

복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN 셀의 전기 광학 특성

Electro-optical Characteristics of the TN Cell Photo-aligned on the Blending Photopolymer Surfaces

황정연, 서대식

(Jeoung-Yeon Hwang, Dae-Shik Seo)

Abstract

The electro-optical (EO) performances for the twisted-nematic (TN)-liquid crystal display (LCD) photo-aligned with polarized UV exposure on various blending photopolymer surfaces were investigated. Excellent LC alignment and voltage-transmittance (V-T) characteristics for TN-LCD photo-aligned with polarized UV exposure of normal incidence on the blending photopolymer (polyimide (PI)+ PM4Ch (poly (4-methacryloyloxy chalcone))) surface containing chalcone group can be achieved. The EO performances for the TN-LCD photo-aligned on the blending photopolymer can be improved due to the photosensitivity by long side chain of the photopolymer.

Key Words : Nematic liquid crystal, blending photopolymer, photodimerization method, EO characteristics

1. 서론

최근 액정디스플레이 (LCD)의 액정배향 기술로 광중합법 [1-8]이 각광을 받고 있다. 광중합법은 기계적인 접촉을 이용하는 러빙법과 달리 광에 민감한 광폴리머의 표면에 편광된 UV 조사하여 광학이방성을 발생시켜 액정을 배향하는 방법으로 1992년 M. Schadt가 cinnamate group을 가진 PVCi (poly(vinyl) cinnamate)을 이용한 광중합법을 발표하였다[1]. 또한 이러한 PVCi외에 새로운 광반응기인 chalcone 구조를 가진 광폴리머가 발표되면서 광중합의 연구가 급속도로 진행되고 있다 [4]. 그러나 이러한 아크릴계 폴리머는 UV광에 의한 배향성이 좋으나 열적 안정성이 낮기 때문에 TFT-LCD 공정에 사용할 수 없다. 이러한 열안정성을 개선

하기 위하여 PVCi와 polyimide을 blend 배향막을 이용한 연구가 진행되었다.[5]. 그러나 폴리이미드(PI)와 여러 가지 광폴리머를 복합한 광폴리머 표면을 이용한 액정 배향 효과와 전기광학특성에 관하여는 아직 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 PI와 광폴리머를 복합한 복합광폴리머를 이용한 광배향 TN-LCD의 전압-투과율 및 응답 특성 등에 대하여 검토하였다.

2. 실험

실험에서 사용한 수평배향용 PI인 SE-150, 수평배향용 광폴리머 PVCi, PCEMA (poly(cinnamoly ethylmethacrylate)), PM4Ch (poly(4-methacryloyloxy chalcone)) 그리고 PMCh (poly (4'-methacryloyloxy chalcone))등의 분자구조를 그림 1에 나타낸다.

표 1에 사용한 폴리머의 구성을 나타내었다. 폴리머는 PI와 4종류의 광폴리머(PVCi, PCEMA, PM4Ch, PMCh)를 각각 복합한 광폴리머로 구성되었다. PI와 광폴리머의 복합비율은 1:1 이며, 복합한 4종류의 광폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO

연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134)

Fax : 02-362-6444

E-mail : dsseo@yonsei.ac.kr

2001년 3월 29일 접수, 2001년 4월 24일 1차심사완료
2001년 5월 17일 2차심사완료

(indium-tin-oxide) 전극 위에 400Å으로 균일하게 코팅되었으며, 150°C에서 1시간 동안 열처리되었다. Solvent는 monochlorobenzene와 1,2-dichloroethane 그리고 NNP의 혼합하여 사용하였다. 실험에 사용한 편광된 UV광 조사 시스템을 그림 2에 나타내었다. 기판에는 365nm의 파장을 가진 UV광을 수직 조사시켰다. UV 조사 시간은 조사시간별로 광중합 반응에 의한 배향 및 전기광학특성의 차이를 분명히 하기 위하여 10분, 20분, 40분 등으로 조절하였으며, 에너지 밀도는 15.5 mW/cm² 이다. 제작한 광배향 TN-LCD의 셀 두께는 5μm으로 조절하였다.

