

## Chalconyl 과 Cholesteryl group을 가진 methacrylate 공중합체를 이용한 프리틸트 발생에 관한 연구

### Study on generation of pretilt angle using a methacrylic copolymers having chalconyl and cholesteryl groups

황정연\*, 서대식\*

(Jeoung-Yeon Hwang, Dae-Shik Seo)

#### Abstract

We synthesized a new copoly (PM4Ch-ChMA), copoly (poly (4-methacryloyloxy) chalcone-cholesteryl methacrylate), having chalconyl and cholesteryl moiety for homeotropic liquid crystal(LC) alignment. Pretilt angles of nematic(N) LC generated by linearly polarized UV exposure on the copolymer surfaces were investigated. Good thermal stabilities of the synthesized copolymer were obtained by TGA (Thermogravimetric Analysis) measurement. Pretilt angles of the NLC decreased with increasing UV exposure time on the copolymer surfaces. We consider that the pretilt angle of the NLC is attributed to increased chalcone by increased UV exposure time. High pretilt angle of 81° was observed after the UV exposure for 3 min.

**Key Words(중요용어)** : Copoly(PM4Ch-ChMA), copoly(poly(4-methacryloyloxy chalcone-cholesteryl methacrylate)), Photo-dimerization method (광중합법), Pretilt angle ( 프리틸트각 ), Negative type nematic liquid crystal ( 음의 액정 )

#### 1. 서 론

액정디스플레이 (LCD)에서 액정 분자를 배열시키기 위해서 일반적으로 사용되고 있는 러빙처리법은 뛰어난 배향 안전성과 프리틸트각 조절의 용이성 때문에 초창기부터 사용되어왔다.<sup>1-2)</sup> 그러나 섬유를 사용하여 배향막과 마찰을 일으킨다는 측면에서는 근본적으로 섬유의 분진과 마찰에 의한 정전기 발생등으로 인한 불량률이 발생하여 생산성이 떨어진다. 따라서 액정 배향 방법중 기존의 러빙처리법의 한계를 극복하기 위하여 광배향 연구가 진행중이다. 광배향법은 광중합법<sup>3-6)</sup>, 광분해법<sup>7-9)</sup> 등이 연구 되고 있다.

본 연구에서는 새로운 수직 배향용 광중합 재료인 chalconyl과 cholesteryl group을 이용하여 공중합체의 고분자를 합성하였다. Cholesteryl group의 비율에 따라 3종류의 공중합체 copoly(PM4Ch-ChMA), (copoly(poly(4-methacryloyloxy chalcone-cholesteryl methacrylate)),를 합성하였으며, 이를 이용한 액정 배향 효과 및 프리틸트각 제어에 대하여 검토한다. 글쉴, 속성, 크기, 정렬방식으로 한다.

#### 2. 실험

그림 1 에 chalconyl group과 cholesteryl group의 공중합체인 copoly(PM4Ch-ChMA)의 분자 구조를 나타내었다. Copoly(PM4Ch-ChMA)는 광중합 반응에 의해 수평 배향을 나타내는 chalconyl group과 수직 배향을 나타내는 cholesteryl group을 side chain으로 하여 공중합체 고분자로 만든 것이다.

\* 연세대학교 전기·컴퓨터 공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교,  
Fax: 02-363-6444  
E-mail : dsseo@bubble.yonsei.ac.kr)

2000년 4월 7일 접수, 2000년 6월 8일 심사완료

합성법은 첫번째로 단량체인 M4Ch (4-methacryloyloxy chalcone)을 합성하였다. 우선 플라스크에 4-hydroxy chalcone과 triethylamine을 넣고 2-butanone을 넣어 녹인다. 반응 온도를 0 °C로 유지시킨 후 dropping funnel을 이용하여 2-butanone에 섞은 methacryloylchloride를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 상온에서 약 4시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난후 amine salt는 필터로 제거하고 5%의 NaOH 수용액과 물로 추출하였다. 분리된 유기층의 수분을 제거하고 solvent를 증발시켜 원하는 product를 얻었다. 그리고 column으로 분리하였다.

