

15-5-8

N-(phenyl)maleimide 단독 중합체 광폴리머를 이용한 액정 배향 효과

Liquid Crystal Alignment Effects on the Homopolymerized N-(phenyl)maleimide Photopolymer

황정연*, 김준영**, 이윤건*, 서대식*, 김태호**

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

Abstract

The photoalignment material PFCPMI, poly[4-(fluorocinnamate)phenylmaleimide], was synthesized and the nematic liquid crystal (NLC) aligning capabilities on the photopolymer surface. The NLC pretilt angle generated by non-UV filter method on the PFCPMI surface was higher than that of the UV filter method. A good LC alignment by non-UV filter method was observed at 150°C of annealing temperature. However, the alignment defect of the NLC by UV filter method was measured above 150°C of annealing temperature. Consequently, the high pretilt angle and the good LC alignment in NLC using non-UV filter method can be achieved.

Key Words : PFCPMI, N-(phenyl)maleimide, Photoalignment, Pretilt angle, Nematic liquid crystal

1. 서론

최근, 액정디스플레이(LCD)는 노트북은 물론 액정 모니터, 소형 액정 TV, 디지털카메라, 의료기기 등 여러 분야에 응용되고 있다. 액정을 실제 디스플레이에 응용하기 위해서는 액정분자의 균일 배향이 필수적이라 할 수 있으며, 현재 양산에 사용되고 있는 것은 폴리이미드를 물리적으로 한쪽방향으로 문질러 줌으로써 표면에 미세한 홈 (micro-groove)을 만들어 그 표면에 액정분자를 배향 시키는 러빙 (rubbing)법이다. 이러한 러빙법은 공정이 단순하여

대량생산에 적합하나 기계적인 마찰로 인해 여러 가지 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 Schadt [1,2], Kobayashi [3] 그리고 Ichimura [4,5] 등은 비접촉식 배향법으로 광배향에 관하여 연구보고 하였다. 러빙 배향법 중에서 광배향법은 러빙에 의한 공정상의 문제점들 즉, 먼지의 발생, 세정공정의 추가 및 정전기로 인한 TFT의 파괴를 원천적으로 배제할 수 있는 공정으로 주목을 받고 있다. 또한 최근 광배향을 이용하여 멀티도메인을 구현하여 시야각을 획기적으로 개선할 수 있는 방식이 속속 개발되고 있다[6-8]. 그러나 현재까지 광배향 물질에 대한 신뢰성의 부족과 LCD 공정에 대한 열안정성의 부족, 약한 배향규제력 등 해결해야 할 과제가 많이 남아있다.

그러나 본 연구에서는 배향막으로 쓰이는 광폴리머의 주쇄구조가 기존의 아크릴 계열이 아닌 말레이미드 단독 중합체를 합성하고 여기에 광반응기로써

* : 연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134
Fax: 02-362-6444

E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr

** : 성균관대학교 고분자공학과
2001년 8월 31일 접수, 2001년 10월 25일 1차 심사 완료
2002년 2월 22일 최종 심사 완료

시나모일 그룹을 도입한 광배향막 재료인 poly[4-fluorocinnamate(phenylmaleimide)](PFCPMI) 표면을 이용한 액정 배향 효과에 대하여 검토하였으며, 또한 광배향막인 광폴리머가 반응하는 UV 파장중에서 최대흡수파장을 광중합 반응으로 사용하는 일반적으로 광배향법이 아닌 UV linear dichroic polarizer의 넓은 UV 흡수파장을 광배향법으로 사용하는 새로운 광배향법을 이용한 액정배향효과에 대해서 검토하였습니다.

2. 실험

광배향막 재료로서 불소 치환된 시나모일 그룹을 함유한 poly[N-(phenyl)maleimide]단독 중합체의 화학구조를 그림 1에 나타내었다. 고분자의 단독 중합반응 확인과 UV 흡광도 측정은 Unicam사의 FT-IR과 UV/VIS Spectroscopy를 각각 사용하였다.

폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극 위에 500Å으로 균일하게 코팅되었으며, 100°C에서 30분 동안 열처리되었다. 그림 2에 실험에 사용한 편광된 UV광 조사 시스템을 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Mercury 램프(oriel instruments)를 사용하였으며, 사용한 필터(oriel instruments)의 파장은 285 nm이다.

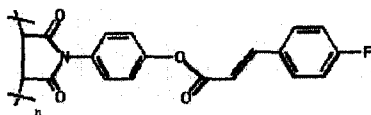


그림 1. 광배향용 말레이미드계 고분자의 화학구조.
Fig. 1. Chemical structure of maleimide based polymer for photoalignment.

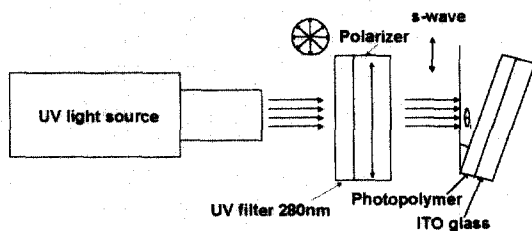


그림 2. UV 조사 시스템.
Fig. 2. UV exposure system.

UV 광의 에너지 밀도는 0.016 mW/cm^2 이다. 새로운 광배향법은 UV 필터가 없는 UV linear dichroic polarizer(230nm ~700nm, oriel instruments)만 사용하였으며, UV 광의 에너지 밀도는 15.5 mW/cm^2 이다. 프리틸트를 측정하기 위하여 액정셀은 샌드위치 형태(anti-parallel)로 제작하였으며 두께는 $60 \mu\text{m}$ 로 조절하였다. 사용한 네마틱 액정은 Merck사의 MJ97359 ($\Delta\epsilon=8.4$, fluorinated type mixture; $T_c=87^\circ\text{C}$)이다. 광폴리머의 열적 안정성을 평가하기 위하여 TGA(thermo-gravimetric analysis)를 측정하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였으며, 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 PFCPMI의 열중량 분석을 통해 측정된 열분해 온도 곡선을 나타내었다. 측정 온도를 50°C 에서 분당 10°C 간격으로 600°C 까지 증가시킴에 따라서 PFCPMI의 무게 감소율을 측정하였을 때 합성된 고분자는 약 350°C 근처에서 급격한 무게 감소를 보임으로써 비교적 열적으로 안정한 것을 알 수 있다. 이는 5환링 구조의 말레이미드 주쇄의 강직성에 기인한다고 생각된다.

그림 4는 말레이미드 모노머가 폴리머가 되는 과정으로써 중합반응 시간에 따른 말레이미드의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 말레이미드 5환링의 C=C 결합에 기인하는 $820\sim 840\text{cm}^{-1}$ 범위의 흡수밴드가 중합반응이 진행될수록 그 흡수가 줄어들음을 알 수 있다.

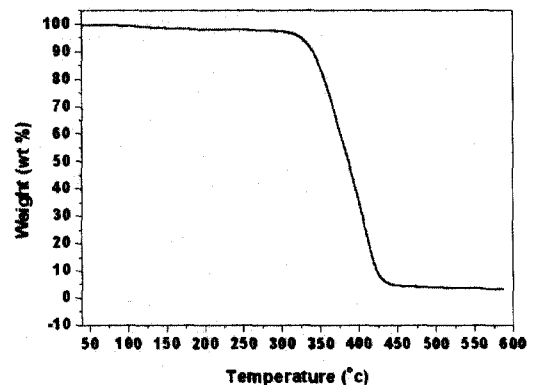


그림 3. PFCPMI의 열분해 온도 곡선.
Fig. 3. Thermal degradation curve of PFCPMI.

