



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년08월31일  
 (11) 등록번호 10-1652922  
 (24) 등록일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
 C08L 79/08 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0128386  
 (22) 출원일자 2014년09월25일  
 심사청구일자 2014년10월01일  
 (65) 공개번호 10-2015-0037576  
 (43) 공개일자 2015년04월08일  
 (30) 우선권주장  
 1020130116778 2013년09월30일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2013002345 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 주식회사 엘지화학  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
 황승연  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 최대승  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 박은석  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (74) 대리인  
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

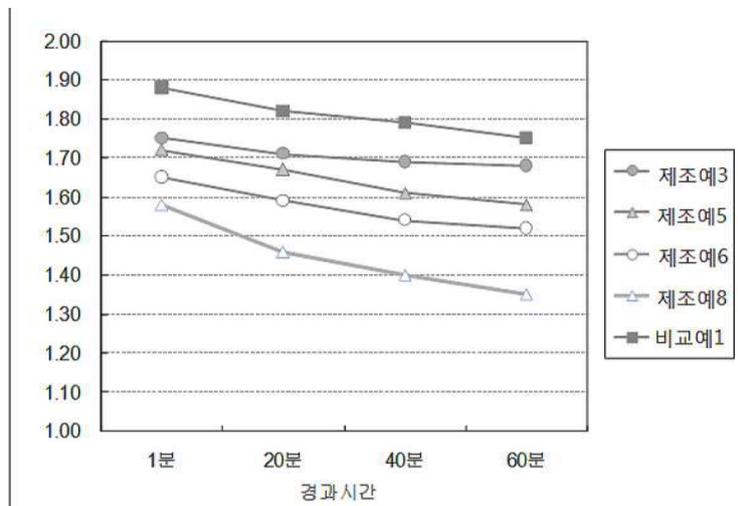
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 광배향성 중합체, 이를 포함하는 액정 배향막 및 이의 형성 방법

**(57) 요약**

본 발명은 우수한 광배향성과 함께, 보다 향상된 열적 안정성 및 배향 안정성을 나타내는 광배향성 중합체, 이를 포함하는 액정 배향막 및 이의 형성 방법에 관한 것이다. 상기 광배향성 중합체는 주쇄에 소정의 광반응기가 결합된 특정한 폴리이미드계 반복 단위, 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 반복 단위 중 1 종 이상을 포함하는 것이다.

**대표도 - 도1**



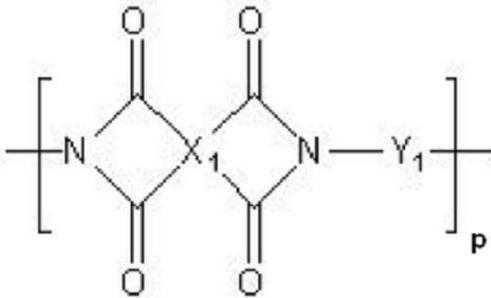
명세서

청구범위

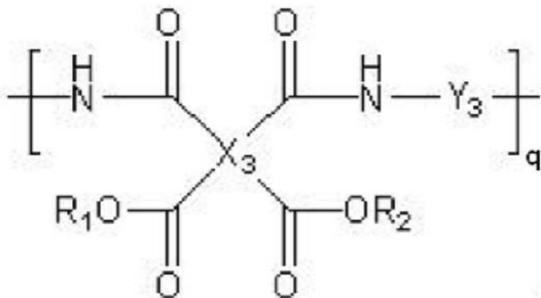
청구항 1

하기 화학식 1 및 화학식 2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 광배향성 중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

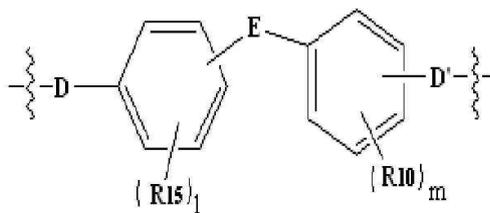
p 및 q는 각각 독립적으로 20 내지 2000이고;

X1 및 X3는 각각 독립적으로 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물에서 유래한 4가의 유기기이고;

Y1 및 Y3는 각각 독립적으로 하기 화학식 1a의 2가 작용기이며;

R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이고;

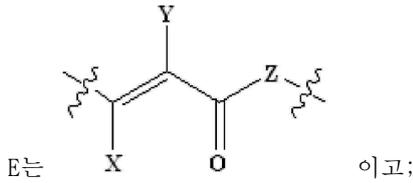
[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

l 및 m은 0이고;

D 및 D'는 단순 결합이며;



X는 수소이고,

Y가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬이고,

Z에 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌, 또는 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-이 치환되었을 때,

상기 Y 및 Z에 치환된 탄화수소가 결합하여 6원의 지방족 고리를 형성하고 있고,

R10 및 R15는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 14족, 15족 또는 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로 아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

**청구항 2**

삭제

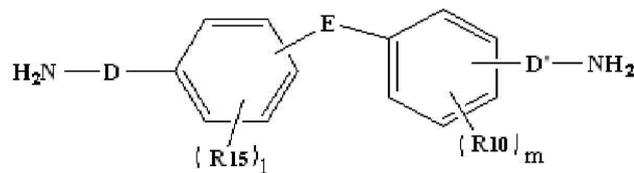
**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물은 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA), 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산이무수물(DOCDA), 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물(BODA), 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산이무수물(CPDA), 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산이무수물(CHDA), 1,2,4-트리카르복시-3-메틸카르복시 시클로펜탄이무수물, 1,2,3,4-테트라카르복시 시클로펜탄이무수물, 피로멜리트산이무수물(PMDA), 비프탈산이무수물(BPDA), 옥시디프탈산이무수물(ODPA) 및 벤조페논테트라카르복시산이무수물(BTDA), 헥사플루오르이소프로필리덴디프탈산이무수물(6-FDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 광배향성 중합체.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1a의 2가 작용기는 하기 화학식 3의 디아민에서 유래한 2가 유기기인 광배향성 중합체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, l, m, D, D', E, R10 및 R15는 화학식 1a에서 정의된 바와 같다.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 30,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는 광배향성중합체.

**청구항 6**

제 1 항의 광배향성 중합체를 포함한 광배향층을 포함하는 액정 배향막.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 광배향성 중합체는 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 중합체인 액정 배향막.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 광배향층 상의 액정층을 더 포함하는 액정 배향막.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서, 30 내지 200nm의 두께를 갖는 액정 배향막.

**청구항 10**

제 1 항의 광배향성 중합체를 포함하는 조성물을 기판 상에 형성하는 단계; 및

상기 기판 상의 조성물 상에 편광 UV를 조사하여 광배향성 중합체를 광배향시키는 단계를 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 광배향성 중합체는 화학식 2의 반복 단위를 포함하는 중합체이고,

상기 광배향 단계 후에, 상기 광배향성 중합체를 이미드화하는 단계를 더 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서, 상기 광배향 단계 후에, 광배향성 중합체를 포함하는 광배향층 상에 액정층을 형성하는 단계를 더 포함하는 액정 배향막의 형성 방법.

