



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0001044
(43) 공개일자 2014년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1337 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0069394
(22) 출원일자 2012년06월27일
심사청구일자 2012년06월27일

(71) 출원인
전북대학교산학협력단
전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567 (덕진동1가)
(72) 발명자
강신웅
전라북도 전주시 덕진구 오송로 47,106동 601호
(송천동1가, 송천아이파크)
오수연
전라북도 전주시 완산구 용머리로 29, 5동 404호
(효자동1가, 롯데아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 24 항

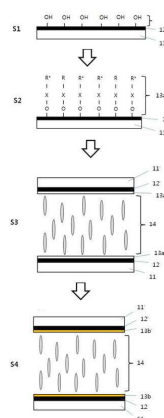
(54) 발명의 명칭 액정 표시 소자 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판, 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극, 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부, 하부 또는 둘 모두에 위치하는 전기절연성 화합물층, 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층, 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1전극과 제2전극, 또는 전기절연성 화합물층 표면에 존재하는 히드록시기(OH) 또는 NH기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자 및 그 제조방법을 제공한다.

상기 액정 표시 소자는 액정 배열이 안정화되고, 화소 단위의 선경사각 유도가 가능하며, 소자구동시 나타나는 결함이 최소화되고 반응속도가 증가되어 개선된 광학적, 전기광학적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 광 안정화 화합물이 표면에 화학결합으로 연결되어 있으므로 소자의 신뢰성을 향상시키고, 고온 소성공정이 없으므로 고품위 액정표시소자나 저온공정이 요구되는 플렉스블 기재 기판을 사용하는 액정표시소자의 제조에도 장점이 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이승희

전라북도 전주시 덕진구 송천3길 50, 101동 311호
(송천동1가, 제일아파트)

이명훈

전라북도 전주시 덕진구 동부대로 785, 301동 160
5호 (호성동1가, 호성동신3차아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판;

상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극;

상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부, 하부, 또는 상부와 하부 둘 모두에 위치하는 전기절연성 화합물층;

상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층;

상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며,

상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1전극과 제2전극, 또는 전기절연성 화합물층 표면에 존재하는 히드록시기(OH) 또는 NH기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 광조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 것인 액정 표시 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 배향안정화층 형성용 화합물이 하기 화학식 1의 화합물인 것인 액정 표시 소자:

[화학식 1]

A_n-X-R

상기 화학식 1에서,

A는 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠기, 히드록시기(OH), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, $R_aSO_3^-$, R_bCOO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 할로알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알킬닐알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_e-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, p, q 및 r이 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

X는 Si, $-C=O-$, $-COO-$, $-(SO_2)-$, $-O(SO_2)-$, $-O(SO_2)O-$, $-(P=O)O_2-$ 및 $-O(P=O)O_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 배향안정화층이 액정성기를 포함하는 화합물, 반응성 메조젠(mesogene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전기절연성 화합물층이 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 및 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 것인 액정 표시 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2전극이 금속산화물, 탄소계 전기전도성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인 액정 표시 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2전극이 인듐주석산화물(indium tin oxide), 산화아연(zinc oxide), 인듐아연산화물(indium zinc oxide), 산화주석(tin oxide), 산화인듐(indium oxide), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화은(AgO), 산화티타늄(TiO_2), 불소 도핑된 주석 산화물(fluorine-doped tin oxide), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(aluminum doped zinc oxide), 아연인듐주석 산화물(zinc indium tin oxide), 니켈 산화물(nickel oxide), 니켈 아연 주석 산화물(nickel zinc tin oxide), 니켈티타늄 산화물(nickel titanium oxide), 니켈주석 산화물(nickel tin oxide), 그래핀(graphene), 그래핀 산화물(graphene oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인 액정 표시 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극이 패턴화된 것인 액정 표시 소자.

청구항 9

서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판;

상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극;

상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층;

상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며,

상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자.

청구항 10

제1기판 및 제2기판에 대해 각각 제1 및 제2전극을 형성하는 전극형성단계;

상기 전극형성단계의 결과로 제1 및 제2전극이 각각 형성된 제1기판과 제2기판에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 제1 및 제2전극의 표면을 개질하는 표면 개질 단계;

상기 표면개질단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판 및 제2기판을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기판과 제2기판 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판과 제2기판 중 어느 하나에 대해 진공 하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기판을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조

하는 단계; 및

상기 조립체의 제1기판과 제2기판 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하는 단계를 포함하며,

상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 광 조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 것인 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 배향안정화층 형성용 화합물이 하기 화학식 1의 화합물인 액정 표시 소자의 제조방법:

[화학식 1]

A_n-X-R

상기 화학식 1에서,

A는 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, $R_aSO_3^-$, R_bCOO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 할로알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알키닐알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수며, 단 p, q, 및 r이 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

X는 Si, $-C=O-$, $-COO-$, $-(SO_2)-$, $-O(SO_2)-$, $-O(SO_2)O-$, $-(P=O)O_2-$ 및 $-O(P=O)O_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A는 Cl, Br, OH, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 4-메틸벤젠설포네이트기(4-methylbenzene sulfonate), 트리플루오로메탄설포네이트기(trifluoromethane sulfonate), 메탄설포네이트(methane sulfonate), $C_4F_9SO_3^-$, CH_3COO^- , CF_3COO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, 단 p, q 및 r은 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

X는 Si, $-C=O-$, $-COO-$, $-(SO_2)-$ 및 $-(P=O)O_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 표면 개질 단계에서 액정성기를 포함하는 화합물, 반응성 메조겐(mesogene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 첨가하는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 표면 개질 단계에서 3차 아민 화합물을 더 첨가하는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 표면 개질 단계가 유기용매 중에서 배향안정화층 형성용 화합물을 전극 표면과 반응시키는 액상 반응, 또는 배향안정화층 형성용 화합물을 전극 표면에 기화시켜 반응시키는 기상반응에 의해 실시되는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 전극 형성 단계 전, 상기 제1 및 제2 기판중 적어도 하나의 기판에 대해 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계를 더 포함하는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전기절연성 화합물층이 실리콘 산화물의 단일막, 실리콘 질화물의 단일막 및 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 표면 개질 단계 전, 제1 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에 대해 패터닝 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 전기장 인가 공정이 직교편광자 하에서 최대 투과도의 5 내지 100%에 해당하는 직류 또는 교류 전기장이 인가된 조건하에서 실시되는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 20

제10항에 있어서,

상기 광 조사 공정이 자외선 조사에 의해 실시되는 것인 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 21

제10항에 있어서,

상기 액정층 형성용 조성물이 광 개시제를 더 포함하는 액정 표시 소자를 제조방법.

청구항 22

제1기판 및 제2기판에 대해 각각 제1및 제2전극을 형성하는 전극 형성 단계;

상기 제1 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에 대해 그 상부에 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계;

상기 단계의 결과로 각각 독립적으로 상부에 전기절연성 화합물층이 형성된 전극 또는 전기절연성 화합물층 미 형성 전극 중 어느 하나를 포함하는 제1기판 및 제2기판에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 전기절연성 화합물층 또는 전극 표면을 개질하는 전극 표면 개질 단계;

상기 단계의 결과로 표면이 개질된 전기절연성 화합물층 또는 전극을 포함하는 제1기판 및 제2기판을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기판과 제2기판 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 결과로 표면이 개질된 전극을 포함하는 제1기판과 제2기판 중 어느 하나에 대해 진공하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기판을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조하는 단계; 및

상기 조립체의 제1기판과 제2기판 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하는 단계를 포함하며,

상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 광 조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 것인 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 전극 형성 단계 전, 상기 제1 및 제2 기판 중 적어도 하나의 기판에 대해 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계를 더 포함하는 액정 표시 소자의 제조방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 표면 개질 단계 전, 제1 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에 대해 패터닝 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 액정 표시 소자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래 수직배향형 액정 표시 소자의 제조시, 기판 표면에서 액정의 수직배향을 유도하기 위해 폴리이미드와 같은 수직 배향형 고분자를 용액 상태로 도포한 후 소성하여 고체화한 박막을 이용하였다. 도 1은 종래 액정의 수직 배향을 위해 폴리이미드 박막을 이용한 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 제1 및 제2 기판(1, 1') 위에 전기장 인가를 위한 투명 전도성 막으로서 전극(2, 2')을 패터닝화하여 각각 형성하고(S1), 그 위에 고분자 배향제를 용액 상태에서 박막 형태로 도포한 후 고온의 열을 가하여 소성시켜 고분자 배향막(3, 3')을 형성하고(S2), 고분자 배향막이 형성된 제1 및 제2 기판을 서로 대향시킨 후 일정한 간격으로 조립한 후 액정을 주입하여 액정층(4)을 형성시켜 액정 표시 소자를 제조하였다(S3). 이때 고분자 배향제의 영향으로 액정층(4)내 액정 분자는 기판 면에 대해 수직으로 배열하게 된다.

[0003] 그러나, 상기와 같은 방법으로 액정 소자를 제조하는 경우, 액정이 특정 방향으로 선경사각을 가지지 않기 때문에 전기장 인가 시 반응하는 액정의 방향이 랜덤(random)하여 결함 발생, 시인성 저하, 반응속도 저하 등의 문제가 발생하였다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 러빙, 표면돌기, 패터닝된 전극, 등의 기술을 이용하여, 액정의 선경사각을 유도하거나, 액정이 전기장에 반응하는 방향을 제어하는 방법들이 제안되었다. 최근, 추가적으로 액정의 배향을 안정화하기 위해 액정 주입 시 소량의 광반응성 액정을 함께 혼합한 후 광반응을 이용하여 표면에 고분자 네트워크를 형성함으로써 액정의 특정 배열상태를 안정화시키는 고분자 안정화 기술도 제안되었다. 그러나, 이러한 방법들은 공정상의 문제, 부가된 기술에 따른 부작용 등으로 인하여 완전한 기술적인 해결방법을 제시하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2007-0102372호 (2007.10. 18 공개)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 1999-002569 (1999. 01. 15 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 액정 배열이 안정화되고, 화소 단위의 선경사각 유도가 가능하며, 소자구동시 나타나는 결함이 최소화되고 반응속도가 증가되어 개선된 광학적, 전기광학적 특성을 나타낼 수 있는 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 액정 표시 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 구현예에 따른 액정표시소자는, 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판; 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부, 하부, 또는 상부와 하부 둘 모두에 위치하는 전기절연성 화합물층; 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1전극과 제2전극, 또는 전기절연성 화합물층 표면에 존재하는 히드록시기(OH) 또는 NH기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함한다.
- [0009] 상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 광조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 바람직하게는 상기 배향안정화층 형성용 화합물은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:
- [0011] [화학식 1]
- [0012] A_n-X-R
- [0013] 상기 화학식 1에서,
- [0014] A는 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠기, 히드록시기(OH), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, $R_aSO_3^-$, R_bCOO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 할로알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0015] R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알킬닐알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, p, q 및 r이 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0016] X는 Si, $-C=O-$, $-COO-$, $-(SO_2)-$, $-O(SO_2)-$, $-O(SO_2)O-$, $-(P=O)O_2-$ 및 $-O(P=O)O_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

- [0017] n은 1 내지 3의 정수이다.
- [0018] 상기 제1 및 제2배향안정화층은 액정성기를 포함하는 화합물, 반응성 메조겐(mesogene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 전기절연성 화합물층은 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 및 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 제1 및 제2전극은 금속산화물, 탄소계 전기전도성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 제1 및 제2전극은 인듐주석산화물(indium tin oxide), 산화아연(zinc oxide), 인듐아연산화물(indium zinc oxide), 산화주석(tin oxide), 산화인듐(indium oxide), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화은(AgO), 산화티타늄(TiO_2), 불소 도핑된 주석 산화물(fluorine-doped tin oxide), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(aluminum doped zinc oxide), 아연인듐주석 산화물(zinc indium tin oxide), 니켈 산화물(nickel oxide), 니켈 아연 주석 산화물(nickel zinc tin oxide), 니켈티타늄 산화물(nickel titanium oxide), 니켈주석 산화물(nickel tin oxide), 그래핀(graphene), 그래핀 산화물(graphene oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 제1 및 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극은 패터화된 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판; 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 제1기판 및 제2기판에 대해 각각 제1 및 제2전극을 형성하는 전극형성단계; 상기 전극형성단계의 결과로 제1 및 제2전극이 각각 형성된 제1기판과 제2기판에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 제1 및 제2전극의 표면을 개질하는 표면 개질 단계; 상기 표면개질단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판 및 제2기판을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기판과 제2기판 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판과 제2기판 중 어느 하나에 대해 진공 하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기판을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조하는 단계; 및 상기 조립체의 제1기판과 제2기판 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하는 단계를 포함하며, 상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 광 조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광 반응성기를 포함하는 액정 표시 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 배향안정화층 형성용 화합물은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:
- [0025] [화학식 1]
- [0026] A_n-X-R
- [0027] 상기 화학식 1에서,
- [0028] A는 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, R_aSO_3- , R_bCOO- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 할로알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0029] R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알킬닐알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이