이렇게 합성한 PFCPMI를 ITO기판에 스펀코팅 후 PFCPMI 표면에 UV광 조사후 cinnamate group의 광에 의한 [2+2]cyclo-addition 반응을 그림 5에 나타내었다. 즉, UV조사에 의해서 그림 5와 같이 두 고분자 사슬간에 광이량화 반응이 일어나게 된다. 그림 6은 3종류의 *N*-(phenyl)maleimide계 광폴리머 표면에서의 UV 조사시간에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화를 나타내었다. 260~320nm사이의 UV 전

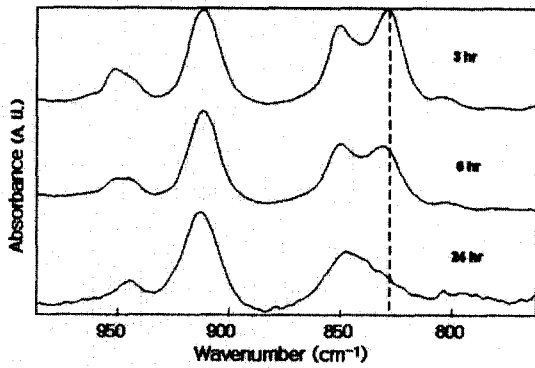


그림 4. 중합시간에 따른 말레이미드의 FT-IR 스펙트럼의 변화.

Fig. 4. FT-IR spectral change of maleimide as a function of polymerization time.

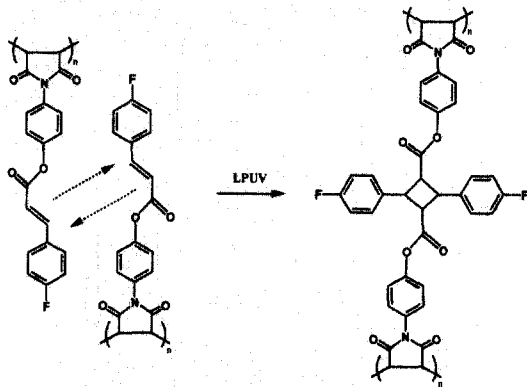


그림 5. PFCPMI 표면에서의 UV 조사에 의한 [2+2]cyclo-addition 반응.

Fig. 5. The [2+2]cyclo-addition reaction of cinnamate group by UV exposure on the PFCPMI surface.

영역에서 흡수가 일어남을 알 수 있다. 특히 그림에서 UV 조사시간이 증가함에 따라 C=C 결합이 깨지고 [2+2] cycloaddition반응이 일어남으로써 260~320nm에서의 흡수가 점점 감소함을 알 수 있었다. 또한 약 280nm에서 광폴리머의 최대파장임을 알 수 있었다.

그림 7 (a)에 PFCPMI 표면에 280nm의 UV 필터를 사용하여 UV 조사한 액정셀의 편광현미경 사진을 나타내었다. 그림 7 (a)에 나타낸 바와 같이, UV 조사시간이 증가할수록 시나모일 그룹의 광반응이 보다 많이 진행되어 액정의 배향성이 증가함을 알 수 있다. 반면 그림 7 (b)는 PFCPMI 표면에 UV 필터 없이 UV linear dichroic polarizer만을 사용하여 UV 조사한 액정셀의 편광현미경 사진을 나타내었다. 1분, 10분 UV 조사시에 모두 안정된 배향성을 나타냄을 알 수 있다. 조사된 UV의 방향에 시나모일 축쇄가 수직하게 배열하기 위해 움직임이 자유로워야 하지만, PFCPMI 주쇄의 강직한 구조로 인해 시나모일 축쇄의 움직임이 현저히 떨어지므로 보다 많은 광에너지를 필요로 할 것을 생각되며 따라서 단일 필터의 최대흡수파장을 이용한 경우 액정을 배향시키기 위한 광반응기의 반응확률이 적어지기 때문에 짧은 UV 조사시 배향성이 떨어지게 된다. 그러나 UV 필터 없이 UV linear dichroic polarizer의 넓은 영역의 UV 흡수파장을 이용하는 UV 조사법을 이용하면 광폴리머의 최대 UV 흡수파장의 필터를 사용한 경우보다 넓은 범위의 UV 흡수반응을 이용하므로 전자에 비해 보다 짧은 UV조사 시간에 안정된 액정 배향 상태를 얻을 수 있었다.

