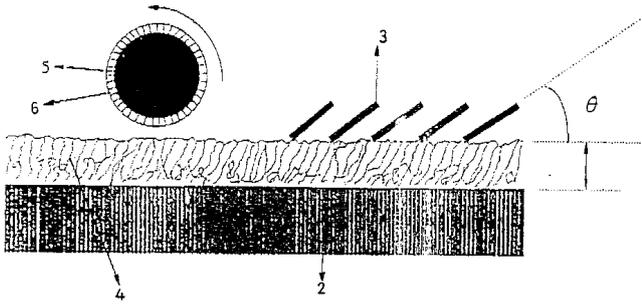




## 대표도



## 명세서

## [발명의 명칭]

시나메이트계 광중합형 액정 배향재 및 이를 이용한 액정 배향막의 제조방법

## [도면의 간단한 설명]

제1도는 종래의 TFT-LCD 셀의 러빙(rubbing)공정과 액정의 프리틸트(pretilt)각을 설명하는 개략적인 모 형태이다.

제2도는 광배향에 의한 액정배향방법을 나타낸 설명도이다.

제3도는 본 발명의 실시예에서 사용된 광배향장치 및 평가장치 구성도이다.

## \* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- |           |                  |
|-----------|------------------|
| 1 : 유리기판  | 2 : 투명한도전 유리전극   |
| 3 : 액정 분자 | 4 : 고분자 배향막      |
| 5 : 회전 롤러 | 6 : 러빙 천         |
| 7 : 편광필름  | 11 : 광중합형 액정 배향막 |

## [발명의 상세한 설명]

## [발명의 분야]

본 발명은 시나메이트계 광중합형 액정 배향재에 관한 것이다 보다 구체적으로 본 발명은 시나메이트계 감광성 고분자의 벤젠환과 그 벤젠환의 연결 고리에 액정과와의 결합력이 우수한 기능을 도입하여 고온에서의 전기광학특성이 안정화된 시나메이트계 광중합형 단일중합체 배향재 및 공중합체 배향재에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 액정 배향재를 이용하여 액정 배향막을 제조하는 방법도 포함한다.

## [발명의 배경 및 종래기술]

일반적인 액정 디스플레이는 가볍고 전력 소모가 적다는 장점을 지니고 있어서 브라운관을 대체할 수 있는 가장 경쟁력 있는 디스플레이로서 등장하고 있다. 특히 박막트랜지스터에 의해서 구동되는 박막트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시키기 때문에 액정의 응답속도가 매우 뛰어나 고품질의 동화상을 구현할 수 있으므로 현재 노트북 컴퓨터, 벽걸이형 TV 등에 점차 응용 범위를 확장해 가고 있다.

액정소자가 화상을 구현하기 위해서는 즉, 액정이 투명 도전 유리 사이에서 외부 전기장에 의해 스위칭되도록 하기 위해서는 액정과 투명 도전 유리전극 사이의 계면에서 액정을 일정 방향으로 배향시켜야만 한다. 이와 같은 액정의 배향 정도는 액정 디스플레이의 화질의 우수성을 결정짓는 가장 중요한 요소이다. 액정의 배향 정도는 프리틸트 각( $\theta$ : Pretilt Angle)에 의해서 평가 및 결정되는데, TFT-LCD의 경우에는 약  $1\sim 3^\circ$  정도의 프리틸트 각이 요구되고, STN-LCD (Super Twisted Nematic-Liquid Crystal Display)의 경우는 좀더 가파른  $5^\circ$  정도의 프리틸트 각이 요구된다.

액정분자(3)를 배향시키기 위해서는, 제1도에 도시된 바와 같이, 박막트랜지스터 층위에 배향재(4)를 도포하여 나일론, 레이온 등의 러빙 천(6)으로 문질러 주어야만 하는데, 이러한 공정을 러빙 공정(Rubbing Process)이라고 한다. 과거에는 무기 재료인 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 일정 방향으로 경사지게 진공 증착하여 사용하였으나, 이러한 방법은 증착속도가 느려 생산수율이 저조하므로 대량 생산에는 부적합하였다. 따라서 폴리이미드(Polyimide)와 같은 내열성 고분자를 배향재로 사용하여 스프인코팅 또는 프린팅 방법 등에 의해 배향제를 도포한 후 러빙하는 방법이 개발되었는데, 이러한 방법은 배향재를 빠르고 쉽게 도포할 수 있어 생산공정을 단순화하는 이점을 갖기 때문에 현재 대부분의 양산 공정에 적용되고 있다. 제1도에 도시된 바와 같이 러빙공정에 의해서 액정 분자는 배향재 표면에서 일정한 프리틸트각( $\theta$ )을 갖고 배향된다.

그러나 이상과 같이 도포된 배향재를 나일론, 레이온 등의 러빙 천(6)을 사용하여 고속 회전하는 (약 1000 rpm) 러빙 로울러(5)로 문질러 주게 되면 배향재 표면에서 발생되는 정전기로 인하여 박막트랜지스터가 손상을 입게 되고, 천에서 파생되는 먼지, 섬유 입자 등에 의해서 불량 발생되므로 생산 수율이

급격히 저하되는 단점이 있다. 따라서 최근 문지르지 않고 액정을 배향시키고자 하는 연구가 매우 활발히 진행되고 있는데, 이를 닐-러빙 공정(Non-Rubbing Process)이라고 한다.

또한 최근 액정 디스플레이가 대형화되면서 노트북 등의 사무용에서 점차 벽걸이 TV용으로의 용도가 확장됨에 따라 액정 디스플레이에 대해서는 고품위화 및 광시야각이 요구되고 있다. 액정 디스플레이의 광시야각을 달성하기 위한 방법의 하나로서 화소 한 개를 몇 개의 작은 화소로 각각 분할하는 멀티-도메인(Multi-Domain) 기술이 있다. 이러한 멀티-도메인(Multi-Domain) 화소를 제작하기 위해 기존의 러빙 공정용 배향재를 사용할 경우, 배향막 코팅, 러빙, 포토레지스트의 코팅, 노출(Exposure) 및 현상(Development), 러빙, 포토 레지스트의 제거 등의 복잡한 리소그래피 공정(Lithographic Process)이 요구되어 생산적인 측면에서 바람직하지 못하다.

