

## PGMAcr 표면을 이용한 액정배향 효과

### Liquid Crystal Alignment Effect on the PGMAcr surface

황정연\*, 김준영\*\*, 서대식\*, 김태호\*\*

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

#### Abstract

A photoalignment material of a PGMAcr, poly[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate] using a photopolymerized the acrylate unit by photo-initiator and a PGMA4Ch, poly[3-(4-chalconyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate] using a photodimerization by chalcone group were synthesized. Also, the liquid crystal (LC) aligning capabilities on the photopolymer layers were studied. A good LC alignment with UV exposure on the PGMAcr surface can be obtained. However, the LC alignment defects were observed on the PGMA4Ch surface. The LC aligning capabilities of the PGMAcr surface by photo-initiator were better than that of the PGMA4Ch surface by chalcone group as photosensitive moiety.

**Key Words** : LC alignment, Poly(glycidyl methacrylate), Photodimerization, Photopolymerization, Photo-initiator

#### 1. 서론

1960년대부터 계산기, 손목시계용으로 제품화되기 시작한 액정 표시 소자(LCD)는 현재는 주로 노트북 PC와 직시형 액정 모니터에 채용되고 있으며 점차 대면적 TV용으로 용도가 확대되고 있다. 액정을 실제 디스플레이에 응용하기 위해서는 액정 분자의 균일 배향이 필수적이다. 현재 폴리이미드 표면을 이용한 러빙법[1,2]을 이용하고 있으나, 러빙천에 의한 오물, 먼지, 정전기등이 발생하여 LCD 소자의 표시특성을 감소시키는 원인이 되고 있다. 따라서 러빙하지 않는 새로운 배향법(rubbing-free method)이 요구되고 있다. 이러한 러빙배향법중에서 광중합 반응을 나타내는 고분자막에 직선편광된 광을 조사하여 어떤 특정한 방

향을 향한 분자만을 중합 반응시켜 광학 이방성을 발생시키는 광중합법 [3-8]이 많이 연구되고 있다. 하지만, 이러한 광중합법은 광반응을 나타내는 cinnamoly 및 chalcone group을 포함하는 광폴리머를 사용하고 있다. 광배향막의 광반응기인 cinnamoly 및 chalcone group의 을 포함하는 광폴리머를 사용하고 있다. 현재 광배향 mechanism은 아직 논란의 대상이 되고 있는데, 광 경화에 의해서 만들어진 dimer의 benzene group의 배향에 의한 것이라는 주장과, 비 반응 cinnamate기들의 작용이라는 주장, 그리고 isomerization 반응에 의한 것이라는 주장들이 대두되고 있다. 이것은 현재 사용되고 광반응기인 cinnamoly 및 chalcone group이 UV 광에 cis-trans 반응 및 dimerization 반응을 하기 때문에 생기는 논란들이다.

그래서 본 연구에서는 UV 광에 cis-trans 반응 및 dimerization 반응이 생기지 않고 편광된 UV 광에 의해 오직 dimerization 반응을 생성하기 위하여 광개시제를 이용하는 광배향법에 대해서는 연구하였다. 하지만, 광개시제를 이용하는 광배향법에 대해서는 아직 연구가 미미하다.

\* : 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134,  
Fax: 02-3147-1351

Corresponding Author : dsseo@yonsei.ac.kr)

\*\* : 성균관 대학교 고분자공학과  
2002년 11월 13일 접수, 2003년 2월 7일 1차 심사완료,  
2003년 7월 10일 최종 심사완료

본 연구에서는 광개시제를 이용하는 acrylate group을 함유한 PGMAcr, poly[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate] 광폴리머와 chalcone group을 함유하는 PGMA4Ch, poly[3-(4-chalconyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]를 합성하고 이를 이용한 액정 배향 효과에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 광폴리머 합성

#### *Poly(glycidyl methacrylate): PGMA*

절소 분위기에서 100ml 중합 플라스크에 glycidyl methacrylate monomer 14.22g (0.1mol)을 채우고, 중합 개시제로 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 0.15g, 용제로는 tetrahydrofura (THF) 60ml를 사용하여 60°C 에서 12시간 동안 반응 시켰다. 반응 후 ethyl ether에 침전하여 여과 후 48시간 진공건조 시켰다.

