



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0049336
(43) 공개일자 2012년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/137 (2006.01) C09K 19/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7006559
(22) 출원일자(국제) 2010년08월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/064981
(87) 국제공개번호 WO 2011/025054
국제공개일자 2011년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-198596 2009년08월28일 일본(JP)

(71) 출원인
고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠
일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고
제이엔씨 석유 화학 주식회사
일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
(72) 발명자
기쿠치 히로쓰구
일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠내
야마모토 신이치
일본 지바현 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

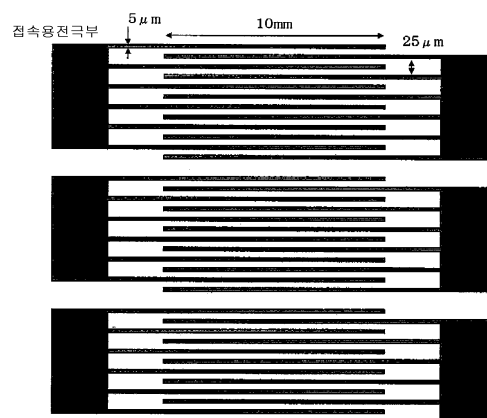
전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 발명의 명칭 액정 표시 소자 및 상기 소자에 사용되는 기관

(57) 요약

서로 대향 배치되는 2개 이상의 기관과 이들 기관 사이에 블루상(blue phase)을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기관으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 5 mJm^{-2} 미만인 기관; 및 서로 대향 배치되는 2개 이상의 기관과 이들 기관 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기관으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 $5 \sim 20 \text{ mJm}^{-2}$ 이며, 상기 기관 표면에 있어서의 상기 액정 재료의 등방상(等方相)과의 접촉각이 50° 이하인 기관.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하세바 야스히로

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내

구니노부 다카후미

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내

특허청구의 범위

청구항 1

서로 대향 배치되는 2개 이상의 기판과 이들 기판 사이에 블루상(blue phase)을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기판으로서,

상기 액정 재료와 접촉하는 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 5 mJm^{-2} 미만인, 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 3 mJm^{-2} 이하인, 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 2 mJm^{-2} 이하인, 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면의 전체 표면 자유 에너지가 30 mJm^{-2} 이하인, 기판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면에 있어서의 물과의 접촉각이 10° 이상인, 기판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

실란 커플링 처리된, 기판.

청구항 7

서로 대향 배치되는 2개 이상의 기판과 이들 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기판으로서,

상기 액정 재료와 접촉하는 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 $5 \sim 20 \text{ mJm}^{-2}$ 이며, 상기 기판 표면에 있어서의 상기 액정 재료의 등방상(等方相)과의 접촉각이 50° 이하인, 기판.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 $5 \sim 15 \text{ mJm}^{-2}$ 이며, 접촉각이 30° 이하인, 기판.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

등방상의 액정 재료의 상기 기판 표면에 있어서의 접촉각이 20° 이하인, 기판.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

등방상의 액정 재료의 상기 기판 표면에 있어서의 접촉각이 $5\sim 10^\circ$ 인, 기판.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면의 전체 표면 자유 에너지가 30 mJm^{-2} 이상인, 기판.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면에 있어서의 물과의 접촉각이 10° 이상인, 기판.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면이 실란 커플링 처리된, 기판.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 표면이 러빙(rubbing) 처리된, 기판.

청구항 15

기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 한쪽 또는 양쪽의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기판의 하나 이상이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 기판이며, 상기 액정 재료의 블루상의 격자면이 단일인, 소자.

청구항 16

기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 한쪽 또는 양쪽의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기판의 하나 이상이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 기판이며, 상기 액정 재료의 블루상 I의 격자면이 단일인, 소자.

청구항 17

기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 한쪽 또는 양쪽의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기판의 하나 이상이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 기판이며,

블루상 I의 (110)면으로부터의 회절만이 관찰되는, 소자.

청구항 18

기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 한쪽 또는 양쪽의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기판의 하나 이상이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 기판이며, 블루상 II의 (110)면으로부터의 회절만이 관찰되는, 소자.

청구항 19

기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 한쪽 또는 양쪽의 기판에 설치된 전극을 통

하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기관의 하나 이상이 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 기관이며, 블루상 I의 (110)면 또는, (200)면으로부터의 회절이 관찰되는, 소자.

청구항 20

기관 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기관의 한쪽 또는 양쪽의 기관에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기관의 하나 이상이 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 기관이며, 블루상 II의 (110)면으로부터의 회절만이 관찰되는, 소자.

청구항 21

기관 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기관의 한쪽 또는 양쪽의 기관에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,

상기 기관의 하나 이상이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 기관이며, 블루상 I의 (110)면으로부터의 회절만이 관찰되고, 또한 상기 (110)면으로부터의 회절광의 파장이 700?1000 nm인, 소자.

청구항 22

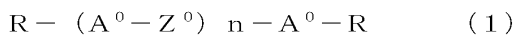
제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 상기 액정 재료 전체에 대하여, 1?40 중량%의 키랄제와 함께 60?99 중량%의 광학 활성이 아닌 액정 재료를 포함하고, 광학적으로 등방성의 액정상을 발현하는, 소자.

청구항 23

제15항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 광학 활성이 아닌 상기 액정 재료가 하기 식 (1)로 표시되는 화합물 중 어느 하나, 또는 하기 식 (1)로 표시되는 화합물로부터 선택된 2개 이상의 화합물로 이루어지는 액정 조성물을 포함하는, 소자:

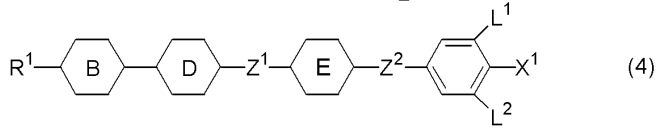
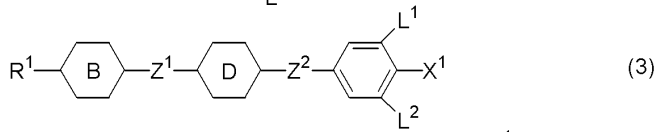
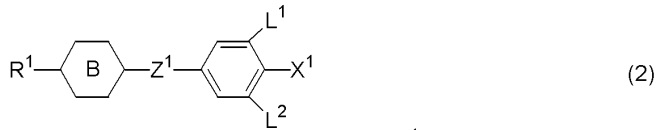


(식 (1) 중, A^0 는 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3?8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이지만, 이들 환 중 적어도 1개의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로젠화 알킬로 치환되어도 되고, $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-NH-$ 로 치환되어도 되고, $-CH=$ 는 $-N=$ 으로 치환되어도 되어도 되며; R은 독립적으로, 수소, 할로젠, $-CN$, $-N=C=O$, $-N=C=S$, 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 상기 알킬 중의 임의의 $-CH_2-$ 는, $-O-$, $-S-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CF-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고, 상기 알킬 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되며; Z^0 는 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1?8의 알킬렌이지만, 임의의 $-CH_2-$ 는, $-O-$, $-S-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CSO-$, $-OCS-$, $-N=N-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N(O)=N-$, $-N=N(O)-$, $-CH=CH-$, $-CF=CF-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고, 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되며; n은 1 내지 5이다).

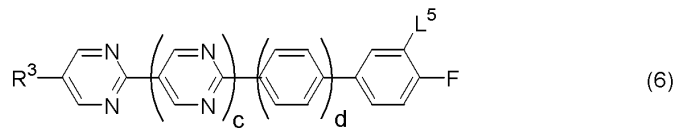
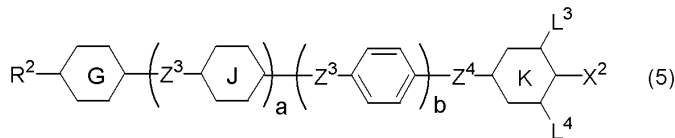
청구항 24

제23항에 있어서,

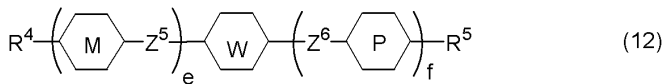
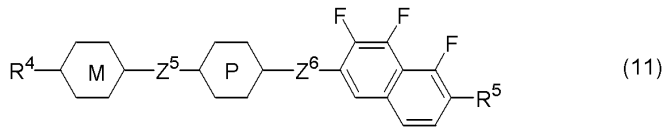
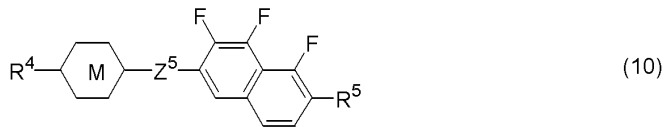
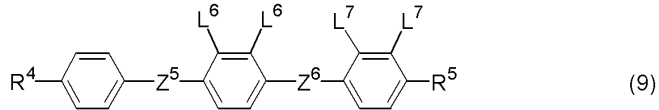
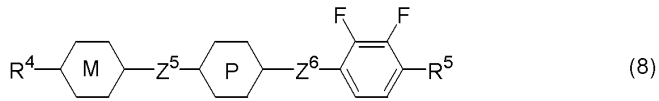
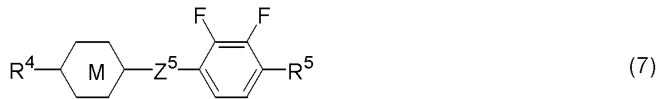
상기 액정 재료가, 하기 식 (2)?(15)의 각각으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 함유하는, 소자:



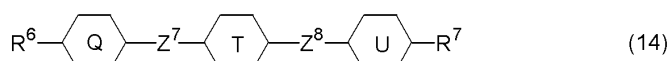
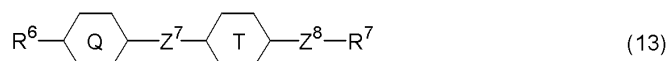
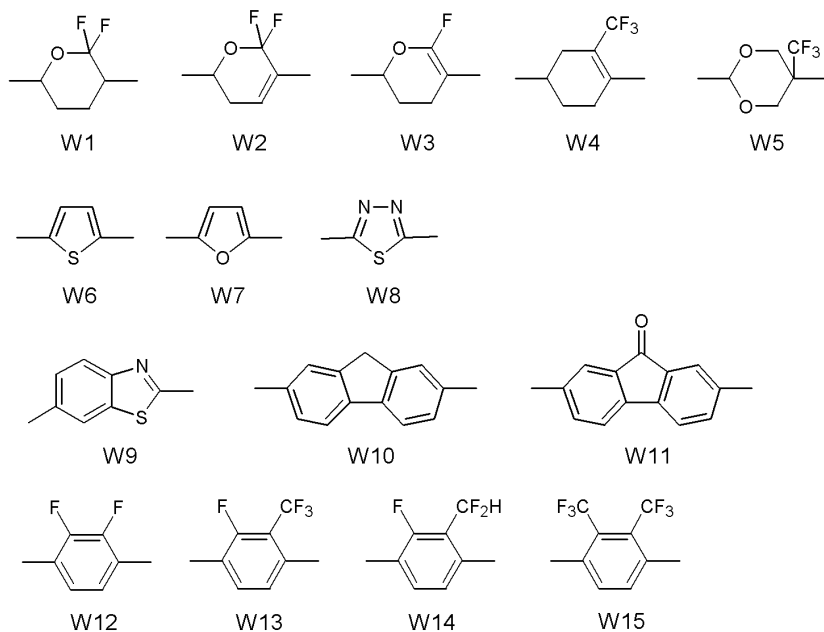
(식 (2)~(4) 중, R^1 은 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; X^1 은 불소, 염소, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $-\text{OCHF}_3$ 또는 $-\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$ 이며; 환 B 및 환 D는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며, 환 E는 1,4-시클로헥실렌 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{COO}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ 또는 단일 결합이며; 그리고, L^1 및 L^2 는 독립적으로 수소 또는 불소임)



(식 (5), 및 (6) 중, R^2 및 R^3 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; X^2 는 $-\text{CN}$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ 이며; 환 G는 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이며; 환 J는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; 환 K는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일 또는 1,4-페닐렌이며; Z^3 및 Z^4 는, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 또는 단일 결합이며; L^3 , L^4 및 L^5 는 독립적으로 수소 또는 불소이며; 그리고, a, b, c 및 d는 독립적으로 0 또는 1임)



(식 (7)~(12) 중, R^4 및 R^5 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 또는 R^5 는 불소라도 되고; 환 M 및 환 P는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 옥타하이드로나프탈렌-2,6-디일이며; Z^5 및 Z^6 는 독립적으로 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{SCO}-$ 또는 단일 결합이며; 그리고, L^6 및 L^7 은 독립적으로 수소 또는 불소이며, L^6 와 L^7 중 적어도 1개는 불소이며, 환 W는 독립적으로, 하기에 나타낸 W1~W15이며; 그리고, e 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이지만, e 및 f는 동시에 0이 되지는 않음)

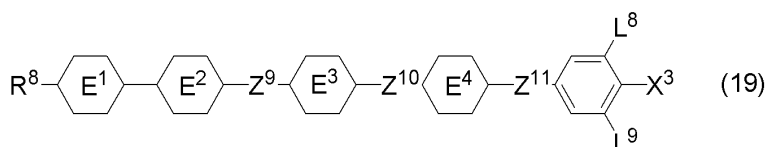
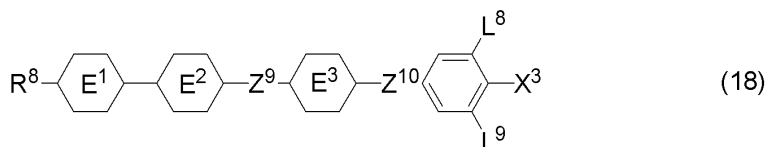
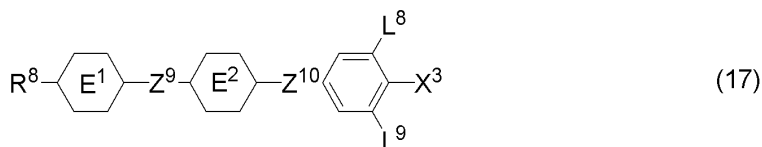
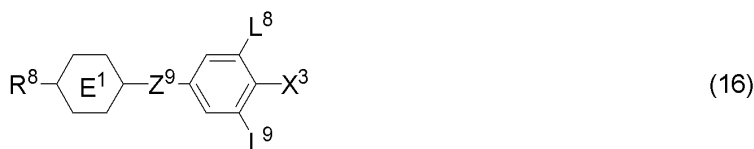


(식 (13)~(15) 중, R^6 및 R^7 은 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; 환 Q, 환 T 및 환 U는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; 그리고, Z^7 및 Z^8 은 독립적으로 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 또는 단일 결합임).

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 액정 재료가, 하기 식 (16), 식 (17), 식 (18) 및 식 (19)의 각각으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 더 함유하는, 소자:

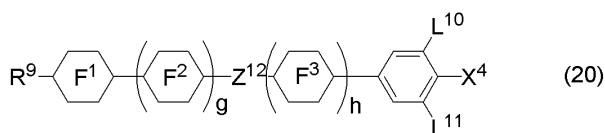


(식 (16)~(19) 중, R^8 은 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 상기 알킬, 상기 알케닐 및 상기 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 로 치환되어도 되고; X^3 는 불소, 염소, $-\text{SF}_5$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, 또는 $-\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$ 이며; 환 E^1 , 환 E^2 , 환 E^3 및 환 E^4 는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일이며; Z^9 , Z^{10} 및 Z^{11} 은 독립적으로, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 또는 단일 결합이며, 단, 환 E^1 , 환 E^2 , 환 E^3 및 환 E^4 중 어느 하나가 3-클로로-5-플루오로-1,4-페닐렌일 때는, Z^9 , Z^{10} 및 Z^{11} 은 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 는 되지 않으며; L^8 및 L^9 는 독립적으로, 수소 또는 불소임).

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서,

하기 식 (20)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 더 함유하는, 소자:



(식 (20) 중, R^9 은 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 상기 알킬, 상기 알케닐 및 상기 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 로 치환되어도 되고; X^4 는 $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 이며; 환 F^1 , 환 F^2 및 환 F^3 는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이며; Z^{12} 는 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 또는 단일 결합이며; L^{10} 및 L^{11} 은 독립적으로, 수소 또는 불소이며; g 는 0, 1 또는 2이며, h 는 0 또는 1이며, $g+h$ 는 0, 1 또는 2이다).

청구항 27

제15항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 적어도 하나의 산화 방지제 및/또는 자외선 흡수제를 함유하는, 소자.

청구항 28

제15항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 상기 액정 재료 전체에 대하여, 1?20 중량%의 키랄제를 포함하는, 소자.

청구항 29

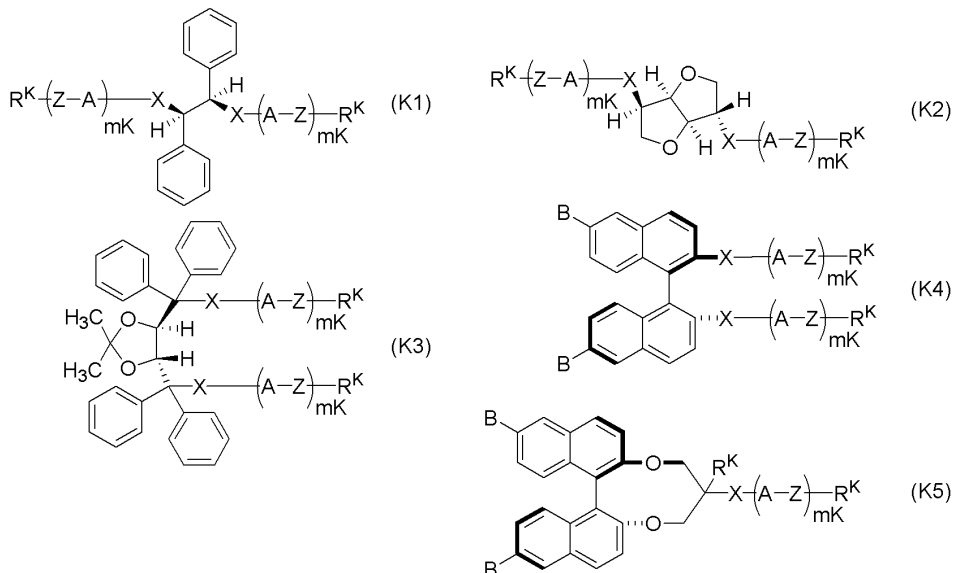
제15항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 상기 액정 재료 전체에 대하여, 1?10 중량%의 키랄제를 포함하는, 소자.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서,

상기 키랄제가, 하기 식 (K1)?(K5) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는, 소자:



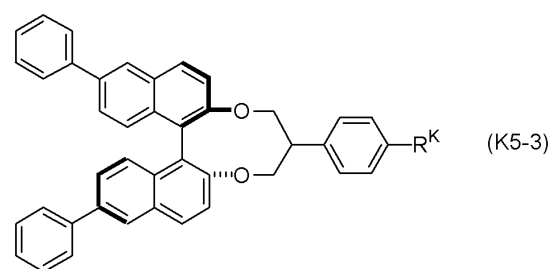
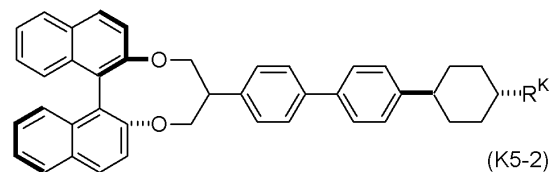
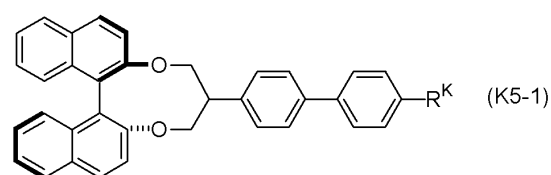
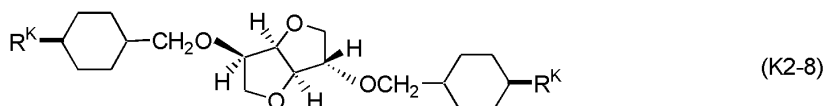
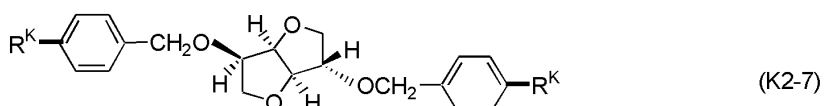
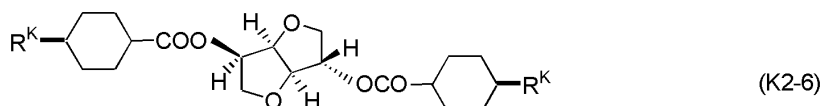
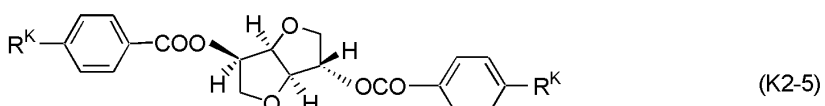
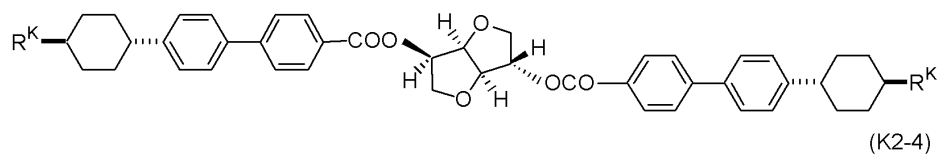
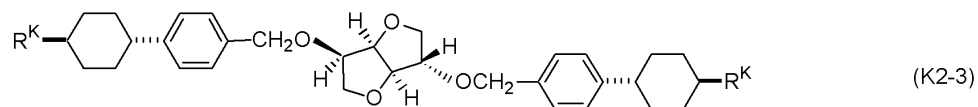
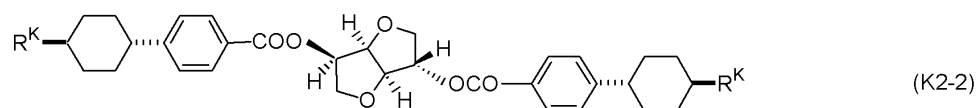
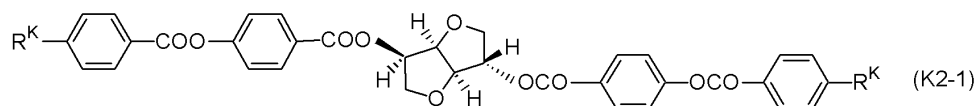
(식 (K1)?(K5) 중, R^{K} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, $-\text{CN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 상기 알킬 중의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 상기 알킬 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; A는 각각 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환 중의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로 알킬로 치환되어도 되고, 이들 환 중의 CH_2- 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, 이들 환 중의 $\text{CH}=\text{}$ 는 $-\text{N}=\text{}$ 으로 치환되어도 되고; B는 독립적으로, 수소, 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬, 탄소수 1?3의 할로 알킬, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로 알킬로 치환되어도 되고, $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, $-\text{CH}=\text{}$ 는 $-\text{N}=\text{}$ 으로 치환되어도 되고; Z는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 탄소수 1?8의 알킬렌이지만, 상기 알킬렌 중의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CSO}-$, $-\text{OCS}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 상기 알킬렌 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; X는 단일 결합, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이며; mK 는 1?4의 정수임).

청구항 31

제28항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 키랄제가, 하기 식 (K2-1)?(K2-8) 및 (K5-1)?(K5-3) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상

포함하는, 소자:



(식 (K2-1)~(K2-8) 및 (K5-1)~(K5-3) 중, R^K는 각각 독립적으로, 탄소수 3~10의 알킬이며, 상기 알킬 중의 환에

인접하는 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 되고, 상기 알킬 중의 임의의 $-CH_2-$ 는, $-CH=CH-$ 로 치환하여도 됨).

청구항 32

제15항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가, 70°C ~ 20°C 의 온도에 있어서 키랄 네마틱상을 나타내고, 상기 온도 범위 중 적어도 일부에 있어서 나선 피치가 700 nm 이하인, 소자.

청구항 33

제15항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가 중합성 모노머를 더 포함하는, 소자.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 중합성 모노머가 광중합성 모노머 또는 열중합성 모노머인, 소자.

청구항 35

제15항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 재료가 고분자/액정 복합 재료인, 소자.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 고분자/액정 복합 재료는, 상기 액정 재료 중의 중합성 모노머를 중합시켜 얻어지는, 소자.

청구항 37

제35항에 있어서,

상기 고분자/액정 복합 재료는, 상기 액정 재료 중의 중합성 모노머를 비액정 등방상 또는 광학적으로 등방성의 액정상에서 중합시켜 얻어지는, 소자.

청구항 38

제35항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자/액정 복합 재료에 포함되는 고분자는 메소겐(mesogen) 부위를 가지는, 소자.

청구항 39

제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자/액정 복합 재료에 포함되는 고분자는 가교 구조를 가지는, 소자.

청구항 40

제35항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자/액정 복합 재료가, 액정 조성물을 60~99 중량%, 및 고분자를 1~40 중량% 포함하는, 소자.

청구항 41

제15항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 한쪽 상기 기관이 투명하며, 상기 기관의 외측에 편광판이 배치된, 소자.

청구항 42

제15항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전계 인가 수단이, 적어도 2방향으로 전계를 인가할 수 있는, 소자.

청구항 43

제15항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기판이 서로 평행하게 배치되어 있는, 소자.

청구항 44

제15항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전극이 매트릭스형으로 배치된 화소 전극이며, 각각의 상기 화소가 액티브 소자를 구비하고, 상기 액티브 소자가 박막 트랜지스터(TFT)인, 소자.

청구항 45

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 기판에 사용되는 폴리이미드 수지 박막.

청구항 46

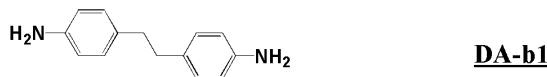
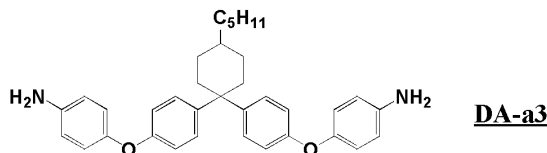
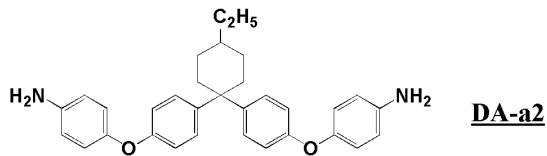
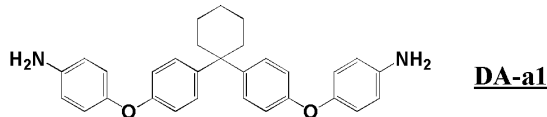
제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 기판에 사용되는 폴리이미드 수지 박막.

청구항 47

제46항에 있어서,
측쇄(側鎖) 구조를 가지는 디아민 A, 측쇄 구조를 가지지 않는 디아민 B, 지환식(脂環式) 테트라카르복시산 이무수물 C, 및 방향족 테트라카르복시산 이무수물 D로부터 얻어지는 폴리이미드 수지 박막.

청구항 48

제47항에 있어서,
측쇄 구조를 가지는 상기 디아민 A가 하기 식 DA-a1?DA-a3으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물이며, 측쇄 구조를 가지지 않는 디아민 B가 하기 식 DA-b1으로 표시되는 화합물이며, 지환식 테트라카르복시산 이무수물 C가 하기 식 AA-c1으로 표시되는 화합물이며, 방향족 테트라카르복시산 이무수물 D가 식 AA-d1으로 표시되는 화합물인, 폴리이미드 수지 박막:



청구항 49

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 기판에 사용되는 유기 실란 박막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 소자 및 상기 소자에 사용되는 기판에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 블루상(blue phase)을 발현하는 액정 재료를 사용한 액정 표시 소자 및 상기 소자에 사용되는 기판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 조성물을 사용한 액정 표시 소자는, 시계, 탁상용 계산기, 워드프로세서 등의 디스플레이에 널리 이용되고 있다. 이들 액정 표시 소자는 액정 화합물의 굴절을 이방성, 유전율 이방성 등을 이용한 것이다. 액정 표시 소자에 있어서의 동작 모드로서는, 주로 1장 이상의 편광판을 이용하여 표시하는 PC(phase change), TN(twisted nematic), STN(super twisted nematic), BTN(Bistable twisted nematic), ECB(electrically controlled birefringence), OCB(optically compensated bend), IPS(in-plane switching), VA(vertical alignment) 등이 알려져 있다. 또한, 최근에는 광학적으로 등방성의 액정상에 있어서 전기장(electric field)을 인가하여, 전기 복굴절(electric birefringence)을 발현시키는 모드도 활발하게 연구되고 있다(특허 문헌 1?9, 비특허 문헌 1?3).

[0003] 또한, 광학적으로 등방성 액정상의 하나인 블루상에 있어서의 전기 복굴절을 이용한 파장 가변 필터, 파면 제어 소자, 액정 렌즈, 수차(收差) 보정 소자, 개구 제어 소자, 광 헤드 장치 등이 제안되었다(특허 문헌 10?12). 소자의 구동 방식에 기초한 종류는, PM(passive matrix)과 AM(active matrix)이다. PM(passive matrix)은 스태틱(static)과 멀티플렉스(multiplex) 등으로 분류되고, AM은 TFT(thin film transistor), MIM(metal

insulator metal) 등으로 분류된다.

[0004] 블루상은, 2중 꼬임 구조(double twist structure)와 결합이 공존하는 프러스트레이션상(frustration phase)으로서 위치할 수 있다. 이는, 등방상(等方相) 근방에 미세한 온도 범위에서 발현하는 상이다. 이 블루상 중에 778 wt%의 소량의 고분자를 형성함으로써, 온도 범위는 수십 ℃ 이상으로 확대되는 것이 고분자 안정화 블루상으로서 보고되었다(비특허 문헌 1). 이것은 고분자가 블루상을 구성하는 결합에 농축됨으로써 결합이 열적으로 안정화되어 블루상이 안정되는 것으로 여겨진다.

[0005] 고분자 안정화 블루상의 표시 소자의 과제는, 콘트라스트 및 구동 전압이다. 콘트라스트의 저하는, 블루상의 3차원 주기 구조로부터 유래한 회절광이 가시역에 존재하는 경우에 발생한다. 고키랄성(high chirality) 액정을 조제하여 블루상으로부터의 회절광을 자외역에 존재시켜, 콘트라스트의 저하를 억제할 수 있지만, 그 결과 구동 전압이 상승한다. 이 구동 전압 상승은 고키랄성의 키랄 액정 조성물의 나선을 풀기 위한 임계 전압이 높은 것에 기인한다.

[0006] 복수의 회절광은, 블루상의 3차원 주기 구조로부터 유래한다. 블루상은, 2중 꼬임 구조를 3차원적으로 확장한 액정상이다. 오랜 기간 동안 블루상을 연구한 결과, 블루상의 구조는, 2중 꼬임을 직교시킨 입방 구조가 제안되어 있다. 블루상 I과 블루상 II는 각각, 체심 입방(body-centered cubic), 단순 입방의 대칭성을 가진 복잡한 계층 구조를 취한다.

[0007] 블루상에서는, 격자 구조로부터 유래하는 회절로부터, 기판에 평행한 격자면을 결정할 수 있다. 광 회절에 있어서 블루상 I은, 장파장으로부터, 격자면 110, 200, 격자면 211 등의 격자면으로부터의 회절이 나타나고, 블루상 II에 있어서는, 격자면 100, 격자면 110 등의 격자면으로부터의 회절이 나타나며, 이들 회절 현상은 하기 식(I)을 만족시킨다.

$$\lambda = \frac{2na}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (I)$$

[0008] (상기 식 중, λ 는 입사 파장, n 은 굴절율, a 는 격자 상수를 나타낸다. 또한, h , k 및 l 은 미러 지수이다.)

[0009] 블루상에서는, 복수의 반사 피크가 나타나므로, 블루상의 회절을 해석함으로써 기판에 대하여 평행하게 배향된 격자면을 특정할 수 있다.

[0010] 일반적으로, 블루상 및 고분자 안정화 블루상의 회절광은, 키랄성을 증가시킴으로써, 가시 영역으로부터 소실시킬 수 있다. 블루상의 가시 영역의 회절을 자외 영역으로 시프트시킨 무색 블루상에 의해, 무색 투명의 고분자 안정화 블루상을 얻을 수 있다. 그러나, 이 방법은, 나선을 푸는 임계 전압이 높아지고, 결과적으로 액정 표시 소자의 구동 전압이 높아지는 과제를 수반한다. 또한, 한편으로, 단순히 단일 색을 이루는 블루상도 각종 광 소자에 대한 응용이 기대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 2003-327966호 공보
(특허문헌 0002) 국제 공개 2005/90520호 팜플렛
(특허문헌 0003) 일본 특허출원 공개번호 2005-336477호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허출원 공개번호 2006-89622호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허출원 공개번호 2006-299084호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허출원 공표번호 2006-506477호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허출원 공표번호 2006-506515호 공보
(특허문헌 0008) 국제 공개 2006/063662호 팜플렛
(특허문헌 0009) 일본 특허출원 공개번호 2006-225655호 공보
(특허문헌 0010) 일본 특허출원 공개번호 2005-157109호 공보

(특허문헌 0011) 국제 공개 2005/80529호 팜플렛

(특허문헌 0012) 일본 특허출원 공개번호 2006-127707호 공보

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) Nature Materials, 1, 64, (2002)
 (비특허문헌 0002) Adv. Mater., 17, 96, (2005)
 (비특허문헌 0003) Journal of the SID, 14, 551, (2006)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 전술한 바와 같은 상황 하에서, 블루상의 구조에 기인한 원편광으로부터 유래하는 복수의 브래그(Bragg) 회절광을, 액정과 접하는 기관으로 제어하는 것이 요구되고 있다. 액정 소자에 사용되는 기관에 대하여 특정 격자면이 평행하게 향하는 블루상의 키랄성을 제어하여 블루상의 브래그 회절광을 가시외로 시프트시켜, 무색의 저구동 전압 블루상이 발현되는 액정 표시 소자가 요구되고 있다. 또한, 단일 색을 이루는 블루상을 함유하는 광 소자가 요구되고 있다. 예를 들면, 110면이 평행하게 향하게 하고, 고차의 회절광을 억제하고, 또한 격자면 110을 가시광선역으로부터 장파장 측이 되도록 키랄성을 조정하면, 저키랄성이며 콘트라스트가 높은 블루상을 조제할 수 있게 된다. 그 결과, 저키랄성에 의해, 구동 전압을 저감시킬 수 있게 된다.
- [0015] 또한, 넓은 온도 범위에서 사용이 가능하며, 짧은 응답 시간, 큰 콘트라스트 및 낮은 구동 전압을 실현할 수 있는, 블루상을 발현하는 액정 재료를 사용한 액정 표시 소자가 요구되고 있다.

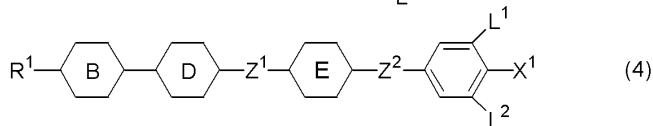
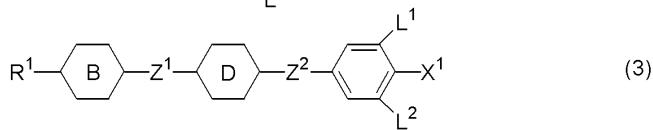
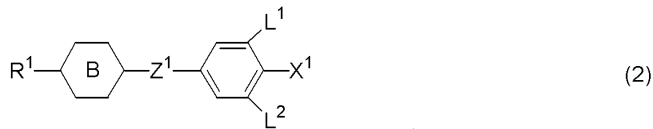
과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자들은, 검토를 거듭한 결과, 기관 표면의 표면 자유 에너지와, 상기 기관 표면에 접촉하는 액정 재료의 블루상에 있어서의 격자면 비율에 상관 관계가 있다는 새로운 사실을 발견하였다.
- [0017] 즉, 본 발명은, 이하에 나타내는, 액정 표시 소자 및 상기 소자에 사용되는 기관 등을 제공한다.
- [0018] [1] 서로 대향 배치되는 2개 이상의 기관과 이들 기관 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기관으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 5 mJm^{-2} 미만인 기관.
- [0019] [2] 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 3 mJm^{-2} 이하인, [1]에 기재된 기관.
- [0020] [3] 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 2 mJm^{-2} 이하인, [1]에 기재된 기관.
- [0021] [4] 기관 표면의 전체 표면 자유 에너지가 30 mJm^{-2} 이하인, [1]?[3] 중 어느 하나에 기재된 기관.
- [0022] [5] 기관 표면에 있어서의 물과의 접촉각이 10° 이상인, [1]?[4] 중 어느 하나에 기재된 기관.
- [0023] [6] 실란 커플링 처리된 [1]?[5] 중 어느 하나에 기재된 기관.
- [0024] [7] 서로 대향 배치되는 2개 이상의 기관과 이들 기관 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기관으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 $5?20 \text{ mJm}^{-2}$ 이며, 상기 기관 표면에 있어서의 상기 액정 재료의 등방상과의 접촉각이 50° 이하인 기관.
- [0025] [8] 기관 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분이 $5?15 \text{ mJm}^{-2}$ 이며, 접촉각이 30° 이하인, [7]에 기재된 기관.
- [0026] [9] 등방상의 액정 재료의 기관 표면에 있어서의 접촉각이 20° 이하인, [7] 또는 [8]에 기재된 기관.
- [0027] [10]

- [0028] 등방상의 액정 재료의 기판 표면에 있어서의 접촉각이 5° 이상인, [7] 또는 [8]에 기재된 기판.
- [0029] [11] 기판 표면의 전체 표면 자유 에너지가 30 mJm^{-2} 이상인 [7]?[10] 중 어느 하나에 기재된 기판.
- [0030] [12] 기판 표면에 있어서의 물과의 접촉각이 10° 이상인, [7]?[11] 중 어느 하나에 기재된 기판.
- [0031] [13] 기판 표면이 실란 커플링 처리된, [7]?[12] 중 어느 하나에 기재된 기판.
- [0032] [14] 기판 표면이 러빙(rubbing) 처리된, [7]?[13] 중 어느 하나에 기재된 기판.
- [0033] [15] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서, 상기 기판의 하나 이상이 [1]?[14] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 상기 액정 재료의 블루상의 격자면이 단일인 소자.
- [0034] [16] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0035] 상기 기판의 하나 이상이 [1]?[14] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 액정 재료의 블루상 I의 격자면이 단일인 소자.
- [0036] [17] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0037] 상기 기판의 하나 이상이 [1]?[6] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 블루상 I의 (110) 면으로부터의 회절만 관찰되는 소자.
- [0038] [18] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0039] 상기 기판의 하나 이상이 [1]?[6] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 블루상 II의 (110) 면으로부터의 회절만 관찰되는 소자.
- [0040] [19] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0041] 상기 기판의 하나 이상이 [7]?[14] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 블루상 I의 (110) 면 또는, (200) 면으로부터의 회절이 관찰되는 소자.
- [0042] [20] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0043] 상기 기판의 하나 이상이 [7]?[14] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 블루상 II의 (110) 면으로부터의 회절만 관찰되는 소자.
- [0044] [21] 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료가 배치되고, 상기 기판의 일측 또는 양측의 기판에 설치된 전극을 통하여 액정 매체에 전계를 인가하는 전계 인가 수단이 설치된 액정 표시 소자로서,
- [0045] 상기 기판의 하나 이상이 [1]?[14] 중 어느 하나에 기재된 기판이며, 블루상 I의 (110) 면으로부터의 회절만이 관찰되고, 또한 (110) 면으로부터의 회절광의 파장이 $700 \sim 1000 \text{ nm}$ 인 소자.
- [0046] [22] 액정 재료가, 액정 재료 전체에 대하여, 1?40 중량%의 키랄제와 함께 60?99 중량%의 광학 활성이 아닌 액정 재료를 포함하고, 광학적으로 등방성의 액정상을 발현하는, [15]?[21] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0047] [23] 액정 재료가, 광학 활성이 아닌 액정 재료가 식 (1)로 표시되는 화합물 중 어느 하나, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물로부터 선택된 2개 이상의 화합물로 이루어지는 액정 조성물을 포함하는, [15]?[22] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0048]
$$R - (A^0 - Z^0)_n - A^0 - R \quad (1)$$
- [0049] (식 (1) 중, A^0 는 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3?8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이지만, 이들 환 중 적어도 1개의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로겐화 알킬로 치환되어도 되고, $-CH_2-$ 는 $-O-$

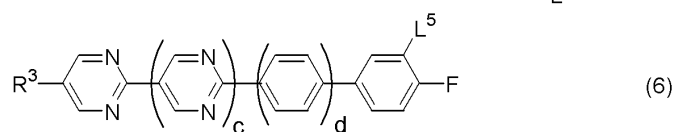
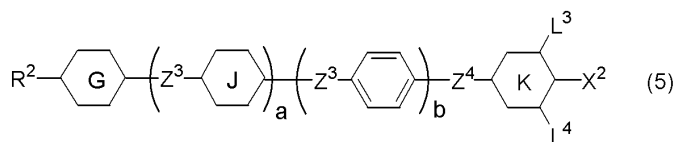
, -S- 또는 -NH-로 치환되어도 되고, -CH=는 -N=으로 치환되어도 된다; R은 독립적으로, 수소, 할로겐, -CN, -N=C=O, -N=C=S, 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 이 알킬 중의 임의의 -CH₂-는, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C-로 치환되어도 되고, 이 알킬 중의 임의의 수소는 할로겐으로 치환되어도 된다; Z⁰는 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1?8의 알킬렌이지만, 임의의 -CH₂-는, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CSO-, -OCS-, -N=N-, -CH=N-, -N=CH-, -N(O)=N-, -N=N(O)-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C-로 치환되어도 되고, 임의의 수소는 할로겐으로 치환되어도 된다; n은 1 내지 5이다.)

[0050] [24] 액정 재료가, 식 (2)?(15)의 각각으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 함유하는 [23]에 기재된 소자.



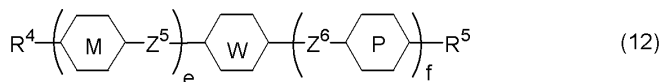
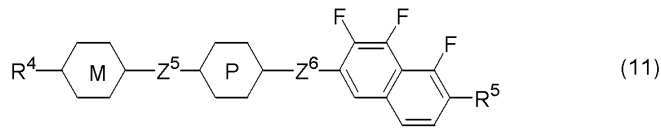
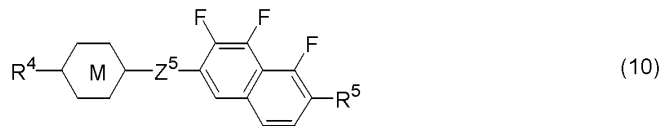
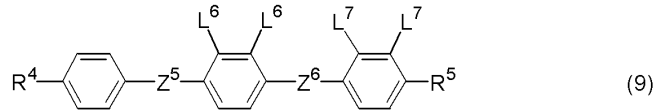
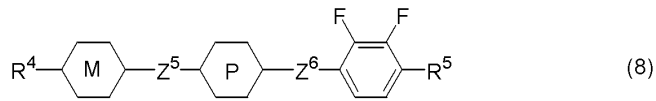
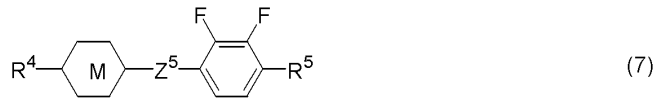
[0051]

[0052] (식 (2)?(4) 중, R¹은 탄소수 1?10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 -CH₂-는 -O- 또는 -CH=CH-로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; X¹은 불소, 염소, -OCF₃, -OCHF₂, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₂CHF₂, -OCHF₃ 또는 -OCF₂CHF₂CF₃이며; 환 B 및 환 D는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며, 환 E는 1,4-시클로헥실렌 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; Z¹ 및 Z²는 독립적으로 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -COO-, -C≡C-, -(C≡C)₂-, -(C≡C)₃-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -CH₂O- 또는 단일 결합이며; 그리고, L¹ 및 L²는 독립적으로 수소 또는 불소이다.)



[0053]

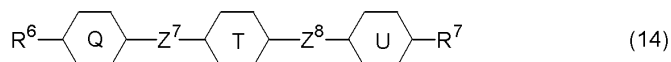
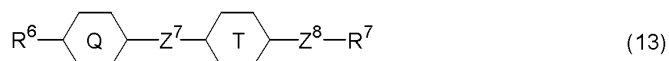
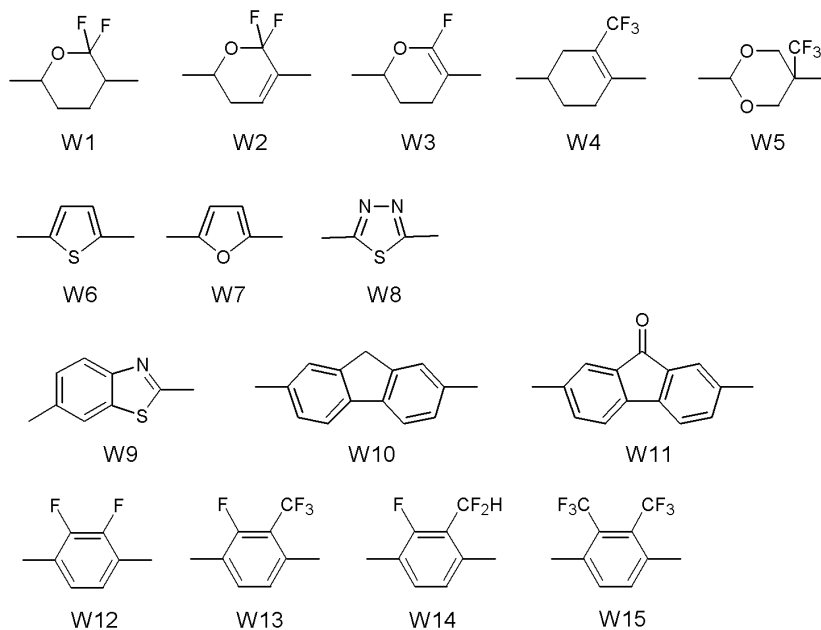
[0054] (식 (5), 및 (6) 중, R² 및 R³는 독립적으로 탄소수 1?10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 -CH₂-는 -O- 또는 -CH=CH-로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; X²는 -CN 또는 -C≡C-CN이며; 환 G는 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이며; 환 J는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; 환 K는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일 또는 1,4-페닐렌이며; Z³ 및 Z⁴는, -(CH₂)₂-, -COO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -C≡C-, -(C≡C)₂-, -(C≡C)₃-, -CH=CH-, -CH₂O-, -CH=CH-COO- 또는 단일 결합이며; L³, L⁴ 및 L⁵는 독립적으로 수소 또는 불소이며; 그리고, a, b, c 및 d는 독립적으로 0 또는 1이다.)



[0055]

[0056]

(식 (7)~(12) 중, R^4 및 R^5 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 또는 R^5 는 불소라도 되고; 환 M 및 환 P는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 옥타하이드로나프탈렌-2,6-디일이며; Z^5 및 Z^6 는 독립적으로 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{SCO}-$ 또는 단일 결합이며; 그리고, L^6 및 L^7 은 독립적으로 수소 또는 불소이며, L^6 와 L^7 중 적어도 1개는 불소이며, 환 W는 독립적으로, 하기에 나타낸 W1~W15이며; 그리고, e 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이지만, e 및 f는 동시에 0이 되지는 않는다.)



[0057]

[0058]

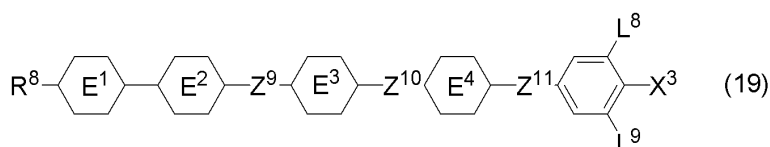
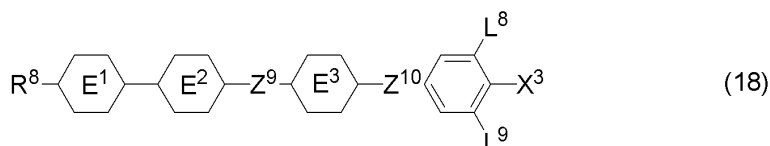
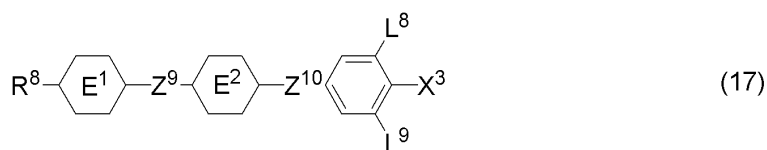
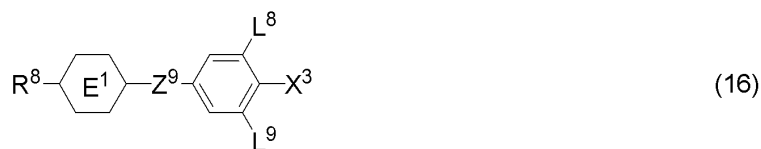
(식 (13)~(15) 중, R^6 및 R^7 은 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; 환 Q, 환 T 및 환 U는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며; 그리고, Z^7 및 Z^8 은 독립적으로 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, $-(\text{C}\equiv\text{C})_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 또는 단일 결합이다.)

[0059]

[25]

[0060]

액정 재료가, 식 (16), (17), (18) 및 (19)의 각각으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 더 함유하는, [24]에 기재된 소자.



[0061]

[0062]

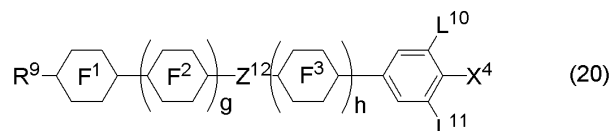
(식 (16)~(19) 중, R^8 은 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 알킬, 알케닐 및 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 로 치환되어도 되고; X^3 는 불소, 염소, $-\text{SF}_5$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, 또는 $-\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$ 이며; 환 E^1 , 환 E^2 , 환 E^3 및 환 E^4 는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일이며; Z^9 , Z^{10} 및 Z^{11} 은 독립적으로, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 또는 단일 결합이다, 단, 환 E^1 , 환 E^2 , 환 E^3 및 환 E^4 중 어느 하나가 3-클로로-5-플루오로-1,4-페닐렌 일 때는, Z^9 , Z^{10} 및 Z^{11} 은 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 는 아니며; L^8 및 L^9 는 독립적으로, 수소 또는 불소이다.)

[0063]

[26]

[0064]

식 (20)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 더 함유하는, [24] 또는 [25]에 기재된 소자.

