

## 광감성 폴리비닐플루오로신나메이트의 액정 배향에 관한 연구

김동수 · 안원술 · 하기룡<sup>†</sup> · O. Buluy\* · Yu. Reznikov\*

계명대학교 화학공학과, \*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine

(2007년 4월 21일 접수, 2007년 7월 13일 채택)

### Studies of Liquid Crystal Alignment on the Photosensitive Polyvinylfluorocinnamate

DongSoo Kim, WonSool Ahn, KiRyong Ha<sup>†</sup>, O. Buluy\*, and Yu. Reznikov\*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University,

Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea

\*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,

Prospect Nauki 46, Kyiv 03039, Ukraine

(Received April 21, 2007; Accepted July 13, 2007)

**초록 :** 편광 푸리에 변환 적외선 분광법(polarized fourier transform infrared spectroscopy)과 자외선 분광법(ultraviolet spectroscopy)을 이용하여 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)의 배향막으로 사용가능한 polyvinylfluorocinnamate(PVCN-F) 필름의 편광 자외선(polarized UV, PUV) 조사 및 러빙에 따른 액정의 배향 메커니즘에 관한 연구를 수행하였다. UV의 조사시간이 증가함에 따라 PVCN-F cinnamoyl group의 C=C기들의 cycloaddition 반응으로 인하여  $1638\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 vinylene  $\text{-C=C-}$  FT-IR 흡수 피크들의 면적이 감소하고,  $1712\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 conjugated C=O 신축진동에 의한 피크가 nonconjugated C=O 신축진동 피크인  $1734\text{ cm}^{-1}$ 로 이동함을 확인하였다. 또한 PUV가 조사된 PVCN-F 배향막을 사용하여 제조된 액정 셀에서는 조사된 PUV의 극성 방향과 수직으로 액정이 배향함을 확인하였고, 러빙 방법으로 제조된 PVCN-F 배향막을 사용한 액정 셀에서는 액정이 러빙 방향과 수평으로 배향됨을 dichroic dye(이색성 염료)의 첨가 없이 편광 FT-IR 스펙트럼을 사용하여 확인하였다.

**Abstract :** We studied the mechanism of liquid crystal alignment on polyvinylfluorocinnamate (PVCN-F) films which were irradiated by UV using polarized fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and ultraviolet/visible (UV/Vis) spectroscopy. UV irradiation of PVCN-F films caused decrease of vinylene  $\text{-C=C-}$  stretching peak area at  $1638\text{ cm}^{-1}$  and shift of conjugated C=O stretching vibration at  $1712\text{ cm}^{-1}$  to  $1734\text{ cm}^{-1}$  which is caused by nonconjugated C=O stretching vibration. To study the orientation direction of 5CB liquid crystal(LC) molecules in the liquid crystal cell with PUV irradiation, rubbing treatment or without any treatment on the PVCN-F alignment layer, we used polarized FT-IR dichroism technique. We successfully measured 5CB LC alignment directions, which are perpendicular to the irradiated PUV polarization direction and parallel to the rubbing direction in the liquid crystal cell without using dichroic dyes.

**Keywords :** photoalignment, polyvinylfluorocinnamate, FT-IR, liquid crystal, dichroism technique.

## 서 론

최근 정보화 시대의 디스플레이 산업에서는 기존의 CRT(cathode ray tube) 브라운관을 대체할 수 있는 것으로 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)를 들 수 있다. 정보화 시대의 핵심인 LCD는 얇고 가벼우며 평판이고 저전력 구동화 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점들에도 불구하고 기존의 CRT 브라운관에 비해 휘도, 색도, 시야각적인 면에서는 아직 미치지 못하고 있다. 이러한 문

제를 해결하기 위하여 LCD 부속장치들에 대한 개선과 개발, 새로운 액정 배향방법에 대해서 세계적으로 연구가 진행되고 있다.<sup>1</sup> LCD에 서는 액정분자들이 두 개의 투명 ITO(indium tin oxide) 전극사이에 주입되어 있으며, 액정의 배향성을 부여하기 위하여 액정 분자들이 접촉하는 polyimide(PI)와 같은 배향막에 합성 벨벳(velvet)과 같은 천으로 마찰(rubbing)하여 액정을 마찰 방향으로 배향시키는 러빙법(rubbing method)이 산업적으로 널리 사용되고 있다. 이러한 러빙법은 고속, 대량생산 및 액정의 선경사각 조절이 용이하다는 장점들이 있으나, 마찰에 따른 배향막 표면의 입자 형성 및 정전기 발생에 따른 LCD 파괴와 같은 문제점들이 존재한다.<sup>2</sup> 이러한 러빙법의 단점

