

논문 14-5-13

## 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머를 이용한 액정 배향 특성

### Liquid Crystal Aligning Capabilities on a New Photo-Crosslinkable Polyimide Based Polymer

황정연\*, 서대식\*, 이상렬\*, 김재형\*\*, 한은주\*\*\*

(Jeoung-Yeon Hwang, Dae-Shik Seo, Sang Yeol Lee, Jae-Hyung Kim\*\*, Eun-Joo Hahn\*\*\*)

#### Abstract

We synthesized a new photo-crosslinkable polymer (polyimide (PI)-chalcone-biphenyl (BP)) and liquid crystal (LC) aligning capabilities for nematic (N) LC with obliquely polarized UV exposure on a photo-crosslinkable polymer were studied. The high pretilt angle in NLC was obtained by polarized UV exposure on a PI-Chal-BP surface for 3 min. The high pretilt angle generated in NLC is attributed to the biphenyl moieties and the photo-dimerized chalcone group of a photopolymer. Also, good thermal stability of a PI-Chal-BP were obtained by thermogravimetric analysis (TGA) measurement until 450°C. Finally, good voltage-transmittance curves and response time were observed by UV exposure on a PI-Chal-BP surface for 3min.

**Key Words** : Photo-polymer, photodimerization method, pretilt angle, nematic liquid crystal

#### 1. 서 론

액정표시소자에 사용되고 있는 배향 제어기술은 일반적으로 러빙처리법이 사용되고 있으나, 정전기 및 먼지 등으로 인한 생산성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.[1-2] 그래서 최근 러빙처리법의 한계를 극복하기 위하여 광배향법이 연구되고 있다.[3-8] 특히 광배향법은 러빙법에 수반되는 먼지, 정전기등을 배제 할 수 있는 공정상의 장점을 가지며, LCD의 시야각 개선을 위한 화소의 다분할화를 구현할 수 있는 기술로써 크게 주목받고 있다. 광배향법중에서도

광중합 반응을 이용하는 광중합법이 많이 연구되고 있다. 그러나 거의 대부분 backbone 구조가 acrylate 계열의 flexible chain으로 이루어져 있어 실제 LCD 공정에 사용할 수 없는 문제가 있다. 그래서 본 연구에서는 열적으로 안정한 폴리이미드에 광반응 가능한 물질을 합성한 폴리이미드계의 광중합제를 합성하고 이를 이용한 네마틱액정의 프리틸트 각 제어 및 전기광학특성에 대하여 검토하였다.

#### 2. 실험

그림 1 에 3종류의 광 폴리머의 분자구조를 나타내었다. 합성법은 그림 2와 같이 먼저 N,N-dimethylacetamide (DMAc)용매하에서, 6FDA와 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl을 단량체로하여 실온에서 24시간 반응시켜 polyamic acid를 합성하였다. 합성된 polyamic acid는 xylene azeotrope를 이용하여 dehydration시킴으로서 Hydroxyl aromatic

\* : 연세대학교 전기전자 공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134  
Fax: 02-362-6444  
E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr)

\*\* : 인제대학교 물리학과

\*\*\* : 수원대학교 물리학과

2001년 1월 17일 접수, 2001년 4월 11일 1차심사완료

polyimide를 얻을 수 있었다. 두번째로 Ethanol 용매 하에서 KOH를 base로 사용하고 KI를 촉매로 사용하여, 4-chloro-1-butanol과 4-biphenylol을 반응시켜 4-(4-hydroxy butoxy)biphenyl를 합성하였다. 세 번째로 4-biphenyl 대신에 4-hydroxy chalcone을 사용한 것을 제외하고는, 4-(4-hydroxybutoxy) bip

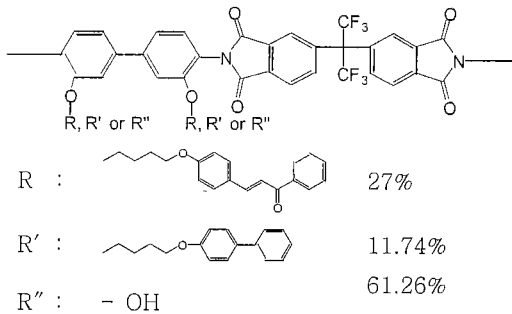


그림 1. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 구조.  
Fig. 1. Molecular structure of a photo-crosslinkable polyimide based polymer.

