

광분해성 고분자를 이용한 액정배향에서의 광조사 및 열처리 효과

이장주 · 이원호 · 신용일 · 백상현[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과

(2011년 6월 20일 접수, 2011년 8월 14일 수정, 2011년 10월 15일 채택)

Effects of UV Irradiation and Thermal Treatment of Photo-Degradable Polyimide Layer on LC Alignment

Jang-Ju Lee, Won-Ho Lee, Yong-Il Shin, and Sang-Hyon Paek[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1 Seocheon-Dong, Giheung-gu, Yongin 449-701, Korea

(Received June 20, 2011; Revised August 14, 2011; Accepted October 15, 2011)

초 록: 광분해성 CBDA-ODA 폴리이미드의 배향막에 대하여 선편광(LPUV) 조사와 이후의 열처리가 배향막, 액정 배향 그리고 LCD 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 조사하였다. 가장 우수한 액정 배향은 배향막의 이방성을 최대로 발생시키는 광조사 에너지보다 상당히(약 5~10배) 작은 양의 광조사에 의하여 유도되었다. 광조사에 이후에 이어지는 배향막에 대한 열처리는 광분해 반응에 의하여 배향막 표면에 형성된 저분자 부산물들을 효과적으로 제거함과 동시에 광조사된 배향막을 안정화시킴으로써 액정의 배향성과 LCD의 전기적 특성을 향상시키는 결과를 가져왔다.

Abstract: The effects of the linearly polarized UV (LPUV) irradiation and thermal treatment of a photo-degradable polyimide (CBDA-ODA) alignment layer (AL) on its AL properties, liquid crystal (LC) alignment, and LCD characteristics have been investigated. The best quality of LC photo-alignment have been induced by the LPUV-irradiation with much (about 5~10 times) less dosage than that generating the maximum anisotropy of the AL. A thermal treatment of the LPUV-irradiated AL has effectively removed the undesirable, low-M.W. fragments of the AL generated during the photo-decomposition and increased the stability of the AL, which has resulted in improvement of the LC alignment and the LCD property.

Keywords: linear polarized UV irradiation, polyimide, photo-degradation, liquid crystal alignment, thermal treatment

서 론

LCD(liquid crystal display)는 액정(LC:liquid crystal)의 광학적 특성을 전압인가를 통하여 조절하여 LC 셀의 투과도의 변화를 이용하는 디스플레이이다. 액정을 전기광학소자로 사용하기 위해서는 일정한 방향으로의 균일하고 안정된 액정배향이 필요하다.^{1,2} 이를 위하여 기판에 액정을 배향시킬 수 있는 배향처리를 하게 되는데 일반적으로 폴리이미드 고분자 배향막을 러빙법을 통하여 분자배향을 유도한다. 고분자 배향막은 기판과 액정사이에서 액정분자를 균일하게 배향시키는 역할을 하며, 이는 LCD의 표시 품질에 큰 영향을 미친다.³ 액정배향을 유도하는 고분자 배향막의 분자 유도 방법 중에 기존의 러빙법의 한계와 단점을 극복하는 방법으로 광배향을 많이 연구하고 있다. 특히 그

중에서 선편광된 광조사를 통한 광분해 반응을 이용하여 배향하는 광분해법은 광분해성 폴리이미드 배향막을 이용하여 선편광된 방향에 평행한 방향의 분자사슬들을 분해시켜 광조사 방향에 수직한 방향으로 분자의 정렬을 유도한다. 이에 따라 액정은 선편광된 방향과 수직한 방향으로 배향이 되는데,^{4,5,10,11} 선편광된 빛의 선택적 분해반응에 의한 고분자 배향막의 이방성과 고분자 배향막이 갖고 있는 안정성은 액정 배향에 미치는 요소 중 하나이다.⁶⁻¹¹

본 연구에서는 광분해성 고분자의 광조사에 따른 영향과 광조사 후 열처리에 따른 배향막 및 액정 배향성 그리고 LC 셀의 특성 변화를 조사하였다.