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

을 극복하고 multi-domain 제조에 의한 LCD 광시야각 개선 목적으로, 배향막 재료에 자외선 광을 조사시켜 액정 배향을 제어하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 실험에서는 편광 적외선 분광법을 이용하여 UV가 조사된 PVCN-F 필름의 UV 조사 전과 후의 cinnamoyl group 들이 UV 조사량에 따라 일어나는 변화를 UV/Vis과 FT-IR를 사용하여 심도 있게 연구하였다. 또한 PUV 및 러빙처리된 배향막으로 제작한 액정 cell의 액정 배향 방향을 조사하기 위하여 FT-IR dichroism 기술을 사용하였다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서는 Figure 1에 나타나 있는 poly(vinyl-cinnamate) 말단에 fluorine이 치환된 polyvinylfluorocinnamate (PVCN-F)를 고분자 광배향막의 재료로 사용하였다.<sup>3</sup> UV/Vis 및 FT-IR 스펙트럼을 얻기 위하여 ITO가 코팅된 유리 및 BaF<sub>2</sub>를 각각 substrate로 사용하였다. ITO 유리를 cleaning 하기 위하여 초음파 세척기(Branson, 3210)에 55 °C로 15분 동안 20 wt%의 ethanolamine 수용액에서 처리한 후 흐르는 증류수로 충분히 세척한 후 90 °C oven에서 30분 동안 완전히 건조하여 사용하였다. BaF<sub>2</sub> disk는 이소프로필알콜(isopropyl alcohol)로 세척 후 아르곤 가스로 건조하여 사용하였다. PVCN-F 분말을 1,2-dichloroethane에 1.0 wt%로 용해시켜 3000 rpm에서 30초간 spin-coating (CHEMAT Technology, spin-coater, KW-4A)기계로 ITO 유리 및 BaF<sub>2</sub> substrate에 spin-coating 하였다. Spin-coating 후에는 hot plate에서 90 °C로 1시간 30분간 가열 건조하였다. 이렇게 건조 작업을 한 다음 상온으로 천천히 냉각시켜 사용하였다.

**분석기계.** PVCN-F 필름의 UV 조사에 대한 영향을 조사하기 위하여 UV/Visible spectrophotometer(UV S-2100, Scinco Co.)를 사용하였다. UV 조사에 따른 피크들의 변화를 조사하기 위하여 ZnSe 적외선 편광기(Pike Technologies)를 장착한 FT-IR-620(Jasco)을 사용하여 분해능 4 cm<sup>-1</sup>, 200 scan으로 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 FT-IR 스펙트럼에서 기판인 BaF<sub>2</sub>나 ITO 유리 스펙트럼을 감산하여 순수 PVCN-F의 스펙트럼을 얻었다. 액정 셀 내의 PVCN-F 배향막과 접촉하는 액정의 texture는 교차 편광 광학 현미경(Zeiss Jenalab)을 사용하여 관찰하였다.

**방법.** 시료에 대한 UV 및 PUV를 조사하기 위하여 초고압 1000 W 수은 램프를 광원으로 사용하는 UV 조사 장치(UV irradiation system, Nanotek, Inc.)를 사용하였다. UV 편광기는 Model

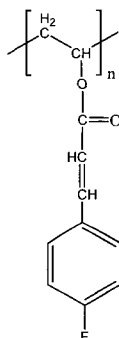


Figure 1. Structure of PVCN-F.

No. 27320(Nanotek, Inc.)를 이용하였다. UV의 강도는 10.18 mW/cm<sup>2</sup>이었고, UV 편광기를 통과한 PUV의 강도는 1.77 mW/cm<sup>2</sup>이었다. UV 및 PUV의 강도는 UNIFORMITY VIEW(IL393 UV, International Light)로 측정하였으며, PVCN-F 필름에 대한 UV 및 PUV 조사는 대기 중에서 수행하였다.

**러빙 처리.** 러빙 처리는 합성 벨벳 천을 이용하여 PVCN-F가 코팅된 기판 위에 균일한 방향으로 균일한 힘을 주어 5회 문질러서 처리하였다.

**액정 셀 제작.** 무처리, 러빙, UV 조사 및 PUV 조사 과정을 거친 PVCN-F 배향막에 의한 액정의 배향성을 확인하기 위하여 액정 셀들을 제작하였다. 여러 개의 1.5×1.5 cm ITO 유리판에 1.0 wt% PVCN-F 용액을 3000 rpm으로 스핀코팅을 한 후 무처리, 러빙 처리와 UV 조사와 PUV 조사를 한 액정 셀들을 각각 제작하였다. 러빙 처리와 PUV가 조사된 ITO 유리판은 antiparallel한 방향으로 셀을 조합하였으며 5 μm 봉상형 유리 섬유를 spacer로 사용하였다. 이렇게 처리된 액정 셀은 등방성 모세관 현상을 이용하여 액정 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB, Merck)을 30 °C에서 주입하고 5분 경화 에폭시 수지로 완전 밀봉하였다. 에폭시 수지가 경화된 후에 5CB의 균일한 배향을 유도하기 위해 90 °C에서 30분 동안 열을 가한 후 대기 중에서 천천히 냉각하여 액정의 배향 방향을 편광 현미경 및 편광 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 관찰하였다.

