



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0045393  
(43) 공개일자 2021년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/10 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 73/1042 (2013.01)  
C08G 73/1039 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-7003793  
(22) 출원일자(국제) 2019년08월19일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2021년02월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/032288  
(87) 국제공개번호 WO 2020/040091  
국제공개일자 2020년02월27일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2018-154228 2018년08월20일 일본(JP)

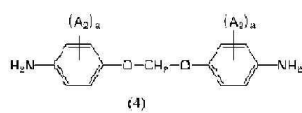
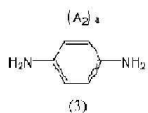
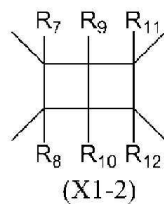
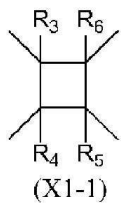
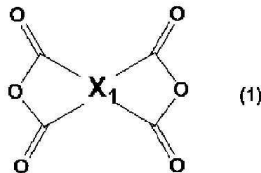
(71) 출원인  
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고  
(72) 발명자  
나기 다츠야  
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산  
가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이  
스기야마 다카아키  
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산  
가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 그 제조 방법, 액정 배향막, 및 액정 표시 소자

(57) 요약

광 배향법에 의한 배향 처리에 있어서의 광 조사량을 저감시켜도, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 있어서 양호한 잔상 특성이 얻어지는 액정 배향제, 그 제조 방법, 그것으로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 이것을 구비하는 액정 표시 소자를 제공한다. 하기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민과, 하기 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민을 포함하는 디아민 성분의 중축합 반응으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제.



(단, X<sub>1</sub> 은 하기 식 (X1-1) 또는 (X1-2) 로 나타내는 구조이다.) (단, R<sub>3</sub> ~ R<sub>12</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기이지만, R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기이다.) (단, A<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 하이드록실기, 아미노기, 티올기, 니트로

(뒷면에 계속)

기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기이고, a 는 0 ~ 4 의 정수이고, A<sub>2</sub> 가 복수 존재하는 경우, A<sub>2</sub> 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1046* (2013.01)

*G02F 1/133723* (2013.01)

(72) 발명자

**후쿠다 잇페이**

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번치 6 닛산  
가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이

**나카하라 쇼이치로**

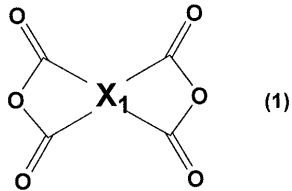
경기도 평택시 팽성읍 추팔산단로 127 엔씨케이 주  
식회사 내

명세서

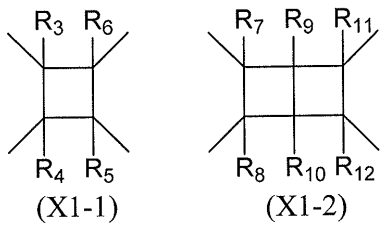
청구범위

청구항 1

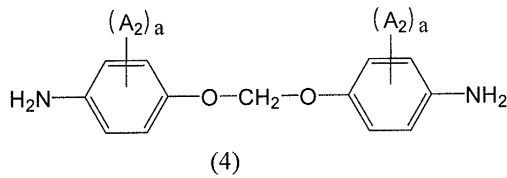
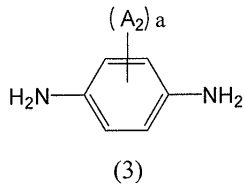
하기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민과, 하기 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민을 포함하는 디아민 성분의 중축합 반응으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제.



(단, X<sub>1</sub> 은 하기 식 (X1-1) 또는 (X1-2) 로 나타내는 구조이다.)



(단, R<sub>3</sub> ~ R<sub>12</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기, 또는 페닐기이지만, R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기이다.)

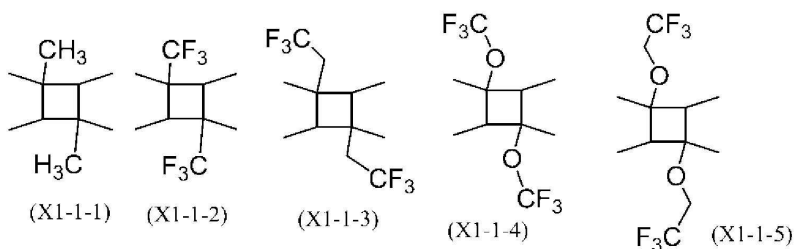


(단, A<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 할로젠 원자, 하이드록실기, 아미노기, 티올기, 니트로기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기이고, a 는 0 ~ 4 의 정수이고, A<sub>2</sub> 가 복수 존재하는 경우, A<sub>2</sub> 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

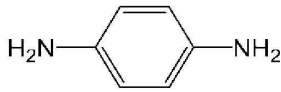
상기 식 (1) 에 있어서의 X<sub>1</sub> 이 하기 식 (X1-1-1) ~ (X1-1-5) 에서 선택되는 적어도 1 종인 액정 배향제.



**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

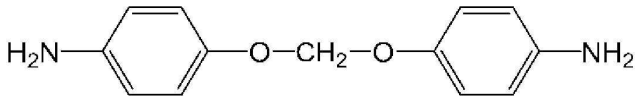
상기 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민이, 하기 식으로 나타내는 디아민인 액정 배향제.



**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (4) 로 나타내는 제 1 디아민이, 하기 식으로 나타내는 디아민인 액정 배향제.



**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민이, 상기 디아민 성분에 대하여, 10 ~ 50 몰% 함유되는 액정 배향제.

**청구항 6**

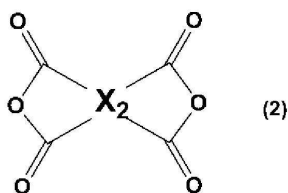
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민이, 상기 디아민 성분에 대하여, 10 ~ 50 몰% 함유되는 액정 배향제.

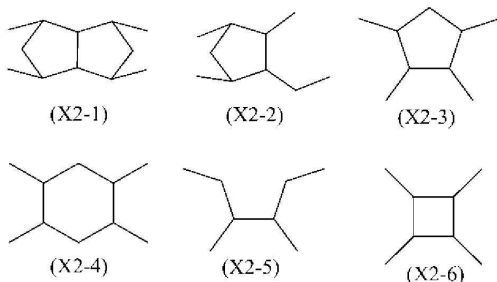
**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라카르복실산 성분이, 추가로 하기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체를 함유하는 액정 배향제.



(단, X<sub>2</sub> 는 하기 식 (X2-1) ~ (X2-6) 에서 선택되는 구조이다.)



**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체가, 테트라카르복실산 성분에 대하여, 1 ~ 30 몰% 함유되는 액정 배향제.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 사용하여 얻어지는 액정 배향막.

**청구항 10**

제 9 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

**청구항 11**

하기 공정 (A), 공정 (B), 공정 (C) 및 공정 (D) 의 공정을 갖는 액정 배향막의 제조 방법.

공정 (A) : 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 기관 상에 도포하는 공정.

공정 (B) : 도포한 액정 배향제를 열이미드화가 실질적으로 진행되지 않는 조건으로 가열하여 막을 얻는 공정.

공정 (C) : 공정 (B) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정.

공정 (D) : 공정 (C) 에서 얻어진 막을, 100 ℃ 이상, 또한 공정 (B) 보다 높은 온도에서 소성하는 공정.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 공정 (B) 에 있어서, 50 ℃ ~ 150 ℃ 에서 가열하는 액정 배향막의 제조 방법.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 공정 (D) 에 있어서, 상기 막을 150 ~ 300 ℃ 에서 소성하는 액정 배향막의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 액정 배향제, 그 제조 방법, 그것으로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 얻어진 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 액정 텔레비전, 액정 디스플레이 등에 사용되는 액정 표시 소자는, 통상, 액정의 배열 상태를 제어하기 위한 액정 배향막이 소자 내에 형성되어 있다. 현재, 공업적으로 가장 보급되어 있는 액정 배향막은, 전극 기관 상에 형성된 폴리아미드산 및/또는 이것을 이미드화한 폴리이미드로 이루어지는 막의 표면을, 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일방향으로 문지르는 처리, 소위 러빙 처리를 실시함으로써 제조되고 있다.

