



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
G02F 1/1337 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월18일
(11) 등록번호 10-0719425
(24) 등록일자 2007년05월11일

(21) 출원번호 10-2000-0074533
(22) 출원일자 2000년12월08일
심사청구일자 2005년07월26일

(65) 공개번호 10-2001-0062253
(43) 공개일자 2001년07월07일

(30) 우선권주장 99-349864 1999년12월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오

(72) 발명자 도꾸히사, 히로아끼
일본도쿄도주오꾸쓰끼지2쥬메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내
쯔찌야, 하지메
일본도쿄도주오꾸쓰끼지2쥬메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내
오비, 마사끼
일본도쿄도주오꾸쓰끼지2쥬메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

(56) 선행기술조사문헌
KR-10-1999-029009 JP-1996-043831
JP-1995-179606 JP-1997-185064

심사관 : 신영교

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 액정 배향막 및 액정 표시 소자

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 및 폴리이미드를 포함하고 또한 양호한 배향 특성을 발현시킬 수 있음과 동시에, 전압 유지율이 높고, 장시간의 전압 인가를 행하였을 때 콘트라스트 얼룩, 표시 결손이 발생하지 않은 액정 배향막을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한 (a) 이미드 결합 단위를 갖는 중합체, 또는 아믹산 결합 단위와 이미드 결합 단위를 모두 갖는 중합체를 포함하는 액정 배향막으로서, 여기서 상기 중합체에 있어서의 이미드 결합 단위와 아믹산 결합 단위의 합계 결합 단위수에 대한 이미드 결합 단위수의 백분율 비율이 30 내지 100 %이고, 그리고 (b) 표면 장력의 극성값이 10 dyn/cm 이상인 액정 배향막을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 이미드 결합 단위를 갖는 중합체, 또는 아믹산 결합 단위와 이미드 결합 단위를 모두 갖는 중합체를 포함하는 액정 배향막에 있어서, 상기 중합체에서의 이미드 결합 단위와 아믹산 결합 단위의 합계 결합 단위수에 대한 이미드 결합 단위수의 백분율 비율이 30 내지 100 %이고,

(b) 표면 장력의 극성값이 10.2 내지 15.3 dyn/cm인

것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체가 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜 얻어지는 중합체이고, 상기 테트라카르복실산 이무수물이 지환식 테트라카르복실산 이무수물인 액정 배향막.

청구항 3.

제1항에 있어서, 중합체에서의 이미드 결합 단위와 아믹산 결합 단위의 합계 결합 단위수에 대한 이미드 결합 단위수의 백분율 비율이 30 % 내지 70 %인 액정 배향막.

청구항 4.

제1항에 있어서, 테트라카르복실산이 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥신테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜탈아세트산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 및 시스-3,7-디부틸시클로옥타-1,5-디엔-1,2,5,6-테트라카르복실산 이무수물로부터 선택되는 1종 이상인 액정 배향막.

청구항 5.

제1항에 있어서, 분자내에 하나 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 함유하는 액정 배향막.

청구항 6.

제1항에 기재된 액정 배향막을 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다. 더욱 자세하게는 전압 유지율 및 액정 배향성이 우수하고, 특히 3V 이하의 임계치 전압을 나타내는 액정 표시 소자에 있어서, 장시간의 전압 인가 후에 발생하는 콘트라스트 얼룩, 표시 결손 등의 표시 불량을 방지할 수 있는 액정 배향막 및 상기 액정 표시 소자에 관한 것이다.

종래, 투명 도전막을 통해 액정 배향막이 표면에 형성되어 있는 2 개의 기관 사이에 양의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정층을 형성하여 샌드위치 구조의 셀로 제조하고, 상기 액정 분자의 장축이 한 쪽 기관으로부터 다른 쪽의 기관으로 연속적으로 90도 비틀어지도록 한 TN (Twisted Nematic)형 액정 셀을 갖는 TN형 액정 표시 소자가 알려져 있다.

또한 카이랄체의 첨가에 의해 해당 액정 분자의 장축이 기관 사이에서 180도 이상에 걸쳐 연속적으로 비틀어지는 상태가 되도록 하여, 이에 따라 생기는 복굴절 효과를 이용한 STN (Super Twisted Nematic)형 액정 표시 소자도 존재한다. 또한 최근에는 대향하는 기관 사이에 음의 유전 이방성을 갖는 호메오토티크 배향 상태의 네마틱 액정층 또는 나선축이 기관의 법선과 평행 상태에 있는 콜레스테릭 액정층을 형성시켜 이들의 액정층 중에 색소를 첨가한 게스트-호스트형의 반사형 액정 표시 소자도 개발되고 있다. 이들 액정 표시 소자에 있어서의 액정의 배향은 통상 러빙 처리가 실시된 액정 배향막에 의해 발현된다. 여기에 액정 표시 소자를 구성하는 액정 배향막의 재료로는 종래부터 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리에스테르 등이 알려져 있다. 특히 폴리이미드는 내열성, 액정과 친화성, 기계적 강도 등이 우수하기 때문에 많은 액정 표시 소자에 사용되고 있다.

그러나 최근에는 액정 표시 소자도 대형화, 경량화, 저소비 전력화 등의 면에서 고성능인 표시 소자로서 놀라운 발전을 하고 있으며, 그에 따라 액정 배향막에 대한 요구 성능도 점점 높아지고 있다. 특히 저소비 전력화를 목적으로 한 저전압 구동형 액정 표시 소자에 있어서 전압 유지율이나 고온에서 장시간의 전압을 인가하는 신뢰성 시험에 대한 요구가 높아지고 있다. 그러나 종래부터 알려져 있는 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산이나 그것을 탈수 폐환시켜 얻어지는 구조를 갖는 이미드계 중합체 등을 포함하는 액정 배향막 중에는 그 액정 배향막을 사용하여 액정 표시 소자를 제작한 경우, 가령 액정 배향 능력이 우수하고 프리틸트각이 안정하여도, 충분한 전압 유지율이 얻어지지 않거나 액정 표시 소자의 신뢰성 시험 중에 콘트라스트 얼룩, 표시 결손이 발생하는 문제가 많이 존재하였다. 이 때문에 지환 구조를 갖는 폴리이미드의 전구체나 폴리이미드가 보다 높은 전압 유지율을 나타내고 신뢰성 시험에 있어서도 양호한 결과를 나타내는 경우가 많으므로, 지환 구조를 갖는 폴리이미드의 전구체 및 폴리이미드를 액정 배향막으로 하는 경우가 많다. 그러나 이러한 지견(知見)만으로 제작한 액정 배향막은 충분한 신뢰성 시험에 대한 내구성을 나타내지 않는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 액정 배향막으로서 유용한 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 및 폴리이미드를 포함하고, 양호한 배향 특성을 발현할 수 있음과 동시에 전압 유지율이 높고, 장시간의 전압 인가를 하였을 때 콘트라스트 얼룩 및 표시 결손이 발생하지 않은 액정 배향막을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 우수한 성능을 나타내는 본 발명의 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명의 또다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 명백해질 것이다.

