

광중합법을 이용한 네마틱액정의 배향 안정성 및 프리틸트각의 발생

Pretilt Angle Generation and Alignment Stability for Nematic Liquid Crystal Using a Photodimerization Method

황정연*, 서대식*, 김재형**, 한은주***

(Jeoung-Yeon Hwang*, Dae-Shik Seo*, Jae-Hung Kim**, Eun-Joo Hahn***)

Abstract

We have investigated the generation of pretilt angle and alignment stability for a nematic liquid crystal (NLC) with obliquely polarized UV exposure on the three kinds of photo-polymer. High pretilt angle of the NLC was obtained by polarized UV exposure on a PM4Ch surface for 1 min. But, the low pretilt angle of the NLC on a PVCi surface was observed. The pretilt angle generated is attributed to the photosensitivity by the long side chain of photo-polymer. Also, a good thermal stability of the three kinds of photo-polymer were obtained by thermogravimetric analysis (TGA) measurement until 300°C. Finally, the good LC aligning capabilities using the photodimerization method were observed by annealing-treatment until 150°C.

Key Words : Photo-polymer, photodimerization method, pretilt angle, nematic liquid crystal

1. 서 론

액정표시소자에 사용되고 있는 배향 제어기술인 러빙처리법은 뛰어난 배향 안전성과 프리틸트각 조절의 용이성 때문에 초창기부터 사용되어왔다 [1,2]. 그러나 이 방법은 러빙천을 사용함으로써 배향막과의 마찰로 인한 정전기 발생등으로 생산성이 저하된다. 그래서 최근 액정배향법으로 기존의 러빙처리법의 한계를 극복하기 위하여 광배향법에 관한연구가 진행중이다. 광배향법은 광중합법 [3-6] 및 광분해법

[7,8]이 많이 연구되고 있다.

최근, Y. Makita 등에 의하여 PMCh (poly(4'-methacryloyloxychalcone)), PMCh-F (poly(4-fluoro-4'-methacryloyloxychalcone)), PVCi ((poly(vinyl cinnamate))) 그리고 PMCi (poly(2-methacryloyloxyethylcinnamate)) 등의 4 종류의 광배향 재료의 합성 및 액정 배향 효과에 대하여 보고 되었다 [9]. 또한 본 자자등은 광배향 재료인 PCEMA (poly (cinnamolyethyl methacrylate))와 PM4Ch (poly(4-methacryloyloxy chalcone))를 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성에 대하여 보고 하였다 [10,11]. 그러나 아직까지 이러한 광 폴리머를 이용한 고프리틸트각의 제어와 배향의 열적 안정성에 대한 연구는 그다지 보고 되지 않고 있다.

본 연구에서는 3종류의 (PVCi, PM4Ch, PCEMA) 광 폴리머 표면에서의 광중합법을 이용한 네마틱액정의 프리틸트각 제어 및 배향의 열적 안전성에 대하여 검토하였다.

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

** : 인제대학교 물리학과

*** : 수원대학교 물리학과

2000년 12월 18일 접수, 2001년 2월 26일 1차심사완료

2001년 3월 12일 2차심사완료

2. 실험

그림 1 에 3종류의 광 폴리머의 분자구조를 나타내었다. 각각의 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극이 부착된 기판위에 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 배향막의 두께는 400 Å 이다. 실험에는 편광된 UV 조사장치를 사용하였다[10,11]. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Xe램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365 nm이다. UV 광의 에너지 밀도는 15.5 mW/cm² 이다. 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 사용한 네마틱 액정은 불소계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture; T_c=87°C) 이다. 또한 배향의 열적 안정성을 평가하기 위해서 100°C, 130°C, 150°C 그리고 180°C에서 10분간 annealing 한 후 서냉하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광현미경을 이용하였으며 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 관찰하였으며, 실온에서 측정하였다.

