

광반응성 작용기를 주사슬에 갖는 폴리아미드의 합성과 특성 분석 및 액정분자의 배향 특성

정은영 · 이태진 · 이승우[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부

(2011년 2월 7일 접수, 2011년 3월 18일 수정, 2011년 3월 24일 채택)

Synthesis and Characterization of Polyamide Having Photoreactive Group in the Backbone and its Liquid Crystal Aligning Property

Eun Young Jung, Tae Jin Lee, and Seung Woo Lee[†]

School of Display & Chemical Engineering, Yeungnam University

214-1 Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received February 7, 2011; Revised March 18, 2011; Accepted March 24, 2011)

초록: 고분자의 주사슬에 광반응을 할 수 있는 phenyldiacryloyl 그룹을 가지고, 결사슬에 액정분자와 비슷한 메조겐인 biphenyl을 에테르 결합을 통해서 도입된 가용성 광반응성 폴리아미드를 합성하였다. 합성된 폴리아미드 고분자는 0.65 dL/g의 대수점도를 가지며, 일반적인 코팅 방법으로 여러 기질의 표면에 잘 도포되는 성질을 보였다. 광반응성 폴리아미드 고분자의 화학 구조는 ¹H NMR과 Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy를 이용해서 확인하였다. 합성된 고분자의 유리전이온도는 150 °C까지 관측되지 않았으며, 열분해 온도는 280 °C로 관측되어, 열안정성이 높음을 확인하였다. 합성된 폴리아미드 고분자 박막을 비편광된 자외선을 노광시켜 노광하는 에너지에 따른 변화를 조사했을 때, 좋은 광반응성을 보였다. 광반응성 폴리아미드를 이용하여 선편광된 자외선을 노광하여 제작한 액정 셀 내에서, 액정분자들은 노광된 선편광 자외선의 electric vector 방향의 수직으로 배향되는 것이 관측되었으며, 이러한 현상은 선편광 자외선의 노광량에는 무관함을 보였다. 액정 셀 내에서 액정분자들의 pretilt angle은 선편광된 자외선의 노광량에 따라 약간의 차이를 보이며 0.2°에서 0.5° 사이의 값을 보였다.

Abstract: A soluble polyamide containing photosensitive 1,4-phenylenediacrylic acid (PDA) in main chain with biphenyl moiety was synthesized. The chemical structure of synthesized polyamide was investigated by means of ¹H NMR spectroscopy. The polymer was stable up to 280 °C and soluble in organic solvents, giving a good quality of thin films. The photoreaction of unpolarized UV irradiated films was investigated by means of UV-vis absorption spectroscopy and FTIR spectroscopy, and liquid crystals (LCs) alignment property was examined by exposing to linearly polarized UV light (LPUVL) of 260~380 nm. The polyamide in film has excellent photoreactivity to unpolarized UV light. Direction selective photoreaction of PDA moiety in the film was found to further induce nematic liquid-crystals to align along a perpendicular direction with respect to the electric vector of LPUVL, regardless of exposure energy of LPUVL. In addition, pretilt angle was measured by means of crystal rotation method. LPUVL-exposed polymer film induced the alignment of liquid-crystals (LC) with a pretilt angle of 0.2~0.5°.

Keywords: photo-reactive polyamide, liquid crystals, alignment layer, photo reactivity, pretilt angle.

서 론

1970년대 초에 cyanobiphenyl을 기반으로 하는 안정한 액정분자들의 개발과 이들 액정분자의 비틀린 네마틱장 효과(twisted nematic field effect)의 발견으로 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 전자 디스플레이로 관심을 끌기 시작하였으며, 이후에 많은 산업계 및 학계의 연구자들에 의해 많은 연구가 이루어지고 있다. 기본

적인 액정 디스플레이의 구조 및 동작 원리는, μm 두께의 액정분자 층이 두 개의 투명전극판 사이에 놓여, 두 전극판에 전압이 인가되면 액정분자의 배향이 변화하게 되고, 변화된 액정분자의 배향에 따라 편광된 빛이 투과하거나 차단됨으로써 디스플레이로서의 기능이 발휘된다.¹⁻⁴ 이때, 디스플레이로서의 성능을 발휘하기 위해 필요한 전기광학 효과를 얻기 위해서는 액정분자들이 특정 방향으로 배향을 해야 하며, 액정분자의 효율적인 배향을 위해서 표면을 특별하게 처리한 박막인 액정배향막이 필요하다. 액정배향막은 액정들의 texture의 발생을 방지함과 함께 단결정의 질서를 부여하고, 액정분자들의 규칙적인 응답을 할 수 있도록 제공

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leesw1212@yumail.ac.kr

하며, 또한 pretilt angle을 만드는 역할을 한다.