이를 해결하기 위해서 광조사에 의해 광중합을 일으켜서 고분자의 배열을 유도하여 액정을 배향시키는, 제2도에 도시된 바와 같은, 광중합형 배향재를 이용한 닐-러빙 공정에 의한 배향방법이 개발되었다. 이와 같은 닐-러빙 공정(Non-Rubbing Process)의 대표적인 예가 M. Schadt 등(Jpn. J. Appl. Phys., Vol 31, 1992, 2155), Dae S. Kang 등(미국특허 제5,464,669호), Yuriy Reznikov(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)에서 발표한 광중합에 의한 광배향이다. 광배향이란 선편광된 자외선에 의해서 고분자에 결합된 감광성 그룹이 광반응을 일으키고 이 과정에서 고분자의 주쇄가 일정 방향으로 배열을 하게 됨으로써 결국 액정이 배향되는 메카니즘을 말한다. 상기 특허 및 논문에서 사용된 광배향재는 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol)에 시나메이트(Cinnamate)가 결합된 배향재로서 조사된 자외선에 의해서 시나메이트의 이중 결합이 고리화 첨가반응(Cycloaddition 반응)을 일으키는 원리를 이용하였다. 편광 방향과 일치되는 시나메이트 그룹만이 고리화 첨가반응을 일으켜 고분자 주쇄가 일차원적으로 정렬되어 액정의 배향을 유도하는 것이다. 이러한 광배향을 이용하면 비교적 단순한 공정에 의해 멀티도메인 화소를 얻을 수 있어 광시야각의 액정 디스플레이를 제조할 수 있다.

그러나 이와 같은 종래 기술상의 폴리비닐알콜에 기초한 시나메이트계 광 배향재는 열적 안정성이 너무 떨어져서, 즉 Tg (유리전이온도) 이상에서는 고분자의 연화(Softening)현상이 일어나서 고분자의 배열이 깨어지게 되어 액정 배향이 파괴되는 치명적인 단점을 지니고 있다. 또한 배향막과 액정의 말단의 물리적 결합력이 약해 단순한 외압이나 작은 온도변화에도 배향이 깨지고 원상태로 돌아오는데 많은 시간이 걸리거나 돌아오지 못하는 경우도 있다.

#### [발명의 목적]

본 발명의 목적은 닐-러빙(Non-rubbing) 공정에 의하여 액정 배향막을 제조할 수 있는 광중합형 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 액정 배향막의 제조공정상의 고온에서 전기 광학적 특성을 안정화할 수 있는 광중합형 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 액정 분자의 프리틸트 각을 향상시킬 수 있는 광중합형 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 배향재의 내열안정성을 개선시킨 광중합형 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 닐-러빙 공정에 의하여 액정 배향막을 제조하기 위한 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 TN(Twisted Nematic) 모드(mode)의 액정 디스플레이에 적용될 수 있는 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

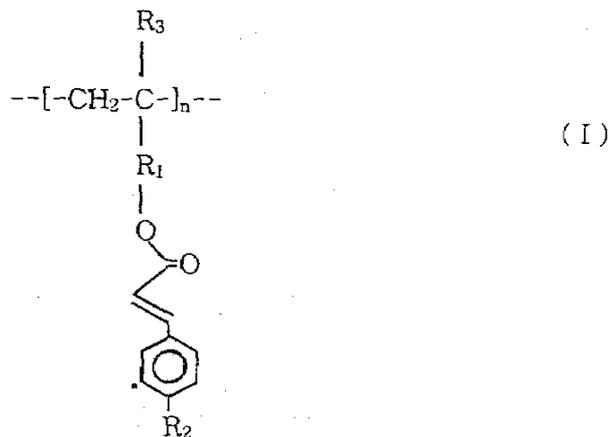
본 발명의 또 다른 목적은 IPS(In-Plane Switching) 모드(mode)의 액정 디스플레이에 적용될 수 있는 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 VA(Vertically Aligned) 모드(mode)의 액정 디스플레이에 적용될 수 있는 액정 배향재를 제공하기 위한 것이다.

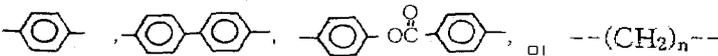
#### [발명의 요약]

본 발명의 시나메이트계 광중합형 단일중합체 배향재는 하기 일반식(1)의 구조를 갖는다.

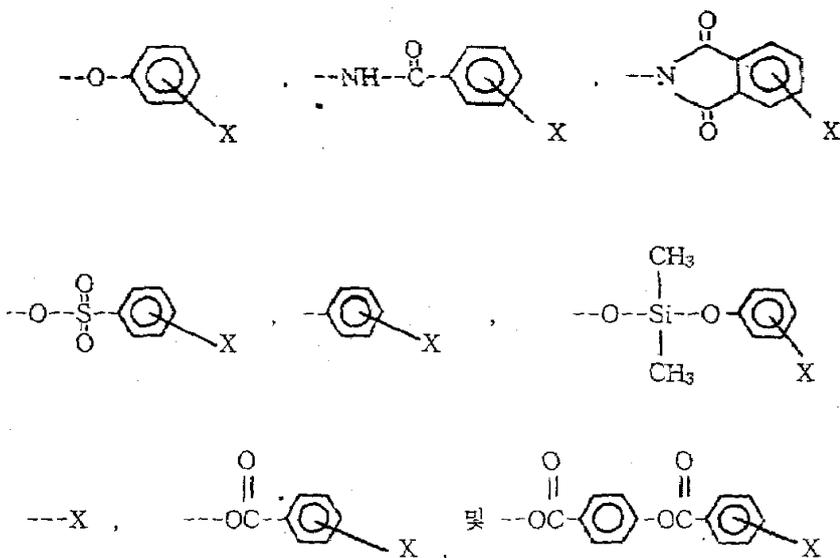
## 화학식 1



상기식에서 R<sub>1</sub>은 2가의 결합이 가능한 하기와 같이 표시되는 벤젠환 및 알킬기로 구성되는 군으로부터 선

택되는 그룹이고,  R<sub>2</sub>는 2가의 결합이 가능한 하기와 같이 표시되는 벤젠환들로 구성되는 군으로부터 선택되는 그룹이거나 직접 X로 연결되고, R<sub>3</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이다.