[0003] 러빙 처리는, 간편하고 생산성이 우수한 공업적으로 유용한 방법이다. 그러나, 액정 표시 소자의 고성능화, 고정세화, 대형화에 수반하여, 러빙 처리에서 발생하는 배향막의 표면의 흠집, 발진, 기계적인 강도나 정전기에 의한 영향, 나아가서는, 배향 처리의 면내 불균일성 등 여러 가지 문제가 분명해지고 있다. 러빙 처리에 대신하는 방법으로는, 편광된 자외선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하는 광 배향법이 알려져 있다. 광 배향법에 의한 액정 배향 처리는, 광 이성화 반응을 이용한 것, 광 가교 반응을 이용한 것, 광 분해 반응을 이용한 것 등이 제안되어 있다.

[0004] 특허문헌 1 에서는, 주사슬에 시클로부탄 고리 등의 지환 구조를 갖는 폴리이미드막을 광 배향법에 사용하는 것이 제안되어 있다. 이 광 배향법은, 러빙 처리법과 비교하여, 얻어진 액정 배향막이, IPS 구동 방식이나 프린지 필드 스위칭 (이하, FFS) 구동 방식의 액정 표시 소자의 콘트라스트나 시야각 특성의 향상을 기대할 수 있기 때문에, 유망한 액정 배향 처리 방법으로서 주목받았다.

[0005] IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 배향막에는, 우수한 액정 배향성이나 전기 특성 등의 기본 특성에 더하여, 장기 구동에 의해 발생하는 잔상을 억제하기 위한 배향 규제력이 필요하게 되지만, 광 배향법에 의해 얻어지는 액정 배향막은, 러빙 처리에 의해 얻어지는 액정 배향막과 비교하여 배향 규제력이 약하다는 과제가 있었다. 그리고, 광 분해 반응을 이용하여 얻어지는 액정 배향막에 있어서는, 광 분해에 의해 생성되는 저분자량 성분이 배향 규제력을 저하시키는 원인이 된다고 하여, 이 저분자량 성분을 가열 처리나 세정 처리에 의해 제거하는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 2).

[0006] 그러나, 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 상기와 같이 하여 저분자량 성분을 제거하기 위해서는, 가열 처리 공정이나 세정 처리 공정을 추가할 필요가 있기 때문에, 액정 표시 소자의 제조 공정의 증가로 연결되어 있었다. 이에 대해, 적은 공정수로도 장기 구동에 의한 잔상을 억제할 수 있고, 저분자량 성분이 원인으로 발생할 문제가 없는 액정 배향막의 제조 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 3).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-297313호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-107266호
- (특허문헌 0003) W02018/117239

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 광 배향법에 의해 배향 처리를 실시하는 경우, 광의 조사량은 에너지 비용이나 생산 스피드에 영향을 미치는 인자가 되므로, 적은 조사량으로 배향 처리할 수 있는 것은 바람직하다. 그러나, 양호한 잔상 특성이 얻어지는 액정 배향제이더라도 광 조사량을 저감시킨 경우에는 잔상 특성이 부족하다는 문제가 있었다.

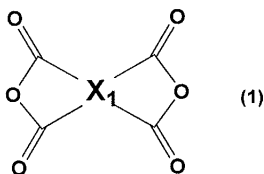
[0009] 그래서, 본 발명의 목적은, 광 배향법에 의한 배향 처리에 있어서의 광 조사량을 저감시켜도 양호한 잔상 특성을 얻을 수 있고, 품질이 양호한 안정적인 액정 배향층이 얻어지는 액정 배향제, 그 제조 방법, 그것으로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 얻어진 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자들은 상기의 목적 달성을 위해, 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 요지의 발명에 의해, 상기의 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내었다.

[0011] 하기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민과, 하기 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민을 포함하는 디아민 성분의 중축합 반응으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제.

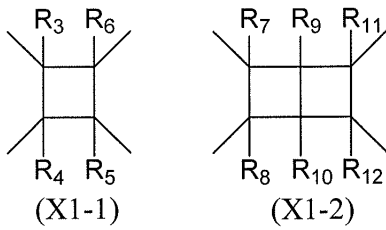
[0012] [화학식 1]



[0013] 단, 식 (1) 중, X<sub>1</sub> 은 하기 식 (X1-1) 또는 (X1-2) 로 나타내는 구조이다.

[0014]

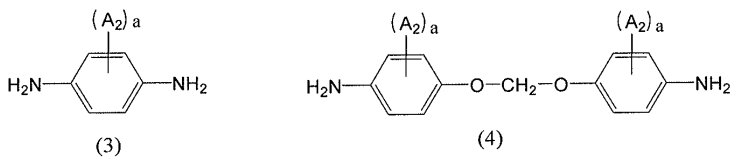
[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 단, 식 (X1-1), (X1-2) 중,  $R_3 \sim R_{12}$  는 , 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기이지만,  $R_3 \sim R_6$  중 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기이다.

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 단, 식 (3), (4) 중,  $A_2$  는, 각각 독립적으로 할로젠 원자, 하이드록실기, 아미노기, 티올기, 니트로기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 가의 유기기이고, a 는 0 ~ 4 의 정수이고,  $A_2$  가 복수 존재하는 경우,  $A_2$  의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 액정 배향제에 의해, 광 조사량의 대폭적인 저감이 가능해지고, 또한 양호한 잔상 특성을 갖는 액정 배향막을 얻을 수 있다. 또, 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막은, 액정 패널 제조에 있어서의 수율이 높고, 또한 IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 있어서 발생하는 교류 구동에 의한 잔상을 저감시킬 수 있어, 잔상 특성이 우수한 IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자가 얻어진다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 본 발명의 액정 배향제는, 특정 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물 혹은 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분 (이하, 테트라카르복실산 성분이라고도 한다.) 과, 2 종류의 특정 구조를 갖는 디아민을 함유하는 디아민 성분 (이하, 디아민 성분이라고도 한다.) 의 중축합 반응으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체의 이미드 화물인 폴리이미드 (이하, 특정 중합체라고도 칭한다.) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0023] <특정 중합체>

[0024] 본 발명에 사용되는 특정 중합체는, 특정 구조를 갖는 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드이다. 폴리이미드 전구체로는, 가열 또는 촉매에 의한 화학 이미드화에 의해, 이미드 고리를 형성하는 폴리이미드 전구체이면, 특별히 한정되지 않는다. 가열에 의한 이미드화, 또는 화학 이미드화가 진행되기 쉽다는 관점에서, 폴리이미드 전구체로는, 폴리아믹산, 또는 폴리아믹산에스테르가 바람직하다.

[0025] 폴리이미드의 이미드화율은, 특별히 한정되지 않지만, 10 ~ 100 % 가 바람직하고, 50 ~ 100 % 가 보다 바람직하고, 50 ~ 80 % 가 더욱 바람직하다.

[0026] 이하, 상기 특정 중합체를 얻기 위한 원료가 되는 각 성분에 대해 상세히 서술한다.

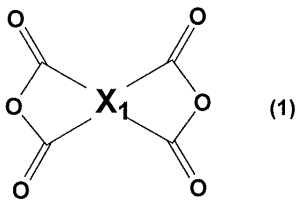
[0027] <테트라카르복실산 성분>

[0028] 본 발명의 액정 배향제에서 사용하는 특정 중합체의 중합에 사용되는 테트라카르복실산 성분으로는, 테트라카르복실산 2 무수물뿐만 아니라, 그 유도체인 테트라카르복실산, 테트라카르복실산디할라이드, 테트라카르복실산디

알킬에스테르, 또는 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드를 사용할 수도 있다.