액정분자를 한쪽 방향으로 균일하게 배열하는 액정배향법으로는 고분자막의 표면 위를 천 등을 사용하여 일정한 방향으로 문질러서 고분자를 재배열시키는 러빙법이 LCD의 공업적인 생산에 가장 많이 사용되고 있으며, 이 방법은 배향처리가 간편하며 매우 안정된 배향이 실현되어 현재 주로 사용되고 있다.⁵⁻¹¹ 그러나 러빙법은 러빙용 천의 섬유질과 고분자막 표면이 직접적으로 접촉하기 때문에 이 과정에서 생기는 먼지나 오물에 의한 기판 표면의 오염 때문에 세척공정이 추가되며, 정전기를 발생시켜 LCD 소자의 표시품질을 저하시키는 직접적인 원인이 되고 있다. 따라서 최근 기계적인 러빙을 하지 않고 액정분자를 배열시키는 러빙 프리(rubbing free)법에 의한 액정배향 기술이 요구되고 있다. 그 중에서도 자외선 또는 편광 자외선을 이용한 광배향에 관한 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다.¹²⁻²² 광배향 방법은 물리적인 접촉이 요구되는 러빙 대신에 광을 이용하여 비접촉 방법으로 고분자 배향막의 표면을 개질할 수 있기 때문에 많은 관심을 받으며 연구가 진행되고 있으나, 고분자 배향막 재료의 제약성, 액정분자 배향의 안정성 및 열안정성, 그리고 노광방법 상의 문제점 등 때문에 LCD 제조 공정에 적용되지 못하고 있는 실정이다.

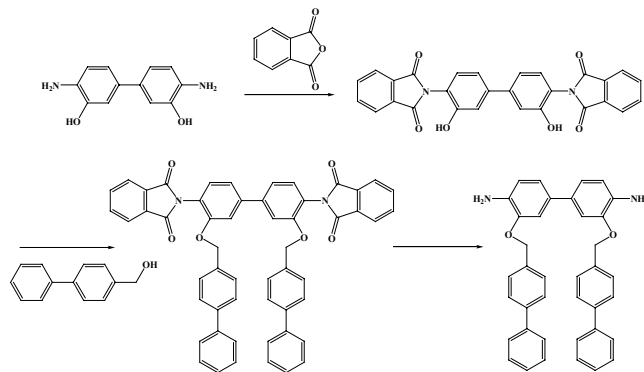
본 연구에서는 자외선에 의하여 액정분자의 배향을 유도할 수 있고, 광반응성을 높이기 위하여 현재 반도체 공정에 사용되고 있는 Hg lamp의 *i*-line (365 nm)에 해당하는 파장의 자외선에 광반응을 할 수 있는 광반응기를 가용성의 방향족계 폴리아미드의 주사슬에 도입하고, 결과지에 액정분자와의 상호작용을 향상시킬 수 있는 biphenyl기를 도입하여 광배향성 폴리아미드를 합성하였다. 합성된 광배향성 고분자의 광반응 특성을 비편광 자외선의 에너지를 달리하여 조사하여 관측하였으며, 선편광 자외선의 조사 에너지 변화에 따른 액정분자들의 광배향 특성을 연구하였다. 또한, 선편광 자외선에 의해 유도된 고분자 액정분자들의 pretilt angle을 측정하였다.

실 험

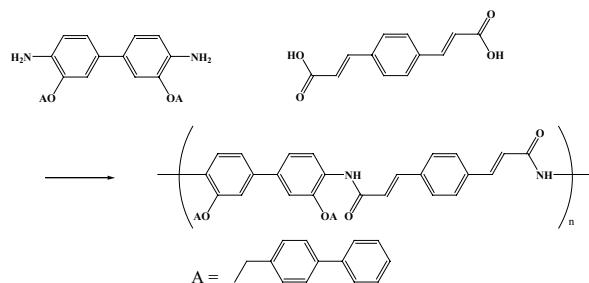
재료. 실험에 사용된 1,4-phenylenediacrylic acid, chlorobenzene 및 hexachloroethane, 4-biphenyl methanol, phthalic anhydride, diisopropyl diazocarbonylate (DIAD) 및 triphenyl phosphine (TPP)은 Aldrich chemical에서, 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB)는 Chriskev company에서 각각 구입하여 정제 없이 사용하였다. 반응 용매로 사용된 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), tetrahydrofuran (THF) 및 pyridine (Py) 등은 CaH₂와 교반한 후 증류하여 정제하여 사용하였다.

