



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월31일
 (11) 등록번호 10-1912630
 (24) 등록일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
 C08L 79/08 (2006.01) C09K 19/56 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0122931
 (22) 출원일자 2011년11월23일
 심사청구일자 2016년11월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0057153
 (43) 공개일자 2013년05월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 W02011010635 A1*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 삼성디스플레이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
 (72) 발명자
 정승연
 충청남도 아산시 탕정면 삼성로 181 (주)탕정사업
 장 (명암리, 삼성디스플레이(주)아산캠퍼스)
 이택준
 경기도 화성시 동탄문화센터로 75, 럭스동 1802호
 (반송동, 서해더블루)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이권주

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 차건숙

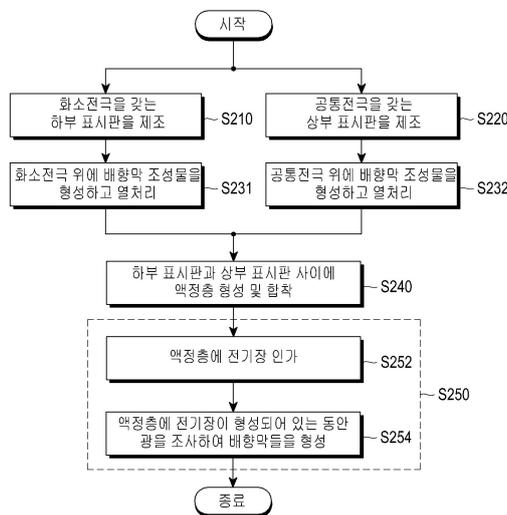
(54) 발명의 명칭 **액정표시장치, 배향막 및 이들을 제조하는 방법들**

(57) 요약

본 발명은 액정표시장치, 배향막 및 이들을 제조하는 방법들에 관한 것이다.

상기 배향막은 기판 상에 제1 주쇄를 형성하는 제1 물질 및 제2 주쇄를 형성하는 제2 물질을 포함하고, 상기 제1 물질은 광경화제들과 결합되고, 상기 제2 물질은 수직배향기들과 결합되며, 상기 광경화제들은 서로 가교결합하여 상기 기판에 대해 선경사각으로 기울어지게 배열되고, 상기 수직배향기들은 상기 기판에 대해 실질적으로 수직으로 배열되고, 및 상기 제1 물질과 상기 제2 물질이 서로 다른 것을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

공태진

경기도 부천시 장말로 71 1512동 503호 (상동, 한아
름아파트)

김민수

서울특별시 중랑구 면목로37길 57 302동 703호 (면
목동, 두산아파트)

남승욱

충청남도 천안시 서북구 월봉4로 140-9 104동 401
호 (쌍용동, 청솔1차아파트)

박경호

부산광역시 사상구 백양대로 846 1동 606호 (모라
동, 무학아파트)

(56) 선행기술조사문헌

US20020188075 A1*

KR1020110021588 A*

US20100187001 A1*

US20090325453 A1*

W02008117615 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 제1 주쇄를 형성하는 제1 물질 및 제2 주쇄를 형성하는 제2 물질을 포함하고,
상기 제1 물질은 광경화제들과 결합되고, 상기 제2 물질은 수직배향기들과 결합되며,
상기 광경화제들은 서로 가교결합하여 상기 기관에 대해 선경사각으로 기울어지게 배열되고,
상기 수직배향기들은 상기 기관에 대해 실질적으로 수직으로 배열되고,
상기 제1 물질과 상기 제2 물질이 서로 다르고,
상기 제1 물질은 소수성을 갖는 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 물질은 친수성을 갖는 폴리이미드를 포함하고,
가교제는 상기 광경화제들과 폴리이미드와 결합됨을 특징으로 하는 배향막.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 배향막의 두께 방향에 따라 상기 제1 물질과 상기 제2 물질의 상대적인 양은 점차적으로 다름을 특징으로 하는 배향막.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

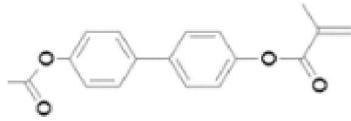
청구항 10

제1항에 있어서,
상기 광경화제들의 각각은 광에 의해 가교결합된 광반응기 부분과 스페이서 부분을 포함하고, 상기 스페이서 부분은 고리화합물을 포함함을 특징으로 하는 배향막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 광경화제들은 아래 구조식을 포함함을 특징으로 하는 배향막.



청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

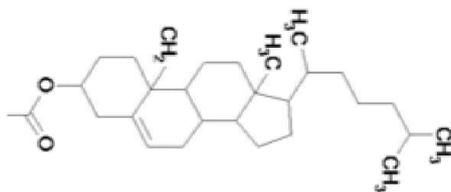
청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 수직배향기들은 아래 구조식을 포함함을 특징으로 하는 배향막.



청구항 17

삭제

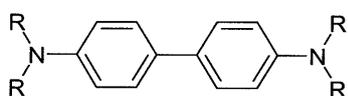
청구항 18

삭제

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 가교제는 아래 구조식을 포함함을 특징으로 하는 배향막.



여기서, R은 에폭시기(epoxy group), 아크릴레이트(acrylate), 메타크릴레이트(methacrylate) 또는 0일 수 있다.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 수직배향기와 상기 광경화제가 분포한 배향기능층에 가까운 부분에는 상기 제1 물질이 상기 제2 물질보다 많고, 상기 배향기능층에서 먼 부분일 수록 상기 제2 물질이 상기 제1 물질보다 많이 분포함을 특징으로 하는 배향막.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정표시장치, 배향막 및 이들을 제조하는 방법들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 액정표시장치는 액정층의 특성에 따라 트위스티드 네마틱형, 수평 전개형, 또는 수직 배향형 등으로 구분된다. PVA(patterned vertically aligned) 모드는 수직 배향형으로서 넓은 시야각을 구현하기 위해 개발되었다. 한편, PVA 모드의 측면 시인성을 더욱 개선하기 위해 미세 슬릿들(micro-slit) 모드 또는 SVA(super vertical alignment) 모드가 개발되었다. 또한 SVA 모드에서는 액정분자들을 배향하기 위해 액정층에 있는 반응성 메조겐이 존재한다. 액정층에 포함된 반응성 메조겐은 광에 의해 경화되어 액정분자들을 선경사지게 한다. 광에 의해 경화되지 않은 메조겐, 즉 미경화된 반응성 메조겐은 액정표시장치에서 다양한 불량을 발생시킬 수 있다. 미경화된 반응성 메조겐을 감소시키기 위해, 반응성 메조겐과 유사한 기능을 갖는 광경화제를 포함한 배향막 재료가 개발되었다. 광경화제를 포함한 배향막 재료는 다양한 제조방법들이나 조건들에 의해 액정분자들을 선경사지게 배열하는 배향막으로 형성된다. 이와 같이 형성된 배향막은 액정표시장치의 텍스처 불량, 빛샘불량 및 낮은 응답속도와 같은 액정표시장치의 표시품질에 큰 영향을 준다.

