

새로운 광중합된 PCEMA 표면을 이용한 액정배향효과

Effects of liquid crystal alignment on new photo-dimerized PCEMA surfaces

황정연*, 서대식*

Jeoung-Yeon Hwang* and Dae-Shik Seo*

Abstract

New photo-alignment materials based on PCEMA (poly (4-methacryloyloxyxylchalcone)) for liquid crystal (LC) aligning were synthesized, and the electro-optical (EO) characteristics of the photo-aligned TN-LCD were investigated. The excellent LC alignment and voltage-transmittance (V-T) characteristics for the photo-aligned TN-LCD on PCEMA surface containing more cinnamoly group can be achieved. However, the reverse tilt disclinations for the photo-aligned TN-LCD on the PCEMA surface containing more OH group were observed. Consequently, we suggest that the LC aligning capabilities can be increased by increasing of cinnamoly group on the PCEMA surfaces.

Key Words(중요용어) : PCEMA(poly(4-methacryloyloxyxylchalcone)), photo-dimerization(광중합), liquid crystal(액정), EO characteristics(전기 광학 특성), response time(응답 속도)

1. 서 론

액정 디스플레이(LCD)의 액정 배향에 사용되고 있는 러빙 처리법은 기판 표면과 러빙 롤러의 표면이 직접적으로 접촉하는 기계적인 방법에 의존하고 있다. 이 때문에 러빙시에 섬유질로부터 발생되는 오물이나 먼지의 문제가 있으며, 마찰에 의한 정전기의 발생이 LCD 소자의 표시 품질과 제조 수율을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 러빙하지 않는(rubbing-free) 논러빙 배향법이 요구되고 있으며, 특히 광배향법은 러빙법에 수반되는 먼지, 정전기 등을 원칙적으로 배제 할 수 있는 공정상의 장점을 가지며, LCD의 시야각 개선을 위한 화소의 다분할화를 구현할 수 있는 기술로써 크게 주목 받고 있다. 광배향법에는 광중합법,^[1-6] 광분해법,^[7-8] 광이성화법^[9] 등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 광배향 재료인 PCEMA의 cinnamoly과

OH의 비율을 4가지로 변화하여 합성하였으며, 합성한 PCEMA를 이용한 광배향 TN-LCD의 전압-투과율 특성 및 응답 특성 등에 대하여 검토하였다.

2. 실 험

그림 1에 합성한 PCEMA의 분자구조를 나타내었으며, Table 1에는 사용한 4종류 PCEMA의 구성비를 나타내었다. 본 연구에서 합성한 PCEMA는 이전의 논문^[3]에서 발표된 PMCI와 유사한 구조를 가지고 있으나 OH기가 부가되어 있는 co-polymer 형태로 되어 있는 것이 큰 차이점이다. PCEMA의 합성 법은 먼저 poly 2-hydroxyethyl methacrylate (P-HEMA)을 적은 양의 DMF로 녹인 후 같은 양의 pyridine을 넣어주었다. 그리고 과량의 cinnamoyl chloride(molar ratio = 1.5:1)를 DMF에 녹여 dropping funnel을 이용 천천히 넣어주었다. 상온에서 24시간 교반한 후 methanol에 침전하고 거른다. 얹어진 고체를 50°C의 vacuum oven에서 이틀간 건조하였다. 그리고 NMR분석을 이용하여 cinnamoly group이 붙어있는 것을 확인하였다.

* : 숭실대학교 전기공학과
(서울시 동작구 상도5동 5가 1-1, Fax: 02-817-7961
Email: dsseo@ee.soungsil.ac.kr)
1999년 12월 15일 접수, 2000년 2월 9일 심사완료