결가지를 가지는 디아민의 합성. Biphenyl 결가지를 가지는 새로운 디아민이 액정분자들의 pretilt angle에 미치는 영향을 실험하기 위하여 에테르(ether)로 연결되게 분자를 설계하였으며, 폴리아미드를 합성하기 위하여 작용기로 두 개의 아민을 갖는 디아민을 합성하였다.

에테르 연결을 갖는 새로운 디아민은 Scheme 1과 같은 경로를 통하여 합성하였다. 우선, 아민 그룹의 보호를 위하여 5.0 g (23.12 mmol)의 HAB와 7.535 g (50.87 mmol)의 phthalic anhydride를 NMP에 녹인 다음 촉매로 isoquinoline을 첨가하여 80 °C에서 한 시간을 반응한 후, 220 °C로 온도를 올려서 10시간동안 반응하였다. 반응을 끝낸 후 반응물을 상온으로 식힌 다음, 격렬히 교반되는 메탄올에 침전을 잡



Scheme 1. Synthetic routes for diamine monomer.



Scheme 2. Synthetic route for polyamide having biphenyl as a side chain.

아서 3,3'-dihydroxy-4,4'-diphthalimidobiphenyl (HBP)를 고체상태의 가루로 얻었다(¹H NMR (300 MHz, δ , DMSO-*d*₆): 7.17–7.22 (4H), 7.4 (2H), 7.9–8.0 (8H), 10.0 (2H)).

생성된 HBP에 결가지를 도입하기 위하여 HBP (9.8 g, 19.2 mmol), 4-biphenyl methanol (7.88 g, 42.24 mmol), triphenyl phosphine (11.078 g, 42.24 mmol) (mole ratio = 1 : 2.2 : 2.2)을 질소 분위기에서 NMP에 완전히 녹인 다음, NMP 용액에 8.3 mL (42.24 mmol)의 DIAD를 0 °C에서 한 시간에 걸쳐 서서히 첨가한 다음 상온에서 24 시간을 반응하여 biphenyl 그룹이 결가지로 도입된 3,3'-bis(4-biphenylmethoxy)-4,4'-diphthalimidobiphenyl을 합성하였다. (¹H NMR (300 MHz, δ , DMSO-*d*₆): 7.17–7.22 (4H), 7.4 (2H), 7.9–8.0 (8H), 10.0 (2H)).

합성된 3,3'-bis(4-biphenylmethoxy)-4,4'-diphthalimido biphenyl을 THF에 과량의 hydrazine monohydrate를 첨가하여 환류 조건으로 4시간 반응한 다음, 메탄올에 침전을 잡아서 에테르 결합을 가지며 biphenyl 그룹을 결가지로 가지는 3,3'-bis(4-biphenylmethoxy)-4,4'-diamino biphenyl (BPAB)를 얻었다. 생성된 BPAB는 chloroform/methanol에서 재결정하여 정제하였다.

결가지를 가지는 광반응성 폴리아미드의 합성. 결가지로 biphenyl을 가지며, 고분자의 주사슬에 광반응성 그룹을 갖는 폴리아미드를 합성하기 위하여 Scheme 2와 같이 질소 분위기에서 NMP/Py (v/v = 4/1) 혼합 용매에 1 eq의 1,4-phenylene diacrylic acid와 1 eq의 BPAB를 녹인 다음 촉매로 2 eq의 TPP를 가하여 상온에서 2시간 정도 교반하여 충분히 에이징시킨 후, 서서히 온도를 올려 120 °C에서 8시간동안 반응시켰다. 생성물은 상온으로 식힌 후 과량의 메탄올에 침전시키고, 뜨거운 메탄올을 이용하여 여러 번 세척하여 고체상의 광반응성 폴리아미

드를 합성하였다. 생성된 광반응성 폴리아미드는 100 °C에서 24시간 건조하였다.

