

Poly[N-(phenyl)maleimide]계 광폴리머를 이용한 액정배향효과

Effects of Liquid Crystal Alignment on the Photopolymer based Poly[N-(phenyl)maleimide]

황정연*, 서대식*, 김준영**, 이재호**, 김태호**

(Jeoung-Yeon Hwang*, Dae-Shik Seo*, Jun-Young Kim**, Jae-Ho Lee**, Tae-Ho Kim**)

Abstract

The new photo-alignment material PMI5CA, poly(N-(phenyl)maleimide-co-3-[4-(pentyloxy) cinnamate]propyl-2-hydroxy-1-methacrylate), was synthesized and the electro-optical (EO) characteristics in the vertical-aligned (VA) liquid crystal display (LCD) photo-aligned on the photopolymer surface were studied. Excellent voltage-transmittance(V-T) characteristics in the VA-LCD photoaligned with polarized UV exposure of oblique direction on the photopolymer surfaces for 1 min can be achieved. The transmittance of the VA-LCD photoaligned on the photopolymer surface decreased with increasing UV exposure time. We suggest that decrease of transmittance in the VA-LCD photoaligned on the photopolymer surface is attributed to the dissociation of the ester linkage in the photodimerized cinnamate structure with increasing UV exposure time

Key Words : PMI5CA, poly(N-(phenyl)maleimide-co-3-[4-(pentyloxy) cinnamate]propyl-2-hydroxy-1-methacrylate), vertical-alignemnt(VA), photo-alignment, EO characteristics, response time

1. 서 론

최근 CRT(cathode ray tube)를 대체하기 위한 LCD(liquid crystal display)의 수요가 급속도로 증가하고 있다. LCD는 노트북 PC은 물론 액정모니터, 액정 TV, 디지털 카메라, 그리고 의료기기등 여러분

야에 응용되고 있다. 액정을 실제 디스플레이 소자에 응용하기 위해서는 액정의 균일한 배향이 필수적이며 현재 양산에 사용되고 있는 러빙처리법은 배향이 안정하며 공정이 단순하고 대량생산이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 러빙 처리법은 기판 표면과 러빙 롤러의 표면이 직접적으로 접촉하는 기계적인 방법에 의존하고 있다. 이 때문에 러빙시에 섬유질로부터 발생하는 오물, 먼지, 정전기등의 발생으로 인한 LCD 소자의 표시특성을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 러빙하지 않는 너러빙 배향법(rubbing-free method)이 요구되고 있으며, 특히 광배향법[1-3]은 러빙법에 수반되는 먼지, 정전기등을

* : 연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134,
Fax : 02-362-6444
E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr)

** : 성균관대학교 응용화학부 고분자시스템
2001년 6월 7일 접수, 2001년 6월 22일 1차심사완료
2001년 8월 9일 2차심사완료

배제 할 수 있는 공정상의 장점을 가지며, LCD의 시야각 개선을 위한 화소의 다분할화를 구현할 수 있는 기술으로써 크게 주목 받고 있다. 특히 높은 콘트라스트비를 기대 할 수 있는 수직배향을 이용한 VA(vertical alignment)-LCD[4-7]에서는 광배향을 이용하여 간단하게 멀티도메인을 구현할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 수직 광배향재료가 대부분 backbone 구조가 acrylate 계열의 flexible chain으로 이루어져 있어서 실제 LCD 공정에 사용할 수 없다는 과제를 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 일반적인 아크릴계 고분자에 비해 열적 안정성이 우수하며 공중합이 용이한 특성을 지닌 maleimide계[8] 수직배향용 광폴리머인 PMI5CA, poly(*N*-(phenyl) maleimide-co-3-[4-(pentyloxy)cinnamate]propyl-2-hydroxy-1-methacrylate) 합성하고, PMI5CA 표면의 광배향 VA-LCD의 전압-투과율 및 응답 특성 등에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 5CA 합성