첫째로, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 본 발명에 의하면

(a) 이미드 결합 단위를 갖는 중합체, 또는 아믹산 결합 단위와 이미드 결합 단위를 모두 갖는 중합체를 포함하는 액정 배향막에 있어서, 상기 중합체에서의 이미드 결합 단위와 아믹산 결합 단위의 합계 결합 단위수에 대한 이미드 결합 단위수의 백분율 비율이 30 내지 100 %이고,

(b) 표면 장력의 극성값이 10 dyn/cm 이상인

것을 특징으로 하는 액정 배향막에 의해서 달성된다.

둘째로, 본 발명에 의하면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은 본 발명의 액정 배향막을 구비하여 제조되는 액정 표시 소자에 의해 달성된다.

이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명에 있어서의 액정 배향막은 통상 폴리이미드 및(또는) 그 전구체인 폴리아미산을 함유하는 액정 배향제를 투명 전극 기판상에 도포한 후, 건조 (통상, 가열 건조)함으로써 형성되고, 러빙 등의 막 표면에 배향 처리를 실시한 후에 사용된다. 폴리이미드 및 폴리아미산은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한 본 발명에 사용되는 액정 배향제가 폴리이미드와 폴리아미산을 모두 함유하는 경우에는 폴리이미드와 폴리아미산의 혼합물이 함유될 수 있으며, 이미드 결합 단위와 아미드 결합 단위를 갖는 중합체가 함유될 수 있다.

또한 상기 중합체 중에서, 이미드 결합 단위와 아미드 결합 단위는 랜덤하게 또는 블록으로 함유될 수 있다.

본 발명의 액정 배향막에 있어서는, 상기 액정 배향제를 기판상에 도포, 건조하는 공정시, 가열 건조를 하고, 해당 액정 배향제 중의 아미드 결합 단위를 탈수 폐환시켜 이미드 결합 단위를 형성시킬 수도 있다. 얻어지는 본 발명의 액정 배향막을 형성하는 중합체 중의 이미드 결합 단위와 아미산 결합 단위의 합계 결합 단위수에 대한 이미드 결합 단위수의 백분율 비율 (이하, 「이미드화율」이라 칭함)는, 30 내지 100 %이고, 특히 TN-TFT형 소자에 사용되는 경우에는, 놀라볼음이 없고 신뢰성이 높으므로 30 내지 70 %인 것이 바람직하다.

<폴리아미산>

본 발명에서 사용되는 폴리아미산은 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 개환 중부가시켜 얻을 수 있다.

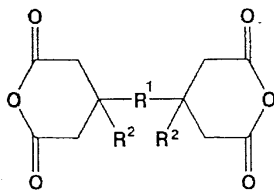
[테트라카르복실산 이무수물]

폴리이미드의 전구체인 이러한 폴리아미산의 합성 반응에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물로는 예를 들면 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥신테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5,8-디메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물, 비시클로[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물 등의 지방족 및 지환식 테트라카르복실산 이무수물;

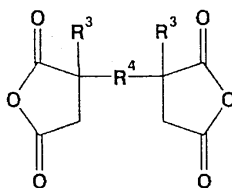
피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 3,3',4,4'-퍼플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드 이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 프로필렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,4-부탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트)

트), 1,6-헥산디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,8-옥탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판-비스(안히드로트리멜리테이트), 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다.

화학식 1



화학식 2

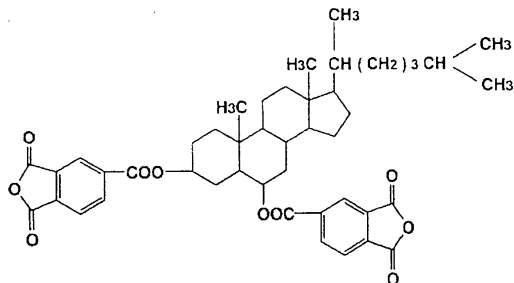


식 중,

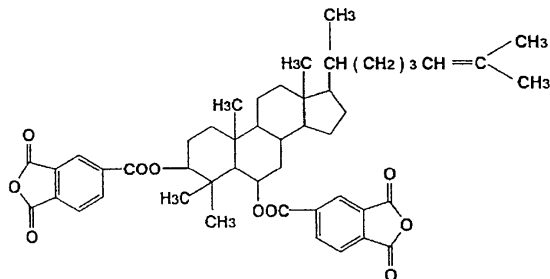
R^1 및 R^4 는 방향족환을 갖는 2가의 유기기를 나타내고,

R^2 및 R^3 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 복수 존재하는 R^2 및 R^3 은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

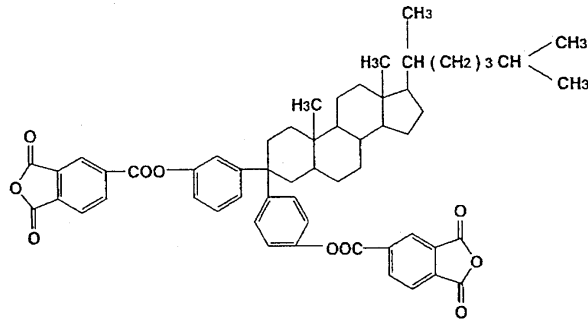
화학식 3



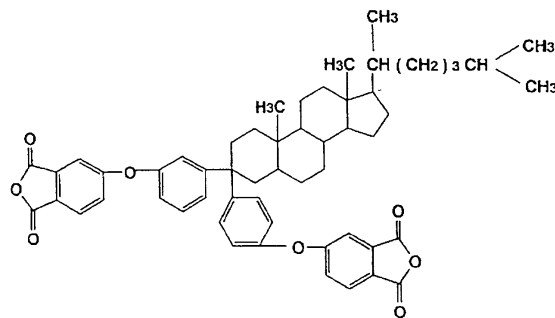
화학식 4



화학식 5



화학식 6



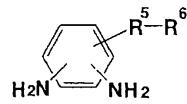
이들 중, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥신테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로헥틸아세트산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 시스-3,7-디부틸시클로옥타-1,5-디엔-1,2,5,6-테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족계 산무수물기를 함유하는 화합물이 바람직하다.