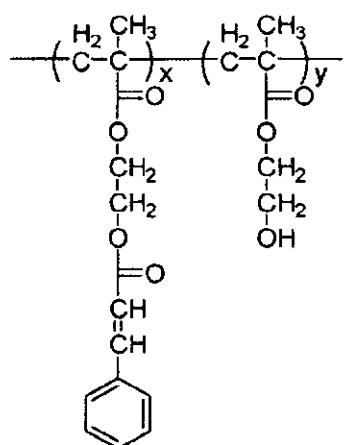


그림 1. PCEMA의 분자 구조

Fig. 1. Molecular structure of the PCEMA used

표 1. 사용한 PCEMA의 구성

Table 1. The composition ratio of the PCEMA's used

	X (%)	Y (%)
PCEMA-1	94	6
PCEMA-2	75	25
PCEMA-3	27	73
PCEMA-4	1	99

고분자는 스판코팅법을 이용하여 ITO(indium-tin-oxide) 전극이 부착된 기판위에 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 배향막의 두께는 400Å 이다. 기판표면에 수직 조사된 UV광은 500W의 Xe램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365nm이다. 광배향 셀과 비교하기 위하여 중간정도로 러빙처리된 (러빙강도 $M=0.5\text{mm}$) 폴리이미드(PI) 표면을 이용한 러빙처리셀을 제작하였다. 제작한 TN-LCD의 셀 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 으로 조절하였으며 사용한 네마틱 액정은 불소계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture; $T_c=87^\circ\text{C}$)이다. 액정배향상태를 평가하기 위하여 편광현미경을 사용하였으며 전압-투과율 ($V-T$) 특성, 응답 특성 등은 실온에서 측정하였다.^[4]

3. 결과 및 고찰

그림 2에 1 분간 광증합된 PCEMA-1, PCEMA-2, PCEMA-3, PCEMA-4 등을 이용한 광배향 TN-LCD의

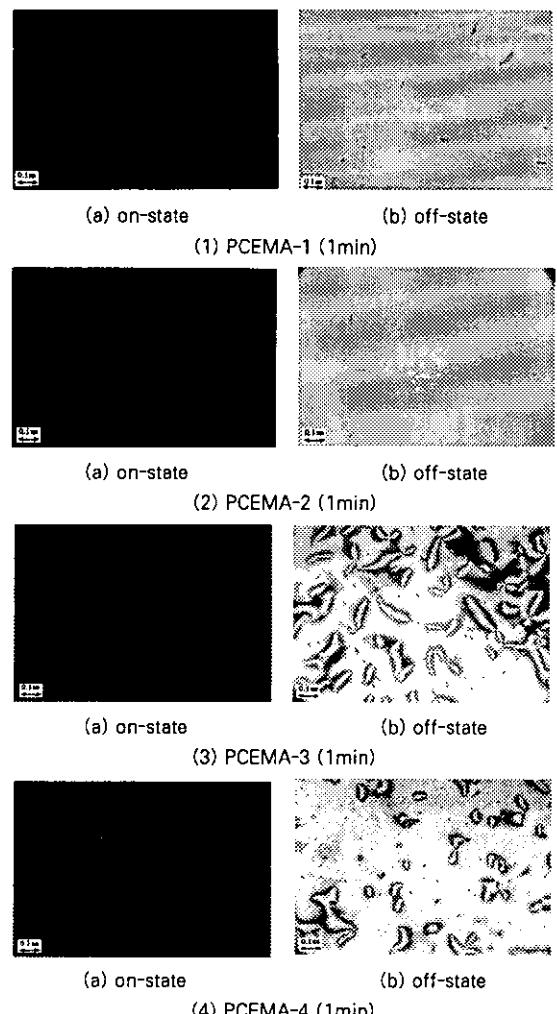


그림 2. 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 편광현미경 사진

Fig. 2. Microphotographs for the photo-aligned TN-LCD's on four kinds of the PCEMA surfaces (in crossed Nicols)

on-off 특성을 나타내었다. PCEMA-1과 PCEMA-2는 인가 전압 5 (V)에 대한 on-off 특성은 매우 양호한 콘트라스트를 나타내었으나, PCEMA-3과 PCEMA-4는 다소 떨어진 콘트라스트를 나타내었다. 이것은 cinnamoly group이 많은 PCEMA-1과 PCEMA-2가 균일한 배향을 나타내었고, 반면에 cinnamoly group이 적은 PCEMA-3과 PCEMA-4는 디스크레이션 결함이 많이 발생하였다. 즉 cinnamoly group이 적은 경우에는 배향성이 감소하는 것을