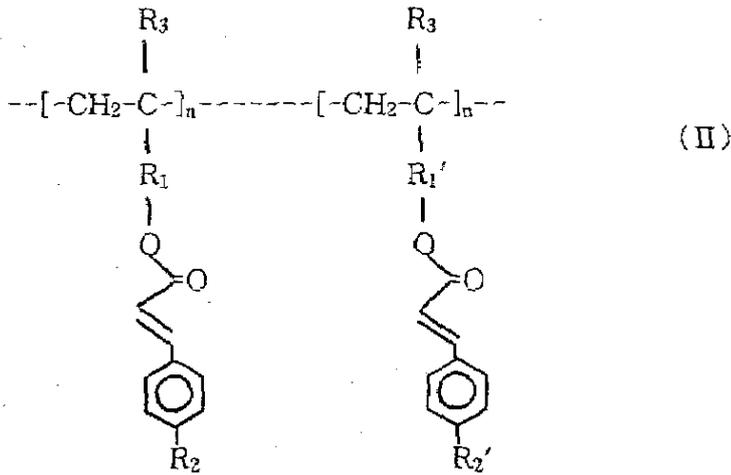
## 화학식 2



상기식에서, X는 -F, -CN, -CF<sub>3</sub>, 또는 -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>이고, n은 1~6의 정수이다.

본 발명의 다른 양상은 하기 식(II)의 구조를 갖는 시나메이트계 광중합형 공중합체 배향제를 제공하는 것이다. 이 공중합체 배향제는 주쇄에 서로 상이한 측쇄를 결합시킨 공중합형태의 배향제이다.

## 화학식 3



상기식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 상기 정의한 바와 같으며, R<sub>1</sub>과 R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>와 R<sub>2</sub>'는 서로 상이하다.

본 발명에 다른 액정 배향재는 유기 용매에 용해시키고, 그 용액을 ITO 유리기판에 도포하고, 그 도포된 배향막을 건조시키고, 그리고 편광 자외선을 배향막 표면에 조사시키는 과정에 의하여 배향막을 제조한다.

이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구체예에 대한 상세한 설명

본 발명에 따른 상기 일반식(1)의 시나메이트계 광중합형 단일중합체 배향재는 종래의 시나메이트계 광광성 고분자의 벤젠환과 그 벤젠환의 연결고리에 결합력이 우수한 기능기를 도입하여 결합시켜 내열성 및 전기광학적 특성을 개선하고, 시안기, 알킬기, 할로겐원자 또는 CF<sub>3</sub>를 도입하여 액정 분자의 프리틸트 각을 향상시킬 수 있는 신규의 시나메이트계 광광성 고분자에 관한 것이다.

본 발명은 광반응을 하는 시나메이트를 갖는 결과지에 벤젠환과 그 벤젠환의 연결고리에 여러 가지 기능기를 도입하여 배향재의 열적 안정성과 액정과 결합력을 증가시켜 고온에서의 전기-광학 특성을 향상시킨 것이다. 기존의 광배향재가 단순히 시나메이트만 갖고 있어서 광조사에 의해 배향이 일어난다 하더라도 주쇄와 결과지의 유리전이 온도가 낮아서 작은 온도 변화에도 일정 방향으로의 정렬이 깨어지고, 액정과 물리적 결합도 미약하여 작은 충격이나 환경 변화에도 액정이 이탈하게 된다. 본 발명은 광반응을 하는 시나메이트를 기본 구조로 하고 벤젠환을 도입하여 방향족의 열안정성을 지니게 함과 동시에 그 벤젠환의 연결고리에 아마이드, 이미드, 에테르등 액정과 상대 결합력이 우수한 기능을 부여한다. 또한 실록산기를 도입하는 경우에는 유리기판과의 접착력을 증가시킬 수 있다. 이러한 시스템은 단일 중합체로 쓰일 수도 있지만 각 기능기의 특성을 살려 여러비율로 배합하여 공중합체를 만들어 도포성, 접착성과 함께 열안정성, 결합성을 함께 증진시킬 수 있다. 각각의 결과지만 따로 합성을 해서 원하는 물성에 따라 조합을 이루어 단순히 주쇄의 용액과 반응을 시키기만 하면 여러 가지 공중합체를 만들 수 있는 중합상의 용이점도 있다.

본 발명의 시나메이트계 광중합형 고분자액정 배향재의 분자구조는 상기 일반식(1) 및 (II)에 도시된 바와 같이 매우 강직한 벤젠환 구조가 기능기에 의해서 연결되고 벤젠환의 한쪽 끝은 극성이 큰 할로겐 특히 플루오르 원소가 결합되고 다른 쪽 끝은 알킬기의 스페이서로 되어 있으며 이들 스페이서에 시나메이트의 이중 결합이 도입된 독특한 구조로 되어 있다. 특히 플루오르 원소는 저분자 액정과 상호작용이 매우 우수하여 액정의 배향력을 증가시키는 역할을 한다.

본 발명에 따른 시나메이트계 광광성 고분자는 그 분자량이 1000~100,000의 범위인 것이 유용하며, 더욱 바람직하기로는 20,000 이상의 분자량을 갖는 것이 좋다. 상기 고분자의 분자량이 증가할수록 배향재의 내열성은 약간씩 증가하나 용해도가 감소하여 ITO 유리기판에서의 도포성이 극도로 저하되므로, 상기 고분자의 선택시에는 내열성과 도포성을 동시에 고려해야만 하는데, 약 20,000 이상의 범위를 갖는 고분자가 상기 두 가지 성질을 모두 만족시키기 때문에 바람직하다.

본 발명에 따른 액정 배향재는 유기 용매에 용해시켜 배향재가 0.5~2 중량%의 농도를 유지하고 점도를 30~50 cps로 유지한다. 여기서 사용될 수 있는 유기 용매로는 클로로벤젠, N-메틸피롤리돈, 디메틸설펠사이드, 디메틸포름아마이드, 톨루엔, 클로로포름, 감마부티로락톤, 메톡시에탄올, 테트라히드로퓨란 등이 있다.

유기 용매에 용해된 액정 배향재 용액은 ITO 유리기판에 500~1,000Å의 두께로 도포하여 배향막을 형성한다. ITO 유리기판에 배향재 용액을 도포하는 방법으로는 스프인코팅 방법과 프린팅 방법이 있다.

ITO 유리기판에 도포된 배향막은 약 140°C에서 30분간 건조시킨다.

건조된 액정 배향막은 1KW 세기의 UV 램프를 이용하여 폴라라이저를 이용해서 선편광시킨 편광 자외선을

그 표면에 45° 각도로 약 10분~20분간 조사시킨다.

