

폴리이미드 배향막의 편광 자외선 조사에 따른 액정 배향 메카니즘

김일형 · 김옥수 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과

(2001년 10월 20일 접수, 2001년 12월 28일 채택)

Mechanism of Orientation of Liquid Crystal Molecules for Polarized UV-exposed Polyimide Alignment Layers

Il Hyoung Kim, Wook-Soo Kim, and Kiryong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

[†]e-mail: ryongi@kmu.ac.kr

(Received October 20, 2001; accepted December 28, 2001)

요약: 편광 푸리에 변환 적외선 분광법과 자외선 분광법을 이용하여 액정 display (LCD)의 배향막으로 널리 사용되는 폴리이미드 (PI) 필름의 편광 자외선 (PUV) 조사에 따른 액정의 배향 메카니즘을 연구하였다. UV 측정 결과, PI 필름은 360 nm 이하 파장의 자외선을 주로 흡수하여 광화학 반응이 유도됨을 알 수 있었다. 또한, PUV가 조사된 PI의 경우, PI 분자들의 분해로 인해 FT-IR 흡수 피크들의 강도가 조사시간에 따라 감소하였고, 3244 cm^{-1} 부근에서 완만한 곡선 형태의 새로운 피크가 형성되었다. 또한 조사된 PUV의 극성 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해 반응으로 인하여 PUV 조사 후 남아 있는 PI 분자들은 조사된 PUV 극성 방향과 수직 배향을 나타내었다. 하지만 러빙 처리된 PI 필름은 러빙 방향과 평행하게 PI 분자들의 재배향이 유도됨을 확인하였다. 또한 러빙 처리 및 PUV가 조사된 PI 배향막을 사용하여 제조된 액정 셀에서는 액정이 러빙 방향에 대해서는 평행하게, 조사된 PUV의 극성방향과는 수직으로 배향함을 확인하였다.

ABSTRACT: We studied the mechanism of orientation of polyimide molecules which were irradiated by polarized UV (PUV) using polarized Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and ultraviolet (UV) spectroscopy. According to the measured UV spectra, we found PI films mainly absorb UV light less than 360 nm wavelength, therefore, UV light less than 360 nm induces photochemical reaction of PI. PUV irradiation of PI films caused decrease of all peak intensities in the FT-IR spectra, except the newly formed broad peak at 3244 cm^{-1} , due to degradation of the PI molecules. The remaining PI molecules after photo-degradation showed predominantly perpendicular molecular orientation to the irradiated PUV polarization direction, due to the preferential degradation of PI molecules parallel to irradiated PUV polarization direction. However the rubbing of PI films induced reorientation of the PI molecules parallel to the rubbing direction. We also investigated the alignment of the liquid crystal by rubbing or PUV irradiation. Liquid crystals align perpendicular to the PUV polarization direction and parallel to the rubbing direction.

Keywords: polyimide, polarized UV, liquid crystal, FT-IR, orientation.

서 론

액정이란, 분자가 차지하는 위치와 분자축 방향이 3차원 공간상에서 고체에서 볼 수 있는 완전한 규칙성을 가지는 상태와 통상의 등방성 액체에서 볼 수 있는 불규칙한 상태와의 중간 상태를 가지는 물질을 말한다. 물질의 이러한 상을 액정 또는 중간상 (mesomorphic phase)¹ 이라고 한다. 최근의 display 산업에 있어서, 기존의 음극선관 (cathode ray tube, CRT) 브라운관을 대체할 수 있는 display로서 LCD가 각광을 받고있다. LCD는 CRT display에 비해 경량화, 저전력 구동화, 전자기파로 인한 인체 무해성 등의 장점이 있다. 하지만 이런 장점들에도 불구하고 휘도, 색도, 시야각 분야는 아직 CRT display에 미치지 못하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 LCD의 부속장치들에 대한 개선과 개발, 아울러 새로운 액정 물질의 개발이 전세계적으로 진행되고 있다.²

LCD의 부속장치 중에서 액정에 배향성을 부여하는 기능을 갖고 있는 배향막이 있다. 배향막은 액정 패널 내에서 무질서한 액정 분자들을 일정한 방향성을 가지도록 해주는 막으로서 내열성 및 화학적 안정성 등에서 우수한 PI가 주로 사용되고 있다.³ 액정의 배향성을 부여하는 방법으로는 기존의 합성 벨벳 천을 사용한 러빙법이 산업체에서 널리 사용되고 있다.³ 하지만 이러한 러빙법은 배향막 표면에 먼지 입자의 생성, 정전기 발생 등과 같은 단점이⁴ 우려되며 특히 넓은 시야각을 위한 multi-domain LCD 제조에는 적용하기 어려운 문제점이 있다. 이러한 러빙법을 대신하기 위하여 최근에 편광자외선 (polarized UV, PUV) 조사를 이용한 PI 배향막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6} PUV 조사법은 multi domain LCD의 제조가 용이하다는 장점도 있다.^{7,8} 러빙된 고분자 표면에서의 액정 배향은 미세 홈보다는 액정 분자와 배향된 고분자 분자들간의 상호 작용이 보다 중요한 것으로 알려져 있다.^{9,10} FT-IR을 이용한 이색성 측정은 고분자의 분자 배향성 변화를 측정하는데 유용하게 사용될 수 있으며,⁹ 최근 편광 FT-IR을 이용하여 PUV 조사에 의한 PI 분자들의 배향성을 결정하는 연구뿐만 아니라, 러빙된 PI 필름의 분자들의 배향성을 측정하고자 하는 연구도 활발히 이루어지고 있다.¹¹ 그러나, 지금까지의 활발한 연구에도 불구하고 PI의 PUV 조

사에 따른 액정 배향 메커니즘에 대한 실험 자료가 아직 매우 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 PI에 대한 PUV 조사 및 러빙법이 PI 분자들의 배향 변화에 미치는 영향을 편광 FT-IR을 사용하여 연구하고, 또한 러빙법과 PUV 조사법에 의해 제조된 배향막을 가지는 액정 셀을 제조하여 배향막 처리법이 액정들의 배향 방향에 미치는 영향도 연구하고자 한다.

