

## 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학 특성

논문  
13-2-11

### Electro-optical characteristics of photo-aligned TN-LCD using a new photo-dimerization method

황정연\*, 서대식\*

(Jeoung-Yeon Hwang\*, Dae-Shik Seo\*)

#### Abstract

The electro-optical characteristics of TN(twisted nematic)-LCD(liquid crystal display) with photo-dimerized on a PMCh(poly(4'-methacryloyloxyloxychalcone)) surface using a new photo-dimerization method was studied. The excellent voltage-transmittance(V-T) curve of TN-LCD with photo-dimerized on a PMCh surface for 1 min. using a new photo-dimerization method was observed. Also, the voltage-holding-ratio(VHR) of TN-LCD with photo-dimerized on a PMCh surface using a new photo-dimerization method is higher than that of conventional photo-dimerization method. Consequently, we suggest that the new photo-dimerization method for LC aligning is the most promising rubbing-free techniques.

**Key Words(중요용어)** : PMCh(poly(4'-methacryloyloxyloxychalcone)), photo-dimerization method(광중합법), photo-polymer(광폴리머), EOcharacteristics(전기광학특성), response time(응답 속도)

#### 1. 서 론

액정디스플레이 (LCD) 소자는 기판 위에 액정분자를 배열시키기 위하여 기계적인 러빙처리법을 사용하고 있다. 폴리이미드 표면을 이용한 러빙처리법은 빛의 투과도가 좋고, 배향이 안정하고, 대량생산이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 반면에 러빙처리법은 러빙시에 발생하는 정전기 및 오물 등에 의하여 TFT(thin-film-transistor) 소자가 파괴되는 등의 단점을 가지고 있다. 그래서 러빙처리를 사용하지 않는 액정배향법으로써 광중합법<sup>1~8)</sup>, 광분해법<sup>9~11)</sup> 등이 제안되고 있다.

Y. Makita 등은 PMCh(poly(4'-methacryloyloxy chalcone)), PMCh-F(poly(4-fluoro-4'-methacryloyloxy chalcone)) 그리고, PVCi(poly(vinyl)cinnamate) PMCi(poly(2-

methacryloyloxyethylcinnamate))등의 4 종류의 광폴리머 합성을 보고하였다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 새로운 광배향법으로 광폴리머 (PMCh)를 100°C에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압-투과율 특성(V-T), 응답 특성, 전압보유율 특성 등에 대하여 검토하였다.

#### 2. 실험

그림 1에 실험에 사용한 PMCh의 분자구조를 나타내었다<sup>9)</sup>. PMCh은 합성법은 먼저 250ml flask에 4'-hydroxy chalcone과 triethylamine을 2-butanon으로 녹인 후 섭씨 5 ~ 0°C로 맞춘 후 methacryloyl chloride를 2-butanon에 섞어 dropping funnel을 이용하여 30분간 상온에서 반응시킨다. 그리고 약 4시간동안 교반한 후 침전된 ammonium salt를 필터로 제거하였다. 유기층을 5% 수산화나트륨 수용액과 물로 씻어내고 무수 magnesium sulfate로 물을 제거하였다. 마지막으로 2-butanon을 evaporate 시켰다. 얻어진 고체를 재결정을 하여 순순한 M4' Ch를 얻는다.

\* : 숭실대학교 전기공학과

(서울특별시 동작구 상도 5동 1-1, Fax : 02-817-7961 Email : dsseo@ee.sooongsil.ac.kr)