**청구항 13**

제 6 항의 액정 배향막을 포함하는 액정 셀.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, IPS(In-Plane Switching) 액정용 액정 셀.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, TN(Twisted-Nematic) 액정용 액정 셀.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 우수한 광배향성과 함께, 보다 향상된 열적 안정성 및 배향 안정성을 나타내는 광배향성 중합체, 이를 포함하는 액정 배향막 및 이의 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 액정 디스플레이가 대형화되면서 모바일폰이나 노트북 등의 개인용에서 점차 벽걸이 TV 등의 가정용으로 용도가 확장됨에 따라 액정 디스플레이에 대해서는 고화질, 고품위화 및 광시야각이 요구되고 있다. 특히 박막 트랜지스터에 의해서 구동되는 박막트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시키기 때문에 액정의 응답속도가 매우 뛰어나 고화질의 동화상을 구현할 수 있어 점차 응용범위가 확장되고 있다.

[0003] 이러한 TFT-LCD에서 액정이 광스위치로서 사용될 수 있기 위해서는 디스플레이 셀의 가장 안쪽의 박막트랜지스터가 형성된 층 위에 액정이 일정 방향으로 초기 배향되어야만 하는데, 이를 위해 액정 배향막이 사용되고 있다. 기존에는 액정을 배향시키기 위해서 러빙방법이 주로 사용된 바 있다. 이러한 러빙방법에서는, 미세한 돌기를 가진 러빙포가 액정 배향막 표면을 일정한 방향으로 지나가게 함으로써 액정 배향막 표면에 일정한 방향의 골을 형성시키게 된다. 이렇게 형성된 골을 따라서 액정이 배향될 수 있다.

[0004] 그러나, 이러한 러빙방법에 의할 경우, (1) 러빙포와 thin film transistor(TFT) 또는 color filter(CF) 기판 사이에 기계적 스크래치와 마찰에 의해 높은 정전기가 발생하여 TFT에 손상을 주거나 더 나아가 파괴시킬 수도 있다. 또, (2) 러빙포에서 발생하는 미세한 파이버 등에 의해 이물 불량이 발생하는 경우가 많으며, 이는 생산 수율 향상에 장애가 되고 있다.

[0005] 이러한 단점들을 극복하기 위해서, 최근에는 편광 UV와 같은 광에 의해 액정 배향막을 배향시키는 광배향 방법의 적용이 널리 검토되고 있다. 통상, 이러한 광배향을 위해서는, 광배향성(광반응성) 중합체를 포함하는 광배향층을 형성하고, 이러한 광배향층에 선편광된 UV를 조사하여 광반응을 일으킨다. 그 결과, 광배향성 중합체의 주쇄가 일정 방향으로 배열하게 되는 광배향이 일어나며, 이렇게 광배향된 배향층의 영향으로 광배향층 상의 액정층에 포함된 액정이 배향될 수 있다.

[0006] 이와 같은 광배향의 대표적인 예가 M. Schadt 등 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol31., 1992, 2155), Dae S. Kang 등 (미국특허 제5,464,669호), Yuriy Reznikov(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)이 발표한 광중합에 의한 광배향이다. 이러한 특허 및 논문에서 사용된 광배향 중합체는 주로 PVCN(poly(vinyl cinnamate)) 또는 PVMC(poly(vinyl methoxycinnamate))와 같은 폴리비닐 신나메이트계 폴리머이다. 이를 광배향 시킬 경우, 조사된 UV에 의해서 신나메이트의 이중결합이 [2+2] 고리화 첨가([2+2] cycloaddition) 반응을 하여 시클로부탄(cyclobutane)이 형성되며, 이로 인해 이방성이 형성되어 액정분자를 한방향으로 배열시켜 액정의 배향이 유도되는 것이다.

[0007] 그런데, 이러한 기존의 광배향성 중합체는 고분자 주쇄의 구조적, 열적 안정성이 떨어지며, 광배향층과 액정 간의 물리적 결합력인 액정 배향성 또한 충분치 못하게 되는 단점이 있었다. 더구나, 광배향이 진행된 후의 배향 안정성이 충분치 못하여, 배향이 흔들리는 등의 단점 또한 존재하였던 것이 사실이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 이에 본 발명은 우수한 광배향성 및 액정 배향성과 함께, 보다 향상된 열적 안정성 및 배향 안정성을 나타내는 광배향성 중합체를 제공하는 것이다.

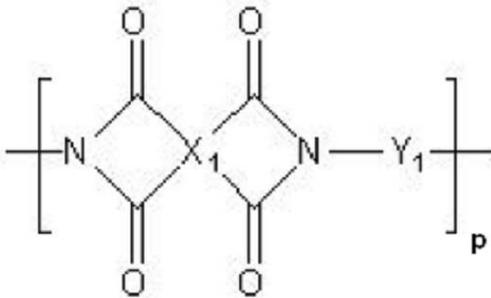
[0009] 또한, 본 발명은 상기 광배향성 중합체를 포함하는 액정 배향막 및 이의 형성 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 또한, 상기 액정 배향막을 포함하는 액정 셀을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

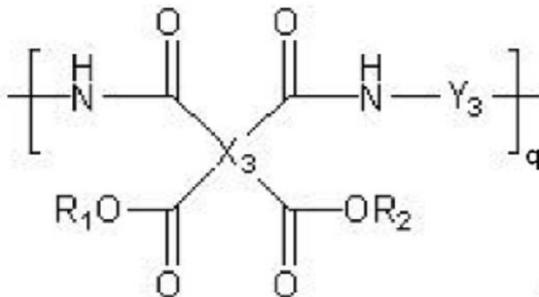
[0011] 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 광배향성 중합체를 제공한다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1 및 2에서,

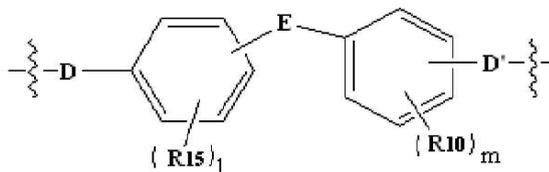
[0017] p 및 q는 각각 독립적으로 20 내지 2000이고;

[0018] X1 및 X3는 각각 독립적으로 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물에서 유래한 4가의 유기기이고;

[0019] Y1 및 Y3는 각각 독립적으로 하기 화학식 1a의 2가 작용기이며;

[0020] R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이고;

[0021] [화학식 1a]



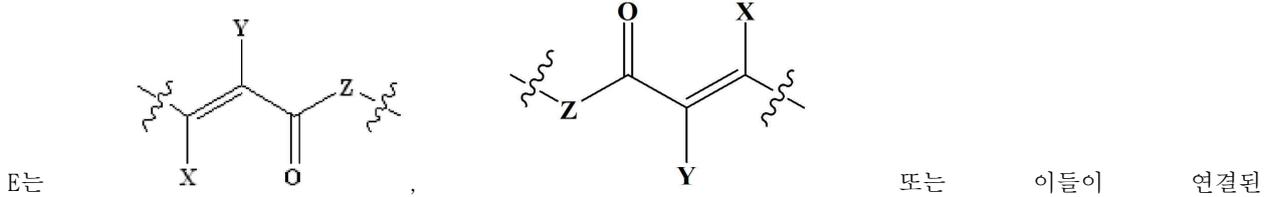
[0022]

[0023] 상기 화학식 1a에서,

[0024] l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

[0025] D 및 D'는 각각 독립적으로, 단순 결합, -NH-, 산소, 황, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌옥사이드, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되고;

[0026]



[0027]

X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬로 이루어진 군에서 선택되고;

[0028]

Z는 각각 독립적으로, 단순 결합, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌, 또는 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-이고, Y가 알킬이고 Z에 탄소수 1 내지 10의 탄화수소가 치환되었을 때, 상기 Y 및 Z에 치환된 탄화수소가 결합하여 5 내지 8원의 지방족 고리를 형성할 수 있으며;

[0029]

R10 및 R15는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 14족, 15족 또는 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로 아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0030]

본 발명은 또한, 상기 광배향성 중합체를 포함한 광배향층을 포함하는 액정 배향막을 제공한다.