실 험

재 료. PI 배향막으로는 Nissan 7492 (Nissan Chemical Ind., Ltd.)를 사용하였다. FTIR 스펙트럼을 얻기위해 CaF₂ 장방형 판위에 poly(amic acid) (PAA) 형태의 Nissan 7492를 1차 500 rpm, 18초, 2차 2500 rpm, 30초의 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 전에 CaF₂ 판은 이소프로필 알콜로 세척을 하고 125 °C 핫 플레이트에서 완전 건조하여 사용하였다. 스핀 코팅 후에 PAA가 코팅된 CaF₂ 판은 70 °C, 90초간 소프트 베이킹 과정을 거쳐 용매를 제거하였으며, 그 후 설정 시간 동안 230 °C로 건조 오븐에서 하드 베이킹을 시켰다. 이렇게 형성된 PI 필름의 두께는 약 30 μm였다. 하드 베이킹 작업후 건조 용기에 넣어 상온에서 충분히 냉각시킨 후 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. UV 흡광도를 측정하기 위해서, quartz판을 순도 99.9%의 메틸 알콜로 세척한 후 핫 플레이트에서 완전 건조시켜 CaF₂ 장방형 판과 동일한 방법으로 스핀 코팅과 이미드화 과정을 거쳐 PUV 조사에 따른 UV 흡광도 변화를 측정하였다

분석 기계. PI 필름의 PUV 조사에 대한 영향을 조사하기 위하여 UV/Vis spectrophotometer (UV S-2100; Scinco Co.)를 사용하였다. PUV 조사에 따른 PI 분자들의 배향성과 기능성 기들의 생성을 조사하기 위해 ZnSe 적외선 편광기 (Graseby Specac Ltd.)를 장착한 FT/IR-620 (Jasco)을 사용하여 분해능 4 cm⁻¹, 200 scan으로 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 FT-IR 스펙트럼에서 CaF₂ 스펙트럼과 indium tin oxide (ITO) 유리 스펙트럼은 PI 필름 스펙트럼에서 감산하였다. 액정 셀 내의 PI 배향막과 접촉하는 액정의 texture는 교차 편광 광학 현미경 (Zeiss Jenalab)을 사용하여 관찰하였다.

PUV 조사. 시료에 대한 PUV 조사를 수행하기 위해 초고압 1000 W 수은 램프를 광원으로 사용하는 UV 조사 장치 (Nanotek, Inc.)를 사용하였다. 편광기는 UV model No. 27320 (Nanotek, Inc.)을 이용하였다. 편광기를 통과한 PUV의 강도는 $\sim 10 \text{ mW/cm}^2$ 이었다. PI 필름에 대한 PUV 조사는 대기 중에서 수행하였다.

액정 셀 제작. 러빙법, UV 조사, PUV 조사, 무처리된 처리 과정을 거친 PI 배향막에 의한 액정의 배향성을 확인하기 위하여 4개의 다른 액정 셀을 제작하였다. 8개의 장방형 액정 셀용 ITO 유리판을 순도 99.9%의 메틸 알콜로 세척한 후 고압의 질소 가스 기류하에서 건조시킨 후 CaF_2 장방형 편파 동일한 조건으로 스핀 코팅을 한 후 70°C , 90초간 소프트 베이킹과 230°C , 1시간 동안 하드 베이킹 작업을 거쳐 한 쌍은 벨벳 천으로 5회 러빙 처리를 하였으며, 두 쌍은 각각 PUV 조사와 UV 조사를 1시간씩 행하였다. 러빙 처리와 PUV가 조사된 ITO 유리판은 anti-parallel한 방향으로 셀을 조합하였으며 $5 \mu\text{m}$ 봉상형 유리 섬유를 스페이서로 사용하였다. 이렇게 처리된 액정 셀은 85°C 에서 등방성 모세관 현상을 이용하여 네마틱 액정 E7(K-N = -10°C , N-I = 60°C , BDH Chemical Co.)을 주입하고 5분 경화 에폭시 수지로 완전 밀봉하였다. E7은 공용의 액정 혼합물 (51% 5CB, 25% 7CB, 16% 8OCB, 8% 5CT)로 알려져 있다. 에폭시 수지가 경화된 후에 E7의 균일한 배향을 유도하기 위해 85°C 에서 30분 동안 열을 가한 후 대기 중에서 천천히 냉각하여 액정 texture는 교차 편광 광학 현미경으로, 액정의 배향 방향은 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

이미드화 반응.