4-pentyloxy-cinnamic acid 1.17g(5mmol)과 GMA 0.71g(5mmol)을 3구 플라스크에 채운 후 반응 용매로써 3g의 1,4-dioxane에 녹이고 특급시약용 triethylamine을 1ml 첨가한다. 반응물을 80°C에서 5시간 동안 교반 후 5°C의 조건에 10분간 냉각한 다음 메탄올과 증류수의 1:1 혼합 용액에 재결정 시킨 후 증류수로 3회 세척하여 얻은 흰색의 결정체를 여과한 다음 48시간 동안 상온에서 진공 건조하여 수율 82%의 반응물을 얻었다. FT-IR (KBr), $n(\text{cm}^{-1})$: 3500 (OH stretching), 1713 (C=O of and ester stretching), 1599 (C=C of aromatic stretching), 1665 (CH=CH of cinnamate), 1638 (C=CH₂ of methacrylate).

2.2 PMI5CA의 합성

질소 분위기에서, *N*-(phenyl)maleimide 0.692 g (4mmol)과 위에서 합성한 5CA 1.504g (4mmol)를 3구 플라스크에 채우고, 라디칼 중합 개시제로 정제된 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 1mmol을, 반응 용매로 1,4-dioxane을 사용하여 60°C의 조건에서 12시간 동안 반응 시켰다. 반응 후 메탄올에 침전하여 얻은 약한 갈색 분말을 여과 시킨 다음 상온에서 48시간 진공건조 시켜 수율 86%의 반응물을 얻었다. 그림1은 PMI5CA의 구조와 공중합 반응을 나타낸다.

(겔투과크로마토그래피 측정결과 : 수평균분자량=4.08104, 중량평균분자량=2.61104, 분자량분포=1.56)

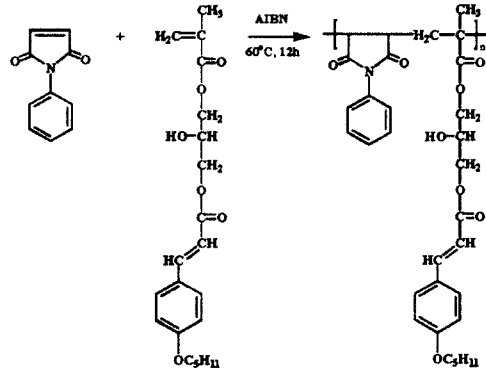


그림 1. *N*-(phenyl)maleimide를 가지는 PMI5CA의 화학구조와 공중합.

Fig. 1. Chemical structure and copolymerization of PMI5CA with *N*-(phenyl)maleimide.

2.3 셀 조합

폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극 위에 500Å으로 균일하게 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. Solvent는 monochlorobenzene와 1,2-dichloroethane을 사용하였다. 제작한 광배향 VA-LCD의 셀 두께는 4.25 μm 으로 조절하였다. 액정은 음의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정($\Delta\epsilon = -4$)을 사용하였다. 실험에 사용한 편광된 UV 광조사 시스템을 그림 2에 나타내었다. 기판에는 280nm의 파장을 가진 UV광을 경사 조

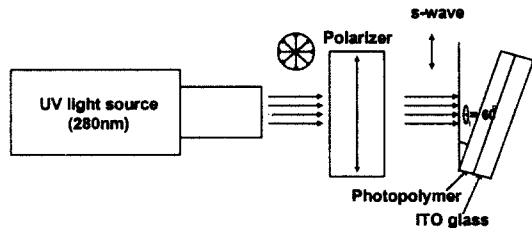


그림 2. UV 조사 시스템.

Fig. 2. UV exposure system.

