

**N-(phenyl)maleimide 광폴리머 이용한 프리틸트각 제어**

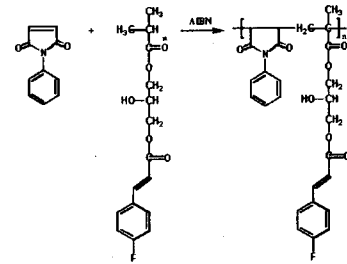
황정연, 이윤건, 서대식, <sup>1)</sup>김준영, <sup>1)</sup>이재호, <sup>1)</sup>김태호  
 연세대학교 전기전자공학과, <sup>1)</sup>성균관대학교 응용화학부

**Control of Pretilt Angle Using a Photopolymer Based N-(phenyl)maleimide**

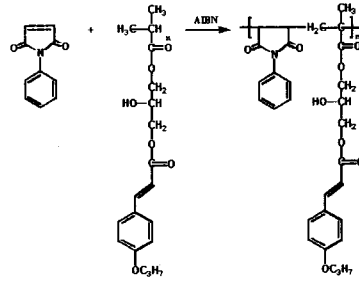
Jeoung-Yeon Hwang, Yun-Gun Lee, Dae-Shik Seo,<sup>1)</sup>Jun-Young Kim,<sup>1)</sup>Jae-Ho Lee, and <sup>1)</sup>Tae-Ho Kim  
 Department of Electrical & Electronics Eng., Yonsei University  
<sup>1)</sup>College of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University

**Abstract** - A photoalignment material based N-(phenyl)maleimide were synthesized and the liquid crystal (LC) aligning capabilities on the photopolymer layer were studied. A good LC alignment with UV exposure on the PMI5CA(N-(phenyl)maleimide with 5-carbon chain cinnamoyl group) can be obtained. However, the LC alignment defects were observed on the PMI3CA (N-(phenyl)maleimide with 3-carbon chain cinnamoyl group) and PMIF (N-(phenyl)maleimide including fluoro cinnamoyl group). Also, the good LC alignment with UV exposure on the PMI5CA surface was observed at until 150°C of annealing temperature. The LC aligning ability on the photopolymer layer based N-(phenyl)maleimide depends on the side chain length of photopolymer.

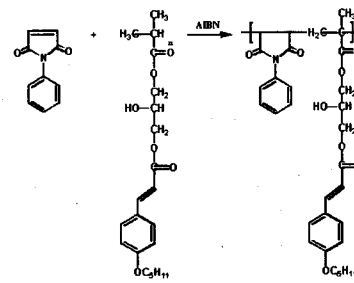
광배향 재료로서 fluoro cinnamoyl group을 함유한 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머 (PMIF)와 3-carbon chain cinnamoyl group를 함유하는



(a) PMIF



(b) PMI3CA



(c) PMI5CA

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

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

**1. 서 론**

1960년대 계산기, 손목시계용으로 제품화되기 시작한 액정표시소자(LCD)는 현재는 주로 노트북 PC에 채용되면서 점차 Desktop PC의 모니터용으로 사용이 확대되고 있다. 향후 그 응용분야가 무한하게 펼쳐질 것으로 기대되며, 또한 이에 맞추어 새로운 기술이 지속적으로 개발되고 있다. 액정을 실제 디스플레이에 응용하기 위해서는 액정분자의 균일 배향이 필수적이며, 현재 폴리이미드 표면을 이용한 러빙법을 이용하고 있으나, 러빙전에 의한 오물, 먼지, 정전기등의 발생으로 인한 LCD 소자의 표시특성을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 러빙하지 않는 새로운 배향법(rubbing-free method)이 요구되고 있으며, 특히 광배향법(1,2)은 러빙법에 수반되는 먼지, 정전기등을 배제 할 수 있는 공정상의 장점을 가지며, LCD의 시야각 개선을 위한 화소의 다분할화를 구현할 수있는 기술로써 크게 주목받고 있다. 이러한 광배향법중에서 광중합반응을 나타내는 고분자막에 직선편광된 광을 조사하여 어떤 특정한 방향을 향한 분자만을 중합 반응시켜 광학 이방성을 발생시키는 광중합법 [3-5]이 많이 연구되고 있다. 하지만 아직 광폴리머와 액정배향에 대한 자세한 보고는 아직 보고되고 있지 않고 있다.