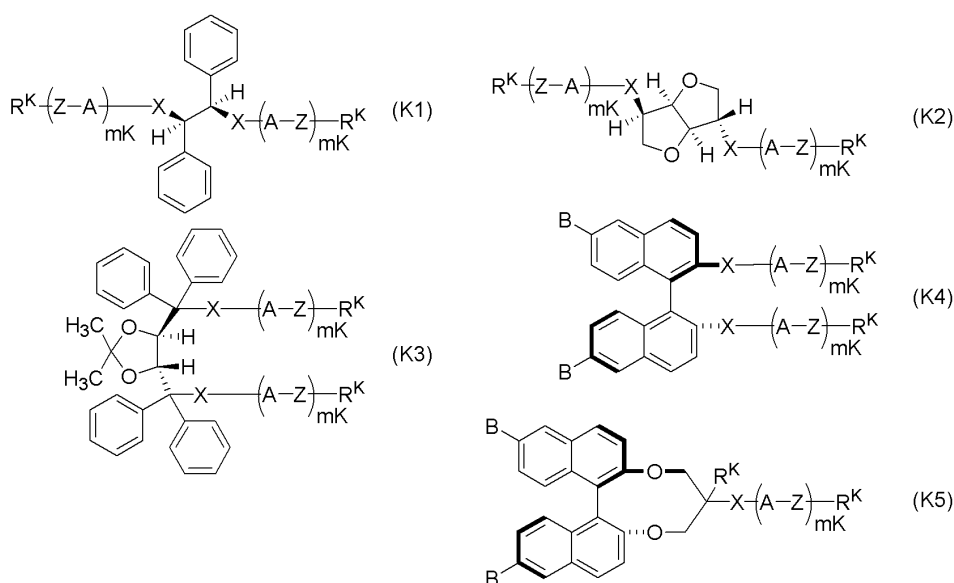


[0065]

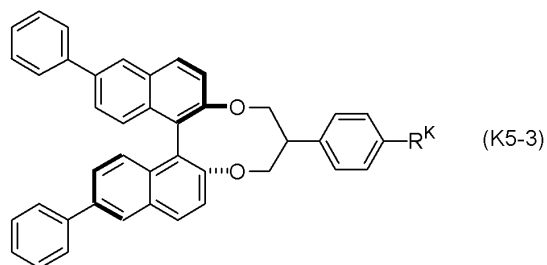
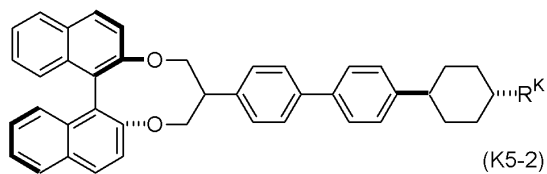
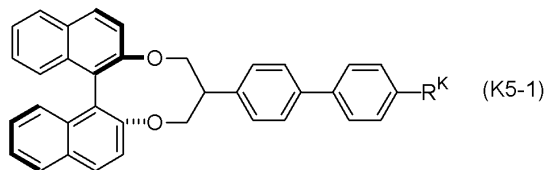
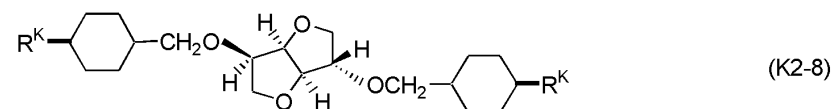
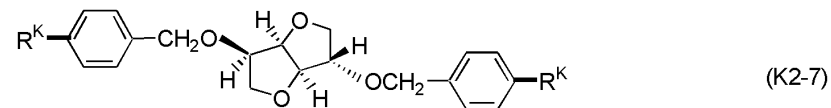
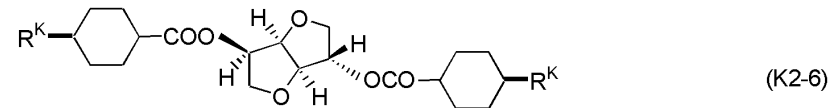
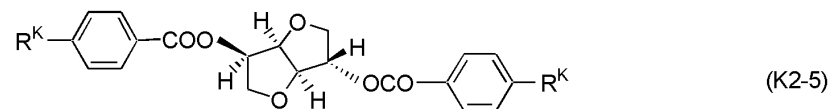
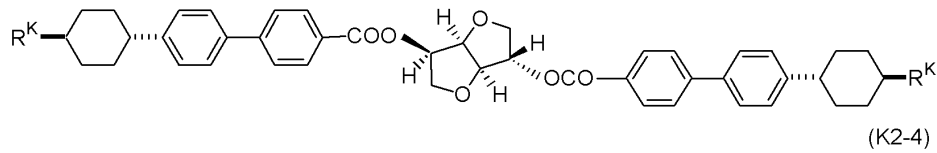
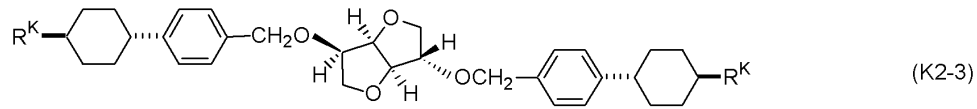
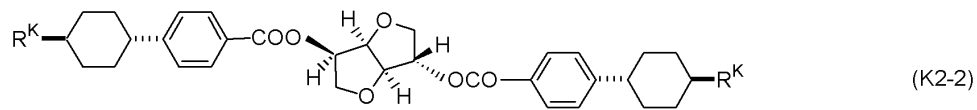
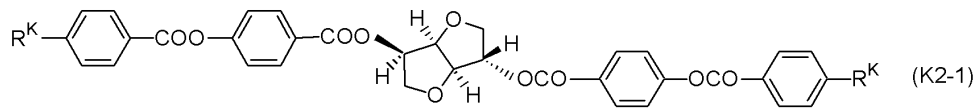
[0066]

(식 (20) 중, R^9 은 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 알킬, 알케닐 및 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$ 로 치환되어도 되고; X^4 는 $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 이며; 환 F^1 , 환 F^2 및 환 F^3 는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이며; Z^{12} 은 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 또는 단일 결합이며; L^{10} 및 L^{11} 은 독립적으로, 수소 또는 불소이며; g 는 0, 1 또는 2이며, h 는 0 또는 1이며, $g+h$ 는 0, 1 또는 2이다.)

- [0067] [27]
- [0068] 액정 재료가, 적어도 하나의 산화 방지제 및/또는 자외선 흡수제를 함유하는, [15]?[26] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0069] [28]
- [0070] 액정 재료가, 액정 재료 전체에 대하여, 1?20 중량%의 키랄제를 포함하는, [15]?[27] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0071] [29]
- [0072] 액정 재료가, 액정 재료 전체에 대하여, 1?10 중량%의 키랄제를 포함하는, [15]?[27] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0073] [30]
- [0074] 키랄제가, 하기 식 (K1)?(K5) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는, [28] 또는 [29]에 기재된 소자.



- [0075]
- [0076] (식 (K1)?(K5) 중, R^K 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, $-\text{CN}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 이 알킬 중의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 이 알킬 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; A는 각각 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환 중의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로알킬로 치환되어도 되고, 이들 환 중의 CH_2- 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, 이들 환 중의 $\text{CH}=\text{N}$ 으로 치환되어도 되고; B는 독립적으로, 수소, 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬, 탄소수 1?3의 할로알킬, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1?3의 알킬 또는 할로알킬로 치환되어도 되고, $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, $-\text{CH}=\text{N}$ 으로 치환되어도 되고; Z는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 탄소수 1?8의 알킬렌이지만, 알킬렌 중의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CSO}-$, $-\text{OCS}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 알킬렌 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; X는 단일 결합, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이며; K는 1?4의 정수이다.)
- [0077] [31]
- [0078] 키랄제가, 하기 식 (K2-1)?(K2-8) 및 (K5-1)?(K5-3) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는, [28]?[30] 중 어느 하나에 기재된 소자.



[0079]

[0080]

[0081] (식 (K2-1)~(K2-8) 및 (K5-1)~(K5-3) 중, R^K는 각각 독립적으로, 탄소수 3~10의 알킬이며, 이 알킬 중의 환에

인접하는 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 되고, 알킬 중의 임의의 $-CH_2-$ 는, $-CH=CH-$ 로 치환되어도 된다.)

- [0082] [32]
- [0083] 액정 재료가, 70℃?~20℃의 온도에 있어서 키랄 네마틱상(chiral nematic phase)을 나타내고, 이 온도 범위 중 적어도 일부에 있어서 나선 피치가 700 nm 이하인, [15]?[31] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0084] [33]
- [0085] 액정 재료가, 중합성 모노머를 더 포함하는, [15]?[32] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0086] [34]
- [0087] 중합성 모노머가 광중합성 모노머 또는 열중합성 모노머인, [33]에 기재된 소자.
- [0088] [35]
- [0089] 액정 재료가, 고분자/액정 복합 재료인, [15]?[32] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0090] [36]
- [0091] 고분자/액정 복합 재료가, 액정 재료 중의 중합성 모노머를 중합시켜 얻어지는, [35]에 기재된 소자.
- [0092] [37]
- [0093] 고분자/액정 복합 재료가, 액정 재료 중의 중합성 모노머를 비액정 등방상 또는 광학적으로 등방성의 액정상에 서 중합시켜 얻어지는, [35]에 기재된 소자.
- [0094] [38]
- [0095] 고분자/액정 복합 재료에 포함되는 고분자가 메소겐(mesogen) 부위를 가지는, [35]?[37] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0096] [39]
- [0097] 고분자/액정 복합 재료에 포함되는 고분자가 가교 구조를 가지는, [35]?[38] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0098] [40]
- [0099] 고분자/액정 복합 재료가, 액정 조성물을 60?99 중량%, 및 고분자를 1?40 중량% 포함하는, [35]?[39] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0100] [41]
- [0101] 적어도 일측의 기관이 투명하고, 기관의 외측에 편광판이 배치된, [15]?[40] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0102] [42]
- [0103] 전계 인가 수단이, 적어도 2방향으로 전계를 인가할 수 있는, [15]?[41] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0104] [43]
- [0105] 기관이 서로 평행하게 배치되어 있는, [15]?[42] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0106] [44] 전극이 매트릭스형으로 배치된 화소 전극이며, 각 화소가 액티브 소자를 구비하고, 상기 액티브 소자가 박막 트랜지스터(TFT)인, [15]?[43] 중 어느 하나에 기재된 소자.
- [0107] [45]
- [0108] [1]?[5] 중 어느 하나에 기재된 기관에 사용되는, 폴리이미드 수지 박막.
- [0109] [46]
- [0110] [7]?[12] 중 어느 하나에 기재된 기관에 사용되는, 폴리이미드 수지 박막.
- [0111] [47]
- [0112] 측쇄(側鎖) 구조를 가지는 디아민 A, 측쇄 구조를 가지지 않는 디아민 B, 지환식(脂環式) 테트라카르복시산 이

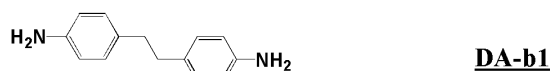
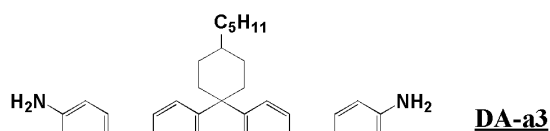
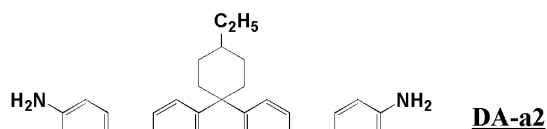
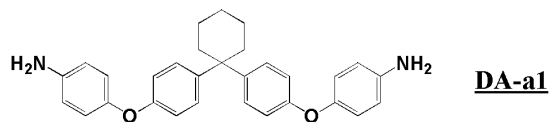
무수물 C, 및 방향족 테트라카르복시산 이무수물 D로부터 얻어지는, [46]에 기재된 폴리이미드 수지 박막.

[0113]

[48]

[0114]

측쇄 구조를 가지는 디아민 A가 하기 식 DA-a1~DA-a3으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물이며, 측쇄 구조를 가지지 않는 디아민 B가 하기 식 DA-b1으로 표시되는 화합물이며, 지환식 테트라카르복시산 이무수물 C가 하기 식 AA-c1으로 표시되는 화합물이며, 방향족 테트라카르복시산 이무수물 D가 식 AA-d1으로 표시되는 화합물인, [47]에 기재된 폴리이미드 수지 박막.



[0115]

[0116]

[49]

[0117]

[7]~[12] 중 어느 하나에 기재된 기관에 사용되는, 유기 실란 박막.

[0118]

본 명세서에 있어서, 「액정 화합물」은, 네마틱상, 스멕틱상(smectic phase) 등의 액정상을 가지는 화합물 및 액정상을 가지고 있지 않지만 액정 조성물의 성분으로서 유용한 화합물의 총칭이다. 본 명세서에 있어서, 「키랄제」는, 광학 활성 화합물이며, 액정 조성물에 원하는 비틀린(twisted) 분자 배열을 부여하기 위하여 첨가된다. 본 명세서에 있어서, 「키랄성(chirality)」은, 키랄제에 의해 액정 조성물에 유기(誘起)되는 비틀림의 강도이며, 피치의 역수에 의해 표시된다. 본 명세서에 있어서, 「액정 표시 소자」는, 액정 표시 패널 및 액정 표시 모듈 등의 총칭이다. 「액정 화합물」, 「액정 조성물」, 「액정 표시 소자」를 각각 「화합물」, 「조성물」, 「소자」라고 약기하는 경우가 있다.

[0119]

또한, 본 명세서에 있어서, 식 (1)로 표시되는 화합물을 화합물 (1)로 약기하는 경우가 있다. 이 약기는 식 (2) 등으로 표시되는 화합물에도 적용하는 경우가 있다. 식 (1) 내지 식 (19)에 있어서, 육각형으로 둘러싼 B, D, E 등의 기호는 각각 환 B, 환 D, 환 E 등에 대응한다. 백분율로 나타낸 화합물의 양은 조성물의 전체 중량에 기초한 중량 백분율(중량%)이다. 환 A¹, Y¹, B 등 복수의 동일 기호를 동일한 식 또는 상이한 식으로 기재했

지만, 이들은 각각이 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다.

[0120] 본 명세서에 있어서, 「임의의」는, 위치뿐만 아니라 개수도 임의인 것을 나타내지만, 개수가 0인 경우는 포함하지 않는다. 임의의 A가 B, C 또는 D로 치환되어도 된다고 하는 표현은, 임의의 A가 B로 치환되는 경우, 임의의 A가 C로 치환되는 경우 및 임의의 A가 D로 치환되는 경우에 더하여, 복수의 A가 B?D 중 적어도 2개로 치환되는 경우도 포함하는 것을 의미한다. 예를 들면, 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 또는 $-CH=CH-$ 로 치환되어도 되는 알킬에는, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알콕시알킬, 알콕시알케닐, 알케닐옥시알킬 등이 포함된다. 그리고, 본 발명에 있어서는, 연속하는 2개의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어, $-O-O-$ 처럼 되는 것은 바람직하지 않다. 그리고, 알킬에 있어서의 말단의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되는 것도 바람직하지 않다.

발명의 효과

[0121] 본 발명의 바람직한 태양에 의하면, 블루상의 구조에 기인한 원편광으로부터 유래하는 복수의 브래그 회절광을, 액정과 접하는 기관으로 제어할 수 있다.

[0122] 본 발명의 바람직한 태양에 의하면, 액정 소자에 사용되는 기관에 대하여 특정 격자면이 평행하게 향하는 블루상의 키랄성을 제어하여 블루상의 브래그 회절광을 가시외로 시프트시킴으로써, 무색의 저구동 전압 블루상이 발현된다.

[0123] 본 발명의 바람직한 태양의 액정 표시 소자에 의하면, 넓은 온도 범위에서 사용 가능하며, 짧은 응답 시간, 큰 콘트라스트 및 낮은 구동 전압을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0124] 도 1은 본 발명의 기관에 사용되는 빗살 전극을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 기관이 사용되는 광학계를 나타낸 도면이다.

도 3a는 셀 PA1?셀 PF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

도 3b는 셀 SA1?셀 SF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

도 4a는 셀 PA1?셀 PF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

도 4b는 셀 SA1?셀 SF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

도 5a는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지와 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 5b는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 표면 자유 에너지(γ^d)와 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 5c는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 표면 자유 에너지(γ^p)와 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 6은 기관 PB1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SC1에 있어서의 액정 조성물 Y에 대한 접촉각과 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 7은 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지와 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 8은 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지(γ^t)와 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 9는 기관 PB1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SC1에 있어서의 액정 조성물 Y에 대한 접촉각과 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 200)과의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 13?15의 빗살 전극 셀의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

도 11은 실시예 14와 실시예 15의 빗살 전극 셀의 VT 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0125] 이하, 본 발명의 액정 표시 소자, 및 상기 소자에 사용되는 기판 등에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0126] 일반적으로, 기판에 있어서의 표면 자유 에너지는, 분자간력에 기초하여, 배향력, 유기력(誘起力), 분산력, 그리고, 수소 결합력으로 나눌 수 있다. 본 명세서에 있어서, 특별히 언급하지 않는 이상 기판의 전체 표면 자유 에너지를 γ^T , 표면 자유 에너지의 극성 성분을 γ^p , 그리고, 전체 표면 자유 에너지의 분산 성분을 γ^d 라고 하고, 이들 값은, 60℃에서의 기판 표면의 접촉각으로부터 산출한 것이다.
- [0127] 기판에서 발현하는 블루상이란, 소정의 표면 처리를 실시한 2개의 기판 또는, 처리되지 않은 유리 기판에 협지된 광학적 등방성 액정 조성물이 발현하는 액정상이다.
- [0128] 격자면 비율이란, 편광 현미경으로 관찰된 블루상의 격자면(예를 들면, 격자면 110)을 관찰 영역 내의 점유율로부터 산출한 값이다.
- [0129] 1 본 발명의 기판
- [0130] 본 발명의 기판은, 광 소자, 특히 액정 표시 소자에 사용되는, 소정의 표면 자유 에너지를 가지는 기판이다.
- [0131] 구체적으로는, 본 발명의 제1 태양은, 서로 대향 배치되는 2개 이상의 기판과 이들 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기판으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분(γ^p)이 5 mJm^{-2} 미만인 기판이다. 본 발명의 제1 태양의 기판으로는, 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분(γ^p)이 3.0 mJm^{-2} 이하인 것이 바람직하고, 1.5 mJm^{-2} 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1.0 mJm^{-2} 이하인 것이 가장 바람직하다. 이와 같은 기판을 사용함으로써, 블루상 I의 (110) 면이 고르게 되기 쉬워진다.
- [0132] 본 발명의 제2 태양은, 서로 대향 배치되는 2개 이상의 기판과 이들 기판 사이에 블루상을 발현하는 액정 재료를 가지는 액정 표시 소자에 사용되는 기판으로서, 상기 액정 재료와 접촉하는 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분(γ^p)이 $5 \sim 20 \text{ mJm}^{-2}$ 인 기판이다. 본 발명의 제2 태양의 기판으로는, 기판 표면의 표면 자유 에너지의 극성 성분(γ^p)이 7.0 mJm^{-2} 이상인 것이 바람직하고, 9.0 mJm^{-2} 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10.0 mJm^{-2} 이상인 것이 가장 바람직하다. 여기서, 등방상의 상기 액정 재료의 상기 기판 표면에 있어서의 접촉각이 $20^\circ \sim 50^\circ$ 이면, 이와 같은 기판을 사용함으로써, 블루상 I의 (110) 면 이외가 고르게 되기 쉬워진다.
- [0133] 또한, 본 발명의 제2 태양의 기판에 있어서, 등방상의 상기 액정 재료의 상기 기판 표면에 있어서의 접촉각이 8° 이하이면, 이와 같은 기판을 사용함으로써, 블루상 I의 (110) 면이 고르게 되기 쉬워진다. 본 발명의 제2 태양의 기판에 있어서, 블루상 I의 (110) 면을 고르게 되기 쉽게 하기 위해서는, 등방상의 상기 액정 재료의 상기 기판 표면에 있어서의 접촉각이 8.0° 이하인 것이 바람직하고, 5.0° 이하인 것이 더욱 바람직하며, 3.0° 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 기판에 있어서, 기판 표면의 γ^d 가 동일한 기판끼리를 비교한 경우, 이들 γ^p 의 값이 작은 고체 표면 기판일수록 격자면 (110) 비율이 높아지므로, 기판 표면의 γ^p 의 값이 보다 작은 기판을 사용한 액정 소자 쪽이 단일색의 블루상발현이 더욱 용이하게 된다.
- [0135] 본 발명의 액정 재료의 키랄성의 크기에 관해서는, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다만, 액정 재료의 키랄성은 작을수록 구동 전압을 저감하는 면에서 바람직하다.
- [0136] 본 발명의 기판은, 그 기판 표면이 소정의 표면 자유 에너지의 값이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0137] 본 발명의 기판은, 소정의 표면 자유 에너지의 값이면 특별히 한정되지 않고, 그 형상은 평판형으로 한정되지 않고, 곡면형이라도 된다.
- [0138] 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 기판의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리염화비닐, 불소 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드 등의 플라스틱 필름, 셀로판, 아세테이트, 금속박, 폴리이미드와 금속박의 적층 필름, 흡수 및 침투 방지 효과가 있는 글라

신지(glassine paper), 양피지, 또는 폴리에틸렌, 클레이 바인더(clay binder), 폴리비닐알코올, 전분, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등으로 흡수 및 침투 방지 처리된 용지 등이 있다. 그리고, 이들 기판을 구성하는 물질에는, 본 발명의 효과에 악영향을 미치지 않는 범위에서, 안료, 염료, 산화 방지제, 열화 방지제, 충전제, 자외선 흡수제, 대전 방지제 및/또는 전자파 방지제 등의 첨가제를 더 포함해도 된다.

[0139] 상기 기판의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 10 μ m?2mm 정도이며, 사용하는 목적에 의해 적절하게 조정되지만, 15 μ m?1.2mm가 바람직하고, 20 μ m?0.8mm가 더욱 바람직하다.

[0140] 기판 표면, 특히 액정 재료와 접촉하는 기판 표면에는, 박막을 설치하는 것이 바람직하다. 기판에 설치되는 박막의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 박막으로서 폴리이미드 수지 박막, 유기 실란 박막 등을 예로 들 수 있다.

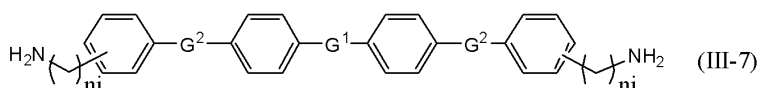
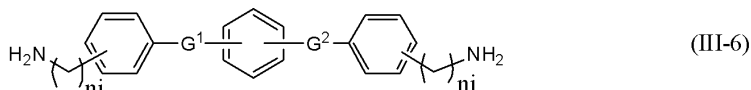
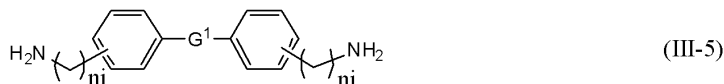
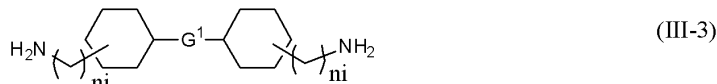
[0141] 1.1 폴리이미드 수지 박막

[0142] 폴리이미드 수지 박막은, 디아민 및 산무수물로부터 얻어지는 폴리이미드이다. 바람직한 디아민은, 예를 들면, 디아민 A 및 디아민 B로부터 선택되는 적어도 하나의 디아민이며, 바람직한 산무수물은, 예를 들면, 산무수물 C 및 산무수물 D로부터 선택되는 적어도 하나의 산무수물이다. 여기서, 디아민 A는 측쇄 구조를 가지는 디아민이며, 디아민 B는 측쇄 구조를 가지지 않는 디아민이며, 산무수물 C는 지환식 테트라카르복시산 이무수물이며, 산무수물 D는 방향족 테트라카르복시산 이무수물이다.

[0143] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막에 포함되는 폴리머의 원료인 「디아민」과 「테트라카르복시산 이무수물」에 대하여 차례로 설명한다.

[0144] 1.1.1 디아민

[0145] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막에 사용되는 디아민의 예는, 식 (III-1)?(III-7)로 표시되는 화합물이다. 이들 디아민으로부터 하나를 선택하여 단독으로 사용해도 되고, 이들 디아민으로부터 2개 이상을 선택하여 혼합하여 사용해도 되며, 또는 이들 디아민으로부터 선택되는 적어도 하나와 그 외의 디아민(화합물 (III-1)?(III-7) 이외의 디아민)을 혼합하여 사용해도 된다.



[0146]

[0147] 상기 식 (III-1)?(III-7) 중, mi는 독립적으로 1?12의 정수이며, ni는 독립적으로 0?2의 정수이며;

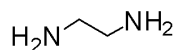
[0148] G¹은 독립적으로 단일 결합, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_p-, -O-(CH₂)_p-, 또는 -S-(CH₂)_p-S-이며, 상기 p는 독립적으로 1?12의 정수이며; G²는 독립적으로 단일 결합, -O-,

-S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂- 또는 탄소수 1~10의 알킬렌이며;

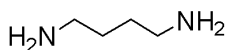
[0149] 식 중의 시클로 헥산환 및 벤젠환의 임의의 -H는, -F, -OH, -CF₃, -CH₃ 또는 벤질로 치환되어도 되고; 그리고,

[0150] 시클로 헥산환 또는 벤젠환에 대한 -NH₂의 결합 위치는, G¹ 또는 G²의 결합 위치를 제외한 임의의 위치이다.

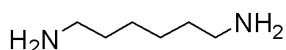
[0151] 화합물 (III-1)?화합물 (III-3)의 예를 하기에 나타낸다.



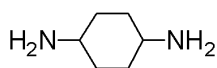
(III-1-1)



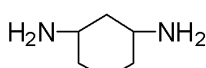
(III-1-2)



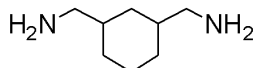
(III-1-3)



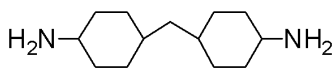
(III-2-1)



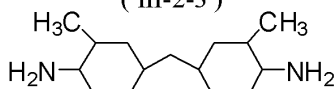
(III-2-2)



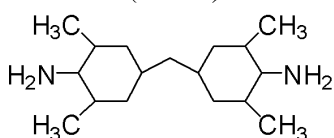
(III-2-3)



(II-3-1)



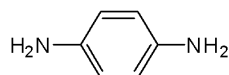
(III-3-2)



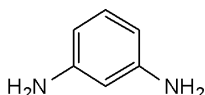
(III-3-3)

[0152]

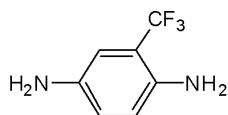
[0153] 화합물 (III-4)의 예를 하기에 나타낸다.



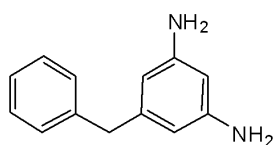
(III-4-1)



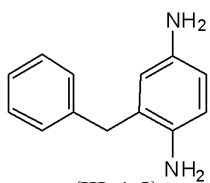
(III-4-2)



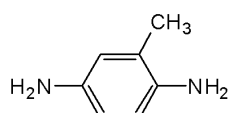
(III-4-3)



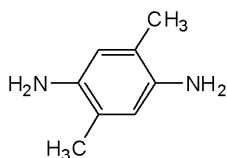
(III-4-4)



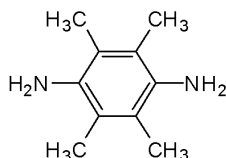
(III-4-5)



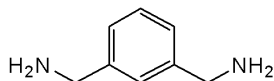
(III-4-6)



(III-4-7)



(III-4-8)

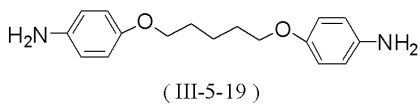
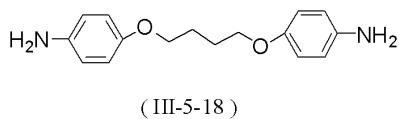
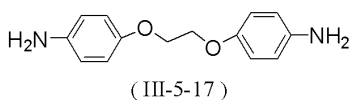
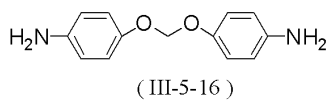
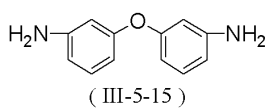
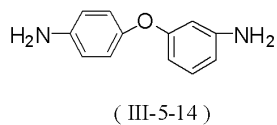
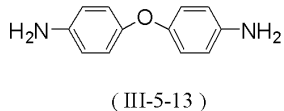
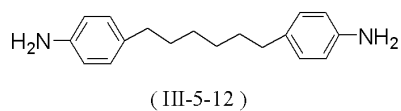
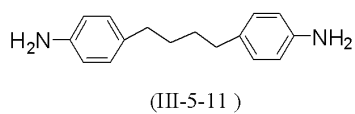
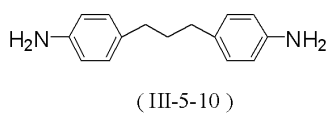
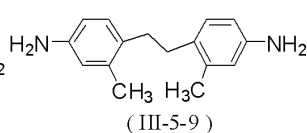
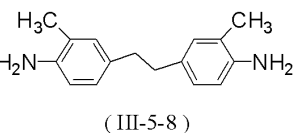
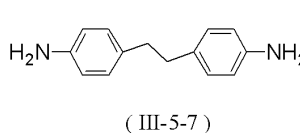
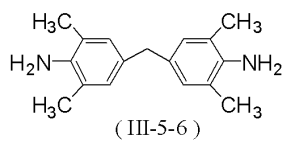
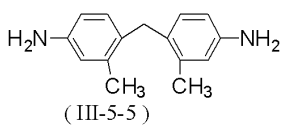
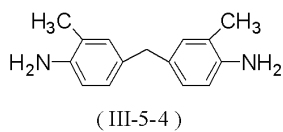
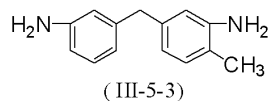
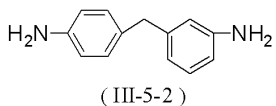
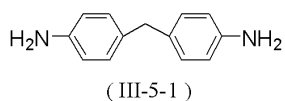


(III-4-9)

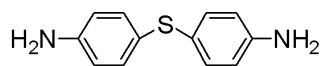
[0154]

[0155]

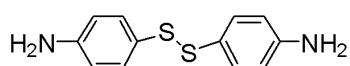
화합물 (III-5)의 예를 하기에 나타낸다.



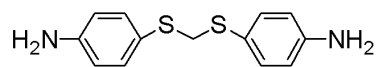
[0156]



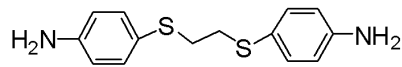
(III-5-20)



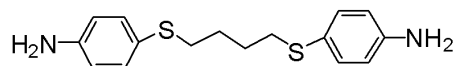
(III-5-21)



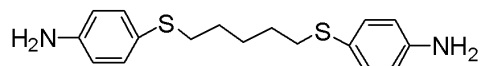
(III-5-22)



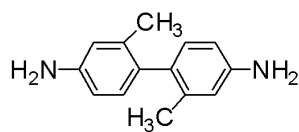
(III-5-23)



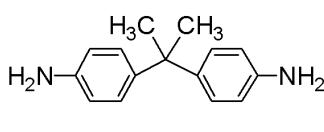
(III-5-24)



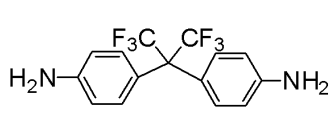
(III-5-25)



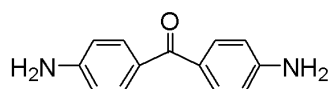
(III-5-26)



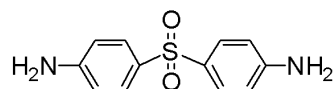
(III-5-27)



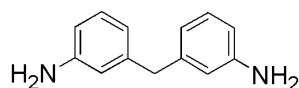
(III-5-28)



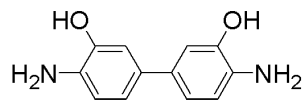
(III-5-29)



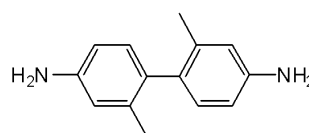
(III-5-30)



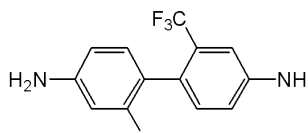
(III-5-31)



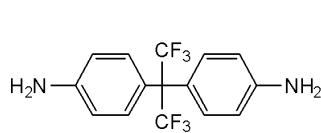
(III-5-32)



(III-5-33)

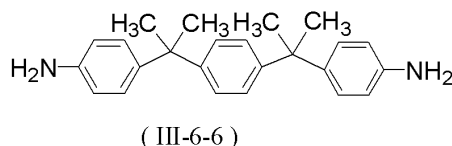
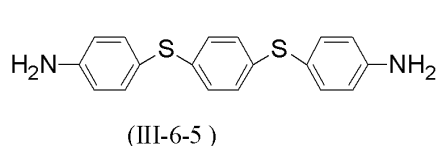
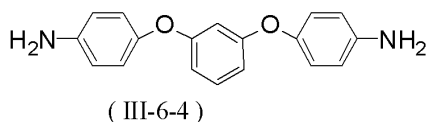
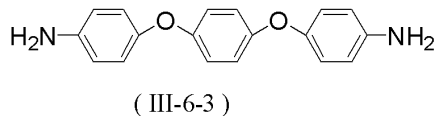
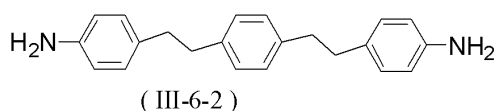
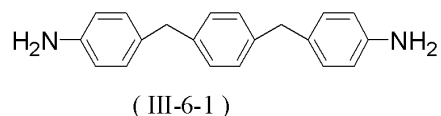


(III-5-34)



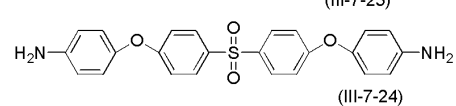
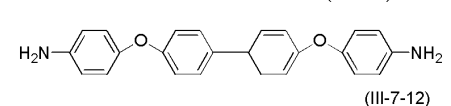
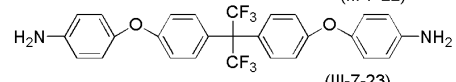
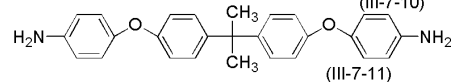
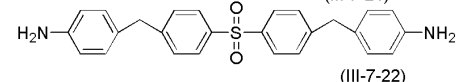
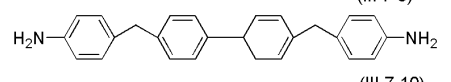
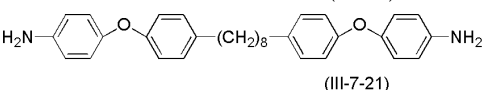
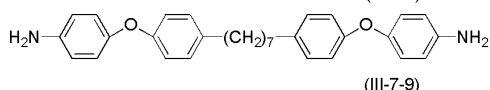
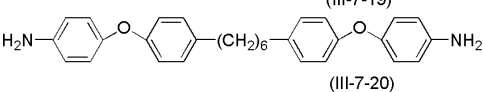
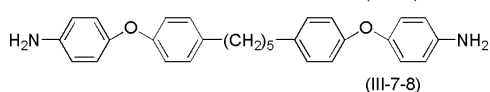
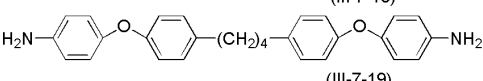
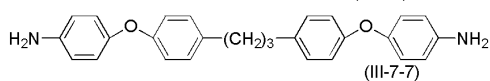
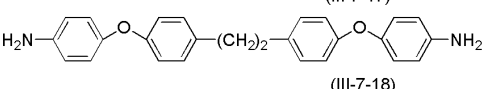
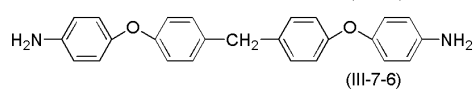
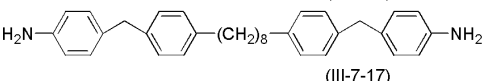
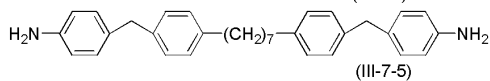
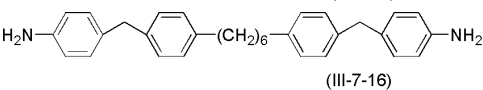
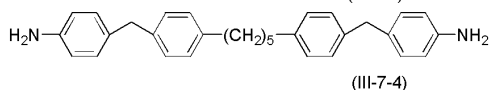
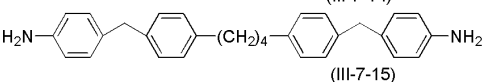
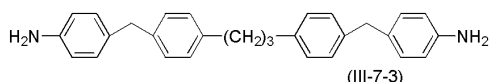
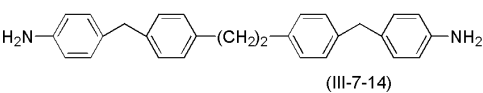
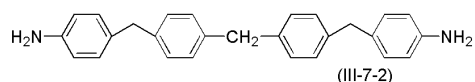
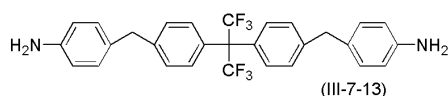
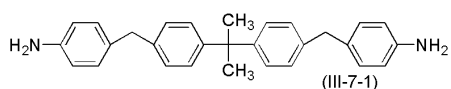
(III-5-35)

[0158] 화합물 (III-6)의 예를 하기에 나타낸다.



[0159]

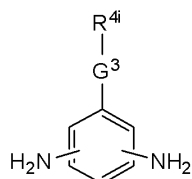
[0160] 화합물 (III-7)의 예를 하기에 나타낸다.



[0161]

[0162] 화합물 (III-1)?(III-7)에 관한 전술한 구체예 중, 보다 바람직한 예는 식 (III-2-3), (III-4-1)?(III-4-5), (III-4-9), (III-5-1)?(III-5-12), (III-5-26), (III-5-27), (III-5-31)?(III-5-35), (III-6-1), (III-6-2), (III-6-6), (III-7-1)?(III-7-5) 및 (III-7-15)?(III-7-16)으로 표시되는 화합물이며, 특히 바람직한 예는 식 (III-2-3), (III-4-1)?(III-4-5), (III-4-9), (III-5-1)?(III-5-12), (III-5-31)?(III-5-35) 및 (III-7-3)으로 표시되는 화합물이다.

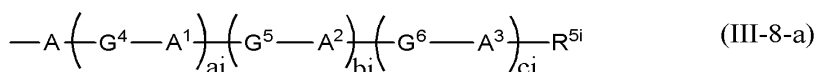
- [0163] 본 발명에서 화합물 (III-1)?(III-7)을 사용할 때, 사용하는 디아민의 전체량에 대한 화합물 (III-1)?(III-7)의 비율은, 선택된 디아민의 구조와, 원하는 전압 유지 비율 및 잔류 DC 저감 효과에 따라 조정된다. 그 바람직한 비율은 20?100 몰%이며, 더욱 바람직한 비율은 50?100 몰%이며, 가장 바람직한 비율은 70?100 몰%이다.
- [0164] 바람직한 디아민의 다른 하나의 예는 측쇄 구조를 가지는 디아민이다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 측쇄 구조를 가지는 디아민은, 2개의 아미노기를 연결하는 사슬을 주쇄로 했을 때, 이 주쇄에 대하여 측방에 위치하는 치환기를 가지는 디아민을 의미한다. 즉, 측쇄 구조를 가지는 디아민은, 테트라카르복시산 이무수물과 반응함으로써, 고분자 주쇄에 대하여 측방위에 치환기를 가지는 폴리아믹산, 폴리아믹산 유도체 또는 폴리이미드(분지 폴리아믹산, 분지 폴리아믹산 유도체 또는 분지 폴리이미드)를 제공할 수 있다.
- [0165] 따라서, 측쇄 구조를 가지는 디아민에 있어서의 측방 치환기는, 요구되는 표면 자유 에너지에 따라 적절하게 선택하면 된다. 이 측방 치환기는 탄소수 3 이상의 기를 바람직한 예로 들 수 있다. 구체적으로는,
- [0166] 1) 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실페닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 비(시클로헥실)페닐, 또는 탄소수 3 이상의 알킬, 알케닐 또는 알킬닐,
- [0167] 2) 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐옥시, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실옥시, 치환기를 가지고 있어도 되는 비(시클로헥실)옥시, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐시클로헥실옥시, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실페닐옥시, 또는 탄소수 3 이상의 알킬옥시, 알케닐옥시 또는 알킬닐옥시,
- [0168] 3) 페닐카르보닐, 또는 탄소수 3 이상의 알킬카르보닐, 알케닐카르보닐 또는 알킬닐카르보닐,
- [0169] 4) 페닐카르보닐옥시, 또는 탄소수 3 이상의 알킬카르보닐옥시, 알케닐카르보닐옥시 또는 알킬닐카르보닐옥시,
- [0170] 5) 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐옥시카르보닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실옥시카르보닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 비시클로헥실옥시카르보닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 비시클로헥실페닐옥시카르보닐, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실비페닐옥시카르보닐, 또는 탄소수 3 이상의 알킬옥시카르보닐, 알케닐옥시카르보닐 또는 알킬닐옥시카르보닐,
- [0171] 6) 페닐아미노카르보닐, 또는 탄소수 3 이상의 알킬아미노카르보닐, 알케닐아미노카르보닐 또는 알킬닐아미노카르보닐,
- [0172] 7) 탄소수 3 이상의 환상 알킬,
- [0173] 8) 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실알킬, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐알킬, 치환기를 가지고 있어도 되는 비시클로헥실알킬, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로헥실페닐알킬, 치환기를 가지고 있어도 되는 비시클로헥실페닐알킬, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐알킬옥시, 알킬페닐옥시카르보닐, 또는 알킬비페닐알옥시카르보닐,
- [0174] 9) 치환기를 가지고 있어도 되는 벤젠환 및/또는 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로 헥산환이, 단일 결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH- 또는 탄소수 1?3의 알킬렌을 통하여 결합된, 2개 이상의 환을 가지는 기, 또는 스테로이드 골격을 가지는 기 등을 예로 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0175] 상기 치환기의 예로서, 알킬, 불소 치환 알킬, 알콕시, 및 알콕시알킬을 들 수 있다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 특별히 설명되지 않고 사용된 「알킬」은, 직쇄 알킬 및 분지쇄 알킬 중 어느 쪽이라도 좋은 것을 나타낸다. 「알케닐」 및 「알킬닐」에 대해서도 마찬가지이다. 블루상의 격자면 (110) 면으로 맞추기 위해서는 상기 치환기는 알킬, 불소 치환 알킬인 것이 바람직하다. 측쇄 구조를 가지는 디아민의 바람직한 예는, 식 (III-8)?식 (III-12) 각각으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 화합물이다.



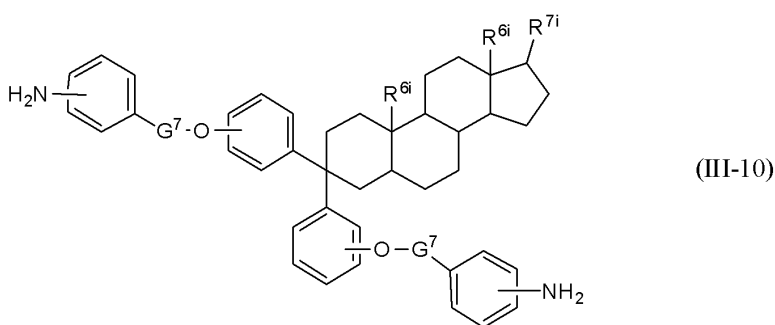
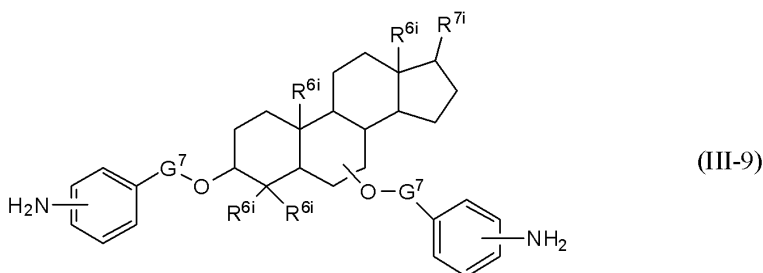
(III-8)

- [0176]
- [0177] 식 (III-8)에 있어서의 기호의 정의는 다음과 같다. G^3 는 단일 결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CO-, -CONH- 또는

$-(CH_2)_{mh}-$ 이며, mh 는 1?12의 정수이다. R^{4i} 는 탄소수 3?20의 알킬, 페닐, 스테로이드 골격을 가지는 기, 또는 하기 식 (III-8-a)로 표시되는 기이다. 이 알킬에 있어서, 임의의 $-H$ 는 $-F$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 된다. 이 페닐의 $-H$ 는, $-F$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, $-OCF_3$, 탄소수 3?20의 알킬 또는 탄소수 3?20의 알콕시로 치환되어도 되고; 이 시클로헥실의 $-H$ 는 탄소수 3?20의 알킬 또는 탄소수 3?20의 알콕시로 치환되어도 된다. 벤젠환에 대한 NH_2 의 결합 위치는 임의이지만, 2개의 NH_2 의 결합 위치 관계는 메타 또는 파라인 것이 바람직하다. 즉, 기 「 $R^{4i}-G^3-$ 」의 결합 위치를 1번 위치로 했을 때, 2개의 NH_2 는 각각, 3번 위치와 5번 위치, 또는 2번 위치와 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.



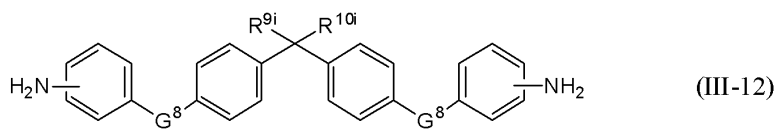
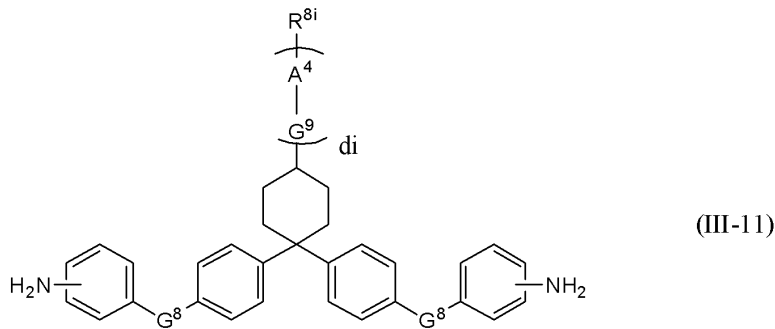
식 (III-8-a)에 있어서, R^{5i} 는 $-H$, $-F$, 탄소수 1?20의 알킬, 탄소수 1?20의 불소 치환 알킬, 탄소수 1?20의 알콕시, $-CN$, $-OCH_2F$, $-OCHF_2$, 또는 $-OCF_3$ 이며; G^4 , G^5 및 G^6 는 결합기이며, 이들은 독립적으로 단일 결합, 또는 탄소수 1?12의 알킬렌이며; 이 알킬렌 중의 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-CH=CH-$ 로 치환되어도 되고; A , A^1 , A^2 및 A^3 는 환이며, 이들은 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-2,7-디일 또는 안트라센-9,10-디일이며; A , A^1 , A^2 및 A^3 에 있어서, 임의의 $-H$ 는 $-F$ 또는 $-CH_3$ 로 치환되어도 되고; ai , bi 및 ci 는 독립적으로 0?2의 정수이며, 이들의 합계는 1?5이며; ai , bi 또는 ci 가 2일 때, 각각의 괄호 내의 2개의 결합기는 동일해도 되고 상이해도 되며, 그리고, 2개의 환은 동일해도 되고 상이해도 된다.



식 (III-9) 및 식 (III-10)에 있어서의 기호의 정의는 다음과 같다. R^{6i} 는 독립적으로 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이다. R^{7i} 는 독립적으로 $-H$, 탄소수 1?20의 알킬, 또는 탄소수 2?20의 알케닐이다. G^7 은 독립적으로 단일 결합, $-CO-$ 또는 $-CH_2-$ 이다. 식 (III-10)에 있어서의 벤젠환의 하나인 $-H$ 는, 탄소수 1?20의 알킬 또는 페닐로 치환되어도 된다. 그리고, 환을 구성하는 어느 하나의 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 그 환에 있어서의 결합 위치가 임의인 것을 나타낸다.

식 (III-9)에 있어서의 2개의 기 「 NH_2 -페닐렌- G^7 - $O-$ 」의 한쪽은 스테로이드핵의 3번 위치에 결합하고, 다른 한쪽은 스테로이드핵의 6번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 식 (III-10)에 있어서의 2개의 기 「 NH_2 -페

닐렌-G⁷-0-」가 벤젠환에 결합하는 위치는, 스테로이드핵의 결합 위치에 대하여, 각각 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다. 식 (III-9) 및 식 (III-10)에 있어서, 벤젠환에 대한 NH₂의 결합 위치는, G⁷의 결합 위치에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다.

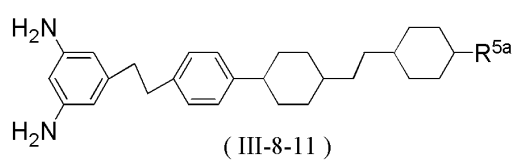
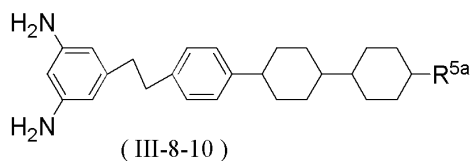
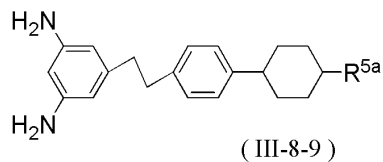
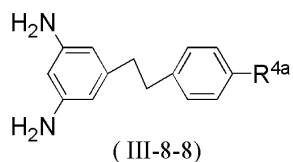
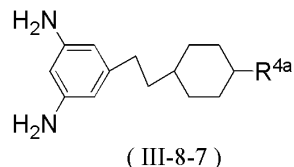
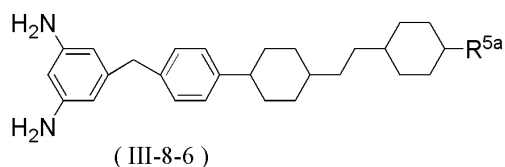
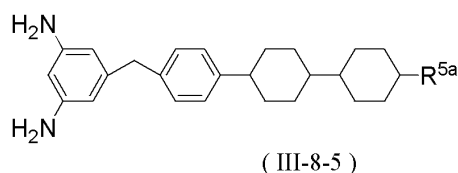
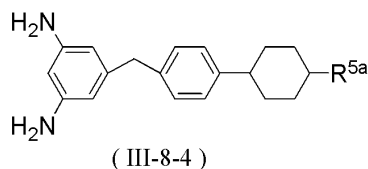
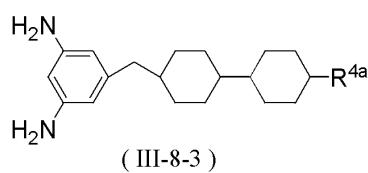
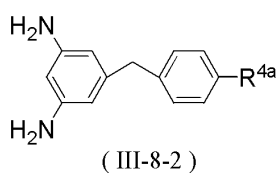
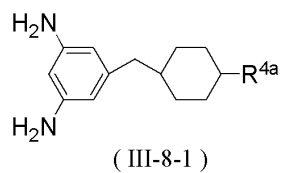


[0183]

[0184] 식 (III-11) 및 식 (III-12)에 있어서의 기호의 정의는 다음과 같다. R⁸ⁱ는 -H 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 이 알킬의 임의의 -CH₂-는, -O-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어도 된다. R⁹ⁱ는 탄소수 6?22의 알킬이며, 그리고, R¹⁰ⁱ는 -H 또는 탄소수 1?22의 알킬이다. G⁸은 -O- 또는 탄소수 1?6의 알킬렌이다. A⁴는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이며, G⁹은 단일 결합 또는 탄소수 1?3의 알킬렌이며, 그리고, di는 0 또는 1이다. 벤젠환에 대한 NH₂의 결합 위치는 임의이지만, G⁸의 결합 위치에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다.

