Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 14, No. 11, pp.917~921, 2001.

14-11-9

광중합 가능한 폴리머 표면에 *in-situ* 광배향법을 이용한 액정배향특성

Liquid Crystal Aligning Capabilities Using the *in-situ* Photoalignment Method on Photo-crosslinkable Polymer Surface

황정연*, 정은아*, 서대식*, 김재형**, 한은주***

(Jeoung-Yeon Hwang*, Eun-A Jung*, Dae-Shik Seo*, Jae-Hyung Kim**, Eun-Joo Hahn***)

Abstract

Aligning capabilities for nematic liquid crystal (NLC) using a *in-situ* photodimerization method on various photo-crosslinkable polyimide (PI) based polymer and blending photopolymer surfaces were investigated. High pretilt angle of the NLC can be measured by obliquely polarized UV exposure on a photo-crosslinkable polyimide based polymer surface 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 blending photopolymer (PI and cinnamate materials) surfaces. Consequently, the pretilt angle of the NLC generated on the photo-crosslinkable polyimide based polymer surfaces using the *in-situ* photodimerization method was higher than that of the blending photopolymers

Key Words : nematic liquid crystal, a photo-crosslinkable polyimide, *in-situ* photodimerization method, pretilt angle

1. 서 론

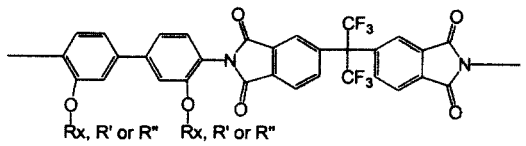
최근 액정디스플레이 (LCD)에 사용되는 액정배향법으로 광배향법의 한종류인 광중합법 [1-4]에 관한 연구가 활발하게 이루어 지고 있다. 그리고 고분자를 소성하면서 UV 조사하는 *in-situ* 광배향법이 많이 연구되고 있다[5-7]. 본 연구 그룹은 긴 측쇄기를 가진 폴리이미드 (AL-3046) 표면에서 *in-situ* 광분해법을 이용한 액정 배향 효과 및 프리틸트 발생에 대하여 연구보고 하였다[5]. 이 결과에 따르면 폴리이미드(PI) 소성 시에 UV 조사하는 *in-situ* 광분해법을 이용한 네마틱액정의 프리틸트 각은 일반 광분해법을 이용한 경우보다 작게 발생하는 경향을 나타내었다. 그러나 PI와 광폴리머을 복합한 폴리머 표면에 *in-situ* 광중합법을 이용한 프리틸트각 제어에 관하여는 아직 보고되지 않고 있다.

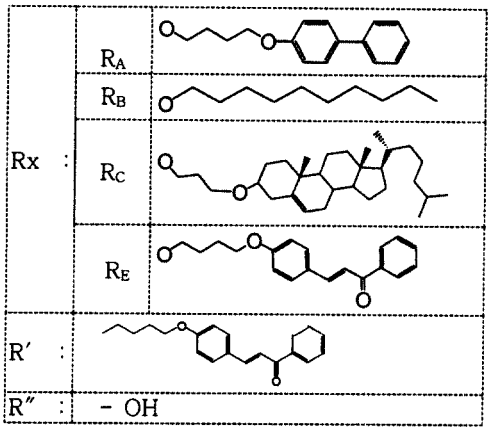
본 연구에서는 여러 종류의 PI계 광폴리머와 복합 광폴리머(PI와 광폴리머)등을 소성하면서 UV 조사하는 *in-situ* 광중합법을 이용한 프리틸트각 제어에 대하여 검토하였다.

* : 연세대학교 전기·전자 공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134,
Fax : 02-362-6444
E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr)
** : 인제대학교 물리학과
*** : 수원대학교 물리학과
2001년 2월 13일 접수, 2001년 8월 6일 1차심사완료
2001년 9월 21일 2차심사완료

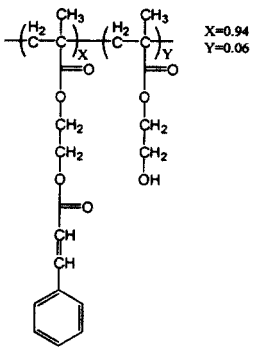
2. 실 험

본 실험에서 사용한 수평배향용 PI계 광폴리머

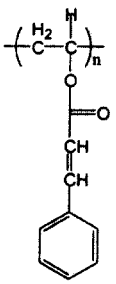




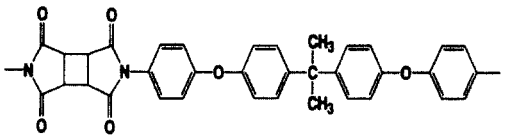
(a) photo-crosslinkable polyimide based polymer



(b) PCEMA



(c) PVCi



(d) PI (SE-150)

그림 1. 3종류의 광폴리머와 PI의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structure of the three kinds of the photopolymers and the PI.