실 험

배향막 형성. 본 연구를 위해서 지방족 고리계 산이무수물인 1,2,3,4-cyclobutane-tetracarboxylic-dianhydride(CBDA)와 다이아민인 4,4'-oxydianiline(ODA)을 0 °C 이하의 질소

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

(N₂) 환경하에서 합성하여 폴리이미드(polyimide, PI)의 전구체인 폴리아미산(poly(amic acid), PAA)을 합성하였다. PAA를 ITO-glass 위에 3000 rpm에서 30초간 spin-coating을 한 후, 85 °C에서 10분 동안 건조후에 250 °C에서 30분 동안 열 이미드화를 통하여 CBDA-ODA PI를 만들었다. 두께는 60±3 nm로 맞추었다. Figure 1에 광분해성 고분자인 CBDA-ODA PI의 구조를 나타냈다.

광조사. 고분자 배향막의 광분해반응을 위하여 UV광의 조사를 위하여 노광기는 1 kw high pressure mercury lamp를 사용하였으며 선편광된 UV를 얻기 위해 10⁴:1의 extinction ratio를 갖는 Glan-Taylor polarizer를 사용하였다.

러빙. Yoshikawa 사의 rayon 천으로 PI 배향막을 다음과 같은 조건에서 1회 러빙하였다(러빙 조건: rubbing roller의 지름=10 cm, roller의 회전속도=500 rpm, pile impression=0.30 mm, 그리고 sample stage 속도=200 cm/min).

열처리. 광배향후 150, 200, 230 °C에서 각각 30분 동안 hot-plate에서 열처리하였다.

배향막 및 액정 셀의 제조. 각 조건에서 제작된 배향막을 가지는 두 장의 ITO 유리기관 중 하나의 기관 위에 4.75 μm의 구슬형 고분자 spacer를 습식 방법으로 산포하고 나머지 하나의 기관 위에는 UV 에폭시를 silk screen 방식으로 dispensing machine을 사용하여 인쇄하였다. 액정배향 특성을 측정하기 위한 셀의 경우 선편광이 서로 평행하게 합착하였으며, 전기 광학 특성을 측정하기 위한 셀의 경우 90°가 되도록 assembler를 사용하여 각 기관의 패턴 모양이 일치하도록 맞추었다. Merck사의 MLC-6628을 제작한 액정 셀에 주입한 후, 액정 주입구는 UV 실란트로 봉지하였다. 액정 주입에 따른 flow effect를 제거하고 액정배향의 균일성을 향상시키기 위하여 T_{NI}(nematic-isotropy transition temperature) 이상까지 올린 다음 5분 동안 열처리하였다.

표면분석. ITO 유리기관 위에 PAA를 spin coating하고 250 °C에서 경화한 배향막의 광배향 후 열처리에 따른 화학적 구조의 변화를 알아보기 위하여 X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 측정하였다. X-ray source로는 Al-Kα를 사용하였고, take-off angle은 시료 표면으로부터 45°로 고정하였다.

광학이방성 측정. 광조사에 유도되는 광배향막 분자들의 orientation/이방성을 기존에 광감성 물질들의 이방성 측정에 사용되었던 PEM(photoelastic modulator)을 이용하여 함께 조사하였다. 광학적 장치 구성은 Figure 2와 같으며 PEM은

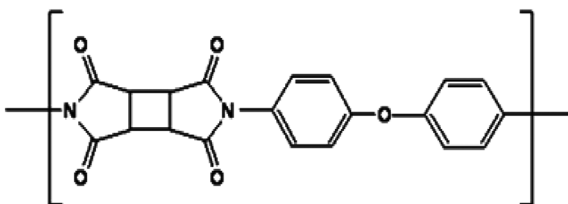


Figure 1. Chemical structure of CBDA-ODA PI.

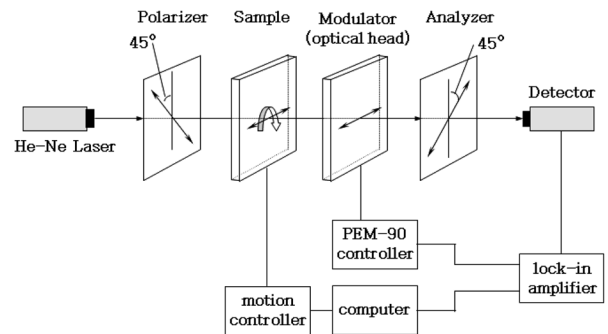


Figure 2. Schematic setup of a photoelastic modulator (PEM) system used for measurement of phase retardation.

문헌상으로 $\Delta n \sim 10^{-5}$ 까지 측정할 수 있는 매우 정밀한 장치로 편광 IR이나 XRD로 검출되지 않는 매우 작은 광학적 이방성(birefringence or phase retardation)의 절대값을 측정할 수 있는 장치이다. PEM으로 후처리에 따라 나타나는 배향막의 광학 이방성의 변화를 측정하였다.