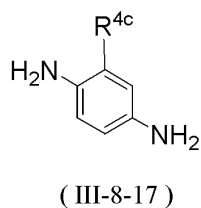
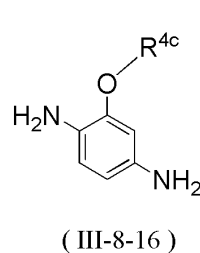
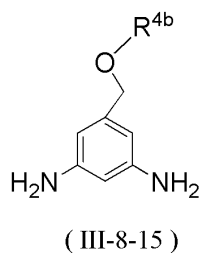
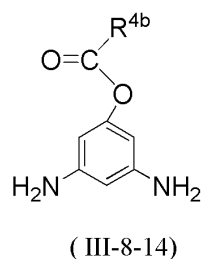
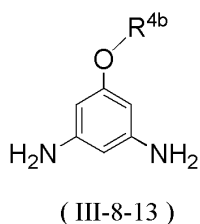
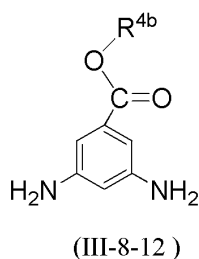
[0185] 본 발명에 있어서 화합물 (III-8)?화합물 (III-12)를 디아민 원료로서 사용할 때, 이들 디아민 중에서 적어도 1개를 선택하여 사용해도 되고, 또는 이(이들) 디아민과 그 외의 디아민(화합물 (III-8)?화합물 (III-12) 이외의 디아민)을 혼합하여 사용해도 된다. 이 때, 그 외의 디아민의 선택 범위에는 전술한 화합물 (III-1)?화합물 (III-7)도 포함된다.

[0186] 화합물 (III-8)의 예를 하기에 나타낸다.



[0187]

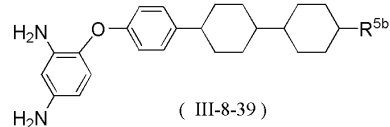
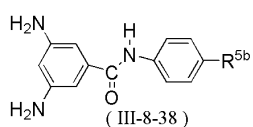
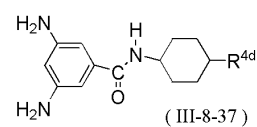
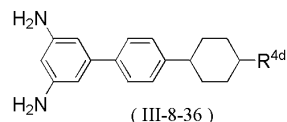
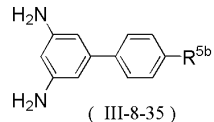
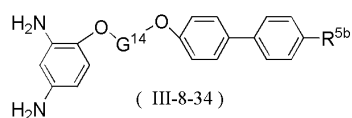
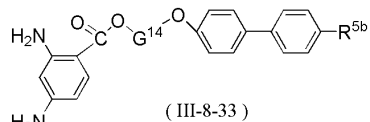
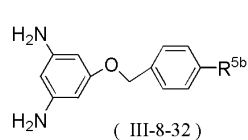
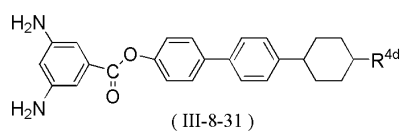
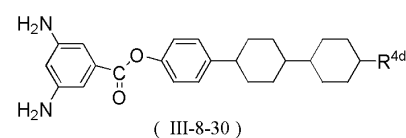
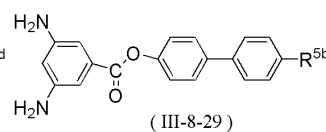
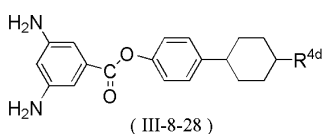
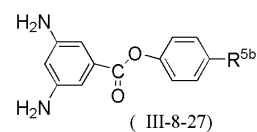
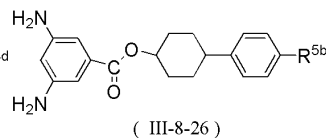
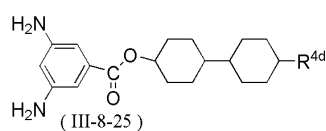
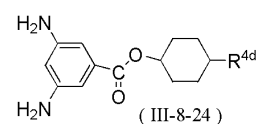
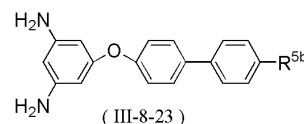
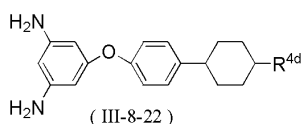
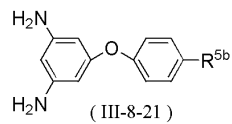
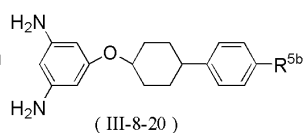
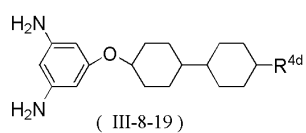
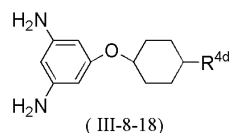
[0188] 이들 식에 있어서, R^{4a} 는 탄소수 3?20의 알킬 또는 탄소수 3?20의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 5?20의 알킬 또는 탄소수 5?20의 알콕시이다. R^{5a} 는 탄소수 1?18의 알킬 또는 탄소수 1?18의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 3?18의 알킬 또는 탄소수 3?18의 알콕시이다.



[0189]

[0190] 이들 식에 있어서, R^{4b} 는 탄소수 4?16의 알킬이며, 바람직하게는 탄소수 6?16의 알킬이다. R^{4c} 는 탄소수 6?20의

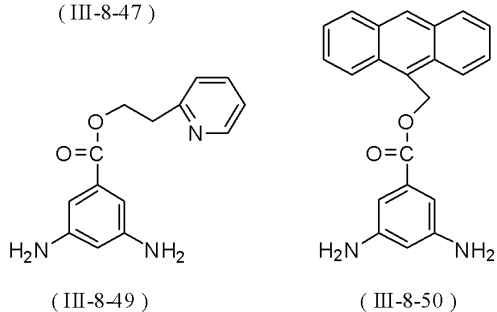
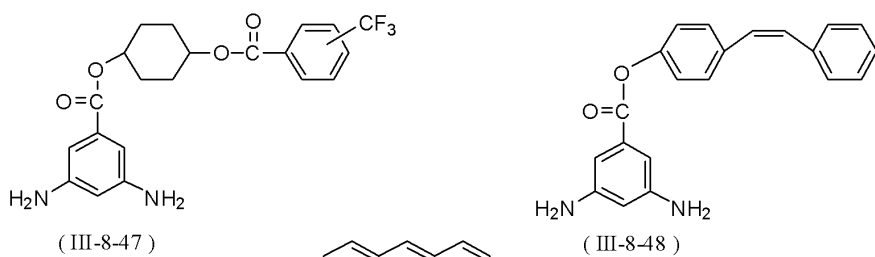
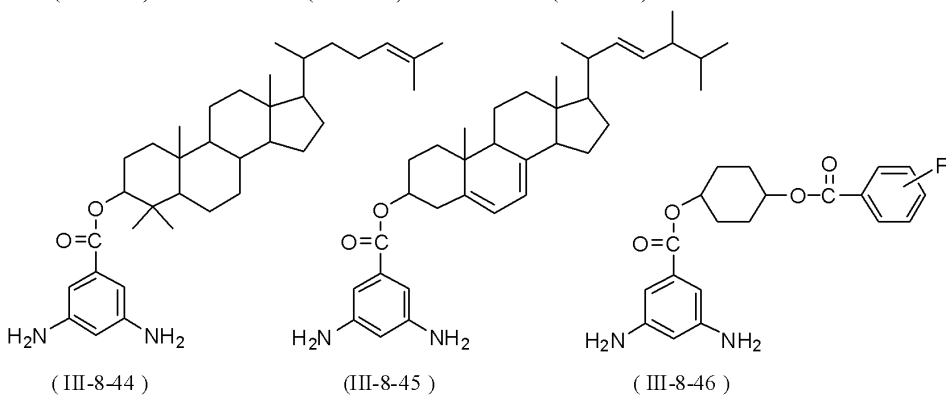
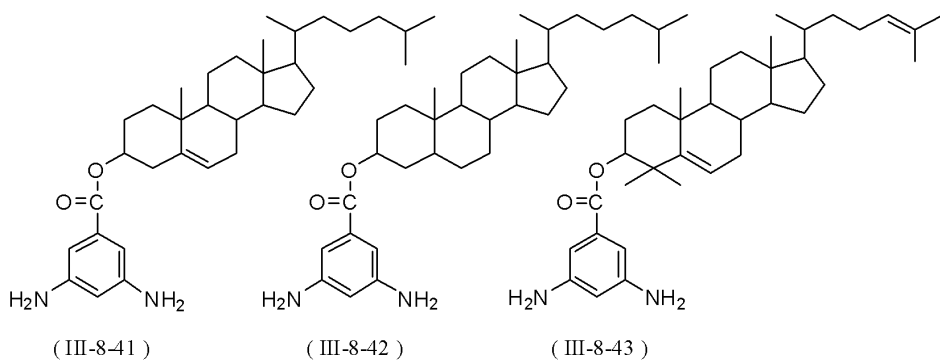
알킬이며, 바람직하게는 탄소수 8?20의 알킬이다.



[0191]

[0192]

이들 식에 있어서, R^{4d}는 탄소수 1?20의 알킬, 또는 탄소수 1?20의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 3?20의 알킬, 또는 탄소수 3?20의 알콕시이다. R^{5b}는 -H, -F, 탄소수 1?20의 알킬, 탄소수 1?20의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃이며, 바람직하게는 탄소수 3?20의 알킬 또는 탄소수 3?20의 알콕시이다. 그리고, G¹⁴는 탄소수 1?20의 알킬렌이다.

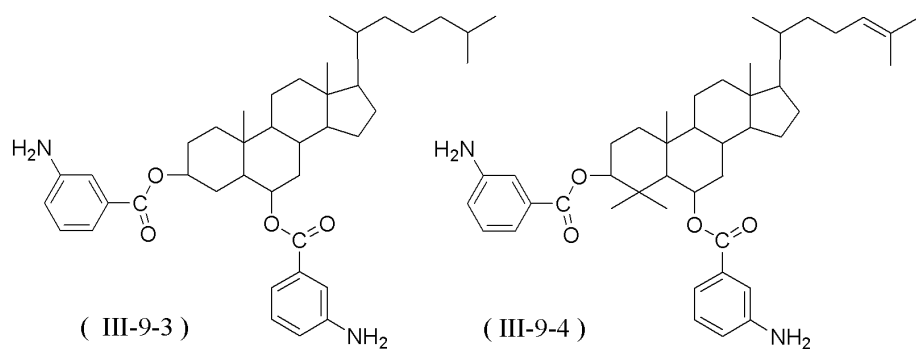
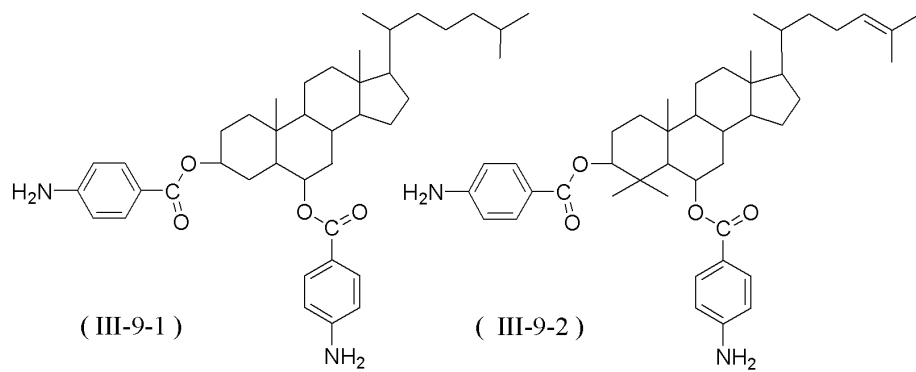


[0193]

[0194]

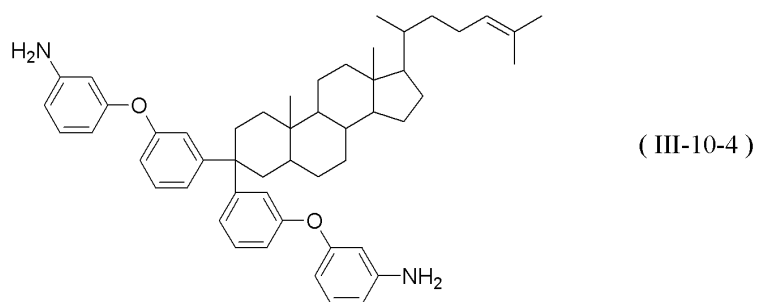
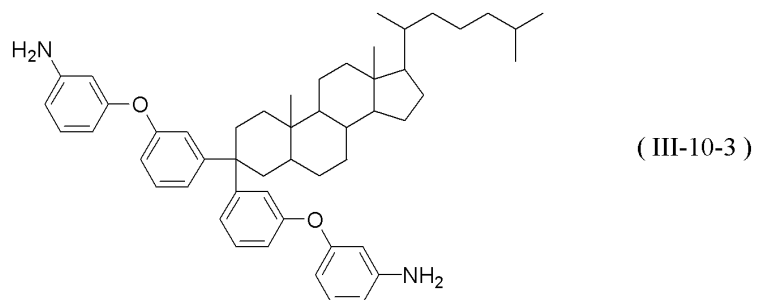
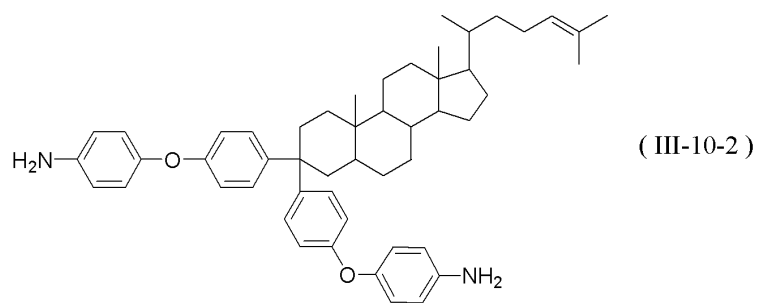
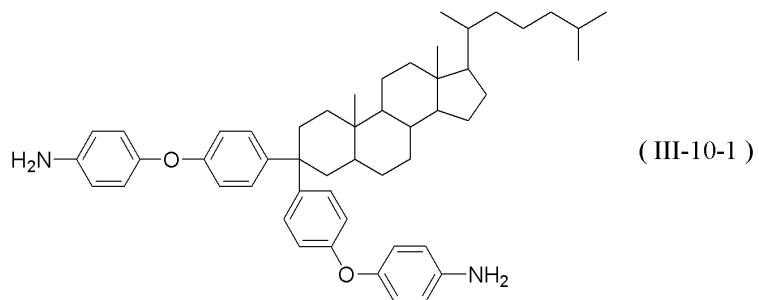
화합물 (III-8)에 관한 전술한 구체예 중, 화합물 (III-8-1)?화합물 (III-8-11), 화합물 (III-8-39) 및 화합물 (III-8-41)이 바람직하고, 화합물 (III-8-2), 화합물 (III-8-4), 화합물 (III-8-5), 화합물 (III-8-6), 화합물 (III-8-39) 및 화합물 (III-8-41)이 보다 바람직하다.

[0195] 화합물 (III-9)의 예를 하기에 나타낸다.

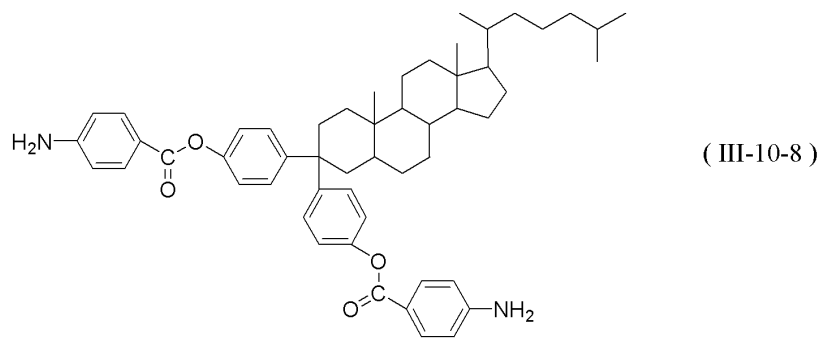
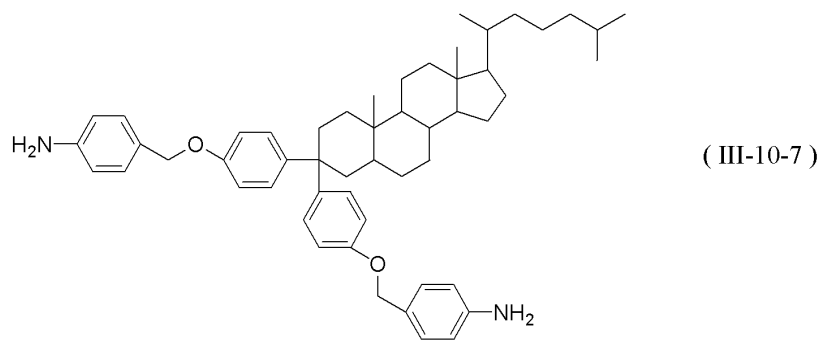
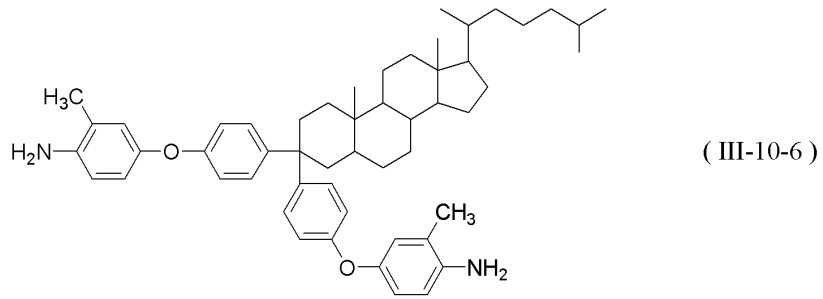
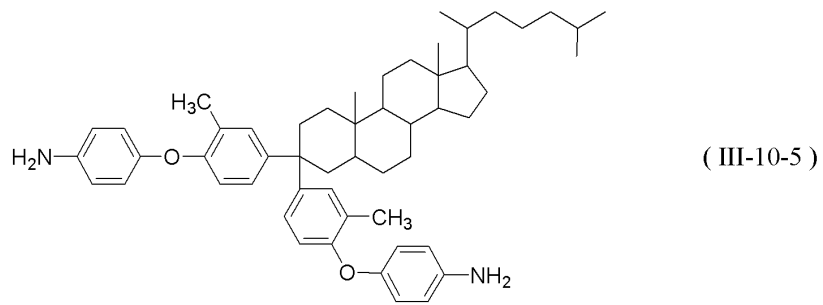


[0196]

[0197] 화합물 (III-10)의 예를 하기에 나타낸다.



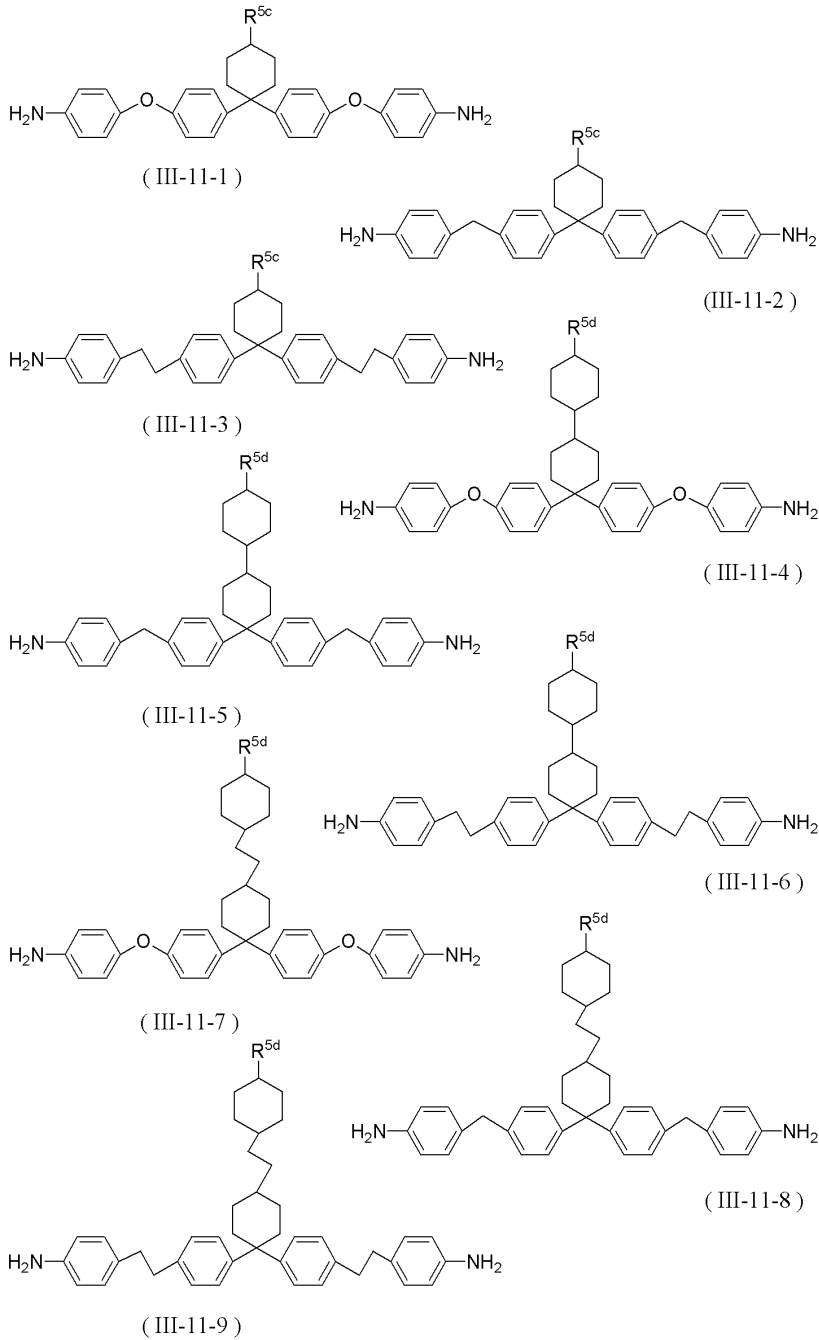
[0198]



[0199]

[0200]

화합물 (III-11)의 예를 하기에 나타낸다.

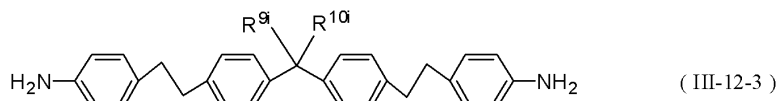
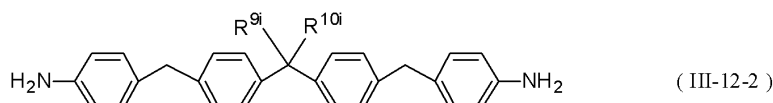
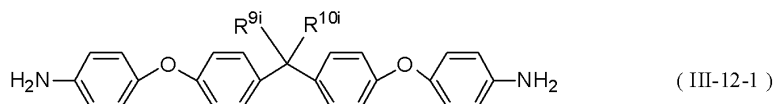


[0201]

[0202]

이들 식에 있어서, R^{5c} 는 -H 또는 탄소수 1~20의 알킬, 바람직하게는 -H 또는 탄소수 1~10의 알킬이며, 그리고, R^{5d} 는 -H 또는 탄소수 1~10의 알킬이다.

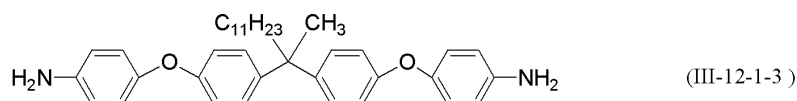
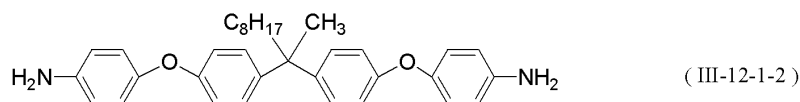
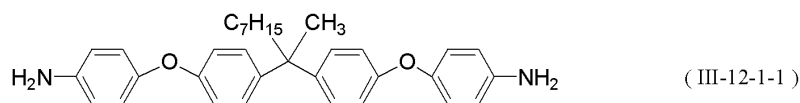
[0203] 화합물 (III-12)의 예를 하기에 나타낸다.



[0204]

[0205] 이들 식에 있어서, R^{9i} 는 탄소수 6~20의 알킬이며, R^{10i} 는 -H 또는 탄소수 1~10의 알킬이다.

[0206] 보다 상세하게는 이하의 디아민이다.



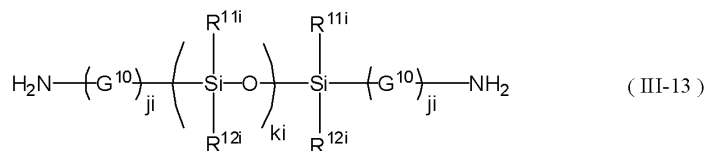
[0207]

[0208] 일반식 (III-12)로 표시되는 특히 바람직한 디아민으로서, 식 (III-12-1-1), (III-12-1-2), (III-12-1-3)을 예로 들 수 있다.

[0209] 본 발명에서 화합물 (III-8)?화합물 (III-12)를 사용할 때, 사용하는 디아민의 전체량에 대한 화합물 (III-8)?화합물 (III-12)의 비율은, 선택된 측쇄 구조를 가지는 디아민의 구조와 원하는 프리틸트각(pretilt angle)에 따라 조정된다. 그 비율은 1~100 몰%이며, 바람직한 비율은 5~80 몰%이다.

[0210] 본 발명에서는, 화합물 (III-1)?화합물 (III-7)도 아니며, 화합물 (III-8)?화합물 (III-12)도 아닌 디아민을 사용할 수 있다. 이와 같은 디아민의 예는, 나프탈렌계 디아민, 플루오렌환을 가지는 디아민, 실록산 결합을 가지는 디아민 등이 있으며, 화합물 (III-8)?화합물 (III-12) 이외의 측쇄 구조를 가지는 디아민을 예로 들 수도 있다.

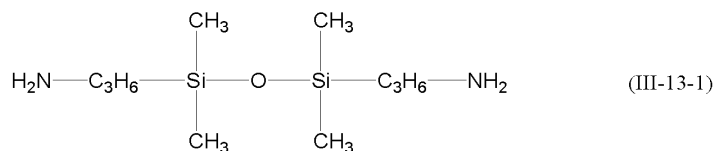
[0211] 실록산 결합을 가지는 디아민의 예는, 하기 식 (III-13)으로 표시되는 디아민이다.



[0212]

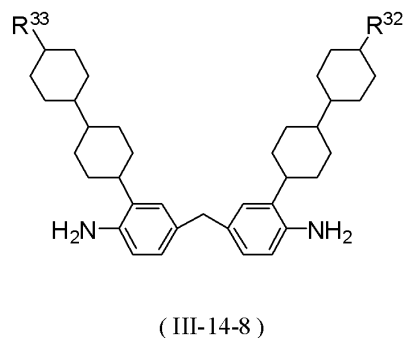
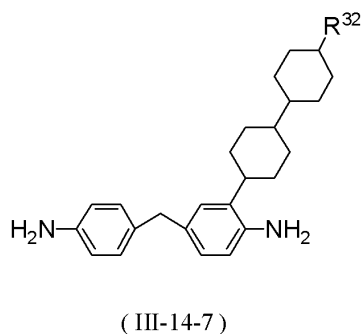
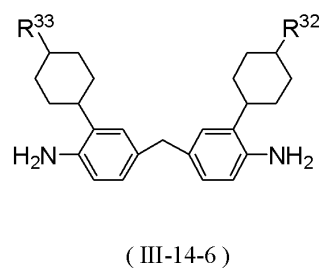
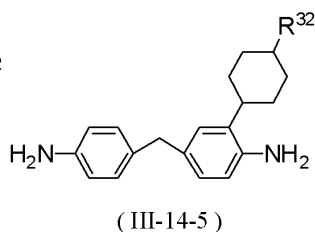
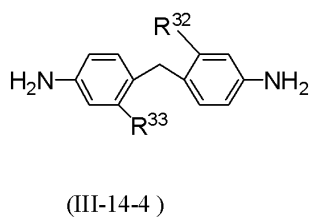
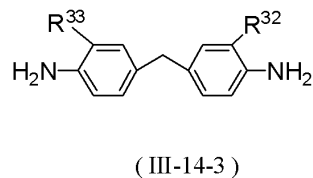
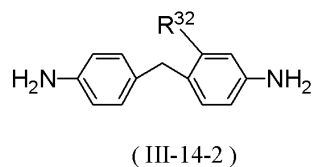
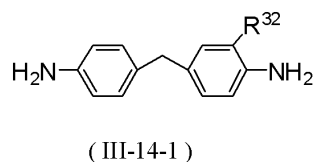
[0213] 식 (III-13)에 있어서, R^{11i} 및 R^{12i} 는 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬 또는 페닐이며, G^{10} 은 메틸렌, 페닐렌 또는 알킬 치환된 페닐렌이다. ji 는 1~6의 정수를 나타내고, ki 는 1~10의 정수를 나타낸다.

[0214] 화합물 (III-13)의 예를 하기에 나타낸다.



[0215]

[0216] 화합물 (III-1)?화합물 (III-13) 이외의 측쇄 구조를 가지는 디아민의 예를 하기에 나타낸다.

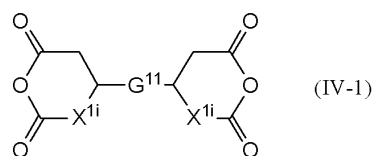


[0217]

[0218] 상기 식 중, R^{32} 및 R^{33} 은 독립적으로 탄소수 3~20의 알킬이다.

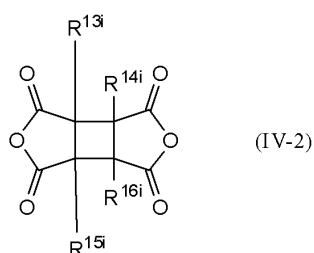
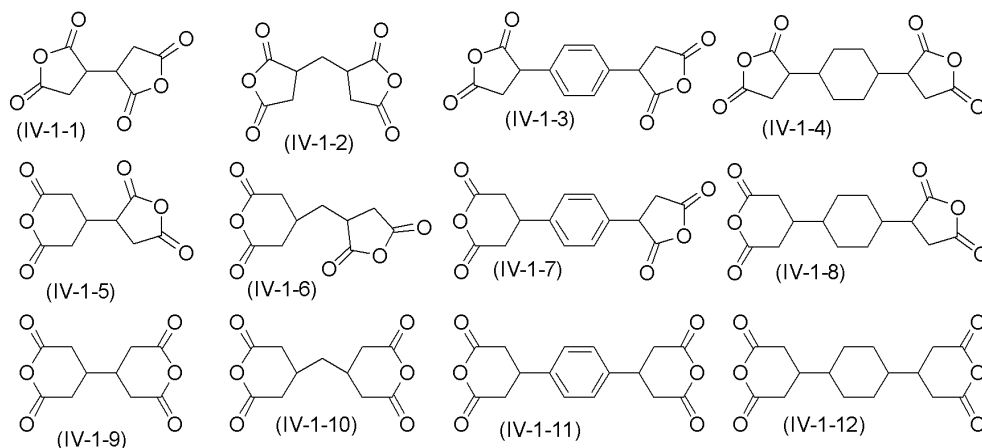
[0219] 1.1.2 테트라카르복시산 이무수물

[0220] 본 발명의 폴리아미드 수지막에 사용되는 테트라카르복시산 이무수물로서는, 식 (IV-1)?(IV-13)으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물을 예로 들 수 있다.



[0221]

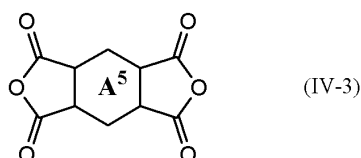
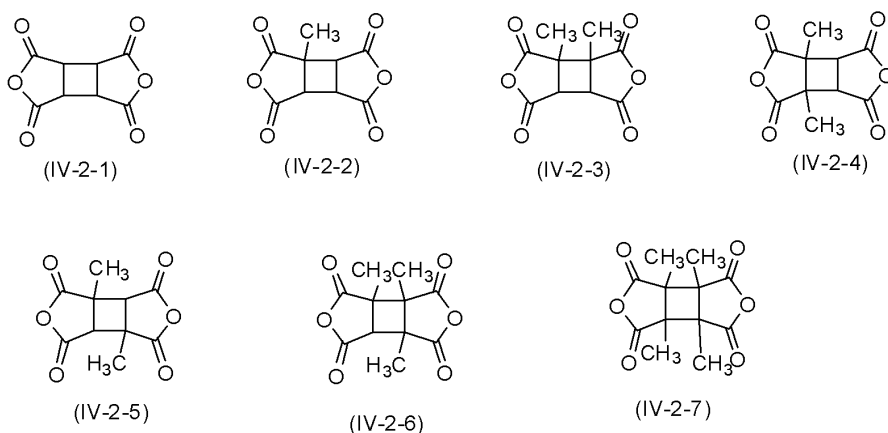
[0222] 식 (IV-1)에 있어서, G^{I1} 은 단일 결합, 탄소수 1~12의 알킬렌, 1,4-페닐렌환, 또는 1,4-시클로헥실렌환을 나타내고, X^{Ii} 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 CH_2 를 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



[0223]

[0224]

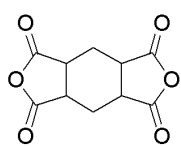
식 (IV-2)에 있어서, R^{13i} , R^{14i} , R^{15i} , 및 R^{16i} 는 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, 또는 페닐을 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



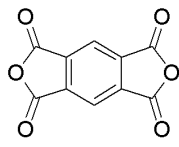
[0225]

[0226]

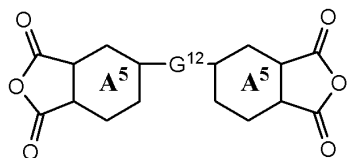
식 (IV-3)에 있어서, 환 A⁵는 시클로 헥산환 또는 벤젠환을 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



(IV-3-1)



(IV-3-2)

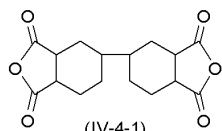


(IV-4)

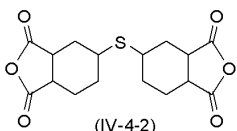
[0227]

[0228]

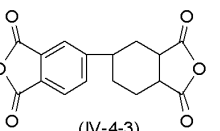
식 (IV-4)에 있어서, G^{12} 는 단일 결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 를 나타내고, 환 A^5 는 각각 독립적으로 시클로 헥산환 또는 벤젠환을 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



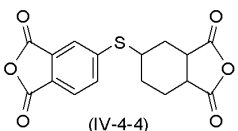
(IV-4-1)



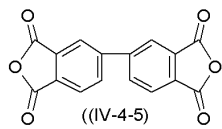
(IV-4-2)



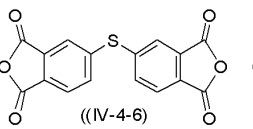
(IV-4-3)



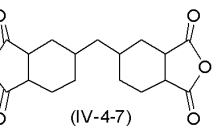
(IV-4-4)



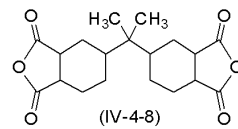
((IV-4-5))



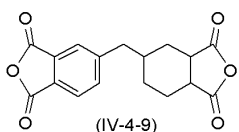
((IV-4-6))



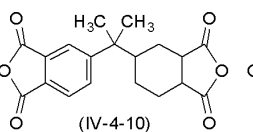
(IV-4-7)



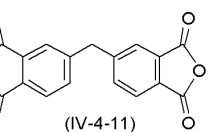
(IV-4-8)



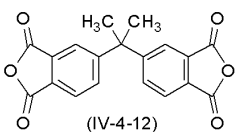
(IV-4-9)



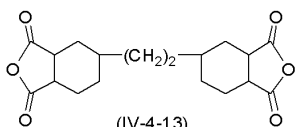
(IV-4-10)



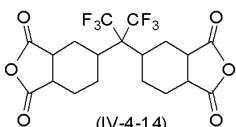
(IV-4-11)



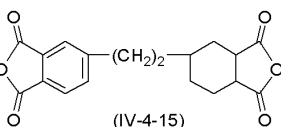
(IV-4-12)



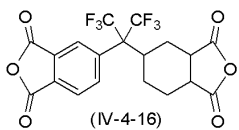
(IV-4-13)



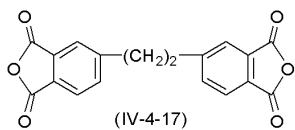
(IV-4-14)



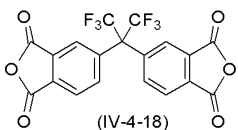
(IV-4-15)



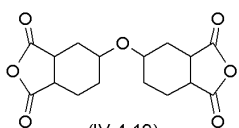
(IV-4-16)



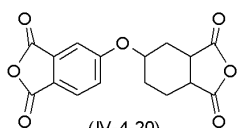
(IV-4-17)



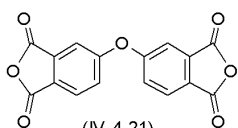
(IV-4-18)



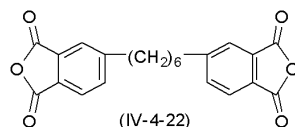
(IV-4-19)



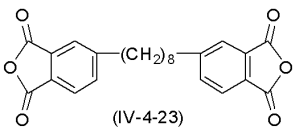
(IV-4-20)



(IV-4-21)

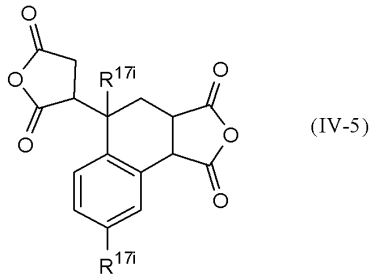


(IV-4-22)



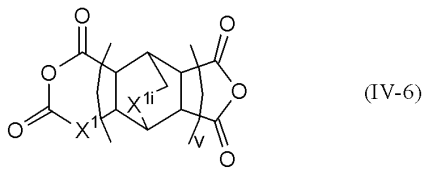
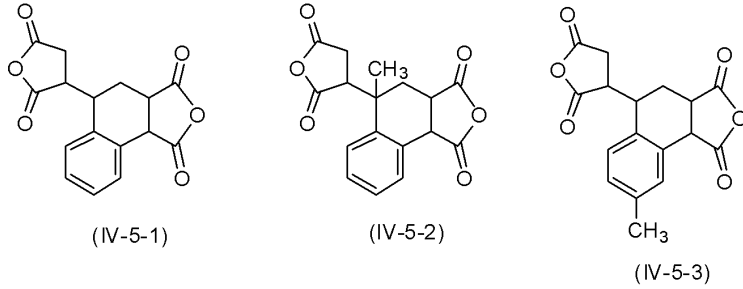
(IV-4-23)

[0229]



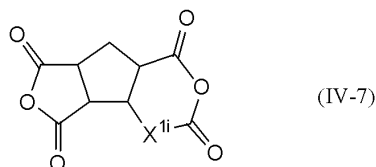
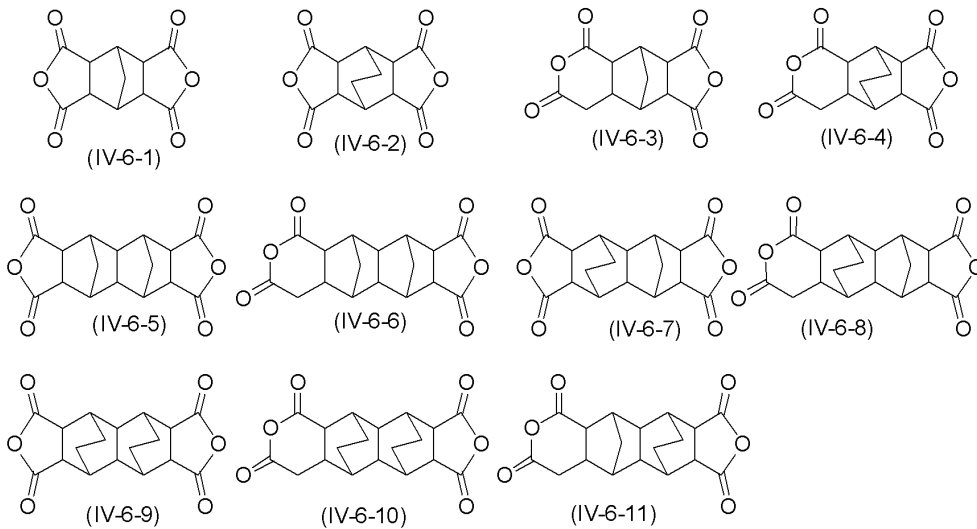
[0230]

[0231] 식 (IV-5)에 있어서, R¹⁷ⁱ는 독립적으로 -H, 또는 -CH₃를 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



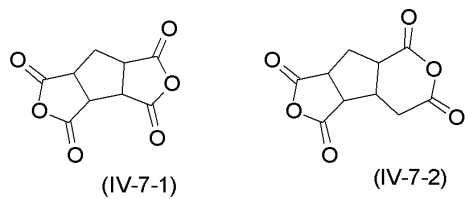
[0232]

[0233] 식 (IV-6)에 있어서, X¹ⁱ는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 -CH₂-를 나타내고, v는 1 또는 2를 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.

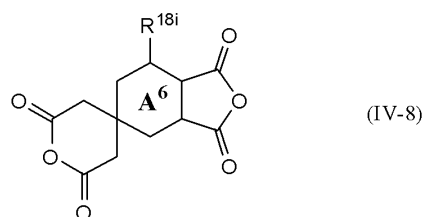


[0234]

[0235] 식 (IV-7)에 있어서, X^{1i} 는 단일 결합 또는 $-CH_2-$ 를 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.

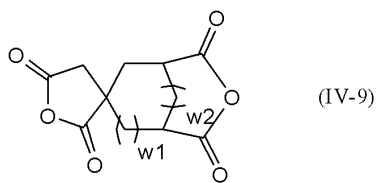
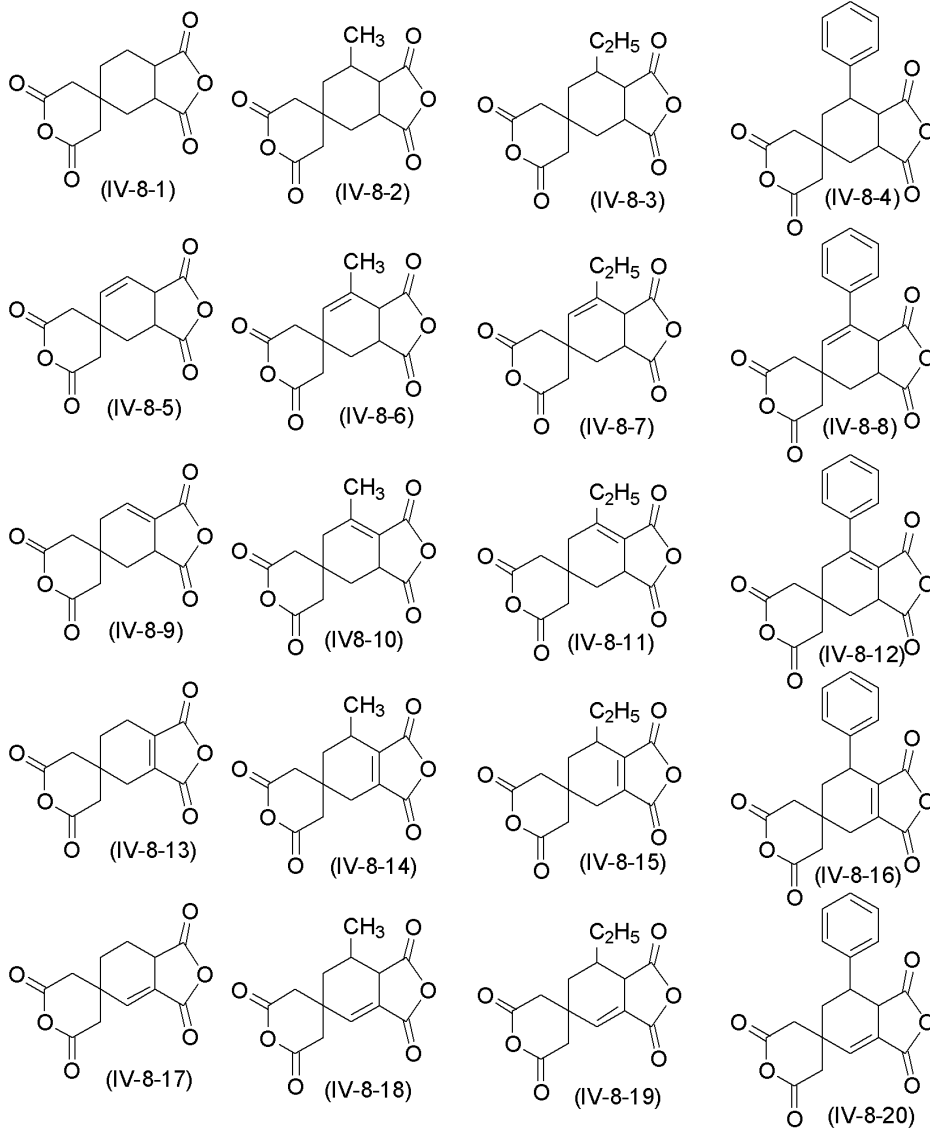


[0236]



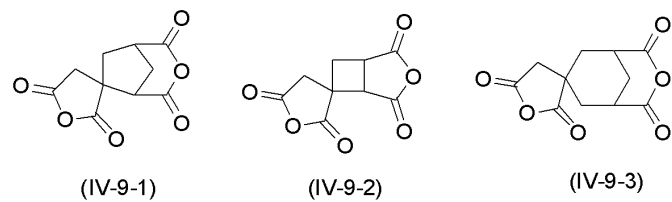
[0237]

[0238] 식 (IV-8)에 있어서, R^{18i} 는 $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 또는 페닐을 나타내고, 환 A^6 는 시클로 헥산환 또는 시클로 헥센 환을 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



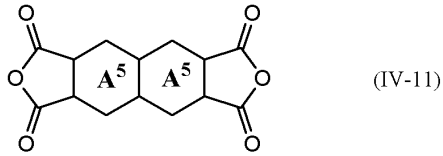
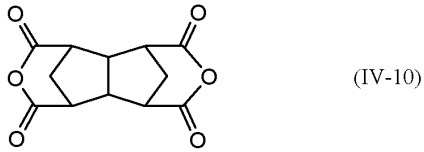
[0239]

[0240] 식 (IV-9)에 있어서, w1 및 w2는 0 또는 1을 나타낸다. 예를 들면, 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



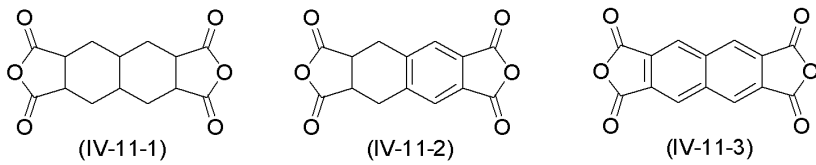
[0241]

[0242] 식 (IV-10)은 이하의 테트라카르복시산 이무수물이다.



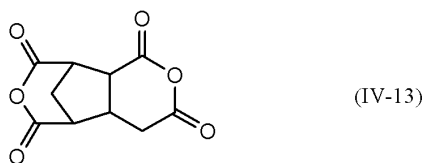
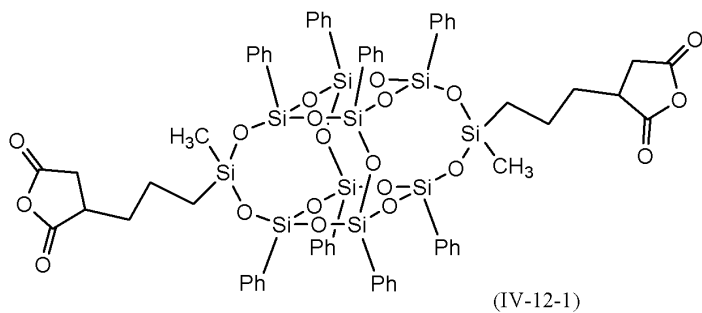
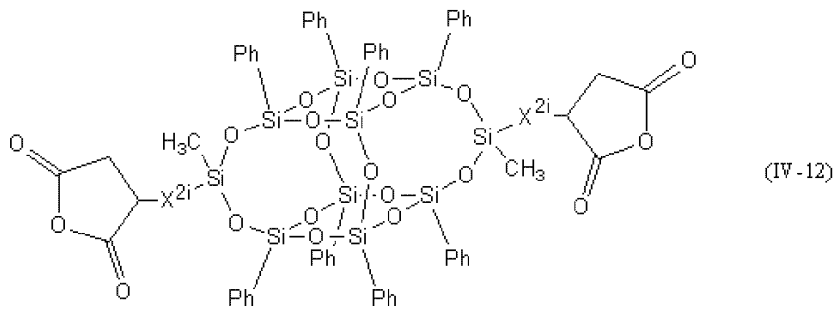
[0243]

[0244] 식 (IV-11)에 있어서, 환 A⁵는 독립적으로 시클로 헥산환 또는 벤젠환을 나타낸다. 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



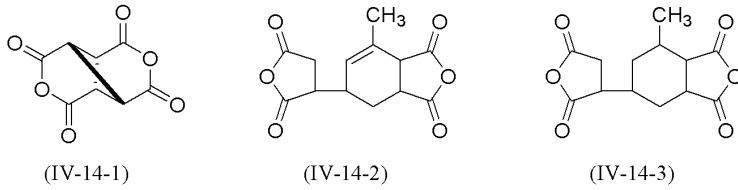
[0245]

[0246] 식 (IV-12)에 있어서, X²ⁱ는 탄소수 2~6의 알킬렌을 나타내고, 예를 들면 하기 구조식으로 표시되는 테트라카르복시산 이무수물이 있다.



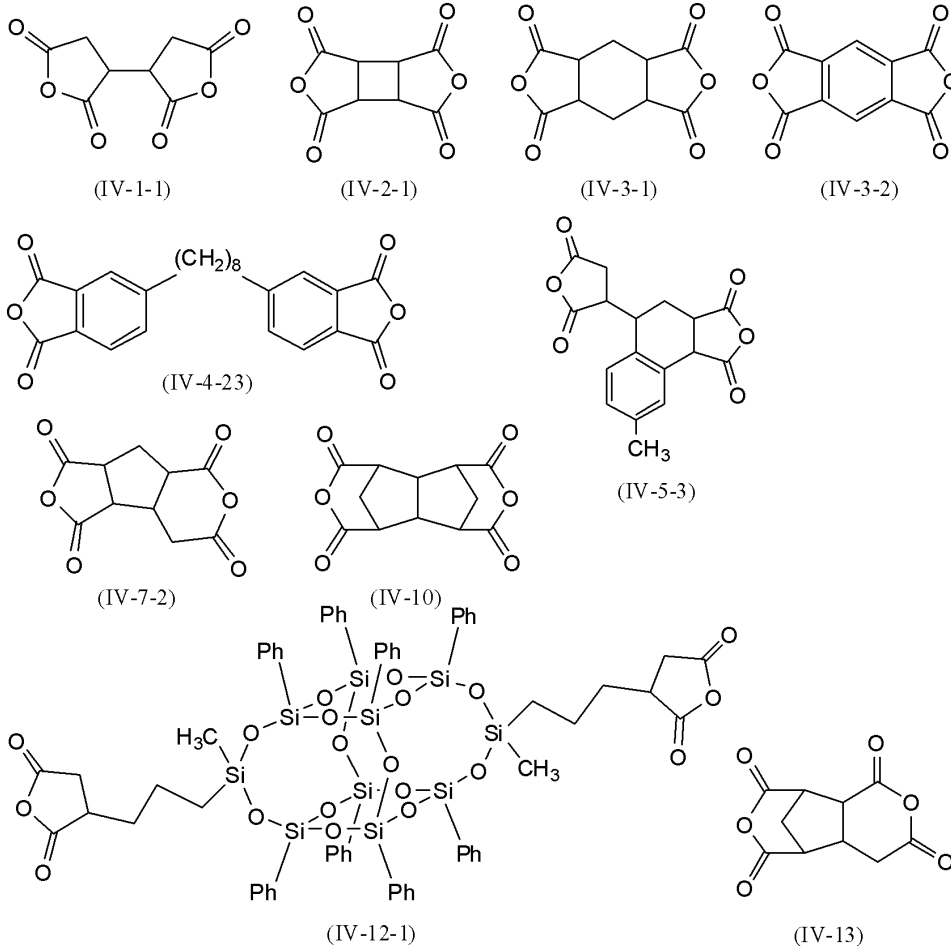
[0247]

[0248] 전술한 것 이외의 테트라카르복시산 이무수물로서 하기의 화합물을 예로 들 수 있다.