폴리아믹산의 합성 반응에 사용되는 디아민 화합물로는 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤조아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4,4'-(p-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-페닐렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐 등의 방향족 디아민;

1,1-메타크실렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4'-디아미노헵타메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 테트라히드로디시클로펜타디엔렌디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디아민, 트리시클로[6,2,1,0^{2,7}]-운데실렌디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민)등의 지방족 및 지환식 디아민;

하기 화학식 7로 표시되는 일치환 페닐렌디아민류; 하기 화학식 8로 표시되는 디아미노오르가노실록산, 및 하기 화학식 9 내지 13으로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 7

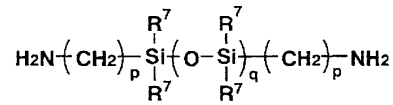


식 중,

R^5 는 -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 및 -CO-로부터 선택된 2가의 유기기를 나타내고,

R^6 은 스테로이드 구조 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.

화학식 8



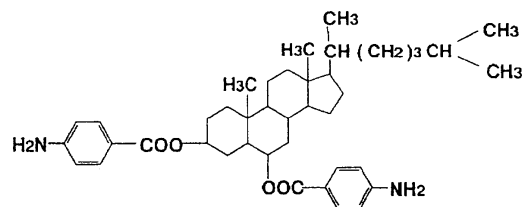
식 중,

R^7 은 탄소수 1 내지 12의 탄화수소기를 나타내고, 복수 존재하는 R^7 은 각각 동일하거나 상이할 수 있고,

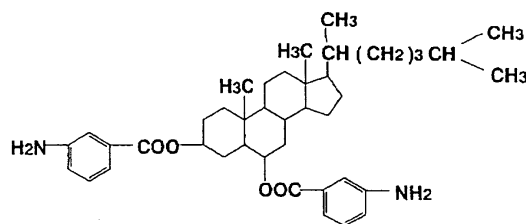
p는 1 내지 3의 정수이며,

q는 1 내지 20의 정수이다.

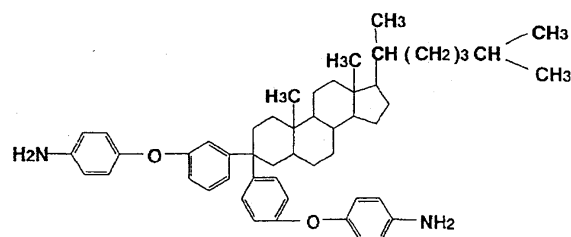
화학식 9



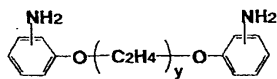
화학식 10



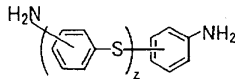
화학식 11



화학식 12



화학식 13



식 중,

y는 2 내지 12의 정수이고,

z는 1 내지 5의 정수이다.

폴리아믹산의 합성 반응에 제공되는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물의 사용 비율은 디아민 화합물에 포함되어 있는 아미노기 1 당량에 대하여, 테트라카르복실산 이무수물에 포함되어 있는 산무수물기가 0.2 내지 2 당량이 되는 비율이 바람직하고 0.3 내지 1.4 당량이 되는 비율이 더욱 바람직하다. 테트라카르복실산 이무수물에 포함되는 산무수물기의 비율이 0.2 당량 미만의 경우 및 2 당량을 초과하는 경우 중 어느 경우에 있어서도 얻어지는 중합체의 분자량이 너무 작아져 액정 배향제의 도포성이 저하되는 경우가 있다.

본 발명에 있어서 액정 배향제를 구성하는 폴리아믹산은 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물과의 반응에 의해 합성된다. 폴리아믹산의 합성 반응은 유기 용매 중에서, 바람직하게는 0 내지 150 ℃, 보다 바람직하게는 0 내지 100 ℃의 온도 조건하에서 행한다. 반응 온도가 0 ℃ 이하이면 화합물의 용매에 대한 용해성이 저하되는 경우가 있으며, 150 ℃를 초과하면 얻어지는 중합체의 분자량이 저하되는 경우가 있다.

폴리아믹산의 합성에 사용되는 유기 용매로서는 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 화합물 및 이들의 반응으로 생성되는 폴리아믹산을 용해할 수 있는 것이면 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 γ-부티로락톤, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭시드, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포릴트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등의 비양성자성 극성 용매; m-크레졸, 크실레놀, 페놀, 할로젠화페놀 등의 페놀계 용매를 들 수 있다.

유기 용매의 사용량 (A)는 반응 원료인 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물의 총량 (B)가 반응 용액의 전량 (A+B)에 대하여 0.1 내지 30 중량%가 되는 양이 바람직하다.

또한 상기 유기 용매에는 생성된 폴리아믹산이 석출되지 않은 범위에서 폴리아믹산의 난용성 용매인 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화 탄화수소류, 탄화수소류 등을 병용할 수 있다. 이러한 난용성 용매의 구체적인 예로는 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 옥살산디에틸, 말론산디에틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 디프로필렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 락트산에틸, 락트산메틸, 락트산부틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 3-에틸-3-메톡시부탄올, 2-메틸-2-메톡시부탄올, 2-에틸-2-메톡시부탄올, 3-메틸-3-에톡시부탄올, 3-에틸-3-에톡시부탄올, 2-메틸-2-에톡시부탄올, 2-에틸-2-에톡시부탄올, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이상의 합성 반응에 의해 폴리아믹산을 용해시켜 중합체 용액을 얻는다. 그리고 이 중합체 용액을 다량의 난용성 용매 중에 부어 석출물을 얻고 이 석출물을 감압 건조함으로써 폴리아믹산을 얻을 수 있다. 또한 이 폴리아믹산을 다시 유기 용매에 용해시키고 이어서 난용성 용매로 석출하는 공정을 1회 또는 수회 반복함으로써 폴리아믹산을 정제할 수 있다.

