

폴리이미드-액정 계면의 특성에 따른 액정 배향의 특성 및 안정성

동원석 · 이미혜* · 백상현†

경희대학교 환경응용화학대학 자연과학종합연구원, *한국화학연구원 화학소재연구부
(2003년 3월 31일 접수, 2003년 9월 16일 채택)

Characteristics and Stability of Liquid Crystal Alignment for Interfacial Properties of Polyimide-Liquid Crystal

Wonseok Dong, Mi Hie Yi*, and Sang-Hyon Paek†

College of Environment and Applied Chemistry & Institute of Natural Sciences.,
Kyung Hee University, 1, Sochen-ri, Giheung-eup, Yongin 449-701, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusung, Daejeon 305-600, Korea

†e-mail : shpaek@khu.ac.kr

(Received March 31, 2003; accepted September 16, 2003)

초록 : 러빙에 의해 유도된 네마틱 액정의 배향 특성과 그 안정성이 액정-폴리이미드 계면 특성과 어떠한 관계가 있는지를 조사하였다. 합성된 5 종류의 폴리이미드 특성을 분석하고 폴리이미드 배향막에서의 액정 배향의 균일성, 선경사각, 정착 에너지, 그리고 열 안정성을 측정 조사하였다. 러빙된 폴리이미드는 강한 정착의 액정 배향을 유도하고 액정 배향의 특성과 안정성은 배향막 표면에서의 액정과 폴리이미드 간의 분자 차원의 상호작용에 의해 결정된다는 것을 확인하였다. 폴리이미드의 유연성의 증가는 이 미드화를 촉진시키며 액정의 선경사각과 배향 안정성을 증대시킨다. 반면에, 폴리이미드의 플루오르화는 액정의 배향성 및 배향 안정성을 감소시키는 것으로 나타났다. 폴리이미드의 방향족과 지방족 고리 이 무수물 구조에 따른 액정 배향의 특성과 안정성에는 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다.

ABSTRACT : How the characteristics and stability of the rubbing-induced alignment of nematic liquid crystals (LCs) relate to the interfacial characteristics of LC-polyimide has been studied. The characteristics of the LC alignment (such as the LC texture, the pretilt angle, and the anchoring energy) and their thermal stability have been investigated for 5 polyimides synthesized for this work. The work showed that the rubbed polyimide alignment layer induces the strong LC anchoring and that the characteristics and stability of LC alignment are determined by the short-ranged interactions between LC and polyimide molecules at the alignment layer surface. The increased flexibility of the polyimide accelerates thermal imidization, increases the pretilt angle, and improves the alignment stability. It also turned out that fluorination of the polyimide tends to deteriorate the alignment uniformity and stability. No distinct differences in the alignment characteristics were shown for the aromatic- and alicyclic-dianhydride polyimides.

Keywords : polyimide, liquid crystal, alignment stability, pretilt angle, anchoring energy.

1. 서론

저소비 전력, 고화질, 평판, 경량 등의 장점을 지닌 액정 디스플레이 (liquid crystal display: LCD)는 정보화 및 멀티미디어 시대에 인간과 정보를 연결시키는 대표적인 정보 디스플레이 소자로서 현재 우리 나라 핵심 산업의 하나이고 세계적인 경쟁력이 있어 지속적인 발전

이 기대되는 분야이다. 특히, TFT (thin film transistor)-LCD는 고화질과 우수한 성능으로 인하여 LCD의 핵심 품목이며 LCD 기술을 선도하는 주도적인 위치를 차지해 오고 있다. LCD의 구동은 액정 배향과 그 변화를 기초로 하고 LCD 패널의 전기광학적 특성은 액정 배향의 형태와 특성에 의해 결정되기 때문에^{1,2} 액정 배향에 대한 전반적인 이해의 확대와 최적의 액정 배향의

