

## 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 광중합법을 이용한 고프리틸트각의 제어

### Control of High Pretilt Angle Using the Photodimerization Method on the Photo-Crosslinkable Polyimide Based Polymer

황정연\*, 서대식\*, 이상렬\*, 김재형\*\*

(Jeoung-Yeon Hwang\*, Dae-Shik Seo\*, Sang-Yeol Lee\*, Jae-Hung Kim\*\*)

#### Abstract

We synthesized a photo-crosslinkable polyimide (polyimide (PI)-chalcone-biphenyl (BP)) based polymer and control of pretilt angle for a nematic liquid crystal (NLC) using two kinds of the photodimerization methods by polarized UV exposure the photopolymer surfaces was studied. Pretilt angle of the NLCs using a conventional photodimerization method could be varied between 0° and 3°, by controlling the condition of UV exposure. Pretilt angle of the NLCs using the conventional photodimerization method was higher than a *in-situ* photodimerization method.

**Key Words** : photodimerization method, pretilt angle, nematic liquid crystal, photo-crosslinkable polyimide, UV exposure

#### 1. 서론

액정표시소자에 사용되고 있는 액정 배향 제어기술은 일반적으로 리빙처리법이 사용되고 있으나, 정전기 및 먼지등으로 인한 생산성이 저하되는 문제점을 가지고 있다[1,2]. 그래서 리빙처리법의 한계를 극복하기 위하여 광배향법이 연구되고 있다[3-9]. 최근 고분자를 소성하면서 UV 조사하는 *in-situ* 광분해법을 이용한 액정 배향 효과 및 프리틸트각 제어에 관한 연구가 보고 되었다 [10,11]. 이 결과에 의하면 *in-situ* 광분해법을 이용한 네마틱액정의 프리틸트각은 일반 광분해법을 이용한 경우보다 작게 발

생한다.

본 연구에서는 폴리이미드계 광폴리머인 PI-Chal-BP표면에서 UV 조사하는 *in-situ* 광중합법과 일반 광중합법을 이용한 프리틸트각 제어에 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 dehydration시킴으로써 Hydroxyl aromatic polyimide를 얻을 수 있었다. 두번째로 Ethanol 용매하에서 KOH를 base로 사용하고 KI를 촉매로 사용하여, 4-chloro-1-butanol과 4-biphenylol을 반응시켜 4-(4-hydroxy butoxy)biphenyl를 합성하였다. 세 번

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

\*\* : 인제대학교 물리학과

2001년 2월 13일 접수, 2001년 2월 28일 1차심사완료  
2001년 3월 12일 2차심사완료

제로 4-bip henylol대신에 4-hydroxy chalcone을 사용한것을 제외하고는, 4-(4-hydroxybutoxy) bip 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.

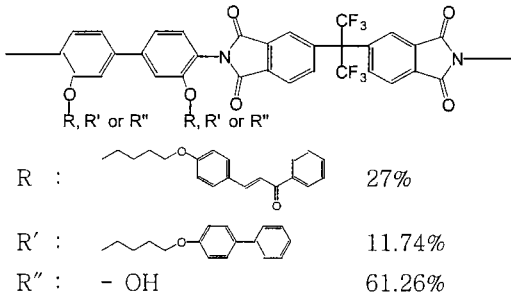


그림 1. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 분자 구조.

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

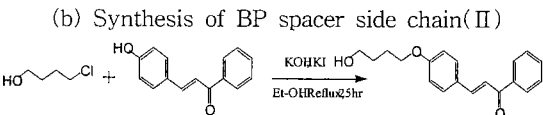
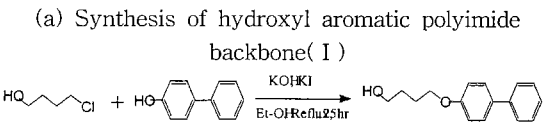
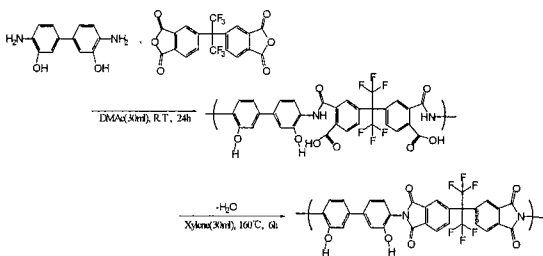


그림 2. 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머의 합성 개요.