[0029] 상기 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체는, 하기 식 (1) 로 나타내는 것이 바람직하다.

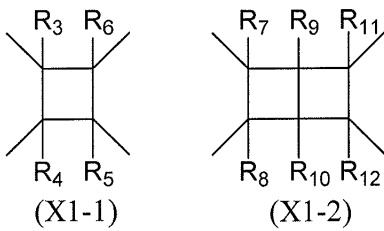
[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] 단, X<sub>1</sub> 은 하기 식 (X1-1) 또는 (X1-2) 로 나타내는 구조이다.

[0033] [화학식 5]

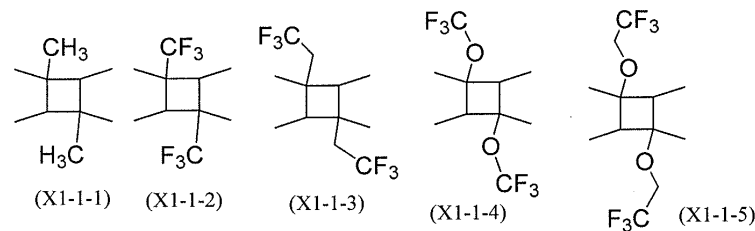


[0034]

[0035] 단, R<sub>3</sub> ~ R<sub>12</sub> 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기이다. 또한, R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기이다.

[0036] X<sub>1</sub> 은, 액정 배향성의 관점에서, 상기 식 (X1-1) 이 바람직하고, 하기 식 (X1-1-1) ~ (X1-1-5) 에서 선택되는 적어도 1 종이면 보다 바람직하고, 하기 식 (X1-1-1) 이 특히 바람직하다. 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0037] [화학식 6]



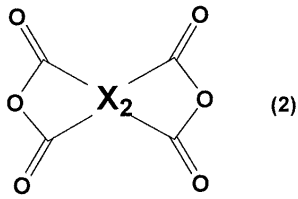
[0038]

[0039] 상기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체의 사용 비율은, 특정 중합체에 사용되는 전체 테트라카르복실산 성분 1 몰에 대하여 50 몰% 이상이 바람직하고, 70 몰% 이상이 보다 바람직하고, 80 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0040] 또, 본 발명에 기재된 특정 중합체의 중합에 사용되는 테트라카르복실산 성분은, 상기 식 (1) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체에 더하여, 하기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 포함하는 경우, 분해물에 의한 휘점의 억제나 액정 배향성의 관점에서 보다 바람직하다.



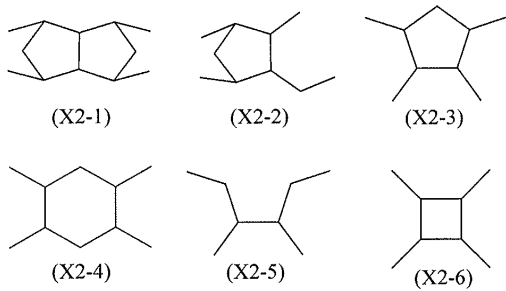
[0041] [화학식 7]



[0042]

[0043] 단, X<sub>2</sub> 는 하기 식 (X2-1) ~ (X2-6) 에서 선택된다.

[0044] [화학식 8]



[0045]

[0046] 그 중에서도, X<sub>2</sub> 는 상기 식 (X2-1), (X2-5), 또는 (X2-6) 이 바람직하고, 식 (X2-1) 이 특히 바람직하다. 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 및 그 유도체는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

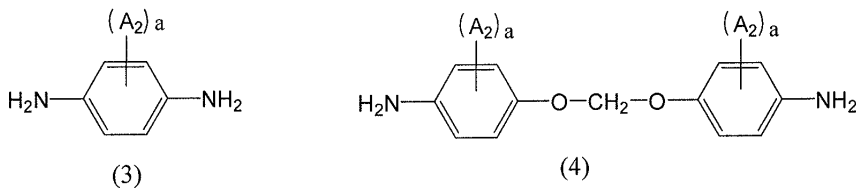
[0047] 상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체의 사용 비율은, 특정 중합체에 사용되는 전체 테트라카르복실산 성분 1 몰에 대하여 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 % 가 보다 바람직하고, 10 ~ 20 % 가 더욱 바람직하다.

[0048] 본 발명에 기재된 특정 중합체의 중합에 사용되는 테트라카르복실산 2 무수물 및 그 유도체는, 상기 식 (1), (2) 이외의 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하고 있어도 된다.

[0049] <디아민>

[0050] 본 발명의 액정 배향제에서 사용하는 특정 중합체의 중합에 사용되는 디아민 성분은, 하기 식 (3) 으로 나타내는 디아민에서 선택되는 적어도 1 종의 제 1 디아민과, 하기 식 (4) 로 나타내는 디아민에서 선택되는 적어도 1 종의 제 2 디아민을 포함한다.

[0051] [화학식 9]

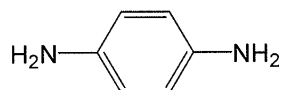


[0052]

[0053] 단, A<sub>2</sub> 는, 할로젠 원자, 하이드록실기, 아미노기, 티올기, 니트로기, 인산기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기이고, a 는 0 ~ 4 의 정수이고, A<sub>2</sub> 가 복수 존재하는 경우, A<sub>2</sub> 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0054] 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민의 바람직한 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0055] [화학식 10]

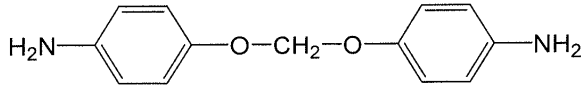


[0056]

[0057] 식 (3) 으로 나타내는 제 1 디아민의 함유량은, 특정 중합체에 사용되는 전체 디아민 성분에 대하여, 10 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 30 몰% 이다.

[0058] 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민의 바람직한 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0059] [화학식 11]



[0060]

[0061] 식 (4) 로 나타내는 제 2 디아민의 함유량은, 특정 중합체에 사용되는 전체 디아민 성분에 대하여, 10 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 40 몰% 이다.

[0062] 본 발명의 액정 배향제에 함유 되는 특정 중합체의 중합에 사용되는 디아민은, 상기 식 (3) 및 (4) 이외의 디아민 (이하, 그 밖의 디아민이라고도 한다) 을 포함하고 있어도 된다.

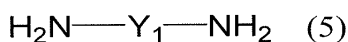
[0063] 이하에 그 밖의 디아민의 일례를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0064] m-페닐렌디아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄, 1,3-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,4-비스(4-아미노페닐)부탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,2-비스(4-아미노페녹시)에탄, 1,2-비스(4-아미노-2-메틸페녹시)에탄, 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)부탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,6-비스(4-아미노페녹시)헥산, 4-(2-(4-아미노페녹시)에톡시)-3-플루오로아닐린, 디(2-(4-아미노페녹시)에틸)에테르, 4-아미노-4'-(2-(4-아미노페녹시)에톡시)비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-디아미노나프탈렌, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아 등.

[0065] 상기 중에서도, 액정 배향성의 관점에서 1,2-비스(4-아미노페녹시)에탄을 포함하는 것은 바람직하다. 1,2-비스(4-아미노페녹시)에탄의 함유량은, 특정 중합체에 사용되는 전체 디아민 성분에 대하여 10 ~ 40 몰% 이면 보다 바람직하다.

[0066] 또, 폴리이미드의 용매 용해성의 향상이나, 본 발명의 액정 배향제에 특정 중합체 이외의 중합체를 함유시켰을 때에 특정 중합체 성분이 액정 배향막의 표층 부근에 편재되기 쉬워진다는 관점에서, 그 밖의 디아민으로서 하기 식 (5) 로 나타내는 디아민 중 적어도 1 종을 사용하는 것은 바람직하다.