구현은 LCD에 있어서 기초이자 핵심적인 기술에 해당한다. 또한, 액정 배향의 안정성 확보/향상은 LCD 패널의 우수한 전기광학적 성능을 지속적으로 구현하여 고화질, 고성능을 유지하는데 그 바탕이 되기 때문에 LCD의 생산과 개발에 있어서 중요한 요소가 되고 있다. 그러나, 현재 액정 배향의 안정성에 대한 연구는 미진한 상태여서 이에 대한 보다 활발한 연구가 필요한 실정이다. TFT-LCD를 포함하는 대부분의 LCD는 균일하고 일정한 방향으로의 액정 배향이 필수 조건인데 이와 같은 액정 배향은 이방성을 띠는 배향막을 이용하여 배향막 표면에서의 액정 배향을 유도하여 얻을 수 있는데,³ 실제 공정에서는 먼이나 레이온 등의 천으로 일정하게 한 방향으로 러빙한 폴리이미드 (PI)가 이러한 액정 배향막으로 사용되고 있다.^{2,4} 러빙은 큰 면적의 처리가 가능하고 대량 생산에 용이하며 재연성이 있으며 PI는 특히 열적, 기계적 특성이 우수한 장점을 가진다. 러빙에 의한 PI 배향막의 변화^{5,6} 및 액정 배향 특성의 변화,^{7,8} 그리고 배향막의 구조와 액정 배향과의 연관성에^{9,10} 대한 연구가 수행되어 왔지만, 액정-배향막 계면에서 액정과 고분자 분자간에 어떠한 형태의 상호작용이 존재하고 어떻게 액정 배향과 그 특성이 결정되는지에 대한 명확한 규명은 아직도 이루어지지 않고 있다. 또한, 액정 배향의 안정성이 어떠한 배향 조건과 배향막 구조에서 구현되는지에 대한 연구도 아직 미진한 상태이다.

고분자-액정 계면에서 일어나는 상호작용과 액정 배향 메커니즘에 대한 이해를 확대하고 안정된 액정 배향을 유도하는 조건을 규명하고자 하는 일환으로 본 연구에서는 유사한 화학적 구조를 갖는 여러 PI를 합성하고 이들 PI 배향막들에 대하여 러빙에 의해 유도된 네마틱 액정들의 배향특성과 그 안정성이 어떻게 변화하는지를 체계적으로 조사하여 배향막의 구조-액정 배향의 특성/안정성 사이의 잠재적인 유기적 연관성을 찾고자 한다.

2. 실험

재료. 일반적으로 PI는 폴리아민산의 열적 경화에 의하여 얻어진다.¹¹ Figure 1과 같은 화학구조를 가지는 5 종류의 PI 배향막, poly(pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline) (PMDA-ODA: "PI1"), poly[pyromellitic dianhydride-4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dianiline] (PMDA-HFDA: "PI2"), poly[pyromellitic dianhydride-4,4'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxy)bisbenzeneamine]] (PMDA-BAPP: "PI3"), poly[pyromellitic dianhydride-4,4'-[[2,2,2-trifluoro(1-trifluoromethyl)ethylidene]bis(4,1-phenyleneoxy)bisbenzeneamine]] (PMDA-HFBAPP: "PI4"), poly[5-(1,3-dioxotetrahydrofuryl)-