(PI-Chal-BP), PI(SE-150), 수평배향용 광폴리머 PCEMA(poly (cinnamolyethyl methacrylate)), PVCi (poly(vinyl)cinnamate)등의 분자구조를 그림 1에 나타내었다.

- Photo-crosslinkable polyimide based polymer (PI-Chal-BP, PI-Chal-de, PI-Chal-Chol, PI-chal 100)
- PCEMA : poly (cinnamolyethyl methacrylate)
- PVCi : poly(vinyl) cinnamate
- SE-150 : for medium pretilt (Nissan Chemical Industries Co., Ltd.).

표 1에 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 구성을 나타내었다. 또한, 표 2 에 사용한 폴리머의 구성을 나타내었다. 폴리머는 광중합 가능한 폴리미이드계 광폴리머와(PI-Chal-BP, PI-Chal-de, PI-Chal -Chol, PI-Chal 100) 광폴리머인 PCEMA와 PVCi를 폴리이미드(PI)와 각각 blending한 복합 광폴리머 등이다. 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극 위에 균일하게 도포 하였다. PI막 두께는 약 400Å으로 조절하였다. 실험에 사용한 편광된 UV광 조사 시스템을 그림 2에 나타내었다. 기판에는 365 ㎚의 파장을 가진 UV광을 경사 조사시켰다. 사용한 UV광의 에너지 밀도는 15.5 mW/cm^2 이다. *In-situ* 광중합법에서는 광폴리머를 100℃에서 1분간 초기 소성한 후 150℃로 소성 하면서 편광된 UV광을 경사 조사하였다. 액정 셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 셀 두께는 60 ㎛로 조절하였다. 사용한 액정은 양의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정($\Delta\varepsilon$=8.4)이다. 프리틸트 각은 결정 회전법을 이용하여 실온에서 측정하였다.

표 1. 광중합 가능한 폴리이미드의 구성.

Table 1. Compositions of the photo-crosslinkable polyimide based polymer.

	-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-100 (R_E)	51	49	

표 2. 사용한 폴리머의 구성.

Table 2. Compositions of the polymers used.

	A	B	ratio 1:1
Polymer-1	PI-Chal-BP	·	Non-blending
	PI-Chal-de		
	PI-Chal-Chol		
	PI-Chal-100		
Polymer-2	PCEMA	PI	blending
Polymer-3	PVCi	PI	blending

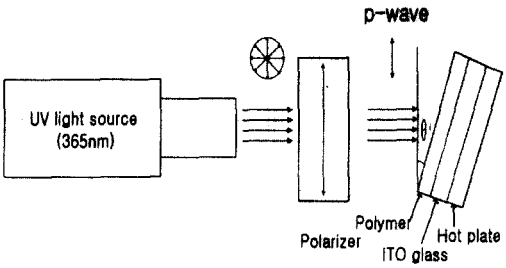


그림 2. UV 조사 시스템.

Fig. 2. UV exposure system.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)에 여러종류의 PI계 광폴리머 표면에 *in-situ* 광배향법을 이용하여 3분간 편광된 UV광을 경사 조사시의 조사각도에 따른 네마틱 액정의 프리틸트 발생을 나타내었다. 측쇄기(side chain)에 biphenyl moity를 함유하고 있는 PI+Chal+BP 광폴리머를 이용한 경우, 30° 의 입사각도에서 3분간 UV 조사시에 프리틸트각이 약 2° 발생하였다. 그러나 다른 종류의 PI계 광폴리머을 이용한 경우에는 낮은 프리틸트 각을 나타태었다. 이것은 UV 조사시간이 3분일 때 광중합된 chalcone과 액정상을 나타내는 biphenyl group이 액정과 상호 작용하여 높은 프리틸트를 발생시키는 것으로 생각할 수 있다. 그림 3(b)에는 PI계 광폴리머(PI+Chal+BP)와 복합 광폴리머(PI+PVCi, PI+PCEMA) 표면에 *in-situ* 광배향법을 이용하여 3분간 편광된 UV광을 경사조사시 네마틱 액정의 프리틸트를 나타내었다. 폴리미이드와 cinnamate 계열의 광폴리머를 복합한 복합 광폴리머는 프리틸트가 작게 발생하는 경향을 나타내었다.