## 결과 및 토론

광화학 반응은 자외선 복사 스펙트럼과 PVCN-F 흡수 스펙트럼 간의 중첩에 의존하며, PVCN-F의 강한 흡수는 PVCN-F 분자로 복사 광선의 에너지가 효과적으로 전달됨을 의미한다. 따라서 UV의 다양한 조사 시간에 따른 PVCN-F의 UV 흡수 스펙트럼의 변화를 조사하였다.

UV 조사시간에 따른 PVCN-F의 UV/Vis 스펙트럼을 나타낸 Figure 2에서 보면 조사시간 증가에 따라 275 nm의 흡수피크가 점점 감소하는 것으로 나타나 있다. Cinnamoyl group의 흡수피크인 275 nm 피크의 세기가 광조사 시간에 따라 감소하는 것은 cinnamoyl group의 conjugation이 끊어져서 전자들이 들뜬상태로의 전이에 더 큰 에너지가 필요하게 되어 피크가 단파장 방향으로 shift 하였기 때

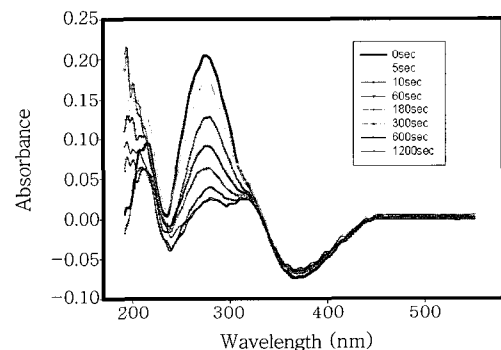


Figure 2. The UV/Vis spectra change with UV irradiation time. Absorption spectra of PVCN-F film irradiated with non-polarized UV light.

문으로 판단된다.<sup>2,4</sup>

Figure 2의 UV 조사시간에 따른 275 nm 피크의 세기 변화를 자세히 관찰하기 위하여 UV 조사시간에 따른 cinnamoyl group의 흡수 피크 세기를 측정하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면 UV 조사 초기에 아주 급격한 흡수피크의 세기 감소가 나타났으나 600초 이상의 UV 조사에서는 흡수피크의 세기 변화가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

UV 조사에 따른 PVCN-F의 cinnamoyl group이 어떤 반응을 일으키는지 알아보기 위하여 UV 조사시간에 따른 PVCN-F의 FT-IR 스펙트럼들의 특정 피크들의 흡수 세기 변화를 측정하였다. 또한 Table 1에 PVCN-F의 FT-IR 스펙트럼의 특정 피크들에 배정된 값들을 나타내었다.

Figure 4에 비편광 상태의 UV의 조사시간을 증가시킴에 따라 측정한 FT-IR 스펙트럼들을 나타내었다.

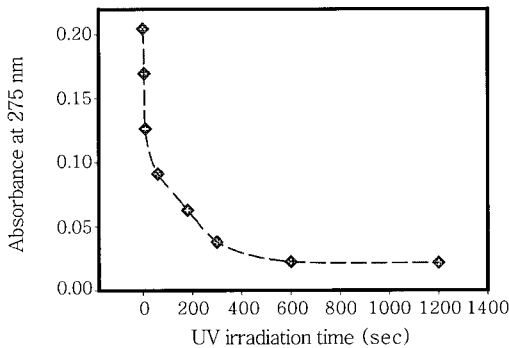


Figure 3. Absorbance of cinnamoyl group peak change at 275 nm with UV irradiation time.

Table 1. FT-IR Peak Assignment of PVCN-F<sup>5</sup>

Material	Peak (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
PVCN-F	1734	nonconjugated C=O stretching vibration
	1712	conjugated C=O stretching vibration
	1638	vinylene C=C stretching vibration
	1600	benzene ring (C=C) vibration
	1509	benzene ring (C=C) vibration
	981	Trans-vinylene C-H deformation
	887	cis-vinylene C-H deformation

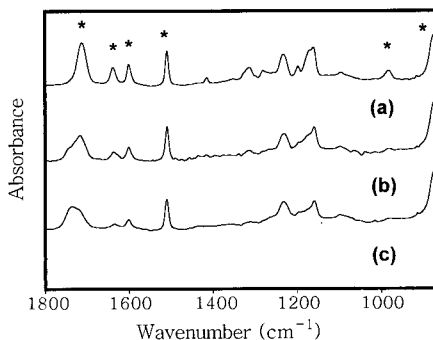


Figure 4. FT-IR spectra of non-polarized UV irradiated PVCN-F films with different irradiation time. (a) 0 sec, (b) 30 sec, and (c) 150 sec.