1999년 11월 19일 접수, 1999년 12월 24일 심사완료

Homopolymerization은 AIBN을 개시제로 사용하여 섭씨 70℃의 2-butanon 용액에서 수행하였다. 48시간 후 반응물을 methanol에 부어 침전을 얻는다. Chloroform solution으로부터 methanol에 재침전을 하여 깨끗한 polymer를 얻는다. 폴리머는 스픬코팅법을 이용하여 ITO(indium-tin-oxide)전극이 부착된 기판 위에 코팅되었다. 이 기판은 80℃에서 10분간 열처리되었다. 제작된 배향막의 두께는 400Å이다. UV광 조사법으로 새로운 광중합법은 폴리머를 100℃로 열처리하면서 편광된 UV광을 수직 조사하였다. 일반적인 광중합법은 폴리머를 150℃에서 1시간 동안 열처리한 후 UV광을 조사하였다. 기판표면에 수직 조사된 UV광은 500W의 Xe램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365nm이다. 제작한 TN-LCD의 두께는 5 m으로 조절하였으며 사용한 네마틱 액정은 불소계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture :  $T_c=87^\circ\text{C}$ )이다. 액정배향 평가를 위하여 편광현미경 사진관찰을 이용하였으며 전기광학특성 평가를 위하여 전압-투과율 특성, 응답특성, 전압보유율 특성 등을 측정하였다.

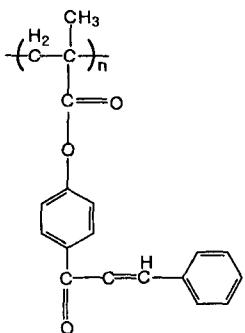


그림 1. 사용한 PMCh의 분자 구조.

Fig. 1. Molecular structure of used PMCh.

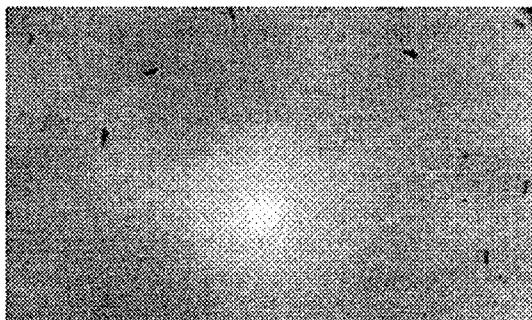
### 3. 결과 및 고찰

그림 2에 PMCh를 100℃로 1분간 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 on-off 특성을 나타내었다. 인가 전압 5 (V)에 대한 on-off 특성은 매우 양호한 콘트라스트를 특성을 나타내었다. 즉, 새로운 광중합법으로 100℃에서 1분간 열처리하면서 광중합된 PMCh는 균일한 액정배향을 나타내었다. 그림 3에 새로운 광

중합법을 이용한 PMCh 표면을 100℃에서 열처리하면서 UV광을 조사한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성을 나타내었다. 전반적으로 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD가 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD보다 우수한 V-T 특성을 나타내었다. 특히 100℃에서 열처리하면서 UV광을 1분간 조사한 PMCh(1 min.)를 이용한 광배향 TN-LCD가 가장 우수한 V-T 특성을 나타내고 있다. 일반적인 광중합법으로 제작한 광배향 TN-LCD 경우도 UV광을 1분간 조사한 PMCh(1 min.)의 경우가 가장 우수한 V-T 특성을 나타내었다. 그리고 100℃에서 열처리하면서 UV광을 조사한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성은 30초와 2분일 때가 다소 떨어지며 1분일 때가 가장 우수하였다. 그리고 30초와 2분일 경우에는 유사한 특성을 나타내었다. 즉, 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD가 일반적인 광중합법을 이용한 TN-LCD와 비교하여 V-T 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은 폴리머의  $T_g$ 부근인 100℃로 열처리하면서 편광된 UV광을 조사할 때 폴리머들의 주쇄가 움직이기 쉽고, 특히 측쇄인 chalcone이 UV광에 의해 광중합이 진행되어 chalcone의 UV방향으로 배열되어 배향성이 증가한다. 그러나 열처리 시간이 증가되면서 광중합된 chalcone까지 움직이기 시작하여 오히려 배향성이 감소한다. 따라서 광중합반응이 1분 정도의 짧은 시간에서 가장 우수한 V-T 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

표 1에는 PMCh 표면을 100℃에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계치 전압을 나타내었다. 임계치 전압을 나타내는  $V_{90}$ 은 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD가 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD에 비해 낮은 경향을 나타내었으며, 특히 1분에서는 약 2.33(V)를 나타내었다.