고, p 는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r 은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수며, 단 p , q , 및 r 이 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

- [0030] X 는 Si , $-\text{C}=\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-(\text{SO}_2)-$, $-\text{O}(\text{SO}_2)-$, $-\text{O}(\text{SO}_2)\text{O}-$, $-(\text{P}=\text{O})\text{O}_2-$ 및 $-\text{O}(\text{P}=\text{O})\text{O}_2-$ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고
- [0031] n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, A 는 Cl , Br , OH , 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 4-메틸벤젠설포네이트기(4-methylbenzene sulfonate), 트리플루오로메탄설포네이트기(trifluoromethane sulfonate), 메탄설포네이트(methane sulfonate), $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3-$, $\text{CH}_3\text{COO}-$, $\text{CF}_3\text{COO}-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0033] R 은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, $-\text{R}_c-\text{X}_a-(\text{R}_d)_m-\text{X}_b-\text{R}_e$, $-(\text{R}_c-\text{X}_a)_p-((\text{R}_d)_m-\text{X}_b)_q-(\text{R}_e-\text{X}_a)_r-\text{R}_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m 은 1 내지 6의 정수이고, p 는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r 은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, 단 p , q 및 r 은 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고
- [0034] X 는 Si , $-\text{C}=\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-(\text{SO}_2)-$ 및 $-(\text{P}=\text{O})\text{O}_2-$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0035] 상기 표면 개질 단계에서 액정성기를 포함하는 화합물, 반응성 메조겐(mesogene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 더 첨가할 수도 있다.
- [0036] 상기 표면 개질 단계에서 3차 아민 화합물을 더 첨가할 수도 있다.
- [0037] 상기 표면 개질 단계는 유기용매 중에서 배향안정화층 형성용 화합물을 전극 표면과 반응시키는 액상 반응, 또는 배향안정화층 형성용 화합물을 전극 표면에 기화시켜 반응시키는 기상반응에 의해 실시될 수 있다.
- [0038] 상기 액정 표시 소자의 제조방법은 전극 형성 단계 전, 상기 제1 및 제2 기관중 적어도 하나의 기관에 대해 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 전기절연성 화합물층은 실리콘 산화물의 단일막, 실리콘 질화물의 단일막 및 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 표면 개질 단계 전, 제1 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에 대해 패터닝 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 전기장 인가 공정은 직교편광자 하에서 최대 투과도의 5 내지 100%에 해당하는 직류 또는 교류 전기장이 인가된 조건하에서 실시될 수 있다.
- [0042] 상기 광 조사 공정은 자외선 조사에 의해 실시될 수 있다.
- [0043] 상기 액정층 형성용 조성물은 광 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 제1기관 및 제2기관에 대해 각각 제1및 제2전극을 형성하는 전극형성단계; 상기 제1 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에 대해 그 상부에 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계; 상기 단계의 결과로 각각 독립적으로 상부에 전기절연성 화합물층이 형성된 전극 또는 전기절연성 화합물층 미형성 전극 중 어느 하나를 포함하는 제1기관 및 제2기관에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 전기절연성 화합물층 또는 전극 표면을 개질하는 단계; 상기 단계의 결과로 표면이 개질된 전기절연성 화합물층 또는 전극을 포함하는 제1기관 및 제2기관을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기관과 제2기관 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 결과로 표면이 개질된 전극을 포함하는 제1기관과 제2기관 중 어느 하나에 대해 진공하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기관을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조하는 단계; 및 상기 조립체의 제1기관과 제2기관 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하는 단계를 포함하며, 상기 배향안정화층 형성용 화합물이 히드록시기 또는 NH 기와 반응하여 화학결합을

형성할 수 있는 작용기 및 광 조사에 의해 광반응을 일으킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 것인 액정 표시 소자의 제조방법을 제공한다.

- [0045] 상기 액정 표시 소자의 제조방법은 상기 전극 형성 단계 전, 상기 제1 및 제2 기관 중 적어도 하나의 기관에 대해 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 액정 표시 소자의 제조방법은 상기 표면 개질 단계 전, 제1 및 제2전극중 적어도 하나의 전극에 대해 패터닝 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 따른 액정 표시 소자는 액정 배열이 안정화되고, 화소 단위의 선경사각 유도가 가능하며, 소자구동시 나타나는 결함이 최소화되고 반응속도가 향상되어 개선된 광학적, 전기광학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 액정 표시 소자의 제조방법은 전극 또는 절연층 표면의 작용기와 배향 안정화층 형성용 화합물의 화학반응을 통한 결합형성으로 액정 수직 배향 유도 및 안정화를 도모할 수 있으며, 또한 광반응성기를 포함하는 배향안정화층 형성용 화합물을 이용하여 액정의 배향 안정화를 구현함으로써 종래 러빙 또는 돌기 형성 공정을 대체하여 현격한 특성 향상을 실현할 수 있다.
- [0050] 또한 상기 액정 표시 소자의 제조방법은 상온 공정으로 종래 고온 배향막 코팅 및 소성 공정을 대체할 수 있다. 따라서, 유리기관을 이용한 고품위 액정 표시장치뿐만 아니라, 고온에서의 배향막 소성 공정이 생략됨으로써 플렉서블 액정표시장치와 같은 고온 공정이 어려운 표시장치의 제작에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 종래 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 액정 표시 소자의 제조시 전극에 대한 표면 개질 공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 4a는 실시예 1에서 제조된 액정 표시 소자에 대한 직교 편광자 하에서의 편광현미경 관찰사진이고, 도 4b는 상기 도 4a에 대한 코노스코프 이미지(conoscopic image)이다.
- 도 5a는 실시예 1에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전 액정분자의 배열을 관찰한 사진이고, 도 5b는 전기장 인가 후 액정분자의 배열을 관찰한 사진이다.
- 도 6a는 실시예 1에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 무전계 상태에서 전압 인가 전 액정 배열 상태를 관찰한 사진이고, 도 6b는 전압 인가 후 액정 배열의 스위칭을 관찰한 사진이다.
- 도 7은 실시예 2에 따른 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 8a는 실시예 2에서 제조된 액정 표시 소자에 대한 직교 편광자 하에서의 편광현미경 관찰사진이고, 도 8b는 상기 도 8a에 대한 코노스코프 이미지이다.
- 도 9는 실시예 2에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전후 시간에 따른 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결합 발생 여부를 관찰한 사진이다.
- 도 10은 실시예 2에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에서의 액정분자의 배향 상태 및 전기장 인가 시 결함이 발생하지 않고 스위칭되는 상태를 관찰한 현미경 사진이다.
- 도 11은 실시예 2에서 제조된 조립체에 대한 광 안정화 전과 후의 인가전압에 따른 투과도 변화를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 실시예 2에서 제조된 조립체에서 광 안정화 전과 후의 전압 인가 시 액정의 계조별 반응속도를 나타낸 것이다.
- 도 13은 실시예 3에 따른 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 14는 실시예 3에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전후 시간에 따른 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결함 발생 여부를 관찰한 사진이다.

도 15는 실시예 3에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에서의 액정 분자의 배향 상태 및 전기장 인가 시 결함이 발생하지 않고 스위칭되는 상태를 관찰한 현미경 사진이다.

도 16은 실시예 3에서 제조된 조립체에 대한 광 안정화 전과 후의 인가전압에 따른 투과도 변화를 나타낸 곡선이다.

도 17a는 실시예 4에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결함 발생 여부를 관찰한 사진이고, 도 17b는 전기장 인가 후 액정분자의 배향을 관찰한 사진이다.

도 18a는 실시예 4에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 무전계 상태에서 전압 인가 전 액정 배열 상태를 관찰한 사진이고, 도 18b는 전압 인가 후 액정 배열의 스위칭을 관찰한 사진이다.

도 19는 실시예 5에 따른 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 20은 실시예 5에서 제조된 조립체에 대한 광 안정화 전에 전기광학적 스위칭 특성을 나타낸 편광현미경 사진이다.

도 21은 실시예 5에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에서의 액정 분자의 배향 상태 및 전기장 인가 시 결함이 발생하지 않고 스위칭되는 상태를 관찰한 현미경 사진이다.

도 22a는 실시예 6에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결함 발생 여부를 관찰한 사진이고, 도 22b는 전기장 인가 후 액정분자의 배향을 관찰한 사진이다.

도 23a는 실시예 6에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 무전계 상태에서 전압 인가 전 액정 배열 상태를 관찰한 사진이고, 도 23b는 전압 인가 후 액정 배열의 스위칭을 관찰한 사진이다.

도 24a는 실시예 7에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결함 발생 여부를 관찰한 사진이고, 도 24b는 전기장 인가 후 액정분자의 배향을 관찰한 사진이다.

도 25a는 실시예 7에서 조립한 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 무전계 상태에서 전압 인가 전 액정 배열 상태를 관찰한 사진이고, 도 25b는 전압 인가 후 액정 배열의 스위칭을 관찰한 사진이다.

도 26은 실시예 8에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전후 시간의 경과에 따른 액정분자의 배향 상태의 변화 및 결함 발생 여부를 관찰한 사진이다.

도 27은 실시예 7에서 조립한 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 무전계 상태에서 전압 인가 전후 액정 배열 상태를 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0053] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '할로' 또는 '할로젠 원자'는 플루오린, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 의미한다.

[0054] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알킬'은 직쇄 또는 분쇄의 탄소수 1 내지 6인 알킬기를 의미하며, 상기 알킬기는 1차 알킬기, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 포함한다. 상기 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알케닐(alkenyl)'은 알칸(alkane)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이며, 일반식 $-C_nH_{2n}-$ (n은 2이상의 정수)으로 표시될 수 있고, '알킬닐(alkylanyl)'은 알켄(alkene)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이며, 일반식 $-C_nH_n-$ (n은 2이상의 정수)으로 표시될 수 있다.

[0056] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '엔기(ene group)'는 작용기내에 탄소탄소 이중결합을 포함하는 작용기를

의미하고, '디엔기(diene group)'는 작용기내 탄소탄소 이중결합을 2개 포함하는 작용기를 의미한다.

- [0057] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '티올-엔기(thiol-ene group)는 티올(-SH)기를 포함하는 작용기와 엔(C=C)기가 있는 작용기가 혼합되어 있는 경우로, 티올과 엔이 광중합 과정을 통해 티올엔 중합(thiol-ene polymerization)을 할 수 있다. 또는, 티올 또는 엔기 중의 하나가 차환되어 있는 작용기가 산화물 표면과 화학결합을 형성하고 있고 나머지 하나를 포함하는 화합물은 액정혼합물에 녹여서 사용하는 경우도 포함한다.
- [0058] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 모든 화합물 또는 치환기는 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, '치환된'이란 수소가 할로겐 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 티오기, 메틸티오기, 알콕시기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.
- [0059] 본 명세서에서 '이들의 조합'이란 특별한 언급이 없는 한, 둘 이상의 치환기가 단일 결합 또는 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 연결되어 있는 것을 의미한다.
- [0060] 또한, 본 명세서에서 층, 막, 영역, 기관 등의 부분이 다른 부분 '위에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 위에' 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분 '바로 위에' 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 반대로 층, 막, 영역, 기관 등의 부분이 다른 부분 '아래에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 아래에' 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분의 '바로 아래에' 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0061] 본 발명은 액정 표시 소자 제조시, 액정 분자와 접하는 전극 또는 전기절연성 화합물층의 표면을 광반응이 가능한 작용기를 포함하는 유기 화합물로 표면 개질하여 액정 분자가 수직 배향된 액정소자를 제조한 후, 전기장 인가 하에서 광 반응시킴으로써 액정 배열을 안정화시키고, 화소 단위의 선경사각 유도를 가능하게 하며, 소자구동시 나타나는 결함을 최소화하고 반응속도를 개선시킴으로써 액정소자의 광학적, 전기광학적 특성을 개선시키는 것을 특징으로 한다.
- [0062] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 액정 표시 소자는, 서로 대향하여 위치하는 제1기관과 제2기관; 상기 제1기관과 제2기관의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1기관과 상기 제2기관 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함한다.
- [0063] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 액정 표시 소자는 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부, 하부 또는 상부와 하부 둘 모두에 위치하는 전기절연성 화합물층을 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1전극과 제2전극 표면에 존재하는 히드록시기뿐만 아니라, 전기절연성 화합물층 표면에 존재하는 히드록시기(OH) 또는 NH기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기와 같은 구조를 갖는 액정 표시 소자는, 제1기관 및 제2기관에 대해 각각 제1 및 제2전극을 형성하는 전극형성단계; 상기 전극형성단계의 결과로 제1 및 제2전극이 각각 형성된 제1기관과 제2기관에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 제1 및 제2전극의 표면을 개질하는 표면 개질 단계; 상기 표면 개질 단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기관 및 제2기관을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기관과 제2기관 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기관과 제2기관 중 어느 하나에 대해 진공 하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기관을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조하는 단계; 및 상기 조립체의 제1기관과 제2기관 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0065] 도 2는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 액정 표시 소자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다. 도 2는 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 이하, 도 2를 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 액정 표시 소자 및 그 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0067] 단계 1은 제1기관(11) 및 제2기관(미도시)에 대해 각각 전극(12)을 형성하는 단계이다(S1).
- [0068] 상기 제1 및 제2기관으로는 통상 액정 표시 소자에서 사용되는 것이라면 특별한 한정 없이 사용할 수 있으며,