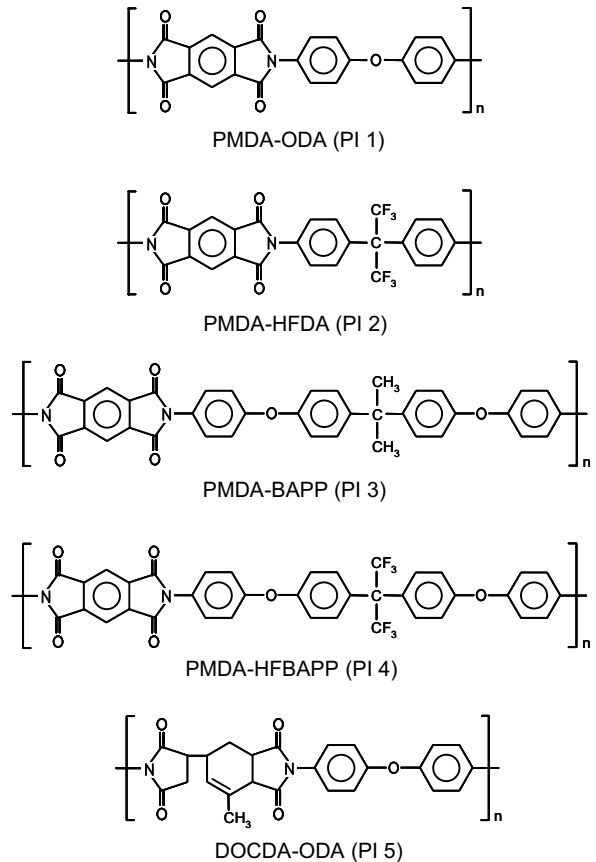


Figure 1. Chemical structures of polyimides used in this study.

3-methyl-1-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid dianhydride-4,4'-oxydianiline] (DOCDA-ODA: "PI5")를 구현하기 위하여 각 PI의 전구체인 폴리아민산을 해당 이무수물과 이아민을 NMP하에서 상온 반응시켜 합성하였다. 합성된 폴리아민산 용액들은 인듐 산화막 (indium tin oxide: ITO)이 도포된 유리기판에 대하여 최적의 도포성과 600 ± 20 °C의 PI 두께를 구현하기 위하여 γ -butyrolactone과 2-butoxyethanol로 희석, 조성을 조절하여 사용하였다. TFT-LCD 실제 양산에 쓰이는 twist nematic (TN) 모드형 액정인 Merck MLC-6628과 액정의 기초연구에서 자주 사용되는 E7 액정을 Merck사로부터 구입하여 사용하였다. MLC-6628은 여러 종류의 플루오르화된 액정의 혼합체이고 E7은 시아노 말단을 가지는 네 종류의 액정으로 구성되어 있다.¹² MLC-6628과 E7의 주요한 물성은 Table 1에 명시되어 있다.

배향막 및 액정 Cell의 제조. 폴리아민산 용액을 ITO/유리기판 위에 회전 코팅한 다음, 85 °C에서의 건조를 거쳐 250 °C의 가열판에서 1시간 동안 이미드화 시켰다. 0.01 mm의 pile impression까지 조절할 수 있는 자동 러

빙 기계 ((주)신도기연 제작)를 이용하여 Yoshikawa사의 YA20R 레이온 천으로 PI 박막을 동일한 조건에서 러빙하였다. 러빙된 PI 배향막을 가지는 두 개의 ITO/유리기판 기판 중 하나의 기판 위에 지름 4.75 μm 의 구슬형 고분자 간격자를 습식 방법으로 산포하고 나머지 하나의 기판 위에는 열경화 접착제를 실크 스크린 방식으로 인쇄한 다음, 두 기판의 러빙 방향이 서로 90°를 이루도록 합착하였다. 합착된 cell은 접착제를 열경화시키기 위하여 155 °C의 열 압착기에서 2 bar의 압력으로 압착되었다. 합착이 완료된 빈 cell의 간격을 간섭 방법으로 측정된 결과, 모든 경우에 있어서 4.5~4.9 μm 범위에 있었다. 빈 cell에 MLC-6628 또는 E7 액정을 상온/상압에서 주입한 다음, 액정 주입구를 UV경화 접착제로 봉지, 경화하여 90°-TN cell을 만들었다. 선경사각 측정용 cell의 경우에는, 고분자 간격자 대신 70 μm 두께의 양면 접착필름을 사용하여 cell 간격을 구현하였고 두 기판의 러빙 방향이 서로 180°를 이루는 antiparallel cell을 제작하였다.

배향막 분석. KBr 기판에 폴리아민산 용액을 회전 코팅하고 85~300 °C의 가열판에서 경화한 다음, Perkin-Elmer사의 FTIR System 200으로 각 온도에서의 FTIR 스펙트럼을 구하고 이로부터 각 경화 온도에 대한 이미드화도를 구하였다. 한편, PI 배향막의 경도와 탄성률은 MTS의 Nano-indentor XP로 측정하였다. PI의 표면에너지는 SEO사의 300A 접촉각 측정기로 PI 표면에서의 증류수 및 diiodomethane의 정지 접촉각을 측정하여 결정하였다.