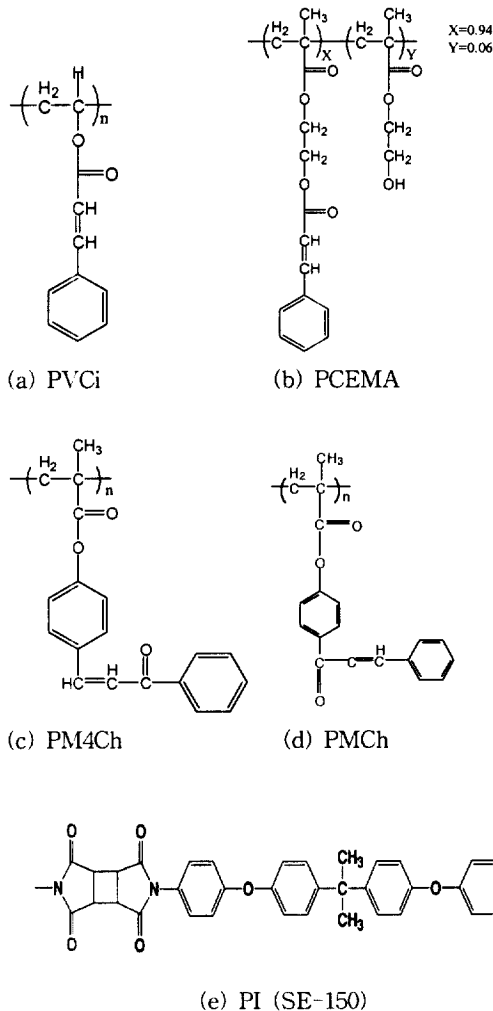


그림 1. 4종류의 광폴리머와 PI의 분자구조.
Fig. 1. Molecular structure of the four kinds of photopolymers and the PI.

액정은 양의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정 ($\Delta\epsilon = 7.4$)을 사용하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광현미경을 사용하였으며, 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성을 평가하기 위하여 전압-투과율 (V-T) 특성, 응답 특성을 실온에서 측정하였다.

표 1. 복합 폴리머의 구성.
Table 1. Compositions of the blending photopolymers.

	blending photopolymer (ratio of 1:1)
Polymer-1	PVCi+PI
Polymer-2	PCEMA+PI
Polymer-3	PM4Ch+PI
Polymer-4	PMCh+PI

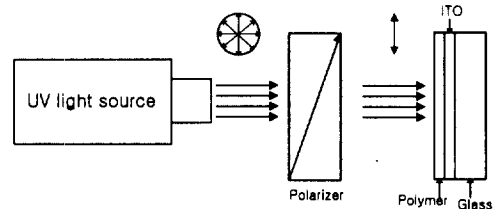


그림 2. UV 조사 시스템.
Fig. 2. UV exposure system.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 10 분간 광중합된 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 on-off 특성을 나타내었다. Polymer-3을 이용한 광배향 TN 셀이 인가 전압 5 (V)에 대한 on-off 특성에 있어서 매우 우수한 콘트라스트를 나타내었다. 그러나 polymer-1과 polymer-2, 그리고 polymer-4를 이용한 광배향 TN 셀은 콘트라스트가 다소 저하되는 경향을 나타내었다. 특히 PVCi를 포함하는 polymer-1을 이용한 광배향 TN셀은 가장 저하된 배향성을 나타내었다. 즉chalcone group을 포함하고 있는 polymer-3이 배향성이 다른 폴리머보다 좋다는 것을 알 수 있다. 그러나 같은 chalcone group을 함유하고 있는 polymer-4의 배향성이 나쁜 이유는 카르보릴기가 C=C bond의 원