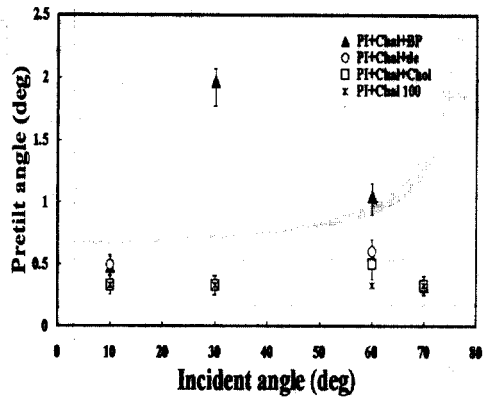
그림 3(c)는 일반 PI와 cinnamate 계열의 광폴리머를 복합한 복합 광폴리머(polymer-2와 polymer-3) 표면에 10분간 편광된 UV광을 경사 조사시의 조사각도에 따른 네마틱 액정의 프리틸트 발생을 나타내었다. 복합 광폴리머는 60° 의 입사각도에서 10분간 UV 조사시에 약 1° 의 프리틸트각을 발생하였다.

그림 4(a)는 여러 가지 PI계 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸다. 측쇄기에 biphenyl moity를 함유하고 있는 PI-Chal-BP 표면을 이용한 경우 30° 의 입사각도에서 3분간 UV 조사한 경우 높은 프리틸트를 나타내었으며, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트가 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 측쇄기에 decyl moity를 함유하고 있는 PI-Chal-de 표면을 이용한 경우에는 60° 의 입사각도에서 7분간 UV를 조사하는 경우에 약 1.1° 의 프리틸트각이 발생하였으며, 측쇄기에 cholesteryl moity를 함유하고 있는 PI-Chal-Chol 표면을 이용한 경우에 12분 조사시 가장 높은 프리틸트 각을 나타내었으며, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트가 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 chalcone moity만 있는 PI-Chal 100 표면을 이용한 경우에는 낮은 프리틸트각이 발생하였다. 이것은 광중합 가능한 광폴리머backbone에 하나의 side chain에는 광반응기로 chalcone group을 도입하고, 나머지 side chain에 액정과 고분자가 서로 상호작용 할 수 있는 기능기로서 biphenyl, decyl, 그리고 cholesteryl group 을 도입한 광폴리머 표면에 *in-situ* 광배향법을 이용하여 높은 프리틸트각을 발생시킬 수 있었다. 그러나 chalcone만을 이용한 경우에는 낮은 프리틸트 각을 나타내었다.

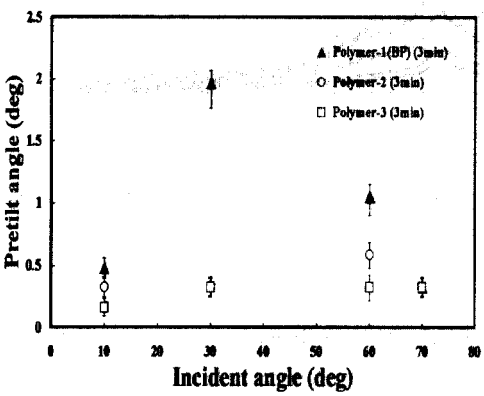
그림 4(b)는 복합 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸다. Polymer-2와 polymer-3을 사용한 경우, 60° 의 입사각도에서 10분간 UV 조사한 경우 약 1° 의 프리틸트를 나타내었다. 또한, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트가 감소하는 경향을 나타내었다.

그러므로 광중합 가능한 폴리미이드계 광폴리머를 이용한 경우에는 측쇄기에 biphenyl, decyl, cholesteryl group의 기능기를 도입하여 고분자와 액정의 상호작용으로 프리틸트를 제어할 수 있었다.

