



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0144976
(43) 공개일자 2016년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/04 (2006.01) *C09K 19/12* (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01) *C09K 19/30* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01) *G02F 1/139* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09K 19/0403 (2013.01)
C09K 19/20 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7025888
 (22) 출원일자(국제) 2015년03월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년09월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/058870
 (87) 국제공개번호 WO 2015/159656
 국제공개일자 2015년10월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2014-083295 2014년04월15일 일본(JP)

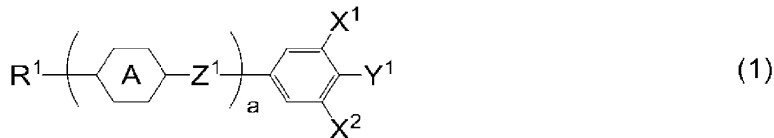
(71) 출원인
제이엔씨 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
제이엔씨 석유 화학 주식회사
 일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
 (72) 발명자
후루사토 요시마사
 일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
 석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내
사이토 마사유키
 일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
 석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **액정 표시 소자**

(57) 요약

짧은 응답 시간, 큰 전압 유지율, 낮은 임계값 전압, 큰 콘트라스트비, 긴 수명, 작은 플리커율(flicker rate) 등의 특성을 가지는 액정 표시 소자를 제공한다. 대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관의 한쪽 또는 양쪽에 형성되어 있는 전극군과, 상기 전극군에게 접속된 복수의 액티브 소자와, 상기 한 쌍의 기관에 각각 대향하고 있는 면에 형성된 액정 배향막과, 상기 한 쌍의 기관 사이에 협지된 액정 조성물을 함유하고, 상기 액정 조성물이 제1 성분으로서 식(1)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는 액정 표시 소자이다.



식(1)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬 등이며; 환 A는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌 등이며; Z¹은 단결합 등이며; X¹ 및 X²는 수소 또는 불소이며; Y¹은 불소 등이며; a는, 1, 2, 3, 또는 4이다.

(52) CPC특허분류

C09K 19/3066 (2013.01)

G02F 1/1337 (2013.01)

G02F 1/1396 (2013.01)

C09K 2019/0466 (2013.01)

C09K 2019/123 (2013.01)

C09K 2019/301 (2013.01)

C09K 2019/3016 (2013.01)

C09K 2019/3019 (2013.01)

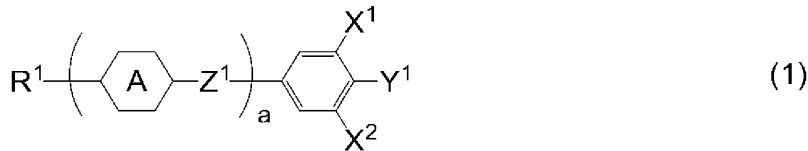
G02F 2001/13706 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관의 한쪽 또는 양쪽에 형성되어 있는 전극군과, 상기 전극군에게 접속된 복수의 액티브 소자와, 상기 한 쌍의 기관에 각각 대향하고 있는 면에 형성된 액정 배향막과, 상기 한 쌍의 기관 사이에 협지된 액정 조성물을 함유하고, 상기 액정 조성물이 제1 성분으로서 하기 식(1)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는, 액정 표시 소자:

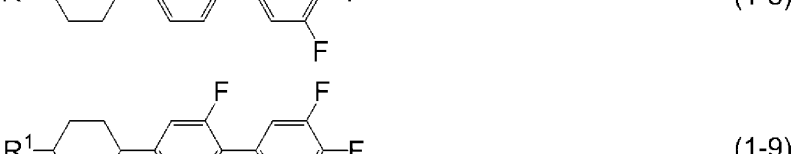
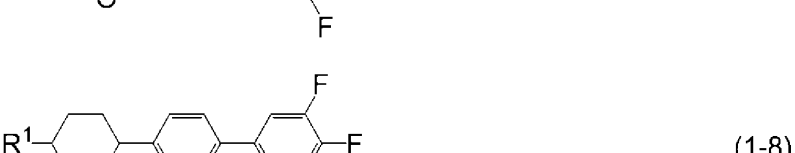
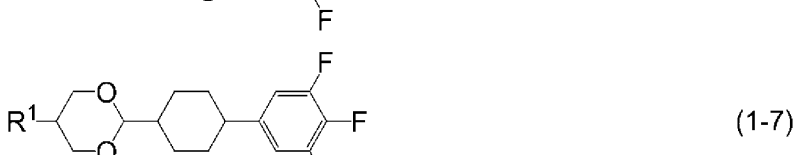
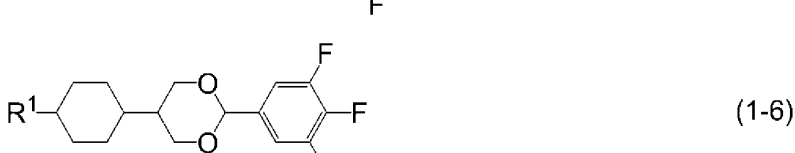
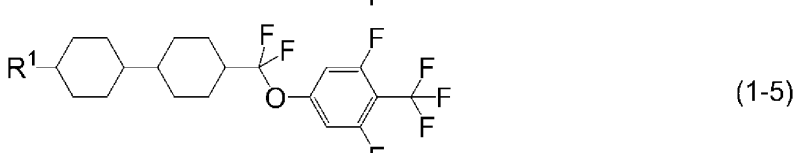
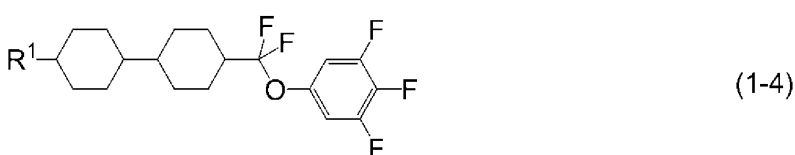
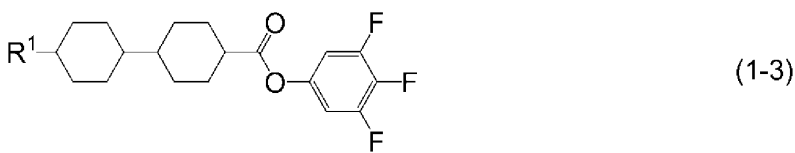
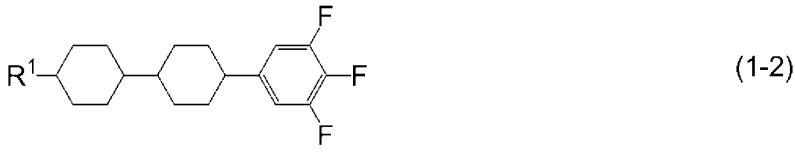


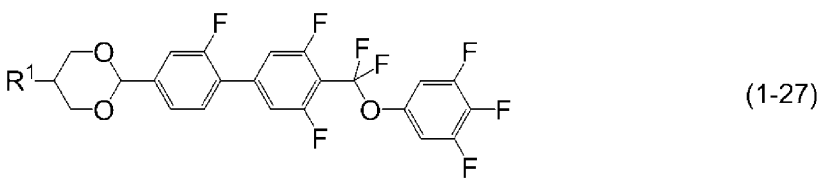
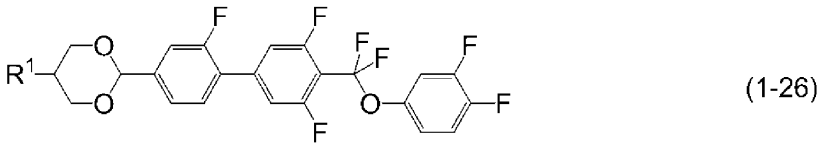
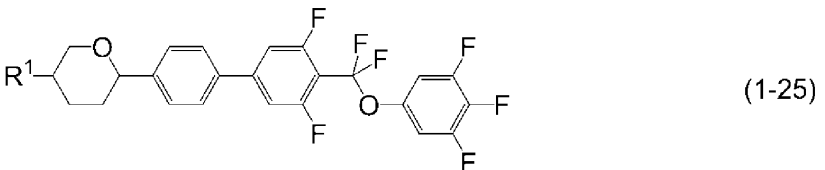
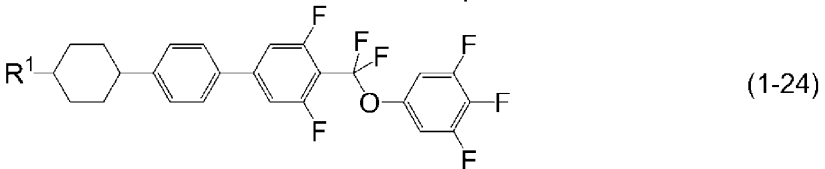
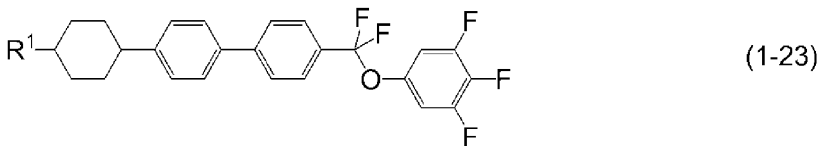
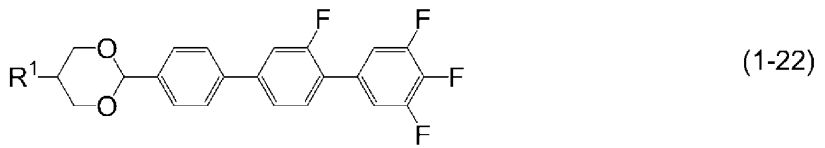
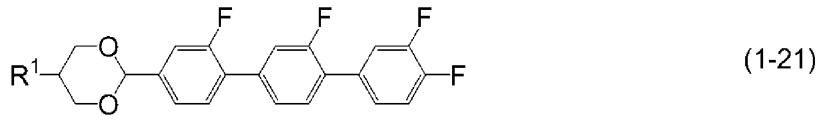
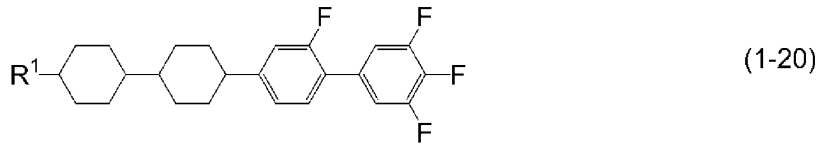
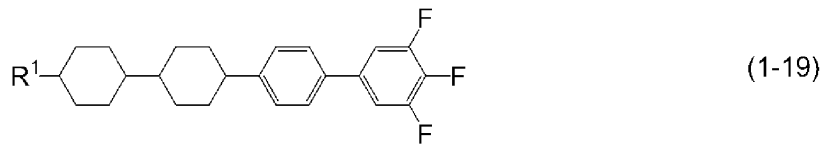
상기 식(1)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐이며; 환 A는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이며; Z¹은, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 디플루오로메틸렌옥시이며; X¹ 및 X²는 독립적으로, 수소 또는 불소이며; Y¹은, 불소, 염소, 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐옥시이며; a는, 1, 2, 3, 또는 4임.

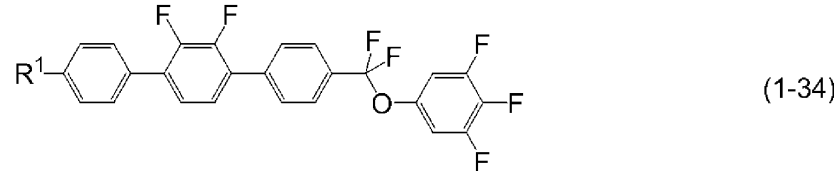
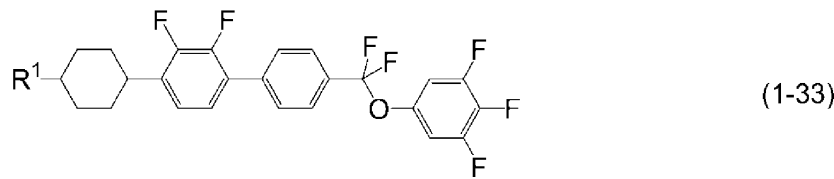
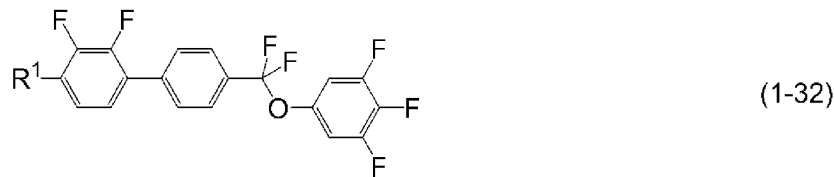
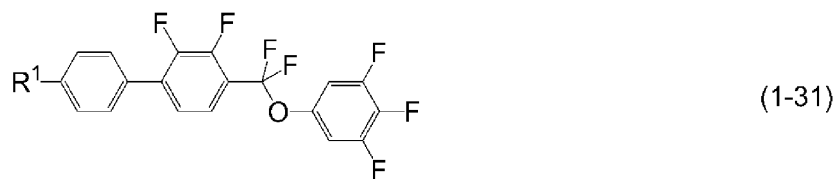
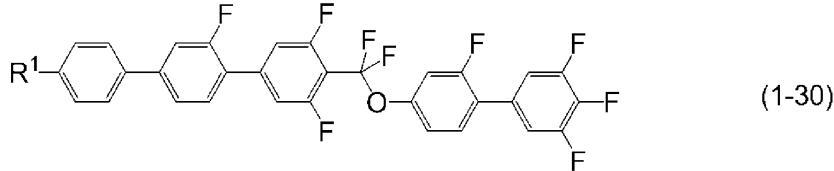
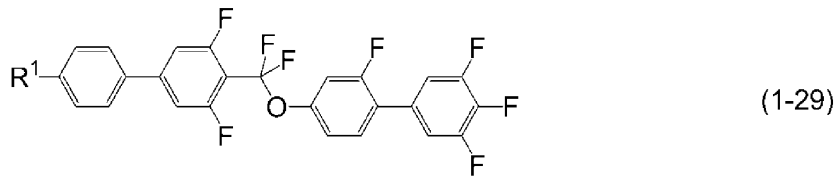
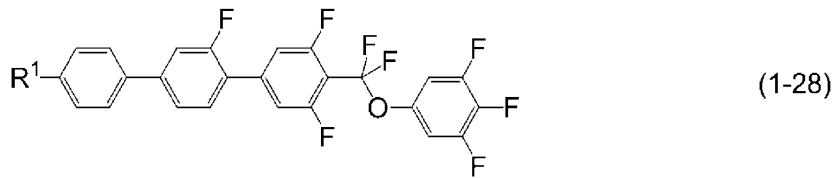
청구항 2

제1항에 있어서,

제1 성분이, 하기 식(1-1)~식(1-34)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 액정 표시 소자:







상기 식(1-1)~식(1-34)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐임.

청구항 3

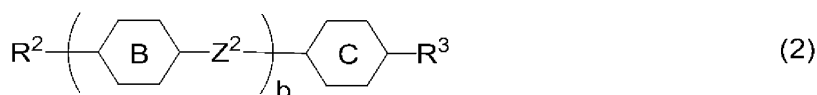
제1항 또는 제2항에 있어서,

액정 조성물의 중량을 기준으로, 제1 성분의 비율이 10 중량%~90 중량%의 범위인, 액정 표시 소자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 조성물이, 제2 성분으로서 하기 식(2)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는, 액정 표시 소자:

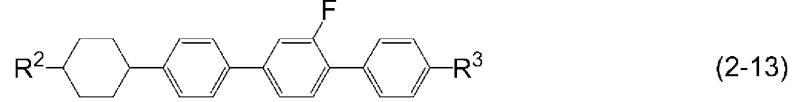
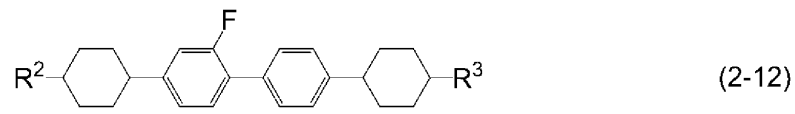
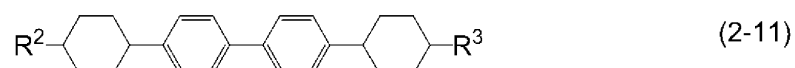
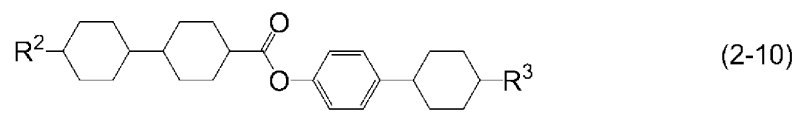
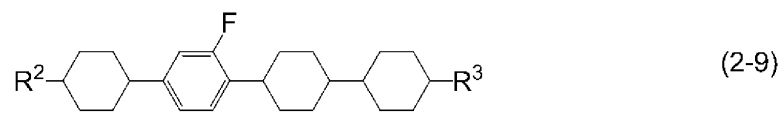
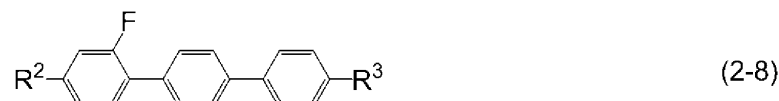
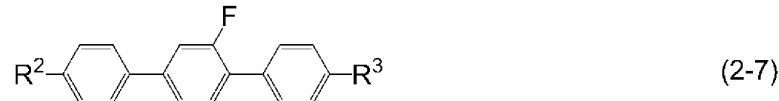
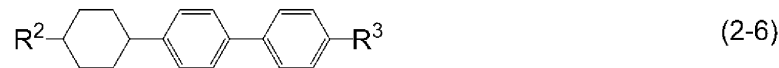
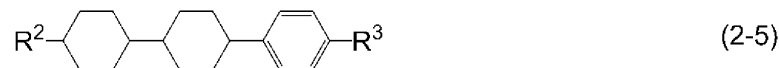
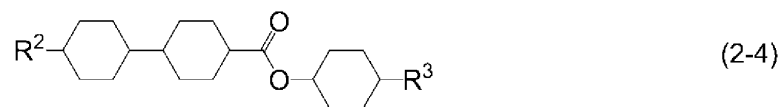


상기 식(2)에 있어서, R^2 및 R^3 는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐이며; 환 B 및 환 C는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 또는 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌이며; Z^2 는, 단결합, 에틸렌, 또는 카르보닐옥시이며; b는, 1, 2, 또는 3임.

청구항 5

제4항에 있어서,

제2 성분이, 하기 식(2-1)~식(2-13)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 액정 표시 소자:



상기 식(2-1)~식(2-13)에 있어서, R² 및 R³는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐임.

청구항 6

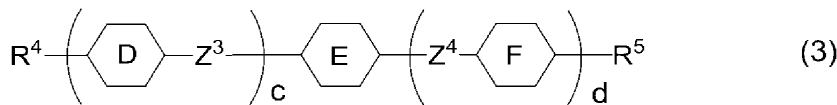
제4항 또는 제5항에 있어서,

액정 조성물의 중량을 기준으로, 제2 성분의 비율이 10 중량%~90 중량%의 범위인, 액정 표시 소자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 조성물이, 제3 성분으로서 하기 식(3)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는, 액정 표시 소자:

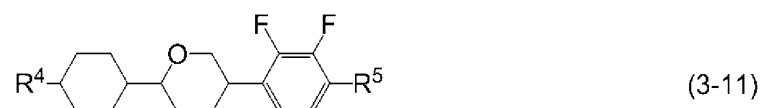
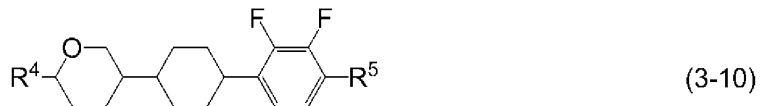
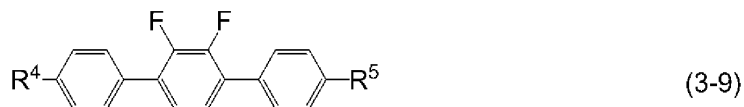
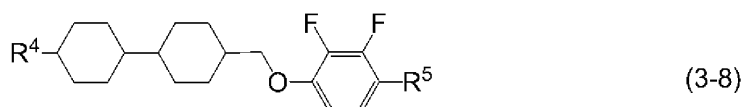
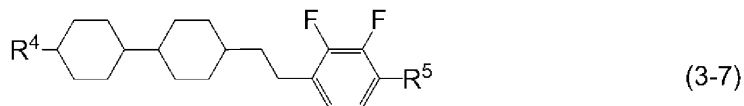
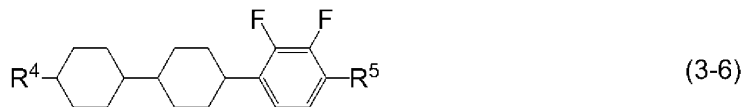
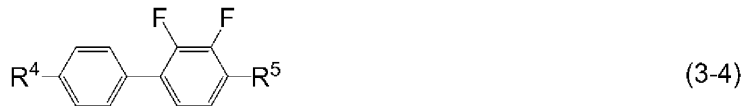
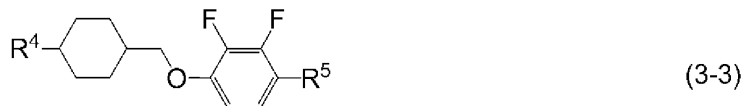
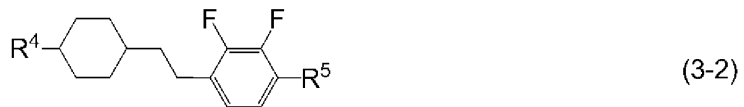


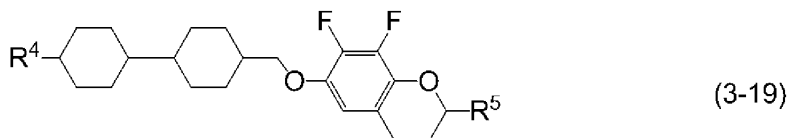
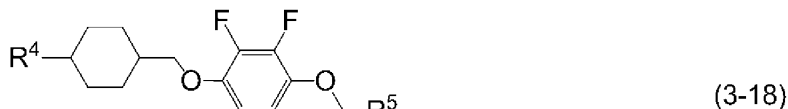
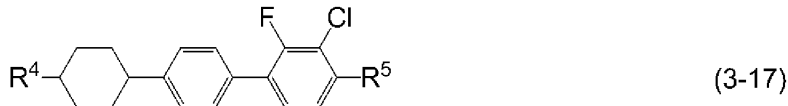
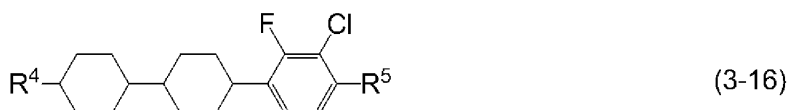
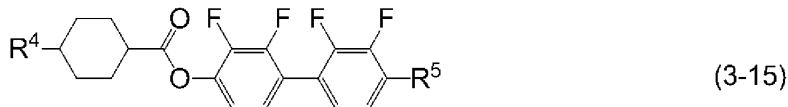
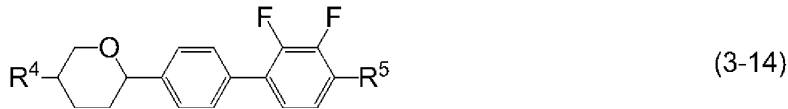
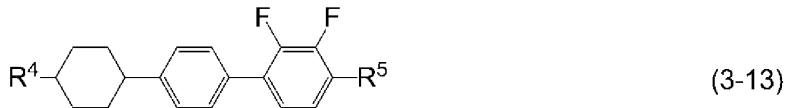
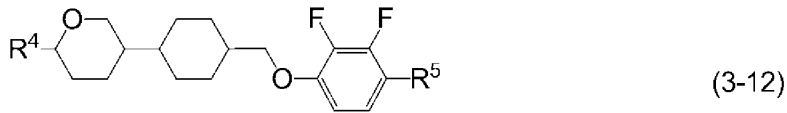
상기 식(3)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 탄소수 2~12의 알케닐옥시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬이며; 환 D 및 환 F는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥세닐렌, 1,4-페닐렌, 적어도 1개의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이며; 환 E는, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2-클로로-3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-5-메틸-1,4-페닐렌, 3,4,5-트리플루오로나프탈렌-2,6-디일, 또는 7,8-디플루오로크로만-2,6-디일이며; Z³ 및 Z⁴는 독립적으로, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 메틸렌옥시이며; c는, 1, 2, 또는 3이며, d는, 0 또는 1이며; c와 d의 합은 3 이하임.

청구항 8

제7항에 있어서,

제3 성분이, 하기 식(3-1)~식(3-19)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 액정 표시 소자;





상기 식(3-1)~식(3-19)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 탄소수 2~12의 알케닐옥시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬임.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

액정 조성물의 중량을 기준으로, 제3 성분의 비율이 3 중량%~30 중량%의 범위인, 액정 표시 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 배향막이, 광 반응성 기를 가지는 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

중합체가, 폴리아미산, 폴리이미드, 폴리아미산 에스테르, 또는 이들의 혼합물인, 액정 표시 소자.

청구항 12

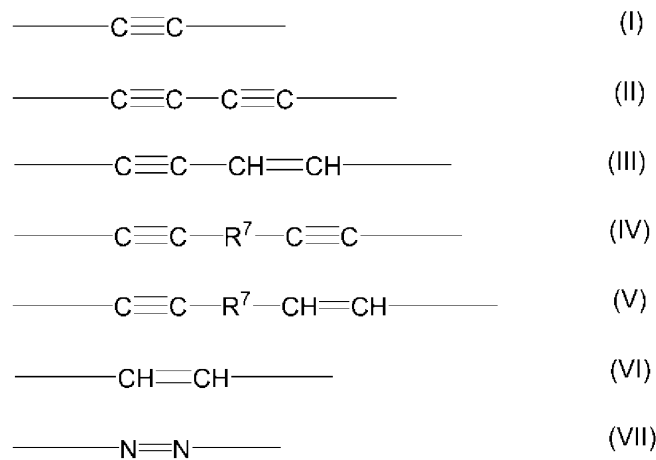
제10항 또는 제11항에 있어서,

중합체가, 아조벤젠 유도체, 스틸벤 유도체, 톨란 유도체, 디페닐부타디인 유도체, 스피로피란 유도체, 스피로벤조피란 유도체, α-아릴-β-케토산 유도체, α-히드라조노-β-케토산 유도체, 칼콘 유도체, 아조 유도체, 벤질리덴프탈이미덴 유도체, 헤미티오인디고 유도체, 티오인디고 유도체, 스피로옥사진 유도체, 신남알데히드 유도체, 레티날 유도체, 폴기드 유도체, 디아릴에텐 유도체, 폴리메틴계 화합물, 벤조티아졸리노스피로피란 유도체, 벤조키오피란계 피로피란 유도체, 및 이들의 이성체 또는 헤테로 원자 치환체의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물로부터 유도되는, 액정 표시 소자.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가, 하기 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군으로부터 선택된 광 반응성 기를 가지는 화합물로부터 유도되는, 액정 표시 소자:

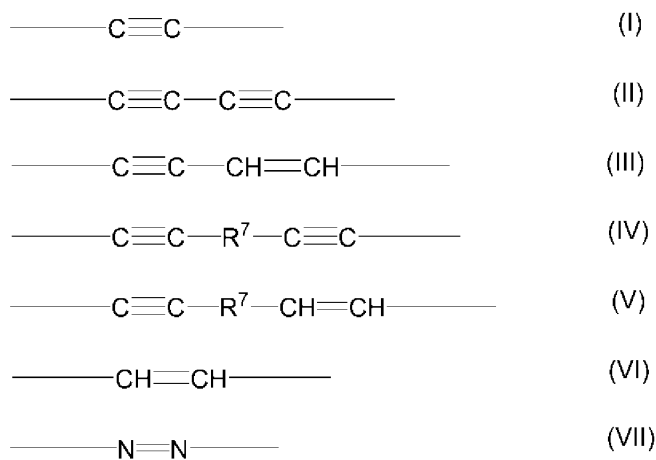


상기 식(IV) 및 식(V)에 있어서, R⁷은 방향환을 가지는 2가의 유기기임.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군으로부터 선택된 광 반응성 기를 가지는, 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 1개로부터 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:

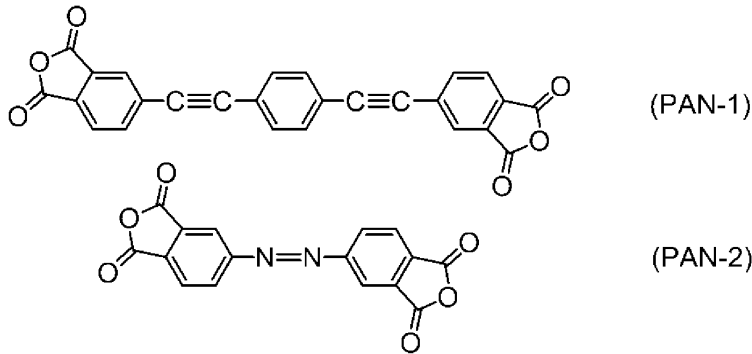


상기 식(IV) 및 식(V)에 있어서, R⁷은 방향환을 가지는 2가의 유기기임.

청구항 15

제14항에 있어서,

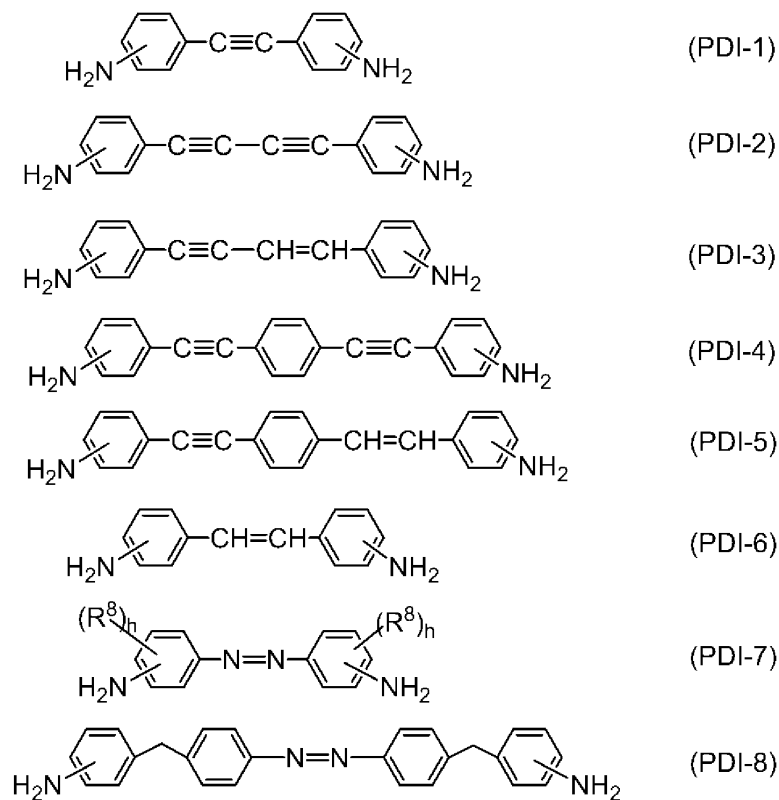
액정 배향막이, 하기 식(PAN-1) 또는 식(PAN-2)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:



청구항 16

제14항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(PDI-1)~식(PDI-8)으로 표시되는 화합물로부터 선택된 적어도 1개의 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:



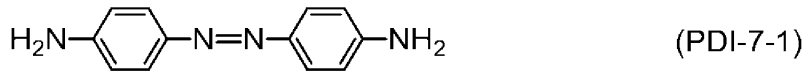
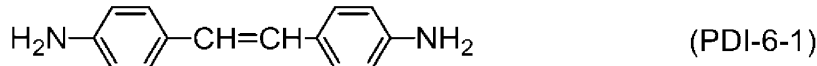
상기 식(PDI-1)~식(PDI-8)에 있어서, 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; R⁸은, -CH₃, -OCH₃, -CF₃, 또는 -COOCH₃이며; h는, 0~2의 정수임.

청구항 17

제14항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(PDI-6-1) 또는 식(PDI-7-1)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 액

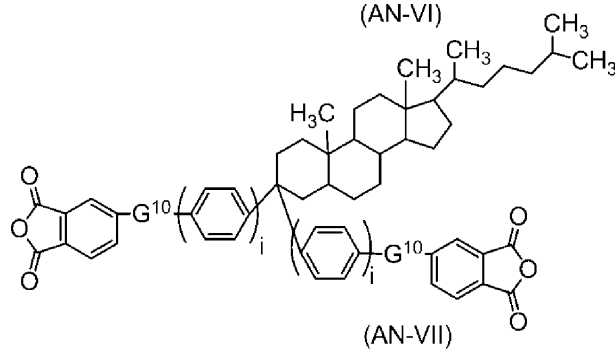
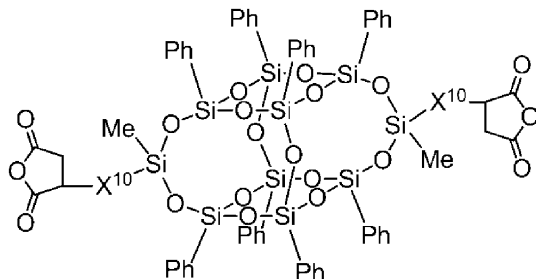
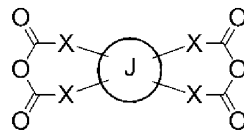
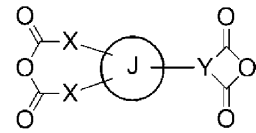
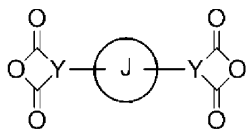
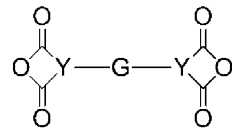
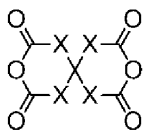
정 표시 소자:



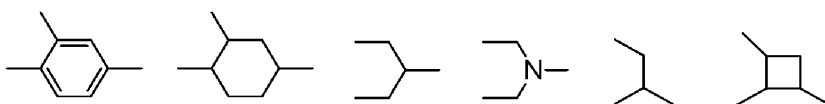
청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(AN-I)~식(AN-VII)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:



상기 식(AN-I)~식(AN-VII)에 있어서, X는, 단결합 또는 -CH₂-이며; G는, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, 또는 -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂-이며; Y는 하기 3개의 기의 군으로부터 선택된 1개이며:



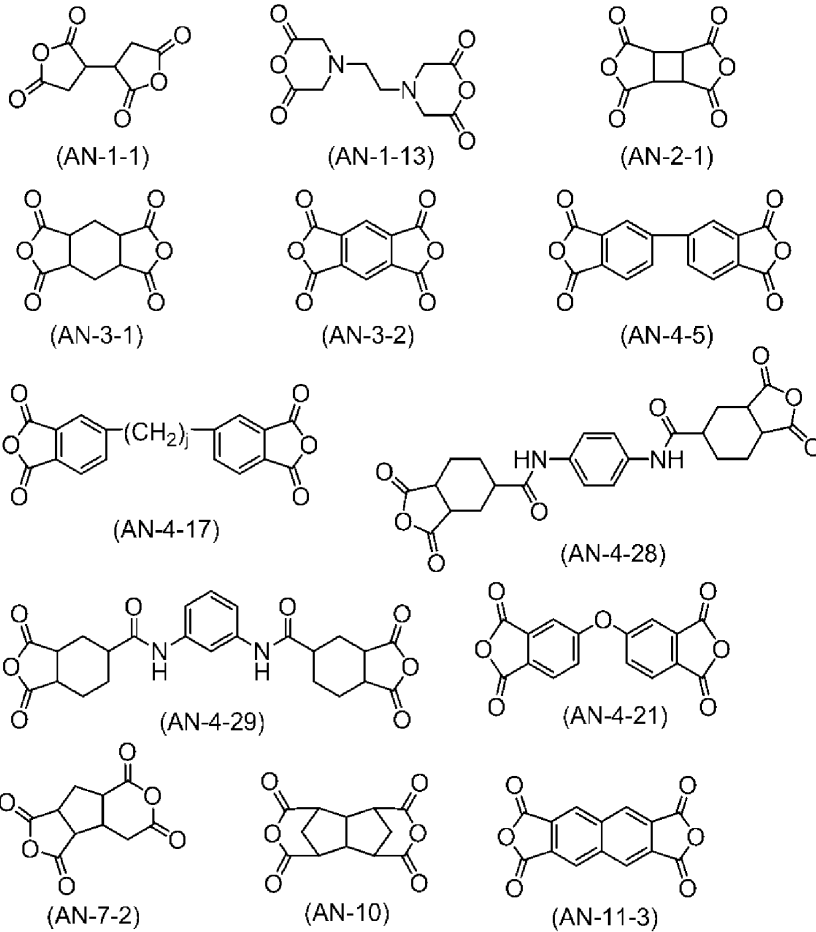
이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 J는, 탄소수 3~10의 단환식 탄화수소의 기 또는 탄소수 6~30의 축합 다환식 탄화수소의 기이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환될 수도 있고, 환에 연결되어 있는 결합손은 환을 구성하는 어느 하나의 탄소에 연결되어 있고, 2개의 결합손이 동일한 탄소에 연결될 수도 있고; X¹⁰은, 탄소수 2~6의 알킬렌이며; Me는

메틸이며; Ph는 페닐이며; G¹⁰은, -O-, -COO-, 또는 -OCO-이며; i는, 0 또는 1임.

청구항 19

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(AN-1-1), 식(AN-1-13), 식(AN-2-1), 식(AN-3-1), 식(AN-3-2), 식(AN-4-5), 식(AN-4-17), 식(AN-4-21), 식(AN-4-28), 식(AN-4-29), 식(AN-7-2), 식(AN-10), 및 식(AN-11-3)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:

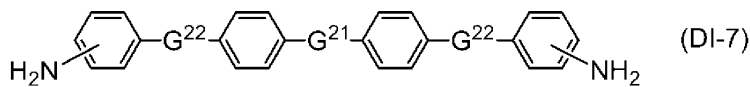
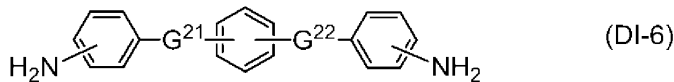
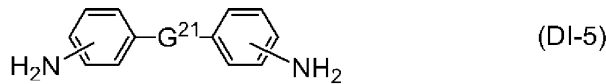
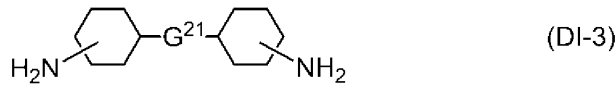


상기 식(AN-4-17)에 있어서, j는, 1~12의 정수임.

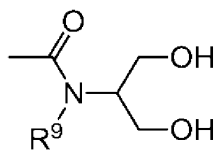
청구항 20

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

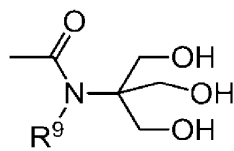
액정 배향막이, 하기 식(DI-1)~식(DI-15)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:



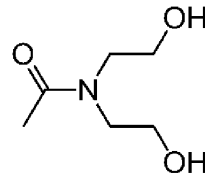
상기 식(DI-1)~식(DI-7)에 있어서, k는, 1~12의 정수이며; G^{21} 은, 단결합, -NH-, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -CON(CH₃)-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_m-, -O-(CH₂)_m-O-, -N(CH₃)-(CH₂)_n-N(CH₃)-, 또는 -S-(CH₂)_m-S-이며; m은, 1~12의 정수이며; n은, 1~5의 정수이며; G^{22} 는, 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 탄소수 1~10의 알킬렌이며; 시클로헥산환 또는 벤젠환 중 적어도 1개의 수소는, 불소, -CH₃, -OH, -CF₃, -CO₂H, -CONH₂, 또는 벤질로 치환될 수도 있고, 또한 식(DI-4)에 있어서는, 벤젠환 중 적어도 1개의 수소는, 하기 식(DI-4-a)~식(DI-4-c)으로 치환될 수도 있고;



(DI-4-a)

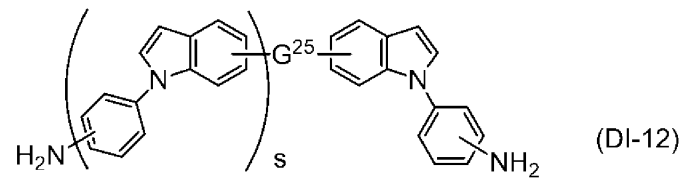
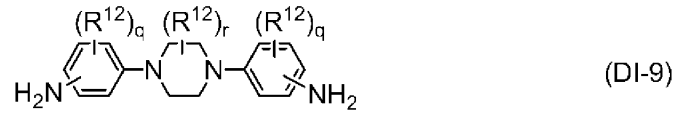
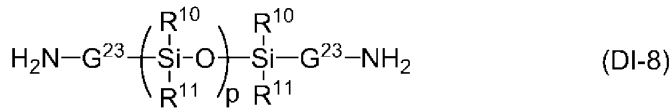


(DI-4-b)

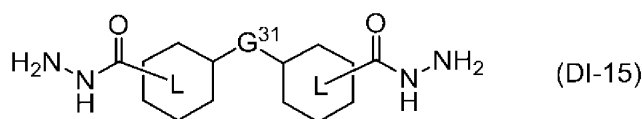
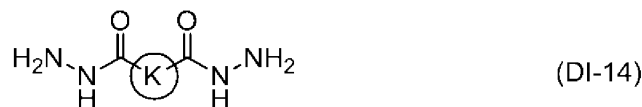
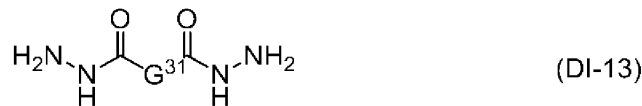


(DI-4-c)

R^9 는, 수소 또는 -CH₃이며; 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고, 시클로헥산환 또는 벤젠환으로의 -NH₂의 결합 위치는, G^{21} 또는 G^{22} 의 결합 위치를 제외한 어느 하나의 위치이고,



상기 식(DI-8)~식(DI-12)에 있어서, R¹⁰ 및 R¹¹은 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬 또는 페닐이며; G²³은, 탄소수 1~6의 알킬렌, 페닐렌, 또는 적어도 1개의 수소가 알킬로 치환된 페닐렌이며; p는, 1~10의 정수이며; R¹²는, 탄소수 1~5의 알킬, 탄소수 1~5의 알콕시 또는 염소이며; q는, 0~3의 정수이며; r은, 0~4의 정수이며; R¹³은, 수소, 탄소수 1~4의 알킬, 페닐, 또는 벤질이며; G²⁴는, -CH₂- 또는 -NH-이며; G²⁵는, 단결합, 탄소수 2~6의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이며; s는, 0 또는 1이며; 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; 벤젠환에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 벤젠환의 결합 위치 중 어느 하나이고,

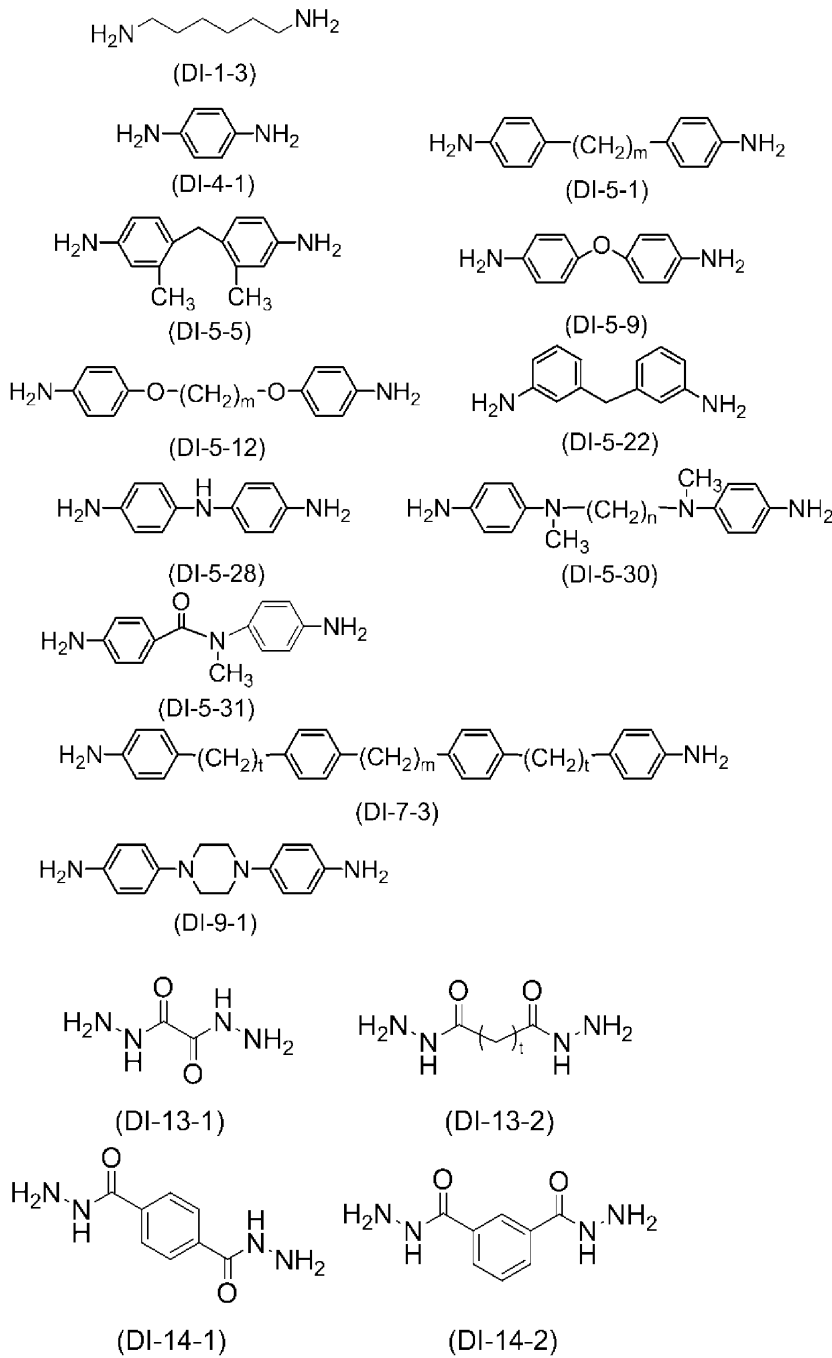


상기 식(DI-13)~식(DI-15)에 있어서, G³¹은, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂-이며; 환 K는, 시클로헥산환, 벤젠환, 또는 나프탈렌환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 L은, 시클로헥산환, 또는 벤젠환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있음.