측정. 합성된 폴리아미드의 화학 구조를 분석하기 위하여, ^1H NMR은 300 MHz의 Bruker DPX 300을 사용했으며, FTIR은 BIO-RAD Excalibur Series를 이용하였다. 합성 물질의 열적 성질 분석을 위하여 thermogravimetric analyzer (TGA) 및 differential scanning calorimeter (DSC)를 사용하였으며, 질소 존재 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고, Perkin Elmer사의 TGA 7(thermogravimetric analyzer 7)과 DSC 7(differential scanning calorimeter 7)를 각각 사용하였다. 합성된 고분자의 점도는 폴리아미드를 0.200 g/dL의 농도로 DMAc 용액을 제조 후, 25 °C에서 대수점도(inherent viscosity)를 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

합성된 폴리아미드는 액정셀의 제작, 광반응성 및 구조 분석을 위하여 NMP에 녹여 2 wt% 용액으로 만든 후 유리기판, 석영기판과 실리콘 기판에 회전 도포법을 이용하여 코팅한 후, 질소 분위기의 80 °C에서 30분동안 가열한 후, 진공 오븐을 이용하여 120 °C에서 24시간동안 감압 건조하였다.

유리기판 위에 코팅된 고분자 박막들은 260~380 nm의 범위에 있는 자외선(Altech, model ALHg-1000)을 이용하여 광조사를 하였다. 본 실험에서는 광배향에 의한 선경사각 구현을 위하여, 서로 다른 에너지의 선편광된 자외선을 자외선의 진행면과 고분자 박막면이 이루는 각도를 45°로 하여 노광시켰다. 선편광된 자외선으로 처리된 두 장의 고분자 박막이 도포된 유리기판을 이용하여 일정한 간격 사이에 액정분자들을 주입하고 밀봉하는 방법으로 액정 셀 시편을 제작하였다. 이때, 액정 물질로는 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile(5CB)를 사용하였으며, 두 장의 고분자 박막이 도포된 유리 시편의 간격을 조절하기 위하여 60 µm의 PET 필름을 두 장의 유리기판 사이에 위치시켰다.

시편 내에서 액정배향 방향을 알아보기 위하여 선편광된 He-Ne 레이저의 absorbance를 시편을 회전시키는 각도의 함수로 측정하였다. 이 실험을 위하여 액정 시편을 제작할 때 액정물질에 1%의 안트라퀴논계의 dichroic dye(Aldrich사의 Disperse Blue 1, $\lambda_{\text{max}}=607$ nm)를 녹여서 같이 주입하였다. 선경사각은 결정회전법에 의하여 측정하였다.⁷⁻⁹

결과 및 토론

합성. Biphenyl 그룹이 도입된 다이민 단량체는 Mitsunobu 반응을 이용하여 도입하였으며, 반응 중 보호기로 도입된 phthalimido 그룹은 hydrazine monohydrate를 이용한 수화반응을 통해서 제거하였다. 합성된 다이민 단량체의 ^1H NMR 스펙트럼은 Figure 1과 같이 측정되었으며, 4.8 ppm 근처에서 아민에 의해서 나타나는 특징적인 피크가 관측되었으며, 5.2 ppm에서 결가지로 도입된 biphenyl methyl 그룹에 의해서 관측되는 특징적인 피크를 보였다. 아울러, 방향족 고리에서 관찰되는 피크들이 6.6~7.8 ppm 사이에서 나타났으며, 이들의 면적비가 잘 일치되는 것을 확인하였다.

광반응성을 갖는 폴리아미드는 합성된 BPAB와 1,4-phenylene-diacrylic acid를 이용하여, TPP와 피리딘을 이용하여 120 °C에서 합성하였다. 이러한 합성 방법은 TPP-activated 방법으로, 낮은 온도에서 높은 반응 속도와 반응 수율을 보이는 폴리아미드의 합성 방법이다. 합성

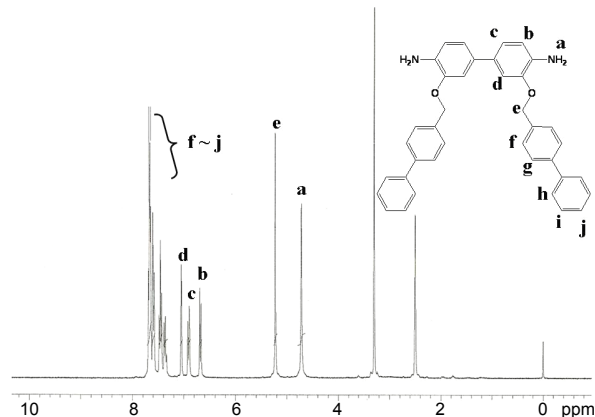


Figure 1. ^1H NMR spectrum of synthesized diamine having biphenyl as a side group (3,3'-bis(4-biphenylmethoxy)-4,4'-diaminobiphenyl) (BPAB).