[0003] 따라서, 액정표시장치의 텍스처 불량 및 빛샘 불량을 감소시키거나 표시품질의 균일성을 향상시키기 위해, 액정분자들을 균일하게 선경사지게 배열하는 배향막이 요구된다. 또한, 액정표시장치의 응답속도를 증가시키기 위해 배향막에 포함된 기능기들은 최적화될 필요가 있다. 또한, 배향막의 신뢰성 및 특성을 향상시키기 위해 최적의 배향막 제조 공정이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 목적은 액정분자들을 균일하게 선경사지게 배열하는 배향막을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 텍스처 불량 또는 빛샘 불량을 감소시킬 수 있고, 응답속도 및 표시품질의 균일성을 향상시킬 수 있는 액정표시장치 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 진술한 본 발명의 기술적 과제를 해결하기 위하여, 상기 배향막은 기관 상에 제1 주쇄를 형성하는 제1 물질 및 제2 주쇄를 형성하는 제2 물질을 포함하고, 제1 물질은 광경화제들과 결합되고, 제2 물질은 수직배향기들과 결합되며, 광경화제들은 서로 가교결합하여 기관에 대해 선경사각으로 기울어지게 배열되고, 수직배향기들은 기관에 대해 실질적으로 수직으로 배열되고, 및 제1 물질과 제2 물질이 서로 다른 것을 포함한다.
- [0007] 본 발명에 따라, 상기 제1 물질은 폴리에틸렌(polyethylene)일 수 있다.
- [0008] 본 발명에 따라, 상기 광경화제들의 각각은 광에 의해 가교결합된 광반응기 부분과 스페이서 부분을 포함하고, 상기 스페이서 부분은 고리화합물을 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명에 따라, 상기 제2 물질은 폴리이미드(polyimide) 일 수 있다.
- [0010] 본 발명에 따라, 상기 배향막은 가교제를 더 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따라, 상기 가교제의 어느 한 끝은 상기 광경화제들 중의 어느 하나와 결합하고, 다른 한 끝은 상기 제2 물질과 결합할 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따라, 상기 배향막의 두께 방향에 따라 상기 제1 물질과 상기 제2 물질의 상대적인 양은 점차적으로 다를 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따라, 상기 수직배향기와 상기 광경화제가 주로 분포한 배향기능층에 가까운 부분에는 상기 제1 물질이 상기 제2 물질보다 많고, 상기 배향기능층에서 먼 부분일 수록 상기 제2 물질이 상기 제1 물질보다 많이 분포할 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 액정표시장치 및 배향막에 의하면, 액정분자들이 균일하게 선경사지게 배향될 수 있기 때문에 액정표시장치의 표시품질이 우수하다. 이하, 본 명세서에 기재된 여러 이점들을 가질 수 있다는 것이 통상의 지식을 가진 자에게 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1는 하부 표시판과 상부 표시판을 이용하여 SC-VA 모드로 액정표시판 조립체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도 이고,
 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 한 실시예인 SC-VA 모드에 따라 액정표시판 조립체의 표면 광경화제층과 주배향막이 형성되는 과정을 순차적으로 도시한 단면도이고,
 도 3는 DC 전압을 액정표시판 조립체에 공급하는 파형도이고,
 도 4는 다단계(Multi-Step) 전압을 액정표시판 조립체에 공급하는 파형도이고, 및
 도 5은 SC-VA 모드 특성을 가진 액정표시장치의 한 화소(PX)를 전압의 세기에 따라 촬영한 전자 현미경 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

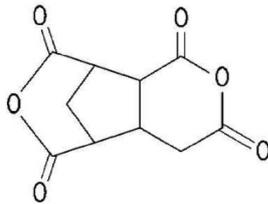
- [0016] 이하, 첨부한 도면들과 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명을 제조하고 사용하는 방법이 상세히 설명된다. 본 발명의 명세서에서, 동일한 참조번호들은 동일한 부품들 또는 구성요소들을 나타낸다는 것을 유의하여야 한다. 또한 수치 한정들이 본 명세서에서 제시되고 있지만, 청구범위에 한정되지 않는 한 그러한 한정들은 예시적인 한정들이라는 것을 유의하여야 한다.
- [0017] 이하, 폴리에틸렌(polyethylene) 또는 에틸렌(ethylene)를 포함한 배향막 조성물(10)이 상세히 설명된다. 배향막 조성물(10)은 도1 및 도2a 내지 도2e를 참조하여 액정표시장치의 배향막을 형성하기 위한 재료이다. 배향막 조성물(10)은 폴리에틸렌(polyethylene)으로 구성된 주쇄를 포함한다. 본 발명에 따라, 배향막 조성물(10)은 약 2중량%(wt%) 내지 약 10중량%(wt%)의 고휘분과 약 90중량%(wt%) 내지 약 98중량%(wt%)의 용매를 포함한다. 고휘분은 수직 배향기 화합물 및 선경사기 화합물을 포함한다. 고휘분은 가교제(crosslinker)를 더 포함할 수 있다. 용매를 제외한 배향막 조성물(10)에 포함된 수직 배향기 화합물은 약 57중량%(wt%) 내지 약 77중량%(wt%)일 수 있고, 선경사기 화합물은 약 15중량%(wt%) 내지 약 30중량%(wt%)일 수 있고, 및 가교제(crosslinker)는 약 5중

량(wt%) 내지 약 15중량(wt%)일 수 있다. 용매는 NMP(N-Vinylpyrrolidone)와 부틸셀룰로스(Butyl Cellulose)가 약 1: 약 1 비율로 혼합된 것일 수 있다. 배향막 조성물(10)에 포함된 고형분의 양은 배향막을 형성하기 위해 배향막 조성물(10)을 하부막 위에 도포하는 방법들에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 잉크젯 방법에 사용된 배향막 조성물(10)에서 고형분 양은 롤 프린팅 방법에 사용된 배향막 조성물에서 고형분 양보다 작을 수 있다.

[0018] 수직 배향기 화합물은 폴리아미산(polyamic acid)과 결합된 수직배향기를 포함한 화합물이다. 폴리아미산(polyamic acid)은 배향막의 주쇄를 형성하는 폴리이미드(polyimide)의 전구체이다. 수직 배향기 화합물은 이무수물(dianhydride)계 단분자와 디아민(diamine)계 단분자에 의해 형성된다. 본 발명에 따라, 디아민(diamine)계 단분자는 방향족 디아민(aromatic diamine)계 단분자, 예를 들면 p-페닐린디아민(para-Phenylenediamine) 단분자와 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자, 예를 들면 콜레스테릭 벤젠디아민(Cholesteryl benzenediamine)를 포함한다. 본 발명에 따라, 용매를 제외한 수직 배향기 화합물에 포함된 이무수물(dianhydride)계 단분자는 약 40몰%(mol%) 내지 약 60몰%(mol%)이고, 방향족 디아민(aromatic diamine)계 단분자는 약 30몰%(mol%) 내지 약 50몰%(mol%)이고, 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 약 5몰%(mol%) 내지 약 20몰%(mol%)일 수 있다.