<폴리이미드>

본 발명의 액정 배향제를 구성하는 폴리이미드는 하기 방법 (1) 내지 (3)에 의해 제조할 수 있다. 또한 폴리아믹산의 반복 단위의 일부가 탈수 폐환된, 소위 이미드화율이 100 % 미만인 중합체도 본 발명의 액정 배향제에 적절하게 사용된다.

방법 (1) : 폴리아믹산을 가열하여 탈수 폐환시키는 방법.

이 방법에서 반응 온도는 바람직하게는 60 내지 300 °C이고, 보다 바람직하게는 120 내지 250 °C이다. 반응 온도가 60 °C 미만이면 이미드화 반응이 충분히 진행되지 않고, 반응 온도가 250 °C를 초과하면 얻어지는 폴리이미드의 분자량이 작아지는 경우가 있다.

방법 (2) : 폴리아믹산을 유기 용매에 용해시키고 이 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 첨가하고 필요에 따라서 가열하는 방법.

이 방법에서 탈수제로는 예를 들면 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등의 산 무수물을 사용할 수 있다. 탈수제의 사용량은 폴리아믹산의 반복 단위 1몰에 대하여 1.6 내지 20몰이 바람직하다. 또한 이미드화 촉매로는 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있다. 그러나 이들에 한정되는 것은 아니다. 이미드화 촉매의 사용량은 사용하는 탈수제 1몰에 대하여 0.5 내지 10몰이 바람직하다. 이미드화 반응에 사용되는 유기 용매로는 폴리아믹산의 합성에 사용되는 유기 용매로 예시한 것과 동일한 유기 용매를 들 수 있다. 그리고 이미드화 반응의 반응 온도는 바람직하게는 0 내지 180 °C, 보다 바람직하게는 60 내지 150 °C이다.

방법 (3) : 테트라카르복실산 이무수물과 디이소시아네이트 화합물을 혼합하여 축합시키는 방법.

이 방법에 사용되는 디이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 화합물; 시클로헥산디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트 화합물; 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐설폰이드-4,4'-디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐프로판-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐부탄-p,p'-디이소시아네이트, 디페닐디클로로메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐플루오로메탄-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, N-페닐벤조산아미드-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 방법에는 특별히 촉매는 필요로 하지 않고, 반응 온도는 바람직하게는 50 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 100 내지 160 °C이다.

이와 같이 하여 얻어지는 중합체 용액에 대하여 폴리아믹산의 정제 방법과 마찬가지로의 조작을 행함으로써 폴리이미드를 정제할 수 있다.

<폴리아믹산 및 폴리이미드의 고유 점도>

이상과 같이 하여 얻어지는 폴리아믹산 및 폴리이미드의 고유 점도 (30 °C, N-메틸-2-피롤리돈 중에서 측정. 이하에 있어서 동일)는 바람직하게는 0.05 내지 10 dl/g, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5 dl/g이다.

<말단 수식형 중합체>

본 발명의 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제에 사용되는 폴리아믹산 및 폴리이미드는 말단 수식형의 중합체일 수 있다. 이 말단 수식형의 중합체는 분자량이 조절되고 본 발명의 효과를 손상시키는 일 없이 액정 배향제의 도포 특성 등을 개선할 수 있다. 말단 수식형의 중합체는 폴리아믹산을 합성할 때 산 무수물, 모노아민 화합물 또는 모노이소시아네이트 화합물을 반응계에 첨가함으로써 합성할 수 있다.

말단 수식형의 중합체를 얻기 위해서 폴리아미산을 합성할 때의 반응계에 첨가되는 산무수물로는 예를 들면 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, n-데실숙신산 무수물, n-도데실숙신산 무수물, n-테트라데실숙신산 무수물, n-헥사데실숙신산 무수물 등을 들 수 있다. 또한 반응계에 첨가되는 모노아민으로는 예를 들면 아nil린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, n-에이코실아민 등의 알킬아민류; 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-[N-알릴-N-(2-아미노에틸)]아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[(3-트리메톡시실릴)프로필]디에틸렌트리아민 등을 들 수 있다. 또한 모노이소시아네이트 화합물로는 예를 들면 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

<액정 배향제>

본 발명의 액정 배향막은 상기 폴리이미드 및(또는) 폴리아미산이 통상 유기용매 중에 용해 함유되어 구성된 액정 배향제로 형성된다.

본 발명의 액정 배향제를 구성하는 유기 용매로서는 폴리아미산의 합성 반응에 사용되는 유기 용매로서 예시한 유기 용매와 동일한 것을 들 수 있다. 또한 폴리아미산의 합성 반응시에 병용할 수 있는 난용성 용매로 예시한 용매와 동일한 난용성 용매도 적절하게 선택하여 병용할 수 있다.

본 발명의 액정 배향막을 제공하는 액정 배향제에서 고형분 농도는 점성, 휘발성 등을 고려하여 선택되지만, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위이다. 즉, 본 발명의 액정 배향제는 기관 표면에 도포되어 액정 배향막이 되는 도포막을 형성하지만, 고형분 농도가 1 중량% 미만인 경우에는 이 도포막의 막 두께가 너무 얇아져서 양호한 액정 배향막을 얻기 어렵다. 고형분 농도가 10 중량%를 초과할 경우에는 도포막의 막 두께가 너무 두꺼워져서 양호한 액정 배향막을 얻기 어려울 뿐만 아니라 액정 배향제의 점성이 증가하여 도포 특성이 떨어지기 쉽다. 또한 본 발명의 액정 배향제를 제조할 때의 온도는 바람직하게는 0 ℃ 내지 200 ℃, 보다 바람직하게는 20 ℃ 내지 60 ℃이다.