[0031]

이러한 액정 배향막에서 상기 광배향성 중합체는 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리이미드계 중합체로 될 수 있다.

[0032]

또한, 본 발명은 상기 광배향성 중합체를 포함하는 조성물을 기판 상에 형성하는 단계; 및 상기 기판 상의 조성물 상에 편광 UV를 조사하여 광배향성 중합체를 광배향시키는 단계를 포함하는 액정 배향막의 형성 방법을 제공한다.

[0033]

이러한 액정 배향막의 형성 방법에서, 상기 광배향성 중합체는 화학식 2의 반복 단위를 포함하는 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 중합체로 될 수 있고, 상기 광배향 단계 후에, 상기 광배향성 중합체를 이미드화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0034]

본 발명은 또한, 상기 액정 배향막을 포함하는 액정 셀을 제공한다.

[0035]

이러한 액정 셀은 IPS(In-Plane Switching) 액정용 액정 셀 또는 TN(Twisted-Nematic) 액정용 액정 셀로 될 수 있다.

**발명의 효과**

[0036]

본 발명의 광배향성 중합체는 폴리이미드계 또는 이의 전구체에 해당하는 주쇄 구조를 가질 수 있으며, 최종 형성된 광배향층 및 액정 배향막 내에서 폴리이미드계 중합체로서 포함될 수 있다. 따라서, 상기 광배향성 중합체는 그 자체로 우수한 열적 안정성을 가지며, 우수한 열적 안정성을 나타내는 광배향층 및 액정 배향막의 제공을 가능케 한다.

[0037]

또한, 상기 광배향성 중합체 및 이를 포함하는 광배향층은 특유의 광반응기 구조로 인해 보다 향상된 광배향성을 나타내며 상기 광배향층과 액정 간의 물리적 결합력인 액정 배향성 또한 뛰어난 것으로 확인되었다. 부가하여, 상기 광배향성 중합체는 최종 형성된 광배향층 내에서 광배향된 광반응기가 폴리이미드계 주쇄에 결합된 구조로서 포함됨에 따라, 우수한 배향 안정성을 나타내는 광배향층 및 액정 배향막을 제공할 수 있게 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0038]

도 1은 제조예에서 얻어진 광배향성 중합체를 포함한 액정 배향막과, 비교예 1(폴리비닐신나메이트)의 광배향성

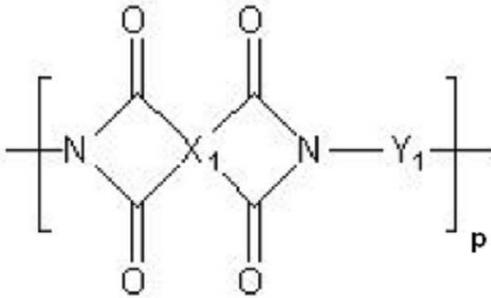
중합체를 포함한 액정 배향막의 휘도 변화율을 비교하여 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 이하, 발명의 구현예에 따른 광배향성 중합체와, 이를 포함하는 액정 배향막 및 액정 셀 등에 대해 설명하기로 한다.

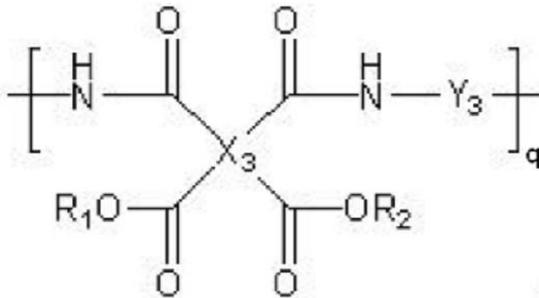
[0040] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 광배향성 중합체가 제공된다:

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045] 상기 화학식 1 및 2에서,

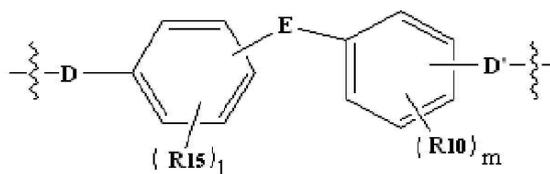
[0046] p 및 q는 각각 독립적으로 20 내지 2000이고;

[0047] X1 및 X3는 각각 독립적으로 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물에서 유래한 4가의 유기기이고;

[0048] Y1 및 Y3는 각각 독립적으로 하기 화학식 1a의 2가 작용기이며;

[0049] R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이고;

[0050] [화학식 1a]



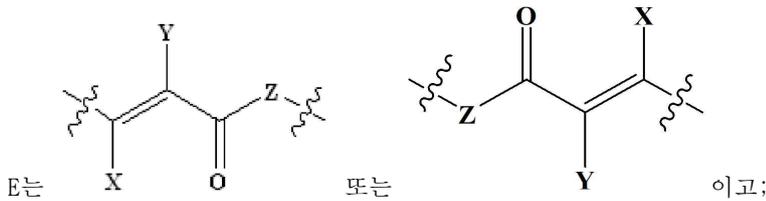
[0051]

[0052] 상기 화학식 1a에서,

[0053] l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

[0054] D 및 D'는 각각 독립적으로, 단순 결합, -NH-, 산소, 황, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분

지형 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌옥사이드, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되고;



[0056] X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬로 이루어진 군에서 선택되고;

[0057] Z는 각각 독립적으로, 단순 결합, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌, 또는 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-이고, Y가 알킬이고 Z에 탄소수 1 내지 10의 탄화수소가 치환되었을 때, 상기 Y 및 Z에 치환된 탄화수소가 결합하여 5 내지 8원의 지방족 고리를 형성할 수 있으며;

[0058] R10 및 R15는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 14족, 15족 또는 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로 아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0059] 상기 일 구현예에 따른 광배향성 중합체는 화학식 1의 폴리이미드계 주쇄 구조 또는 화학식 2의 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 주쇄 구조를 갖는다. 또한, 상기 광배향성 중합체는 이러한 주쇄 구조 중에 결합된 화학식 1a의 찰큰계 광반응기 구조를 포함한다.