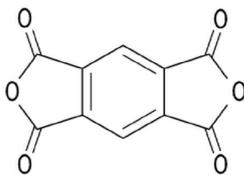
[0019] 본 발명에 따라, 이무수물(dianhydride)계 단분자는 지방고리족 이무수물(alicyclic dianhydride)계 단분자를 포함할 수 있다. 이무수물(dianhydride)계 단분자는 아래의 화학식 DI-I 내지 화학식 DI-IV-2 중 어느 하나로 표현되는 단분자를 포함할 수 있다. 이무수물(dianhydride)계 단분자는 수직 배향기 화합물에 포함된 고분자가 용매에 잘 용해되도록 하며, 배향막의 전기광학 특성을 강화할 수 있다. 이무수물(dianhydride)계 단분자는 배향막을 형성하는 공정에서 이미드화 반응에 의해 배향막의 주쇄인 폴리이미드를 형성한다.

[0020] 화학식 DI-I



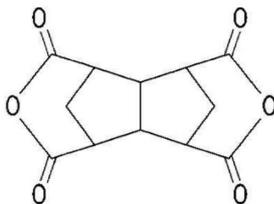
[0021]

[0022] 화학식 DI-II



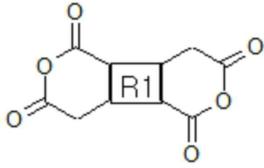
[0023]

[0024] 화학식 DI-III



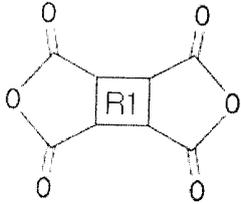
[0025]

[0026] 화학식 DI-IV-1



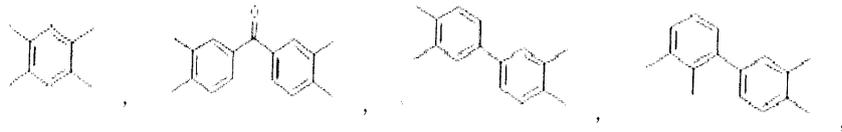
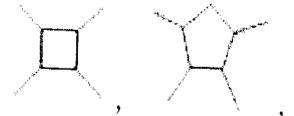
[0027]

[0028] 화학식 DI-IV-2

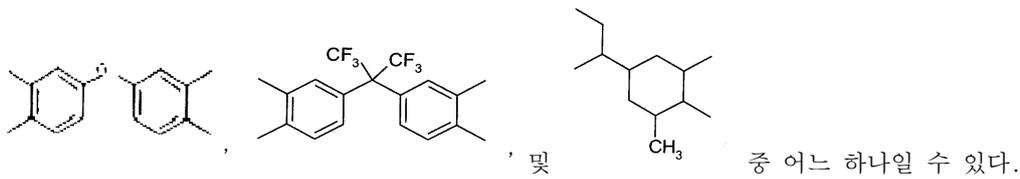


[0029]

[0030] 화학식 DI-IV-1 및 화학식 DI-IV-2에서 R1은

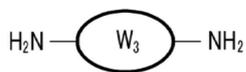


[0031]

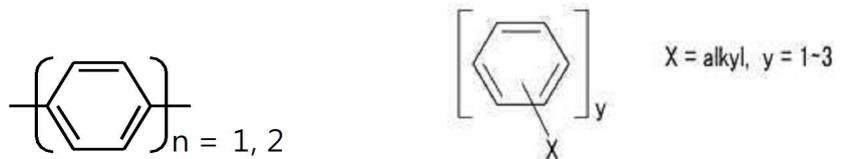


[0032] 방향족 디아민(aromatic diamine)계 단분자는 아래의 화학식 D2-I으로 표현되는 단분자를 포함할 수 있다. 방향족 디아민(aromatic diamine)계 단분자는 수직 배향기 화합물에 포함된 고분자가 용매에 잘 용해되도록 할 수 있다. 디아민(aromatic diamine)계 단분자는 배향막을 형성하는 공정에서 이미드화 반응에 의해 배향막의 주쇄인 폴리이미드를 형성한다.

[0033] 화학식 D2-I



[0034]



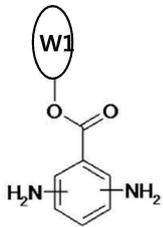
[0035] 여기서 W3은



및 중 어느 하나일 수 있다.

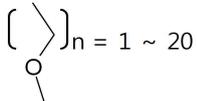
[0036] 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 아래의 화학식 D3-I으로 표현되는 단분자일 수 있다. 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 액정분자들을 하부표면에 대해 수직으로 배향하는 수직배향기를 포함한다. 수직배향기는 알킬 벤젠기(alkyl benzene group), 콜레스테릭기(cholesteric group), 아킬레이티드 엘리싸이크릭기(alkylated alicyclic group), 또는 아킬레이티드 아로메틱기(alkylated aromatic group)를 포함할 수 있다. 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 이미드화 반응에 의해 배향막의 내열성 및 내화확성을 강화한다. 본 발명에 따라, 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 디아미노 벤조닉산(DABA, diamino benzoic acid)과 수직배향기가 결합된 단분자, 예를 들면 콜레스테릭 벤젠디아민(Cholesteryl benzenediamine)을 포함할 수 있다.

[0037] 화학식 D3-I

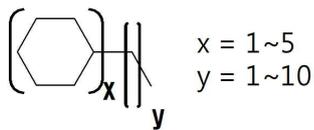


[0038] 여기서, W1는 수직배향기이고, 아래의 화학식 D3-I-V1 내지 화학식 D3-I-V4 중 어느 하나일 수 있다.

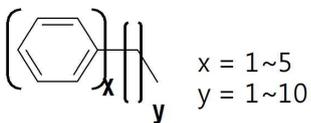
[0040] 화학식 D3-I-V1



[0041] 화학식 D3-I-V2

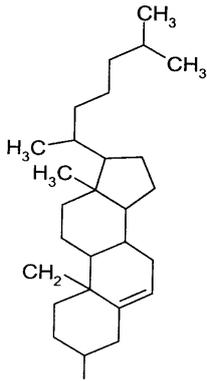


[0042] 화학식 D3-I-V3



[0045]

[0046] 화학식 D3-I-V4

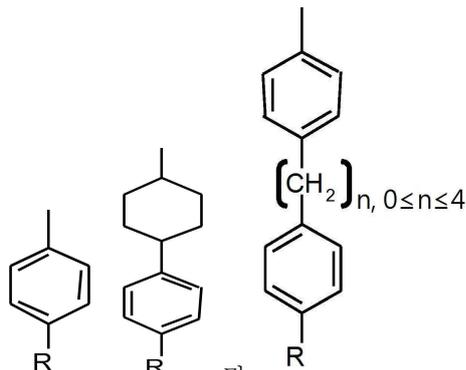


[0047]