청구항 21

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 배향막이, 하기 식(DI-1-3), 식(DI-4-1), 식(DI-5-1), 식(DI-5-5), 식(DI-5-9), 식(DI-5-12), 식(DI-5-22), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-5-31), 식(DI-7-3), 식(DI-9-1), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 및 식(DI-14-2)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 액정 표시 소자:



상기 식(DI-1-3), 식(DI-4-1), 식(DI-5-1), 식(DI-5-5), 식(DI-5-9), 식(DI-5-12), 식(DI-5-22), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-5-31), 식(DI-7-3), 식(DI-9-1), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 및 식(DI-14-2)에 있어서, m은, 1~12의 정수이며; n은, 1~5의 정수이며; t는, 1 또는 2임.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 표시 소자의 동작 모드가, TN 모드, ECB 모드, OCB 모드, IPS 모드, FFS 모드, PSA 모드, 또는 FPA 모드이며, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인, 액정 표시 소자.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

액정 표시 소자의 동작 모드가 IPS 모드 또는 FFS 모드이며, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인, 액정 표시 소자.

청구항 24

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자에 사용되는, 액정 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서,

25℃에서의 탄성 상수(K)가 13 pN 이상이며, 탄성 상수(K)와 점도(η)의 비가 $0.8 \text{ nN/Pa} \cdot \text{s}(\text{nm}^2/\text{s})$ 이상인, 액정 조성물.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 기재된 액정 조성물을 함유하고, 25℃에서의 플리커율(flicker rate)이 0%~1%의 범위인, 액정 표시 소자.

청구항 27

제10항 내지 제21항 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자에 사용되는, 액정 배향막.

청구항 28

제27항에 있어서,

25℃에서의 체적 저항율(ρ)이 $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 이상인, 액정 배향막.

청구항 29

제27항에 있어서,

25℃에서의 유전율(ϵ)이 3~5의 범위인, 액정 배향막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정 표시 소자, 이 소자에 사용되는 유전율 이방성이 양(+)인 액정 조성물, 그리고 액정 배향막에 관한 것이다. 특히, TN, OCB, IPS, FFS, FPA 등의 모드를 가지는 액정 표시 소자에 관한 것이다. 고분자 지지 배향형의 액정 표시 소자에도 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자에 있어서, 액정 분자의 동작 모드에 기초한 분류는, PC(phase change), TN(twisted nematic), STN(super twisted nematic), ECB(electrically controlled birefringence), OCB(optically compensated bend), IPS(in-plane switching), VA(vertical alignment), FFS(fringe field switching), FPA(field-induced photo-reactive alignment) 등의 모드가 있다. 소자의 구동 방식에 기초한 분류는, PM(passive matrix)과 AM(active matrix)이 있다. PM은, 스태틱(static), 멀티플렉스(multiplex) 등으로 분류되고, AM은, TFT(thin film transistor), MIM(metal insulator metal) 등으로 분류된다. TFT의 분류는 비정질 실리콘(amorphous silicon) 및 다결정 실리콘(polycrystal silicon)이 있다. 후자는 제조 공정에 따라 고온형과 저온형으로 분류된다. 광원에 기초한 분류는, 자연광을 이용하는 반사형, 백라이트를 이용하는 투과형, 그리고 자연광과 백라이트의 양쪽을 이용하는 반투과형이 있다.

[0003] 액정 표시 소자는 네마틱상(nematic phase)을 가지는 액정 조성물을 함유한다. 이 조성물은 적절한 특성을 가진다. 이 조성물의 특성을 향상시킴으로써, 양호한 특성을 가지는 AM 소자를 얻을 수 있다. 2개의 특성에서의 관련을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다. 조성물의 특성을 시판되고 있는 AM 소자에 기초하여 추가로 설명한다. 네마틱상의 온도 범위는, 소자를 사용할 수 있는 온도 범위와 관련이 있다. 네마틱상의 바람직한 상한 온도는 약 70℃ 이상이며, 그리고, 네마틱상의 바람직한 하한 온도는 약 -10℃ 이하이다. 조성물의 점도는 소자의 응답 시간과 관련이 있다. 소자로 동영상 표시하기 위해서는 짧은 응답 시간이 바람직하다. 응답 시간은 1ms라도 짧은 것이 바람직하다. 따라서, 조성물에서의 작은 점도가 바람직하다. 낮은 온도에서의 작은 점도는 더욱 바람

직하다.

[표 1] 조성물과 AM 소자에서의 특성

No	조성물의 특성	AM 소자의 특성
1	네마틱상의 온도 범위가 넓다	사용할 수 있는 온도 범위가 넓다
2	점도가 작다	응답 시간이 짧다
3	광학이방성이 적절하다	콘트라스트비가 크다
4	양 또는 음으로 유전율이방성이 크다	임계값 전압이 낮고, 소비 전력이 작다 콘트라스트비가 크다
5	비저항이 크다	전압유지율이 크고, 콘트라스트비가 크다
6	자외선 및 열에 대하여 안정적이다	수명이 길다
7	탄성상수가 크다	응답 시간이 짧고, 콘트라스트비가 크다

[0005]

[0006]

조성물의 광학 이방성은, 소자의 콘트라스트비와 관련이 있다. 소자의 모드에 따라, 큰 광학 이방성 또는 작은 광학 이방성, 즉 적절한 광학 이방성이 필요하다. 조성물의 광학 이방성(Δn)과 소자의 셀 갭(d)과의 곱($\Delta n \times d$)은, 콘트라스트비를 최대로 하도록 설계된다. 적절한 곱의 값은 동작 모드의 종류에 의존한다. 이 값은, TN과 같은 모드의 소자에서는 약 $0.45\mu m$ 이며, IPS 모드 또는 FFS 모드의 소자에서는 약 $0.20\mu m \sim$ 약 $0.30\mu m$ 의 범위이다. 이러한 경우, 작은 셀 갭의 소자에는 큰 광학 이방성을 가지는 조성물이 바람직하다. 조성물에서의 큰 유전율 이방성은, 소자에서의 낮은 임계값 전압, 작은 소비 전력과 큰 콘트라스트비에 기여한다. 따라서, 큰 유전율 이방성이 바람직하다. 자외선 및 열에 대한 조성물의 안정성은, 소자의 수명과 관련이 있다. 이 안정성이 높을 때, 소자의 수명은 길다. 이와 같은 특성은, 액정 프로젝터, 액정 TV 등에 사용하는 AM 소자에 바람직하다.

[0007]

고분자 지지 배향(PSA; polymer sustained alignment)형 액정 표시 소자에서는, 중합체를 함유하는 액정 조성물이 사용된다. 먼저, 소량의 중합성 화합물을 첨가한 조성물을 소자에 주입한다. 다음으로, 이 소자의 기관의 사이에 전압을 인가하면서, 조성물에 자외선을 조사한다. 중합성 화합물은 중합되어, 조성물 중에 중합체의 그물눈 구조를 생성한다. 이 조성물에서는, 중합체에 의해 액정 분자의 배향을 제어하는 것이 가능하게 되므로, 소자의 응답 시간이 단축되어 화상의 소부(燒付)가 개선된다. 중합체의 이와 같은 효과는, TN, ECB, OCB, IPS, VA, FFS, FPA와 같은 모드를 가지는 소자에 기대할 수 있다.

[0008]

액정 표시 소자를 장시간 사용하면, 표시 화면에 플리커(flicker)가 발생하는 경우가 있다. 이 플리커는, 화상의 소부와 관련이 있으며, 교류로 구동시킬 때 양의 프레임의 전위와 음의 프레임의 전위의 사이에 차이가 생기는 것에 의해 발생하는 것으로 추정된다. 플리커의 발생을 저감하기 위하여, 소자의 구조나 조성물의 성분의 관점에서 개량이 시도되고 있다.

[0009]

TN 모드를 가지는 AM 소자에 있어서는 양의 유전율 이방성을 가지는 조성물이 사용된다. VA 모드를 가지는 AM 소자에 있어서는 음(-)의 유전율 이방성을 가지는 조성물이 사용된다. IPS 모드 또는 FFS 모드를 가지는 AM 소자에 있어서는 양 또는 음의 유전율 이방성을 가지는 조성물이 사용된다. 고분자 지지 배향(PSA; polymer sustained alignment)형 AM 소자에 있어서는 양 또는 음의 유전율 이방성을 가지는 조성물이 사용된다. 양의 유전율 이방성을 가지는 액정 조성물의 예는, 하기 특허 문헌 1에 개시되어 있다.

[0010]

이들의 액정 표시 소자에 균일한 표시 특성을 가지도록 하기 위해서는, 액정 분자의 배열을 제어하는 것이 필요하다. 구체적으로는, 기관 상의 액정 분자를 일방향으로 균일하게 배향시키는 것, 액정 분자에 기관면으로부터 일정한 경사각(프리틸트각)을 가지게 하는 것 등을 예로 들 수 있다. 이와 같은 역할을 담당하는 것이 액정 배향막이다. 액정 배향막은, 액정 표시 소자의 표시 품질과 관계되는 중요한 요소의 하나이며, 표시 소자의 고품질화에 따라 액정 배향막의 역할이 해를 거듭할수록 중요시되고 있다.

[0011]

액정 배향막은 액정 배향제를 사용하여 형성된다. 주로 사용되고 있는 액정 배향제는, 폴리아믹산 또는 가용성 폴리이미드를 유기용제에 용해시킨 용액(바니시)이다. 이 용액을 기관에 도포한 후, 가열 등의 수단에 의해 성막하여 폴리이미드계 액정 배향막을 형성한다. 이 막에 액정 분자를 배향시키는 기능을 부여하는(배향 처리) 방법으로서, 현재 공업적으로 사용되고 있는 것이 러빙방법이 있다. 러빙방법은, 나일론, 레이온, 폴리에스테르 등의 섬유를 식모(植毛)한 천을 사용하여 액정 배향막의 표면을 일방향으로 문지르는 처리이며, 이로써, 액정 분자의 일정한 배향을 얻는 것이 가능하게 된다.

[0012] 한편, 광 반응성의 막에 광을 조사하여 배향 처리를 행하는 광 배향법이 제안되어 있고, 이 방법에는, 광 분해, 광 이성화, 광 이량화, 광 가교 등이 포함된다(예를 들면, 비특허 문헌 1 및 특허 문헌 2~6을 참조). 광 배향법은 러빙법에 비해 배향의 균일성이 높고, 또한 비접촉 배향법이므로, 막에 흠집이 생기지 않고, 발진(發塵)이나 정전기 등의 액정 표시 소자의 표시 불량을 발생시키는 원인을 저감할 수 있는 등의 장점이 있다.

[0013] 광 반응성 액정 배향막(이후, 「광 배향막」으로 약기하는 경우가 있음)에 사용하는 원료에 대한 검토도 많이 이루어지고 있다. 테트라카르본산 이무수물, 특히 시클로부탄테트라카르본산 이무수물을 원료에 사용한 폴리이미드는, 액정 분자를 균일하고 안정적으로 배향시킬 수 있는 것으로 보고되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 2를 참조). 이것은 기관 상에 형성된 막에 자외선 등을 조사하여, 폴리이미드에 화학적 변화를 일으키게 하는 것에 의해 액정 분자를 일정 방향으로 배향시키는 기능을 부여하는 방법이다. 그러나, 이와 같은 방식에 의한 광 배향막은 러빙법에 의한 배향막에 비해, 불순물 이온의 양이 증가하여 전압 유지율이 저하되는 등, 전기적 특성이 뒤떨어질 가능성이 있다. 이것을 해결하기 위해 폴리이미드를 구성하는 분자 구조에 대한 다양한 검토가 행해지고 있다(예를 들면, 특허 문헌 2 및 3을 참조).

[0014] 광 배향법은 러빙법에 비해 고정 에너지(anchoring energy)가 작고, 액정 분자의 배향성이 뒤떨어지기 때문에, 액정 표시 소자의 응답 속도의 저하나 소부를 일으킬 가능성이 지적되고 있다. 우리는, 예를 들면 특허 문헌 5에 기재한 것처럼, 폴리아미산을 기관에 도포한 후, 광 조사하고, 그 후 소성하는 방법을 발견하고, 이 방법에 의해 큰 고정 에너지를 가지는 광 배향막을 얻었다. 그러나, 아조기를 가지는 디아민을 원료로 하여 제조한 폴리아미산을 사용한 광 배향막은 광의 투과율이 낮고, 액정 표시 소자의 휘도가 저하될 가능성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 국제 공개2010-131594호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 평9-297313호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 제2004-206091호 공보
- (특허문헌 0004) 국제 공개2005-083504호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허 제2005-275364호 공보
- (특허문헌 0006) 일본공개특허 제2006-171304호 공보

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) 액정, 제3권, 제4호, 262 페이지, 1999년

발명의 내용

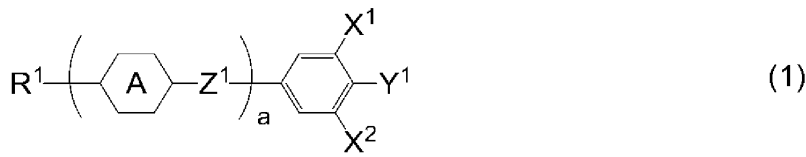
해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 하나의 목적은, 짧은 응답 시간, 큰 전압 유지율, 낮은 임계값 전압, 큰 콘트라스트비, 긴 수명, 작은 플리커율(flicker rate) 등의 특성을 가지는 액정 표시 소자이다. 다른 목적은, 이와 같은 소자에 사용되는 액정 조성물이다. 또 다른 목적은, 네마틱상의 높은 상한 온도, 네마틱상의 낮은 하한 온도, 작은 점도, 적절한 광학 이방성, 양으로 큰 유전율 이방성, 큰 비저항, 자외선에 대한 높은 안정성, 열에 대한 높은 안정성, 큰 탄성 상수 등의 특성에 있어서, 적어도 1개의 특성을 충족하는 액정 조성물이다. 또 다른 목적은, 적어도 2개의 특성에 대하여 적절한 밸런스를 가지는 액정 조성물이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은, 대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관의 한쪽 또는 양쪽에 형성되어 있는 전극군과, 상기 전극군에게 접속된 복수의 액티브 소자와, 상기 한 쌍의 기관에 각각 대향하고 있는 면에 형성된 액정 배향막과, 상기 한 쌍

의 기관 사이에 협지된 액정 조성물을 함유하고, 상기 액정 조성물이 제1 성분으로서 식(1)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는 액정 표시 소자, 이 소자에 포함되는 액정 조성물, 이 소자에 포함되는 액정 배향막에 관한 것이다.



[0019]

[0020] 식(1)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐이며; 환 A는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이며; Z¹은, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 디플루오로메틸렌옥시이며; X¹ 및 X²는 독립적으로, 수소 또는 불소이며; Y¹은, 불소, 염소, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐옥시이며; a는, 1, 2, 3, 또는 4이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 하나의 장점은, 짧은 응답 시간, 큰 전압 유지율, 낮은 임계값 전압, 큰 콘트라스트비, 긴 수명, 작은 플리커율 등의 특성을 가지는 액정 표시 소자이다. 다른 장점은, 이와 같은 소자에 사용되는 액정 조성물이다. 또 다른 장점은, 네마틱상의 높은 상한 온도, 네마틱상의 낮은 하한 온도, 작은 점도, 적절한 광학 이방성, 양으로 큰 유전율 이방성, 큰 비저항, 자외선에 대한 높은 안정성, 열에 대한 높은 안정성, 큰 탄성 상수 등의 특성에 있어서, 적어도 1개의 특성을 충족하는 액정 조성물이다. 다른 장점은, 적어도 2개의 특성에 대하여 적절한 밸런스를 가지는 액정 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서에서의 용어의 사용법은 다음과 같다. 「액정 조성물」 및 「액정 표시 소자」의 용어를 각각 「조성물」 및 「소자」로 약칭하는 경우가 있다. 「액정 표시 소자」는 액정 표시 패널 및 액정 표시 모듈의 총칭이다. 「액정성 화합물」은, 네마틱상, 스멕틱상(smectic phase) 등의 액정상을 가지는 화합물 및 액정상을 가지고 있지 않지만, 네마틱상의 온도 범위, 점도, 유전율 이방성과 같은 특성을 조절할 목적으로 조성물에 혼합되는 화합물의 총칭이다. 이 화합물은, 예를 들면 1,4-시클로헥실렌이나 1,4-페닐렌과 같은 6원환을 가지고, 분자 구조는 봉형(棒形)(rod like)이다. 「중합성 화합물」은, 조성물 중에 중합체를 생성시킬 목적으로 첨가하는 화합물이다. 식(1)으로 표시되는 화합물을 화합물(1)로 약칭하는 경우가 있다. 이 약기는, 식(2) 등으로 표시되는 화합물에도 적용된다. 화합물(1)은, 식(1)으로 표시되는 1개의 화합물 또는 적어도 2개의 화합물을 의미한다.

[0023] 액정 조성물은, 복수의 액정성 화합물을 혼합함으로써 조제된다. 액정성 화합물의 비율(함유량)은, 이 액정 조성물의 중량을 기준으로 한 중량 백분율(중량%)로 표시된다. 이 액정 조성물에, 광학 활성 화합물, 산화방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제(消泡劑), 중합성 화합물, 중합 개시제, 중합 금지제와 같은 첨가물이 필요에 따라 첨가된다. 첨가물의 비율(첨가량)은, 액정성 화합물의 비율과 마찬가지로, 액정 조성물의 중량을 기준으로 한 중량 백분율(중량%)로 표시된다. 중량백만분율(ppm)이 사용되는 경우도 있다. 중합 개시제 및 중합 금지제의 비율은, 예외적으로 중합성 화합물의 중량을 기준으로 표시된다.

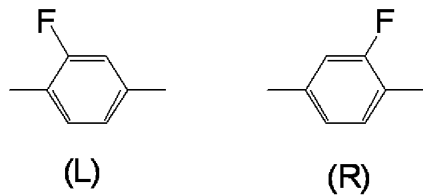
[0024] 「네마틱상의 상한 온도」를 「상한 온도」로 약칭하는 경우가 있다. 「네마틱상의 하한 온도」를 「하한 온도」로 약칭하는 경우가 있다. 「전압 유지율이 크다」는, 소자가 초기 단계에 있어서 실온에서 뿐만아니라 네마틱상의 상한 온도에 가까운 온도에서도 큰 전압 유지율을 가지고, 그리고 장시간 사용한 후 실온에서 뿐만아니라 네마틱상의 상한 온도에 가까운 온도에서도 큰 전압 유지율을 가지는 것을 의미한다. 「유전율 이방성을 높인다」의 표현은, 유전율 이방성이 양인 조성물일 때는, 이 값이 양으로 증가하는 것을 의미하고, 유전율 이방성이 음인 조성물 일 때는, 이 값이 음으로 증가하는 것을 의미한다.

[0025] 「적어도 1개의 'A'는, 'B'로 치환될 수도 있다」의 표현은, 'A'의 개수는 임의인 것을 의미한다. 'A'의 개수가 1개일 때, 'A'의 위치는 임의이며, 'A'의 개수가 2개 이상일 때도, 이들 위치는 제한없이 선택할 수 있다. 이 둘은, 「적어도 1개의 'A'가, 'B'로 치환된」의 표현에도 적용된다. 예를 들면, 「알킬에 있어서, 적어도 1개의

-CH₂-는, -O- 또는 -S-로 치환될 수도 있다」의 표현에는, -OCH₃, -CH₂OCH₃, -CH₂OCH₂CH₂OCH₃, -SCH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂SCH₃, -CH₂OCH₂CH₂SCH₃ 등의 기가 포함된다.

[0026] 성분 화합물의 화학식에 있어서, 말단기 R¹의 기호를 복수의 화합물에 사용하였다. 이들 화합물에 있어서, 임의의 2개의 R¹이 나타내는 2개의 기는 동일할 수도 있고, 또는 상이할 수도 있다. 예를 들면, 화합물(1-1)의 R¹이 에틸이며, 화합물(1-2)의 R¹이 에틸인 케이스가 있다. 화합물(1-1)의 R¹이 에틸이며, 화합물(1-2)의 R¹이 프로필인 케이스도 있다. 이 룰은, 다른 말단기 등의 기호에도 적용된다. 식(1)에 있어서, a가 2일 때, 2개의 환 A가 존재한다. 이 화합물에 있어서, 2개의 환 A가 나타내는 2개의 환은, 동일할 수도 있고, 또는 상이할 수도 있다. 이 룰은, a가 2보다 클 때, 임의의 2개의 환 A에도 적용된다. 이 룰은, Z¹, 환 B 등의 기호에도 적용된다.

[0027] 2-플루오로-1,4-페닐렌은, 하기의 2개의 2가의 기를 의미한다. 화학식에 있어서, 불소는 좌측 방향(L)이라도 되고, 우측 방향(R)이라도 된다. 이 룰은, 테트라하이드로피란-2,5-디일과 같은 비대칭의 2가의 기에도 적용된다. 이 룰은, 카르보닐옥시(-COO- 및 -OCO-)와 같은 결합기에도 적용된다.



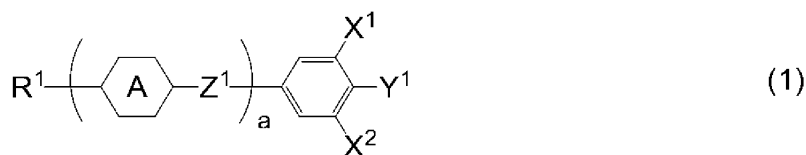
[0028]

[0029] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 배향막은, 광 반응성 기를 가지는 중합체를 함유한다. 중합체는, 폴리아믹산, 그의 유도체 등이다. 광 반응성 기를 폴리머에 도입하기 위해, 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물 또는 광 반응성 기를 가지는 디아민 중 적어도 1개를 필수 성분으로 한다. 다른 성분은, 그 외의 테트라카르본산 이무수물 또는 그 외의 디아민이다. 그 외의 테트라카르본산 이무수물로서는, 지방족 테트라카르본산 이무수물, 지환식 테트라카르본산 이무수물, 방향족 테트라카르본산 이무수물 등을 예로 들 수 있다. 그 외의 디아민으로서는, 비축쇄형 디아민, 축쇄형 디아민, 하이드라지드를 예로 들 수 있다. 폴리아믹산의 유도체로서는, 가용성 폴리이미드, 폴리아믹산 에스테르, 폴리하이드라지드산, 폴리아믹산 아마이드, 폴리하이드라지드산-아미드산 등을 예로 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 1) 폴리아믹산의 모든 아미노와 카르복실이 탈수 폐환 반응함으로써 생성된 폴리이미드, 2) 폴리아믹산이 부분적으로 탈수 폐환 반응함으로써 생성된 부분 폴리이미드, 3) 폴리아믹산의 카르복실이 에스테르로 변환되어 생성된 폴리아믹산 에스테르, 4) 테트라카르본산 이무수물과 유기 디카르본산과의 혼합물을 반응시키는 것에 의해 얻어진 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체, 또한 5) 이 폴리아믹산-폴리아미드 공중합체의 일부 또는 전부를 탈수 폐환 반응시키는 것에 의해 생성된 폴리이미드 등을 예로 들 수 있다. 폴리아믹산 또는 그의 유도체는, 1개의 화합물이라도 되고, 2개 이상의 화합물의 혼합물이라도 된다.

[0030] 광 반응성 기를 가지는 폴리아믹산 또는 그의 유도체(또는, 광 반응성 기를 가지는 디아민)로 형성되는 배향막을 간단하게 「광 배향막」이라고 표현한 경우가 있다. 「테트라카르본산 이무수물」은, 1개의 화합물이라도 되고, 또는 2개 이상의 테트라카르본산 이무수물의 혼합물이라도 된다. 이 룰은, 디아민에도 적용된다.

[0031] 본 발명은, 하기의 항 등이다.

[0032] 항 1. 대향 배치되어 있는 한 쌍의 기관의 한쪽 또는 양쪽에 형성되어 있는 전극군과, 상기 전극군에게 접속된 복수의 액티브 소자와, 상기 한 쌍의 기관에 각각 대향하고 있는 면에 형성된 액정 배향막과, 상기 한 쌍의 기관 사이에 협지된 액정 조성물을 함유하고, 상기 액정 조성물이 제1 성분으로서 식(1)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는 액정 표시 소자.

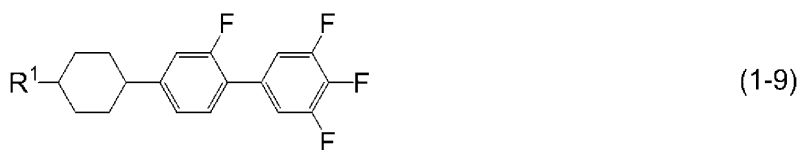
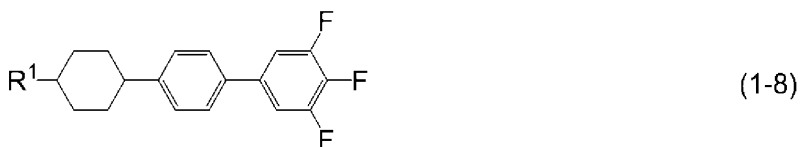
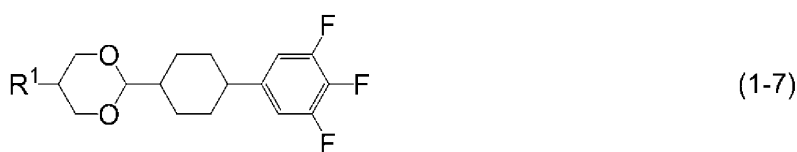
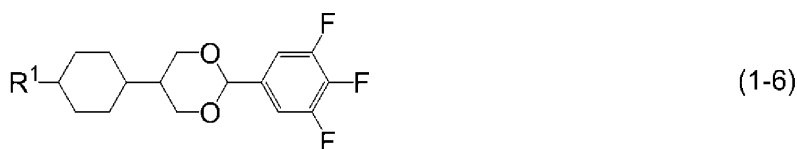
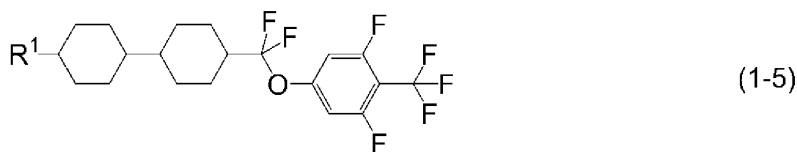
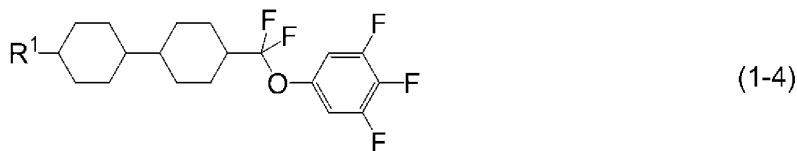
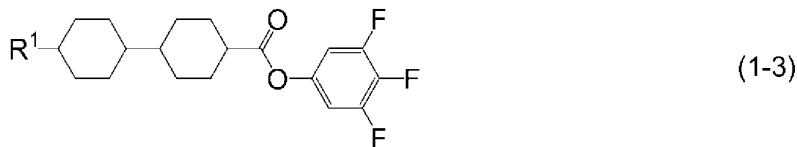
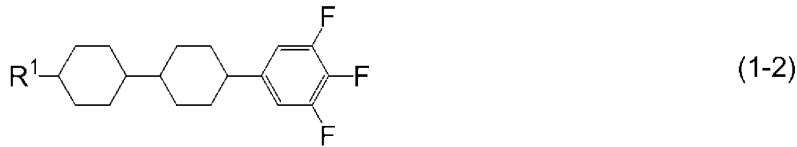


[0033]

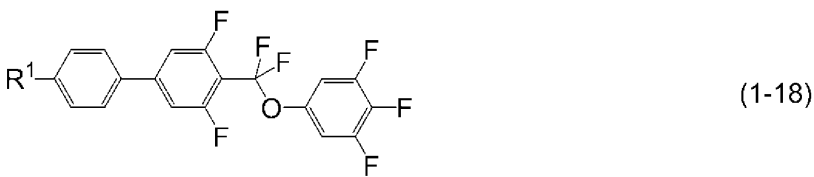
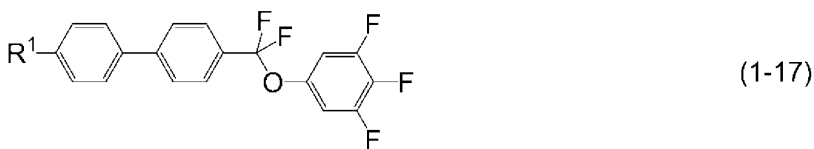
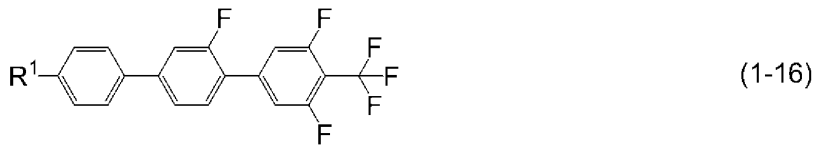
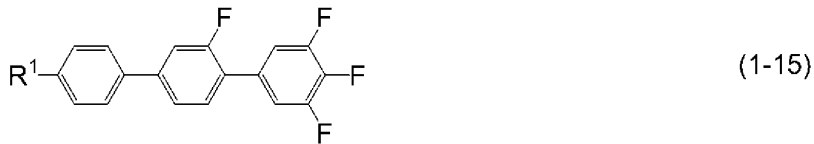
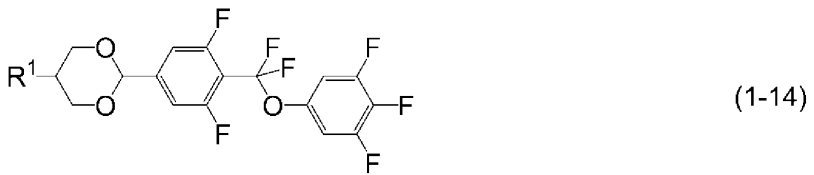
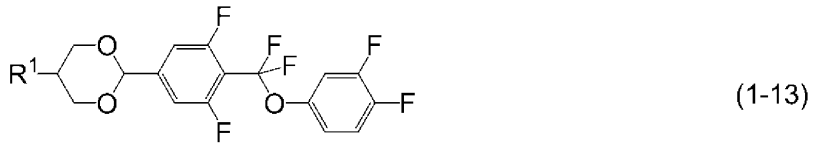
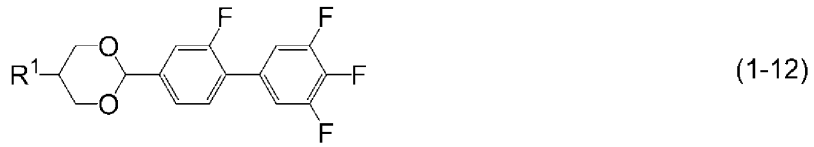
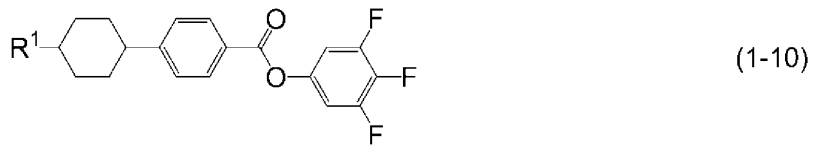
[0034] 식(1)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐이며; 환 A는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-

페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이며; Z^1 은, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 디플루오로메틸렌옥시이며; X^1 및 X^2 는 독립적으로, 수소 또는 불소이며; Y^1 은, 불소, 염소, 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐옥시이며; a는, 1, 2, 3, 또는 4이다.

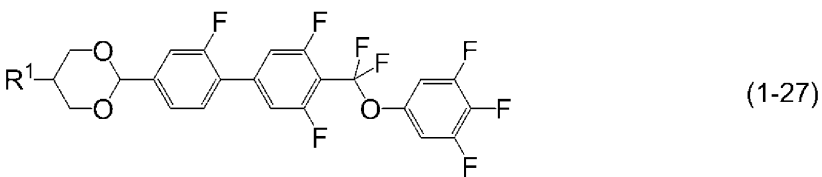
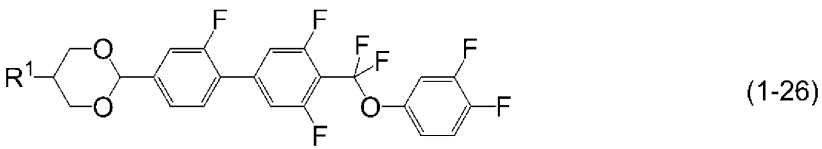
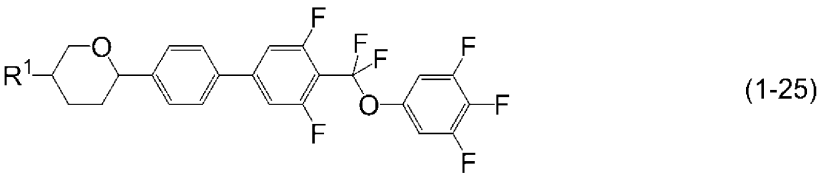
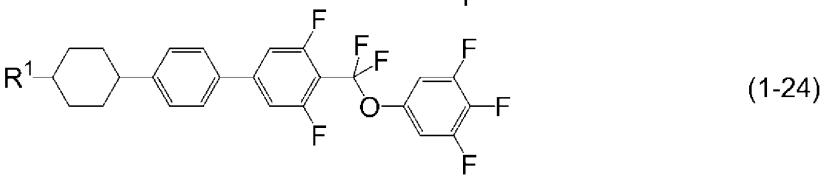
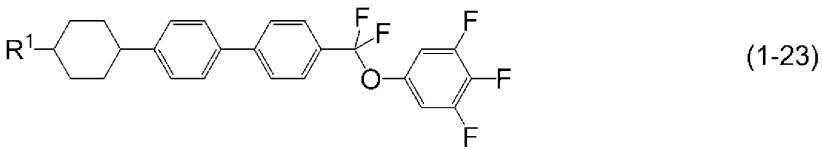
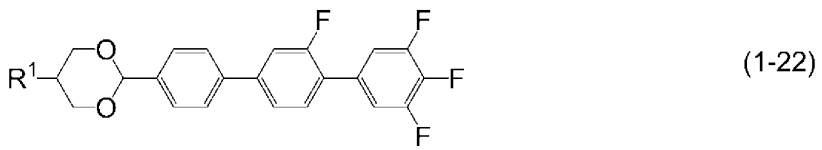
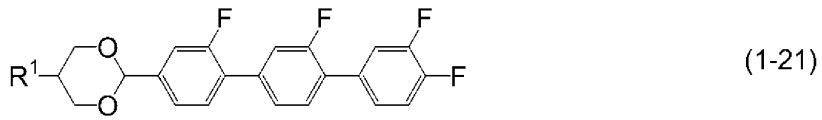
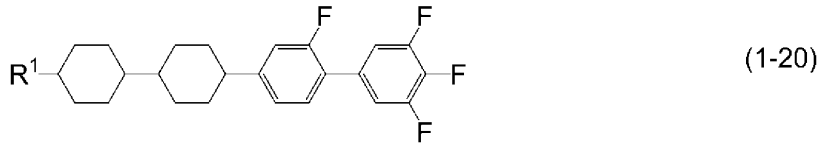
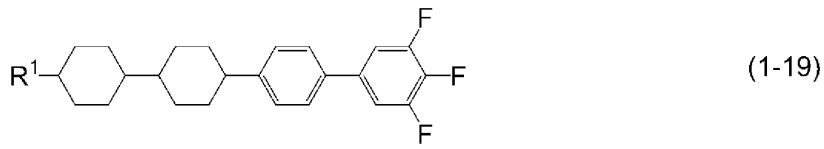
[0035] 항 2. 제1 성분이, 식(1-1)~식(1-34)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 항 1에 기재된 액정 표시 소자.



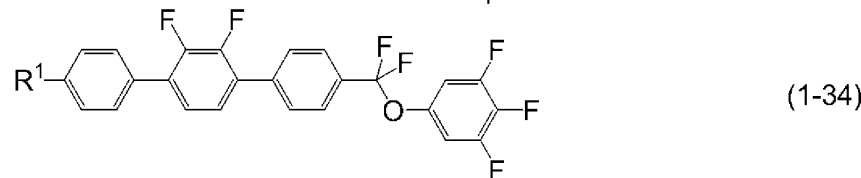
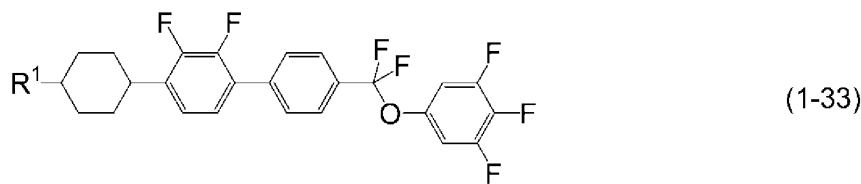
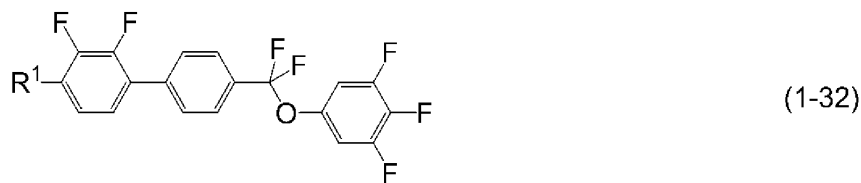
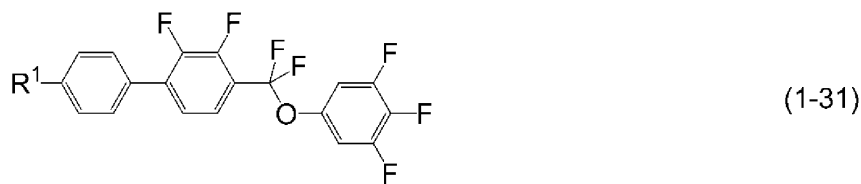
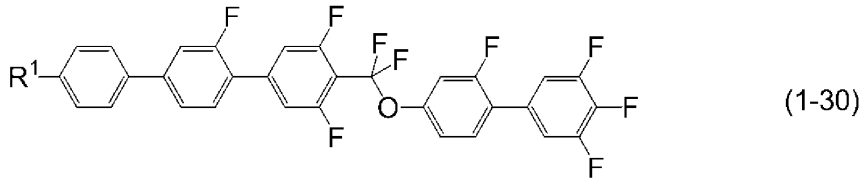
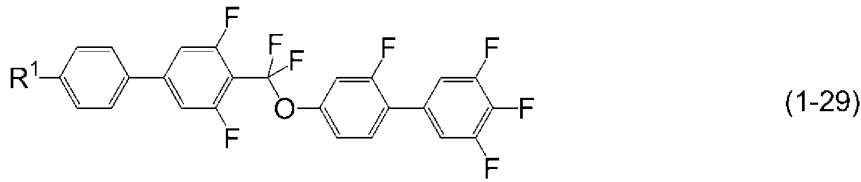
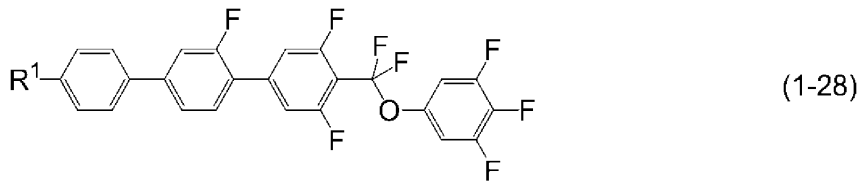
[0036]



[0037]



[0038]

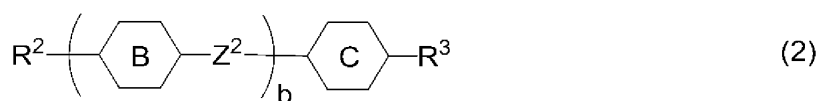


[0039]

[0040] 식(1-1)~식(1-34)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐이다.