[0067] [화학식 12]



[0068]

[0069] 단, Y<sub>1</sub> 은 하기 식 (6) 의 구조를 함유하는 2 개의 유기기이다.

[0070] [화학식 13]

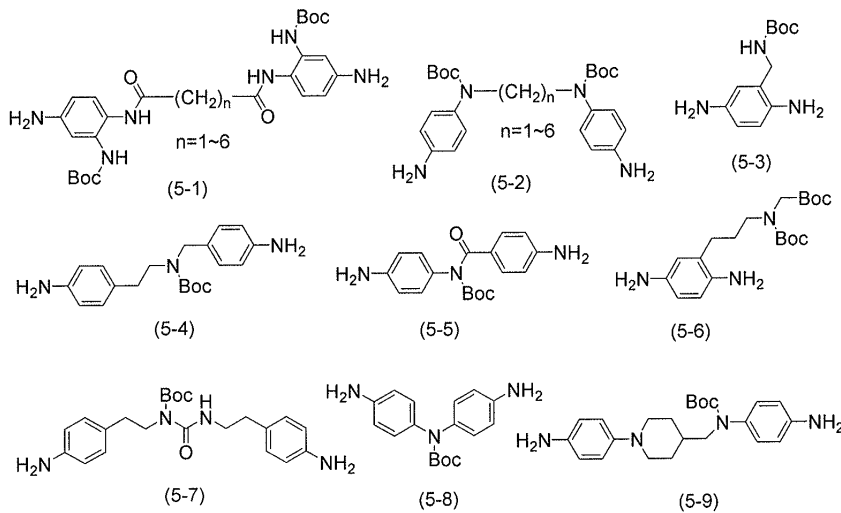


[0071]

[0072] 단, D 는 가열에 의해 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타내고, \* 는 다른 구조와의 접속 지점을 나타낸다. D 의 바람직한 구조로는, t-부톡시카르보닐기를 들 수 있다.

[0073] 이하에, 식 (5) 로 나타내는 디아민의 바람직한 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 구조에 있어서의 Boc 는 t-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

[0074] [화학식 14]



[0075]

[0076] 식 (5) 로 나타내는 디아민을 사용하는 경우의 바람직한 함유량은, 특정 중합체에 사용되는 전체 디아민 성분에 대하여, 식 (5) 로 나타내는 디아민이 5 ~ 30 몰% 이다.

[0077] <폴리아믹산에스테르, 폴리아믹산 및 폴리이미드의 제조 방법>

[0078] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산에스테르, 폴리아믹산, 및 이들 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드는, 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 그 일례로는, W02013/157586에 기재되는 방법들을 들 수 있다.

[0079] 특정 중합체의 분자량은, 양호한 도막을 형성할 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 중량 평균 분자량 ( $M_w$  라고도 한다.) 으로 2,000 ~ 500,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 300,000 이고, 더욱 바람직하게는, 10,000 ~ 100,000 이다. 또, 수평균 분자량 ( $M_n$  이라고도 한다.) 은, 바람직하게는, 1,000 ~ 250,000 이고, 보다 바람직하게는, 2,500 ~ 150,000 이고, 더욱 바람직하게는, 5,000 ~ 50,000 이다.

[0080] <액정 배향제>

[0081] 본 발명의 액정 배향제는, 상기의 특정 중합체와 유기 용매를 함유하는 조성물이고, 상이한 구조의 특정 중합체를 2 종 이상 함유하고 있어도 된다. 또, 본 발명의 액정 배향제는, 특정 중합체 이외의 중합체 (이하, 제 2 중합체라고도 한다.) 나 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

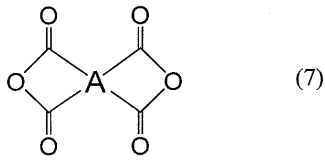
[0082] 본 발명의 액정 배향제가 제 2 중합체를 함유하는 경우, 전체 중합체 성분에 대한 특정 중합체의 비율은 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 그 일례로서 5 ~ 95 질량% 를 들 수 있다.

[0083] 제 2 중합체로는, 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리아믹산에스테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리 오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 또는 그 유도체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0084] 특히, 테트라카르복실산 2 무수물 성분과 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리아믹산 (이하, 제 2 폴리아믹산이라고도 한다.) 은 제 2 중합체로서 바람직하다.

[0085] 제 2 폴리아믹산을 얻기 위한 테트라카르복실산 2 무수물 성분으로는, 하기 식 (7) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

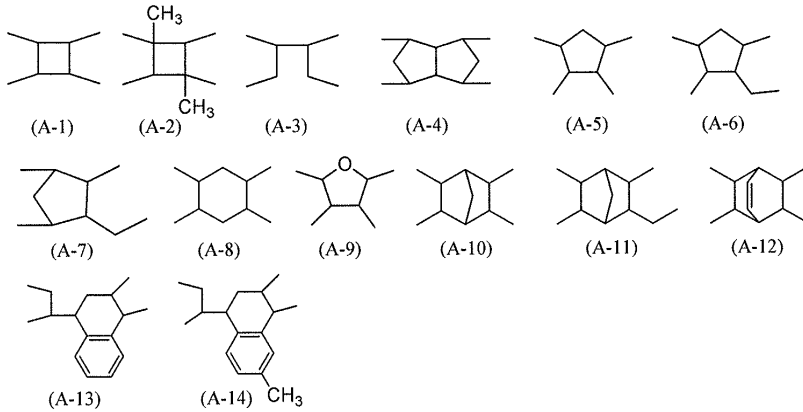
[0086] [화학식 15]



[0087]

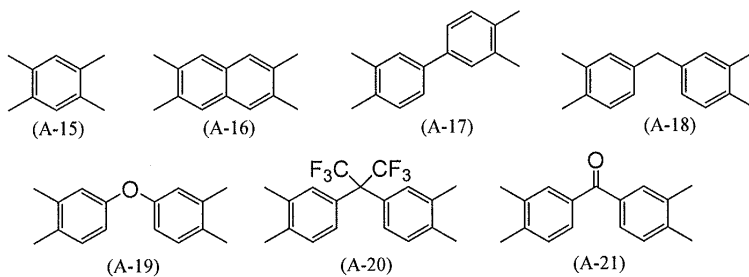
[0088] 단, 식 (7) 중, A 는 4 개의 유기기이고, 바람직하게는 탄소수 4 ~ 30 의 4 개의 유기기이다. 이하에, 바람직한 A 의 구조를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0089] [화학식 16]



[0090]

[0091] [화학식 17]



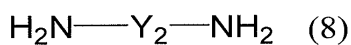
[0092]

[0093] 상기 구조 중, (A-1), (A-2) 는 광 배향성의 추가적인 향상이라는 관점에서 바람직하고, (A-4) 는 축적 전하의 완화 속도의 향상이라는 관점에서 바람직하고, (A-15) ~ (A-17) 등은, 액정 배향성의 추가적인 향상과 축적 전하의 완화 속도의 향상이라는 관점에서 바람직하다. 제 2 폴리아믹산을 얻기 위한 테트라카르복실산 2 무수물 성분은, 2 종류 이상의 테트라카르복실산 2 무수물이 병용되어 있어도 된다.

[0094] 제 2 폴리아믹산을 얻기 위한 디아민 성분으로는, 상기 식 (3) 으로 나타내는 디아민, 상기 식 (4) 로 나타내는 디아민, 상기에서 예시한 그 밖의 디아민 등을 들 수 있다.

[0095] 또, 축적 전하의 완화 속도의 향상이라는 관점에서, 하기 식 (8) 로 나타내는 디아민 중 적어도 1 종을 사용하는 것은 바람직하다. 제 2 폴리아믹산을 얻기 위한 디아민 성분은, 2 종류 이상의 디아민이 병용되어 있어도 된다.