구체적으로 유리 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

- [0069] 상기 제1기판의 일면에는 제1전극으로서 공통전극(또는 투명전극)(12)을 형성하고, 제2기판의 일면에는 제2전극으로서 화소전극을 각각 형성한다. 이때 제1기판과 제2기판, 그리고 투명전극과 화소전극은 위치 및 그 기능에 따라 구분한 것으로 제2기판에 투명전극이 형성될 수도 있고 제1기판에 화소전극이 형성될 수도 있다.
- [0070] 상기 투명전극 및 화소전극은 통상의 전극 형성 방법에 따라 제조될 수 있으며, 투명전극 및 화소전극 형성 물질로는 통상 액정 표시 소자의 전극 형성에 사용되는 물질이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다.
- [0071] 구체적으로는, 상기 투명전극 및 화소전극은 금속산화물, 탄소계 전기전도성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.
- [0072] 바람직하게는, 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO), 산화아연(zinc oxide, ZO), 인듐아연산화물(indium zinc oxide, IZO), 산화주석(tin oxide, TO), 산화인듐(indium oxide, IO), 산화알루미늄(Al_2O_3 , AO), 산화은(AgO), 산화티타늄(TiO_2), 불소 도핑된 주석 산화물(fluorine-doped tin oxide, FTO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(aluminum doped zinc oxide, AZO), 아연인듐주석 산화물(zinc indium tin oxide, ZITO), 니켈 산화물(nickel oxide, NiO), 니켈 아연 주석 산화물(nickel zinc tin oxide, NZTO), 니켈티타늄 산화물(nickel titanium oxide, NTO), 니켈주석 산화물(nickel tin oxide), 그래핀(graphene), 그래핀 산화물(graphene oxide, GO) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0073] 또한 상기 투명전극과 화소전극은 기판 전면에 걸쳐 형성될 수도 있고, 아일랜드, 스프라이트, 피시본 등의 소정의 형태로 패턴화될 수도 있다.
- [0074] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극 형성 단계 전 기판에 대해 또는 상기 전극 형성 후 전극 상에 전기절연성 화합물층(미도시)을 형성하는 단계를 더 실시할 수 있으며, 또는 상기 전극 형성 단계 전 및 전극 형성 후 둘 모두에 대해 전기절연성 화합물층을 형성하는 단계를 실시할 수 있다. 이 같은 전기절연성 화합물층의 형성은 액정 표시 소자내 전극이 패턴화된 경우에 보다 바람직하다.
- [0075] 상기 공정의 결과로 전극의 상부 또는 하부에는 패시베이션층(passivation layer) 또는 절연층의 역할을 하는 전기절연성 화합물층이 형성될 수 있으며, 또한 전극 형성 전 및 전극 형성 후 전기절연성 화합물층 형성 공정을 실시함으로써 전극의 상부 및 하부 둘 모두에 전기절연성 화합물층이 형성될 수 있다.
- [0076] 상기 전기절연성 화합물층은 표면에 배향안정화층 형성용 화합물과 반응할 수 있는 반응기, 구체적으로 히드록시기 또는 -NH기를 가진 비금속 산화물 또는 비금속 질화물을 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 전기 절연성 화합물층은 실리콘 산화물(SiO_x) 또는 실리콘 질화물(SiN_x)로 구성된 단일막이거나, 또는 실리콘산화물막 및 실리콘질화물막으로 구성된 이중막 내지는 다층구조체일 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 전극(12)이 형성된 기판(11)에 대해 선택적으로 세제를 이용한 수용액; 아세톤, 이소프로필알코올 등의 유기용매; 오존; 또는 플라즈마 등을 이용하여 세정 후 건조하여 전극 표면의 불순물 및 수분을 제거하는 공정을 실시할 수도 있다.
- [0078] 단계 2는 상기 단계 1의 결과로 제1 및 제2전극이 각각 형성된 제1기판(11)과 제2기판(미도시)에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하여 제1 및 제2전극의 표면을 개질하는 표면 개질 단계이다(S2).
- [0079] 일반적으로 비금속을 함유하는 산화물의 경우 표면에 항상 히드록시기(OH기)가 노출되어 있다. 예를 들어 규소 산화물(SiO_x)의 경우, 규소와 산소가 공유결합으로 연결되어 규소와 산소의 화합물을 이룬다. 그러나, 제한된 두께 범위 내에서 규소와 산소의 결합은 무한대로 반복될 수 없기 때문에 표면에 있는 산소는 규소와 결합하지 못하고 친수성의 -OH기로 존재하게 된다. 또한 비금속 함유 질화물의 경우에도 상기와 같은 이유로 표면에 -NH기가 존재하게 된다.
- [0080] 이 같은 상황에서 상기 표면 개질 공정 동안에 배향안정화층 형성용 화합물을 처리하면, 배향안정화층 형성용 화합물이 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기, 또는 전기절연성 화합물층의 히드록시기 또는 NH기와 화학반응을 통해 화학적으로 결합된 유기물 단분자층(13a)을 형성하게 된다. 그 결과로 친수성인 전극 표면을 보다 소수성으로 개질시킬 수 있다. 구체적으로 상기 배향안정화층 형성용 화합물은 전극 또는 전기절연성 화합물층 표면에 존재하는 히드록시기 또는 NH기와 반응하여 에스터결합, 에테르결합, 실록산(siloxane, -Si-O-) 결합, 설포네이트 결합, 또는 포스포네이트 결합과 같은 화학결합을 형성할 수 있다.
- [0081] 이때, 전극이나 전기절연성 화합물층 표면의 히드록시기의 밀도를 증가시키거나 반응성을 향상시키기 위해, 전

극 또는 전기절연성 화합물층에 대한 배향안정화층 형성용 화합물 처리에 앞서, 산소 플라즈마 처리, 오존 처리, 산소 존재 하에서의 자외선 처리와 같은 건식 공정(dry process); 또는 과산화수소/액체 암모니아/물의 혼합물을 이용한 히드록시기 활성화 공정, 피라냐(Piranha) 처리법 등의 습식 공정(wet process)을 이용한 전처리를 실시할 수도 있다.

[0082] 구체적으로, 상기 히드록시기 활성화 공정의 경우 과산화수소/액체 암모니아/물이 3:3:5 비율로 혼합된 수용액에 5분 내지 30분 침지함으로써 실시될 수 있고, 상기 피라냐(Piranha) 처리법의 경우 황산수용액/과산화수소수 혼합 수용액, 예를 들면 황산수용액/과산화수소수가 4:1 혼합중량비로 혼합된 수용액 1분 내지 10분간 침지함으로써 실시될 수 있다.

[0083] 상기 배향안정화층 형성용 화합물로는 산화물 표면의 히드록시기 또는 질화물 표면의 NH기와 반응하여 화학결합을 형성할 수 있는 작용기 및 이후의 광조사 공정에서 광반응을 일으켜 액정 분자를 안정화시킬 수 있는 광반응성기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있다.

[0084] 구체적으로는 상기 배향안정화층 형성용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0085] [화학식 1]

[0086] A_n-X-R

[0087] 상기 화학식 1에서, A는 전극 또는 전기절연성 화합물층 표면의 -OH기 또는 -NH기와 같은 친핵성기(nucleophile group)가 작용기 X와 SN_2 핵치환 반응을 통하여 공유결합을 형성할 때 상기 친핵성기가 작용기 A를 치환하는 반응을 용이하게 해주는, 핵치환 반응에 대한 우수한 이탈기(good leaving group)로서 화학식 1의 화합물 중 한 개 이상 포함될 수 있다.

[0088] 구체적으로는 A는 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠기, 히드록시기(OH), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, $R_aSO_3^-$, R_bCOO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이때 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 할로알킬기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 A는 H, Cl, Br, OH, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 4-메틸벤젠설포네이트기(4-methylbenzene sulfonate, OTs), 트리플루오로메탄설포네이트기(trifluoromethane sulfonate, OTf), 메탄설포네이트기(methane sulfonate, OMs), $C_4F_9SO_3^-$, CH_3COO^- , CF_3COO^- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0089] R은 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시기, 메타크릴옥시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알킬닐알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, 단 p, q 및 r은 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기, 아크릴옥시, 메타크릴옥시 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 알킬기, $-R_c-X_a-(R_d)_m-X_b-R_e$, $-(R_c-X_a)_p-((R_d)_m-X_b)_q-(R_c-X_a)_r-R_e$ (이때 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R_d 는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이며, R_e 는 수소원자 또는 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, X_a 및 X_b 는 각각 독립적으로 단일결합이거나 또는 $-O-$, $-COO-$, $-CH=CH-$, $-CH=C(CH_3)-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, m은 1 내지 6의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, 단 p, q 및 r은 동시에 0은 아님), 액정성기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이때 상기 액정성기는 이하에서 설명하는 바와 동일하다.

[0090] 또한 상기 X는 Si, $-C=O-$, $-COO-$, $-(SO_2)-$, $-O(SO_2)-$, $-O(SO_2)O-$, $-(P=O)O_2-$ 및 $-O(P=O)O_2-$ 로 이루어진 군에서

선택되며, 바람직하게는 Si, -C=O-, -COO-, -(SO₂)- 및 -(P=O)O₂-로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0091] 상기 n은 1 내지 3의 정수이다.

[0092] 구체적으로 상기 배향안정화층 형성용 화합물로는 트리클로로실릴 프로필 메타크릴레이트(trichlorosilyl propyl methacrylate: Cl₃Si-CH₂CH₂CH₂-C₄H₅O₂) 등과 같은 트리클로로실릴(탄소수 2 내지 20 알킬)메타크릴레이트; 트리클로로실릴(탄소수 2 내지 20 알킬)아크릴레이트; 트리메톡시(탄소수 2 내지 20의 알킬)실란; Cl₃Si-(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-C₆H₄-C₆H₄-O-(CH₂)₄-O-C₄H₉O₂, (CH₃O)₃Si-(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-C₆H₄-C₆H₄-O-(CH₂)₄-O-C₄H₉O₂, (CH₃O)₃Si-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂등과 같은 실란 커플링제(silane coupling agent); 도데실카르복시산 염소(dodecyl carboxylic acid chloride), 데실포스포산(decyl phosphonic acid, CH₃-(CH₂)₈-CH₂-(P=O)(OH)₂), 1-아크릴옥시헥실 포스포산(1-acryloxyhexyl phosphonic acid, CH₂=CH-(C=O)-O-(CH₂)₆-(P=O)(OH)₂), CH₃(CH₂)₈CH₂-OOS-OH, CH₂=C(CH₃)-(C=O)-O-(CH₂)₆-OOS-OH 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0093] 또한, 상기 배향안정화층 형성시 액정의 수직배향을 유도하고 배향을 안정화시키기 위한 액정성기를 포함하는 화합물, 액정성 및 광반응성을 동시에 갖는 반응성 메조겐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 더 사용할 수도 있다.

[0094] 구체적으로, 상기 액정성기를 포함하는 화합물로는, -Y, -Y-Y', -Y-Y'-Y'', -Y-Z-Y', -Y-Z-Y'-Z'-Y'', -Y-W-Y', -Y-W-W'-Y', 및 -Y-Z-W-Y'으로 이루어진 군에서 선택되는 액정성기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있으며, 이때, Y, Y', 및 Y''은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 18의 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등), 탄소수 6 내지 18의 사이클로알킬기(예를 들면, 시클로헥실기 등), 고리내 N, S, O P로 이루어진 군에서 선택된 헤테로원자를 1종 이상 포함하는 헤테로사이클기(예를 들면, 티아디아졸, 옥사디아졸, 피라진 등), -COO- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상기 Y, Y', 및 Y''은 F, Br, CN, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1내지 20의 알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.

[0095] 구체적으로 상기 액정성기를 갖는 화합물로 HS-CH₂CH₂CH₂CH₂O-C₆H₄-C₆H₄-OCH₂CH₂CH₂CH₂-SH를 사용할 수 있다.

[0096] 또한, 상기 액정성 및 광반응성을 동시에 갖는 반응성 메조겐으로는 상기한 액정성기와 함께, 아크릴기, 메타크릴기, 신나메이트기, 쿠마린기, 비닐기, 티올기, 엔기, 디엔기, 티올엔기, 아세틸렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 광반응성기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 CH₂=CH(CH₃)-(C=O)-O-(CH₂)₃ph-ph-(CH₂)₃-(C=O)-Cl(이때, pH는 페닐렌기를 의미함)을 사용할 수 있다.

