



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월04일
(11) 등록번호 10-0940471
(24) 등록일자 2010년01월28일

(51) Int. Cl.
G02F 1/1337 (2006.01) C09K 19/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7003875
(22) 출원일자 2003년09월25일
심사청구일자 2008년06월27일
(85) 번역문제출일자 2005년03월05일
(65) 공개번호 10-2005-0057236
(43) 공개일자 2005년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/012257
(87) 국제공개번호 WO 2004/029706
국제공개일자 2004년04월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00278810 2002년09월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP03153786 A

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
(72) 발명자
콘도 미츠마사
일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반지 1 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 텐키자이료겐큐쇼
나이
아키토 마사지
일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반지 1 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 텐키자이료겐큐쇼
나이
사와하타 기요시
일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반지 1 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이샤 텐키자이료겐큐쇼
나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 권기원

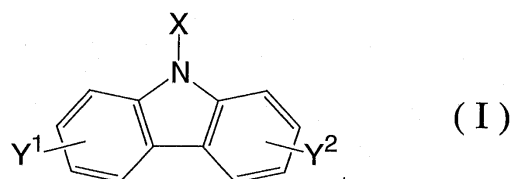
(54) 액정 배향 처리제 및 액정 표시 소자

(57) 요약

네마틱 액정을 사용한 각종 표시 소자 용도로서, 전압 유지율이 우수하고, 전하 축적이 저감되며, 또한 액정 배향성 및 도막의 러빙 처리에 대한 내성이 우수한 폴리이미드계 액정 배향막을 얻기 위한 액정 배향 처리제, 및 그것을 사용한 액정 표시 소자를 제공하는 것.

도막 형성 후에 러빙 처리하여 네마틱 액정의 배향막으로 하기 위한 액정 배향 처리제로서, 1 종류 또는 복수종의 테트라카르복시산 2 무수물과, 하기 식 (I) 로 표시되는 구조의 디아민을 적어도 1 종류는 함유하는 1 종류 또는 복수종의 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드, 또는 그 폴리이미드를 탈수 폐환시킨 폴리이미드의, 적어도 일방의 중합체를 함유하는 액정 배향 처리제, 및 이 액정 배향 처리제를, 전극을 갖는 한 쌍의 기관에 도포하여 도막을 형성하고, 그 도막면을 러빙하여 액정 배향막으로 하고, 그 한 쌍의 기관에 형성된 액정 배향막 사이에 네마틱 액정을 협지시켜 이루어지는 액정 표시 소자.

[화학식 1]



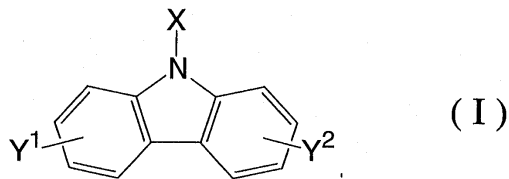
(식 중, X 는 수소원자 또는 1 개의 유기기를 나타내고, Y¹, Y² 는 1 급 아미노기 또는 1 급 아미노기를 1 개 갖는 1 개의 유기기를 나타낸다.)

특허청구의 범위

청구항 1

도막 형성 후에 러빙 처리하여 네마틱 액정의 배향막으로 하기 위한 액정 배향 처리제로서, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복시산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로헥틸아세트산 이무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 및 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복시산 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 테트라카르복시산 2 무수물군과, 하기 식 (I) 로 표시되는 구조의 디아민을 적어도 1 종류는 함유하는 1 종류 또는 복수종의 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는, 그 폴리아믹산을 탈수 폐환시킨 폴리이미드의, 적어도 일방의 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향 처리제.

[화학식 1]



(식 중, X 는 수소원자 또는 1 개의 유기기를 나타내고, Y¹, Y² 는 1 급 아미노기 또는 1 급 아미노기를 1 개 갖는 1 개의 유기기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민이, 3,6-디아미노카르바졸인 액정 배향 처리제.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 액정 배향 처리제를, 전극을 갖는 한 쌍의 기판에 도포하여 도막을 형성하고, 그 도막면을 러빙하여 액정 배향막으로 하고, 그 한 쌍의 기판에 형성된 액정 배향막 사이에 네마틱 액정을 협지시켜 이루어지는 액정 표시 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 네마틱 액정을 사용한 표시 소자 용도로서, 전기 특성, 신뢰성이 우수하고, 또한 액정 배향성, 도막의 러빙 처리에 대한 내성이 우수한 액정 배향막을 제공하는 액정 배향 처리제, 및 이 배향막을 사용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 네마틱 액정을 사용한 표시 소자는, 90° 트위스트한 트위스트 네마틱 (TN) 소자, 통상 180° 이상 트위스트한 슈퍼 트위스트 네마틱 (STN) 소자, 박막 트랜지스터를 사용한 이른바 TFT 액정 소자, 또, 시각 특성을 개량한 횡전계형의 액정 표시 소자, 수직 배향형의 액정 표시 소자 등 각종 방식에 의한 표시 소자 등이 실용화되어 있다.