본 연구에서는 일반적인 아크릴계 고분자에 비해 열적 안정성이 우수하며 광중합이 용이한 특성을 지닌 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머를 합성하고 이러한 광폴리머를 이용한 액정 배향 효과에 대하여 검토하였다.

**2. 본 론**

**2.1 실험**

N-(phenyl) maleimide계 광폴리머 (PMI3CA) 그리고 5-carbon cain cinnamoyl group를 함유하는 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머 (PMI5CA)를 합성하였다. 그림 1은 3종류의 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머의 구조와 공중합 반응을 나타낸다.

폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극 위에 500Å으로 균일하게 코팅되었으며, 130°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 그림 2에 실험에 사용한 편광된 UV 조사 시스템을 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Mercury 램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365 nm이다. 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(thermogravimetric analysis)를 측정하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였다. 또한, 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 실온에서 측정하였다.

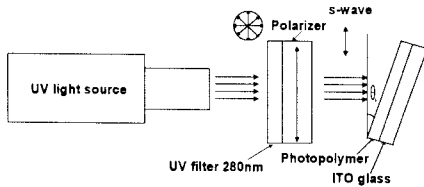


그림 2. UV 조사 시스템.  
Fig. 2. UV exposure system.

## 2.2 결과 및 고찰

그림 3에 3종류의 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머의 열중량 분석 곡선을 나타내었다. 온도를 상온에서부터 500°C까지 증가시키에 따라서 PMI5CA와 PMI3CA의 무게 감소율은 약 300°C 근처에서 열적으로 안정한 것을 알 수 있다. 또한 PMIF는 350°C 근처에서 급격한 무게 감소를 보임으로써 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

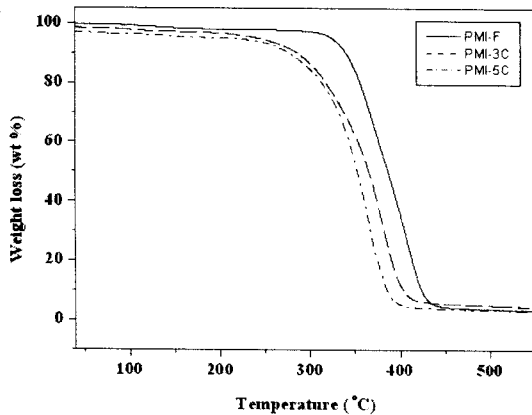
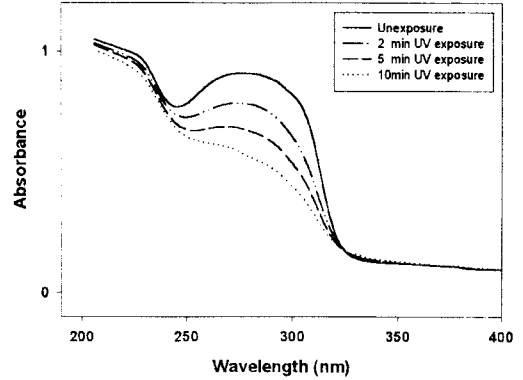
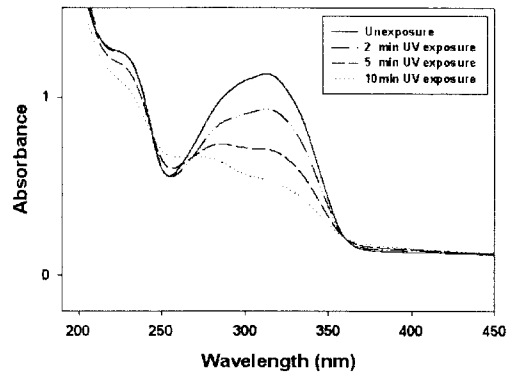


그림 3. N-(phenyl)maleimide를 가지는 광폴리머의 TGA 특성.  
Fig. 3. TGA characteristics of photopolymer with N-(phenyl)maleimide.