이미드화에 따른 FT-IR 스펙트럼 변화 : 이미드화 반응에 의한 FT-IR 스펙트럼의 변화를 조사하기 위하여 Nissan 7492의 소프트 베이킹과 하드 베이킹 후의 FT-IR 스펙트럼을 각각 측정하였다. Figure 1은 (a) PAA 상태의 Nissan 7492 용액, (b) 소프트 베이킹 후의 PAA, (c) 하드 베이킹 후의 PI 스펙트럼을 각각 나타낸다. 하드 베이킹 후에는 4000에서

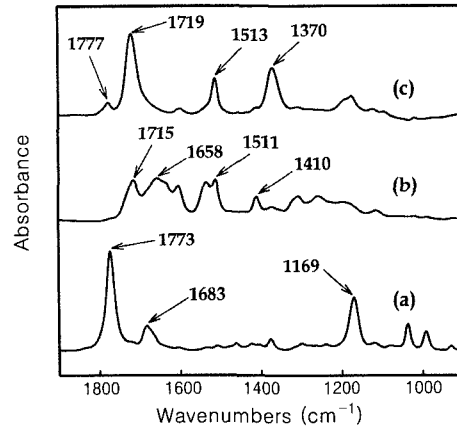


Figure 1. The FT-IR spectra of Nissan 7492. (a) solution, (b) after 90 seconds soft baking at 70°C , and (c) after 1 hour hard baking at 230°C .

Table 1. FT-IR Peak Assignment in the $1800 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ Region^{9, 12}

material	peak (cm^{-1})	polarization [†]	assignment
PAA	1715		ν (C=O), acid
	1658		ν (C=O), amide I
	1536		σ (CNH), amide II
	1511		ν (1,4- C_6H_4)
	1410		σ (OH), acid
PI	1777		ν (C=O) in-phase (imide I)
	1719	\perp	ν (C=O) out-of-phase (imide I)
	1513		ν (1,4- C_6H_4)
	1370		ν (CNC) (axial-imide II)

* || - parallel transition moment tendency ; \perp - perpendicular transition moment tendency.

1900 cm^{-1} 영역까지 강한 피크가 검출되지 않았기 때문에 1900 에서 900 cm^{-1} 사이의 스펙트럼만 나타내었다. Figure 1의 (a)를 보면 1773 과 1169 cm^{-1} 에서 PAA에 혼합되어 있는 용매에 의한 피크가 강하게 나타났으며, 소프트 베이킹 과정으로 인해 (b)에서는 용매 피크가 거의 사라진 것을 알 수 있었다. (b)의 소프트 베이킹 과정 후에는 $1715, 1658, 1511, 1410 \text{ cm}^{-1}$ 에서 PAA의 특징을 나타내는 피크들이 나타났으며, (c)의 하드 베이킹 과정 후에는 PI의 특징을 나타내는 피크들이 $1777, 1719, 1513, 1370 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. Table 1에 스펙트럼 피크

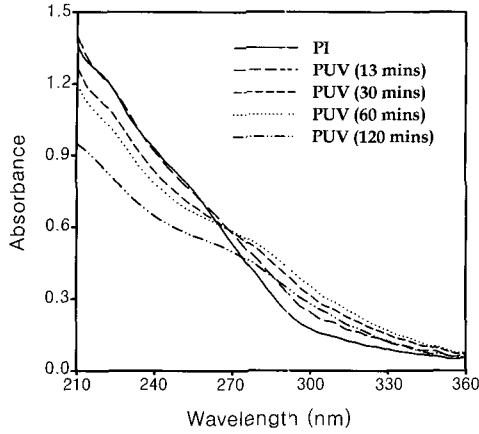


Figure 2. UV spectra change with PUV irradiation time.

들을 요약하여 나타내었다.

UV 및 PUV조사에 따른 영향.

UV 스펙트럼 변화 : 광화학 반응은 자외선 복사 스펙트럼과 PI 흡수 스펙트럼간의 중첩에 의존하며, 강한 흡수는 PI 분자로 복사 광선의 에너지가 효과적으로 전달됨을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 PUV의 다양한 조사시간에 따른 PI 필름의 UV 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 하드 베이킹 후 PUV 조사 전, 후의 PI 필름의 UV 흡수 스펙트럼은 360에서 800 nm 사이에서는 거의 흡수가 일어나지 않았으며, 대부분의 UV 흡수는 360 nm이하에서 관찰되었다. 따라서 Figure 2에서는 210~360 nm 영역의 흡수 스펙트럼들을 나타내었다. Figure 2에서 보면 360 nm 이하 PUV 파장 영역에서 PI의 광 화학 반응이 주요 유동됨을 알 수 있다. UV 조사시간이 증가함에 따라 270 nm를 기점으로 230~270 nm 파장 영역에서는 흡수강도가 크게 감소했으며, 270 nm 이상의 파장 영역에서는 오히려 조금 증가함을 알 수 있었다. 이는 PUV 조사에 따른 PI 분자들의 분해 및 다른 화학 반응에 기인하는 것으로 생각된다.