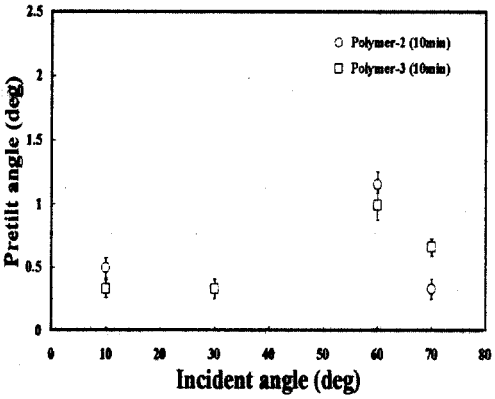
그러나 복합 광폴리머를 이용한 경우에는 폴리이미드와 광폴리머가 복합되어 있으므로 프리틸트 발생에 불리함을 알 수 있었다. 즉 폴리미이드에 광반



(a) PI 계 광폴리머



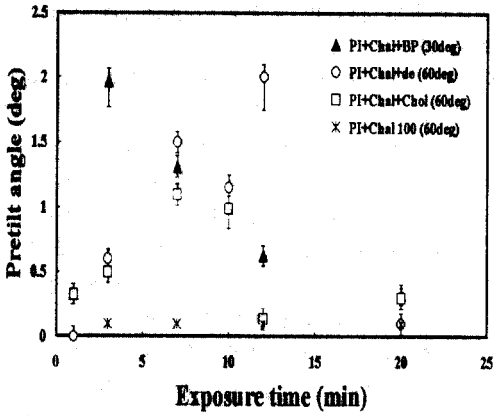
(b) PI계 광폴리머와 복합 광폴리머



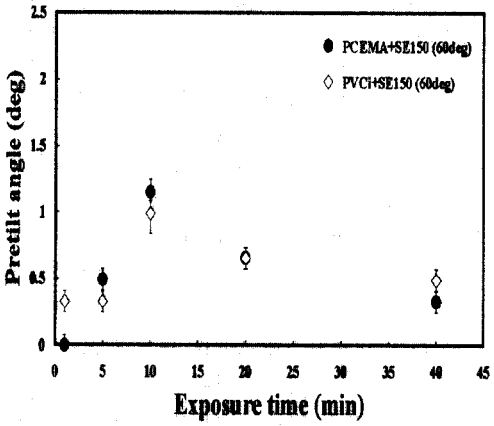
(C) 복합 광폴리머

그림 3. PI계 광폴리머와 복합 광폴리머 표면에 편광된 UV 광조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각.

Fig. 3. Pretilt angles for NLC with polarized UV exposure on the photo-crosslinkable polyimide based polymer and blending photopolymer surfaces as a function of incident angle.



(a) PI계 광폴리머



(b) 복합 광폴리머

그림 4. PI계 광폴리머와 복합 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 조사시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각.

Fig. 4. Pretilt angles for NLC by polarized UV exposure on the photo-crosslinkable polyimide based polymer and blending photopolymer as a function of exposure time.

용 가능한 물질을 합성한 광중합 가능한 광폴리머가 일반 PI와 광폴리머를 복합한 폴리머보다 더 높은 프리틸트를 발생시키는 것을 알 수 있다. 결론적으로 *in-situ* 광중합법을 이용하면 프리틸트각 제어가 가능하다는것을 알 수 있었으며, 본 실험에서 사용한 재료의 경우 광반응 가능한 물질을 합성한 PI계 광폴리머가 일반 PI와 광폴리머를 복합한 광폴리머보다 프리틸트각 제어가 유리하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 *in-situ* 광중합법을 이용하여 광중합 가능한 광폴리머와 복합 광폴리머의 프리틸트각 제어에 대하여 검토하였다. 네마틱액정의 프리틸트각은 광중합 가능한 광폴리머인 경우에는 측쇄기에 biphenyl (BP), decyl (de) 그리고 cholesteryl (Chol) group등의 기능기를 도입하여 높은 프리틸트를 얻을 수 있었다. 그러나, chalcone group은 낮은 틸트를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 복합 폴리머를 이용한 경우에는 낮은 프리틸트 각을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 광중합 가능한 물질을 합성한 PI계의 광폴리머가 일반 PI와 cinnamate 계열의 광폴리머를 복합한 복합 광폴리머보다 프리틸트 제어가 더 유리하다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

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

[3] 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.

[4] 황정연, 서대식, 곽희로, 서동학, "광중합된 PCEMA 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기광학특성 ", 전기전자재료학회논문지, 12권 7호, pp. 635-638, 1999.

[5] 서대식, 김형규, "폴리이미드 소성 시에 UV 광조사를 이용한 프리틸트 발생에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권 1호, pp. 75-79, 2000.

[6] 황정연, 서대식, 한은주, 김재형, "수직배향용 폴리이미드의 소성시에 UV조사를 이용한 프리틸트각 제어", 전기전자재료학회논문지, 13권 11호, pp. 950-953, 2000.

[7] D.-S.Seo and H.-K.Kim, "Generation of pretilt angle for nematic liquid crystal using an in-situ photo alignment method on polymer surfaces", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, pp.L993-L995, 2000.