[0003] 이들 표시 소자용 액정 배향막으로는, 폴리이미드 전구체나 가용성 폴리이미드 용액, 또는 이들의 혼합 용액을 도포, 소성한 후, 러빙에 의해 배향 처리하는 방법이 공업적으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 이 액정 배향막에 요구되는 특성으로는, 투명성, 내열성, 내약품성 등의 기초적인 물성은 물론, 양호한 액정 배향성 및 안정적이면서 적절한 크기를 가진 액정 경사 배향각과 같은 액정과 계면 특성, 나아가서는 액정 표시 소자를 구동시켰을 때의, 전압 유지 특성이나 전하 축적 특성과 같은 전기적인 특성 등, 다양한 요구를 들 수

있다.

[0005] 한편, 액정 표시 소자의 제조상 관점에서는, 액정 배향 처리제의 보존 안정성, 기관에 대한 인쇄성 등의 바니스 특성이나, 그 도막을 러빙 처리할 때의 흠집, 깎임 내성, 쉽게 발생된 정전기의 용이한 제거 등의 특성도 중요해진다.

[0006] 상기 특성 중, 잔상 현상에 영향을 주는 것으로 생각되는, 전하 축적량이나 축적 전하가 잘 빠져나가는 등의 전기 특성이 특히나 중요하여, 다양한 수법이 제안되어 있다. 예를 들어, 에테르 결합과 같은 극성 원자를 가지지 않고, 분자량을 크게 한 특정 구조의 디아민을 폴리이미드 원료로서 사용함으로써, DC 인가시의 C-V 히스테리시스를 저감시킨 액정 배향막이 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 평6-228061호). 또한, 이미드기 이외에 질소 원자를 갖는 가용성 폴리이미드를 사용함으로써, 잔상이 소거되기까지의 시간을 짧게 하는 것이 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 평10-104638호).

[0007] 그러나, 액정 표시 소자의 고성능화, 표시 디바이스의 전력 절약화, 다양한 환경에 대한 내구성의 향상 등이 진행됨에 따라서, 고온 환경에서의 전압 유지율이 낮기 때문에 콘트라스트가 저하된다는 문제나, 장시간 연속 구동시켰을 때에 전하가 축적되어 표시의 스티킹(sticking)이 발생한다는 문제가 현저해지고 있다. 이 경우, 종래 제안되어 있는 기술만으로는 이 양자를 동시에 해결하기가 어려워지고 있다.

발명의 상세한 설명

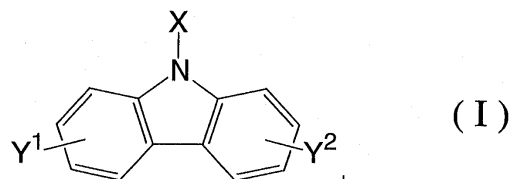
[0008] 발명의 개시

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 네마틱 액정을 사용한 각종 표시 소자 용도로서, 전압 유지율이 우수하고, 전하 축적이 저감되며, 또한 액정 배향성 및 도막의 러빙 처리에 대한 내성이 우수한 폴리이미드계 액정 배향막을 얻기 위한 액정 배향 처리제, 및 그것을 사용한 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명자는 상기 서술한 문제를 해결하기 위한 수단을 예의 검토한 결과, 폴리이미드계 액정 배향 처리제에 특정한 구조를 함유시킴으로써, 액정 배향성, 도막의 러빙 처리에 대한 내성이 우수하고, 또한 축적 전하 특성, 전압 유지 특성과 같은 전기 특성을 향상시키는 것을 발견하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 액정 배향 처리제는, 도막 형성 후에 러빙 처리하여 네마틱 액정의 배향막으로 하기 위한 액정 배향 처리제로서, 1 종류 또는 복수종의 테트라카르복시산 2 무수물과, 하기 식 (I) 로 표시되는 구조의 디아민을 적어도 1 종류는 함유하는 1 종류 또는 복수종의 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산 또는, 그 폴리아믹산을 탈수 폐환시킨 폴리이미드의, 적어도 일방의 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향 처리제이다.

화학식 1



[0012]

[0013] (식 중, X 는 수소원자 또는 1 개의 유기기를 나타내고, Y¹, Y² 는 1 급 아미노기 또는 1 급 아미노기를 1 개 갖는 1 개의 유기기를 나타낸다.)

[0014] 또 본 발명의 액정 표시 소자는, 1 종류 또는 복수종의 테트라카르복시산 2 무수물과, 상기 식 (I) 로 표시되는 구조의 디아민을 적어도 1 종류는 함유하는 1 종류 또는 복수종의 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산, 또는 그 폴리아믹산을 탈수 폐환시킨 폴리이미드의 적어도 일방의 중합체를 함유하는 액정 배향 처리제를, 전극을 갖는 한 쌍의 기관에 도포하여 도막을 형성하고, 그 도막면을 러빙하여 액정 배향막으로 하고, 그 한 쌍의 기관에 형성된 액정 배향막 사이에 네마틱 액정을 협지시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자이다.