[0096] [화학식 18]

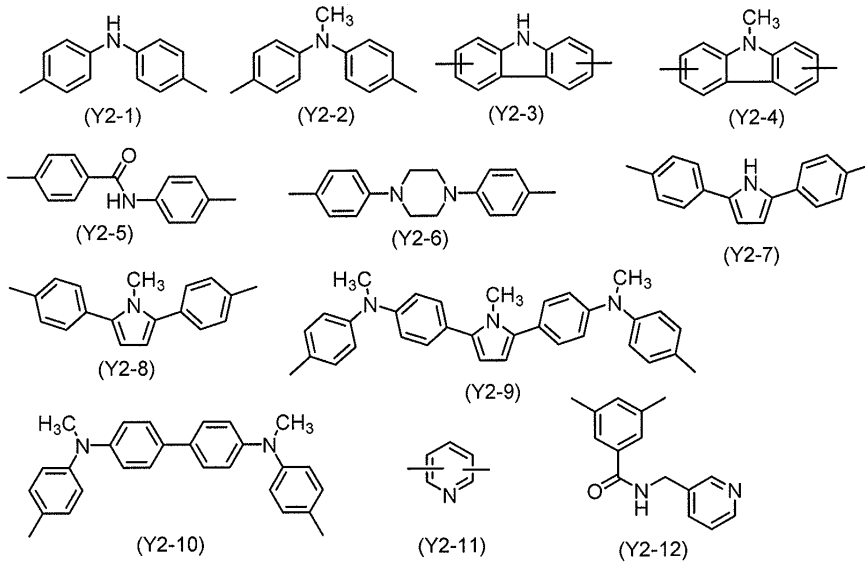


[0097]

[0098] 식 (8) 중, Y<sub>2</sub> 는 방향족기에 결합하는 질소 원자를 갖거나 또는 합질소 방향족 복소 고리를 갖는 2 개의 유기기이다.

[0099] 이하에, 바람직한 Y<sub>2</sub> 의 구조를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0100] [화학식 19]



[0101]

[0102] 제 2 폴리아믹산의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, Mw 가 2,000 ~ 500,000, 바람직하게는 5,000 ~ 300,000, 보다 바람직하게는, 10,000 ~ 100,000 이다. 또, Mn 이 1,000 ~ 250,000, 바람직하게는, 2,500 ~ 150,000, 보다 바람직하게는, 5,000 ~ 50,000 이다.

[0103] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 중합체의 농도는, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라 적절히 변경할 수 있지만, 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 중합체의 농도는, 2 ~ 8 질량% 이다.

[0104] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 중합체 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 든다면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, 디메틸술폭사이드, 디메틸술포, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리딘은, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또, 단독으로는 중합체 성분을 균일하게 용해시킬 수 없는 용매이어도, 중합체가 석출되지 않는 범위이면, 상기의 유기 용매에 혼합해도 된다.

[0105] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 성분을 용해시키기 위한 유기 용매 외에, 액정 배향제를 기관에 도포할 때의 도막 균일성을 향상시키기 위한 용매를 함유해도 된다. 이러한 용매는, 일반적으로 상기 유기 용매보다 저 표면 장력의 용매가 사용된다. 그 구체예로는, 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, 부틸셀로솔브아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0106] 본 발명의 액정 배향제에는, 상기 외에, 액정 배향막의 유전율이나 도전성 등의 전기 특성을 변화시킬 목적의 유전체 혹은 도전 물질, 액정 배향막과 기관의 밀착성을 향상시킬 목적의 실란 커플링제, 액정 배향막으로 했을 때의 막의 경도나 치밀도를 높일 목적의 가교성 화합물, 나아가서는 도막을 소성할 때에 폴리아믹산의 이미드화를 효율적으로 진행시킬 목적의 이미드화 촉진제 등을 첨가해도 된다.

[0107] <액정 배향막의 제조 방법>

[0108] 본 발명의 액정 배향제를 사용한 액정 배향막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 이하에 나타내는, 공정 (A) ~ (D) 에 의해 제조함으로써, 본 발명의 액정 배향제가 갖는 우수한 특성을 보다 효과적으로 발휘할 수 있

다.

- [0109] 공정 (A) : 본 발명의 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정.
- [0110] 공정 (B) : 도포한 액정 배향제를 열이미드화가 실질적으로 진행되지 않는 온도에서 가열하여 막을 얻는 공정.
- [0111] 공정 (C) : 공정 (B) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정.
- [0112] 공정 (D) : 공정 (C) 에서 얻어진 막을, 100 ℃ 이상, 또한 공정 (B) 보다 높은 온도에서 소성하는 공정.
- [0113] 이하, (A) ~ (D) 의 각 공정을 보다 상세하게 설명한다.
- [0114] <공정 (A)>
- [0115] 본 발명의 액정 배향제를 도포하는 기판으로는 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기판, 질화 규소 기판과 함께, 아크릴 기판이나 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판 등을 사용할 수도 있다. 그 때, 액정을 구동시키기 위한 ITO 전극 등이 형성된 기판을 사용하면, 프로세스의 간소화의 점에서 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편광의 기판만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것으로도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.
- [0116] 액정 배향제의 도포 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법, 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0117] <공정 (B)>
- [0118] 공정 (B) 는, 기판 상에 도포한 액정 배향제를, 열이미드화가 실질적으로 진행되지 않는 조건으로 가열하여, 막을 형성하는 공정이다. 액정 배향제를 기판 상에 도포한 후에는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐, IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 용매를 증발시켜 막으로 한다. 이 공정에서는, 열이미드화가 실질적으로 진행되지 않는 조건으로 액정 배향제가 함유하는 유기 용매를 제거할 수 있으면, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있다. 통상은, 함유되는 용매를 충분히 제거하기 위해서 50 ~ 150 ℃ 에서 1 ~ 10 분 가열하는 것이 바람직하고, 50 ~ 120 ℃ 에서 1 ~ 5 분 가열하는 것이 보다 바람직하다.
- [0119] <공정 (C)>
- [0120] 공정 (C) 는, 공정 (B) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정이다. 자외선으로는, 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 200 ~ 300 nm 의 파장을 갖는 것이 보다 바람직하다. 액정 배향성을 개선하기 위해서, 액정 배향제가 도막된 기판을 50 ~ 250 ℃ 에서 가열하면서, 자외선을 조사해도 된다. 상기 자외선의 조사량으로는, 예를 들어 1 ~ 2,000 mJ/cm<sup>2</sup> 이고, 바람직하게는 10 ~ 1,000 mJ/cm<sup>2</sup> 이고, 보다 바람직하게는 100 ~ 600 mJ/cm<sup>2</sup> 이다. 또, 편광된 자외선은 소광비가 높을수록, 보다 높은 이방성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 직선으로 편광된 자외선의 소광비는, 10 : 1 이상이 바람직하고, 20 : 1 이상이 보다 바람직하다.
- [0121] <공정 (D)>
- [0122] 공정 (D) 는, 공정 (C) 에서 자외선을 조사한 막을 소성하는 공정이다. 구체적으로는, 100 ℃ 이상, 또한 공정 (B) 에서 가열한 온도보다 높은 온도에서 소성하는 공정이다. 소성 온도는, 100 ℃ 이상, 또한 공정 (B) 에서의 가열 온도보다 높으면, 특별히 한정되지 않지만, 150 ~ 300 ℃ 가 바람직하고, 150 ~ 250 ℃ 가 보다 바람직하고, 200 ~ 250 ℃ 가 더욱 바람직하다. 소성 시간은, 5 ~ 120 분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ~ 60 분, 더욱 바람직하게는, 5 ~ 30 분이다. 소성 후의 액정 배향막의 두께는, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다.
- [0123] 본 발명의 액정 배향막은, IPS 방식이나 FFS 방식 등의 횡전계 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 바람직하고, 특히, FFS 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 유용하다. 액정 표시 소자는, 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막이 부착된 기판을 얻은 후, 이미 알려진 방법으로 액정 셀을 제조하고, 그 액정 셀을 사용하여 제조된다.
- [0124] 액정 셀의 제조 방법의 일례로서, 패시브 매트릭스 구조의 액정 표시 소자를 예로 들어 설명한다. 또한, 화상 표시를 구성하는 각 화소 부분에 TFT (Thin Film Transistor) 등의 스위칭 소자가 형성된 액티브 매트릭스

구조의 액정 표시 소자이어도 된다.