[0048] 선경사기 화합물은 주쇄를 구성하는 폴리에틸렌(polyethylene)과 측쇄를 구성하는 광경화제를 포함한다. 선경사기 화합물을 형성하기 위해 에틸렌(ethylene)과 광경화제를 포함한 단분자는 약 0.8 내지 약 1 대 약 0.8 내지 약 1의 개수비로 결합할 수 있다. 폴리에틸렌(polyethylene)은 짧은 크기의 모노머 단위(monomer unit)들로 형성되기 때문에, 광경화제들이 보다 많이 주쇄인 폴리에틸렌(polyethylene)에 연결될 수 있다. 광경화제는 후술되는 바와 같이 배향막을 형성하는 공정에서 광에 의해 경화되고, 일정한 선경사각으로 배열하여 액정분자들을 선경사지게 배열할 수 있다. 따라서, 광경화제들이 주쇄인 폴리에틸렌(polyethylene)에 보다 밀도있게 결합되면, 액정분자들은 높은 밀도로 광경화된 광경화제들에 의해 보다 균일하게 배열될 수 있다. 광경화제들의 밀도가 높기 때문에, 경화 또는 중합과정에서 광경화제들은 보다 많이 가교결합을 할 수 있다. 이에 의해 광경화제들의 가교 결합률(cross-linking rate)은 증가할 수 있다. 따라서, 이를 포함한 액정표시장치는 좋은 품질을 가질 수 있다. 모노머 단위(monomer unit)는 폴리에틸렌(polyethylene)에서 반복되는 단분자이다. 본 발명에 따라, 폴리에틸렌(polyethylene)에 결합된 광경화제는 광반응기 부분과 스페이서(spacer) 부분을 포함한다. 스페이서 부분(spacer portion)은 리지드(rigid)한 특성을 가질 수 있다. 본 발명에 따라, 스페이서 부분(spacer portion)은 고리화합물을 포함할 수 있다. 리지드(rigid)한 특성을 갖는 스페이서 부분(spacer portion)은 열에 의해, 예를 들면 후술되는 1차 가열 또는 2차 가열 공정에서 광경화제가 경화되는 것을 감소시킬 수 있다. 광반응기 부분은 광 또는 열에 의해 중합, 가교 결합 또는 경화하는 부분이다.

[0049]

광반응기 부분은 및 중 어느 하나일 수 있다.



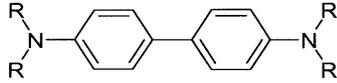
스페이서(spacer)는 , 및 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 여기서, R은 에스터 그룹(ester group) 또는 0이다. 본 발명에 따라, 광경화제는 비닐기(vinyl group), 스타이렌기(styrene group), 메타크릴레이트기(methacrylate group), 시나메이트기(cinnamate group) 및 아크릴기(acrylic group), 아크릴레이트기(acrylate group), 또는 메타크릴레이트기(methacrylate group)를 포함할 수 있다.

[0050]

가교제(crosslinker)는 열에 의해 경화되어 배향막의 경도를 강화하고, 배향막의 내열성 및 내화확성을 강화할 수 있다. 가교제(crosslinker)는 방향족 에폭시기(aromatic epoxy group)를 포함할 수 있다. 가교제는 배향막을 형성하는 공정에서 폴리이미드(polyimide) 부분과 폴리에틸렌(polyethylene) 부분을 가교할 수 있다. 가교제는 폴리이미드(polyimide)들 사이 또는 폴리에틸렌(polyethylene)들 사이에 형성되어, 수직배향기 화합물들끼리

뭉치거나, 선경사기 화합물들끼리 뭉쳐서 폴리이미드(polyimide) 부분과 폴리에틸렌(polyethylene) 부분으로 분리되는 것을 억제할 수 있다. 가교제(crosslinker)는 아래의 화학식 D4-I으로 표현되는 단분자를 포함할 수 있다.

[0051] 화학식 D4-I

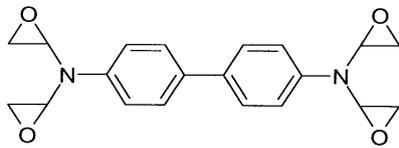


[0052]

[0053] 여기서, R은 에폭시기(epoxy group), 아크릴레이트기(acrylate group), 메타크릴레이트기(methacrylate group) 또는 0일 수 있다.

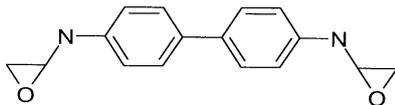
[0054] 본 발명에 따라, 가교제(crosslinker)는 화학식 D4-I-1, 화학식 D4-I-2, 또는 화학식 D4-I-3으로 표현되는 물질을 포함할 수 있다.

[0055] 화학식 D4-I-1



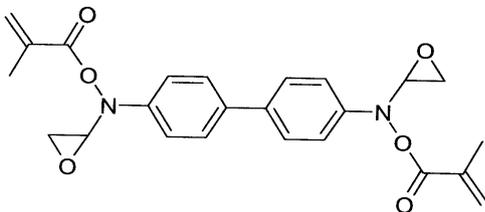
[0056]

[0057] 화학식 D4-I-2



[0058]

[0059] 화학식 D4-I-3



[0060]

[0061] 화학식 D4-I-1를 포함한 가교제(38)는 폴리이미드(polyimide)들 사이에 형성되거나 또는 폴리에틸렌(polyethylene)들 사이에 형성되기 때문에, 폴리이미드(polyimide) 부분과 폴리에틸렌(polyethylene) 부분으로 과도하게 상분리되는 것을 억제할 수 있다. 화학식 D4-I-3를 포함한 가교제(38)는 광경화제와 폴리이미드(polyimide)와 결합하여 폴리이미드(polyimide) 부분과 폴리에틸렌(polyethylene) 부분으로 과도하게 상분리되는 것을 억제할 수 있다. 화학식 D4-I-3의 아크릴레이트는 광경화제와 결합할 수 있고, 에폭시는 폴리이미드(polyimide) 부분과 결합할 수 있다.

[0062] 전술된 주쇄들은 폴리아미산(polyamic acid), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미카이드(polyamicimide), 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 폴리스티렌 및 이들의 혼합물 중 선택된 적어도 하나의 물질로 대체될 수 있다.

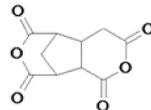
[0063] 이하, 도 1, 내지 도 4를 참조하여, 액정표시판 조립체의 제조방법이 상세히 설명된다. 도 1는 SC-VA 모드(Surface-Controlled Alignment Mode)에 따라 액정표시판 조립체의 제조방법을 설명하기 위한 개략적 흐름도이다. 도 2a 내지 도 2e는 SC-VA모드의 한 실시예에 따른 액정표시판 조립체의 하판 배향막이 형성되는 일부 과정을 순차적으로 도시한 단면도이다. 본 발명에 따른 배향막 조성물(10)은 전술된 바와 같이 수직배향기와 결합된 폴리아미산(polyamic acid) 및 광경화제와 결합된 폴리에틸렌(polyethylene)을 갖기 때문에, 이와 같은 배향막 조성물에 의해 형성된 배향막은 액정분자들을 균일하게 배향할 수 있다.