액정배향 특성 분석. 배향막을 코팅한 KBr window 위에 2500 rpm에서 30초 동안 액정 용액을 spin coating하였다. 코팅시 propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA)에 녹인 액정 단량체 용액인 경우 꼭 유리 pipet을 사용하였다. LC242(BASF Company LTD.)는 spin coating 후 70 °C oven에서 10분 동안 drying한 후, 반응기 안의 60 °C hot plate 위에 놓고 UV 없는 상태에서 5분 동안 질소 purging을 한 다음 질소 하에서 10분 동안 UV (365 nm:2.8 mW/cm² [Black-Ray™, UVP])를 조사하여 액정 고분자 필름을 만들었다. Polarized IR을 통하여 액정 고분자 필름의 선편광된 빛에 대하여 수직 · 수평의 absorbance를 측정하여 order parameter를 계산하였다.

액정 셀의 전기 광학 특성 분석. 제작된 TN(twist nematic) 셀로 전압보전율(voltage holding ratio, VHR), 이온밀도(ion density)를 측정하여 액정 셀의 전기특성을 확인하였다.

전압보전율(Voltage Holding Ratio, VHR): 최적화된 광조사 조건에서 제작된 광배향 액정 셀과 러빙 배향용 고분자인 SE1691을 러빙공정을 통해 액정 셀을 제작하여 각 배향에 따른 VHR을 측정하였다. 액정 셀의 VHR은 Toyo사의 Model-6254 system을 사용하여 pulse width=64 μs, frequency=60 Hz, data voltage=5.0 V 조건하에서 상온에서 측정하였다.

이온밀도(Ion Density): 최적화된 광조사 조건에서 제작된 광배향 액정 셀에 액정 E7과 MLC-7022-100을 주입하여 이온밀도를 측정하였다. Toyo사의 Model-6254 system을 이용하여 frequency=0.1 Hz, data voltage=5.0 V 조건하에서 측정하였다.

결과 및 토론

광조사 에너지에 따른 광학적 이방성과 액정배향성의 관계. Table 1에 광분해성 폴리이미드인 CBDA-ODA의 선

Table 1. Optical Anisotropy of CBDA-ODA PI and the LC Order Parameter of LC242 Film for Various LPUV-irradiation Energies

Exposure energy (mJ/cm ²)	Retardation (nm)	Order parameter
141	0.17	0.47
705	0.76	0.53
1410	1.38	0.58
2820	1.96	0.55
5640	2.64	0.54
8460	2.70	0.54
12690	2.37	0.53

*Order parameter of rubbed CBDA-ODA PI : 0.62.

평광 조사에 따른 광학적 이방성과 액정 배향성을 정량적으로 나타냈다. CBDA-ODA PI의 광학적 이방성은 광조사 초반에는 급격히 증가하다가 8460 mJ/cm²의 광조사 에너지에서 최대 이방성을 나타내고 점점 감소하였다. 가장 좋은 액정 배향성은 CBDA-ODA PI의 이방성의 최고 값을 나타내는 광조사 에너지 보다 5~10배 정도 작은 에너지값인 1410 J/cm²에서 나타났다. 이러한 결과들은 기존의 우리의 연구결과와⁹ 동일한 경향성을 보였다.

광조사 후 열처리에 따른 광학적 이방성 변화. CBDA-ODA PI의 광조사에너지에 따른 광학적 이방성(Table 1, Figure 3 none 참조)과 각 광조사 에너지에서 광조사 후 각각 다른 온도에서의 열처리에 통해 CBDA-ODA PI 배향막의 광학적 이방성의 변화를 Figure 3에 나타냈다. 후 열처리에 따른 배향막의 광학적 이방성은 최대 광학적 이방성을 보이는 광조사 에너지보다 작은 에너지인 2820 mJ/cm²까지는 증가하다가 그 이상의 광조사 에너지에서는 감소하였다. 열처리 온도가 커질수록 최대 이방성이 나오는 광조사 에너지대는 점점 더 짧은 광조사 에너지대로 이동하고 이방성 증감폭도 크게 나타났다(Figure 3 참조).

