

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
G02F 1/1337

(11) 공개번호 특2000-0069964
(43) 공개일자 2000년11월25일

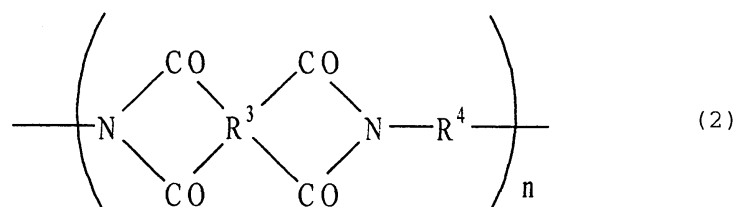
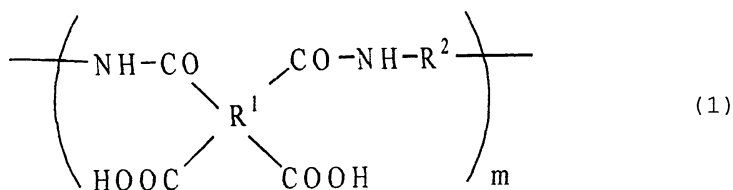
(21) 출원번호	10-1999-7006178		
(22) 출원일자	1999년07월07일		
번역문제출일자	1999년07월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/00062	(87) 국제공개번호	WO 1998/30933
(86) 국제출원출원일자	1998년01월09일	(87) 국제공개일자	1998년07월 16일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드		
국내특허 : 중국 대한민국 미국			
(30) 우선권주장	97-2675 1997년01월 10일 일본(JP)		
(71) 출원인	닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 도쿠시마 히데이치		
	일본 도쿄도지요다구 간다니시키초 3초메 7반지1		
(72) 발명자	사노순이찌		
	일본지바켄후나바시시쓰보이초722반지1닛산가가쿠고교가부시키가이샤쥬오겐 규쇼나이		
	사와하따기요시		
	일본지바켄후나바시시쓰보이초722반지1닛산가가쿠고교가부시키가이샤쥬오겐 규쇼나이		
	후쿠로히로요시		
	일본지바켄후나바시시쓰보이초722반지1닛산가가쿠고교가부시키가이샤쥬오겐 규쇼나이		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

심사청구 : 없음

(54) 액정 배향처리제

요약

화학식 (1) 로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 인 폴리이미드 전구체와, 화학식 (2) 로 나타나는 반복단위를 함유하고, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 용제가용성 폴리이미드수지를 함유하며, 또, 전체 중합체 중량에 대하여 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드가 1~80 중량% 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향처리제.



(식중 R¹, R³ 은 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R² 는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, R⁴ 는 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, m,n 은 양의 정수이다.)

색인어

액정

명세서

기술분야

본 발명은 액정 디스플레이와 같은 액정 소자에 유용한 액정 배향처리제에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 액정 분자의 기판에 대한 경사배향각이 매우 낮고, 또 전압유지율, 전하축적 특성 등의 액정 소자의 전기적 특성이 우수한 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향처리제에 관한 것이다.

배경기술

최근 몇년간, 박막 트랜지스터 등을 사용한 액티브 매트릭스 구동시스템은 우수한 디스플레이 특성으로 활발한 개발이 이루어지고 있으나, 이 중에서도 소위 TFT 디스플레이 시스템은 가장 대표적인 시스템이며, 그 디스플레이 성능이 한층 향상되고 있다. 따라서, 액정 배향막에 대한 요구도 다양한 특성을 동시에 향상시키는 것이 필요하게 되었다. 이에 따라, 또한 액정 배향막에 필요한 것과 관련하여, 동시에 다양한 특성을 향상시키는 것이 요구되어 왔다. 일반적으로 소위 TFT 디스플레이 시스템에서 필요로 하는 액정 배향막 특성으로서는, 액정 분자의 경사배향각, 전압유지율, 직류전압에 의한 전하축적 특성 등이 가장 기본적인 필요특성이며, 이들의 특성을 모두 만족시키는 배향막재료가 요구되고 있다. 즉, 일반적으로는 수도 정도 이상의 비교적 높은 경사배향각으로, 전압유지율이 높고, 또 직류 전압에 의한 전하축적이 충분히 작은 액정 배향막을 얻기 위한 액정 배향처리제가 필요해지고 있다.

상기 액정 배향처리제의 예로서는, 일본 공개특허공보 평 8-220541 호에 개시되어 있는 것을 들 수 있다.

그러나, 근년의 새로운 액정 디스플레이소자의 개발 또는 성능의 향상을 도모하는데 있어서, 액정 분자의 경사배향각이 2° 이하로 낮고, 또 전압유지율이 높고, 직류전압에 의한 전하축적 특성이 충분히 작은 액정 배향막을 얻기 위한 배향처리제도 필요해지고 있다.

이 점에 관해서는, 종래 낮은 경사배향각으로 높은 전압유지율을 나타내는 재료는 발견되었으나, 2° 이하의 경사배향각을 갖는 것으로서, 극히 낮은 전하축적 특성이라는 점에 관해서는 반드시 만족스러운 것은 아니었다.

즉, 종래의 액정 배향처리제는, 일반적으로는 일종의 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 이용하여, 그 구조를 다양하게 선택함으로써, 막특성의 개선이 이루어지고 있었던 것이 일반적이다. 이들의 특성은, 모두 사용하는 폴리이미드의 구조에 의하여 영향받는 것으로 알려져 있고, 배향막으로서, 하나의 폴리머 구조에 의하여 모든 특성을 충분히 만족할 정도로는 달성되지 않았다. 또, 종래의 배향처리제에서는, 예컨대 전압유지율은 우수한 특성을 나타내지만, 전하축적이 크고, 또는 전압유지율, 전하축적 특성은 우수하지만 경사배향각이 크거나 하는 등, 이들 3 개의 특성을 충분히 또 동시에 만족시키는 재료는 발견하지 못하였다. 또 나아가서는 액정 소자를 실제로 대량생산하는데 있어서는, 상기의 기초특성 뿐 아니라, 기판상으로의 밀착성, 인쇄성, 내러빙성 (rubbing resistance) 등의 다양한 특성도 필요로 되고 있다.