[0249]

[0250] 바람직한 테트라카르복시산 이무수물로서는, 이하의 구조를 예로 들 수 있다.



[0251]

[0252] 1.1.3 폴리이미드 수지 박막의 제조

[0253] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막은, 테트라카르복시산 이무수물과 디아민과의 반응 생성물인 폴리아믹산 또는 그 유도체를 함유하는 조성물(이하, 「바니스」라고도 함)을 경화함으로써 제조할 수 있다.

[0254] 상기 폴리아믹산의 유도체는, 용제를 함유하는 후술하는 바니스로 만들었을 때 용제에 용해되는 성분이며, 이 바니스를 후술하는 폴리이미드 수지 박막으로 만들었을 때, 폴리이미드를 주성분으로 하는 박막을 형성할 수 있는 성분이다. 이와 같은 폴리아믹산의 유도체로서는, 예를 들면, 가용성 폴리이미드, 폴리아믹산 에스테르, 및 폴리아믹산 아마이드 등이 있고, 보다 구체적으로는 1) 폴리아믹산의 전체 아미노와 카르복실이 탈수 폐환 반응한 폴리이미드, 2) 부분적으로 탈수 폐환 반응한 부분 폴리이미드, 3) 폴리아믹산의 카르복실이 에스테르로 변환된 폴리아믹산에스테르, 4) 테트라카르복시산 이무수물 화합물에 포함되는 산 이무수물의 일부를 유기 디카르복시산으로 치환하여 반응시켜 얻어진 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체, 나아가서는 5) 상기 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체의 일부 또는 전부를 탈수 폐환 반응시킨 폴리이미드-이미드를 예로 들 수 있다. 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체는, 바니스 중에 단독으로 사용해도 되고, 복수의 화합물을 병용해도 된다.

[0255] 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체는, 그 모노머에 모노 이소시아네이트 화합물을 더 포함해도 된다. 모노 이소시아네이트 화합물을 모노머에 포함함으로써, 얻어지는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 말단이 수식

(modification)되어 분자량이 조절된다. 이 말단 수식형의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 사용함으로써, 예를 들면, 본 발명의 효과가 손상되지 않고 바니스의 도포 특성을 개선할 수 있다.

- [0256] 본 발명에 사용하는 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)으로, 10,000?500,000인 것이 바람직하고, 20,000?200,000인 것이 더욱 바람직하다. 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 분자량은, 겔투과크로마토그래피(GPC)법에 의한 측정으로부터 구할 수 있다.
- [0257] 본 발명에 사용하는 폴리아믹산 또는 그 유도체는, 다량의 빈용제(poor solvent)로 침전시켜 얻어지는 고형분을 IR, NMR로 분석함으로써 그 존재를 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리아믹산 또는 그 유도체를 KOH나 NaOH 등의 강알칼리 수용액에 의해 분해한 후, 그 분해물로부터 유기 용제에 의해 추출한 성분을 GC, HPLC 또는 GC-MS로 분석함으로써, 사용되고 있는 모노머를 확인할 수 있다.
- [0258] 본 발명에 사용하는 바니스는, 전술한 폴리아믹산 또는 그 유도체 이외의 다른 성분을 더 함유해도 된다. 다른 성분은, 1개라도 되고 2개 이상이라도 된다.
- [0259] 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시키는 관점에서, 알케닐 치환 나디이미드 화합물을 더 함유해도 된다.
- [0260] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 액정 표시 소자의 전기 특성을 장기간 안정시키는 관점에서, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 가지는 화합물을 더 함유해도 된다.
- [0261] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성의 장기 안정성의 관점에서, 옥사진 화합물을 더 함유해도 된다.
- [0262] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성의 장기 안정성의 관점에서, 옥사졸린 화합물을 더 함유해도 된다.
- [0263] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 액정 표시 소자에 있어서의 전기 특성의 장기 안정성의 관점에서, 에폭시 화합물을 더 함유해도 된다.
- [0264] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는 각종 첨가제를 더 함유해도 된다. 각종 첨가제의 예는, 폴리아믹산 및 그 유도체 이외의 고분자 화합물, 및 저분자 화합물이며, 각각의 목적에 따라 선택하여 사용할 수 있다.
- [0265] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위(바람직하게는 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 총량의 20 중량% 이내)에서, 아크릴산 폴리머, 아크릴레이트 폴리머, 및 테트라카르복시산 이무수물, 디카르복시산 또는 그 유도체와 디아민과의 반응 생성물인 폴리아미드이미드 등의 다른 폴리머 성분을 더 함유해도 된다.
- [0266] 또한, 예를 들면, 본 발명에 사용하는 바니스는, 바니스의 도포성이나 상기 폴리아믹산 또는 그 유도체의 농도 조정의 관점에서, 용제를 더 함유해도 된다. 용제는, 고분자 성분을 용해하는 능력을 가진 용제이면 특별한 제한없이 적용할 수 있다. 용제는, 폴리아믹산, 가용성 폴리아미드 등의 고분자 성분의 제조 공정이나 용도면에서 통상적으로 사용되고 있는 용제를 널리포함하고, 사용 목적에 따라, 적절하게 선택할 수 있다. 용제는 1종류라도 되고, 2종류 이상을 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0267] 본 발명에 사용하는 바니스는, 전술한 폴리아믹산 또는 그 유도체를 포함하는 고분자 성분을, 용매로 희석하여 용액의 형태로 실제 사용에 제공된다. 그 때의 고분자 성분의 농도는, 특별히 한정되지 않지만, 0.1?40 중량%가 바람직하다. 상기 바니스를 기판에 도포할 때는, 막 두께 조정을 위해 함유되어 있는 고분자 성분을 사전에 용제에 의해 희석하는 조작이 필요하게 되는 경우가 있다. 이 때 바니스에 대하여 용제를 용이하게 혼합하기에 적합한 점도로 바니스의 점도를 조정하는 관점에서, 상기 고분자 성분의 농도는 40 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0268] 바니스 중에 있어서의 고분자 성분의 농도는, 바니스의 도포 방법에 따라 조정되는 경우도 있다. 바니스의 도포 방법이 스피너법이나 인쇄법일 때는, 막 두께를 양호하게 유지하기 위해서, 고분자 성분의 농도를 통상 10 중량% 이하로 하는 경우가 많다. 그 외의 도포 방법, 예를 들면, 딥핑법이나 잉크젯법에서는 더욱 농도를 낮출 수도 있다. 한편, 고분자 성분의 농도가 0.1 중량% 이상이면, 얻어지는 폴리아미드 수지 박막의 막 두께가 최적으로 되기 쉽다. 따라서, 상기 고분자 성분의 농도는, 통상의 스피너법이나 인쇄법 등에서는 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.5?10 중량%이다. 그러나, 바니스의 도포 방법에 따라서는, 더 낮은 농도로 사용해도 된

다.

- [0269] 그리고, 폴리이미드 수지 박막의 제조에 사용하는 경우에 있어서, 본 발명의 바니스의 점도는, 이 바니스의 막을 형성하는 수단이나 방법에 따라 결정할 수 있다. 예를 들면, 인쇄기를 사용하여 바니스의 막을 형성하는 경우에는, 충분한 막 두께를 얻는 관점에서 5 mPa·s 이상인 것이 바람직하고, 또한 인쇄 불균일을 억제하는 관점에서 100 mPa·s 이하인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10~80 mPa·s이다. 스핀 코트에 의해 바니스를 도포하여 바니스의 막을 형성하는 경우에는, 마찬가지로의 관점에서, 5~200 mPa·s인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~100 mPa·s이다. 바니스의 점도는, 용제에 의한 희석이나 교반을 수반하는 양생(養生)에 의해 낮출 수 있다.
- [0270] 본 발명의 바니스는, 1종류의 폴리아미산 또는 그 유도체를 함유하고 있는 형태라도 되고, 2종 이상의 폴리아미산 또는 그 유도체가 혼합되어 있는, 이른바 폴리머 블렌딩의 형태라도 된다.
- [0271] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막은, 전술한 본 발명의 바니스의 도막이 가열됨으로써 형성되는 막이다. 본 발명의 폴리이미드 수지 박막은, 액정 배향제로부터 액정 배향막을 제조하는 통상적인 방법에 따라 얻을 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 수지 박막은, 본 발명의 바니스의 도막을 형성하는 공정과, 이것을 가열하여 소성(燒成)하는 공정에 의해 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 수지 박막에 대해서는, 필요에 따라 상기 소성 공정에서 얻어지는 막을 러빙 처리해도 된다.
- [0272] 바니스의 도막은, 통상의 액정 배향막의 제조와 마찬가지로, 액정 표시 소자에 있어서의 기관에 본 발명의 바니스를 도포함으로써 형성할 수 있다. 기관에는, ITO(Indium Tin Oxide) 전극 등의 전극이나 컬러 필터 등이 설치되어 있어도 된다.
- [0273] 바니스를 기관에 도포하는 방법으로서의 스핀너법, 인쇄법, 딥핑법, 적하법, 잉크젯법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법은 본 발명에 있어서도 마찬가지로 적용할 수 있다.
- [0274] 도막의 소성은, 폴리아미산 또는 그 유도체가 탈수·폐환 반응을 일으키는데 필요한 조건으로 행할 수 있다. 도막의 소성은, 오븐 또는 적외로 중에서 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법도 본 발명에 있어서 마찬가지로 적용할 수 있다. 일반적으로 150~300 ℃ 정도의 온도에서 1분간~3시간 행하는 것이 바람직하다.
- [0275] 러빙 처리는, 통상의 액정 배향막의 배향 처리를 위한 러빙 처리와 마찬가지로 행할 수 있고, 본 발명의 폴리이미드 수지 박막에 있어서 충분한 리타데이션(retardation)을 얻을 수 있는 조건이면 된다. 특히 바람직한 조건은, 파일(pile)사(絲) 압입량 0.2~0.8 mm, 스테이지 이동 속도 5~250 mm/sec, 롤러 회전 속도 500~2,000 rpm이다. 폴리이미드 수지 박막의 배향 처리 방법으로서, 러빙법 외에, 광 배향법이나 전사법(轉寫法) 등이 일반적으로 알려져 있다. 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 이들 다른 배향 처리 방법을 상기 러빙 처리에 있어서 병용해도 된다.
- [0276] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막은, 전술한 공정 이외의 다른 공정을 추가로 포함하는 방법에 의해 바람직하게 얻어진다. 이와 같은 다른 공정으로서, 도막을 건조시키는 공정이나, 러빙 처리 전후의 막을 세정액으로 세정하는 공정 등을 예로 들 수 있다.
- [0277] 건조 공정은, 소성 공정과 마찬가지로, 오븐 또는 적외로 중에서 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 이들 방법도 건조 공정에 마찬가지로 적용할 수 있다. 건조 공정은 용제의 증발이 가능한 범위 내의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 소성 공정에 있어서의 온도에 대하여 비교적 낮은 온도에서 행하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0278] 배향 처리 전후에 있어서의 폴리이미드 수지 박막의 세정액에 의한 세정 방법으로서, 브러싱, 제트 스프레이, 증기 세정 또는 초음파 세정 등을 예로 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 행해도 되고, 병용해도 된다. 세정액으로서의 순수(純水), 또는, 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 각종 알코올류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소류, 염화 메틸렌 등의 할로겐계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류를 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 물론, 이들 세정액은 충분히 정제되어 불순물이 적은 것이 사용된다. 이와 같은 세정 방법은, 본 발명의 폴리이미드 수지 박막의 형성에 있어서의 세정 공정에도 적용할 수 있다.
- [0279] 본 발명의 폴리이미드 수지 박막의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10~300 nm인 것이 바람직하고, 30~150 nm인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 폴리이미드 수지 박막의 막 두께는, 단차계나 엘립소미터 등의 공지의

막 두께 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0280] 1.2 유기 실란 박막

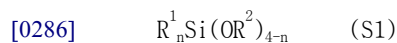
[0281] 유기 실란 박막은, 예를 들면, 유리, 금속, 규석 등 무기 재료와 반응하는 반응기를 가지는 유기 실란 화합물에 의해 형성된다. 유기기로서, 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알킬, 방향환 등을 가지는 것, 또는 비닐, 에폭시, 스티릴, 메타크릴옥시, 아크릴옥시, 아미노, 우레이도, 클로로프로필, 머캅토, 폴리실피드, 이소시아네이트 등의 반응성기를 가지는 것이 있다.

[0282] 바람직한 유기 실란 화합물로서는, 유리 기판과의 반응기의 하나에 알킬실란, 알콕시실란, 클로로실란을 가지고, 유기기로서 알킬, 알콕시, 퍼플루오로알콕시, 아미노, 방향환 등의 유기 실란 화합물이다.

[0283] 유기 실란 박막은, 유기 실란 화합물이 기판 표면과 반응하고, 또한 축합 반응에 의해 폴리실록산 구조를 표면 근방에 형성한다. 구체적으로는, (1) 기판을 실란 화합물의 1% 수용액 또는, 유기 용액에 침지하고, (2) 실란 화합물의 증기나 톨루엔 용액 등의 증기에 기판을 노출시키고, (3) 스핀너 등으로 실란 화합물을 기판 표면에 도포하는 등의 방법으로 표면 처리가 행해진다. 필요에 따라 가열·세정이 행해진다.

[0284] 본 발명에서 사용하는 유기 실란 박막을 이하에서 상세하게 설명한다.

[0285] 하기 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란 중 적어도 1종을 포함하는 알콕시실란을 기판 표면에 화학적으로 고정함으로써 유기 실란 박막의 기판을 얻는다.



[0287] 식 (S1) 중의 R^1 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소 원자수 1~30의 유기기이며, R^2 는 탄소 원자수 1~5의 탄화수소기를 나타내고, n은 1~3의 정수를 나타낸다.

[0288] 식 (S1)에 있어서의 유기기 R^1 의 제1 유기기는, 바람직하게는 8~20, 특히 바람직하게는 8~18이며, 유기 실란 박막이 제1 유기기를 가짐으로써, 액정을 한쪽 방향으로 배향시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0289] 기판과의 밀착성, 액정 분자와의 친화성 개선 등을 목적으로 하여, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한도에서, 상기 제1 유기기와는 상이한 식 (S1)의 유기기, 제2 유기기를 가지는 알콕시실란은, 탄소 원자수가 1~6인 유기기이다. 제2 유기기의 예로서는, 지방족 탄화 수소; 지방족 환, 방향족 환 또는 헤테로 환과 같은 환 구조; 불포화 결합; 또는 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자 등의 헤테로 원자 등을 포함해도 되고, 분지 구조를 가지고 있어도 되는, 탄소 원자수가 1~3인 유기기이다. 또한, 제2 유기기는, 할로젠 원자, 비닐기, 아미노기, 글리시독시기, 머캅토기, 우레이도기, 메타크릴옥시기, 이소시아네이트기, 아크릴옥시기 등을 가지고 있어도 된다. 본 발명에 사용하는 유기 실란 박막은, 제2 유기기를 1종 또는 복수 종류 가지고 있어도 된다.

[0290] 본 발명의 유기 실란 박막은 발수성을 높이는 것이 용이하여, 결과적으로 치밀성이 높고, 고경도이며, 또한 막의 액정 배향성이 양호하고, 또한 도포성이 우수하여 신뢰성이 높은 격자면 제어 기판을 제공할 수 있다.

[0291] 상기 제1 유기기의 예로서는, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 알케닐기, 알릴옥시알킬기, 페네틸기, 퍼플루오로페닐알킬기, 페닐아미노알킬기, 스티릴알킬기, 나프틸기, 벤조일옥시알킬기, 알콕시페녹시알킬기, 시클로알킬아미노알킬기, 에폭시시클로알킬기, N-(아미노알킬)아미노알킬기, N-(아미노알킬)아미노알킬페네틸기, 브로모알킬기, 디페닐포스피노기, N-(메타크릴옥시하이드록시알킬)아미노알킬기, N-(아크릴옥시하이드록시알킬)아미노알킬기, 치환되어도 되고, 또한 적어도 1개의 노르보르난환을 가지는 원자가 하나인 유기기, 치환되어도 되고, 또한 적어도 1개의 스테로이드 골격을 가지는 원자가 하나인 유기기, 또는 불소 원자, 트리플루오로메틸기 및 트리플루오로메톡시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가지고, 또한 탄소 원자수 7 이상의 원자가 하나인 유기기, 또는 신나모일기 또는 칼코닐기(chalconyl group)인 감광성기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알킬기 및 퍼플루오로알킬기는 입수가 용이하므로 바람직하다. 본 발명에 사용하는 유기 실란 박막은, 이와 같은 제1 유기기를 복수 종류 가지고 있어도 된다.

[0292] 이와 같은 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란의 구체예를 하기에 나타내지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0293] 예를 들면, 헵틸트리메톡시실란, 헵틸트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 도데실트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 헵타데실트리메톡시실란, 헵타데실트리에톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란, 노나데실트리메톡시실란, 노나데실트리에톡시실란, 운데실트리메톡시실란, 운데실트리메톡시실란, 21-

도코세닐트리에톡시실란, 알틸옥시운데실트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 이소옥틸트리에톡시실란, 페네틸트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-(트리에톡시실릴프로필)단실아미드[N-(triethoxysilylpropyl)dansylamide], 스티릴에틸트리에톡시실란, (R)-N1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, (1-나프틸)트리에톡시실란, (1-나프틸)트리메톡시실란, m-스티릴에틸트리메톡시실란, p-스티릴에틸트리메톡시실란, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]프탈아믹산, 1-트리메톡시실릴-2-(p-아미노메틸)페닐에탄, 1-트리메톡시실릴-2-(m-아미노메틸)페닐에탄, 벤조일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(4-메톡시페녹시)프로필트리메톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필키닌우레탄, 3-(N-시클로헥실아미노)프로필트리메톡시실란, 1-[(2-트리에톡시실릴)에틸]시클로헥산-3,4-에폭사이드, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노메틸페네틸트리메톡시실란, 11-브로모운데실트리메톡시실란, 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란, N-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노-프로필트리에톡시실란 등이 있다. 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란으로서는, 도데실트리에톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 또는 옥틸트리메톡시실란이 바람직하다.

[0294] 이와 같은 식 (S1)으로 표시되는, R^1 의 탄소 원자수 1?6의 알콕시실란으로서는, 하기의 예를 들 수 있다.

[0295] n=1의 경우, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리에톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리에톡시실란, 2-아미노에틸아미노메틸트리메톡시실란, 2-(2-아미노에틸티오에틸)트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토메틸트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알틸트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필트리에톡시실란, 브로모프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란 등을 예로 들 수 있다.

[0296] 또한, n=2의 경우, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필메틸디에톡시실란, 3-우레이도프로필메틸디메톡시실란 등을 예로 들 수 있다.

[0297] 또한, n=3의 경우, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 디메틸페닐에톡시실란, 디메틸페닐메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 3-우레이도프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란 등을 예로 들 수 있다.

[0298] 식 (S1)의 알콕시실란에 있어서, R^2 가 수소 원자 또는 할로젠 원자인 경우의 알콕시실란의 구체예로서는, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리프로폭시실란, 트리부톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 클로로트리에톡시실란 등이 있다. 바람직한 알콕시실란으로서는, 후술하는 유기 실란 커플링제 SA?SF를 예로 들 수 있다.

[0299] 상기 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란을 사용하는 경우, 1종이라도 되고 복수 종류라도 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있다.

[0300] 본 발명에 있어서는, 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란을 복수 종류 병용할 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 식 (S1)으로 표시되는 알콕시실란 이외의 알콕시실란을 병용할 수 있다.

[0301] 본 발명의 알콕시실란은, 기관에 도포한 후, 건조?소성을 행함으로써, 경화막으로 만들 수 있다. 도포 방법으로서, 스핀 코팅법, 인쇄법, 잉크젯법, 스프레이법, 롤 코팅법 등을 예로 들 수 있으나, 생산성을 고려한 면에서 공업적으로는 전사 인쇄법이 널리 사용되고 있고, 본 발명의 액정 배향제도 바람직하게 사용된다.

[0302] 알콕시실란 도포 후의 건조 공정은, 반드시 필요하지는 않지만, 도포 후부터 소성까지의 시간이 기관마다 일정하지 않을 경우, 또는 도포 후 즉시 소성되지 않는 경우에는, 건조 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이 건조는, 기관의 반송 등에 의해 도막 형상이 변형되지 않을 정도로 용매가 제거되어 있으면 되고, 그 건조 수단에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 온도 40℃?150℃, 바람직하게는 60℃?100℃의 핫 플레이트 상에

서, 0.5?30 분, 바람직하게는 1?5 분 건조시키는 방법이 있다.

[0303] 상기 방법으로 알콕시실란을 도포하여 형성되는 도막은, 소성하여 경화막으로 만들 수 있다. 이 때, 소성 온도는, 100℃?350℃의 임의의 온도에서 행할 수 있지만, 바람직하게는 140℃?300℃이며, 더욱 바람직하게는 150℃?230℃, 가장 바람직하게는 160℃?220℃이다. 소성 시간은 5분?240분의 임의의 시간으로 소성을 행할 수 있다. 바람직하게는 10?90 분이며, 더욱 바람직하게는 20?90분이다. 가열은, 통상적인 공지의 방법, 예를 들면, 핫 플레이트, 열풍 순환 오븐, IR 오븐, 벨트 로(爐) 등을 사용할 수 있다.

[0304] 본 발명의 유기 실란 박막은, 단분자막인 것이 바람직하고, 특히 자기(自己) 집적화 단분자막(SAM)인 것이 바람직하다. 자기 집적화에 의해, 건식으로 막 두께 1?2 nm의 결함이 없는 초박막으로 만들 수 있다.

[0305] 흡착 과정에서 흡착 분자끼리의 상호 작용에 의해, 자발적으로 집합체를 형성하고, 흡착 분자가 조밀하게 집합되며, 또한 배향이 고른 분자막이 형성되는 경우가 있다. 흡착 분자층이 하나의 층일 경우, 즉 단분자막이 형성된 경우에는, Self-Assembled Monolayer(SAM)로 명명하고 있다. 자기 집적화 단분자막 또는 자체 조직화 단분자막으로 불리는 경우가 많다. 완성된 단분자막의 분자 배열 구조의 관점에서 보면 자체 조직화와 같은 표현이 적절하고, 분자가 집합되어 가는 프로세스를 중심으로 생각하면 자기 집적화라는 용어가 적절하다. 이와 같은 경화막은, 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수도 있지만, 이 경화막을 러빙하거나, 편광 또는 특정 파장의 광 등을 조사하거나, 이온 빔 등의 처리 등을 행하여, 액정 배향막으로 만들 수도 있다.

[0306] 본 발명의 유기 실란 박막은, 특정 유기기가, 기판 표면층 부근에 고정화된 구조를 가지는 것으로 생각할 수 있다. 이는, 본 발명의 액정 배향막의 수접촉각(water contact angle)을 측정함으로써 확인할 수 있다.

[0307] 액정을 주입하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 제조한 액정 셀 내를 감압한 후, 액정을 주입하는 진공법, 액정을 적하한 후에 봉지(封止)를 행하는 적하법 등을 예로 들 수 있다.

[0308] 1.3 기관의 구조

[0309] 서로 대향 배치되는 2개의 기관에 있어서, 2개의 기관의 양쪽에 각각 전극을 설치해도 되고, 한쪽 기관에 1조(2매)의 전극을 설치해도 된다. 한쪽 기관에 1조의 전극을 설치하는 태양으로서는, 도 1에 나타낸 바와 같은 빗살 전극을 예로 들 수 있다.

[0310] 이들 표면 처리를 실시한 기관을 스페이서를 통하여 부착하여 블랭크 셀을 제조한다. 이 셀에 액정을 협지한 후, 온도 제어를 행하여 블루상 I을 발현시킨다.

[0311] 블루상 I의 3차원 격자 구조의 형성은 전상(前相)의 이력이 영향을 미치기 때문에, 등방상으로부터 강은 과정에 의해 블루상 I을 발현시키고 격자면 제어를 행한다. 특히 키랄성이 큰 액정 조성물에서 발현하는 블루상은, 고온 측에 블루상 II를 경유하므로, 블루상 I의 격자면은 균일하게 제어되기 쉽다.

[0312] 블루상은, 키랄 네마틱 액정의 이력을 강하게 반영하기 때문에, 강은 과정에서 발현시키는 것이 바람직하지만, 승온 과정에 있어서도, 키랄 네마틱 액정이 수평 배향(planar alignment)을 형성하는 셀 중에서는, 블루상 I의 격자면을 균일하게 제어할 수 있다.

[0313] 셀에 러빙 처리를 실시한 기관과 스페이서로 구성되는 셀에 협지된 액정은, 승온?강은 과정에서 용이하게 격자면 제어된 블루상을 얻을 수 있다.

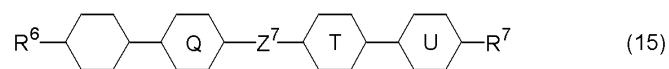
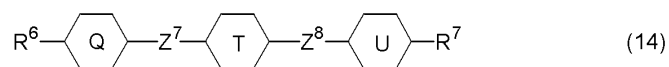
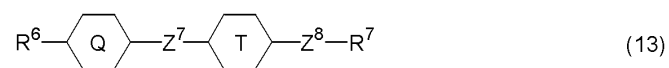
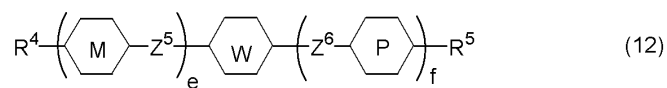
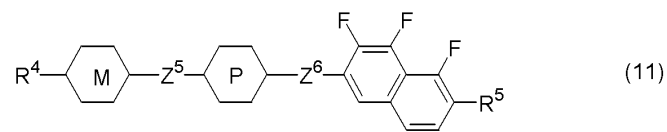
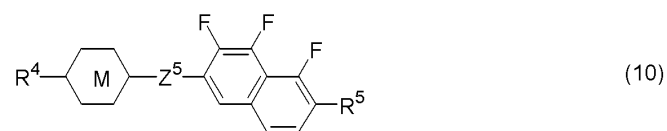
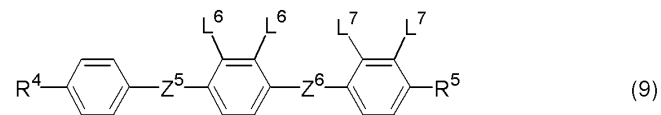
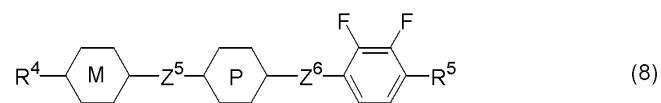
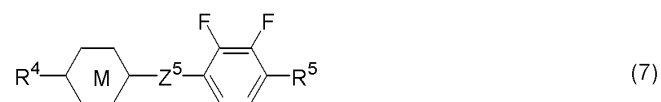
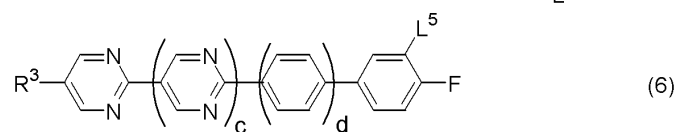
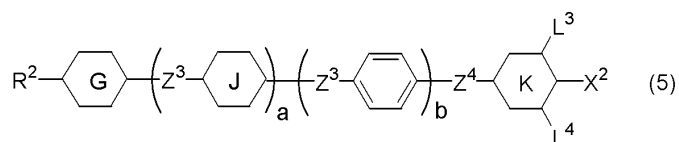
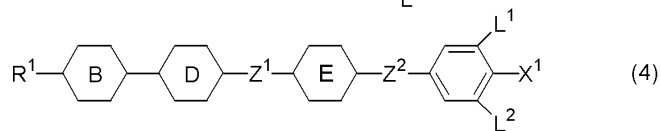
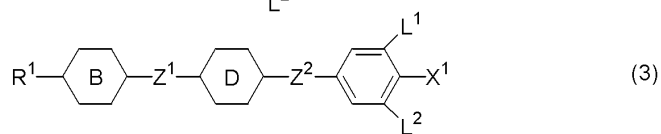
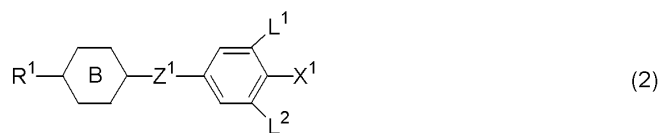
[0314] 2. 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료

[0315] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료는 광학적으로 등방성이다. 여기서, 액정 재료가 광학적으로 등방성을 가진다는 것은, 거시적으로는 액정 분자 배열은 등방적이기 때문에 광학적으로 등방성을 나타내지만, 미시적으로는 액정 질서가 존재하는 것을 말한다.

[0316] 그리고, 본 명세서에 있어서 「광학적으로 등방성의 액정상」이란, 변동(fluctuation)이 없는 광학적으로 등방성의 액정상을 발현하는 상을 나타내고, 예를 들면, 플레이트렛(platelet) 조직을 발현하는 상(협지의 블루상)은 그 일례이다.

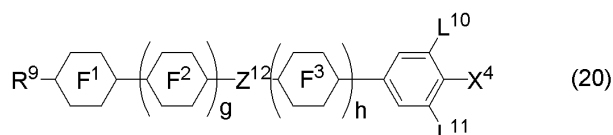
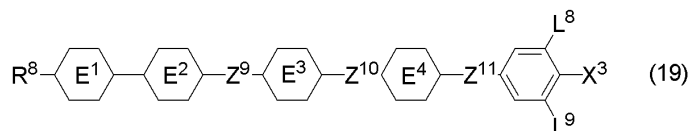
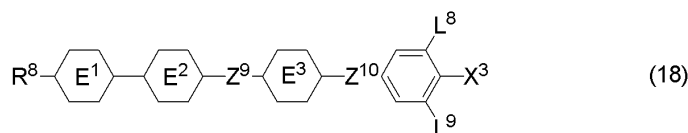
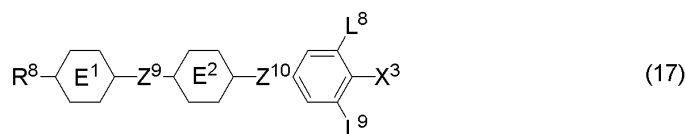
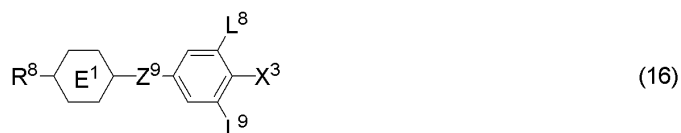
[0317] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료에 있어서, 광학적으로 등방성의 액정상이지만, 편광 현미경 관찰 하에서, 블루상에 전형적인 플레이트렛 조직이 관찰되지 않는 경우가 있다. 이에, 본 명세서에 있어서, 플레이트렛 조직을 발현하는 상을 블루상이라고 하고, 블루상을 포함하는 광학적으로 등방성의 액정상을 광학적으로 등방성의 액정상이라고 한다. 즉, 본 명세서에 있어서, 블루상은 광학적으로 등방성의 액정상에 포함된다.

- [0318] 일반적으로, 블루상은 3종류로 분류되며(블루상 I, 블루상 II, 블루상 III), 이들 3종류의 블루상은 모두 광학 활성이며, 또한 등방성이다. 블루상 I이나 블루상 II의 블루상에서는 상이한 격자면으로부터의 브래그 반사에 기인하는 2종 이상의 회절광이 관찰된다. 그러나, 전술한 바와 같이, 본 발명의 기관에 의해, 단일 회절광을 나타내는 소자로 만들 수 있다.
- [0319] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료가 미시적으로 가지는 액정 질서에 기초한 피치(이하, 간단히 「피치」라고 하는 경우가 있음)는 280nm로부터 700nm 이하이거나, 또는 블루상 I에 있어서의 (110) 면으로부터의 회절광이 400nm?1000nm인 것이 바람직하다.
- [0320] 광학적으로 등방성의 액정상에 있어서의 전기 복굴절은 피치가 길어질수록 커지므로, 원하는 광학 특성(투과율, 회절 파장 등)을 만족시키지 않으면, 키랄제의 종류와 함유량을 조정하여, 피치를 길게 설정함으로써, 전기 복굴절을 크게 할 수 있다.
- [0321] 본 발명의 기관을 사용하여 단일색의 블루상 I 또는 블루상 II를 작성하고, 또한 회절광을 700nm 이상으로 함으로써, 무색의 블루상을 함유하는 액정 표시 소자가 작성 가능하게 되고, 이 소자는 고콘트라스트이며, 또한 저전압 구동이 된다. 본 표시 소자에 있어서, 더욱 바람직하게는, 블루상 I의 (110) 면으로부터만의 회절광이 관측되고, 또한 이 회절광의 파장이 700nm 이상이다.
- [0322] 그리고, 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료에 있어서, 광학적으로 등방성의 성질을 나타내는 온도 범위는, 네마틱상 또는 키랄 네마틱상과 등방상과의 공존 온도 범위가 넓은 액정 조성물에, 키랄제를 첨가하고, 광학적으로 등방성의 액정상을 발현시킴으로써, 넓게 할 수 있다. 예를 들면, 투명점이 높은 액정 화합물과 투명점이 낮은 액정 화합물을 혼합하고, 넓은 온도 범위에서 네마틱상과 등방상의 공존 온도 범위가 넓은 액정 조성물을 조제하고, 여기에 키랄제를 첨가함으로써, 넓은 온도 범위에서 광학적으로 등방성의 액정상을 발현하는 조성물을 조제할 수 있다.
- [0323] 또한, 본 명세서에 있어서, 「비액정 등방상」이란, 일반적으로 정의되는 등방상, 즉 무질서상이며, 국소적인 질서 파라미터가 제로가 아닌 영역이 생성되더라도, 그 원인이 변동에 의한 것인 등방상이다. 예를 들면, 네마틱상의 고온 측에 발현하는 등방상은, 본 명세서에서는 비액정 등방상에 해당한다. 본 명세서에 있어서의 키랄인 액정에 대해서도, 동일한 정의가 적용되도록 한다.
- [0324] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료는 광학 활성인 것이 바람직하다. 광학 활성인 액정 재료는, 합계 1?40 중량%의 1종 이상의 광학 활성인 화합물과 합계 60?99 중량%의 광학 활성이 아닌 액정 화합물과의 혼합물이다.
- [0325] 3 액정 화합물
- [0326] 광학 활성이 아닌 액정 화합물은, 예를 들면 하기 식 (1)의 화합물로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는, 식 (2)~(20)의 액정 화합물로부터 선택된다.
- [0327]
$$R - (A^0 - Z^0)_n - A^0 - R \quad (1)$$



[0328]

[0329]



[0330]

[0331]

이하에, 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료에 포함되는 액정 화합물의 예(식 (1)~(20))로 표시되는 화합물)를 설명한다. 이하에서는, 더욱 바람직한 화합물인 식 (2)~(20))로 표시되는 화합물을, 각각의 특성에 의해 분류하여, 성분 A~F라고 하는 경우가 있다.

[0332]

3.1 식 (1)로 나타내는 화합물

[0333]

식 (1)에 있어서, R은 독립적으로, 수소, 할로젠, -CN, -N=C=O, -N=C=S, 또는 탄소수 1~20의 알킬이며, 이 알킬 중의 임의의 -CH₂-는, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C-로 치환되어도 되고, 이 알킬 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되지만, 바람직한 R의 예는, 수소, 불소, 염소, 또는 탄소수 1~10의 알킬, 알콕시, 할로젠화 알킬, 할로젠화 알콕시, -CN, -N=C=O, -N=C=S이지만, 높은 액정성을 얻기 위해 분자 중 적어도 한쪽의 말단 치환기는 비극성기인 것이 바람직하다. 또한, 큰 Δε와 Δn을 얻을 수 있으므로, 다른 쪽은 -CN, -N=C=O, -N=C=S, 할로젠화 알킬, 할로젠화 알콕시가 바람직하다.

[0334]

식 (1)에 있어서, A⁰는 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8 원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이지만, 이들 환 중 적어도 1개의 수소가 할로젠, 탄소수 1~3의 알킬 또는 할로알킬로 치환되어도 되고, -CH₂-는 -O-, -S- 또는 -NH-로 치환되어도 되고, -CH=는 -N=으로 치환되어도 되지만, 바람직하게는, 방향족성 또는 비방향족성의 5 내지 6 원환, 또는 나프탈렌-2,6-디일, 플루오렌-2,7-디일, 이들 환 중 적어도 1개의 수소가 할로젠, 탄소수 1~3의 알킬 또는 플루오로알킬로 치환되어도 된다.

[0335]

각 식 중, 이들 환은 좌우 반대 방향으로 결합해도 된다. 1,4-시클로헥실렌 및 1,3-디옥산-2,5-디일의 입체 배치는 트랜스형이 바람직하다. 본 발명의 화합물의 각 원소는 동위체 원소를 자연스럽게 존재하는 비율보다 많이 포함해도, 물성에 큰 차이는 없다.

[0336]

식 (1)에 있어서, Z⁰는 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌이지만, 임의의 -CH₂-는, -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -CSO-, -OCS-, -N=N-, -CH=N-, -N=CH-, -N(O)=N-, -N=N(O)-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C-로 치환되어도 되고, 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되는 결합기이다. Z⁰는, 바람직하게는, Δn 및 Δε를 크게 하는 경향이 있어, 본 발명의 목적에 합치하므로, 불포화 결합을 포함하는 것이 바람직하지만, 필요한 이방성값을 얻을 수 있다면 어떤 결합기를 사용해도 된다.

[0337]

3.2 식 (2)~(4)로 나타내는 화합물(성분 A)

[0338]

식 (2)~(4)에 있어서, R¹은 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 -CH₂-는 -O- 또는 -CH=CH-로 치

환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되지만, 바람직하게는, 탄소수 1?10의 알킬, 알콕시, 탄소수 2?10의 알케닐, 알키닐이다.

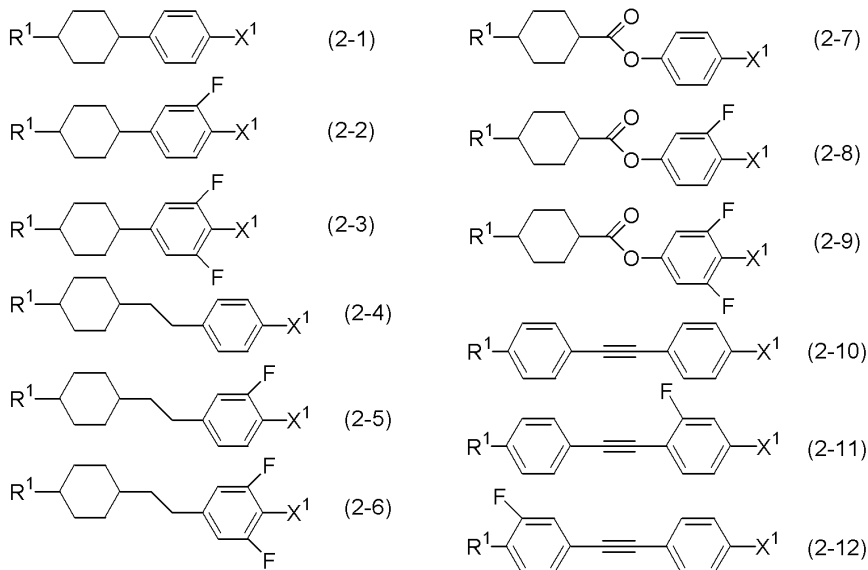
[0339] 식 (2)?(4)에 있어서, X^1 은 불소, 염소, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-OCF_2CHF_2$, $-OCHF_3$ 또는 $-OCF_2CHFCF_3$ 이다. 모두 큰 $\Delta \epsilon$ 를 유기(誘起)하므로 바람직하지만, 큰 $\Delta \epsilon$ 를 얻기 위해서는 불소의 수는 많은 것이 바람직하다.

[0340] 식 (2)?(4)에 있어서, 환 B 및 환 D는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며, 환 E는 1,4-시클로헥실렌 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이다. Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 크게 할 수 있으므로, 방향환을 많이 포함하는 것이 본 발명의 목적에 합치하여 바람직하다.

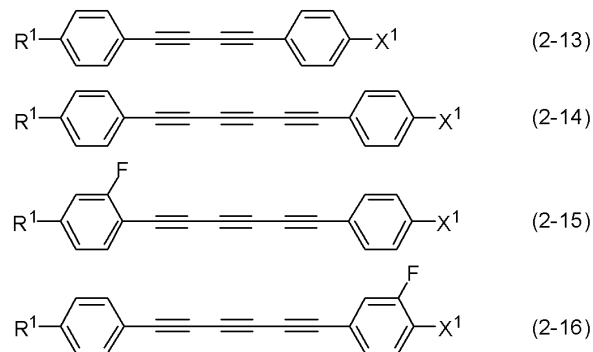
[0341] 식 (2)?(4)에 있어서, Z^1 및 Z^2 는 독립적으로 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-COO-$, $-(C\equiv C)_{1,2,3}-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CH=CH-$, $-CH_2O-$ 또는 단일 결합이지만, $-COO-$, $-(C\equiv C)_{1,2,3}-$, $-CF_2O-$, 및 $-CH=CH-$ 가 Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 크게 하므로 바람직하다.

[0342] 식 (2)?(4)에 있어서, L^1 및 L^2 는 독립적으로 수소 또는 불소이지만, 액정성을 손상시키지 않는 범위에서 불소인 것이 $\Delta \epsilon$ 를 크게 하므로 바람직하다.

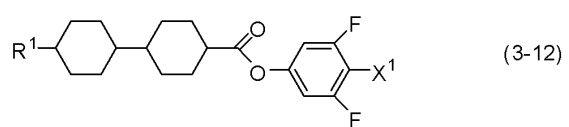
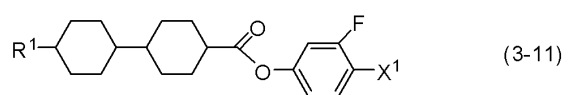
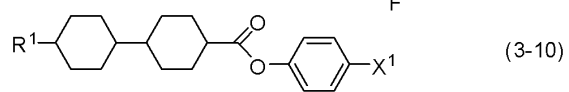
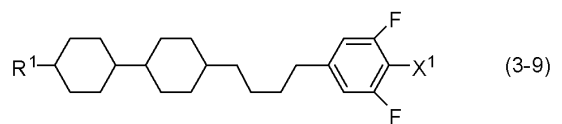
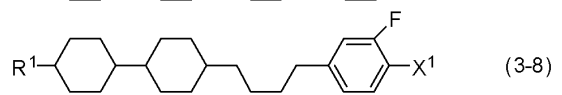
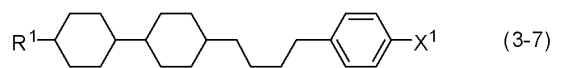
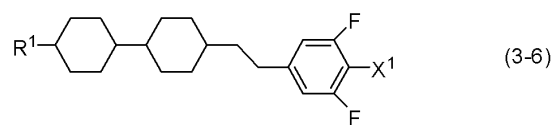
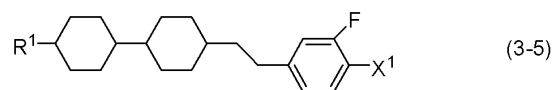
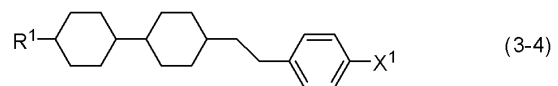
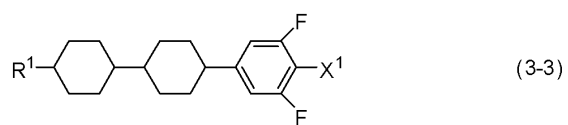
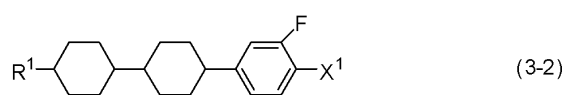
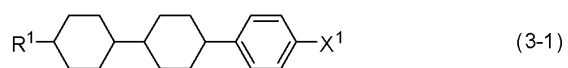
[0343] 식 (2)?(4)는 모두 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있지만, 보다 구체적으로는, 식 (2-1)?(2-16), (3-1)?(3-101) 및 (4-1)?(4-36)이다. 이들 식 중, R^1 , X^1 은 지금까지와 동일한 정의를 나타낸다.