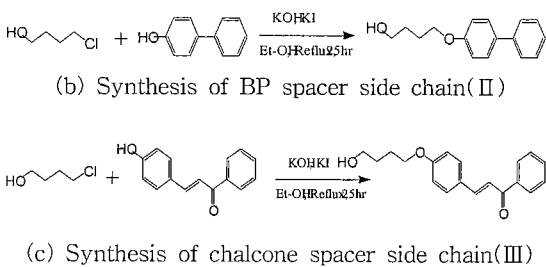
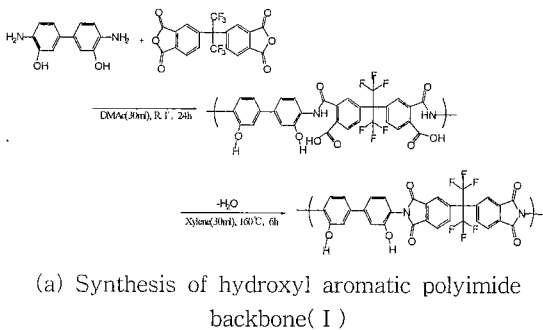


그림 2. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 합성 개요.  
Fig. 2. Synthesis scheme of a photo-crosslinkable polyimide based polymer.

henyl(II)와 같은 방법으로 합성되었다. 마지막으로 각각의 side chain은 Mitsunobu 반응을 이용하여 순서대로 backbone에 도입할 수 있었으며, 각각의 반응 후 NMR을 분석하여 각각의 side chain이 얼마큼 backbone에 도입되었는지 확인하였다.

각각의 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극이 부착된 기판 위에 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 배향막의 두께는 400 Å 이다. 실험에 사용한 편광된 UV 광 조사 시스템을 그림 3에 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Xe램프를 사용하였으며, 사용한 필터의 파장은 365 nm이다. UV 광의 에너지 밀도는 15.5 mW/cm<sup>2</sup> 이다. 프리틸트를 측정하기 위하여 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 또한 액정셀의 전기광학 특성을 평가하기 위하여 제작한 TN-LCD의 셀 두께는 5μm으로 하였으며, 사용한 네마틱 액정은 불소 계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture; T<sub>c</sub>=87°C) 이다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였으며 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 관찰하였으며, 실온에서 측정하였다.

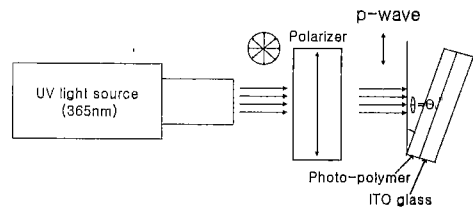


그림 3. UV 조사 시스템.  
Fig. 3. UV exposure system.

### 3. 결과 및 고찰

그림 4에 새로운 광중합 가능한 폴리이미드의 thermogravimetric analysis (TGA) 곡선을 나타내었다. 새로운 폴리이미드계 광폴리머는 약 450°C까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

그림 5에 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면에 편광된 UV 광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생을 나타내었다. 광중합법을 이용한 경우 PI-Chal-BP의 광폴리머 표면에서 입사각도가 30° 에서 약 2.9° 로 가장 높은 프리틸트각을 나타내었다. 이것은 biphenyl group은 수평배향을 광중합된 chalcone은 방향성을 주기 때문에 UV 조

사시간이 3분일 때 광중합된 chalcone과 액정상을 나타내는 biphenyl group이 액정과 상호 작용하여 높은 프리틸트를 발생시키는 것으로 생각할 수 있다.

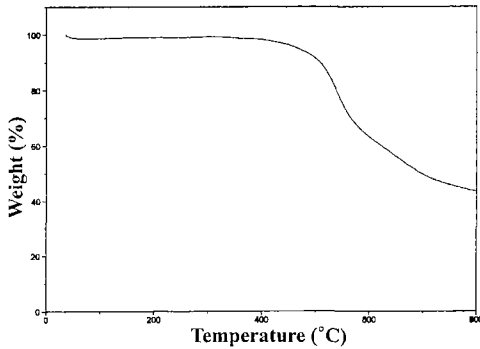


그림 4. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 TGA 특성.