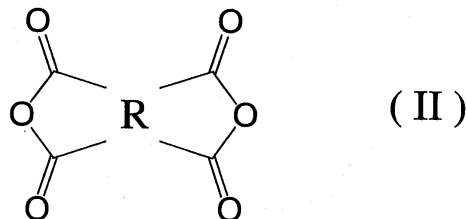
[0015] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0016] 이하에 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0017] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 1 종류 또는 복수종의 테트라카르복시산 2 무수물과, 상기 식 (I) 로 표시되는 구조의 디아민을 적어도 1 종류는 함유하는 1 종류 또는 복수종의 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산, 또는 그 폴리아믹산을 탈수 폐환시킨 폴리이미드의 적어도 일방의 중합체 (이하 이들을 일괄하여 특정 중합체라고 한다) 를 함유하는 액정 배향 처리제이다. 또, 본 발명에서의 액정 배향 처리제란 액정 배향막을 형성하는 데에 사용되는 상기 특정 중합체의 용액을 나타내는 것이다.
- [0018] 식 (I) 에 있어서, Y^1 및 Y^2 는 1 급 아미노기 또는 1 급 아미노기를 1 개 갖는 1 개의 유기기를 나타내고 있고, 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민은, 카르바졸 구조의 1~4 위치 중 임의의 어느 한 지점, 및 5~8 위치 중 임의의 어느 한 지점에 각각 1 급 아미노기가 직접 또는 다른 유기기를 사이에 두고 결합된 구조를 특징으로 하는 디아민이다. 1 급 아미노기를 1 개 갖는 1 개의 유기기로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아미노알킬기, 아미노알콕시기, 아미노페닐기, 아미노페녹시기, 아미노벤질기, 아미노벤조일기 등을 들 수 있다. 식 (I) 에 있어서, 카르바졸 구조의 1~8 위치에서 나머지 지점은 수소원자인 상태 그대로여도 좋고, 또한, 1 급 아미노기 이외의 치환기, 예를 들어 알킬기, 알콕실기, 방향족기, 할로겐원자, 할로겐 치환된 알킬기, 할로겐 치환된 알콕실기, 할로겐 치환된 방향족기 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0019] 식 (I) 에 있어서, X 는 수소원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다. 카르바졸 구조의 N 위치에 대응하는 X 는 기본적으로는 수소원자인 것이 바람직하지만, 1 개의 유기기로 치환되어 있어도 상관없다. 이 1 개의 유기기로는, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 1~20 의 알케닐기, 시클로알킬기, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 및 이들의 조합으로 이루어지는 기 등을 들 수 있다. 또한, 카르바졸 구조의 N 위치는 치환기의 도입이 비교적 용이하기 때문에, 추가적인 특성의 부여를 목적으로 하여 특정한 치환기를 도입해도 된다. 예를 들어, 탄소수 6~20 의 알킬기, 시클로알킬기, 플루오로알킬기 등의 치환기의 도입은 액정의 프리틸트각을 높이는 효과가 있다.
- [0020] 본 발명의 특정 중합체를 얻는 데에 사용되는, 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민은, 상기한 요건을 만족하고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 폴리아믹산 또는 폴리이미드로 했을 때에 카르바졸 구조의 밀도를 높게 할 수 있다는 이유에서, 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민의 분자량은 되도록이면 작은 것이 바람직하다. 그 바람직한 구체예를 나타내면, 식 (I) 에 있어서, Y^1 및 Y^2 가 1 급 아미노기이고, 카르바졸 구조의 1~8 위치에서 나머지 지점은 수소원자이며, X 가 수소원자인 디아민이다. 보다 구체적으로는, 1,5-디아미노카르바졸, 1,6-디아미노카르바졸, 1,7-디아미노카르바졸, 1,8-디아미노카르바졸, 2,5-디아미노카르바졸, 2,6-디아미노카르바졸, 2,7-디아미노카르바졸, 3,5-디아미노카르바졸, 3,6-디아미노카르바졸, 4,5-디아미노카르바졸이다. 이들 디아미노카르바졸 중에서는, 테트라카르복시산 2 무수물과의 반응성이 높고, 고분자량의 중합체가 얻어지는 3,6-디아미노카르바졸이 가장 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 특정 중합체를 얻는 데에 사용되는 디아민은, 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민을 적어도 1 종류는 함유시킬 필요가 있다. 복수종의 디아민을 병용하는 경우는, 그 밖의 디아민을 병용해도 된다. 그 밖의 디아민은 특별히 한정되지 않지만, 굳이 그 구체예를 들자면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐에테르, 2,2'-디아미노디페닐프로판, 비스(3,5-디에틸-4-아미노페닐)메탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노벤조페논, 디아미노나프탈렌, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 방향족 디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄 등의 지환식 디아민 및 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산 등의 지방족 디아민, 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등의 규소 디아민 등을 들 수 있다. 또, 액정 경사 배향각을 높일 목적으로, 측쇄에 알킬기, 플루오로알킬기, 스테로이드 골격 등을 갖는 디아민을 병용해도 상관없다. 액정 경사 배향각의 크기는 이들 측쇄를 갖는 디아민의 측쇄의 크기나 도입량에 따라서 변화하지만, 상기 디아민의 측쇄의 탄소수가 6 미만에서는 그 도입 효과를 기대할 수 없고, 또한, 탄소수가 6 이상이고, 그 디아민의 사용량이 5몰% 이상인 경우에 도입 효과가 커 바람직하다.
- [0022] 특정 중합체에 사용되는 전체 디아민에서 차지하는 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민의 비율은, 바람직하게는 5~100몰% 이고, 보다 바람직하게는 30~100몰% 이다. 식 (I) 로 표시되는 구조를 갖는 디아민이 적으면, 전하 축적을 저감시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0023] 본 발명의 특정 중합체를 얻는 데에 사용되는 테트라카르복시산 2 무수물은, 1 종류의 테트라카르복시산 2 무수물이거나, 복수종의 테트라카르복시산 2 무수물을 병용하는 것이라도 상관없다. 이 테트라카르복시산 2 무수물의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (II) 로 표시되는 테트라카르복시산 2 무수물을 적어도 1 종류 사용하는 것이 바람직하다.