[0041] 항 3. 액정 조성물의 중량을 기준으로, 제1 성분의 비율이 10 중량%~90 중량%의 범위인, 항 1 또는 2에 기재된 액정 표시 소자.

[0042] 항 4. 액정 조성물이, 제2 성분으로서 식(2)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 함유하는, 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



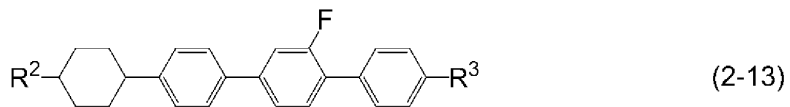
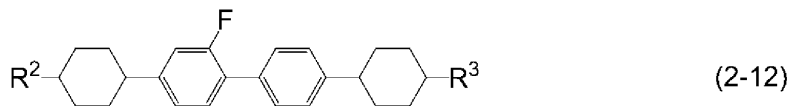
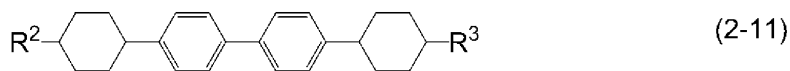
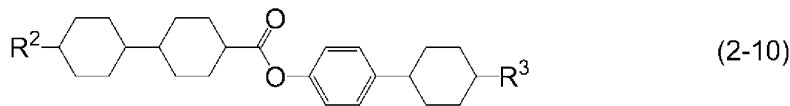
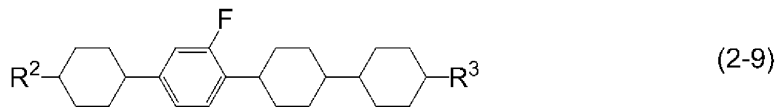
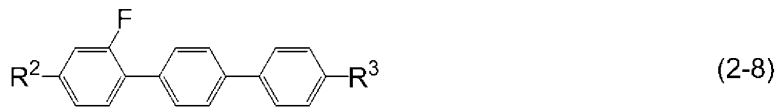
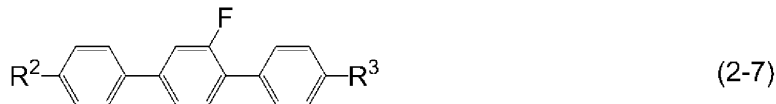
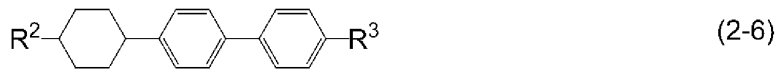
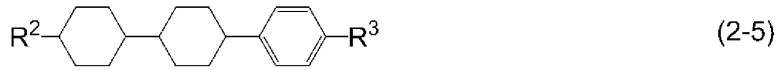
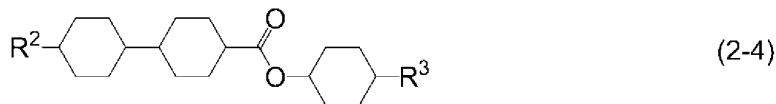
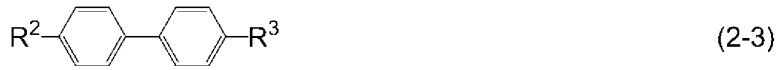
[0043]

[0044] 식(2)에 있어서, R² 및 R³는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐이며; 환 B 및 환 C는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌,

또는 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌이며; Z²는, 단결합, 에틸렌, 또는 카르보닐옥시이며; b는, 1, 2, 또는 3이다.

[0045]

항 5. 제2 성분이, 식(2-1)~식(2-13)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 항 4에 기재된 액정 표시 소자.



[0046]

[0047]

식(2-1)~식(2-13)에 있어서, R² 및 R³는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐이다.

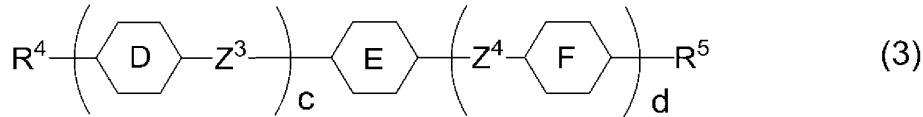
[0048]

항 6. 액정 조성물의 중량을 기준으로, 제2 성분의 비율이 10 중량%~90 중량%의 범위인, 항 4 또는 5에 기재된 액정 표시 소자.

[0049]

항 7. 액정 조성물이, 제3 성분으로서 식(3)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을

함유하는, 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



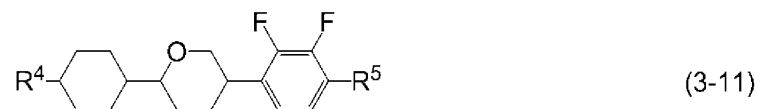
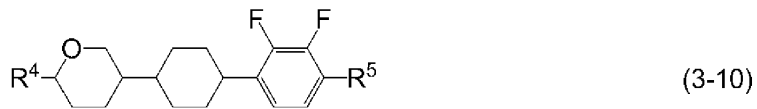
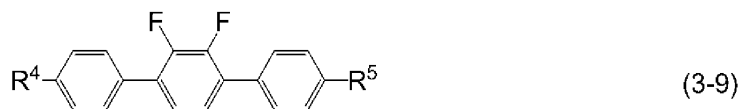
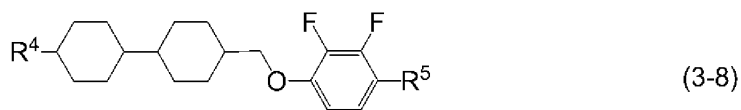
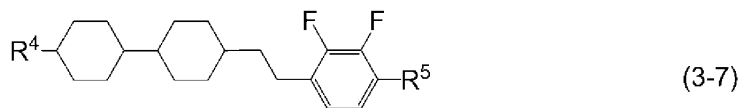
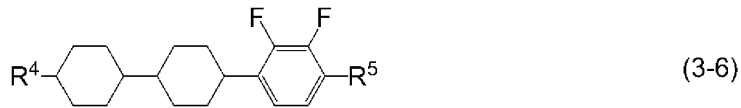
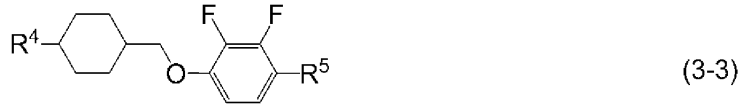
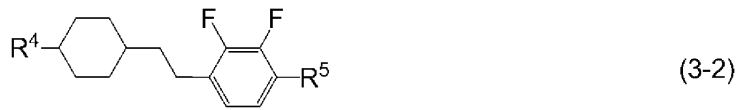
[0050]

[0051]

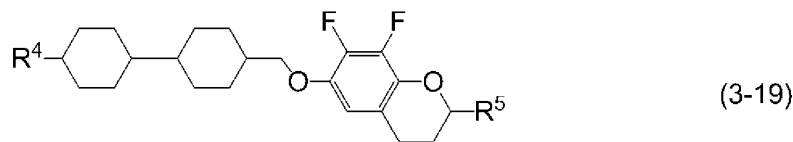
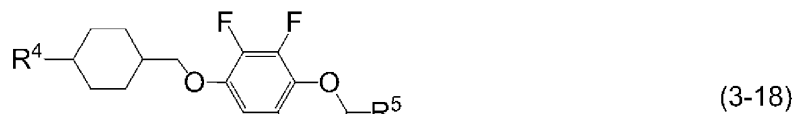
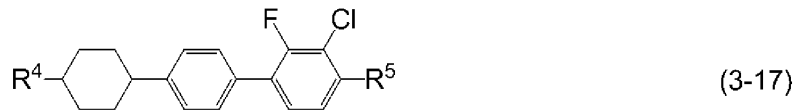
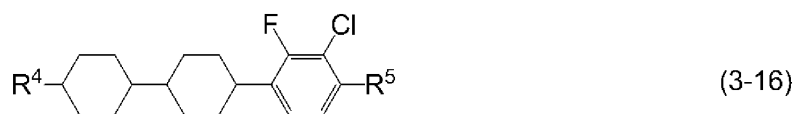
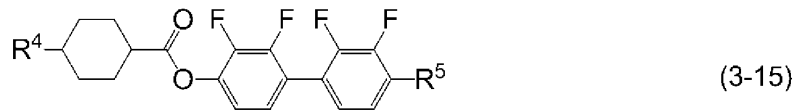
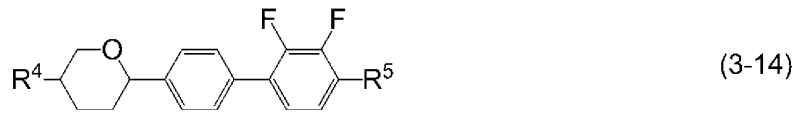
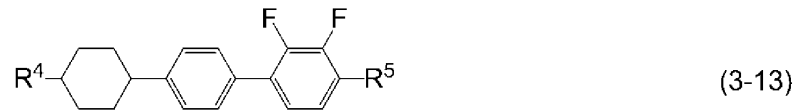
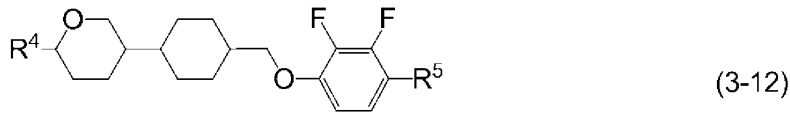
식(3)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 탄소수 2~12의 알케닐옥시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬이며; 환 D 및 환 F는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥세닐렌, 1,4-페닐렌, 적어도 1개의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이며; 환 E는, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2-클로로-3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-5-메틸-1,4-페닐렌, 3,4,5-트리플루오로나프탈렌-2,6-디일, 또는 7,8-디플루오로크로만-2,6-디일이며; Z³ 및 Z⁴는 독립적으로, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 메틸렌옥시이며; c는, 1, 2, 또는 3이며, d는, 0 또는 1이며; c와 d의 합은 3 이하이다.

[0052]

항 8. 제3 성분이, 식(3-1)~식(3-19)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물인, 항 7에 기재된 액정 표시 소자.



[0053]



[0054]

[0055] 식(3-1)~식(3-19)에 있어서, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 탄소수 2~12의 알케닐옥시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬이다.

[0056] 항 9. 액정 조성물의 중량을 기준으로, 제3 성분의 비율이 3 중량%~30 중량%의 범위인, 항 7 또는 8에 기재된 액정 표시 소자.

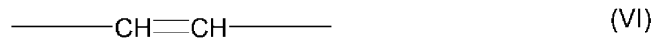
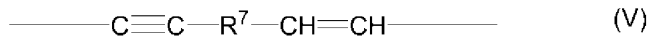
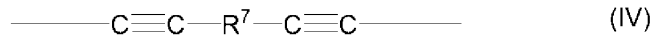
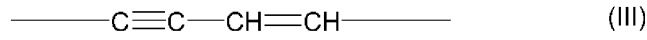
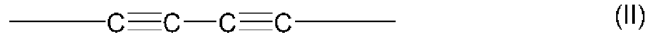
[0057] 항 10. 액정 배향막이, 광 반응성 기를 가지는 중합체를 함유하는, 항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.

[0058] 항 11. 중합체가, 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리아믹산 에스테르, 또는 이들의 혼합물인, 항 10에 기재된 액정 표시 소자.

[0059] 항 12. 중합체가, 아조벤젠 유도체, 스티벤 유도체, 톨란 유도체, 디페닐부타디인 유도체, 스피로피란 유도체, 스피로벤조피란 유도체, α-아릴-β-케토산 유도체, α-히드라조노-β-케토산 유도체, 칼콘 유도체, 아조 유도체, 벤질리텐프탈이미덴 유도체, 헤미티오인디고 유도체, 티오인디고 유도체, 스피로옥사진 유도체, 신남알데히드 유도체, 레티날 유도체, 플기드 유도체, 디아릴에텐 유도체, 폴리메틴계 화합물, 벤조티아졸리노스피로피란 유도체, 벤조키퍼란계 피로피란 유도체, 및 이들의 이성체 또는 헤테로 원자 치환체의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물로부터 유도되는, 항 10 또는 11에 기재된 액정 표시 소자.

[0060] 항 13. 중합체가, 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군으로부터 선택된 광 반응성 기를 가지는 화합물로부터

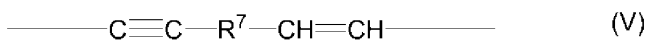
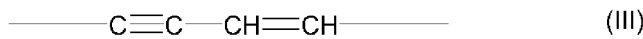
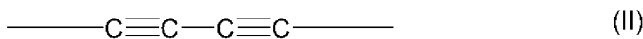
유도되는, 항 10 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



[0061]

[0062] 식(IV) 및 식(V)에 있어서, R⁷은 방향환을 가지는 2가의 유기기이다.

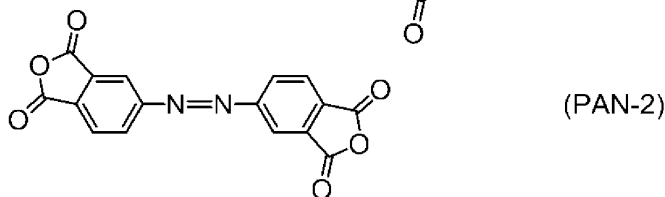
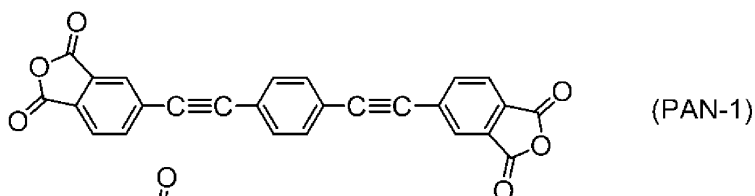
[0063] 항 14. 액정 배향막이, 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군으로부터 선택된 광 반응성 기를 가지는, 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 1개로부터 유도된 중합체를 함유하는, 항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



[0064]

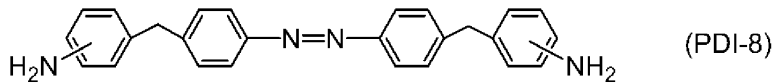
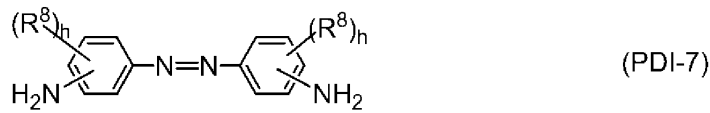
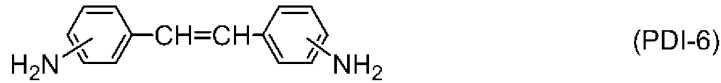
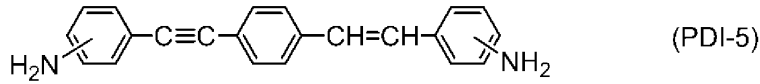
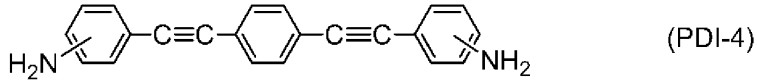
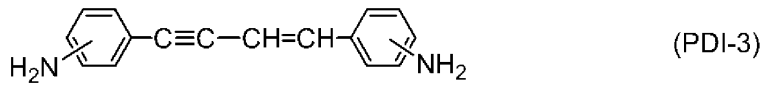
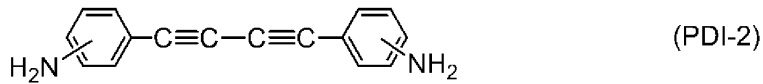
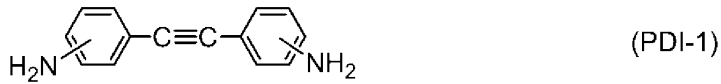
[0065] 식(IV) 및 식(V)에 있어서, R⁷은 방향환을 가지는 2가의 유기기이다.

[0066] 항 15. 액정 배향막이, 식(PAN-1) 또는 식(PAN-2)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 항 14에 기재된 액정 표시 소자.



[0067]

[0068] 항 16. 액정 배향막이, 식(PDI-1)~식(PDI-8)으로 표시되는 화합물로부터 선택된 적어도 1개의 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 항 14에 기재된 액정 표시 소자.



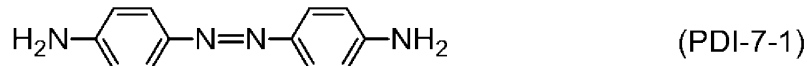
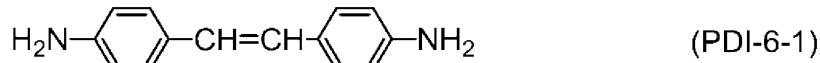
[0069]

[0070]

식(PDI-1)~식(PDI-8)에 있어서, 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; R⁸은, -CH₃, -OCH₃, -CF₃, 또는 -COOCH₃이며; h는, 0~2의 정수이다.

[0071]

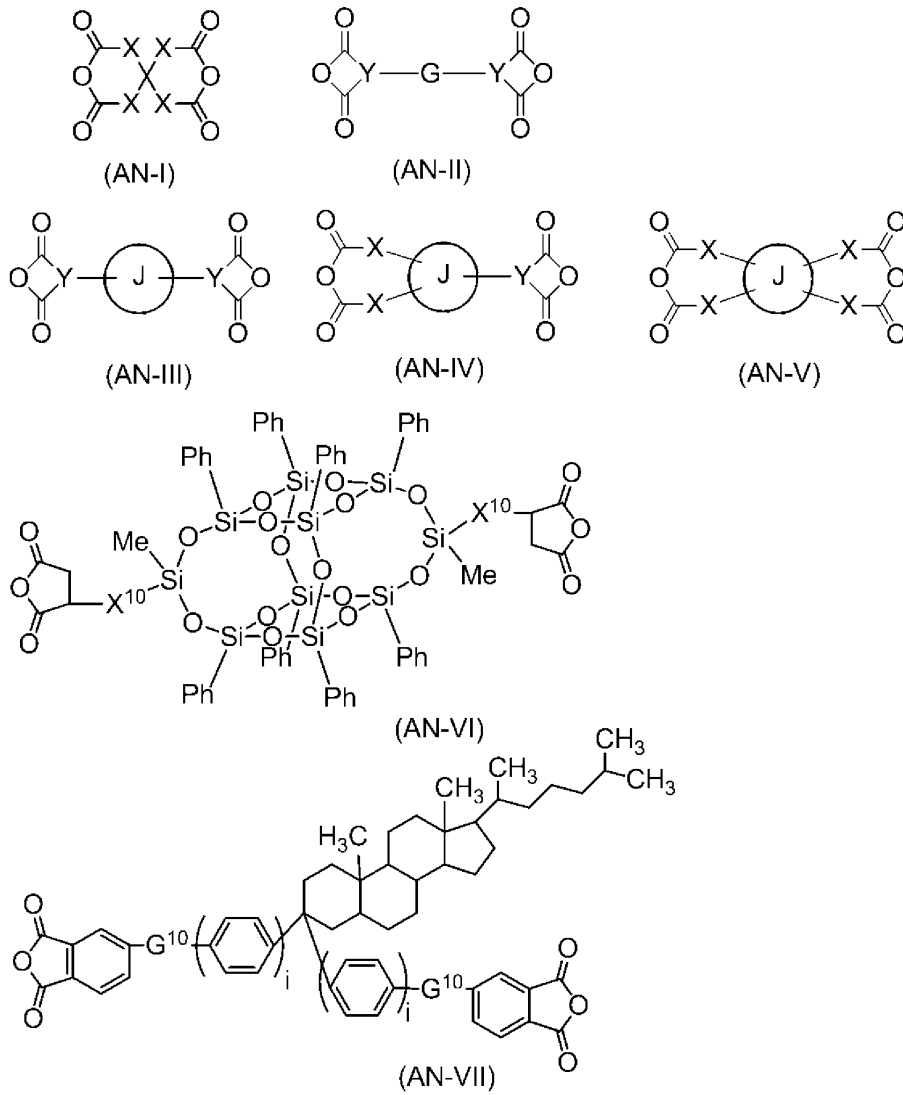
항 17. 액정 배향막이, 식(PDI-6-1) 또는 식(PDI-7-1)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 중합체를 함유하는, 항 14에 기재된 액정 표시 소자.



[0072]

[0073]

항 18. 액정 배향막이, 식(AN-I)~식(AN-VII)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 항 14 내지 17 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.

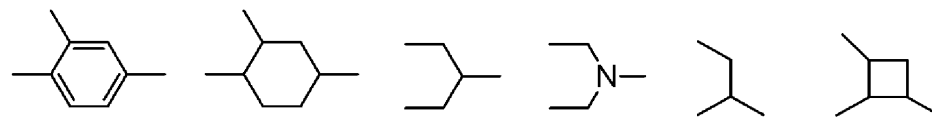


[0074]

[0075]

식(AN-I)~식(AN-VII)에 있어서, X는, 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이며; G는, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이며; Y는 하기 3개의 기의 군으로부터 선택된 1개이며:

[0076]

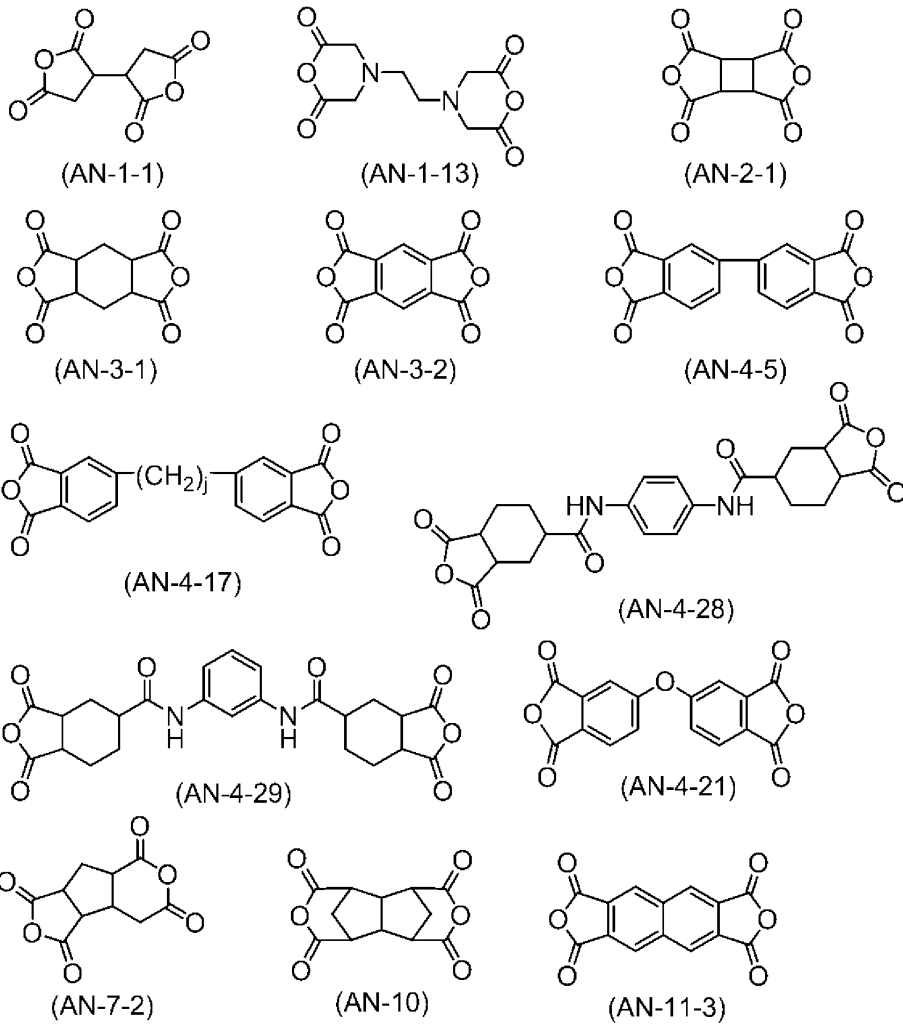


[0077]

이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 J는, 탄소수 3~10의 단환식 탄화수소의 기 또는 탄소수 6~30의 축합 다환식 탄화수소의 기이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는 메틸, 에틸 또는 페닐로 치환될 수도 있고, 환에 연결되어 있는 결합손은 환을 구성하는 어느 하나의 탄소에 연결되어 있고, 2개의 결합손이 동일한 탄소에 연결될 수도 있고; X^{10} 은, 탄소수 2~6의 알킬렌이며; Me는 메틸이며; Ph는 페닐이며; G^{10} 은, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, 또는 $-\text{OCO}-$ 이며; i는, 0 또는 1이다.

[0078]

항 19. 액정 배향막이, 식(AN-1-1), 식(AN-1-13), 식(AN-2-1), 식(AN-3-1), 식(AN-3-2), 식(AN-4-5), 식(AN-4-17), 식(AN-4-21), 식(AN-4-28), 식(AN-4-29), 식(AN-7-2), 식(AN-10), 및 식(AN-11-3)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 항 14 내지 17 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



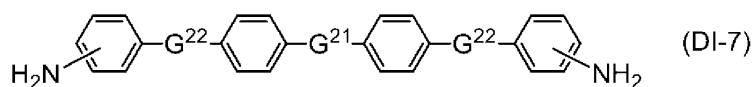
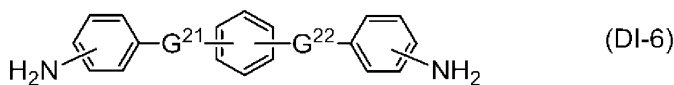
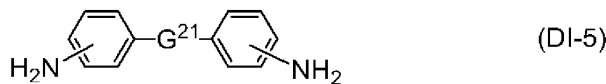
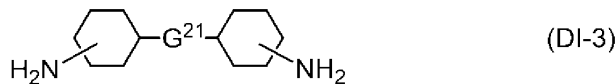
[0079]

[0080]

[0081]

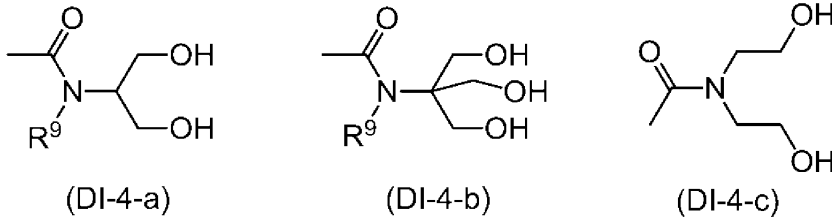
식(AN-4-17)에 있어서, j는, 1~12의 정수이다.

항 20. 액정 배향막이, 식(DI-1)~식(DI-15)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 항 14 내지 18 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



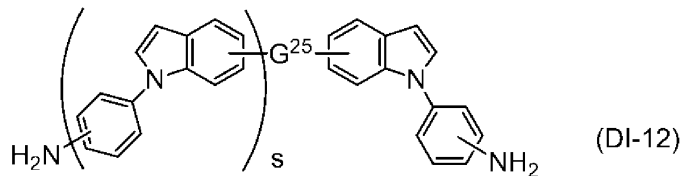
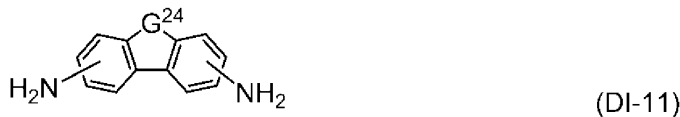
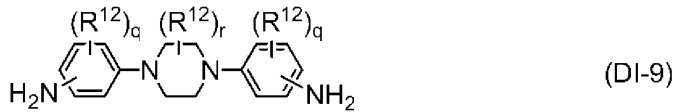
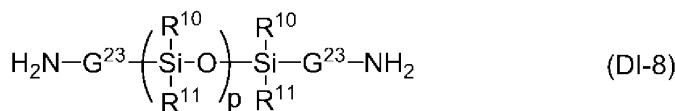
[0082]

[0083] 식(DI-1)~식(DI-7)에 있어서, k는, 1~12의 정수이며; G^{21} 은, 단결합, -NH-, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -CON(CH₃)-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_m-, -O-(CH₂)_m-O-, -N(CH₃)-(CH₂)_n-N(CH₃)-, 또는 -S-(CH₂)_m-S-이며; m은, 1~12의 정수이며; n은, 1~5의 정수이며; G^{22} 는, 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 탄소수 1~10의 알킬렌이며; 시클로hexan환 또는 벤젠환 중 적어도 1개의 수소는, 불소, -CH₃, -OH, -CF₃, -CO₂H, -CONH₂, 또는 벤질로 치환될 수도 있고, 또한 식(DI-4)에 있어서는, 벤젠환 중 적어도 1개의 수소는, 하기 식(DI-4-a)~식(DI-4-c)으로 치환될 수도 있고;



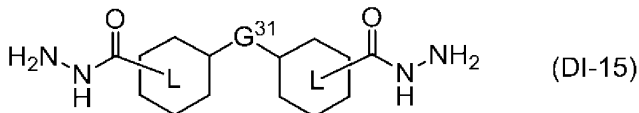
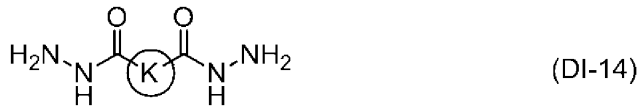
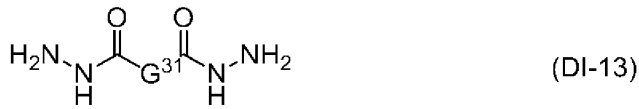
[0084]

[0085] R^9 는, 수소 또는 -CH₃이며; 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고, 시클로hexan환 또는 벤젠환으로의 -NH₂의 결합 위치는, G^{21} 또는 G^{22} 의 결합 위치를 제외한 어느 하나의 위치이다.



[0086]

[0087] 식(DI-8)~식(DI-12)에 있어서, R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬 또는 페닐이며; G^{23} 은, 탄소수 1~6의 알킬렌, 페닐렌, 또는 적어도 1개의 수소가 알킬로 치환된 페닐렌이며; p는, 1~10의 정수이며; R^{12} 는, 탄소수 1~5의 알킬, 탄소수 1~5의 알콕시 또는 염소이며; q는, 0~3의 정수이며; r은, 0~4의 정수이며; R^{13} 은, 수소, 탄소수 1~4의 알킬, 페닐, 또는 벤질이며; G^{24} 는, -CH₂- 또는 -NH-이며; G^{25} 는, 단결합, 탄소수 2~6의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이며; s는, 0 또는 1이며; 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; 벤젠환에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 벤젠환의 결합 위치 중 어느 하나의 위치이다.



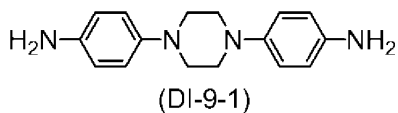
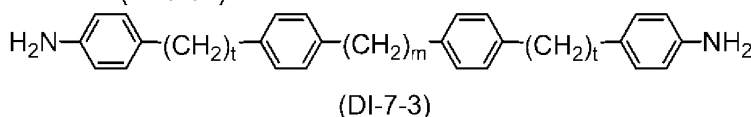
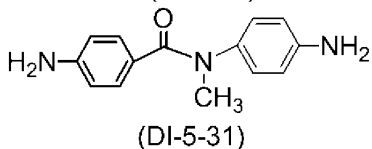
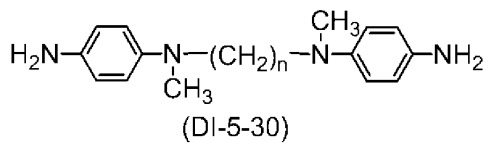
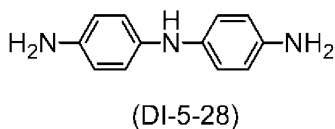
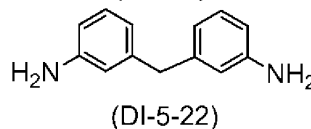
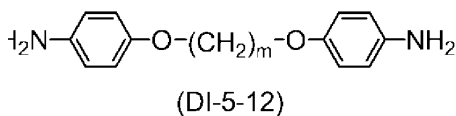
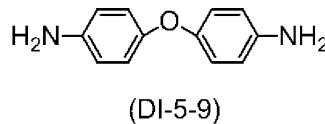
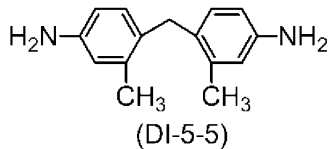
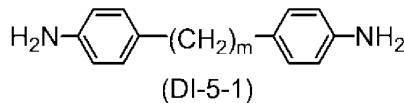
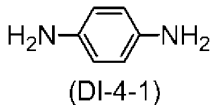
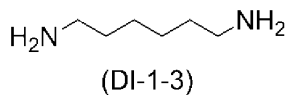
[0088]

[0089]

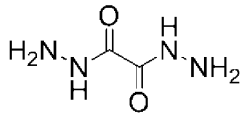
식(DI-13)~식(DI-15)에 있어서, G³¹은, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂-이며; 환 K는, 시클로헥산환, 벤젠환, 또는 나프탈렌환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 L은, 시클로헥산환, 또는 벤젠환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있다.

[0090]

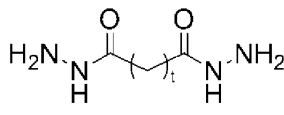
항 21. 액정 배향막이, 식(DI-1-3), 식(DI-4-1), 식(DI-5-1), 식(DI-5-5), 식(DI-5-9), 식(DI-5-12), 식(DI-5-22), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-5-31), 식(DI-7-3), 식(DI-9-1), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 및 식(DI-14-2)으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물을 더 사용하여 유도된 중합체를 함유하는, 항 14 내지 18 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.



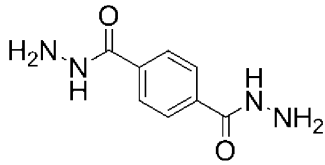
[0091]



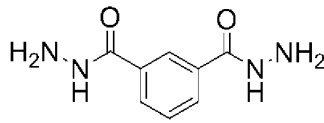
(DI-13-1)



(DI-13-2)



(DI-14-1)



(DI-14-2)

[0092]

[0093]

식(DI-1-3), 식(DI-4-1), 식(DI-5-1), 식(DI-5-5), 식(DI-5-9), 식(DI-5-12), 식(DI-5-22), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-5-31), 식(DI-7-3), 식(DI-9-1), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 및 식(DI-14-2)에 있어서, m은, 1~12의 정수이며; n은, 1~5의 정수이며; t는, 1 또는 2이다.

[0094]

항 22. 액정 표시 소자의 동작 모드가, TN 모드, ECB 모드, OCB 모드, IPS 모드, FFS 모드, PSA 모드, 또는 FPA 모드이며, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 항 1 내지 21 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.

[0095]

항 23. 액정 표시 소자의 동작 모드가 IPS 모드 또는 FFS 모드이며, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 항 1 내지 22 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자.

[0096]

항 24. 항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자에 사용되는, 액정 조성물.

[0097]

항 25. 25℃에서의 탄성 상수(K)가 13 pN 이상이며, 탄성 상수(K)와 점도(η)의 비가 0.8 nN/Pa·s(nm^2/s) 이상인, 항 24에 기재된 액정 조성물.

[0098]

항 26. 항 24 또는 25에 기재된 액정 조성물을 함유하고, 25℃에서의 플리커율이 0%~1%의 범위인 액정 표시 소자.

[0099]

항 27. 항 10 내지 21 중 어느 한 항에 기재된 액정 표시 소자에 사용되는, 액정 배향막.

[0100]

항 28. 25℃에서의 체적 저항율(ρ)이 $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 이상인, 항 27에 기재된 액정 배향막.

[0101]

항 29. 25℃에서의 유전율(ϵ)이 3~5의 범위인, 항 27에 기재된 액정 배향막.

[0102]

본 발명은, 하기의 항도 포함한다. (a) 광학 활성 화합물, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합성 화합물, 중합 개시제, 중합 금지제 등의 첨가물 중 적어도 1개를 더욱 함유하는 상기한 조성물. (b) 상기한 조성물을 함유하는 AM 소자. (c) 중합성 화합물을 더욱 함유하는 상기한 조성물, 및 이 조성물을 함유하는 고분자 지지 배향(PSA)형 AM 소자. (d) 상기한 조성물을 함유하고, 이 조성물 중의 중합성 화합물이 중합되어 있는, 고분자 지지 배향(PSA)형 AM 소자. (e) 상기한 조성물을 함유하고, 그리고 PC, TN, STN, ECB, OCB, IPS, VA, FFS, 또는 FPA의 모드를 가지는 소자. (f) 상기한 조성물을 함유하는 투과형 소자. (g) 상기한 조성물을, 네마틱상을 가지는 조성물로서의 사용. (h) 상기한 조성물에 광학 활성 화합물을 첨가함으로써 광학 활성인 조성물로서의 사용.

[0103]

본 발명의 액정 표시 소자에서의 액정 조성물을 하기 순서로 설명한다. 첫번째로, 조성물에서의 성분 화합물의 구성을 설명한다. 두번째로, 성분 화합물의 주요한 특성, 및 이 화합물이 조성물에 미치는 주요한 효과를 설명한다. 세번째로, 조성물에서의 성분의 조합, 성분의 바람직한 비율 및 그 근거를 설명한다. 네번째로, 성분 화합물의 바람직한 형태를 설명한다. 다섯번째로, 바람직한 성분 화합물을 나타낸다. 여섯번째로, 조성물에 첨가할 수도 있는 첨가물을 설명한다. 일곱번째로, 성분 화합물의 합성법을 설명한다. 여덟번째로, 조성물의 용도를 설명한다. 액정 배향막은, 하기 순서로 설명한다. 아홉번째로, 광 반응성 기를 가지는 폴리아미산 또는 그의 유도체, 및 광 반응성 기를 가지는 디아민을 설명한다. 열번째로, 그 외의 테트라카르본산 이무수물을 설명한다. 열한번째로, 그 외의 디아민을 설명한다. 열두번째로, 액정 배향제를 설명한다. 열세번째로, 액정 배향막을 설명한다.

[0104]

첫번째로, 조성물에서의 성분 화합물의 구성을 설명한다. 본 발명의 조성물은 조성물 A와 조성물 B로 분류된다.

조성물 A는, 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(3)로부터 선택된 화합물 외에, 그 외의 액정성 화합물, 첨가물 등을 더욱 함유할 수도 있다. 「그 외의 액정성 화합물」은, 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(3)과는 상이한 액정성 화합물이다. 이와 같은 화합물은, 특성을 더욱 조정할 목적으로 조성물에 혼합된다. 첨가물은, 광학 활성 화합물, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합성 화합물, 중합 개시제, 중합 금지제 등이다.

[0105] 조성물 B는, 실질적으로 화합물(1), 화합물(2) 및 화합물(3)로부터 선택된 화합물만으로 이루어진다. 「실질적으로」는, 조성물이 첨가물을 함유할 수도 있지만, 그 외의 액정성 화합물을 함유하지 않는 것을 의미한다. 조성물 B는 조성물 A와 비교하여 성분의 수가 적다. 비용을 저감하는 관점에서, 조성물 B는 조성물 A보다 바람직하다. 그 외의 액정성 화합물을 혼합함으로써 특성을 더욱 조정할 수 있는 관점에서, 조성물 A는 조성물 B보다 바람직하다.

[0106] 두번째로, 성분 화합물의 주요한 특성, 및 이 화합물이 조성물의 특성에 미치는 주요한 효과를 설명한다. 성분 화합물의 주요한 특성을 본 발명의 효과에 기초하여 표 2에 정리하여 나타내었다. 표 2의 기호에 있어서, L은 크거나 또는 높은 것을, M은 중간 정도의, S는 작거나 또는 낮은 것을 의미한다. 기호 L, M, S는, 성분 화합물의 사이의 정성적인 비교에 기초한 분류이며, 0(제로)는 값이 제로이거나, 또는 값이 거의 제로인 것을 의미한다.

[0107] [표 2] 화합물의 특성

특성	화합물(1)	화합물(2)	화합물(3)
상한 온도	S~L	S~L	S~M
점도	M~L	S~M	M
광학이방성	M~L	M~L	M~L
유전율이방성	S~L ¹⁾	0	M~L ²⁾
비저항	L	L	L

1) 유전율이방성의 값이 양이다. 2) 유전율이방성의 값은 음이며, 기호는 절대값의 대소를 나타냄.

[0108] [0109] 성분 화합물을 조성물에 혼합했을 때, 성분 화합물이 조성물의 특성에 미치는 주요한 효과는 다음과 같다. 화합물(1)은 유전율 이방성을 높인다. 화합물(2)은, 점도를 낮추거나, 또는 상한 온도를 높인다. 화합물(3)은 단축 방향에서의 유전율을 높인다.

[0110] 세번째로, 조성물에서의 성분의 조합, 성분 화합물의 바람직한 비율 및 그 근거를 설명한다. 조성물에서의 성분의 바람직한 조합은, 제1 성분+제2 성분, 제1 성분+제3 성분, 또는 제1 성분+제2 성분+제3 성분이다. 더욱 바람직한 조합은, 제1 성분+제2 성분 또는 제1 성분+제2 성분+제3 성분이다.

[0111] 제1 성분의 바람직한 비율은, 유전율 이방성을 높이기 위하여 약 10 중량% 이상이며, 하한 온도를 낮추기 위하여, 또는 점도를 낮추기 위하여 약 90 중량% 이하이다. 더욱 바람직한 비율은 약 15 중량%~약 75 중량%의 범위이다. 특히 바람직한 비율은 약 20 중량%~약 65 중량%의 범위이다.

[0112] 제2 성분의 바람직한 비율은, 상한 온도를 높이기 위하여, 또는 점도를 낮추기 위하여 약 10 중량% 이상이며, 유전율 이방성을 높이기 위하여 약 90 중량% 이하이다. 더욱 바람직한 비율은 약 20 중량%~약 85 중량%의 범위이다. 특히 바람직한 비율은 약 30 중량%~약 80 중량%의 범위이다.

[0113] 제3 성분의 바람직한 비율은, 유전율 이방성을 높이기 위하여 약 3 중량% 이상이며, 하한 온도를 낮추기 위하여 약 30 중량% 이하이다. 더욱 바람직한 비율은 약 3 중량%~약 25 중량%의 범위이다. 특히 바람직한 비율은 약 5 중량%~약 20 중량%의 범위이다.

[0114] 네번째로, 성분 화합물의 바람직한 형태를 설명한다. 할로젠은, 불소, 염소, 브롬, 및 요오드이다. 바람직한 할로젠은 불소 또는 염소이며, 더욱 바람직한 할로젠은 불소이다. 알킬은, 직쇄형 또는 분지형이며, 환형 알킬을 포함하지 않는다. 직쇄형 알킬은, 분지형 알킬보다 바람직하다. 전술한 사항은, 알콕시, 알케닐 등의 말단기에 대해서도 마찬가지로 마찬가지이다.