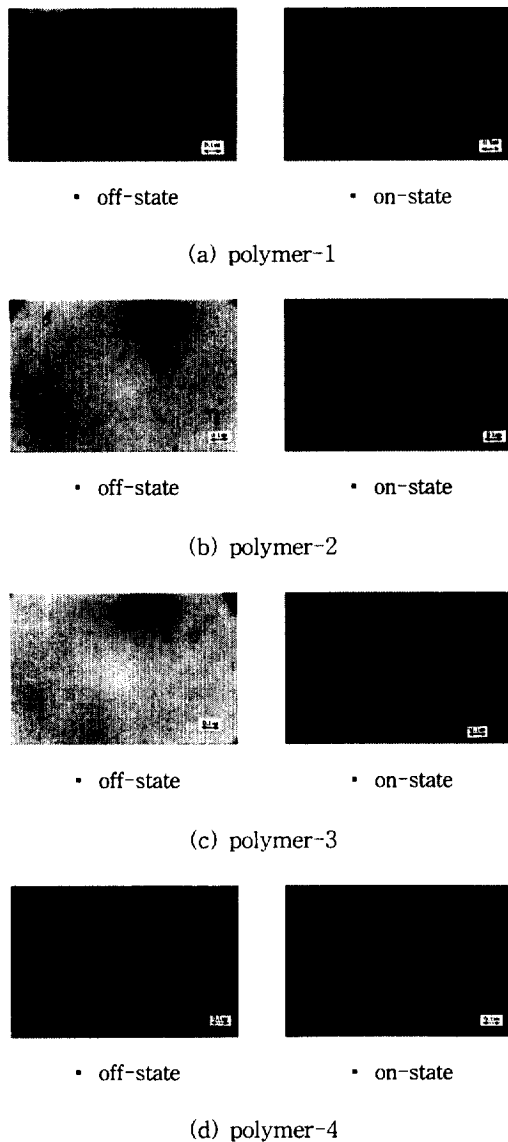


그림 3. 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 편광현미경 사진.

Fig. 3. Microphotographs for TN-LCDs photo-aligned on four kinds of the blending photopolymer surfaces (in crossed Nicols).

쪽에 있는 side chain을 갖는 광반응기 구조가 배향성에 나쁜 영향을 주기 때문이다 [3].

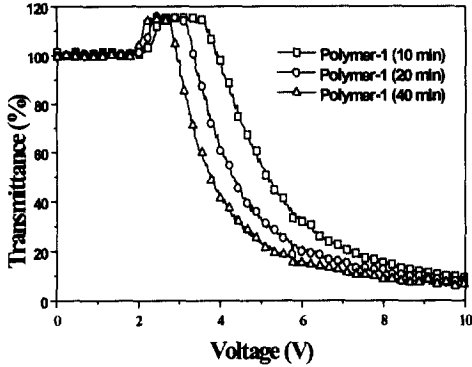
그림 4에 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성을 나타내었다.

Polymer-2와 polymer-3 표면을 이용한 광배향 TN 셀은 양호한 V-T 특성을 나타내었다. 그러나 polymer-1과 polymer-4 표면을 이용한 광배향 TN 셀은 V-T 특성이 다소 감소하였다. 특히 polymer-4 표면을 이용한 광배향 TN셀은 UV 조사시간이 40분일 때 배향이 파괴되어 V-T 특성을 측정할 수 없었다. 또한 cinnamate group을 함유한 polymer-1과 polymer-2 표면을 이용한 광배향 TN 셀은 UV 조사시간이 각각 40분 및 20일 경우 안정한 V-T 특성을 나타내었고, chalcone group을 함유한 polymer-3과 polymer-4 표면을 이용한 광배향 TN 셀은 UV 조사시간이 10분일 경우 안정한 V-T 특성을 나타내었다. 이것은 chalcone group이 cinnamate group 보다 광반응성이 좋기 때문에 cinnamate group을 함유한 복합 폴리머보다 더 짧은 시간에 안정된 V-T 특성을 얻을 수 있다. 따라서 카르보릴기가 C=C bond의 왼쪽에 있는 side chain을 갖는 광반응기 구조를 갖는 PM4Ch를 함유하고 있는 polymer-3 표면을 이용한 광배향 TN셀의 경우가 보다 짧은 시간에 가장 우수한 V-T 특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 UV 조사시간이 40분일 경우 polymer-1을 제외한 모든 복합폴리머의 V-T 특성은 매우 저하 되었다. 이것은 긴 시간동안 UV 조사하면 chalcone 및 cinnamate group내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨져서 배향성이 감소하기 때문에 V-T 특성이 저하되는 것으로 생각 할 수 있다. 또한 polymer-1 표면을 이용한 광배향 TN셀이 UV 조사시간이 증가할수록 V-T 특성이 증가하는 것은 PVCi에 의한 광배향보다 PI에 의한 광분해에 의한 광배향의 기여가 크기 때문인 것으로 생각 할 수 있다. 따라서 side chain이 긴 광반응기를 함유한 polymer-2와 polymer-3이 UV 조사에 의하여 양호한 V-T 특성을 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 polymer-2는 side chain이 길어 폴리머의 free volume이 커짐으로 main chain의 영향이 감소될 수 있으며, polymer-3,4의 비교에서는 polymer-3의 경우 2중 결합의 위치변경으로 인하여 main chain의 영향이 감소되어 양호한 V-T 특성을 나타낸다고 생각 할 수 있다.