사시켰다. UV 조사시간은 조사시간별로 광중합 반응에 의한 배향 및 전기광학특성을 검토하기 위하여 1분, 5분, 10분, 20분으로 조절하였으며, 에너지 밀도는 5.38 mW/cm^2 이다. 광배향 VA-LCD의 전기 광학 특성을 평가하기 위하여 전압-투과율 (V-T) 특성, 응답 특성을 DMS (Display Measurement System)장비를 이용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 PMI5CA의 열중량분석 곡선을 나타내었다. 온도를 상온에서부터 500°C 까지 증가시키에 따라서 PMI5CA의 무게 감소율을 측정하였을 때 그림 3으로부터 광폴리머는 약 300°C 근처에서 급격한 무게 감소를 보임으로써 열적으로 안정한 것을 알 수 있다.

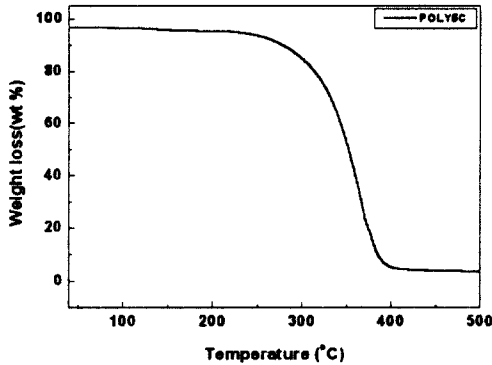


그림 3. PMI5CA의 TGA 특성.
Fig. 3. TGA characteristics of PMI5CA.

그림 4에 PMI5CA 표면에 UV광 조사후 cinnamate group의 [2+2]cyclo-addition 반응을 나타내었다. 그림4에서 나타낸 바와 같이, PMI5CA는 조사된 UV 방향에 수직으로 광중합반응이 발생하였다.

그림 5는 PMI5CA 표면에서의 UV 노광 시간에 따른 흡수 스펙트럼 변화를 나타내었다. 250~350nm 사이의 자외선 전영역에서 흡수가 일어남을 알 수 있다. 특히 그림에서 UV 노광 시간이 증가함에 따라 C=C 결합이 깨지고 [2+2]cycloaddition반응이 일어남으로써 250~350nm에서의 흡수가 점점 감소함을 알 수 있었다.

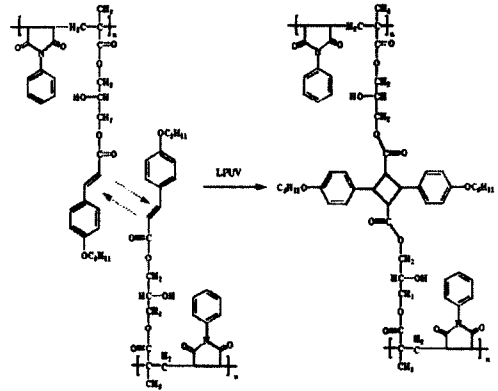


그림 4. PMI5CA 표면에서의 UV 조사에 의한 [2+2]cyclo-addition 반응.
Fig. 4. The [2+2]cyclo-addition reaction of cinnamate group by UV irradiation on the PMI5CA surface.

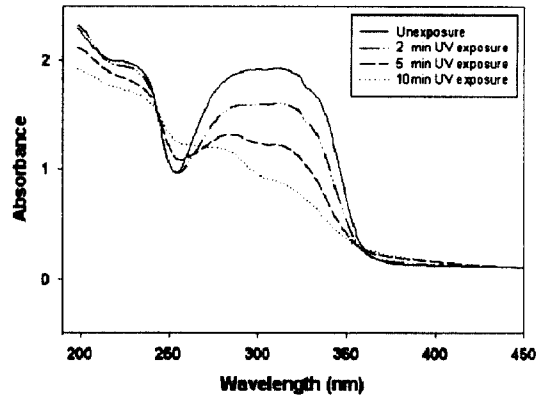


그림 5. PMI5CA 표면에서의 UV 스펙트럼 흡수.
Fig. 5. UV absorption spectra of PMI5CA surface.