화학식 2



[0024]

[0025] (식 중, R 은 지환 구조를 갖는 4 개의 유기기를 나타낸다.)

[0026] 식 (II) 로 표시되는 테트라카르복시산 2 무수물을 사용함으로써, 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 얻어지는 액정 배향막의 내려빙성과 전압 유지 특성이 더욱 향상된다. 이 때, 특정 중합체에 사용되는 전체 테트라카르복시산 2 무수물에서 차지하는 식 (II) 로 표시되는 테트라카르복시산 2 무수물의 비율은 20~100몰% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~100몰% 이다. 식 (II) 로 표시되는 테트라카르복시산 2 무수물의 비율이 20 몰% 미만인 경우는, 내려빙성과 전압 유지 특성을 더욱 향상시키는 효과가 적어진다.

[0027] 식 (II) 로 표시되는 테트라카르복시산 2 무수물의 바람직한 예로는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산, 1,3-디메틸-1,2,3,4-테트라카르복시시클로부탄, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산, 2,3,5-트리카르복시시클로펜타아세트산, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산, 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복시산 등의 2 무수물을 들 수 있다.

[0028] 또한, 특정 중합체에 사용할 수 있는, 그 밖의 테트라카르복시산 2 무수물의 구체예를 굳이 들자면, 피로멜리트산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복시산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복시산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복시산, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복시산, 1,2,5,6-안트라센테트라카르복시산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복시산, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 비스(3,4-디카르복시페닐)디메틸실란, 비스(3,4-디카르복시페닐)디페닐실란, 2,3,4,5-피리딘테트라카르복시산, 2,6-비스(3,4-디카르복시페닐)피리딘 등의 방향족 테트라카르복시산의 2 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 등의 지방족 테트라카르복시산의 2 무수물 등을 들 수 있다.

[0029] 본 발명의 특정 중합체를 얻기 위해서, 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민을 반응시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 유기용매 중에서 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민을 반응시켜 폴리아믹산으로 하는 방법이 간편하여 바람직하다.

[0030] 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민을 유기용매 중에서 반응시키는 방법으로는, 디아민을 유기용매에 분산 또는 용해시킨 용액을 교반시키고, 테트라카르복시산 2 무수물을 그대로, 또는 유기용매에 분산 또는 용해시켜 첨가하는 방법, 반대로 테트라카르복시산 2 무수물을 유기용매에 분산 또는 용해시킨 용액에 디아민을 첨가하는 방법, 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민을 교대로 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 본 발명에서는 이들 중 어떠한 방법이라도 상관없다. 또, 테트라카르복시산 2 무수물 또는 디아민이 복수종의 화합물로 이루어지는 경우는, 미리 혼합한 상태에서 반응시켜도 되고, 개별적으로 순차 반응시켜도 된다.

[0031] 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민을 유기용매 중에서 반응시키는 경우의 반응 온도는, 통상 0~150℃, 바람직하게는 5~100℃ 이다. 또한, 반응은 임의의 농도에서 실시할 수 있지만, 농도가 지나치게 낮으면 고분자량의 중합체를 얻기가 어려워지고, 농도가 지나치게 높으면 반응액의 점성이 지나치게 높아져 균일한 교반이 어려워지기 때문에, 바람직하게는 1~50중량%, 보다 바람직하게는 5~30중량% 이다. 반응 초기는 고농도에서 실시하고, 그 후, 유기용매를 추가해도 상관없다.