본 발명의 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제는 기관 표면에 대한 접착성을 향상시키는 관점에서 분자내에 하나 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이 함유되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 에폭시기 함유 화합물로는 예를 들면 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 바람직한 것으로 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 에폭시 화합물의 배합 비율은 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 40 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 30 중량부이다.

또한 본 발명의 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제는 기관 표면에 대한 접착성을 향상시키는 관점에서 관능성 실란 함유 화합물이 함유될 수 있다. 이러한 관능성 실란 함유 화합물로서는 예를 들면 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 관능성 실란 함유 화합물의 배합 비율은 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 40 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 30 중량부이다.

<액정 배향막 및 액정 표시 소자>

본 발명의 액정 배향막은 예를 들면 다음 방법에 의해 제조할 수 있다.

(1) 패터닝된 투명 도전막이 설치되어 있는 기판의 한 면에 본 발명의 액정배향막을 형성하는 액정 배향제를, 예를 들면 롤 코팅법, 스프레이법, 인쇄법 등의 방법으로 도포하고, 이어서 도포면을 가열함으로써 도포막을 형성시킨다. 기판으로는 예를 들면 플로트(float) 유리, 소다 유리 등의 유리; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트 등의 플라스틱으로 이루어진 투명 기판을 사용할 수 있다. 기판의 한 면에 설치되는 투명 도전막으로는 산화 주석 (SnO_2)으로 제조된 NESA 막 (미국 PPG사 등록상표), 산화인듐-산화주석 ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)으로 제조된 ITO 막 등을 사용할 수 있다. 이들의 투명 도전막의 패터닝에는 포토에칭법, 또는 예비 마스크를 사용하는 방법이 이용된다. 액정 배향제의 도포에 있어서는 기판 표면 및 투명 도전막과 도포막의 접착성을 양호하게 하기 위해서 기판의 상기 표면에 관능성 실란 함유 화합물, 관능성 티탄 함유 화합물 등을 미리 도포할 수도 있다. 액정 배향제 도포 후의 가열 온도는 바람직하게는 80 내지 300 °C이며, 보다 바람직하게는 120 내지 250 °C이다. 또한 폴리아미산을 함유하는 본 발명의 액정 배향제는 도포 후에 유기 용매를 제거함으로써 배향막이 되는 도포막을 형성하지만, 가열함으로써 탈수 폐환을 진행시켜 이미드화된 것을 사용하여 도포막을 형성할 수도 있다. 형성되는 도포막의 막 두께는 바람직하게는 0.001 내지 1 μm 이고, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.5 μm 이다.

(2) 형성된 도포막 면을 예를 들면 나일론, 레이온, 면 등의 섬유로 제조된 천을 감은 롤로 일정한 방향으로 문지르는 러빙 처리를 한다. 이에 따라 액정 분자의 배향능이 도포막에 부여되어 액정 배향막이 제조된다.

또한 본 발명의 액정 배향제에 의해 형성된 액정 배향막에, 예를 들면 일본 특허 공개 평(平) 6-222366호 공보나 일본 특허 공개 평(平) 6-281937호 공보에 기재된 바와 같은 자외선을 부분적으로 조사함으로써 프레틸트각을 변화시키는 처리, 또는 일본 특허 공개 평(平) 5-107544호 공보에 기재된 바와 같은 러빙 처리를 실시한 액정 배향막 표면에 레지스트막을 부분적으로 형성하고 앞서한 러빙 처리와 다른 방향으로 러빙 처리를 한 후에 레지스트막을 제거하여 액정 배향막의 액정 배향능을 변화시키는 처리를 함으로써 액정 표시 소자의 시계 특성을 개선할 수 있다.

또한 본 발명의 액정 표시 소자는 예를 들면 상기 공정에 이어 이하의 공정을 행함으로써 얻어진다.

(3) 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2개 제작하고 2개의 기판을 간극 (셀 갭)을 두고 대향 배치하고 2개의 기판의 주변부를 밀폐제를 사용하여 접합시키고, 기판 표면 및 밀폐제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정을 주입 충전하고 주입 구멍을 밀봉하여 액정셀을 구성한다. 그리고 액정셀의 외표면, 즉 액정셀을 구성하는 각각의 기판의 다른 면측에 편광판을 접합시킴으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

밀폐제로는 예를 들면 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

액정으로는 네마틱 액정을 들 수 있으며, 예를 들면 시프베이스계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐시클로헥산계 액정, 에스테르계 액정, 터페닐계 액정, 비페닐시클로헥산계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비시클로옥탄계 액정, 큐반계 액정 등을 사용할 수 있다. 또한 이들 액정에, 예를 들면 콜레스틸클로라이드, 콜레스테릴노나에이트, 콜레스테릴 카르보네이트 등의 콜레스테릭형 액정, 또는 상품명 「C-15」 「CB-15」 (머크사 제품)로 판매되고 있는 것과 같은 카이랄제 등을 첨가하여 사용할 수 있다.

또한 액정셀의 외표면에 접합되는 편광판으로는 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서, 요오드를 흡수시킨 H막이라 불리는 편광막을 아세트산셀룰로오즈 보호막으로 끼운 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 의해 어떠한 제한도 받지 않는다.

본 명세서의 실시예 및 비교예에 있어서 액정 배향막의 이미드화율은 실리콘 웨이퍼상의 도포막을 FT-IR을 사용하여 분석함으로써 구하였다. 또한 표면 장력의 극성값은 유리 기판상에 형성된 액정 배향막에 대한 물 및 디요오드메탄 즉 요오드화메틸렌의 접촉각으로 계산하였다. 또한 그 배향막을 사용하여 제작한 액정 표시 소자의 전압 유지율 및 신뢰성 시험은 이하의 방법에 의해 평가하였다.

(이미드화율)

FT-IR 측정에 있어서 1381 cm^{-1} 부근의 흡수 (C-N-C변각 진동=이미드 결합의 흡수)와 1503 cm^{-1} 부근의 흡수 (아미산 결합의 흡수)와의 피크 면적비로부터 하기 수식식 1에 의해 이미드화율을 산출하였다.