액정 배향 특성 분석. 액정 배향의 균일성은 편광현미경 및 교차된 편광판을 사용한 육안으로 액정의 texture를 관찰함으로써 결정하였다. 액정의 선경사각 (pretilt angle)은 결정 회전 (crystal rotation) 방법으로¹³ 측정하였으며, 액정의 방위각 정착 에너지 (azimuth anchoring energy : AAE)는 Akahane가¹⁴ 제안한 방법을 응용하여 Figure 2와 같이 구성된 광학장치로 액정의 회전 각과 cell 간격을 동시에 측정하여 그 결과로부터 결정하였다.

3. 결과 및 토론

배향막 특성.

이미드화도 : 경화 온도에 따른 PI의 이미드화도는 이미드의 C-N 신축 (ν_{C-N})에 해당하는 1380 cm^{-1} 의¹⁵ 흡수도를 상대적으로 비교하여 결정하였다. 모든 PI에 대하여 경화 온도가 높아짐에 따라 PI의 이미드화도가 증가한다 (Figure 3 참조). 각 PI에 대하여 85 °C-경화의 이미드화도를 0%로 그리고 가장 큰 ν_{C-N} 흡수를 나타내

는 경화 온도에서의 이미드화도를 100%로 간주하고, 이를 바탕으로 나머지 경화 온도에 대한 이미드화도를 상대적으로 구하였다. Table 2는 그 결과를 나타낸다. 상대적으로 유연한 구조를 가지는 PI3과 PI4는 낮은 온도에서 이미드화가 잘 촉진되어 230 °C-경화에서는 96% 이상의 그리고 250 °C-경화에서는 100%의 이미드화를 나타내었다. 한편, PI2는 같은 경화 조건에서 이미드화가 상대적으로 덜 진행되어 가장 낮은 이미드화도를 보였으며 PI1과 PI5는 비슷한 이미드화 경향을 나타내었다; PI1, PI2 및 PI5의 경우, 경화 온도에 따라 이미드화도가 증가하는 경향 (비율)을 비추어 볼 때, 실질적으로 100%의 이미드화를 위해서는 300 °C 보다 높은 경화 온도가 필요하나 여기서는 300 °C-경화에서 이미드화가 100% 진행된다고 간주하였다. 폴리아민산으로부터 완전히 이미드화된 PMDA-ODA (PI1), BPDA-PDA와 같은 전형적인 PI를 얻으려면, 일반적으로 질소 하에서 350 °C 이상에서의 경화가 필요하다고 알려져 있다.¹⁶ PI1을 제외한 나머지 PI들의 경우 300 °C-경화에 대하여 IR 흡수도가 전체적으로 줄어드는 것으로 보아 열분해가 일어나는

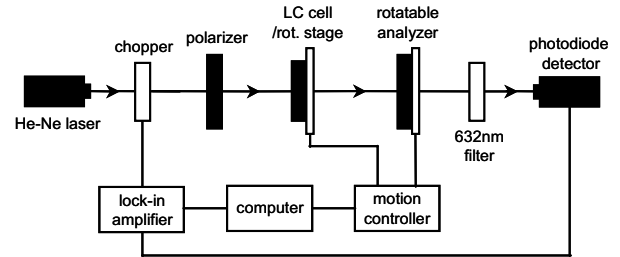


Figure 2. Schematic of setup for measurement of azimuth anchoring energy.

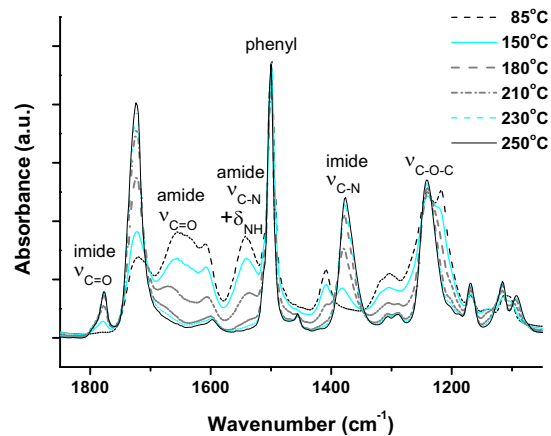


Figure 3. FTIR spectra of PMDA-ODA for various imidization temperature.