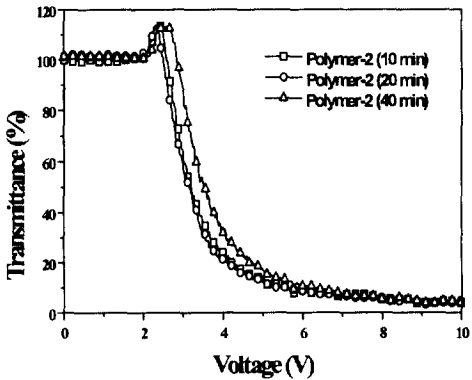
표 2 에 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계치 전압을 나타내었다. 임계치 전압을 나타내는 V_{90} 의 크기는 polymer-3 표면을 이용한 광배향 TN-LCD가 가장 낮은 경향을 나타내었으며, 특히 10분에서는 약 2.5(V)로 러빙 처리된 PI 표면을 이용한 TN-LCD와 거의 같은 특성을 나타내었다 [5]. 그리고 polymer-2 표면을 이용한 광배향 TN-LCD는 UV 조사시간이 20분일 경우 약 2.6(V)의 낮은 값을 나타내었다. 그러나 PVCi를 포함하는 polymer-1 표면을 이용한 광배향 TN 셀은 높은 임

계치 전압을 나타내었다.

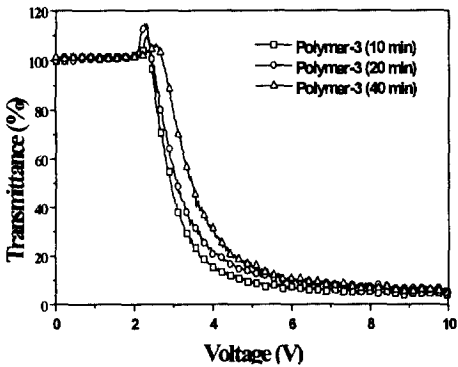
그림 5는 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타낸다. 그림 5



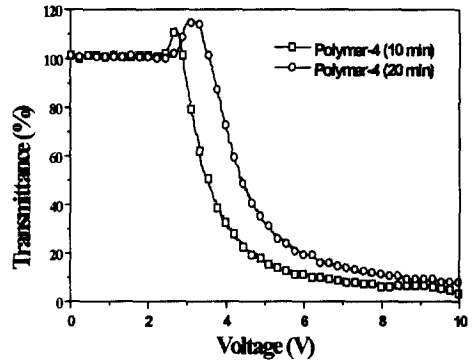
(a) polymer-1



(b) polymer-2



(c) polymer-3



(d) polymer-4

그림 4. 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 특성.

Fig. 4. V-T characteristics for TN-LCDs photo-aligned on the four kinds of the blending photopolymer surfaces.

표 2. 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 임계치 전압.

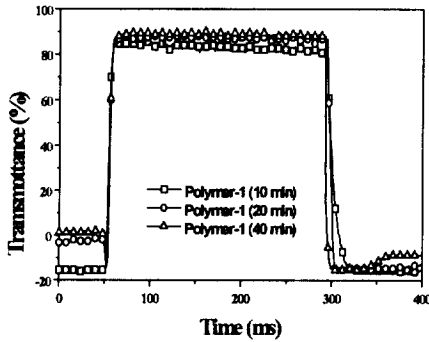
Table 2. Threshold voltages for TN-LCDs photo-aligned on the four kinds of the blending photopolymer surface.

Alignment Film	UV exposure time	V_{90} (V)
Polymer-1	10 min	2.69
	20 min	2.58
	40 min	2.95
Polymer-2	10 min	4.13
	20 min	3.48
	40 min	3.07
Polymer-3	10 min	2.49
	20 min	2.55
	40 min	2.85
Polymer-4	10 min	2.98
	20 min	3.72

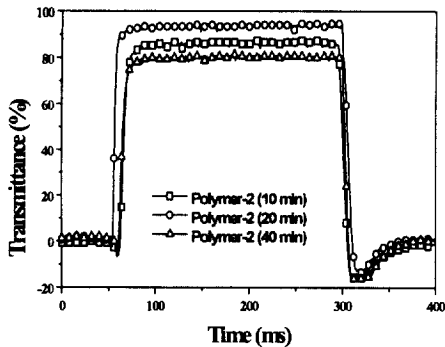
(a)~(d)에서 보는 바와 같이, 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD는 하강시간에서 모두 backflow bounce 현상을 나타내고 있다. 이것은 광배향 TN-LCD 제작시 chiral dopant를 첨가하지 않았기 때문에 액정 분자의 트위스트 힘에 의한

것으로 생각 할 수 있다.

