

## 광분해 반응을 이용한 액정배향에서의 어닐링 효과

김형규, 유문상, 서대식  
승실대학교 공과대학 전기공학과

### Annealing effect on LC alignment using the photo-depolymerization reaction

Hyung-Kyu Kim, Mun-Sang Yu, and Dae-Shik Seo  
Dept. of Electrical Eng., Soongsil University

#### 2. 본 론

**Abstract** - We investigated the annealing effect on generating pretilt angle and aligning liquid crystal (LC) using the photo-depolymerization reaction in this study. In case of rubbing polyimide (PI) surface with the side chain, pretilt angle tends to increase with increasing the annealing time. It is considered because the steric interaction is increased by annealing which cause the side chain to come back to original position. For obliquely irradiating ultraviolet (UV) light on PI surface, pretilt angle shows to 0° and is increased by annealing. The pretilt angle in rubbed PI surface is much higher than in photo-aligned PI surface. It is attributed to the steric interaction and the number of LC molecular arrangement on azimuthal direction. In addition, in case of obliquely irradiating UV light on PI surface, it showed LC alignment to increase by annealing. It can be regarded due to the fact that the re-alignment of LC molecule is improved to residual polymer direction by annealing.

#### 1. 서 론

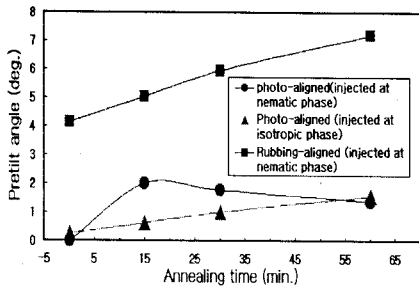
LCD를 제작하기 위해서는 기판 표면 위에서 액정분자의 균일한 배향과 안정한 프리틸트각(pretilt angle)의 제어 등이 요구된다. 프리틸트각은 TN-LCD의 역틸트된 디스클 리네이션을 방지하는 데 중요한 역할을 한다. 프리틸트를 가진 균일한 액정배향을 이용한 LCD는 현재까지 러빙처리 한 폴리이미드 표면이 많이 사용되고 있다. 그러나, 이 방법은 러빙시에 발생하는 정전기 및 오물 등이 문제가 되고 있다. 최근, 고정세 LCD를 실현시키기 위하여 액정배향법으로 너러빙처리법으로서 광배향법이 기대되고 있다. 광배향법으로는 광분해법<sup>1-4)</sup>, 광중합법<sup>5)</sup>, 광이성화법<sup>6)</sup> 등이 알려져 있다. 최근 Tamamoto 등은 PI 표면에 비편광된 UV광을 경사 조사시킨 셀에서의 액정배향 및 프리틸트각 발생에 대하여 보고하였다.<sup>7)</sup> 본 저자 그룹은 최근 비편광된 UV 광을 PI 표면에 경사 조사하여 약 3°의 프리틸트각을 실현하였다.<sup>2)</sup> 그리고 PI 표면에 비편광된 UV광 조사시 조사각도와 조사시간과의 상호관계에 관하여 보고하였다.<sup>3,4)</sup> 그러나 이러한 액정배향과 프리틸트각 발생에 관하여 많은 보고가 이루어지고 있지만 어닐링효과가 이러한 결과에 미치는 영향에 관하여는 아직 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 광분해 반응을 이용한 액정배향과 프리틸트각 발생에 대한 어닐링 효과에 대하여 검토하였다.

#### 2.1 실험

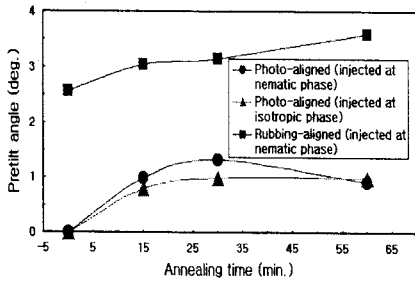
본 실험에서는 다음과 같은 3종류의 폴리머를 사용하였다.  
PI-A : AL-3046, with side chain  
PI-B : SE-150, with side chain  
PI-C : RN-305, without side chain  
폴리머는 스펀코팅법을 사용하여 ITO전극 위에 균일하게 도포 하였으며, PI-A는 180°C에서, PI-B와 PI-C는 250°C에서 1시간동안 각각 소성하여 PI를 형성하였다. PI막의 두께는 약 500Å로 조절하였다. 러빙처리에 사용한 러빙강도( RS : rubbing strength )의 정의는 이전의 논문에서 저자그룹에 의하여 정의되었다. UV은 편광된 것을 사용하였다. 기판에는 파장이 365nm인 UV광이 경사 조사되었다. 프리틸트각을 측정하기 위하여 액정 셀은 샌드위치 형태로 제작하였다. 셀 두께는 60μm를 사용하였다. 셀 제작 후 네마틱 액정의 혼합형 ( T<sub>c</sub> = 87°C )을 네마틱상 (nematic phase) 및 등방상 ( isotropic phase )에서 각각 주입하였다. 액정배향특성은 편광 현미경의 관찰 및 프리틸트각의 발생 등을 이용하였다. 프리틸트각은 결정회전법을 사용하였으며 실온에서 측정하였다.