[0060] 이러한 광배향성 중합체는 이를 포함하는 조성물, 예를 들어, 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 주쇄 구조를 갖는 중합체를 포함한 조성물을 기관 상에 형성한 후, 선평광된 UV를 조사하여 상기 광반응기를 광배향시킬 수 있다. 또한, 이러한 광배향 이후에 상기 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 주쇄 구조를 갖는 중합체를 이미드화하여 폴리이미드계 주쇄 구조를 갖는 중합체를 포함하는 광배향층을 형성할 수 있고, 이러한 광배향층을 사용하여 액정을 배향시킬 수 있다. 참고로, 이하의 명세서에서 "광배향성 중합체"는, 특별한 다른 언급이 없는 한, 선평광된 UV의 조사에 의해 광반응기가 광배향되는 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 주쇄 구조를 갖는 중합체, 예를 들어, 화학식 2의 중합체 뿐만 아니라, 상기 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 주쇄 구조를 갖는 중합체가 이미드화된 후의 폴리이미드계 주쇄 구조를 갖는 중합체(즉, 광배향된 광반응기를 갖는 중합체), 예를 들어, 상기 화학식 1의 중합체까지 포괄하여 지칭하는 것으로 정의될 수 있다.

[0061] 즉, 상기 일 구현예의 광배향성 중합체는 폴리이미드계 또는 이의 전구체에 해당하는 주쇄 구조를 가질 수 있으며, 최종 형성된 광배향층 및 액정 배향막 내에서 폴리이미드계 중합체로서 포함될 수 있다. 따라서, 상기 광배향성 중합체는 그 자체로 폴리이미드계 중합체 특유의 우수한 열적 안정성을 가지며, 이를 포함하는 광배향층 및 액정 배향막 역시 우수한 열적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0062] 또한, 상기 광배향성 중합체 및 이를 포함하는 광배향층은 특유의 찰큰계 광반응기 구조로 인해 보다 향상된 광배향성을 나타내며 상기 광배향층과 액정 간의 물리적 결합력인 액정 배향성 또한 뛰어난 것으로 확인되었다.

[0063] 부가하여, 상기 광배향성 중합체는 최종 형성된 광배향층 내에서 광배향된 광반응기가 폴리이미드계 주쇄에 결합되어 어느 정도 속박된 구조로서 포함됨에 따라, 우수한 배향 안정성을 나타내는 광배향층 및 액정 배향막을 제공할 수 있게 한다.

[0064] 특히, 상기 광배향성 중합체는 광배향시에는 비교적 유연한 폴리아미산 또는 에스테르계 주쇄 구조를 가짐에 따라, 이러한 주쇄 구조에 결합된 광반응기가 원활히 광반응을 일으키고 광배향되어 우수한 광배향성 및 액정 배향성을 나타낼 수 있다. 이와 동시에, 상기 광배향성 중합체는 광배향된 후에는 폴리이미드계 주쇄를 가지며 광배향된 광반응기가 이러한 주쇄에 결합된 구조를 가지므로, 최종 형성된 광배향층 및 액정 배향막이 뛰어난 배향 안정성을 나타낼 수 있다.

[0065] 결국, 일 구현예의 광배향성 중합체는 우수한 광배향성 및 액정 배향성을 나타낼 뿐 아니라, 보다 향상된 열적

안정성 및 배향 안정성을 나타내는 액정 배향막 등의 제공을 가능케 한다.

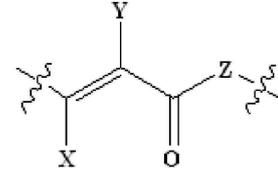
[0066]

이하에서는 상기 광배향성 중합체에 관하여, 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0067]

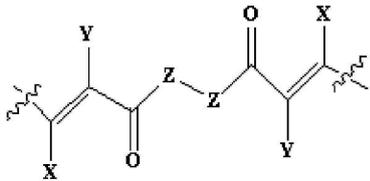
상기 일 구현예의 광배향성 중합체에서, 상기 화학식 1a의 광반응기는 보다 우수한 광반응성, 광배향성 및 액정

[0068]

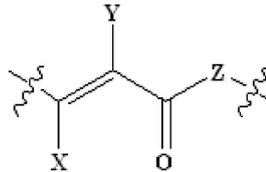


배향성 등의 측면에서, l 및 m은 0이고; D 및 D'는 단순 결합이며; E는

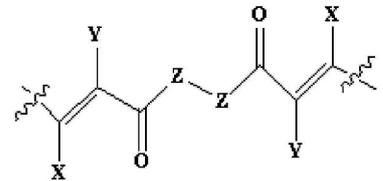
또는



이고; 상기 E는

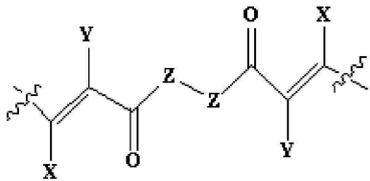


인 경우에, X는 수소이고, Y 및 Z에



치환된 탄화수소가 결합하여 6원의 지방족 고리를 형성하고 있거나, 상기 E는

인 경우에, Y는 수소이고, Z는 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-로 되는 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기



와 같이 서로 인접한 Z가 2개 포함될 경우, 이러한 Z는 서로 동일하거나 상이한 것으로 될 수 있고, 예를 들어, 서로 상이한 탄소수의 알킬렌이 포함된 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-로 될 수 있다.

[0069]

이러한 특정 구조의 광반응기를 포함함에 따라, 상기 광배향성 중합체의 광반응성 및 광배향성이 보다 향상될 수 있고, 더 나아가 액정과 상호 작용성이 향상되어 액정 배향성 또한 보다 우수하게 발현될 수 있다.

[0070]

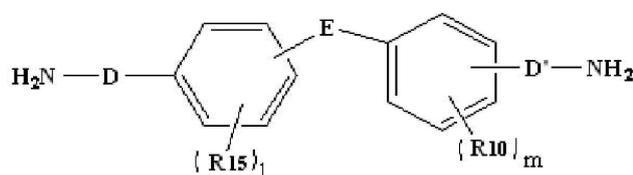
그리고, 상기 일 구현예의 광배향성 중합체에서, 상기 X1 및 X3는 임의의 지방족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물에서 유래한 4가 작용기로 될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 X1 및 X3이 유래하는 산 이무수물의 예로는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA), 5-(2,5-디옥소테트라히드ropy릴)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산이무수물(DOCDA), 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물(BODA), 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산이무수물(CPDA), 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산이무수물(CHDA), 1,2,4-트리카르복시-3-메틸카르복시 시클로펜탄이무수물 또는 1,2,3,4-테트라카르복시 시클로펜탄이무수물 등의 지방족 산 이무수물이나, 피로멜리트산이무수물(PMDA), 비프탈산이무수물(BPDA), 옥시디프탈산이무수물(OPDA) 또는 벤조페논테트라카르복시산이무수물(BTDA), 헥사플루오르이소프탈렌디프탈산이무수물(6-FDA)의 방향족 산 이무수물 등을 들 수 있으며, 이외에도 다양한 산 이무수물에서 X1 및 X3가 유래할 수 있음은 물론이다.