[0097] 또한, 상기 광반응성기를 포함하는 배향안정화층 형성용 화합물의 표면 밀도를 조절하기 위하여, 광에 반응하지 않는 화합물과 혼합 사용할 수 있다. 이때 혼합비의 조절을 통해 표면밀도를 조절할 수 있으며, 구체적으로는, 광반응성기를 포함하는 배향안정화층 형성용 화합물의 비율이 5 내지 100중량%가 되도록 광반응성기를 포함하지 않는 화합물의 혼합비를 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 또한, 상기 전극 표면개질 반응시 트리에틸아민과 같은 3차 아민 화합물의 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다. 이때 상기 3차 아민 화합물은 배향안정화층 형성용 화합물에 대하여 1 내지 5배의 중량부로 사용되는 것이 바람직하다.

[0099] 또한, 상기 전극 표면개질 공정은 톨루엔, 클로로포름, 이염화탄소, 헥산 등의 유기용매를 사용하는 반응용매 기반의 액상 반응뿐 아니라 용매를 사용하지 않고 표면개질제를 전극 표면에 기화시켜 반응시키는 기상반응(molecular vapor deposition) 또는 프린팅 방법 등의 다양한 방법에 의해 실시될 수 있다.

[0100] 도 3은 상기 전극에 대한 표면 개질 공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다. 도 3은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 도 3을 참조하여 설명하면, 전극이 형성된 기판에 대해 배향안정화층 형성용 화합물을 이용한 표면개질시, 배향안정화층 형성용 화합물에서의 X원소의 종류 및 결합상태에 따라서 배향안정화층 형성용 화합물과 반응하는 전극 표면의 히드록시기 수는 1 내지 3개로 달라질 수 있다. 도 3에서 (a) 내지 (c)는 하나의 분자와 반응하는 전극 표면의 히드록시기의 수가 각각 1 내지 3인 경우 전극 표면과 배향안정화층 형성용 화합물과의 결합을 나타

낸 것이다. 또한, R* 과 R은 각각 광반응성(photo-reactivity)기를 포함하는 작용기 및 포함하지 않는 작용기이며, R 및 R*은 또한 액정성기를 포함하거나 포함하지 않을 수도 있다.

- [0102] 또한, 사용되는 화합물의 X기의 종류에 따라 산화물 표면에 결합된 X기 사이의 가교반응에 의해 고분자화 될 수도 있다.
- [0103] 상기와 같은 표면개질 공정에 의해 전극 표면을 개질함으로써 액정분자의 수직 배향 및 배향안정화를 유도할 수 있다.
- [0104] 상기 표면개질 공정 후 전극 표면에 남아있는 미반응 화합물에 대해 선택적으로 용매세척 과정을 통한 제거 및 건조 공정을 실시할 수도 있다.
- [0105] 단계 3은 상기 단계 2의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판 및 제2기판을 전극들끼리 대면하도록 하여 접합한 후 제1기판과 제2기판 사이의 공간에 액정층 형성용 조성물을 주입하거나, 또는 상기 단계의 결과로 표면이 개질된 제1 및 제2전극을 포함하는 제1기판과 제2기판 중 어느 하나에 대해 진공하에서 액정층 형성용 조성물을 적하하여 액정층을 형성한 후 나머지 기판을 전극끼리 대면하도록 접합하여 조립체를 제조하는 단계이다(S3).
- [0106] 상기 제1기판과 제2기판의 접합 공정과 액정층 형성용 조성물의 주입 또는 적하공정은 통상의 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0107] 상기 액정층 형성용 조성물은 액정물질들을 포함하며, 상기 액정물질로는 통상 액정 표시 소자에 사용되는 것이라면 특별한 한정없이 사용가능하다. 구체적으로는 음의 유전율 이방성을 가지는 네마틱 액정을 사용할 수 있다.
- [0108] 또한, 액정과 함께 표면 반응기의 광반응을 유도하기 위한 통상의 광 개시제 (photo-initiator)를 함께 혼합할 수도 있다.
- [0109] 상기와 같은 공정에 따라 액정층 형성용 조성물을 주입하게 되면, 도 2에 나타난 바와 같이 전극 또는 전기절연성 화합물층 위에 형성된 배향안정화층에 의해 액정은 수직 배향하게 된다.
- [0110] 단계 4는 상기 조립체의 제1기판과 제2기판 사이에 전기장을 인가한 후 광 조사하여 액정 표시 소자를 제조하는 단계이다(S4).
- [0111] 상기 전기장 인가 공정은 액정소자의 광투과율이 직교편광자 하에서 최대 투과도의 5%(T₀₅) 내지 100%(T₁₀₀)가 되는 직류 또는 교류 전기장을 인가한 조건에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0112] 상기와 같은 조건에서 전기장 인가에 의해 조립체 내 액정에 대해 특정 광학상태를 유도한 후 광반응성을 화학반응시킬 수 있는 파장의 광, 바람직하게는 자외선을 조사한다. 바람직하게는 200 nm 내지 400 nm 파장 범위의 자외선을, 1분 내지 60분 동안 100 mW/cm² 내지 50 μW/cm²의 세기로 조사하는 것이 배향안정화층 형성용 화합물의 광반응기의 광안정화 효율을 최대화하여 액정배향의 표면안정화 효과를 얻을 수 있기 때문에 좋다. 이때 광 반응 촉진을 위한 반응 개시제를 선택적으로 더 사용할 수도 있다.
- [0113] 상기 광 조사 공정은 전기장을 인가한 후 결합이 최소화될 때까지 기다렸다가 액정의 배열상태가 안정된 상태가 된 후 실시하는 것이 바람직하다.
- [0114] 상기와 같은 광 조사 공정에 의해 도 2에 나타난 바와 같이, 배향안정화층 형성용 화합물의 광반응기가 광반응을 일으켜 배향안정화층(13b, 13b')를 형성하며, 그 결과로 액정의 배열 및 광학상태가 안정화되고, 액정의 표면 선경사각 유도 및 화소 단위의 표면 안정화를 실현할 수 있다.
- [0115] 구체적으로, 제1 및 제2 기판의 투명 전도막을 통해 기판에 수직인 전기장을 인가하게 되면 액정분자가 전기장에 수직인 방향으로 회전하면서 투과도가 증가하게 된다. 이때 액정분자는 특정 방향으로의 선경사각이 형성되어 있지 않으므로 액정의 회전방향은 액정 셀의 부위에 불규칙적으로 일어나게 된다. 따라서 액정배열의 결합이 생기게 되고 이것은 소자의 특성을 악화시키는 원인으로 작용하게 된다. 그러나 상기와 같은 광 조사 및 광반응 공정을 통해 표면에 특정 방향으로 선경사각을 유도하게 되면 액정의 배향이 표면 안정화됨으로써 선경사각을 가지게 되어 결합의 발생을 제거할 수 있으므로 액정의 반응특성 및 소자의 밝기 및 대비비를 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에서 제안된 액정배열의 표면 안정화 기술 즉, 산화물 표면에 형성된 광 반응성 유기기의 화학반응을 통한 액정배열 안정화 방법을 이용하여 소자를 제조할 경우 소자의 휘도 및 대비비(contrast ratio)가 향상되고 액정의 스위칭 속도를 빠르게 할 수 있다.

- [0116] 상기 제조방법에서의 전기절연성 화합물층의 형성 여부 및 형성 위치를 조절함으로써, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판; 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부에 위치하며, 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 또는 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 전기절연성 화합물층; 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자를 제공한다.
- [0117] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판; 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 하부에 위치하며, 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 또는 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 전기절연성 화합물층; 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 각각 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자를 제공한다.
- [0118] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 서로 대향하여 위치하는 제1기판과 제2기판; 상기 제1기판과 제2기판의 상호 대향되는 면에 각각 형성된 제1전극과 제2전극; 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 하부에 위치하며, 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 및 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 제1전기절연성 화합물층; 상기 제1전극과 제2전극 중 적어도 어느 하나의 전극에 대해 전극의 상부에 위치하며, 실리콘 산화물 단일막, 실리콘 질화물 단일막 또는 이들의 2층 이상의 적층체로 이루어진 군에서 선택되는 제2전기절연성 화합물층; 상기 제1기판과 상기 제2기판 사이에 개재되어 위치하는 액정층; 상기 제1전극 및 제2전극과, 액정층 사이에 개재되어 위치하는 제1 및 제2배향안정화층을 포함하며, 상기 제1 및 제2배향안정화층은 상기 제1 및 제2전극 표면의 히드록시기와 배향안정화층 형성용 화합물과의 반응에 의해 형성된 화학결합을 포함하는 액정 표시 소자를 제공한다.
- [0119] 상기한 구현예들에서 제1 및 제2전극은 다양한 형태로 패턴화될 수 있다.
- [0120] 상기 액정 표시 소자는 제1기판과 제2기판에 대한 전극 형성 전, 전극 형성 후, 또는 전극 패턴화 후에 전기절연성 화합물층을 형성하는 것을 제외하고는 상기에서 설명한 액정표시장치의 제조방법과 동일한 방법으로 제조될 수 있으므로, 상세한 설명은 생략한다.
- [0121] 상기와 같은 제조방법들에 의해, 종래 고분자 배향막의 도포 및 고온 소성 공정없이, 전극 또는 전기절연성 화합물층 표면과의 화학결합된 배향안정화층에 의해 간단하게 액정분자의 수직배향을 유도할 수 있어 소자 제작의 생산성을 향상시킬 수 있다. 특히 액정화합물에 반응성 액정을 혼합하여 광반응시킴으로써 배향 안정화를 달성하는 종래 액정표시소자 제조방법과는 달리, 광반응성을 포함하는 배향안정화층 형성용 화합물이 표면에 화학결합을 통하여 고착되어 있으므로 광 안정화 후 발생할 수 있는 불량을 획기적으로 감소시키고 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0122] 또한, 배향안정화층 형성용 화합물의 광반응에 의해 액정 배열의 표면 안정화를 도모함으로써, 소자의 구동 시 발생하는 액정의 결함 발생을 방지하고 반응속도를 개선하여 소자의 특성을 향상시킬 수 있으며, 또한 화소단위의 표면 액정 선경사각 유도 및 방향자 안정화가 가능하므로 액정소자의 휘도, 명암 대비율, 반응속도 등 광학/전기광학 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0123] 또한, 상기 제조방법은 상온에서 공정이 실시되기 때문에 공정온도가 종래 고분자 배향막의 소성 온도보다 현저히 낮고, 공정이 단순하며, 특히, 고품위 액정표시소자나 저온공정이 요구되는 플렉서블기재 기판(flexible substrate)을 사용한 액정 표시 소자의 제작에 유용하다.
- [0124] 본 발명에 따른 액정 표시 소자는 TV, 3D-TV, 모니터, 태블릿 PC, 각종 모바일 기기 등 액정을 이용한 전기광학 소자 제품, 특히 평판 디스플레이에 다양하게 적용될 수 있다.
- [0125] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0126] 실시예 1

[0127] 패턴화되지 않은 투명전극(ITO) 및 화소전극(ITO)이 각각 형성된 기판을 제1 및 제2기판으로 사용하여, 도 2에 제시된 액정표시장치의 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0128] 도 2를 참조하여 상세히 설명하면, 제1 및 제2 기판(11, 11')에 대해 패턴화되지 않은 투명전극(ITO) 및 화소전극(ITO)(12, 12')을 각각 형성한 후, 세정제를 사용하여 증류수에서 초음파 세정 후 아세톤 및 이소프로필알코올로 각각 세정하고, 건조하였다. 상기 전극이 형성된 제1 및 제2기판을 배향안정화층 형성용 화합물로서 트리클로로실릴 프로필 메타크릴레이트(trichlorosilyl propyl methacrylate: $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$)가 40 μl 첨가된 톨루엔 용매 120 mL 중에 3 시간 동안 침지하여 표면 개질 공정을 실시하였다. 이때 상기 배향안정화층 형성용 화합물과 함께 0.2 mL의 트리에틸아민(triethyl amine: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$)을 첨가하였다. 여분의 톨루엔을 사용하여 상기 표면 개질 처리된 제1 및 제2기판을 세정한 후 건조하였다. 표면 개질 처리된 제1 및 제2기판을 전극끼리 대향하도록 조립한 후 음의 유전율 이방성을 가지는 네마틱 액정(14)을 주입하여 조립체를 제조하였다. 제조된 조립체의 제1 및 제2기판 사이에 T_{50} (최대 투과도 대비 투과율 50%) 조건의 교류 전기장을 인가한 후 액정의 배열상태를 관찰하였다. 그 결과 결함이 최소화되고, 액정의 배열상태가 안정된 것을 확인한 후 전기장이 인가된 조립체에 대해 365 nm 파장의 자외선을 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기로 10분간 조사하여 배향안정화층 형성용 화합물의 광반응성을 광반응시킴으로써 액정의 표면 선경사각을 유도하고 액정의 배향을 표면 안정화시켜 액정 표시장치를 제작하였다.

[0129] 제조된 액정표시장치를 편광현미경으로 관찰하고 그 결과를 도 4a에 나타내었다. 또한, 코노스코피(conoscopy) 이미지를 통해 액정분자의 배열을 관찰하였으며, 그 결과를 도 4b에 나타내었다.

