	-590	-160	-210	-200
粘度(mm ² /s、25°C)	9	6	8	9	7	5	8	12	15	10	9	8
配向膜剥離性												
浸漬時間1分	5	5	5	5	5	4	5	4	4	3	2	3
浸漬時間3分	5	5	5	5	5	4	5	4	5	3	2	4
浸漬時間5分	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
高温安定性(配向膜剥離性)												
浸漬時間1分	4	5	4	5	5	4	5	3	4	2	1	2
浸漬時間3分	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2	2	2
浸漬時間5分	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	2	3
腐食性(腐食時間:min)	420	450	420	440	450	600	400	250	200	190	30	20

【0057】

表 1 に示されるように、本発明の剥離液（実施例 1 ~ 9）は、1 ~ 5 分で熱硬化後配向ポリイミド膜が剥離でき、しかも腐蝕時間が 180 分以上と非腐蝕性が非常に良好である。また、高温安定性に優れており、高温下で長期保存した場合でも配向膜剥離性を維持することができる。

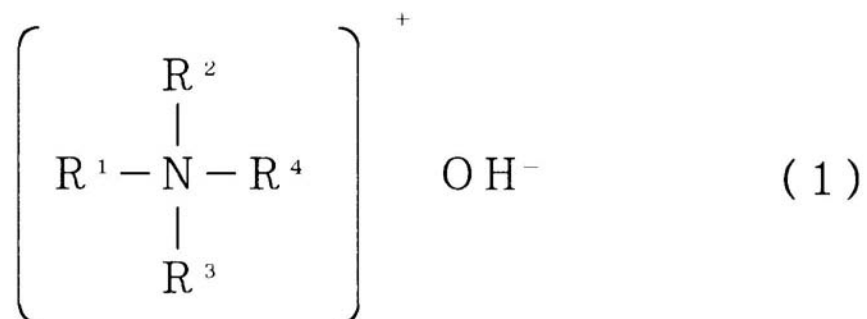
【産業上の利用可能性】**【0058】**

本発明の剥離液は、金属（特に、アルミ）非腐食性に極めて優れ、かつ、油分、指紋、樹脂及びパーティクルを除去する能力にも優れているので、液晶パネル用ガラス基板などの電子部品の洗浄用途だけでなく、電気部品、金属部品および建材などの洗浄用途に適用が可能であり極めて有用性が高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H090 HA03 HB07 HB07Y JB02 JC19 JC20 LA01
 4H003 DA15 DB01 DB03 DC01 DC04 EB04 EB05 EB13 EB14 ED02
 ED28 ED29 ED31 ED32 FA16 FA21 FA30

【要約の続き】



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基又は $-(R^5O)_pH$ で表される基であり、 R^5 は炭素数2～4のアルキレン基、 p は1～6の整数を表す。

【選択図】 なし