Figure 4에서 보면 UV를 조사하기 전인 (a)로부터 (c)의 150초 까지 UV 조사시간을 증가함에 따라 1712 cm<sup>-1</sup> C=O band 피크들은 1734 cm<sup>-1</sup>로 이동하고 1638 cm<sup>-1</sup> vinylene C=C 피크나 981 cm<sup>-1</sup> trans-vinylene의 피크는 크기가 감소하는 모습을 확인할 수 있었다.

이러한 변화는 cinnamoyl group의 C=C 기들이 cycloaddition 반응을 일으키기 때문이라고 생각된다. UV 조사 전의 Figure 4(a)에서는 cinnamoyl group에 포함된 C=O와 C=C 결합의 피크가 1712 cm<sup>-1</sup>와 1638 cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타나는데 150초 UV가 조사된 Figure 4(c)에서 보면 1712 cm<sup>-1</sup>의 피크 세기는 크게 줄어들고 1734 cm<sup>-1</sup>에 새로운 피크가 나타나는 것이 보여진다. 이러한 변화는 cinnamoyl group의 C=C 결합이 cycloaddition 반응으로 인하여 C-C 단일결합이 생성되어 C=O group과의 conjugation이 깨어지기 때문에 C=O 흡수 피크가 에너지가 더 높은 1734 cm<sup>-1</sup>로 옮겨지기 때문이다. 또한 1638 cm<sup>-1</sup> vinylene C=C 피크는 UV 조사에 따른 cycloaddition 반응에 의해 단일결합이 되므로 피크의 크기가 줄어들고 또한 981 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 trans C-H 피크도 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 광반응의 일종인 trans-cis 이성화 반응에 의한 cis 피크의 vinylene C-H는 887 cm<sup>-1</sup>에서 거의 나타나지 않았다.

이러한 변화를 더 자세히 알아보기 위해서 Figure 5에서 120초 동안 UV 조사된 스펙트럼 Figure 5(a)로부터 UV 조사전의 스펙트럼 Figure 5(b)를 감산한 스펙트럼을 Figure 5(c)에서 나타내었다. Figure 5(c)에서 보면 1712 cm<sup>-1</sup> C=O band의 피크 크기가 감소하면서 1734 cm<sup>-1</sup>로 이동한 것을 확실히 알 수 있고, 나머지 피크들은 UV조사에 따라서 피크의 크기가 감소한다는 사실을 알 수 있다.

UV 조사시간에 따른 C=O 피크의 위치 및 크기 변화를 관찰하기 위하여 UV 조사시간대 C=O 피크의 플롯을 curve-fitting하여 각 피크 면적의 변화를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보면 1717 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 conjugated C=O 피크 면적은 UV 조사 초기에 급격하게 감소하다가 점점 변화속도가 느려지고 1741 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 non-conjugated C=O 피크 면적은 UV 조사 초기에는 급격하게 증가하다가 점점 증가속도가 느려지는 것을 확인할 수 있었다. UV를 300초 조사한 후에도 conjugated C=O 피크의 38%

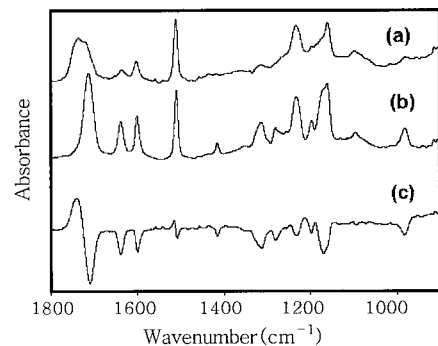


Figure 5. FT-IR spectra of non-polarized UV irradiated PVCN-F films. (a) 120 sec irradiation, (b) 0 sec irradiation time, and (c) difference spectrum = spectrum (a) - spectrum (b).

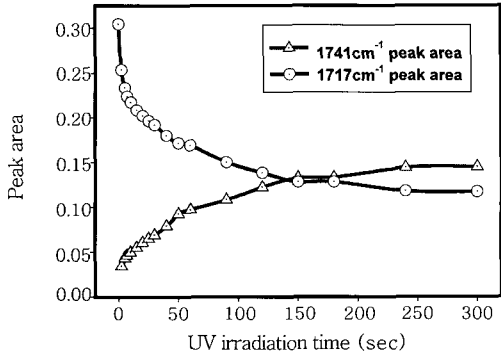


Figure 6. C=O peak area change with UV irradiation time.