[0032] 상기 반응시에 사용되는 유기용매는, 생성된 중합체가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 굳이 그 구체

예를 들자면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프롤락탐, 디메틸술포, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술포, 헥사메틸술포, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 또는 혼합하여 사용해도 된다. 그리고, 폴리아믹산을 용해시키지 않는 용매라도, 생성된 폴리아믹산이 석출되지 않는 범위에서 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또, 유기용매 중의 수분은 중합 반응을 저해할 뿐만 아니라 생성된 폴리아믹산을 가수분해시키는 원인이 되기 때문에, 유기용매는 되도록이면 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 폴리아믹산의 합성 반응에 사용하는 테트라카르복시산 2 무수물과 디아민의 비율은, 몰 비로 1:0.8~1:1.2 인 것이 바람직하다. 통상적인 중축합 반응과 같이, 이 몰 비가 1:1 에 가까울수록 얻어지는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.

[0034] 폴리아믹산의 분자량이 지나치게 작으면, 거기에서 얻어지는 도막의 강도가 불충분해지는 경우가 있고, 반대로 폴리아믹산의 분자량이 지나치게 커지면, 거기에서 제조되는 액정 배향 처리제의 점도가 너무 높아져, 도막 형성시의 작업성, 도막의 균일성이 나빠지는 경우가 있다. 따라서, 본 발명의 액정 배향 처리제에 사용하는 폴리아믹산은 환원 점도 (농도 0.5dl/g, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 중, 30℃) 로 0.1~2.0 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~1.5 이다.

[0035] 본 발명의 액정 배향 처리제에 함유되는 특정 중합체는, 이상과 같이 하여 얻어진 폴리아믹산이어도 상관없지만, 가열 또는 촉매에 의해 탈수 폐환시킨 폴리아미드라도 상관없다. 단, 폴리아믹산의 구조에 따라서는, 이미드화 반응에 의해 불용화되어 액정 배향 처리제에 사용하기가 곤란해지는 경우가 있다. 이 경우는 폴리아믹산 중의 아믹산기를 전부 이미드화시키지 않고, 적절한 용해성이 유지되는 범위에서 이미드화시킨 것이더라도 상관없다.

[0036] 폴리아믹산을 탈수 폐환시키는 이미드화 반응은, 폴리아믹산 용액을 그대로 가열하는 열이미드화, 폴리아믹산 용액에 촉매를 첨가하는 화학적 이미드화가 일반적이지만, 비교적 저온에서 이미드화 반응이 진행되는 화학적 이미드화가, 얻어지는 폴리아미드의 분자량 저하가 잘 일어나지 않아 바람직하다.

[0037] 화학적 이미드화는, 폴리아믹산을 유기 용매 중에 있어서, 염기성 촉매와 산무수물의 존재하에 반응 온도가 -20~250℃, 바람직하게는 0~180℃, 반응 시간 1~100 시간으로 하여 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아믹산기의 0.5~30 몰 배, 바람직하게는 2~20 몰 배이고, 산무수물의 양은 아믹산기의 1~50 몰 배, 바람직하게는 3~30 몰 배이다. 염기성 촉매나 산무수물의 양이 적으면 반응이 충분히 진행되지 않고, 또한 지나치게 많으면 반응 종료 후에 완전히 제거하기가 어려워진다. 이 때에 사용하는 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키는 데 적절한 염기성을 가지기 때문에 바람직하다. 또한, 산무수물로는 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지기 때문에 바람직하다. 유기 용매로는 전술한 폴리아믹산 합성시에 사용하는 용매를 사용할 수 있다. 화학적 이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0038] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 이렇게 해서 얻어진 폴리아믹산 또는 폴리아미드의 반응 용액을 그대로 사용해도 상관없지만, 반응액을 빈용매에 투입하여 특정 중합을 침전 회수하고, 재용해하여 사용해도 된다. 특히 화학적 이미드화시킨 폴리아미드 용액 중에는 염기성 촉매나 산무수물이 잔존하기 때문에, 침전 회수하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 때에 사용하는 빈용매로는 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에탄올, 톨루엔, 벤젠 등을 예시할 수 있다. 빈용매에 투입하여 침전시킨 중합체 성분은 여과하여 회수한 후, 상압 또는 감압하에서, 상온 또는 가열 건조시켜 파우더로 할 수 있다. 또 침전 회수한 중합체를 유기 용매에 재용해시키고, 재침전 회수하는 조작을 2~10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 빈용매로서 예를 들어 알코올류, 케톤류, 탄화수소 등 3 종류 이상의 빈용매를 사용하면 한층 더 정제의 효율이 높아지기 때문에 바람직하다.

[0039] 회수된 특정 중합체를 재용해시키는 용매로는, 특정 중합체가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 굳이 그 구체예를 들자면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프롤락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술포, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술포, 헥사메틸술포, γ -부티로락톤 등을 들 수 있고, 이들은 1 종류 사용하거나 복수종류를 혼합하여 사용해도 된다.