그림 6(a)에 PMI5CA 표면에 1 분간 UV광 조사시의 광배향 VA-LCD의 편광편미경 사진을 나타내었으며, 그림 6(b)에 PMI5CA 표면에 5 분간 UV광 조사시의 광배향 VA-LCD의 편광편미경 사진을 나타내었다. 그림 6(a)에서와 같이, 1분간 UV 조사된 광배향 VA 셀은인가 전압에 대한 on-off 특성은 양호한 콘트라스트를 나타내었다. 그러나 5분간 UV 조사된 광배향 VA 셀은 on-state에서 배향 상태가 나뉘을 알 수 있었다.

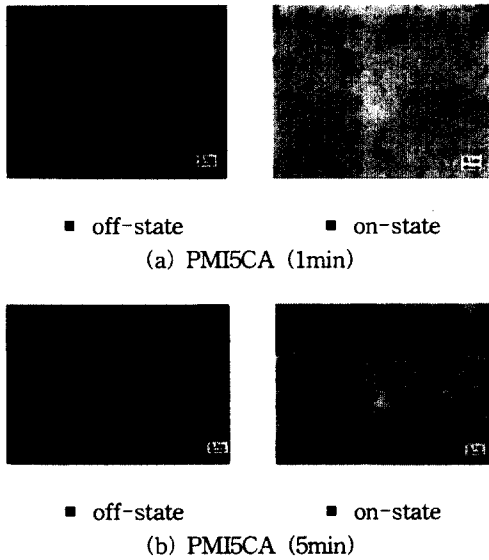


그림 6. PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VA-LCD의 네마틱 액정의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 6. Microphotographs of aligned NLC by annealing treatment in the VA-LCDs photo-aligned on the PMI5CA surfaces(in crossed Nicols).

그림 7에서 보는 바와 같이, 1분간 UV 조사된 광배향 VA-LCD가 가장 우수한 V-T 특성을 나타내고 있다. 그리고 UV 조사시간이 증가할수록 광배향 VA-LCD의 투과율이 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, 광중합 반응이 1분 정도의 짧은 시간에서 양호한 V-T 특성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VA-LCD의 응답 특성을 나타낸다. 1분간 UV 조사한 광배향 VA-LCD가 양호한 응답 특성을 나타내고 있다. 그러나 UV 조사시간이 5분이상인 경우에는 투과율이 크게 감소함을 알 수 있다.

표 1에 PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VA-LCD의 응답 시간을 나타내었다. UV광이 1분간 조사된 광배향 VA-LCD는 40.9 ms가 얻어졌으며 이 결과는 러빙 처리된 VA-LCD와 거의 같은 정도이다. 또한 UV 조사 시간 5분이상의 경우에는 약 24ms와 30ms로 빠른 응답 속도를 나타내었으나 투과율이 매우 저하되는 경향을 나타내었다.

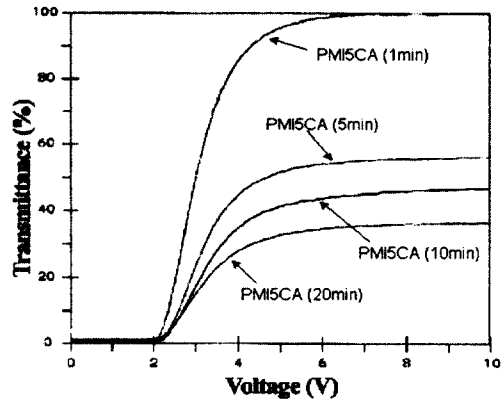


그림 7. PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VN-LCD의 V-T 특성.

Fig. 7. V-T characteristics in the VA-LCDs photoaligned on the PMI5CA surfaces.