[0130] 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같이, 제조된 액정표시장치에서의 액정층은 직교 편광자 하에서 완전한 소광상태를 보였으며 코노스코피(conoscopy) 이미지를 통해 액정분자가 기판 표면에 수직으로 배열되었음을 확인하였다.

[0131] 또한 상기 액정표시장치의 제조공정 중 광 조사를 통한 배향 안정화 공정 실시 전 제조된 조립체에 대해 T_{80} (최대 투과도 대비 투과율 80%)에 해당되는 세기의 전기장을 인가한 후 액정분자의 배향 상태를 관찰하였다. 전기장 인가 전후의 결과를 도 5a 및 도 5b에 각각 나타내었다.

[0132] 도 5a에 나타난 바와 같이 일반적으로 기판에 대해 수직 배열된 액정층은 직교편광자 하에서 소광상태를 나타내며, 이에 대해 전기장을 인가하면 액정분자가 전기장에 수직인 방향으로 회전하면서 투과도가 증가하게 된다. 그러나 광 조사를 통한 배향 안정화 이전에는 액정분자가 특정 방향으로의 선경사각이 형성되어 있지 않았기 때문에, 액정의 회전방향은 액정 셀의 부위에서 무작위로 일어나게 된다. 이 경우, 도 5b에 나타난 바와 같이 액정 배열의 결함이 다수 발생하게 되고, 이로 인한 액정 표시 소자의 특성 악화를 가져오게 된다.

[0133] 추가적으로, 실시예 1에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에 대해 소자의 온-오프(On-Off) 스위칭 시 액정결함의 발생 여부를 관찰하였다. 그 결과를 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.

[0134] 도 6a에 나타난 바와 같은 초기 어둡상태(dark, black)에서 위와 동일하게 T_{80} (최대 투과도 대비 투과율 80%)에 해당되는 세기의 전기장을 인가하면 액정이 반응하여 배열상태가 바뀌게 되고, 이에 따라 액정의 광축이 기판면에서 편광자의 투과축과 45도의 각을 이루게 됨으로써 액정결함의 생성과정 없이 도 6b의 우측 도면에서와 같은 밝은 상태로 전이됨을 관찰하였다. 이는 광 조사 공정을 거쳐 배향안정화층에서 특정 방향으로 선경사각을 형성하게 되면서 액정의 배향이 표면 안정화됨으로써 나타나는 현상으로, 이를 통하여 액정의 반응속도 개선 및 소자의 밝기 및 대비비가 향상됨을 알 수 있다.

[0135] 또한 안정화 처리가 되지 않은 도 5b와 안정화 처리가 된 도 6b를 비교했을 때, 안정화처리가 된 도 6b는 결함의 발생이 제거되고, 반응속도도 빠르게 되므로 안정화 처리에 의해 소자의 전기광학적 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0136] 실시예 2

[0137] 패턴화되지 않은 ITO 전면 투명전극 위에 전기 절연층 산화물(SiO_x)이 형성된 기판을 제1기판으로 사용하고, 패

턴화된 ITO 투명전극 위에 전기 절연층 산화물(SiO_x)이 형성된 기판을 제2기판으로 각각 사용하여 도 7에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다.

- [0138] 도 7을 참조하여 설명하면, 기판에 대해 패터닝되지 않은 전면 ITO 투명전극을 형성한 후 상기 투명전극 위에 전기 절연층(SiO_x)을 형성하여 제1기판(미도시)을 준비하고, 이와 별도로 기판(11)에 대해 패터닝된 ITO 투명전극(12)을 형성한 후 그 위에 전기 절연층(SiO_x)(15)을 형성하여 제2기판을 준비하였다.
- [0139] 배향안정화층 형성용 화합물로서 액정성 및 광 반응성기를 갖는 실란 커플링제(silane coupling agent; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$)를 톨루엔 용매에 10 mM이 되게 용해시킨 120 ml의 반응혼합물 중에 상기 제1기판과 제2기판을 침지하고, 상온에서 10분간 반응시켜 전극 표면에 대한 개질처리를 실시하였다. 이때 상기 배향안정화층 형성용 화합물과 함께 트리에틸아민(triethyl amine: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$) 0.2 ml를 첨가하였다. 표면 개질 처리된 제1 및 제2기판을 여분의 톨루엔으로 세척하여 미반응물을 제거한 후 건조하였다. 표면 개질처리된 제1 및 제2기판을 전극끼리 대향하도록 조립한 후 음의 유전율 이방성을 가지는 네마틱 액정을 주입하여 조립체를 제조하였다.
- [0140] 제조된 조립체의 제1 및 제2기판 사이에 T_{50} (최대 투과도 대비 투과율 50%) 조건의 1kHz 교류 전기장을 인가하였다. 결함이 최소화되고, 액정의 배열상태가 안정된 것을 확인한 후 전기장이 인가된 조립체에 대해 365nm 파장의 자외선을 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 세기로 20분간 조사하여 배향안정화층 형성용 화합물의 광반응성 메타크릴레이트기를 광반응시킴으로써 액정의 표면 선경사각을 유도하고 액정의 배향을 표면 안정화시켜 액정 표시장치를 제작하였다.
- [0141] 제조된 액정표시장치를 편광현미경으로 관찰하고 그 결과를 도 8a에 나타내었다. 또한, 코노스코피(conoscopy) 이미지를 통해 액정분자의 배열을 관찰하였으며, 그 결과를 도 8b에 나타내었다.
- [0142] 도 8a 및 도 8b에 나타난 바와 같이, 제조된 액정표시장치에서의 액정층은 직교 편광자 하에서 완전한 소광상태를 보였으며, 코노스코피 이미지를 통해 액정분자가 기판 표면에 수직으로 배열되었음을 확인하였다.
- [0143] 또한 상기 액정표시장치의 제조과정 중 자외선 조사를 통한 배향 안정화 공정 실시 전 제조된 조립체에 대해 전기장 인가에 따른 액정분자의 배향 상태 및 결함 발생 여부를 관찰하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0144] 도 9에 나타난 바와 같이 실시예 2에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 전 초기 액정분자의 배향상태(a)에서, 전기장 인가 시 액정분자가 특정 방향으로의 선경사각이 형성되어 있지 않으므로 인해 결함 발생이 관찰되었으며(b), 이후 천천히 결함이 사라지며 최종 상태(c)로 변화하였다.
- [0145] 또한, 도 10은 실시예 2에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에서의 액정분자의 배향상태 및 전기장 인가 시 결함이 발생하지 않고 스위칭되는 상태를 관찰한 현미경 사진이다.
- [0146] 도 10에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1에서와 동일하게, 광조사를 통한 배향 안정화 이전 초기 어둡상태(a)에서 T_{80} (최대 투과도 대비 투과율 80%)에 해당되는 세기의 전기장을 인가하면 액정결함의 생성과정 없이 (b)와 같은 밝음 상태로 바로 전이되는 액정 스위칭이 관찰되었다. 이는 광 조사 공정에 의하여 화소단위에서 특정 방향으로의 액정 배향의 표면 안정화로 인하여 나타나는 현상으로, 이를 통하여 액정의 반응속도 개선 및 소자의 밝기 및 대비비를 향상 됨을 알 수 있었다.
- [0147] 도 11은 실시예 2에서 제조된 조립체의 광 안정화 전과 후의 인가전압에 따른 투과도 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0148] 도 11에 나타난 바와 같이, UV 조사에 의한 경화로 광 안정화한 이후에 조립체의 구동전압이 낮아지고 투과도가 향상됨을 확인할 수 있었다.
- [0149] 또한, 실시예 2에서 제조된 조립체에 대해 광 안정화 전과 후의 전압 인가 시 액정의 계조별 반응속도를 관찰하였다. 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0150] 도 12에 나타난 바와 같이, 배향안정화층의 광 반응에 따른 안정화 이후 그래프에 나타난 여러 가지의 계조 조건에 해당되는 전압 인가 시 액정의 응답속도가 빨라짐을 확인하였다.

[0151] 실시예 3

- [0152] 패시베이션층(passivation layer, SiN_x) 위에 IZO 전극을 패틴화한 제1기판과, 패틴화되지 않은 IZO 전극을 갖는 제2기판을 사용하여 도 13에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다.
- [0153] 도 13을 참조하여 설명하면, 질화규소 화합물로 이루어진 패시베이션층(SiN_x) (16)위에 패틴화된 IZO 전극(2)을 포함하는 제1기판(1)과, 패틴화되지 않은 IZO 전극을 갖는 제2기판(미도시)을, 도데실카르복시산 염소(dodecyl carboxylic acid chloride)과 광반응성 메조겐($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{ph-ph}-(\text{CH}_2)_3-(\text{C}=\text{O})-\text{Cl}$ 로, ph는 페닐렌을 의미함)를 1:1 몰비로 혼합한 반응물을 10 mM 농도로 디클로로메탄 (CH_2Cl_2) 용매에 용해시켜 제조한 혼합 용액중에 잘 섞은 후, 여기에 제 1 및 2 기판을 침지하여 상온에서 1 시간 반응 시켰다. 반응 후 용매로 세정하여 미반응 화합물을 제거하고 건조하여 배향안정화층을 제조하였다.
- [0154] 상기와 같이 배향안정화층이 형성된 제1 및 제2 기판을 이용하여 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 액정 표시 소자를 제조하였다. 이 경우, 도 13의 S2 단계에서의 X기는 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)에 해당된다.
- [0155] 제조된 액정 표시 소자에 대하여 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 편광현미경을 통하여 관찰한 결과, 제조된 액정표시장치에서의 액정층은 직교 편광자 하에서 완전한 소광상태를 보였으며, 코노스코피 이미지를 통해 액정분자가 기판 표면에 수직으로 배열되었음을 확인하였다.
- [0156] 또한 상기 액정표시장치의 제조공정 중 자외선 조사를 통한 배향안정화 공정 실시 전 제조된 조립체에 대해 전기장 인가에 따른 액정분자의 배향 상태 및 결함 발생 여부를 관찰하였다. 그 결과를 도 14에 나타내었다.
- [0157] 도 14에 나타난 바와 같이 전기장 인가 전 초기 액정분자의 배향상태(a)에서, 전기장 인가시 액정분자가 특정 방향으로의 선경사각이 형성되어 있지 않으므로 인해 다수의 결함 발생이 관찰되었으며(b), 이후 천천히 결함이 사라지며 최종 상태(c)로 변화하였다.
- [0158] 또한, 실시예 3에서 제조된 조립체에 대한 전기장 인가 및 광조사 후 최종 제조된 액정 표시 소자에서의 액정분자의 배향상태 및 전기장 인가 시 결함이 발생하지 않고 스위칭되는 액정 스위칭 거동을 관찰하고, 그 결과를 도 15에 나타내었다.
- [0159] 도 15에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서와 동일하게, 광조사를 통한 배향 안정화 이후, 초기 어둡상태(a)에서 전기장을 인가하면 액정 결함의 발생없이 액정이 빠른 속도로 밝음 상태로 전이됨(b) 및 (c) 참조)을 확인하였다. 이는 표면에 화소단위로 특정 방향으로의 선경사각이 유도되어 액정의 배향이 표면 안정화됨으로써 결함의 발생이 억제된 것으로, 이 같은 결과로 인해 액정 표시 소자의 응답속도, 밝기, 및 대비비가 향상되었음을 확인하였다.
- [0160] 도 16은 실시예 3에서 제조된 조립체의 광 안정화 전과 후의 인가전압에 따른 투과도 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0161] 도 16에 나타난 인가전압 대비 투과도 곡선을 보면 광 안정화 후, 구동전압이 감소하고 휘도가 증가하는 특성을 관찰하였다.
- [0162] **실시예 4**
- [0163] 그래핀(graphene) 및 그래핀 산화물(graphene oxide)로 이루어진 전극이 형성된 기판을 각각 제1 및 제 2기판으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 액정표시장치를 제조하였다.
- [0164] 제조된 액정 표시 소자에 대하여 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 편광현미경을 통하여 관찰한 결과, 제조된 액정표시장치에서의 액정층은 직교 편광자 하에서 완전한 소광상태를 보였으며, 코노스코피 이미지를 통해 액정분자가 기판 표면에 수직으로 배열되었음을 확인하였다.
- [0165] 광 안정화 이전의 초기 어둡상태 (도 17a)에서 기판에 수직인 전기장을 인가하게 되면 다수의 결함이 발생(도 17b)하여 천천히 사라짐을 확인할 수 있었다. 또한, 광 조사과정을 거쳐 최종 제조된 액정표시장치에 대해 기판에 수직인 전기장을 인가한 결과, 표면에 특정 방향으로의 선경사각이 유도되어 액정의 배향이 표면 안정화됨으로써 결함의 발생이 억제되고, 그 결과로 액정 표시 소자의 반응특성, 밝기, 및 대비비가 향상되었다 (도 18a 및 도 18b).
- [0166] 이 같은 실험결과로부터 그래핀 함유 전극의 표면에 대해서도 배향 안정화층의 형성이 가능하며, 형성된 배향

안정화층에 의해 액정의 수직배열 제어가 가능하고, 광 조사를 통한 표면안정화가 가능하여 소자의 스위칭 시 결함의 발생을 억제하여 대비비가 높고 액정의 반응속도가 향상된 소자의 제작이 가능함을 알 수 있다.