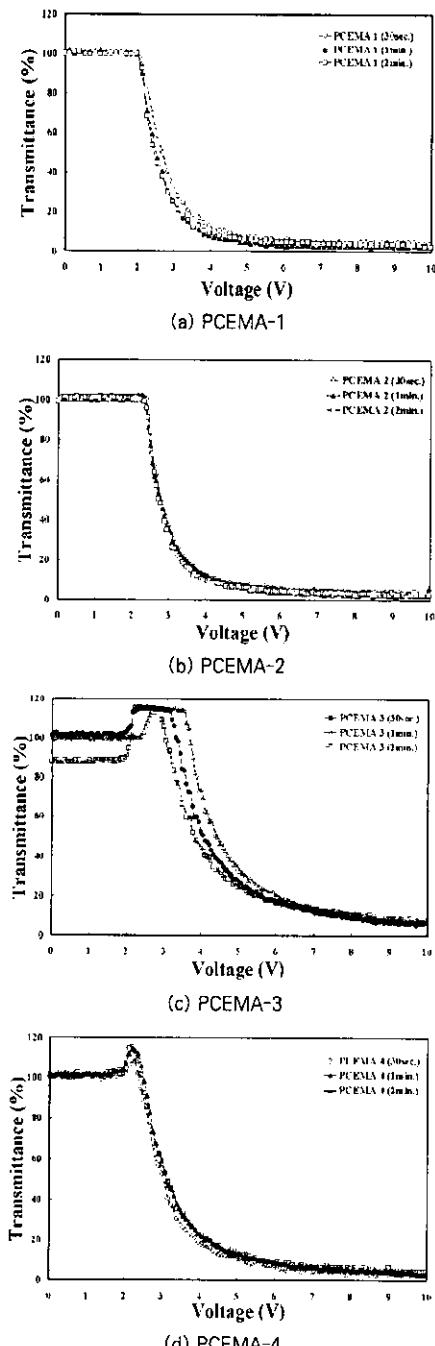


그림 3. 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성

Fig. 3. V-T characteristics for the photo-aligned TN-LCD's on four kinds of the PCEMA surfaces

표 2. 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD 와 러빙처리된 TN-LCD의 임계 치전압

Table 2. Threshold voltages for the photo-aligned TN-LCD on four kinds of the PCEMA and rubbing-aligned TN-LCD

Orientation Film	V ₉₀
PCEMA-1 (30sec.)	2.16
PCEMA-1 (1 min.)	2.10
PCEMA-1 (2 min.)	2.10
PCEMA-2 (30sec.)	2.44
PCEMA-2 (1 min.)	2.41
PCEMA-2 (2 min.)	2.40
PCEMA-3 (30sec.)	3.44
PCEMA-3 (1 min.)	3.82
PCEMA-3 (2 min.)	3.30
PCEMA-4 (30sec.)	2.53
PCEMA-4 (1 min.)	2.64
PCEMA-4 (2 min.)	2.62
rubbed PI	1.99

* PCEMA-3 (2 min.)은 투과율이 90% 정도.

알 수 있다. 그림 3에는 cinnamoly group 조성 비율별로 합성된 PCEMA에 UV를 조사하여 제작한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성을 나타내었다. PCEMA-1과 PCEMA-2는 모든 UV시간에서 우수한 V-T 특성을 나타내었다. 1분간 UV 광을 조사한 PCEMA-1(1min.)과 PCEMA-2(1min.)의 경우가 매우 우수한 V-T 특성을 나타내었다. 특히 PCEMA-1(1min.)의 경우가 가장 우수한 V-T 특성을 나타내었다. 그러나 PCEMA-4는 다소 떨어진 V-T 특성을 나타내었으며, PCEMA-3은 가장 나쁜 V-T 특성을 나타내었다. 즉 빛에 민감한 cinnamoly group이 많을 수록 편광된 UV에 의해 배향성이 증가한다고 생각할 수 있다. 결국 cinnamoly group에 의한 광중합 반응이 OH group에 의한 광분해 반응보다 액정 배향에 크게 기여한다고 생각 할 수 있다. PCEMA-3의 경우, OH group의 편광된 UV에 의한 배향이 cinnamoly group의 편광된 UV에 의한 배향을 방해하기 때문에 4종류의 PCEMA중에서 가장 나쁜 V-T 특성을 나타낸다고 생각 할 수 있다.