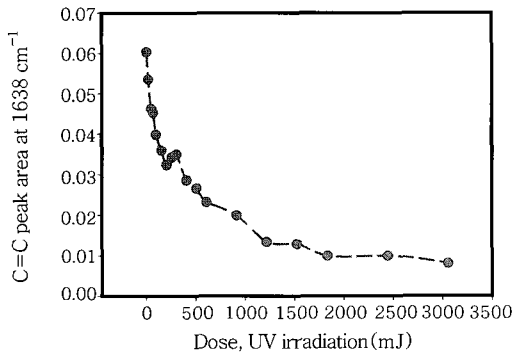


Figure 7. C=C peak area change with UV irradiation time.

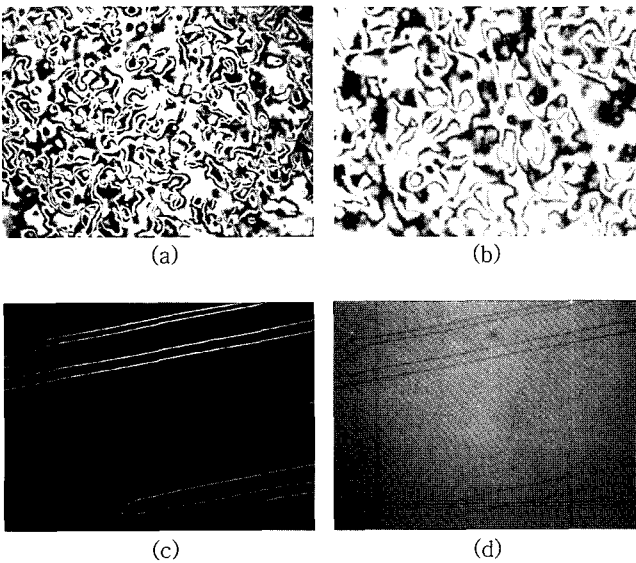


Figure 8. Polarized photomicrographs of the PUV irradiated ITO glass LC cell. (a) non-irradiated LC cell, (b) non-polarized UV irradiated LC cell, (c) 690 sec PUV irradiation, polarizer perpendicular, and (d) 690 sec PUV irradiation, polarizer parallel.

정도는 남아있음을 확인하였다.

Figure 7은 UV를 조사함에 따라 1638 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 vinylene C=C 피크의 면적 변화를 나타낸 그래프이다. Figure 7에서 보던 UV 조사량 500 mJ까지는 C=C 피크의 면적이 급격하게 감

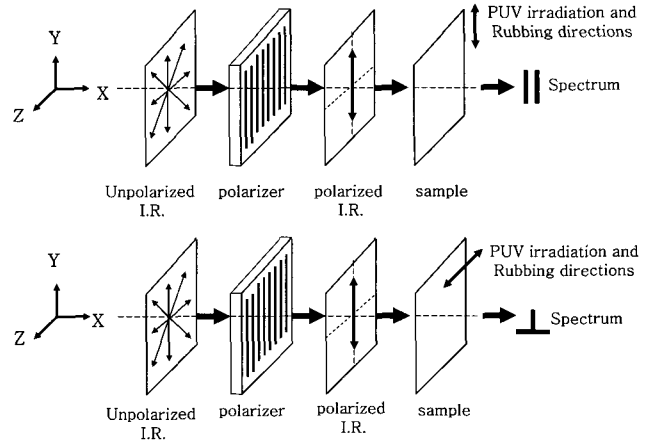


Figure 9. Schematic diagrams for polarized FT-IR measurements.

소하다가 그 이후에는 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 조사량 500 mJ까지는 cinnamoyl group의 C=C group의 cycloaddition 반응이 급격하게 진행되지만 이후로는 완만해 졌으며 UV 3000 mJ을 조사하더라도 vinylene C=C 피크 면적의 13% 정도는 남아있음을 확인하였다.

PVCN-F 배향막의 처리가 액정 texture에 미치는 영향을 연구하기 위하여 무처리 PVCN-F, 690초 UV 조사된 PVCN-F, 690초 PUV 조사된 PVCN-F 액정 셀을 각각 제조하였다. 액정을 주입한 후에, 교차 편광 광학 현미경을 사용하여 액정의 texture 상태를 관찰하였다. Figure 8은 교차 편광 광학 현미경에서 찍은 액정 셀의 사진들이다. Figure 8(a)는 아무 처리하지 않은 PVCN-F를 사용하여 제조한 액정 셀이므로 5CB의 전형적인 schlieren texture 상태가 나타났고 Figure 8(b)의 비편광 자외선을 조사한 PVCN-F 배향막의 경우에도 schlieren texture가 나타났다.<sup>6</sup> 반면에 Figure 8(c)와 Figure 8(d)에서와 같이 PUV가 조사된 PVCN-F 액정 셀의 경우에는 5CB 액정 분자들이 고분자 배향막에 의하여 한 방향으로 배향이 되어 있으며, 5CB의 배향 방향이 현미경의 수직인 두 편광판 중 하나의 방향과 일치하기 때문에 빛이 통과하지 못하여 어둡게 나타나 있다. 따라서, PUV가 조사된 PVCN-F 배향막을 사용하여 제조한 액정 셀의 경우에 액정의 균일한 배향성을 보여주고 있다. 이는 액정 분자들의 배향 방향이 PUV 조사 방향에 대해 평행 혹은 수직이라는 것을 나타낸다.