두번째로 ChMA (cholesteryl methacrylate)을 합성하였다. 먼저 플라스크에 cholesterol과 triethylamine을 넣고 chloroform을 넣어 녹인다. 상온에서 dropping funnel을 이용하여 chloroform에 섞은 methacryloylchloride를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 상온에서 약 4시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난후 5%의 NaOH 수용액과 물로 추출한다. 분리된 유기층의 수분을 제거하고 solvent를 증발시켰다. 그리고 EtOH로 재결정 하였다. 그림 2와 같이 FT-IR 스펙트럼으로 M4Ch와 ChMA의 합성을 확인하였다.

마지막으로 위에서 합성한 두 단량체 M4Ch와 ChMA를 적절한 비율로 계산하여 플라스크에 넣은 후 toluene을 첨가하여 녹인다. 중합개시제로 0.2 mol%의 AIBN을 넣고 반응기안의 산소를 제거한 후 70°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 그리고 반응 종료 후 MeOH에 침전하고 거른후 건조하였으며 재침전하여 깨끗한 product인 copoly (M4Ch -ChMA)를 얻었다. 그리고, NMR분석을 이용하여 cholesteryl group이 약 2%, 8%, 20%로 각각 들어있음을 확인하였으며, DSC를 통하여 Tg 가 110°C 임을 확인하였다.

표 1은 사용한 copoly (PM4Ch-ChMA)의 구성비율에 따라 copolymer-1, 2, 3 으로 나타내었다. Copoly(PM4Ch-ChMA)는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide)전극이 부착된 기판위에 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 배향막의 두께는 400 Å 이다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Xe램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365 nm이다. 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 사용한 액정은 부의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정(Δε=-3.8)이다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였으

며 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 관찰하였으며, 실온에서 측정하였다.

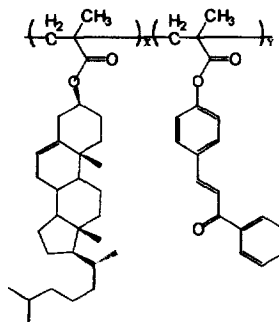


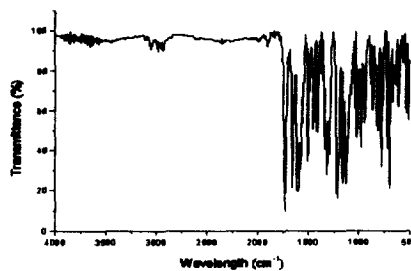
그림 1. 공중합체의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structure of copoly(PM4Ch-ChMA).

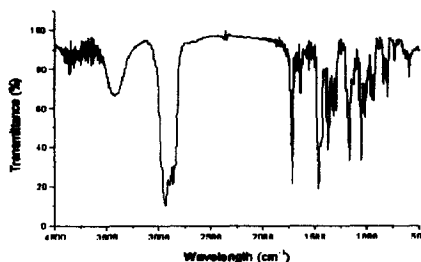
표 1. 공중합체의 구성

Table 1. Compositions of the copoly (PM4Ch-ChMA).

	X (%)	Y (%)
copolymer-1	2	98
copolymer-2	8	92
copolymer-3	20	80



(a) M4Ch



(b) ChMA

그림 2. M4Ch와 ChMA의 FT-IR 스펙트럼.

Fig. 2. The FT-IR spectra of M4Ch and ChMA.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 공중합체의 TGA 곡선을 나타내었다. 3 종류의 공중합체 모두 약 200°C까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

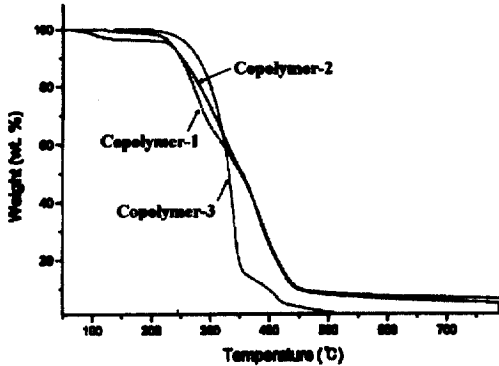


그림 3. 3 종류의 공중합체의 TGA 특성.