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

각각의 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium-tin-oxide) 전극이 부착된 기판 위에 코팅하였다. 일반 광중합법은 광폴리머를 180°C에서 1시간 소성한 후 UV광을 조사하였다. *In-situ* 광중합법은 100°C에서 1분간 초기 소성한 후, 150°C로 소성하면서 UV광을 조사하였다. 배향막의 두께는 400 Å 로 조절되었다. 그림 3에 실험에 사용한 편광된 UV광 조사 시스템을 나타내었다. 기판 표면에 조사된 UV광은 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. 사용한 네마틱 액정은 불소계열의 혼합형 네마틱 액정 (fluorinated type mixture; T<sub>c</sub>=87°C) 이다. 광폴리머의 열적 안정성을 평가하기 위하여 TGA(thermogravimetric analysis)를 측정하였다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였다. 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하였으며, 실온에서 측정하였다.

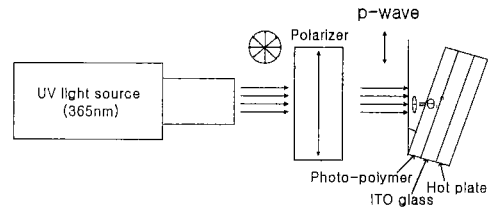


그림 3. UV 조사 시스템.

Fig. 3. UV exposure system.

### 3. 결과 및 고찰

그림 4에 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머의 TGA곡선을 나타내었다. 폴리이미드계 광폴리머는 약 450°C까지 열적으로 안정한 것을 알 수 있었다.

그림 5에 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머인 PI-Chal-BP 표면에 편광된 UV광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생을 나타내었다. 일반 광중합법을 이용한 경우, PI-Chal-BP의 광폴리머 표면에서 30°의 입사각도에서 약 3.0°로 가장 높은 프리틸트각이 발생하였으며, 그 이상의 입사각도에서는 입사각도의 증가에 따라 프리틸트각이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 *in-situ* 광중합법을 이용한 경우, 30°의 입사각도에서 2.0°의 프리틸트각이 발생하였으며, 30° 이상의 입사각도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 프리틸트

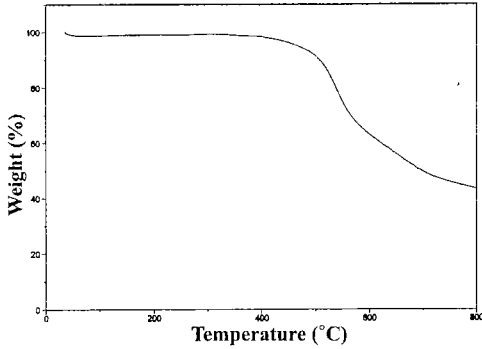


그림 4. 광중합 가능한 폴리이미드계 폴리머의 TGA 곡선.

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

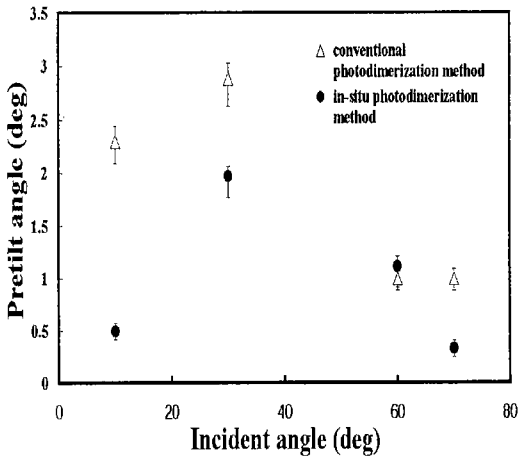


그림 5. 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 표면에 편광된 UV 광을 3분간 조사시의 입사각도에 따른 프리틸트각의 발생.

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

같은 일반 광중합법을 이용한 경우가 *in-situ* 광중합법을 이용한 경우보다 크게 발생하는 경향을 알 수 있다. 이는 *in-situ* 광중합법은 폴리머를 이미드화시키면서 광중합 반응이 일어나기 때문에 이때의 폴

리머의 표면구조가 안정화되지 않는 상태이므로 프리틸트가 작게 발생하는 것으로 생각 할 수 있다. 그러나 일반 광중합법은 180°C에서 이미드화가 되어 있는 상태에서 UV광을 조사하기 때문에 폴리머의 광중합 반응이 잘 일어나며, 이 때의 안정된 폴리머의 표면구조가 프리틸트 발생에 크게 기여한다고 생각 할 수 있다.