[0167] 실시예 5

[0168] 바로 하부에 SiO_x 층이 형성된 패터화된 ITO 전극을 형성한 제 1 기판과, 패터화되지 않은 ITO 전극을 형성한 제2기판을 사용하여 도 19에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0169] 도 19를 참조하여 설명하면, S1 단계에서는 패터화된 전극 바로 하부에 산화규소층(SiO_x)을 형성한 제1기판과 패터화되지 않은 전극을 형성한 제2기판(미도시)을 준비하고, 표면 수산화기의 반응성을 높이기 위하여 산소 플라즈마 처리를 실시하였다. S2 단계에서는 배향안정화층 형성용 화합물로서 데실포스포산(decyl phosphonic acid, CH₃-(CH₂)₈-CH₂-HO(P=O)OH)과 1-아크릴옥시헥실 포스포산(1-acryloxyhexyl phosphonic acid, CH₂=CH-(C=O)-O-(CH₂)₆-(P=O)(OH)₂)을 1:1 몰비로 혼합한 반응물을 0.1mM 농도로 메탄올/클로로포름 (30/70 중량비)혼합용매에 녹인 후, 결과로 수득된 반응 용액중에 상기 제1 및 제2 기판을 상온에서 1시간 침지하여 배향안정화층(13a, 13a')을 형성하였다. 이어서 여분의 용매를 이용하여 미반응 잔류물을 세척해낸 다음 건조시킨다.

[0170] 이후의 공정인 S3 및 S4 단계에서는 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 실시하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0171] 제조된 액정 표시 소자에 대하여 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 편광현미경을 통하여 관찰한 결과, 제조된 액정표시장치에서의 액정층은 직교 편광자 하에서 완전한 소광상태를 보였으며, 코노스코피 이미지를 통해 액정분자가 기판 표면에 수직으로 배열되었음을 확인하였다.

[0172] 앞의 실시예에서와 같이, 광 안정화 이전에는 액정 스위칭 시 많은 수의 결함이 발생하여 소자의 특성을 악화시킬 수 있었다 (도 20 참조). 또한, 광 조사과정을 거쳐 최종 제조된 액정표시장치에 대해 기판에 수직인 전기장을 인가한 결과, 표면에 화소단위로 특정 방향으로의 선경사각이 유도되어 액정의 배향이 표면 안정화됨으로써 결함의 발생이 억제되었다, 이 같은 결과로부터 액정 표시 소자의 응답특성, 밝기, 및 대비비가 향상됨을 확인할 수 있었다 (도 21 참조).

[0173] 실시예 6

[0174] 패터화되지 않은 ITO 전극의 제1기판과 제2기판을 사용하여 도 2에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다. 이때, 배향안정화층은 CH₃(CH₂)₈CH₂-OOS-OH와 CH₂=C(CH₃)-(C=O)-O-(CH₂)₆-OOS-OH 가 1:1 몰비로 혼합된 반응물을 10 mM 농도로 메탄올/클로로포름 (30/70 중량비)혼합용매중에 용해시켜 제조한 반응용액에 상기 제 1 및 2 기판을 침지하여 상온에서 2 시간 반응 시켰다. 반응 후 혼합용매로 세정하여 미반응 화합물을 제거하고 건조하여 배향안정화층을 형성하였다.

[0175] 이후 단계는 상기 실시예 2에서와 같은 방법으로 실시하여 액정 표시 소자를 제조하였다. 편광현미경 및 코노스코피 관찰결과 초기 무전계 상태에서 액정이 기판면에 대하여 수직으로 배열됨을 확인하였다.

[0176] 상기한 실시예들에서 보여진 바와 같이, 광 안정화 이전에는 다수의 결함발생으로 인하여 소자의 특성이 악화되는 데 반하여(도 22a 및 도 22b), 광 안정화 이후에는 결함이 제거됨으로써 반응속도, 구동전압, 밝기 등의 특성이 향상된 소자를 제조할 수 있었다 (도 23a 및 도 23b).

[0177] 실시예 7

[0178] 실시예 5에서와 같이 바로 하부에 패시베이션층으로 SiO_x 층이 형성된 패터화된 ITO 전극과, 패터화되지 않은 ITO 전극을 형성한 제2기판을 사용하여 도 19에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0179] 이때, 기판을 세정한 후, 산소플라즈마 처리를 하여 표면 히드록시기를 활성화시켰다. 또 배향안정화층 형성용 화합물로서 티올(-SH)기가 치환된 R'기와 비닐기(ene기, C=C)를 함유한 R기를 포함하고, 상기 R기는 기판의 표면에 화학결합으로 연결되어 액정의 수직배향을 유도하고 디티올(dithiol)기가 포함되어 있는 R'기는 광개시제와 함께 액정층 형성용 조성물중에 녹여서 액정과 함께 액정셀의 내부로 주입하였다. 광 반응에 의한 액정 배열

의 배향 안정화는 상기 실시예 5에서와 동일한 조건의 전기장 인가 하에서 광을 조사하여 티올-엔 (thiol-ene) 라디칼 중합을 실시함으로써 달성할 수 있다.

[0180] 상세하게는 실란 커플링제로서 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 을 톨루엔에 녹여 10 mM 용액을 만들고 실란 커플링제의 3배 중량부의 트리에틸렌아민을 첨가하였다. 결과로 수득된 반응용액에 제 1 및 제2 기판을 상온에서 20분 동안 침지하여 반응시킨 후 여분의 톨루엔으로 세척하여 미반응 화합물을 제거한 후 건조시켰다. 음의 유전을 이방성을 가지는 액정혼합물에 0.01 중량%에 해당하는 액정성 디티올(dithiol)계 화합물 $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 를 첨가하여 녹인 혼합물을 제조된 액정셀에 주입하였다. 광중합을 이용한 안정화 시, 전기장의 인가는 상기 실시예 5에서와 동일한 조건으로 하였으며 광중합에 의한 안정화는 상온에서 365 nm의 자외선을 $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 세기로 10분간 실시하였다.

[0181] 초기 어둡상태인 액정의 수직배향은 편광현미경 및 코노스코피를 통해 확인하였다. 광 안정화 이전의 액정소자에서 초기 소광상태(도 24a)에 수직 전기장을 인가하게 되면 다수의 결함이 형성된 도 24b의 상태를 거쳐 천천히 최종 밝음상태로 전이한다. 그러나, 광 안정화 이후의 스위칭에서는 도 25a 및 25b에서와 같이 어둡상태에서 결함의 발생없이 바로 밝음상태로 전이됨을 확인함으로써 티올-엔 중합(thiol-ene polymerization)에 의한 표면 안정화로 소자의 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0182] 실시예 8

[0183] 상기 실시예 5 내지 7에서와 같이 바로 하부에 SiO_x 층이 형성된 패터닝된 ITO 전극과, 패터닝되지 않은 ITO 전극을 형성한 제2기판을 사용하여 도 19에 제시된 제조공정에 따라 액정 표시 장치를 제조하였다. 이때 배향안정화층 화합물은 상기 화학식 1에서 기판 표면의 히드록시기와 Si-O 결합으로 연결되는 X기 및 광반응성기를 동시에 포함하며, 이때 상기 광반응성기는 R기의 말단이 아닌 측면으로 치환된 특징을 가지고 있다.

[0184] 상세하게는 기판을 세정한 후, 산소플라즈마 처리를 하여 표면 히드록시기를 활성화시켰다. 표면안정화 화합물 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}-\text{ph}(\text{X})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, (여기서 X는 페닐(ph)그룹의 3-위치에 치환된 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$ 기임)]을 클로로포름에 녹여 제조한 반응용액 10 mM중에 상기의 제 1 및 제2 기판을 밀봉된 용기 내에서 상온에서 20분 동안 침지하여 반응시킨 후 여분의 클로로포름으로 세척하여 미반응 화합물을 제거하고 건조시켰다. 표면 배향 및 안정화층이 형성된 제 1 및 2 기판을 사용하여 액정표시소자를 제작하였다.

[0185] 이하, 액정 표시 소자의 제조, 광안정화, 및 특성평가는 실시예 2에서와 같은 방법으로 실시하였다.

[0186] 편광현미경 및 코노스코피 관찰결과 초기 무전계 상태에서 액정이 기판 면에 대하여 수직으로 배열됨을 확인하였다. 상기 실시예 1 내지 7에서 보여진 바와 같이, 광 안정화 이전에는 다수의 결함발생으로 인하여 소자의 특성이 악화되는 데 반하여(도 26), 광 안정화 이후에는 결함이 제거됨으로써 반응속도, 구동전압, 밝기 등의 특성이 향상된 소자를 제조할 수 있었다 (도 27).

[0187] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

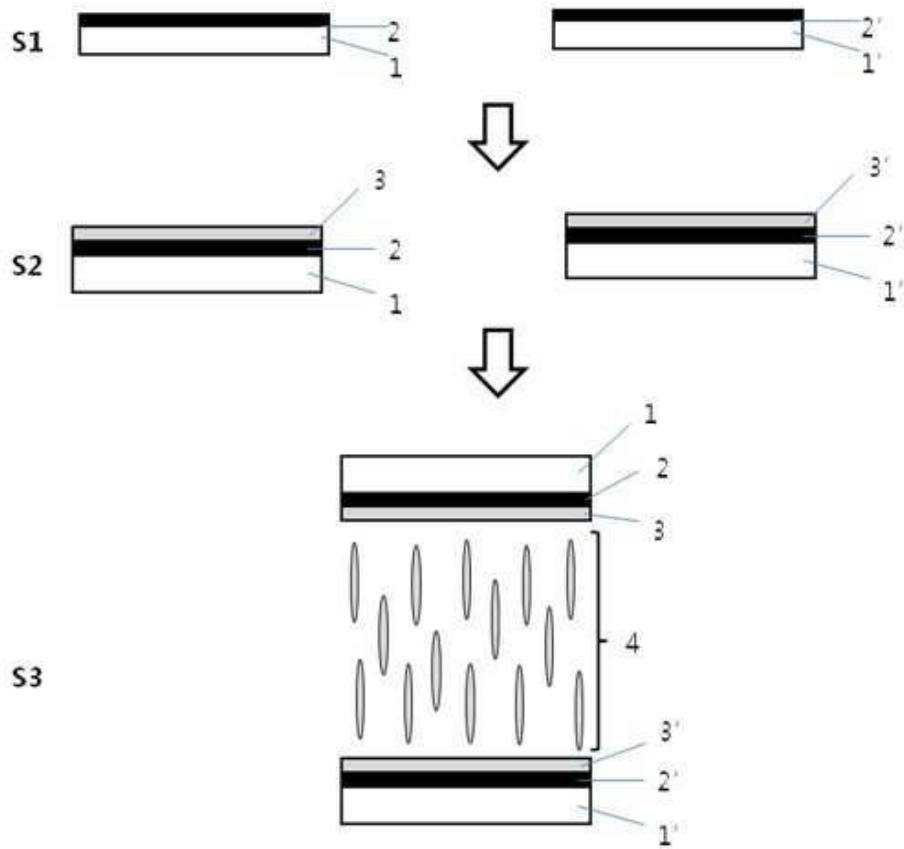
부호의 설명

- [0188]
- 1, 1', 11, 11' 기판
 - 2, 2', 12, 12' 전극
 - 3, 3' 고분자 배향막
 - 13a, 13a' 배향안정화층 형성용 화합물층
 - 13b, 13b' 배향안정화층
 - 4, 14 액정층
 - 15, 15' 절연층