Table 1. Physical Properties of Liquid Crystals Used in This Study

	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	n_e	n_o	K_{22}	nematic range (°C)
E7	19.6	5.1	1.7500	1.5231	9.0pN	-10~60
MLC-6628	10.8	3.4	1.5646	1.4766	5.1pN	-40~87

Table 2. Degree of Imidization of Polyimides with respect to Curing Temperature

curing condition	PI1	PI2	PI3	PI4	PI5
150 °C/1h	17.0%	15.1%	33.4%	37.6%	8.5%
180 °C/1h	50.9%	43.6%	72.7%	60.5%	44.3%
210 °C/1h	78.6%	67.0%	92.0%	92.3%	74.4%
230 °C/1h	88.1%	81.3%	96.8%	96.8%	86.4%
250 °C/1h	94.1%	88.3%	100%	100%	93.2%
300 °C/1h	100%	100%	98.4%	97.9%	100%

것으로 판단된다. 이상의 결과를 바탕으로, 본 연구에서는 이러한 열분해를 배제하고 충분한 이미드화도를 구현하기 위하여 폴리아민산을 공기중의 250 °C-가열판 상에서 이미드화시켰다.

배향막 특성.

경도 및 탄성률 : 러빙은 천에 의한 일종의 기계적인 마찰작용에 의해 배향막 고분자를 러빙 방향으로 배향시켜 배향막에 이방성을 부여하는 과정이다. 따라서, 배향막으로 사용될 고분자는 우수한 기계적 성질을 가져야 한다. 특히, 러빙 과정에서 배향막이 손상되지 않기 위해서는 강한 막강도가 요구된다. PI는 화학적, 열적 특성이 뛰어나지만 아니라 강한 (표면)경도를 가지고 있는데, 이것이 PI가 현재 액정 배향막으로 사용되고 있는 이유의 하나이기도 하다. 고분자의 기계적 성질이 그 화학구조에 따라 어떠한 영향을 받는지 알아보기 위하여 250 °C에서 이미드화시킨 PI1- PI5의 경도 및 탄성률을 나노경도기로 측정, 비교하였다. 측정은 다이아몬드 tip으로 50 μm의 층격 반경, 40 nm의 탐침 깊이, 0.5 nm/s의 탐침 속도에서 수행하였고 기판의 영향이 나타나지 않도록 2 μm 이상의 필름 두께를 가지는 시료를 사용하였다. Table 3에 나타난 그 결과를 보면, PI5의 경도와 탄성률 모두 가장 크게 나타났는데 이는 비평면구조의 지방족고리 이무수물 구조의 영향으로 보인다. 한편, PI1-PI4의 경우를 서로 비교하면, 경도에서는 모두 비슷한 값이 측정되어 PI의 유연성의 증가 또는 플루오르화에 의한 차이가 나타나지 않았지만, PI2와 PI4의 탄성률은 상대적으로 작은 값을 나타내어 플루오르화가 배향막의 탄성률을 다소 감소시키는 것으로 확인되었다.

배향막 특성.

표면에너지 : 고체의 표면에너지, 특히 고분자 고체의 표면에너지는 ‘기하 평균’ 또는 ‘조화 평균’ 방법에 의해 구할 수 있다.¹⁷ 본 연구에서는 250 °C에서 경화한 PI1-PI5의 표면에서의 증류수와 diiodomethane의 정지 접촉각을 각각 측정한 다음, 기하 평균 방법으로 표면 에너지를 구하였다 (Table 4). PI2와 PI4의 표면에너지는 비슷한 구조의 PI1과 PI3보다 각각 작게 나타났는데 이는 PI2와 PI4에 존재하는 트리플루오로메틸기 성분에 기인한다. 트리플루오로메틸기의 (임계) 표면에너지는 약 6 mN/m로 메틸기 (22 mN/m)와 페닐기 (약 35 mN/m)보다 작다고 알려져 있다.¹⁸ 또한, PI3은 PI1보다 그리고 PI4는 PI2보다 작은 표면 에너지를 가지는데 이것은 디아민의 상대적으로 긴 구조와 관계가 있다. PI1-PI5의 반복단위에서 가장 극성이 크고 표면 에너지를 증가시키는 부분은 이미드기이다. PI1-PI5 모두는 반복 단위에 2개의 이미드기를 가지고 있는데, 반복단위가 길어질수록 이미드기가 차지하는 비율 (부분)이 상대적으로 감소하게 되어 그 결과 극성 성분의 비율이 줄어들고 작은 표면 에너지를 띠게 된다. PI4의 경우에는 위에서 언급된 표면 에너지를 감소시키는 두 가지 요소, 즉 플루오르화와 반복단위 길이의 증가가 모두 작용하여 5종류의 PI 중 가장 작은 표면 에너지를 나타낸다. 한편, PI1과 PI5의 표면 에너지는 서로 비슷하게 측정된 것으로 보아 지방족 고리 구조의 영향은 크지 않다고 판단된다.