PUV 조사에 따른 배향성 : 230 °C, 1시간 동안 하드 베이킹한 PI 필름의 PUV 조사 후 측정된 FT-IR 스펙트럼에서 몇 가지 변화가 나타남을 알 수 있다. 첫 번째, 대부분의 PI 피크의 흡수강도가 감소하였고, 두 번째 FT-IR 스펙트럼에서 분자들의 배향성을 나타내는 피크들의 상대적인 높이와 피크 면적

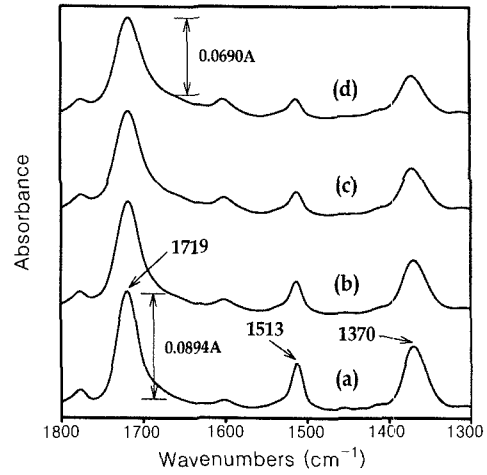


Figure 3. FTIR spectra change with PUV irradiation time (1800~1300 cm⁻¹ region). (a) 0 minute, (b) 30 minutes, and (c) 60 minutes, and (d) 90 minutes.

이 변화하였다. 세 번째, 3244 cm⁻¹ 부근 영역에서 완만한 형태의 새로운 피크가 생성되었다.

PUV 조사 시간에 따른 피크 강도와 면적 변화 : PUV 조사에 따른 PI의 FT-IR 스펙트럼 변화를 측정하기 위하여 몇몇 특징적인 피크들의 PUV 조사시간에 따른 피크들의 흡수 세기 변화를 측정하였다. Figure 3에서 보면 PUV 조사시간이 증가함에 따라 1777, 1719, 1513, 1370 cm⁻¹에서 나타나는 피크들의 흡수 세기가 감소하였다. 또한 1719 cm⁻¹ (C=O, out-of-phase, imide group) 피크는 PUV 조사에 따라 피크의 폭이 넓어짐을 관찰 할 수 있었다. 따라서 PUV 조사에 따른 흡수 피크들의 세기 감소는 PI의 분해에 기인하는 것으로 판단된다. 아울러 1719와 1370 cm⁻¹에서의 피크가 PUV 조사 후 1717, 1372 cm⁻¹로 조금 이동하였다. 이는 PUV 조사 전과 후의 국부적인 환경의 변화를 반영한다고 판단된다. PUV 조사 시간의 함수로서 중요한 피크들의 면적을 식 (1)에 따라 남아 있는 피크 면적을 백분율로 계산하였다.

$$\% \text{ Remaining Peak Area} = \text{Area}(t) / \text{Area}(0) \times 100 \quad (1)$$

$\text{Area}(t)$ = PUV 조사시간 t 후의 피크 면적, $\text{Area}(0)$ = PUV 조사 전의 피크 면적.

Figure 4는 % remaining peak area를 1719, 1513,

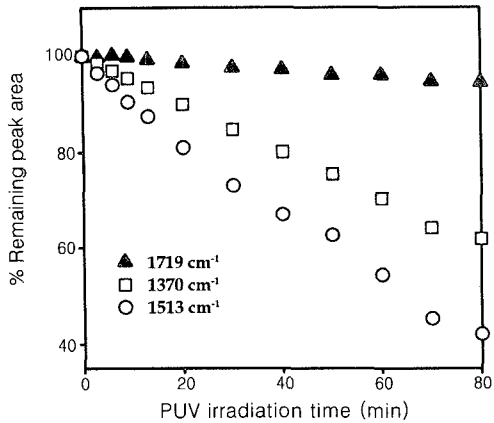


Figure 4. % Remaining peak area changes of several peaks with PUV irradiation time.

1370cm⁻¹에서 나타나는 피크들에 대해 각각 도시한 것이다. PUV 조사에 따라 aromatic ring 및 imide ring의 -C-N- 결합의 분해로 인해 1513 및 1370 cm⁻¹에서의 피크 면적이 빠르게 감소함이 관찰되었다. 반면에, 1719 cm⁻¹에서의 피크 면적은 초기 30 분 동안은 거의 면적 변화가 없었으며 이 후에 서서히 감소함이 관찰되었다. 1719 cm⁻¹에서의 이러한 특이한 변화는 imide 결합의 분해와 동시에 광산화 반응을 통해 C=O 혹은 COOH 그룹들의 생성으로¹³ 피크 면적에 큰 변화가 없었던 것으로 생각된다. 1513 cm⁻¹에서의 피크가 1370 cm⁻¹에서의 피크보다 빠르게 감소하는 것은 -C-N- 결합보다는 1,4-C₆H₄ aromatic ring의 변형과 분해가 비교적 빠르다는 것을 나타낸다.