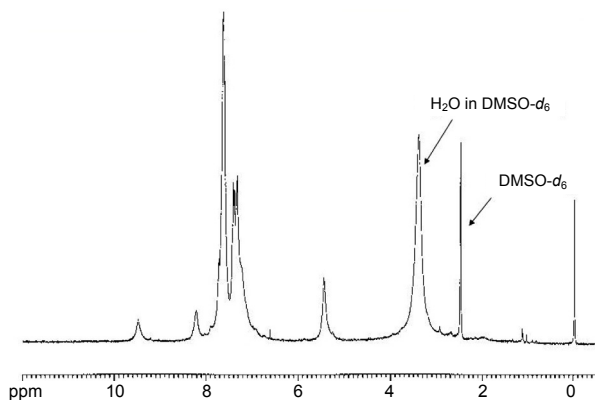


Figure 2. ^1H NMR spectrum of synthesized polyamide with photoreactive group in the main-chain and having biphenyl as a side group.

된 폴리아미드는 NMR 용매인 DMSO- d_6 에 용해성을 보여 DMSO- d_6 를 분석 용매로 이용하여 ^1H NMR을 측정하였다(Figure 2 참조). 측정된 ^1H NMR 스펙트럼에서 아민에 의해 나타나는 4.8 ppm의 피크는 사라지고, 카르복실산과 아민의 반응에 의해 생성된 아마이드(-NH-CO-) 결합의 특징적인 피크가 9.4 ppm과 8.2 ppm에서 나타남을 확인할 수 있었으며, 방향족 고리에서 관측되는 특징적인 피크가 8.0~6.8 ppm에서 관찰되었으며, 결가지로 도입된 biphenyl을 연결하는 메틸 그룹이 5.4 ppm에서 관측되는 것을 확인하였다. 추가적으로 고분자의 대수점도를 25 °C에서 DMAc 용액을 이용하여 측정한 결과 0.65 dL/g의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 높은 분자량의 폴리아미드가 합성되었다는 것을 의미한다.

합성된 폴리아미드는 DSC와 TGA를 이용하여 열특성을 평가하였다. DSC는 0 °C에서 150 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정했는데, 측정된 구간에서 유리전이 온도는 관찰되지 않았다. 열안정성을 측정하기 위하여 TGA를 상온에서 700 °C까지 측정했는데, 두 단계의 분해 현상을 보였다. 첫 번째 분해는 280 °C에서 시작되었으며, 두 번째 분해는 320 °C에서 시작되는 현상을 보였다. 이러한 현상은 첫 번째 열분해는 결가지에 의한 분해이며, 두 번째 분해는 폴리아미드 주사슬

의 분해에 의한 것으로 추정된다.

광반응성 폴리에스터의 광반응 특성. 합성된 광반응성 폴리아미드를 DMAc에 녹여 2 wt% 고분자 용액으로 만들어 석영판에 코팅한 다음 필름으로 만들어서 광반응성을 확인하였다. 비편광된 자외선을 조사하면서 측정된 광반응성 phenyldiacryloyl을 고분자의 주사슬에 가지는 폴리아미드의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. UV-vis 흡수 스펙트럼에서 폴리아미드는 371 nm에서 최대 흡수파장(λ_{max})을 보이는데, 371 nm에서 보이는 최대 흡수파장은 광반응성을 가지는 diacryloyl 그룹에 의하여 생성된 피크라 예상된다. 최대 흡수 파장에서의 흡수율은 비편광 자외선의 노광량이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 이러한 광반응 현상은 합성된 광반응 그룹을 갖는 폴리아미드의 광반응성이 우수함을 의미한다.^{1,19,20,23}

그리고 비편광된 자외선의 노광량이 증가함에 따라 371 nm의 최대 흡수 파장은 단파장 영역으로 조금씩 이동하는데, 이러한 결과는 광반응성 그룹인 diacryloyl 그룹이 광반응을 하면서 비편광화가 깨지면서 생기는 현상이라 추정된다. 비편광 자외선에 노출된 고분자 필름은 노광을 마친 후, 용매로 사용한 DMAc에 더 이상 용해성이 없었으며, 이러한 현상은 고분자 필름에서 광반응성 그룹의 반응이 광경화 반응(photo-crosslinking reaction)에 의한 결과로 추정된다.