[0040] 본 발명의 액정 배향 처리제는, 이상과 같이 하여 얻어진 특정 중합체의 용액을 농도 조절한 것이다. 본 발

명의 액정 배향 처리제의 고형분 농도는 형성시키고자 하는 액정 배향막의 두께의 설정에 따라서 적절히 변경할 수 있지만, 1~10중량% 로 하는 것이 바람직하다. 1중량% 미만에서는 균일하고 결함이 없는 도막을 형성하기가 어려워지고, 10중량% 보다도 많으면 용액의 보존 안정성이 나빠지는 경우가 있다.

[0041] 농도 조절에 사용하는 용매로는, 상기한 특정 중합체의 재용해 용매 외에, 단독으로는 용해시키지 않는 용매이더라도, 중합체 성분이 석출되지 않는 범위이면 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산 n-프로필에스테르, 락트산 n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등의 저표면 장력을 갖는 용매를 적절히 혼재시킴으로써, 도포시의 도막 균일성이 향상되는 것이 알려져 있다. 본 발명의 액정 배향 처리제에 있어서도, 단독 용매 조성으로는 균일한 도막을 형성시키기가 곤란한 경우에는 바람직하게 사용된다.

[0042] 기타, 본 발명의 액정 배향 처리제에는, 기관에 대한 도막의 밀착성을 향상시키기 위해 실란 커플링제 등의 첨가제를 첨가해도 되고, 또한 2 종 이상의 특정 중합체를 혼합하거나, 다른 폴리머 성분을 첨가해도 된다.

[0043] 이상과 같이 하여 얻어진 본 발명의 액정 배향 처리제는, 여과한 후, 기관에 도포하고, 건조, 소성시켜 도막으로 할 수 있고, 이 도막면을 러빙 처리함으로써, 네마틱 액정용의 액정 배향막으로서 사용되는 것이다.

[0044] 이 때, 사용하는 기관으로는 투명성이 높은 기관이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기관, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있고, 액정 구동을 위한 ITO 전극 등이 형성된 기관을 사용하는 것이 프로세스의 간소화 관점에서 바람직하다. 또한, 반사형의 액정 표시 소자에서는 한 쪽 기관만 이라면 규소 웨이퍼 등의 불투명한 것이라도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극은 알루미늄 등과 같이 빛을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

[0045] 액정 배향 처리제의 도포 방법으로는, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있지만, 생산성 면에서 공업적으로는 전사 인쇄법이 널리 사용되고 있으며, 본 발명의 액정 배향제에 있어서도 바람직하게 사용된다.

[0046] 액정 배향 처리제를 도포한 후의 건조 공정은 반드시 필요하지는 않지만, 도포 후~소성까지의 시간이 기관마다 일정하지 않은 경우나, 도포 후 바로 소성되지 않은 경우에는 건조 공정을 포함시키는 것이 바람직하다. 이 건조는, 기관의 반송 등에 의해 도막 형상이 변형되지 않을 정도로 용매가 증발되어 있으면 되고, 그 건조 수단에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 구체 예를 들면, 50~150℃, 바람직하게는 80~120℃ 의 핫플레이트 상에서 0.5~30 분, 바람직하게는 1~5 분 건조시키는 방법이 채택된다.

[0047] 액정 배향 처리제의 소성은, 100~350℃ 의 임의의 온도에서 실시할 수 있지만, 바람직하게는 150℃~300℃ 이고, 더욱 바람직하게는 200℃~250℃ 이다. 액정 배향 처리제 중에 폴리아믹산을 함유하는 경우는, 이 소성 온도에 따라서 폴리아믹산에서 폴리아미드로의 전화율이 변화하지만, 본 발명의 액정 배향제는 반드시 100% 이 미드화시킬 필요는 없다. 단, 액정셀 제조 공정에서 필요한, 시일제 경화 등의 열처리 온도보다 10℃ 이상 높은 온도에서 소성하는 것이 바람직하다.

[0048] 소성 후의 도막의 두께는, 지나치게 두꺼우면 액정 표시 소자의 소비 전력면에서 불리해지고, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있기 때문에, 5~300nm, 바람직하게는 10~100nm 이다.

[0049] 본 발명의 액정 배향 처리제의 도막을 네마틱 액정용의 액정 배향막으로 하기 위해서는, 도막 표면을 시판되는 러빙천에 의해 일정 방향으로 문지르는 조작, 즉 러빙 처리에 의해 이루어진다. 러빙천의 재질로는, 나일론, 레이온, 코튼 등을 들 수 있지만, 이들은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기한 수법에 의해 본 발명의 액정 배향 처리제로부터 액정 배향막이 부착된 기관을 얻은 후, 네마틱 액정을 사용하여 공지의 방법에 의해 액정셀을 제작하여, 액정 표시 소자로 한 것이다. 액정셀 제작의 일례를 들면, 액정 배향막이 형성된 1 쌍의 기관을, 1~30μm, 바람직하게는 2~10μm 의 스페이서를 사이에 두고 러빙 방향이 0~270° 의 임의의 각도가 되도록 설치하여 주위를 시일제로 고정한 후, 액정을 주입하여 밀봉하는 방법이 일반적이다. 액정 봉입 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 제작한 액정셀 안을 감압으로 한 후 액정을 주입하는 진공법, 액정을 적하한 후 밀봉하는 적하법 등을 예시할 수 있다.

