

고내열성을 가진 감광성 폴리이미드의 액정배향 특성에 관한 연구

이상민, 황정연*, 남기형*, 서대식*, 서동학
한양대학교, 연세대학교*

Study on characteristics of liquid crystal alignment on photosensitive polyimide having thermal stability

Sang Min Lee, Jeoung-Yeon Hwang*, Ki-Hyung Nam*, Dae-Shik Seo* and Dong Hack Suh
Hanyang Univ., Yonsei Univ.*

Abstract

We synthesized high thermal photoalignment material with hydroxyl aromatic polyimide, and studied the liquid crystal (LC) aligning capabilities on the photopolymer layers. Also, electro-optical (EO) performances for the twisted-nematic (TN)-liquid crystal display (LCD) photoaligned with linearly polarized UV exposure were investigated. A good LC alignment with UV exposure on the photopolymer surface can be obtained. However, the low pretilt angles were obtained below 1°. The Voltage-transmittance (V-T) curve without backflow bounce in the photoaligned TN cell with UV exposure was observed. The response time of photoaligned TN cell was measured about 24 ms.

Key Words : photo-crosslinkable polymer, thermal stability, pretilt angle, Voltage-transmittance, response time

1. 서론

현재, 52인치 대면적 TV인 대형 크기의 액정표시소자 등을 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 액정표시소자에서 액정분자의 균일 배향은 표시소자의 표시품질을 좌우하는 중요한 요소 중에 하나이다. 현재 양산에 사용되고 있는 러빙 처리법[1]은 배향이 안정하며, 공정이 단순하여, 대량생산이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 러빙시 러빙천에 의한 오물, 먼지, 정전기 등이 발생하여 LCD 소자의 표시특성을 감소시키는 원인이 되고 있다. 따라서 러빙하지 않는 새로운 배향법(rubbing-free method)이 요구되고 있다. 이러한 너러빙 배향법 중에서 광중합 반응을 나타내는 고분자막에 직선 편광된 광을 조사하여 어떤 특정한 방향을 향한 분자만을 중합 반응시켜 광학 이방성을 발생시키

는 광중합법 [2-4]이 많이 연구되고 있다. 광배향법은 러빙시 문제점을 근본적으로 해결할 수 있다.

광배향막은 광반응을 나타내는 cinnamoly 및 chalcone group을 포함하는 광폴리머를 사용하고 있다. 하지만, 광폴리머는 러빙 배향막보다 열적안정성이 낮다는 단점을 가지고 있다.

그래서 본 연구에서는 광폴리머의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 Hydroxyl Aromatic Polyimide을 메인구조로 하고 측쇄기에 광반응기로 사용하는 광폴리머를 합성하였다. 또한, 기존의 광배향막은 배향성과 프리틸트 특성을 중심으로 측정하였으나, 본 연구에서는 광배향막을 이용하여 TN 모드를 제작하고, 광배향 TN 모드의 전기광학 특성을 측정하였다. 특별히, 잔류 DC를 측정하여 액정표시소자로 장시간 구동시 발생하는 문제점에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

2.1 광폴리머 합성

본 연구에서 4-fluorocinnamate 측쇄를 도입한 폴리이미드를 얻기 위해 다음 방법을 사용하였다. 폴리이미드주쇄는 그림 1에 보인 바와 같은 방법으로 합성하였다. [5] 0°C 하에서, 질소 충전된 플라스크에 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (2.43 g, 11.26 mmol)를 넣고 DMAc (50 mL)를 주입하여 녹인 다음 (4,4'-Hexafluoro-isopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) (5g, 11.26 mmol)를 첨가하였다. 질소 분위기 하에서 용액을 상온에서 저어주면 점도가 증가하면서 poly amic acid를 얻게 된다. xylene (50mL)을 첨가하여 6시간 동안 160°C에서 ring-closure 반응을 하였다. 메탄올 (1000mL)과 2N HCl(20ml)의 용액을 교반하면서 위에서 얻어진 poly amic acid 용액을 dropwise 하였다. 필터하여 갈색의 Hydroxyl polyimide을 얻었다. 이렇게 얻은 polyimide를 THF (100 mL)에 녹인 후 메탄올(1000 mL)과 2 N HCl (10ml)에 재침전시켜 정제하였다. 정제된 폴리머를 필터후 60 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm) : = 10.13(s, 2H), 8.24(d, 2H), 8.00(d, 2H), 7.83(s, 2H), 7.43(d, 2H), 7.25(s, 2H) and 7.20 ppm(d, 2H).

$T_g > 300^\circ\text{C}$.

Thermal stability: <2% weight loss up to 400°C (10°C/min, N_2)

질소로 충전된 플라스크에 THF(15 mL)를 넣고 위에서 얻은 Hydroxyl polyimide I (0.31 g, 0.50 mmol of a repeat unit), PPh3 (0.393 g, 1.50 mmol), and 4-fluorocinnamic acid (0.183g, 1.10 mmol)를 차례로 녹였다. 위 용액에 Diethyl azodicarboxylate (DEAD, 2.26 g, 1.50 mmol)를 dropwise 하였다. 반응물을 48시간 정도 상온에서 교반하였다.