합성된 폴리아미드는 비편광된 자외선에 노광되기 전·후의 FTIR을 측정하여 스펙트럼을 비교하였다. Figure 4에서 보는 것과 같이, 노광

하기 전의 폴리아미드의 적외선 분광 측정결과는 3420 cm^{-1} 영역에 N-H 신축진동과 3051 cm^{-1} 에 방향족 C-H의 신축진동, 방향족 고리의 신축흡수가 1560 cm^{-1} 과 1514 cm^{-1} 에, 그리고 1676 cm^{-1} 과 1602 cm^{-1} 의 아마이드 I과 아마이드 II에서 관찰되는 C=O 신축진동을 각각 보이고 있다. 이러한 결과는 합성된 고분자가 아마이드 결합을 가지면서, biphenyl 그룹을 갖고 있음을 의미한다. 아울러, 도입된 광반응기의 특징적인 흡수인 비닐렌(vinylene)에서 측정되는 C=C 신축 흡수가 1626 cm^{-1} 에서 관측되는 것을 확인할 수 있다.^{9,17,19,20}

비편광된 자외선에 노광된 적외선 분광분석 결과는 Figure 4의 안에 있는 그림과 같이 1626 cm^{-1} 에서 관측되는 비닐렌의 C=C 신축 흡수가 5.0 J/cm^2 의 노광 후, 많은 변화가 있음을 확인할 수 있다. 또한 아마이드 I과 아마이드 II에 의한 C=O 신축 흡수 피크 약간 이동하는 현상과 모양이 조금 변화하는 현상을 보이는데, 이러한 현상은 고분자 필름 내에서 비닐렌 그룹의 광반응에 의한 것으로 판단된다.^{17,19-21} 실제로 폴리아미드 필름 내에서 광반응이 일어나고 있으며, 이러한 결과는 UV-vis 스펙트럼의 측정 결과와 동일한 결과라 할 수 있다.

폴리아미드의 광배향 특성 및 액정의 Pretilt Angle. $260\sim 380\text{ nm}$ 의 범위에 있는 선편광된 자외선을 이용하여 유리판 위에 코팅된 폴리아미드 고분자 박막의 표면을 처리하였다. 선편광된 자외선의 노광량에 따른 액정의 배향 특성과 액정의 pretilt angle을 조사하기 위하여 서

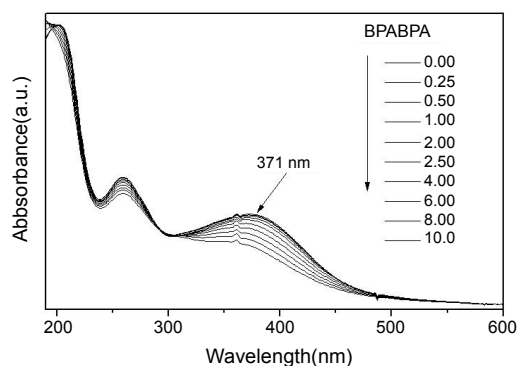


Figure 3. UV spectra measured from photosensitive polyamide films exposed to an unpolarized UV light ($260\sim 380\text{ nm}$) with varying exposure dose.

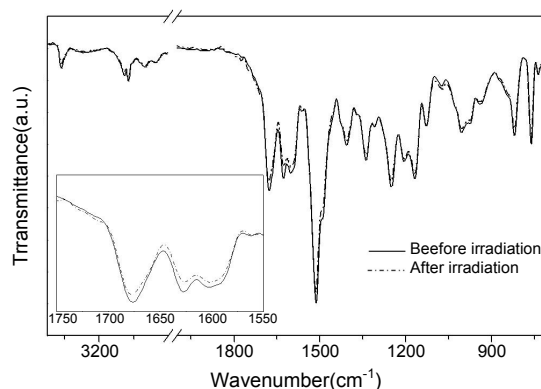


Figure 4. FTIR spectra measured from photosensitive polymer films exposed to an unpolarized UV light ($260\sim 380\text{ nm}$): line, before UV irradiation; dash and dot line, after UV irradiation at 5.0 J/cm^2 .