PUV 조사에 따른 새로운 피크 형성 : Figure 5는 3500~2900 cm⁻¹ 사이의 PUV가 조사된 PI 필름의 조사시간에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화를 나타내었다. PUV 조사시간이 증가함에 따라 aromatic C-H 피크가 감소하면서 새로운 피크가 3244 cm⁻¹ 부근에서 나타났으며, 이러한 피크의 강도는 PUV 조사 시간에 따라 점차적으로 증가하였고, 피크들의 위치도 점진적으로 3244 cm⁻¹ 근처로 이동하였다. 3244 cm⁻¹에서 새로이 형성되는 피크는 -C-N- 결합의 분해에 의해 생성되는 -COOH 기의 OH 신축진동 혹은 다른 -OH 기 때문으로 생각된다.¹⁴ PUV 조사로 일어나는 반응을 알아보기 위해, PUV 조사 전과 조

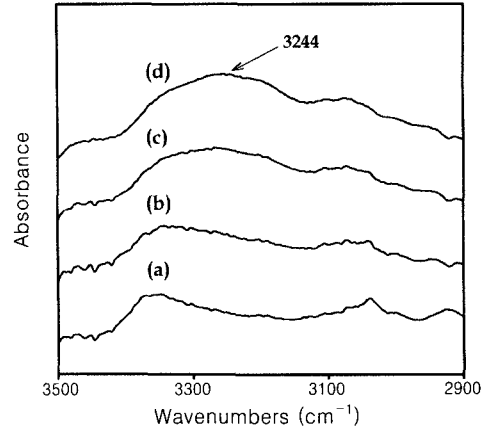


Figure 5. FT-IR spectra change with PUV irradiation time (3500~2900 cm⁻¹ region). (a) 0 minute, (b) 30 minutes, and (c) 60 minutes, and (d) 90 minutes.

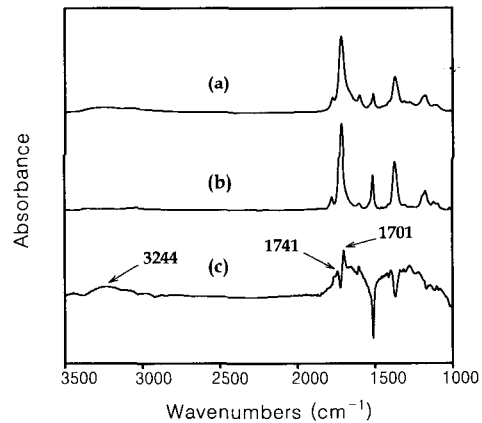


Figure 6. FT-IR spectra of PI. (a) after PUV irradiation, (b) before PUV irradiation, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a). An expanded y-axis scale is used for (c).

사 후의 FT-IR 스펙트럼을 측정 한 후, PUV 조사 전의 스펙트럼에서 PUV 조사 후의 스펙트럼을 감하여서 Figure 6(c)에 나타내었다. Figure 6(c)에서 3244, 1741, 1701 cm⁻¹의 피크들을 제외하고는 PUV 조사에 의한 PI의 분해로 인해서 제거되기 때문에 각 피크들은 음의 흡수를 보여주고 있다. 1741과 1701 cm⁻¹에서의 피크는 PUV 조사에 의해 생성된 -COOH 기 때문으로 여겨진다. 수소결합에 의해 이량체로 존재하는 -COOH 기의 C=O 신축에 의한

진동은 1720-1680 cm^{-1} 에서 피크를 나타내며, 단량체로 존재하는 -COOH 기의 C=O 신축에 의한 진동은 1760-1735 cm^{-1} 에서 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 1741 cm^{-1} 에서의 피크는 단량체로 존재하는 -COOH 기의 피크로 보이며, 1701 cm^{-1} 에서의 피크는 근접한 -COOH 기와 수소결합으로 인해 이량체를 형성한 -COOH 기에 의한 것으로 추정된다. 3244 cm^{-1} 에서의 피크는 -COOH 기의 -OH 혹은 다른 -OH 기에 의한 것으로 생각된다. PUV 조사를 통해, PI에 -COOH 기들과 같이 극성이 높은 기들의 농도가 증가함을 관찰하였다.

PUV가 조사된 PI 필름의 분자 배열 : PUV가 조사된 PI 분자들의 변화를 조사하기 위하여, 편광 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. Figure 7은 90분 동안 PUV가 조사된 후의 PI 필름의 편광 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. Figure 7의 (a)는 조사된 PUV의 편광 방향에 평행한 방향의 편광 FT-IR 스펙트럼을 나타내며, (b)는 PUV 편광 방향에 수직인 편광 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. Figure 7의 (c)는 7(a)의 스펙트럼에서 7(b) 스펙트럼을 감한 스펙트럼을 나타낸다. Figure 7(c)를 보면 1719 cm^{-1} 의 피크는 양의 값을 나타내고 다른 피크들은 음의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. Table 1에 따르면, 1719

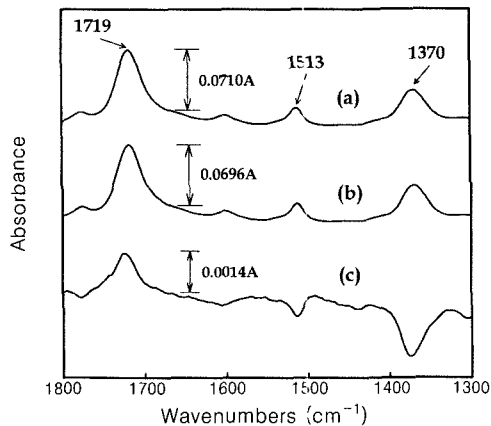


Figure 7. FT-IR spectra of 90 minutes PUV irradiated PI. (a) with polarization parallel to the PUV irradiation direction, (b) with polarization perpendicular to the PUV irradiation direction, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a).