#### *Poly[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate] : PGMAcr*

PGMA 4.27g을 THF에 녹인 후 acrylic acid 2.16g (0.03mol)을 서서히 주입한다. 반응촉매로서 triphenylphosphine (TPP) 0.01ml를 사용하고 60°C에서 6시간 동안 반응 시킨다. 반응 종료 후 ethyl ether에 침전하여 여과 후 48시간 상온에서 진공건조 시켰다. <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 6.13(s, 1H, -C-CH<sub>2</sub>- of methacrylate), 5.59(s, 1H, -C-CH<sub>2</sub>- of methacrylate), 1.93(s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 4.40~4.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.29~4.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 3.03(s, 1H, OH), 4.2 (t, 2H, COOCH<sub>2</sub>). FT-IR (KBr), ν(cm<sup>-1</sup>): 3500 (OH stretching), 1713 (C=O of and ester stretching), 1638 (C=CH<sub>2</sub> of acrylate).

그림 1에 PGMAcr의 화학 구조와 광중합 반응을 나타내었다.

#### *Poly[3-(4-chalconyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate] PGMA4Ch*

PGMA (1) 4.27g과 4-hydroxy-4'-methoxy-chalcone 7.62g (0.03mol)을 THF에 녹인 후 반응 촉매로서 triphenylphosphine (TPP) 0.01ml를 사용하고 60°C에서 5시간 동안 반응 시킨다. 반응 종료 후 ethyl ether에 침전하여 여과 후 48시간 상온에서 진공건조 시켰다. <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,

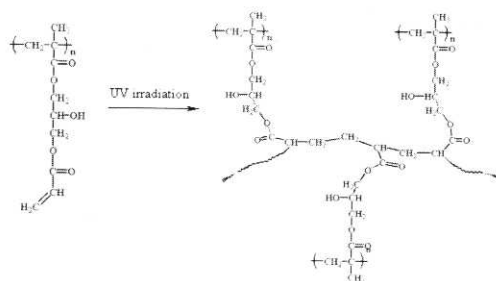


그림 1. Acrylate group을 함유한 PGMAcr의 화학 구조와 UV에 의한 광중합.

Fig. 1. Chemical structure and photo polymerization of PGMAcr containing acrylate group by UV exposure.

DMSO), δ (ppm): 6.13(s, 1H, C=CH<sub>2</sub> of methacrylate), 5.59(s, 1H, C=CH<sub>2</sub> of methacrylate), 1.93(s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 4.40~4.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.29~4.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 3.03(s, 1H, OH), 4.2 (t, 2H, COOCH<sub>2</sub>), 6.3 (m, 1H, Ar-CH=CH), 7.7 (m, 1H, Ar-CH=CH), 6.9(m, 2H, Ar-H), 7.5(m, 2H, Ar-H), 7.7 (m, 1H, Ar-CH=CH). FT-IR (KBr), ν(cm<sup>-1</sup>): 3500 (OH stretching), 1713 (C=O of and ester stretching), 1599 (C=C of aromatic stretching), 1600 (CH=CH of Chalconyl).

그림 2에 PGMA4Ch의 화학 구조와 광이량화 반응을 나타내었다.

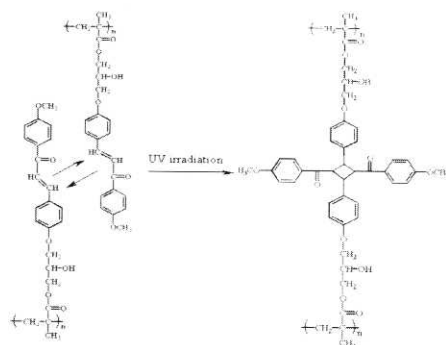


그림 2. 4-Chalconyl group을 함유한 PGM4Ch의 화학구조와 UV에 의한 광이량화 반응.

Fig. 2. Chemical structure and photodimerization of PGMA4Ch containing acrylate group by UV exposure.

## 2.2 셀 제작

2종류의 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극 위에 500Å으로 균일하게 코팅되었으며, 100°C에서 30분 동안 열처리되었다. 그림 3에 실험에 사용한 편광된 UV 조사 시스템을 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Mercury 램프를 사용하였으며, UV 에너지 밀도는 15.5 mW/cm<sup>2</sup> 이다. 프리틸트를 측정하기 위하여 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 사용한 네마틱 액정은 Merck사의 MJ97359 ( $\Delta \epsilon = 8.4$ ) 이다. 광폴리머의 열적 안정성을 평가하기 위하여 TGA(thermo-gravimetric analysis)를 측정하였다. 그리고 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였다. 또한, 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 실온에서 측정하였다.