[0051] 이렇게 해서, 본 발명의 액정 배향 처리제를 사용하여 제작한 액정 표시 소자는 우수한 전기 특성을 갖고 있기

때문에, 콘트라스트의 저하나 스티킹이 잘 일어나지 않는 액정 표시 디바이스로 할 수 있다. 예를 들어, TN 소자, STN 소자, TFT 액정 소자, 또는 횡전계형의 액정 표시 소자, 수직 배향형의 액정 표시 소자 등 네마틱 액정을 사용한 각종 방식에 의한 표시 소자에 바람직하게 사용된다.

[0052] 다음에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 이하에 있어서, 폴리아믹산의 환원 점도는, 농도 0.5g/dl 의 NMP 중, 30℃ 의 값이다.

[0053] 실시예

[0054] <합성예 1>

[0055] 질소 기류하 중, 100mL 의 4 구 플라스크에, 3,6-디아미노카르바졸 (이하 DCA 라고 약기한다) 0.99g (0.005mol) 을, N-메틸-2-피롤리돈 (이하 NMP 라고 약기한다) 10g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 2 무수물 (이하 CBDA 라고 약기한다) 0.94g (0.0048mol) 을 NMP 7.35g 에 현탁시킨 용액을 넣고, 20 시간 중합하여 폴리아믹산 (A-1) 용액을 얻었다. 중합 반응은 용이하고 또한 균일하게 진행되고, 이 폴리아믹산의 환원 점도는 1.50dl/g 이었다.

[0056] <합성예 2>

[0057] 질소 기류하 중, 100mL 의 4 구 플라스크에, DCA 1.06g (0.0054mol) 과 1,3-디아미노-4-옥타데실옥시벤젠 0.23g (0.0006mol) 을 NMP 10g 에 용해시킨 후, CBDA 1.15g (0.0059mol) 을 NMP 7.35g 에 현탁시킨 용액을 넣고, 20 시간 중합하여 폴리아믹산 (A-2) 용액을 얻었다. 중합 반응은 용이하고 또한 균일하게 진행되고, 이 폴리아믹산의 환원 점도는 1.20dl/g 이었다.

[0058] <합성예 3>

[0059] 질소 기류하 중, 100mL 의 4 구 플라스크에, DCA 0.95g (0.0048mol) 과 4,4'-디아미노디페닐메탄 (이하 DDM 라고 약기한다) 1.43g (0.0072mol) 을 NMP 15g 에 용해시킨 후, CBDA 2.34g (0.0119mol) 을 NMP 11.72g 에 현탁시킨 용액을 넣고, 20 시간 중합하여 폴리아믹산 (A-3) 용액을 얻었다. 중합 반응은 용이하고 또한 균일하게 진행되고, 이 폴리아믹산의 환원 점도는 0.90dl/g 이었다.

[0060] <합성예 4>

[0061] 질소 기류하 중, p-페닐렌디아민 10.38g (0.096mol) 과 CBDA 19.61g (0.1mol) 을 NMP 341.2g 중, 실온에서 5 시간 반응시켜 폴리아믹산 (B-1) 용액을 얻었다. 중합 반응은 용이하고 또한 균일하게 진행되고, 이 폴리아믹산의 환원 점도는 1.20dl/g 이었다.

[0062] <합성예 5>

[0063] 질소 기류하 중, 2,6-디아미노피리딘 10.91g (0.1mol) 과 CBDA 19.52g (0.0995mol) 을 NMP 121.7g 중, 실온에서 20 시간 반응시켜 폴리아믹산 (B-2) 용액을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산의 환원 점도는 0.55dl/g 이었다.

[0064] <합성예 6>

[0065] 질소 기류하 중, DDM 13.88g (0.07mol), CBDA 13.66g (0.0696mol) 을 NMP 156.04g 중, 실온에서 20 시간 반응시켜 폴리아믹산 (B-3) 용액을 얻었다. 중합 반응은 용이하고 또한 균일하게 진행되고, 이 폴리아믹산의 환원 점도는 1.10dl/g 이었다.

[0066] <실시예 1>

[0067] 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 (A-1) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 본 발명의 액정 배향 처리제를 얻었다.