#### 2.2 결과 및 고찰

그림 1 (a)와 (b)에 2 종류의 PI 표면에서의 러빙 처리한 PI 표면과 광배향처리한 PI 표면에서의 프리틸트각의 어닐링 시간 의존성을 나타내었다. 그림 1 (a)에서, 중간정도로 러빙처리한 PI-A 표면에서의 프리틸트각은 어닐링을 하지 않은 경우 약 4° 정도 발생하였으며 어닐링 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 측쇄기를 가진 PI 표면에 러빙처리한 경우 러빙처리에 의해 측쇄기가 본래의 각도보다 낮아지며 이로 인해 작은 프리틸트각 발생한다. 이러한 상태에 어닐링을 하게 되면 측쇄기가 러빙하지 않은 원래의 각도로 돌아오려는 성질을 가지고 있어 이 때문에 프리틸트각 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 측쇄기를 가진 PI 표면에 P편광 UV 광을 20분간 30° 경사 조사하여 액정을 네마틱상에서 주입하고 어닐링을 하지 않은 경우 프리틸트는 0을 나타내었다. 어닐링 시간이 15분 이상



(a) PI-A



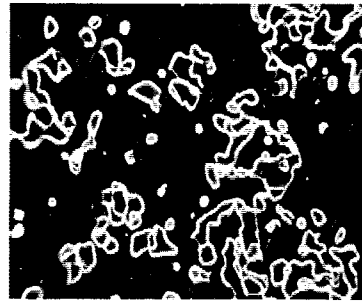
(b) PI-B

그림 1. 2 종류의 PI 표면에서의 프리틸트각의 어닐링 시간 의존성.

Fig. 1. Dependence of annealing time of pretilt angle on two kinds of PI surfaces.

일 경우 약  $2.0^\circ$  정도로 향상되는 경향을 나타내었으며 안정된 프리틸트를 나타내었다. 액정을 isotropic 상에서 주입한 경우 어닐링 시간이 증가할수록 프리틸트각 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 1 (b)에서 측쇄기를 가진 PI-B 표면에 러빙처리한 경우와 광배향처리한 경우의 프리틸트각의 어닐링 시간의존성을 나타내었다. 러빙처리한 PI-B 표면에서 어닐링 시간이 증가함과 함께 프리틸트각이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 그림 1 (a)의 PI-A의 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 어닐링 시간의 증가에 따른 프리틸트각의 증가가 PI-A가 PI-B보다 더 급격한 것을 알 수 있다. 이것은 측쇄기가 PI-A 쪽이 길기 때문에 프리틸트의 복귀가 큰 것으로 생각할 수 있다. 그리고 PI-B 표면에 P 편광 UV 광을 20분간  $30^\circ$  조사하여 네마틱 및 isotropic 상에서 주입하고 어닐링 시간이 0인 경우 프리틸트는 0을 나타내었다. 그리고 어닐링 시간이 15분 이상에서 프리틸트가 약  $1^\circ$  정도로 향상됨을 알 수 있다. 이 결과는 PI-A 표면에서의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 그리고 러빙처리한 PI 표면보다 광배향처리를 이용한 PI 표면에서 프리틸트각이 작은 경향을 나타내었다. 이것은 액정배향에서의 한쪽 방향으로의 액정분자 배열의 수(order)와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 러빙처리한 PI 표면은 러빙처리에 의하여 한쪽방향으로의 액정분자의 수가 증가함으로써 큰 프리틸트를 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 반면, 광배향반응을 이용한 액정배향은 한쪽방향으로의 액정분자의 배열이 적고 고분자의 부분절단으로 인

한 측쇄기에 의한 배제체적 상호작용이 작게 기여하는 것으로 생각할 수 있다.



↓  
UV  
direction

← LC direction

(a) filling in isotropic phase.



↓  
UV  
direction

← LC direction

(b) annealing for 30 min. after filling in isotropic phase.

그림 2. PI-A 표면에 p 편광된 UV 광을 20분간  $30^\circ$  경사 조사시의 네마틱 액정의 편광현미경 관찰.

Fig. 2. Microphoto graphs of NLC when irradiating p-polarized UV light to  $30^\circ$  oblique for 20 min. on PI-A surface.