[0125] 구체적으로는, 투명한 유리제의 기판을 준비하고, 일방의 기판 상에 코먼 전극을, 타방의 기판 상에 세그먼트 전극을 형성한다. 이들 전극은, 예를 들어 ITO 전극으로 할 수 있고, 원하는 화상 표시를 할 수 있도록 패터닝되어 있다. 이어서, 각 기판 상에, 코먼 전극과 세그먼트 전극을 피복하도록 하여 절연막을 형성한다. 절연막은, 예를 들어, 졸-겔법에 의해 형성된 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 의 막으로 할 수 있다.

[0126] 다음으로, 각 기판 상에 액정 배향막을 형성하고, 일방의 기판에 타방의 기판을 서로의 액정 배향막면이 대향하도록 하여 중첩하고, 주변을 시일제로 접착한다. 시일제에는, 기판 간극을 제어하기 위해서, 통상, 스페이서를 혼입해 두는 것이 바람직하다. 또, 시일제를 형성하지 않는 면내 부분에도, 기판 간극 제어용의 스페이서를 산포해 두는 것이 바람직하다. 시일제의 일부에는, 외부로부터 액정을 충전 가능한 개구부를 형성해 둔다. 이어서, 시일제에 형성한 개구부를 통해서, 2 장의 기판과 시일제로 포위된 공간 내에 액정 재료를 주입하고, 그 후, 이 개구부를 접착제로 봉지(封止) 한다. 주입에는, 진공 주입법을 사용해도 되고, 대기 중에서 모세관 현상을 이용한 방법을 사용해도 된다. 액정 재료는, 포지티브형 액정 재료나 네거티브형 액정 재료 중 어느 것을 사용해도 된다. 다음으로, 편광판의 설치를 실시한다. 구체적으로는, 2 장의 기판의 액정층과는 반대측의 면에 1 쌍의 편광판을 첩부(貼付) 한다.

[0127] 상기와 같이 하여, 본 발명의 액정 배향제에 의하면, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 있어서 발생하는 장기 교류 구동에 의한 잔상을 억제할 수 있고, 저분자량 화합물이 잔존함으로써 발생하는 휘점 등의 문제가 없고, 또한, 종래보다 적은 공정수에서의 제조가 가능한 액정 배향막을 얻을 수 있다.

[0128] 실시예

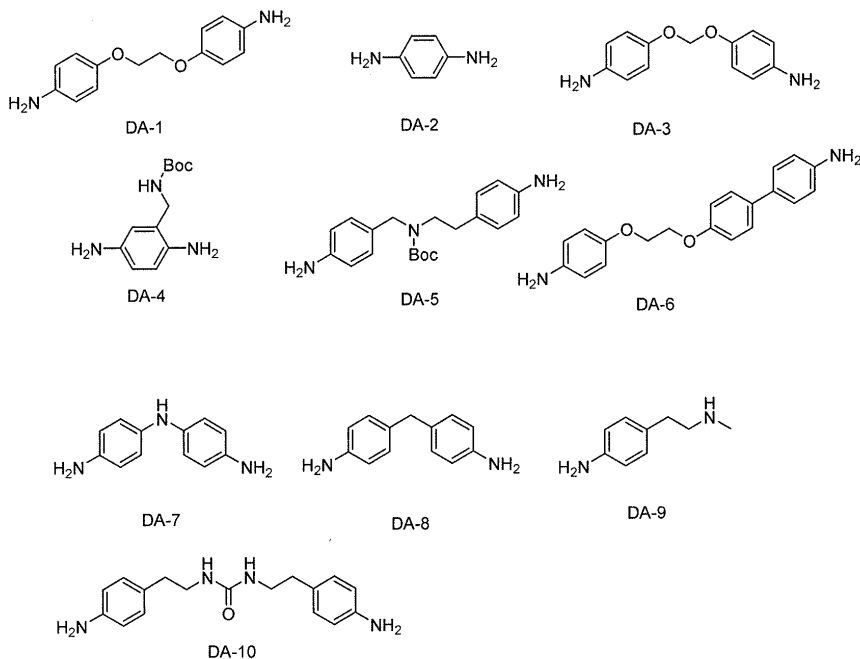
[0129] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0130] 이하에 있어서의 화합물의 약호 및 각 특성의 측정 방법은 다음과 같다. 또한, 하기에 있어서의 수치 및 단위는, 특별히 언급하지 않는 한, 모두, 질량 기준이다.

[0131] NMP : N-메틸-2-피롤리돈, GBL : γ-부티로락톤,

[0132] BCS : 부틸셀로솔브,

[0133] [화학식 20]

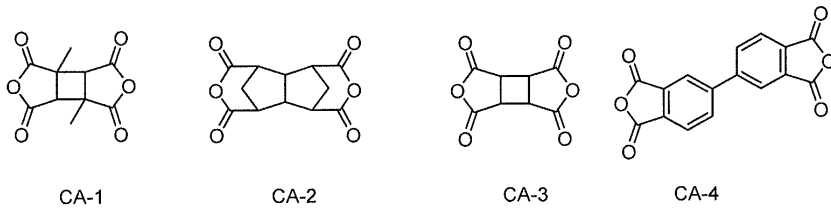


[0134]

[0135] 단, 상기 식 중, Boc 는, t-부톡시카르보닐기를 나타낸다.



[0136] [화학식 21]



[0137]

[0138] [점도]

[0139] E 형 점도계 TVE-22H (토키 산업사 제조) 를 사용하여, 샘플량 1.1 ml, 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24), 온도 25 °C 에서 측정하였다.

[0140] [분자량]

[0141] GPC (상온 겔 침투 크로마토그래피) 장치를 사용하여 측정하여, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 환산값 으로서, Mn 및 Mw 를 산출하였다.

[0142] GPC 장치 : Shodex 사 제조 (GPC-101), 칼럼 : Shodex 사 제조 (KD803, KD805 의 직렬), 칼럼 온도 : 50 °C, 용리액 : N,N-디메틸포름아미드 (첨가제로서, 브롬화리튬-수화물 (LiBr · H<sub>2</sub>O) 이 30 mmol/ℓ, 인산 · 무수 결정 (o-인산) 이 30 mmol/ℓ, 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 ml/ℓ), 유속 : 1.0 ml/분

[0143] 검량선 작성용 표준 샘플 : 토소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (중량 평균 분자량 (Mw)) 약 900,000, 150,000, 100,000, 30,000), 및 폴리머 래버러토리아 제조 폴리에틸렌글리콜 (피크 톱 분자량 (Mp) 약 12,000, 4,000, 1,000). 측정은, 피크가 겹치는 것을 피하기 위해, 900,000, 100,000, 12,000, 1,000 의 4 종류를 혼합한 샘플, 및 150,000, 30,000, 4,000 의 3 종류를 혼합한 샘플의 2 개의 샘플을 따로따로 측정하였다.

[0144] <이미드화율의 측정>

[0145] 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (NMR 샘플링 튜브 스탠다드, ϕ5 (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣고, 중수소 화 디메틸설폭사이드 (DMSO-d<sub>6</sub>, 0.05 % TMS (테트라메틸실란) 혼합품) (0.53 ml) 를 첨가하고, 초음파를 가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (닛폰 전자 데이텀사 제조) 로 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 정하고, 이 프로톤의 피크 적산값과, 9.5 ppm ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산값을 사용하여 이하의 식에 의해 구하였다.