표 2에 4종류의 PCEMA의 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계 치전압을 나타내었다. 임계 치전압을 나타내는

V_{90} 의 크기는 PCEMA-1 표면을 이용한 광배향 TN-LCD가 가장 낮은 경향을 나타내었으며, 특히 1분에서는 약 2.1(V)로 러빙 처리한 PI 표면을 이용한 TN-LCD와 같은 특성을 나타내었다. 그리고 PCEMA-2 표면을 이용한 TN-LCD, PCEMA-4의 표면을 이용한 TN-LCD의 순으로 임계치 전압이 증가하였으며, PCEMA-3을 이용한 광배향 TN-LCD 가 3.82(V)로 가장 높은 임계치 전압을 나타내었다.

그림 4는 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타내었다. 그림 4 (a)~(d)에서 보는 바와 같이, 2종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD 경우는 하강시간에서 모두 backflow bounce 현상을 나타내고 있다. 이것은 광배향 TN-LCD 제작시 chiral dopant 를 첨가하지 않았기 때문에 액정 분자의 트위스트 힘에 의해 이러한 현상이 나타난다고 생각 할 수 있다. 그리고 배향의 불균일성에 의해 처음 기준의 투과율보다 증가하여, 이러한 backflow bounce 현상이 나타나는 것으로 생각 할 수 있다. 즉 cinnamoly group이 많은 PCEMA-1 과 PCEMA-2 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 경우가 안정적인 응답특성을 나타내었으며, 특히 cinnamoly group이 94% 붙어 있는 PCEMA-1의 표면에 UV를 1분 및 2분간 조사한 PCEMA-1 (1 min.)과 PCEMA-1 (2min.) 의 경우는 backflow bounce 현상이 나타나지 않았으며. 4종류의 PCEMA중에서 가장 안정적인 응답특성을 나타내었다. 그리고 PCEMA-2의 응답특성의 경우는 약간의 backflow bounce 현상을 나타내었다. 그리고 OH group이 많이 붙어 있는 PCEMA-3과 PCEMA-4 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 경우 큰 blackflow bounce 현상을 나타내었으며, 특히 PCEMA-3의 경우는 4종류의 PCEMA의 응답 특성 중에서 가장 큰 backflow bounce 현상을 나타내었다. 일반적으로 응답 특성에는 액정의 유전율이 크게 기여하며, 이외에도 네마틱 액정과 배향층 표면과의 결합 강도가 기여한다. 따라서 cinnamoly group이 많은 PCEMA-1(1min.)과 PCEMA-1(2 min.)의 경우, backflow bounce 현상이 없는 안정적인 응답 특성을 나타내는 것은 광중합 반응을 이용한 액정 배향의 결합 강도가 강하기 때문인 것으로 생각 할 수 있다. 또한 cinnamoly group의 광중합 반응을 이용한 액정 배향이 OH group을 이용한 광분해 반응보다 결합 강도가 강하기 때문에 PCEMA-3 과 PCEMA-4의 응답 특성이 감소한다고 생각 할 수 있다.

표 3은 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 시간을 나타내었다. PCEMA-1 (1 min.) 및 PCEMA-2 (2min.)을 이용한 광배향 TN-LCD는 러빙 처리된 TN-LCD와 같은 응답 시간을 나타내었다. 또한 cin-