[0115] 식(1)~식(3)에 있어서, R¹은, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 탄소수 2~12의 알케닐이다. 바람직한 R¹은, 자외선 또는 열에 대한 안정성을 높이기 위하여, 탄소수 1~12의 알킬이다. R² 및 R³는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치

환된 탄소수 1~12의 알킬, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐이다. 바람직한 R^2 또는 R^3 는, 점도를 낮추기 위하여, 탄소수 2~12의 알케닐이며, 안정성을 높이기 위하여 탄소수 1~12의 알킬이다. R^4 및 R^5 는 독립적으로, 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시, 탄소수 2~12의 알케닐, 탄소수 2~12의 알케닐옥시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬이다. 바람직한 R^4 또는 R^5 는, 안정성을 높이기 위하여 탄소수 1~12의 알킬이며, 유전율 이방성을 높이기 위하여 탄소수 1~12의 알콕시이다.

[0116] 바람직한 알킬은, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 또는 옥틸이다. 더욱 바람직한 알킬은, 점도를 낮추기 위하여 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 또는 헵틸이다.

[0117] 바람직한 알콕시는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실 옥시, 또는 헵틸옥시이다. 점도를 낮추기 위하여, 더욱 바람직한 알콕시는, 메톡시 또는 에톡시이다.

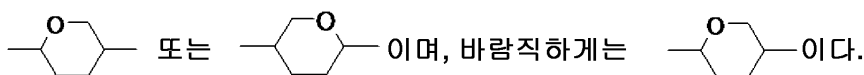
[0118] 바람직한 알케닐은, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 1-헥세닐, 2-헥세닐, 3-헥세닐, 4-헥세닐, 또는 5-헥세닐이다. 더욱 바람직한 알케닐은, 점도를 낮추기 위하여 비닐, 1-프로페닐, 3-부테닐, 또는 3-펜테닐이다. 이들 알케닐에서의 $-CH=CH-$ 의 바람직한 입체 배치는, 2중 결합의 위치에 의존한다. 점도를 낮추기 위하여 또는 그 외의 목적으로 1-프로페닐, 1-부테닐, 1-펜테닐, 1-헥세닐, 3-펜테닐, 3-헥세닐과 같은 알케닐에 있어서는 트랜스가 바람직하다. 2-부테닐, 2-펜테닐, 2-헥세닐과 같은 알케닐에 있어서는 시스가 바람직하다.

[0119] 바람직한 알케닐옥시는, 비닐옥시, 알릴옥시, 3-부테닐옥시, 3-펜테닐옥시, 또는 4-펜테닐옥시이다. 점도를 낮추기 위하여, 더욱 바람직한 알케닐옥시는, 알릴옥시 또는 3-부테닐옥시이다.

[0120] 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 알킬의 바람직한 예는, 플루오로메틸, 2-플루오로에틸, 3-플루오로프로필, 4-플루오로부틸, 5-플루오로펜틸, 6-플루오로헥실, 7-플루오로헵틸, 또는 8-플루오로옥틸이다. 더욱 바람직한 예는, 유전율 이방성을 높이기 위하여 2-플루오로에틸, 3-플루오로프로필, 4-플루오로부틸, 또는 5-플루오로펜틸이다.

[0121] 적어도 1개의 수소가 할로젠으로 치환된 알케닐의 바람직한 예는, 2,2-디플루오로 비닐, 3,3-디플루오로-2-프로페닐, 4,4-디플루오로-3-부테닐, 5,5-디플루오로-4-펜테닐, 또는 6,6-디플루오로-5-헥세닐이다. 더욱 바람직한 예는, 점도를 낮추기 위하여 2,2-디플루오로 비닐 또는 4,4-디플루오로-3-부테닐이다.

[0122] 환 A는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이다. 바람직한 환 A는, 광학 이방성을 높이기 위하여 1,4-페닐렌 또는 2-플루오로-1,4-페닐렌이다. 환 B 및 환 C는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 또는 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌이다. 바람직한 환 B 또는 환 C는, 점도를 낮추기 위하여 1,4-시클로헥실렌이며, 또는 광학 이방성을 높이기 위하여 1,4-페닐렌이다. 환 D 및 환 F는 독립적으로, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥세닐렌, 1,4-페닐렌, 적어도 1개의 수소가 불소 또는 염소로 치환된 1,4-페닐렌, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일이다. 바람직한 환 D 또는 환 F는, 점도를 낮추기 위하여 1,4-시클로헥실렌이며, 유전율 이방성을 높이기 위하여 테트라하이드로피란-2,5-디일이며, 광학 이방성을 높이기 위하여 1,4-페닐렌이다. 환 E는, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2-클로로-3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-5-메틸-1,4-페닐렌, 3,4,5-트리플루오로나프탈렌-2,6-디일, 또는 7,8-디플루오로코로만-2,6-디일이다. 바람직한 환 E는, 유전율 이방성을 높이기 위하여 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌이다. 1,4-시클로헥실렌에 대한 입체 배치는, 상한 온도를 높이기 위하여 시스보다 트랜스가 바람직하다. 테트라하이드로피란-2,5-디일은,

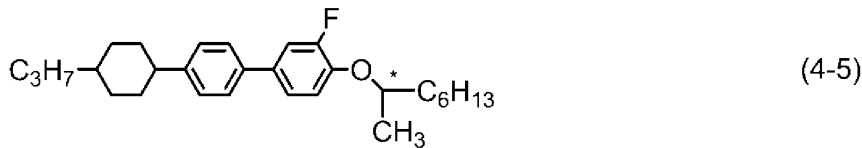
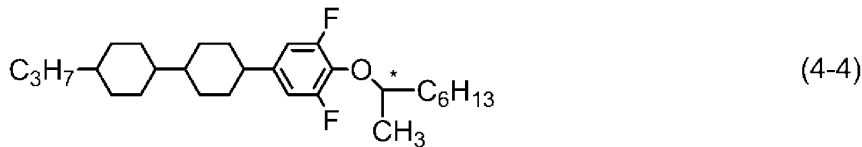
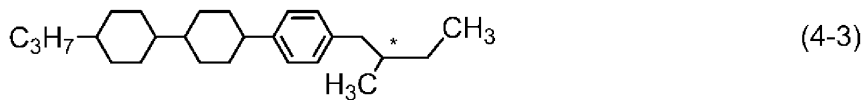
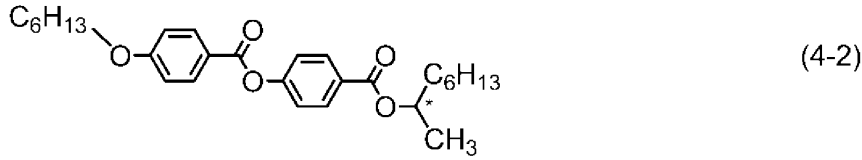
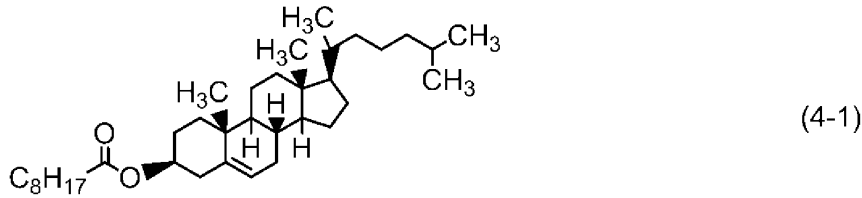


[0123]

[0124] Z^1 은, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 디플루오로메틸렌옥시이다. 바람직한 Z^1 은, 점도를 낮추기 위하여 단결합이며, 유전율 이방성을 높이기 위하여 디플루오로메틸렌옥시이다. Z^2 는, 단결합, 에틸렌, 또는 카르보닐옥시이다. 바람직한 Z^2 는, 점도를 낮추기 위하여 단결합이다. Z^3 및 Z^4 는 독립적으로, 단결합, 에틸렌, 카르보닐옥시, 또는 메틸렌옥시이다. 바람직한 Z^3 또는 Z^4 는, 점도를 낮추기 위하여 단결합이며, 유전율 이방성

을 높이기 위하여 메틸렌옥시이다.

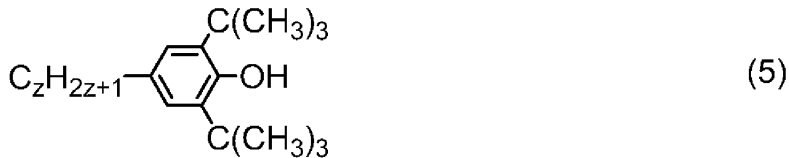
- [0125] X^1 및 X^2 는 독립적으로, 수소 또는 불소이다. 바람직한 X^1 또는 X^2 는, 유전율 이방성을 높이기 위하여 불소이다.
- [0126] Y^1 은, 불소, 염소, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알킬, 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 1~12의 알콕시, 또는 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 탄소수 2~12의 알케닐옥시이다. 바람직한 Y^1 은, 하한 온도를 낮추기 위하여 불소이다.
- [0127] 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 알킬의 바람직한 예는, 트리플루오로메틸이다. 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 알콕시의 바람직한 예는, 트리플루오로메톡시이다. 적어도 1개의 수소가 할로겐으로 치환된 알케닐옥시의 바람직한 예는, 트리플루오로비닐옥시이다.
- [0128] a는, 1, 2, 3, 또는 4이다. 바람직한 a는, 하한 온도를 낮추기 위하여 2이며, 유전율 이방성을 높이기 위하여 3이다. b는, 1, 2, 또는 3이다. 바람직한 b는, 점도를 낮추기 위하여 1이며, 상한 온도를 높이기 위하여 2 또는 3이다. c는, 1, 2, 또는 3이며, d는, 0 또는 1이며, c와 d의 합은 3 이하이다. 바람직한 c는 점도를 낮추기 위하여 1이며, 상한 온도를 높이기 위하여 2 또는 3이다. 바람직한 d는 점도를 낮추기 위하여 0이며, 하한 온도를 낮추기 위하여 1이다.
- [0129] 다섯번째로, 바람직한 성분 화합물을 나타낸다. 제1 성분은, 유전율 이방성이 양으로 큰 화합물(1)이다. 바람직한 화합물(1)은, 항 2에 기재된 화합물(1-1)~화합물(1-34)이다. 소자의 플리커율을 낮추는 관점에서 바람직한 화합물은, 다음과 같다. 단결합 또는 디플루오로메틸렌옥시를 가지는 화합물은, 에틸렌 또는 카르보닐옥시를 가지는 화합물보다 바람직하다. 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라하이드로피란-2,5-디일을 가지는 화합물은, 1,4-시클로헥실렌을 가지는 화합물보다 바람직하다. 이들 화합물에 있어서, 제1 성분 중 적어도 1개가, 화합물(1-12), 화합물(1-14), 화합물(1-15), 화합물(1-17), 화합물(1-18), 화합물(1-23), 화합물(1-27), 화합물(1-28), 또는 화합물(1-29)인 것이 바람직하다. 제1 성분 중 적어도 2개가, 화합물(1-12) 및 화합물(1-15), 화합물(1-14) 및 화합물(1-27), 화합물(1-18) 및 화합물(1-24), 화합물(1-18) 및 화합물(1-28), 화합물(1-24) 및 화합물(1-28), 또는 화합물(1-28) 및 화합물(1-29)의 조합인 것이 바람직하다.
- [0130] 제2 성분은, 유전율 이방성이 작은 화합물(2)이다. 바람직한 화합물(2)은, 항 5에 기재된 화합물(2-1)~화합물(2-13)이다. 이들 화합물에 있어서, 제2 성분 중 적어도 1개가, 화합물(2-1), 화합물(2-3), 화합물(2-5), 화합물(2-6), 또는 화합물(2-7)인 것이 바람직하다. 제2 성분 중 적어도 2개가, 화합물(2-1) 및 화합물(2-3), 또는 화합물(2-1) 및 화합물(2-5)의 조합인 것이 바람직하다.
- [0131] 제3 성분은, 유전율 이방성이 음으로 큰 화합물(3)이다. 바람직한 화합물(3)은, 항 8에 기재된 화합물(3-1)~화합물(3-19)이다. 이들 화합물에 있어서, 제3 성분 중 적어도 1개가, 화합물(3-1), 화합물(3-3), 화합물(3-4), 화합물(3-6), 화합물(3-8), 또는 화합물(3-13)인 것이 바람직하다. 제3 성분 중 적어도 2개가, 화합물(3-1) 및 화합물(3-6), 화합물(3-1) 및 화합물(3-13), 화합물(3-3) 및 화합물(3-6), 화합물(3-3) 및 화합물(3-13), 화합물(3-4) 및 화합물(3-6), 또는 화합물(3-4) 및 화합물(3-8)의 조합인 것이 바람직하다.
- [0132] 여섯번째로, 조성물에 첨가할 수도 있는 첨가물을 설명한다. 이와 같은 첨가물은, 광학 활성 화합물, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합성 화합물, 중합 개시제, 중합 금지제 등이다. 액정 분자에 나선 구조를 유도하여 비틀림 각을 부여할 목적으로 광학 활성 화합물이 조성물에 첨가된다. 이와 같은 화합물의 예는, 화합물(4-1)~화합물(4-5)이다. 광학 활성 화합물의 바람직한 비율은 약 5 중량% 이하이다. 더욱 바람직한 비율은 약 0.01 중량%~약 2 중량%의 범위이다.



[0133]

[0134]

소자를 장시간 사용한 후, 실온에서 뿐만아니라 상한 온도에 가까운 온도에서도 큰 전압 유지율을 유지하기 위하여, 산화 방지제가 조성물에 첨가된다. 산화 방지제의 바람직한 예는, z가 1~9의 정수인 화합물(5) 등이다.



[0135]

[0136]

화합물(5)에 있어서, 바람직한 z는, 1, 3, 5, 7, 또는 9이다. 더욱 바람직한 z는 7이다. z가 7인 화합물(5)은, 휘발성이 작으므로, 소자를 장시간 사용한 후, 실온에서 뿐만아니라 상한 온도에 가까운 온도에서도 큰 전압 유지율을 유지하는 데 유효하다. 산화 방지제의 바람직한 비율은, 이 효과를 얻기 위하여 약 50 ppm 이상이며, 상한 온도를 낮추지 않기 위하여, 또는 하한 온도를 높이지 않기 위하여 약 600 ppm 이하이다. 더욱 바람직한 비율은, 약 100 ppm~약 300 ppm의 범위이다.

[0137]

자외선 흡수제의 바람직한 예는, 벤조페논 유도체, 벤조에이트 유도체, 트리아졸 유도체 등이다. 입체 장애가 있는 아민과 같은 광 안정제도 또한 바람직하다. 이들 흡수제나 안정제에서의 바람직한 비율은, 이 효과를 얻기 위하여 약 50 ppm 이상이며, 상한 온도를 낮추지 않기 위하여, 또는 하한 온도를 높이지 않기 위하여, 약 10000 ppm 이하이다. 더욱 바람직한 비율은 약 100 ppm~약 10000 ppm의 범위이다.

[0138]

GH(guest host) 모드의 소자에 적합시키기 위하여, 아조계 색소, 안트라퀴논계 색소 등과 같은 2색성 색소(dichroic dye)가 조성물에 첨가된다. 색소의 바람직한 비율은, 약 0.01 중량%~약 10 중량%의 범위이다. 거품을 방지하기 위하여, 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일 등의 소포제가 조성물에 첨가된다. 소포제의 바람직한 비율은, 이 효과를 얻기 위하여 약 1 ppm 이상이며, 표시 불량을 방지하기 위하여 약 1000 ppm 이하이다. 더욱 바람직한 비율은, 약 1 ppm~약 500 ppm의 범위이다.

[0139]

고분자 지지 배향(PSA)형 소자에 적합시키기 위하여 중합성 화합물이 조성물에 첨가된다. 중합성 화합물의 바람직한 예는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 화합물, 비닐옥시 화합물, 프로페닐에테르, 에폭시 화합물(옥

시란, 옥세탄), 비닐케톤 등의 중합 가능한 기를 가지는 화합물이다. 더욱 바람직한 예는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 유도체이다. 중합성 화합물의 바람직한 비율은, 그 효과를 얻기 위하여, 약 0.05 중량% 이상이며, 표시 불량을 방지하기 위하여 약 10 중량% 이하이다. 더욱 바람직한 비율은, 약 0.1 중량%~약 2 중량%의 범위이다. 중합성 화합물은 자외선 조사에 의해 중합한다. 광중합 개시제 등의 개시제의 존재 하에서 중합시킬 수도 있다. 중합을 위한 적절한 조건, 개시제의 적절한 타입, 및 적절한 양은, 당업자에게는 기지(既知)이며, 문헌에 기재되어 있다. 예를 들면, 광 개시제인 Irgacure651(등록상표; BASF), Irgacure184(등록상표; BASF), 또는 Darocur1173(등록상표; BASF)이 라디칼 중합에 대하여 적절하다. 광중합 개시제의 바람직한 비율은, 중합성 화합물의 중량을 기준으로 약 0.1 중량%~약 5 중량%의 범위이다. 더욱 바람직한 비율은, 약 1 중량%~약 3 중량%의 범위이다.

[0140] 중합성 화합물을 보관할 때, 중합을 방지하기 위해 중합 금지제를 첨가할 수도 있다. 중합성 화합물은, 통상은 중합 금지제를 제거하지 않은 채 조성물에 첨가된다. 중합 금지제의 예는, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논과 같은 하이드로퀴논 유도체, 4-tert-부틸카테콜, 4-메톡시페놀, 페노티아진 등이다.

[0141] 일곱번째로, 성분 화합물의 합성법을 설명한다. 이들 화합물은 기지의 방법에 의해 합성할 수 있다. 합성법을 예시한다. 화합물(1-2) 및 화합물(1-8)은, 일본공개특허 평2-233626호 공보에 기재된 방법으로 합성한다. 화합물(2-1)은, 일본공개특허 소59-176221호 공보에 기재된 방법으로 합성한다. 화합물(3-1) 및 화합물(3-6)은, 일본특표 평2-503441호 공보에 기재된 방법으로 합성한다. 식(5)의 z가 1인 화합물은, 알드리치(Sigma-Aldrich Corporation)로부터 입수할 수 있다. z가 7인 화합물(5) 등은, 미국 특허 3660505호 명세서에 기재된 방법에 의해 합성한다.

[0142] 합성법을 기재하지 않은 화합물은, 오가닉·신세시스(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc), 오가닉·리액션즈(Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc), 콤프리헨시브·오가닉·신세시스(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press), 신실험 화학 강좌(마루젠) 등의 서적에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다. 조성물은, 이와 같이 하여 얻은 화합물로부터 공지의 방법에 의해 조제된다. 예를 들면, 성분 화합물을 혼합하고, 그리고 가열에 의해 서로 용해시킨다.

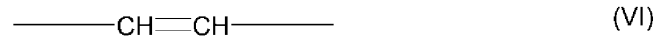
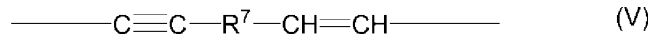
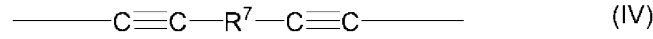
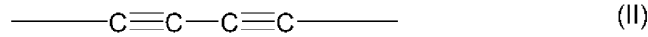
[0143] 여덟번째로, 조성물의 용도를 설명한다. 이 조성물은 주로, 약 -10℃ 이하의 하한 온도, 약 70℃ 이상의 상한 온도, 그리고, 약 0.07~약 0.20의 범위의 광학 이방성을 가진다. 이 조성물을 함유하는 소자는 큰 전압 유지율을 가진다. 이 조성물은 AM 소자에 적합하다. 이 조성물은 투과형 AM 소자에 특히 적합하다. 성분 화합물의 비율을 제어함으로써, 또는 그 외의 액정성 화합물을 혼합함으로써, 약 0.08~약 0.25의 범위의 광학 이방성을 가지는 조성물을 조제할 수도 있다. 이 방법에 의해 약 0.10~약 0.30의 범위의 광학 이방성을 가지는 조성물을 조제할 수도 있다. 이 조성물은, 네마틱상을 가지는 조성물로서의 사용이 가능하며, 광학 활성 화합물을 첨가함으로써 광학 활성인 조성물로서의 사용이 가능하다.

[0144] 이 조성물은 AM 소자로의 사용이 가능하다. 또한 PM 소자로의 사용도 가능하다. 이 조성물은, PC, TN, STN, ECB, OCB, IPS, FFS, VA, FPA 등의 모드를 가지는 AM 소자 또는 PM 소자로의 사용이 가능하다. TN, OCB, IPS, 또는 FFS의 모드를 가지는 AM 소자로의 사용은 특히 바람직하다. IPS 모드 또는 FFS 모드를 가지는 AM 소자에 있어서, 전압이 무인가일 때, 액정 분자의 배열이 유리 기판에 대하여 평행할 수도 있고, 또는 수직일 수도 있다. 이들 소자가 반사형, 투과형 또는 반투과형이라도 된다. 투과형의 소자로의 사용은 바람직하다. 비결정 실리콘-TFT 소자 또는 다결정 실리콘-TFT 소자로의 사용도 가능하다. 이 조성물을 마이크로 캡슐화하여 제작한 NCAP(nematic curvilinear aligned phase)형 소자나, 조성물 중에 3차원의 그물눈형 고분자를 형성한 PD(polymer dispersed)형 소자에도 사용할 수 있다.

[0145] 아홉번째로, 광 반응성 기를 가지는 폴리아믹산 또는 그의 유도체, 및 광 반응성 기를 가지는 디아민을 설명한다. 바람직한 액정 배향막은, 광 반응성 기를 가지는 중합체를 함유하는 액정 배향제로부터 조제된다. 바람직한 광 반응성 기는, 아조벤젠 유도체, 스티벤 유도체, 톨란 유도체, 디페닐부타디인 유도체, 스피로피란 유도체, 스피로벤조피란 유도체, α-아릴-β-케토산 유도체, α-히드라조노-β-케토산 유도체, 칼콘 유도체, 아조 유도체, 벤질리텐프탈이미덴 유도체, 헤미티오인디고 유도체, 티오인디고 유도체, 스피로옥사진 유도체, 신남알데히드 유도체, 레티날 유도체, 플기드 유도체, 디아릴에텐 유도체, 폴리메틴계 화합물, 벤조티아졸리노스피로피란 유도체, 벤조키퍼피란계 피로피란 유도체, 및 이들의 이성체 또는 헤테로 원자 치환체의 군으로부터 선택된 적어도 1개의 화합물로부터 유도된 기이다. 헤테로 원자 치환체란, 적어도 1개의 탄소 원자가 헤테로 원자로 치환된 화합물이다.

[0146] 광 반응성 기를 가지는 폴리아믹산 또는 그의 유도체는, 예를 들면, 하기 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군

으로부터 선택된 적어도 1개의 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물 또는 디아민 중 적어도 1개를 원료에 사용함으로써 얻어진다.

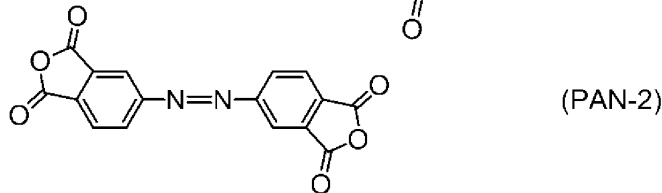
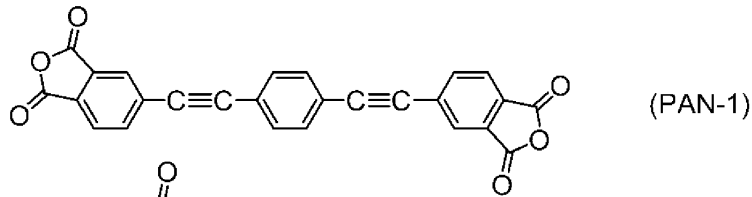


[0147]

[0148] 식(IV) 및 식(V)에 있어서 R⁷은 방향환을 가지는 2가의 유기기이다. 광 반응성 기를 가지는 디아민은, 원료의 입수나 합성의 용이성의 관점에서 바람직하다. 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물은, 특성의 관점에서 바람직하다.

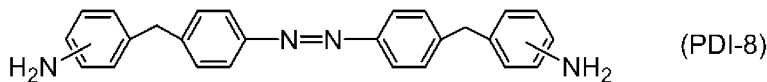
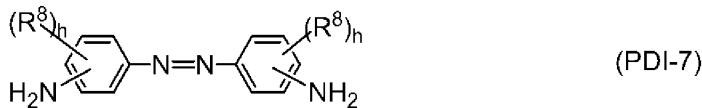
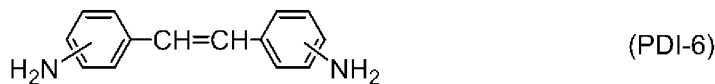
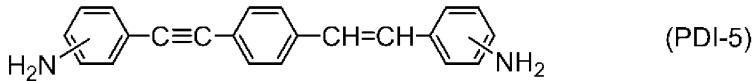
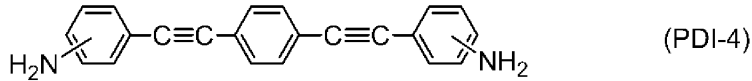
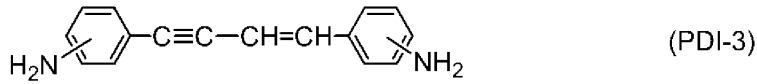
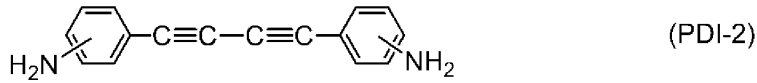
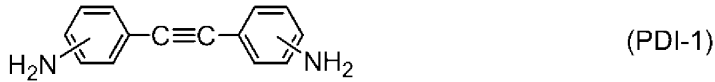
[0149] 식(I)~식(VII)으로 표시되는 기의 군으로부터 선택된 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물 또는 디아민 중 적어도 1개를 원료에 사용한 광 배향막은, 양호한 감광성을 가진다.

[0150] 바람직한 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물의 예로서 하기 식(PAN-1) 또는 (PAN-2)의 화합물을 들 수 있다.



[0151]

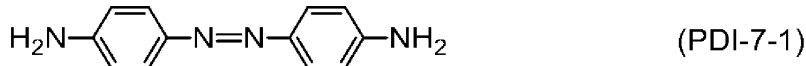
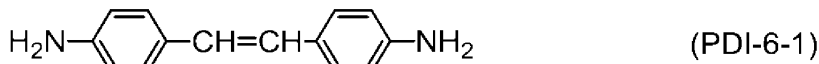
[0152] 바람직한 광 반응성 기를 가지는 디아민의 예로서 하기 식(PDI-1)~식(PDI-8)의 화합물을 들 수 있다.



[0153]

[0154] 식(PDI-1)~식(PDI-8)에 있어서, 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; R⁸은, -CH₃, -OCH₃, -CF₃, 또는 -COOCH₃이며; h는, 0~2의 정수이다.

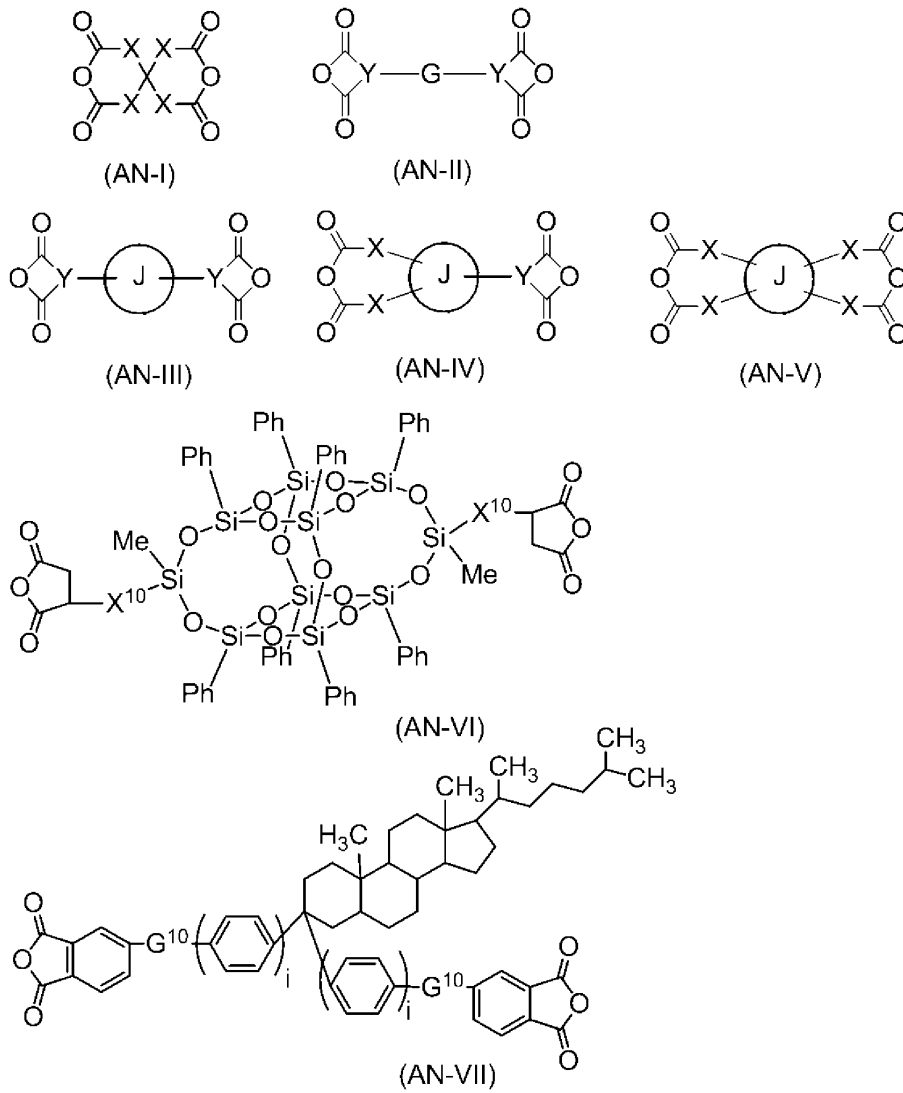
[0155] 반응성 또는 감광성의 점에서, 하기 식(PDI-6-1) 또는 식(PDI-7-1)의 화합물이 더욱 바람직하다.



[0156]

[0157] 열번째로, 그 외의 테트라카르본산 이무수물을 설명한다. 폴리아믹산 또는 그의 유도체를 제조하는데 있어서서는, 광 반응성 기를 가지는 테트라카르본산 이무수물 이외의 테트라카르본산 이무수물을 더욱 사용할 수 있고, 공지의 테트라카르본산 이무수물로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다. 이와 같은 테트라카르본산 이무수물은, 방향환에 -CO-O-CO-가 직접 결합한 방향족계(복소방향환계를 포함함), 및 방향환에 -CO-O-CO-가 직접 결합하고 있지 않은 지방족계(복소환계를 포함함)의 어느 쪽 군에 속하는 것이라도 된다.

[0158] 이와 같은 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 원료 입수의 용이성이나, 폴리머 중합시의 용이성, 막의 전기적 특성의 점을 고려하여, 식(AN-I)~식(AN-VII)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.



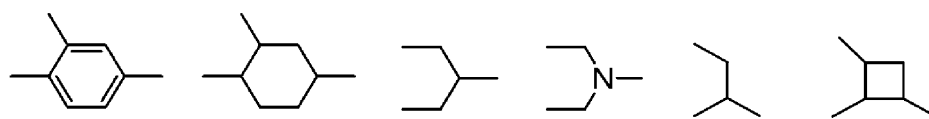
[0159]

[0160]

식(AN-I)~식(AN-VII)에 있어서, X는, 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 이며; G는, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 이며; Y는 하기 3개의 기의 군으로부터 선택된 1개이다.

[0161]

[0162]

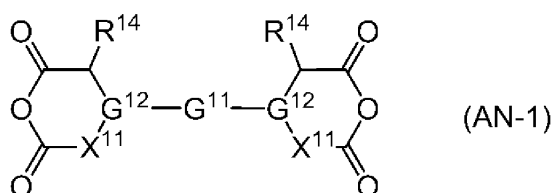


이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 J는, 탄소수 3~10의 단환식 탄화수소의 기 또는 탄소수 6~30의 축합다환식 탄화수소의 기이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고, 환에 연결되어 있는 결합손은 환을 구성하는 어느 하나의 탄소에 연결되어 있고, 2개의 결합손이 동일한 탄소에 연결될 수도 있고; X^{10} 은, 탄소수 2~6의 알킬렌이며; Me는 메틸이며; Ph는 페닐이며; G^{10} 은, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, 또는 $-\text{OCO}-$ 이며; i는, 0 또는 1이다.

[0163]

더욱 상세하게는 이하의 식(AN-1)~식(AN-16-14)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물을 예로 들 수 있다.

[0164]

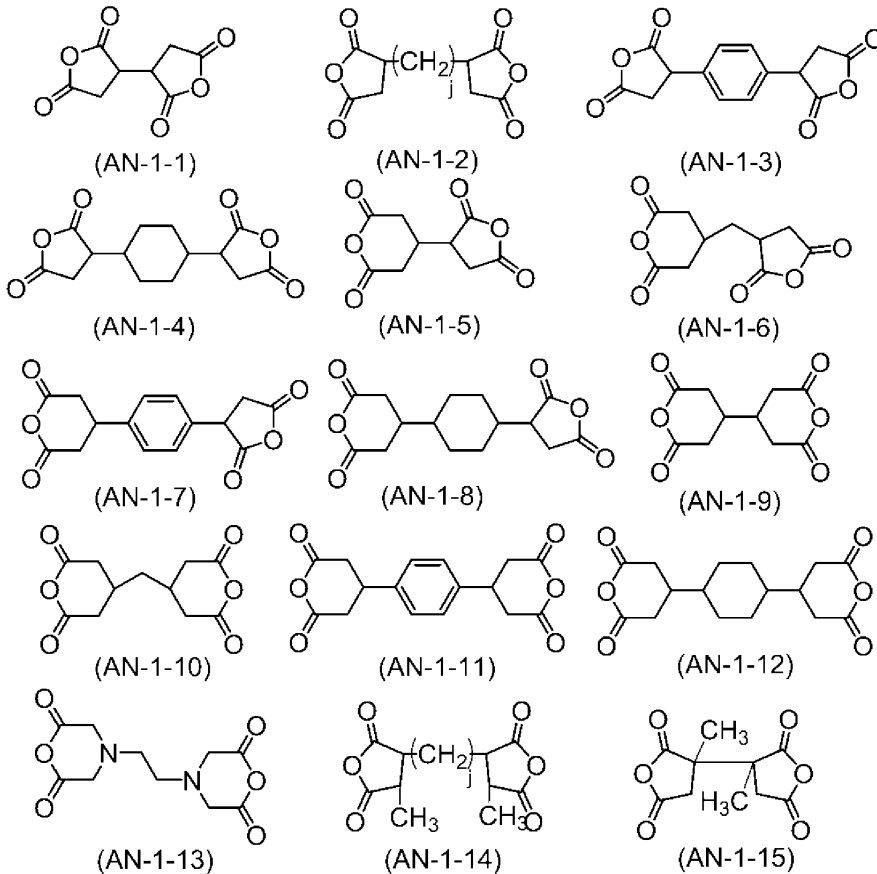


[0165] 식(AN-1)에 있어서, G^{11} 은, 단결합, 탄소수 1~12의 알킬렌, 1,4-페닐렌, 또는 1,4-시클로헥실렌이다. X^{11} 은, 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. G^{12} 는, 하기 3개의 기 중 어느 한 쪽이다.



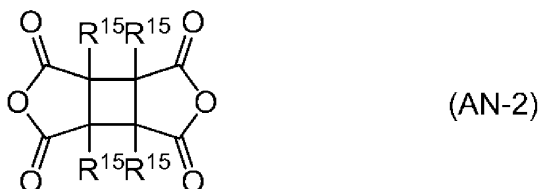
[0166]

[0167] G^{12} 가 CH일 때, CH의 수소는 $-CH_3$ 로 치환될 수도 있다. G^{12} 가 N일 때, G^{11} 이 단결합 또는 $-CH_2-$ 는 아니며, X^{11} 은 단결합은 아니다. 그리고, R^{14} 는, 수소 또는 $-CH_3$ 이다. 식(AN-1)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



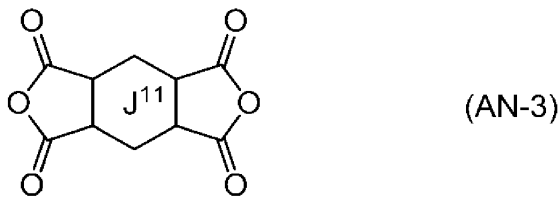
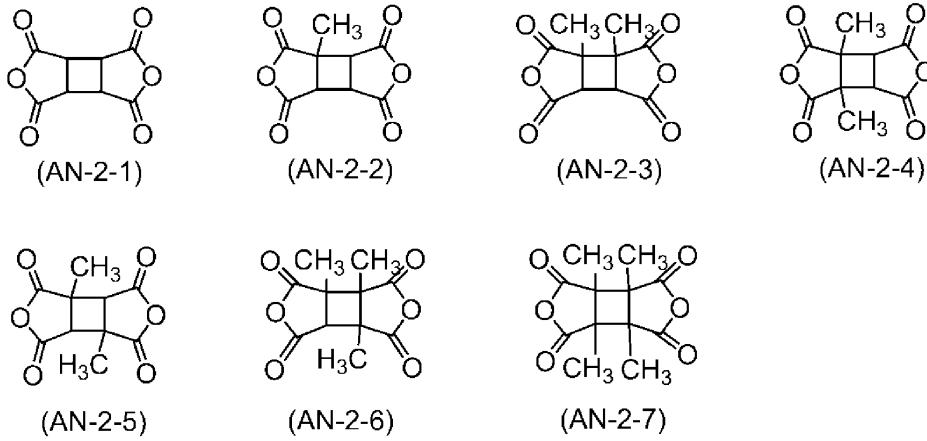
[0168]

[0169] 식(AN-1-2) 및 식(AN-1-14)에 있어서, j 는 1~12의 정수이다.



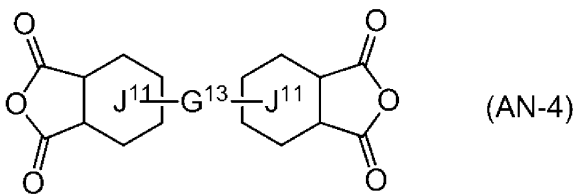
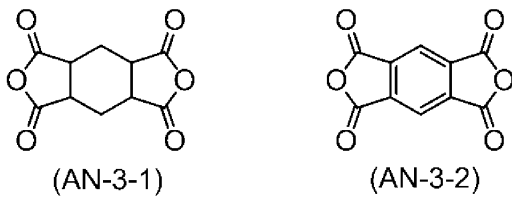
[0170]

[0171] 식(AN-2)에 있어서, R^{15} 는, 수소, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 또는 페닐이다. 식(AN-2)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



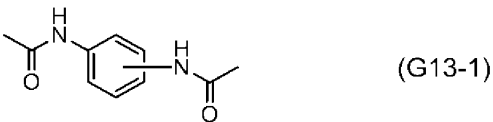
[0172]

[0173] 식(AN-3)에 있어서, 환 J¹¹은 시클로헥산환 또는 벤젠환이다. 식(AN-3)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0174]

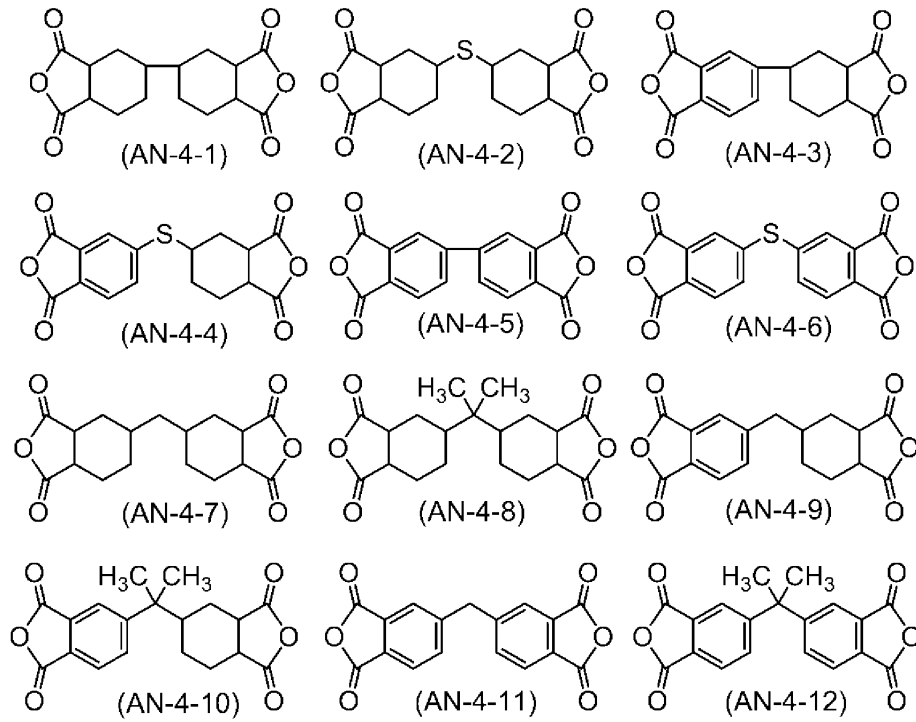
[0175] 식(AN-4)에 있어서, G¹³은 단결합, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -O-, -S-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -CO-, -C(CF₃)₂-, 또는 하기 식(G13-1)으로 표시되는 2가의 기이다.



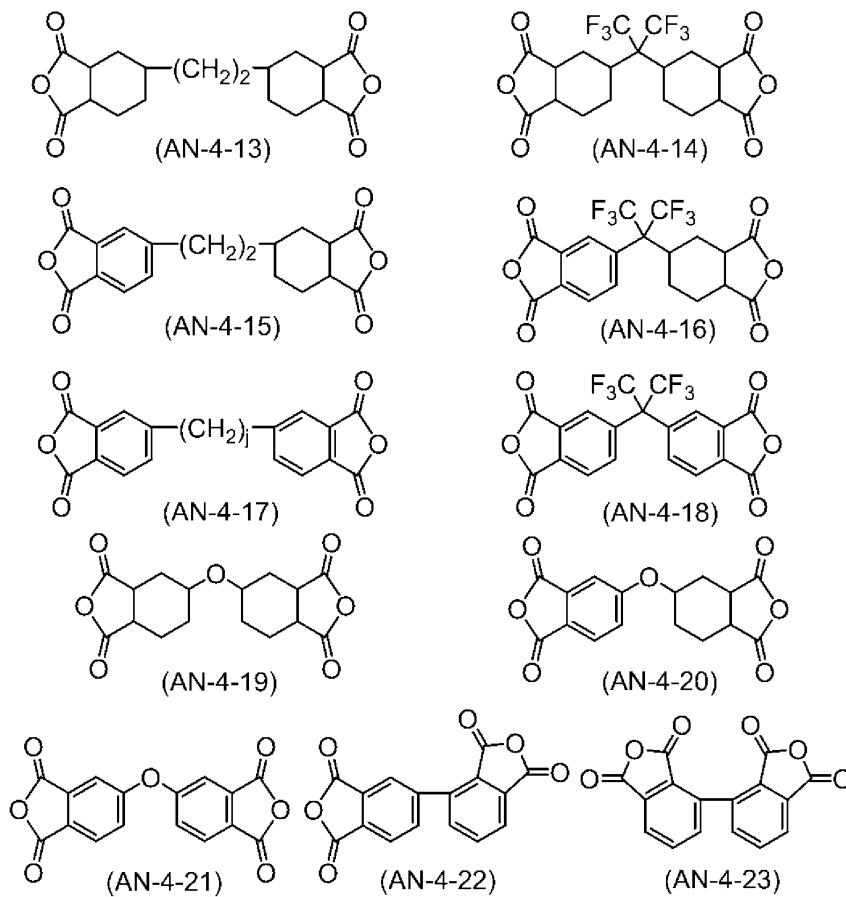
[0176]

[0177] 식(G13-1)에서의 페닐렌은, 1,4-페닐렌 또는 1,3-페닐렌이 바람직하다.