그림 6은 광중합 가능한 폴리이미드 PI-Chal-BP 표면에 편광된 UV광 조사시의 네마틱 액정의 프리틸트각의 UV 조사시간 의존성을 나타낸다. *In-situ* 광중합법과 일반 광중합법 모두 3분간 UV 조사시에 가장 높은 프리틸트를 나타내었으며, UV 조사시간이 증가할수록 프리틸트가 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 3분간 UV 조사하면 광중합된 chalcone기에 의해 프리틸트가 증가하나 3분 이상 UV 조사하면 chalcone기내의 결합력이 약한 ester linkage가 깨지기 때문에 프리틸트가 감소 되는 것으로 생각 할 수 있다.

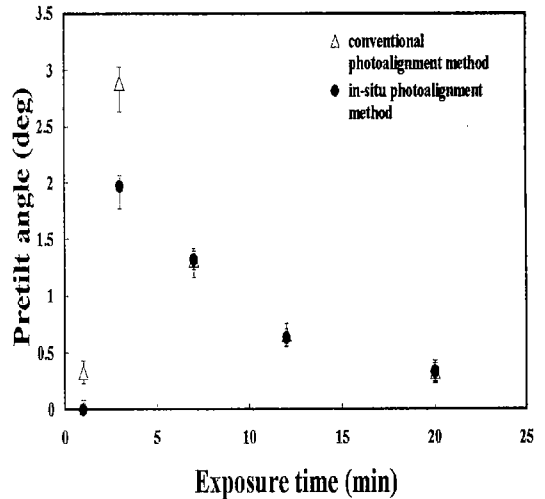


그림 6. 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 표면에 편광된 UV광 조사시의 조사시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 6. Generation of pretilt angle in NLC with polarized UV exposure on the photo-cross linkable polyimide based polymer as a function of exposure time.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광중합 가능한 광폴리이미드계 폴리머 PI-Chal-BP를 합성하였다. 또한 폴리이미드계 광폴리머 PI-Chal-BP 표면에서 일반 광중합법과 *in-situ* 광중합법을 이용한 프리틸트 제어에 대하여 검토하였다. 광중합 가능한 폴리이미드계 광폴리머 PI-Chal-BP 소성시에 UV 조사하는 이용한 *in-situ* 광중합법을 이용한 프리틸트각은 일반 광중합법을 이용한 경우보다 작게 발생하는 경향을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 사용한 재료의 경우, 일반 광중합법을 이용한 경우가 *in-situ* 광중합법 보다 고프리틸트 제어에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

#### 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, S. Kobayashi, and M. Nishikawa, "Study of the pretilt angle for 5CB on rubbed polyimide films containing trifluoromethyl moiety and analysis of the surface atomic concentration of F/C(%) with an electro spectroscopy for chemical analysis", Appl. Phys. Lett., Vol. 61, pp.2392-2394, 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] 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.
- [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] 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" jip Vol. 37, pp. 2620-2624, 1998.
- [7] N. Kawatsuki, T. Yamamoto, and H. Ono, "Photoinduced alignment control of photoreactive side-chain polymer liquid crystal by linearly polarized ultraviolet light", Appl. Phys. Lett. Vol. 74, pp. 935-937, 1999.
- [8] J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, E.-J. Hahn, and J.-H. Kim, "Liquid crystal alignment effects for the photo-aligned VA-LCD on the photopolymer, Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 1, No. 3, pp. 10-13, 2000.
- [9] M. Ree, S. W. Lee, and J. H. Kim, "A new class of photoreactive polyimides for liquid-crystal displays", KLCC'99, pp.51-54
- [10] 황 정 연, 서 대 식, 한 은 주, 김 재 형, "수직 배향용 폴리이미드의 소성시에 UV조사를 이용한 프리틸트각 제어", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 11, pp. 950-953, 2000.
- [11] 서대식, 김형규, "폴리이미드 소성 시에 UV 광 조사를 이용한 프리틸트 발생에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 1, pp. 75-79, 2000.