상기와 같은 기초특성에 맞추어 생산성도 포함한 다양한 성능을 개발할 필요성이 생기고 있고, 단일한 폴리이미드수지만으로는, 반드시 충분한 성능을 얻지 못했던 것이 실정이다.

종래의 액정 배향처리제로서는, 용제에 용해된 용제가용성 폴리이미드를 갖는 니스를 기판상에 도포하고, 이것을 소성 (baking) 함으로써 폴리이미드막을 형성하며, 이어서 이것을 러빙처리함으로써 액정 배향막을 수득하는 것, 또는 폴리이미드 전구체용액을 기판상에 도포하고, 이것을 일반적으로는 150°C 이상의 온도에서 소성하여, 이미드화시킴으로써 형성시키고, 러빙처리를 행함으로써 액정 배향막을 수득하는 것이 일반적이다.

여기서, 용제가용성 폴리이미드에 의하여 형성된 액정 배향막에서는, 2° 이하의 낮은 경사배향각이어도, 그 열적인 안정성이 충분하지 않은 경우가 있거나, 낮게 안정된 경사배향각으로, 전압유지율이 우수한 경우라도, 전하축적 특성이 충분히 낮은 것이 아닌 등의 문제를 갖고 있다. 또 나아가서는 일반적으로는 기판으로의 밀착성, 인쇄성 등의 점에서 열악한 것도 알려져 있다.

반면에, 폴리이미드 전구체를 사용한 것에서는, 높고, 더욱 안정된 경사배향각이나 전하축적 특성을 작게 할 수 있는 등의 이점, 또는 기판으로의 밀착성이나 인쇄성은 우수한 등의 이점을 갖는다. 하지만, 반면에 충분히 낮은 경사배향각을 얻기 어려운 점이나 전압유지율이 열악한 경우가 많고, 나아가서는 특성의 소성온도에 대한 의존성이 있거나, 이미드화율이 충분하지 않은 경우에는, 막표면의 내용제성이 약화하는 등의 결점을 갖고 있다.

즉, 용제가용성 폴리이미드, 폴리이미드 전구체 모두, 액정 배향막으로서는 서로 반하는 장점, 단점을 가지고 있고, 소위 TFT 용 배향막에 필요한 특성 모두를 만족시키는 것은 반드시 쉽지는 않다.

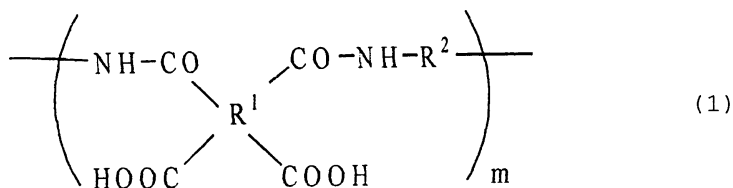
상기와 같이, 새로운 액정 표시소자 또는 종래 소자의 성능향상을 도모하는데 있어서, 2° 이하의 낮고 안정된 경사배향각으로, 또 높은 전압유지율, 극히 낮은 전하축적 특성 등의 특성을 동시에 만족하는 우수한 액정 배향처리제가 요구되고 있다.

즉, 본 발명의 목적은, 이들의 배향막특성이 우수한 액정 배향처리제를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여, 투명전극부착 기판상에 도포, 소성하고, 해당 막표면을 러빙처리 등의 배향처리를 행하여 이루어지는 액정 배향막의 형성에 사용되는 액정 배향처리제에 대하여 심도있는 연구를 수행하였다. 즉 본 발명은, 화학식 (1)

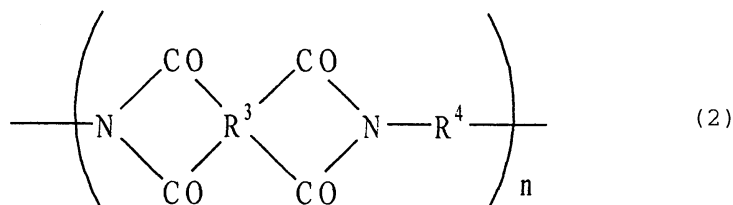
화학식 1



(식중 R^1 은 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^2 는 2 개의 유기기를 나타내며, m 은 정수이다.)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 인 폴리이미드 전구체와, 화학식 (2)

화학식 2



(식중 R^3 는 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^4 는 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, n 은 양의 정수이다.)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 용제가용성 폴리이미드수지를 함유하며, 또 전체 중합체 중량에 대하여 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드가 1~80 중량% 를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향처리제에 관한 것이다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에 있어서의 액정 배향처리제는, 투명전극을 갖춘 기판상에 도포한 후, 건조, 소성함으로써 폴리이미드막을 형성하고, 막표면을 러빙처리 등의 배향처리를 행하여 액정 배향막으로서 이용하는 것이다.

본 발명의 액정 배향처리제는, 상기 화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체와 화학식 (2) 에서 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.

여기서, 화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체로서는, 테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민을 극성 용제중에서 반응, 중합시킴으로써 얻을 수 있다.

화학식 (1) 에 있어서의 테트라카르복실산 및 그 유도체의 구체예로서는, 이하와 같은 것을 들 수 있다.