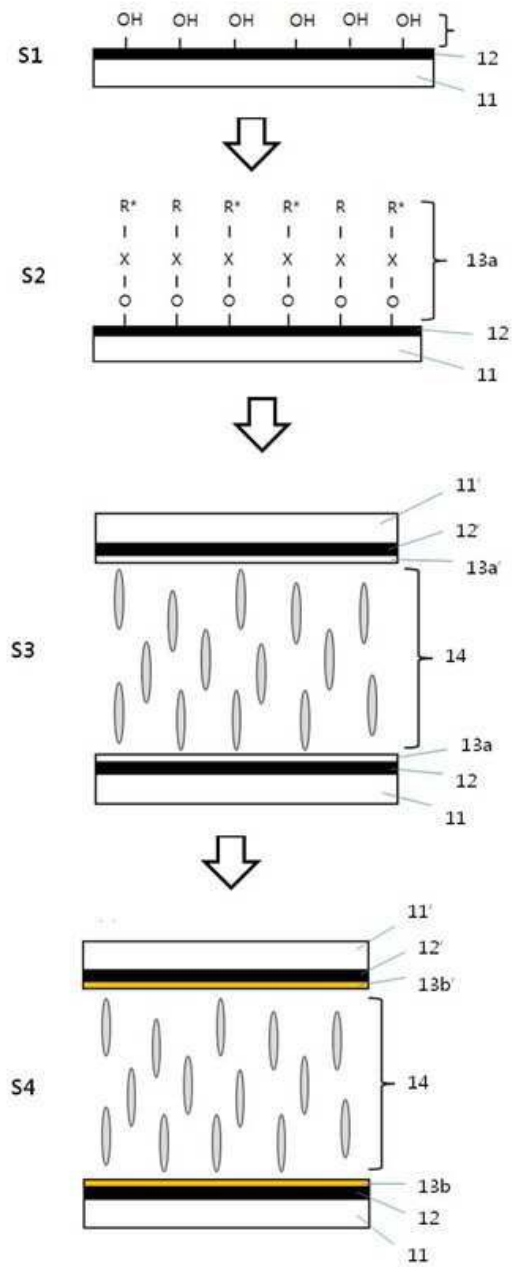
16 패시베이션층

도면

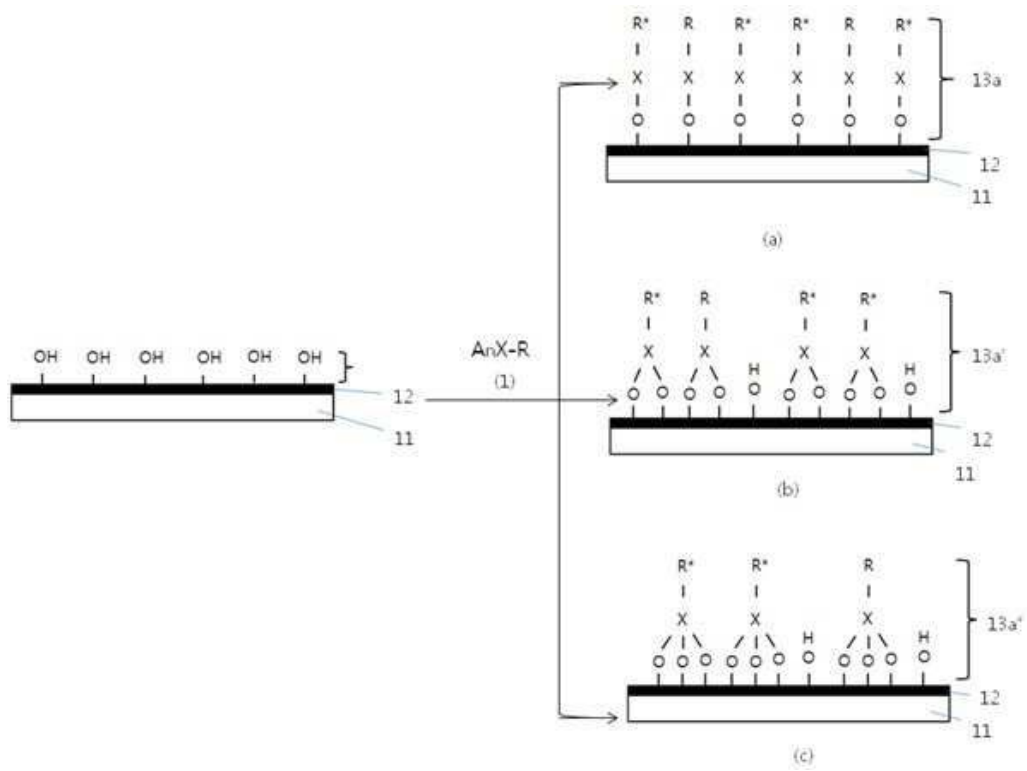
도면1



도면2



도면3



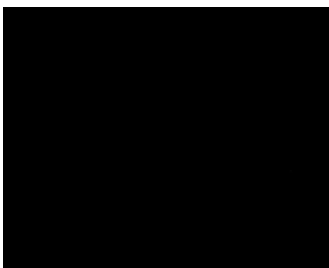
도면4a



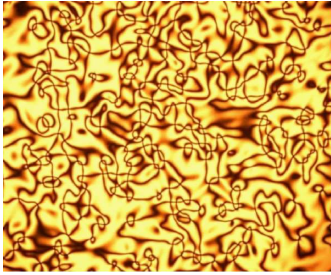
도면4b



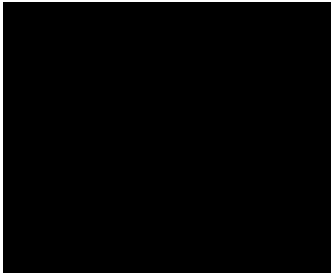
도면5a



도면5b



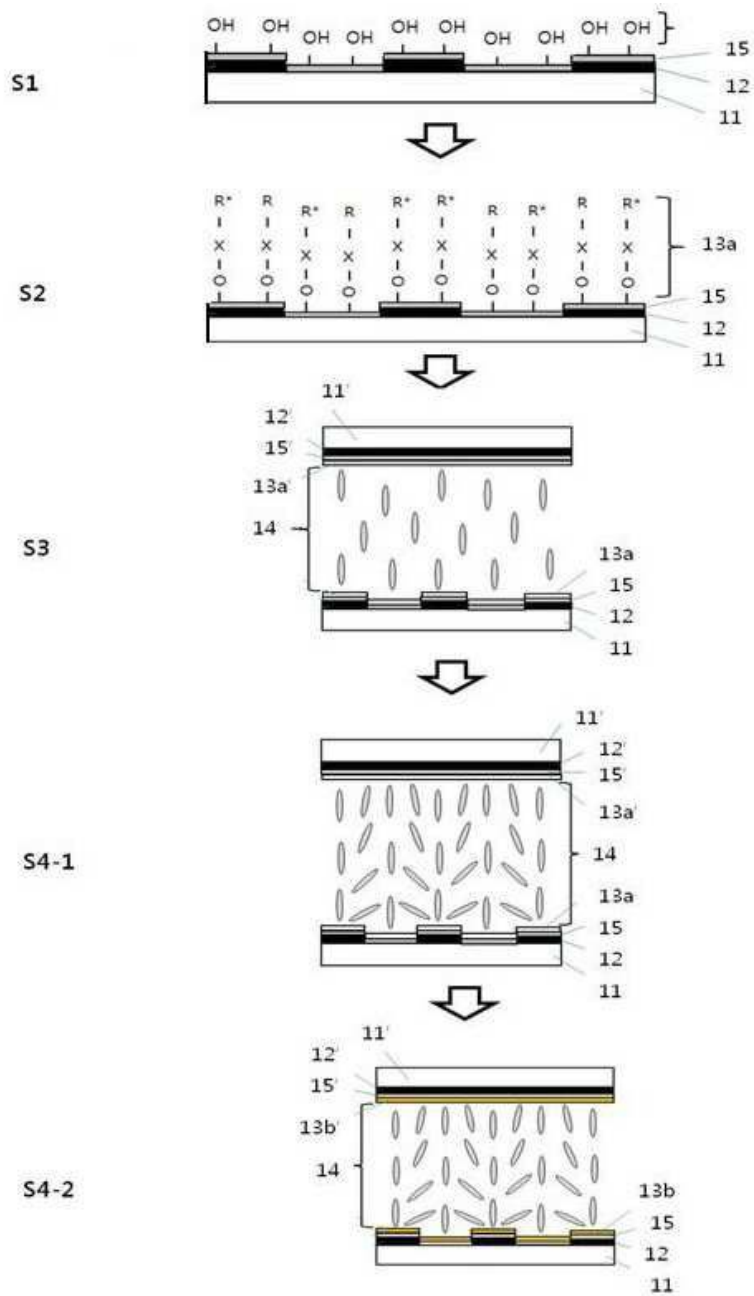
도면6a



도면6b



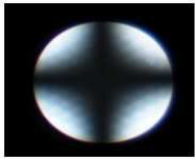
도면7



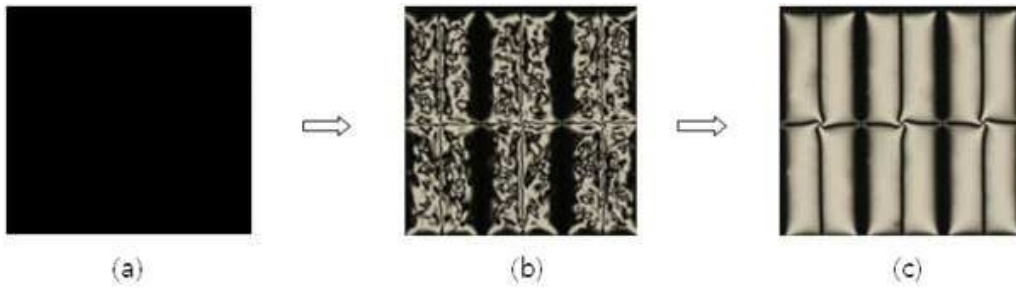
도면8a



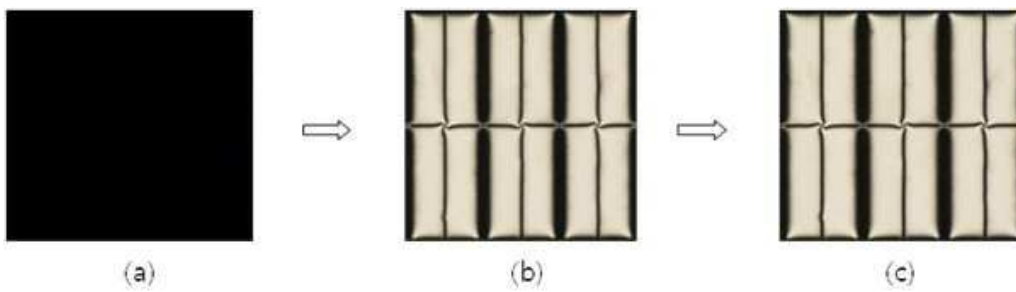
도면8b



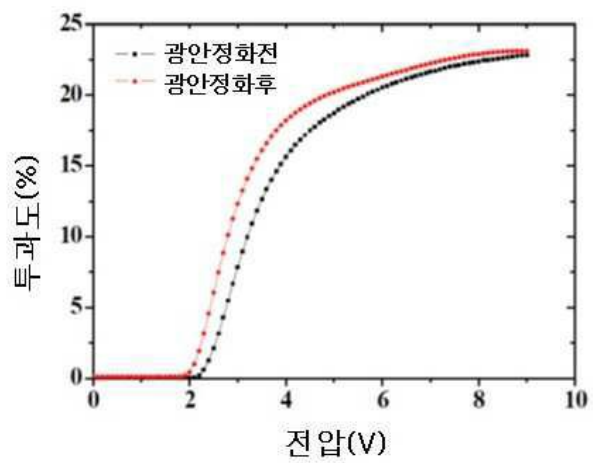
도면9



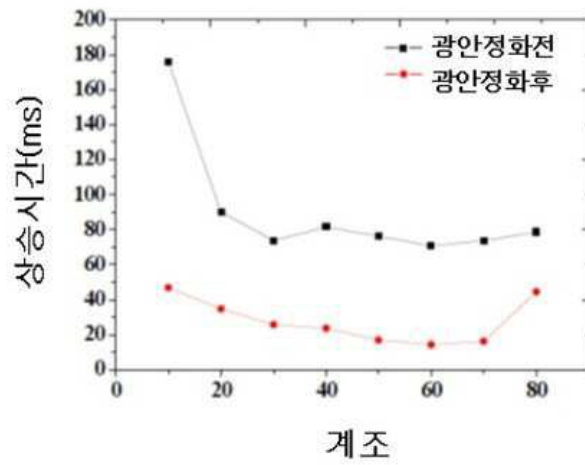
도면10



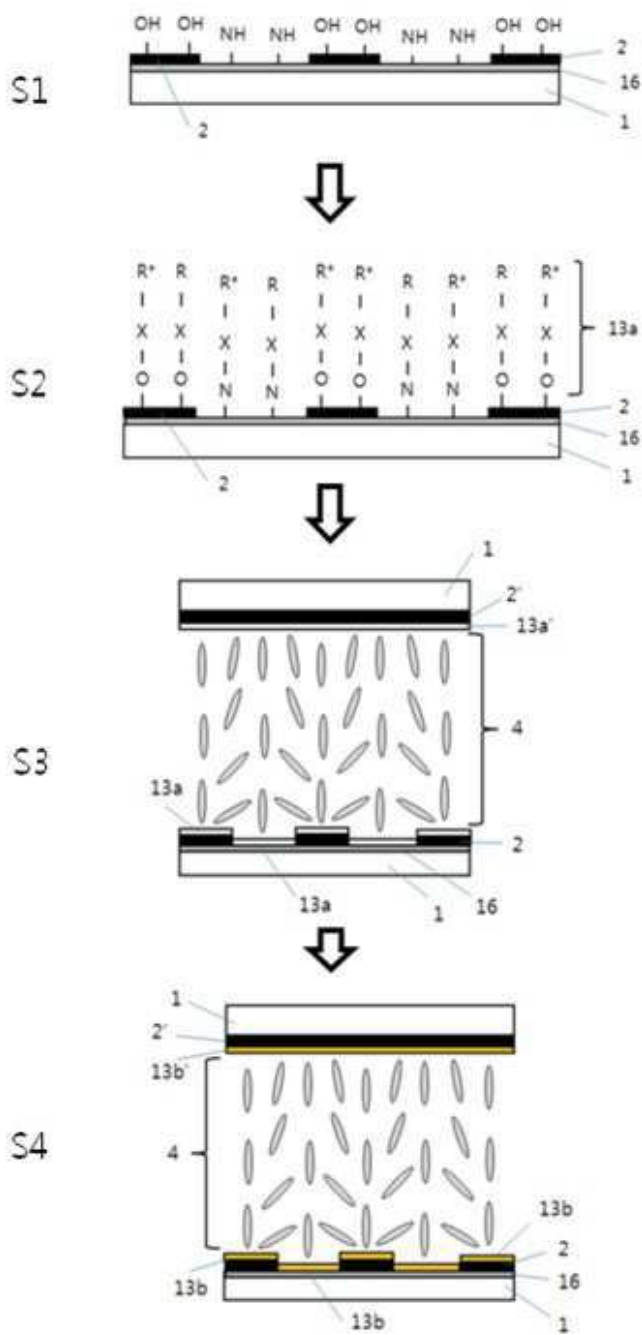
도면11



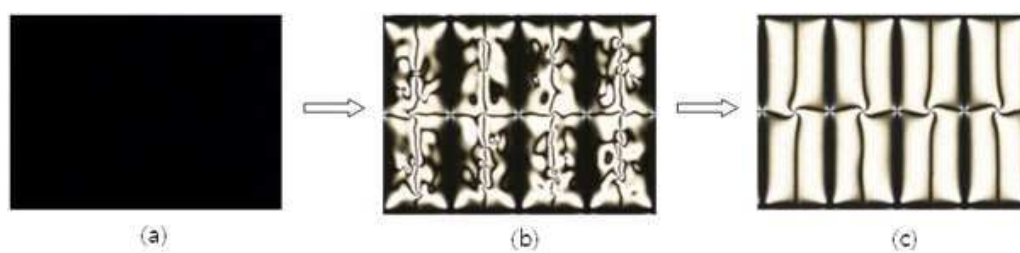
도면12



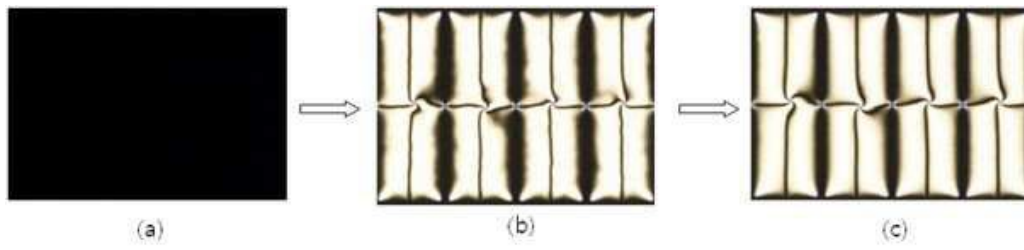
도면13



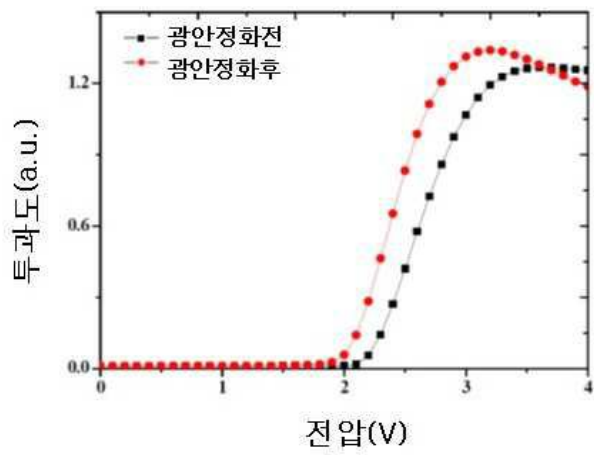
