Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 14, No. 7, pp. 595~599, 2001.

논 문 14-7-12

새로운 광중합 가능한 폴리머의 프리틸트각 발생의 메카니즘

Mechanisms of Pretilt Angle Generation on the New Photo-crosslinkable Polymers

황정연*, 서대식*, 김재형**
(Jeoung-Yeon Hwang*, Dae-Shik Seo*, Jae-Hung Kim**)

Abstract

The mechanisms of pretilt angle generation for a nematic liquid crystal (NLC) using a photodimerization method with obliquely polarized UV exposure on the various new photo-crosslinkable polymer were studied. A good thermal stability of all the photo-crosslinkable polymers was obtained by thermogravimetric analysis (TGA) measurement until 450℃. High pretilt angle of the NLC was observed by polarized UV exposure on the three kinds of the photo-crosslinkable polymers containing biphenyl (BP), decyl(de), and cholesteryl(chol) group, respectively. However, the low pretilt angle of the NLC was measured by obliquely polarized UV exposure on the two kinds of the photo-crosslinkable polymers containing fluorine and chalcone group. Consequently, the high NLC pretilt angle generated is attributable to the biphenyl and alkyl moieties, and photo-dimerized chalcone group of the photopolymer.

Key Words : photo-crosslinkable polymers, pretilt angle, nematic liquid crystal, photodimerization

1. 서 론

최근, 액정디스플레이 (LCD)는 전자 수첩, 휴대 전화기, 노트북 PC, 모니터등을 중심으로 시장이 급격히 증가하고 있으며, 고정세화, 대면적화가 진행되면서 CRT(cathode ray tube)가 독점하고 있는 TV 등으로 그 영역을 넓혀 가고 있다. 현재의 LCD는 네마틱 액정의 프리틸트각 제어를 위하여 러빙처리법을 이용하고 있으나, 러빙시 발생하는 먼지, 정전기등의 단점을 극복하기 위해 러빙법을 대신하여 광배향법이 최근 연구되고 있다. 광배향법으로는 광분해법[1-2] 및 광중합법[3-8]등이 연구되고 있으며, 특히 광중합 반응을 나타내는 고분자막에 직선 편광된 광을 조사하여 특정 방향으로 액정분자를 배열시키는 광중합법이 많이 연구되고 있다. 광중합법을 이용한 경우, 거의 대부분 backbone 구조가 acrylate 계열의 flexible chain으로 이루어져 있어서 실제 LCD 공정에 사용할 수 없다는 과제를 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 내열성 투명 hydroxy-containing polyimide 고분자에 광반응기인 cholcone group을 도입하고 또한 고분자와 액정이 보다 큰 상호작용을 할 수 있는 cholesteryl group등의 여러 가지 기능기를 도입하여 열적으로 안정한 광폴리머 재료를 합성하고, 이를 이용한 네마틱액정의 프리틸트각 제어에 대하여 검토하였다.

* : 연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134
Fax : 02-362-6444
E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr)
** : 인제대학교 물리학과
2001년 3월 6일 접수, 2001년 4월 30일 1차심사완료
2001년 5월 15일 2차심사완료

2. 실 험

그림 1 에 5종류의 광중합 가능한 폴리이미계 광

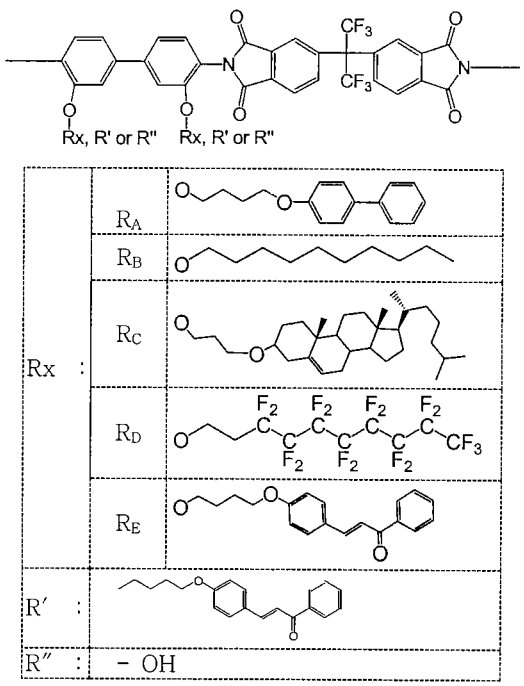


그림 1. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 구조.

Fig. 1. Molecular structure of the photo-crosslinkable polyimide based polymer.

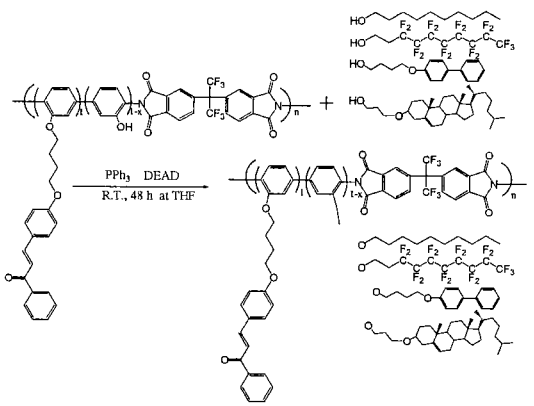


그림 2. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 합성 개요.