그림 4에 PMCh 표면을 100℃에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타내었다. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD는 하강시간에서 모두 역트위스트 현상을 나타내고 있다. 이것은 광배향 TN-LCD 제작시 chiral dopant를 첨가하지 않았기 때문에 액정분자의 트위스트 힘에 의해 역트위스트 현상이 나타난다고 생각 할 수 있다. 그러나 100℃에서 열처리하면서 1분간 UV광을 조사한 PMCh(1 min.)의 경우는 다른 경우와 달리 안정된 응답특성을 나타내었다. 응답특성에는 액정의 유전



(a) off-state

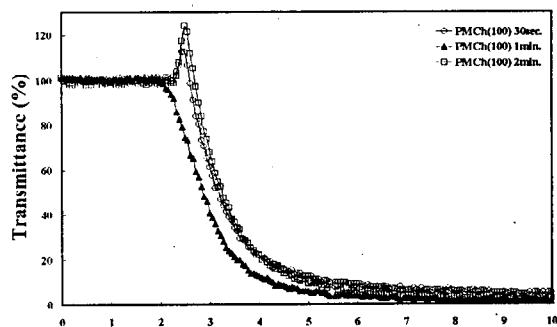


(b) on-state

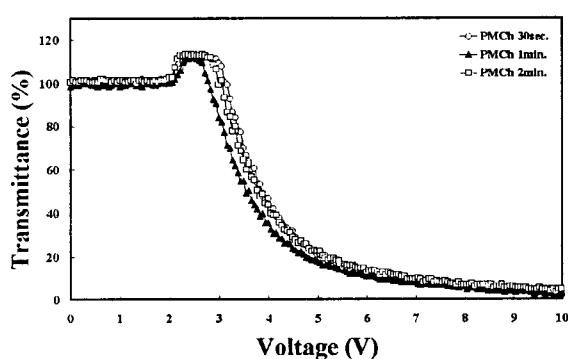
그림 2. PMCh 표면에서 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 편광 현미경 사진.

Fig. 2. Microphotograph of photo-aligned TN-LCD using a new photo-dimerization method on a PMCh surface(in crossed Nicols).

율이 크게 기여하며, 이외에도 네마틱 액정과 배향층 표면과의 결합강도가 기여한다고 생각할 수 있다. 따라서 100°C에서 열처리하면서 UV광을 1분간 조사한 PMCh(1 min.)의 결합강도가 다른 30초와 2분에 비하여 강하기 때문에 안정된 응답특성을 나타낸다고 생각 할 수 있다. 그림 4(b)는 PMCh 표면에서 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타낸다. 이 방법도 역시 하강시간 특성에서 역트위스트 현상이 발생함을 알 수 있다. 표 2에 PMCh 표면을 100°C에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD 와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답시간을 나타내었다. PMCh 표면에서 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD가 일반적인 광중



(a) new photo-dimerization method



(b) conventional photo-dimerization method

그림 3. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD 와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T특성.

Fig. 3. Voltage-transmittance characteristics of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photo-dimerization method on a PMCh surface.

합법을 이용한 광배향 TN-LCD보다 응답시간이 느리게 나타남을 알수 있다. 특히 일반적인 광중합법으로 제작한 광배향 TN-LCD가 100°C에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD보다 응답시간이 빠른 것은 그림 4의 역트위스트 현상에 따른 것이라 생각 할 수 있다.

그림 5에 PMCh 표면을 100°C에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD 와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율 측정을 나타내었다. 2종류 모두 UV광을 폴리머의 표면에 30초간 조사하였다. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반

## 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성.....황정연, 서대식

표 1. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD 와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계치 전압.