액정 배향 특성 및 안정성.

선경사각 : 액정 배향의 특성은 액정 texture의 (또는 배향의) 균일성, 선경사각 그리고 정착 에너지로 평가/결정된다.^{2,3} 선경사각은 액정의 배향자 (director: 네마틱 액정 분자들의 평균 배향 방향)가 cell의 기판과 이루는 각을 말하는데, 액정 cell의 구동 시 발생할 수 있는

Table 3. Hardness and Modulus of Polyimides Cured at 250 °C/1 h

	PI1	PI2	PI3	PI4	PI5
hardness (GPa)	0.28±0.02	0.32±0.02	0.30±0.03	0.25±0.02	0.47±0.02
Modulus (GPa)	5.48±0.33	4.43±0.14	5.06±0.42	4.71±0.33	5.71±0.33

Table 4. Surface Energy of Polyimides Cured at 250 °C/1 h

	static contact angle		surface energy (mN/m)
	distilled water	diiodomethane	
PI1	63.5	21.3	51.7
PI2	70.6	34.5	45.4
PI3	72.2	34.4	44.9
PI4	110.0	61.6	28.7
PI5	60.8	20.8	52.9

역경사에 의한 전경선 (disclination)과 같은 배향 결함을 없애기 위해서 적당한 선경사각이 필요하다.³ 또한, 구동전압, 명암대비비, 전기광학투과 특성 등의 액정 cell의 전기광학적 특성에도 중요한 영향을 미친다.^{19,20} 선경사각은 배향막 고분자, 액정물질, 러빙 조건, 배향막 및 액정 cell의 열처리 등에 영향을 받는다.^{9,10,21-23} 선경사각의 높고 낮음은 배향막 표면에서의 PI와 액정 분자의 상호작용으로 결정되는 것이므로 배향막 표면의 화학적 성질뿐만 아니라 표면의 형태적 구조에도 영향을 받는다고 할 수 있다. Table 5는 PI1-PI5에 대한 액정의 선경사각을 결정 회전 방법으로 측정한 결과를 보여준다. PI1과 PI2보다 유연한 구조를 가지는 PI3과 PI4가 상대적으로 높은 선경사각을 나타내었다. 비정질의 고분자가 유연한 경우, 사슬들의 엉킴이 더 클 것이라 예상된다. 일반적으로, 액정분자, 특히 시아노기와 같이 극성이 큰 말단을 가지고 있는 액정분자의 경우에는 그 극성 말단이 배향막 표면에 접지 (고정)하고 나머지 말단은 배향막으로부터 경사된 상태로 액정층 쪽으로 뺀 상태로 배향되어 있다. 따라서, 배향막의 엉킴이 클 경우에는 입체 (steric) 영향 (장애)에²³ 의해 뺀어있는 액정의 말단은 배향막 표면으로 접근하기 어렵게 되어 상대적으로 높은 각을 유지하게 되고 그 결과로 증가된 선경사각을 나타낸다고 볼 수 있다. 이것은 긴 측쇄를 가지는 고분자 배향막에서 액정의 선경사각이 측쇄의 입체 영향에 의해 증가한다는^{10,23,24} 사실과도 그 맥락을 같이한다. 또한, PI3, PI4가 다른 PI에 비하여 250 °C-경화에서 이미드화도가 더 높은 것도 선경사각을 증가시킨 요인이라 할 수 있다. 측쇄가 없는 주쇄형 PI의 경우에 이미드화도가 클수록 선경사각이 증가한다고^{9,23} 알려져 있다. 플루오르화된 PI인 PI4는 PI3보다 매우 큰 선경사각을 나타냈는데 이는 트리플루오로메틸기의 영향에 기인한다. 트리플루오로메틸기 성분의 도입으로 PI4의 표면에너지는 크게 감소하고 (Table 4 참조), 표면에서의 액정의 접촉각이 크게 증가하는 것으로 나타났다; E7과 MLC, 두 액정 모두 PI4에 대해서는 약 34° 정도 그리고 나머지 PI에 대해서는 5° 내외의 접촉각을 나타냈다. 이것은 액정 분자들이 PI4 표면으로부터 상대적으로 더 경사된 채로 배향되어 있다고