수학식 1

$$\text{이미드화율} = \{a_1 / (a_1 + a_2)\} \times 100 (\%)$$

a_1 : 1381 cm^{-1} 부근의 흡수의 피크 면적

a_2 : 1503 cm^{-1} 부근의 흡수의 피크 면적

또한 a_2 는 도포막을 300°C 의 핫 플레이트로 10 분간 가열한 것의 1503

cm^{-1} 부근의 흡수를 0으로 하여 피크 면적을 구한 값이다.

(표면 장력)

문헌 「JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL.13, PP. 1741-1747 (1969)」에 기재되어 있는 D.K.OWENS 등의 방법에 따라 액정 배향막상에서의 순수한 물의 접촉각 및 요오드화메틸렌의 접촉각으로부터 액정 배향막의 표면 자유 에너지 (표면 장력)를 다음과 같이 구하였다. 고체의 표면에 액체가 접촉하고 있는 계에 있어서, 해당 액체의 표면 자유 에너지, 고체의 표면 자유 에너지 및 접촉각의 관계는 하기 수학식 2로 표시되는 식에 의해 나타낸다.

수학식 2

$$(1 + \cos\theta) \times \gamma_L = 2(\gamma_s^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \times \gamma_L^p)^{1/2}$$

γ_L : 액체의 표면 자유 에너지

γ_L^d : 액체의 표면 자유 에너지의 분산값

γ_L^p : 액체의 표면 자유 에너지의 극성값

γ_s^d : 고체의 표면 자유 에너지의 분산값

γ_s^p : 고체의 표면 자유 에너지의 극성값

θ : 접촉각

20°C 의 조건하에 있어서, 순수한 물에 대해서는 $\gamma_L=72.8$, $\gamma_L^d=21.8$ 및 $\gamma_L^p=51.0$ (단위는 전부 dyn/cm)이며 요오드화메틸렌에 대해서는 $\gamma_L=50.8$, $\gamma_L^d=49.5$ 및 $\gamma_L^p=1.3$ 이다. 이들 값을 수학식 2에 대입하면 순수한 물의 경우에는 하기 수학식 3이 얻어지고, 요오드화메틸렌의 경우에는 하기 수학식 4가 얻어진다. 여기서 θ_1 및 θ_2 는 각각 순수한 물 및 요오드화메틸렌의 접촉각이다.

수학식 3

$$(1 + \cos\theta_1) \times 72.8 = 2(\gamma_s^d \times 21.8)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \times 51.0)^{1/2}$$

수학식 4

$$(1 + \cos\theta_2) \times 50.8 = 2(\gamma_s^d \times 49.5)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \times 1.3)^{1/2}$$

따라서, 상기 수학식 3 및 수학식 4에 접촉각의 측정치를 대입하고, 이 연립방정식으로부터 γ_s^d 및 γ_s^p 를 구하고, 하기 수학식 5에 의해 막의 표면 자유 에너지 γ_s 를 구하였다.

수학식 5

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

접촉각은 접촉각 측정 장치 「CA-A형」(교와 가이멘 가가꾸(주) 제품)을 사용하여, 물 또는 요오드화메틸렌을 막 위에 4 마이크로리터 적가하고 1 분 경과 후의 접촉각을 측정함으로써 구하였다.

(전압 유지율)

60 ℃의 고온조 중에 액정 표시 소자를 10 분간 방치하고, 방치 후의 액정 표시 소자의 전압 유지율(프레임 주기 16.7 ms)을 「VHR-1」(도요테크니카사 제품)을 사용하여 측정하였다.

(신뢰성 시험)

70 ℃의 항온조 중에 액정 표시 소자를 넣어, 구동파형 발생 장치 「Function/arbitrary waveform generator」(Hewlett Packard사 제품)로 24 시간 연속 구동시킨 후, 콘트라스트 얼룩, 표시 결손의 유무를 확인한다.

<합성예 1>

테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로헵틸아세트산 이무수물 224.17 g (1 몰) 및 디아민 화합물로서 p-페닐렌디아민 108.14 g (1 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈 4500 g에 용해시켜 60 ℃에서 6 시간 반응시켰다. 이어서, 반응 용액을 매우 과량의 메틸알코올 중에 부어 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후 메틸알코올로 세정하고 감압하 40 ℃로 15 시간 건조시킴으로써 대수 점도 0.90 dl/g, 이미드화율 0 %의 폴리아믹산(이것을 「폴리아믹산(A-1)」이라 함) 410 g을 얻었다.

<합성예 2>

합성예 1에서 얻어진 폴리아믹산 30 g을 N-메틸-2-피롤리돈 570 g에 용해시켜 피리딘 23.4 g 및 무수 아세트산 18.1 g을 첨가하여 110 ℃에서 4 시간 탈수 폐환시키고, 상기와 동일하게 하여 침전, 세정 및 감압하여 대수 점도 0.85 dl/g, 이미드화율 100 %의 폴리이미드(이것을 「폴리이미드(B-1)」라 함) 17.5 g을 얻었다.

<합성예 3>

합성예 1에 있어서, 디아민을 4,4'-디아미노디페닐메탄 198.27 g (1 몰)으로 대체한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산(이것을 「폴리아믹산(A-2)」라 함)를 얻고, 이것을 사용하여 합성예 2와 마찬가지로 하여 이미드화 반응을 하여 대수 점도 1.16 dl/g의 폴리이미드(이것을 「폴리이미드(B-2)」라 함) 22.2 g을 얻었다.

<합성예 4>

합성예 1에 있어서 테트라카르복실산 이무수물을 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 196.12 g (1 몰)로 한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산(이것을 「폴리아믹산(A-3)」라 함) 420 g을 얻었다.

<합성예 5>

합성예 1에 있어서 테트라카르복실산 이무수물을 피로멜리트산 무수물 109.06 g (0.5 몰) 및 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 98.06 g (0.5 몰)으로 대체한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산(이것을 「폴리아믹산(A-4)」라 함) 485 g을 얻었다.