[0178] 환 J¹¹은, 시클로헥산환 또는 벤젠환이다. G¹³은 환 J¹¹ 중 어느 하나의 위치의 탄소에 결합해도 된다. 식(AN-4)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

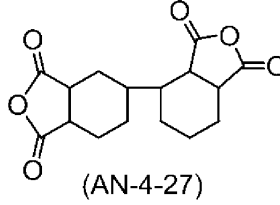
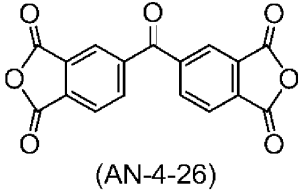
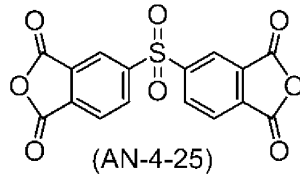
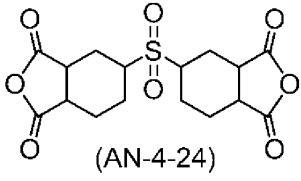


[0179]

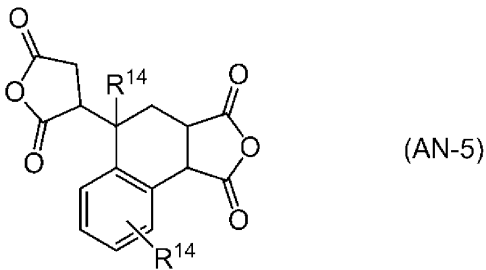
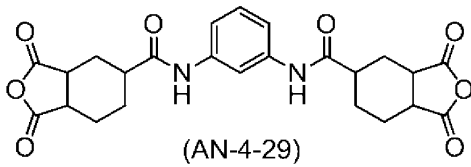
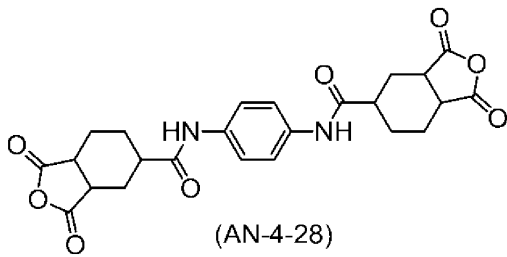


[0180]

[0181] 식(AN-4-17)에 있어서, j는 1~12의 정수이다.

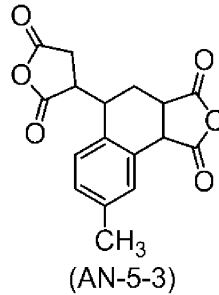
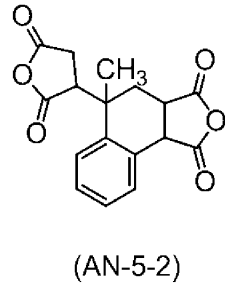
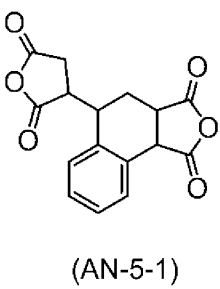


[0182]

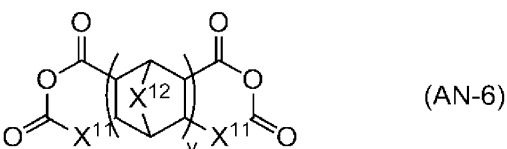


[0183]

[0184] 식(AN-5)에 있어서, R¹⁴는, 수소 또는 -CH₃이다. 벤젠환을 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 R¹⁴는, 벤젠환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타낸다. 식(AN-5)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



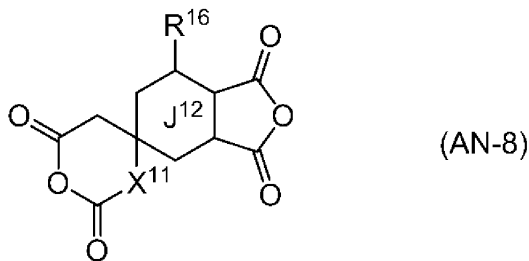
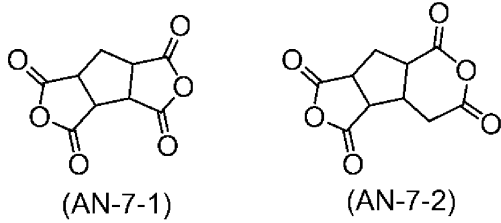
[0185]



[0186]

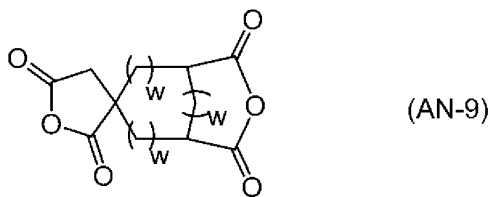
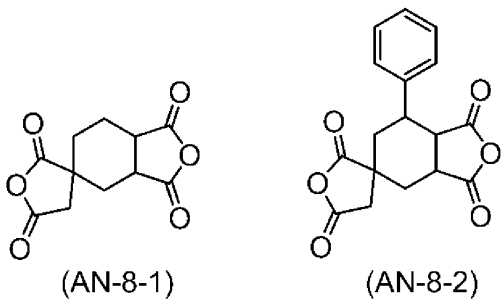
[0187] 식(AN-6)에 있어서, X^{11} 은, 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. X^{12} 는, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, 또는 $-CH=CH-$ 이다. v 는, 1 또는 2이다. 식(AN-6)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0188] 식(AN-7)에 있어서, X^{11} 은 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. 식(AN-7)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



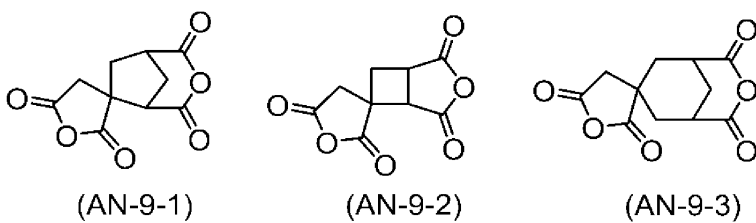
[0189]

[0190] 식(AN-8)에 있어서, X^{11} 은, 단결합 또는 $-CH_2-$ 이다. R^{16} 은, 수소, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 또는 페닐이며, 환 J^{12} 는 시클로헥산환 또는 시클로헥센환이다. 식(AN-8)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



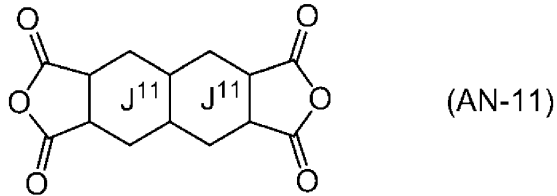
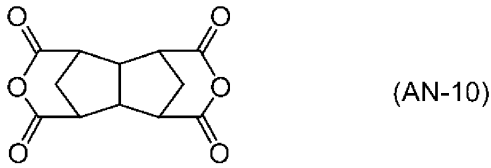
[0191]

[0192] 식(AN-9)에 있어서, w 는, 0 또는 1이다. 식(AN-9)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



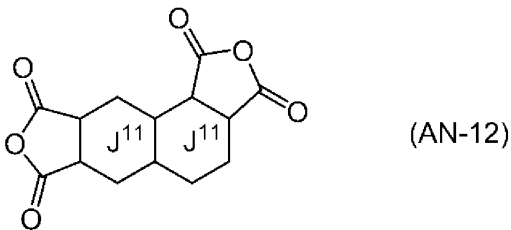
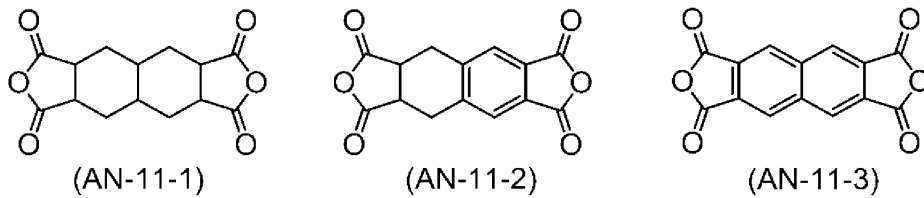
[0193]

[0194] 식(AN-10)으로 표시되는 화합물은 하기 테트라카르본산 이무수물이다.



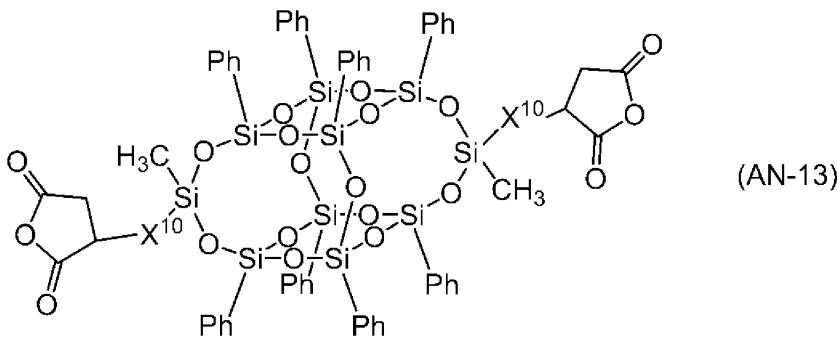
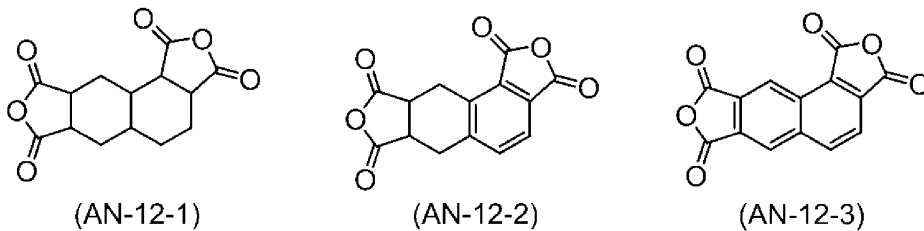
[0195]

[0196] 식(AN-11)에 있어서, 환 J¹¹은, 시클로헥산환 또는 벤젠환이다. 식(AN-11)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



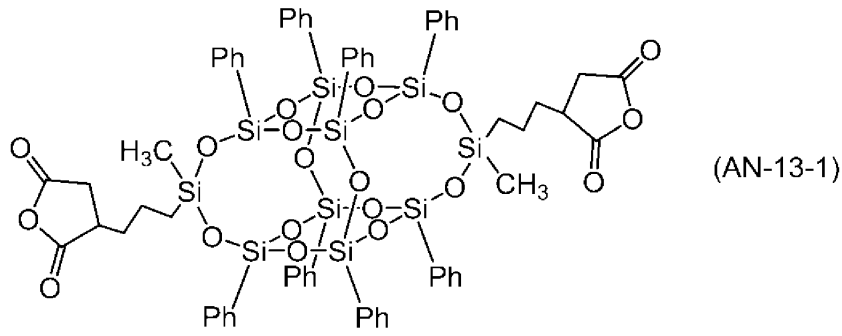
[0197]

[0198] 식(AN-12)에 있어서, 환 J¹¹은, 시클로헥산환 또는 벤젠환이다. 식(AN-12)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

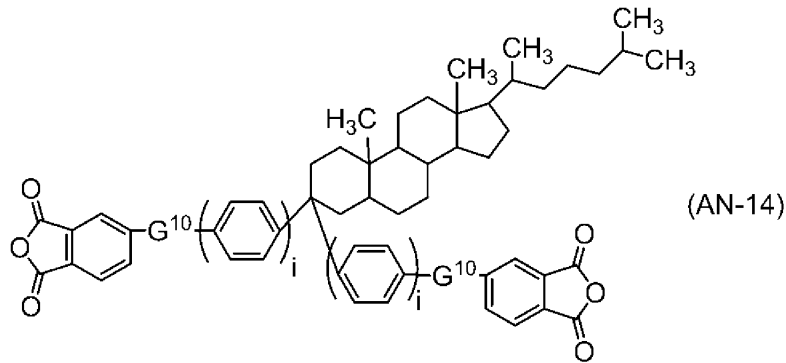


[0199]

[0200] 식(AN-13)에 있어서, X¹⁰은 탄소수 2~6의 알킬렌이며, Ph는 페닐이다. 식(AN-13)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 하기의 식에 있어서, Ph는 페닐이다.

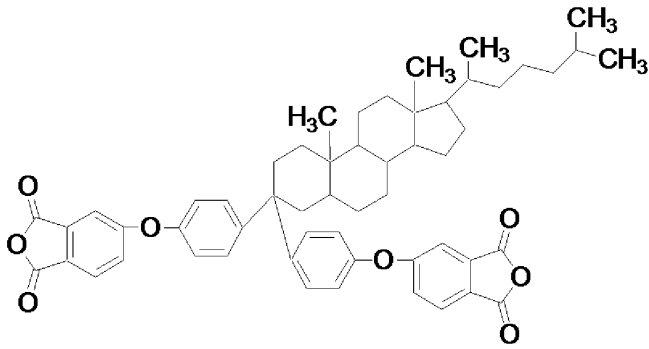


[0201]

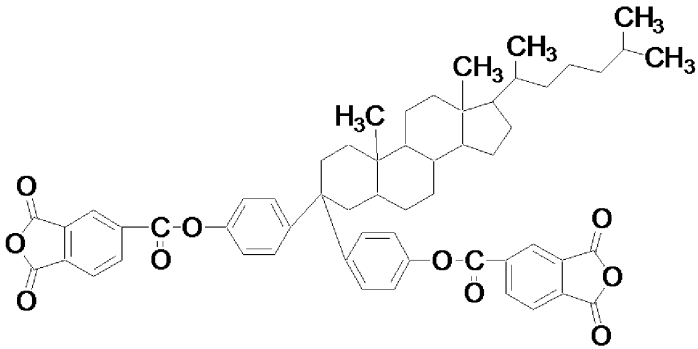


[0202]

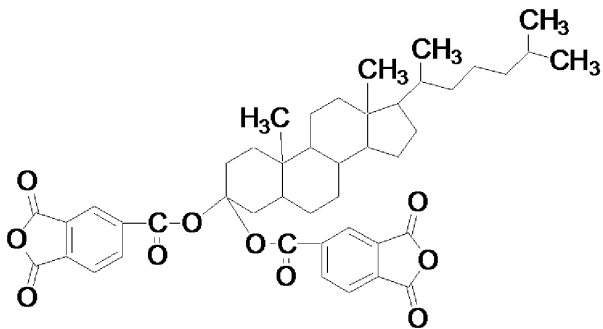
[0203] 식(AN-14)에 있어서, G^{10} 은 독립적으로 -O-, -COO-, 또는 -OCO-이며, i 는, 0 또는 1이다. 식(AN-14)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



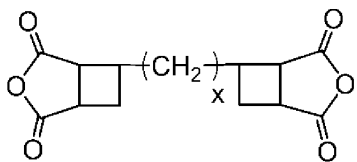
(AN-14-1)



(AN-14-2)



(AN-14-3)

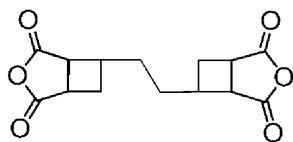


(AN-15)

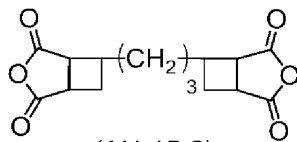
[0204]

[0205]

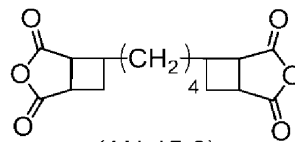
식(AN-15)에 있어서, x는 1~10의 정수이다. 식(AN-15)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물의 예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



(AN-15-1)



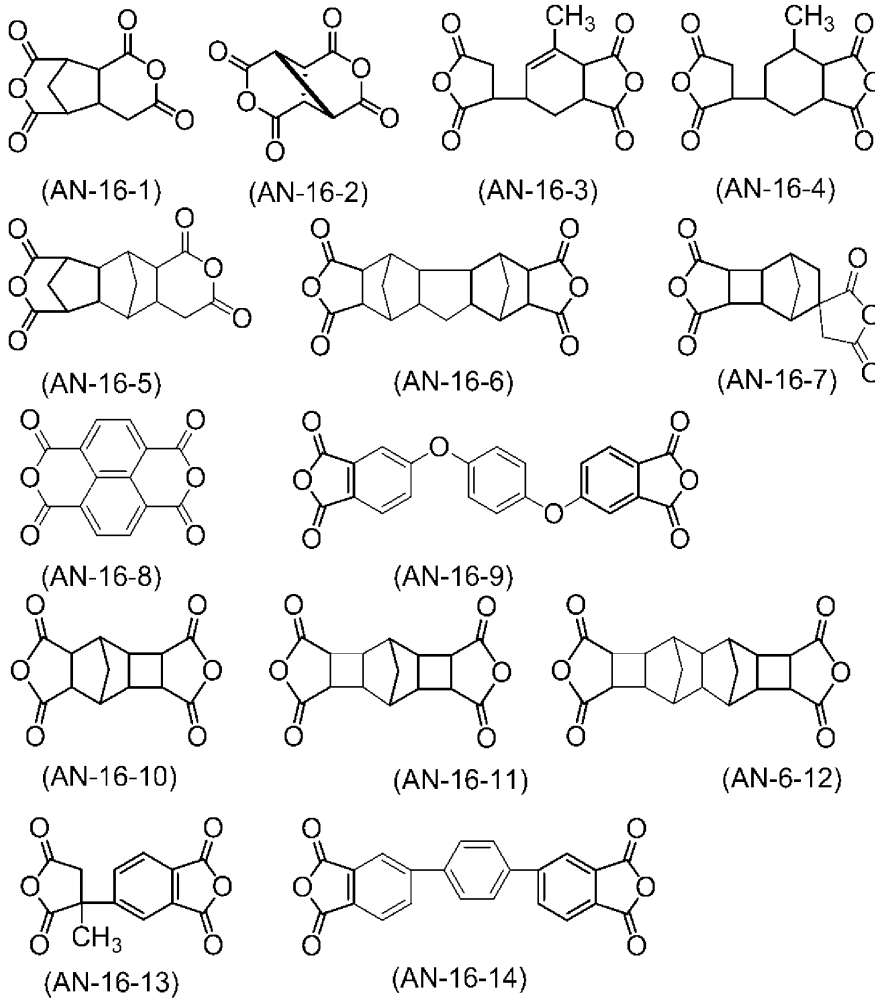
(AN-15-2)



(AN-15-3)

[0206]

[0207] 상기 이외의 테트라카르본산 이무수물의 예로서, 하기 화합물을 들 수 있다.



[0208]

[0209] 액정 표시 소자의 배향성을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산이무수물 중, 식(AN-1-1), 식(AN-1-13), 식(AN-2-1), 식(AN-3-1), 식(AN-4-17), 식(AN-4-28), 또는 식(AN-4-29)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0210] 액정 표시 소자의 투과율을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산이무수물 중, 식(AN-1-1), 식(AN-1-13), 식(AN-2-1), 식(AN-3-1), 식(AN-4-28), 식(AN-4-29), 식(AN-7-2), 또는 식(AN-10)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

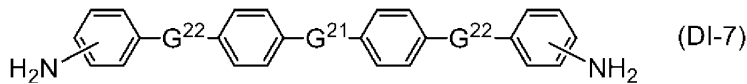
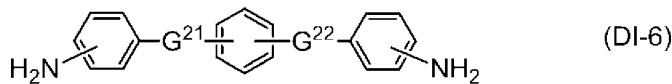
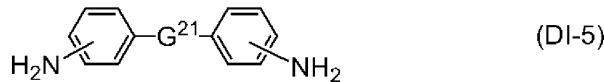
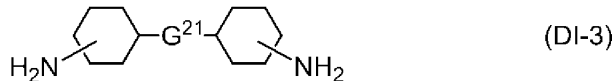
[0211] 액정 표시 소자의 전기적 특성을 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 상기한 산이무수물 중, 식(AN-3-2), 식(AN-4-5), 식(AN-4-17), 식(AN-4-21), 식(AN-7-2), 식(AN-10), 또는 식(AN-11-3)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0212] 열한번체로, 그 외의 디아민을 설명한다. 본 발명의 폴리아믹산 또는 그의 유도체를 제조하는데 있어서서는, 광 반응성 기를 가지는 디아민 이외의 디아민을 더욱 사용할 수 있고, 공지의 디아민으로부터 제한되지 않고 선택할 수 있다.

[0213] 디아민은 그 구조에 따라 2종류로 나눌 수 있다. 2개의 아미노기를 연결하는 골격을 주쇄(主鎖)로 보았을 때, 주쇄로부터 분지하는 기, 즉 측쇄기를 가지는 디아민과 측쇄기를 가지지 않는 디아민이다. 이 측쇄기는 프리틸 트각을 크게 하는 효과를 가지는 기이다. 이와 같은 효과를 가지는 측쇄기는 탄소수 3 이상의 기일 필요가 있으며, 구체적인 예로서 탄소수 3 이상의 알킬, 탄소수 3 이상의 알콕시, 탄소수 3 이상의 알콕시알킬, 또는 스테로이드 골격을 가지는 기를 들 수 있다. 1개 이상의 환을 가지는 기이며, 그 말단의 환이 치환기로서 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시, 및 탄소수 2 이상의 알콕시알킬 중 어느 하나를 가지는 기도 측쇄기로서의 효과를 가진다. 이하의 설명에서는, 이와 같은 측쇄기를 가지는 디아민을 「측쇄형 디아민」으로 칭하는 경우가 있다. 그리고, 이와 같은 측쇄기를 가지지 않는 디아민을 「비측쇄형 디아민」으로 칭하는 경우가 있다.

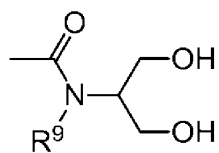
[0214] 비측쇄형 디아민과 측쇄형 디아민을 적절하게 구분하여 사용함으로써, 필요한 프리틸트각을 얻을 수 있다. 비측쇄형 디아민 또는 측쇄형 디아민은, 수직 배향성, 전압 유지율, 화상의 소부, 배향성과 같은 특성을 향상시킬 목적으로 사용할 수 있다. 측쇄형 디아민은, 본 발명의 특성을 손상시키지 않을 정도로 병용하는 것이 바람직하다.

[0215] 비측쇄형 디아민에 대하여 설명한다. 기지의 비측쇄형 디아민으로서, 이하의 식(DI-1)~식(DI-12)의 디아민, 또는 식(DI-13)~식(DI-15)의 디하이드라지드를 예로 들 수 있다. 여기서는, 디하이드라지드도 디아민에 포함된다.

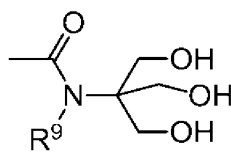


[0216]

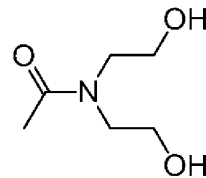
[0217] 식(DI-1)~식(DI-7)에 있어서, k는, 1~12의 정수이며; G²¹은, 단결합, -NH-, -O-, -S-, -S-S-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, -CON(CH₃)-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -(CH₂)_m-, -O-(CH₂)_m-O-, -N(CH₃)-(CH₂)_n-N(CH₃)-, 또는 -S-(CH₂)_m-S-이며; m은, 1~12의 정수이며; n은, 1~5의 정수이며; G²²는, 단결합, -O-, -S-, -CO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, 또는 탄소수 1~10의 알킬렌이며; 시클로헥산환 또는 벤젠환 중 적어도 1개의 수소는, 불소, -CH₃, -OH, -CF₃, -CO₂H, -CONH₂, 또는 벤질로 치환될 수도 있고, 또한 식(DI-4)에 있어서는, 벤젠환 중 적어도 1개의 수소가, 하기 식(DI-4-a)~식(DI-4-c)으로 치환될 수도 있다. 환을 구성하는 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타낸다. 그리고, 시클로헥산환 또는 벤젠환으로의 -NH₂의 결합 위치는, G²¹ 또는 G²²의 결합 위치를 제외한 어느 하나의 위치이다.



(DI-4-a)



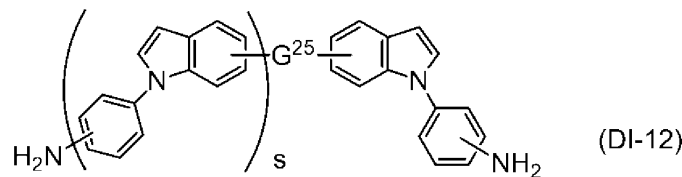
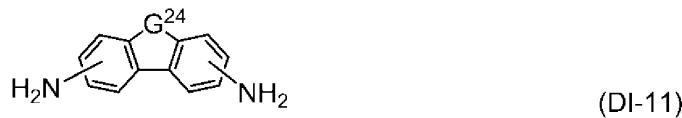
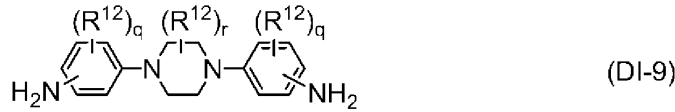
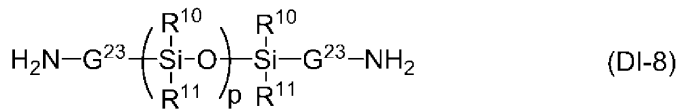
(DI-4-b)



(DI-4-c)

[0218]

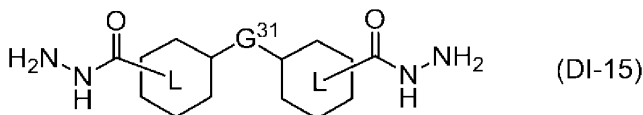
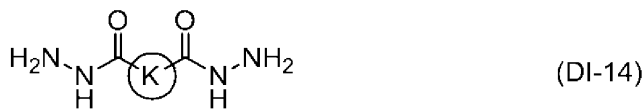
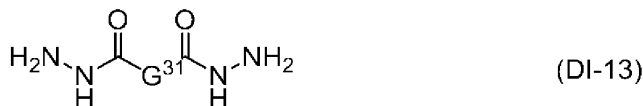
[0219] 식(DI-4-a) 및 식(DI-4-b)에 있어서, R⁹는, 수소 또는 -CH₃이다.



[0220]

[0221] 식(DI-8)~식(DI-12)에 있어서, R¹⁰ 및 R¹¹은 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬 또는 페닐이며; G²³은, 탄소수 1~6의 알킬렌, 페닐렌, 또는 적어도 1개의 수소가 알킬로 치환된 페닐렌이며; p는, 1~10의 정수이며; R¹²는, 탄소수 1~5의 알킬, 탄소수 1~5의 알콕시 또는 염소이며; q는, 0~3의 정수이며; r은, 0~4의 정수이며; R¹³은, 수소, 탄소수 1~4의 알킬, 페닐, 또는 벤질이며; G²⁴는, -CH₂- 또는 -NH-이며; G²⁵는, 단결합, 탄소수 2~6의 알킬렌 또는 1,4-페닐렌이며; s는, 0 또는 1이며; 환을 구성하는 어느 하나의 탄소 원자에 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타내고; 벤젠환에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 벤젠환의 결합 위치 중 어느 하나의 위치이다.

[0221]

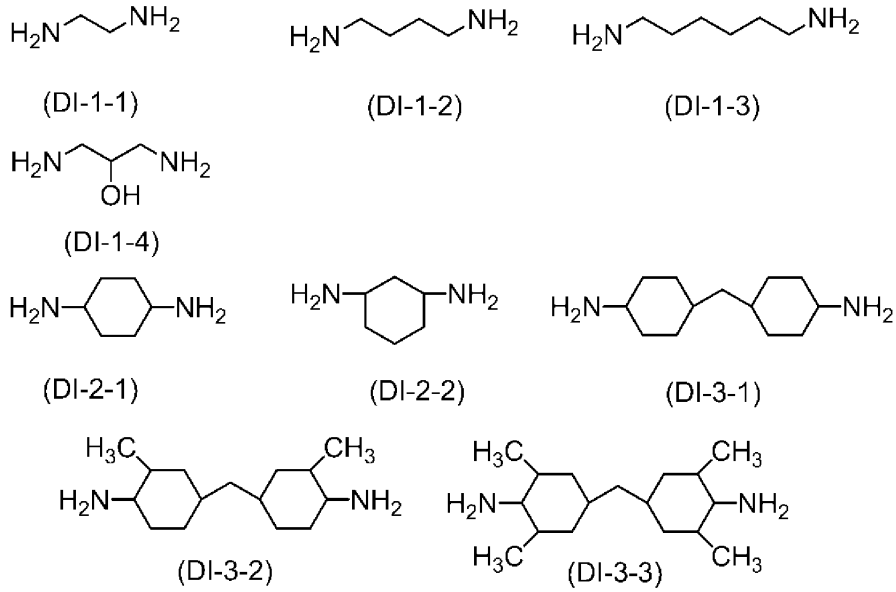


[0222]

[0223] 식(DI-13)~식(DI-15)에 있어서, G³¹은, 단결합, 탄소수 1~20의 알킬렌, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, 또는 -C(CF₃)₂-이며; 환 K는, 시클로hex산환, 벤젠환 또는 나프탈렌환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있고; 환 L은, 시클로hex산환 또는 벤젠환이며, 이들 기에 있어서, 적어도 1개의 수소는, 메틸, 에틸, 또는 페닐로 치환될 수도 있다.

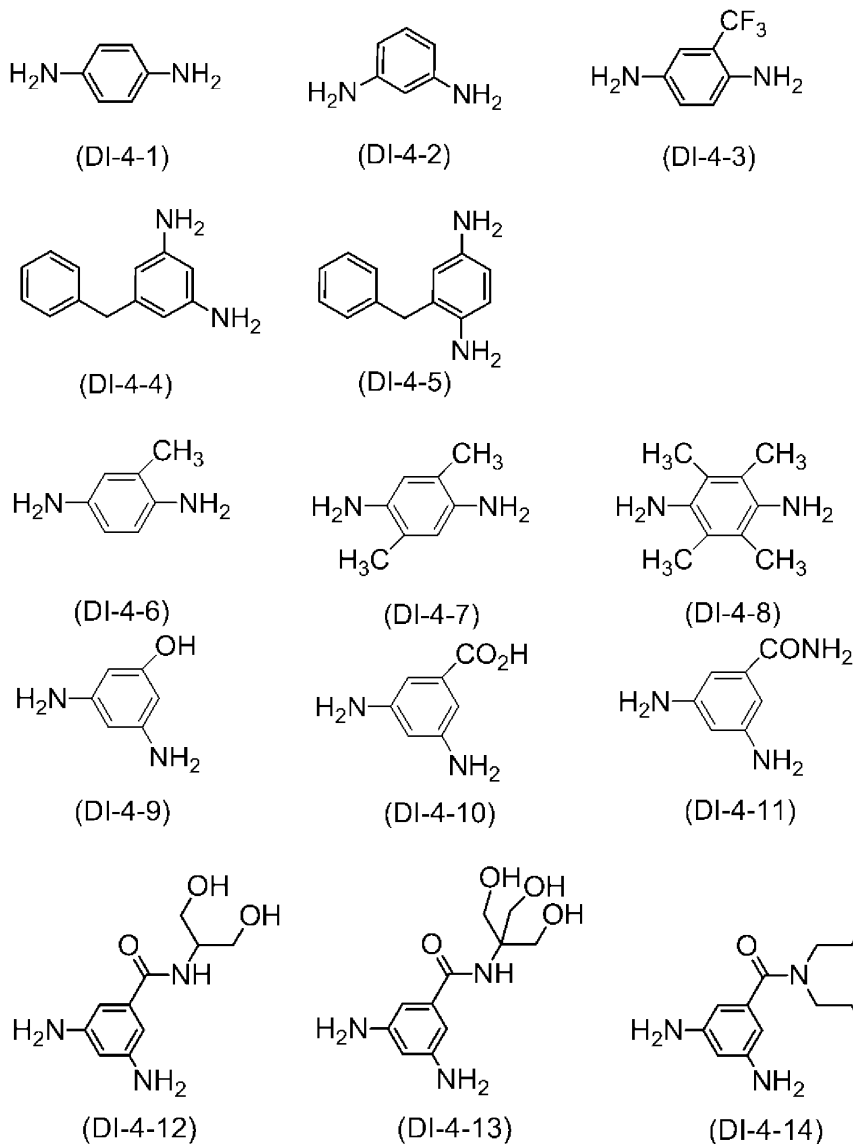
[0224] 상기 식(DI-1)~식(DI-15)의 비축쇄형 디아민의 구체예로서, 이하의 식(DI-1-1)~식(DI-15-6)의 디아민을 들 수 있다.

[0225] 식(DI-1)~식(DI-3)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



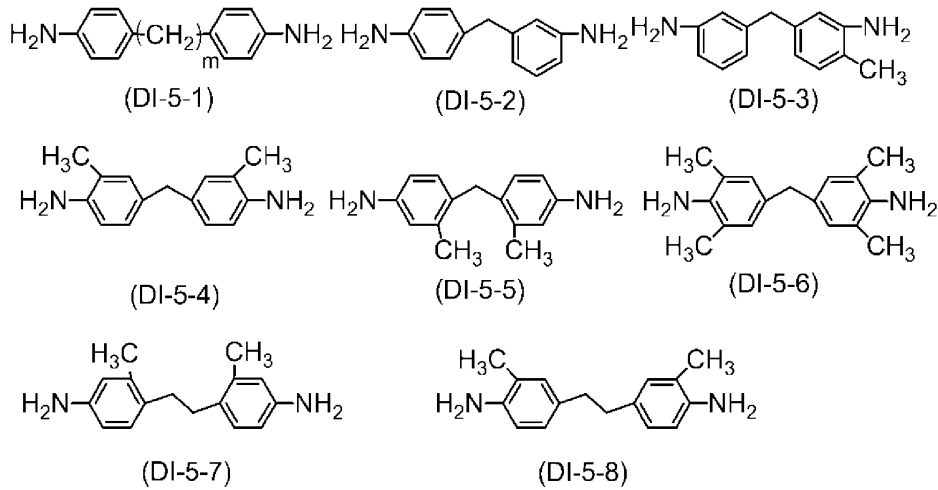
[0226]

[0227] 식(DI-4)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



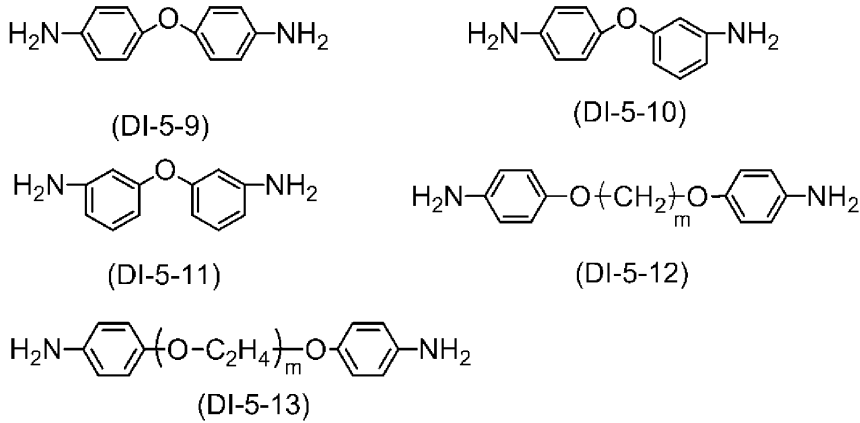
[0229]

[0230] 식(DI-5)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



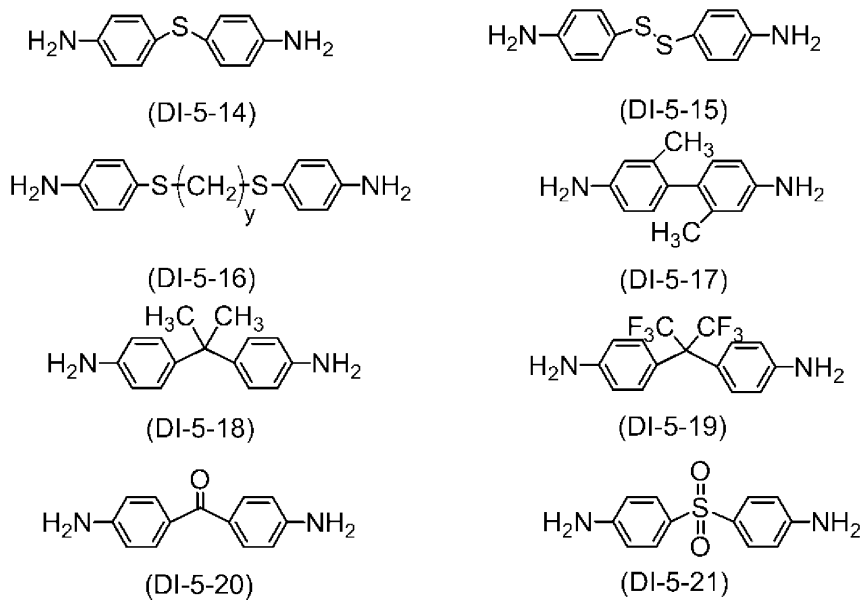
[0231]

[0232] 식(DI-5-1)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.



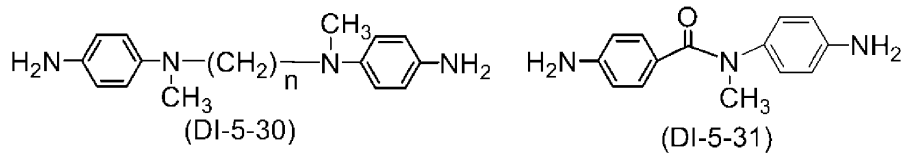
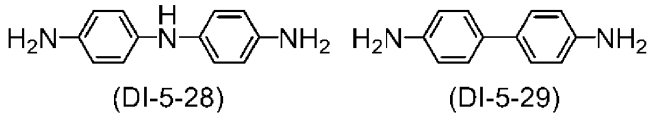
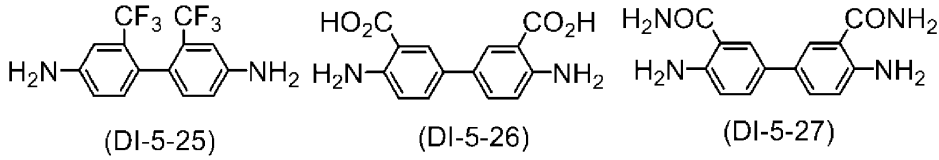
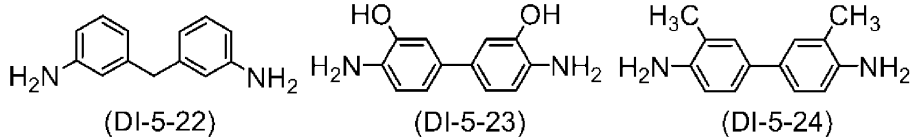
[0233]

[0234] 식(DI-5-12) 및 식(DI-5-13)에 있어서, m은 1~12의 정수이다.



[0235]

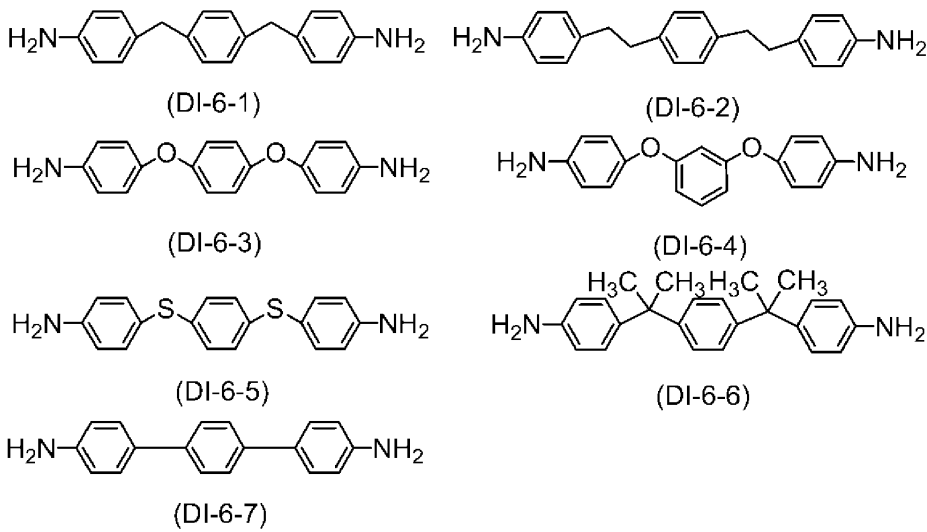
[0236] 식(DI-5-16)에 있어서, y는 1~6의 정수이다.



[0237]

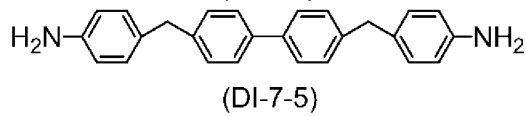
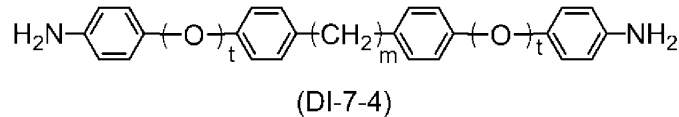
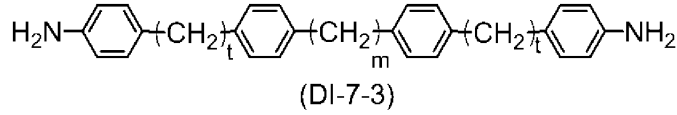
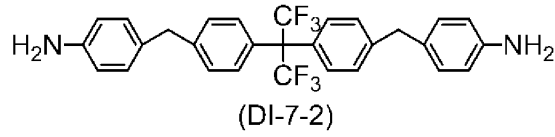
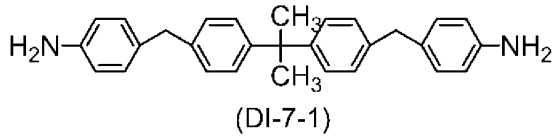
[0238] 식(DI-5-30)에 있어서, n은 1~5의 정수이다.