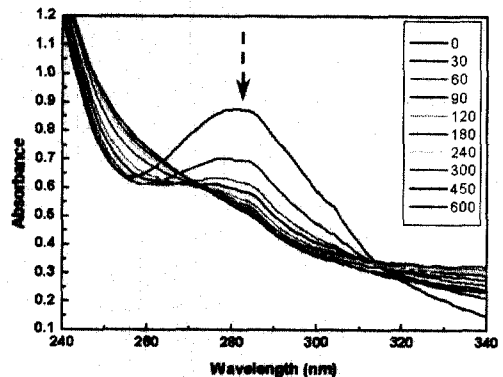


그림 6. PFCPMI 표면에서의 UV 흡수 스펙트럼.

Fig. 6. UV absorption spectra of the PFCPMI surface.

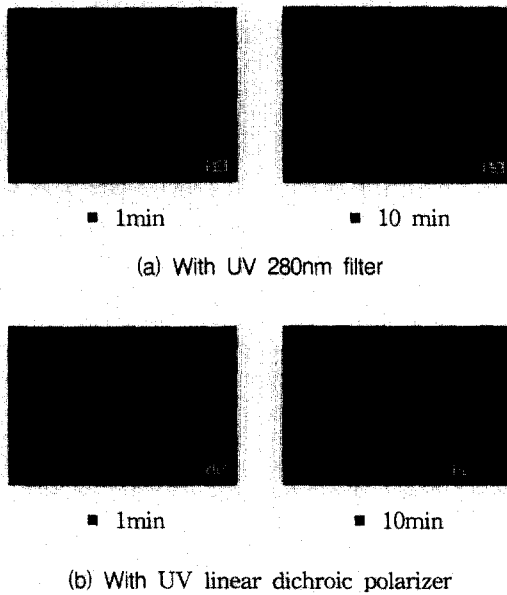


그림 7. PFCPMI 표면을 이용한 광배향 액정셀의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 7. Microphotographs of photoaligned LC cell on the PFCPMI surfaces (in crossed Nicols).

그림 8은 PFCPMI의 광폴리머 표면에 최대 흡수 파장의 UV 필터를 사용한 경우와 UV 필터없이 UV linear dichroic polarizer의 넓은 범위의 UV 흡수파장을 이용하는 편광된 UV광을 5분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생을 나타내었다. UV 필터 없이 UV linear dichroic polarizer만 사용하여 편광된 UV 조사시 60°의 입사각도에서 1.3°의 프리틸트각을 나타내었으나 280nm UV 필터를 사용하여 UV 조사한 경우에는 더욱 낮은 프리틸트각을 나타내었다. 또한 UV 단일필터와 UV linear dichroic polarizer를 사용한 경우 모두 입사각도 60°에서 가장 높은 틸트를 나타내었다.

그림 9는 PFCPMI 광폴리머 표면에 UV 필터를 사용한 경우와 UV 필터 없이 편광된 UV광을 조사시 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸다. UV 필터 없이 UV linear dichroic polarizer만을 사용하여 편광된 UV 조사시 10분간 조사시가 가장 높은 프리틸트각을 나타내었다. 이것은 역시 앞서 그림 7에서 설명한 바와 같이 UV linear dichroic polarizer만을 사용한 경우 광폴리머의 넓은 범위의 UV 흡수반응을 이용하기 때문에 광폴리머의 최대흡수파장을 이용하는 단일 필터를 이용하는 경

우에 비해 시나모일의 광반응 확률이 높아지기 때문에 높은 프리틸트각을 발생시키는 것으로 사료된다. 또한 UV 조사시간이 10분이상 증가하면 프리틸트각이