<합성예 6>

합성에 1에 있어서, 디아민을 p-페닐렌디아민 54.7 g (0.5 몰)과 4,4'-디아미노디페닐메탄 99.14 g (0.5 몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-5)」라 함)을 얻고, 이것을 사용하여 합성에 2와 마찬가지로 하여 이미드화 반응을 행하여 대수 점도 1.08 dl/g의 폴리아미드 (이것을 「폴리아미드 (B-3)」라 함) 21 g을 얻었다.

<합성에 7>

합성에 1에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물을 피로멜리트산 무수물 109.06 g (0.5 몰) 및 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 98.06 g (0.5 몰)로 대체하고, 디아민을 p-페닐렌디아민 54.7 g (0.5 몰)과 4,4'-디아미노디페닐메탄 99.14 g (0.5 몰)으로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-6)」라 함)을 얻었다.

<합성에 8>

합성에 1에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물을 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물 224.00 g (1.0 몰)으로 대체하고, 디아민을 4,4'-디아미노디페닐 메탄 99.14 g (0.5 몰) 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 205.26 g (0.5몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-7)」라 함) 385 g을 얻었다.

<합성에 9>

합성에 1에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물을 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물 224.00 g (1.0 몰)으로 하고, 디아민을 4,4'-디아미노디페닐 메탄 158.62 g (0.8몰) 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 82.10 g (0.2몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-8)」라 함) 406 g을 얻었다.

<합성에 10>

테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 224.17 g (0.5 몰), 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온 157.14 g (0.5 몰) 및 디아민 화합물로서 p-페닐렌디아민 94.62 g (0.875 몰), 2,2-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐 32.02 g (0.1 몰), 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 6.43 g (0.01 몰), 4-아미노페닐옥타데실에테르 4.04 g (0.015 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈 4500 g에 용해시켜, 60 ℃에서 6 시간 반응시켰다. 이어서, 반응 용액을 매우 과량의 메틸알코올에 부어 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후, 메틸알코올로 세정하고 감압하, 40 ℃에서 15 시간 건조시킴으로써 대수 점도 0.87 dl/g, 이미드화율 0 %의 폴리아믹산 410 g을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 30 g을 N-메틸-2-피롤리돈 570 g에 용해시키고, 피리딘 23.4 g 및 무수 아세트산 18.1g을 첨가하여 110 ℃에서 4 시간 탈수 폐환시키고, 상기와 마찬가지로 하여 침전, 세정 및 감압하여 대수 점도 0.80 dl/g, 이미드화율 100 %의 폴리아미드 (이것을 「폴리아미드 (B-4)」라 함) 17.5 g을 얻었다.

<합성에 11>

테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 224.17 g (0.5 몰), 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온 157.14 g (0.5 몰) 및 디아민 화합물로서 p-페닐렌디아민 94.62 g (0.875 몰), 비스아미노프로필테트라메틸디실록산 24.85 g (0.1 몰), 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 6.43 g (0.01 몰), 4-아미노페닐옥타데실에테르 4.04 g (0.015 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈 4500 g에 용해시켜 60 ℃에서 6 시간 반응시켰다. 이어서, 반응 용액을 매우 과량의 메틸알코올에 부어 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후, 메틸알코올로 세정하고 감압하, 40 ℃에서 15 시간 건조시킴으로써 대수 점도 0.82 dl/g, 이미드화율 0 %의 폴리아믹산 370 g을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 30 g을 N-메틸-2-피롤리돈 570 g에 용해시키고, 피리딘 23.4 g 및 무수 아세트산 18.1 g을 첨가하고 110 ℃에서 4 시간 탈수 폐환시키고, 상기와 같이 하여 침전, 세정 및 감압하여 대수 점도 0.77 dl/g, 이미드화율 100 %의 폴리아미드 (이것을 「폴리아미드 (B-5)」라 함) 18.5 g을 얻었다.

<합성에 12>

합성에 1에 있어서 테트라카르복실산 이무수물을 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 196.12 g (1.0 몰), 디아민을 4,4-디아미노디페닐에테르 200.2 g (1.0 몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-9)」라 함) 485 g을 얻었다.

<합성에 13>

합성에 1에 있어서 테트라카르복실산 이무수물을 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 196.12 g (1.0 몰), 디아민을 2,2-디메틸-4,4-디아미노비페닐 212 g (1.0 몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-10)」라 함) 475 g을 얻었다.

<합성에 14>

합성에 5에 있어서 디아민을 테트라카르복실산 이무수물로서 2,3,5-트리카르복시시클로펜타아세트산 이무수물 112.09 g (0.5 몰) 및 피로멜리트산 무수물 109.06 g (0.5 몰), 디아민 화합물로서 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 410.52 g (1.0 몰)을 이용한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 대수 점도가 0.83 dl/g의 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-11)」이라 함) 300 g을 얻고, 이것을 사용하여 합성에 2와 마찬가지로 이미드화 반응을 하여 대수 점도 1.28 dl/g의 폴리이미드 (이것을 「폴리이미드 (B-6)」이라 함)를 얻었다.

<합성에 15>

테트라카르복실산 이무수물로서 피로멜리트산 무수물 218.12 g (1 몰), 및 디아민 화합물로서 p-페닐렌디아민 108.14 g (1몰)을 사용한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 대수 점도가 1.95 dl/g의 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-12)」라 함) 276 g을 얻었다.

<합성에 16>

합성에 5에 있어서, 디아민을 4,4-디아미노디페닐에테르 200.2 g (1.0몰)로 대체한 것 이외에는 합성에 5와 마찬가지로 하여 대수 점도 0.9 dl/g의 폴리아믹산 (이것을 「폴리아믹산 (A-13)」이라 함) 380 g을 얻었다.

<합성에 17>

테트라카르복실산 이무수물로서 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온 300.3 g (1 몰), 디아민으로서 p-페닐렌디아민 97.2 g (0.9 몰) 및 1-헥사데칸옥시-2,4-디아미노벤젠 34.8 g (0.1몰)을 사용한 것 이외에는 합성에 1과 마찬가지로 하여 폴리아믹산을 얻고, 또한 합성에 2와 마찬가지로 하여 이미드화율 100 %, 대수 점도 0.43 dl/g의 폴리이미드 (이것을 「폴리이미드 (B-7)」라 함) 295 g을 얻었다.