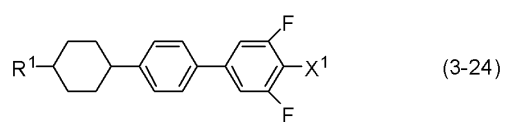
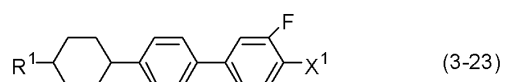
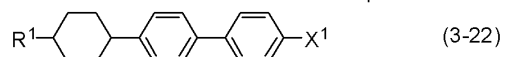
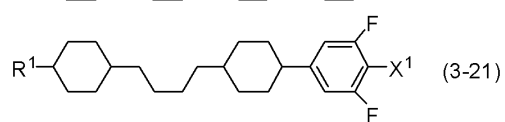
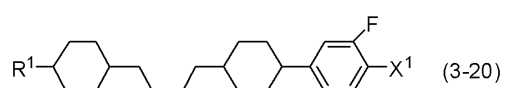
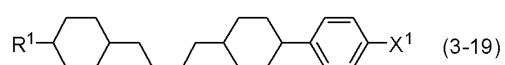
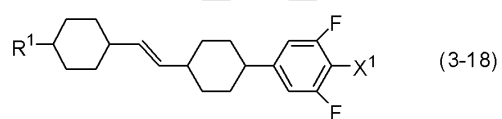
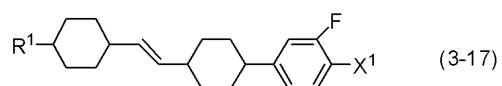
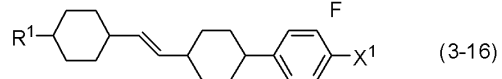
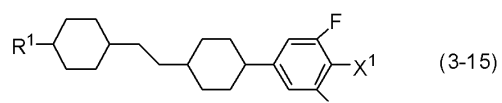
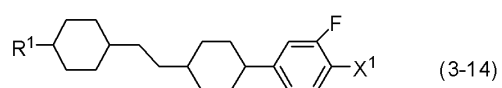
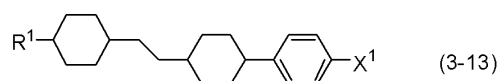
[0344]



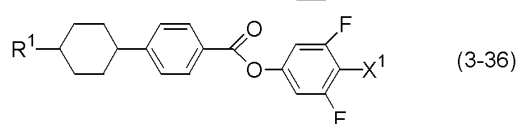
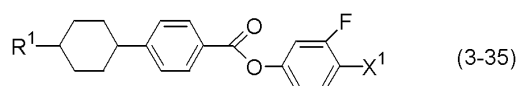
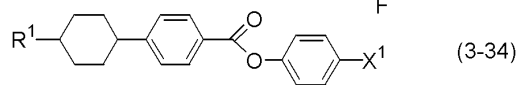
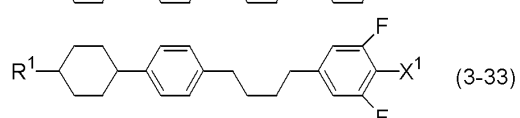
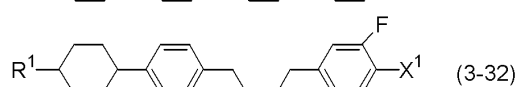
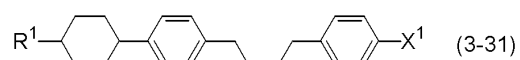
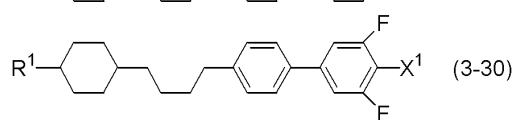
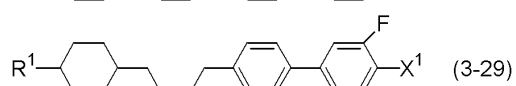
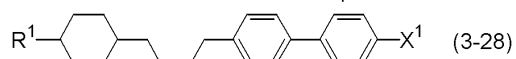
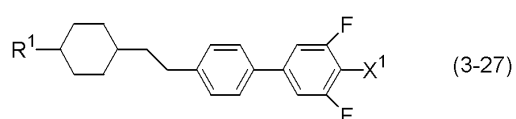
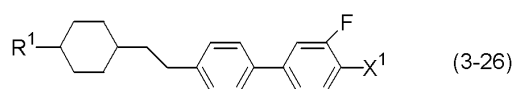
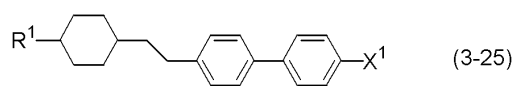
[0345]



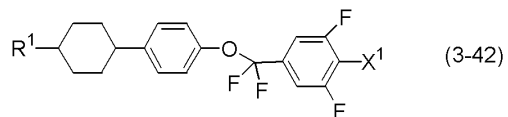
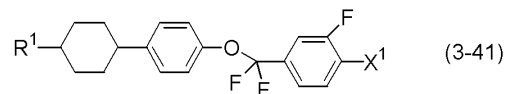
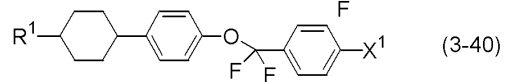
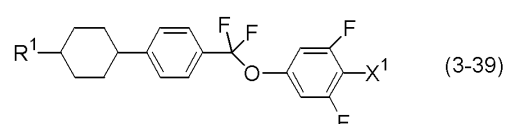
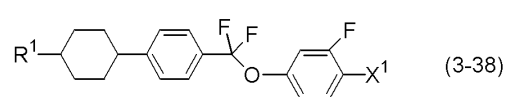
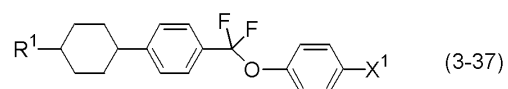
[0346]



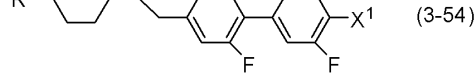
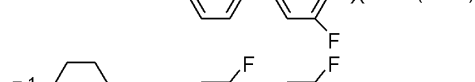
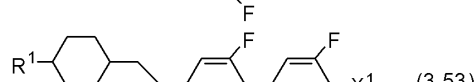
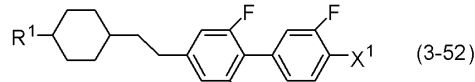
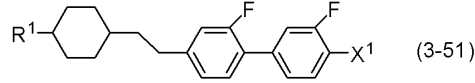
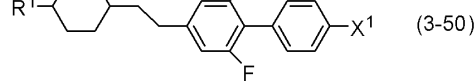
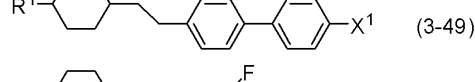
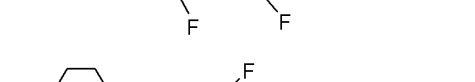
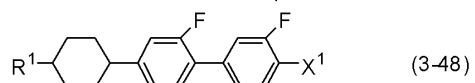
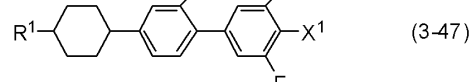
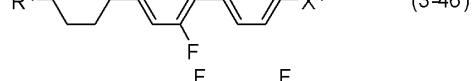
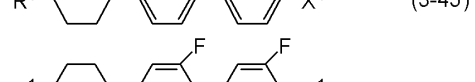
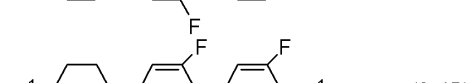
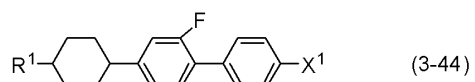
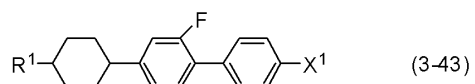
[0347]



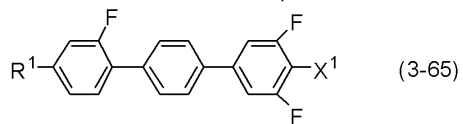
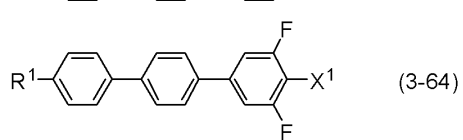
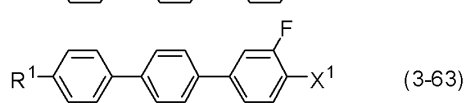
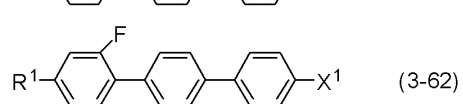
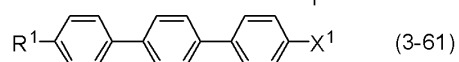
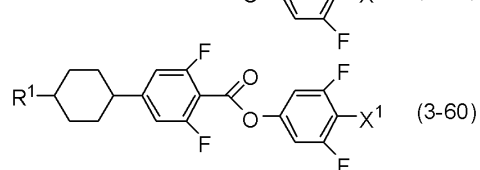
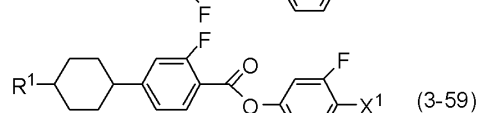
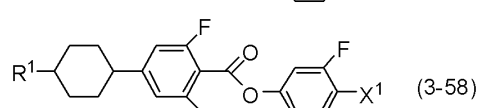
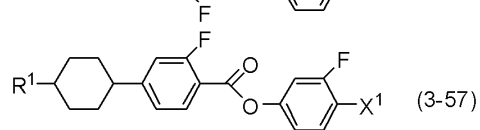
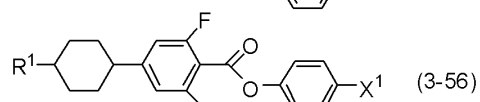
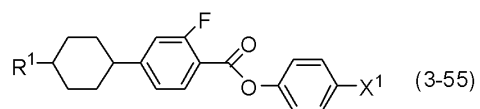
[0348]



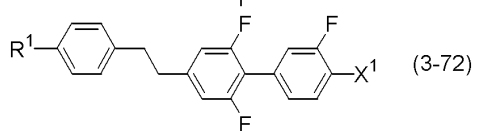
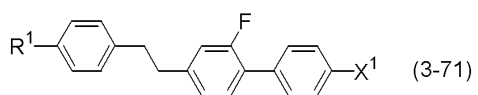
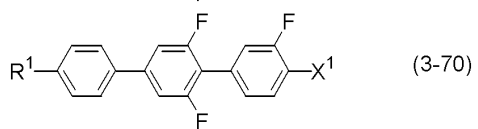
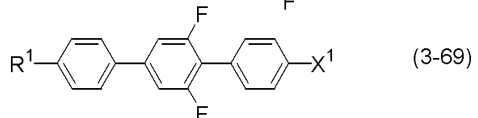
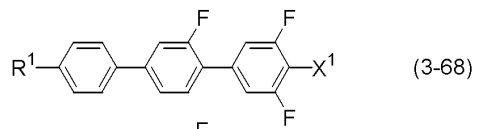
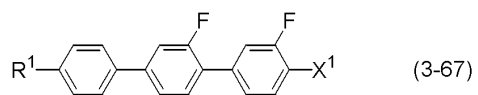
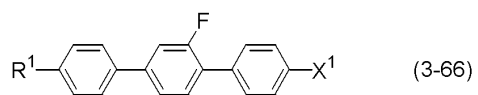
[0349]



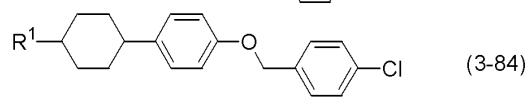
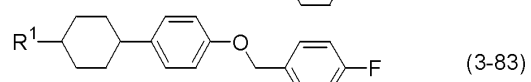
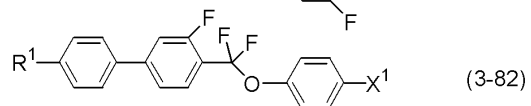
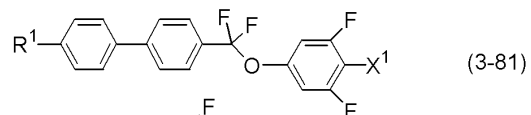
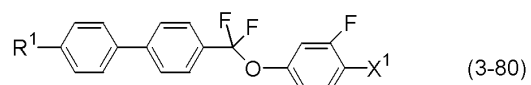
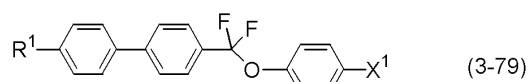
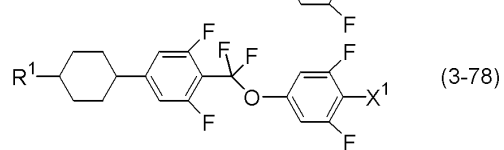
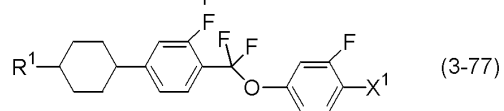
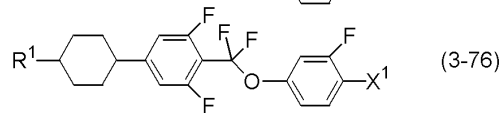
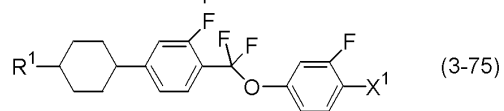
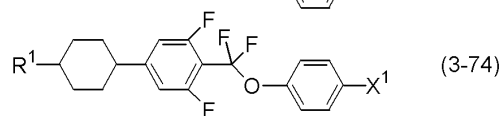
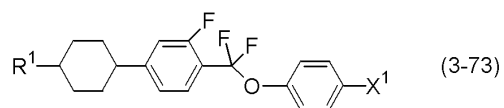
[0350]



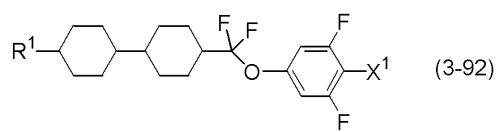
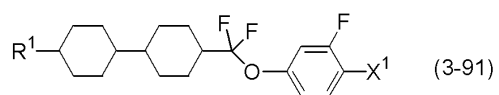
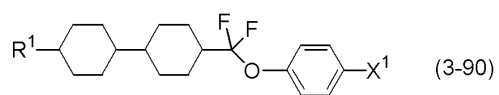
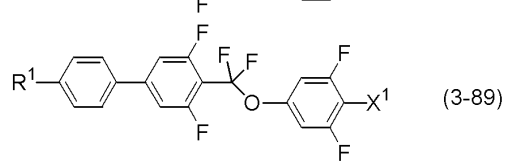
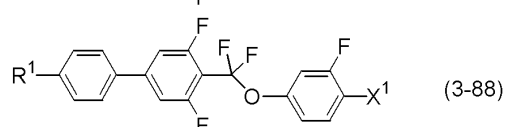
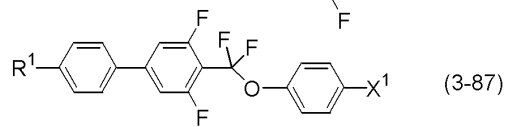
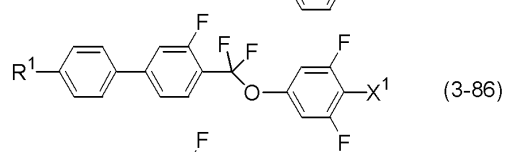
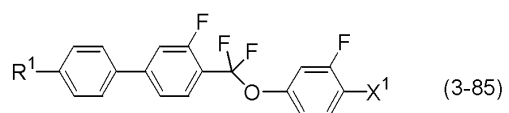
[0351]



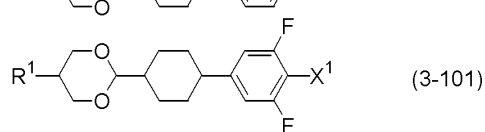
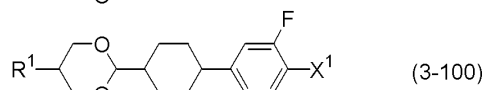
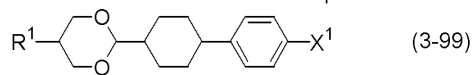
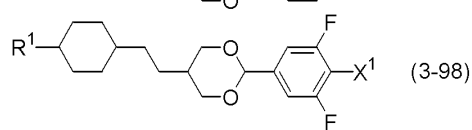
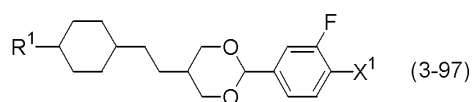
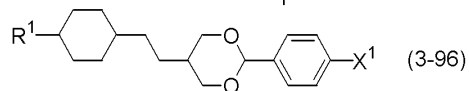
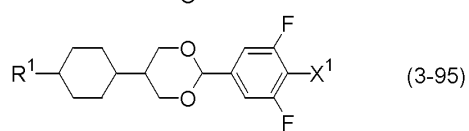
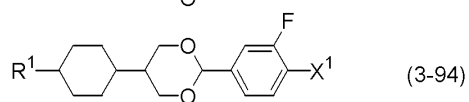
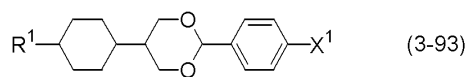
[0352]



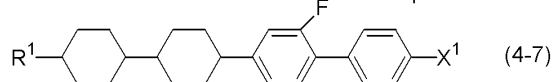
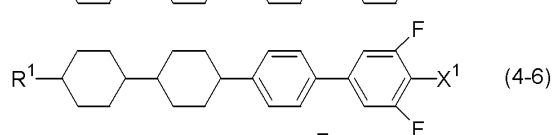
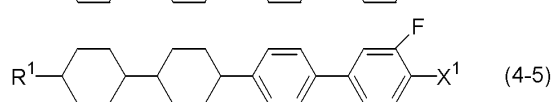
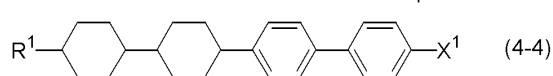
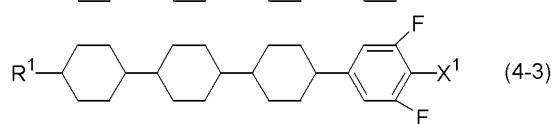
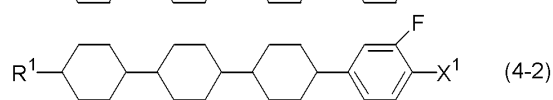
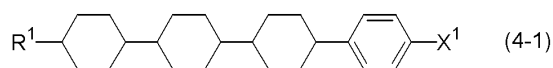
[0353]



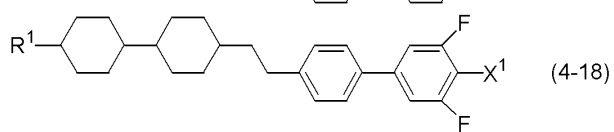
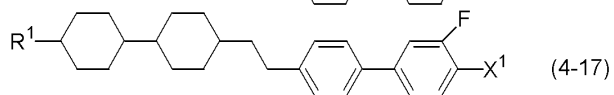
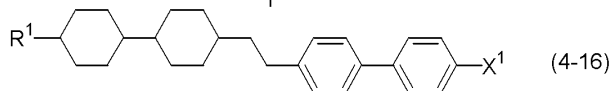
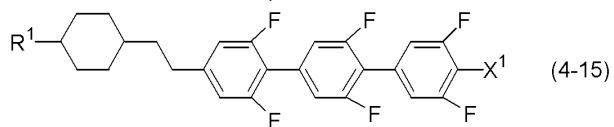
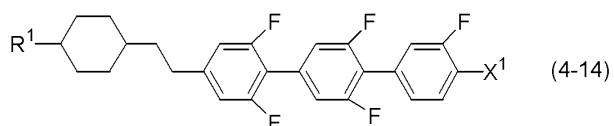
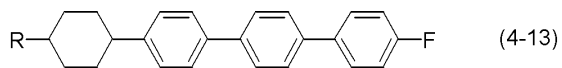
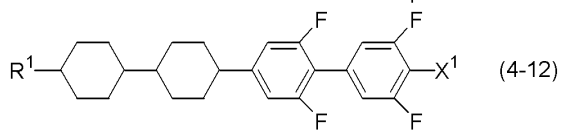
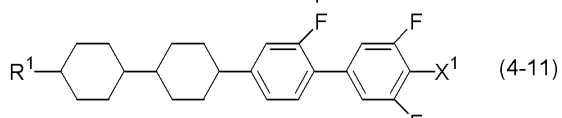
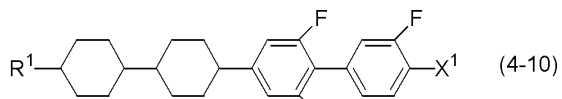
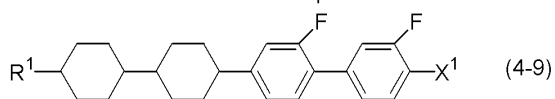
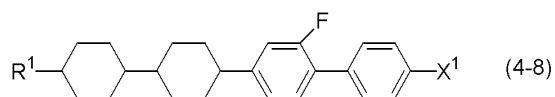
[0354]



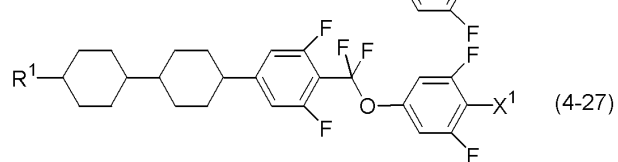
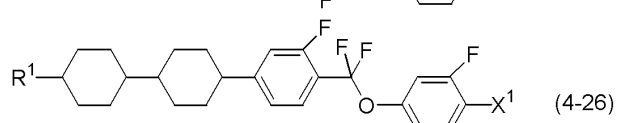
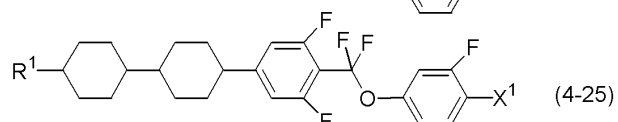
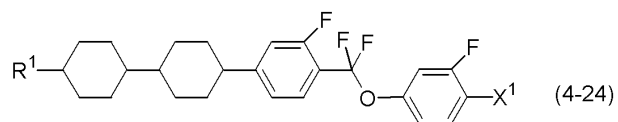
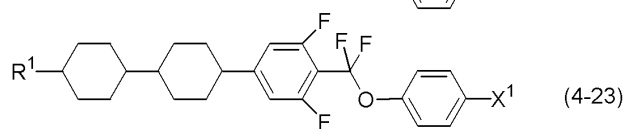
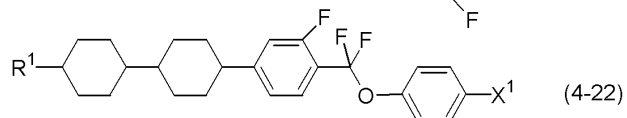
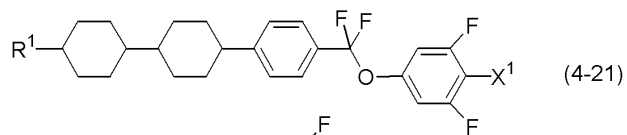
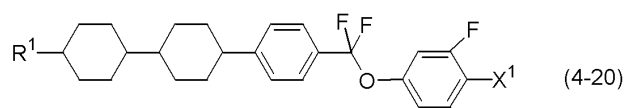
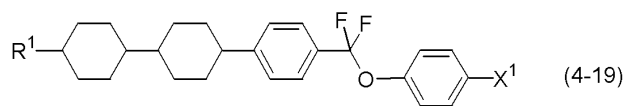
[0355]



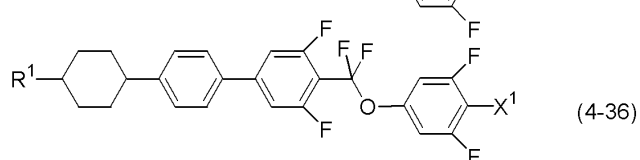
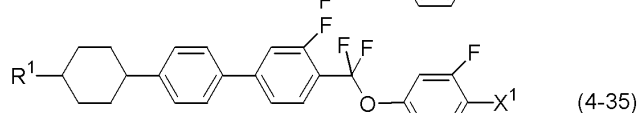
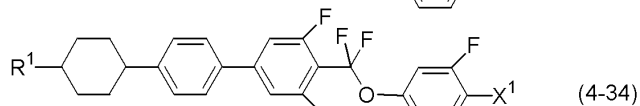
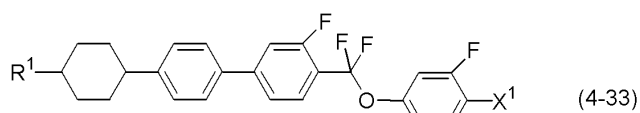
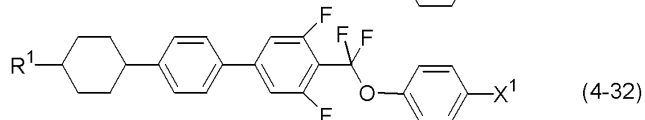
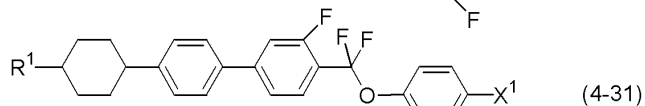
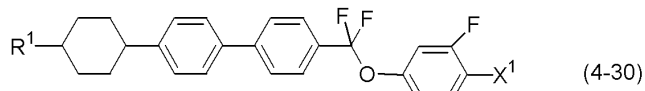
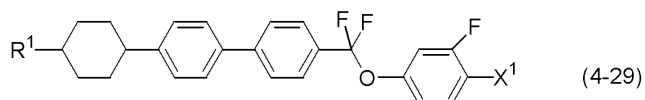
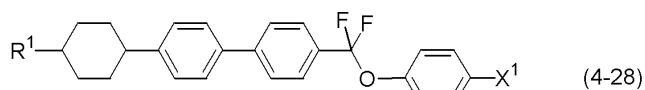
[0356]



[0357]



[0358]



[0359]

[0360]

성분 A는, 유전율 이방성값이 플러스이며, 열안정성이나 화학적 안정성이 매우 우수하므로, TFT용의 액정 조성물을 조제하는 경우에 사용된다. 본 발명의 액정 조성물에 있어서의 성분 B의 함유량은, 액정 조성물 전체 중량에 대하여 1?99 중량%의 범위가 적합하지만, 바람직하게는 10?97 중량%, 더욱 바람직하게는 40?95 중량%이다.

[0361]

3.3 식 (5)와 (6)으로 나타내는 화합물(성분 B)

[0362]

식 (5) 및 (6)에 있어서, R^2 및 R^3 는 독립적으로 탄소수 1?10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CH=CH-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되지만, 바람직하게는, 탄소수 1?10의 알킬, 알콕시, 탄소수 2?10의 알케닐, 알키닐이다.

[0363]

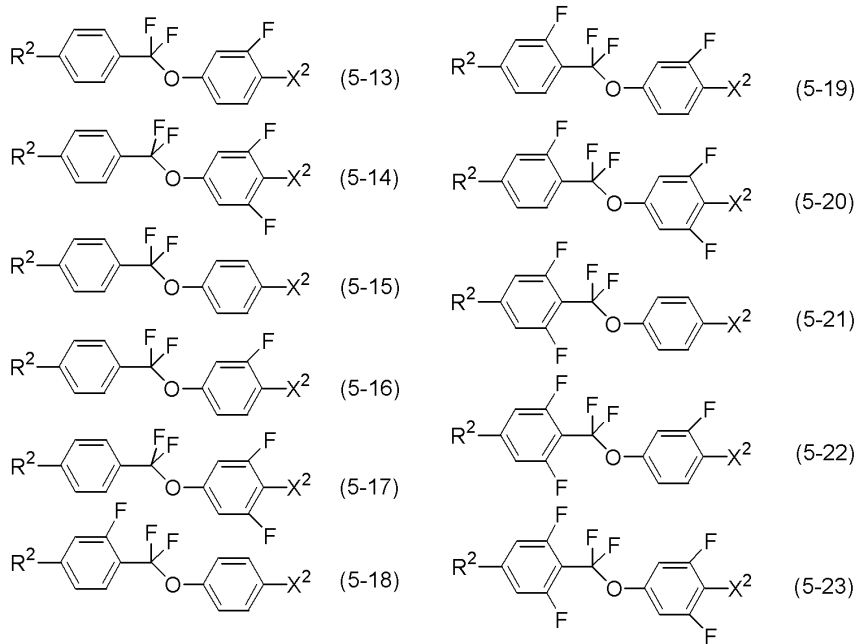
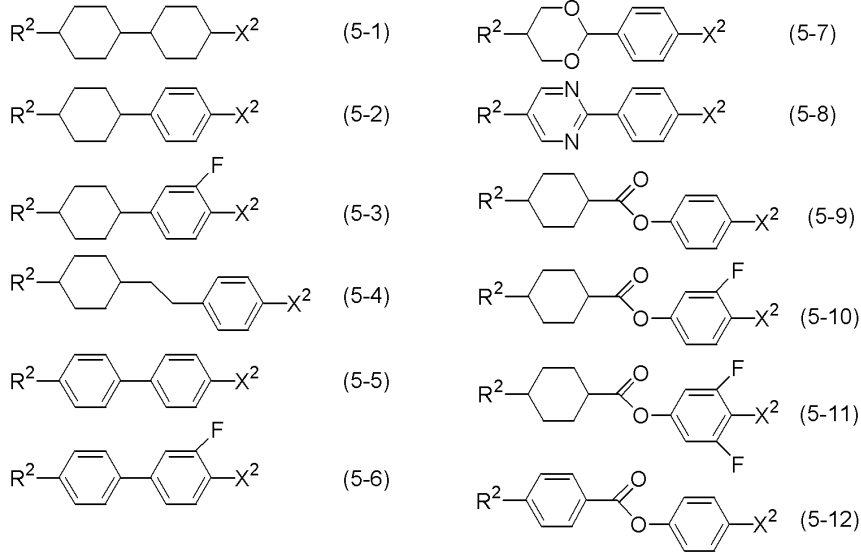
식 (5) 및 (6)에 있어서, X^2 는 $-CN$ 또는 $-C\equiv C-CN$ 이다. 환 G는 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이며, 환 J는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이며, 환 K는 1,4-시클로헥실렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일 또는 1,4-페닐렌이지만, 분극율 이방성을 증가시키므로써 Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 크게 할 수 있으므로, 액정성을 손상시키지 않는 범위에서, 방향환을 많이 포함하는 것이 본 발명의 목적에 합치하여 바람직하다.

[0364]

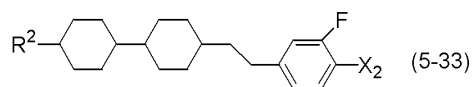
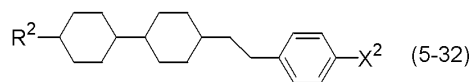
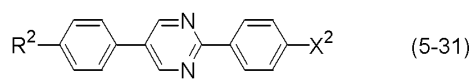
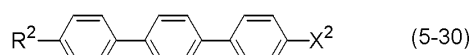
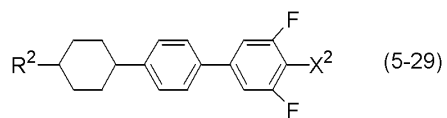
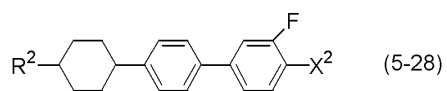
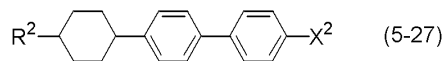
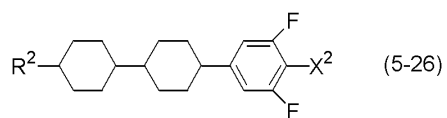
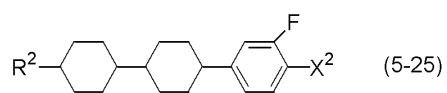
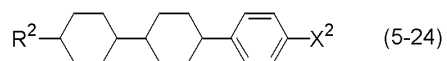
식 (5) 및 (6)에 있어서, Z^3 및 Z^4 는, $-(CH_2)_2-$, $-COO-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-C\equiv C-$, $-(C\equiv C)_2-$, $-(C\equiv C)_3-$, $-CH=CH-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-COO-$ 또는 단일 결합이지만, $-COO-$, $-CF_2O-$, $-C\equiv C-$, $-(C\equiv C)_2-$, $-(C\equiv C)_3-$, $-(CH=CH)_2-$, 및 $-CH=CH-COO-$ 를 포함하는 것이 분극율 이방성을 증가시키는 점에서 바람직하다.

[0365] 식 (5) 및 (6)에 있어서, L^3 , L^4 및 L^5 는 독립적으로 수소 또는 불소이며; 그리고, a, b, c 및 d는 독립적으로 0 또는 1이다.

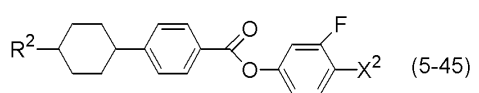
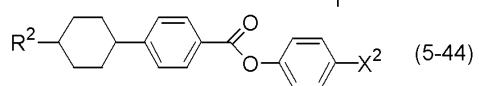
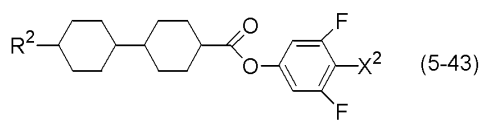
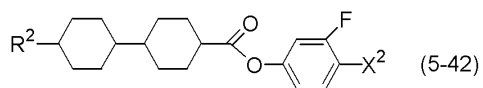
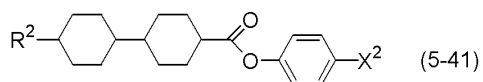
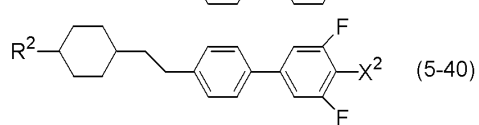
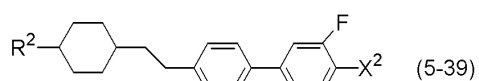
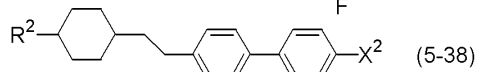
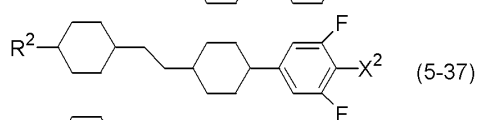
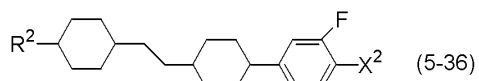
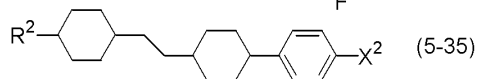
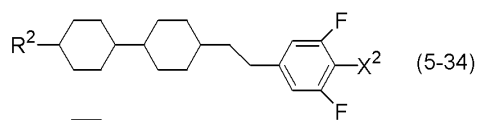
[0366] 식 (5) 및 (6)은 모두 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있지만, 보다 구체적으로는, 식 (5-1)~(5-101) 및 (6-1)~(6-6)이다. 이들 식 중, R^2 , R^3 , X^2 는 지금까지와 동일한 정의를 나타내고, R' 는 탄소수 1~7의 알킬을 나타낸다.



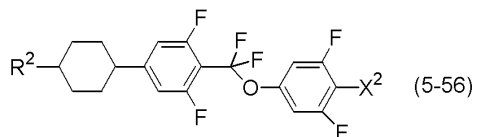
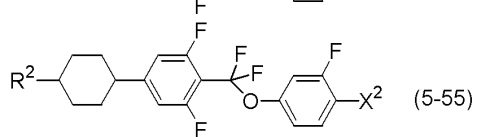
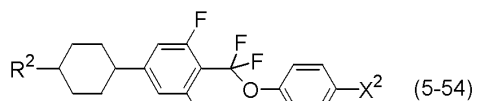
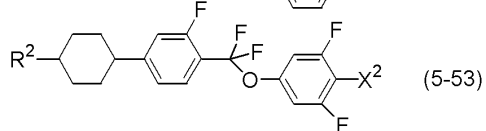
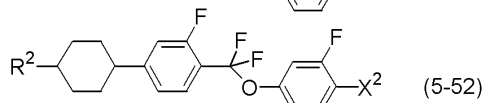
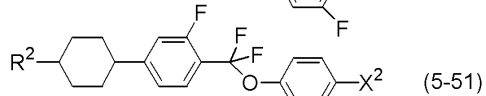
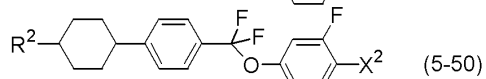
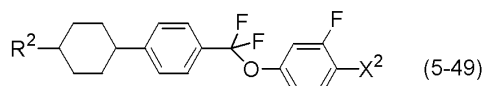
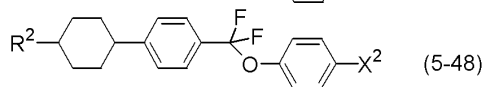
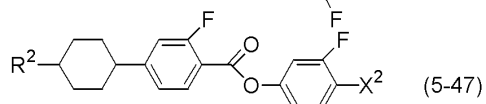
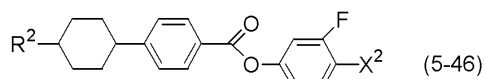
[0367]



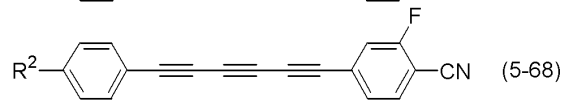
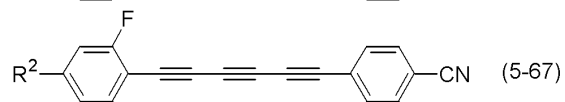
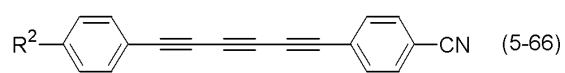
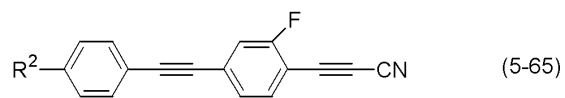
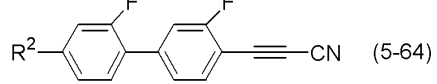
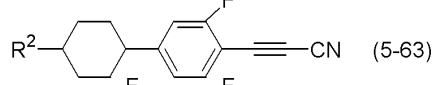
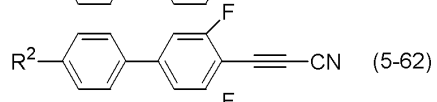
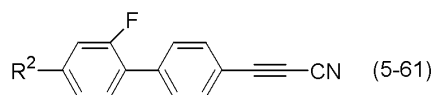
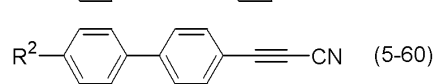
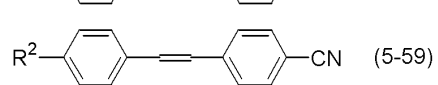
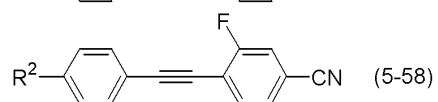
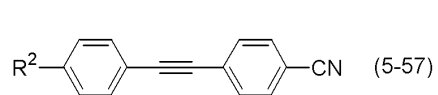
[0368]



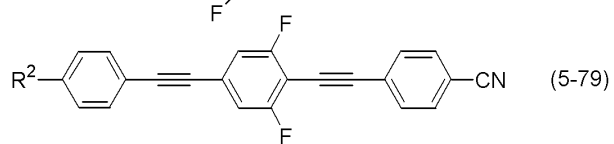
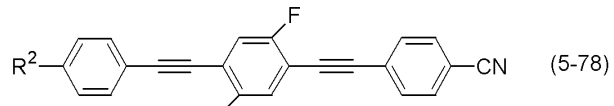
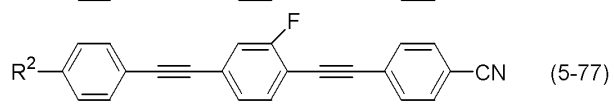
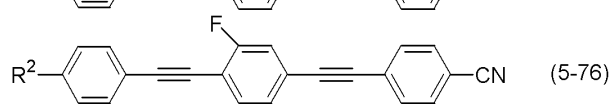
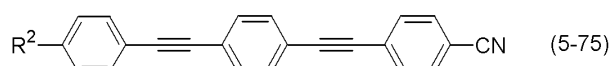
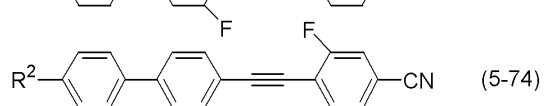
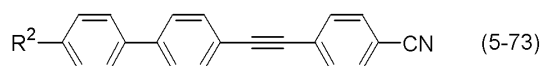
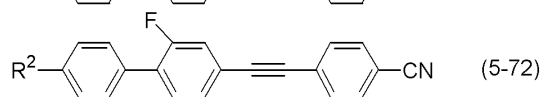
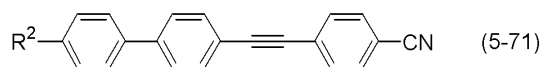
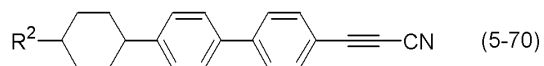
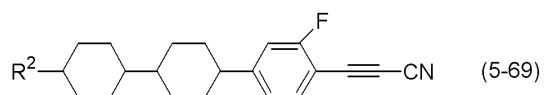
[0369]



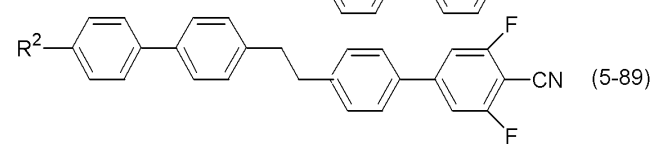
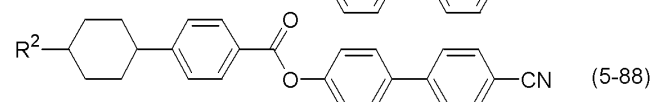
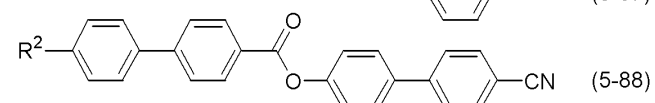
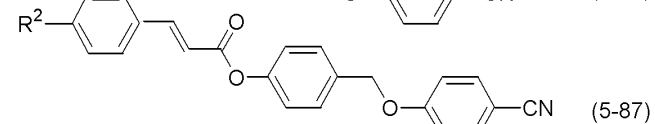
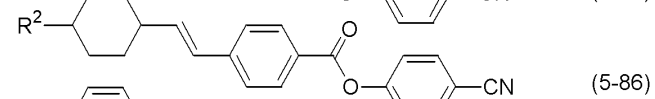
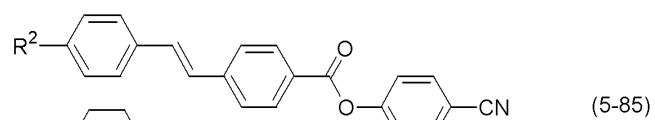
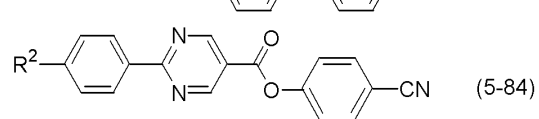
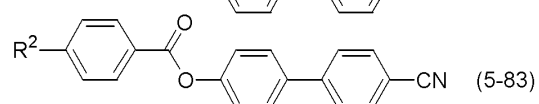
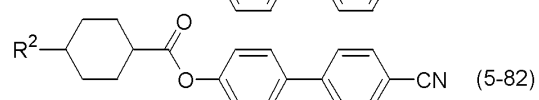
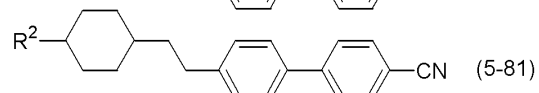
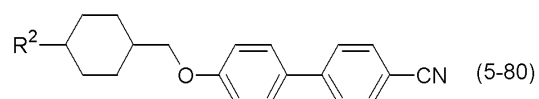
[0370]



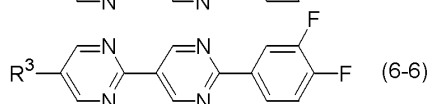
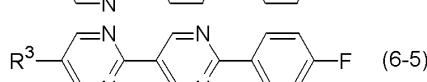
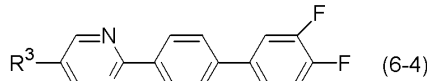
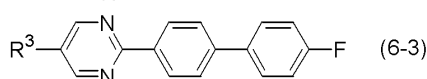
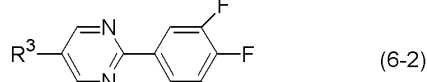
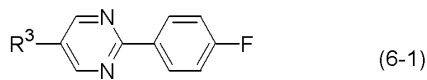
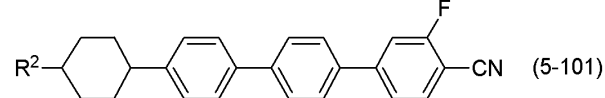
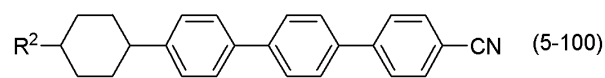
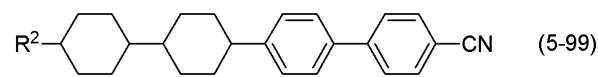
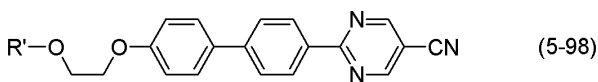
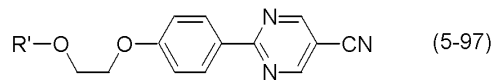
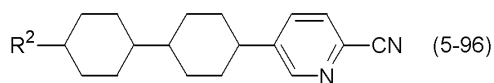
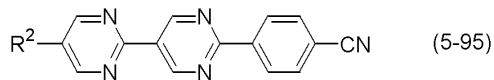
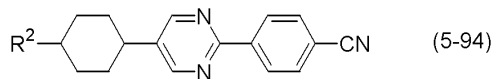
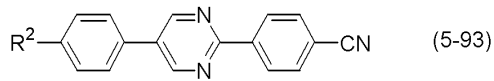
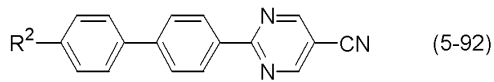
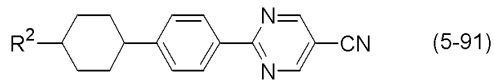
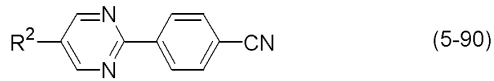
[0371]



[0372]



[0373]



성분 B는, 유전율 이방성값이 플러스이며, 그 절대값이 매우 크다. 이 성분 B를 함유시킴으로써, 조성물 구동 전압을 작게 할 수 있다. 또한, 점도의 조정, 굴절율 이방성값의 조정 및 액정상 온도 범위를 넓힐 수 있다.

성분 B의 함유량은, 액정 조성물 전체량에 대하여 바람직하게는 0.1?99.9 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 10?97 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 40?95 중량%의 범위이다. 또한, 후술하는 성분을 혼합함으로써 임계값

전압, 액정상 온도 범위, 굴절을 이방성값, 유전율 이방성값 및 점도 등을 조정할 수 있다.

[0378] 3.4 식 (7)~(12)로 나타내는 화합물(성분 C)

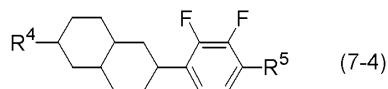
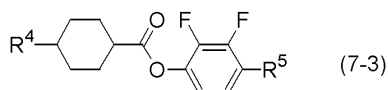
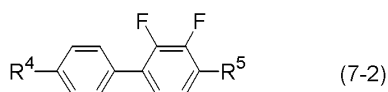
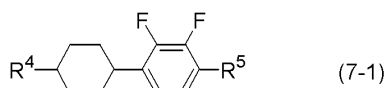
[0379] 식 (7)~(12)에 있어서, R^4 및 R^5 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CH=CH-$ 로 치환되어도 되고, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 또는 R^5 는 불소라도 되지만, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 알킬, 알콕시, 탄소수 2~10의 알케닐, 알키닐이다.

[0380] 식 (7)~(12)에 있어서, 환 M 및 환 P는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 옥토타이드로나프탈렌-2,6-디일이지만, Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 크게 할 수 있으므로, 액정성을 손상시키지 않는 범위에서, 방향환을 많이 포함하는 것이 본 발명의 목적에 합치하여 바람직하다. 환 W는 독립적으로, W1~W15이지만, W2~W8, W10, W12~W15가 화학적으로 안정되어 바람직하다.

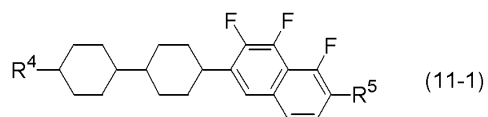
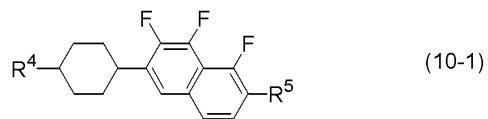
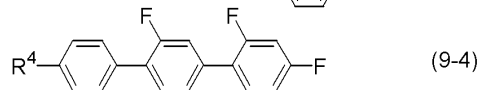
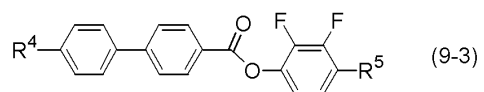
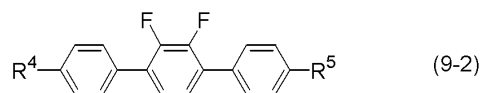
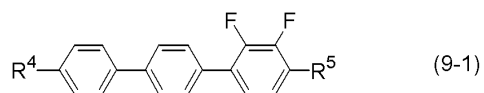
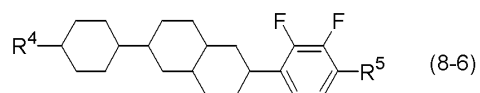
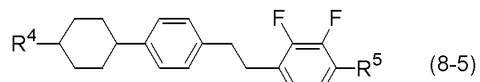
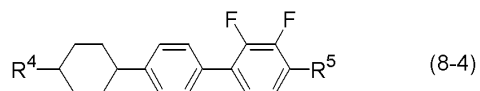
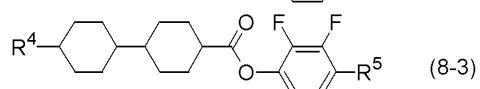
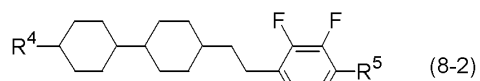
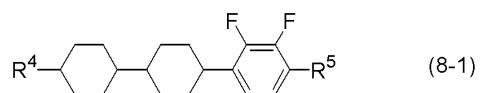
[0381] 식 (7)~(12)에 있어서, Z^5 및 Z^6 는 독립적으로 $-(CH_2)_2-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-(C=C)_2-$, $-(C=C)_3-$, $-S-CH_2CH_2-$, $-SCO-$ 또는 단일 결합이지만, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-(C=C)_2-$, 및 $-(C=C)_3-$ 를 포함하는 것이 Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 증가시키는 점에서 바람직하다.

[0382] 식 (7)~(12)에 있어서, L^6 및 L^7 은 독립적으로 수소 또는 불소이며, L^6 와 L^7 중 적어도 1개는 불소이지만, $\Delta \epsilon$ 를 크게 할 수 있으므로, 액정성을 손상시키지 않는 범위에서 불소를 많이 포함하는 것이 바람직하다.

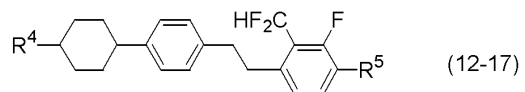
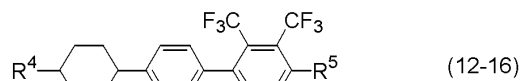
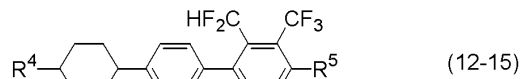
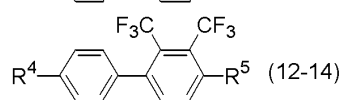
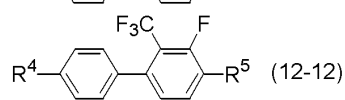
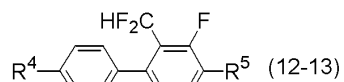
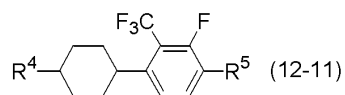
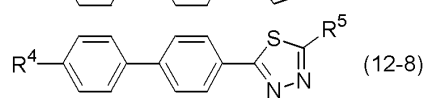
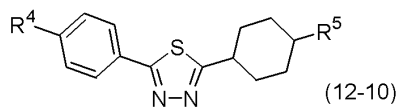
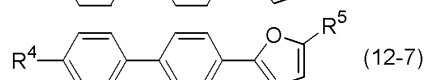
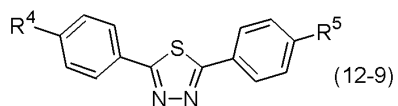
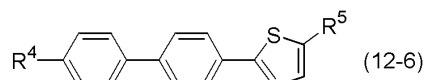
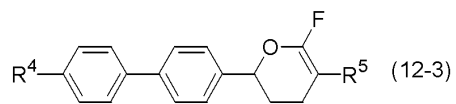
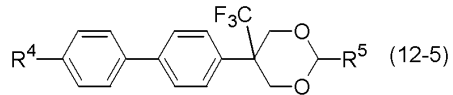
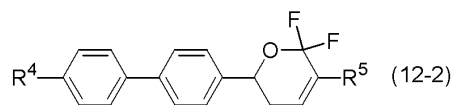
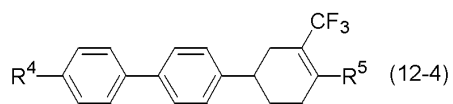
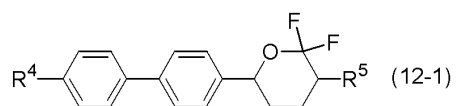
[0383] 식 (7)~(12)는 어느 식이라도 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있지만, 보다 구체적으로는, 식 (7-1)~(7-4), (8-1)~(8-6), (9-1)~(9-4), (10-1), (11-1) 및 (12-1)~(12-26)이다. 이들 식 중, R^4 및 R^5 는 지금까지와 동일한 정의를 나타낸다.



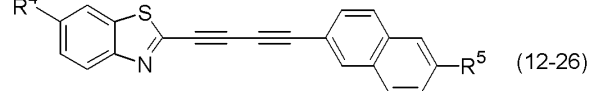
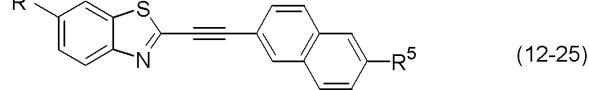
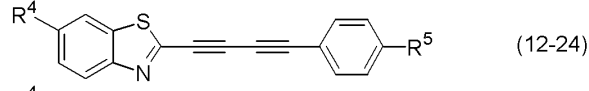
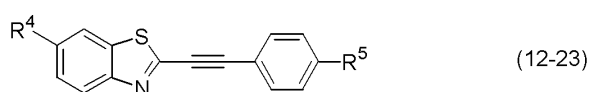
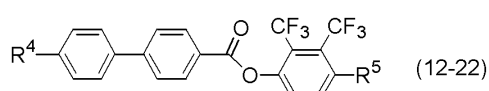
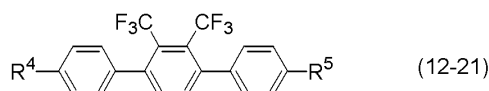
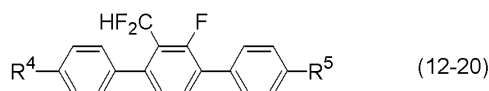
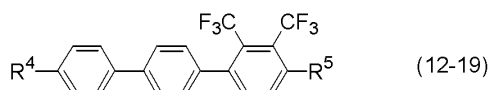
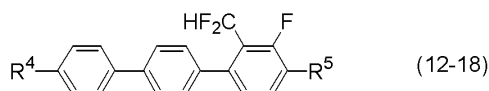
[0384]



[0385]



[0386]



[0387]

[0388]

성분 C는, 유전율 이방성값이 마이너스이며, 그 절대값이 매우 크다. 이 성분 C를 함유시킴으로써, 조성물 구동 전압을 작게 할 수 있다. 또한, 점도의 조정, 굴절을 이방성값의 조정 및 액정상 온도 범위를 넓힐 수 있다.

[0389]

성분 C의 함유량은, 액정 조성물 전체량에 대하여 바람직하게는 0.1?99.9 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 10?97 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 40?95 중량%의 범위이다. 또한, 후술하는 성분을 혼합함으로써 임계값 전압, 액정상 온도 범위, 굴절을 이방성값, 유전율 이방성값 및 점도 등을 조정할 수 있다.

[0390]

3.5 식 (13)?(15)로 나타내는 화합물(성분 D)

[0391]

식 (13)?(15)에 있어서, R^6 및 R^7 은 독립적으로 수소, 탄소수 1?10의 알킬이며, 이 알킬에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되며, 그리고, 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되지만, 바람직하게는, 탄소수 1?10의 알킬, 알콕시, 탄소수 2?10의 알케닐, 알키닐이다.

[0392]

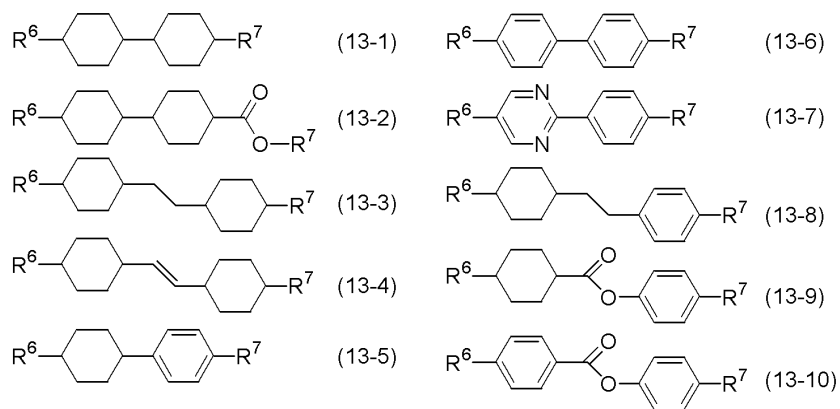
식 (13)?(15)에 있어서, 환 Q, 환 T 및 환 U는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌이지만, Δn 및 $\Delta \epsilon$ 를 크게 할 수 있으므로, 액정성을 손상시키지 않는 범위 내에서, 방향환을 많이 포함하는 것이 본 발명의 목적에 합치하므로 바람직하다.