액정 디스플레이는 TN(twisted Nematic) 모드, IPS 모드 및 VA 모드가 있다. 이들은 액정의 종류, 액정의 초기 배향, TFT 구조, 편광필름, 액정의 구동방식 등이 서로 다르다. 종래의 TN 모드는 액정의 초기 배향이 90°로 Twist되어 있고, 전기장의 방향이 상하기판의 사이에 형성되는 반면, IPS 모드는 액정의 초기 배향이 수평 배향을 이루고 전기장의 방향이 액정층에 평행을 이룬다. TN 모드는 전기장에 의해 액정이 움직이는 방향이 특정한 방향으로 일어서는 형태이므로 각 방향 관찰자가 보는 굴절율의 차이가 달라 시야각이 좁다. IPS 모드에 있어서는 액정 분자가 기판과 평행한 면내에서 회전하므로 거시적으로 관찰되는 액정의 굴절율의 차이가 TN 모드에 비해 작고, 수직 단면내에 액정의 회전방향이 반대가 되는 두가지의 액정층이 존재하므로 액정 셀(Cell)을 통과하는 빛의 위상차가 보상되어 넓은 시야각을 구현할 수 있다. 그러나 러빙 공정을 IPS 모드에 적용시킬 때는 몇 가지 반드시 극복해야될 문제점이 있다. 첫째로, 광 리크(leak) 현상으로 하판의 전극으로 인하여 배향막을 도포한 후 전극 주위의 단차면에서는 러빙시 배향이 제대로 이루어지지 않아 액정배열이 불균일하게 되고 셀을 만들었을 때 빛이 새게 된다. 이것을 상판의 컬러필터 공정단계에서 블랙 매트릭스(Black Matrix)로 막는데 이 때문에 개구율이 떨어져 전반적으로 휘도와 대비비가 저하되는 문제점이 발생한다. 둘째로 응답시간(Response Time)이 늦다는 것이다. 여러 가지 원인이 있겠으나 액정이 수평으로 움직이는 배향막과의 상호작용(interaction)이 응답시간의 측면에서는 IPS 모드가 TN 모드보다는 불리한 것도 원인의 하나이다. 셋째는 TN 모드에서와는 달리 IPS 모드에서 배향재 및 액정의 상호작용과 셀 구조 자체의 문제로 잔상현상이 심하게 발생한다는 것이다.

본 발명의 액정 배향재는 IPS 모드에 적용할 수 있다. 즉 본 발명에서는 본 발명의 액정 배향재를 IPS 모드에 적용하고 배향막을 낸-러빙 공정에 의하여 제조함으로써 광시야각을 갖고, 광리크 및 잔상현상을 줄이며, 응답시간을 단축시킨 디스플레이를 제조할 수 있다.

VA 모드는 전하를 주지 않는 초기 상태에서 액정이 수직으로 배열되어 Normally Black이 되어 기존의 TN 모드보다 Contrast Ratio가 높고 시야각이 우수하여 최근 들어 주목을 받고 있는 새로운 작동 모드이다. 이 모드는 IPS 모드처럼 기존의 공정을 완전히 바꾸어야 하는 단점이 없으며 단지 액정과 배향막만 교체하면 되는 상업적 이점도 있다. 그러나 광시야각 확보가 액정화면의 최대 관심사인 현시점에서 VA 모드가 IPS 모드보다는 광시야각에서는 조금 뒤지는 것이 일반적인 결론이다. VA 모드는 폴리이미드를 이용한 러빙 공정으로는 멀티-도메인(Multi-domain)을 적용할 수가 없으므로, VA 모드에 광중합형 배향재를 사용하여 멀티-도메인(Multi-domain)을 접목시키면 향후 실용화 가능성이 높은 작동 모드가 될 것이다.

본 발명의 액정 배향재는 TN, IPS 및 VA 모드에 적용할 수 있다. 즉 본 발명에서는 본 발명의 액정 배향재를 TN, IPS 및 VA 모드에 적용하고 배향막을 낸-러빙 공정에 의하여 제조함으로써 광시야각을 갖는 디스플레이를 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 액정 배향재는 액정 배향막을 제조하는 공정상의 고온에서 전기광학적 특성을 안정화할 수 있고, 액정 분자의 프리틸트 각을 향상시킬 수 있으며, 배향재의 내열성을 개선시킬 수 있는 광중합형 액정 배향재를 제공할 수 있으며, 이 배향재를 이용하여 낸-러빙 공정에 의하여 액정 배향막을 제조할 수 있는 발명의 효과를 갖는다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 기재될 뿐이며 본 발명의 보호범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[실시예]

[실시예 1: TN 모드 적용]

[1] 시나메이트를 갖는 결과지-1의 합성 ]

파라아미노시나믹산하이드로클로라이드 0.1몰(19.96g)을 디메틸아세타아마이드 100ml와 피리딘 30ml에 녹이고 0°C에서 파라플루오르벤조일클로라이드 0.1몰(15.86g)를 서서히 적하시키면서 강하게 교반하였다. 상온에서 약 5시간을 더 반응시키고 묽은 염산으로 pH=6~7로 중화시켰다. 얻어진 고체상의 중간체를 여과시키고 물로 철저히 세척하였다. 진공하에서 철저히 건조시킨 후, 디메틸아세타아마이드 10%와 물 90%에서 재결정시켜 N-(파라플루오르벤조일)-파라-아미노시나믹산을 수율 90%로 수득하였다. 티오닐클로라이드를 1.2당량을 넣고 메틸렌클로라이드를 약 50ml 첨가한 후 상온에서 투명한 용액이 얻어질 때까지 반응시켰다. 반응 후, 용매와 티오닐클로라이드를 진공 하에서 제거하고 철저히 건조시켜서 N-(파라플루오르벤조일)-파라-아미노시나믹산하이드로클로라이드를 수득하였다.

[2] 시나메이트를 갖는 광배향재-1의 합성 ]

분자량 22,000의 폴리히드록시스티렌을 테트라히드로퓨란(히드록시기가 1당량 함유)에 녹여서 트리메틸아민을 1당량 첨가하였다. 상기에서 합성된 N-9파라플루오르벤조일)-파라-아미노시나믹산하이드로클로라이드 1당량을 메틸렌클로라이드에 녹여서 상온에서 상기 고분자용액에 서서히 적하하면서 반응시켰다. 약 24시간을 반응시킨 후 메탄올에 반응물을 적가하여 침전시켰다. 수득된 침전물을 여과하고 물과 메탄올로 철저히 세척하여 고진공하에서 건조시켜 폴리히드록시스티렌-*p*-플루오르벤조일아미노시나메이트(이하 광배향재-1)를 수득하였다.