<실시에 1>

합성에 1에서 얻어진 폴리아믹산 (A-1)을 N-메틸-2-피롤리돈/γ-부티로락톤 (1/9) 혼합 용매에 용해시켜 고형분 농도 4 중량%의 용액을 제조하고 이 용액을 공경 1 μm의 필터를 사용하여 여과하여 액정 배향제를 제조하였다. 상기 액정 배향제를 실리콘 웨이퍼상에 도포하고 180 °C의 핫 플레이트로 10 분간 건조 후 FT-IR 분석을 한 결과, 이미드화율은 약 95 %이었다. 또한 유리 기판상에 형성된 액정 배향막에 대한 물 및 디요오도메탄의 접촉각으로부터 계산한 표면 장력의 극성값은 12 dyn/cm이었다. 또한 상기 액정 배향제를 액정 배향막 도포용 인쇄기를 사용하여 ITO막으로 이루어진 투명 전극이 부착된 유리 기판의 투명 전극면에 도포하고 180 °C의 핫 플레이트상에서 10 분간 건조하고 건조 평균 막 두께 500 옹스트롬의 피막을 형성하였다. 이 피막에 레이온제 천을 감은 롤을 갖는 러빙기로 롤 회전수 400 rpm, 스테이지의 이동 속도 3 cm/초, 실의 압입 길이 0.4 mm으로 러빙 처리하였다. 상기 배향막 도포 기판을 이소프로필알코올 중에 1 분간 침지시킨 후, 쌍방의 기판을 100 °C의 핫 플레이트상에서 5 분간 건조하였다. 이어서, 한 쌍의 러빙 처리된 액정 협지된 기판의 액정 배향막을 갖는 각각의 외테두리에 직경 5.5 μm의 산화알루미늄구가 들어 있는 에폭시 수지 접착제를 도포한 후 한 쌍의 액정 협지된 기판을 액정 배향막면이 서로 대향하도록 겹쳐서 압착하여 접착제를 경화시켰다. 이어서, 액정 주입구를 통해 한 쌍의 기판 사이에 네마틱 액정 (머크사 제품, MLC-6221)을 충전한 후, 아르케 광경화 접착제로 액정 주입구를 밀봉하고 기판의 외측의 양면에 편광판을 접합시켜 액정 표시 소자를 제작하였다. 전압 유지율은 99 %라는 높은 값을 나타내고, 신뢰성 시험 후 콘트라스트 얼룩 및 표시 결손은 확인되지 않았다.

<실시예 2 내지 20 및 비교예 1 내지 5>

합성에 2 내지 17에서 얻어진 폴리아믹산 및(또는) 폴리이미드를 사용하고 액정 배향막의 건조 온도를 변경시킴으로써 액정 배향막의 이미드화율이나 표면 장력의 극성값을 변경시킨 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 표시 소자를 제작하였다. 또 실시예 13, 14, 17, 18, 19, 20 및 비교예 4 및 5에 있어서, 폴리아믹산과 폴리이미드는 폴리아믹산 : 폴리이미드=4:1 (중량비)이 되는 비율로 사용하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예	중합체	건조온도 (°C)	이미드화율 (%)	표면장력극성항 (dyn/cm)	전압유지율 (%)	신뢰성
2	B-1	180	100	14.3	99	양호
3	A-2	180	40	12.5	97	양호
4	A-2	230	50	13.1	98	양호
5	B-2	180	100	15.3	99	양호
6	A-4	180	50	10.2	96	양호
7	A-4	230	65	11.2	97	양호
8	A-5	180	35	12.1	94	양호
9	A-5	230	51	12.5	95	양호
10	B-3	180	100	13.8	99	양호
11	A-6	180	52	11.1	96	양호
12	A-6	230	65	12.3	97	양호
13	A-6,B-1	180	55	11.8	99	양호
14	A-6,B-1	230	60	12	98	양호
15	A-7	230	55	12.8	94	양호
16	A-8	230	50	13.1	97	양호
17	A-9,B-5	200	45	11.5	99	양호
18	A-9,B-6	200	55	12.3	99	양호
19	A-10,B-5	200	50	11.8	99	양호
20	A-10,B-6	200	50	11.7	99	양호
비교예	1 A-12	180	55	7.8	90	콘트라스트 열폭
	2 A-11	180	28	6.9	90	콘트라스트 열폭
	3 B-6	180	100	8.6	92	표시 결손
	4 A-6,B-6	180	55	9.8	95	콘트라스트 열폭
	5 A-13,B-7	200	45	7.5	98	콘트라스트 열폭

발명의 효과

본 발명의 액정 배향막을 사용하여 액정 표시 소자를 제작하는 경우, 높은 전압 유지율을 나타내고, 콘트라스트 열폭 및 표시 결손이 없는 신뢰성이 우수한 표시 소자를 제작할 수 있다.

본 발명의 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는 TN형 및 STN형 액정 표시 소자에 적절하게 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 사용하는 액정을 적절하게 선택함으로써 SH (Super Homeotropic)형, IPS (In-Plane Switching)형, 강유전성 및 반강유전성의 액정 표시 소자 등에도 적절하게 사용할 수 있다.

또한 본 발명의 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는 각종 장치에 유효하게 사용할 수 있는데, 예를 들면 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상 시계, 계수 표시판, 워드 프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 텔레비전 등의 표시 장치에 사용된다.

专利名称(译)	液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	KR100719425B1	公开(公告)日	2007-05-18
申请号	KR1020000074533	申请日	2000-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	TOKUHISA HIROAKI 도꾸히사히로아끼 TSUCHIYA HAJIME 쯔찌야하지메 OBI MASAKI 오비마사끼		
发明人	도꾸히사,히로아끼 쯔찌야,하지메 오비,마사끼		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10 G02F1/1345		
CPC分类号	C08G73/10 C08L79/08 C09K19/56 G02F1/133719 G02F1/133723		
代理人(译)	CHU , 晟敏		
优先权	1999349864 1999-12-09 JP		
其他公开文献	KR1020010062253A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供由聚酰胺酸和聚酰亚胺形成的液晶取向膜，以显示出良好的取向特性，并具有高的电压保持率。