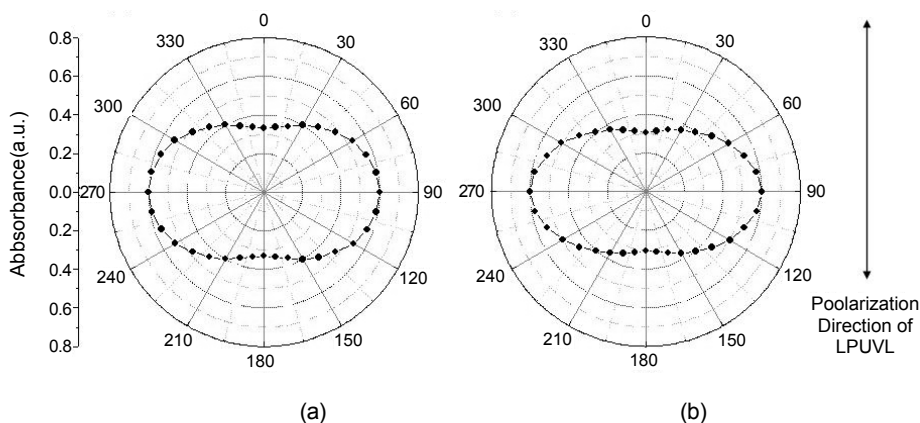


Figure 5. Polar diagram measured from LC cells fabricated with photosensitive polyamide films irradiated: (a) 0.5 J/cm^2 ; (b) 3.0 J/cm^2 .

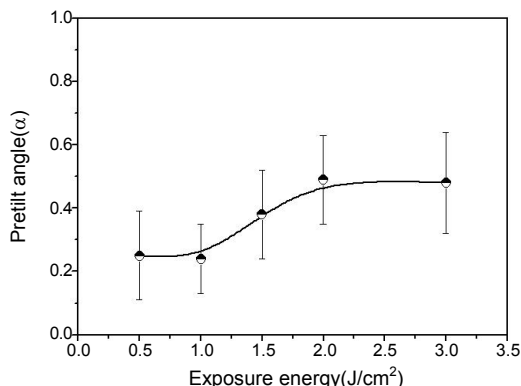


Figure 6. Pretilt angle variations of LCs measured in LC cells fabricated from photosensitive polyamide films exposed to a linearly polarized UV light (260~380 nm) with various exposure dose.

로 다른 에너지의 선편광된 자외선에 고분자의 박막 면이 이루는 각을 45°로 하여 노광하는 방법을 사용하였다.

Figure 5는 서로 다른 에너지의 선편광된 자외선에 의해 표면이 개질된 폴리이미드 필름의 박막을 이용하여 제작된 액정 셀 내에서 액정의 배향을 보여주는 극 흡수 다이아그램(polar absorbance diagram)이다. 그림에서 알 수 있듯이 노광하는 선편광된 자외선의 에너지와 상관없이 액정 셀 내에서 액정분자의 배향 방향은 노광된 선편광 자외선의 electric vector와 수직인 방향으로 배향됨을 알 수 있다. 이러한 액정의 배향은 폴리이미드 필름에서 선편광 자외선의 electric vector와 같은 방향으로 놓여 있는 광반응기들이 선편광된 자외선에 의하여 광반응을 일으키게 되고, 이로 인하여 고분자 사슬의 이방성이 선편광 자외선의 electric vector와 수직인 방향으로 생성되게 되고, 이러한 고분자 사슬의 이방성에 의하여 액정분자들과의 상호작용에 의하여 선편광된 자외선의 노광 방향과 수직인 방향으로 액정분자들이 배열되는 것으로 판단된다.¹⁷⁻²¹ 이러한 액정분자들의 배향은 선편광된 자외선의 노광 에너지가 증가하여도 아무런 영향을 주지 않음을 확인하였다.

선편광된 자외선의 노광량 변화에 따른 액정 pretilt angle을 측정하기 위하여 제작된 액정 셀들을 이용하여 결정 회전법을 이용하여 실험하였다. 합성된 폴리이미드 박막을 이용하여 측정된 액정의 pretilt angle의 결과를 Figure 6에 나타내었다. 박막에 노광된 선편광된 자외선의 에너지가 증가함에 따라 약간씩 증가되는 경향을 보이지만, 측정 상의 오차 범위를 포함하게 되면 노광량에 따라 약간의 차이는 있지만, 0.2도에서 크게는 0.5도의 값을 보임을 알 수 있었다. 이렇게 낮은 액정의 pretilt angle은 결과지로 도입된 biphenyl 그룹이 액정과 상호작용은 증가시킬 수 있지만, 에테르 결합으로 연결되어 있는 관계로 고분자 박막의 표면 방향으로 배열되어 있기 때문이라 추정된다. 노광된 에너지의 변화에 따른 pretilt angle의 작은 변화는 대형화 추세인 디스플레이 제조 공정에서 선편광 자외선의 노광량에 따른 불량을 최소화할 수 있으리라 판단된다.