[0239] 식(DI-6)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



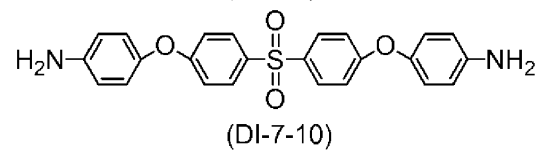
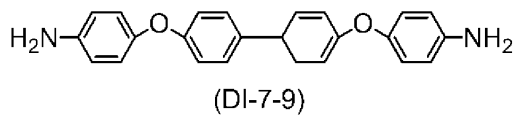
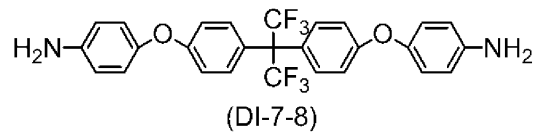
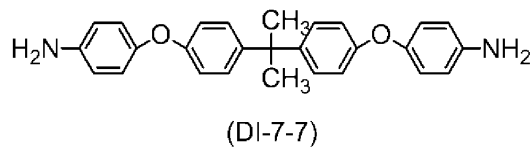
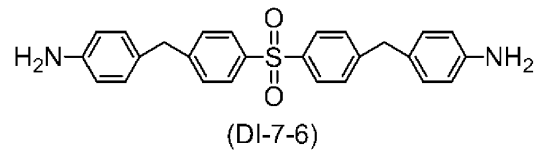
[0240]

[0241] 식(DI-7)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



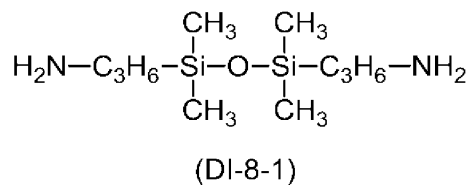
[0242]

[0243] 식(DI-7-3) 및 식(DI-7-4)에 있어서, m은 1~12의 정수이며, t는, 1 또는 2이다.



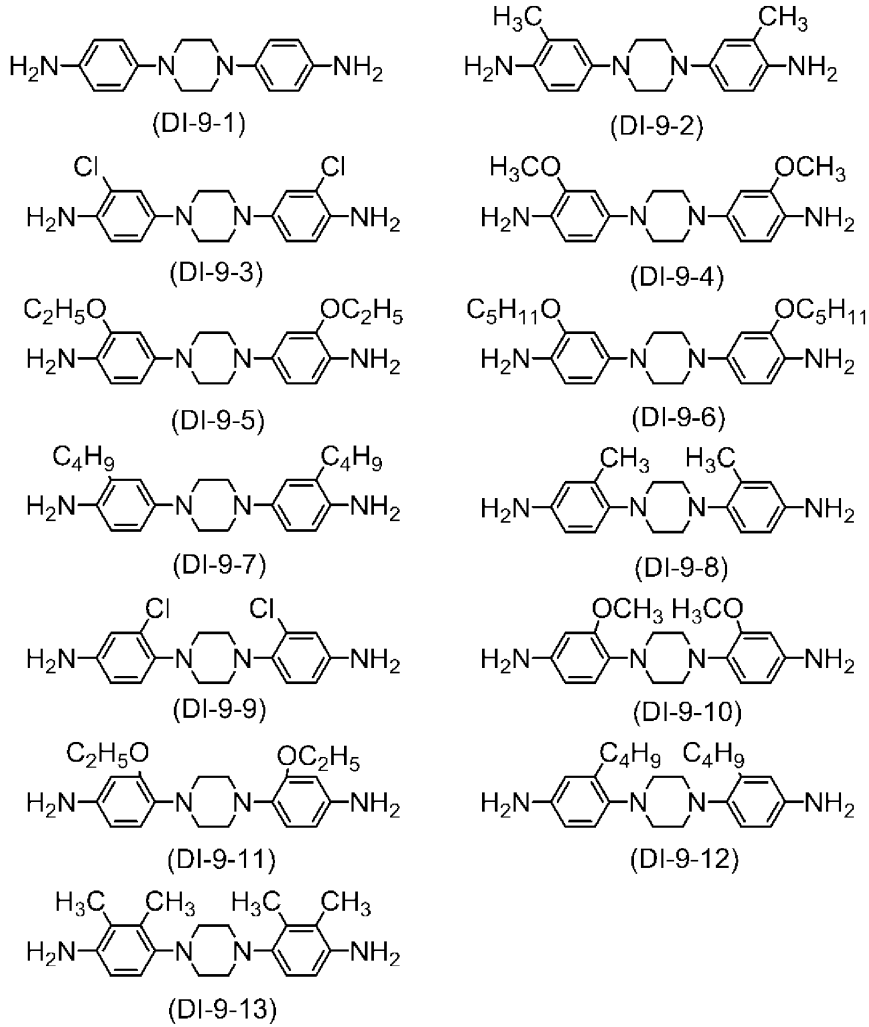
[0244]

[0245] 식(DI-8)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



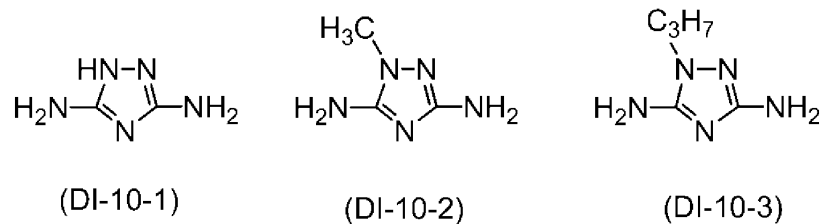
[0246]

[0247] 식(DI-9)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



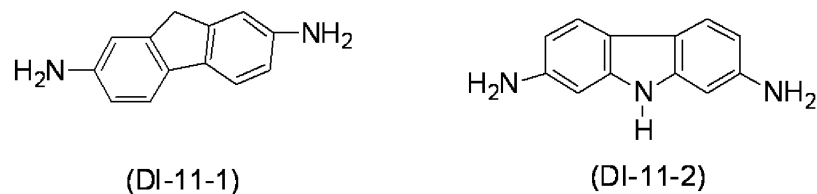
[0248]

[0249] 식(DI-10)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



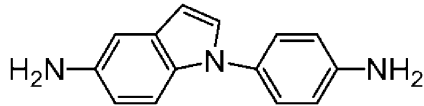
[0250]

[0251] 식(DI-11)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



[0252]

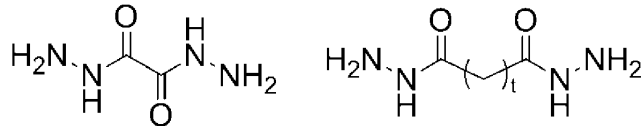
[0253] 식(DI-12)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



(DI-12-1)

[0254]

[0255] 식(DI-13)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



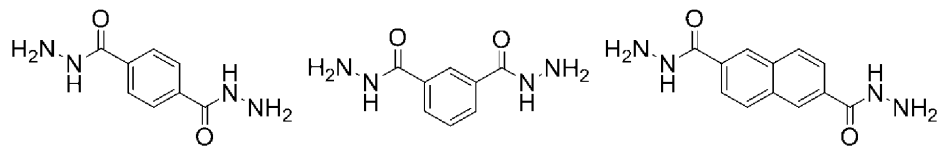
(DI-13-1)

(DI-13-2)

[0256]

[0257] 식(DI-13-2)에 있어서, t는, 1~12의 정수이다.

[0258] 식(DI-14)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



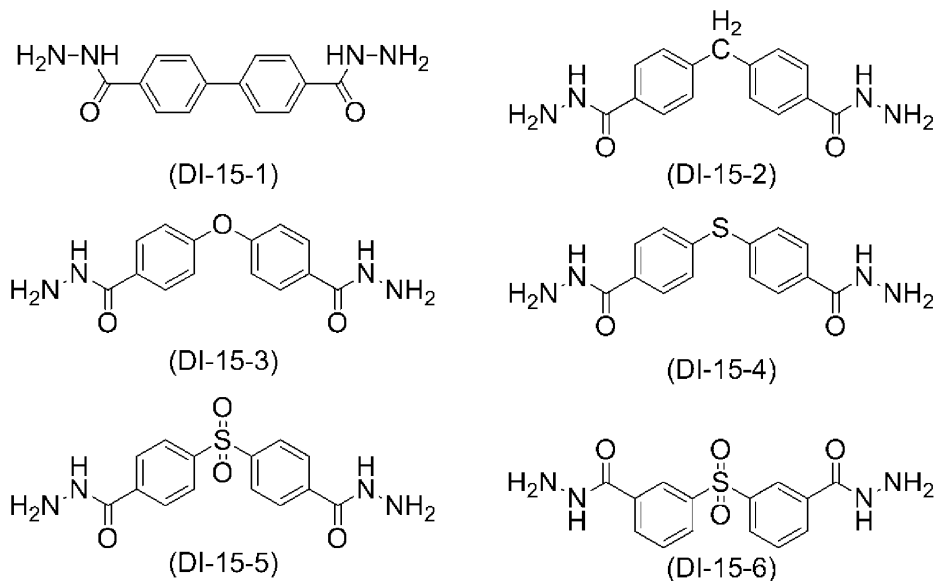
(DI-14-1)

(DI-14-2)

(DI-14-3)

[0259]

[0260] 식(DI-15)으로 표시되는 디아민의 예를 이하에 나타낸다.



(DI-15-1)

(DI-15-2)

(DI-15-3)

(DI-15-4)

(DI-15-5)

(DI-15-6)

[0261]

[0262] 측쇄형 디아민에 대하여 설명한다. 측쇄형 디아민의 측쇄기로서는, 이하의 기를 예로 들 수 있다.

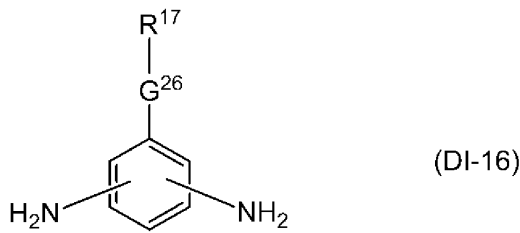
[0263] 측쇄기로서 먼저, 알킬, 알킬옥시, 알킬옥시알킬, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 알킬아미노카르보닐, 알케닐, 알케닐옥시, 알케닐카르보닐, 알케닐카르보닐옥시, 알케닐옥시카르보닐, 알케닐아미노카르보닐, 알킬닐, 알킬닐옥시, 알킬닐카르보닐, 알킬닐카르보닐옥시, 알킬닐옥시카르보닐, 또는 알킬닐아미노카르보닐 등을 예로 들 수 있다. 이들 기에 있어서, 알킬, 알케닐, 및 알킬닐은, 모두 탄소수 3 이상의 기이다. 단, 알킬옥시알킬에 있어서는, 기 전체에서 탄소수 3 이상이면 된다. 이들 기는 직쇄형이라도 되고 분지쇄형이라도 된다.

[0264] 다음으로, 말단의 환이 치환기로서, 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시, 또는 탄소수 2 이상의 알콕시알킬을 가지는 것을 조건으로, 페닐, 페닐알킬, 페닐알킬옥시, 페닐옥시, 페닐카르보닐, 페닐카르보닐옥시,

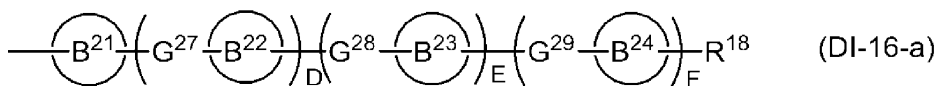
페닐옥시카르보닐, 페닐아미노카르보닐, 페닐시클로헥실옥시, 탄소수 3 이상의 시클로알킬, 시클로헥실알킬, 시클로헥실옥시, 시클로헥실옥시카르보닐, 시클로헥실페닐, 시클로헥실페닐알킬, 시클로헥실페닐옥시, 비스(시클로헥실)옥시, 비스(시클로헥실)알킬, 비스(시클로헥실)페닐, 비스(시클로헥실)페닐알킬, 비스(시클로헥실)옥시카르보닐, 비스(시클로헥실)페닐옥시카르보닐, 또는 시클로헥실비스(페닐)옥시카르보닐 등의 환 구조의 기를 예로 들 수 있다.

[0265] 또한, 2개 이상의 벤젠환을 가지는 기, 2개 이상의 시클로헥산환을 가지는 기, 또는 벤젠환 및 시클로헥산환으로 구성되는 2환 이상의 기로서, 결합기가 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, 또는 탄소수 1~3의 알킬렌이며, 말단의 환이 치환기로서 탄소수 1 이상의 알킬, 탄소수 1 이상의 불소 치환 알킬, 탄소수 1 이상의 알콕시, 또는 탄소수 2 이상의 알콕시알킬을 가지는 환집합기를 예로 들 수 있다. 스테로이드 골격을 가지는 기도 측쇄기로서 유효하다.

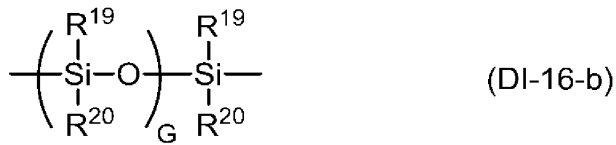
[0266] 측쇄형 디아민으로서, 이하의 식(DI-16)~식(DI-20)으로 표시되는 화합물을 예로 들 수 있다.



[0267] 식(DI-16)에 있어서, G^{26} 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CO-, -CONH-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, 또는 -(CH₂)_A-이며, A는 1~12의 정수이다. G^{26} 의 바람직한 예는, 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH₂O-, 또는 탄소수 1~3의 알킬렌이며, 특히 바람직한 예는 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH₂O-, -CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-이다. R^{17} 은 탄소수 3~30의 알킬, 페닐, 스테로이드 골격을 가지는 기, 또는 하기 식(DI-16-a)으로 표시되는 기이다. 이 알킬에 있어서, 적어도 1개의 수소는 불소로 치환될 수도 있고, 그리고 적어도 1개의 -CH₂-는, -O-, -CH=CH-, 또는 -C≡C-로 치환될 수도 있다. 이 페닐의 수소는, 불소, -CH₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂, -OCF₃, 탄소수 3~30의 알킬 또는 탄소수 3~30의 알콕시로 치환될 수도 있다. 벤젠환에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 벤젠환의 결합 위치 중 어느 하나의 위치이다. 바람직한 결합 위치는 메타 또는 파라이다. 즉, 기 「R¹⁷-G²⁶-」의 결합 위치를 1번 위치로 했을 때, 2개의 결합 위치는 3번 위치와 5번 위치, 또는 2번 위치와 5번 위치인 것이 바람직하다.

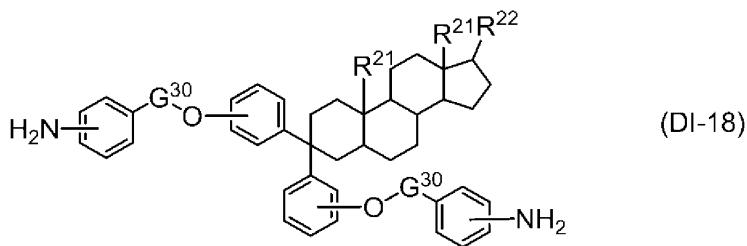
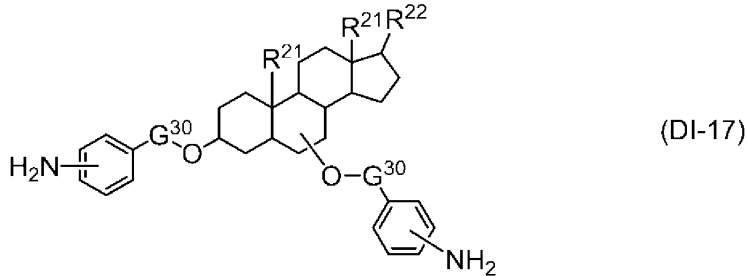


[0269] 식(DI-16-a)에 있어서, G^{27} , G^{28} , 및 G^{29} 는 결합기이며, 이들은 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1~12의 알킬렌이며, 이 알킬렌에 있어서, 적어도 1개의 -CH₂-는 -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH=CH-로 치환될 수도 있다. 환 B^{21} , 환 B^{22} , 환 B^{23} , 및 환 B^{24} 는 독립적으로, 1,4-페닐렌, 1,4-시클로헥실렌, 1,3-디옥산-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-2,7-디일 또는 안트라센-9,10-디일이며, 환 B^{21} , 환 B^{22} , 환 B^{23} , 및 환 B^{24} 에 있어서, 적어도 1개의 수소는 불소 또는 -CH₃로 치환될 수도 있고, D, E, 및 F는 독립적으로, 0~2의 정수이며, 이들의 합계는 1~5이다. D, E, 또는 F가 2일 때, 각각의 괄호 내의 2개의 결합기는 동일할 수도 있고 상이할 수도 있으며, 그리고, 2개의 환은 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다. R^{18} 은 불소, -OH, 탄소수 1~30의 알킬, 탄소수 1~30의 불소 치환 알킬, 탄소수 1~30의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂, 또는 -OCF₃이며, 이 탄소수 1~30의 알킬 중 적어도 1개의 -CH₂-는 하기 식(DI-16-b)으로 표시되는 2개의 기로 치환될 수도 있다.



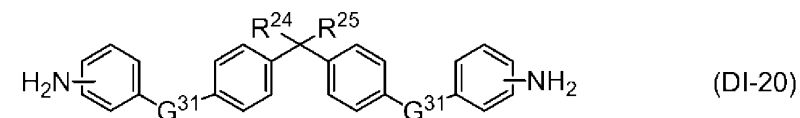
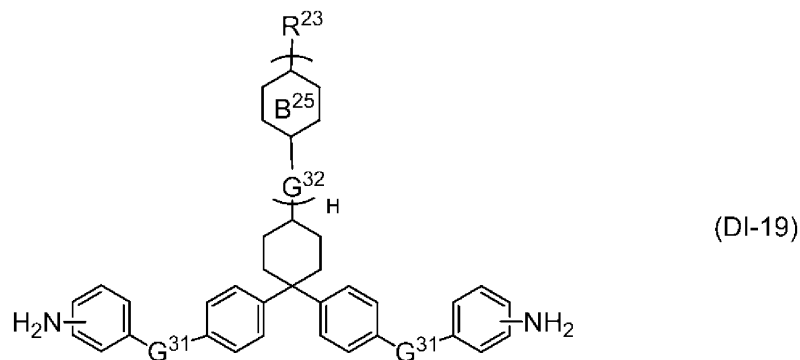
[0271]

[0272] 식(DI-16-b)에 있어서, R¹⁹ 및 R²⁰은 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬이며, G는, 1~6의 정수이다. R¹⁸의 바람직한 예는 탄소수 1~30의 알킬 및 탄소수 1~30의 알콕시이다.



[0273]

[0274] 식(DI-17) 및 식(DI-18)에 있어서, G³⁰은, 단결합, -CO- 또는 -CH₂-이며, R²¹은, 수소 또는 -CH₃이며, R²²는, 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 또는 탄소수 2~20의 알케닐이다. 식(DI-18)에서의 벤젠환의 하나의 수소는, 탄소수 1~20의 알킬 또는 페닐로 치환될 수도 있다. 그리고, 환을 구성하는 어느 탄소 원자에도 결합 위치가 고정되어 있지 않은 기는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자인 것을 나타낸다. 식(DI-17)에서의 2개의 기 「-페닐렌-G³⁰-O-」의 한쪽은 스테로이드 핵의 3번 위치에 결합하고, 다른 한쪽은 스테로이드 핵의 6번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 식(DI-18)에서의 2개의 기 「-페닐렌-G³⁰-O-」의 벤젠환으로의 결합 위치는, 스테로이드 핵의 결합 위치에 대하여, 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다. 식(DI-17) 및 식(DI-18)에 있어서, 벤젠환에 결합하는 -NH₂의 결합 위치는 벤젠환의 결합 위치 중 어느 하나의 위치이다.



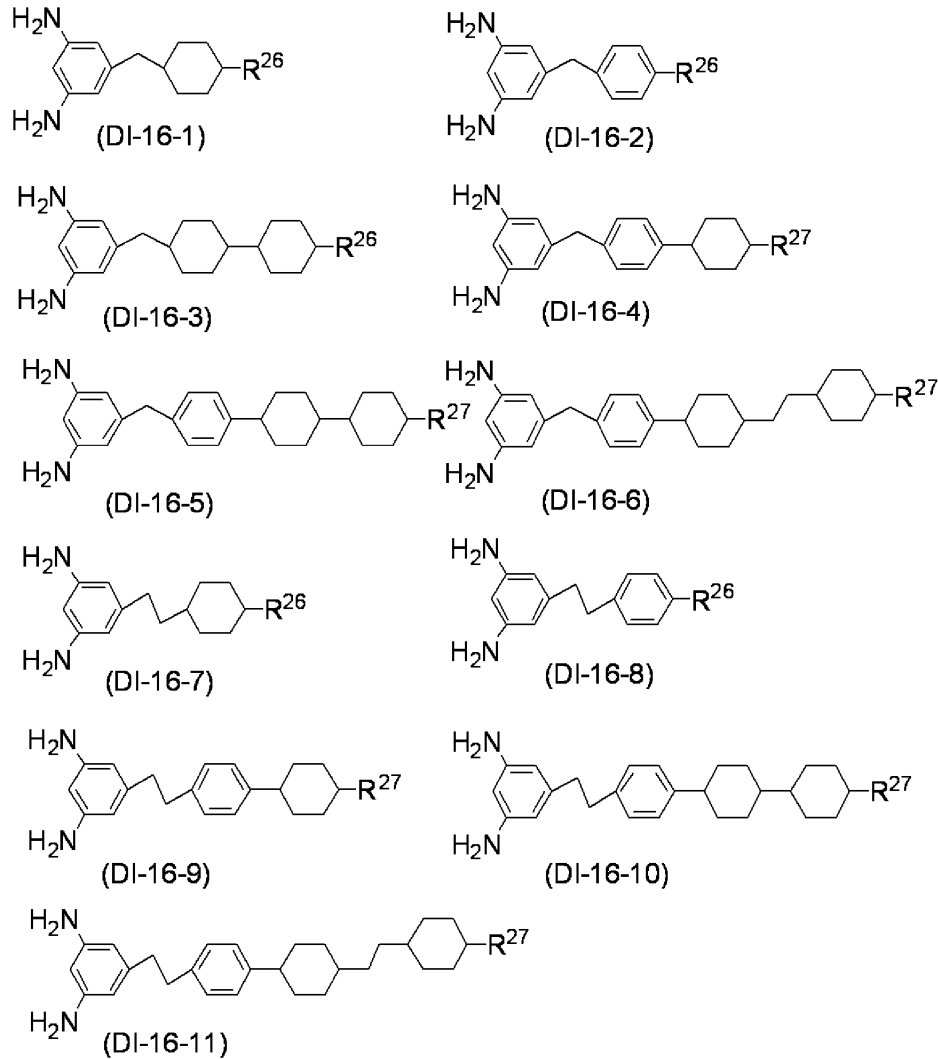
[0275]

[0276] 식(DI-19) 및 식(DI-20)에 있어서, G³¹은 독립적으로 -O- 또는 탄소수 1~6의 알킬렌이며, G³²는 단결합 또는 탄소수 1~3의 알킬렌이다. R²³은 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬이며, 이 알킬 중 적어도 1개의 -CH₂-는, -O-,

-CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환될 수도 있다. R²⁴는 탄소수 6~22의 알킬이며, R²⁵는 수소 또는 탄소수 1~22의 알킬이다. 환 B²⁵는 1,4-페닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이며, H는 0 또는 1이다. 그리고, 벤젠환에 결합하는 -NH₂는, 이 환에서의 결합 위치가 어느 하나의 탄소 원자이다. 각각의 -NH₂는, G³¹의 결합 위치에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다.

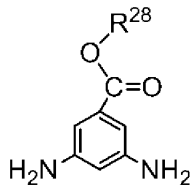
[0277] 측쇄형 디아민의 구체예를 이하에 예시한다. 상기 식(DI-16)~식(DI-20)의 측쇄형 디아민으로서, 하기 식(DI-16-1)~식(DI-20-3)으로 표시되는 화합물을 예로 들 수 있다.

[0278] 식(DI-16)으로 표시되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

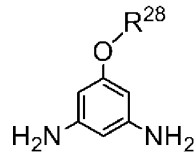


[0279]

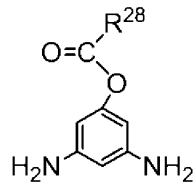
[0280] 식(DI-16-1)~식(DI-16-11)에 있어서, R²⁶은 탄소수 1~30의 알킬 또는 탄소수 1~30의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 5~25의 알킬 또는 탄소수 5~25의 알콕시이다. R²⁷은 탄소수 1~30의 알킬 또는 탄소수 1~30의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 3~25의 알킬 또는 탄소수 3~25의 알콕시이다.



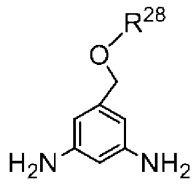
(DI-16-12)



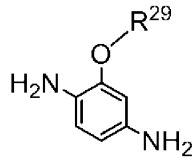
(DI-16-13)



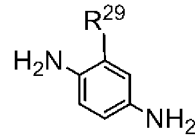
(DI-16-14)



(DI-16-15)



(DI-16-16)

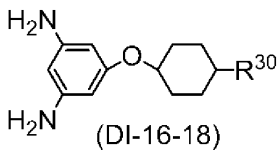


(DI-16-17)

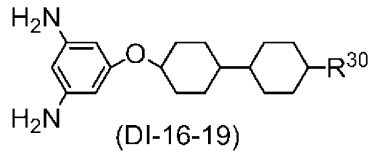
[0281]

[0282]

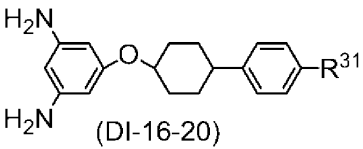
식(DI-16-12)~식(DI-16-17)에 있어서, R²⁸은 탄소수 4~30의 알킬이며, 바람직하게는 탄소수 6~25의 알킬이다. R²⁹은 탄소수 6~30의 알킬이며, 바람직하게는 탄소수 8~25의 알킬이다.



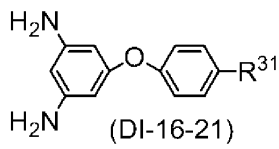
(DI-16-18)



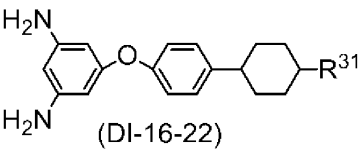
(DI-16-19)



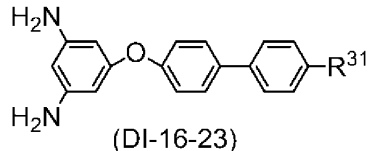
(DI-16-20)



(DI-16-21)

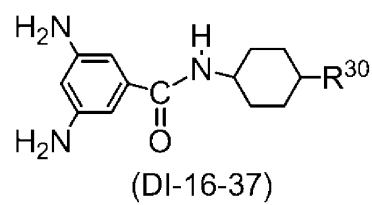
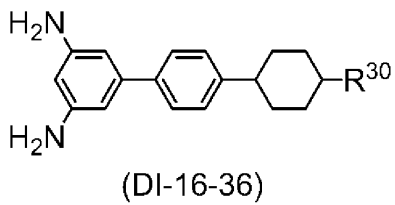
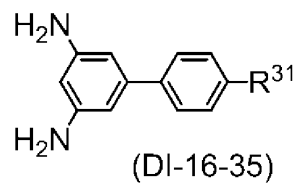
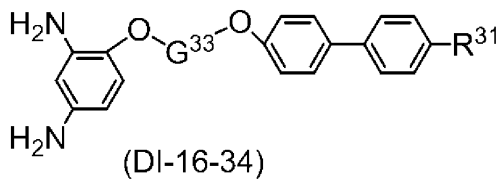
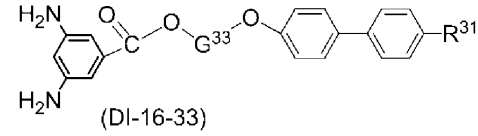
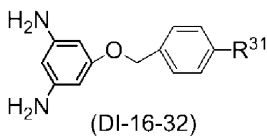
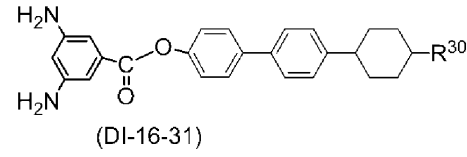
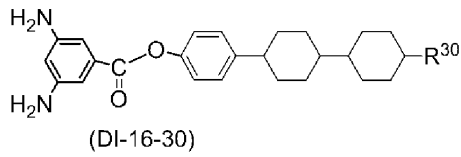
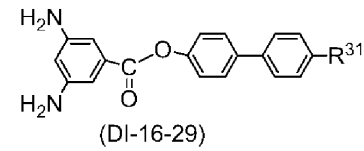
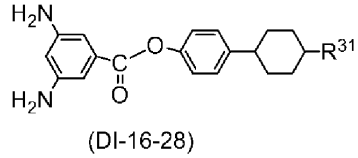
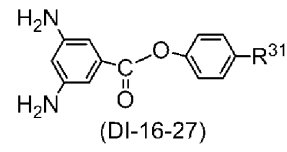
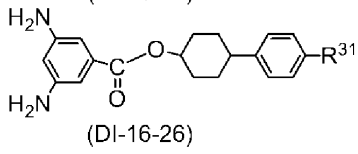
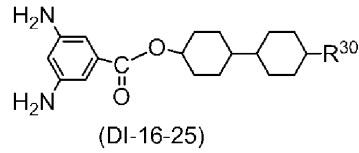
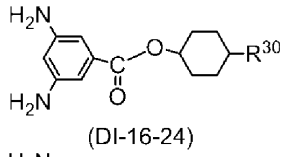


(DI-16-22)

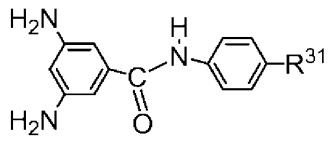


(DI-16-23)

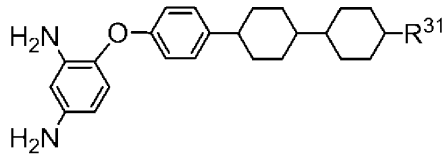
[0283]



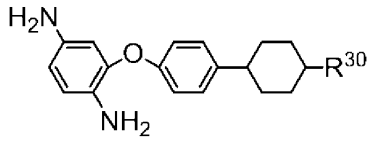
[0284]



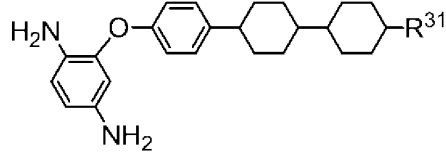
(DI-16-38)



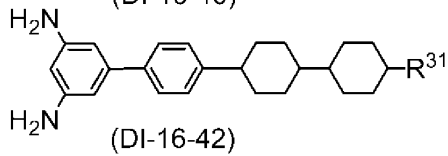
(DI-16-39)



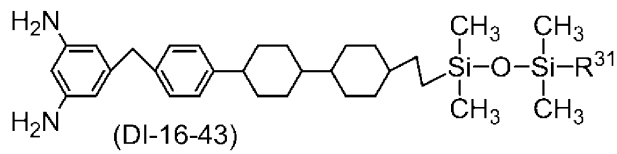
(DI-16-40)



(DI-16-41)



(DI-16-42)

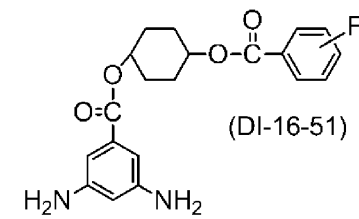
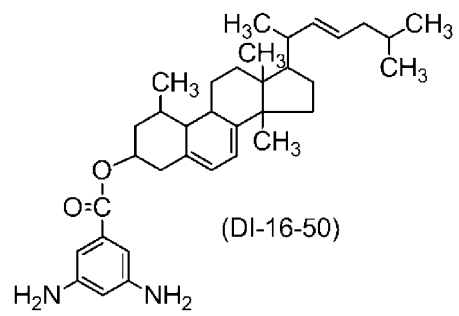
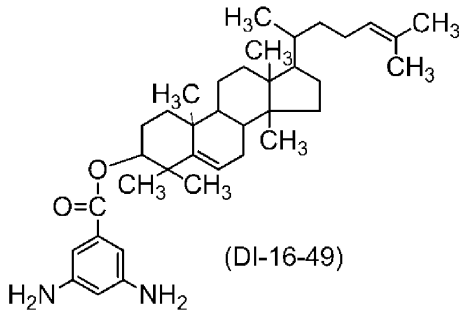
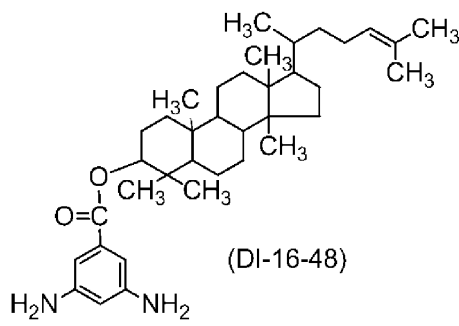
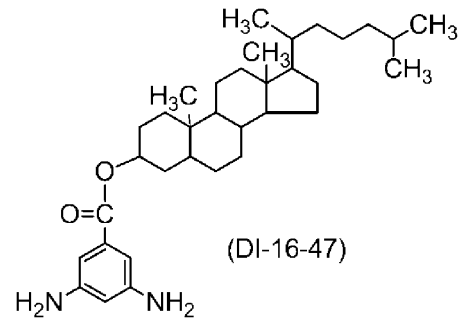
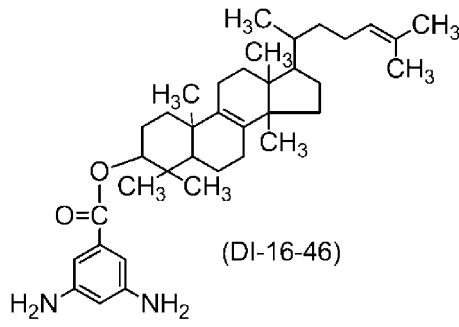
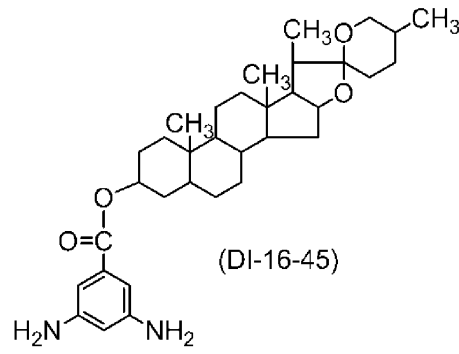
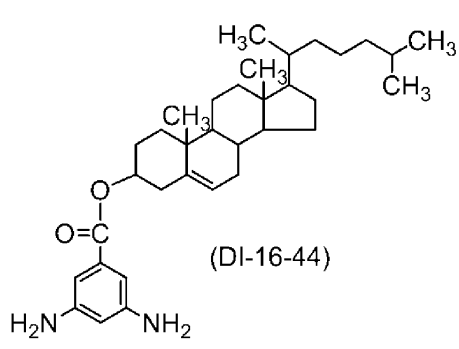


(DI-16-43)

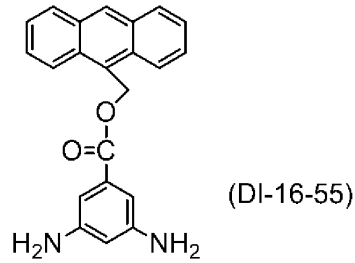
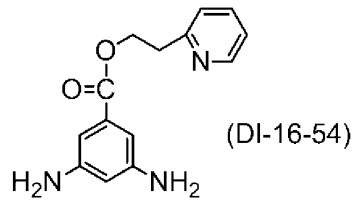
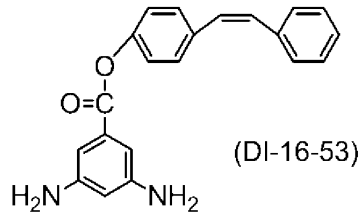
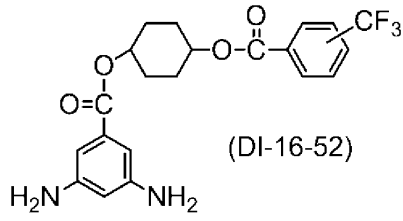
[0285]

[0286]

식(DI-16-18)~식(DI-16-43)에 있어서, R³⁰은 탄소수 1~20의 알킬 또는 탄소수 1~20의 알콕시이며, 바람직하게는 탄소수 3~20의 알킬 또는 탄소수 3~20의 알콕시이다. R³¹은 수소, 불소, 탄소수 1~30의 알킬, 탄소수 1~30의 알콕시, -CN, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃이며, 바람직하게는 탄소수 3~25의 알킬, 또는 탄소수 3~25의 알콕시이다. 그리고, G³³은 탄소수 1~20의 알킬렌이다. 식(DI-16-44)~식(DI-16-50)은, 스테로이드 골격을 가지는 화합물의 예이다.



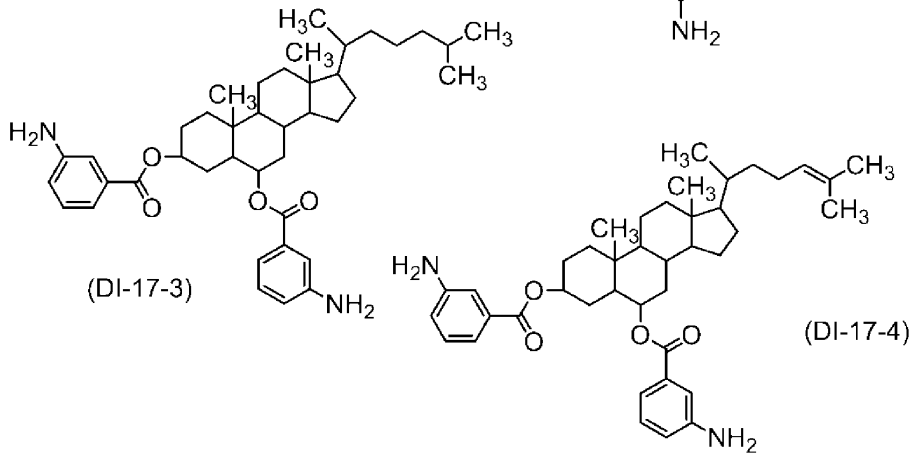
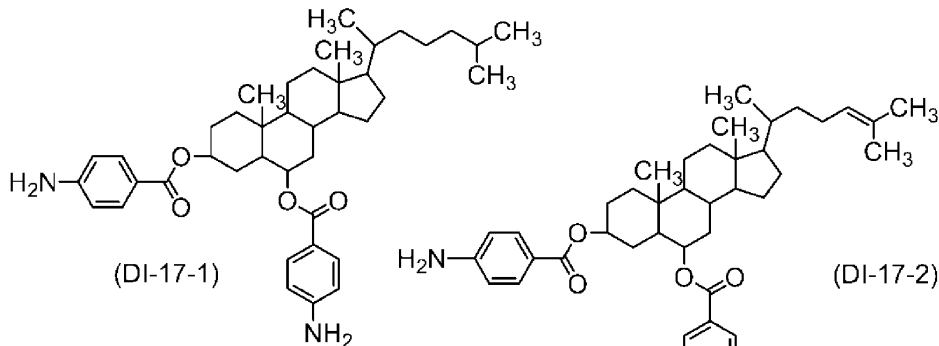
[0287]



[0288]

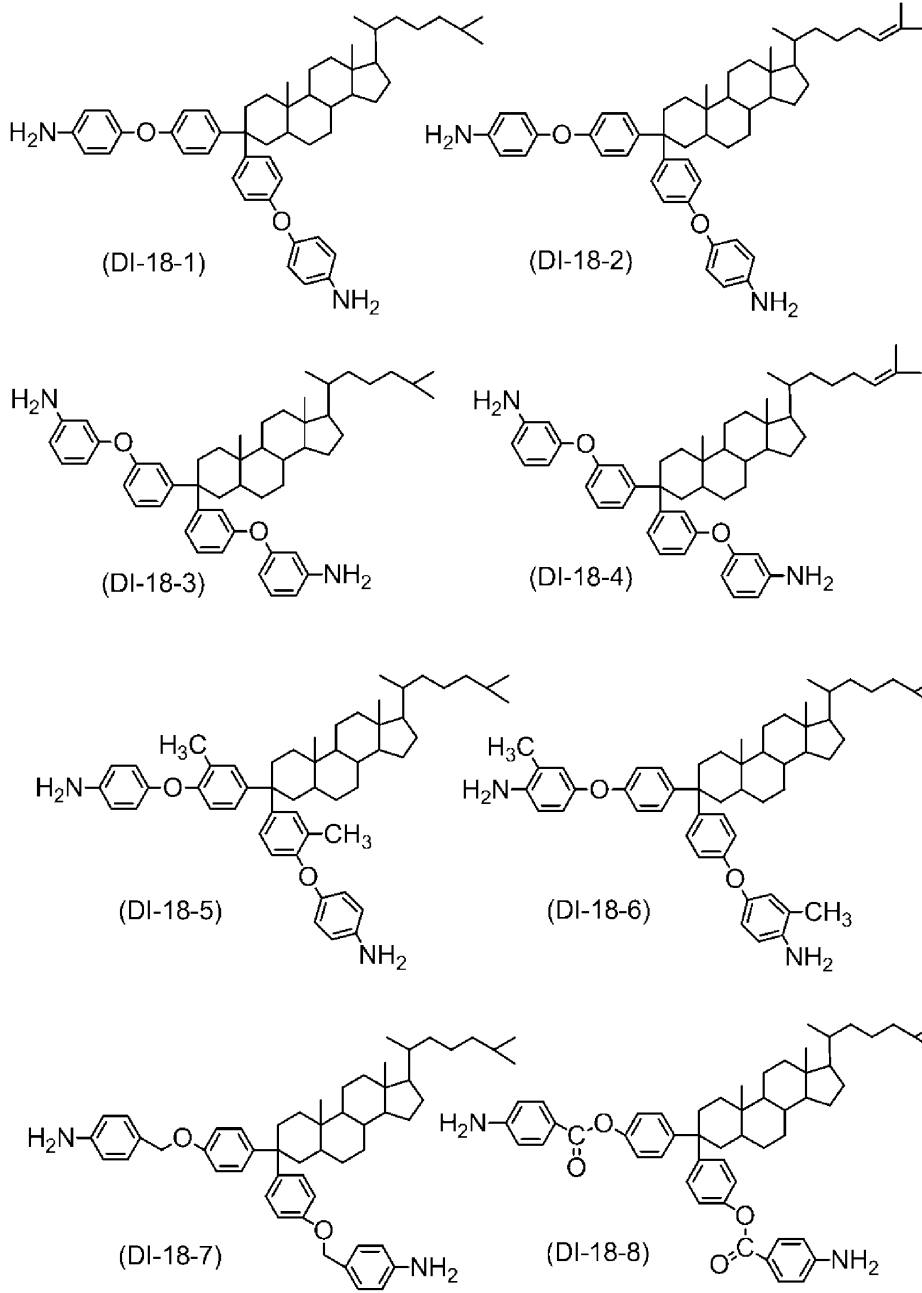
[0289]

식(DI-17)으로 표시되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.