[0064] 도 1에 도시된 S210 및 S220 단계들에서 화소전극(191)을 갖는 하부 표시판과 공통 전극을 갖는 상부 표시판이 각각 제조된다. 상부 표시판과 하부 표시판은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시 방법들에 의해 제조될 수 있다. 본 실험에서 상부 표시판과 하부 표시판은 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227에 개시된 도 1 내지 도 5a 및 5b의 방법으로 제조되었다. 본 출원서에 미도시된 용어들, 예를 들면, 액정표시판 조립체, 하부 표시판, 상부 표시판, 공통전극, 하판 배향막, 액정 분자, 미세 가지, 및 상판 배향막은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227에 개시된 해당 용어들의 도면 부호들과 동일하다.

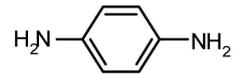
[0065] 이하, 도 1에 도시된 S231 및 S232 단계들은 화소전극 또는 공통전극 위에 배향막을 형성하는 배향막 조성물(10)을 형성하고 열처리를 하는 단계를 포함한다. 도 2a 내지 도 2e를 참조하여 S231 및 S232 단계들이 상세히 설명된다. 먼저, 도 2a에 도시된 바와 같이, 화소전극(191) 또는 공통전극(미도시) 위에 배향막 조성물(10)이 잉크젯 또는 롤 프린팅 등과 같은 방법으로 도포될 수 있다. 도 2a 내지 도 2e에서, 화소전극(191)를 제외한 다른 하부층들은 생략되었다. 본 발명의 실시예에 따라 배향막 조성물(10)은 일부 영역에서 간격제, 색필터 또는 절연막과 직접 접촉할 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명에 따라, 액정표시판 조립체(미도시)의 배향막을 제조하기 위해 사용된 배향막 조성물(10)이 상세히 설명된다. 후술되는 배향막 조성물(10) 뿐만 아니라 전술된 배향막 조성물(10)도 액정표시판 조립체의 배향막을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따라, 이번 실험에 사용된 배향막 조성물(10)은 약 4중량(wt)%의 고히분과 약 96중량(wt)%의 용매를 포함했다. 고히분은 약 67중량(wt)%의 수직 배향기 화합물, 약 26중량(wt)%의 선경사 화합물, 및 약 7중량(wt)%의 가교제(crosslinker)로 혼합된 혼합물이었다.

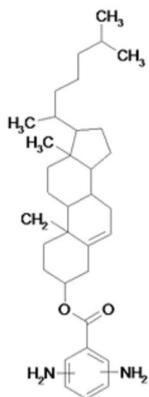
[0067] 수직 배향기 화합물은 폴리아믹산(polyamic acid)과 결합된 수직배향기를 포함한 화합물이었다. 수직배향기와 결합된 폴리아믹산(polyamic acid)은 약 50몰(mol)%의 이무수물계(dianhydride group) 단분자, 및 약 50몰(mol)%의 디아민계(diamine group)계 단분자에 의해 형성되었다. 약 50몰(mol)%의 디아민계(diamine group)계 단분자중에는 약 40몰(mol)%의 방향족 디아민계(diamine group) 단분자와 약 10몰(mol)%의 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자가 포함되었다. 이무수물계



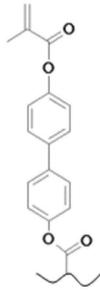
(dianhydride group) 단분자는 를 포함했다.



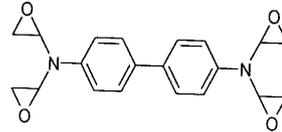
[0068] 디아민계(diamine group)계 단분자에 포함된 방향족 디아민계(diamine group) 단분자는 를 포함했고, 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는



를 포함했다. 수직배향기 치환 방향족 디아민(vertical-align group substituted aromatic diamine)계 단분자는 수직배향기로서 콜레스테롤기(cholesterol group)를 포함했다. 선경사 화합물은 폴리에틸



렌과 폴리에틸렌에 결합된 CH2=C(CH3)COO-C6H4-C6H4-C6H4-C6H4-CO2C(CH3)=CH2 를 포함했다. 선경사 화합물은 스페이서로서 바이페닐(biphenyl)과 광반응



기로서 메타아크릴레이트(methacrylate)를 포함했다. 가교제는 C1OC2OC1C2 을 포함했다. 용매는 NMP(NVinylpyrrolidone)와 부틸셀룰로스(Butyl Cellulose)가 약 1: 약 1 비율로 혼합된 것이었다. 잉크젯 방법으로 도포하기 위해, 배향막 조성물(10)은 용매와 적절히 혼합되었다.

[0069] 도 2b를 참조하면, 배향막 조성물(10)은 1차 가열된다. 1차 가열 공정은 약 100초 내지 약 140초 동안 약 80℃ 내지 약 110℃에서 진행될 수 있다. 1차 가열에서 배향막 조성물(10)의 용매가 기화되고, 이미드화 반응이 진행된다. 1차 가열공정에서 이미드화 반응에 의해 배향막 조성물(10)의 이미드화 율(imidization ratio)은 약 50% 내지 약 70%일 수 있다. 이미드화 율(imidization ratio)은 폴리이미드의 아믹산(AA, amic acid) 구조의 수와 이미드환 구조의 수와의 합계에 대한 이미드환 구조의 수가 차지하는 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 이번 실험에서 1차 가열은 약 95℃에서 약 120초 동안 진행되었다.

[0070] 도 2c에 도시된 바와 같이, 1차 가열 공정에서 수직배향기 화합물에 포함된 수직배향기(41)와 선경사기 화합물에 포함된 광경화제(43)가 공기층으로 발현된다. 본 발명에 따라, 수직배향기(41)와 광경화제(43)는 소수성을 가질 수 있다. 1차 가열된 배향막 조성물(10)에서 배향막 조성물(10)의 두께 방향에 따라, 폴리에틸렌(polyethylene)(33b)과 폴리이미드(polyimide)(33a)의 상대적인 양은 점차적으로 다를 수 있다. 본 발명에 따라, 수직배향기(41)와 광경화제(43)가 주로 분포한 배향기능층(41, 43)에 가까운 부분에는 폴리에틸렌(polyethylene)이 폴리이미드(polyimide) 또는 폴리아믹산(polyamic acid) 보다 많이 분포할 수 있고, 배향기능층(41, 43)에서 먼 부분일 수록 폴리이미드(polyimide) 또는 폴리아믹산(polyamic acid)이 폴리에틸렌(polyethylene) 보다 많이 분포할 수 있다. 본 발명에 따라, 1차 가열된 배향막 조성물(10)에서 폴리에틸렌(polyethylene)과 폴리이미드(polyimide)의 상대적인 양은 배향막 기능층(41, 43)으로부터의 거리에 따라 점차적으로 변할 수 있다. 이와 같이 폴리에틸렌(polyethylene)과 폴리이미드(polyimide)의 상대적 양의 점차적 변경은 폴리에틸렌(polyethylene)과 폴리이미드(polyimide)의 상대적인 극성 크기에 따라 변할 수 있다. 본 발명에 따라, 폴리에틸렌(polyethylene)은 소수성 특성을 가질 수 있고, 폴리이미드(polyimide)는 친수성 특성을 가질 수 있다. 1차 가열 공정에서 가교제(38)는 경화하여, 폴리이미드기(polyimide group)와 폴리에틸렌기(polyethylene group)로 과도하게 분리되는 것을 억제할 수 있다. 이와 달리, 1차 가열된 배향막 조성물(10)에서 폴리에틸렌(polyethylene)과 폴리이미드(polyimide)은 측정이 불가능할 정도로 균일하게 분포할 수 있다.