Fig. 2. Synthesis scheme of the photo-crosslinkable polyimide based polymer.

폴리머의 분자구조를 나타내었다. 광폴리머는 폴리이미드 backbone에 하나의 side chain에 광반응기로 chalcone group을 도입하고, 나머지 side chain에 액정과 고분자가 서로 상호작용 할 수 있는 기능기로서 biphenyl, decyl, cholesteryl group 그리고 fluorine group을 도입하였다. 합성법은 그림 2에 나타내었다. 표 1에 사용한 폴리머의 구성을 나타내었다.

표 1. 폴리머의 구성.

Table 1. Compositions of the polymers.

	-OH (mol%)	Chal spacer (mol%)	Second side chain(mol%)
PI-Chal-BP (R_A)	61.26	11.74	27
PI-Chal-de (R_B)	30.6	15.6	53.8
PI-Chal-Chol(R_C)	44.9	5.1	50
PI-Chal-F (R_D)	34.2	6.9	58.9
PI-Chal-100 (R_E)	51	49	0

각각의 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극이 부착된 기판 위에 코팅하였으며, 180℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 배향막 두께는 400 Å 로 조절하였다. 실험에 사용한 편광된 UV광 조사 시스템을 그림 3에 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 500 W의 Xe램프를 사용하였으며, 필터의 파장은 365 nm이다. UV 광의 에너지 밀도는 15.5 mW/cm^2 이다. 프리틸트를 측정하기 위하여 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 사용한 네마틱 액정은 불

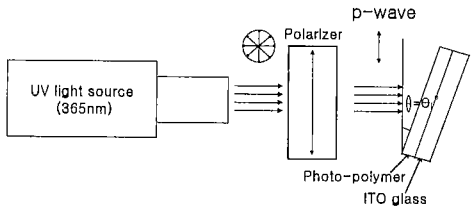


그림 3. UV 조사 시스템.

Fig. 3. UV exposure system.

소계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture; T_c=87℃) 이다. 합성한 폴리머의 열적 특성을 평가하기 위하여 TGA(thermogravimetric analysis)를 측정하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였으며 프리틸트각은 결정 회전법(crystal rotation method)을 이용하여, 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4에 5종류의 광중합 가능한 폴리이미드의 TGA 곡선을 나타내었다. 모든 폴리이미드계 광폴리머는 약 450℃까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있다.

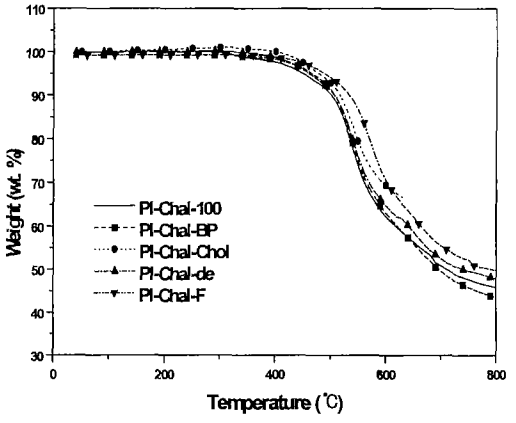


그림 4. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 TGA 특성.

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

그림 5에 5종류의 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 표면에 편광된 UV광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각을 나타내었다. 광중합법을 이용한 경우, PI-Chal-BP의 광폴리머 표면에서 30° 의 입사각도에서 약 2.9° 의 높은 프리틸트각을 나타내었다. 그러나 나머지 4종류의 폴리이미드계 광폴리머에서는 낮은 프리틸트를 나타내었다. 이것은 UV 조사시간이 3분일 때 광중합된 chalcone과 액정상을 나타내는 biphenyl group이 액정과 상호 작용하여 높은 프리틸트를 발생시키는 것으로 생각할 수 있다.

그림 6(a)는 2종류의 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 표면에 편광된 UV 조사시 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸 것이다. 폴리이미드계 광폴리머 PI-Chal-BP는 입사각도(θ_i)가 30° 에서 3분간 UV광을 조사한 경우 가장 높은 프리틸트를 나타내었으나 PI-Chal-100은 낮은 틸트를 나타내었다.

또한, 모든 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머는 UV 조사시간이 증가 할수록 프리틸트가 감소함을 알 수 있었다. 이것은 3분과 7분정도의 UV광을 조사하면 광중합된 chalcone과 기능기(BP, de, Chol)에 의해 프리틸트가 증가하나 그 이상 UV 조사하면 chalcone기내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨지기 때문에 프리틸트가 감소하게 된다.