Fig. 3. TGA characteristics of three kinds of the copolymer.

그림 4는 3 종류의 공중합체의 편광 현미경사진을 나타낸다. 3 종류의 공중합체 모두 양호한 배향 상태를 나타내었다.

시의 수직 배향된 네마틱 액정의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 4. Microphotographs of vertically aligned NLC by UV exposure for 1 min. on the three kinds of copolymers. (in crossed Nicols).

그림 5는 결정회전법을 사용하여 copolymer-1 표면에 1분간 UV 조사한 액정셀에서의 프리틸트각의 측정을 나타낸다. 대칭점이 0으로 프리틸트각이 90°임을 알 수 있다.

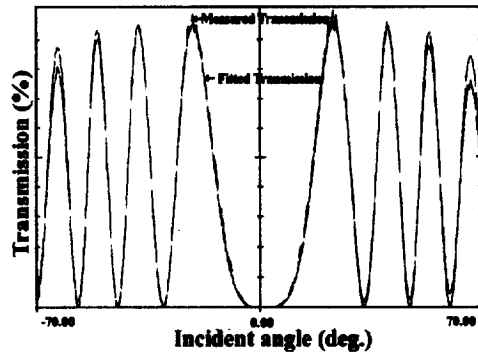


그림 5. 프리틸트각의 측정

Fig. 5 Measurement of pretilt angle.

그림 6에 3 종류의 공중합체 표면에 편광된 UV 광을 1분간 조사 하였을 때 프리틸트각의 입사 각도의존성을 나타내었다. Copolymer-1, 2, 3 모두 입사 각도별 프리틸트각이 거의 90°를 나타내고 있다. 즉 수평 배향기인 chalconyl기에 수직 배향기인 cholesteryl을 2% 첨가함으로써 수직 배향막을 얻을 수 있다.

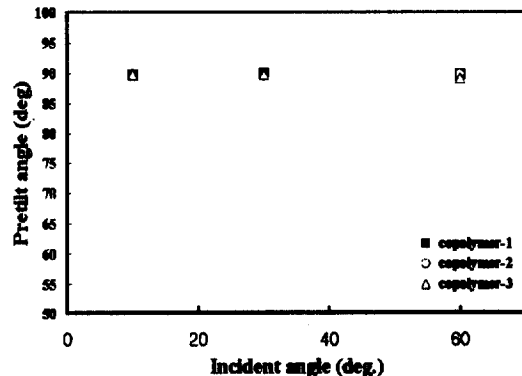


그림 4. 3 종류의 공중합체 표면에서 1 분간 UV 조사

그림 6. 3 종류의 공중합체 표면에 직선 편광된 UV 광을 1분간 조사 하였을 때 프리틸트각의 입사 각도 의존성.

Fig. 6. Incident angle dependence of NLC pretilt generated by linearly polarized UV exposure for 1 min. on the three kinds of copolymer surfaces.

그림 7에 3 종류의 공중합체 표면에 직선 편광된 UV 광을 조사하였을 때 관찰된 네마틱 액정 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타내었다. Copolymer-1의 경우 UV 광의 조사시간별 프리틸트각에 따른 변화는 변화하지 않는 것을 알 수 있었다. copolymer-2와 copolymer-3의 경우는 3 분간 UV 조사시 프리틸트각이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 copolymer-3은 3 분간 UV 조사시에 프리틸트각이 약 81° 를 나타내었다. 이것은 폴리스티렌 수직배향을 광중합된 chalcone은 방향성을 주기 때문인 것으로 생각할 수 있습니다. 그러므로 UV 조사 시간이 증가함에 따라 증가된 광중합된 chalcone에 의해 프리틸트는 감소하며, UV 조사 시간이 7분일 경우에는 계속 증가된 광중합된 chalcone에 의해 역으로 프리틸트가 증가하는 경향을 나타내었다