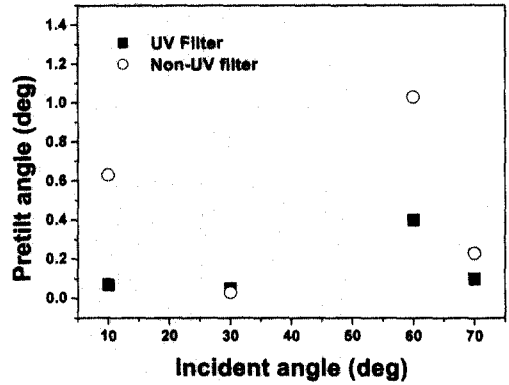


그림 8. PFCPMI 광폴리머 표면에 편광된 UV 광을 5분간 조사시의 입사각도에 따른 네마틱액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 8. Generation of pretilt angles in NLC with polarized UV exposure on the PFCPMI of photopolymer surfaces for 5 min as a function of incident angle.

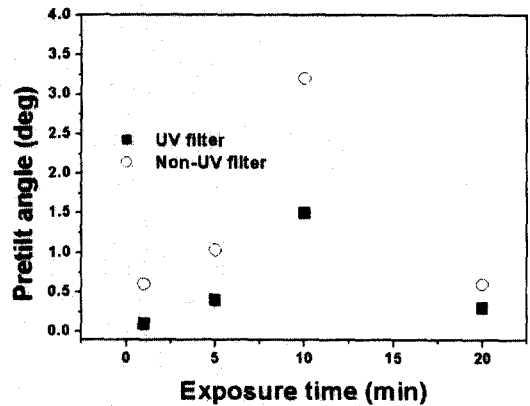
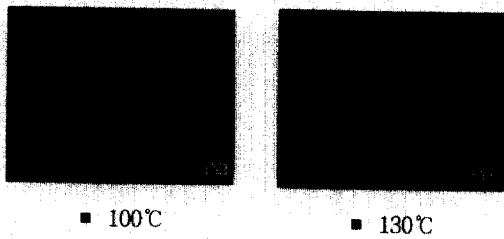


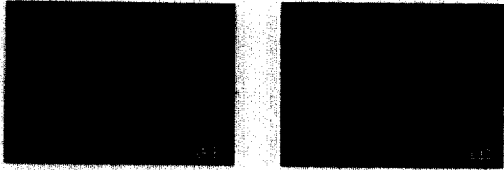
그림 9. PFCPMI 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 조사시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 9. Generation of pretilt angle in NLC by polarized UV exposure on the PFCPMI of photopolymer surfaces as a function of exposure time.



■ 100°C

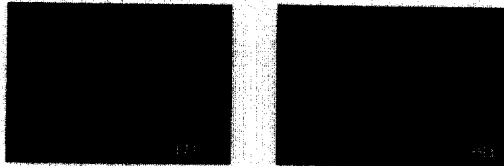
■ 130°C



■ 150°C

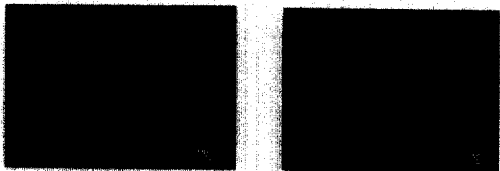
■ 180°C

(a) UV 280nm filter



■ 100°C

■ 130°C



■ 150°C

■ 180°C

(b) UV linear dichroic polarizer

그림 10. PFCPMI 광폴리머 표면에서 10분간 UV광 조사시의 어닐링 온도에 따른 네마틱 액정의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 10. Microphotographs of aligned NLC with UV exposure on the PFCPMI of photopolymer surfaces for 10min as a function of annealing temperature (in crossed Nicols).

감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 20분간 UV광을 조사하면 광중합된 cinnamate기내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨지기 때문에 프리틸트각이 감소하게 된다[9].

따라서, PFCPMI 광폴리머 표면에서는 광폴리머의 UV 최대흡수반응 이용하는 UV 조사법보다 polarizer의 넓은 범위의 UV 흡수반응을 이용하는 UV linear dichroic polarizer만 사용하는 새로운 광배향법이 프리틸트 제어에 유리함을 알 수 있었다.