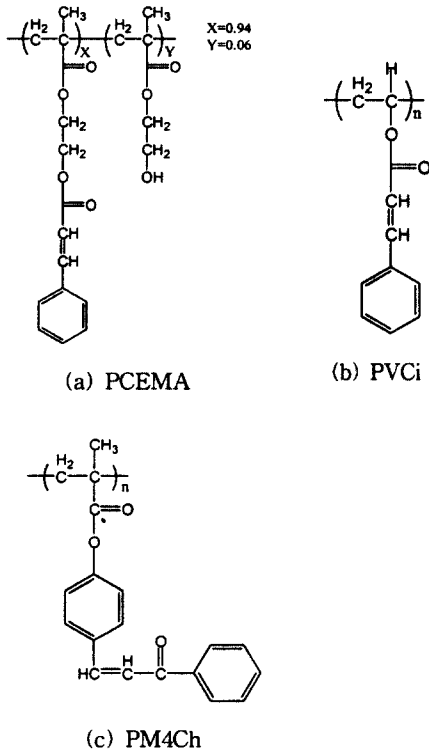


그림 1. 3종류의 광폴리머의 분자구조.
Fig. 1. Molecular structure of the three kinds of photo-polymer.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 3종류의 광폴리머 표면에 편광된 UV 광을 1분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생을 나타내었다. 광중합법을 이용한 경우 3종류의 광폴리머 표면에 입사각도가 60°에서 가장 높은 프리틸트각을 나타내었다. 특히 chalcone기를 함유하고 있는 PM4Ch가 약 2.7°로 가장 높은 프리틸트각을 나타내었으며, cinnamate기를 함유하고 있는 PCEMA가 약 1.5°를 나타내었다. 그러나 PVCi는 약 1°로 가장 낮은 프리틸트각을 나타내었다. 이 결과로부터 chalcone기를 함유한 PM4Ch가 가장 높은 프리틸트각을 나타내는 것은 chalcone이 UV에 의한 반응성이 좋기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 따라서 side chain이 긴 것을 함유한 PM4Ch와 PCEMA가 UV 조사에 의하여 높은 프리틸트각을 발생시키는 것으로 생각할 수 있다.

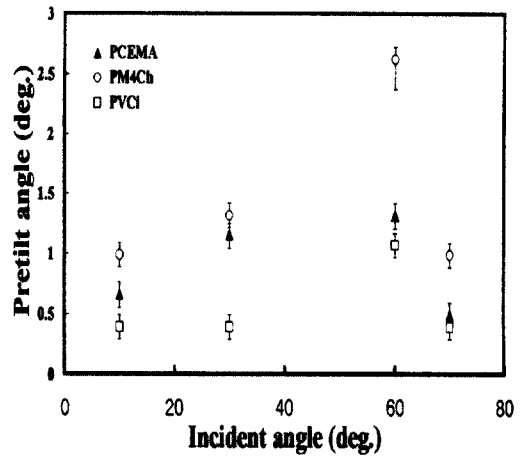


그림 2. 3종류의 광폴리머 표면에 편광된 UV 광을 1분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생.

Fig. 2. Generation of pretilt angles in NLC with polarized UV exposure on the three kinds of photo-polymer surfaces for 1 min as a function of incident angle.

그림 3은 3종류의 광폴리머 표면에 편광된 UV 광 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간의존성을 나타낸다. 3종류의 광폴리머 모두 1분간 UV광을 조사한 경우 가장 높은 프리틸트각을 나타내었으며, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트각이 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 1분간 UV광을 조사하면 광중합된 chalcone에 의해 프리틸트각이 증

가하나 1분 이상 UV 조사하면 chalcone기내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨지기 때문에 프리틸트가 감소하게 된다. 특히, 3분이상 UV광을 조사하면 배향성이 감소하게 된다.