[0393]

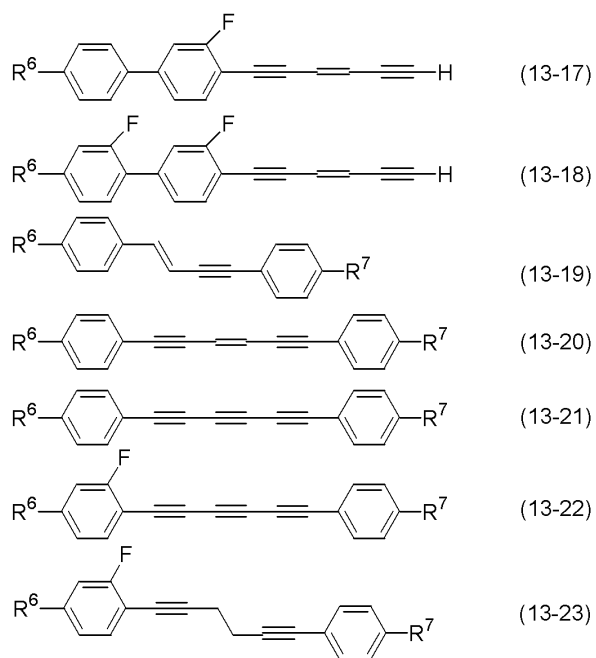
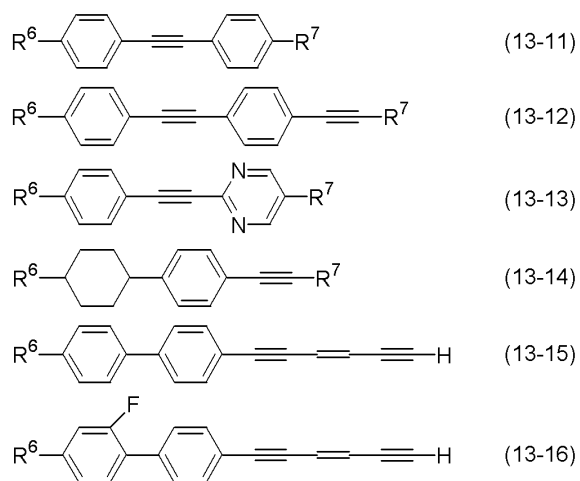
식 (13)?(15)에 있어서, Z^7 및 Z^8 은 독립적으로 $-C\equiv C-$, $-(C=C)_2-$, $-(C=C)_3-$, $-CH=CH-C\equiv C-$, $-C\equiv C-CH=CH-C\equiv C-$, $-C\equiv C-(CH_2)_2-C\equiv C-$, $-CH_2O-$, $-COO-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH=CH-$, 또는 단일 결합이지만, $-CH=CH-$, 및 $-C\equiv C-$, $-(C=C)_2-$, $-(C=C)_3-$ 를 포함하는 것이 분극 비율 이방성을 증가시키는 점에서 바람직하다.

[0394]

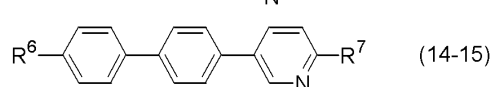
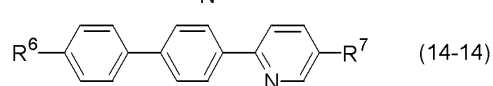
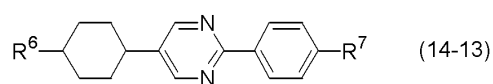
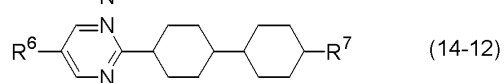
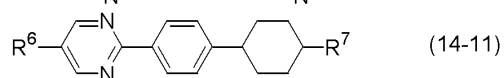
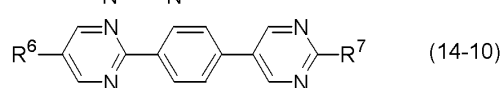
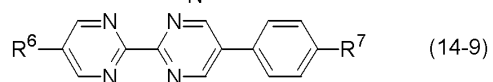
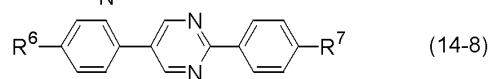
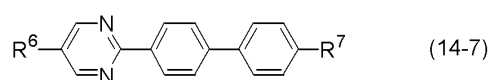
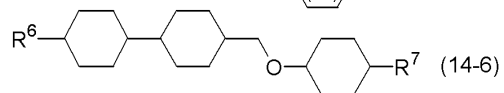
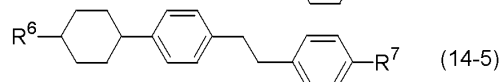
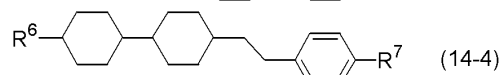
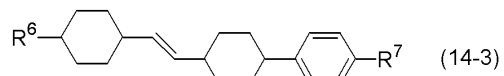
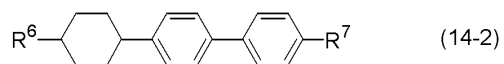
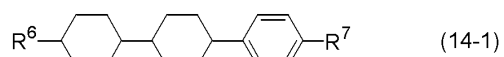
식 (13)?(15)는 어느 것이나 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있지만, 보다 구체적으로는, 식 (13-1)?(13-23), (14-1)?(14-44) 및 (15-1)?(15-18)이다. 이들 식 중, R^6 , R^7 , 및 R' 은 지금까지와 동일한 정의를 나타낸다. L은 독립적으로, 수소 또는 불소를 나타낸다.



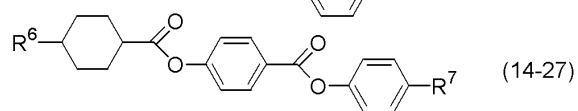
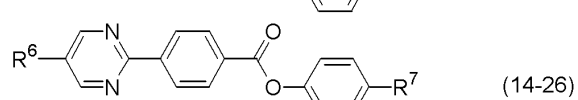
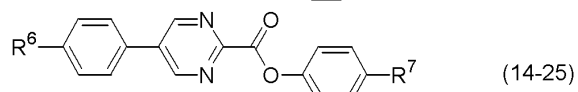
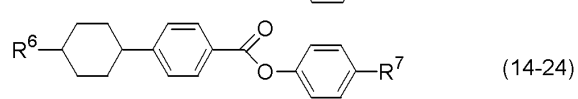
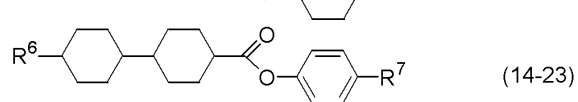
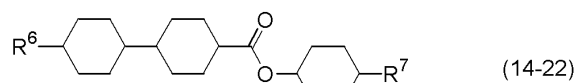
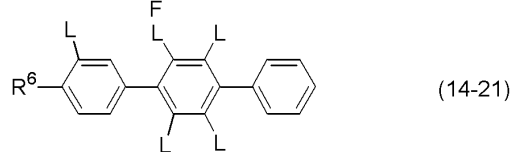
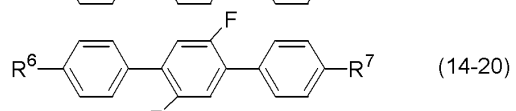
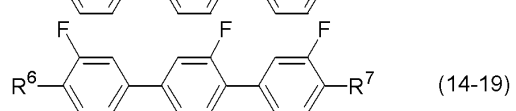
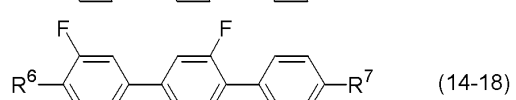
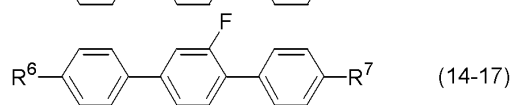
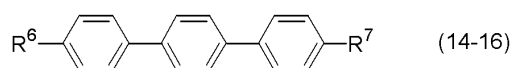
[0395]



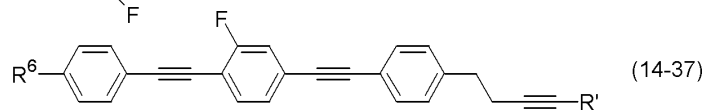
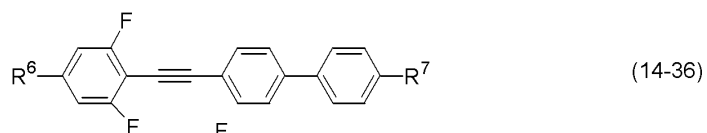
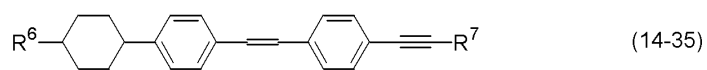
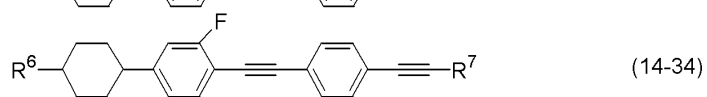
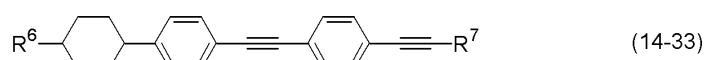
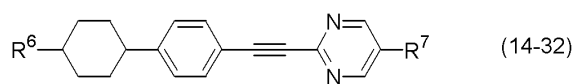
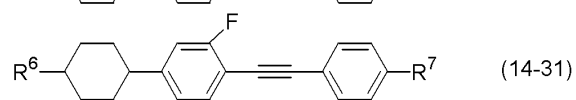
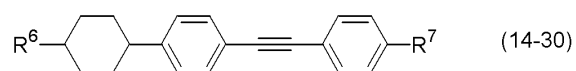
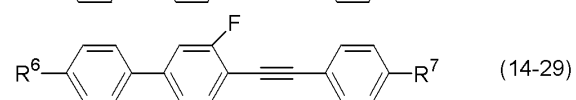
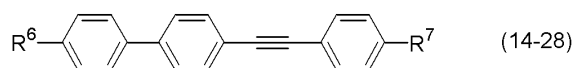
[0396]



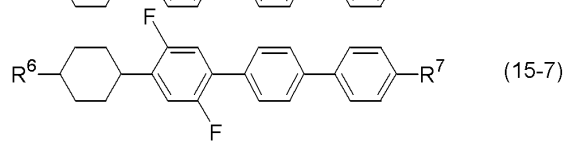
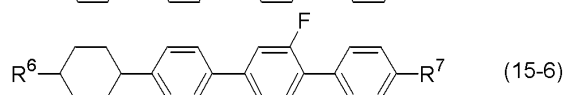
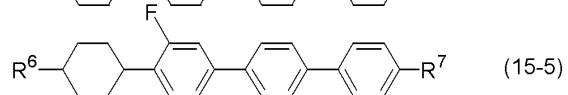
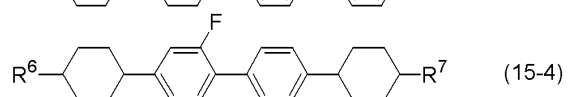
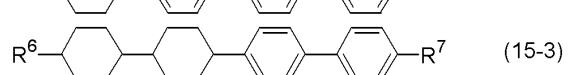
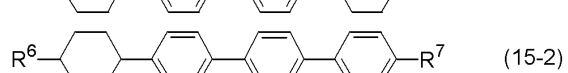
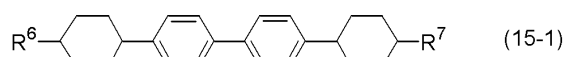
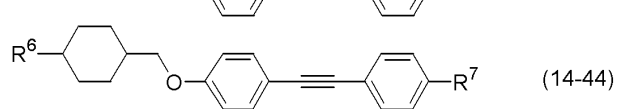
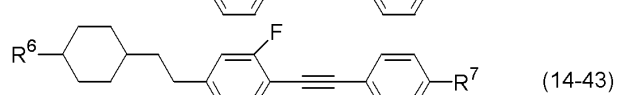
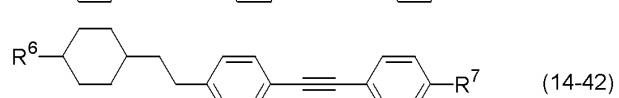
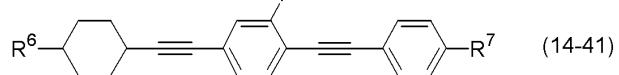
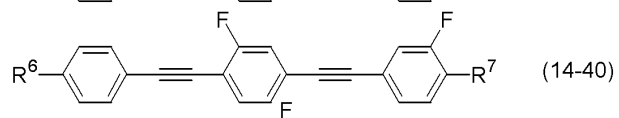
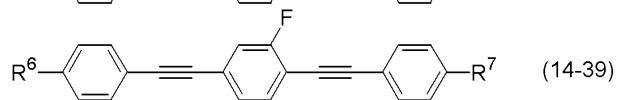
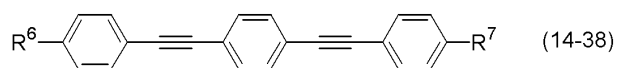
[0397]



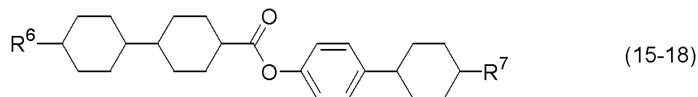
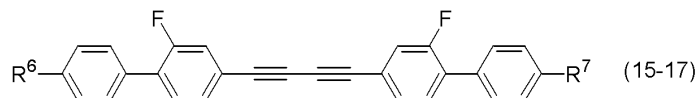
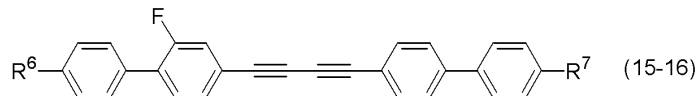
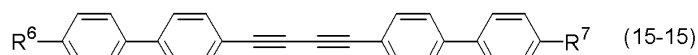
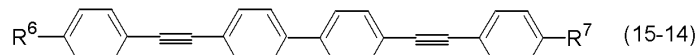
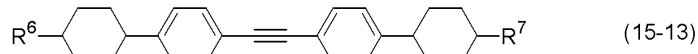
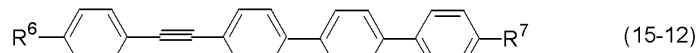
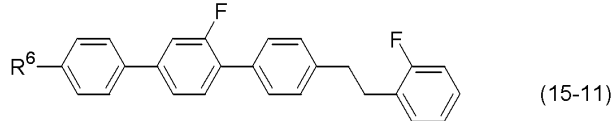
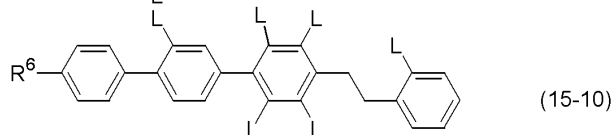
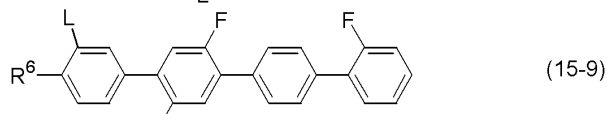
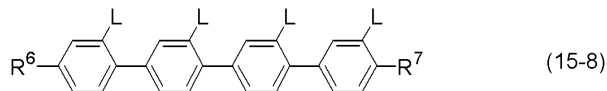
[0398]



[0399]



[0400]



[0401]

[0402]

식 (12)~(15)로 표시되는 화합물 (성분 D)은, 유전율 이방성값의 절대값이 작고, 중성에 가까운 화합물이다. 성분 D는 투명점을 높게 하는 등의 광학적으로 등방성의 액정상의 온도 범위를 넓히는 효과, 또는 굴절율 이방성값을 조정하는 효과가 있다.

[0403]

성분 D의 함유량을 증가시키면 액정 조성물의 구동 전압이 높아지고, 점도가 낮아지므로, 액정 조성물의 구동 전압의 요구값을 만족시키는 한, 함유량은 많은 것이 바람직하다. TFT용 액정 조성물을 조제하는 경우에, 성분 D의 함유량은, 액정 조성물 전체량에 대하여 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하이다.

[0404]

3.6 식 (16)~(19)로 나타내는 화합물 (성분 E)

[0405]

식 (16)~(19)에 있어서, R⁸은 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 알킬, 알케닐 및 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂-는 -O-로 치환되어도 된다.

[0406]

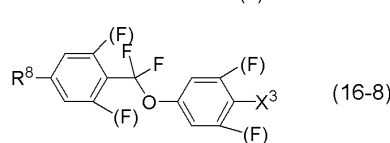
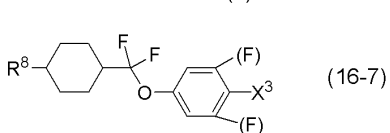
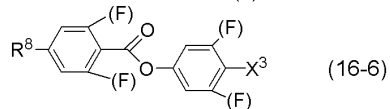
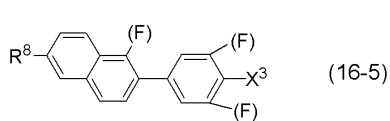
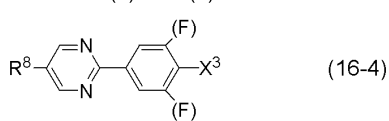
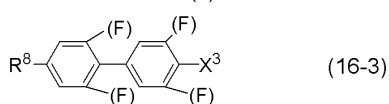
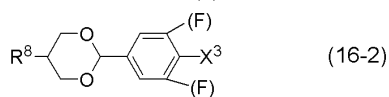
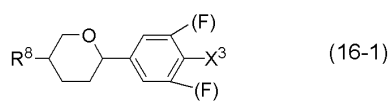
식 (16)~(19)에 있어서, X³는 불소, 염소, -SF₅, -OCF₃, -OCHF₂, -CF₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCF₂CHF₂, 또는 -OCF₂CHF₂CF₃이다.

[0407] 식 (16)~(19)에 있어서, 환 E¹, 환 E², 환 E³ 및 환 E⁴는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일이다.

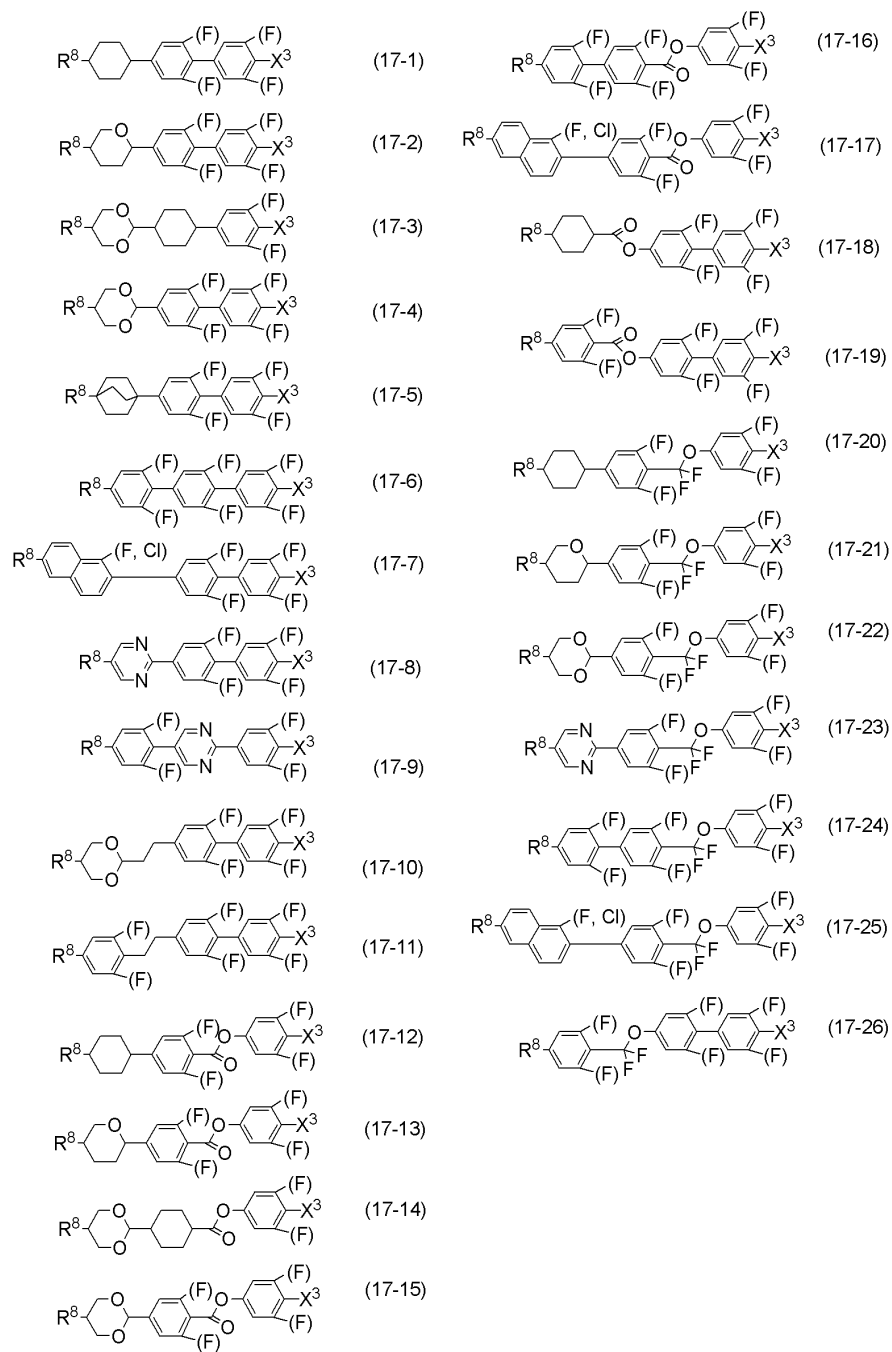
[0408] 식 (16)~(19)에 있어서, Z⁹, Z¹⁰ 및 Z¹¹은 독립적으로, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -COO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH₂O-, 또는 단일 결합이다. 단, 환 E¹, 환 E², 환 E³ 및 환 E⁴ 중 어느 하나가 3-클로로-5-플루오로-1,4-페닐렌일 때는, Z⁹, Z¹⁰ 및 Z¹¹은 -CF₂O-는 아니다.

[0409] 식 (16)~(19)에 있어서, L⁸ 및 L⁹는 독립적으로, 수소 또는 불소이다.

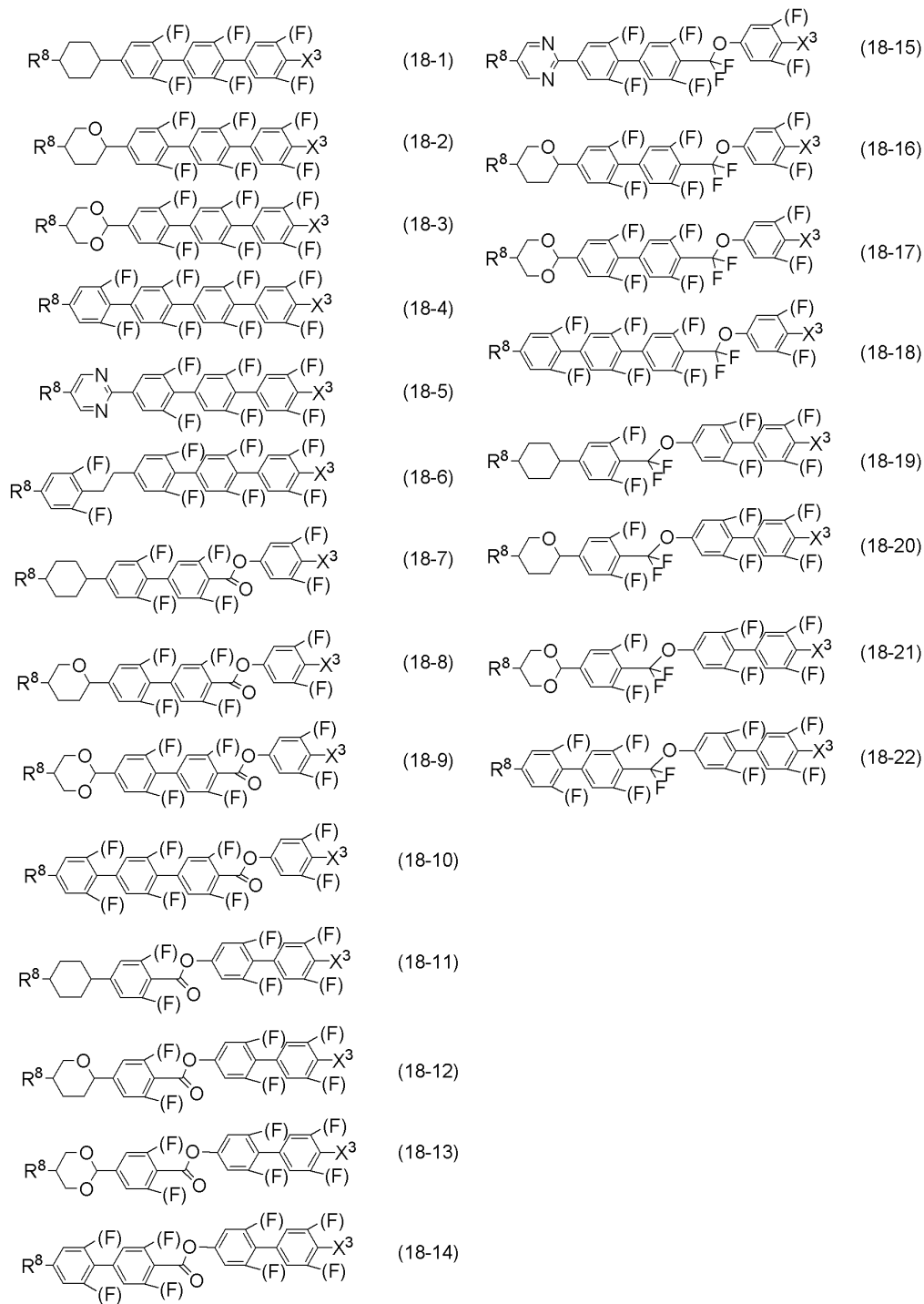
[0410] 상기, 식 (16)~(19)로 표시되는 화합물의 적절한 예로서, 식 (16-1)~(16-8), (17-1)~(17-26), (18-1)~(18-22) 및 (19-1)~(19-5)를 들 수 있다. 이들 식 중, R⁸, X³는 상기과 동일한 정의를 나타내고, (F)는 수소 또는 불소를 나타내며, (F, Cl)은 수소 또는 불소 또는 염소를 나타낸다.



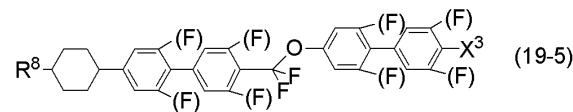
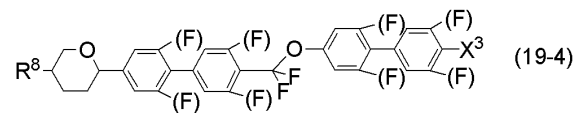
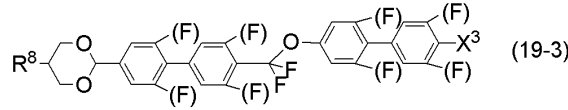
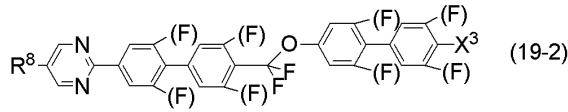
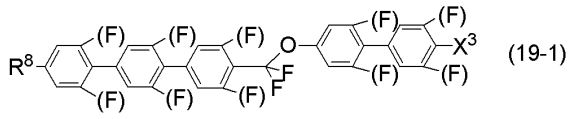
[0411]



[0412]



[0413]



[0414]

[0415]

식 (16)~(19)로 표시되는 화합물, 즉 성분 E는, 유전율 이방성값이 플러스이면서 또한 매우 크며, 열안정성이나 화학적 안정성이 매우 우수하므로, TFT 구동 등의 액티브 구동용의 액정 조성물을 조제하는 경우에 바람직하다. 본 발명의 액정 조성물에 있어서의 성분 E의 함유량은, 액정 조성물의 전체 중량에 대하여 1~100 중량%의 범위가 적합하지만, 바람직하게는 10~100 중량%, 더욱 바람직하게는 40~100 중량%이다. 또한, 식 (12)~(15)로 표시되는 화합물(성분 D)을 더 함유시킴으로써 투명점 및 점도 조절을 할 수 있다.

[0416]

3.7 식 (20)으로 나타내는 화합물 (성분 F)

[0417]

식 (20) 중, R^9 는 탄소수 1~10의 알킬, 탄소수 2~10의 알케닐 또는 탄소수 2~10의 알키닐이며, 알킬, 알케닐 및 알키닐에 있어서 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 된다.

[0418]

식 (20) 중, X^4 는 $-C\equiv N$, $-N=C=S$, 또는 $-C\equiv C-C\equiv N$ 이며,

[0419]

식 (20) 중, 환 F^1 , 환 F^2 및 환 F^3 는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라하이드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일이다.

[0420]

식 (20) 중, Z^{12} 는 $-(CH_2)_2-$, $-COO-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2O-$, 또는 단일 결합이다.

[0421]

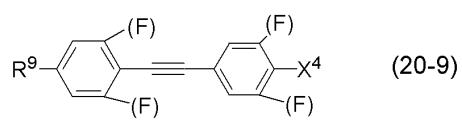
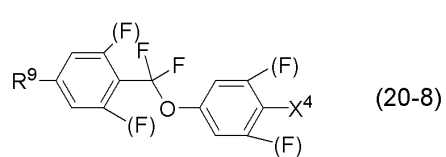
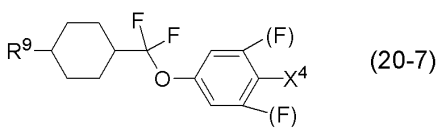
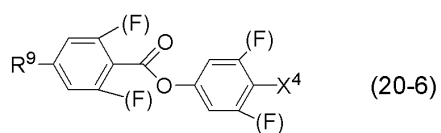
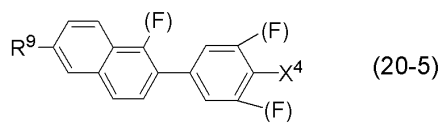
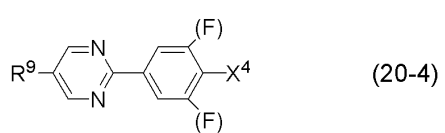
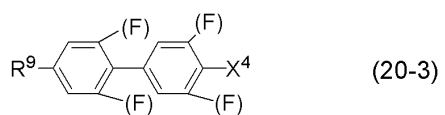
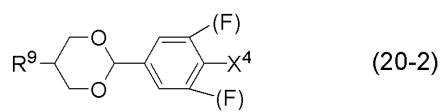
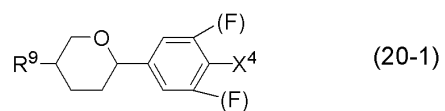
식 (20) 중, L^{10} 및 L^{11} 은 독립적으로, 수소 또는 불소이다.

[0422]

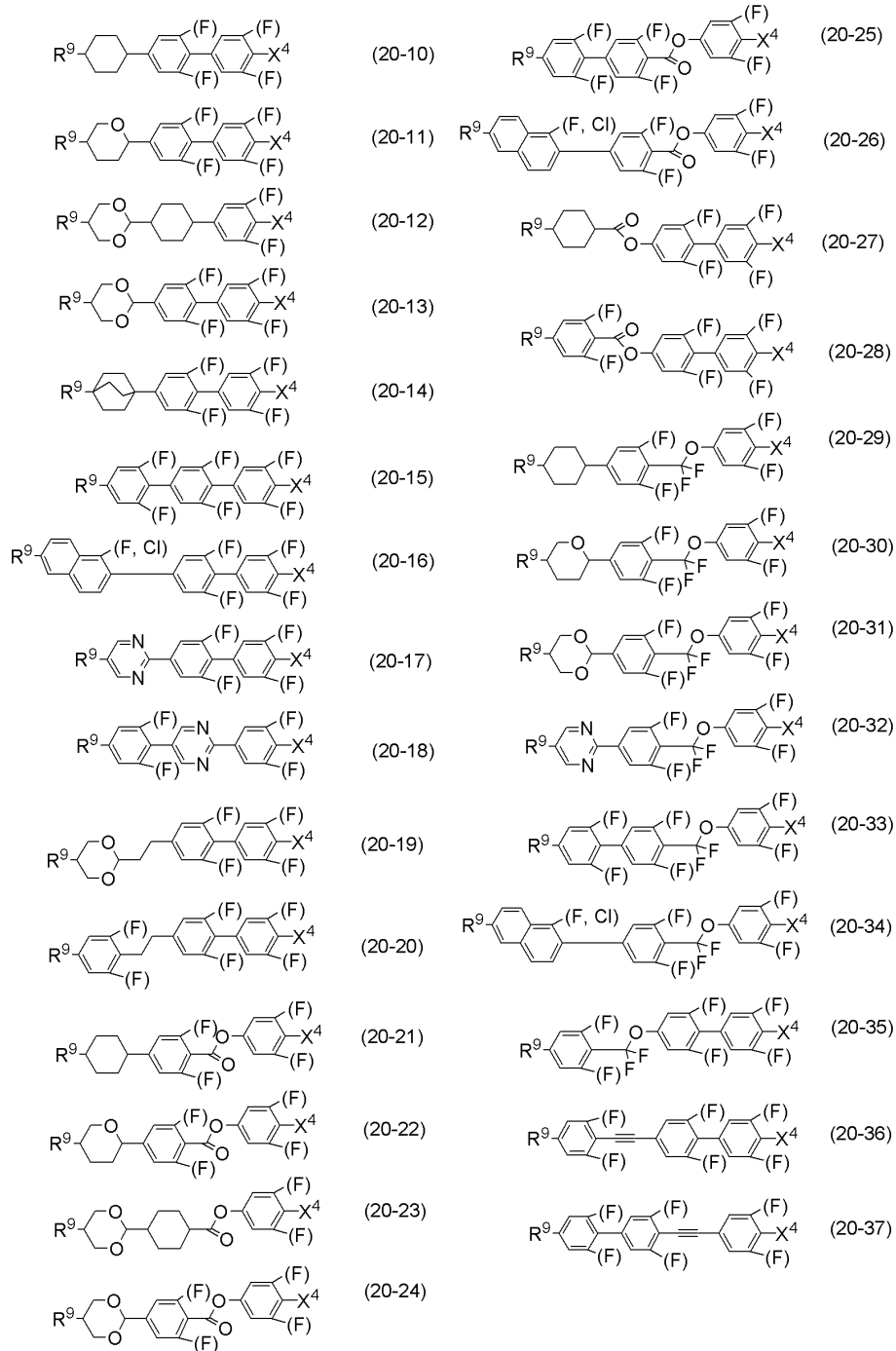
식 (20) 중, g 는 0, 1 또는 2이며, h 는 0 또는 1이며, $g+h$ 는 0, 1 또는 2이다.

[0423]

상기, 식 (20)으로 표시되는 화합물, 즉 성분 F 중 적합한 예로서, 식 (20-1)~(20-37)을 들 수 있다. 이들 식에 있어서, R^9 , X^4 , (F) 및 (F, Cl)은 상기과 동일한 정의이다.



[0424]



[0425]

[0426]

이들 식 (20)으로 표시되는 화합물, 즉 성분 F는, 유전율 이방성값이 플러스이며 또한 그 값이 매우 크기 때문에 광학적으로 등방성의 액정상으로 구동되는 소자, PDLCD, PNLCD, PSCLCD 등의 소자를 저구동 전압화하는 경우에 주로 사용된다. 이 성분 F를 함유시킴으로써, 조성물의 구동 전압을 작게 할 수 있다. 또한, 점도의 조정, 굴절율 이방성값의 조정 및 액정상 온도 범위를 넓힐 수 있다. 또한, 급준성(急峻性)의 개량에도 이용할 수 있다.

[0427]

성분 F의 함유량은, 액정 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 0.1?99.9 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 10?97 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 40?95 중량%의 범위이다.

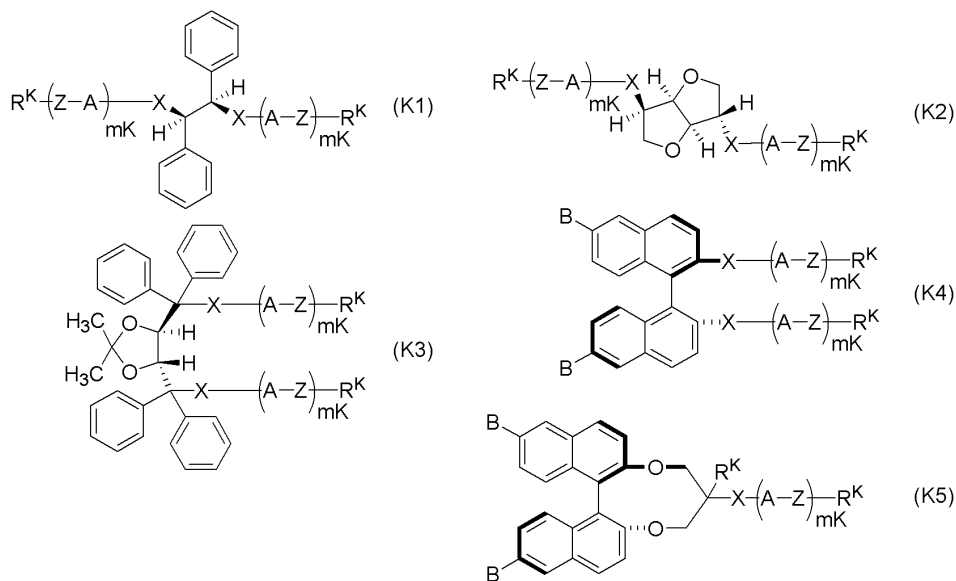
[0428]

4. 키랄제

[0429]

본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료에 포함되는 키랄제로서는, 비틀림력(Helical Twisting Power)이 큰 화합물이 바람직하다. 전술한 액정 조성물에 키랄제를 첨가하여 액정 재료를 얻는다. 비틀림력이 큰 화합물은 원하는 피치를 얻기 위해 필요한 첨가량을 적게 할 수 있으므로, 구동 전압의 상승을 억제하여, 실용면

에서 유리하다. 구체적으로는, 하기 식 (K1)~(K5)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



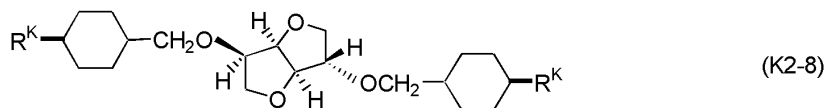
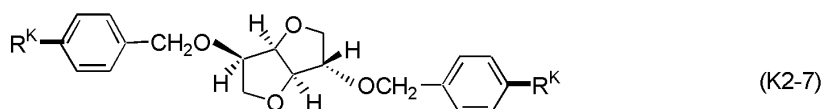
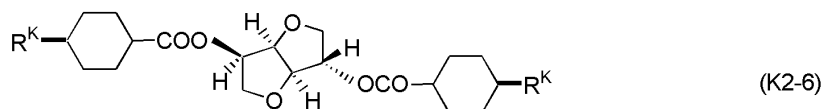
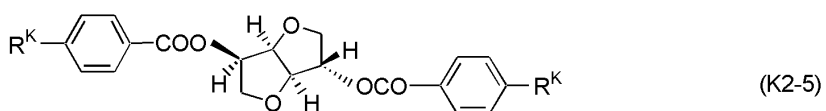
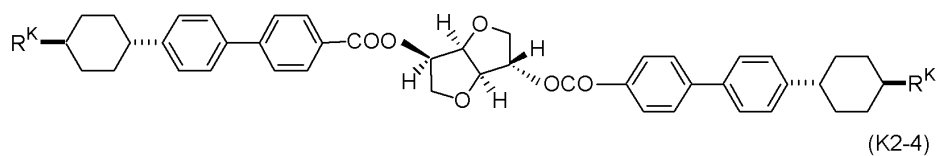
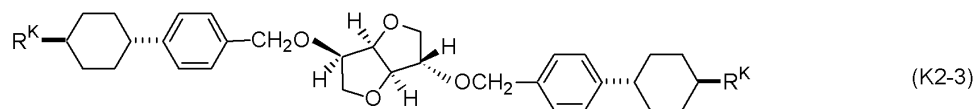
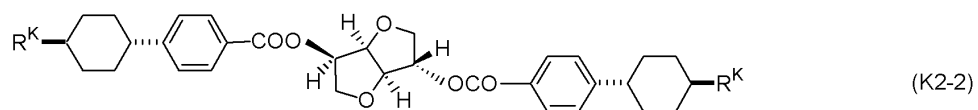
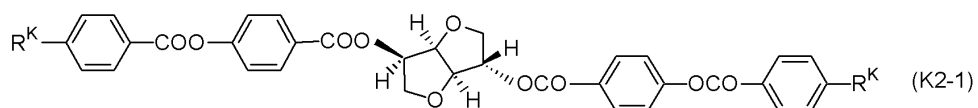
[0430]

[0431]

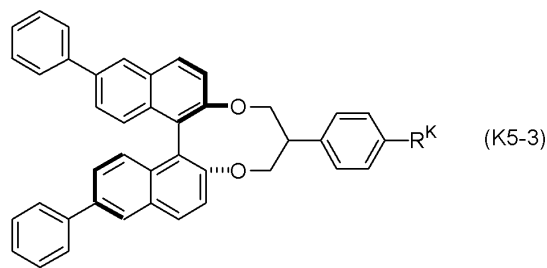
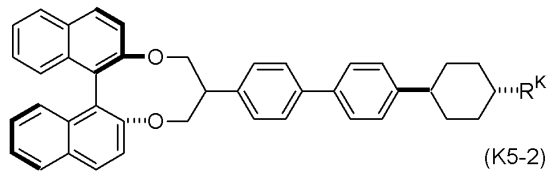
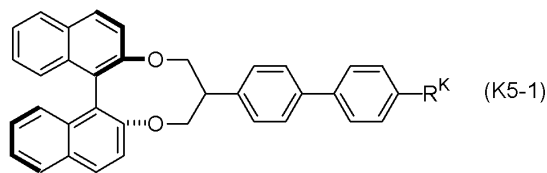
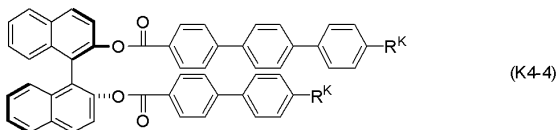
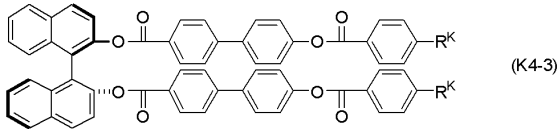
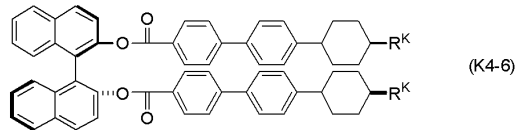
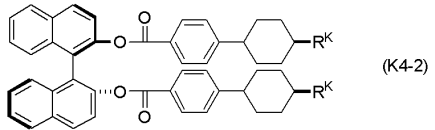
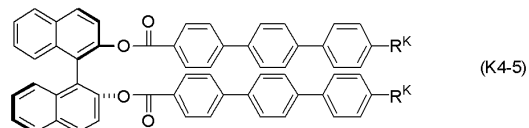
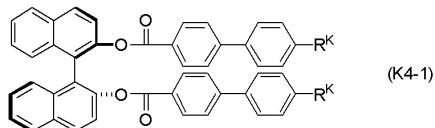
식 (K1)~(K5) 중, R^{K} 는 독립적으로, 수소, 할로젠, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 또는 탄소수 1~20의 알킬이며, 이 알킬 중의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 이 알킬 중의 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; A는 독립적으로, 방향족성 또는 비방향족성의 3내지 8원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1~3의 알킬 또는 할로알킬로 치환되어도 되고, $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, $-\text{CH}=\text{}$ 는 $-\text{N}=\text{}$ 으로 치환되어도 되고; B는 독립적으로, 수소, 할로젠, 탄소수 1~3의 알킬, 탄소수 1~3의 할로 알킬, 방향족성 또는 비방향족성의 3 내지 8원환, 또는 탄소수 9 이상의 축합환이며, 이들 환의 임의의 수소가 할로젠, 탄소수 1~3의 알킬 또는 할로알킬로 치환되어도 되고, $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 로 치환되어도 되고, $-\text{CH}=\text{}$ 는 $-\text{N}=\text{}$ 으로 치환되어도 되고; Z는 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌이지만, 임의의 $-\text{CH}_2-$ 는, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CSO}-$, $-\text{OCS}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 치환되어도 되고, 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고; X는 단일 결합, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이며; mK는 1~4이다.

[0432]

이들 중에서도, 키랄제로서는, 식 (K2)에 포함되는 식 (K2-1)~식 (K2-8), 식 (K4)에 포함되는 식 (K4-1)~식 (K4-6) 및 식 (K5)에 포함되는 식 (K5-1)~식 (K5-3)이 바람직하다.



[0433]



[0434]

[0435] (식 중, R^K는 독립적으로, 탄소수 3?10의 알킬이며, 이 알킬 중의 환에 인접하는 -CH₂-는 -O-로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂-는, -CH=CH-로 치환되어도 된다.).

[0436] 본 발명의 광학적 등방성의 액정 재료에 포함되는 키랄제의 함유율은, 원하는 광학 특성을 만족시키는 한, 적을 수록 바람직하지만, 바람직하게는 1?20 중량%이며, 더욱 바람직하게는 1?10 중량%이다.

[0437] 액정 표시 소자에 사용하는 경우에는, 키랄제의 함유율을 조정하여, 가시역에 회절이나 반사가 실질적으로 인정 되지 않는 것이 바람직하다.

[0438] 5. 고분자/액정 복합 재료인 액정 재료 등

[0439] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 재료는, 중합성 모노머 또는 폴리머를 더 포함해도 된다. 본 명세서에 있어서, 폴리머를 포함하는 액정 재료를 「고분자/액정 복합 재료」라고 한다.

[0440] 고분자/액정 복합 재료는, 광학적으로 등방성의 액정상을 넓은 온도 범위에서 발현시킬 수 있으므로, 본 발명에

있어서 액정 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 바람직한 태양에 따른 고분자/액정 복합 재료는, 응답 속도가 극히 빠르다. 따라서, 본 발명의 액정 표시 소자에 있어서, 고분자/액정 복합 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0441] 5.1 고분자/액정 복합 재료의 제조 방법

[0442] 고분자/액정 복합 재료는, 상기 액정 재료와 사전에 중합되어 얻어진 고분자를 혼합해도 제조할 수 있지만, 고분자의 재료가 되는 저분자량의 모노머, 마크로모노머, 올리고머 등(이하, 합쳐서 「모노머 등」이라고 함)과 키랄제를 함유하는 키랄 액정 조성물(CLC)을 혼합한 후, 상기 혼합물에 있어서 중합 반응을 행함으로써, 제조되는 것이 바람직하다. 모노머 등과 키랄 액정 조성물을 포함하는 혼합물을 본 명세서에서는 「중합성 모노머/액정 혼합물」이라고 한다.

[0443] 「중합성 모노머/액정 혼합물」에는 필요에 따라 후술하는 중합 개시제, 경화제, 촉매, 안정제, 2색성 색소, 또는 포토크로믹(photochromic) 화합물 등을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 포함시켜도 된다. 예를 들면, 본 발명의 중합성 모노머/액정 혼합물에는 필요에 따라 중합 개시제를 중합성 모노머 100 중량부에 대하여 0.1?20 중량부 함유시켜도 된다.

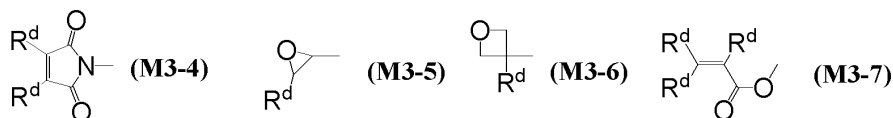
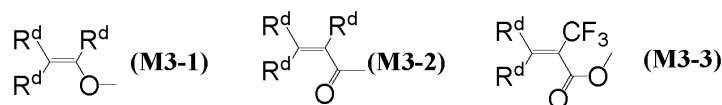
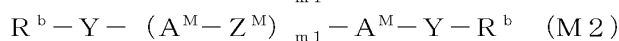
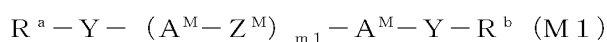
[0444] 중합 온도는, 고분자/액정 복합 재료가 고투명성과 등방성을 나타내는 온도인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 모노머와 액정 재료의 혼합물이 등방상 또는 블루상을 발현하는 온도에서, 또한 등방상 내지는 광학적으로 등방성의 액정상에서 중합을 종료한다. 즉, 중합 후에는 고분자/액정 복합 재료가 가시광선으로부터 장파장 측의 광을 실질적으로 산란하지 않고, 또한 광학적으로 등방성 상태를 발현하는 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0445] 고분자/액정 복합 재료에 있어서의 고분자가 3차원 가교 구조를 가지는 것이 바람직하며, 이를 위해서는, 고분자의 원료 모노머로서 2개 이상의 중합성 관능기를 가지는 다관능성 모노머를 사용하는 것이 바람직하다. 중합성의 관능기는 특별히 한정되지 않지만, 아크릴기, 메타크릴기, 글리시딜기, 에폭시기, 옥세타닐기, 비닐기 등을 예로 들 수 있지만, 중합 속도의 관점에서 아크릴기 및 메타크릴기가 바람직하다. 고분자의 원료 모노머 중, 2개 이상의 중합성이 있는 관능기를 가지는 모노머를 모노머 중에 10 중량% 이상 함유시키면, 본 발명의 복합 재료에 있어서 고도의 투명성과 등방성을 발현하기 쉬워지므로 바람직하다.

[0446] 또한, 바람직한 복합 재료를 얻기 위해서는, 고분자는 메소겐 부위를 가지는 것이 바람직하고, 고분자의 원료 모노머로서 메소겐 부위를 가지는 원료 모노머를 그 일부에, 또는 전부에 사용할 수 있다.

[0447] 5.2.1 메소겐 부위를 가지는 단관능성?2관능성 모노머

[0448] 메소겐 부위를 가지는 단관능성, 또는 2관능성 모노머는 구조상 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 식 (M1) 또는 식 (M2)로 표시되는 화합물이 있다.



[0449]

[0450] 식 (M1) 중, R^a 는, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, $-C\equiv N$, $N=C=O$, $-N=C=S$, 또는 탄소수 1?20의 알킬이며, 이들 알킬에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-S-$, $CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$, $-CF=CF-$, 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고, 이들 알킬에 있어서 임의의 수소는 할로젠 또는 $-C\equiv N$ 로 치환되어도 된다. R^b 는, 각각 독립적으로, 식 (M3-1)?식 (M3-7)의 중합성기이다.

[0451] 바람직한 R^a 는, 수소, 할로젠, $-C\equiv N$, $-CF_3$, $-CF_2H$, $-CFH_2$, $-OCF_3$, $-OCF_2H$, 탄소수 1?20의 알킬, 탄소수 1?19의

알콕시, 탄소수 2?21의 알케닐, 및 탄소수 2?21의 알키닐이다. 특히 바람직한 R^a 는, $-C\equiv N$, 탄소수 1?20의 알킬 및 탄소수 1?19의 알콕시이다.