메탄올(300mL)과 2N HCl(5ml)의 용액을 강하게 교반하면서 위에서 얻어진 4-fluorocinnamate side-chain polyimide 용액을 dropwise 하였다. 필터하여 얻은 polyimide를 THF (30 mL)에 녹인 후 메탄올과 HCl에 재침전시켜 정제하였다. 정제된 폴리머를 필터후 60 °C 진공오븐에서 24시간 동안

건조하여 4-fluorocinnamate side-chain polyimide를 얻었다.

$T_g > 200^\circ\text{C}$.

Thermal stability: <2% weight loss up to 300 °C (10/min°C, N_2)

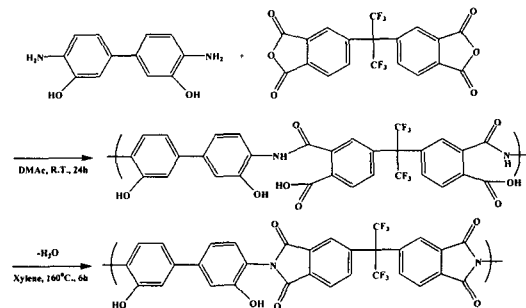


그림 1. hydroxyl aromatic polyimide backbone의 합성 개요.

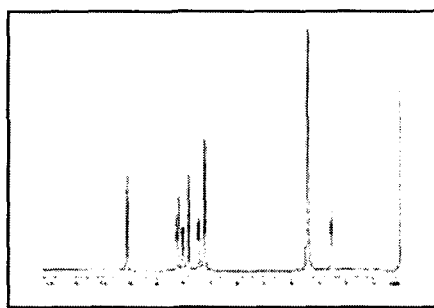


그림 2. hydroxyl aromatic polyimide backbone의 $^1\text{H NMR}$ spectrum.

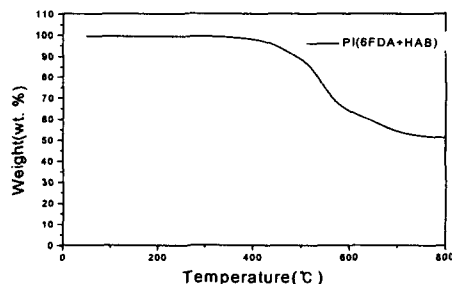


그림 3. hydroxyl aromatic polyimide backbone의 TGA 특성.

그림 4에 폴리머의 화학 구조와 중합 개요를 나타내었다.

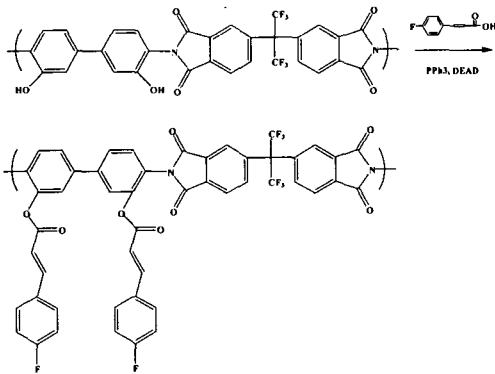


그림 4. 4-fluorocinnamate side-chain polyimide (6FD-F)의 합성개요 및 화학구조.

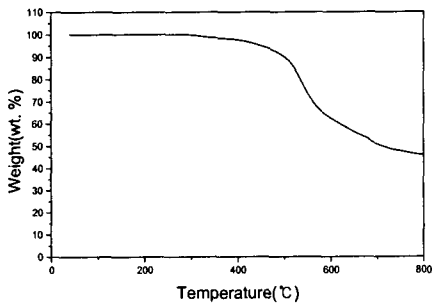


그림 5. 4-fluorocinnamate side-chain polyimide (6FD-F)의 TGA 특성.

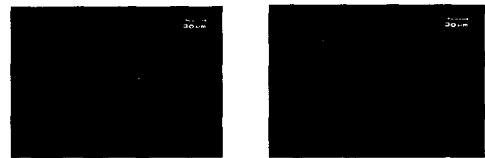
2.2 셀 제작

사용한 폴리머는 스핀 코팅법을 이용하여 ITO (indium- tin-oxide) 전극 위에 500Å으로 균일하게 코팅되었으며, 180°C에서 1시간 동안 열처리되었다. 기판 표면에 조사된 UV 광은 1000 W의 Mercury 램프를 사용하였으며, 기판에서의 UV 에너지 밀도는 0.25 mW/cm²이다. 프리틸트를 측정하기 위하여 액정셀은 샌드위치 형태로 제작하였으며 두께는 60 μm로 조절하였다. 또한, 전기광학특성을 측정하기 위하여, TN 모드를 제작하였으며, 두께는 5μm로 조절하였다. 사용한 네마틱 액정은 Merck사의 MJ97359 ($\Delta\epsilon=8.4$)이다. 광폴리머의 열적 안정성을 평가하기 위하여 TGA(thermo-gravimetric analysis)를 측정하였다. 그리고 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현미경을 이용하였다. 프리틸트각은 결정 회전법을 이용하여 실온에서 측정하였다. 또한, 액정의 전기

광학 특성인 전압-투과율, 응답속도, 잔류 DC를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 6에 광폴리머 표면에서의 UV 조사한 액정셀의 편광현미경 사진을 나타내었다. 그림 6 (a)에 나타낸 바와 같이, 광폴리머 표면을 이용한 UV 광배향 셀은 양호한 액정배향을 나타내었다.