[0146] 이미드화율 (%) = (1 - a · x/y) × 100

[0147] 상기 식 중, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산값이고, y 는 기준 프로톤의 피크 적산값이고, a 는 폴리아미드산 (이미드화율이 0 %) 의 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0148] [FFS 구동 액정 셀의 구성]

[0149] 프린지 필드 스위칭 (Fringe Field Switching : FFS) 모드용의 액정 셀은, 면 형상의 공통 전극-절연층-빗살 형상의 화소 전극으로 이루어지는 FOP (Finger on Plate) 전극층이 표면에 형성되어 있는 제 1 유리 기판과, 표면에 높이 4 μm 의 주상 (柱狀) 스페이서를 갖고 이면에 대전 방지를 위한 ITO 막이 형성되어 있는 제 2 유리 기판을, 1 세트로 하였다. 상기의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 에서 굴곡된 폭 3 μm 의 전극 요소가 6 μm 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 가지고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 선을 경계로 제 1 영역과 제 2 영역을 가지고 있다.

[0150] 또한, 제 1 유리 기판에 형성하는 액정 배향막은, 화소 굴곡부의 내각을 등분하는 방향과 액정의 배향 방향이 직교하도록 배향 처리하고, 제 2 유리 기판에 형성하는 액정 배향막은, 액정 셀을 제조했을 때에 제 1 기판 상의 액정의 배향 방향과 제 2 기판 상의 액정의 배향 방향이 일치하도록 배향 처리한다.

[0151] 상기 1 세트의 유리 기판의 각각의 표면에, 구멍 직경 1.0 μm 의 필터로 여과한 액정 배향제를 스핀 코트 도포로 도포하고 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시켰다. 그 후, 도막면에 편광판을 개재하여 소광비



26 : 1 의 직선 편광한 파장 254 nm 의 자외선을 소정량 조사하고, 이어서 230 °C 의 열풍 순환식 오븐으로 30 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm 의 액정 배향막이 부착된 기판을 얻었다.

[0152] 다음으로, 상기 1 세트의 액정 배향막이 부착된 유리 기판의 일방에 시일제를 인쇄하고, 다른 일방의 기판을 액정 배향막면이 마주보도록 접합하고, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-3019 (머크사 제조) 를 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 구동 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 °C 에서 1 시간 가열하고, 하룻밤 방치하고 나서 잔상 특성의 평가를 실시하였다.

[0153] [장기 교류 구동에 의한 잔상 평가]

[0154] 상기에서 제조한 FFS 구동 액정 셀에 대해, 60 °C 의 항온 환경하, 주파수 60 Hz 로 ±5 V 의 교류 전압을 120 시간 인가하였다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극 사이를 쇼트시킨 상태로 하고, 그대로 실온에 하루 방치하였다.

[0155] 상기의 처리를 실시한 액정 셀에 관해, 전압 무인가 상태에 있어서의, 화소의 제 1 영역의 액정의 배향 방향과 제 2 영역의 액정의 배향 방향의 어긋남을 각도로서 산출하였다.

[0156] 구체적으로는, 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 액정 셀을 설치하고, 백라이트를 점등시켜, 화소의 제 1 영역의 투과광 강도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정하고, 다음으로 화소의 제 2 영역의 투과광 강도가 가장 작아지도록 액정 셀을 회전시켰을 때에 필요로 하는 회전 각도를 구하였다.

[0157] 장기 교류 구동에 의한 잔상 특성은, 이 회전 각도의 값이 작을수록 양호하다고 할 수 있다. 액정 셀의 각도 Δ 의 값이 0.1° 이하인 경우에는 「양호」 로 평가하였다.

[0158] 이하, 폴리아미산 및 폴리이미드의 합성예를 나타낸다.

[0159] <합성예 1>

[0160] 교반 장치 부착 및 질소 도입관이 부착된 300 ml 4 구 플라스크에, DA-1 을 5.86 g (24.0 mmol), DA-2 를 1.73 g (16.0 mmol), DA-3 을 5.53 g (24.0 mmol) 및 DA-4 를 3.79 g (16.0 mmol) 을 칭량하여 취하고, NMP 를 197.2 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 CA-1 을 14.88 g (66.4 mmol), 및 CA-2 를 3.00 g (12.0 mmol) 첨가하고, 40 °C 에서 24 시간 교반하여 폴리아미산 용액 (A-1) (점도 : 425 mPa · s) 을 얻었다. 폴리아미산의 Mn 은 11000 이고, Mw 는 29000 이었다.

[0161] <합성예 2 ~ 6>

[0162] 하기 표 1 에 나타내는 디아민 성분, 테트라카르복실산 성분, 및 NMP 를 사용하고, 또한 반응 온도에서 실시한 것 외에는 합성예 1 과 동일하게 실시함으로써, 하기 표 1 에 나타내는 폴리아미산 용액 (A-2) ~ (A-4), (B-1), 및 (B-2) 를 얻었다. 얻어진 폴리아미산의 점도 및 Mn/Mw 를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0163] 또한, 합성예 1 ~ 6 에서 얻어지는 폴리아미산 용액에 있어서의 폴리아미산의 농도는 모두, 15 질량% 이었다.

표 1

	중합체	테트라카르복실산 성분		디아민 성분				반응 온도	점도	분자량
								(°C)	(mPa·s)	Mn/Mw
합성예 1	폴리아미산 용액 (A-1)	CA-1 14.88 g (66.4 mmol)	CA-2 3.00 g (12.0 mmol)	DA-1 5.86 g (24.0 mmol)	DA-2 1.73 g (16.0 mmol)	DA-3 5.53 g (24.0 mmol)	DA-4 3.79 g (16.0 mmol)	40	425	11000/29000
합성예 2	폴리아미산 용액 (A-2)	CA-1 14.88 g (66.4 mmol)	CA-2 3.00 g (12.0 mmol)	DA-1 5.86 g (24.0 mmol)	DA-2 1.73 g (16.0 mmol)	DA-3 5.53 g (24.0 mmol)	DA-5 6.46 g (16.0 mmol)	40	495	12500/33200
합성예 3	폴리아미산 용액 (A-3)	CA-1 14.88 g (66.4 mmol)	CA-2 3.00 g (12.0 mmol)	DA-1 4.89 g (20.0 mmol)	DA-2 1.30 g (12.0 mmol)	DA-3 2.76 g (12.0 mmol)	DA-5 6.46 g (16.0 mmol)	40	420	11700/29000
합성예 4	폴리아미산 용액 (A-4)	CA-1 14.88 g (66.4 mmol)	CA-2 3.00 g (12.0 mmol)	DA-1 15.63 g (64.0 mmol)	DA-6 5.46 g (16.0 mmol)			40	498	13800/29500
합성예 5	폴리아미산 용액 (B-1)	CA-4 22.36 g (76.0 mmol)		DA-7 11.16 g (56.0 mmol)	DA-8 4.76 g (24.0 mmol)			70	590	12500/25500
합성예 6	폴리아미산 용액 (B-2)	CA-3 14.90 g (76.0 mmol)		DA-8 6.34 g (32.0 mmol)	DA-9 3.61 g (24.0 mmol)	DA-10 7.16 g (24.0 mmol)		25	400	11000/26400

[0164]

[0165] <합성예 7>

[0166] 교반 장치 부착 및 질소 도입관이 부착된 300 ml 4 구 플라스크에 얻어진 폴리아미산 용액 (A-1) 을 100 g 취하고, NMP 를 50 g 첨가하고, 30 분 교반하였다. 얻어진 폴리아미산 용액에, 무수 아세트산을 17.60 g 및 피리딘을 5.50 g 첨가하고, 50 °C 에서 3 시간 가열하여, 화학 이미드화를 실시하였다.