[0071]

또, 상기 일 구현예의 광배향성 중합체에서, 상기 Y1 및 Y3, 즉, 화학식 1a의 2가 작용기는 하기 화학식 3의 디아민에서 유래한 2가 유기기로 될 수 있다:

[0072]

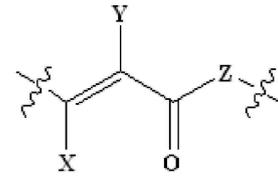
[화학식 3]



[0073]

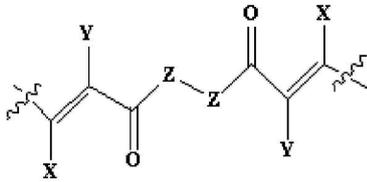
[0074] 상기 화학식 3에서, l, m, D, D', E, R10 및 R15는 화학식 1a에서 정의된 바와 같다.

[0075] 보다 구체적으로, 상기 디아민은 메틸렌 디아민 또는 벤조페논디아민으로 되거나, 이외에도, 상기 화학식

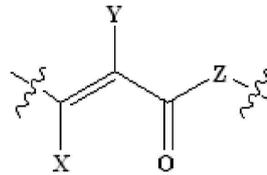


3에서, l 및 m은 0이고; D 및 D'는 단순 결합이며; E는

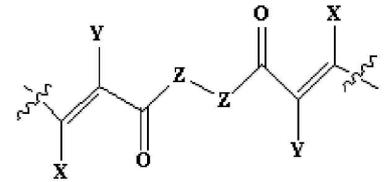
또는



이고; 상기 E는



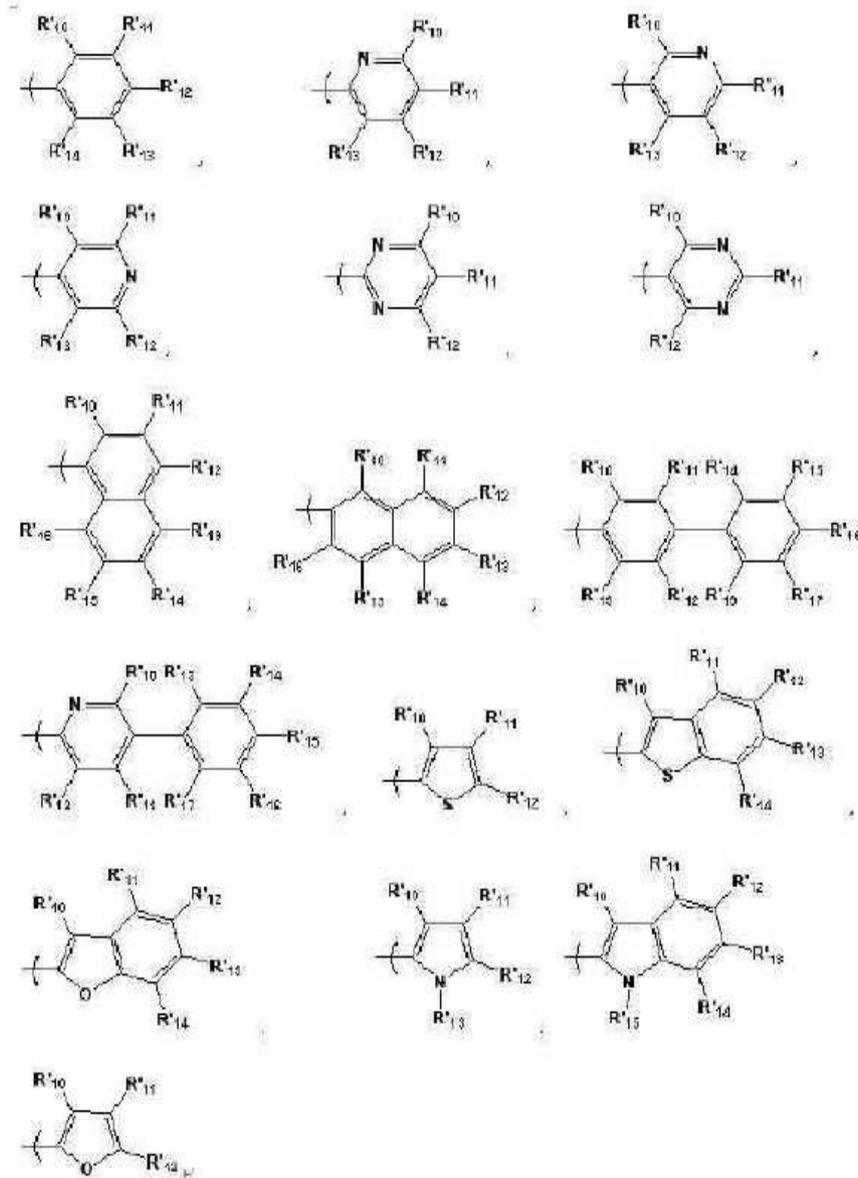
인 경우에, X는 수소이고, Y 및 Z에



치환된 탄화수소가 결합하여 6원의 지방족 고리를 형성하고 있거나, 상기 E는

인 경우에, Y는 수소이고, Z는 -O-(탄소수 1 내지 5의 알킬렌)-로 되는 구조를 갖는 임의의 디아민으로 됨이 적절하다. 기타 상기 화학식 3의 범주에 속하는 다양한 디아민에서 Y1 및 Y3가 유래할 수도 있다.

[0076] 한편, 상기 일 구현예의 광배향성 중합체에서, 상기 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 14족, 15족 또는 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로 아릴은 이하에 나열된 작용기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이외에도 다양한 아릴 또는 헤테로 아릴로 될 수 있다:



[0077]

[0078]

이러한 작용기에서, 상기 R'10 내지 R'18는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0079]

한편, 상술한 일 구현예의 폴리이미드계 공중합체의 구조에서, 각 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다:

[0080]

먼저, "알킬"은 1 내지 30개, 혹은 1 내지 20개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알킬기의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[0081]

"알케닐" 또는 "알릴(allyl)"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 30개, 혹은 2 내지 20개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알케닐기의 예로서 에테닐, 1-프로페닐,

2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다.