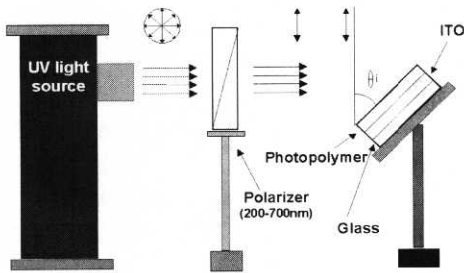
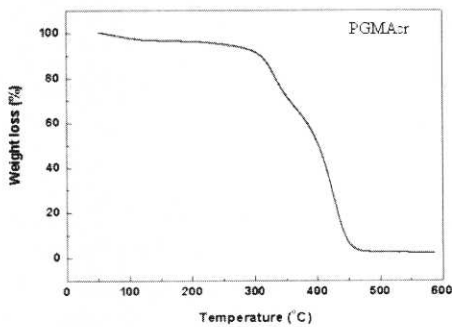


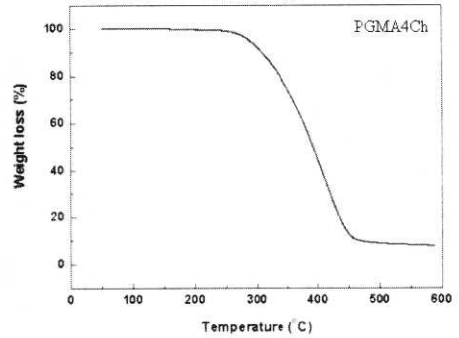
그림 3. UV 조사 시스템.  
Fig. 3. UV exposure system.

## 3. 결과 및 고찰

합성된 광폴리머 PGMAcr과 PGMA4Ch의 열적 특성을 알아보기 위해 thermogravimetric analysis (TGA)로 측정된 값을 그림 4에 나타내었다.

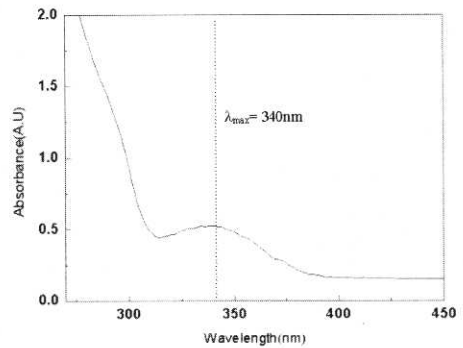


(a) PGMAcr

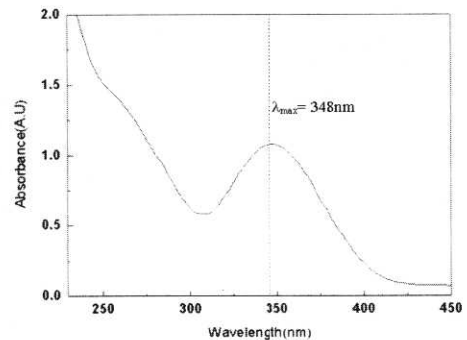


(b) PGMA4Ch

그림 4. PGMAcr과 PGMA4Ch의 TGA 특성.  
Fig. 4. TGA characteristics of PGMAcr and PGMA4Ch.



(a) PGMAcr



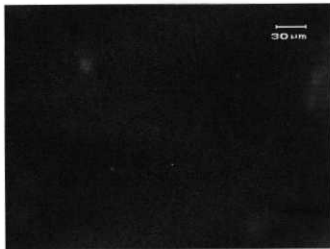
(b) PGMA4Ch

그림 5. PGMAcr과 PGMA4Ch의 UV 흡광 스펙트럼.  
Fig. 5. UV absorption spectra of PGMAcr and PGMA4Ch.

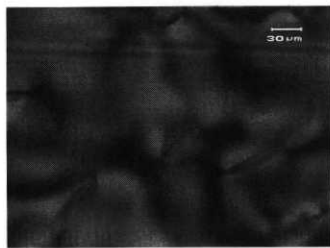
PGMAcr과 PGMA4Ch은 250~300 ℃의 온도 범위에서 열분해가 일어나는 것을 알 수 있다.

그림 5(a)에서 나타낸 바와 같이 PGMAcr은 광개시제의 흡광 영역인 300~400 nm사이의 흡수가 일어남을 알 수 있다. 특히 PGMA4Ch의 경우 그림 5 (b)에 나타낸 바와 같이 4-chalconyl group의 컨쥬게이션에 의한 흡수가 광개시제 없이 300~400nm에서 일어남을 확인 하였다.

그림 6에 2종류의 광폴리머 표면에서의 UV 조사한 액정셀의 편광현미경 사진을 나타내었다. 그림 6 (a)에 나타낸 바와 같이, PGMAcr 표면을 이용한 UV 광배향 셀은 양호한 액정배향을 나타내었다. 그러나 그림 6(b)와 같이 PGMA4Ch 이용한 UV 광배향 셀은 액정배향이 되지 않음을 알 수 있다. 이것은 UV 광에 cis-trans 및 dimerization 반응을 모두 나타내는 PGMA4Ch 보다 광개시제를 사용하는 PGMAcr을 이용하는 경우가 광배향에 더 기여함을 알 수 있었다.