Fig. 4. TGA characteristics of a photo-crosslinkable polyimide based polymer.

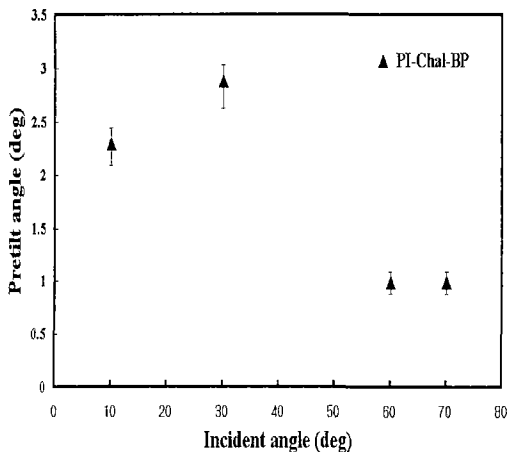


그림 5. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머 표면에 편광된 UV 광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생.

Fig. 5. Generation of pretilt angles in NLC with polarized UV exposure on a photo-crosslinkable polyimide based polymer surfaces for 3 min as a function of incident angle.

그림 6에 새로운 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면에 편광된 UV광 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸다. PI-Chal-BP는 모두 3분간 UV광을 조사한 경우 가장 높은 프리틸트를 나타내었으며, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 3분간 UV광을 조사하면 광중합된 chalcone에 의해 프리틸트가 증가하나 3분 이상 UV 조사하면 chalcone기내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨지기 때문에 프리틸트가 감소하게 된다.

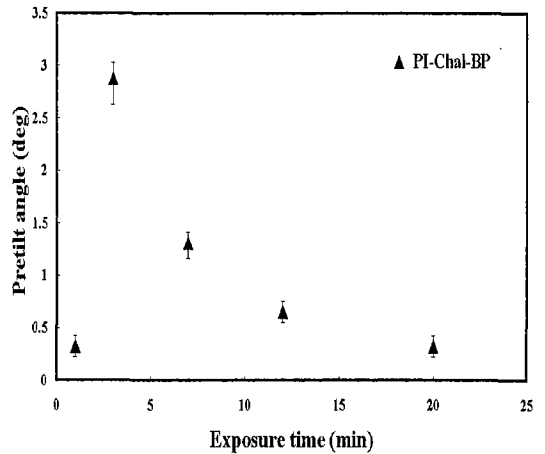


그림 6. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 조사시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 6. Generation of pretilt angle in NLC by polarized UV exposure on a photo-crosslinkable polyimide based polymer as a function of exposure time.

그림 7에 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압-투과율 특성을 나타내었다. PI-Chal-BP (3min)를 이용한 광배향 TN-LCD가 가장 우수한 V-T특성을 나타내고 있다. 그러나 PI-Chal-BP (20 min)를 이용한 광배향 TN-LCD는 투과율이 매우 낮은 경향을 나타내었다. 즉 광중합 반응이 3 min 정도의 시간에서 양호한 V-T특성을 얻을 수 있었다. 그러나 UV 조사시간이 3분 보다 증가하면 V-T 특성이 나빠짐을 알 수 있

다. 이것은 UV 조사시간이 3 min 보다 증가하면 조사된 UV에 의해 액정배향성이 감소하게 되므로 V-T 특성이 나빠지게 된다.

표 1 에 새로운 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계치 전압을 나타내었다. 임계치 전압을 나타내는  $V_{90}$  은 UV 조사시간이 3분에서 2.37 (V)로 우수한 임계치 특성을 나타내었다.

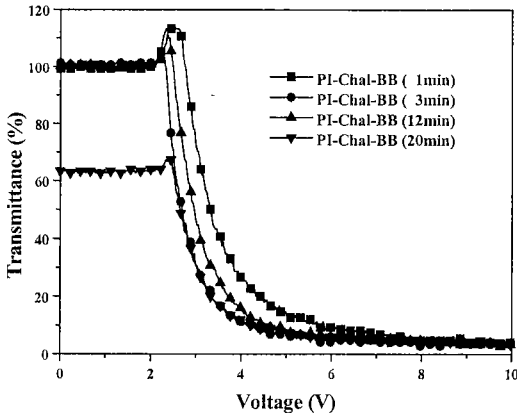


그림 7. PI-Chal-BP 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성.