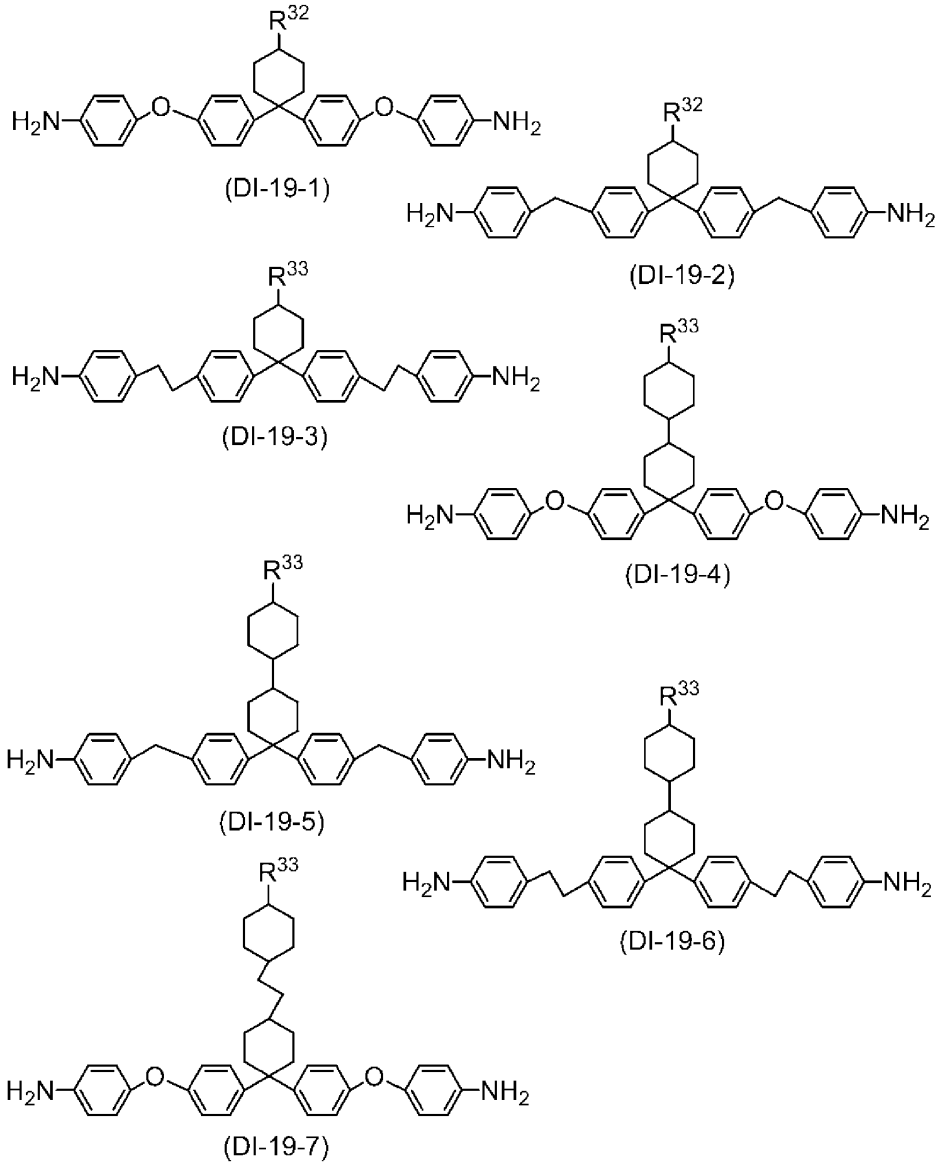
[0290]

[0291] 식(DI-18)으로 표시되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

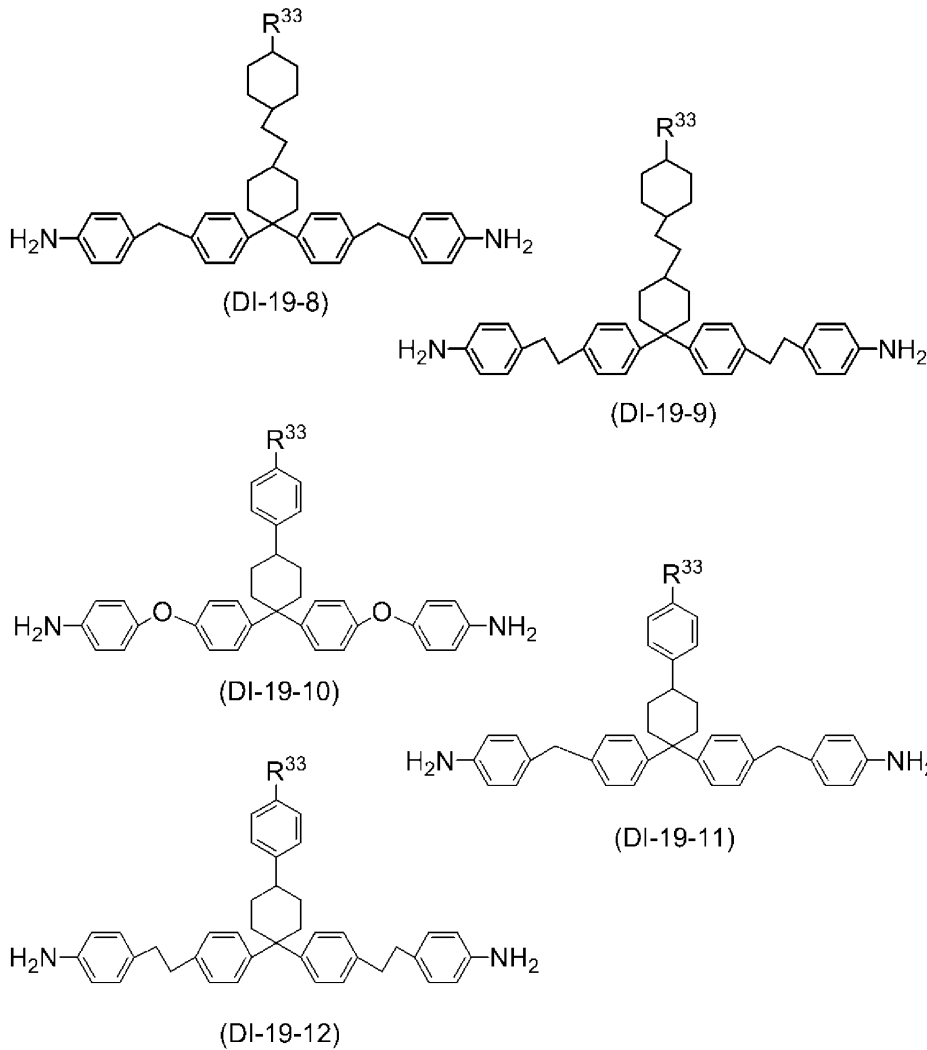


[0292]

[0293] 식(DI-19)으로 표시되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.



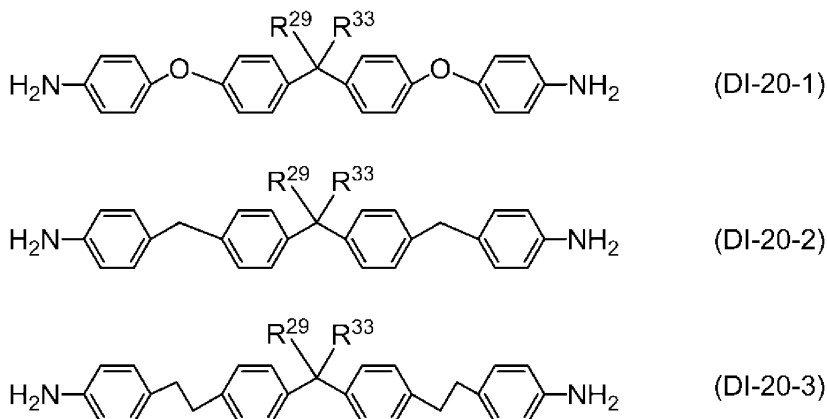
[0294]



[0295]

[0296] 식(DI-19-1)~식(DI-19-12)에 있어서, R^{32} 는 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬, 바람직하게는 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬이며, 그리고 R^{33} 은 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬이다.

[0297] 식(DI-20)으로 표시되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다.



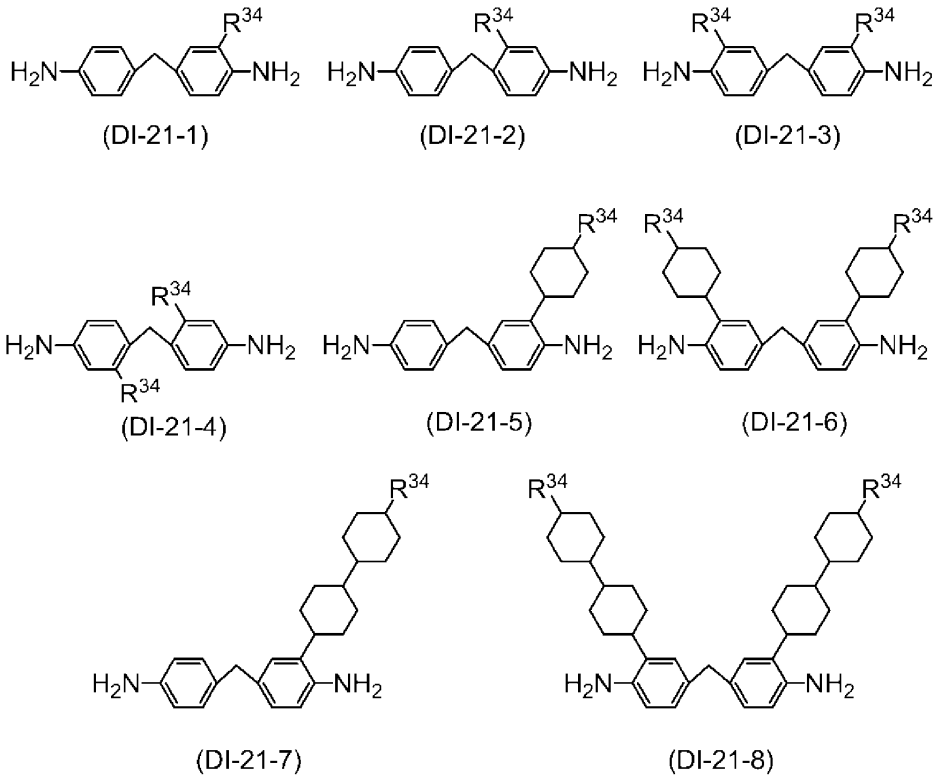
[0298]

[0299] 식(DI-20-1)~식(DI-20-3)에 있어서, R^{29} 는 탄소수 6~30의 알킬이며, R^{33} 은 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬이다.

[0300] 본 발명에서의 디아민으로서, 전술한 식(PDI-1)~식(PDI-8)으로 표시되는 감광성 디아민 및 식(DI-1-1)~식(DI-20-3)으로 표시되는 디아민 이외의 디아민도 사용할 수 있다. 이와 같은 디아민으로서, 예를 들면, 식

(DI-16-1)~식(DI-20-3) 이외의 측쇄형 디아민이 있다.

[0301] 예를 들면, 하기 식(DI-21-1)~식(DI-21-8)으로 표시되는 화합물이 있다.



[0302]

[0303] 식(DI-21-1)~식(DI-21-8)에 있어서, R³⁴는 탄소수 3~30의 알킬을 나타낸다.

[0304] 각 디아민에 있어서, 디아민에 대한 모노아민의 비율이 40 몰% 이하의 범위에서, 디아민의 일부가 모노아민으로 치환될 수도 있다. 이와 같은 치환은, 폴리아믹산을 생성할 때의 중합 반응의 정지(termination)를 일으키므로, 중합 반응의 진행을 억제할 수 있다. 얻어지는 중합체(폴리아믹산 또는 그의 유도체)의 분자량을 제어할 수 있으므로, 본 발명의 효과가 손상되지 않고 액정 배향체의 도포 특성을 개선할 수 있다. 모노아민은, 본 발명의 효과가 손상되지 않는다면, 1종이라도 되고 2종 이상이라도 된다. 모노아민으로서, 예를 들면, 아닐린, 4-하이드록시아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, 또는 n-에이코실아민이 있다.

[0305] 폴리아믹산 또는 그의 유도체를 제조할 때는, 원료에 모노 이소시아네이트 화합물을 첨가할 수도 있다. 모노 이소시아네이트 화합물을 원료에 첨가함으로써, 얻어지는 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 말단이 수식(修飾)되어 분자량이 조절된다. 이 말단 수식형 폴리아믹산 또는 그의 유도체를 사용함으로써, 예를 들면, 본 발명의 효과가 손상되지 않고 액정 배향체의 도포 특성을 개선할 수 있다. 원료 중의 모노 이소시아네이트 화합물의 함유량은, 원료의 디아민 및 테트라카르본산 이무수물의 총량에 대하여 1~10 몰%인 것이, 전술한 관점에서 바람직하다. 모노 이소시아네이트 화합물로서, 예를 들면, 페닐이소시아네이트, 또는 나프틸이소시아네이트가 있다.

[0306] 상기한 디아민의 구체예 중, 액정 분자의 배향성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이, 식(DI-1-3), 식(DI-5-1), 식(DI-5-12), 식(DI-7-3), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 또는 식(DI-14-2)으로 표시되는 디아민이 바람직하다.

[0307] 상기한 디아민의 구체예 중, 반응성, 감광성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이, 식(DI-1-4), 식(DI-4-1), 식(DI-5-1), 식(DI-5-12), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-9-1), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 또는 식(DI-14-2)으로 표시되는 디아민이 바람직하다.

[0308] 상기한 디아민의 구체예 중, 투과율을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이, 식(DI-1-3), 식(DI-1-4), 식(DI-13-1), 식(DI-13-2), 식(DI-14-1), 또는 식(DI-14-2)으로 표시되는 디아민이 바람직하다.

[0309] 상기한 디아민의 구체예 중, 전기적 특성을 더욱 향상시키는 것을 중시하는 경우에는, 디아민이, 식(DI-4-1),

식(DI-5-5), 식(DI-5-9), 식(DI-5-21), 식(DI-5-28), 식(DI-5-30), 식(DI-5-31), 식(DI-9-1), 식(DI-14-1), 또는 식(DI-14-2)으로 표시되는 디아민이 바람직하다.

- [0310] 열두번째로, 액정 배향제를 설명한다. 본 발명에서 사용되는 배향막을 제조하기 위한 액정 배향제에 사용되는 폴리아믹산은, 산이무수물과 디아민을 용제 중에서 반응시키는 것에 의해 얻어진다. 이 합성 반응에 있어서는, 원료의 선택 이외에 특별한 조건은 필요하지 않으며, 통상의 폴리아믹산 합성에서의 조건을 그대로 적용할 수 있다. 사용하는 용제에 대해서는 후술한다.
- [0311] 액정 배향제는, 이른바 블렌드(blend) 타입이라도 되고, 폴리아믹산 또는 그의 유도체를 더 함유하고 있어도 되고, 폴리아믹산 또는 그의 유도체 이외의 다른 성분을 더 함유해도 된다. 다른 성분은, 1종이라도 되고 2종 이상이라도 된다.
- [0312] 액정 배향제는, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위(바람직하게는, 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 20 중량% 이내의 양)로, 아크릴산 폴리머, 아크릴레이트 폴리머, 테트라카르본산 이무수물, 디카르본산 또는 그의 유도체와 디아민과의 반응 생성물인 폴리아미드이미드 등의 다른 폴리머 성분을 더욱 함유할 수도 있다.
- [0313] 폴리아믹산 또는 그의 유도체는, 폴리아미드의 막의 형성에 사용되는 공지의 폴리아믹산 또는 그의 유도체와 마찬가지로 제조할 수 있다. 테트라카르본산 이무수물의 총투입량은, 디아민의 총몰수와 대략 등 몰(몰비로 약 0.9~약 1.1)로 하는 것이 바람직하다.
- [0314] 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 분자량은, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)으로, 바람직하게는 10,000~500,000이며, 더욱 바람직하게는 20,000~200,000이다. 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 분자량은, 겔투과 크로마토그래피(GPC)법에 따른 측정에 의해 구할 수 있다.
- [0315] 폴리아믹산 또는 그의 유도체는, 다량의 빈용제(poor solvent)로 침전시켜 얻어지는 고형분을 IR, NMR로 분석함으로써 그 존재를 확인할 수 있다. 또한 KOH나 NaOH 등의 강알칼리 수용액에 의한 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 분해물의 유기용제에 의한 추출물을 GC, HPLC 또는 GC-MS로 분석함으로써, 사용되고 있는 원료를 확인할 수 있다.
- [0316] 알케닐 치환 나드이미드 화합물, 라디칼 중합성 불포화 2중 결합을 가지는 화합물, 옥사진 화합물, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 실란커플링제와 같은 첨가물을 필요에 따라 함유할 수도 있다. 이와 같은 첨가물에 대해서는, 일본공개특허 제2013-242526호 공보의 단락 0120~0231에 상세하게 기재되어 있다.
- [0317] 액정 배향제는, 액정 배향제의 도포성이나 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 농도 조정의 관점에서, 용제를 더욱 함유할 수도 있다. 용제는, 고분자 성분을 용해하는 능력을 가진 용제이면 특별 제한없이 적용할 수 있다. 용제는, 폴리아믹산, 가용성 폴리아미드 등의 고분자 성분의 제조 공정이나 용도면에서 통상적으로 사용되고 있는 용제를 널리 포함하고, 사용 목적에 따라, 적절하게 선택할 수 있다. 용제는 1종이라도 되고 2종 이상의 혼합 용제라도 된다.
- [0318] 용제로서는, 폴리아믹산 또는 그의 유도체의 친용제나, 도포성 개선을 목적으로 한 다른 용제를 예로 들 수 있다.
- [0319] 폴리아믹산 또는 그의 유도체에 대하여 친용제인 비프로톤성 극성 유기용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리디논, N-메틸카프로락탐, N-메틸프로피온아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 디에틸아세트아미드, γ -부티로락톤 등의 락톤을 예로 들 수 있다.
- [0320] 도포성 개선 등을 목적으로 한 다른 용제의 예로서는, 락트산 알킬, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 테트라린, 이소포론, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 에틸렌글리콜모노알킬 또는 페닐아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 말론산 디에틸 등의 말론산 디알킬, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 디프로필렌글리콜모노알킬에테르, 이들 아세테이트류 등의 에스테르 화합물을 들 수 있다.
- [0321] 이들 중에서, 용제는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리디논, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 또는 디프로필렌글리콜모노메틸에테르가 특히 바람직하다.
- [0322] 액정 배향제 중의 폴리아믹산의 농도는 0.1~40 중량%인 것이 바람직하다. 이 배향제를 기관에 도포할 때는, 막

두께 조정을 위하여, 함유되어 있는 폴리아미산을 사전에 용제에 의해 희석하는 조작이 필요한 경우가 있다.

- [0323] 배향제에서의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않고, 하기의 각종 도포법에 맞추어서 최적인 값을 선택하면 된다. 통상, 도포 시의 불균일이나 핀홀(pinhole) 등을 억제하기 위하여, 바니스 중량에 대하여, 바람직하게는 0.1~30 중량%, 더욱 바람직하게는 1~10 중량%이다.
- [0324] 열세번째로, 액정 배향막을 설명한다. 액정 배향막은, 액정 배향제의 도막을 가열함으로써 형성된다. 액정 배향막은, 액정 배향제로부터 액정 배향막을 제조하는 통상적인 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 액정 배향막은, 액정 배향제의 도막을 형성하는 공정과, 가열 건조시키는 공정과, 가열 소성하는 공정을 거쳐 얻을 수 있다. 필요에 따라, 도막 공정, 가열 건조 공정 후에 광을 조사하여, 또는 가열 소성 공정 후에 광을 조사하여 이방성을 부여할 수도 있다.
- [0325] 도막은, 액정 표시 소자의 기판에 액정 배향제를 도포함으로써 형성할 수 있다. 기판의 예로는, ITO(Indium Tin Oxide) 전극, IZO(In₂O₃-ZnO) 전극, IGZO(In-Ga-ZnO₄) 전극이나 컬러 필터 등이 설치될 수도 있는 유리제 기판을 들 수 있다. 액정 배향제를 기판에 도포하는 방법으로는 스피너법, 인쇄법, 디핑법, 적하법, 잉크젯법 등이 일반적으로 알려져 있다.
- [0326] 가열 건조 공정은, 오븐 또는 적외로 중 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 일반적으로 알려져 있다. 가열 건조 공정은 용제의 증발이 가능한 범위 내의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 가열 소성 공정에서의 온도에 비해 비교적 낮은 온도에서 행하는 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는 가열 건조 온도는 30℃~150℃의 범위, 나아가서는 50℃~120℃의 범위인 것이 바람직하다.
- [0327] 가열 소성 공정은, 폴리아미산 또는 그의 유도체가 탈수·폐환 반응을 나타내기 위해 필요한 조건에서 행할 수 있다. 도막의 소성은, 오븐 또는 적외로 중 가열 처리하는 방법, 핫 플레이트 상에서 가열 처리하는 방법 등이 알려져 있다. 일반적으로 100~300 ℃ 정도의 온도에서 1분간~3시간 행하는 것이 바람직하고, 120~280 ℃가 보다 바람직하고, 150~250 ℃가 더욱 바람직하다.
- [0328] 광 배향법에 의한 액정 배향막의 형성 방법은, 다음과 같다. 액정 배향제의 도막을 가열 건조한 후, 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사함으로써, 도막에 이방성을 부여하고, 이 도막을 가열 소성함으로써 막을 형성할 수 있다. 또는, 도막을 가열 건조하고, 가열 소성한 후에, 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사함으로써 막을 형성할 수 있다. 배향성의 면을 고려하면, 방사선의 조사 공정은 가열 소성 공정 전에 행하는 것이 바람직하다.
- [0329] 광조사에 의해 배향막에 액정 배향능을 부여하는 수순은 다음과 같다. 본 발명의 액정 배향제를 기판에 도포하고, 예비 가열에 의해 건조시킨 후, 편광판을 통하여 자외선의 직선 편광을 조사하면, 편광 방향과 대략 평행한 폴리머쇄 상의 반응성 기가 광 이성화(또는 광 이량화)를 일으킨다. 이로써, 폴리머쇄는, 조사한 자외선의 편광 방향에 대하여 대략 직각 방향으로 향한 성분이 지배적이게 된다. 기판을 가열하여 폴리아미산을 탈수·폐환시켜 폴리이미드막으로 만든 후, 이 기판을 사용하여 소자를 조립한다. 이 소자에 액정 조성물을 주입하면, 액정 분자는 폴리머쇄의 방향으로 배열한다. 따라서, 액정 분자는, 편광 방향에 대하여 직각 방향으로 장축을 맞추어서 배향하게 된다. 막에 자외선의 직선 편광을 조사하는 공정은, 폴리이미드화를 위한 가열 공정 전에 행할 수도 있고, 가열하여 폴리이미드화한 후에 행할 수도 있다.
- [0330] 또한, 액정 배향막의 액정 배향능을 높이기 위하여, 도막을 가열하면서 방사선의 직선 편광 또는 무편광을 조사할 수도 있다. 방사선의 조사는, 도막을 가열 건조시키는 공정, 또는 가열 소성하는 공정에서 행할 수도 있고, 가열 건조 공정과 가열 소성 공정의 사이에서 행할 수도 있다. 상기 공정에서의 가열 건조 온도는, 30℃~150℃의 범위, 나아가서는 50℃~120℃의 범위인 것이 바람직하다. 또한 상기 공정에서의 가열 소성 온도는, 30℃~300℃의 범위, 나아가서는 50℃~250℃의 범위인 것이 바람직하다.
- [0331] 방사선으로서는, 예를 들면, 150~800 nm의 파장의 광을 포함하는 자외선 또는 가시광을 사용할 수 있지만, 300~400 nm의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 또한, 직선 편광 또는 무편광을 사용할 수 있다. 이들 광은, 도막에 액정 배향능을 부여할 수 있는 광이면 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대하여 강한 배향 규제력을 발현시키고자 할 경우, 직선 편광이 바람직하다.
- [0332] 액정 배향막은, 저에너지의 광조사에서도 높은 액정 배향능을 나타낼 수 있다. 방사선 조사 공정에서의 직선 편광의 조사량은 0.05~20 J/cm²인 것이 바람직하고, 0.5~10 J/cm²이 더욱 바람직하다. 또한 직선 편광의 파장은 200~400 nm인 것이 바람직하고, 300~400 nm인 것이 더욱 바람직하다. 직선 편광의 막 표면에 대한 조사 각도

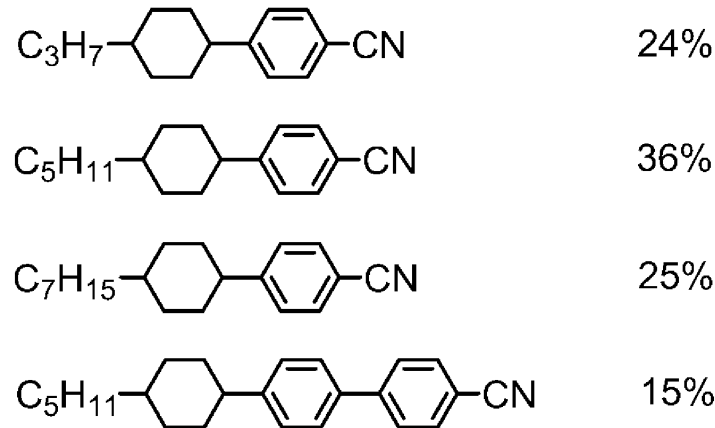
는 특별히 한정되지 않지만, 액정에 대한 강한 배향 규제력을 발현시키고자 할 경우, 막 표면에 대하여 가능한 수직인 것이 배향 처리 시간을 단축하는 관점에서 바람직하다. 액정 배향막은, 직선 편광을 조사함으로써, 직선 편광의 편광 방향에 대하여 수직인 방향으로 액정 분자를 배향시킬 수 있다.

- [0333] 프리틸트각을 발현시키고자 할 경우에 막에 조사하는 광은, 전술한 바와 마찬가지로 직선 편광이라도 되고 무편광이라도 된다. 광의 조사량은 $0.05\sim 20\text{ J/cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $0.5\sim 10\text{ J/cm}^2$ 가 특히 바람직하며, 이 파장은 $250\sim 400\text{ nm}$ 인 것이 바람직하고, $300\sim 380\text{ nm}$ 가 특히 바람직하다. 광의 막 표면에 대한 조사 각도는 특별히 한정되지 않지만, $30^\circ\sim 60^\circ$ 인 것이 배향 처리 시간을 단축하는 관점에서 바람직하다.
- [0334] 조사 공정에 사용하는 광원에는, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, Deep UV 램프, 할로겐 램프, 메탈 할라이드 램프, 하이파워 메탈 할라이드 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프, 엑시머 램프, KrF 엑시머 레이저, 형광 램프, LED 램프, 나트륨 램프, 마이크로 웨이브 여기(勵起) 무전극 램프 등을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0335] 액정 배향막의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, $10\sim 300\text{ nm}$ 인 것이 바람직하고, $30\sim 150\text{ nm}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 이 막 두께는, 단차계나 엘립소미터 등의 공지의 막 두께 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.
- [0336] 배향막은 특히 큰 배향의 이방성을 가지는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 이방성의 크기는 일본공개특허 제 2005-275364등에 기재된 편광 적외법으로 평가할 수 있다. 또한 이하의 실시예에 나타난 바와 같이 엘립소메트리에 의해서도 평가할 수 있다. 보다 큰 막의 이방성을 가지는 배향막은, 액정 조성물에 대하여 보다 큰 배향 규제력을 가지는 것으로 여겨진다.
- [0337] 액정층(액정 조성물의 층)은, 액정 배향막이 형성된 면이 대향하고 있는 한 쌍의 기판에 의해 액정 조성물이 협지되는 형태로 형성된다. 액정층의 형성에서는, 미립자나 수지 시트 등의, 한 쌍의 기판의 사이에 개재하여 적절한 간격을 형성하는 스페이서를 필요에 따라 사용할 수 있다.
- [0338] [실시예]
- [0339] 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 의해서는 제한되지 않는다. 본 발명은, 조성에 M1의 조성물과 조성에 M2의 조성물과의 혼합물을 포함한다. 본 발명은, 조성예의 조성물 중 적어도 2개를 혼합한 혼합물도 포함한다. 합성한 화합물은, NMR 분석 등의 방법에 의해 확인하였다. 화합물, 조성물, 및 소자의 특성은, 하기의 방법에 의해 측정하였다.
- [0340] NMR 분석: 측정 시에는, 브루커바이오스핀사에서 제조한 DRX-500을 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 시에는, 시료를 CDCl_3 등의 중수소화 용매에 용해시키고, 측정은, 실온에서, 500 MHz, 적산 횟수 16회의 조건에서 행하였다. 테트라메틸실란을 내부 표준으로서 사용하였다. $^{19}\text{F-NMR}$ 의 측정에서는, CFCl_3 를 내부 표준으로서 사용하고, 적산 횟수 24회로 행하였다. 핵자기 공명 스펙트럼의 설명에 있어서, s는 싱글렛(singlet), d는 더블렛(doublet), t는 트리플렛(triplet), q는 쿼텟(quartet), quin은 킨텟(quintet), sex는 섉스텟(sextet), m은 멀티플렛(multiplet), br은 브로드(broad)인 것을 의미한다.
- [0341] 가스 크로마토 분석: 측정에는 시마즈제작소에서 제조한 GC-14B형 가스 크로마토그래프를 사용하였다. 캐리어(carrier) 가스는 헬륨(2 mL/분)이다. 시료 기화실을 280°C 로, 검출기(FID)를 300°C 로 설정하였다. 성분 화합물의 분리 시에는, Agilent Technologies Inc.에서 제조한 캐필러리 컬럼 DB-1(길이 30 m, 내경(內徑) 0.32 mm, 막 두께 $0.25\mu\text{m}$; 고정 액상(液相)은 디메틸폴리실록산; 무극성)을 사용하였다. 이 컬럼은, 200°C 로 2분간 유지한 후, $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 280°C 까지 승온(昇溫)하였다. 시료는 아세톤 용액(0.1 중량%)에 조제한 후, 이 중의 $1\mu\text{L}$ 를 시료 기화실에 주입하였다. 기록계는 시마즈제작소에서 제조한 C-R5A형 Chromatopac, 또는 이와 동등물이다. 얻어진 가스 크로마토그램은, 성분 화합물에 대응하는 피크의 유지 시간 및 피크의 면적을 나타낸다.
- [0342] 시료를 희석하기 위한 용매는, 클로로포름, 헥산 등을 사용할 수도 있다. 성분 화합물을 분리하기 위하여, 하기의 캐필러리 컬럼을 사용할 수도 있다. Agilent Technologies Inc.에서 제조한 HP-1(길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막 두께 $0.25\mu\text{m}$), Restek Corporation에서 제조한 Rtx-1(길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막 두께 $0.25\mu\text{m}$), SGE International Pty. Ltd에서 제조한 BP-1(길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막 두께 $0.25\mu\text{m}$). 화합물 피크의 중첩을 방지할 목적으로 시마즈제작소에서 제조한 캐필러리 컬럼 CBP1-M50-025(길이 50 m, 내경 0.25 mm, 막 두께 $0.25\mu\text{m}$)를 사용할 수도 있다.
- [0343] 조성물에 함유되는 액정성 화합물의 비율은, 다음과 같은 방법으로 산출하면 된다. 액정성 화합물(혼합물)을 가

스 크로마토그래프(FID)로 검출한다. 가스 크로마토그램에서의 피크의 면적비는 액정성 화합물의 비율(중량비)에 상당한다. 상기한 캐필러리 컬럼을 사용했을 때는, 각각의 액정성 화합물의 보정 계수를 1로 간주하면 된다. 따라서, 액정성 화합물의 비율(중량%)은, 피크의 면적비로부터 산출할 수 있다.

[0344] 측정 시료: 조성물 또는 소자의 특성을 측정할 때는, 조성물을 그대로 시료로서 사용하였다. 화합물의 특성을 측정할 때는, 이 화합물(15 중량%)을 모액정(85 중량%)에 혼합함으로써 측정용 시료를 조제하였다. 측정에 의해 얻어진 값으로부터 외삽법에 의해 화합물의 특성값을 산출하였다. (외삽값)={ (시료의 측정값)-0.85×(모액정의 측정값) } / 0.15. 이 비율로 스멕틱상(또는 결정)이 25℃에서 석출할 때는, 화합물과 모액정의 비율을 10 중량%:90 중량%, 5 중량%:95 중량%, 1 중량%:99 중량%의 순서로 변경하였다. 이 외삽법에 의해 화합물에 대한 상한 온도, 광학 이방성, 점도, 및 유전을 이방성의 값을 구하였다.

[0345] 하기의 모액정을 사용하였다. 성분 화합물의 비율은 중량%로 나타낸다.



[0346] 측정 방법: 특성의 측정은 하기 방법에 의해 행하였다. 이들 중 대부분은, 사단법인 전자 정보 기술 산업 협회 (Japan Electronics and Information Technology Industries Association; 이하 JEITA라고 함)에서 심의 제정되는 JEITA 규격(JEITA·ED-2521 B)에 기재된 방법, 또는 이것을 수식한 방법이었다. 측정에 사용한 TN 소자에는, 박막 트랜지스터(TFT)를 장착하고 없었다.

[0348] (1) 네마틱상의 상한 온도(NI; ℃): 편광 현미경을 구비한 융점 측정 장치의 핫 플레이트에 시료를 두고, 1℃/분의 속도로 가열하였다. 시료의 일부가 네마틱상으로부터 등방성 액체로 변화되었을 때의 온도를 측정하였다. 네마틱상의 상한 온도를 「상한 온도」로 약칭하는 경우가 있다.

[0349] (2) 네마틱상의 하한 온도(Tc; ℃): 네마틱상을 가지는 시료를 유리병에 넣고, 0℃, -10℃, -20℃, -30℃, 및 -40℃의 냉동고(freezer) 중에 10일간 보관한 후, 액정상을 관찰했다. 예를 들면, 시료가 -20℃에서는 네마틱상인 채이며, -30℃에서는 결정 또는 스멕틱상으로 변화되었을 때, Tc를 Tc<-20℃로 기재했다. 네마틱상의 하한 온도를 「하한 온도」로 약칭하는 경우가 있다.

[0350] (3) 점도(벌크(bulk) 점도; η; 20℃에서 측정; mPa·s): 측정에는 도쿄 계기 가부시키키가이샤에서 제조한 E형 회전 점도계를 사용하였다.

[0351] (4) 점도(회전 점도; γ1; 25℃에서 측정; mPa·s): 측정은, M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37(1995)에 기재된 방법에 따라 행하였다. 트위스트 각이 0°이며, 그리고, 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)이 5μm인 TN 소자에 시료를 넣었다. 이 소자에 16 V~19.5 V의 범위에서 0.5 V마다 단계적으로 인가하였다. 0.2초의 무인가 후, 단 1개의 직사각형파(직사각형 펄스; 0.2초)와 무인가(2초)의 조건 하에서 인가를 반복하였다. 이 인가에 의해 발생한 과도 전류(transient current)의 피크 전류(peak current)와 피크 시간(peak time)을 측정하였다. 이들 측정값과 M. Imai 등의 논문 중의 40페이지 기재된 계산식(8)으로부터 회전 점도의 값을 얻었다. 이 계산에 필요한 유전을 이방성의 값은, 이 회전 점도를 측정할 소자를 사용하여, 하기의 방법으로 구하였다.

[0352] (5) 광학 이방성(굴절율 이방성; Δn; 25℃에서 측정): 측정은, 파장 589 nm의 광을 사용하고, 접안경에 편광판을 장착한 압베(Abbe) 굴절계에 의해 행하였다. 주프리즘의 표면을 일방향으로 러빙한 후, 시료를 주프리즘에 적하하였다. 굴절율 n//은 편광의 방향이 러빙의 방향과 평행일 때 측정하였다. 굴절율 n⊥은 편광의 방향이 러

빙의 방향과 수직일 때 측정하였다. 광학 이방성의 값은, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 의 식으로부터 계산하였다.

- [0353] (6) 유전율 이방성($\Delta \epsilon$; 25°C에서 측정): 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)이 $9\mu\text{m}$ 이며, 그리고, 트위스트 각이 80° 인 TN 소자에 시료를 넣었다. 이 소자에 사인파(10 V, 1 kHz)를 인가하고, 2초 후에 액정 분자의 장축 방향에서의 유전율(ϵ_{\parallel})을 측정하였다. 이 소자에 사인파(0.5 V, 1 kHz)를 인가하고, 2초 후에 액정 분자의 단축 방향에서의 유전율(ϵ_{\perp})을 측정하였다. 유전율 이방성의 값은, $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 의 식으로부터 계산하였다.
- [0354] (7) 임계값 전압(V_{th} ; 25°C에서 측정; V): 측정 시에는 오오츠키전자 가부시키가이샤에서 제조한 LCD5100형 휘도계를 사용하였다. 광원은 할로겐 램프였다. 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)이 $0.45/\Delta n(\mu\text{m})$ 이며, 트위스트 각이 80° 인 노멀리 화이트 모드(normally white mode)의 TN 소자에 시료를 넣었다. 이 소자에 인가하는 전압(32 Hz, 직사각형파)은 0 V로부터 10 V까지 0.02 V씩 단계적으로 증가시켰다. 이 때, 소자에 수직 방향으로부터 광을 조사하고, 소자를 투과한 광량을 측정하였다. 이 광량이 최대일 때가 투과율 100%이며, 이 광량이 최소일 때가 투과율 0%인 전압-투과율 곡선을 작성하였다. 임계값 전압은 투과율이 90%로 될 때의 전압으로 나타낸다.
- [0355] (8) 전압 유지율(VHR-1; 25°C에서 측정; %): 측정에 사용한 TN 소자는 폴리이미드 배향막을 가지고, 그리고 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)은 $5\mu\text{m}$ 였다. 이 소자는 시료를 넣은 후 자외선으로 경화되는 접착제로 밀폐했다. 이 TN 소자에 펄스 전압(5 V로 $60\mu\text{s}$)을 인가하여 충전했다. 감쇠하는 전압을 고속 전압계로 16.7ms 동안 측정하고, 단위 주기에서의 전압 곡선과 가로축의 사이의 면적 A를 구하였다. 면적 B는 감쇠하지 않을 때의 면적이다. 전압 유지율은 면적 B에 대한 면적 A의 백분율로 나타낸다.
- [0356] (9) 전압 유지율(VHR-2; 80°C에서 측정; %): 25°C 대신 80°C에서 측정된 점 이외에는, 전술한 것과 동일한 수준으로 전압 유지율을 측정하였다. 얻어진 값을 VHR-2로 나타낸다.
- [0357] (10) 전압 유지율(VHR-3; 25°C에서 측정; %): 자외선을 조사한 후, 전압 유지율을 측정하고, 자외선에 대한 안정성을 평가했다. 측정에 사용한 TN 소자는 폴리이미드 배향막을 가지고, 그리고 셀 갭은 $5\mu\text{m}$ 였다. 이 소자에 시료를 주입하고, 광을 20분간 조사하였다. 광원은 초고압 수은 램프 USH-500D(우시오전기 제조)이며, 소자와 광원의 간격은 20 cm였다. VHR-3의 측정에서는, 16.7ms 동안 감쇠하는 전압을 측정하였다. 큰 VHR-3을 가지는 조성물은 자외선에 대하여 큰 안정성을 가진다. VHR-3은 90% 이상이 바람직하고, 95% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0358] (11) 전압 유지율(VHR-4; 25°C에서 측정; %): 시료를 주입한 TN 소자를 80°C의 항온조 내에서 500시간 가열한 후, 전압 유지율을 측정하고, 열에 대한 안정성을 평가했다. VHR-4의 측정에서는, 16.7ms 동안 감쇠하는 전압을 측정하였다. 큰 VHR-4를 가지는 조성물은 열에 대하여 큰 안정성을 가진다.
- [0359] (12) 응답 시간(τ ; 25°C에서 측정; ms): 측정에는 오오츠키전자 가부시키가이샤에서 제조한 LCD5100형 휘도계를 사용하였다. 광원은 할로겐 램프였다. 로우 패스 필터(Low-pass filter)는 5 kHz로 설정하였다. 후술하는 실시예에서 제작한 FFS 소자에 시료를 넣었다. 이 소자를 자외선으로 경화되는 접착제를 사용하여 밀폐했다. 이 소자에, 소자를 투과하는 광량이 최대가 되는 전압의 직사각형파(60 Hz, 0.5초)를 인가하였다. 이 때, 소자에 수직 방향으로부터 광을 조사하고, 소자를 투과한 광량을 측정하였다. 이 광량이 최대일 때가 투과율 100%이며, 이 광량이 최소일 때가 투과율 0%인 것으로 간주했다. 응답 시간은 투과율이 10%로부터 90%로 변화하는 데 필요한 시간(상승 시간; rise time; ms)과 투과율이 90%로부터 10%로 변화하는 데 필요한 시간(하강 시간; fall time; ms)의 합으로 나타낸다. 응답 시간은, 바람직하게는 60 ms 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 ms 이하이다.
- [0360] (13) 탄성 상수(K; 25°C에서 측정; pN): 측정에는 요코가와·휴렛팩커드 가부시키가이샤에서 제조한 HP4284A형 LCR 미터를 사용하였다. 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)이 $20\mu\text{m}$ 인 수평 배향 소자에 시료를 넣었다. 이 소자에 0볼트~20볼트 전하를 인가하고, 정전(靜電) 용량 및 인가 전압을 측정하였다. 측정된 정전 용량(C)과 인가 전압(V)의 값을 「액정 디바이스 핸드북」(일간공업신문사), 75 페이지에 있는 식(2.98), 식(2.101)을 사용하여 피팅하고, 식(2.99)으로부터 K11 및 K33의 값을 얻었다. 다음으로, 171페이지에 있는 식(3.18)에, 앞서 구한 K11 및 K33의 값을 사용하여 K22를 산출하였다. 탄성 상수는, 이와 같이 하여 구한 K11, K22, 및 K33의 평균값으로 나타낸다.
- [0361] (14) 비저항(ρ ; 25°C에서 측정; Ωcm): 전극을 구비한 용기에 시료 1.0 mL를 주입하였다. 이 용기에 직류 전압(10 V)을 인가하고, 10초 후의 직류 전류를 측정하였다. 비저항은 다음의 식으로부터 산출하였다. (비저항) = {(전압) × (용기의 전기 용량)} / {(직류 전류) × (진공의 유전율)}.
- [0362] (15) 나선 피치(P; 실온에서 측정; μm): 나선 피치는 췌기법(wedge method)에 의해 측정하였다. 「액정 편람」, 196페이지(2000년 발행, 마루젠)를 참조하였다. 시료를 췌기형 셀에 주입하고, 실온에서 2시간 정치한 후, 디스클리네이션(disclination) 라인의 간격($d_2 - d_1$)을 편광 현미경(니콘(주), 상품명 MM40/60 시리즈)에 의해 관찰했

다. 나선 피치(P)는, 쉘의 각도를 θ 로 표시한 다음의 식으로부터 산출하였다. $P=2 \times (d_2-d_1) \times \tan\theta$.