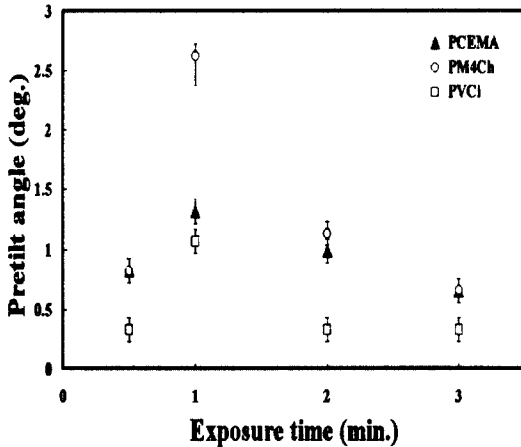


그림 3. 3 종류의 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 조사시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 3. Generation of pretilt angle in NLC by polarized UV exposure on the three kinds of photo-polymer as a function of exposure time.

그림 4에 광폴리머의 thermogravimetric analysis (TGA) 곡선을 나타내었다. 3종류의 광폴리머 모두 약 300℃까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

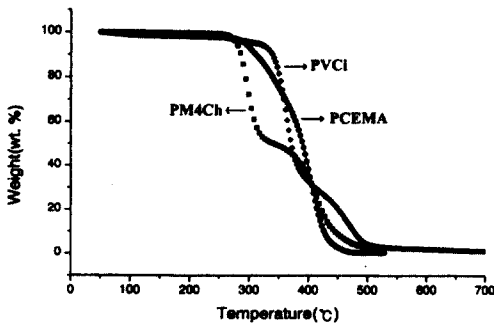
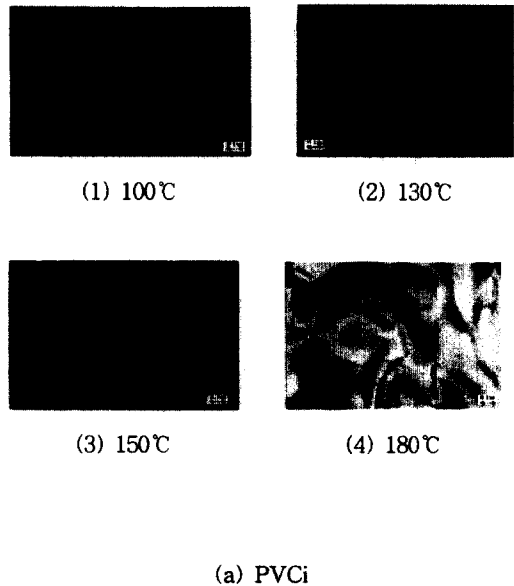


그림 4. 3종류의 광폴리머의 TGA 특성.
Fig. 4. TGA characteristics of the three kinds of photo-polymer.

그림 5에 3종류의 광폴리머 표면에 1분간 UV 광을 조사한 후 100℃, 130℃, 150℃ 그리고 180℃에서 10분간 annealing 한 후 서냉한 액정셀의 배향 사진을 나타내었다. 그림 5(a)에 PVCi 표면에서의 어닐링 온도에 따른 배향 특성을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 PVCi는 100℃~150℃까지 디스클리네이션 결합이 많이 발생하였다. 즉 배향 상태가 그다지 좋지 않음을 알 수 있다. 또한 TGA 특성에서 폴리머가 300℃까지 안정함에 불구하고 180℃에서는 배향성이 파괴되는 것을 알 수 있다. 이것은 폴리머의 T_g(130℃ 이하)가 낮기 때문에 어닐링 온도가 180℃이상이 되면 배향상태가 완전히 파괴되는 것으로 생각 할 수 있다. 그림 5(b)와 그림 5(c)에 PCEMA와 PM4Ch 표면에서의 어닐링 온도에 따른 배향 특성을 나타내었다. 100℃~150℃까지 모두 양호한 배향 특성을 나타내었으나 180℃에서는 배향성이 파괴되는 현상이 관측되었다. 이 결과로부터 PCEMA와 PM4Ch가 PVCi 보다 더 긴 side chain을 가지고 있어 UV광에 더 민감한 반응을 나타내기 때문에 어닐링 온도에 따른 배향상태가 우수한 것으로 생각 할 수 있다. 따라서 폴리머 자체의 온도 우수성보다 광 배향성이 더 좋은 폴리머가 열적으로 배향성이 안정함을 알 수 있다. 그러나 3종류의 광폴리머의 T_g가 낮고 광 배향의 표면 결합 에너지가 낮기 때문에 180℃이상에서는 배향성이 파괴되는 것으로 생각 할 수 있다.