[0071] 도 2d를 참조하면, 배향막 조성물(10)은 2차 가열된다. 2차 가열 공정은 약 1000초 내지 약 1400초 동안 약 200℃ 내지 약 240℃에서 진행될 수 있다. 도 2e를 참조하면, 2차 가열에서 이미드화 반응이 진행된다. 2차 가열 후 배향막 조성물(10)의 이미드화 율(imidization ratio)은 약 70%이상 이다. 가교제(38)는 전술된 바와 같이 열에 의해 경화하여 배향막의 경도를 향상시키고, 폴리이미드(polyimide)(33a)과 폴리에틸렌(polyethylene)(33b)으로 과도하게 상분리되는 것을 억제할 수 있다. 전술된 바와 같이, 광경화제와 결합된 리지드(rigid)한 특성을 갖는 스페이서 부분은 열(예를 들면, 1차 가열 또는 2차 가열 공정)에 의해 작게 진동할 수 있다. 따라서, 리지드(rigid)한 특성의 스페이서는 광경화제가 1차 가열 또는 2차 가열 공정에서 경화하는 것을 줄일 수 있다. 이번 실험에서 2차 가열은 약 220℃에서 약 1000초 동안 진행되었다. 2차 가열 후 배향막 조성물(10)은 세정되고, 건조된다. 세정공정은 순수물(DIW, DI Ionized Water)에 의해 진행되고, 이소프로필알콜(IPA)에 의해 추가로 진행될 수 있다. 이번 실험에서 배향막 조성물(10)은 순수물에 의해 세정되었고, 이후, 건조되었다.

[0072] 단계 S240에서는 하부 표시판(100)과 상부 표시판(미도시) 사이에 상판공통전압 인가점(미도시),

밀봉재(미도시)와 액정층(3)이 형성되고 이들 표시판들이 밀봉재에 의해 합착된다. 합착된 하부 표시판(100)과 상부 표시판은 약 100℃ 내지 약 120℃의 챔버안에서 약 60분 내지 약 80분 동안 어닐링(annealing)될 수 있다. 단계 S240에서 각 공정들은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시되어 있다. 이번 실험에서 어닐링(annealing)은 약 110℃에서 약 2시간동안 진행되었다. 어닐링 공정 동안 밀봉재는 열경화되었다.

[0073] 단계 S250에서는 합착된 표시판에 노광전압이 공급되고, 전계 노광 공정에 의해 선경사각을 갖는 배향막들이 형성된다. 하부 표시판(100)에는 하판 배향막(미도시)이 형성되고, 상부 표시판에는 상판 배향막(미도시)이 형성된다. 어닐링(annealing) 후, 단계 S252에서, 합착된 표시판에 노광전압이 공급되고 액정층(3)에 전기장이 형성된다. 액정층의 전기장은 DC(Direct Current)전압을 공급하는 방법 또는 다단계(Multi-Step) 전압을 공급하는 방법에 의해 형성될 수 있다. DC(Direct Current)전압을 공급하는 방법은 도 3에 도시되어 있다. 'TA1' 기간 동안 하부 표시판의 게이트선들(미도시)과 데이터선들(미도시)에 선노광 전압인 제1 선노광 전압(V1)이 공급되면 부화소 전극(미도시)들은 제1 선노광 전압 (V1)을 공급받는다. 이때 상부 표시판의 공통전극에 접지 전압 또는 약 0볼트(0V) 전압이 공급된다. 'TA1'의 기간은 약 1초 내지 약 300초일 수 있다. 이와 달리, 게이트선들과 데이터선들에 접지 전압 또는 약 0볼트(0V) 전압이 공급될 수 있고, 공통전극에 제1 선노광 전압(V1)이 공급될 수 있다. 이후, 합착된 표시판에 광이 조사되는 'TD1' 기간 동안 노광 전압이 공급되고, 이것에 의해 액정분자들이 안정된 상태로 배열되고 이 기간동안 전계 노광공정이 진행된다. 노광 전압은 'TA1' 기간의 제1 전압(V1)과 같을 수 있다. 'TD1' 기간은 약 50초 내지 150초일 수 있다. 'TA1' 기간 및 'TD1' 기간에 액정층의 액정분자들이 배열하는 방법은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시되어 있다.

[0074] 도 4를 참조하여, 다단계(Multi-Step) 전압을 공급하는 방법이 개시된다. 'TA2' 기간 동안 게이트선들과 데이터선들에 선노광 전압인 제2 선노광 전압(V2, V3) 중의 어느 한 전압이 공급되면 부화소 전극들에 제2 선노광 전압이 공급된다. 공통전극에 제2 선노광 전압(V2, V3) 중의 다른 한 전압이 공급된다. 제2 선노광 전압은 'TA2' 기간의 전압이다. 제2 선노광 전압은 약 0.1 내지 120 헤르츠(Hz)의 주파수를 갖는다. V2 전압은 액정표시장치의 최대 구동 전압 보다 높은 것이 바람직하며, V2 전압은 약 5V 내지 60V일 수 있다. V3 전압은 접지전압 또는 약 0볼트(0V) 전압일 수 있다. 'TA2' 기간은 약 1초 내지 300초일 수 있다. 이후 'TB2' 기간 동안 V3 전압부터 V2 전압으로 점차적으로(gradually) 증가하는 전압이 공급되고, 이것에 의해 액정분자들이 순차적으로 배열된다. 'TB2' 기간은 약 1초 내지 약 100초일 수 있다. 이후 'TC2' 기간에는 기간에는 액정 분자(미도시)가 화소전극(191)의 미세 가지(미도시)의 길이 방향에 평행한 방향으로 경사진 후 액정 배열이 안정화된다. 'TC2' 기간은 약 1초 내지 600초일 수 있다. 'TC2' 기간 동안 V2 전압이 공급되는 상태가 유지된다. 이후 합착된 표시판에 'TD2' 기간 동안 노광 전압이 공급된다. 노광전압이 인가되는 동안 광이 조사되는 전계 노광공정이 진행된다. 'TD2' 기간은 약 80초 내지 200초일 수 있다. 노광 전압은 V2 전압과 동일할 수 있다. 'TA2' 기간, 'TB2' 기간, 'TC2' 기간 및 'TD2' 기간 동안 액정층의 액정분자들이 배열하는 방법은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시되어 있다. 본 발명에 따라, 'TA2' 기간은 생략될 수 있다. 이번 실험에서, 'TA1' 기간이 생략된 다단계(Multi-Step) 전압 방식에 의해 액정층에 전기장이 공급되었다. 'TB2' 시간은 약 25초에서 약 35초였다. 또한 이번 실험에서는 'TB2' 시간 중에 2 단계들이 포함되었다. 1 단계에서는 V3 전압에서 중간 전압까지 상승시키는데 1 단계 시간이 걸렸고, 2 단계에서는 중간전압부터 V2 전압까지 상승시키는데 2 단계 시간이 걸렸다. 이번 실험에서 중간 전압은 약 5볼트(V, Volts)였고, 1 단계 시간은 약 20초였고, V2 전압은 약 23볼트(V, Volts)였고, 2 단계 시간은 약 10초였다.