판단되며 이에 따라 높은 선경사각을 나타낸다고 볼 수 있다. PI4에 대한 선경사각의 결과는 플루오르화가 액정의 높은 선경사각을 유도한다는 일반적인 주장과^{25,26} 그리고 배향막의 표면에너지가 감소할수록 선경사각이 증가한다는 기존의 연구결과와도^{10,25,26} 부합한다. 그러나, PI2의 경우에는 이와 다른 양상을 보였다. 트리플루오로메틸기의 도입과 표면에너지가 감소했음에도 불구하고 선경사각은 PI1보다 작게 나타났다. 이것은 PI2가 액정에 대한 안정성이 다른 PI들보다 떨어져 러빙에 의해 유도된 배향막 분자의 배향이 액정에 의해 감소되고,²⁷ 이에 따라 액정 배향력과 배향 안정성이 상대적으로 떨어진다는 것과 관계가 있다 (다음 절, “배향 균일성” 참조). 배향막의 액정 배향력이 결여된 경우, 배향막 표면에서의 액정 배향의 균일성이 떨어지게 되고--액정의 order parameter가 작게 나타나고-- 이에 따라 선경사각도 작은 값을 나타낸다.^{22,23} 이와 같은 경향은 다른 종류의 경직되고 플루오르화된 PI에 대해서도 나타나고 있다.²³ PI5의 경우에는 PI1과 비슷한 선경사각을 나타내어 비평면구조의 지방족 고리 이무수물의 선경사각에 대한 뚜렷한 영향은 없다고 판단된다. 액정 cell을 120 °C에서 열처리한 후의 선경사각은 PI4의 경우를 제외하고 다소 감소하였다; PI2의 경우에는 균일한 액정 배향이 무너져 측정을 할 수 없었다. 액정 cell에 열처리, 특히 액정의 nematic-isotropic 전이온도 이상의 열처리를 할 경우, 액정과 배향막 분자의 차원에서 다음의 두 현상이 일어나리라 유추할 수 있다,^{28,29} (i) 배향막 표면에 있는 PI 분자의 사슬이 완화되어 러빙에 의해 발생된 배향막의 배향이 줄어들 뿐만 아니라 (ii) 배향막 표면에서 등방성 상태의 액정과 PI 분자들이 상호작용을 확대하기 위하여 이들 분자들의 재배열이 일어난다. (i)의 현상은 액정 배향의 균일성에 손상을 입히게 되므로 선경사각을 감소시키는 요인으로 작용한다고 볼 수 있다. 액정과 배향막 사이에 극성적인 van der Waals 상호작용, 즉 인력이 크게 존재하는 경우에는--배향막에 대한 액정의 접촉성이 큰 경우라 할 수 있다-- (ii)의 재배열은 액정이 배향막에 더 근접하여 배향막과의 상호작용을 확대시키려는 방향으로 일어나 선경사각의 감소를 초래하리라 생각된다. 한편, 액정과 배향막 사이에 입체 장애 등의 반발력이 상대적으로 크게 나타나는 경우에는--배향막에 대한 액정의 접촉성이 상대적으로 작은 경우라 할 수 있다-- 이러한 반발력을 최소화하기 위하여 액정층 쪽으로 뺀어있던 액정의 한 말단이 배향막으로부터 보다 경사되어 떨어지는 재배열이 일어나 선경사각의 증가로 이어질 수 있는 가능성이 존재한다고 볼 수 있다. 따라서, PI4는 후자의 경