[(3) 액정 디스플레이 셀의 제작]

수득된 광배향재-1의 광배향재를 1wt% 농도로 디메틸아세타아마이드에 용해시켰다. 이를 투명전극이 도포된 4cm×4cm 크기의 철저히 세척된 유리 기판 위에 3,000 rpm의 속도로 스핀코팅하였다. 코팅된 유리기판을 140°C에서 약 30분간 건조시켜 파라클로로벤젠을 제거하고, 1kw의 수은등 램프의 자외광을 유리기판과 45°의 각도로 15분간 1회 조사하여 시나메이트기를 광반응시켜, 고분자액정 배향막을 제조하였다. 이 때 사용된 광중합 및 평가 장치는 제3도에 도시된 것을 이용하였다. 광반응된 2 개의 유리기판을 에폭시 접착제를 이용하여 상하간에 두께 5μm로 접착시키고, 접착된 셀에 독일 머크사의 MLC-6043 액정을 등방성 온도에서 모세관 현상을 이용하여 주입하여 고분자 액정 디스플레이 셀을 제조하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 디스플레이 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

## [실시예 2: TN 모드 적용2]

## [(1) 시나메이트를 갖는 결가지-2의 합성]

파라아미노시나믹산하이드로클로라이드 0.1몰을 디메틸아세타마이드 100ml에 용해시키고 아이소퀴놀린 0.1몰을 첨가하고 상온에서 4-플루오르프탈릭안하이드라이드를 첨가하였다. 160℃에서 10시간 반응시킨 후 물에 부어서 고체상의 중간체를 얻고 추가로 물로 더 세척하였다. 진공하에서 완전히 건조시킨 후, 디메틸아세타마이드에서 재결정시켜 파라(파라-플루오르프탈이미드)-시나믹산을 수율 90%로 수득하였다. 티오닐클로라이드 1.2당량을 넣고 메틸렌클로라이드를 약 50ml 첨가한 후 상온에서 투명한 용액이 얻어질 때까지 반응시켰다. 반응 후, 용매와 티오닐클로라이드를 진공하에서 제거하고 철저히 건조시켜 파라(파라-플루오르프탈이미드)-시나모일클로라이드를 수득하였다.

## [(2) 시나메이트를 갖는 광배향재-2의 합성]

분자량 22,000의 폴리히드록시스티렌을 테트라히드로퓨란(히드록시가 1당량 함유)에 녹여서 트리에틸아민을 1당량 첨가하였다. 단계 (1)에서 합성된 파라(파라-플루오르프탈이미드)-시나모일클로라이드 1당량을 메틸렌클로라이드에 녹여서 상온에서 상기 고분자용액에 서서히 첨가시키면서 반응시켰다. 수득된 침전물을 여과하고 물과 에탄올로 철저히 세척하여 고진공하에서 건조시켜 폴리히드록시스티렌-파라-플루오르프탈이미드-파라-시나메이트(이하 광배향재-2)를 수득하였다.

## [(3) 액정 디스플레이 셀의 제작]

이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 액정 디스플레이 셀을 제조하고, 그의 전기-광학 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

## [비교실시예 1: 러빙공정에 의한 폴리이미드 배향막의 제조]

일본 합성고무사의 폴리이미드 제품인 JSR AL-3046을 투명전극이 도포된 유리기판 위에 3000rpm으로 스핀 코팅하여 두께 약 800Å으로 도포하였다. 도포 후, 가열판을 사용하여 200℃에서 1시간 건조시켰다. 지름 10cm의 로울러에 레이온을 감아서 1000rpm의 속도로 폴리이미드 표면을 1회 러빙하였다. 레이온 천과 폴리이미드 배향막의 접촉강도는 레이온 천이 배향막 표면과 접촉이 이루어진 순간에 고정시키도록 하였다. 러빙된 상하 유리기판을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 접촉시켜 두께 5μm의 액정 디스플레이 셀을 제작하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 디스플레이 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하고 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

## [비교실시예 2: 폴리히드록시스티렌플루오르시나메이트(광배향재-기준)의 합성 및 액정 디스플레이 셀의 제작]

플루오르시나모일클로라이드 0.1몰(15.86g)을 건조된 메틸렌클로라이드 100ml에 용해시켰다. 분자량 22,000의 폴리히드록시스티렌을 테트라히드로퓨란에 녹이고(히드록시 당량이 0.1몰이 되도록 한다.) 트리에틸아민 0.1몰을 첨가하였다. 0℃하에서 상기의 클로라이드 용액을 서서히 첨가시키면서 반응시키고, 반응 후 반응물을 메탄올에 떨어뜨려 주면서 침전물을 형성시켰다. 침전물을 여과하여 메탄올로 철저히 세척하고 고진공하에서 건조하여 폴리히드록시스티렌플루오르시나메이트를 합성하였다. 그 다음으로 실시예 1에서와 동일한 방법으로 접촉시켜 두께 5μm의 액정 디스플레이 셀을 제작하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 디스플레이 셀이 전기-광학 특성을 측정 평가하고 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

[표 1]

구분		실시예 1	실시예 2	비교실시예 1	비교실시예 2
전압(V)/ 광투과도(%)	V <sub>90%</sub>	1.20	1.20	1.6~1.7	1.29
	V <sub>50%</sub>	1.80	1.70	2.1~2.2	1.74
	V <sub>10%</sub>	2.40	2.40	2.8~2.9	2.44
응답속도 (msec)	T <sub>on</sub> *	9.0	9.0	9~10	8.0
	T <sub>off</sub> **	18.5	17.5	23	16.0
정면 콘트라스트비		950	980	500~1000	250
시야각 (°)	±X	54°	55°	50°	55~60°
	-Y	60°	60°	55°	60°
	-Y	30°	30°	20~25°	31°
전압 유지율(%)		80	84	≥95	74
프리틸트 각(°)	20℃	5°	4°	3~4°	1~5°
	60℃	2°	2°	2~3°	1°
	140℃	≪1°	≪1°	≪1°	≪1°

\* T<sub>on</sub>: 전압 인가시 액정이 일어나는 시간(rising time)

\*\* T<sub>off</sub>: 전압을 뺐을때 액정이 원상태로 돌아가는 시간

## 전기 광학 특성 평가 방법

※ 전압/광투과도(%) 및 콘트라스트비 : LCD-5000을 사용하여 측정하였다.