그림 10에 PFCPMI 광폴리머 표면에 10분간 UV광을 조사한 후 100°C, 130°C, 150°C 그리고 180°C에서 10분간 annealing 한 후 서냉한 액정셀의 배향 사진을 나타내었다. 그림 9 (a)에 280nm UV 필터를 사용하여 UV 조사시의 PFCPMI 표면에서의 어닐링 온도에 따른 배향 특성을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 100°C~130°C까지 배향상태가 안정하나 150°C 이상에서는 배향성이 파괴되는 것을 알 수 있다. 그림 10 (b)에 UV 필터 없이 UV linear dichroic polarizer만 사용하여 편광된 UV조사시의 어닐링 온도에 따른 배향 특성을 나타내었다. 100°C~150°C까지 모두 양호한 배향 특성을 나타내었으나 180°C에서는 배향성이 파괴되는 현상이 관측되었다. 이 결과로부터 UV 필터를 사용하지 않고 UV linear dichroic polarizer만 사용한 광배향법이 280nm UV 필터를 사용하는 광배향보다 열적으로 배향성이 더 안정함을 알 수 있었다. 결국 UV 필터를 사용하지 않고 UV linear dichroic polarizer만 사용한 광배향법을 사용할 때 고분자와 액정의 anchoring 에너지 UV 필터를 사용한 경우보다 강하기 때문에 annealing 온도가 150°C로 액정에 stress를 가해도 액정배향이 안정함을 알 수 있다. 이것은 UV linear dichroic polarizer의 230nm~700nm의 넓은 UV 흡수파장을 PFCPMI의 광반응으로 이용하기 때문에 시나모일기가 반응하는 확률이 증가하게 되며, 증가된 광반응이 좋은 배향성과 열적안정성을 얻을 수 있는 것으로 사료된다. 그러므로 UV annealing 실험으로 간접적으로 anchoring 에너지를 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 광배향 물질인 PFCPMI를 합성하였으며, PFCPMI 표면에 편광된 UV조사시의

네마틱 액정의 프리틸트각 제어 및 어닐링 온도에 따른 배향 효과 대하여 검토하였다. UV linear dichroic polarizer의 넓은 범위의 UV 흡수파장을 이용하여 UV광을 조사하는 광배향법이 단일 UV filter을 이용하여 광폴리머의 UV 최대흡수반응을 이용하는 UV 조사법보다 더 높은 프리틸트각을 나타내었다. 또한 UV 필터 없이 편광된 UV광을 조사하는 광배향법은 어닐링 온도가 150°C까지 열적으로 배향성이 안정하였다. 따라서 PFCPMI 표면에서 UV 필터 없이 편광 필터만 사용하는 새로운 광배향법은 기존의 단일 필터를 사용하는 광배향보다 틸트 제어와 열적 배향 안전성이 보다 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, "Optical patterning of multi-domain liquid-crystal display with wide viewing angles", *Nature*, Vol. 381, p. 212, 1996.
- [2] 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, p. 2155, 1992.
- [3] 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, p. 1040, 1996.
- [4] M. Han and K. Ichimura, "Tilt orientation of p-methoxyazobenzene side chain in liquid crystalline polymer films by irradiation with nonpolarized light", *Macromolecules*, Vol. 34, p. 82, 2001.
- [5] 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, p. 903, 1997.

- [6] J. -Y. Hwang, D. -S. Seo, E. -J. Hahn, and J. -H. Kim, "Liquid crystal alignment effects for the photo-aligned VA-LCD on the photo-polymer", *Trans. on KIEEME*, Vol. 1, No. 3, p. 10, 2000.
- [7] 황정연, 서대식, 김재형, "수직 광폴리머를 이용한 VA-1/4 π 셀의 전기 광학 특성", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 8호, p. 670, 2001.
- [8] 황정연, 이윤건, 서대식, 김준영, 김태호, "3가지 종류의 치환기를 함유한 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머 표면을 이용한 액정 배향 효과에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, 2001.
- [9] Jan F. Rabek, "Mechanims of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", *John Wiley & Sons*, p. 533, 1987.