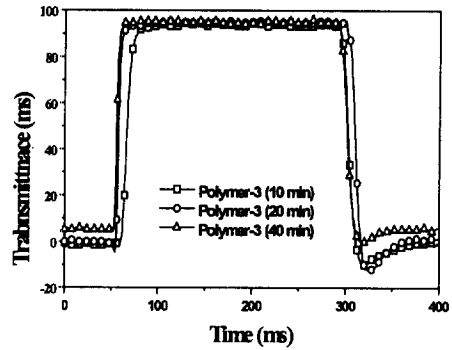
그리고 배향의 불균일성에 의해 처음 기준의 투과율 보다 증가함으로써 이러한 backflow bounce 현상이 나타나는 것으로 생각 할 수 있다. 즉 chalcone group을 포함하고 있는 polymer-3 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 경우가 안정적인 응답특성을 나타내었다. 그러나 PVCi를 포함하는 polymer-1의 경우 가장 큰 backflow bounce 현상을 나타내었다. 또한 polymer-2와 polymer-4의 경우, 긴 UV 조사시간에 의해 투과율이 감소하였다. 일반적으로 응답 특성에는 액정의 유전율이 크게 기여하며, 이외에도 네마틱 액정과 배향층 표면과의 결합 강도가 기여한다. 따라서 polymer-3 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 경우 대체로 backflow bounce 현상이 없는 안정적인 응답 특성을 나타내고, 투과율이 감소하지 않는 현상을 나타내었다. 이것은 광배향성이 가장 좋은 PM4Ch의 광중합 반응을 이용하였기 때문에 액정분자와 폴리머와의 강한 결합강도가 기여한 것으로 생각 할 수 있다. 따라서 4종류의 광폴리



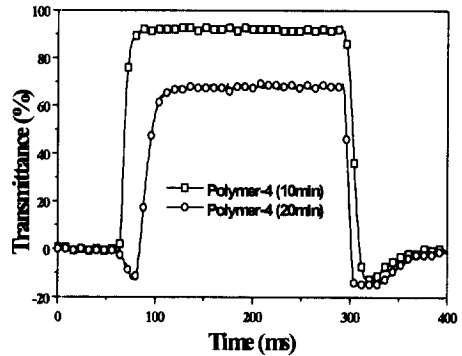
(a) polymer-1



(b) polymer-2



(c) polymer-3



(d) polymer-4

그림 5. 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성.

Fig. 5. Response time characteristics for TN-LCDs photo-aligned on four kinds of the blending photopolymer surfaces.

머중에서 제일 광배향성이 우수한 PM4Ch를 포함하는 폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD가 짧은 UV 조사시간에 가장 좋은 액정배향과 더불어 전기 광학특성을 향상시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 4종류의 복합 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성을 검토하였다. Chalcone group을 가지는 PM4Ch를 포함한 광폴리머를 이용한 광배향 TN-LCD가 가장 좋은 V-T 그리고 응답 특성을 나타내었다. 따라서 광배

향 TN-LCD의 V-T 및 응답특성에는 광폴리머의 긴 측쇄기에 의한 광반응성이 기여하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

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

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] Y. Makita, T. Natsui, S. Kimura, S. Nakata, M. Kimura, Y. Matsuki, and Y. Taskeuchi, "New photopalignment materials with high sensitivity to near-UV light", *SID'98*, pp. 750-753, 1998.
- [5] H.-T Kim and J.-K. Park. "Preparation, Characterization, and Photo-induced Liquid Crystal Alignment of Polyimide and Poly(vinyl cinnamate) Blend Alignment Layer" *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38 pp. 201-208, 1999.
- [5] 서 대 식, 박 태 규, "CF₃기를 함유한 가용성 폴리이미드 표면에서의 네마틱액정의 프리틸트각 발생과 광배향 TN-LCD의 전기광학특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 2, pp. 176-181, 1999.
- [6] 황 정 연, 서 대 식, "새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 2, pp. 157-162, 2000.
- [7] 황 정 연, 서 대 식, "새로운 광중합된 PCEMA 표면을 이용한 액정 배향 효과", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 3, pp. 235-240, 2000.
- [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.