cm^{-1} 에서의 피크는 분자축에 수직인 전이 모멘트를 가지고, 1513과 1370 cm^{-1} 피크들은 분자축에 평행한 전이 모멘트를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, PUV 조사에 의해 PI 분자들이 PUV 편광 방향에 대해 수직으로 배향됨을 의미한다. 이러한 PI 분자들의 PUV 편광 방향에 대한 수직으로의 배향 변화는 PUV 조사 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해 반응으로 인해 나타나는 것으로 판단된다. Figure 7(c)의 PUV 조사시간에 따른 1719와 1513 그리고 1370 cm^{-1} 피크들의 면적 변화를 이용하여 고분자 사슬의 배향 정도를 계산하기 위하여, 식 (2), (3)과 (4)를 이용하여 dichroic difference (D)를 계산하였다.¹⁵

$$D(1719) = |A_{\parallel}(1719) - A_{\perp}(1719)| \quad (2)$$

$$D(1513) = |A_{\parallel}(1513) - A_{\perp}(1513)| \quad (3)$$

$$D(1370) = |A_{\parallel}(1370) - A_{\perp}(1370)| \quad (4)$$

여기서, A_{\parallel} 는 PUV 편광 방향에 기들의 전이모멘트가 평행할 때의 피크의 면적, A_{\perp} 는 PUV 편광 방향에 기들의 전이모멘트가 수직일 때의 피크 면적을 나타낸다. 1719와 1513 그리고 1370 cm^{-1} 에서의 D 의 변화를 PUV 조사시간의 함수로 Figure 8에 도시하였다. Figure 8을 보면, D 는 PUV 조사시간에 따라 초기에는 증가하였으나, PUV 조사 시간이 40분

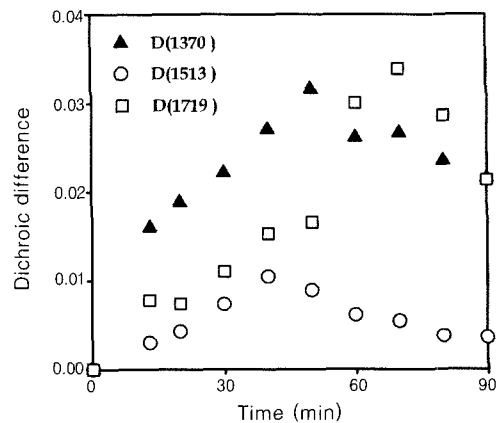


Figure 8. Dichroic difference change with PUV irradiation time.

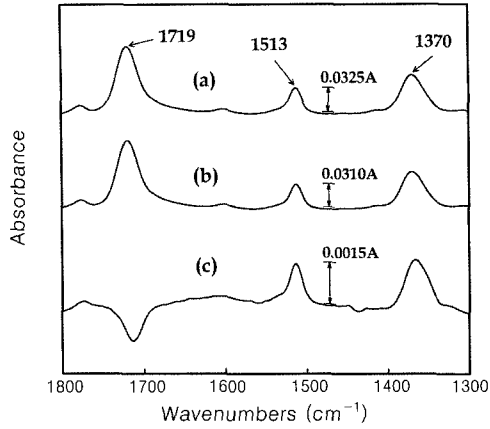


Figure 9. FT-IR spectra of rubbed PI. (a) with polarization parallel to the rubbing direction, (b) with polarization perpendicular to the rubbing direction, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a).

이상에서는 $D(1513)$ 이 감소하기 시작하였으며, $D(1370)$ 은 PUV 조사시간 50분 이상에서, $D(1719)$ 는 PUV 조사시간 70분 이상에서 감소가 나타나기 시작하였다. 이는 초기에는 PUV 조사시간이 증가하면 D 가 증가하다가 일정시간 이상의 PUV 조사에서는 오히려 D 값이 감소하는 것을 나타낸다. 러빙과 PUV 조사에 따른 PI 분자들의 배향성을 비교하기 위하여, 러빙 처리된 PI의 편광 FT-IR 스펙트럼도 측정하였다. Figure 9는 러빙 처리된 PI의 편광 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. PUV 처리된 PI와 비교해 보면, 러빙 처리된 PI의 스펙트럼의 감산 스펙트럼인 Figure 9(c)에서 보면, 1719 cm^{-1} 에서는 음의 값을, 1513 과 1370 cm^{-1} 에서는 양의 값을 가지기 때문에 PUV 조사에 의한 PI 처리와는 반대되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 러빙 처리된 PI 분자들은 러빙 방향에 따라 PI 분자들이 평행하게 배향되었음을 나타낸다.¹⁶

액정 분자들의 배향 방향.

액정 Texture 상태 : PI 배향막 처리가 액정 배향에 미치는 효과를 연구하기 위하여 무처리 PI, 러빙 처리된 PI, 1시간 PUV 조사된 PI, 1시간 UV 조사된 PI 액정 셀을 각각 제조하였다. 액정을 주입한 후에, 교차 편광 광학 현미경을 사용하여 액정의 texture 상태를 관찰하였다. Figure 10은 교차 편광 광학 현