Table 1. Threshold voltage of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photodimerization method on a PMCh surface.

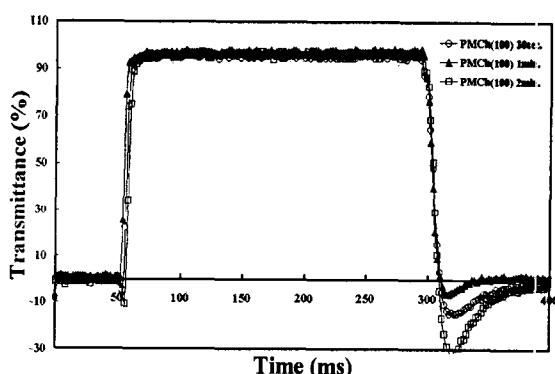
Voltage Orientation Film	$V_{90}$	$V_{10}$
PMCh 100 (30 sec)	2.66	5.26
PMCh 100 (1 min.)	2.33	4.15
PMCh 100 (2 min.)	2.79	4.95
PMCh (30 sec)	3.27	6.45
PMCh (1 min.)	2.95	5.94
PMCh (2 min.)	3.16	6.64

\*  $V_{90}$ 은 투과율이 90%일 때의 전압,  $V_{10}$ 은 투과율이 10%일 때의 전압

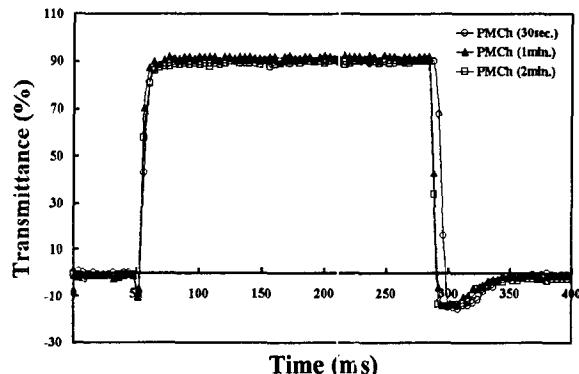
표 2. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD 와 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답속도.

Table 2. Response time of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photodimerization method on a PMCh surface.

Orientation Film	Time	Rising time $\tau_r$ (ms)	Decay time $\tau_d$ (ms)	Response time $\tau$ (ms)
PMCh 100 (30 sec)	9.2	12.2	21.2	
PMCh 100 (1 min.)	4.0	13.4	17.4	
PMCh 100 (2 min.)	4.6	14.0	18.6	
PMCh (30 sec)	5.5	7.2	12.7	
PMCh (1 min.)	5.1	6.6	11.7	
PMCh (2 min.)	5.6	5.8	11.4	



(a) new photo-dimerization method



(b) conventional photo-dimerization method

그림 4. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 TN-LCD의 응답특성.

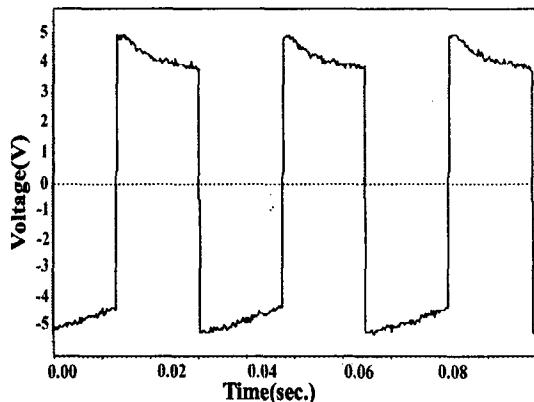
Fig. 4. Response time characteristics of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photodimerization method on a PMCh surface.

적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율은 거의 유사한 특성을 나타내었다. 표 3은 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법으로 제작한 광배향 TN-LCD의 전압보유율을 나타내었다. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율이 84.4%, 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율이 80.0%로 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율이 다소 높은 특성을 나타내었다.