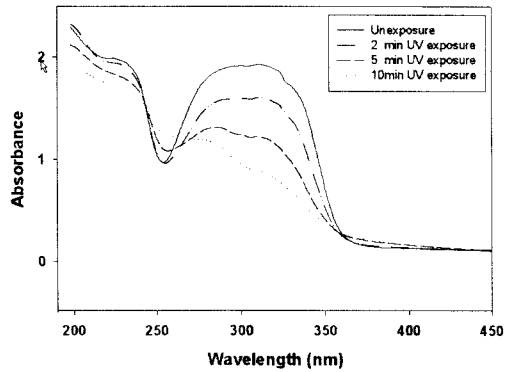
그림 4는 3종류의 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머 표면에서의 UV 노광 시간에 따른 UV 흡수 스펙트럼 변화를 나타내었다. 250~350nm사이의 자외선 전 영역에서 흡수가 일어남을 알 수 있다. 특히 그림에서



(a) PMIF



(b) PMI3CA

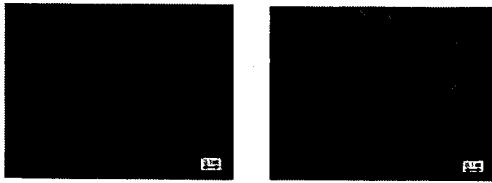


(c) PMI5CA

그림 4. N-(phenyl)maleimide를 가지는 광폴리머의 표면에서의 UV 흡수 스펙트럼.

Fig. 4. UV absorption spectra of photopolymer surface with N-(phenyl)maleimide.

UV 노광 시간이 증가함에 따라 C=C 결합이 깨지고 [2+2] cycloaddition반응이 일어남으로써 250~350nm에서의 흡수가 점점 감소함을 알 수 있었다. 또한 carbon chain의 길이가 증가함에 따라 자외선 흡수 범위가 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 그림 5 (a)에 3종류의 N-(phenyl)maleimide계 광폴리머 표면에서의 UV 조사한 액정셀의 편광현미경 사진



(a) PMIF

(b) PMI3CA



(c) PMI5C

그림 5 *N*-(phenyl)maleimide를 가지는 광폴리머 표면을 이용한 광배향 액정셀의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 5 Microphotographs of photoaligned LC cell on the photopolymer surface with *N*-(phenyl)maleimide.(in crossed Nicols).

을 나타내었다. 그림 5 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이, PMIF와 PMI3CA 표면을 이용한 UV 광배향 액정셀은 액정배향이 되지 않음을 알 수 있다. 그러나 그림 5 (c)와 같이, PMI5CA 표면을 이용한 UV 광배향 셀은 양호한 액정 배향이 됨을 알 수 있다. UV 조사시간이 증가할수록 배향성이 증가함을 알 수 있다. 따라서, *N*-(phenyl)maleimide계 광폴리머의 경우, 말단에 fluoro를 포함한 cinnamoyl group을 함유하거나 말단에 3-carbon chain을 포함한 cinnamoyl group을 함유하는 경우에는 액정배향이 되지 않았으나 말단에 5-carbon chain 포함하는 cinnamoyl group을 함유한 경우는 양호한 액정배향을 얻을 수 있었다. 결국, 액정배향은 폴리머의 side chain의 길이에 의존함을 알 수 있다.