CBDA-ODA PI 배향막은 광조사에 의한 분해반응에 의해서 저분자의 부산물이 생성되고 고분자의 안정성도 감소한다. 특히 광조사 에너지가 클수록 그 경향은 증가한다. 이렇게 광조사된 고분자 배향막은 후 열처리에 의해서 저분자의 부산물들이 날아가고 잘게 쪼개진 저분자들의 재배열(reorientation)을 통하여 광학적 이방성이 증가하게 된다. 하지만 너무 높은 광조사 에너지(2820 mJ/cm² 이상) 이후에는 많은 광분해 반응에 의해서 고분자 배향막의 분자량이 작아지고 이에 따라 분자들의 유연성(flexibility)이 증가하여 오히려 후 열처리에 의해서 저분자들의 배열이 흐트러져 이방성의 감소를 가져오게 된다.

고분자 배향막의 열처리에 따른 표면 화학조성의 변화. CBDA-ODA PI의 광조사와 열처리에 따른 영향을 조사하기 위하여 Al source를 사용하여 1486.6 eV의 에너지를 갖는

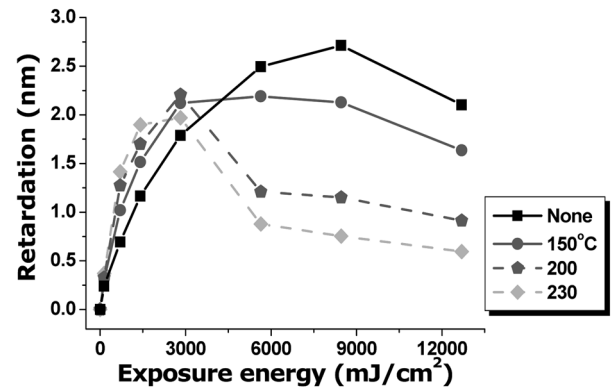


Figure 3. Change in optical anisotropy of the LPUV-exposed CBDA-ODA PI with the thermal treatments.

Table 2. XPS Atomic Composition of CBDA-ODA PI Surface for a Post Thermal Treatment

	C _{1s} (%)	O _{1s} (%)	N _{1s} (%)
None	73.54	18.84	7.64
LPUV irradiation only	63.34	29.34	7.32
LPUV irradiation followed by 230 °C annealing	71.06	21.19	7.75

X-ray를 만들어 45°의 take off angle로 기판 표면에 입사시켜 떨어져 나오는 전자를 분석하였다. Table 2에 나타난 CBDA-ODA PI의 광조사 전·후의 XPS survey scan 측정 결과를 보면, 광조사에 의해서 C_{1s} 화합물의 at.%(atomic%)가 73.54 at.%에서 63.34 at.%로 감소하였으며 O_{1s} 화합물의 at.%s는 18.84 at.%에서 29.34 at.%로 증가하였다. 이러한 결과는 CBDA-ODA PI 배향막의 표면에 산소의 비율이 급격하게 증가하는 것을 나타내며 이는 공기 환경하에서 진행되는 광분해 반응 중 생성되는 광분해 부산물인 라디칼이 공기 중의 산소와 반응하게 됨에 따라 배향막 표면에서 산화반응이 진행됨에 따라 산소의 비율이 증가한 것으로 보인다. 이러한 표면의 산소의 비율은 열처리(230 °C에서 30분)에 의해서 O_{1s} 화합물의 at.%가 광조사 전과 유사한 수준까지 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 광분해 부산물들이 열처리에 의해서 제거되었기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 4는 N_{1s}의 원소 결합 상태를 narrow scan을 통해 광조사 후 열처리에 대한 영향에 대하여 좀 더 자세히 살펴 보았다. CBDA-ODA PI 배향막은 광조사에 통한 광분해로 인하여 이미드 그룹이 감소하고 아미드 그룹이 증가하였다. 이 후 열처리를 통하여 광조사 전 배향막 형성과정에서 PAA에서 PI로 전환되는 이미드화 과정에서 남은 미반응 PAA의 이미드화와 광조사에 의한 분해반응에 의해서 생성된 부산물의 재이미드화(reimidization)를 통하여 다시 이미드 그룹이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