[0452] 식 (M2) 중, R^b 는, 각각 독립적으로, 식 (M3-1)?(M3-7)의 중합성기이다.

[0453] 여기서, 식 (M3-1)?(M3-7)에 있어서의 R^d 는, 각각 독립적으로 수소, 할로젠 또는 탄소수 1?5의 알킬이며, 이들 알킬에 있어서 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 된다. 바람직한 R^d 는, 수소, 할로젠 및 메틸이다. 특히 바람직한 R^d 는, 수소, 불소 및 메틸이다.

[0454] 또한, 식 (M3-2), 식 (M3-3), 식 (M3-4), 식 (M3-7)은 라디칼 중합으로 중합하는 것이 바람직하다. 식 (M3-1), 식 (M3-5), 식 (M3-6)은 양이온 중합으로 중합하는 것이 바람직하다. 모두 리빙 중합(living polymerization)이므로, 소량의 라디칼 또는 양이온 활성종이 반응계 내에 발생하면 중합은 개시된다. 활성종의 발생을 가속할 목적으로 중합 개시제를 사용할 수 있다. 활성종의 발생에는, 예를 들면, 광 또는 열을 사용할 수 있다.

[0455] 식 (M1) 및 (M2) 중, A^M 은, 각각 독립적으로 방향족성 또는 비방향족성의 5원환, 6원환 또는 탄소수 9 이상의 축합환이지만, 환 중의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, 또는 $-NCH_3-$ 로 치환되어도 되며, 환 중의 $-CH=$ 는 $-N=$ 으로 치환되어도 되고, 환상의 수소 원자는 할로젠, 및 탄소수 1?5의 알킬, 또는 할로젠화 알킬로 치환되어도 된다. 바람직한 A^M 의 구체예는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥세닐렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 플루오렌-2,7-디일, 또는 비시클로[2.2.2]옥탄-1,4-디일이며, 이들 환에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH=$ 는 $-N=$ 으로 치환되어도 되고, 이들 환에 있어서 임의의 수소는 할로젠, 탄소수 1?5의 알킬 또는 탄소수 1?5의 할로젠화 알킬로 치환되어도 된다.

[0456] 화합물의 안정성을 고려하면, 산소와 산소가 서로 인접한 $-CH_2-O-O-CH_2-$ 보다, 산소와 산소가 인접하지 않는 $-CH_2-O-CH_2-O-$ 가 바람직하다. 유허에 있어서도 마찬가지이다.

[0457] 이들 중에서도, 특히 바람직한 A^M 은, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥세닐렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2, 3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 2-메틸-1,4-페닐렌, 2-트리플루오로 메틸-1,4-페닐렌, 2,3-비스(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 플루오렌-2,7-디일, 9-메틸플루오렌-2,7-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 및 피리미딘-2,5-디일이다. 그리고, 상기 1,4-시클로헥실렌 및 1,3-디옥산-2,5-디일의 입체 배치는 시스(cis)보다 트랜스인 것이 바람직하다.

[0458] 2-플루오로-1,4-페닐렌은, 3-플루오로-1,4-페닐렌과 구조적으로 동일하므로, 후자는 예시하지 않았다. 이 규칙은, 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌과 3,6-디플루오로-1,4-페닐렌의 관계 등에도 적용된다.

[0459] 식 (M1) 및 (M2) 중, Y는, 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1?20의 알킬렌이며, 이들 알킬렌에 있어서 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-S-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 된다. 바람직한 Y는, 단일 결합, $-(CH_2)_{m2}-$, $-O(CH_2)_{m2}-$, 및 $-(CH_2)_{m2}O-$ (상기 식 중, r은 1?20의 정수임)이다. 특히 바람직한 Y는, 단일 결합, $-(CH_2)_{m2}-$, $-O(CH_2)_{m2}-$, 및 $-(CH_2)_{m2}O-$ (상기 식 중, m2는 1?10의 정수임)이다. 화합물의 안정성을 고려하여, $-Y-R^a$ 및 $-Y-R^b$ 는, 이들 기 중에 $-O-O-$, $-O-S-$, $-S-O-$, 또는 $-S-S-$ 를 가지고 있지 않는 것이 바람직하다.

[0460] 식 (M1) 및 (M2) 중, Z^M 은, 각각 독립적으로 단일 결합, $-(CH_2)_{m3}-$, $-O(CH_2)_{m3}-$, $-(CH_2)_{m3}O-$, $-O(CH_2)_{m3}O-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-(CF_2)_2-$, $-(CH_2)_2-COO-$, $-OCO-(CH_2)_2-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-C\equiv C-COO-$, $-OCO-C\equiv C-$, $-CH=CH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-CH=CH-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-CH=CH-$, $-CH=CH-C\equiv C-$, $-OCF_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-CF_2O-$, $-OCF_2-$ 또는 $-CF_2O-$ (상기 식 중, m3는 1?20의 정수임)이다.

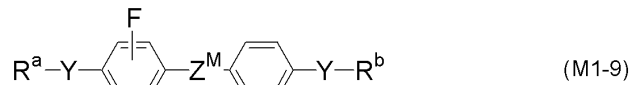
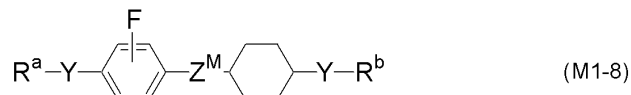
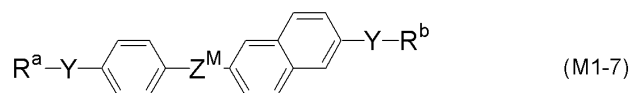
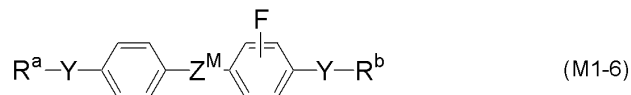
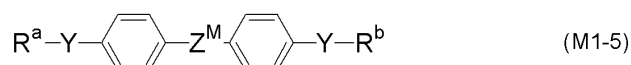
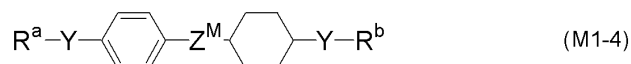
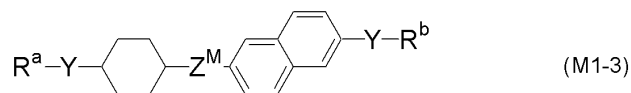
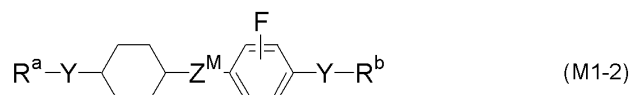
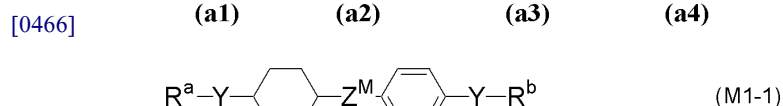
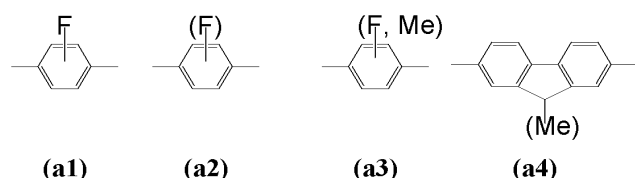
[0461] 바람직한 Z^M 은 단일 결합, $-(CH_2)_{m3}-$, $-O(CH_2)_{m3}-$, $-(CH_2)_{m3}O-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-(CH_2)_2-COO-$, $-OCO-(CH_2)_2-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-OCF_2-$, 및 $-CF_2O-$ 이다.

[0462] 식 (M1) 및 (M2) 중, m1은 1?6의 정수이다. 바람직한 m1은, 1?3의 정수이다. m1이 1일 때는, 6원환 등의 환을 2개 가지는 2환 화합물이다. m1이 2와 3일 때는, 각각 3환과 4환의 화합물이다. 예를 들면, m1이 1일 때, 2개의 A^M은 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다. 또한, 예를 들면, m1이 2일 때, 3개의 A^M(또는 2개의 Z^M)은 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다. m1이 3?6일 때 대해서도 마찬가지이다. R^a, R^b, R^d, Z^M, A^M 및 Y에 대해서도 마찬가지이다.

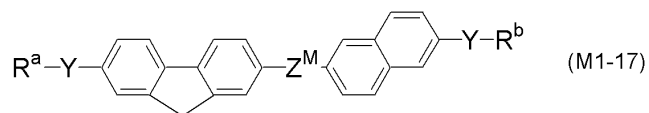
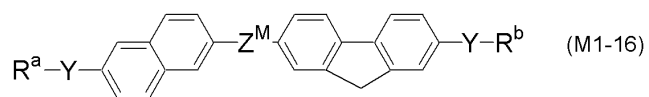
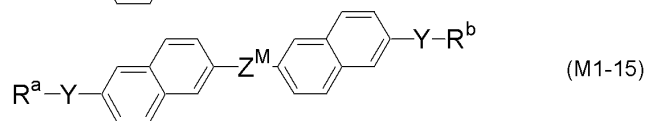
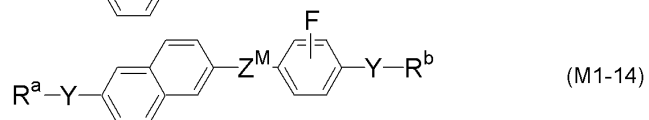
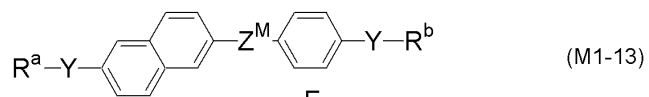
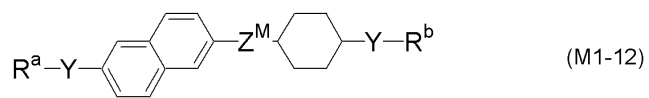
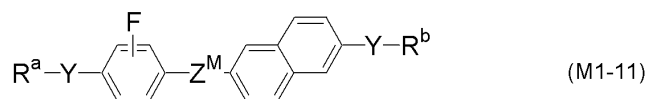
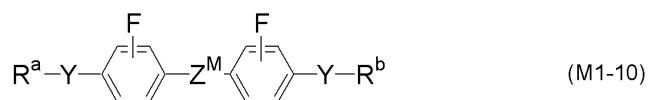
[0463] 식 (M1)으로 표시되는 화합물 (M1) 및 식 (M2)로 표시되는 화합물 (M2)는 ²H(중수소), ¹³C 등의 동위체를 천연 존재비의 양보다 많이 포함해도 마찬가지로 특성을 가지므로 바람직하게 사용할 수 있다.

[0464] 화합물 (M1) 및 화합물 (M2)의 더욱 바람직한 예는, 식 (M1-1)?(M1-41) 및 (M2-1)?(M2-27)로 표시되는 화합물 (M1-1)?(M1-41) 및 화합물 (M2-1)?(M2-27)이다. 이들 화합물에 있어서, R^a, R^b, R^d, Z^M, A^M, Y 및 p의 정의는, 본 발명의 태양에 기재된 식 (M1) 및 식 (M2)의 그것과 동일하다.

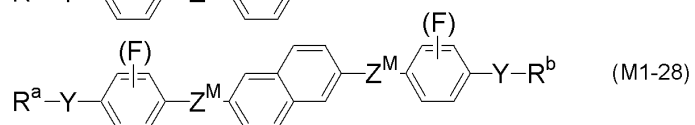
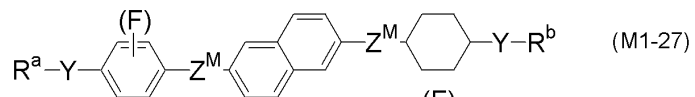
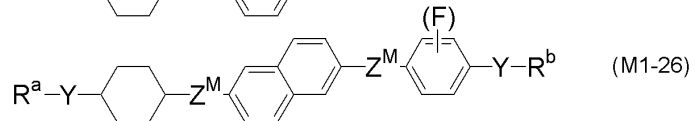
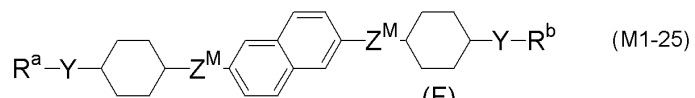
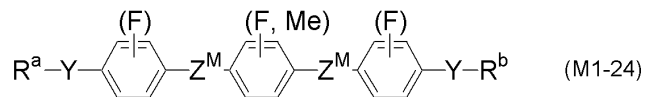
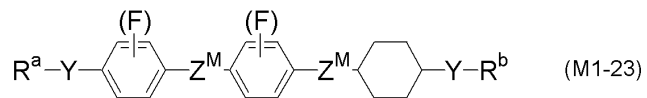
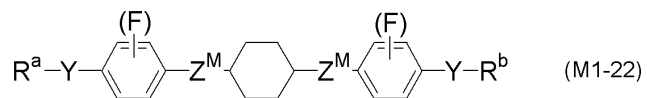
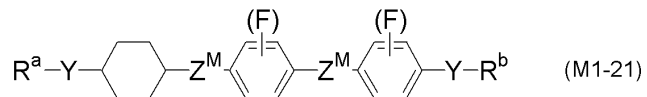
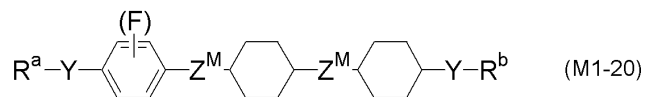
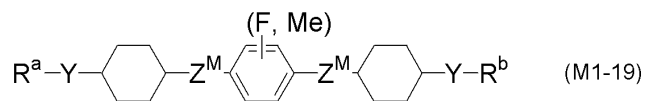
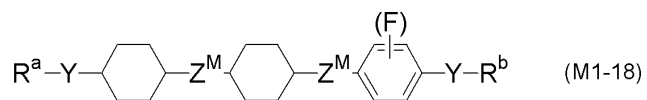
[0465] 화합물 (M1-1)?(M1-41) 및 (M2-1)?(M2-27)에 있어서의 하기의 부분 구조에 대하여 설명한다. 부분 구조 (a1)은, 임의의 수소가 불소로 치환된 1,4-페닐렌을 나타낸다. 부분 구조 (a2)는, 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌을 나타낸다. 부분 구조 (a3)는, 임의의 수소가 불소 또는 메틸 중 어느 하나로 치환되어도 되는 1,4-페닐렌을 나타낸다. 부분 구조 (a4)는, 9번 위치의 수소가 메틸로 치환되어도 되는 플루오렌을 나타낸다.



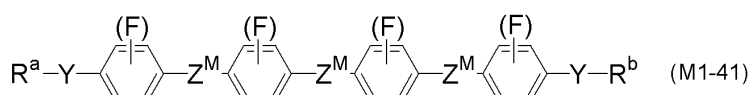
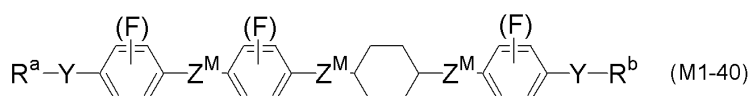
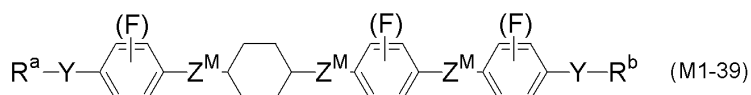
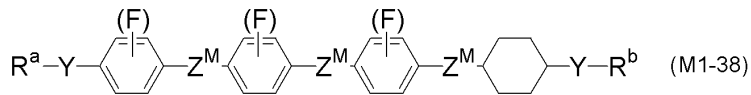
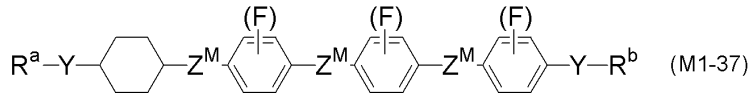
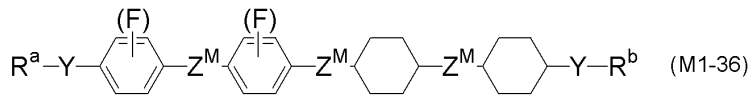
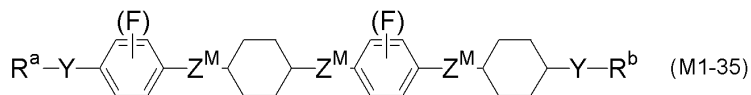
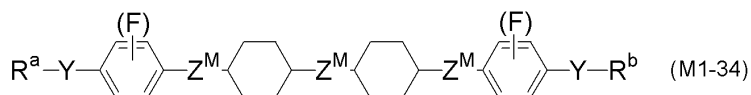
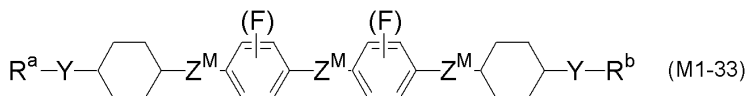
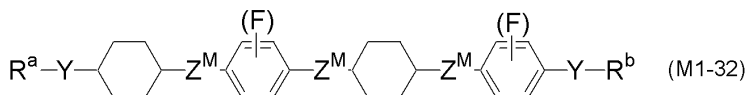
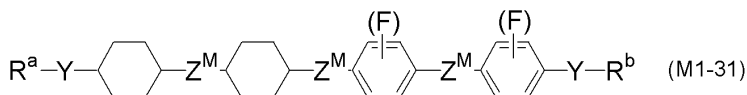
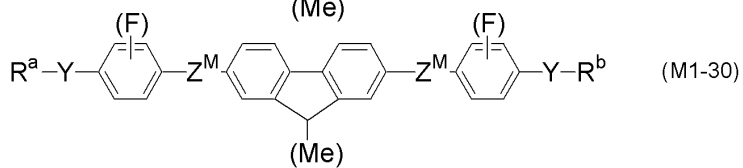
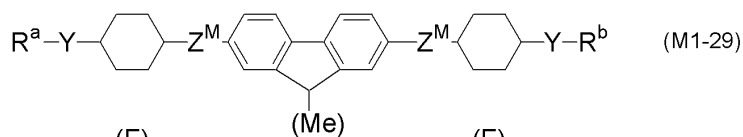
[0467]

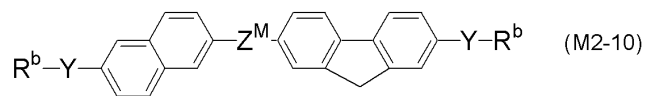
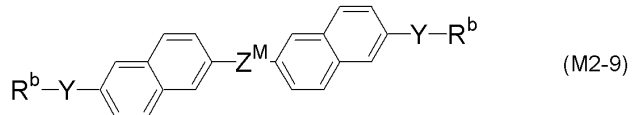
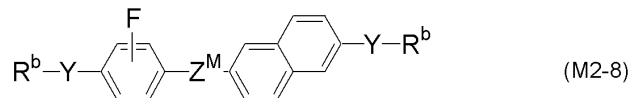
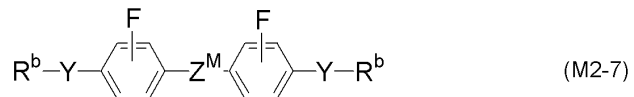
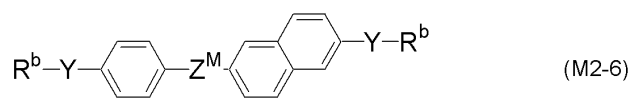
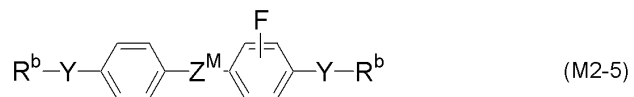
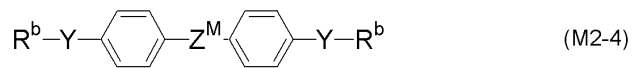
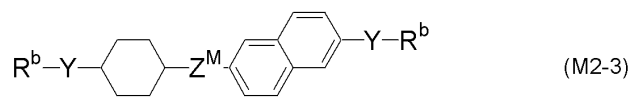
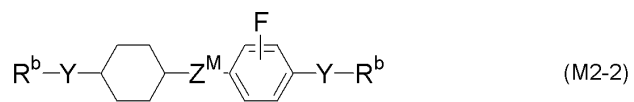
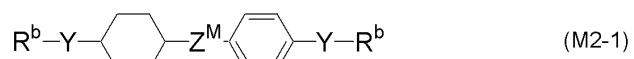


[0468]

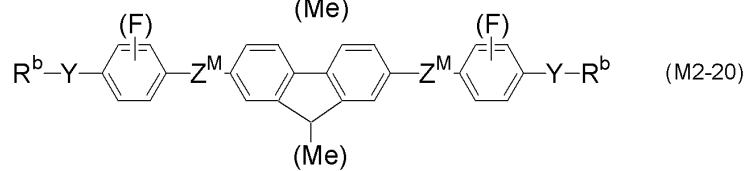
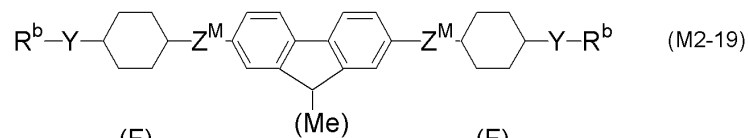
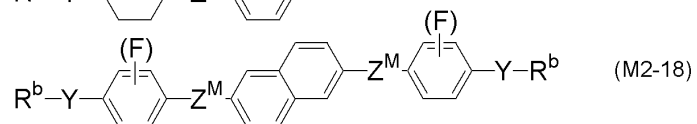
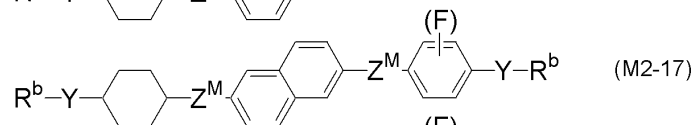
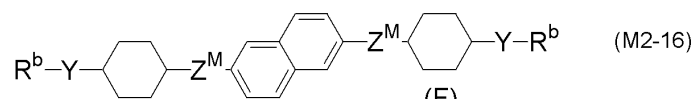
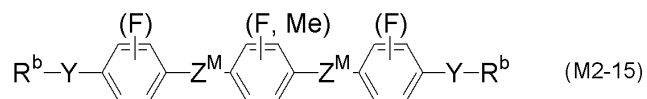
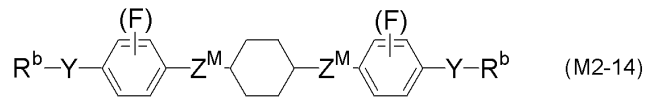
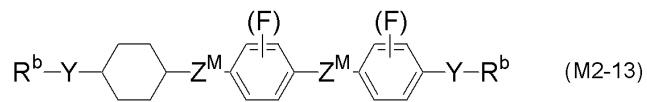
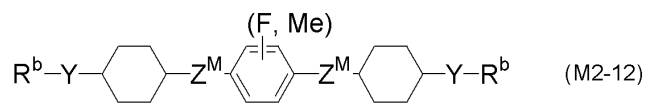
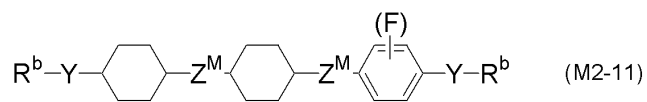


[0469]

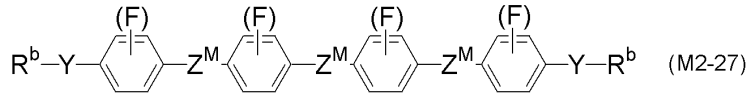
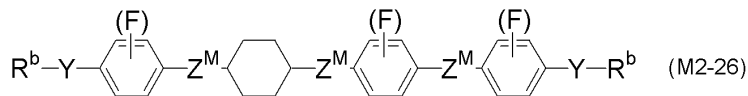
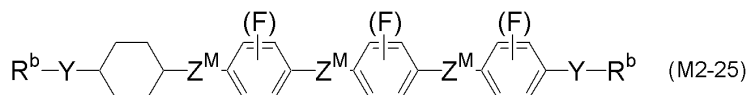
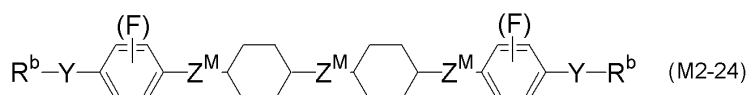
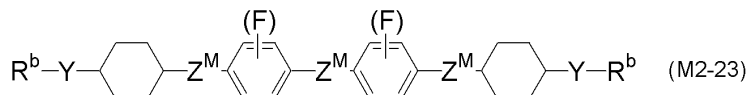
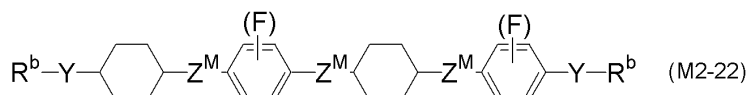
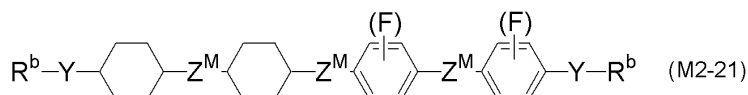




[0472]



[0473]



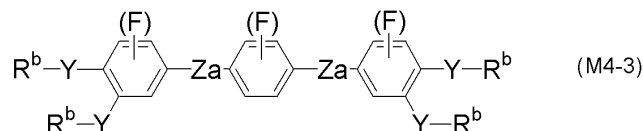
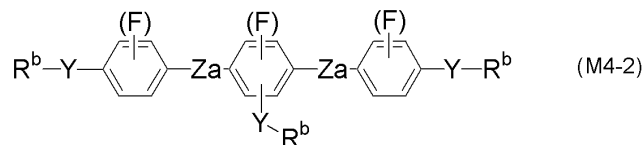
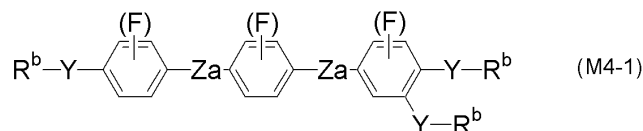
[0474]

[0475]

전술한 메소겐 부위를 갖지 않는 모노머, 및 메소겐 부위를 가지는 모노머 (M1), 및 (M2) 이외의 중합성 화합물을 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0476]

본 발명의 고분자/액정 복합 재료의 광학적 등방성을 최적화할 목적으로, 메소겐 부위를 가지는 3개 이상의 중합성 관능기를 가지는 모노머를 사용할 수 있다. 메소겐 부위를 가지는 3개 이상의 중합성 관능기를 가지는 모노머로서는 공지된 화합물을 바람직하게 사용할 수 있지만, 예를 들면, (M4-1)?(M4-3)이며, 보다 구체적인 예로서, 일본 특허출원 공개번호 2000-327632호, 일본 특허출원 공개번호 2004-182949호, 일본 특허출원 공개번호 2004-59772호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 단, (M4-1)?(M4-3)에 있어서, R^b , Z^a , Y, 및 (F)는 상기과 동일한 정의를 나타낸다.



[0477]

[0478]

5.2.2 메소겐 부위를 갖지 않는 중합성이 있는 관능기를 가지는 모노머

[0479]

메소겐 부위를 갖지 않는 중합성이 있는 관능기를 가지는 모노머로서, 예를 들면, 탄소수 1230의 직쇄 또는 분지 아크릴레이트, 탄소수 1230의 직쇄 또는 분지 디아크릴레이트, 3개 이상의 중합성 관능기를 가지는 모노머로서는, 글리세롤?프로폭실레이트(1 PO/OH)트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨?프로폭실레이트?트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨?트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판?에톡실레이트?트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판?프로폭실레이트?트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판?트리아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판)테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨?테트라아크릴레이트, 디(펜타에리트리톨)펜타아크릴레이트, 디(펜타에리트리톨)헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판?트리아크릴레이트 등이 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [0480] 5.3 중합 개시제
- [0481] 상기 고분자/액정 복합 재료에 포함되는 고분자의 합성에 있어서의 중합 반응은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 광 라디칼 중합 반응, 열 라디칼 중합 반응, 광 양이온 중합 반응이 있다.
- [0482] 광 라디칼 중합 반응에 있어서 사용할 수 있는 광 라디칼 중합 개시제의 예는, 다로큐어(DAROCUR, 등록상표) 1173 및 4265(모두 상품명, BASF 제팬(주)), 이르가큐어(IRGACURE, 등록상표) 184, 369, 500, 651, 784, 819, 907, 1300, 1700, 1800, 1850, 및 2959(모두 상품명, BASF 제팬(주)) 등이 있다.
- [0483] 열 라디칼 중합 반응에 있어서 사용할 수 있는 열에 의한 라디칼 중합의 바람직한 개시제의 예는, 과산화 벤조일, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시디이소부틸레이트, 과산화 라우로일, 2,2'-아조비스이소부탄산 디메틸(MAIB), 디tert-부틸퍼옥시드(DTBPO), 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스시클로헥산카르보니트릴(ACN) 등이다.
- [0484] 광 양이온 중합 반응에 있어서 사용할 수 있는 광 양이온 중합 개시제로서 디아릴요오도늄염(이하, 「DAS」라고 함), 트리아릴설포늄염(이하, 「TAS」라고 함) 등을 예로 들 수 있다.
- [0485] DAS로서는, 디페닐요오도늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스포네이트, 디페닐요오도늄헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐요오도늄트리플루오로아세테이트, 디페닐요오도늄-p-톨루엔설포네이트, 디페닐요오도늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄테트라플루오로보레이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄-p-톨루엔설포네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0486] DAS에는, 티옥산톤, 페노티아진, 클로로티옥산톤, 크산톤, 안트라센, 디페닐안트라센, 루브렌 등의 광 증감제를 첨가함으로써 고감도화할 수도 있다.
- [0487] TAS로서는, 트리페닐설포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐설포늄헥사플루오로포스포네이트, 트리페닐설포늄헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄트리플루오로아세테이트, 트리페닐설포늄-p-톨루엔설포네이트, 트리페닐설포늄 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄테트라플루오로보레이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐디페 설포늄-p-톨루엔설포네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0488] 광 양이온 중합 개시제의 구체적인 상품명의 예는, 사이라큐어(Cyracure, 등록상표) UVI-6990, 사이라큐어 UVI-6974, 사이라큐어 UVI-6992(각각 상품명, UCC(주)), 아데카옵토머 SP-150, SP-152, SP-170, SP-172(각각 상품명, (주)ADEKA), Rhodorsil Photoinitiator 2074(상품명, 로디아제팬(주)), 이르가큐어(IRGACURE, 등록상표) 250(상품명, BASF 제팬(주)), UV-9380C(상품명, GE 도시바 실리콘(주)) 등이 있다.
- [0489] 5.4 경화제 등
- [0490] 상기 고분자/액정 복합 재료를 구성하는 고분자의 합성에 있어서, 상기 모노머 등 및 중합 개시제 외에도 1종 또는 2종 이상의 다른 바람직한 성분, 예를 들면, 경화제, 촉매, 안정제 등을 부가해도 된다.
- [0491] 경화제로서는, 통상, 에폭시 수지의 경화제로서 사용되고 있는 종래 공지의 잠재성 경화제를 사용할 수 있다. 잠재성 에폭시 수지용 경화제는, 아민계 경화제, 노볼락 수지계 경화제, 이미다졸계 경화제, 산무수물계 경화제 등을 예로 들 수 있다. 아민계 경화제의 예로서는, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, m-크실렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸아미노프로필아민 등의 지방족 폴리아민, 이소포론디아민, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 노르보르넨디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 라로민 등의 지환식 폴리아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐에탄, 메타페닐렌디아민 등의 방향족 폴리아민 등이 있다.
- [0492] 노볼락 수지계 경화제의 예로서는, 페놀 노볼락 수지, 비스페놀 노볼락 수지 등을 들 수 있다. 이미다졸계 경화제로서는, 2-메틸이미다졸, 2-에틸헥실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류, 트리멜리테이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0493] 산무수물계 경화제의 예로서는, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로 무수프탈산, 메틸테트라하이드로 무수프탈산, 메틸헥사하이드로 무수프탈산, 메틸시클로헥센테트라카르복시산 이무수물, 무수프탈산, 무수 트리멜리

트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복시산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0494] 또한, 글리시딜기, 에폭시기, 옥세타닐기를 가지는 중합성 화합물과 경화제와의 경화 반응을 촉진하기 위한 경화 촉진제를 더 사용해도 된다. 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 벤질디메틸아민, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 디메틸시클로헥실아민 등의 3급 아민류, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리페닐포스핀 등의 유기 인계 화합물, 테트라페닐포스포늄 브로마이드 등의 4급 포스포늄염류, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7 등이거나 그 유기산염 등의 디아자비시클로알켄류, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드 등의 4급 암모늄 염류, 3불화 붕소, 트리페닐보레이트 등의 붕소 화합물 등이 있다. 이들 경화 촉진제는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0495] 또한, 예를 들면, 저장중의 원하지 않는 중합을 방지하기 위하여, 안정제를 첨가하는 것이 바람직하다. 안정제로서, 당업자에게 알려진 모든 화합물을 사용할 수 있다. 안정제의 대표적인 예로서는, 4-에톡시페놀, 하이드로퀴논, 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT) 등을 들 수 있다.

[0496] 5.5 그 외의 성분

[0497] 상기 고분자/액정 복합 재료는, 예를 들면, 2색성 색소, 포토크로믹 화합물을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 함유하고 있어도 된다.

[0498] 5.6 액정 조성물 등의 함유율

[0499] 상기 고분자/액정 복합 재료에 있어서의 액정 조성물의 함유율은, 복합 재료가 광학적으로 등방성의 액정상을 발현할 수 있는 범위 내이면, 가능한 한 함유율이 높은 것이 바람직하다. 액정 조성물의 함유율이 높은 편이, 본 발명의 복합 재료의 전기 복굴절값이 커지기 때문이다.

[0500] 상기 고분자/액정 복합 재료에 있어서, 액정 조성물의 함유율은 복합 재료에 대하여 60?99 중량%인 것이 바람직하고, 60?95 중량%가 더욱 바람직하며, 65?95 중량%가 가장 바람직하다. 고분자의 함유율은 복합 재료에 대하여 1?40 중량%인 것이 바람직하고, 5?40 중량%가 더욱 바람직하고, 5?35 중량%가 가장 바람직하다.

[0501] 6 액정 표시 소자

[0502] 본 발명의 액정 표시 소자는, 서로 대향하여 배치되는 한쌍의 기관 사이를 스페이서 등에 의해 소정 폭으로 규제하고, 그 간극에 액정 재료가 봉입(봉입 부분을 액정층이라고 함)된 액정 표시 소자이며, 그 액정층의 두께를 일정하게 유지하기 위해 기관 상에 배치되는 스페이서가, 전술한 본 발명의 감광성 수지 전사 재료를 사용하여 형성된 것으로서, 상기 기관이 본 발명의 기관인 소자이다.

[0503] 액정 표시 소자에 있어서의 액정으로서, STN형, TN형, GH형, ECB형, 강유전성 액정, 반강유전성 액정, VA형, MVA형, ASM형, IPS형, OCB형, AFFS형, 및 그 외 다양한 종류를 바람직한 예로서 들 수 있다. 본 발명의 포토 스페이서는 균일성이 우수하므로, IPS형, MVA형, AFFS형, OCB형 등의 셀 갭 균일성이 특히 요구되는 방식에 대하여 특히 적합하다.

[0504] 본 발명의 액정 표시 소자의 기본적인 구성 태양으로서, 1) 박막 트랜지스터(TFT) 등의 구동 소자와 화소 전극(도전층)이 배열 형성된 구동측 기관과, 컬러 필터 및 대향 전극(도전층)을 구비한 컬러 필터 측 기관을 스페이서를 개재시켜 대향 배치하고, 그 간극부에 액정 재료를 봉입하여 구성된 것, 2) 컬러 필터가 상기 구동측 기관에 직접 형성된 컬러 필터 일체형 구동 기관과, 대향 전극(도전층)을 구비한 대향 기관을 스페이서를 개재시켜 대향 배치하고, 그 간극부에 액정 재료를 밀봉하여 구성한 것 등을 예로 들 수 있다. 본 발명의 액정 표시 소자는, 각종 액정 표시 기기에 바람직하게 적용할 수 있다.

[0505] 본 발명의 액정 표시 소자는, 전계 무인가 시에는 액정 매체는 광학적으로 등방성이지만, 전기장을 인가하면, 액정 매체는 광학적 이방성을 발생시켜, 전계에 의한 광 변조가 가능하게 된다.

[0506] 액정 표시 소자의 구조로서는, 예를 들면, 도 1에 나타난 바와 같이, 빗살형 전극 기관의 전극이, 좌측으로부터 성장하는 전극(1)과 우측으로부터 성장하는 전극(2)이 교대로 배치된 구조가 있다. 전극(1)과 전극(2) 사이에 전위차가 있는 경우, 도 1에 나타난 바와 같은 빗살형 전극 기관 상에서는, 상 방향과 하 방향의 2개 방향의 전계가 존재하는 상태를 제공할 수 있다.

[0507] [실시예]

[0508] 이하, 실시예에 따라 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니

다.

- [0509] 본 명세서에 있어서, I는 비액정 등방상, N은 네마틱상, N*는 키랄 네마틱상, BP는 블루상, BPX는 2색 이상의 회절광이 관찰되지 않는, 광학적으로 등방성의 액정상을 나타낸다. 본 명세서에 있어서, I-N상전이점을 N-I점이라고 하기도 한다. I-N*전이점을 N*-I점이라고 하기도 한다. I-BP상전이점을 BP-I점이라고 하기도 한다.
- [0510] 본 명세서의 실시예 등에 있어서, 물성값 등의 측정?산출은 후술하는 방법으로 행하였다. 이들 측정 방법의 상당수는, 일본 전자 기계 공업회 규격(Standard of Electric Industries Association of Japan) EIAJ?D-2521A에 기재된 방법, 또는 이것을 변형한 방법이다.
- [0511] 광학 조직 및 상전이 온도의 측정
- [0512] 편광 현미경(주식회사 니콘 제품, 상품명 편광 현미경 시스템 LV100POL/DS-2 Wv)에 구비된 융점 측정 장치의 핫 플레이트(Linkam Scientific Instruments Ltd.제품, 상품명 현미경용 대형 시료 냉각 가열 스테이지 10013, 자동 강냉 유닛 LNP94/2)에 시료를 위치시키고, 클로즈 니콜의 상태에서, 먼저 시료가 비액정 등방상이 되는 온도까지 승온시킨 후, 1 °C/분의 속도로 강온시켜, 완전하게 키랄 네마틱상 또는 광학적 이방성의 상을 출현시켰다. 그 과정에서의 상전이 온도를 측정하고, 이어서, 1 °C/분의 속도로 가열하고, 그 과정에 있어서의 상전이 온도를 측정하였다. 광학적으로 등방성의 액정상에 있어서 클로즈 니콜 하에서는 암시야에서 상전이점의 판별이 곤란한 경우에는, 편광판을 클로즈 니콜 상태에서부터 1° ~10° 시프트시켜 상전이 온도를 측정하였다.
- [0513] 피치(P; 25°C; nm) 및 반사 스펙트럼의 측정
- [0514] 피치 길이는 선택 반사를 사용하여 측정하였다(액정 편람 196페이지(2000년 발행, 마루젠)). 선택 반사파장 λ 에는, 관계식 $\langle n \rangle p / \lambda = 1$ 이 성립한다. 여기서 $\langle n \rangle$ 은 평균 굴절율을 나타내고, 다음 식으로 주어진다. $\langle n \rangle = \{(n//^2 + n\perp^2)/2\}^{1/2}$. 선택 반사파장은 현미 미소 분광 광도계(오오쓰카전자 주식회사 제품, 상품명 FE-3000)로 측정하였다. 측정에 의해 얻어진 반사파장의 값을 평균 굴절율로 나눗셈함으로써 피치를 구하였다. 가시광선의 장파장 영역 또는 단파장 영역에 반사파장을 가지는 콜레스테릭 액정, 및 측정이 곤란했던 콜레스테릭 액정의 피치는, 가시광선 영역에 선택 반사파장을 가지는 농도로 키랄제를 첨가(농도 C')하여, 선택 반사파장(λ')을 측정하고, 본래의 선택 반사파장(λ)을 본래의 키랄 농도(농도 C)로부터, 직선 외삽법($\lambda = \lambda' \times C'/C$)으로 산출함으로써 구하였다.
- [0515] 광학적 등방상의 회절에 의한 반사 피크는, 핫 플레이트(Linkam Scientific Instruments Ltd. 제품, 상품명: 현미경용 대형 시료 냉각 가열 스테이지 10013, 자동 강냉 유닛 LNP94/2)에 시료를 위치시키고, 먼저 시료가 비액정 등방상이 되는 온도까지 승온시킨 후, 1 °C/분의 속도로 강온시켜, 완전히 광학적 이방성의 상을 출현시킨 후, 현미 미소 분광 광도계(오오쓰카전자 주식회사 제품, 상품명 FE-3000)로 측정하였다.
- [0516] 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)
- [0517] 정전 용량의 전압 의존성을 사용하여 탄성 상수를 구한다. 유사 평형 상태가 되도록 충분히 천천히 스위프(sweep)를 행한다. 특히 Fredericksz 전이(轉移) 부근은, 정밀도가 양호한 값을 얻기 위하여, 인가 전압의 분해능을 가능한 작게 한다(대략 수십 mV씩). 측정하여 얻어진 저전압 영역에 있어서의 정전 용량(C0)으로부터 $\epsilon //$ 를 산출하고, 또한 인가 전압을 무한대로 외삽한 경우의 정전 용량으로부터 $\epsilon \perp$ 를 산출하고, 이들 값으로부터 $\Delta \epsilon$ 를 구한다. 이 $\Delta \epsilon$ 를 사용하여 Fredericksz 전이점으로부터 K11을 구한다. 또한, 측정하여 얻어진 K11과 용량 변화에 대한 커브 피팅(fitting)에 의해 K33을 구한다(장치: 주식회사 도요 테크니카 제품, EC-1 탄성 상수 측정 장치).
- [0518] 그리고, 유전율 이방성의 측정 조건은, 사인파를 중첩시킨 직사각형파: VAC를 0 V로부터 15 V까지, 승압 레이트는 0.1 V로 샘플에 인가하였다. 직사각형파의 주파수는 100 Hz, 사인파는 VAC = 100 mV, 주파수 2 kHz. 직사각형파의 측정은 각 액정 성분의 TNI보다 20°C 낮은 온도에서 행하였다. 평가용 셀로서 배향막을 도포한 셀 겹 10 μ m의 안티패럴렐 셀(주식회사 이에이치씨 제품, 상품명: 평가용 셀 KSPR-10/B111N1NSS)을 사용하였다.
- [0519] 굴절율 이방성(Δn)
- [0520] 파장 589 nm의 광을 사용하여, 접안경에 편광관이 장착된 아베 굴절계(Abbe's refractometer)(주식회사 아타고 제품, 상품명 NAR-4T)에 의해 측정하였다. 주 프리즘의 표면을 한쪽 방향으로 러빙한 뒤, 시료를 주 프리즘에 적하하였다. 굴절율 $n//$ 는 편광의 방향이 러빙의 방향과 평행일 때 측정하였다. 굴절율 $n\perp$ 는 편광의 방향이 러빙의 방향과 수직일 때 측정하였다. $\Delta n = n// - n\perp$ 의 식으로부터 계산했다. 측정 온도는, 액정 성분의 TNI

로부터 -20℃에서 측정하였다.

[0521] 여기서, 투명점은, 화합물 또는 조성물이 승온 과정에서, 등방상을 발현하는 점을 말한다. 본 명세서에서는, 네마틱상으로부터 등방상으로의 상전이점인 N-I점을 TNI, 키랄 액정상 또는 광학적 등방상으로부터 등방상으로의 상전이점을 TC로 나타낸다.

[0522] 광학 조직에 의한 블루상의 격자면 및 격자면 비율의 평가법

[0523] 기관에 대하여 평행한 격자면은, 플레이트렛 조직의 회절광의 반사 피크와 키랄 네마틱상에 있어서의 선택 반사 파장(TC - 20℃) 및 식 (I)로부터 결정할 수 있다. 이 결과로부터, 블루상의 복수의 플레이트렛의 착색과 격자면의 상관 관계를 결정했다. 다음으로, 편광 현미경 관찰 하에서, 관찰되는 플레이트렛이 일정한 면적 내에 점유하는 비율을 격자면 비율로서 평가했다. 예를 들면, 키랄 네마틱상의 선택 반사와 길이가 400 nm이면, 블루상의 격자면(110)로부터 유래한 회절은, 약 560 nm 부근에 반사 피크가 나타난다. 편광 현미경 관찰(반사) 하에서, 플레이트렛은, 해당하는 반사 피크의 파장의 착색을 나타내며 관찰된다. 이 플레이트렛의 일정 영역 내에서의 점유 비율을, 모든 화소에 대한 해당 색의 픽셀 비율로서 산출하고, 110면의 격자면 비율로서 평가했다. 그리고, 화상 해석에는 일본 폴라디지탈 주식회사 제품인 화상 해석 소프트웨어(상품명 Micro Analyzer)를 사용하였다.

[0524] 접촉각 측정과 표면 자유 에너지(γ^T , γ^P , γ^D)의 해석법

[0525] 접촉각은, 액적법에 의해 온도 60℃의 고체 표면 기관의 접촉각을 자동 접촉각계(교와계면과학 주식회사 제품, 상품명 DM300)로 측정하였다. 프로브액, 고체 표면 기관 및 장치 내의 분위기는 60℃였다. 액적 후, 즉시 접촉각을 측정하였다. 프로브액으로는, 물, 디에틸렌글리콜 및 n-헥사데칸을 사용하였다. 측정한 접촉각의 값을 kaelble, Uy의 이론에 적용하여 전체 표면 자유 에너지 γ^T 의 해석을 행하였다. 표면 자유 에너지는 극성 성분 γ^P , 분산 성분 γ^D 로 성분을 나누어서 해석했다.

[0526] 등방상의 액정 재료의 기관 표면에 있어서의 접촉각 측정

[0527] 접촉각은, 액적법으로 온도 60℃의 고체 표면 기관의 접촉각을 자동 접촉각계(교와계면과학 주식회사 제품, 상품명 DM300)로 측정하였다. 액정 재료, 고체 표면 기관 및 장치 내의 분위기는 60℃였다. 액적 후, 즉시 접촉각을 측정하였다. 그리고, 본 발명의 액정 재료는, 모두 60℃에서 등방상을 나타낸다.

[0528] 전기 광학 효과 측정법

[0529] 전기 광학 특성(전기장 인가 시와 무인가 시의 투과광 강도 등)은, 고분자/액정 복합 재료를 포함하는 빗살 전극 셀을, 도 2에 나타내는 광학계에 설치하여 측정하였다. 샘플 셀은 입사광에 대하여 수직으로 배치하고, 핫 플레이트(Linkam Scientific Instruments Ltd. 제품, 상품명: 현미경용 대형 시료 냉각 가열 스테이지 10013, 자동 강냉 유닛 LNP94/2)의 대형 시료대에 고정하고, 임의의 온도로 셀 온도를 조절하였다. 빗살 전극의 전계 인가 방향을 입사 편광 방향에 대하여 45° 경사지게 하고, 전기 광학 응답은, 클로즈 니콜 하에서, 빗살 전극 셀에 0?230 VAC, 주파수 100 Hz의 교류 직사각형파를 인가하고, 전기장 인가?무인가 시의 투과광 강도를 측정하였다. 전기장 인가 시의 투과광 강도를 I로 하고, 무인가 시의 투과광 강도를 I0로 하여, 식 (II)를 적용하여, 투과광 강도의 전압 의존 특성을 측정하였다. 이하, 이 특성을 VT 특성으로 한다.

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi R}{\lambda} \quad (I \quad I)$$

[0530] (식 중, R은 리타레이션, λ 는 입사광 파장을 나타낸다.)

[0531]

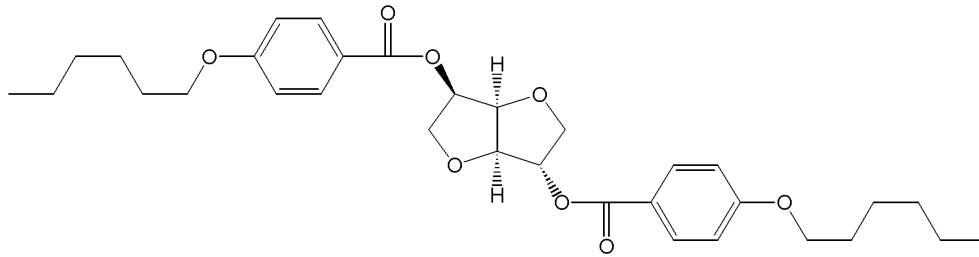
[0532] 액정 조성물 Y의 조제

[0533] 4'-펜틸-4-비페닐카르보니트릴(5CB) 및 JC1041XX(치토 주식회사 제품)를 50:50의 같은 중량비로 혼합하여, 네마틱 액정 조성물인 액정 조성물 Y를 조제했다. 액정 조성물 Y에, 이하에 나타내는 키랄제 ISO-60BA2를 6 중량% 첨가하여 액정 재료를 조제했다(액정 재료 Y6). 첨가되는 상기 키랄제는, 얻어지는 키랄 액정 조성물의 선택 반사와 길이가 약 430 nm로 되는 비율로 첨가했다.

[0534] 또한, 액정 조성물 Y에 상기 키랄제를 6.5 중량% 첨가하여 액정 재료(액정 재료 Y6.5), 액정 조성물 Y에 상기 키랄제를 7 중량% 첨가하여 액정 재료(액정 재료 Y7), 액정 조성물 Y에 상기 키랄제를 8 중량% 첨가하여 액정

재료(액정 재료 Y8)를 각각 조제했다.

ISO-60BA2



[0535]

[0536]

그리고, ISO-60BA2는, 이소소르바이드와 4-헥실옥시벤조산을 디시클로헥실카르보디이미드(DCC), 4-디메틸아미노 피리딘 존재 하에서 에스테르화함으로써 얻었다.

[0537]

액정 조성물 Y의 상전이 온도는, 블랭크 유리 기판(blank glass substrate)(셀 갭 = 10 μ m, 주식회사 이에이치씨, 상품명 KSZZ-10/B511N7NSS)에 액정 조성물 Y를 협지하고 편광 현미경 관찰에 의해 측정하였다. 측정은, 키랄 네마틱상으로부터 승온 속도 1.0 $^{\circ}$ C/분의 측정 조건에서 행하였다. 액정 조성물 Y의 상전이 온도는, N*?47.1 $^{\circ}$ C?BPI?8.7 $^{\circ}$ C?BPII?49.0 $^{\circ}$ C?I였다.

[0538]

[수지 박막으로 피복된 기판의 제조(실시에 1?6)]

[0539]

(1) 바니스의 조제

[0540]

교반기, 질소 도입구, 온도계 및 원료 도입구를 구비한 4구 플라스크에 디아민 화합물 A(DA-a3(1.43 g, 2.75 mmol)), 디아민 화합물 B(DA-b1(0.25 g, 1.18 mmol)) 및 용매 N-메틸-2-피롤리디논(15 g, 미쓰비시 화학 주식회사 제품. 이하 「용매 A」라고 함)을 넣어 교반?용해시킨 후, 산무수물 화합물 C(AA-c1(0.385 g, 1.97 mmol)), 산무수물 화합물 D(AA-d1(0.429 g, 1.97 mmol)) 및 용매 A(15.0 g)를 추가하여, 약 1시간 교반했다.

[0541]

다음으로, 2-n-부톡시에탄올(35 g, 칸토 화학 주식회사 제품. 이하, 「용매 B」라고 함)로 희석 후 70 $^{\circ}$ C에서 약 6시간 이상 교반함으로써, 폴리아미드산 약 5 중량%의 투명 용액(바니스 A)을 얻을 수 있었다.