[0075] 단계 S254에서 노광전압이 인가되어 있는 동안 합착된 표시판에 광이 조사되고 배향막들이 형성된다. 액정층에 전기장이 형성되어 있는 동안 광이 조사되는 전계노광 공정이 진행되고, 이에 의해 배향막들이 형성된다. 하판 배향막(291) 및 상판 배향막(미도시)의 각각은 주배향막(33)과 배향기능층(35)을 포함한다. 본 발명에 따라, 주 배향막(33)은 주로 수직배향기 화합물과 선경사기 화합물의 주쇄들(예를 들면, 폴리이미드(polyimide)와 폴리에틸렌(polyethylene)과 경화된 가교제(38)를 포함한다. 본 발명에 따라, 배향기능층(35)은 주로 액정분자들을 배향하는 물질을 포함한다. 본 발명에 따라, 배향기능층(35)은 수직배향기 화합물에 포함된 수직배향기(41)들 및 선경사기 화합물에 포함되어 선경사지게 경화된 광경화제(43)를 포함한다.

[0076] 액정층에 전기장이 형성되어 있는 TD1 또는 TD2 기간 동안, 광이 액정층 및 열처리된 배향막 조성물(10)에 조사

된다. 조사된 광에 의해 광경화제들은 가교결합하여 선경사지게 경화된다. 액정층에 인가된 전기장과 광이 제거되면 하부 표시판(100)에는 하판 배향막(291)이 형성되고, 상부 표시판에는 상판 배향막이 형성된다. 광은 하부 기관(미도시)을 향한 방향 또는 상부기관(미도시)을 향한 방향 중의 하나 또는 양방향들에서 조사될 수 있다. 본 발명에 따라, 광은 광을 흡수 또는 차단하는 막을 더욱 적게 갖는 하부 표시판(100)의 기관(110) 또는 상부 표시판(200)의 기관(210) 방향으로 입사될 수 있다. 예를 들면, 광경화를 위한 광은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시된 도 22a 내지 도 21d 구조에서는 상부기관을 향한 방향으로, 도 22e 내지 도 22h 구조에서는 하부기관을 향한 방향으로 조사될 수 있다. 조사되는 광은 평행 자외선(Collimated UV), 편광 자외선(Polarized UV) 또는 무편광 자외선(UV)일 수 있다. 광의 파장은 약 300nm 내지 약 400nm 일 수 있다. 광 에너지는 약 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 내지 약 $40\text{J}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 광경화제를 경화하는 광과 밀봉재를 경화하는 광은 서로 다른 파장 및 에너지일 수 있다. 이번 실험에서 전계 노광공정의 자외선 세기는 약 $6.5/\text{cm}^2$ 였다.

[0077] 이하, 광경화제가 경화되는 기구(mechanism)와 액정분자들이 선경사지게 배열되는 방법이 상세히 설명된다. 액정층(3)에 전기장이 형성되면 액정분자들은 액정분자들의 특성과 전기장에 의해 배열되고, 이러한 액정분자들의 배열에 의해 배향 기능층(35, 36)에 포함된 수직배향기(41)와 광경화제(43)가 액정분자들과 같은 방향으로 배열된다. 수직배향기(41)와 광경화제(43)가 배열된 상태에서 전계노광 공정이 진행되면 광경화제에 포함된 광반응기 부분들이 가교결합(cross-linking)을 하여, 광경화제들은 네트워크를 형성한다. 광경화제에 포함된 광반응기 부분(예를 들면, 알켄)들은 광(예를 들면, 자외선)을 받았을 경우 이중결합이 풀리고 주변의 광반응기 부분과 가교 결합(cross-linking)을 형성한다. 전기장이 있는 상태에서 광경화제들이 경화하고 네트워크를 형성하기 때문에, 경화된 광경화제들은 선경사지게 배열된다. 따라서, 배향기능층(35, 36)에 인접한 액정분자들은 하부막의 법선 방향에 대해 약간 기울어진 방향으로 배열된다. 이에 따라, 액정층(3)에 전기장이 가해지지 않은 상태에서도 배향기능층(35, 36)에 인접한 액정 분자(31)들은 화소전극(191)의 미세 가지(197)들의 길이 방향에 평행한 경사 방향으로 선경사각을 가지며, 선경사지게 배열된다. 액정분자들은 법선 방향에 대해 약 0.5도 내지 약 3도의 선경사각으로 기울어질 수 있다.

[0078] 본 발명에 따라, 광경화제와 결합된 폴리에틸렌(polyethylene)은 짧은 크기의 모노머 단위(monomer unit)을 갖기 때문에, 광경화제가 보다 많이 주쇄에 결합할 수 있다. 이에 따라, 경화과정에서 광경화제의 가교 결합률(cross-linking rate)이 증가할 수 있다. 가교 결합률(cross-linking rate)이 증가하거나 경화된 광경화제의 밀도가 크면, 액정분자들은 균일하게 선경사지게 배열될 수 있다. 폴리에틸렌(polyethylene)에 결합된 광경화제에 의해 형성된 배향막을 갖는 액정표시장치는 좋은 표시품질을 가질 수 있다. 미경화된 광경화제를 경화하기 위해 형광노광 공정이 진행될 수 있다. 형광노광 공정은 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시되어 있다.

[0079] 이번 실험에서 형광노광 공정은 생략되었다. 액정표시장치의 셀 간격은 약 $3.0\mu\text{m}$ 였다. 액정표시장치는 본원 출원인에게 양도되었고, 이하 본 명세서의 일부가 될 수 있는 2011년 10월 10일자로 공개된 대한민국 공개번호 10-2011-0111227 및 2011년 10월 6일자로 공개된 미국 공개특허번호 2011-0242443에 개시된 도 11를 참조하여 설명된 전하공유 방식의 1G1D 구동으로 동작되었다. 이와 같이 제조된 액정표시장치는 도 5에 나타난 것처럼 전자 현미경으로 촬영되었다. 도 5은 전술된 바와 같이 제조된 액정표시장치의 한 화소(PX)를 액정층에 형성된 전기장의 세기에 따라 촬영된 전자 현미경 사진들이다. 도 5에 도시된 사진은 액정층에 인가된 전압이 0볼트(V, Volts), 1볼트(V, Volts), 3볼트(V, Volts), 및 7볼트(V, Volts)일 때, 각각의 전압에서 한 화소(PX)의 사진들이다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이 액정층에 인가된 전기장의 세기에 따라 화소(PX)의 밝기는 증가했고, 텍스처 불량은 감소했다. 또한 액정표시장치의 라이징 응답속도(Rising response time)은 약 7.0ms(mili-seconds)였고, 폴링 응답속도(Falling response time)은 약 2.6ms(mili-seconds)였다. 이와 같이, 제조된 액정표시장치는 빠른 응답속도를 갖고, 좋은 표시품질을 가졌다.