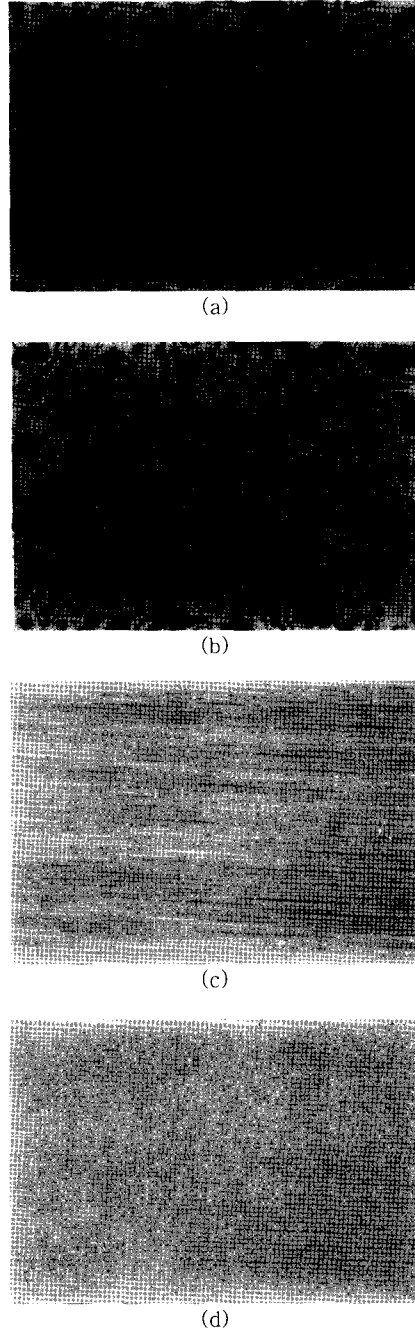


Figure 10. Photomicrographs of the ITO glass LC cell(×100). (a) LC cell made of PI without any treatment, (b) LC cell made of 1 hour UV irradiated PI, (c) LC cell made of rubbed PI, and (d) LC cell made of 1 hour PUV irradiated PI.

미경에서 찍은 사진이다. Figure 10의 (a)와 (b)의 무처리 PI와 UV 조사 PI를 배향막으로 가지는 액정 셀의 경우, E7 액정의 불완전한 배향성 때문에 Schlieren texture 상태가 나타났다.¹⁷ 반면에, (c)와 (d)의 러빙 처리 PI와 PUV 처리 PI 액정 셀의 경우는, E7 액정의 균일한 배향성을 보여주고 있다. (c)와 (d)의 차이점은 (c)에서는 러빙 때문에 생기는 scratch line들이 보였으나 (d)에서는 관찰되지 않는다는 것이다. 또한 교차 편광 광학 현미경을 통해 액정 분자들의 배향 방향이 러빙 방향이나 PUV 조사 방향에 대해 평행 혹은 수직하다는 것은 확인하였으나, 보다 자세한 액정 분자들의 배향 방향을 조사하기 위하여 러빙 처리 PI와 PUV 처리 PI 액정 셀의 편광 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다.

FT-IR 측정. 배향막 처리 방법에 따른 E7 액정의 배향 방향을 조사하기 위하여, PUV 처리와 러빙 처리를 한 배향막을 가지는 액정셀에 대하여 편광 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. Figure 11은 PUV 처리된 액정 셀의 FT-IR 스펙트럼들을 나타내었다. Table 2는 E7 액정의 피크별 배정을 정리한 것이다. E7의 $-C\equiv N$ 신축진동의 전이 모멘트 방향은 액정 분자들의 긴 분자 축에 평행한 것으로 알려져 있다.¹⁸ 또한 $-CH_3$ 의 비대칭과 대칭 신축진동의 전이 모멘트

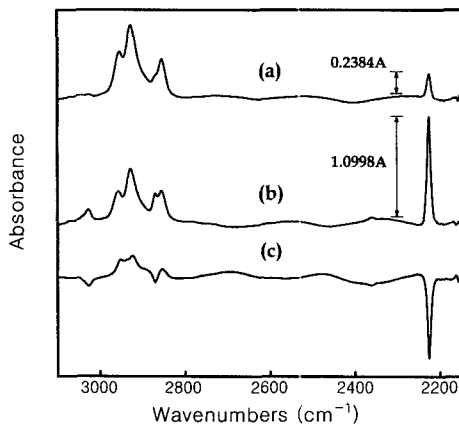


Figure 11. FT-IR spectra of ITO glass LC cell with PUV irradiated PI alignment layer. (a) with polarization parallel to the PUV irradiation direction, (b) with polarization perpendicular to the PUV irradiation direction, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a).

트 방향은 액정분자들의 분자축에 평행한 성분을 가지며, $-CH_2$ 의 비대칭과 대칭 신축진동 전이 모멘트 방향은 액정 분자들의 긴 분자 축에 수직한 것으로 알려져 있다.¹⁹ Figure 11의 (a)는 PUV 편광 방향에 적외선 편광 방향이 평행한 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 경우, $-C\equiv N$ 신축진동 형태 피크는 $-CH_2$ 신축진동 형태에 비해 상대적으로 작음을 알 수 있다. Figure 11의 (b)는 PUV 편광 방향에 대하여 적외선 편광 방향이 수직인 경우의 FT-IR 스펙트럼으로, 2927 cm^{-1} 에서의 $-CH_2$ 의 비대칭 신축진동 피크에 비해 2227 cm^{-1} 에서 강한 $-C\equiv N$ 신축진동 피크를 보여주고 있다. 이러한 스펙트럼 결과는 E7 분자들의 배향 방향이 PUV 조사 방향에 수직하다는 것, 즉 PI 분자 사슬의 방향과 평행하다는 것을 나타낸다. Figure 11의 (c)는 (a)와 (b) 스펙트럼의