피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산 및 나프탈렌테트라카르복실산 등의 방향족 테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물, 디클로부탄테트라카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산, 시클로헥산테트라카르복실산 및 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 등의 지방족 테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물, 부탄테트라카르복실산 등의 지방족테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물 등을 들 수 있다.

또, 이들의 테트라카르복실산 및 그 유도체는 단독이거나 또는 2 종 이상 혼합하여 사용해도 된다. 특히, 상기 테트라카르복실산을 2 종 이상 혼합하여 사용할 경우에는, 전하축적 특성을 개선하는데 있어서, 화학식 (1) 의 폴리이미드 전구체가 공중합체로서의 구성단량체로서 화학식 (1) 에 있어서의 R^1 이 방향족테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기인 것이 바람직하다. 이 방향족 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기를 갖는 단량체 성분의 비율은, 특히 한정되지 않으나, 전 테트라카르복실산 및 그 유도체성분의 적어도 30 몰% 이상이 바람직하다.

화학식 (1) 에 있어서의 디아민의 구체예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있으나, 본 발명은 특히 이들로 한정되는 것은 아니다.

p-페닐렌디아민,

1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠,

4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐,

3-3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노비페닐,

4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐디아미노디페닐에탄디아미노디페닐에테르,

2,2-디아미노디페닐프로판,

4,4'-디아미노디페닐술폰,

디아미노벤조페논,

1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠,

1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠,

4,4'-디(4-아미노페녹시)디페닐술폰,

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판,

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 등의 방향족 디아민,

디아미노디시클로헥실메탄,

디아미노디시클로헥실에테르,

디아미노시클로헥산 등의 지방족 디아민,

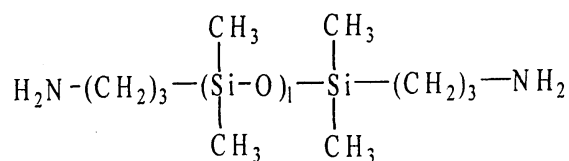
1,2-디아미노에탄,

1,3-디아미노프로판,

1,4-디아미노부탄,

1,6-디아미노헥산 등의 지방족디아민 등을 들 수 있다.

또한,



(l 은 1~10 의 정수를 나타낸다.)

등의 디아미노실록산을 들 수 있다.

또, 낮은 경사배향각을 얻는 것으로써, 이들의 디아민중에 불소 함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기 등을 갖지 않는 것이 바람직하다. 또한, 이들 디아민을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민을 반응, 중합시켜 폴리이미드 전구체로 하는데, 이때 사용하는 테트라카르복실산 유도체로서는 테트라카르복실산 이무수물을 이용하는 것이 일반적이다. 테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민의 몰수의 비는 0.8 에서 1.2 인 것이 바람직하다. 통상의 중축합반응과 마찬가지로, 이 몰비가 1 에 가까울수록 생성하는 중합체의 중합도는 커진다.

중합도가 지나치게 작으면 폴리이미드 도막의 강도가 불충분하며, 또 중합도가 지나치게 크면 폴리이미드 도막형성시의 작업성이 나빠지는 경우가 있다.

따라서, 본 반응에 있어서의 생성물의 중합도는, 폴리이미드 전구체 용액의 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 로 하는 것이 바람직하다.

테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민을 반응, 중합시키는 방법은 특별히 한정되지는 않는다. 하지만, 통상적인 용액 중합은 폴리이미드 전구체의 중합법으로서 적합하다. 일반적으로는 N-메틸피롤리돈 등의 유기극성용매중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜 폴리이미드 전구체를 합성한다. 이때, 반응온도는 -20 ℃ 내지 150 ℃, 바람직하게는 -5℃ 내지 100 ℃ 의 임의의 반응온도를 선택할 수 있다.

또한, 용액중합법에 사용되는 용제의 구체예로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프롤락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸포스폴아미드 및 부티롤락톤 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 나

아가서는 폴리이미드 전구체를 용해하지 않는 용제라도, 그 용제를 균일 용액을 얻을 수 있는 범위내에서 상기 용제에 더할 수도 있다.

본 발명의 화학식 (2) 의 반복단위를 갖는 유기용제 가용성 폴리이미드수지를 얻는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 일반적으로는 테트라카르복실산 또는 그 유도체와 디아민을 반응, 중합시켜 폴리이미드 전구체로 하고, 이어서 이미드화를 위하여 탈수폐환하여 얻을 수 있다.

화학식 (2) 의 R^3 를 구성하는 테트라카르복실산 및 그 유도체는, 얻어지는 폴리이미드수지의 유기용제 가용성을 손상시키지 않는한 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 구체예로서는 이하와 같은 것을 들 수 있으나, 본 발명은 특별히 이것으로 한정되는 것은 아니다.

피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산 및 나프탈렌테트라카르복실산 등의 방향족 테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물, 시클로부탄테트라카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산, 시클로헥산테트라카르복실산 및 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 등의 지환족 테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물, 부탄테트라카르복실산 등의 지방족테트라카르복실산 및 이들의 이무수물 및 이들의 디카르복실산 디산할로겐화물 등을 들 수 있다.

또, 이들의 테트라카르복실산 및 그 유도체는 단독이거나 또는 2 종 이상 혼합해서 사용할 수도 있다. 상기 테트라카르복실산 및 그 유도체 중에서 특히 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 및 그 유도체를 사용하는 것은 전압유지율을 높이는데 있어서 바람직하다.