도면14



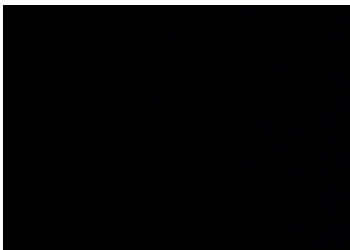
도면15



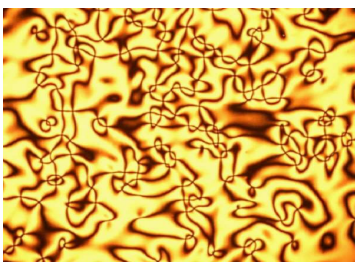
도면16



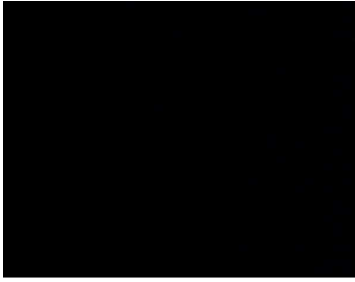
도면17a



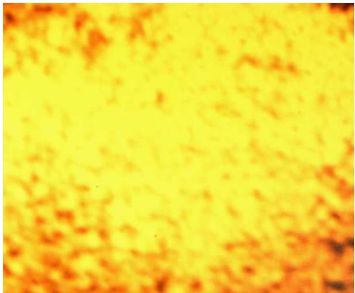
도면17b



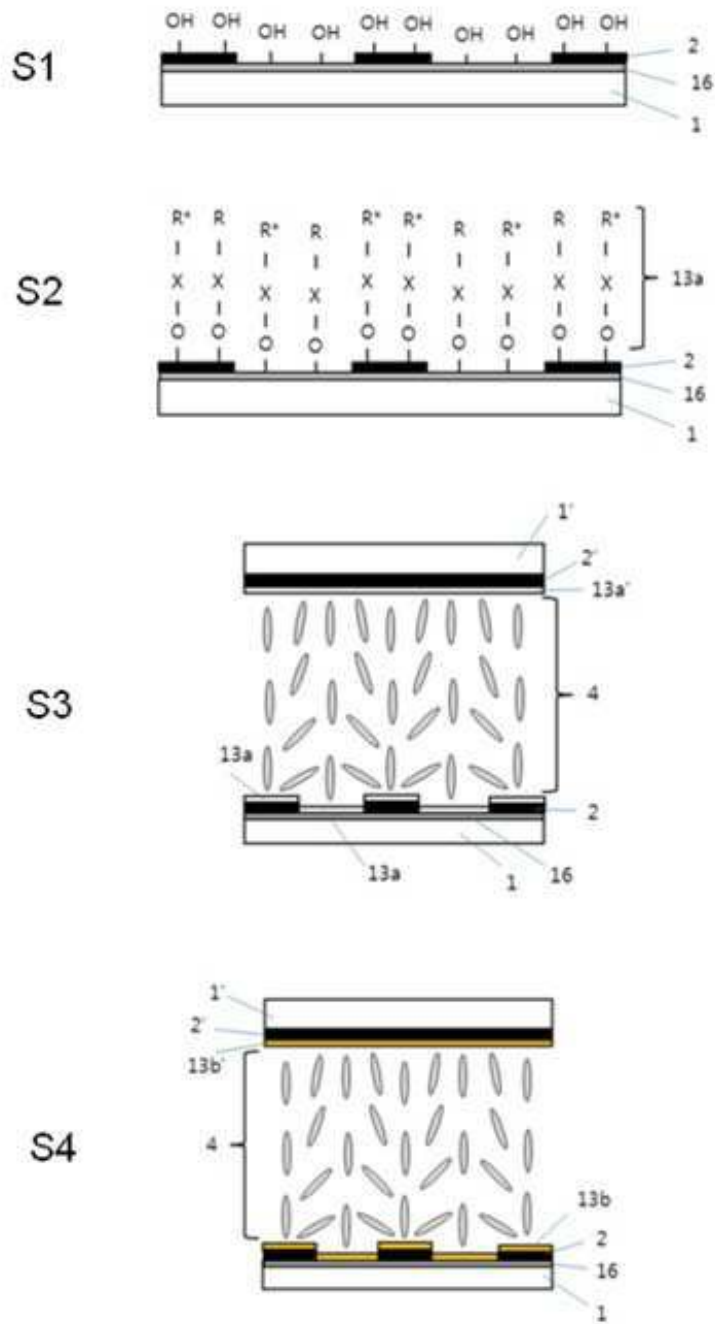
도면18a



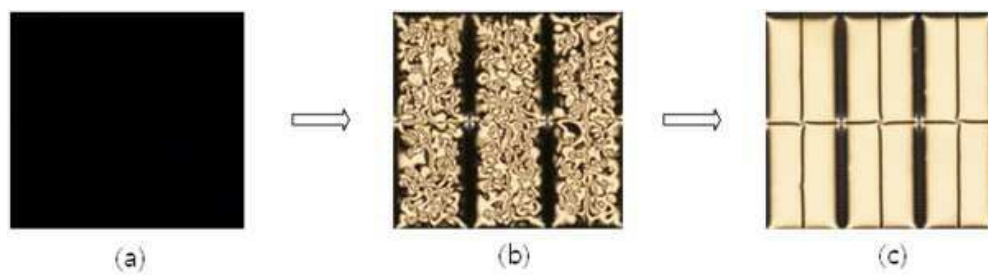
도면18b



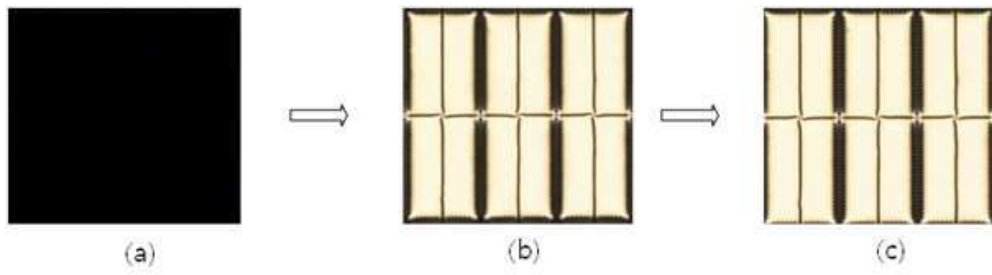
도면19



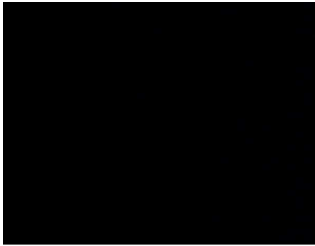
도면20



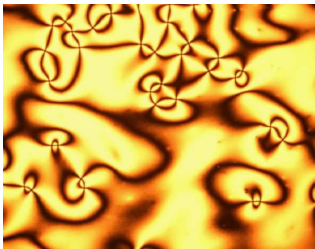
도면21



도면22a



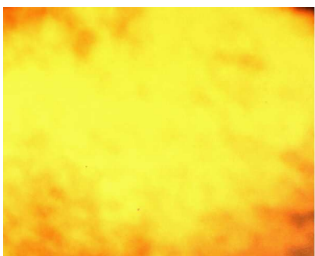
도면22b



도면23a



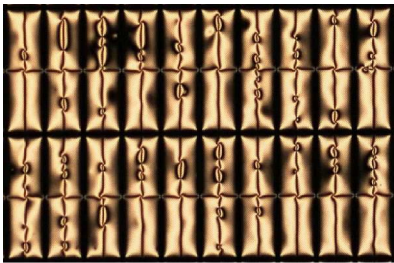
도면23b



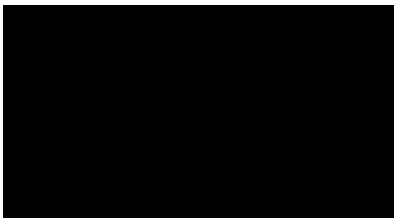
도면24a



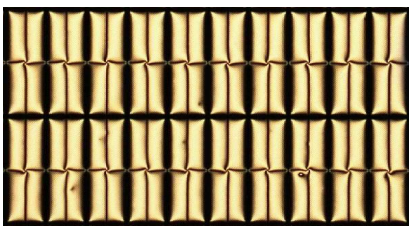
도면24b



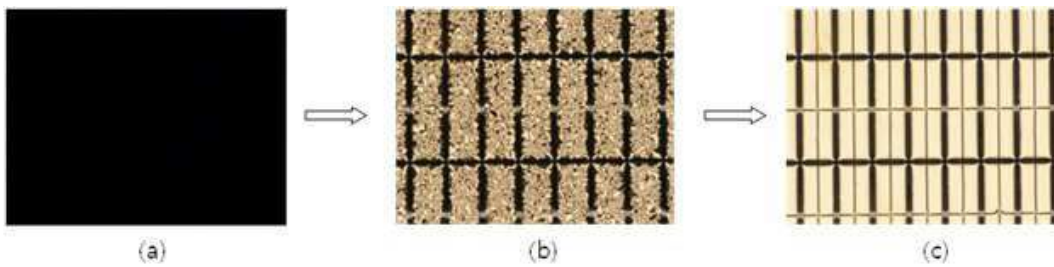
도면25a



도면25b



도면26



도면27