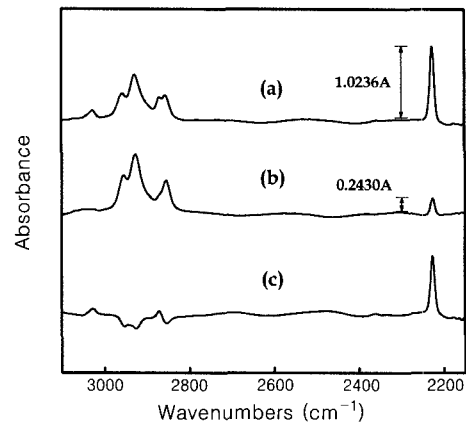


Figure 12. FT-IR spectra of ITO glass LC cell with rubbed PI alignment layer. (a) with polarization parallel to the rubbing direction, (b) with polarization perpendicular to the rubbing direction, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a).

Table 2. Peak Assignment for E7^{19, 20}

peak(cm^{-1})	polarization*	assignment
2957		asymmetric stretching mode of CH_3
2927	⊥	asymmetric stretching mode of CH_2
2871		symmetric stretching mode of CH_3
2856	⊥	symmetric stretching mode of CH_2
2227		stretching mode of $C\equiv N$

* || - parallel transition moment tendency ; ⊥ - perpendicular transition moment tendency.

차이를 나타내는 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 12는 러빙 처리된 PI 배향막 액정 셀의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. Figure 12의 (a)는 PUV 처리된 액정 셀과는 반대로 2927 및 2856 cm^{-1} 에서의 $-\text{CH}_2$ 신축진동 피크에 비해 2227 cm^{-1} 에서의 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동 피크와 2871 cm^{-1} 에서의 $-\text{CH}_3$ 의 피크가 강하게 나타났으며, (b)에서는 반대되는 경향을 보여주고 있다. 따라서, 이러한 FT-IR 스펙트럼들은 E7 분자들의 배향 방향이 러빙 방향에 평행하다는, 즉 PI 분자 사슬의 배향 방향에 평행하다는 것을 보여주고 있다.

결 론

본 연구를 통하여, 다음과 같은 몇 가지 결론에 도달할 수 있었다.

첫째, PUV 조사에 의해 PI의 FT-IR 스펙트럼의 피크들의 면적이 감소하였으며, 이것은 PUV 조사에 의해 PI 분자들의 광분해 반응이 일어난 것으로 판단된다. 둘째, PUV 조사에 따라 PUV 편광 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해로 인해, 미분해 PI 분자들은 PUV 편광 방향에 수직으로 배향하고, 물리적으로 러빙 처리된 PI 분자들은 러빙 방향에 평행하게 PI 분자들의 재배향이 유도됨을 관찰하였다. 셋째, PUV 조사에 의한 PI 배향막의 액정 배향 메카니즘은 PUV 조사 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해로 인해 유도된 이방성에 의해 조사된 PUV 편광방향에 수직으로 액정이 배향하고, 러빙된 PI 배향막에서는 러빙 방향에 평행으로 재배열된 PI 분자들에 의해 액정 분자들이 러빙 방향에 평행으로 배향함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Sir G. Allen, "Comprehensive Polymer Science : The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers (First supplement)", p. 301, Pergamon Press Ltd., New York, 1992.
2. P. Yeh and C. Gu, "Optics of Liquid Crystal Displays", p. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
3. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, "Handbook of Liquid Crystals", vol. 1 p. 732, Wiley-VCH, New York, 1998.
4. J. W. Lee, S. J. Sung, and J. K. Park, *Synthetic Metals*, **117**, 271 (2001).
5. G. P. Bryan-Brown and I. C. Sage, *Liquid Crystals*, **20**(6), 825 (1996).
6. P. J. Shannon, W. M. Gibbons, and S. T. Sun, *Nature*, **368**(7), 532 (1994).
7. J. Lu, S. V. Deshpande, and E. Gulari, and J. Kanick, *J. Appl. Phys.*, **80**(9), 5028 (1996).
8. A. Lien, R. A. John, M. Angelopoulos, K. W. Lee, H. Takano, K. Tajima, and A. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(21), 3108 (1995).
9. K. Sakamoto, R. Arafune, N. Ito, S. Ushioda, Y. Suzuki, and S. Morokawa, *J. Appl. Phys.*, **80**(1), 431 (1996).
10. N. A. J. M. van Aerle, M. Barmantlo, and R. W. J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **74**(5), 3111 (1993).
11. J. L. West, X. Wang, Y. Ji and J. R. Kelly, *SID 95 Digest*, p. 703 (1996).
12. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides : Fundamentals and applications", p. 18, Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
13. C. E. Hoyle, E. T. Anzures, P. Subramanian, R. Nagarajan, and D. Creed, *Macromolecules*, **25**, 6651 (1992).
14. A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, A. Reiser, and R. Eachus, *Macromolecules*, **21**(4), 1165 (1988).
15. K. Ha and J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **323**, 129 (1998).
16. B. S. Ban and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1728 (2000).
17. D. Demus and L. Richter, "Textures of Liquid Crystals", p. 32, Verlag Chemie, New York, 1978.
18. S. Wu, *Applied Optics*, **26**(16), 3434 (1987).
19. K. Ha and J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **325**, 13 (1998).
20. B. C. Smith, "Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach", p. 33, CRC Press LLC, New York, 1999.