[0542]

바니스 A의 25 $^{\circ}$ C에서의 점도는, 39.6 mPa?s였다.

[0543]

디아민 화합물 A(이하, 「디아민 A」라고 함), 디아민 화합물 B(이하, 「디아민 B」라고 함), 산무수물 화합물 C(이하, 「산무수물 C」라고 함) 및 산무수물 화합물 D(이하, 「산무수물 D」라고 함)로서 사용하는 화합물 및 그 양을 표 1에 나타낸 바와 같이 한 점 이외는, 바니스 A의 조제와 동일한 조건으로 바니스 B?F를 조제했다.

[0544]

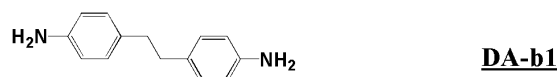
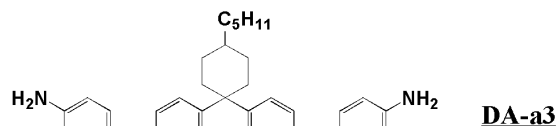
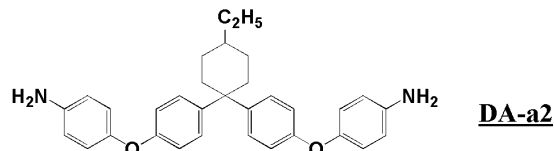
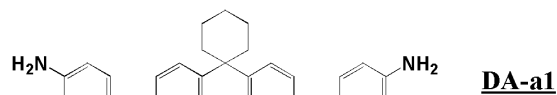
[표 1]

	디아민 A	디아민 B	산무수물 C	산무수물 D
바니스 A	DA- a3 (35)	DA- b1 (15)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)
바니스 B	DA- a3 (25)	DA- b1 (25)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)
바니스 C	DA- a2 (35)	DA- b1 (35)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)
바니스 D	DA- a2 (25)	DA- b1 (25)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)
바니스 E	DA- a2 (15)	DA- b1 (25)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)
바니스 F	DA- a1 (25)	DA- b1 (25)	AA- c1 (25)	AA- d1 (25)

[0545]

괄호() 내는 몰%

[0546] 그리고, 본 명세서 중, DA-a1, DA-a2, DA-a3, DA-b1, AA-c1 및 AA-d1의 구조식은 하기와 같다.



[0547]

[0548] (2) 폴리이미드 수지 박막부 고체 표면 기판(PA?PF)의 제조

[0549] 조제한 바니스 A(1.0 g)에, 0.667 g의 용매 A와 용매 B를 50:50의 중량비로 혼합한 용매를 추가하여, 3 중량%의 수지 조성물을 얻었다. 오존 처리에 의해 표면 개질을 행한 유리 기판 상에 상기 조성물을 적하하고, 스핀너법에 의해 도포했다(2100 rpm, 60초). 도포 후 80℃에서 5분간 과열시켜, 용매를 증발시킨 후, 핫 플레이트 상에서 230℃에서, 20분간 가열 처리를 행하고, 폴리이미드 수지 박막으로 피복된 기판 PA1을 제조했다(실시예 1).

[0550] 또한, 한쪽 면에 빗살 전극을 설치한 유리 기판(주식회사 아론사 제품)에 있어서도 동일한 방법으로 바니스 A를 사용하여 폴리이미드 수지 박막으로 피복된 기판 PA2를 제조했다.

[0551] 바니스 A 대신 바니스 B?F를 사용한 점 이외는 기판 PA1과 기판 PA2(실시예 1)의 제조와 동일한 조건으로, 기판 PB1과 기판 PB2(실시예 2), 기판 PC1과 기판 PC2(실시예 3), 기판 PD1과 기판 PD2(실시예 4), 기판 PE1과 기판 PE2(실시예 5) 및 기판 PF1과 기판 PF2(실시예 6)를 제조했다.

[0552] [유기 실란 박막으로 피복된 기판의 제조(실시예 7?12)]

[0553] 유기 실란 박막의 형성은, Surface and Interface Analysis, 34, 550-554, (2002), The Journal of Vacuum Science and Tehnology, A19, 1812, (2001)에 기재된 방법에 준하여 행하였다.

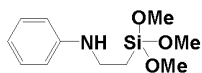
[0554] (실시예 11)

[0555] 유리 기판을 세정 후, 오존 처리에 의해 표면 개질을 행하였다. 이 유리 기판과 유기 실란 커플링제 SE(n-옥타데실트리메톡시실란, Gelest, Inc.)를 테플론(등록상표)제 밀폐 용기 중에 대기압 하에서 봉입한 후, 봉입한 용기를 가열한 전기로 내에 일정 시간(약 3시간) 정치(靜置)하여, 유기 실란 박막으로 피복된 기판 SE1을 제조했다. 한쪽 면에 빗살 전극을 설치한 유리 기판(주식회사 아론사 제품, 상품명 Cr 부착 전극 기판)에 있어서도

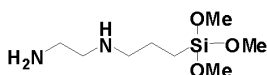
유기 실란 커플링제 SE를 사용하여 유기 실란 박막으로 피복된 기판 SE2를 제조했다.

[0556] 유기 실란 커플링제 SE 대신 유기 실란 커플링제 SA?SD 또는 SF를 사용한 점 이외는 기판 SE1과 기판 SE2(실시예 11)의 제조와 동일한 조건으로, 기판 SA1과 기판 SA2(실시예 7), 기판 SB1과 기판 SB2(실시예 8), 기판 SC1과 기판 SC2(실시예 9), 기판 SD1과 기판 SD2(실시예 10) 및 기판 SF1과 기판 SF2(실시예 12)를 제조했다.

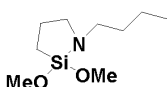
[0557] 그리고, 본 명세서 중, 유기 실란 커플링제 SA?SF의 구조식은 하기와 같다.



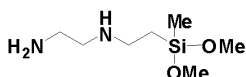
SA



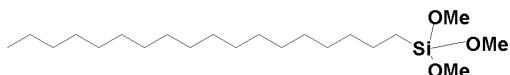
SB



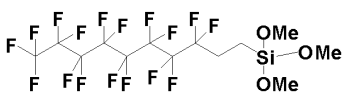
SC



SD



SE



SF

[0558] 실시예 1?12의 기판 및 상기 기판에 설치된 박막과 그 박막 재료를 정리하면 표 2에 나타난 바와 같다.

[표 2]

실시예	기판에 설치된 박막	박막 재료	기판	
			빗살전극없음	빗살전극있음
1	폴리이미드수지박막	바니스 A	PA1	PA2
2		바니스 B	PB1	PB2
3		바니스 C	PC1	PC2
4		바니스 D	PD1	PD2
5		바니스 E	PE1	PE2
6		바니스 F	PF1	PF2
7	유기실란 박막	유기실란커플링제 SA	SA1	SA2
8		유기실란커플링제 SB	SB1	SB2
9		유기실란커플링제 SC	SC1	SC2
10		유기실란커플링제 SD	SD1	SD2
11		유기실란커플링제 SE	SE1	SE2
12		유기실란커플링제 SF	SF1	SF2

[표면 자유 에너지의 측정]

[0563] 실시예 1?실시예 12의 빗살 전극이 설치되어 있지 않은 기판 PA1?기판 PF1 및 기판 SA1?기판 SF1의 표면 자유 에너지(박막이 피복된 면)를, 물, n-디에틸렌글리콜(EG) 및 n-헥사데칸(n-Hex)의 프로브액의 접촉각으로부터 해석했다. 또한, 기판과 액정 조성물과의 상호 작용의 지표로서 액정 조성물 Y의 등방상(60℃)에 있어서의 접촉각을 측정하였다(LC iso.).

[0564] [표 3] 각 프로브액에 대한 접촉각

	기판	접촉각 contact angle (θ)			
		water	n-Hex	EG	LC iso.
실시예 1	P-A	85.1	5.8	34.1	4.7
실시예 2	P-B	82.3	5.8	29.1	4.9
실시예 3	P-C	80.9	6.6	31.0	5.7
실시예 4	P-D	75.0	5.5	30.2	5.3
실시예 5	P-E	70.5	6.8	17.9	5.6
실시예 6	P-F	70.4	8.1	14.7	7.7
실시예 7	S-A	74.4	6.3	44.4	15.7
실시예 8	S-B	70.5	5.2	43.3	27.1
실시예 9	S-C	73.0	6.1	51.5	29.4
실시예 10	S-D	108.1	25.5	59.5	38.9
실시예 11	S-E	107.1	70.6	93.1	74.8
실시예 12	S-F	103.9	68.0	92.6	78.1

[0565]

[0566] [표 4] 표면 자유 에너지

	기판	표면 자유 에너지 surface free energy (J/m^2)		
		γ^T	γ^d	γ^p
실시예 1	P-A	31.9	27.5	4.4
실시예 2	P-B	33.0	27.5	5.5
실시예 3	P-C	33.5	27.4	6.1
실시예 4	P-D	36.4	27.5	8.9
실시예 5	P-E	38.8	27.4	11.4
실시예 6	P-F	37.3	27.4	9.9
실시예 7	S-A	36.7	27.4	9.3
실시예 8	S-B	38.6	27.5	11.1
실시예 9	S-C	37.4	27.4	10.0
실시예 10	S-D	25.0	25.0	0.0
실시예 11	S-E	13.9	12.2	1.7
실시예 12	S-F	15.3	13.0	2.3

[0567]

[0568] γ^T : 전체 표면 자유 에너지

[0569] γ^d : 표면 자유 에너지의 분산 성분

[0570] γ^p : 표면 자유 에너지의 극성 성분

[0571] [액정 조성물의 광학 조직]

[0572] 실시예 1에서 제조된 2개의 기판 PA1을 준비하고, 이들 기판의 폴리이미드 수지 박막이 피복된 면끼리 대향하도록 접착하였다. 이 때, 셀 갭용의 스페이서는, PET 필름(두께: $10\mu\text{m}$)을 사용하였다. 기판의 접착은, UV 경화 접착제(주식회사 이에이치씨 제품, 상품명 UV-RESIN LCB-610)를 포인트 접착하고, UV 조사(우시오전기 주식회사, 상품명: 멀티 라이트 시스템 ML-501C/B)를 5분간 행하였다. 그리고, 2개의 기판 사이에는, 액정 조성물 Y를 주입하여, 상기 액정 조성물 Y가 헐지되도록 했다. 이와 같이 하여, 기판 PA1를 사용한 셀 PA1을 제조하였다.

[0573] 그리고, 셀 갭은, 현미 미소 분광 광도계(오오쓰카전자 주식회사 제품, 상품명 FE-3000)를 사용하여 측정하였다.

[0574] 기판 PA1 대신 기판 PB1?기판 PF1 및 기판 SA1?기판 SF1인 점 이외는, 셀 PA1의 제조과 동일한 조건으로, 셀 PB1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1를 제조하였다.

[0575] 편광 현미경(투과형)을 사용하여, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1에 있어서의 광학적 등방상의 광학 조직을 직교 니콜 하에서 관찰했다.

[0576] 구체적으로는, 60℃에서 등방상으로부터 1.0 ℃/분의 강온 속도로 52℃로 한 후, 46℃까지 0.3 ℃/분의 강온 속도로 냉각시켰다. 광학 조직을 50℃으로부터 46℃까지 0.5℃마다 현미경이 부착된 카메라(주식회사 니콘 제품, 상품명: 편광 현미경 시스템 LV100POL/DS-2Wv)로 촬영하였다. 그리고, 촬영은, 각 관찰 온도에 도달한 시점으로부터 3분간 유지한 후, 촬영하였다. 도 3a는, 셀 PA1?셀 PF1의 광학 조직을 촬영한 화상이며, 도 3b는, 셀 SA1?셀 SF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

[0577] 편광 현미경에 비투과 조명 유닛을 가지는 편광 현미경(반사형)을 사용한 점 이외는 동일한 조건에서, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1에 있어서의 광학적 등방상의 광학 조직을 직교 니콜 하에서 관찰했다. 도 4a는, 셀 PA1?셀 PF1의 광학 조직을 촬영한 화상이며, 도 3b는, 셀 SA1?셀 SF1의 광학 조직을 촬영한 화상이다.

[0578] [액정 조성물의 격자면 비율]

[0579] 편광 현미경(투과형)을 사용하여, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1의 액정 조성물 Y의 블루상 I을 관찰한 바, 48.0?47.5 ℃에서 블루상의 플레이트렛(소판형(小板形) 광학 조직)이 발현되었다. 이들 셀에 있어서 발현한 플레이트렛의 하나는 적색을 나타내고, 플레이트렛으로부터의 회절은, 약 600 nm에 반사 피크가 나타났다.

[0580] 격자면(110)에 유래하는 플레이트렛은, 편광 현미경(투과형)에서는 적색을 나타내고 있고, 상기 광학 조직은 블루상 I의 격자면(110)이 기관과 평행하게 배향된 광학 조직인 것으로 판단할 수 있다.

[0581] 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1에 있어서의 격자면(110)의 격자면 비율은 표 5에 나타난 바와 같다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 액정 재료의 격자면(110)의 격자면 비율을 기준으로, 편광 현미경(투과형)으로 관찰되는 적색 플레이트렛 광학 조직을 사용하였다.

[0582] [표 5] 격자면 비율(격자면(110))

	기관	격자면 비율 Lattice plane ratio (%)
실시예 1	P-A	44.4
실시예 2	P-B	31.8
실시예 3	P-C	68.2
실시예 4	P-D	52.9
실시예 5	P-E	51.9
실시예 6	P-F	71.1
실시예 7	S-A	38.2
실시예 8	S-B	11.7
실시예 9	S-C	17.6
실시예 10	S-D	99.3
실시예 11	S-E	97.4
실시예 12	S-F	85.2

[0583]

[0584] 회절의 측정은, 현미 미소 분광 광도계(오오쓰카전자 주식회사 제품, 상품명: FE-3000)를 사용하였다. 또한, 촬영한 액정 조성물 Y의 광학 조직(블루상 I)의 화상으로부터 110면 유래의 적색 플레이트렛의 전체 화상 중의 점유율을 격자면 비율로서 산출하기 위해, 화상 해석 소프트웨어(일본 폴라디지탈 주식회사 제품, 상품명 Micro Anaalyzer)를 사용하였다.

[0585] [표면 자유 에너지와 격자면 비율(격자면 110)과의 관계]

[0586] 도 5a는, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1을 구성하는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지(γ^T)를 가로 축으로 하고, 상기 셀에 협지된 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)을 세로 축으로 한 그래프이다. 마찬가지로, 도 5b는 가로 축을 상기 기관의 표면 자유 에너지(γ^d)로 한 그래프, 도 5c는, 가로 축을 상기 기관의 표면 자유 에너지(γ^p)로 한 그래프이다.

[0587] 도 5a에 나타난 바와 같이, 전체 표면 자유 에너지(γ^T)와 격자면 비율(격자면 110)에는, 일정한 상관 관계가

인정되었다.

- [0588] 표면 자유 에너지(γ^d)는, 일부 셀을 제외하고, 거의 같은 값이었다. 표면 자유 에너지(γ^p)와 격자면 비율(격자면 110)에는, 일정한 상관 관계가 인정되었다. 구체적으로는, 표면 자유 에너지(γ^p)의 값이 작은 기관일수록, 격자면 비율이 증가하였다. 또한, 발수(撥水) 기관에 있어서는, 셀의 거의 전체면에 있어서, 110면으로 격자면이 배향 제어된 블루상을 얻었다. 액정 조성물의 키랄성에 의존하지 않는다. 키랄성이 작은 조성물에 있어서도, 동일한 경향이 확인되었다.
- [0589] [액정 재료에 대한 접촉각과 격자면 비율(격자면 110)과의 관계]
- [0590] 도 6은, 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ^p 가 5 mJm^{-2} 보다 큰 값을 나타내는 기관인 셀 PB1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SC1을 구성하는 기관 PB1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SC1에 있어서의 액정 조성물 Y에 대한 접촉각을 가로 축으로 하고, 상기 셀에 협지된 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110)을 세로 축으로 한 그래프이다.
- [0591] 도 6에 나타난 바와 같이, 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ^p 가 5 mJm^{-2} 보다 큰 값을 나타내는 경우에는, 기관과 액정 조성물 Y(등방상, 60°C)의 접촉각이 작을 수록 격자면 비율(격자면 110)이 증가하는 경향을 나타낸다. 격자면 비율은, 투과형 편광 현미경으로 관찰한 광학 조직의 화상으로부터 산출하고. 안티페릴렐의 러빙 셀(주식회사 이에이씨 제품, 상품명 KSRP-10/B111N1NSS)에 액정 조성물 Y를 협지한 경우, 단일색 블루상이 용이하게 발현되었다. 도 6에 나타난 바와 같이, γ^p 가 5 mJm^{-2} 보다 큰 값을 나타내는 경우의 액정 조성물의 등방상에서의 실시예 1?9의 접촉각과 격자면 비율의 상관 관계를 나타내고, 또한, 액정 조성물의 젖음성이 높아지면 격자면(110) 비율이 증가 경향을 나타낸다.
- [0592] [표면 자유 에너지와 격자면 비율(격자면 110 이외)과의 관계]
- [0593] 도 7은, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1을 구성하는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지(γ^T)를 가로 축으로 하고, 상기 셀에 협지된 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 110 이외)을 세로 축으로 한 그래프이다.
- [0594] 도 7에 나타난 바와 같이, 전체 표면 자유 에너지(γ^T)의 값이 큰 고체 표면 기관일수록, 격자면 110면 이외의 격자면 비율이 증가하였다. 이것은, 액정 조성물의 키랄성에 의존하지 않는다. 키랄성이 작은 조성물에 있어서도, 동일한 경향이 확인되었다. 이와 같이, 전체 표면 자유 에너지(γ^T)와 격자면 110면 이외의 격자면 200면, 211면, 111면 등에는, 일정한 상관 관계가 인정되었다.
- [0595] [표면 자유 에너지와 격자면 비율(격자면 200)과의 관계]
- [0596] 도 8은, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SF1을 구성하는 기관 PA1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SF1의 전체 표면 자유 에너지(γ^T)를 가로 축으로 하고, 상기 셀에 협지된 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 200)을 세로 축으로 한 그래프이다.
- [0597] [액정 재료에 대한 접촉각과 격자면 비율(격자면 200)과의 관계]
- [0598] 도 9는, 셀 PA1?셀 PF1 및 셀 SA1?셀 SC1을 구성하는 기관 PB1?기관 PF1 및 기관 SA1?기관 SC1에 있어서의 액정 조성물 Y에 대한 접촉각을 가로 축으로 하고, 상기 셀에 협지된 액정 조성물 Y의 격자면 비율(격자면 200)을 세로 축으로 한 그래프이다.
- [0599] 도 9에 나타난 바와 같이, 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ^p 가 5 mJm^{-2} 보다 큰 값을 나타내는 액정 조성물의 등방상(실시예 1?9)의 경우에는, 기관과 액정 조성물 Y(등방상, 60°C)의 접촉각이 클수록 격자면 비율(격자면 200)이 증가하는 경향을 나타낸다.
- [0600] 표면 자유 에너지의 극성 성분 γ^p 가 5 mJm^{-2} 보다 큰 값을 나타내는 고체 표면 기관은, 광학적 등방성 액정 재료의 단파장 측의 회절광을 남기고, 장파장 측의 회절광을 거의 소실시킬 수 있다. 액정 조성물 Y(등방상, 60°C)의 키랄성을 약간 높게 함으로써, 회절광을 자외 영역으로 용이하게 시프트시킬 수 있어, 고콘트라스트 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.
- [0601] [고분자/액정 복합 재료의 조제]

- [0602] 액정 조성물과 중합성 모노머를 포함하는 고분자/액정 복합 재료를 다음 순서로 조제했다.
- [0603] RM257(Merck & Co., Inc. 제품) 및 도데실아크릴레이트(토요 화학공업 주식회사 제품)를 50:50의 중량비로 혼합하여 모노머 조성물(M)을 조제했다. 다음으로, 모노머 조성물(M)이 10 중량% 및 액정 재료 Y6.5가 90 중량%로 이루어지는 모노머 함유 혼합물을 조제하고, 또한 중합 개시제로서 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one(알드리치사 제품)을 상기 혼합물의 총중량에 대하여 0.4 중량%의 비율로 되도록 혼합하여 고분자/액정 복합 재료의 원료(고분자/액정 복합 재료 원료 6.5)를 조제했다.
- [0604] 액정 재료 Y6.5 대신, 액정 재료 Y7 또는 액정 재료 Y8을 사용한 점 이외는, 고분자/액정 복합 재료 원료 1의 조제와 동일한 조건으로, 고분자/액정 복합 재료 원료 7과 고분자/액정 복합 재료 원료 8을 조제했다.
- [0605] [고분자/액정 복합 재료를 사용한 셀의 제조(실시예 13?15)]
- [0606] 실시예 1에서 제조된 기관 SE1과 SE2를 준비하고, 이들 기관의 유기 실란 박막이 피복된 면끼리 대향하도록 접착하였다. 이 때, 셀 갭용의 스페이서는, PET 필름(두께: 10 μ m)을 사용하였다. 기관의 접착은, UV 경화 접착제(주식회사 이에이치씨 제품, 상품명 UV-RESIN LCB-610)를 포인트 접착하고, UV 조사(우시오전기 주식회사, 상품명: 멀티 라이트 시스템 ML-501 C/B)를 5분간 행하였다.
- [0607] 2개의 기관 사이에, 액정 조성물 Y를 70℃에서 봉입하여, 상기 액정 조성물 Y가 협지되도록 하였다. 이와 같이 하여, 액정 재료에 고분자/액정 복합 재료를, 기관에 기관 SE1과 SE2를 사용한 빗살 전극 셀 SE1을 제조하였다. 액정 조성물 Y 대신, 고분자/액정 복합 재료 원료 6.5, 고분자/액정 복합 재료 원료 7 또는 고분자/액정 복합 재료 원료 8을 주입하고, 또한 고분자/액정 복합 재료 원료를 주입한 후에 블루상 I가 발현하는 온도 범위에서, DEEPUV(우시오전기사 제품, 상품명 옵티컬모듈렉스 DEEP UV-500) 광원을 사용하여 광중합(3 mW/cm², 10분간 조사)을 행한 점 이외는, 빗살 전극 셀 SE1과 동일한 작성 조건으로, 빗살 전극 셀 SE2(실시예 13), 빗살 전극 셀 SE3(실시예 14), 빗살 전극 셀 SE4(실시예 15)를 제조하였다.
- [0608] 빗살 전극 셀 SE2, 빗살 전극 셀 SE3 및 빗살 전극 셀 SE4에 있어서의 액정 재료의 상전이 온도, 복합 재료에 대한 중합 온도 조건 및 블루상 I에 있어서의 반사 피크는 표 6에 나타낸 바와 같다.
- [0609] [표 6]
- | | 빗살 전극 셀 | 액정 재료 | 상전이 온도 (°C) | 중합온도 (°C) | 반사 피크 (nm) |
|--------|---------|-------------------|------------------------------|-----------|------------|
| 실시예 13 | SE2 | 고분자/액정 복합재료원료 6.5 | N* 37.8 BPI 38.5 BPII 40.7 I | 38.1 | 606.0 |
| 실시예 14 | SE3 | 고분자/액정 복합재료원료 7 | N* 37.1 BPI 38.3 BPII 39.6 I | 37.2 | 564.0 |
| 실시예 15 | SE4 | 고분자/액정 복합재료원료 8 | N* 36.3 BPI 37.0 BPII 38.9 I | 36.5 | 492.0 |
- [0610]
- [0611] 블루상의 광학 조직은, 키랄성이 커지면 단파장 측의 회절에 의한 구조색을 나타내고, 키랄성이 작아지면 장파장 측의 회절에 의한 구조색을 나타낸다. 상기 셀에 의해 얻어진 고분자 안정화 블루상은, 모든 광학 조직에서 단일 색이며, 키랄성의 제어에 의해, 실시예 13의 셀로부터 단파장 측의 청색의 구조색을 얻을 수 있고, 실시예 14의 셀로부터 장파장 측의 적색의 구조색을 얻을 수 있으며, 실시예 15의 셀로부터 중간 파장역에 위치하는 녹색의 구조색을 얻을 수 있다(도 10).
- [0612] 고분자/액정 복합 재료를 포함하는 실시예 14와 실시예 15의 빗살 전극 셀(SE3, SE4)을 사용하여, 25℃에 있어서의 전기장 인가 시와 무인가 시의 투과광 강도를 클로즈 니콜 하에서 측정하였다. 구체적인 전계의 조건은, 교류 직사각형파 0?230 VAC, 주파수 100 Hz이며, 투과율은, 클로즈 니콜 하에서 전계를 인가했을 때의 투과율의 극대값을 100%로 하였다. 이 때, 인가되는 전압을 포화 전압으로 한다. 이와 같이 하여 측정된 실시예 14와 실시예 15의 빗살 전극 셀(SE3, SE4)의 VT 특성을 도 11에 나타낸다.
- [0613] 도 11에 나타낸 바와 같이, 실시예 14 및 실시예 15의 빗살 전극 셀은 키랄성에 의존하여 포화 전압은 변화하지만, 인가 전압에 대하여 완만한 VT 커브를 나타낸다. 격자면 제어된 고분자 안정화 블루상에 있어서도 종래와 마찬가지로의 전기 광학 특성을 얻을 수 있는 것을 확인하였다.
- [0614] [러빙 셀의 제조(실시예 16)]
- [0615] 안티패럴렐의 러빙 셀(주식회사 이에이치씨 제품, 상품명 KSRP-10/B111N1NSS)에 액정 재료 Y6를 협지시켜, 러빙 셀을 제조하였다(실시예 16).

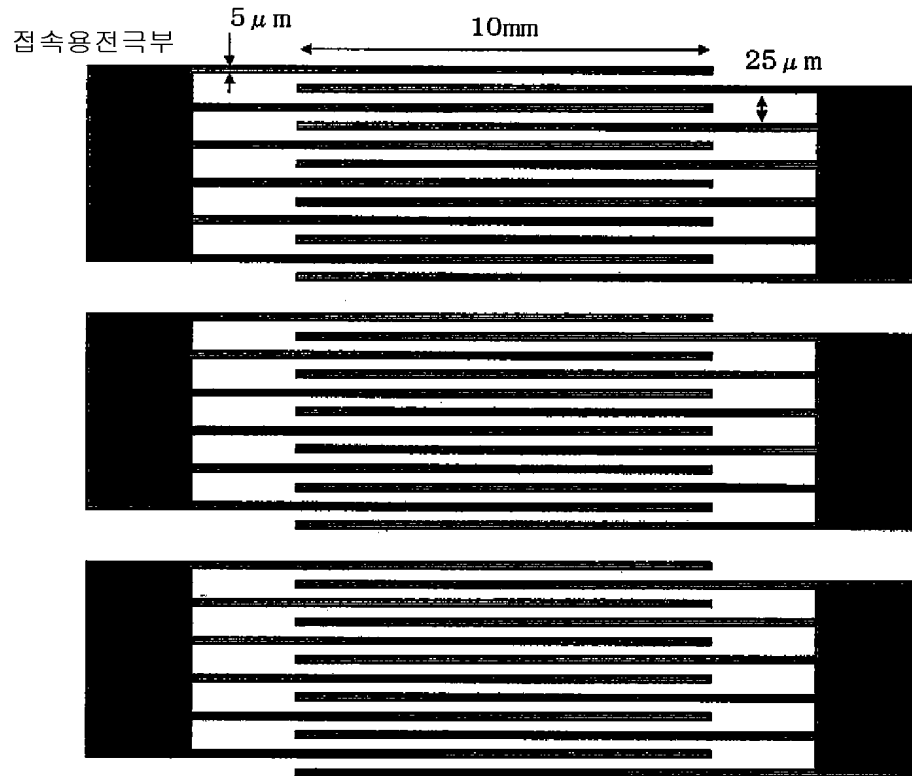
[0616] 실시예 16의 러빙 셀에 있어서, 단일색 블루상이 용이하게 발현되었다.

[0617] [산업상 이용가능성]

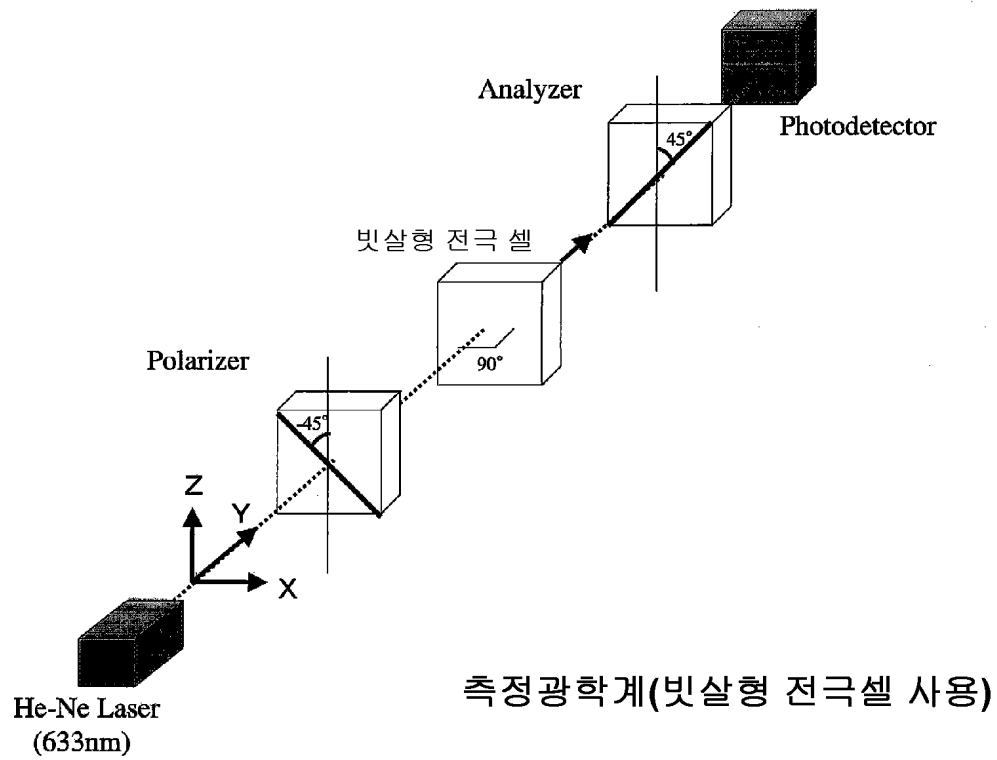
[0618] 본 발명의 활용법으로서, 액정 재료, 및 액정 재료를 사용하는 액정 소자를 예로 들 수 있다.

도면

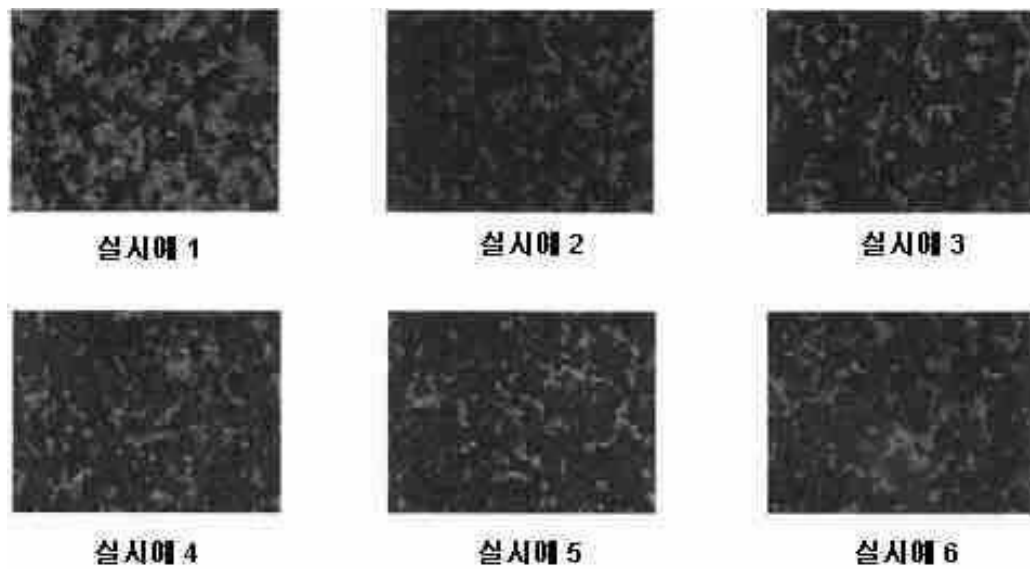
도면1



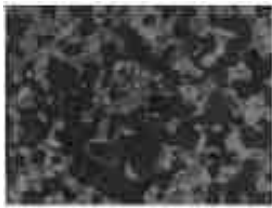
도면2



도면3a



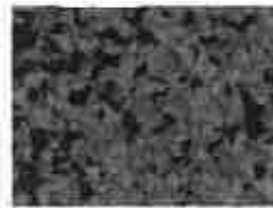
도면3b



실시예 7



실시예 8



실시예 9



실시예 10

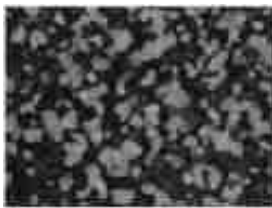


실시예 11

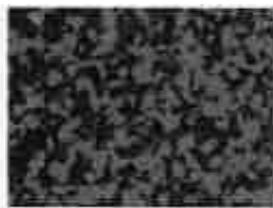


실시예 12

도면4a



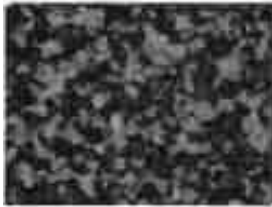
실시예 1



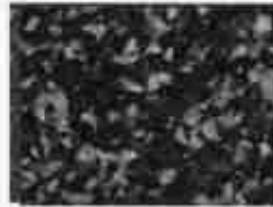
실시예 2



실시예 3



실시예 4

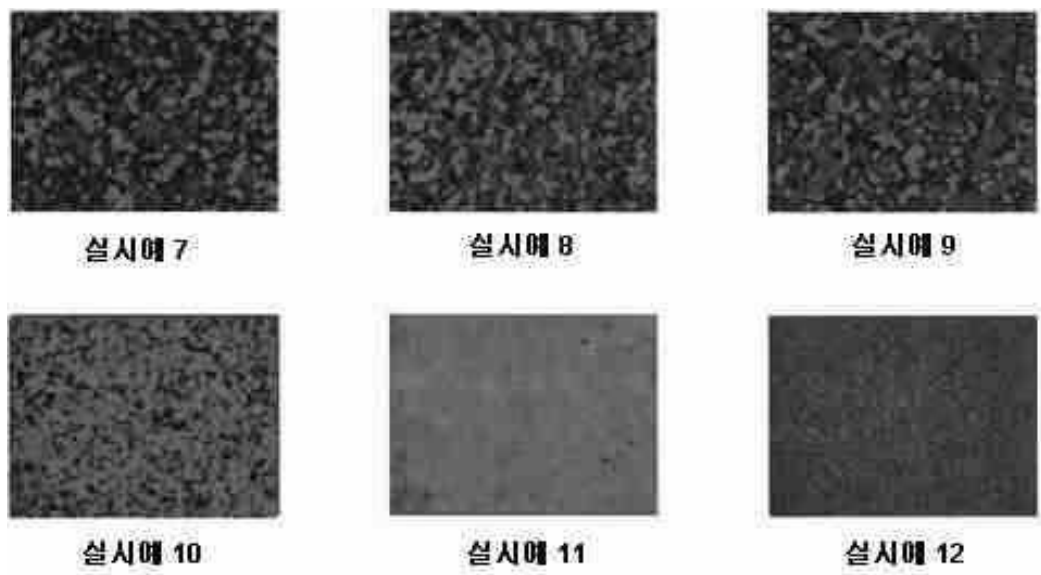


실시예 5

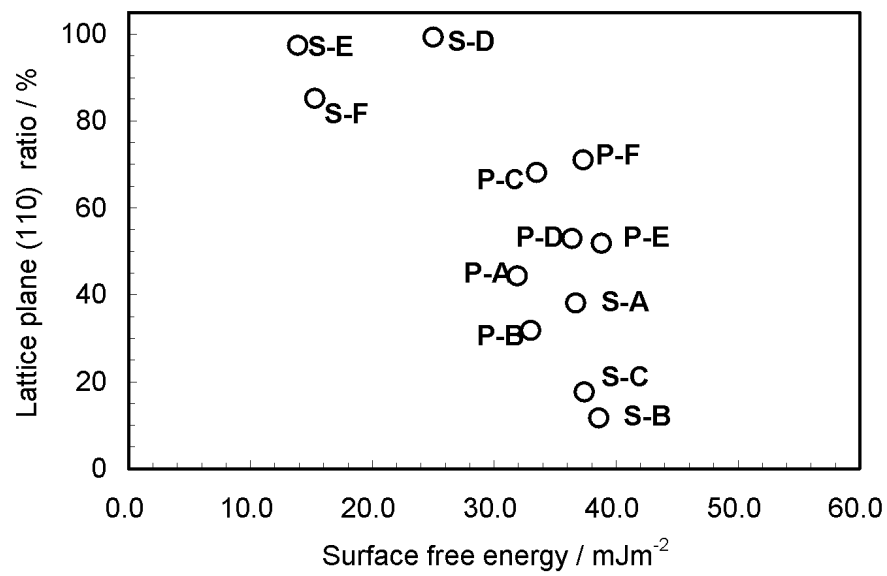


실시예 6

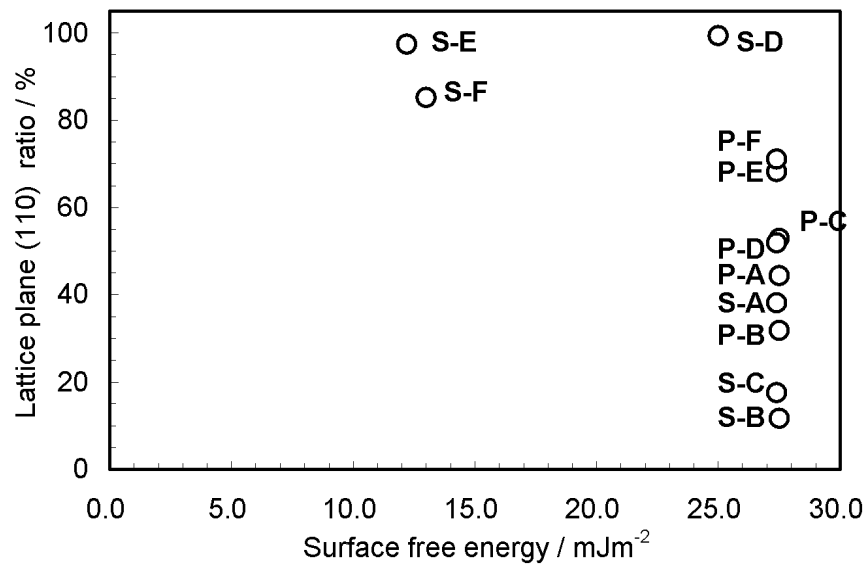
도면4b



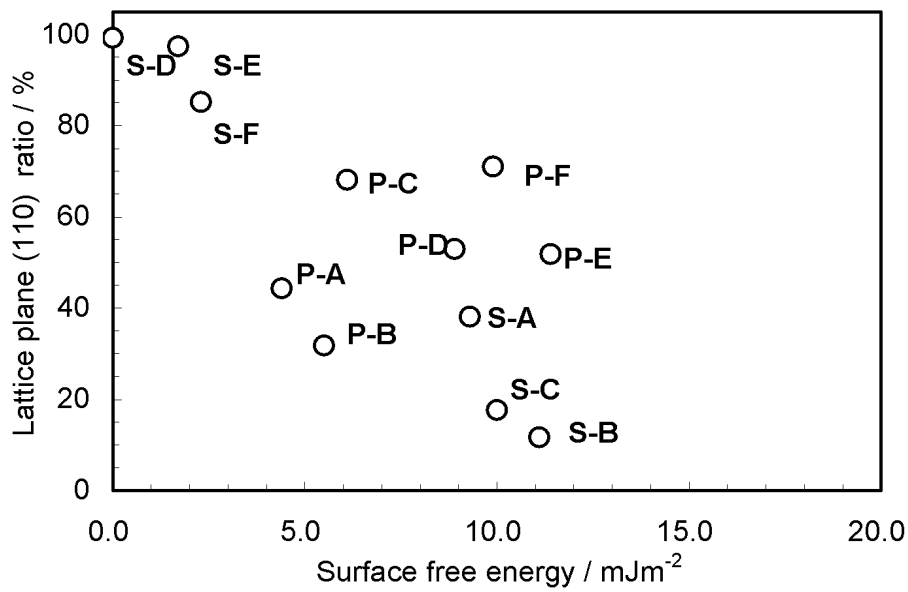
도면5a



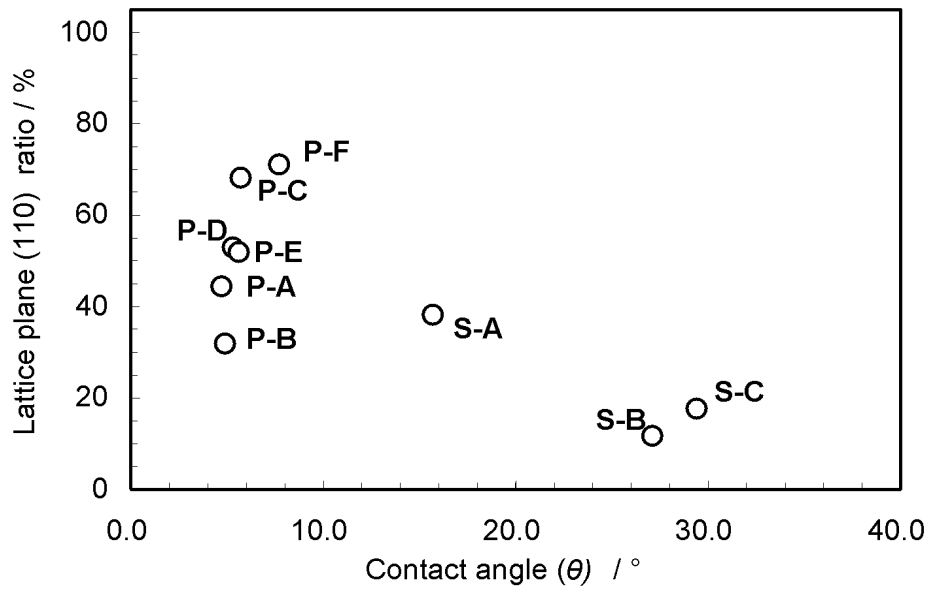
도면5b



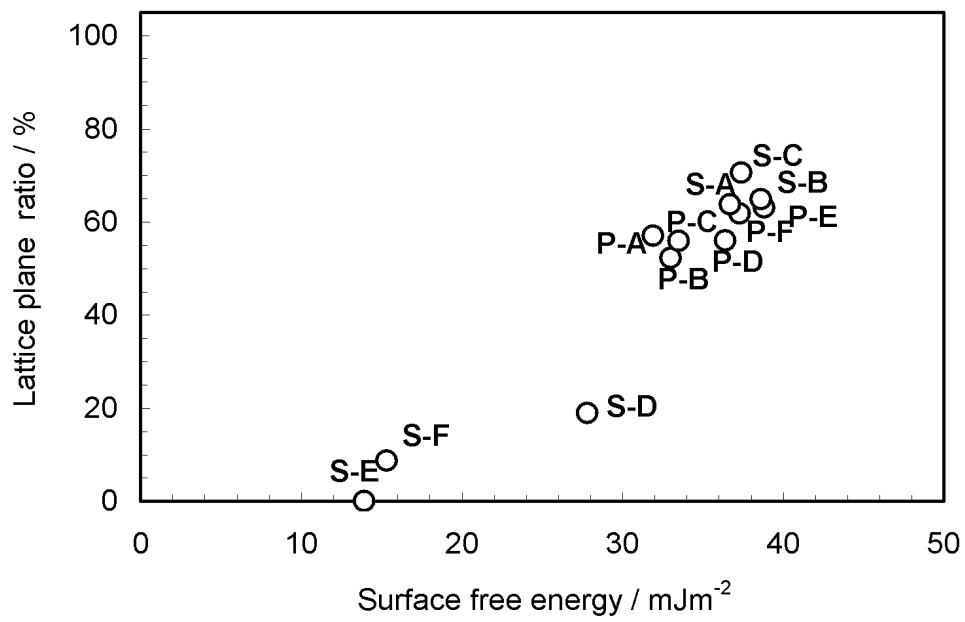
도면5c



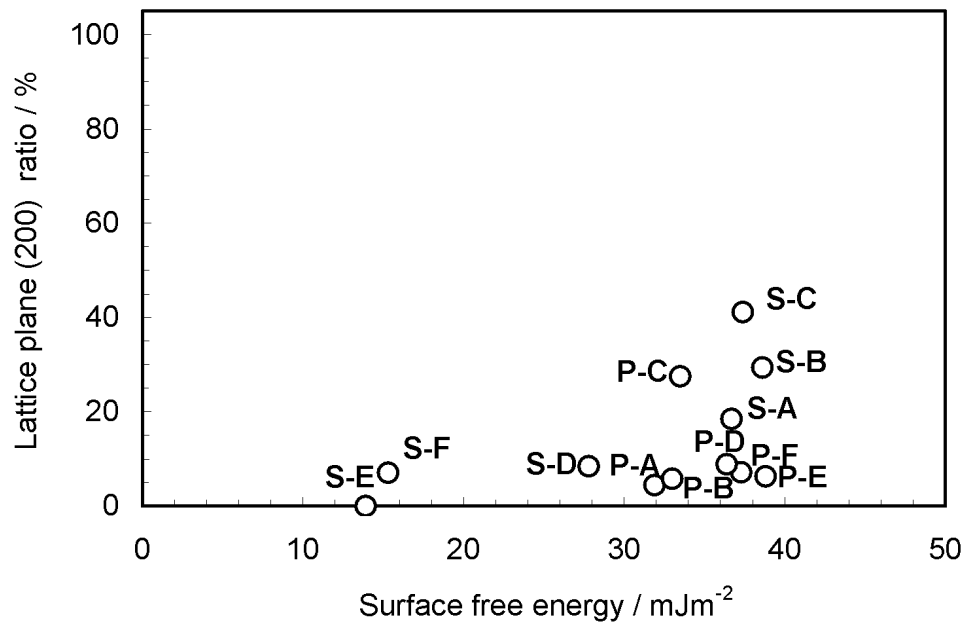
도면6



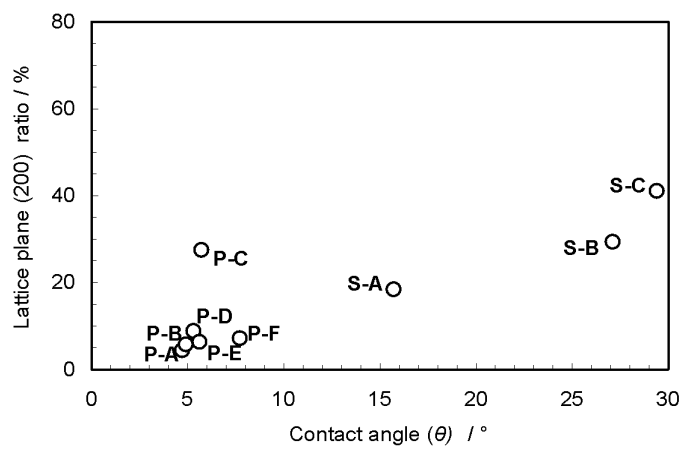
도면7



도면8



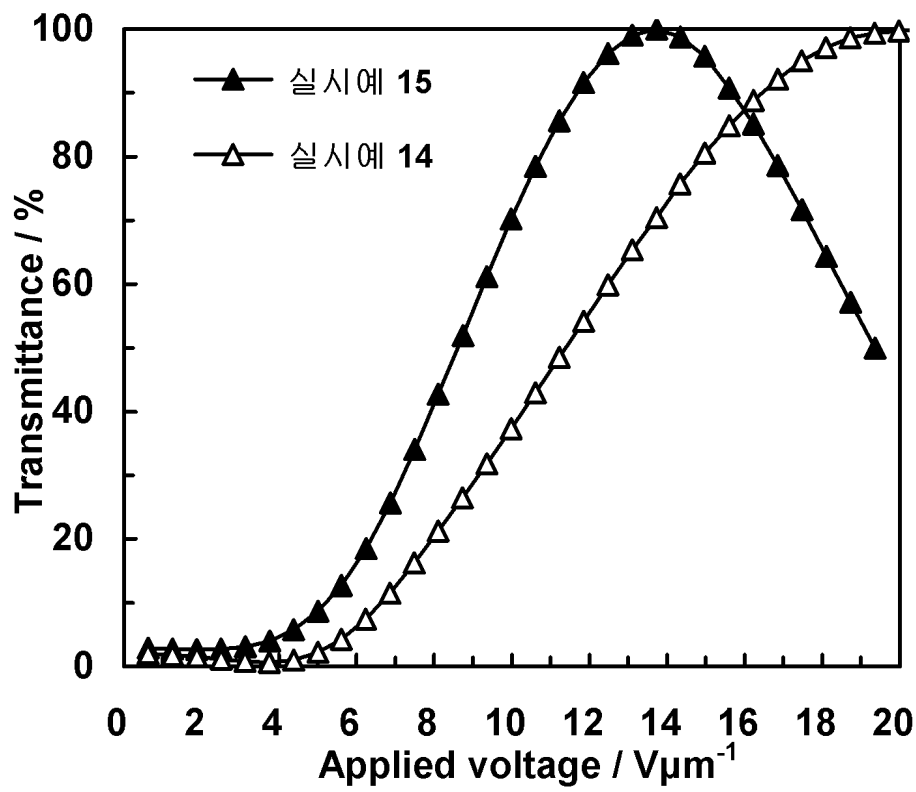
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	液晶显示元件和用于该元件的基板		
公开(公告)号	KR1020120049336A	公开(公告)日	2012-05-16
申请号	KR1020127006559	申请日	2010-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 让我们用这个库的库号九州钻石恋 捷恩智株式会社		
申请(专利权)人(译)	고쿠리쓰다이가쿠호진규슈다이가쿠 Jeyiensi有限公司 Jeyiensi石化有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	고쿠리쓰다이가쿠호진규슈다이가쿠 Jeyiensi有限公司 Jeyiensi石化有限公司		
[标]发明人	KIKUCHI HIROTSUGU 기쿠치히로쓰구 YAMAMOTO SHIN ICHI 야마모토신이치 HASEBA YASUHIRO 하세바야스히로 KUNINOBU TAKAFUMI 구니노부다카후미		
发明人	기쿠치히로쓰구 야마모토신이치 하세바야스히로 구니노부다카후미		
IPC分类号	G02F1/137 C09K19/02		
CPC分类号	C09K19/588 C09K19/322 C09K19/0275 C09K19/3405 C09K19/54 G02F2001/13775 C09K19/32 C09K19/3458 C09K2019/343 C09K2019/323 G02F2201/124 C09K2019/3408 G02F2001/13793 G02F1 /133719 G02F1/137 B32B2457/202 G02F1/13306 Y10T428/1005 Y10T428/1086		
代理人(译)	专利法的优美		
优先权	2009198596 2009-08-28 JP		
其他公开文献	KR101808627B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

1, 一种用于液晶显示元件的基板, 具有两个或多个彼此相对设置的基板和在基板之间呈现蓝相的液晶材料, 其中基板表面的表面自由能的极性成分与液晶材料接触2-2 小于5 mJm;和两个或多个彼此相对设置的基板和具有在基板之间呈现蓝相的液晶材料的液晶材料, 其中与液晶材料接触的基板表面的表面自由能为-2 其中极性组分为5-20mJm, 并且与基材表面上的液晶材料的各向同性相的接触角为50°或更小。