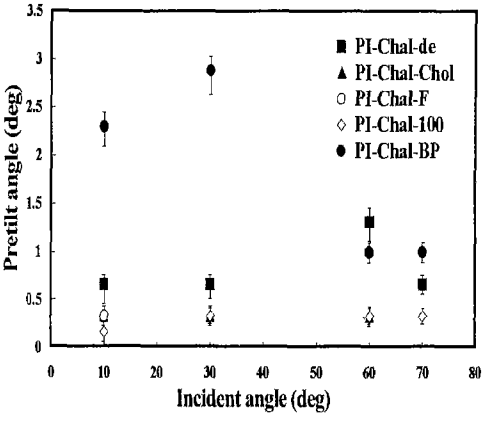
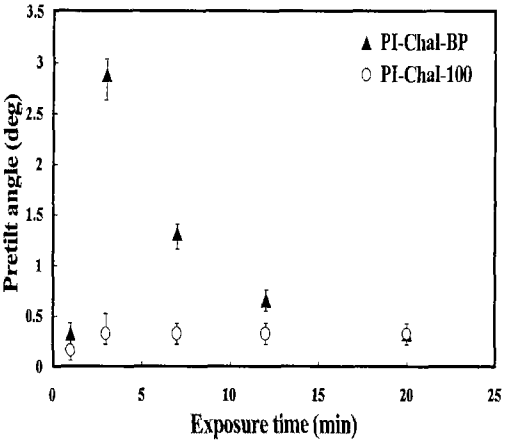


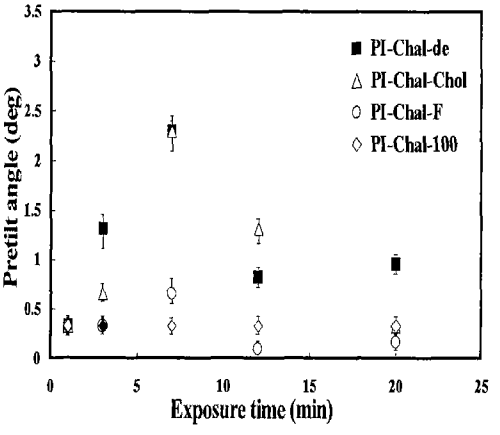
그림 5. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머 표면에 편광된 UV 광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각.

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

그림 6(b)에 4종류의 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 표면에 편광된 UV 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타내었다. PI-Chal-de와 PI-Chal-Chal는 입사각도가 60° 에서 약 2.3° 의 다소 높은 프리틸트를 나타내었다. 그러나 PI-Chal-F와 PI-Chal-100은 매우 낮은 프리틸트를 나타내었다. 즉 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머에서 side chain에 모두 chalcone group을 가진 폴리머는 낮은 프리틸트를



(a) θ_i = 30°



(b) (a) θ_i = 60°

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

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

나타내었다. 결국 고분자와 액정이 보다 큰 상호작용을 함으로써 고프리틸트를 얻기 위하여 도입한 기능기중에서 biphenyl (BP), decyl 그리고 cholesteryl group은 높은 프리틸트를 나타내었다. 그러나 순수 chalcone group으로만 이루어진 폴리머와 극성이 강한 fluorine group을 이용한 폴리머의 경우에는 액정과 상호작용이 낮아 낮은 프리틸트를 나타내었다. 즉, 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머에서 프리틸트를 제어하기 위해서는 벤젠링이 있거나 알킬기를 가지는 분자를 이용하면 높은 프리틸트를 발생시킬수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 5종류의 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머에서의 프리틸트 발생에 대하여 검토하였다. 새로운 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머에 고분자와 액정이 보다 큰 상호작용을 할 수 있는 biphenyl (BP) , decyl 그리고cholesteryl group 등의 기능기를 도입하여 높은 프리틸트를 얻을 수 있었다. 그러나, fluorine group과 chalcone group은 낮은 틸트를 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-308-005-3)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] X. Wang and J. L. West, "The mechanism of pretilt generation on polarized ultraviolet light aligned polyimide film", SID 97, pp. 5-7, 1997.

[2] 서 대 식, 유 문 상, 황 정 연, 김 형 규, "광분해•반응을 이용한 액정배향 및 프리틸트각발생에 대한 어닐링효과", 전기전자재료학회논문지, Vol.12, No. 5, pp468-475, 1999.

[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] 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.

[5] 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.

[6] S. Song, M. Watabe, T. Adachi, T. Kobae, Y. Chen, M. Kawabata, Y. Ishida, S. Takagara, and T. Yamaoka "Photoalignment films of polyesters with photoreactive main chain" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 2620-2624, 1998.

[7] 황 정 연, 서 대 식, 서 동 학, 김 향 율, "광중합 된 PM4Ch 표면을 이용한 액정배향효과", 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, No. 10, pp. 926-930, 1999.

[8] 황 정 연, 서 대 식, 김 재 형, 한 은 주, "광중합법을 이용한 네마틱액정의 배향안정성 및 프리틸트각의 발생", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 4, pp. 336-340, 2001.