이러한 액정 셀에서의 액정의 배향방향을 정확히 측정하기 위하여, 편광 FT-IR법을 이용하여 편광화되어 방사되는 적외선의 방향에 따른 흡수세기의 변화를 측정하여 각각의 구성 성분이나 상(phase)의 배향성에 대한 정보를 알아내는 이색성 측정법(dichroism technique)을 사용하였다.<sup>7-9</sup>

식 (1)은 FT-IR 이색성 측정법의 기본 개념으로서, IR 흡수피크의 세기는 극성기의 전이 모멘트 vector에 대한 IR 빔의 electric vector의 각도에 의존하고 있음을 나타낸다.

$$I = C \times (E \cdot M)^2 = C \times (E \cdot M \cdot \cos\theta)^2 \quad (1)$$

$C$ =비례상수

$E$ =IR 빔의 electric vector

$M$ =진동 모드의 전이 모멘트 vector

$\theta$  = 두 vector 사이의 각

IR 흡수피크의 세기는 편광 적외선의 electric vector와 작용기들의 진동 모드의 전이 모멘트 vector 및 두 vector 사이의 각도  $\theta$ 의  $\cos\theta$ 의 값을 곱한 값의 자승에 비례하여 변화함을 나타낸다. 따라서 작용기의 분자 축에 대한 전이 모멘트 vector 방향과 편광 적외선을 이용하여 측정된 스펙트럼의 상대적인 IR 흡수피크 세기 차이를 통하여, 실제 작용기가 포함된 분자들의 배향 방향을 확인할 수 있다.<sup>10</sup> 특히 본 연구에서는 PUV 및 러빙 처리에 따른 액정의 배향성을 연구하는데 Figure 9에서와 같이 편광 적외선 분광법을 이용해 편광화된 적외선 광원과 PUV 편광 방향 혹은 러빙 방향이 평행인 경우( $\parallel$  spectrum)와 수직인 경우( $\perp$  spectrum)에 대해 5CB 액정의  $-C\equiv N$  피크 면적 변화를 측정하는 이색성 측정법을 사용하였다.<sup>2,3</sup>

배향막 처리에 따른 5CB 액정의 배향 방향을 조사하기 위하여, PUV 및 러빙 처리를 한 배향막을 가지는 액정 셀에 대하여 편광 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 보통 액정 셀에 대한 액정 배향을 관찰하기 위해서는 methylene violet 혹은 disperse blue 등과 같은 이색성 염료를 액정에 용해시켜 액정 셀을 제조한 후 UV/Vis를 이용하여 이색성 염료의 배향을 관찰함으로써 액정의 배향을 유추하였다.<sup>2,11</sup>

본 연구에서는 이색성 염료를 사용하지 않고 5CB에 붙어 있는  $-C\equiv N$  그룹을 이용하여 편광 FT-IR로 액정의 배향을 측정하였다.  $-C\equiv N$  group의 신축운동 방향은 액정분자의 장축 방향과 완전하게 평행을 이루고 있으므로 편광 FT-IR 측정을 수행하여 LC 셀 내에서의 액정의 배향 방향에 대한 정보를 얻을 수 있다.<sup>12,13</sup> Table 2에 5CB의 FT-IR 스펙트럼 특정 피크들의 위치 및 극성 방향을 요약하여 나타내었다.

Figure 10에 690초 PUV 조사된 PVCN-F를 재료로 사용한 ITO 유리 액정 셀의 PUV 편광 방향에 대하여 IR 편광 방향이 수직인 스펙트럼과 평행인 스펙트럼을 각각 나타내었다. Figure 10(c) 스펙트럼은 Figure 10(b)의 편광 방향과 수직인 스펙트럼에서 Figure 10(a)의 편광 방향과 수평인 스펙트럼을 감산한 스펙트럼을 나타내고 있으며 PUV 조사 방향이 IR 편광 방향에 수직일 때  $-C\equiv N$  신축 진동이 훨씬 큰 이색성을 보인다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 조사된 PUV의 편광 방향과 수직 방향으로 5CB 액정 분자들이 배열하였기 때문이다.