그림 2 (a)와 (b)에 PI-A 표면에 P 편광 UV 광을 20분간  $30^\circ$  경사 조사하여 액정을 isotropic 상에서 액정을 주입한 경우와 이 셀을 30분간 어닐링한 경우의 액정배향 관찰을 나타내었다. 그림 2 (a)는 isotropic 상에서 액정을 주입한 결과로 디스클리네이션이 무수히 발생하고 있지만 유동배향과 유사한 효과가 없는 것을 알 수 있다. 이것을 30분간 어닐링하면 그림 2 (b)와 같은 균일한 배향을 하는 것을 알 수 있다. 어닐링 전에는 무수히 많던 디스클리네이션이 어닐링에 의하여 없어지는 것을 알 수 있다. 이것은 PI 표면에 경사 UV 광을 조사하여 고분자의 부분절단에 의하여 측쇄기가 PI 표면에 존재하고, 이것이 액정을 주입하면 디스클리네이션이 발생하고, 어닐링을 하면 잔존하는 측쇄기의 방향으로 액정분자가 원래의 위치로 되돌아가는 것이 증가하기 때문에 배향이 균일하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이전의 논문에서 Yokoyama 등은 수직방향으로 증착된 SiO 표면에서의 유동배향에 관하여 보고하

였다.<sup>8)</sup> 이 논문에 의하면 SiO 표면에서 네마틱상에서 주입시 유동배향이 나타나며 이 표면을 isotropic 상에서 12 시간 어닐링하더라도 그 상태를 유지한다고 보고하고 있다. 그리고 SiO 표면에 isotropic 상에서 액정을 주입하면 schlieren 구조가 관찰된다고 보고하였다. 이러한 결과로부터 P편광된 UV 광을 PI 표면에 경사 조사시 유동배향보다는 고분자의 부분절단으로 인한 이방성 분산력이 액정 배향에 크게 기여함을 알 수 있다. 한편, 네마틱 액정의 프리틸트각은 러빙처리와 비교하여 매우 작은 값을 나타내고 있다. 이것은 UV 광조사에 의한 고분자의 부분절단을 이용한 경우, 한쪽 방향으로 배열하는 액정분자의 수가 적고, 배제체적 상호작용이 작게 일어나기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

즉 이러한 UV 광조사에 의한 PI의 광분해반응에 의한 액정의 배향에는 isotropic 상에서 주입하는 경우가 배향의 안정성을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 프리틸트각의 크기는 본 연구에서 사용한 PI에서는 네마틱상 주입시와 크게 차이가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 UV 광조사에 의한 프리틸트각 발생은 UV 광의 조사각도와 조사시간이 크게 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 광분해반응을 이용한 액정배향 및 네마틱 액정의 프리틸트각 발생에 대한 어닐링 효과에 관하여 검토하였다. 러빙처리한 PI 표면에서 어닐링에 의하여 프리틸트각이 증가하는 경향을 얻을 수 있었으며 이것은 액정분자와 측쇄기와의 배제체적 상호작용이 기여한 것으로 생각할 수 있었다. PI 표면에 UV 광을 경사조사시 프리틸트각은 0을 나타내었으며 어닐링에 의하여 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 어닐링에 의하여 프리틸트각이 증가함을 알 수 있었다. 러빙처리한 PI 표면이 광배향처리된 PI 표면보다 어닐링효과에 의한 프리틸트각 발생이 현저한 것을 알 수 있었다. 마지막으로 광배향처리된 PI 표면에서 어닐링에 의하여 액정배향이 증가하는 경향을 얻을 수 있었으며 이것은 어닐링에 의하여 잔존한 고분자의 방향으로 액정분자의 재배열이 향상되기 때문인 것으로 생각할 수 있었다.

#### (참 고 문 헌)

- (1) D.-S. Seo, L.-Y. Hwang and S. Kobayashi, "Investigation of pretilt angle generation in nematic liquid crystal with slanted non-polarized UV light irradiation on polyimide surfaces", *Liquid Crystals*, Vol. 23, pp. 923, 1997.
- (2) 서대식, 한정민, 박두석, "경사진 자외선 조사를 이용한 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생 및 광배향 TN-LCD의 전기광학특성", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 11, No. 10, pp. 911, 1998.
- (3) D.-S. Seo and J.-M. Han, "Generation of pretilt angle in NLC and EO characteristics of photo-aligned TN-LCD with oblique non-polarized UV light irradiation on polyimide surface", *Liquid crystals* (in press).
- (4) H. Fukuro, "Polyimide alignment film for liquid crystal", *일본전자정보통신학회*, EID 88-37, pp.19, 1988.

- (5) 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, pp. 2155, 1992.
- (6) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun and B. J. Swelin, "Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light", *Nature*, Vol. 351, pp. 49, 1991.
- (7) T. Yamamoto, M. Hasegawa and H. Hatoh, "Liquid-crystal alignment by slantwise irradiation of non-polarized UV light on a polyimide layer", *SID 96*, pp. 642, 1996.
- (8) H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamel, "Role of surface adsorption in the surface-induced alignment of nematic liquid crystals on evaporated SiO films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 56, pp. 2645, 1984.