- [0363] (16) 단축 방향에서의 유전율(ϵ_{\perp} ; 25°C에서 측정): 2장의 유리 기판의 간격(셀 갭)이 9 μm 이며, 그리고, 트위스트 각이 80° 인 TN 소자에 시료를 넣었다. 이 소자에 사인파(0.5 V, 1 kHz)를 인가하고, 2초 후에 액정 분자의 단축 방향에서의 유전율(ϵ_{\perp})을 측정하였다.
- [0364] (17) 플리커율(25°C에서 측정; %): 측정 시에는 요코가와전기(주)에서 제조한 멀티미디어 디스플레이 테스터 3298F를 사용하였다. 광원은 LED였다. 후술하는 실시예에서 제작한 FFS 소자에 시료를 넣었다. 이 소자를 자외선으로 경화되는 접착제를 사용하여 밀폐했다. 이 소자에 전압을 인가하고, 소자를 투과한 광량이 최대가 되는 전압을 측정하였다. 이 전압을 소자에 인가하면서 센서부를 소자에 접근시켜 표시된 플리커율을 판독하였다. 플리커율은, 바람직하게는 2% 이하이며, 더욱 바람직하게는 1% 이하이다.
- [0365] (18) 중량 평균 분자량(Mw)
- [0366] 폴리아미산의 중량 평균 분자량은, 2695 세퍼레이션(separation) 모듈 · 2414 시차굴절계(Waters 제조)를 사용하여 GPC법에 의해 측정하였고, 폴리스티렌 환산하는 것에 의해 구하였다. 얻어진 폴리아미산을 인산-DMF 혼합 용액(인산/DMF=0.6/100: 중량비)으로, 폴리아미산 농도가 약 2 중량%로 되도록 희석하였다. 컬럼은 HSPgel RT MB-M(Waters 제조)를 사용하고, 혼합 용액을 전개제로 하고, 컬럼 온도 50°C, 유속(流速) 0.40 mL/min의 조건에서 측정을 행하였다. 표준 폴리스티렌은 도소(주)에서 제조한 TSK 표준 폴리스티렌을 사용하였다.
- [0367] (19) 프리틸트각
- [0368] 프리틸트각의 측정 시에는, 분광 엘립소미터 M-2000U(J. A. Woollam Co. Inc. 제조)를 사용하였다.
- [0369] (20) AC 잔상(휘도 변화율)
- [0370] 후술하는 액정 표시 소자의 휘도-전압 특성(B-V 특성)을 측정하고, 이것을 스트레스 인가 전의 휘도-전압 특성: B(before)로 하였다. 다음으로, 소자에 4.5 V, 60 Hz의 교류를 20분간 인가한 후, 1초간 쇼트하고, 다시 휘도-전압 특성(B-V 특성)을 측정하였다. 이것을 스트레스 인가 후의 휘도-전압 특성: B(after)로 하였다. 휘도 변화율 $\Delta B(\%)$ 는,
- [0371] 전술한 값으로부터, 하기 식을 사용하여 산출하였다.
- [0372] $\Delta B(\%)=[B(\text{after})-B(\text{before})]/B(\text{before})$ (식 1)
- [0373] 이 측정은 국제 공개 2000-43833호를 참고하여 행하였다. 전압 0.75 V에서의 $\Delta B(\%)$ 의 값이 작을수록, AC 잔상의 발생이 적다고 할 수 있다.
- [0374] (21) 배향 안정성(액정 배향축 안정성)
- [0375] 후술하는 액정 표시 소자의 전극축의 액정 배향축의 변화를 평가했다. 스트레스 인가 전의 전극축의 액정 배향 각도 $\phi(\text{before})$ 를 측정하고, 그 후, 소자에 직사각형과 4.5 V, 60 Hz를 20분간 인가한 후, 1초간 쇼트하고, 1초 후 및 5분 후에 다시 전극축의 액정 배향 각도 $\phi(\text{after})$ 를 측정하였다. 이들 값으로부터, 1초 후 및 5분 후의 액정 배향 각도의 변화 $\Delta \phi(\text{deg.})$ 를 하기 식을 사용하여 산출하였다.
- [0376] $\Delta \phi(\text{deg.})=\phi(\text{after})-\phi(\text{before})$ (식 2)
- [0377] 이들 측정은 J. Hilfiker, B. Johs, C. Herzinger, J. F. Elman, E. Montbach, D. Bryant, and P. J. Bos Thin Solid Films, 455-456, (2004) 596-600을 참고하여 행하였다. $\Delta \phi$ 가 작은 편이 액정 배향축의 변화율이 작으며, 액정 배향축의 안정성이 양호하다고 할 수 있다.
- [0378] (22) 체적 저항율(ρ ; 25°C에서 측정; $\Omega \cdot \text{cm}$)
- [0379] 전체면에 ITO가 부착된 유리 기판에 폴리이미드막을 성막하고, 이 기판의 배향 막면에, Al을 증착하고, 상부 전극으로 하였다(전극 면적 0.23 cm^2). ITO 전극과 상부 전극의 사이에, 3 V의 전압을 인가하고, 300초 후의 전류 값으로부터 체적 저항율을 산출하였다.
- [0380] (23) 유전율(ϵ ; 25°C에서 측정)
- [0381] 전체면에 ITO가 부착된 유리 기판에 폴리이미드막을 성막하고, 이 기판의 배향막면에, Al을 증착하고, 상부 전극으로 하였다(전극 면적 0.23 cm^2). ITO 전극과 상부 전극의 사이에, 1 V · 주파수 1 kHz의 교류 전압을 인가하

고, 이 막의 전기 용량(C)을 측정하였다. 이 값으로부터, 하기 식을 사용하여 이 막의 유전율(ϵ)을 계산하였다.

[0382] $\epsilon = (C \times d) / (\epsilon_0 \times S)$ (식 3)

[0383] 여기서, d는 폴리이미드막의 막 두께이며, ϵ_0 는 진공의 유전율이며, S는 전극 면적이다.

[0384] (24) 약칭

[0385] 실시예에서 사용하는 용제, 첨가제의 약칭은 하기와 같다.

[0386] <용제>

[0387] NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0388] BC: 부틸 셀로솔브(에틸렌글리콜모노부틸에테르)

[0389] <첨가제>

[0390] 첨가제(Ad1): 비스[4-(알릴비시클로[2.2.1]헵토5-엔-2,3-디카르복시이미드)페닐]메탄

[0391] 첨가제(Ad2): N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄

[0392] 첨가제(Ad3): 3-아미노프로필트리에톡시실란

[0393] 첨가제(Ad4): 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0394] 실시예에서의 화합물은, 하기 표 3의 정의에 기초하여 기호에 의해 나타내었다. 표 3에 있어서, 1,4-시클로헥실렌에 대한 입체 배치는 트랜스이다. 기호의 뒤에 있는 괄호 내의 번호는 화합물의 번호에 대응한다. (-)의 기호는 그 외의 액정성 화합물을 의미한다. 액정성 화합물의 비율(백분율)은, 액정 조성물의 중량을 기준으로 한 중량 백분율(중량%)이다. 마지막으로, 조성물의 특성값을 정리하여 나타내었다.

[0395]

[표 3] 기호를 사용한 화합물의 표기법

$R-(A_1)-Z_1-\dots-Z_n-(A_n)-R'$			
1) 좌측말단기 R-	기호	4) 환 $-A_n-$	기호
$C_nH_{2n+1}-$	n-		H
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-		Dh
$C_mH_{2m+1}OC_nH_{2n}-$	mOn-		dh
$CH_2=CH-$	V-		B
$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	nV-		B(F)
$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	Vn-		B(2F)
$C_mH_{2m+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-$	mVn-		B(F,F)
$CF_2=CH-$	VFF-		B(2F,5F)
$CF_2=CH-C_nH_{2n}-$	VFFn-		G
$F-C_nH_{2n}-$	Fn-		Py
2) 우측말단기 -R'			B(2F,3F)
$-C_nH_{2n+1}$	-n		
$-OC_nH_{2n+1}$	-On		
$-CH=CH_2$	-V		
$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-Vn		
$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$	-nV		
$-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	-nVm		
$-CH=CF_2$	-VFF		
$-COOCH_3$	-EMe		
-F	-F		
-Cl	-CL		
$-OCF_3$	$-OCF_3$		
$-CF_3$	$-CF_3$		
$-CN$	-C		
3) 결합기 $-Z_n-$			
$-C_2H_4-$	2		
$-COO-$	E		
$-CH=CH-$	V		
$-C\equiv C-$	T		
$-CF_2O-$	X		
$-CH_2O-$	1O		
5) 표기에			
예 1 V-HHB-1		예 2 3-BB(F)B(F,F)-F	
예 3 4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F		예 4 5-GB(F,F)XB(F,F)-F	

[0396]

[0397]

[조성예 M1]

[0398]

3-HHXB(F, F)-F (1-4) 13%

[0399]

3-BBXB(F, F)-F (1-17) 4%

[0400]

3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 10%

[0401]

3-HBBXB(F, F)-F (1-23) 6%

[0402]

3-HBB(F, F)XB(F, F)-F (1-24) 6%

[0403]

3-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%

[0404]

4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%

- [0405] 3-HH-V (2-1) 32%
- [0406] 3-HH-V1 (2-1) 7%
- [0407] V-HHB-1 (2-5) 6%
- [0408] V2-HHB-1 (2-5) 6%
- [0409] 1-BB(F)B-2V (2-7) 4%
- [0410] NI=84.5℃; Tc<-30℃; Δn=0.101; Δε=7.6; Vth=1.56 V; η=12.1 mPa·s; VHR-1=99.1%; VHR-2=98.2%; VHR-3=98.1%.
- [0411] [조성예 M2]
- [0412] 3-HHXB(F, F)-CF3 (1-5) 4%
- [0413] 3-GB(F, F)XB(F, F)-F (1-14) 5%
- [0414] 3-BB(F)B(F, F)-F (1-15) 9%
- [0415] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 17%
- [0416] 3-HBBXB(F, F)-F (1-23) 7%
- [0417] 3-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 2%
- [0418] 3-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 2%
- [0419] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 6%
- [0420] 5-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 6%
- [0421] 3-HH-V (2-1) 21%
- [0422] V-HHB-1 (2-5) 9%
- [0423] V2-HHB-1 (2-5) 9%
- [0424] 1-BB(F)B-2V (2-7) 3%
- [0425] NI=79.5℃; Tc<-30℃; Δn=0.129; Δε=15.9; Vth=1.25 V; η=21.2 mPa·s.
- [0426] [조성예 M3]
- [0427] 3-HB(F)B(F, F)-F (1-9) 5%
- [0428] 3-GB(F)B(F, F)-F (1-12) 6%
- [0429] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 2%
- [0430] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0431] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 6%
- [0432] 3-HH-V (2-1) 31%
- [0433] 3-HH-V1 (2-1) 6%
- [0434] 1-HH-2V1 (2-1) 6%
- [0435] V-HHB-1 (2-5) 14%
- [0436] V2-HHB-1 (2-5) 12%
- [0437] 3-HHB-1 (2-5) 3%
- [0438] 3-HHB-01 (2-5) 3%
- [0439] 2-BB(F)B-3 (2-7) 3%

- [0440] NI=92.1℃; Tc<-20℃; Δn=0.095; Δε=4.1; Vth=2.05 V; η=13.3 mPa·s.
- [0441] [조성예 M4]
- [0442] 3-GB(F, F)XB(F)-F (1-13) 4%
- [0443] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 18%
- [0444] 3-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 5%
- [0445] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0446] 5-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0447] 3-BB(F, F)XB(F)B(F, F)-F (1-29) 5%
- [0448] 3-HH-V (2-1) 24%
- [0449] 3-HH-V1 (2-1) 8%
- [0450] V-HHB-1 (2-5) 10%
- [0451] V2-HHB-1 (2-5) 10%
- [0452] 3-HHB-1 (2-5) 4%
- [0453] 3-HBB-2 (2-6) 6%
- [0454] NI=81.8℃; Tc<-20℃; Δn=0.105; Δε=9.2; Vth=1.46 V; η=15.6 mPa·s.
- [0455] [조성예 M5]
- [0456] 3-HHB(F, F)-F (1-2) 5%
- [0457] 3-GHB(F, F)-F (1-7) 10%
- [0458] 3-HBB(F, F)-F (1-8) 10%
- [0459] 3-HHBB(F, F)-F (1-19) 6%
- [0460] 3-HBB(F, F)XB(F, F)-F (1-24) 4%
- [0461] 4-GB(F)B(F, F)XB(F)-F (1-26) 3%
- [0462] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0463] 3-HH-V (2-1) 34%
- [0464] 3-HH-V1 (2-1) 7%
- [0465] V-HHB-1 (2-5) 7%
- [0466] 3-BB(F)B-5 (2-7) 2%
- [0467] 3-HHEBH-3 (2-10) 5%
- [0468] 5-HBB(F)B-2 (2-13) 4%
- [0469] NI=97.9℃; Tc<-20℃; Δn=0.100; Δε=6.8; Vth=1.80 V; η=21.5 mPa·s.
- [0470] [조성예 M6]
- [0471] 3-HHEB(F, F)-F (1-3) 3%
- [0472] 3-GB(F)B(F, F)-F (1-12) 10%
- [0473] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0474] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 6%
- [0475] 3-B(2F, 3F)B(XB(F, F)-F (1-32) 3%

- [0476] 3-HB(2F, 3F)BxB(F, F)-F (1-33) 3%
- [0477] 3-HHB-F (1) 5%
- [0478] 3-HH-V1 (2-1) 6%
- [0479] 5-HH-V (2-1) 14%
- [0480] 3-HH-2V1 (2-1) 6%
- [0481] 3-HH-4 (2-1) 11%
- [0482] 7-HB-1 (2-2) 3%
- [0483] 5-HB-02 (2-2) 5%
- [0484] 3-HHEH-3 (2-4) 3%
- [0485] V-HHB-1 (2-5) 6%
- [0486] V2-HHB-1 (2-5) 9%
- [0487] 2-BB(F)B-3 (2-7) 4%
- [0488] NI=90.0℃; Tc<-30℃; Δn=0.098; Δε=6.0; Vth=1.89 V; η=18.6 mPa·s.
- [0489] [조성예 M7]
- [0490] 3-GB(F, F)XB(F, F)-F (1-14) 8%
- [0491] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 5%
- [0492] 3-HBBXB(F, F)-F (1-23) 6%
- [0493] 3-HBB(F, F)XB(F, F)-F (1-24) 7%
- [0494] 3-BB(F, F)XB(F)-OCF3 (1) 5%
- [0495] 3-HH-V (2-1) 12%
- [0496] 4-HH-V (2-1) 8%
- [0497] F3-HH-V (2-1) 11%
- [0498] V-HHB-1 (2-5) 7%
- [0499] 3-HHB-3 (2-5) 4%
- [0500] V-HBB-2 (2-6) 7%
- [0501] V2-BB(F)B-1 (2-7) 3%
- [0502] 2-BB(2F, 3F)B-3 (3-9) 12%
- [0503] 3-HBB(2F, 3F)-02 (3-13) 5%
- [0504] NI=84.9℃; Tc<-30℃; Δn=0.125; Δε=5.6; Vth=1.82 V; η=13.8 mPa·s.
- [0505] [조성예 M8]
- [0506] 3-HHXB(F, F)-F (1-4) 9%
- [0507] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 16%
- [0508] 3-dhBB(F, F)XB(F, F)-F (1-25) 8%
- [0509] 3-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 5%
- [0510] 3-HH-V (2-1) 22%
- [0511] 3-HH-V1 (2-1) 10%

- [0512] 1-BB-5 (2-3) 8%
- [0513] 3-HHB-01 (2-5) 5%
- [0514] 3-HBB-2 (2-6) 5%
- [0515] 1V-HBB-2 (2-6) 5%
- [0516] 3-HB(F)BH-3 (2-12) 4%
- [0517] 5-HB(F)BH-3 (2-12) 3%
- [0518] NI=70.0℃; Tc<-20℃; Δn=0.096; Δε=7.3; Vth=1.52 V; η_v=11.4 mPa·s.
- [0519] [조성예 M9]
- [0520] 3-BB(F)B(F, F)-F (1-15) 6%
- [0521] 3-BB(F)B(F, F)-CF3 (1-16) 3%
- [0522] 3-BB(F, F)XB(F, F)-F (1-18) 4%
- [0523] 3-HBBXB(F, F)-F (1-23) 5%
- [0524] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 4%
- [0525] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 7%
- [0526] 3-BB(2F, 3F)B(XB(F, F)-F (1-34) 2%
- [0527] 3-HH-V (2-1) 30%
- [0528] 3-HH-V1 (2-1) 6%
- [0529] 3-HH-VFF (2-1) 8%
- [0530] 3-HB-02 (2-2) 3%
- [0531] V-HHB-1 (2-5) 5%
- [0532] 1-BB(F)B-2V (2-7) 4%
- [0533] 2-BB(F)B-2V (2-7) 4%
- [0534] 3-HB(2F, 3F)-02 (3-1) 3%
- [0535] 3-BB(2F, 3F)-02 (3-4) 3%
- [0536] 3-HHB(2F, 3F)-02 (3-6) 3%
- [0537] NI=75.2℃; Tc<-20℃; Δn=0.111; Δε=5.4; Vth=1.85 V; η_v=12.2 mPa·s.
- [0538] [조성예 M10]
- [0539] 3-HGB(F, F)-F (1-6) 6%
- [0540] 4-GB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-27) 3%
- [0541] 3-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 2%
- [0542] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 5%
- [0543] 5-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 6%
- [0544] 3-HHB-CL (1) 3%
- [0545] 3-HH-V (2-1) 30%
- [0546] 2-HH-3 (2-1) 7%
- [0547] V-HHB-1 (2-5) 15%

- [0548] V2-HHB-1 (2-5) 8%
- [0549] 3-HHEBH-4 (2-10) 3%
- [0550] 5-HBB(F)B-2 (2-13) 7%
- [0551] 5-HBB(F)B-3 (2-13) 5%
- [0552] NI=117.6°C; Tc<-30°C; Δn=0.115; Δε=4.2; Vth=2.45 V; η=14.5 mPa·s.
- [0553] [조성예 M11]
- [0554] 3-BB(F)B(F, F)-F (1-15) 21%
- [0555] 20-B(2F, 3F)BxB(F, F)-F (1-32) 4%
- [0556] 3-HB-CL (1) 5%
- [0557] 3-HH-V (2-1) 25%
- [0558] 4-HH-V1 (2-1) 3%
- [0559] V2-BB-1 (2-3) 5%
- [0560] 1V2-BB-1 (2-3) 5%
- [0561] 1-BB(F)B-2V (2-7) 8%
- [0562] 2-BB(F)B-2V (2-7) 8%
- [0563] 3-BB(F)B-2V (2-7) 8%
- [0564] 5-B(F)BB-2 (2-8) 4%
- [0565] 5-HBBH-101 (-) 4%
- [0566] NI=78.2°C; Tc<-10°C; Δn=0.166; Δε=3.8; Vth=2.47 V; η=25.5 mPa·s.
- [0567] [조성예 M12]
- [0568] 3-HHXB(F, F)-F (1-4) 2%
- [0569] 3-GB(F)B(F)-F (1-11) 8%
- [0570] 3-GB(F)B(F)B(F)-F (1-21) 2%
- [0571] 4-GBB(F)B(F, F)-F (1-22) 3%
- [0572] 3-BB(2F, 3F)XB(F, F)-F (1-31) 9%
- [0573] 3-HHB(F)-F (1) 3%
- [0574] 3-HBB(F)-F (1) 3%
- [0575] 3-HH-V (2-1) 30%
- [0576] F3-HH-V (2-1) 8%
- [0577] 3-HB-02 (2-2) 5%
- [0578] V-HBB-2 (2-6) 6%
- [0579] 1-BB(F)B-2V (2-7) 4%
- [0580] 2-BB(F)B-2V (2-7) 6%
- [0581] 3-BB(F)B-2V (2-7) 5%
- [0582] 5-HBBH-3 (2-11) 3%
- [0583] 3-dhBB(2F, 3F)-02 (3-14) 3%

- [0584] NI=82.2℃; Tc<-30℃; Δn=0.124; Δε=3.1; Vth=2.41 V; η=16.4 mPa·s.
- [0585] [조성예 M13]
- [0586] 5-HXB(F, F)-F (1-1) 3%
- [0587] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 9%
- [0588] 3-BB(F)B(F, F)XB(F)B(F, F)-F (1-30) 3%
- [0589] 3-HHXB(F, F)-OCF3 (1) 7%
- [0590] 3-HH2B(F, F)-F (1) 4%
- [0591] 3-HH-V (2-1) 44%
- [0592] 3-HH-V1 (2-1) 5%
- [0593] V-HHB-1 (2-5) 7%
- [0594] V2-HHB-1 (2-5) 5%
- [0595] 3-HHB-1 (2-5) 3%
- [0596] 2-BB(F)B-2V (2-7) 3%
- [0597] 3-BB(F)B-2V (2-7) 3%
- [0598] 3-HB(F)HH-5 (2-9) 4%
- [0599] NI=99.7℃; Tc<-20℃; Δn=0.100; Δε=3.9; Vth=2.25 V; η=10.3 mPa·s.
- [0600] [조성예 M14]
- [0601] 3-HBEB(F, F)-F (1-10) 5%
- [0602] 3-HBBXB(F, F)-F (1-23) 10%
- [0603] 3-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 2%
- [0604] 4-BB(F)B(F, F)XB(F, F)-F (1-28) 7%
- [0605] 3-HBB-F (1) 3%
- [0606] 3-dhB(F, F)XB(F, F)-F (1) 8%
- [0607] 3-HH-V (2-1) 35%
- [0608] 1-HH-2V1 (2-1) 5%
- [0609] 3-HH-2V1 (2-1) 4%
- [0610] 3-HH-01 (2-1) 5%
- [0611] V-HHB-1 (2-5) 8%
- [0612] 3-HHB-1 (2-5) 4%
- [0613] 3-HB(F)BH-3 (2-12) 4%
- [0614] NI=85.6℃; Tc<-30℃; Δn=0.096; Δε=5.5; Vth=1.75 V; η=13.7 mPa·s.
- [0615] <1. 폴리아미산 용액(성분 [A])의 조제>
- [0616] [합성예 1]
- [0617] 온도계, 교반기, 원료 투입구, 및 질소 가스 도입구를 구비한 50 mL의 갈색 4구 플라스크에 디아민(DI-5-1, m=2) 0.2102 g, 디아민(DI-9-1) 0.0664 g, 디아민(PDI-6-1) 0.2082 g, 디아민(PDI-7-1) 0.5778 g, 및 탈수 NMP 18.5 g을 넣고, 건조 질소 기류 하 교반 용해하였다. 이어서, 산이무수물(AN-1-13) 0.1268 g, 산이무수물(AN-4-17, j=8) 1.8106 g, 및 탈수 NMP 18.5 g을 넣고, 실온에서 24시간 계속 교반했다. 이 반응 용액에 BC 10.0 g을

가하여, 폴리머 고형분 농도가 6 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액을 PA1으로 한다. PA1에 포함되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 39,400이었다.

[0618] [합성예 2~8]

[0619] 테트라카르본산 이무수물 및 디아민의 종류를 변경한 점 이외에는, 합성예 1에 준거하여 폴리머 고형분 농도가 6 중량%인 폴리아믹산 용액(PA2)~폴리아믹산 용액(PA8)을 조제하였다. 폴리아믹산 용액(PA1)~폴리아믹산 용액(PA8)을 성분 [A]라고 한다. 결과를 표 4에 정리하여 나타내었다.

[0620] [표 4] 폴리아믹산 용액(PA1)~폴리아믹산 용액(PA8)의 조제

합성예 No.	폴리아믹산 No.	테트라카르본산이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량평균 분자량
1	PA1	AN-1-13 (10) AN-4-17(j=8) (90)	DI-5-1(m=2) (20) DI-9-1 (5) PDI-6-1 (20) PDI-7-1 (55)	39,400
2	PA2	AN-3-1 (30) AN-4-17(j=8) (70)	DI-5-1(m=2) (50) PDI-7-1 (50)	42,000
3	PA3	AN-4-17(j=8) (100)	DI-5-1(m=4) (40) PDI-7-1 (60)	32,000
4	PA4	AN-4-21 (100)	DI-5-1(m=4) (25) PDI-7-1 (75)	21,700
5	PA5	AN-4-21 (100)	DI-5-4 (50) PDI-7-1 (50)	28,600
6	PA6	PAN-2 (100)	DI-2-1 (20) PDI-7-1 (80)	40,700
7	PA7	AN-4-17(j=8) (100)	DI-19-7(R ³² =C ₇ H ₁₅) (3) PDI-7-1 (97)	17,500
8	PA8	AN-4-17(j=8) (100)	DI-4-13 (10) DI-16-5(R ²⁷ =C ₅ H ₁₁) (5) PDI-7-1 (85)	15,200

[0621]

[0622] <2. 폴리아믹산 용액(성분 [B])의 조제>

[0623] [합성예 9]

[0624] 온도계, 교반기, 원료 투입구, 및 질소 가스 도입구를 구비한 50 mL의 갈색 4구 플라스크에 디아민(DI-4-1) 0.7349 g 및 탈수 NMP 18.5 g을 넣고, 건조 질소 기류 하 교반 용해하였다. 이어서, 산이무수물(AN-1-1) 0.6732 g, 산이무수물(AN-4-28) 1.5918 g, 및 탈수 NMP 18.5 g을 넣고, 실온에서 24시간 계속 교반했다. 이 반응 용액에 BC 10.0 g을 가하여, 폴리머 고형분 농도가 6 중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액을 PA9로 한다. PA9에 포함되는 폴리아믹산의 중량 평균 분자량은 51,500이었다.

[0625] [합성예 10~24]

[0626] 테트라카르본산 이무수물 및 디아민의 종류를 변경한 점 이외에는, 합성예 7에 준거하여 폴리머 고형분 농도가 6 중량%인 폴리아믹산 용액(PA10)~폴리아믹산 용액(PA24)을 조제하였다. 폴리아믹산 용액(PA9)~폴리아믹산 용액(PA24)을 성분 [B]로 한다. 결과를 표 5에 정리하여 나타내었다.

[0627] [표 5] 폴리아믹산 용액(PA9)~폴리아믹산 용액(PA24)의 조제

합성예 No.	폴리아믹산 No.	테트라카르본산이무수물 (몰%)	디아민 (몰%)	중량평균 분자량
9	PA9	AN-1-1 (50) AN-4-28 (50)	DI-4-1 (100)	51,000
10	PA10	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=1) (90) DI-5-4 (10)	79,200
11	PA11	AN-1-1 (5) AN-2-1 (95)	DI-5-1 (m=8) (100)	72,200
12	PA12	AN-1-13 (40) AN-3-2 (60)	DI-5-1 (m=4) (100)	84,000
13	PA13	AN-1-13 (40) AN-3-2 (40) AN-4-28 (20)	DI-5-1 (m=4) (80) DI-14-1 (20)	71,100
14	PA14	AN-1-13 (20) AN-4-28 (80)	DI-14-1 (100)	100,600
15	PA15	AN-2-1 (100)	DI-2-1 (50) DI-9-1 (50)	90,200
16	PA16	AN-2-1 (100)	DI-4-1 (100)	86,400
17	PA17	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	90,800
18	PA18	AN-2-1 (80) AN-3-1 (20)	DI-5-1 (m=1) (100)	69,900
19	PA19	AN-2-1 (70) AN-3-2 (30)	DI-5-1 (m=1) (80) DI-9-1 (20)	74,000
20	PA20	AN-2-1 (100)	DI-5-1 (m=2) (80) DI-5-30 (20)	90,500
21	PA21	AN-3-1 (10) AN-3-2 (50) AN-4-28 (40)	DI-4-1 (100)	68,600
22	PA22	AN-3-1 (100)	DI-1-3 (100)	101,000
23	PA23	AN-4-5 (100)	DI-1-3 (100)	75,200
24	PA24	AN-2-1 (50) AN-3-2 (50)	DI-4-1 (100)	76,000

[0628]

[0629] 성분 [A]로서, 합성예 1에서 조제한 폴리아믹산(PA1)과, 성분 [B]로서 합성예 9에서 합성한 폴리아믹산(PA9)을 중량비 [A]/[B]=3.0/7.0으로 혼합하여, PA25로 하였다.

[0630] 성분 [A]와 성분 [B]의 종류 및 [A]/[B] 혼합비를 변경함으로써 폴리머 고형분 농도가 6 중량%인 폴리아믹산 용액(PA26)~폴리아믹산 용액(PA43)을 조제하였다. 결과를 표 6에 정리하여 나타내었다.

[0631] [표 6] 폴리아믹산 용액(PA25)~폴리아믹산 용액(PA43)

폴리아믹산 No.	[A] 성분의 폴리아믹산 No.	[B] 성분의 폴리아믹산 No.	[A]/[B] 혼합비 (중량비)
PA25	PA1	PA9	3.0/7.0
PA26	PA2	PA10	3.0/7.0
PA27	PA2	PA11	3.0/7.0
PA28	PA2	PA12	3.0/7.0
PA29	PA3	PA13	3.0/7.0
PA30	PA3	PA14	2.0/8.0
PA31	PA4	PA15	2.0/8.0
PA32	PA4	PA16	2.0/8.0
PA33	PA5	PA17	3.0/7.0
PA34	PA5	PA18	3.0/7.0
PA35	PA6	PA19	3.0/7.0
PA36	PA3	PA20	3.0/7.0
PA37	PA3	PA21	3.0/7.0
PA38	PA4	PA22	2.5/7.5
PA39	PA4	PA23	2.5/7.5
PA40	PA7	PA12	3.0/7.0
PA41	PA7	PA24	3.0/7.0
PA42	PA8	PA19	3.0/7.0
PA43	PA8	PA24	3.0/7.0

[0632]

[0633] 합성예 3에서 조제한 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA3)에, 첨가제(Ad1)를 폴리머 고형분의 중량을 기준으로 5 중량%의 비율로 첨가하였다. 얻어진 폴리아믹산 용액을 PA44로 한다. 첨가제(Ad2)~첨가제(Ad4)를 폴리아믹산 용액에 첨가하여 폴리아믹산 용액(PA45)~폴리아믹산 용액(PA48)을 조제한 것이다. 결과를 표 7에 정리하여 나타내었다. 그리고, Ad1와 같은 첨가제의 약칭은, 항(24)에서 설명하였다.

[0634] [표 7] 첨가제를 포함하는 폴리아믹산 용액(PA44)~폴리아믹산 용액(PA48)

폴리아믹산 No.	폴리아믹산 용액	첨가제	첨가량(중량%)
PA44	PA3	Ad1	5
PA45	PA30	Ad2	5
PA46	PA35	Ad3	4
PA47	PA37	Ad4	3
PA48	PA41	Ad4	0.5

[0635]

[0636] <3. 액정 표시 소자의 제작>

[0637] [실시예 1]

[0638] 배향막의 형성

[0639] 합성예 1에서 조제한 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA1)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 컬럼 스페이서가 구비된 유리 기판과 ITO 전극이 부착된 유리 기판에 스피너(미카사 가부시키키가이샤 제조, 스피너코터(1 H-DX2))에 의해 도포했다. 그리고, 이후의 실시예, 비교예도 포함하여, 액정 배향제의 점도에 따라, 스피너의 회전 속도를 조정하여, 배향막이 하기의 막 두께로 되도록 했다. 이 도막을, 핫 플레이트(애즈윈 가부시키키가이샤 제조, EC 핫 플레이트(EC-1200N)) 상에서 70℃에서 80초간 가열 건조하였다. 이어서, 우시오전기(주)에서 제조한 멀티라이트 ML-501C/B를 사용하여, 기판에 대하여 수직 방향으로부터, 편광판을 통하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는, 우시오전기(주)에서 제조한 자외선 적산 광량계 UIT-150(수광기 UVD-S365)을 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm에서 2.0±0.1 J/cm²가 되도록, 노광 시간을 조정하였다. 이어서, 클린오

본(에스펙 가부시키키가이샤 제조, 클린오븐(PVHC-231)) 중에서 230℃에서 15분간 가열 처리하여, 막 두께 100±10 nm의 배향막을 형성하였다.

- [0640] 소자의 제작
- [0641] 배향막의 면을 내측으로 한 2장의 기판을 자외선의 편광 방향이 평행하게 되도록 접합하여, 기판의 간격이 4μm인 FFS 소자를 조립하였다. 액정의 주입구는, 액정이 유동하는 방향이, 자외선의 편광 방향과 대략 평행한 위치에 설치하였다. 이 FFS 소자에 조성예 M1의 액정 조성물을 진공 주입하고, 응답 시간 및 플리커율을 측정하였다. 결과를 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0642] [실시예 2~21]
- [0643] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액 PA2, PA25~PA39 및 PA44~PA47의 각각에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 더하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%에 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 1에 준한 방법으로 FFS 액정 표시 소자를 제작하였다. 이 소자에 조성예 M2~M13로 조제한 액정 조성물을 주입하고, 응답 시간 및 플리커율을 측정하였다. 결과는, 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0644] [실시예 22]
- [0645] 배향막의 형성
- [0646] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA27)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 컬럼 스페이서가 구비된 유리 기판과 ITO 전극이 부착된 유리 기판에 스피너(미카사 가부시키키가이샤 제조, 스피코터(1H-DX2))에 의해 도포했다. 이 도막을, 핫 플레이트(에즈윈 가부시키키가이샤 제조, EC 핫 플레이트(EC-1200N)) 상에서 70℃에서 80초간 가열 건조하였다. 우시오전기(주)에서 제조한 멀티라이트 ML-501C/B를 사용하여, 기판에 대하여 수직 방향으로부터, 편광판을 통하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는, 우시오전기(주)에서 제조한 자외선 적산 광량계 UIT-150(수광기 UVD-S365)을 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm에서 0.7±0.1 J/cm²가 되도록, 노광 시간을 조정하였다. 자외선 노광 중, 기판은 50℃로 가열하였다. 자외선의 조사는, 전체 장치를 자외선 방지 필름으로 덮고, 실온, 공기 중에서 행하였다. 이어서, 클린오븐(에스펙 가부시키키가이샤 제조, 클린오븐(PVHC-231)) 중에서, 230℃에서 15분간 가열 처리하여, 막 두께 100±10 nm의 배향막을 형성하였다.
- [0647] 소자의 제작
- [0648] 배향막의 면을 내측으로 한 2장의 기판을 자외선의 편광 방향이 평행하게 되도록 접합하여, 기판의 간격이 4μm인 FFS 소자를 조립하였다. 액정의 주입구는, 액정이 유동하는 방향이, 자외선의 편광 방향과 대략 평행한 위치에 설치하였다. 이 FFS 소자에 조성예 M9의 액정 조성물을 진공 주입하고, 응답 시간 및 플리커율을 측정하였다. 결과를 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0649] [실시예 23~25]
- [0650] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA40), 폴리아믹산 용액(PA42) 및 폴리아믹산 용액(PA48)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 22에 준한 방법으로 액정 표시 소자를 제작하였다. 이 소자에 조성예 M10~M13에서 조제한 액정 조성물을 주입하고, 응답 시간 및 플리커율을 측정하였다. 결과는, 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0651] [실시예 26]
- [0652] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA34)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 컬럼 스페이서가 구비된 유리 기판과 ITO 전극이 부착된 유리 기판에 스피너(미카사 가부시키키가이샤 제조, 스피코터(1H-DX2))에 의해 도포했다. 이 도막을, 핫 플레이트(에즈윈 가부시키키가이샤 제조, EC 핫 플레이트(EC-1200 N)) 상에서 70℃에서 80초간 가열 건조하였다. 우시오전기(주)에서 제조한 UV 램프(UVL-1500M2-N1)를 사용하여, 기판에 대하여 수직 방향으로부터, 편광판을 통하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는, 우시오전기(주)에서 제조한 자외선 적산 광량계 UIT-150(수광기 UVD-S365)을 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm에서 1.0±0.1 J/cm²가 되도록, 노광 시간을 조정하였다. 자외선의 조사는, 전체 장치를 자외선 방지 필름으로 덮고, 실온, 공기 중에

서 행하였다. 이어서, 클린오븐(에스펙 가부시키가이샤 제조, 클린오븐(PVHC-231)) 중에서, 230℃에서 15분간 가열 처리하여, 막 두께 100±10 nm의 배향막을 형성하였다.

- [0653] 소자의 제작
- [0654] 배향막의 면을 내측으로 한 2장의 기판을 자외선의 편광 방향이 평행하게 되도록 접합하여, 기판의 간격이 4μm 인 FFS 소자를 조립하였다. 액정의 주입구는, 액정이 유동하는 방향이, 자외선의 편광 방향과 대략 평행한 위치에 설치하였다. 이 FFS 소자에 조성예 M13의 액정 조성물을 진공 주입하고, 응답 시간 및 플리커울을 측정하였다. 결과를 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0655] [실시에 27, 28]
- [0656] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA41) 및 폴리아믹산 용액(PA43)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 26에 준한 방법으로 액정 표시 소자를 제작하였다. 이 소자에 조성예 M10~M13에서 조제한 액정 조성물을 주입하고, 응답 시간 및 플리커울을 측정하였다. 결과는, 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0657] [실시에 29]
- [0658] 배향막의 형성
- [0659] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA33)에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 액정 배향제를 컬럼 스페이서가 구비된 유리 기판과 ITO 전극이 부착된 유리 기판 각각 1장씩에 스피너(미카사 가부시키가이샤 제조, 스피코터(1H-DX2))에 의해 도포했다. 이 도막을, 핫 플레이트(애즈윈 가부시키가이샤 제조, EC 핫 플레이트(EC-1200N)) 상에서 70℃에서 80초간 가열 건조하였다. 우시오전기(주)에서 제조한 멀티라이트 ML-501C/B를 사용하여, 기판에 대하여 수직 방향으로 부터, 편광판을 통하여 자외선의 직선 편광을 조사하였다. 이 때의 노광 에너지는, 우시오전기(주)에서 제조한 자외선 적산 광량계 UIT-150(수광기 UVD-S365)을 사용하여 광량을 측정하고, 파장 365 nm에서 2.0±0.1 J/cm²가 되도록, 노광 시간을 조정하였다. 이어서, 클린오븐(에스펙 가부시키가이샤 제조, 클린오븐(PVHC-231)) 중에서 230℃에서 15분간 가열 처리하여, 막 두께 100±10 nm의 배향막을 형성하였다.
- [0660] 소자의 제작
- [0661] 배향막의 면을 내측으로 한 2장의 기판을 자외선의 편광 방향이 평행하게 되도록 접합하여, 기판의 간격이 4μm 인 FFS 소자를 조립하였다. 액정의 주입구는, 액정이 유동하는 방향이, 자외선의 편광 방향과 대략 평행한 위치에 설치하였다. 이 FFS 소자에 조성예 M3의 액정 조성물을 진공 주입하고, 응답 시간 및 플리커울을 측정하였다. 결과를 표 8에 정리하여 나타내었다.
- [0662] [실시에 30~34]
- [0663] 폴리머 고형분 농도 6 중량%의 폴리아믹산 용액(PA41), 폴리아믹산 용액(PA44), 폴리아믹산 용액(PA44), 폴리아믹산 용액(PA41), 폴리아믹산 용액(PA33), 및 폴리아믹산 용액(PA43)의 각각에, NMP/BC=4/1(중량비)의 혼합 용제를 가하여, 폴리머 고형분 농도 4 중량%로 희석하여 액정 배향제로 하였다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 1에 준한 방법으로 FFS 액정 표시 소자를 제작하였다. 이 소자에 조성예 M4~M8에서 조제한 액정 조성물을 주입하고, 응답 시간 및 플리커울을 측정하였다. 결과는, 표 8에 정리하여 나타내었다.

[0664] [표 8] 응답 시간과 플리커율

실시예 No.	폴리아믹산 No.	조성예 No.	응답시간 (ms)	플리커율 (%)
1	PA1	M1	20.1	0.51
2	PA2	M2	35.3	0.56
3	PA25	M3	22.1	0.34
4	PA26	M4	26.0	0.04
5	PA27	M5	35.8	0.89
6	PA28	M6	31.0	0.38
7	PA29	M7	23.0	0.80
8	PA30	M8	19.0	0.41
9	PA31	M9	20.3	0.42
10	PA32	M10	24.1	0.22
11	PA33	M11	42.5	0.19
12	PA34	M12	27.3	0.27
13	PA35	M13	17.1	0.72
14	PA36	M14	22.8	0.33
15	PA37	M1	21.3	0.56
16	PA38	M2	34.7	0.52
17	PA39	M3	22.4	0.31
18	PA44	M4	25.7	0.03
19	PA45	M5	36.1	0.91
20	PA46	M6	30.8	0.36
21	PA47	M7	22.9	0.79
22	PA27	M8	19.2	0.30
23	PA40	M9	20.4	0.57
24	PA42	M10	24.5	0.14
25	PA48	M11	41.4	0.22
26	PA34	M12	26.8	0.34
27	PA41	M13	17.3	0.59
28	PA43	M14	21.9	0.25
29	PA33	M9	19.9	0.45
30	PA41	M10	24.8	0.23
31	PA44	M11	42.2	0.16
32	PA41	M12	27.1	0.21
33	PA33	M13	18.0	0.77
34	PA43	M14	22.3	0.32

[0665]

[0666]

표 8의 제3 컬럼에는, FFS 소자에 주입한 액정 조성물의 종류를 기입하였다. 이들은 조성예 1~조성예 14에서 조제된 액정 조성물이다. 이들 조성물에 있어서, 상한 온도(NI)는, 70.0℃~117.6℃의 범위이다. 하한 온도(Tc)는, <-10℃로부터 <-30℃의 범위이다. 광학 이방성(Δn)은, 0.095~0.129의 범위이다. 유전율 이방성($\Delta \epsilon$)은, 3.1~15.9의 범위이다. 점도(η)는, 10.3 mPa·s~25.5 mPa·s의 범위이다. 이와 같이, 특성이 상이한 14종류의 액정 조성물을, 종류가 상이한 배향막을 가지는 액정 표시 소자에 주입하고, 소자의 응답 시간과 플리커율을 측정하였다.

[0667]

액정 표시 소자에 있어서는, 응답 시간이 짧은 것이 바람직하다. 응답 시간은, 바람직하게는 60 ms 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 ms 이하이다. 플리커율이 작은 것이 바람직하다. 플리커율은, 바람직하게는 2% 이하이며, 더욱 바람직하게는 1% 이하이다. 실시예 1~34의, 응답 시간은, 17.1 ms~42.5 ms의 범위이며, 플리커율은, 0.04%~0.91%의 범위였다. 이들 값은, 더욱 바람직한 범위 내에 포함되었다. 이 결과로부터, 액정 조성물 및 배향막에 있어서, 성분의 종류가 매우 상이함에도 불구하고, 응답 시간과 플리커율의 값을 이와 같은 최적인 범위 내에 포함시킬 수 있었다. 이는, 주목해야 할 본 발명의 제1 특징이다. 실시예 7, 19, 21, 및 33의 소자에서는, 플리커율이 0.7% 이상이었다. 이들 소자의 응답 시간은 각각 23.0 ms, 36.1 ms, 22.9 ms, 및 18.8 ms였다. 이들 결과는, 짧은 응답 시간을 가지는 소자에 있어서도 플리커율이 작은 것을 나타내고 있다. 이는 주목해야 할 본 발명의 제2 특징이다.

[0668]

[산업상 이용가능성]

[0669]

본 발명의 액정 표시 소자는, 짧은 응답 시간, 큰 전압 유지율, 낮은 임계값 전압, 큰 콘트라스트비, 긴 수명, 작은 플리커율 등의 특성을 가진다. 따라서, 이 소자는, 액정 프로젝터, 액정 TV 등에 사용할 수 있다.