※ 전압유지율 : VHR을 사용하여 측정하였다.

※ 프리틸트각 : TBA를 사용하여 측정하였다.

상기 표 1을 통해서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 시나메이트계 광중합형 액정 배향재에 의해 제조되는 액정 디스플레이 셀은 광배향을 이용하기 때문에 단순 공정에 의해 멀티도메인 화소를 얻을 수 있으면서도 130℃ 이상의 고온에서의 프리틸트 각 및 전압 유지율이 우수하고 시야각, 광투과도 및 응답 속도가 현저하게 향상되어 고화질, 광시야각이 요구되는 액정 디스플레이 장치에 응용될 수 있다.

### [실시예 3: IPS 모드 적용]

#### [(1) 시나메이트를 갖는 메조겐의 합성]

파라히드록시시나믹산 0.1몰(16.42g)을 나트륨히드록시드 0.2몰(8g)을 녹인 물 100ml와 디메틸술폭시드 100ml에 녹이고 0℃에서 파라플루오르벤조일클로라이드 0.1몰(15.86g)을 서서히 적하시키면서 강하게 교반하였다. 상온에서 약 2시간을 더 반응시키고 묽은 염산으로 pH=6~7로 중화시켜 수득된 고체상의 중간체를 여과하고 물로 철저히 세척하였다. 진공하에서 완전히 건조시킨 후, 에탄올에서 재결정시켜 파라플루오르벤조일옥시시나믹산을 수율 90%로 수득하였다. 티오닐클로라이드 1.2당량을 넣고 메틸렌클로라이드를 약 50ml 첨가한 후 상온에서 투명한 용액이 얻어질 때까지 반응 후, 용매와 티오닐클로라이드를 진공하에서 제거하고 철저히 건조시켜서 파라플루오르벤조일시나모일클로라이드를 수득하였다.

#### [(2) 시나메이트를 갖는 광배향재의 합성]

분자량 22,000의 폴리히드록시스티렌을 테트라히드로퓨란(히드록시기가 1당량 함유에 녹여서 트리에틸아민을 1당량 첨가하였다. 단계 1에서 합성된 파라플루오르벤조일시나모일클로라이드 1당량을 메틸렌클로라이드에 녹여서 상온에서 상기 고분자용액에 서서히 적하하면서 반응시켰다. 약 24시간을 반응시킨 후 메탄올에 반응물을 적하하여 침전시켰다. 수득된 침전물을 여과하고 물과 메탄올로 철저히 세척하여 고진공하에서 건조시켜 폴리히드록시스티렌-*p*-플루오르벤조일옥시시나메이트(이하 광배향재라 한다)를 수득하였다.

#### [(3) 광배향 IPS Mode 디스플레이 셀의 제작]

수득된 광배향재 1wt% 농도로 클로로벤젠에 용해시켰다. 이를 투명 전극이 도포된 철저히 세척된 유리 기판 위에 3,000 rpm의 속도로 스핀코팅하였다. 코팅된 유리기판을 140℃에서 약 30분간 건조시켜 클로로벤젠을 제거하고, 1KW의 램프의 자외광을 유리기판과 수직으로 5~20분간 1회 조사하여 시나메이트기를 광반응시켜, 액정배향막을 제조하였다. 광반응된 2매의 유리 기판을 에폭시 접착제를 이용하여 상하간에 두께 5μm로 접착시키고, 접착된 셀에 독일 머크사의 IPS용 액정을 등방상 온도에서 모세관 현상을 이용하여 주입하여 광배향 IPS Mode 디스플레이 셀을 제조하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 디스플레이 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

#### [비교실시예 3: 러빙 공정에 의한 폴리이미드 IPS Mode 테스트 셀의 제작]

일본 합성고무사의 폴리이미드 제품인 JSR AL-3046을 투명전극이 도포된 유리판 위에 3000rpm으로 스핀 코팅하여 두께 약 800 Å으로 도포하였다. 도포 후 가열판을 사용하여 200℃에서 1시간 건조시켰다. 지름 10cm의 롤러에 레이온을 감아서 1000 rpm의 속도로 폴리이미드 표면을 1회 러빙하였다. 레이온천과 폴리이미드 배향막의 접촉강도는 레이온천이 배향막 표면과 접촉이 이루어진 순간에 고정시키도록 하였다. 러빙된 상하 유리기판을 실시예에서와 동일한 방법으로 접착시켜 두께 5μm의 러빙공정에 의한 폴리이미드 IPS Mode 디스플레이 셀을 제작하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정디스플레이 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하고 그 결과를 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[표 2]

측정항목		실시예 3	비교실시예 3
Contrast Ratio		76.0	74.3
휘도(od/cm <sup>2</sup> )	Black	1.13	1.06
	White	85.6	79.1
Viewing Angle(C/R 기준)		all > 60deg	all > 60deg
Gray Inversion Angle		all > 60deg	all > 60deg
Color Reproduction(%)		59.3	59.4
Variation (13 points)	Black	1.4	1.4
	White	1.1	1.1
	C/R	1.4	1.3
Response Time (msec)	Ton	22.0	37.2
	Toff	27.6	32.2
	Ttotal	49.6	69.4
Image Sticking		30분 후 전면	5분 후 전면

상기 표 2을 통해서 확인되는 바와 같이 시나메이트계 광중합형 배향재를 IPS Mode에 적용하면 광시야각 확보와 공정단순화를 이루어 고품위의 액정 디스플레이(LCD) 장치에 응용될 수 있다.