화학식 (2) 에서 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 구성하는 디아민의 구체예로서는, 얻어지는 폴리이미드수지의 유기용제가용성을 손상시키지 않는 한 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 구체예로서는, 이하와 같은 것을 들 수 있다.

p-페닐렌디아민,

1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠,

4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐,

3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노비페닐,

4,4'-비스 (4-아미노페녹시)비페닐,

디아미노디페닐메탄,

디아미노디페닐에테르,

2,2-디아미노디페닐프로판,

4,4'-디아미노디페닐술폰,

디아미노벤조페논,

1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠,

1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠,

4,4'-디(4-아미노페녹시)디페닐술폰,

2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 등의 방향족디아민,

디아미노디시클로헥실메탄,

디아미노디시클로헥실에테르,

디아미노시클로헥산 등의 지환족 디아민,

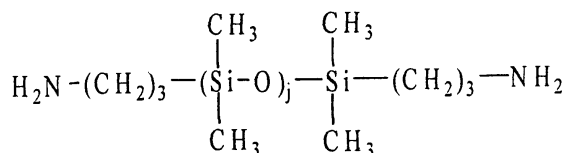
1,2-디아미노에탄,

1,3-디아미노프로판,

1,4-디아미노부탄,

1,6-디아미노헥산 등의 지방족디아민 등을 들 수 있다.

또한,



(j 는 1~10 의 정수를 나타냄.)

등의 디아미노실록산을 들 수 있다.

또, 이들 디아민을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할수도 있다.

본 발명은 특별히 이들의 디아민으로 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는, p-페닐렌디아민, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노비페닐 또는 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐을 들 수 있다.

또한, 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 구성하는 디아민은, 낮은 경사배향각을 얻기 위하여, 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 함유하지 않는 것이 필요하다. 이들의 장쇄의 기를 함유한 경우, 일반적으로는 충분히 낮은 경사배향각을 얻을 수 없는 경우가 있어 바람직하지 못하다. 그리하여 일본 공개특허공보 평 8-220541 호에 개시된 액정 배향처리제는 경사배향각이 높고 본 발명의 과제를 해결하는데 있어서 바람직하지 못하다. 화학식 (2) 에 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 구성하는 디아민으로서, 상기와 같은 디아미노실록산 등의 저극성인 구조를 도입하는 것은 본 발명의 효과를 충분히 발현시키는데 있어서 특히 바람직하다.

본 발명의 용제가용성 폴리이미드수지의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 일반적으로 폴리이미드수지의 중합법으로서의 통상적으로 용액법이 적합하다. 일반적으로는 테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민을 몰비 0.8~1.2 의 범위에서 유기용제중에서 반응중합시켜, 환원점도가 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸-2-피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 폴리이미드수지 전구체를 얻고, 이어서 탈수폐환시켜 폴리이미드수지로 하는 방법을 사용할 수 있다.

테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민의 반응중합온도는 -20~150 ℃ 의 임의의 온도를 사용할 수 있으나, 특히 -5~100 ℃ 의 범위가 바람직하다. 또한, 용액중합법에 사용되는 용제의 구체예로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포아미드, 및 부티롤락톤 등을 들 수 있다.

화학식 (2) 로 나타나는 폴리이미드수지는 용매에 용해하는 것이기 때문에, 테트라카르복실산 및 그 유도체와 디아민을 반응시켜 얻어진 폴리이미드 전구체를 용액중에서 그대로 이미드화하고, 용제가용성 폴리이미드용액을 얻을 수 있다.

용액중에서 폴리이미드 전구체를 폴리이미드로 전환할 경우에는, 통상은 가열에 의하여 탈수폐환시키는 방법을 사용한다. 이 가열탈수에 의한 폐환온도는, 100 ℃~350 ℃, 바람직하게는 120 ℃~250℃ 의 임의의 온도를 선택할 수 있다.

또, 폴리이미드 전구체를 폴리이미드로 전환하는 다른 방법으로서, 공지의 탈수폐환촉매를 사용하여 화학적으로 폐환할 수도 있다.

이와같이 하여 얻어진 폴리이미드용액은 그대로 사용할 수도 있고, 또 메탄올, 에탄올 등의 비용매에 침전단리시켜 폴리이미드를 분말로 하고, 또는 그 폴리이미드 분말을 적당한 용매로 재용해시켜 사용할 수 있다. 재용해시키는 용매는 얻어진 폴리이미드수지를 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 그 예로서는 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티롤락톤 등을 들 수 있다.

상기와 같은 화학식 (1) 및 (2) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체, 및 용제가용성 폴리이미드를 함유하는 액정 배향처리제용 조성물을 얻기위해서는, 화학식 (1) 로 나타나는 폴리이미드 전구체와 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 1~80 중량% 의 비율이 되도록 첨가하고, 용매중에 용해시킴으로써 얻어진다.

화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체에 대한 화학식 (2) 에서 나타나는 용제가용성 폴리이미드의 혼합비율로서는, 액정의 경사배향각 등의 특성을 조정하는데 있어서, 상기 범위에서 임의로 선택할 수 있다. 전체 중합체 중량에 대하여 화학식 (2) 에서 나타나는 용제가용성 폴리이미드가 80 중량% 를 초과하면, 또는 1 중량% 미만에서는 본 발명의 효과를 충분히 얻을 수 없는 경우가 있어 바람직하지 못하다.

이때, 화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체 용액중에, 화학식 (2) 에 나타나는 용제가용성 폴리이미드를 첨가하는 방법으로서, 폴리이미드분말을 직접 첨가하는 방법, 또는 폴리이미드를 유기용제에 용해한 용액을 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 특히 첨가방법에 대해서는 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 조성물에 사용되는 용매는, 폴리이미드수지를 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 그 예로서는 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티롤락톤 등을 들 수 있다.

또, 단독으로는 폴리머를 용해시키지 않는 용매라도, 용해성을 손상시키지 않는 범위라면 상기 용매에 첨가하여 사용할 수 있다.