Copolymer의 backbone이 acrylate 계열의 flexible chain으로 이루어져 있어 Tg(110°C)가 낮다. 그러므로 장시간 UV를 조사할 경우 기판 표면에 열이 발생하며, 이로인해 copolymer의 back bone이 움직이기 때문에 배향성이 나빠지게 된다. 이 때문에 UV 조사가 7분일 경우 프리틸트가 다시 증가하게 된다. 따라서 현재까지 측쇄기에 길게 붙여서 수직 배향을 실현시키는 방법과 달리 곁가지로 chalconyl기와 cholesteryl기를 공중합시켜 만든 copoly (PM4Ch-ChMA)가 수직 배향용으로 매우 유효함을 알 수 있었다

#### 4. 결 론

본 연구에서는 곁가지로 chalconyl과 cholesteryl기를 가진 methacry계 공중합체인 새로운 수직 광배향 재료인 copoly(PM4Ch-ChMA)를 합성하였으며, copolymer의 TGA 특성을 통해 약 200°C까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다. 공중합체 표면에 직선 편광된 UV 광을 조사한 셀의 프리틸트각은 copolymer-1의 경우에는 UV 조사시간에 따라 변화하지 않았으나, copolymer-2와 copolymer-3의 경우

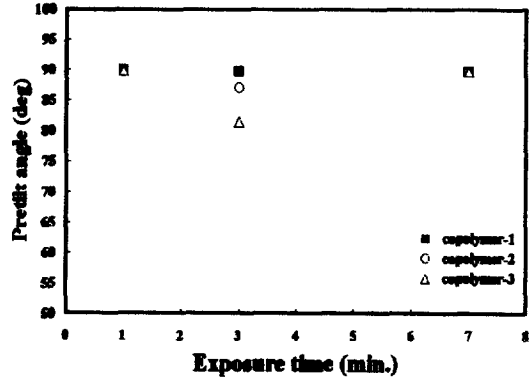


그림 7. 3 종류의 공중합체 표면에 직선 편광된 UV 광의 조사시간 변화에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 7. Generation of NLC pretilt angle by linearly polarized UV exposure on the three kinds of copolymer as a function of exposure time.

에는 UV 조사시간이 증가함에 따라 프리틸트각이 감소함을 알 수 있었다. 이것은 UV 조사 시간의 증가에 따라 증가한 광중합된 chalcone이 프리틸트에 크게 기여하는 것으로 생각 할 수 있다. 특히 copolymer-3 표면에서는 UV 조사 시간이 3분 일 때 약 81° 의 프리틸트각을 얻을 수 있었다. 이러한 수직배향에서의 프리틸트의 제어는 광시야각 LCD 모드인 VA모드의 기술발전에 매우 크게 기여할 것으로 기대 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 99 선도 연구자 지원(KRF-99-041-E00162)의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, "The mechanism of polymer alignment of liquid crystal materials", *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, pp. 4100-4108, 1987.  
 [2] D.-S. Seo, K. Murroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films

prepared by spin-coation and LB techniques effect of rubbing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 213, pp. 223-228, 1992.

[3] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, "Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polarized photopolymers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp.2155-2164, 1992.

[4] T. Hashimoto, T. Sugiyama, K. Katoh, T. Saitoh, H. Suzuki, Y. Iimura, and S. Kobayashi, "TN-LCD with quartered subpixels using polarized UV-light-irradiated polymer orientation films", *SID 95 digest paper*, 41.4, pp.877-880, 1995.

[5] Y. Makita, T. Ogawa, S. Kimura, S. Nakata, M. Kimura, Y. Matsuki, and Y. Takeucchi, "New photo alignment materials containing chalcone structures", *IDW 97*, pp.363-366, 1997.

[6] 황정연, 서대식, 서동학, 김향률, "광증합된 PM4Ch 표면을 이용한 액정 배향 효과" 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 10, pp.926-930, 1999.

[7] X. Wang and J. L. West, "The mechanism of pretilt generation on polarized ultraviolet light aligned polyimide film", *SID'97 digest paper*, pp. 5-8, 1997.

[8] 서대식, 한정민, 박두석, "경사진 자외선 조사를 이용한 네마틱액정의 프리틸트각의 발생 및 광배향 TN-LCD의 전기광학특성, 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 10, pp.911-917, 1998.

[9] 서대식, 유문상, 황정연, 김형규, "광분해반응을 이용한 액정배향 및 프리틸트각발생에 대한 어닐링효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 5, pp. 468-475, 1999.