- [0082] "시클로알킬"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예컨대, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 데카하이드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐 (즉, 바이시클로 [2,2,1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.
- [0083] "아릴"은 6 내지 40개, 혹은 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐 등을 들 수 있다.
- [0084] "알콕시아릴"은 상기 정의된 아릴기의 수소원자 1개 이상이 알콕시기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 알콕시아릴기의 예로서 메톡시페닐, 에톡시페닐, 프로톡시페닐, 부톡시페닐, 펜톡시페닐, 헥톡시페닐, 헵톡시, 옥톡시, 나녹시, 메톡시바이페닐, 메톡시나프탈레닐, 메톡시플루오레닐 혹은 메톡시안트라세닐 등을 들 수 있다.
- [0085] "아르알킬"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 벤질, 벤즈하이드릴 및 트리틸 등을 들 수 있다.
- [0086] "알킬닐"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 선형 또는 분지형의 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬닐기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 에틸닐 및 프로피닐 등을 들 수 있다.
- [0087] "알킬렌"은 1 내지 30개, 혹은 1 내지 20개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 포화된 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알킬렌기의 예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등을 들 수 있다.
- [0088] "알케닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 30개, 혹은 2 내지 20개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐렌기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다.
- [0089] "시클로알킬렌"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예컨대, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌 등을 들 수 있다.
- [0090] "아릴렌"은 6 내지 20개, 혹은 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴렌기의 예로서 페닐렌 등을 들 수 있다.
- [0091] "아르알킬렌"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 2가 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 벤질렌 등을 들 수 있다.
- [0092] "알킬닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 혹은 2 내지 10개의 선형 또는 분지형의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬닐렌기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 에틸닐렌 또는 프로피닐렌 등을 들 수 있다.
- [0093] 이상에서 설명한 치환기가 "치환 또는 비치환되었다"함은 이들 각 치환기 자체뿐 아니라, 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄됨을 의미한다. 본 명세서에서, 특별히 다른 정의가 없는 한, 각 치환기에 더욱 치환될 수 있는 치환기의 예로는, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알킬닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알킬닐, 아릴, 할로아릴, 아르알킬, 할로아르알킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴, 실록시 또는 이미 상술한 바와 같은 "산소, 질소, 인, 황, 실리콘 또는 보론을 포함하는 극성 작용기" 등을 들 수 있다.

- [0094] 상술한 일 구현예의 광배향성 중합체는 화학식 1 또는 2의 반복 단위 중 1종만을 포함하는 중합체로 될 수도 있지만, 화학식 1 및 2의 반복 단위를 함께 포함하는 공중합체로 되거나, 화학식 2의 반복 단위 중에서도 R1 및 R2가 수소로 되는 폴리아미산계 반복 단위 및 R1 및 R2의 하나 이상이 알킬 또는 아릴로 되는 폴리아미산 에스테르계 반복 단위를 함께 포함하는 공중합체로 될 수도 있음은 물론이다. 다만, 상기 광배향성 중합체는 최초 기관에 형성될 때는 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 중합체의 형태로 됨이 우수한 광배향성 등의 측면에서 적절하며, 최종 형성된 광배향층 및 액정 배향막 내에서는 폴리이미드계 중합체의 형태로 됨이 우수한 배향 안정성 및 열적 안정성 등의 측면에서 적절하다.
- [0095] 또, 일 구현예의 광배향성 중합체는 우수한 배향성 및 유기 용매에 대한 용해도나 도포성의 측면에서, 약 30,000 내지 500,000, 혹은 약 50,000 내지 300,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.
- [0096] 한편, 상술한 일 구현예의 광배향성 중합체는 상술한 화학식 3의 디아민과, 상술한 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물을 축중합 반응시켜 화학식 2에서 R1 및 R2가 수소인 폴리아미산계 중합체의 형태로 제조될 수 있다. 또한, 상기 화학식 2에서 R1 및 R2가 알킬 또는 아릴인 폴리아미산 에스테르계 중합체의 형태의 경우, 상기 지환족 산 이무수물 또는 방향족 산 이무수물을 상기 R1 및 R2와 대응하는 알킬 알코올 또는 아릴 알코올과 에스테르화 반응시켜 상기 산 이무수물의 에스테르 유도체를 얻은 후, 이러한 에스테르 유도체를 상기 화학식 3의 디아민과 축중합시켜 제조될 수 있다.
- [0097] 부가하여, 상기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리이미드계 중합체의 경우, 상기 폴리아미산 또는 에스테르계 중합체를 이미드화하여 제조할 수 있다. 다만, 이러한 이미드화의 경우, 기관 상에서 편광 UV의 조사를 통한 광배향을 완료한 후에 진행함이 적절함은 상술한 바와 같다.
- [0098] 상술한 광배향성 중합체의 제조 방법에서, 각 공정 단계의 구체적인 조건 및 방법은 통상적인 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 중합체 및 폴리이미드계 중합체의 제조 방법 및 조건에 따르므로, 이에 대한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0099] 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 일 구현예의 광배향성 중합체를 포함한 광배향층을 포함하는 액정 배향막이 제공된다. 이렇게 최종 형성된 액정 배향막에서는, 상기 광배향층 내에 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리이미드계 중합체의 형태로 상기 광배향성 중합체가 포함될 수 있으며, 상기 광배향성 중합체에 포함된 광반응기의 적어도 일부는 선풍관된 UV의 조사로 인해 광배향된 상태로 포함될 수 있다.
- [0100] 또, 이러한 액정 배향막은 광배향층 상의 액정층을 더 포함할 수 있고, 이러한 액정층 내의 액정은 상기 광배향층에 포함된 광배향된 중합체의 영향으로 액정 배향될 수 있다.
- [0101] 이러한 광배향층 및 액정 배향막은, 예를 들어, 상술한 광배향성 중합체를 포함하는 조성물을 기관 상에 형성하는 단계; 및 상기 기관 상의 조성물 상에 편광 UV를 조사하여 광배향성 중합체를 광배향시키는 단계를 포함하는 방법으로 형성될 수 있다.
- [0102] 보다 구체적으로, 상기 광배향층은 상기 광배향성 중합체, 특히, 화학식 2의 반복 단위를 포함하는 폴리아미산 또는 이의 에스테르계 형태의 중합체를 유기 용매에 용해시켜 코팅 조성물을 얻은 후, 이러한 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하고 선풍관된 UV를 조사하여 상기 광배향성 중합체의 광반응기의 적어도 일부를 광배향시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0103] 이때, 상기 유기 용매로는 톨루엔, 아니솔, DMF(N,N-dimethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMAc(N,N-dimethylacetamide), m-cresol, DMI(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone), NMP, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상술한 폴리아미산 또는 에스테르계 광배향성 중합체는 다양한 유기 용매에 대해 우수한 용해도를 나타내므로, 이외에도 다양한 유기 용매가 별다른 제한없이 사용될 수 있다.
- [0104] 상기 코팅 조성물에서, 상기 광배향성 중합체의 고형분 농도는 1 내지 20 중량%로 될 수 있고, 상기 광배향층을 필름 형태로 캐스팅하기 위해서는 10 내지 20 중량%가 바람직하며, 박막 형태로 형성하기 위해서는 1 내지 10 중량%가 바람직하다.
- [0105] 또한, 상기 광배향 단계를 진행한 후에는, 상기 폴리아미산 또는 에스테르계 중합체 형태의 광배향성 중합체를 이미드화하는 단계를 진행할 수 있다. 이러한 이미드화의 진행을 통해, 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 폴리이미드계 광배향성 중합체를 포함하는 광배향층을 형성할 수 있고, 이러한 광배향층이 보다 우수한 열적 안정성 및 배향 안정성을 나타낼 수 있음은 이미 상술한 바와 같다.