(a) PVCi

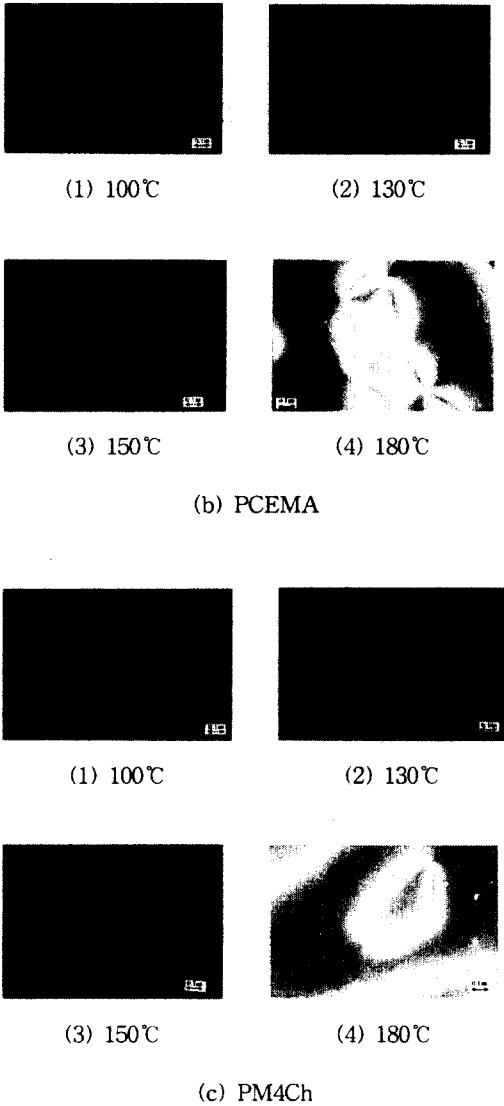


그림 5. 3종류의 광폴리머 표면에서 1 분간 UV광 조사시의 어닐링 온도에 따른 네마틱 액정의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).
 Fig. 5. Microphotographs of aligned NLC by annealing treatment with UV exposure on the three kinds of photo-polymers for 1 min (in crossed Nicols).

4. 결 론

본 연구에서는 3종류의 광 폴리머를 이용한 네마틱 액정의 프리틸트각 제어 및 어닐링 온도에 따른

배향 효과 대하여 검토하였다. PM4Ch 표면에 1분간 UV광을 조사한 경우가 가장 높은 프리틸트각을 나타내었으며, PVCi 표면을 이용한 경우가 가장 낮은 프리틸트를 나타내었다. 또한 PM4Ch와 PCMA는 어닐링 온도가 150°C까지 배향이 균일하였으나 PVCi는 디스클리네이션이 많이 발생하였다. 따라서 폴리머 자체의 온도 우수성보다 광배향성이 더 좋은 폴리머가 열적으로 배향성이 우수함을 알 수 있었다.

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] D. Shenoy, K. Grueneberg, J. Naciri, M.-S. Chen, and R. Shashidhar, "A photo-dimerized monolayer as a non-rubbed alignment layer for LCDs", *SID 97*, pp. 730-733, 1997.

[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] 서 대 식, 유 문 상, 황 정 연, 김 형 규, "광분해반응을 이용한 액정배향 및 프리틸트각발생에 대한 어닐링효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 5, pp. 468-475, 1999.
- [9] 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.
- [10] 황 정 연, 서 대 식, 광 회 로, 서 동 학, "광중합된 PCMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 7, pp. 635-638, 1999.
- [11] 황 정 연, 서 대 식, 서 동 학, 김 향 루, "광중합된 PM4Ch 표면을 이용한 액정 배향 효과" 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 10, pp. 926-930, 1999.