그림 6은 PMI5CA 표면에 편광된 UV광을 5분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생을 나타낸다. 프리틸트각은 UV 입사각도에 관계없이 거의 90°를 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 알킬 탄소수가 18개 이상이 되어야 수직배향이 가능한 이미드형 수직배향제와 달리 *N*-(phenyl)maleimide형 고분자를 이용한 경우에는 말단의 알킬그룹 5개만으로 수직배향이 가능하였다.

그림 7에 PMI5CA 광폴리머 표면에 10분간 UV 조사한 후 100°C, 150°C, 180°C 그리고 200°C에서 10분간 annealing 한 후 서냉한 액정셀의 배향 사진을 나타내었다. 그림 7에 나타난 바와 같이 100°C~150°C 까지 배향상태가 안정하나, 180°C 이상에서는 배향성이 감소하고, 200도에서는 배향성이 파괴되는 것을 알 수 있었다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 3종류의 *N*-(phenyl)maleimide계 광폴리머 표면에 편광된 UV광조사시의 네마틱 액정 어닐링 온도에 따른 배향 효과 대하여 검토하였다.

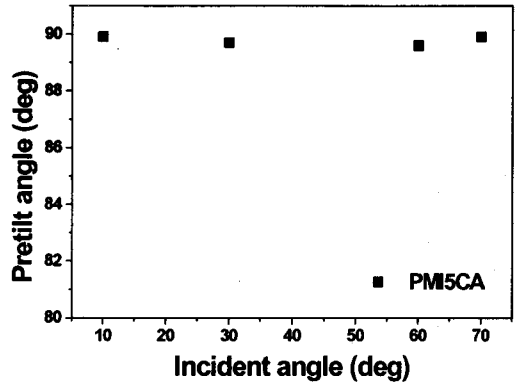
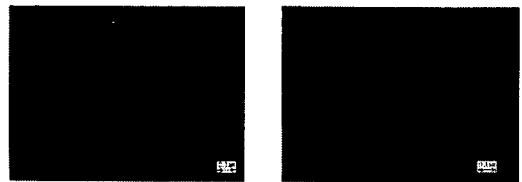


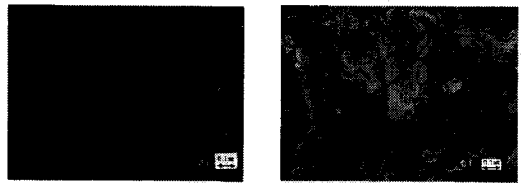
그림 6 PMI5CA 광폴리머 표면에 편광된 UV 광을 1분간 조사시의 입사각도에 따른 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 6 Generation of LC pretilt angles with polarized UV exposure on the PMI5CA of photopolymer surfaces for 1 min as a function of incident angle.



(a) 100°C

(b) 150°C



(c) 150°C

(d) 200°C

그림 7 PMI5CA 광폴리머 표면에 10분간 UV 조사시의 어닐링 온도에 따른 네마틱 액정의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 7 Microphotographs of aligned NLC by annealing treatment with UV exposure on the PMI5CA of photopolymer surfaces for 10min (in crossed Nicols).

*N*-(phenyl)maleimide계 광폴리머의 경우, 말단에 fluoro를 포함하는 cinnamoyl group을 함유하거나 3-carbon chain 포함하는 cinnamoyl group을 함유하는 경우 액정배향이 되지 않았으나 말단에 5-carbon chain을 포함하는 cinnamoyl group을 함유한 경우는 양호한 액정배향을 얻을 수 있었다. 특히 PMI5CA 표면을 이용한 경우에는 말단의 5개 carbon chain만으로 수직배향이 가능하였다. 결국, 액정배향은 폴리머의 side chain의 길이에 의존함을 알 수 있었다. 또한 PMI5CA 표면에 편광된 UV광을 조사하는 광배향법은 어닐링 온도가 150°C까지 열적으로 배향성이 안정함을 알 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- [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, pp. 223-228, 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, pp. L1174-L1177, 1994.
- [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, pp. 2155-2164, 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. 30, pp. 903-911, 1997.
- [5] 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, pp.82-89, 2001.