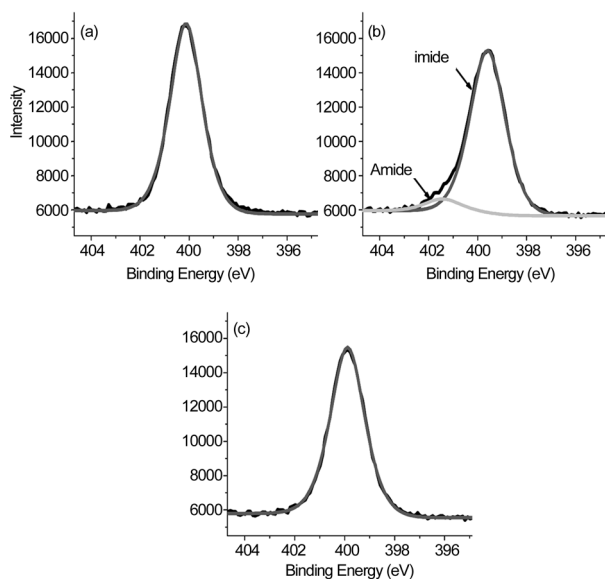


Figure 4. Change of XPS N_{1s} spectra by post thermal treatment for LPUV-irradiation CBDA-ODA PI (a) before exposure; (b) after exposure (1410 mJ/cm^2); (c) post-thermal treatment ($230^\circ\text{C}/30 \text{ min}$) to exposed CBDA-ODA PI.

Table 3. Changes in the Order Parameter of LC242 Film and the VHR and Ion Density of the LC (MLC-7022) Cell for Various Post Thermal Treatment of CBDA-ODA PI LPUV-Irradiated for 1410 mJ/cm^2

Thermal treatment	Order parameter	VHR(%)	Ion density (pC)
None	0.58	98.5	776
150	0.59	99.3	760
200	0.59	99.7	755
230	0.60	99.8	648

LC 셀의 전기적 특성. 최적의 광조사 조건(1410 mJ/cm^2)에서 광배향된 CBDA-ODA PI의 정량적인 액정 배향은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 LC 셀의 전압보전율과 이온밀도도 역시 열처리 온도가 증가할수록 높은 전압보전율과 낮은 이온밀도를 보였다(Table 3 참조). 이를 통하여 CBDA-ODA PI 배향막의 광조사에 의해 생긴 저분자의 부산물들은 열처리에 의해서 제거할 수 있고 이를 통하여 좀 더 안정적이고 우수한 액정 배향성 및 전기적 특성을 확보할 수 있다.

결론

본 연구에서는 광분해형 CBDA-ODA 폴리이미드 배향막에 대하여 최적화된 선풍광 조사 조건을 찾고 광조사 이후에 이어지는 열처리를 통하여 액정의 광배향과 LCD 특성이 어떻게 변하는지 조사하였다. 가장 우수한 액정의 광배향은 폴리이미드 배향막의 최대 이방성을 발생시키는 선풍광 에너지보다 5~10배 정도 적은 광조사에 의하여 유도되었다. UV에 의한 광분해 반응으로 발생된 폴리이미드 배향막의 저분자 분해물/부산물들은 액정의 배향성을 감소시키는데, 광조사된 배향막의 열처리는 이러한 저해 물질들을 효과적으로 제거함으로써 배향막의 안정성을 향상시키고 아울러 액정의 배향성과 LCD 특성을 제고하는 결과를 가져왔다.

감사의 글: 본 연구는 2000년도 경희대학교 교원 지원에 의한 결과임(KHU-2U0100052).

참고 문헌

1. T. Uchida, M. Hirano, and H. Sakai, *Liquid Crystals*, **5**, 1127 (1989).
2. W. S. Dong, M. H. Lee, and S. H. Paek, *Polymer(Korea)*, **27**, 484 (2003).
3. K. Sakamoto, K. Usami, and S. Ushioda, *J. Appl. Phys.*, **93**(2), 1039 (2003).
4. K. R. Ha and J. L. West, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3072 (2002).
5. M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 241, (1995).
6. K. Sakamoto, K. Usami, and S. Ushioda, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1435 (1999).
7. M. O'Neill and S. M. Kelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 67 (2000).
8. V. Chigrinow, V. Kozenkov, and H. S. Kwok, *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Application*, Wiley-SID series, 2008.
9. J. J. Lee, E. J. Kim, and S. H. Paek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **539**, 196 (2011).
10. N. Kaqatsuki and Y. Koezuka, *Polymer*, **50**, 2349 (2009).
11. K. Takatoh, M. Hasegawa, M. Koden, N. Itoh, R. Hasegawa, and M. Skamoto, *Alingment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*, Taylor & Francis, London and New York, 2005.