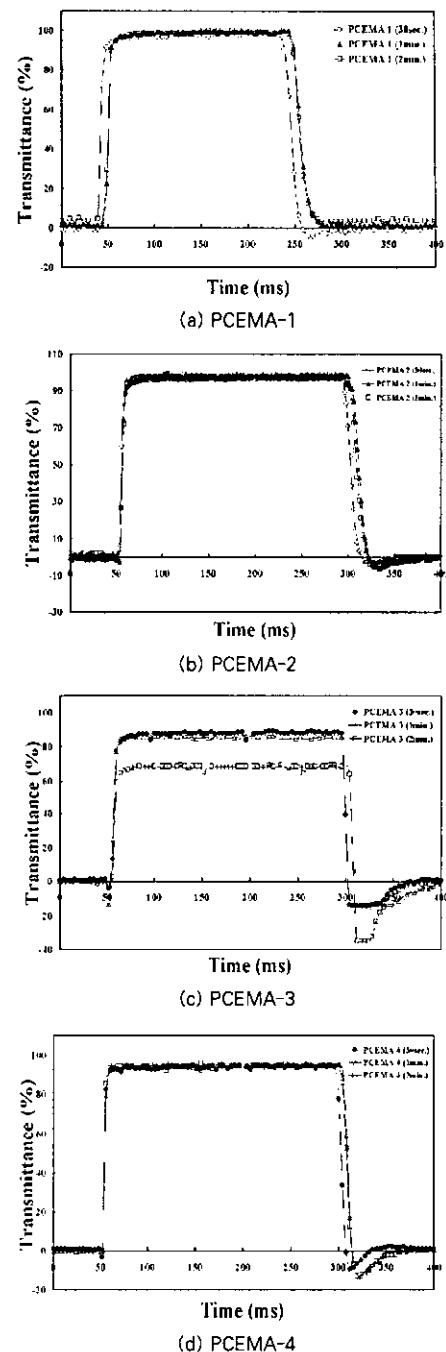


그림 4. 4종류의 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성

Fig. 4. Response time characteristics for the photo-aligned TN-LCD's on four kinds of the PCEMA surfaces

표 3. 4종류의 PCEMA을 이용한 광배향 TN-LCD
와 러빙처리된 TN-LCD의 응답속도

Table 3. Response times for the photo-aligned
TN-LCD on four kinds of the PCEMA and
rubbing-aligned TN-LCDs

Orientation Film \ Time	Rising time τ_r (ms)	Decay time τ_d (ms)	Response time τ (ms)
PCEMA-1 (30 sec)	9.2	18.6	27.8
PCEMA-1 (1 min.)	6.8	22	28.8
PCEMA-1 (2 min.)	11.2	23.2	34.4
PCEMA-2 (30 sec)	5.6	14.4	20.0
PCEMA-2 (1 min.)	5.9	19	24.9
PCEMA-2 (2 min.)	6.1	20.9	27
PCEMA-3 (30 sec)	4.8	4.8	9.6
PCEMA-3 (1 min.)	6.0	5.6	11.6
PCEMA-3 (2 min.)	5.0	5.0	10.0
PCEMA-4 (30 sec)	3.4	7.6	11.0
PCEMA-4 (1 min.)	4.0	9.4	13.4
PCEMA-4 (2 min.)	4.6	8.8	13.4
rubbed PI	8.4	26.0	34.4

namoly group이 많은 PCEMA-1 및 PCEMA-2 표면을 이용한 광배향 TN-LCD 보다 OH group이 많은 PCEMA-3 및 PCEMA-4 표면을 이용한 광배향 TN-LCD가 응답 시간이 더 느리게 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 4의 backflow bounce 현상에 따른 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 광배향 재료인 4종류의 PCEMA을 합성하였으며, PCEMA의 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 및 응답특성 등에 대하여 검토하였다. Cinnamoly group이 많은 광중합된 PCEMA 표면에서의 광배향 TN-LCD의 V-T 특성은 매우 우수한 특성을 나타내었으며, 응답 특성 또한 안정된 특성을 나타내었다. 반면에 OH group이 많은 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성은 나쁜 특성을 보였으며, 응답 특성 또한 큰 backflow bounce 현상을 나타내었다. 이는 cinnamoly group이 많을수록 광된 UV에 의해 광중합된 TN-LCD의 전기 광학 특성이 우수함을 알 수 있다. 이것은 cinnamoly group을 이용한 광

중합 반응이 OH group의 광분해 반응을 방해하기 때문인 것으로 생각 할 수 있다. 즉, cinnamoly group을 이용한 광 중합 반응이 OH group을 이용한 광분해 반응보다 액정 배향에 크게 기여를 한다고 생각 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 합성한 4종류 PCEMA 표면을 이용한 액정 배향은 cinnamoly group이 많을수록 우수하다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [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] 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.
- [4] 황정연, 서대식, 곽희로, 서동학, "광중합된 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 7, pp. 635-638, 1999.
- [5] 황정연, 서대식, 서동학, 김향률, "광중합된 PM4Ch 표면을 이용한 액정 배향 효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 10, pp. 926 -930, 1999.
- [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] 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 어닐링 효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 5, pp. 468-475, 1999.
- [9] P. J. Shannon, W. M. Gibbons, and S. T. Sun, "Patterned optical properties in photo polymerized surface-aligned liquid-crystal films", Nature, Vol. 368, pp.532-533, 1994.