PUV 조사와 러빙의 차이에 따른 PVCN-F 배향막의 액정분자들의 배향성을 비교하기 위하여, 러빙 처리된 PVCN-F 배향막으로 제

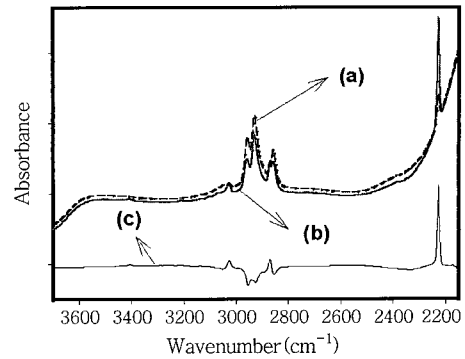


Figure 10. FT-IR spectra of ITO glass LC cell with 690 sec PUV irradiated PVCN-F alignment layer. (a) PUV  $\perp$  FT-IR, (b) PUV  $\parallel$  FT-IR, and (c) difference spectrum of (b) - (a).

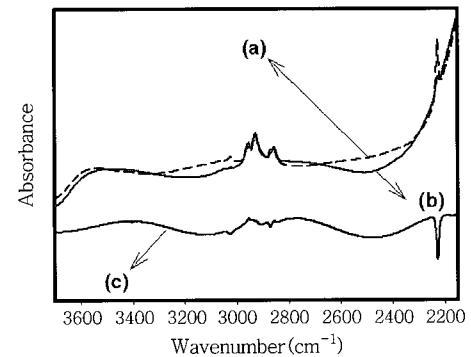


Figure 11. FT-IR spectra of ITO glass LC cell with 5 times rubbed PVCN-F alignment layer. (a) PUV  $\parallel$  FT-IR, (b) PUV  $\perp$  FT-IR, and (c) difference spectrum of (b) - (a).

조된 액정 셀의 편광 FT-IR 스펙트럼도 측정하였다. Figure 11은 러빙 처리된 5CB 액정의 편광 FT-IR 스펙트럼들을 나타내었다. 러빙 방향과 수직인 방향의 스펙트럼인 Figure 11(b)에서 러빙 방향과 수평인 방향의 스펙트럼 Figure 11(a)를 감산한 스펙트럼 Figure 11(c)에서는  $-C\equiv N$  피크가 음의 값을 나타낸다. PUV가 조사된 PVCN-F 배향막의 액정 셀과는 스펙트럼의 피크치가 반대되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

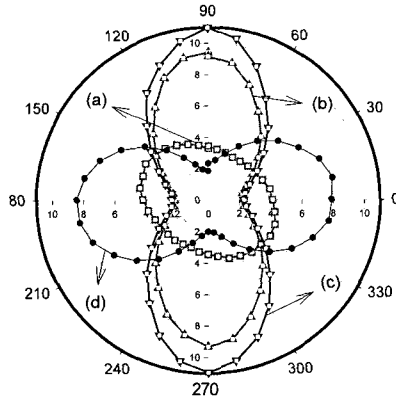
이러한 결과는 러빙 처리된 PVCN-F를 배향막으로 사용한 경우에는 5CB 액정 분자들이 러빙 방향에 따라 평행하게 배향되었음을 나타낸다.<sup>10</sup> 또한 PVCN-F의 PUV 조사와 러빙 처리에 따른 배향막 내의 액정분자들의 배향 방향을 각도에 따라 세밀히 확인하기 위해 PVCN-F 필름을 배향막으로 가진 액정 셀을 편광 IR beam 방향에 대하여 10°씩 돌려가면서 스펙트럼을 측정하여, 2242-2213  $cm^{-1}$ 에서 나타나는  $-C\equiv N$  피크의 면적 변화를 시료의 회전각에 따라 Figure 12에 나타내었다.

Figure 12(a)에서 보면 아무처리도 하지 않은 배향막의 경우에는  $-C\equiv N$  피크 면적 변화는 각도에 관계없이 거의 원으로 표시되지만 Figure 12(b) 및 Figure 12(c)를 보면 PUV에 노광된 액정 셀의  $-C\equiv N$  피크는 편광 방향과 수직인 방향으로 긴 타원을 그리는 이방성을 나타냈다. 이는 아무런 처리도 하지 않은 PVCN-F 배향막의 경우에는 5CB가 일정한 방향 없이 불규칙하게 배향되어 있으나 PUV

Table 2. FT-IR Peak Assignments of 5CB

Material	Peak( $cm^{-1}$ )	Polarization	Assignment
5CB	2955	$\parallel^a$	asymmetric stretching mode of $CH_3$
	2928	$\perp^b$	asymmetric stretching mode of $CH_2$
	2870	$\parallel$	symmetric stretching mode of $CH_3$
	2857	$\perp$	symmetric stretching mode of $CH_2$
	2226	$\parallel$	stretching mode of $C\equiv N$

<sup>a</sup>  $\parallel$  Denotes parallel transition moment tendency. <sup>b</sup>  $\perp$  Denotes perpendicular transition moment tendency.