#### [실시예 4 : VA 모드 적용]

##### [(1) 시나메이트를 갖는 메조겐의 합성]

파라히드록시시나믹산 0.1몰(16.42g)을 나트륨히드록시드 0.2몰(8g)을 녹인 물 100ml와 디메틸술폭시드 100ml에 녹이고 0℃에서 파라플루오르벤조일클로라이드 0.1몰(15.86g)을 서서히 적하시키면서 강하게 교반하였다. 상온에서 약 2시간을 더 반응시키고 묽은 염산으로 pH=6~7로 중화시켜 수득된 고체산의 중간체를 여과하고 물로 천천히 세척하였다. 진공하에서 완전히 건조시킨 후, 에탄올에서 재결정시켜 파라플루오르벤조일옥시시나믹산을 수율 90%로 수득하였다. 티오닐클로라이드 1.2당량을 넣고 메틸렌클로라이드를 약 50ml 첨가한 후 상온에서 투명한 용액이 얻어질 때까지 반응시켰다. 반응 후, 용매와 티오닐클로라이드를 진공하에서 제거하고 철저히 건조시켜서 파라플루오르벤조일시나모일클로라이드를 수득하였다.

##### [(2) 시나메이트를 갖는 광배향재의 합성]

분자량 22,000의 폴리히드록시스티렌을 테트라히드로퓨란(히드록시기가 1당량 함유)에 녹여서 트리메틸아민을 1당량 첨가하였다. 단계 1에서 합성된 파라플루오르벤조일시나모일클로라이드 1당량을 메틸렌클로라이드에 녹여서 상온에서 상기 고분자용액에 서서히 적하하면서 반응시켰다. 약 24시간을 반응시킨 후 메탄올에 반응물을 저하하여 침전시켰다. 수득된 침전물을 여과하고 물과 메탄올로 철저히 세척하여 고진공하에서 건조시켜 폴리히드록시스티렌-*p*-플루오르벤조일옥시시나메이트(이하 광배향재라 한다)를 수득하였다.

##### [(3) 광배향 VA Mode 디스플레이 셀의 제작]

수득된 광배향재를 1wt% 농도로 클로로벤젠에 용해시켰다. 이를 투명 전극이 도포된 철저히 세척된 유리기판 위에 3,000 rpm의 속도로 스핀코팅하였다. 코팅된 유리기판을 140℃에서 약 30분간 건조시켜 클로로벤젠을 제거하고, 1KW의 램프의 자외광을 유리기판과 약 40℃ 도의 각도로 5분에서 20분간 1회 조사하여 시나메이트기를 광반응시켜, 액정 배향막을 제조하였다. 광반응된 2매의 유리기판을 에폭시 접착제를 이용하여 상하간에 두께 5 $\mu$ m로 접착시키고, 접착된 셀에 독일 머크사의 VA용 액정을 등방상 온도에서 모세관 현상을 이용하여 주입하여 광배향 VA Mode 테스트 셀을 제조하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 테스트 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

##### [비교실시예 4: 러빙 공정에 의한 폴리이미드 VA Mode 테스트 셀의 제작]

일본 합성고무사의 VA용 Polyimide 제품을 투명전극이 도포된 유리판 위에 3000rpm으로 스핀 코팅하여 두께 약 800Å으로 도포하였다. 도포 후 가열판을 사용하여 200℃에서 1시간 건조시켰다. 지름 10cm의 폴로에 레이온을 감아서 1000rpm의 속도로 Polyimide 표면을 1회 러빙하였다. 레이온천과 Polyimide 배향막의 접촉강도는 레이온천이 배향막 표면과 접촉이 이루어진 순간에 고정시키도록 하였다. Rubbing된 상하 유리기판을 실시예에서와 동일한 방법으로 접착시켜 두께 5 $\mu$ m의 러빙공정에 의한 폴리이미드 VA Mode 테스트 셀을 제작하였다. 상온으로 온도를 낮추어 액정 테스트 셀의 전기-광학 특성을 측정 평가하고 그 결과를 하기 표 3에 함께 나타내었다.

[표 3]

측정항목		실시예 4	비교실시예 4
Contrast Ratio		527	518
휘도(od/cm <sup>2</sup> )	Black	1.13	1.02
	White	595.5	528.4
Viewing Angle(C/R 기준)		상, 좌우 67° 하 38°	상, 좌우 67° 하 38°
Color Reproduction(%)		62.3	63.4
Variation (13 points)	Black	17	18
	White	1.3	1.2
	C/R	1.6	1.5
Response Time (msec)	Ton	33.2	31.2
	Toff	10.4	9.2
	T <sup>*</sup> total	43.6	40.4

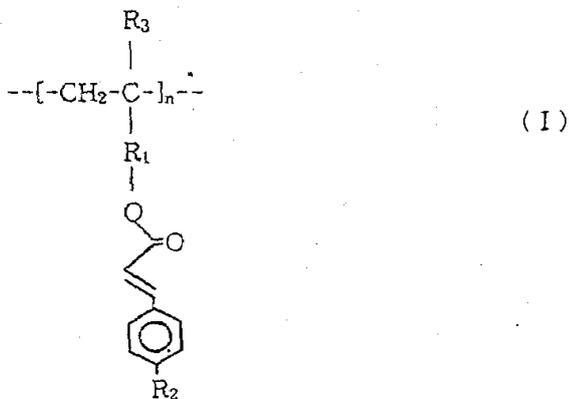
상기 표 3을 통해서 확인되는 바와 같이 시나메이트계 광중합형 배향재를 VA Mode에 적용하면 광시야각 확보와 공정단순화를 이루어 고품위의 액정 디스플레이(LCD) 장치에 응용될 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것을 볼 수 있다.

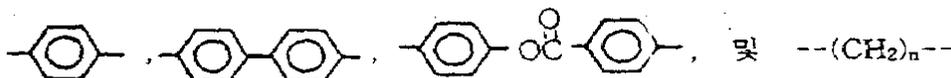
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

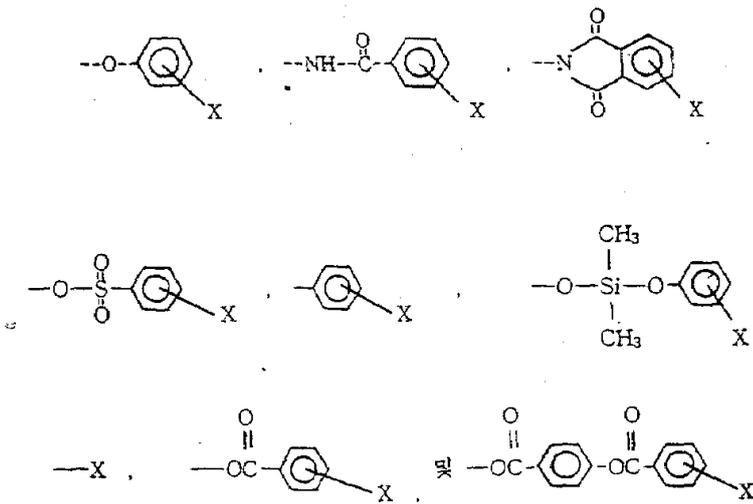
하기 일반식 (I)으로 표시되는 시나메이트계 광중합형 단일중합체 배향재 화합물:



상기식에서 R<sub>1</sub>은 2가의 결합이 가능한 하기와 같이 표시되는 벤젠환 및 알킬기로 구성되는 군으로부터 선택되는 그룹이고,



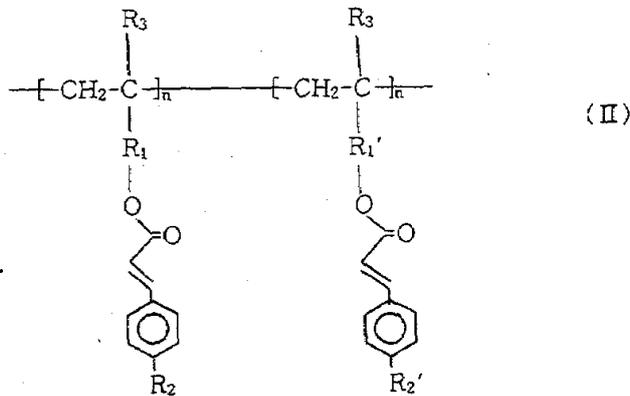
결합이 가능한 하기와 같이 표시되는 벤젠환들로 구성되는 군으로부터 선택되는 그룹이거나 직접 X로 연결되고, R<sub>3</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이며, R<sub>2</sub>는 2가의 직접 X로 연결



상기식에서, X는 -F, -CN, -CF<sub>3</sub>, 또는 -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>이고, n은 1~6의 정수임.

#### 청구항 2

하기 일반식(II)으로 표시되는 시나메이트계 감광기를 갖는 광중합형 공중합체 배향재 화합물;



상기식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 제1항에서 정의한 바와 같으며, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 상이함.

#### 청구항 3

제1항의 광중합형 단일중합체 배향재를 유기용매에 용해시키고; 상기 용액을 ITO 유리기판에 도포하고; 상기 도포된 배향막을 건조시키고; 그리고 상기 건조된 배향막의 표면에 편광 자외선을 조사시키는; 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기용매는 클로로벤젠, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 톨루엔, 클로로포름, 감마부티로락톤, 2-메톡시에탄올 및 테트라히드로퓨란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 도포단계는 스프인 코팅 방법 또는 프린팅 방법에 의하여 행해지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 유기용매에 용해된 액정 배향재 용액은 농도가 0.5~2중량%이고 점도가 30~50 cps 인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 7

제3항에 있어서, 상기 건조단계는 140℃에서 30분간 건조시키는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 8

제3항에 있어서, 상기 편광 자외선의 조사 단계는 1 KW 세기의 UV램프를 이용하여 폴라라이저로 선편광된 편광 자외선을 45° 로 10~20분간 조사시키는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 액정 배향재는 분자량이 1,000~100,000의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 화합물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 액정 배향재는 분자량이 20,000~100,000의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 화합물.

#### 청구항 11

제2항의 광중합형 공중합체 배향재를 유기용매에 용해시키고; 상기 용액을 ITO 유리기관에 도포하고; 상기 도포된 배향막을 건조시키고; 그리고 상기 건조된 배향막의 표면에 편광 자외선을 조사시키는; 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유기용매는 클로로벤젠, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 톨루엔, 클로로포름, 감마부티로락톤, 2-메톡시에탄올 및 테트라히드로퓨란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 도포단계는 스핀 코팅 방법 또는 프린팅 방법에 의하여 행해지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 유기용매에 용해된 액정 배향재 용액은 농도가 0.5~2 중량%이고 점도가 30~50 cps인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 15

제11항에 있어서, 상기 건조단계는 140°C에서 30분간 건조시키는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 16

제11항에 있어서, 상기 편광 자외선의 조사 단계는 1 KW 세기의 UV램프를 이용하여 폴라라이저로 선편광된 편광 자외선을 45° 로 10~20분간 조사시키는 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 17

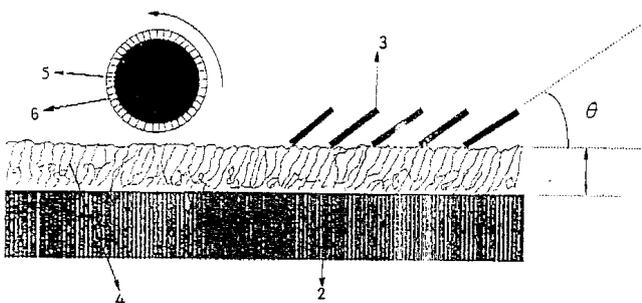
제3항에 있어서, 상기 배향막의 두께가 500~1,000 Å의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

#### 청구항 18

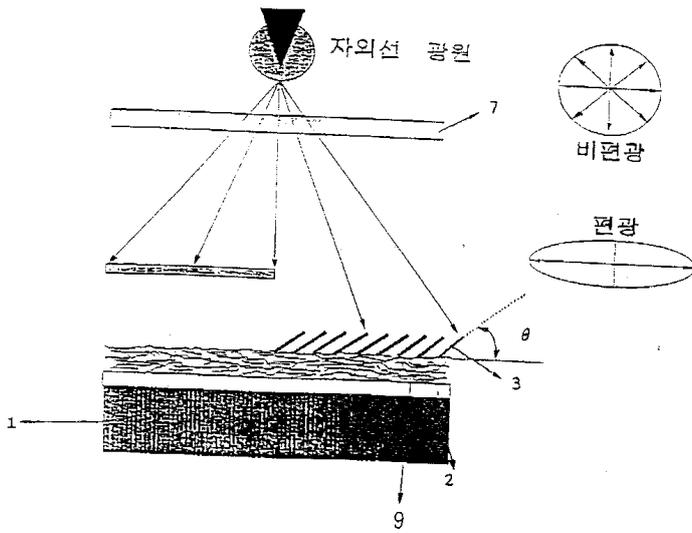
제11항에 있어서, 상기 배향막의 두께가 500~1,000 Å의 범위인 것을 특징으로 하는 액정 배향막의 제조방법.

### 도면

도면1



도면2



도면3