결 론

본 연구에서는 고분자의 주사슬에 광반응을 할 수 있는 phenyldi-acryloyl 그룹을 가지고, 결사슬에 액정분자와 비슷한 메조겐인

biphenyl을 에테르 결합을 통해서 도입된 가용성 광반응성 폴리이미드를 합성하였다. 합성된 폴리이미드 고분자는 0.200 g/dL의 농도로 25 °C에서 Ubbelohde 점도계 이용하여 측정된 결과 0.65 dL/g의 대수점도를 나타내었다. 합성된 고분자를 ¹H NMR과 FTIR spectroscopy를 이용하여 분석한 결과 고분자의 주사슬에 광반응 그룹과 결과지로 biphenyl 그룹을 가지는 아미드 결합을 가지는 폴리이미드임을 확인하였으며, 300 °C까지 열안정성이 우수함을 관찰하였다.

합성된 폴리이미드 필름의 광반응성을 UV-vis 분광기와 FTIR 분광기를 이용하여 측정하였으며, 고분자 필름 내에서 실제로 광반응이 일어나는 것을 확인하였다. 합성된 폴리이미드를 액정배향막으로 하는 액정 셀 내에서 액정배향은 적용된 선편광 자외선의 노광량과 무관하게 노광된 선편광 자외선의 electric vector에 대하여 수직 방향으로 배향하였다. 그리고 이를 이용하여 제작한 액정 셀 내에서의 액정의 pretilt angle을 측정된 결과 선편광된 자외선의 노광량에 따라 0.2°에서 0.5°의 값을 가졌다. 이러한 결과는 합성된 결과지를 가지는 광반응성 폴리이미드가 실제 LCD 제작 공정에서 액정을 배향하는 배향막으로 사용될 수 있는 가능성을 보인다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업, 영남대학교 학술연구조성비, 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원 그린에너지 소재공정 고급트랙(No.2008NBLHME070), 그리고 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP) 에너지인력양성사업(No. 20104010 100580)의 지원을 받아 수행한 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2115 (1992).
2. M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
3. J. A. Castellano, *Liquid Crystal Display: Handbook of Display Technology*, Academic, San Diego, CA, Chap.8, p181-252 (1992).
4. W. C. O'Mara, *Liquid Crystal Flat Panel Display*, van Nostrand & Reinhold, New York, 1992.
5. D. S. Seo, S. Kobayashi, and M. Nishikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2392 (1992).
6. B. S. Ban and Y. B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3869 (1999).
7. E. S. Lee, P. Vetter, T. Miyahita, and T. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1339 (1993).
8. M. G. Samant, J. Stohr, H. R. Brown, T. P. Russell, J. M. Sands, and S. K. Kumar, *Macromolecules*, **29**, 8334 (1996).
9. S. W. Lee, S. J. Lee, S. G. Hahm, T. J. Lee, B. Lee, B. Chae, S. B. Kim, J. C. Jung, W. C. Zin, B. H. Sohn, and M. Ree, *Macromolecules*, **38**, 4331 (2005).
10. B. Chae, S. W. Lee, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, Y. M. Jung, J. C. Jung, K. H. Lee, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11911 (2003).
11. B. S. Ban, Y. N. Rim, and Y. B. Kim, *Liq. Cryst.*, **27**, 125

- (2000).
12. W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, **351**, 49 (1991).
 13. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
 14. M. O'Neill and S. M. Kelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, R67 (2000).
 15. M. Obi, S. Morino, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **11**, 656 (1996).
 16. P. O. Jackson, M. O'Neill, W. L. Duffy, P. Hindmarsh, S. M. Kelly, and G. Owen, *Chem. Mater.*, **13**, 694 (2001).
 17. B. Chae, S. W. Lee, Y. M. Jung, M. Ree, and S. B. Kim, *Langmuir*, **19**, 687 (2003).
 18. S. W. Lee, S. I. Kim, B. Lee, H. C. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Langmuir*, **19**, 10381 (2003).
 19. S. W. Lee and M. Ree, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1322 (2004).
 20. S. W. Lee, T. Chang, and M. Ree, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 941 (2001).
 21. S. W. Lee, S. I. Kim, B. Lee, W. Choi, B. Chae, S. B. Kim, and M. Ree, *Macromolecules*, **36**, 6527 (2003).
 22. M. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L457 (1999).
 23. K. Ichimura, Y. Akita, Y. H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).