**Figure 12.** Orientation of LCs in the cells. (a) without any treatment, (b) 56 sec PUV irradiation, (c) 86 sec PUV irradiation, and (d) 5 times rubbing.

를 조사하게 되면 PUV에 수평한 방향의 cinnamoyl group들의 선택적인 cycloaddition 반응 때문에 PUV의 편광 방향에 수직인 방향으로 5CB 액정분자들이 배열하게 되어 피크세기가  $90^\circ$  방향으로 크게 나타나는 것이다. 한편 Figure 12(d)의 러빙 처리된 액정 셀의  $-C\equiv N$  피크의 변화를 보면 러빙 처리된 방향에 평행하게 5CB분자들이 배열되는 것을 나타내고 있다.

## 결 론

PVCN-F에 대해 UV 및 PUV 조사에 따른 액정의 배향 메커니즘을 연구하기 위해 PVCN-F 필름에 대한 UV 조사 전후의 변화를 UV/Vis 및 편광 FT-IR을 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. UV가 조사됨에 따라 PVCN-F의 cinnamoyl group들의 cycloaddition 반응으로 인해  $1638\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 vinylene  $-C=C-$  FT-IR 스펙트럼 피크 면적은 감소했고,  $1712\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 conjugated  $C=O$  피크가 nonconjugated  $C=O$  피크인  $1734\text{ cm}^{-1}$ 로 이동함을 확인하였다. 그러나 trans-cis 이성질화 반응에 의한  $981\text{ cm}^{-1}$ 의 trans vinylene C-H 피크는 감소하지만  $887\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 cis vinylene C-H 피크는 거의 증가하지 않았다. 이는 UV 조사에 따라 cinnamoyl group의  $-C=C-$  결합들의 cycloaddition이 trans-cis 이성질화 반응보다 우선적으로 일어남을 증명한다. 또, PUV가 조사된 PVCN-F를 배향막으로 가지는 액정

셀과 러빙으로 제조된 액정 셀을 제작하여 편광 IR beam의 방향에 대하여  $10^\circ$ 씩 돌려가며 스펙트럼을 얻었다. 아무 처리도 하지 않은 PVCN-F 배향막을 사용한 경우에는  $-C\equiv N$  피크의 면적이 거의 원으로 표시가 되었지만 PUV에 노광된 PVCN-F 배향막을 사용한 경우에는 편광 방향과 수직으로 긴 타원을 그린다든 것을 알 수 있었다. 러빙된 PVCN-F를 배향막으로 사용한 액정 셀은 러빙 방향에 평행으로 액정분자들이 배향함을 알 수 있었다. 따라서, 편광 FT-IR 이색성 기술을 사용하면 액정 셀의 제조시에 액정에 이색성 염료를 용해시켜 UV/Vis로 액정 배향 방향을 측정하는 종래의 방법을 대신할 수 있음을 알 수 있었다.

**감사의 글 :** 이 논문은 2005년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. F01-2005-000-10054-0).

## 참 고 문 헌

1. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Inc, New York, p.35 (1999).
2. J. C. Lim, S. H. Choi, W. Kim, S. S. Kim, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **29**, 413 (2005).
3. W. S. Park, *et al.*, US Patent 5538823 (1996).
4. B. H. Lee, S. K. Ham, J. C. Lim, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **21**, 1059 (1997).
5. B. Chae, S. W. Lee, M. Ree, Y. M. Jung, and S. B. Kim, *Langmuir*, **19**, 687 (2003).
6. D. Demus and L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, New York, p. 32 (1978).
7. K. Sakamoto, R. Arafune, N. Ito, S. Ushioda, Y. Suzuki, and S. Morokawa, *J. Appl. Phys.*, **100**, 124 (1996).
8. E. H. Gómez, F. N. Barrera, and J. L. Neira, *Biophys. Chem.*, **115**, 229 (2005).
9. H. M. Farrell, J. E. D. Wickham, J. J. Unruh, P. X. Qi, and P. D. Hoagland, *Food Hydrocolloids*, **15**, 341 (2001).
10. I. H. Kim, W. S. Kim, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **26**, 431 (2002).
11. N. Kawatsuki, H. Takatsuka, Y. Kawakami, and T. Yamamoto, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 429 (1999).
12. S. Wu, *Applied Optics*, **26**, 3434 (1987).
13. K. Ha and J. L. West, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **325**, 13 (1998).