그 예로서는, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

또 일본 공개특허공보 평 7-109438 호, 일본 공개특허공보 평 7-228839 호에 개시된 1-메톡시-2-프톡시-프로판올 등의 프로필렌글리콜 유도체, 젯산메틸에스테르 등의 젯산유도체를 사용할 수도 있다.

또 나아가서는, 폴리이미드수지막과 기판의 밀착성을 더욱 향상시킬 목적으로, 얻어진 수지용액에 커플링제 등의 첨가제를 부가할 수도 있다.

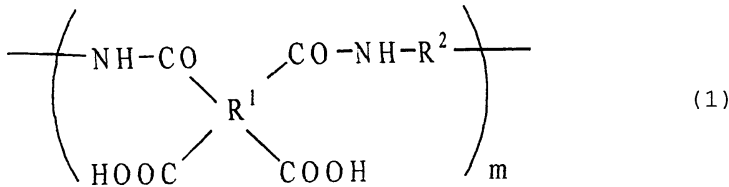
본 발명의 액정 배향처리제용 조성물은, 투명전극이 부착된 유리 또는 플라스틱 등의 투명기판상에 도포, 소성함으로써 폴리이미드막을 형성하고, 그 막 표면을 러빙처리 등의 배향처리를 행함으로써 액정 배향막으로서 사용할 수 있다.

이때의 도포방법은, 통상 이루어지는 방법이 적용되며, 특별히 한정되는 것은 아니나, 스프인코트, 롤코트, 오프셋인쇄, 그라비아인쇄 등이 일반적이다.

폴리이미드 도막을 형성시키기 위한 가열처리온도는, 50 에서 400 ℃, 바람직하게는 100 에서 300 ℃ 의 범위에서 임의의 온도를 선택할 수 있다.

이하에 본원발명의 바람직한 구현예를 기재한다.

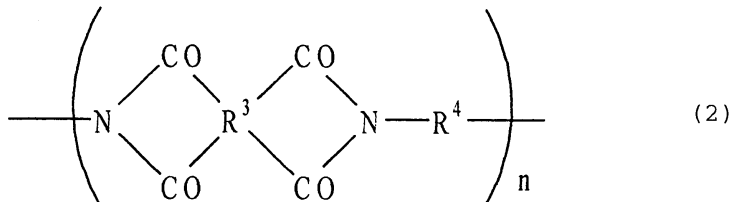
(1) [화학식 1]



(식중 R^1 은 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^2 는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, m 은 양의 정수이다.)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g(온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 인 폴리이미드전구체와,

[화학식 2]



(식중 R^3 는 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^4 는 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개 유기기를 나타내며, n 은 양의 정수이다.)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 용제가용성 폴리이미드수지를 함유하고, 또 전체 중합체 총량에 대하여 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드가 1~80 중량 % 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향처리제.

(2) 화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드 전구체의 R^2 가 불소 함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기인 본원발명 또는 구현예 (1) 의 액정 배향처리제.

(3) 화학식 (1) 에서 나타나는 폴리이미드전구체는, 식 (1) 중의 R^1 이 적어도 2 종의 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기를 갖는 공중합체이며, 또 해당 공중합체의 적어도 1 종의 구성단량체 성분으로서, R^1 이 방향족테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기인 본원발명 또는 구현예 (1) 또는 (2) 의 액정 배향처리제.

(4) 화학식 (2) 에서 나타나는 용제가용성 폴리이미드의 R^3 가 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기인 본원발명 또는 구현예 (1) 내지 (3) 의 액정 배향처리제.

실시예

이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명은 이것들로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

4,4'-디아미노디페닐에테르 20.02g (0.1mol)을 N-메틸피롤리돈 (NMP) 230g 에 용해하고, 여기에 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 19.60g (0.1mol) 을 첨가하고, 실온에서 4 시간 반응시켜, 환원점도가 1.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸-2-피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 인 폴리이미드 전구체를 얻는다. 이 용액을 고형분 농도 6% 로 NMP 로 희석하여 폴리이미드 전구체 용액 (A-1) 을 얻는다.

3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 (이하 TDA 로 약칭) 30.03g (0.1 mol), 4,4'-디아미노디페닐에테르 19.83g (0.1 mol) 을 NMP 283 g 중, 10 ℃ 에서 20 시간 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 조제한다.

이 폴리이미드 전구체 용액 50 g 에, 이미드화 촉매로서 무수아세트산 15.3g, 피리딘 7.1g 을 첨가하여

40 °C 및 80 °C 로 각각 1 시간 반응시키고, 폴리이미드수지용액을 조제한다. 이 용액을 550 ml 의 메탄올중에 투입하고, 얻어진 백색침전을 여과하여, 건조시켜, 백색의 폴리이미드 수지분말을 얻는다. 얻어진 폴리이미드수지의 환원점도 η_{sp}/c 는 0.43dl/g (0.5 중량% NMP 용액, 30 °C) 였다.

이 분말 0.6g 을 γ -부티롤락톤 9.4g 에 용해하여 고형분 농도 6% 의 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 얻는다.

이어서 폴리이미드 전구체 용액 (A-1) 과 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-1)/(B-1) = 4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 총분 교반하여 총고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 3700 rpm 으로 스�핀코트하고, 180 °C 에서 60 분간 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이 도막을 천으로 러빙한 후, 50 μ 의 스페이서를 사이에 끼우고 러빙방향을 반평행하게 하여 조립하고, 액정 (머크사 제조 ZLI-4792) 를 주입하여 액정 셀을 작성한다.

이 액정 셀의 배향상태를 편광현미경으로 관찰한 결과 결함이 없는 균일한 배향을 하고 있는 것이 확인되었다. 나아가서 이 셀에 대하여, 결정회전법에 의하여 액정의 경사배향각을 측정한 결과, 1.2° 이며, 충분히 낮은 경사배향각을 갖고 있다.