- [0106] 이러한 이미드화 단계는 폴리아믹산 또는 이의 에스테르계 중합체를 이미드화하는 통상적인 조건 및 방법에 따라 진행할 수 있다.
- [0107] 이렇게 형성된 광배향층은 기재 또는 소자의 하부 구조 상에 형성될 수 있고, 액정층과 인접하게 형성되어 이를 배향시키는 작용을 할 수 있다. 이때, 상기 기재로는 고리형 중합체를 포함하는 기재, 아크릴 중합체를 포함하는 기재 또는 셀룰로오스 중합체를 포함하는 기재 등을 사용할 수 있고, 상기 광배향성 중합체를 포함하는 코팅 조성물을 바코팅, 스핀 코팅, 블레이드 코팅 등의 다양한 방법으로 기재 상에 코팅한 후 편광 UV 조사하고 선택적으로 이미드화하여 광배향층을 형성할 수 있다.
- [0108] 상기 편광 UV 조사에 의해 광배향이 일어날 수 있는데, 이러한 단계에서는 파장 범위가 약 150 내지 450 nm 영역의 선편광된 UV를 조사하여 배향 처리를 할 수 있다. 이때, 노광의 세기는 약 50 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 10 J/cm<sup>2</sup>의 에너지, 바람직하게는 약 500 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 5 J/cm<sup>2</sup>의 에너지로 될 수 있다.
- [0109] 상기 UV로는, ①석영유리, 소다라임 유리, 소다라임프리 유리 등의 투명 기판 표면에 유전이방성의 물질이 코팅된 기판을 이용한 편광 장치, ②미세하게 알루미늄 또는 금속 와이어가 증착된 편광판, 또는 ③석영유리의 반사에 의한 브루스터 편광 장치 등을 통과 또는 반사시키는 방법으로 선편광 처리된 UV 중에서 선택된 편광 UV를 적용할 수 있다.
- [0110] 상기 편광 UV를 조사할 때의 온도는 상온이 바람직하다. 그러나, 경우에 따라서는 100 °C 이하의 온도 범위 내에서 가열된 상태로 UV를 조사할 수도 있다. 상기와 같은 일련의 과정으로 형성되는 최종 도막의 막두께는 30 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.
- [0111] 상술한 방법으로 광배향층을 형성하고, 그 위에 액정층을 형성하여, 통상적인 방법에 따라 액정 배향막을 형성할 수 있다. 이때, 액정 배향막은 약 30 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0112] 상술한 광배향층 및 액정 배향막은 상기 광배향성 중합체를 포함함에 따라, 우수한 광배향성 및 액정 배향성과 함께 보다 향상된 배향 안정성과, 열적 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0113] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 액정 배향막을 포함하는 액정 셀이 제공된다. 이러한 액정 셀은 기재와, 기재 또는 소자의 하부 구조 상에 형성된 액정 배향막을 포함할 수 있다. 이러한 액정 셀은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제작될 수 있다. 예를 들어, 상기 광배향층을 갖는 두 개의 유리 기판 중 하나에는 볼 스페이서가 함유된 광 반응성 접착제를 유리 기판 끝부분에 도포한 후, 이것에 나머지 하나의 유리 기판을 합착하고 접착제가 도포된 부분만 자외선을 조사하여 셀을 접합할 수 있다. 이후 완성된 셀에 액정을 주입하고 열처리함으로써, 액정 셀을 제조할 수 있다.
- [0114] 이러한 액정 셀은 통상적인 액정 셀, 예를 들어, IPS(In-Plane Switching) 액정용 액정 셀 또는 TN(Twisted-Nematic) 액정용 액정 셀로 될 수 있다.
- [0115] 다만, 상기 액정 셀의 구성은 상술한 광배향성 중합체 등을 포함한다는 점을 제외하고는, 통상적인 액정 셀의 구성에 따르므로, 이에 대한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0116] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 제조예 1. 찰콘계 광반응기를 포함하는 디아민 단량체(DA1) 제조 방법
- [0118] 1-1) DA1에 찰콘계 광반응기를 결합시키는 단계
- [0119] 4-nitrobenzaldehyde 4.34g(NBA, 28.72mmol)과 cyclohexanone 1.41g(14.36mmol, 1eq)을 38.55ml 에탄올과 함께 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 50°C에서 1시간 동안 교반을 한다. 12.85ml NaHCO<sub>3</sub>를 천천히 적가를 하고 3시간 동안 환류시킨다. 50ml 차가운 증류수를 둥근 바닥 플라스크에 넣으면 노란색을 가진 중간체 1이 얻어진다. 중간체1을 3회 정도 물로 씻어준 후 건조하여 3.84g을 얻었다.
- [0120] <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-d<sub>6</sub>, ppm) : 8.28(d, 4H), 7.81(d, 4H), 7.70(s, 2H), 2.94(t, 4H), 1.76(m, 2H)
- [0121] 1-2) DA1의 nitro기를 amine기로 치환하는 단계

- [0122] 2.837g Na<sub>2</sub>S와 1.246g NaHCO<sub>3</sub>를 17.82ml H<sub>2</sub>O와 35.64ml 메탄올에 넣고 30분간 교반한다. 그 후 필터를 하고 얻어진 여액을 중간체 1 1g과 53.47ml 메탄올 혼합 용액에 넣고 3시간 동안 환류를 한다. Rotary evaporator로 용매를 제거한 후에 다시 물을 붓고 침전을 잡는다. 그 다음에 필터를 하고 물로 씻은 후에 vacuum oven에 넣어 말린다. 이 때 생성물(DA1)은 0.62g 얻었다.
- [0123] <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-d<sub>6</sub>, ppm) : 7.47(d, 4H), 7.26(d, 4H), 6.59(d, 4H), 5.68(s, 4H), 2.82(t, 4H), 1.70(m, 2H)
- [0124] 제조예 2. 찰콘계 광반응기를 포함하는 디아민 단량체(DA2) 제조 방법
- [0125] 2-1) DA2에 찰콘계 광반응기를 결합시키는 단계
- [0126] Triethylamine 12.77g, 1,3-propanediol 2g, MC를 둥근 바닥 플라스크에 넣고 30분간 교반을 하면서 반응물을 활성화시킨다. 그 후 trans-4-nitrocinnamoyl chloride 13.36g을 0℃에서 천천히 첨가한 후 상온에서 overnight 시킨다. 이 때 BHT를 첨가해서 trans-4-nitrocinnamoyl chloride에 의한 polymerization이 발생하는 것을 방지해야 한다. 반응 생성물은 물과 MC를 이용하여 extraction을 해서 얻는다. 중간체 2는 0.85g 얻었다.
- [0127] <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-d<sub>6</sub>, ppm) : 8.37(d, 4H), 8.06(d, 4H), 7.66(d, 2H), 6.68(d, 2H), 4.20(t, 4H), 1.97(m, 2H)
- [0128] 2-2) DA2의 nitro기를 amine기로 치환하는 단계
- [0129] 9.19g Na<sub>2</sub>S와 4.04g NaHCO<sub>3</sub>를 57.74ml H<sub>2</sub>O와 115.47ml 메탄올에 넣고 30분간 교반한다. 그 후 필터를 하고 얻어진 여액을 중간체1 1g과 173.24ml 메탄올 혼합 용액에 넣고 3시간 동안 환류를 한다. Rotary evaporator로 용매를 제거한 후에 다시 물을 붓고 침전을 잡는다. 그 다음에 필터를 하고 물로 씻은 후에 vacuum oven에 넣어 말린다. 이 때 생성물(DA1)은 0.74g 얻었다.
- [0130] <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-d<sub>6</sub>, ppm) : 7.66(d, 4H), 7.48(d, 2H), 6.31(d, 2H), 6.44(d, 4H), 5.48(s, 4H), 4.20(t, 4H), 1.97(m, 2H)
- [0131] 제조예 3. 폴리아믹산 전구체 합성 방법 - 화학식 2의 광배향성 중합체
- [0132] Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid(CBDA) 0.83g(2.7mmol), DA1 1g(2.7mmol)을 NMP 16.47g과 함께 둥근 바닥 플라스크에 넣고 질소분위기에서 24시간 동안 상온에서 교반한다. 이렇게 해서 얻어진 폴리아믹산 전구체 15.92g을 얻었다. 이렇게 얻어진 폴리아믹산 전구체 형태의 광배향성 중합체의 분자량 등 물성을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.
- [0133] 제조예 4 내지 제조예 8
- [0134] 각 단량체의 종류 및 비율을 하기 표 1과 같이 달리한 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로, 폴리아믹산 전구체 형태의 광배향성 중합체를 제조하였으며, 이에 대한 분자량 등 물성을 하기 표 1에 함께 정리하여 나타내었다.
- [0135]