[0068] 액정셀의 제작

[0069] 상기 액정 배향 처리제를 ITO 전극이 부착된 유리 기관의 ITO 면에 스핀 코트하고, 80℃ 에서 5 분간 건조시킨 후, 250℃ 에서 60 분간 소성하여 막두께 100nm 의 도막을 얻었다. 도막면을 롤 직경 120mm, 레이온천의 러빙 장치에서, 회전수 500rpm, 이동 속도 20mm/sec, 압입량 0.6mm 의 조건으로 러빙 처리하여 액정 배향막으로 하였다. 이러한 액정 배향막이 부착된 기관을 2 장 준비하여, 한 쪽 기관의 액정 배향막 면에 직경 6 μ m 의 스페이서를 살포한 후, 러빙 방향이 직교하도록 조합하고, 액정 주입구를 남겨두고 주위를 시일하여, 셀 갭 6 μ m

의 비어 있는 셀을 제작하였다. 이 셀에 네마틱 액정 (메르크사 제조: MLC-2003C) 을 상온에서 진공 주입하고, 주입구를 밀봉하여 트위스트 네마틱 액정셀로 하였다.

[0070] 러빙 내성 및 액정 배향성의 평가

[0071] 러빙 내성의 평가는, 러빙 처리 후의 액정 배향막 표면을 편광 현미경으로 관찰하고, 막에 깎임이 있는 것을 불량으로 하였다. 또한, 액정 배향성의 평가는, 제작 직후의 액정셀을 크로스니콜하에서 관찰하여 유동 배향이 보이는 것을 불량으로 하였다.

[0072] 전압 유지율 및 전하 축적의 평가

[0073] 전압 유지율의 평가는, 23℃ 또는 90℃ 의 온도로 설정한 액정셀에 4V 의 전압을 60μ 초간 인가하고, 16.67m초 후의 전압을 측정하여 전압을 어느 정도 유지할 수 있는지를 전압 유지율로 하여 계산하였다. 또한, 전하 축적의 평가는, 직류 3V 를 중첩한 30Hz/±3V 의 직사각형파를 23℃ 에서 60 분간 인가하고, 3V 의 직류 전압을 밀둔 직후의 액정셀 내에 남은 축적 전압을 광학적 플리커 소거법에 의해 측정하였다.

[0074] 상기 평가의 결과, 러빙 후의 막에 깎임이 없고, 액정셀에 유동 배향은 보이지 않았다. 또한, 이 액정셀의 23℃ 의 전압 유지율은 99%, 90℃ 의 전압 유지율은 96%, 축적 전압은 0V 였다. 이 결과는, 후술하는 표 1 에도 나타낸다.

[0075] <실시예 2>

[0076] 실시예 1 에 있어서, 도막의 소성 시간을 220℃/30 분으로 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

[0077] <실시예 3>

[0078] 합성예 2 에서 얻어진 폴리아믹산 (A-2) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 본 발명의 액정 배향 처리제를 얻었다. 이 액정 배향 처리제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

[0079] <실시예 4>

[0080] 합성예 3 에서 얻어진 폴리아믹산 (A-3) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 본 발명의 액정 배향 처리제를 얻었다. 이 액정 배향 처리제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

[0081] <비교예 1>

[0082] 합성예 4 에서 얻어진 폴리아믹산 (B-1) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 액정 배향 처리제를 얻었다. 이 액정 배향 처리제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

[0083] <비교예 2>

[0084] 합성예 5 에서 얻어진 폴리아믹산 (B-2) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 액정 배향 처리제를 얻었다. 이 액정 배향 처리제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

[0085] <비교예 3>

[0086] 합성예 6 에서 얻어진 폴리아믹산 (B-3) 용액을 NMP 에 의해 희석하여, 수지 농도 4wt% 인 액정 배향 처리제를 얻었다. 이 액정 배향 처리제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정셀을 제작하고 평가하였다. 평가 결과는 후술하는 표 1 에 나타낸다.

표 1

중합체	전압 유지율(%)		축적 전압(V)	액정 배향성	러빙 내성
	23℃	90℃			

실시예						
1	A-1	99	96	0	양호	양호
2	A-1	99	86	0	양호	양호
3	A-2	99	97	0	양호	양호
4	A-3	99	94	0.2	양호	양호
비교예						
1	B-1	99	77	0.8	양호	불량
2	B-2	99	93	0.3	불량	불량
3	B-3	99	88	1.5	양호	양호

산업상 이용 가능성

[0088]

본 발명의 액정 배향 처리제에 의하면, 네마틱 액정을 사용한 각종 표시 소자 용도로서, 전압 유지율이 우수하고, 전하 축적이 저감되며, 또한 액정 배향성 및 도막의 러빙 처리에 대한 내성이 우수한 배향막을 얻을 수 있다. 본 발명의 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자는 콘트라스트의 저하나 스티킹이 잘 일어나지 않고, TN 소자, STN 소자, TFT 액정 소자, 또한 횡전계형의 액정 표시 소자, 수직 배향형의 액정 표시 소자 등 네마틱 액정을 사용한 각종 방식에 의한 표시 소자로서 바람직하게 사용된다.