또한, 액정 주입후 120 °C 에서 60 분간 가열한 후의 경사배향각은 1.2° 이며 열처리에 의한 변화는 보이지 않았다.

이어서 액정 셀의 전기적 특성을 측정하기 위하여, 상기와 동일하게 폴리이미드막을 형성, 러빙한 기판을 이용하여 6 μ 의 스페이서를 막면에 산포한 후 러빙방향을 거의 직교시켜, 액정 (머크사 제조 MLC-2003) 을 주입하여 90° 트위스트 액정 셀을 작성한다. 이 액정 셀의 배향상태를 편광현미경으로 관찰한 결과 결함이 없는 균일한 배향을 하고 있는 것이 확인되었다.

이 액정 셀에 대하여 전압유지율을 측정한 결과, 23 °C 에서 98%, 90°C 에서 80% 로 높은 값을 나타낸다. 또 이 셀에 직류 3V 를 중첩한 30 Hz/±3V 의 구형파를 23 °C 에서 60 분 인가하고, 60 분후 직류 3 V 를 끊은 직후의 액정 셀 내에 남은 잔류전압을 광학적으로 플리커 소거법으로 측정한 결과, 0.1 V 이며 전하 축적이 작은 것이었다.

실시예 2

4,4'-디아미노페닐에테르 20.02g (0.1mol) 을 N-메틸피롤리돈 (NMP) 230 g 에 용해하고, 여기에 시클로 부탄테트라카르복실산 이무수물 9.80g (0.05mol), 피로멜리트산 이무수물 10.90 (0.05mol) g 을 첨가하고 실온에서 4 시간 반응시켜, 환원점도가 0.9 dl/g (온도 30 °C 의 N-메틸-2-피롤리돈중, 농도 0.5 g/dl) 의 폴리이미드 전구체를 얻는다. 이 용액을 고형분 농도 6% 로 NMP 로 희석하여 폴리이미드 전구체 용액 (A-2) 을 얻는다.

이어서 폴리이미드 전구체용액 (A-2) 과 실시예 1 에서 얻어진 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-2)/(B-1)=4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분히 교반하여 총고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 3000 rpm 으로 스�핀코트하고, 180 °C 에서 60 분간 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이 도막을 천으로 러빙한 후, 50 μ 의 스페이서를 끼우고 러빙방향을 반평행하게 하여 조립하고, 액정 (머크사 제조 ZLI-4792) 을 주입하여 액정 셀을 작성한다.

이 액정 셀의 배향상태를 편광현미경으로 관찰한 결과 결함이 없는 균일한 배향을 하고 있는 것이 확인되었다. 또한 이 셀에 대하여, 결정회전법에 의하여 액정의 경사배향각을 측정한 결과 1.0° 이며, 충분히 낮은 경사배향각을 갖고 있다.

또, 나아가서 액정 주입후 120 °C 에서 60 분간 가열한 후의 경사배향각은 1.1° 이며 열처리에 의한 변화는 작고 안정적이었다.

이어서 액정 셀의 전기적 특성을 측정하기 위하여, 상기와 마찬가지로 폴리이미드막을 형성, 러빙한 기판을 이용하여, 6 μ 의 스페이서를 막면에 산포한 후 러빙방향을 거의 직행시켜, 액정 (메라크사 제조 MLC-2003) 을 주입하여 90° 트위스트 액정 셀을 작성한다. 이 액정 셀의 배향상태를 편광현미경으로 관찰한 결과 결함이 없는 균일한 배향을 하고 있는 것이 확인되었다.

이 액정 셀에 대하여 전압유지율을 측정한 결과, 23 °C 에서 98%, 90°C 에서 80% 로 높은 값을 나타내었다. 또 이 셀에 직류 3V 를 중첩한 30 Hz/±3V 의 구형파를 23 °C 에서 60 분 인가하고, 60 분 직류 3V 를 끊은 직후의 액정 셀 내에 남은 잔류전압을 광학적 플리커 소거법으로 측정한 결과, 0.1V 이고 전하 축적이 작은 것이었다.

실시예 3

실시예 2 에서 조제한 폴리이미드 전구체용액 (A-2) 과 실시예 1 과 동일하게 작제한 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-2)/(B-1)=1/4 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분히 교반하여 총고형분농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 2600 rpm 으로 스�핀코트하고, 180°C/60 분 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이하 실시예 2 와 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 액정 셀의 배향상태를 편광현미경으로 관찰한 결과 결함이 없는 균일한 배향을 하고 있는 것이 확인되었다. 나아가서 이 셀에 대하여, 결정회전법에 의하여 액정의 경사배향각을 측정한 결과 1.1° 이며, 충분히 낮은 경사배향각을 가지고 있었다. 또한 액정 주입후 120 °C 에서 60 분간 가열한 후의 경사배향각은 1.1° 이고 열처리에 의한 변화는 보이지 않았다. 또 실시예 1 과 동일한 방법으로 전압유지율을 측정한 결과, 23°C 에서 98%, 90°C 에서 85% 로 높은 값을 나타내었다. 또 액정 셀 내에 남은

잔류전압을 측정한 결과, 0.3 V 이며, 전하축적이 작은 것이었다.

실시예 4

4,4'-디아미노디페닐에테르 20.02g (0.1mol) 을 N-메틸피롤리돈 (NMP) 237g 에 용해하고, 여기에 피로멜리트산 이무수물 21.4 (0.1mol) g 을 첨가하고, 실온에서 4 시간 반응시켜, 환원점도가 1.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸-2-피롤리돈중, 농도 0.5g/dl) 의 폴리이미드 전구체를 얻었다. 이 용액을 고형분 농도 6% 에 NMP 로 희석하여 폴리이미드 전구체 용액 (A-3) 을 얻는다.