(a) 광배향

(b) 러빙

그림 6. 액정셀의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태); (a) 광배향, (b) 러빙.

그림 7은 광폴리머를 이용한 액정셀의 UV 조사 각도에 따른 프리틸트각을 나타내었다. 그림에서와 같이 UV 조사각도에 관계없이 낮은 프리틸트각을 나타내었다. 이는 광폴리머의 main chain의 길이에 비해 side chain의 길이가 짧기 때문에 낮은 프리틸트각을 나타내는 것으로 사료된다.

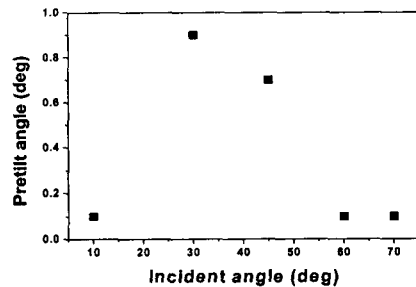


그림 7. 광폴리머 표면에 편광된 UV를 조사시의 조사 각도에 따른 네마틱액정의 프리틸트각의 발생.

그림 8은 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 전압-투과율 곡선을 나타내었다. 그림에서와 같이 1분간 UV 조사한 광배향 TN-LCD는 chiral dopant가 첨가되지 않고 제작하였다. 그럼에도 불구하고, 광배향 TN 셀은 안정적인 V-T 곡

선을 나타내었다. 만약 anchoring 강도가 약하면, backflow bounce와 같은 초기 V-T 곡선이 튀는 현상이 발생한다. 하지만, 현재 제작한 광배향 TN 셀은 backflow bounce 현상이 없는 안정적인 V-T 곡선을 나타내었다. 그러므로, 광배향의 anchoring 강도가 강하다는 것을 간접적으로 알 수 있었다. 그러나 임계치 전압이 약 3(V)로 높게 나타내었다.

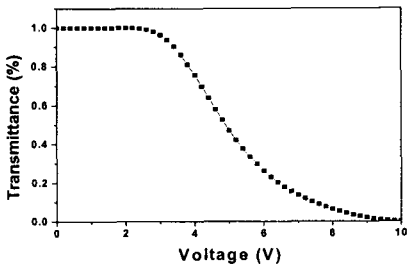


그림 8. 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 V-T 곡선.

그림 9은 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답 특성을 나타낸다. 그림에서와 같이 시간이 증가함에 따라 투과율 감소가 없이 투과율이 일정한 응답 특성을 나타내었다. 이러한 현상을 통하여 광배향 TN 셀의 특성이 매우 안정적인 셀임을 알 수 있었다. 또한 광배향 TN 셀의 응답시간은 25 ms로 일반적인 PI 표면을 이용한 러빙 TN 셀과 동등한 응답특성을 나타내었다. 특히 rising 속도가 약 6 ms로 빠른 응답 속도를 나타내었다.

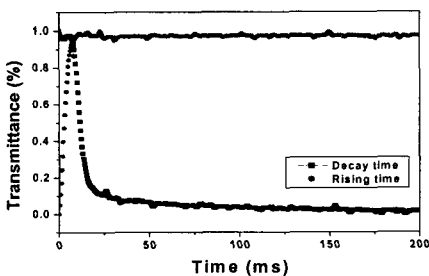


그림 9. 광폴리머 표면을 이용한 광배향 TN-LCD의 응답특성.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 광배향막 재료를 합성하였고, 새로운 광폴리머를 이용하여 액정의 배향효과 및 광배향 TN 셀의 전기광학 특성을 검토하였다. 광폴리머를 이용한 액정셀은 양호한 액정배향 특성을 나타내었으며, 1도 이하의 프리틸트각을 나타내었다. 또한 광폴리머를 이용한 광배향 TN 셀은 backflow bounce가 없는 안정한 V-T 및 응답 특성을 나타내었다. 또한, 광배향 TN 셀은 약 24(ms)의 빠른 응답속도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-042-D00092)

참고 문헌

- [1] D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques : effect of rubbing", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 213, p. 223, 1992.
- [2] 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, No. 7, p. 2155, 1992.
- [3] 황정연, 서대식, "새로운 광중합법을 이용한 광배향 TN-LCD의 전기 광학 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 2, p. 157, 2000.
- [4] 황정연, 이윤건, 서대식, 김준영, 김태호, "3가지 종류의 치환기를 함유한 N-(phenyl)maleimide 계 광폴리머 표면을 이용한 액정 배향 효과에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 15, No. 3, p.264, 2002.
- [5] T. Chen, A. Jen, Y. Cai, "Two-step synthesis of side-chain aromatic polyimides for second-order nonlinear optics", Macromolecules, Vol 29, p. 535, 1996.