산업상 이용가능성

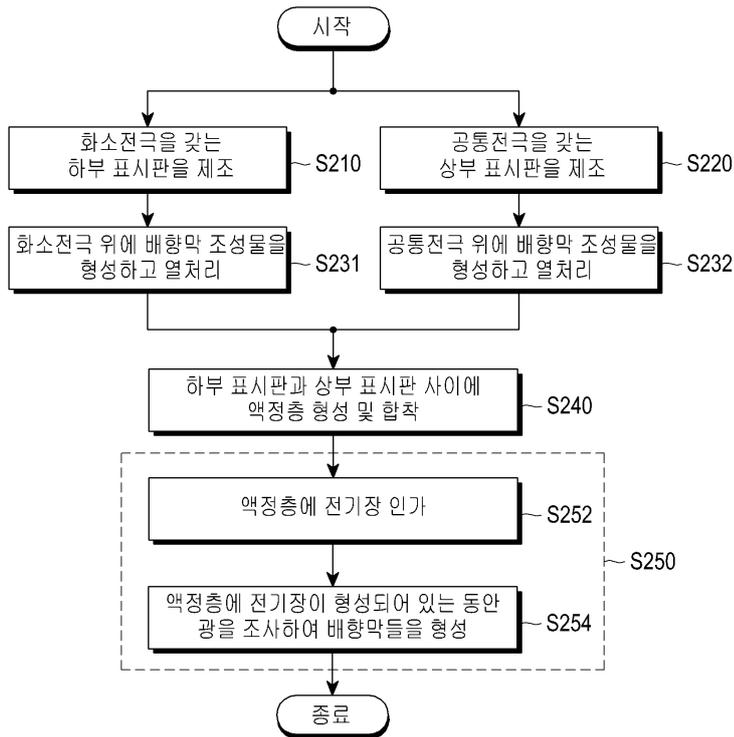
[0080] 본 발명에 의하면, 액정표시장치의 측면 시인성이 개선되고 표시품질이 향상된다.

부호의 설명

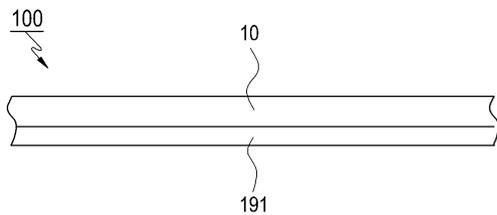
- [0081] 10: 배향막 조성물 33: 주배향막
 33a, 33b: 주쇄 35: 배향기능층
 38: 가교제 41: 수직배향기
 43: 광경화제 100: 하부 표시판
 191: 화소전극 291: 하판 배향막

도면

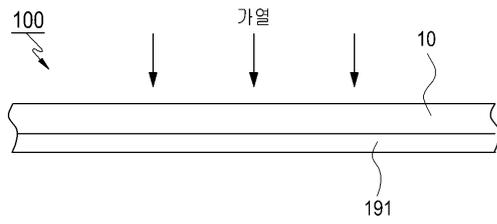
도면1



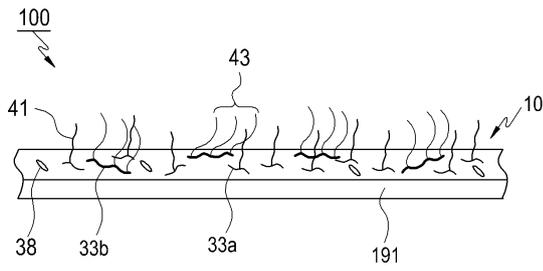
도면2a



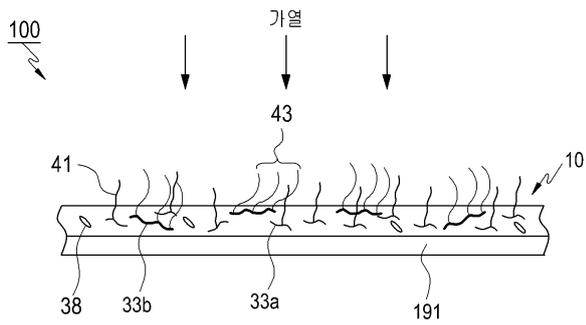
도면2b



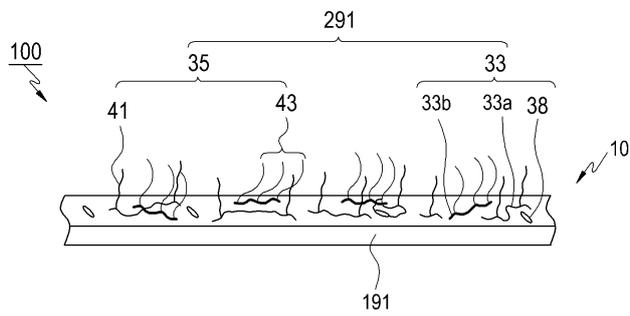
도면2c



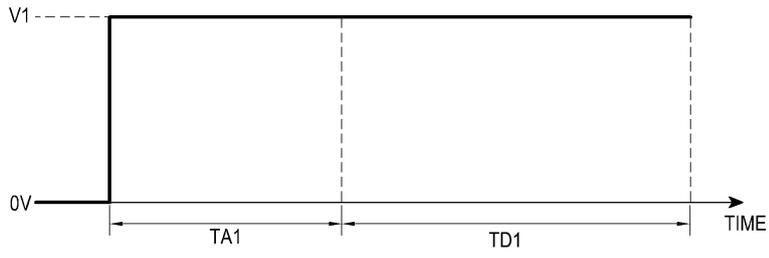
도면2d



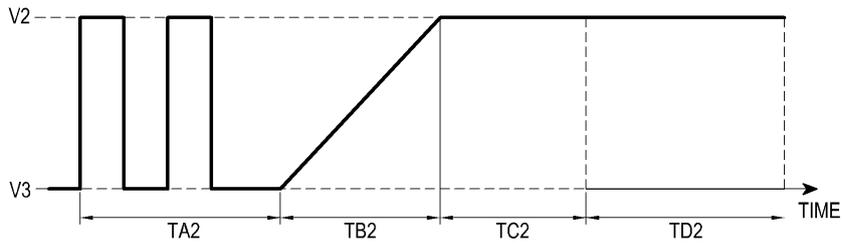
도면2e



도면3



도면4



도면5

전압(V)	0	1	3	7
현미경 사진				