이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 작성한 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 이용하여, 폴리이미드 전구체 용액 (A-3) 과 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-3)/(B-1) = 4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분히 교반하여 충고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻었다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 3000 rpm 으로 스펀코트하고, 180 ℃ 에서 60 분간 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이하 실시예 2 와 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

액정의 경사배향각은 1.0° , 또한 액정주입후, 120℃ 에서 60 분 가열후의 경사배향각은 1.1° 이며 열처리에 의한 변화는 작은 것이었다. 나아가서 전압유지율은 23℃ 에서 97%, 90℃ 에서 82% 로 높은 값이며, 또 잔류전압은 0.0V 로 극히 낮은 값을 나타내었다.

실시예 5

4,4'-디아미노디페닐에테르 20.02g (0.1mol) 을 N-메틸피롤리돈 (NMP) 170g 에 용해하고, 여기에 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 7.84g (0.08mol), 피로멜리트산 이무수물 2.18 (0.02mol)g 을 첨가하고, 실온에서 4 시간 반응시켜, 환원점도가 1.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸-2-피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 폴리이미드 전구체를 얻는다. 이 용액을 고형분 농도 6% 로 NMP 로 희석하여 폴리이미드 전구체용액 (A-4) 을 얻는다.

이하 실시예 1 과 동일하게 작성한 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 이용하여, 폴리이미드 전구체용액 (A-4) 과 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-4)/(B-1) = 4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분히 교반하여 충고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 3000 rpm 으로 스펀코트하고, 180 ℃ 에서 60 분간 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이하 실시예 2 와 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

액정의 경사배향각은 1.2° , 또는 나아가서는 액정 주입후 120℃ 에서 60 분간 가열한 후의 경사배향각은 1.2° 이고 열처리에 의한 변화는 보이지 않았다. 또한 전압유지율은 23℃ 에서 97%, 90℃ 에서 82% 로 높은 값이며, 또 잔류전압은 0.2V 로 낮은 값을 나타낸다.

실시예 6

4,4'-디아미노디페닐메탄 19.83g (0.1mol) 을 N-메틸피롤리돈 (NMP) 228g 에 용해하고, 여기에 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 9.80g (0.05mol), 피로멜리트산 이무수물 10.90 (0.05 mol) g 을 첨가하고, 실온에서 4 시간 반응시켜, 환원점도가 0.9 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸-2-피롤리돈중, 농도 0.5g/dl) 의 폴리이미드 전구체를 얻는다. 이 용액을 고형분 농도 6% 로 NMP 로 희석하여 폴리이미드전구체용액 (A-5) 을 얻는다.

이어서 실시예 2 와 동일한 방법으로, 폴리이미드 전구체용액 (A-5) 과 용제가용성 폴리이미드 수지용액 (B-1) 을 중량비로 (A-5)/(B-1) = 4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분히 교반하여 충고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극 부착 유리기판에 3000 rpm 으로 스펀코트하고, 180℃ /60분 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이하 실시예 2 와 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

액정의 경사배향각은 1.0 ° , 또한 나아가서 액정 주입후 120℃ 에서 60 분간 가열한 후의 경사배향각은 1.1° 이며 열처리에 의한 변화는 작고 안정적이다. 나아가서는 전압유지율은 23℃ 로 98%, 90℃ 에서 82% 로 높은 값이며, 또 잔류전압은 0.1V 로 낮은 값을 나타낸다.

실시예 7

3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 (이하 TDA 로 약칭) 30.03g (0.1mol), 4,4'-디아미노디페닐메탄 15.86g (0.08mol) 및 하기 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디시록산 4.97g (0.02mol) 을 NMP 288g 중, 30℃ 에서 15 시간 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 조제한다.

이 폴리이미드 전구체 용액 50g에, 이미드화 촉매로서 무수아세트산 15.1g, 피리딘 7.0g 을 첨가하여, 40 ℃에서 3 시간 반응시켜, 폴리이미드 수지용액을 조제한다. 이 용액을 500 ml 의 메탄올중에 투입하고, 얻어진 백색침전을 여과하고, 건조하여 백색의 폴리이미드 수지분말을 얻는다. 얻어진 폴리이미드수지의 환원점도 η_{sp}/c 는 0.43 dl/g (0.5 중량% NMP 용액, 30℃) 이다. 이 분말 0.6g 을 γ -부티롤락톤 9.4g 에 용해하여 고형분 농도 6% 의 용제가용성 폴리이미드수지용액 (B-2) 을 얻는다.

이어서 실시예 6 의 폴리이미드 전구체용액 (A-5) 과 가용성폴리이미드 수지용액 (B-2) 을 중량비로 (A-5)/(B-2) = 4/1 로 혼합하고, NMP 로 희석하여 충분 교반하여 충고형분 농도 4% 의 균일한 용액을 얻는다. 이 용액을 투명전극부착 유리기판에 3700 rpm 으로 스펀코트하고, 200 ℃/60 분 소성하여 막두께 1000 Å 의 폴리이미드막을 얻는다.

이하 실시예 2 와 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

액정의 경사배향각은 1.2 ° 로 매우 낮고, 또 나아가서는 액정 주입후 120℃에서 60 분간 가열한 후의 경

사배향각은 1.1° 이며 열처리에 의한 변화는 보이지 않았다. 또한 전압유지율은 23°C 에서 98%, 90°C 에서 90% 로 높은 값이며, 또 잔류전압은 0.0V 로 매우 낮은 값을 나타낸다.