표 1

제조예 번호	단량체 종류		단량체 비율	분자량		
	Dianhydride	Diamine		Mn	Mw	PDI
제조예 3	CBDA	DA1	1:1	37,300	63,000	1.69
제조예 4	PMDA	DA1	1:1	31,800	56,000	1.76
제조예 5	BTDA	DA1	1:1	38,900	66,500	1.71
제조예 6	CBDA	DA2	1:1	41,000	75,000	1.83
제조예 7	PMDA	DA2	1:1	39,200	74,900	1.91
제조예 8	BTDA	DA2	1:1	40,800	79,000	1.94

[0136]

[0137]

\* 상기 단량체 비율은 몰비를 나타낸다.

[0138]

실시예 1. 이방성 평가

[0139]

상기 방법으로 얻어진 중합체 중에서, 제조예 3 내지 제조예 8의 폴리아믹산 전구체를 유리 기판(glass plate) 상에 스핀코팅(2000rpm, 30sec)을 하고 80℃에서 2분간 건조한다. 그리고 UV 조사기를 사용하여 15mw/cm<sup>2</sup>의 빛을 2분간 조사하여 광배향을 진행하였다. 이 때, UV 램프 앞에 편광판을 놓고 진행했다. 그 후에 200℃에서 30분간 이미드화를 진행하여 화학식 1의 폴리이미드계 광배향성 중합체를 포함하는 액정 배향막을 형성하였다.

[0140]

상기의 방법으로 제작한 액정 배향막에 대해서 수직 방향(A<sub>⊥</sub>)과 수평 방향(A<sub>∥</sub>)의 흡광도(absorbance)를 측정했다. 흡광도는 UV spectrometer를 이용해서 측정했는데 UV spectrometer 앞에 편광판을 부착하여 수직 방향의 흡광도 및 수평 방향의 흡광도를 측정했다. 측정한 흡광도는 이방성을 계산하는 식((A<sub>⊥</sub> - A<sub>∥</sub>) / (A<sub>⊥</sub> + A<sub>∥</sub>))을 이용하여 계산하고 결과를 표 2에 나타냈다. 이방성은 300nm 파장에서의 빛의 흡광도를 이용했다. 표 2를 보면 측정한 중합체 모두 우수한 이방성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 비교예로서 시그마알드리치에서 판매하는 폴리비닐신나메이트를 가지고 이방성을 측정했다. 결과를 보면 폴리비닐신나메이트의 이방성은 0.001 수준의 결과를 갖는 것을 알 수가 있다 (참고문헌: 한국 공개 특허 공보 제 2011-0071599 호)

표 2

제조예 번호	단량체 종류		단량체 비율	이방성
	Dianhydride	Diamine		
제조예 3	CBDA	DA1	1:1	0.0045
제조예 4	PMDA	DA1	1:1	0.0038
제조예 5	BTDA	DA1	1:1	0.0034
제조예 6	CBDA	DA2	1:1	0.0028
제조예 7	PMDA	DA2	1:1	0.0026
제조예 8	BTDA	DA2	1:1	0.0021

[0141]

[0142] 실시예 2. 휘도 변화율

[0143] 실시예 1의 방법과 동일하게 제작한 액정 배향막을 가지고 액정 셀을 제조한 후에 액정 셀에 스트레스를 인가해서 스트레스 후의 휘도 변화를 확인했다. 제조예 3, 제조예 5, 제조예 6, 제조예 8 및 비교예 1(폴리비닐신나메이트)을 가지고 실시예 1의 방법대로 만든 액정 배향막 기판을 3 $\mu$ m의 스페이서(spacer)가 함유된 봉지제(sealant)를 이용하여 합판하고, UV로 봉지제를 경화하였다. 그리고 IPS 액정을 모세관 현상(capillary force)을 이용하여 주입하였다. 액정이 주입된 셀을 80 $^{\circ}$ C에서 20분간 안정화시키고, 셀의 위 및 아래판에 편광판을 크로스(cross)로 붙였다.

[0144] 스트레스를 인가하기 전의 휘도를 측정하기 위해서 광도계(photometer)로 액정 셀에 AC 1V의 전압에서 휘도를 측정했다. 그리고 액정 셀에 AC 5V, DC 0.5V의 스트레스를 6시간 동안 인가했다. 스트레스를 인가한 후의 휘도를 측정하기 위해서 AC 1V의 전압에서 각 액정 셀의 휘도를 측정했다. 시간에 따른 변화를 확인하려고 20분 간격으로 1시간 동안 측정을 했다. 휘도 변화율은 각 측정 시간별로 스트레스를 인가한 후의 휘도(L<sub>2</sub>)에서 스트레스를 인가하기 전의 휘도(L<sub>1</sub>)를 뺀 값을 스트레스를 인가하기 전의 휘도(L<sub>1</sub>)로 나누어서 시간에 따른 휘도 변화율을 구했다. 시간에 따른 휘도 변화율은 도 1에 나타난 바와 같다.

[0145] 도 1의 그래프를 보면 주쇄에 광반응기인 찰콘기를 가지고 있는 제조예 3, 제조예 5, 제조예 6, 제조예 8이 측쇄에 광반응기인 신나메이트기를 가지고 있는 비교예 1 보다 휘도 변화율이 낮음을 알 수 있다. 시간에 따른 휘도 변화율은 낮을수록 좋은데 그 이유는 스트레스에 의해 강제로 배열된 액정이 스트레스가 제거된 후에 원래의 위치로 빨리 돌아갈수록 휘도 변화율은 낮은 값을 갖기 때문이다. 제조예 3, 제조예 5, 제조예 6, 제조예 8이 비교예 1보다 휘도 변화율이 낮은 값을 갖는 이유는 광반응기가 주쇄에 있기 때문에 액정의 배향 안정성이 측쇄에 광반응기가 있는 비교예 1 보다 액정을 배향시키는 힘이 더 좋기 때문이다.

**도면**

**도면1**