(a) PGMAcr



(b) PGMA4Ch

그림 6. PGMAcr과 PGMA4Ch의 표면을 이용한 광배향 액정셀의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 6. Microphotographs of photoaligned LC cell on the PGMAcr and PGMA4Ch.(in crossed Nicols).

그림 7은 결정회전법을 이용한 프리틸트각 측정으로 PGMAcr 표면에서의 UV 조사에 따른 네마틱 액정에서의 투과율과 입사각의 관계를 나타낸다. 그림 7은 UV 광이 45° 일 때의 결과로서 대칭축 중심에서 거의 대칭을 이루고 있으며, 이를 계산하면 프리틸트각은 1° 이하의 낮은 각을 나타낼 수 있다.

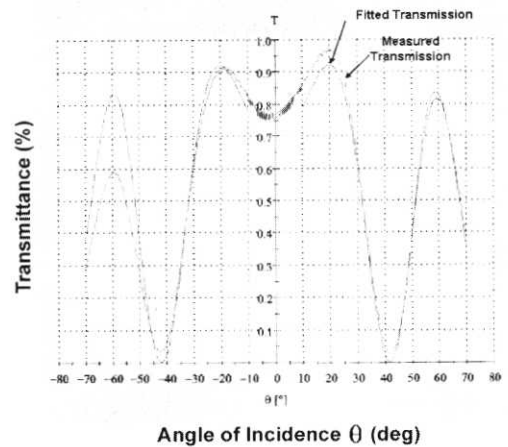


그림 7. PGMAcr 표면에서의 UV 조사에 따른 네마틱 액정에서의 투과율과 입사각과의 관계.

Fig. 7. Transmittance versus incident angle in NLC with UV exposure on the PGMAcr surface.

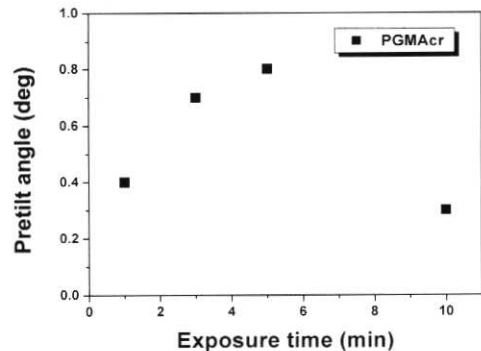


그림 8. PGMAcr 표면에 편광된 UV를 조사시의 조사시간에 따른 네마틱액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 8. Generation of pretilt angles in NLC with UV exposure on the PGMAcr surfaces as a function of exposure time.

이러한 결과를 바탕으로 PGMAcr의 광폴리머 표면에 UV조사각도가 45° 일 때 UV 조사시간에 따른 프리틸트각의 발생을 그림 8에 나타내었다. 그에서와 같이 UV 조사시간이 증가해도 프리틸트각은 1° 이하의 낮은 프리틸트 각을 나타내었다. 또한, UV 조사각도에 따른 프리틸트각도 역시 1° 이하의 낮은 프리틸트각을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 2종류의 광폴리머 표면에 편광된 UV 조사시의 네마틱 액정의 배향 효과 대하여 검토하였다. 광개시제를 이용하는 PGMAcr 표면을 이용한 경우 양호한 배향을 나타내었다. 그러나 측쇄기에 chalcone group을 포함하는 PGMA4Ch 표면을 이용한 경우 낮은 배향을 나타내었다. 그러므로, 광반응기로 광개시제를 사용하는 광폴리머를 이용하는 광배향법이 chalcone group을 이용하는 광배향보다 더 양호한 액정배향을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-042-D00092)

#### 참고 문헌

- [1] D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques : effect of rubbing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 213, p. 223, 1992.
- [2] D.-S. Seo, N. Yoshida, S. Kobayashi, M. Nishikawa, and Y. Yabe, "Effects of conjugation of mesogenic core of nematic liquid crystals for polar anchoring energy and surface order parameter on rubbed polyimide films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. L1174, No. 8B, 1994.
- [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, No. 7, p. 2155, 1992.
- [4] 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. No. 4 30, p. 903, 1997.
- [5] 황정연, 서대식, "새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 2호, p. 157, 2000.
- [6] 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, No. 1, p. 82, 2001.
- [7] 황정연, 서대식, 이상렬, 김재형, "광중합가능한 폴리이미드계 폴리머의 광중합법을 이용한 고 프리틸트각의 제어", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 4호, p. 341, 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, p. 264, 2002.