비교예 1

실시에 1 에서 조제한 폴리이미드 전구체 용액 (A-1) 만을 사용하여 투명전극부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 2.1° 로 충분히 낮은 것은 아니었다. 또 잔류전압은 0.8V 로 낮은 값을 나타내었으나, 전압유지율은 실온에서 90%, 90°C 에서 70% 로 낮은 것이며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻을 수 없었다.

비교예 2

실시에 2 에서 폴리이미드 전구체 용액 (A-2) 만을 사용하여 투명전극 부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 2.1° 로 충분히 낮은 것은 아니었다. 또 잔류전압은 0.3V 로 낮은 값을 나타내었으나, 전압유지율은 실온에서 80%, 90°C 로 70% 로 낮은 것이며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻지 못하였다.

비교예 3

실시에 1 에서 얻은 용제가용성 폴리이미드용액 (B-1) 만을 사용하여 투명전극부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 하여 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 1.0° 로 낮은 것이며, 또 전압유지율은 실온에서 99%, 90°C 에서 90% 로 높은 것이었으나, 잔류전압은 1.0V 로 큰 값을 나타내며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻지 못하였다.

비교예 4

실시에 4 에서 조제한 폴리이미드 전구체 용액 (A-3) 을 고형분 농도 4% 로 NMP 로 희석하여 폴리이미드 전구체 용액 (A-6) 을 얻는다. 이 폴리이미드 전구체 용액만을 사용하여, 투명전극 부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 2.2° 로 충분히 낮은 것은 아니었다. 또 잔류전압은 0.2V 로 낮은 값을 나타내었으나, 전압유지율은 실온에서 78%, 90°C 에서 40% 로 낮은 것이며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻지 못하였다.

비교예 5

실시에 5 에서 조제한 폴리이미드 전구체 용액 (A-4) 만을 사용하여 투명전극부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 2.2° 로 충분히 낮은 것은 아니었다. 또 잔류전압은 0.4V 로 낮은 값을 나타내었으나, 전압유지율은 실온에서 92%, 90°C 에서 60% 로 낮은 것이며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻지 못하였다.

비교예 6

실시에 6 에서 조제한 폴리이미드 전구체 용액 (A-5) 만을 사용하여 투명전극부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 2.0° 로 충분히 낮은 것은 아니었다. 또 잔류전압은 0.1V 로 낮은 값을 나타내었으나, 전압유지율은 실온에서 95%, 90°C 에서 70% 이며, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻지 못하였다.

비교예 7

실시에 7 에서 조제한 용제가용성 폴리이미드용액 (B-2) 만을 사용하여 투명전극부착 유리기판상에 폴리이미드막을 형성하고, 이하 실시예 1 과 동일한 방법으로 액정 셀을 작성한다.

이 결과, 액정의 경사배향각은 0.8° 로 충분히 낮은 것이며, 또 전압유지율은 실온에서 95%, 90°C 에서 90% 였으나, 잔류전압은 1.0V 로 높은 값을 나타내고, 낮은 경사배향각, 전압유지율로, 낮은 전하축적 특성은 얻을 수 없었다.

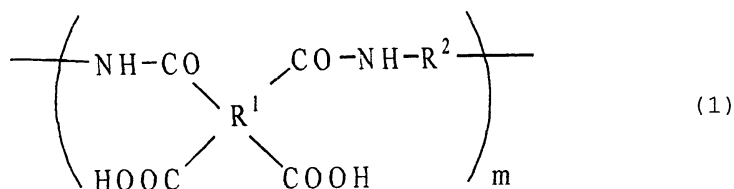
산업상이용가능성

본 발명에 의한 액정 배향처리제에 의하여, 액정 분자의 경사배향각이 매우 낮고 안정적이며, 또한 높은 전압유지율로 매우 낮은 전하축적 특성 등의 특성을 동시에 만족시키는 우수한 액정 배향막을 얻는 것이 가능해져, 종래 이상으로 우수한 특성의 액정 소자를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

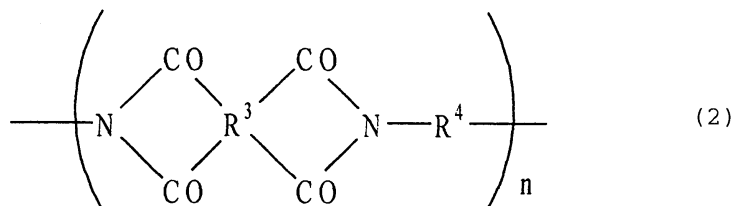
[화학식 1]



(식중 R^1 은 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^2 는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, m 은 정수이다)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 인 폴리이미드 전구체와,

[화학식 2]



(식중 R^3 는 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기이며, R^4 는 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개의 유기기를 나타내며, n 은 양의 정수이다)

로 나타나는 반복단위를 함유하며, 중합도가 환원점도 환산으로 0.05~5.0 dl/g (온도 30℃ 의 N-메틸피롤리돈 중, 농도 0.5g/dl) 의 용제가용성 폴리이미드수지를 함유하며, 또 전체 중합체 중량에 대하여 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드가 1~80 중량% 를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향처리제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 (1) 로 나타나는 폴리이미드 전구체의 R^2 가 불소함유 알킬기 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 알킬기를 갖지 않는 디아민을 구성하는 2 개 유기기인 액정 배향처리제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 (1) 로 나타나는 폴리이미드 전구체는, 화학식 (1) 중의 R^1 이 적어도 2 종의 테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기를 갖는 공중합체이며, 또 해당 공중합체의 적어도 1 종의 구성 단량체 성분으로서, R^1 이 방향족테트라카르복실산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기인 액정 배향처리제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2) 로 나타나는 용제가용성 폴리이미드의 R^3 가 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 및 그 유도체를 구성하는 4 개의 유기기인 액정 배향처리제.