[0167] 얻어진 반응액을 600 ml 의 메탄올에 교반하면서 투입하고, 석출한 침전물을 여과 채취하고, 동일한 조작을 2 회 실시함으로써 수지 분말을 세정한 후, 60 °C 에서 12 시간 건조시킴으로써, 폴리아미드 수지 분말을 얻었다. 이 폴리아미드 수지 분말의 이미드화율은 73 % 이고, Mn = 12600, Mw = 33900 이었다. 얻어진 폴리아미드 수지 분말 3.60 g 을 100 ml 삼각 플라스크에 취하고, 고형분 농도가 12 % 가 되도록 NMP 를 26.4 g 첨가하고, 70 °C 에서 24 시간 교반하여 용해시켜 폴리아미드 용액 (A-1-PI) 를 얻었다 (하기의 표 2 참조).

[0168] 또한, 표 2 중, 이미드화 조건에 있어서의 농도 (질량%) 는, 이미드화 반응에 있어서의 용액 중의 중합체 농도를 나타낸다.

[0169] <합성예 8 ~ 10>

[0170] 하기 표 2 에 나타내는 무수 아세트산 및 피리딘을 사용한 것 외에는 합성예 7 과 동일하게 화학 이미드화 조작을 실시함으로써, 하기 표 2 에 나타내는 폴리아미드 용액 (A-2-PI) ~ (A-4-PI) 를 얻었다. 얻어진 폴리아미드의 이미드화율, 및 Mn/Mw 를 하기 표 2 에 나타낸다.

표 2

	폴리아미드 용액	폴리아미산 용액	이미드화 조건				분자량
			농도 (%)	무수 아세트산 (g)	피리딘 (g)	이미드화율 (%)	Mn/Mw
합성예 7	(A-1-PI)	(A-1)	10	17.6	5.5	73	12600/33900
합성예 8	(A-2-PI)	(A-2)	10	16.8	5.2	74	13000/27900
합성예 9	(A-3-PI)	(A-3)	10	9.5	4.9	71	10400/28000
합성예 10	(A-4-PI)	(A-4)	10	10.07	5.2	64	10500/22300

[0171]

[0172] <실시예 1>

[0173] 합성예 7 에서 얻어진 12 질량% 의 폴리아미드 용액 (A-1-PI) 를 4.0 g 및 합성예 5 에서 얻어진 15 질량% 의

폴리아믹산 용액 (B-1) 4.8 g 을 50 ml 삼각 플라스크에 취하고, NMP 3.24 g, GBL 3.96 g 및 BCS 4.00 g 을 첨가하고, 25 °C 에서 8 시간 혼합하여, 액정 배향제 (1) 을 얻었다 (하기의 표 3 참조). 이 액정 배향제에, 탁함이나 석출 등의 이상은 보이지 않고, 균일한 용액인 것이 확인되었다.

[0174] 또한, 표 3 중, A/B 는, 폴리이미드 용액/폴리아믹산 용액의 질량% 비율을 나타내고, 또, 고형분 비율 (질량%) 은, 액정 배향제 중에 있어서의 중합체의 함유 비율을 나타낸다.

[0175] <실시에 2 ~ 4, 비교예 1>

[0176] 하기 표 3 에 나타내는 폴리아믹산 용액 및 폴리이미드 용액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시함으로써, 액정 배향제 (2) ~ (5) 를 얻었다. 이들 액정 배향제에, 탁함이나 석출 등의 이상은 보이지 않고, 균일한 용액인 것이 확인되었다.

표 3

[0177]

		폴리머 용액 조성			고형분 비율	용매 비율 [%]
		폴리이미드 용액	폴리아믹산 용액	A/B [%]	[%]	NMP/GBL/BCS
실시예 1	액정 배향제 (1)	(A-1-PI)	(B-1)	40/60	6	44/30/20
실시예 2	액정 배향제 (2)	(A-2-PI)	(B-1)	40/60	6	44/30/20
실시예 3	액정 배향제 (3)	(A-3-PI)	(B-1)	40/60	6	44/30/20
실시예 4	액정 배향제 (4)	(A-2-PI)	(B-2)	40/60	6	44/30/20
비교예 1	액정 배향제 (5)	(A-4-PI)	(B-1)	40/60	6	44/30/20

[0178] <실시에 11>

[0179] 상기한 [장기 교류 구동에 의한 잔상 평가] 에 따라 잔상 특성을 평가하였다. 즉, 실시예 1 에서 얻어진 액정 배향제 (1) 을 구멍 직경 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 준비된 상기 전극이 부착된 기판과 이면에 ITO 막이 성막되어 있는 높이 4 μm 의 주상 스페이서를 갖는 유리 기판에, 스핀 코트 도포로 도포하였다. 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시키고, 도막면에 편광판을 개재하여 소광비 26 : 1 의 직선 편광한 파장 254 nm 의 자외선을 조사한 후, 230 °C 의 열풍 순환식 오븐으로 30 분간 소성시켜, 액정 배향막이 부착된 기판을 얻었다.

[0180] 얻어진 상기 2 장의 기판을 1 세트로 하여, 기판 상에 시일제를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막면이 마주보고 배향 방향이 0° 가 되도록 하여 접착한 후, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-3019 (머크사 제조) 를 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 구동 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 °C 에서 1 시간 가열하고, 하룻밤 방치하고, 장기 교류 구동에 의한 잔상 평가를 실시하였다.

[0181] 장기 교류 구동 후에 있어서의 이 액정 셀의 각도 Δ 의 값 (° ) 은, 하기의 표 4 에 나타내는 바와 같은, 즉, 상기 자외선의 조사량이, 0.15 J/cm<sup>2</sup> 에서의 액정 셀의 각도 Δ 의 값은 0.08° 이고, 0.20 J/cm<sup>2</sup> 에서의 액정 셀의 각도 Δ 의 값은 0.09° 이고, 0.25 J/cm<sup>2</sup> 에서의 액정 셀의 각도 Δ 의 값은 0.09° 이었다. 모두, 각도 Δ 의 최소값이 0.10° 미만이므로, 액정 배향제 (1) 에 의하면 양호한 액정 배향성이 얻어졌다.

[0182] <실시에 12 ~ 14 및 비교예 11>

[0183] 액정 배향제 (1) 대신에, 실시예 12 ~ 14 및 비교예 11 에서는, 하기 표 4 에 나타낸 각각의 액정 배향제를 사용한 것 이외에는, 실시예 11 과 완전히 동일한 방법으로 FFS 구동 액정 셀을 제조하고, 장기 교류 구동에 의한 잔상 평가를 실시하였다.

[0184] 실시예 12 ~ 14 및 비교예 11 의 각각에 대해, 상이한 자외선의 조사량마다의 장기 교류 구동 후에 있어서의 액정 셀의 각도 Δ 의 값 (° ) 을 표 4 에 나타낸다.

표 4

		액정 배향제	자외선 조사량 (J/cm <sup>2</sup> )				
			0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
Δ 값	실시에 11	액정 배향제 (1)	0.08	0.09	0.09		
	실시에 12	액정 배향제 (2)	0.08	0.08	0.09		
	실시에 13	액정 배향제 (3)	0.08	0.08	0.09		
	실시에 14	액정 배향제 (4)	0.08	0.08	0.09		
	비교예 11	액정 배향제 (5)		0.12	0.1	0.12	0.35

[0185]

[0186]

표 4 에 나타내는 바와 같이, 실시예 11 ~ 14 에서는, 각도 Δ (deg.) 도 0.1° 이하를 부여하기 위한 자외선 조사량이 200 mJ/cm<sup>2</sup> 이하라는 적은 편광 자외선 조사량으로 각도 Δ 가 최선이 된다. 이러한 양호한 잔상 특성이므로, 액정 표시 소자의 생산 시간 단축이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0187]

산업상 이용가능성

[0188]

본 발명의 액정 배향제는, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식 등의 광범위한 액정 표시 소자에 있어서의 액정 배향막의 형성에 유용하다.

[0189]

또한, 2018년 8월 20일에 출원된 일본 특허출원 2018-154228호의 명세서, 특허청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서, 받아들이는 것이다.