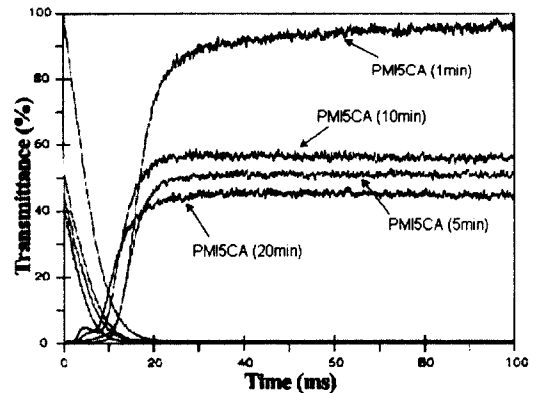


그림 8. PMI5CA 이용한 광배향 VA-LCD의 응답 특성.

Fig. 8. Response time characteristics in the VA-LCDs photo-aligned on the PMI5CA surfaces.

즉 UV시간이 증가할수록 투과율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 장시간동안 UV 조사하면 cinnamate group내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨져서 배향성이 감소하기 때문에 투과율이 저하되는 것으로 생각 할 수 있다.

표 1. PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VA-LCD와 러빙 VA-LCD의 응답 속도.

Table 1. Response times in the VA-LCDs photo-aligned on the PMI5CA surface and VA-LCD rubbingaligned.

Alignment Layers	Response time		
	τ_r (ms)	τ_f (ms)	τ (ms)
PMI5CA (1 min)	29.7	11.2	40.9
PMI5CA (5 min)	14.4	9.5	23.9
PMI5CA (10 min)	15.8	7.6	23.4
PMI5CA (20 min)	19.9	9.9	29.8
Rubbingaligned	18.2	18.5	36.7

* τ_r : rising time , τ_f : falling time

4. 결론

본 연구에서는 새로운 광배향 물질인 PMI5CA를 합성하였으며, PMI5CA 표면을 이용한 광배향 VA-LCD의 전기 광학 특성을 검토하였다. PMI5CA 표면을 1분간 조사한 광배향 VA-LCD가 가장 양호한 V-T 및 응답특성을 나타내었다. 또한 UV 시간이 증가할수록 광배향 VA-LCD의 투과율이 감소하였다. 이것은 긴 시간동안 UV 조사하면 cinnamate group내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨져서 배향성이 감소하기 때문에 투과율이 저하되는 것으로 생각 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-308-005-3)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] 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.

[2] Y. Iimura, S. Kobayashi, T. Hashimoto, T. Sugiyama and K. Katoh, "Alignment control of liquid crystal molecules using photo-dimerization reaction of poly(vinyl cinnamate)", IEICE Trans. Electron, Vol.E79-C, No.8, pp. 1040-1046, 1997.

[3] K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo and Y. Hayashi "Photoreactivity of polymers with regioisomeric cinnamate side chains and their ability to regulate liquid crystal alignment" Macromolecules, Vol. 30, pp. 903-911, 1997.

[4] Y. Koike, S. Kataoka, T. Sasaki, H. Chida, A. Takeda, K. Ohmuro, T. Sasabayashi and K. Okamoto, "A vertically aligned LCD providing super-high image quality", IDW'97, pp. 159-162, 1997.

[5] 황정연, 서대식, "Chalconyl과 cholesteryl group을 가진 methacryl계 공중합체를 이용한 프리틸트 발생에 관한 연구, 전기전자재료학회 논문지, 13권 7호, pp. 625-629, 2000.

[6] 황정연, 서대식, 한은주, "Cholesteryl기를 함유한 수직배향용 광폴리머 재료의 합성 및 배향 효과", 전기전자재료학회논문지, 13권 9호, pp. 770-775, 2000.

[7] J.-Y. Hwang, D.-S. Seo and J.-H. Kim, "Liquid crystal alignment effects for the photo-aligned VA-LCD on the photo-polymer", Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 1, No. 3, 2000.

[8] K. D. Ahn "Functional polymaleimides N-protected" Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 4, pp.2621-2631, 1996.