Fig. 7. V-T characteristics of photo-aligned TN-LCD on a PI-Chal-BP surface.

표 1. PI-Chal-BP 표면을 광배향 TN-LCD의 임계치 전압.

Table 1. Threshold voltage of the photo-aligned TN-LCD on a PI-Chal-BP surface.

Orientation Film	Voltage	
	$V_{90}$	$V_{10}$
PI-Chal-BP(1 min)	2.83	5.48
PI-Chal-BP(3 min)	2.37	4.04
PI-Chal-BP(12 min)	2.54	4.43
PI-Chal-BP(20 min)	2.57	5.45

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

그림 8 에 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타

내었다. PI-Chal-BP (3 min)과 PI-Chal-BP (12 min)은 모두 양호한 응답특성을 나타내고 있다. 그러나 UV 조사시간이 20 min일 경우는 투과율이 급격히 감소하였다. 이것은 UV 조사시간이 20min 일 때 조사된 UV 에너지에 의해 광중합된 chalcone이 깨져 배향성이 현저하게 감소함을 할 수 있다. 이러한 결과로부터 새로운 광중합 표면을 이용한 액정배향 특성은 UV 조사시간이 3분일 때 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

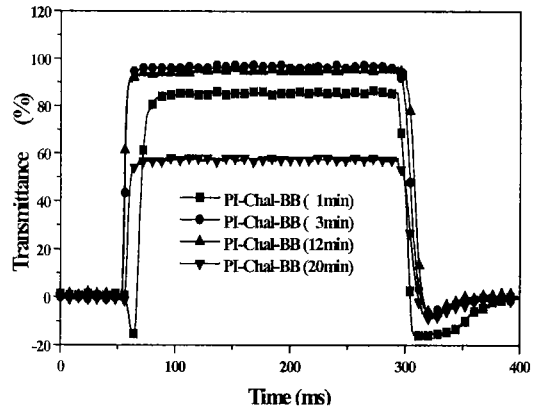


그림 8. PI-Chal-BP 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성.

Fig. 8. Response time characteristics for photo-aligned TN-LCD on a PI-Chal-BP surfaces.

#### 4. 결론

본 연구에서는 새로운 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP를 합성하였으며 이를 이용한, PI-Chal-BP 표면을 이용한 액정배향에 대하여 검토하였다. 이것은 광중합된 chalcone과 액정상을 나타내는 biphenyl group이 액정과 상호 작용하여 높은 프리틸트를 발생시키는 것으로 생각 할 수 있었다. PI-Chal-BP는 TGA 특성을 통해 약 450°C까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다. 또한 UV 조사시간이 3분일 때 약 2.9°의 가장 큰 프리틸트각을 얻을 수 있었으며, V-T 및 응답시간 모두 양호한 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 연세대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, "The mechanism of polymer alignment of liquid crystal materials", *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, pp. 4100-4108, 1987.
- [2] D.-S. Seo, K. Murroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coation and LB techniques effect of rubbing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 213, pp. 223-228, 1992.
- [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, pp. 2155-2164, 1992.
- [4] T. Hashimoto, T. Sugiyama, K. Katoh, T. Saitoh, H. Suzuki, Y. Imura, 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.
- [5] 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.
- [6] D. Shenoy, K. Grueneberg, J. Naciri, M.-S. Chen, and R. Shashidhar, "A photo-dimerized monolayer as a non-rubbed alignment layer for LCDs", *SID 97*, pp. 730-733, 1997.
- [7] 황 정 연, 서 대 식, 박 회 로, 서 동 학, "광중합된 PCMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 7, pp. 635-638, 1999.
- [8] 황 정 연, 서 대 식, 서 동 학, 김 향 룰, "광중합된 PM4Ch 표면을 이용한 액정 배향 효과" *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 10, pp. 926-930, 1999.