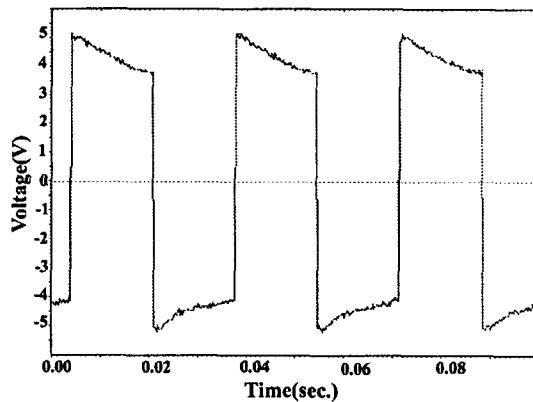
표 3. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 TN-LCD의 전압보유율.

Table 3. Voltage-holding-ratio(VHR) of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photodimerization method on a PMCh surface.

	New photo-dimerization method	Conventional photo-dimerization method
VHR(%)	84.4	80.0



(a) new photo-dimerization method



(b) conventional photo-dimerization method

그림 5. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 TN-LCD의 전압보유율 특성.  
Fig. 5. Response time characteristics of photo-aligned TN-LCD for new and conventional photo-dimerization method on a PMCh surface.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광폴리머를 일정온도인 100°C에서 열처리하면서 UV광을 조사하는 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD와 일반적인 광중합법을 이용한 TN-LCD를 전기 광학 특성에 대하여 검토하였다. 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD가 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD보다 V-T 특성이 우수하였다. 특히 광중합 반응이 1 분 정도의 짧은 시간에서 가장 우수한 V-T특성을 얻을 수 있었다. 새로운 광중합법은 100°C에서 편광된 UV광을 조사할 때 폴리머들의 주쇄가 움직여서 광중합 반응이 더욱 활발하게 이루어진다고 생각 할 수 있다. 즉 폴리머의  $T_g$ 온도 부근에서는 폴리머들의 움직임이 활발하기 때문에 이로 인해 광중합된 chalcone이 증가해 배향성을 증가시킨다고 생각할 수 있다. 또한 새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율이 일반적인 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압보유율 보다 높은 경향을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제시한 새로운 광중합법은 액정배향 특성이 매우 우수하며 향후 그 기대가 매우 크다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 '98학제간연구(E00022)의 연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [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] 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.
- [3] O. Yaroshchuk, G. Pelzl, G. Pirwitz, Y. Reznikov, H. Zaschke, J.-H. Kim and S.-B. Kwon, "Photosensitive materials on a base of polysiloxane for the alignment of nematic liquid crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 5593-5695, 1997.
- [4] D. Shenoy, K. Grueneberg, J. Naciri, M.-S. Chen, and R. Shashidhar, "A photo-dimerized monolayer as a non-rubbed alignmnnet layer for LCDs", *SID 97*, pp. 730-733, 1997.
- [5] E.-J. Kim, O Ok Park, L.-H. Feng, Y. Kawanami, H. Furue, and S. Kobayashi, "Photoalignment meachanism of liquid crystals on poly(vinyl cinnamate)surface", *IDW 97*, pp. 105-108, 1997.

- [6] 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.
- [7] 황정연, 서대식, 곽희로, 서동학, "광중합된 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 7, pp. 635-638, 1999.
- [8] 황정연, 서대식, 서동학, 김향률, "광중합된 PM4Ch 표면을 이용한 액정배향효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 10, pp. 926-930, 1999.
- [9] 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.
- [10] M. Nishikawa, B. Tashiro, and J. L. West, "Polyimide films designed to produce high pretilt angles with a single linearly polarized UV exposure", SID '98, pp. 131-134, 1998.
- [11] 서대식, 유문상, 황정연, 김형규, "광분해 반응을 이용한 액정배향 및 프리틸트각 발생에 대한 어닐링 효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 5, pp. 468-475, 1999.