Table 5. Pretilt Angles of E7 for Various Polyimides Cured at 250 °C/1h

	PI1	PI2	PI3	PI4	PI5
after LC-filling	1.5°	0.4°	2.6°	5.0°	1.8°
after annealing LC cell at 120 °C/1 h	0.8°	--	1.9°	5.6°	1.2°

우에 해당되어 (ii)의 현상이 선경사각을 증가시키는 효과로 나타난 것이라 여겨지며 --(i)에 의한 선경사각의 감소의 요인이 있지만-- 나머지 PI에 대해서는 (i), (ii) 모두 선경사각을 감소시키는 방향으로 작용한 것으로 보인다.

액정 배향 특성 및 안정성.

배향 균일성 : PI 배향막 구조에 따른 액정의 배향성 및 배향 안정성을 조사하기 위하여 PI1-PI5에 대하여 MLC-6628 및 E7 액정의 90°-TN cell을 여러 온도에서 열처리한 다음, 열처리에 의한 액정 texture의 변화를 편광현미경으로 관찰하였다. 액정이 주입된 후, 배향막과 액정의 종류와 상관없이 모든 cell은 결점없는 균일한 액정상을 보였다 (Figure 4 (a) 참조). 그러나, Table 6에 나타난 결과에서 알 수 있듯이, 120 °C/1 h 열처리 후에는 액정의 배향의 균일성이 감소되는 경우가 발생했다. MLC-6628/PI2 cell의 경우, 120 °C 열처리 후에 배향의 균일성이 감소하여 역회전된 영역이 형성되기 시작하였고 열처리 온도가 증가함에 따라 이러한 상은 확대되어 180 °C/1 h 열처리 후에는 cell의 전면에서 걸쳐 역회전된 영역이 나타났다 (Figure 4 (b)). E7/PI2 cell의 경우에도 120 °C 열처리 후에 multi-domain 액정 상이 형성되어 균일한 배향이 무너진 것이 확인되었다. 150 °C 열처리 후에는 multi-domain 액정 상을 띠는 영역이 증가하고 180 °C 열처리 후에는 cell의 전면에서 걸친 multi-domain 상이 나타났다 (Figure 4 (c) 참조). E7/PI1과 E7/PI5 cell은 120 °C 및 150 °C 열처리에는 균일한 액정 배향을 유지했지만, 180 °C 열처리에 의해 균일한 배향이 다소 무너져 cell의 일부분의 영역에서 역회전 또는 multi-domain 상이 나타났다. PI3과 PI4 배향막의 경우, MLC-6628과 E7 cell들은 180 °C 열처리 후에도 균일한 액정 배향을 유지하였다. 액정 cell의 열처리에 따른 이러한 액정 배향성/안정성의 결여는 러빙에 의해 유도된 PI 배향막의 분자 배향이 열 자체 및 액정의 팽윤작용 등의 영향으로 감소하는데 기인한다고 볼 수 있다.^{30,31} 요약하면, 상대적으로 유연한 구조의 PI3과 PI4가 상대적으로 열 안정성이 우수한 액정 배향을 형성하는 반면에, 플루오르화된 PI2는 안정성이 결여된 액정 배향을 유도한다. PI의 플루오르화가 액정 배향력과 안정성을 결여시키는 것으로 보이나 PI4의 경우에는 열처리에 대해서도 균일하고 액정 배향을 유지하고 있다. 이것은 PI4의 상대적으로 유연한 구조의 영향으로 여겨진다. 유연한 PI 구조가 액정 배향의 안정성에 유리하다는 것은 높은 PI의 이미드화도와 액정의 큰 선경사각과 관련이 있다고 볼 수 있다. Tables 2와 5의 결과에서 볼 수 있듯이, PI3과 PI4의 경우처럼 PI의

유연성이 증가하면 이미드화도와 액정의 선경사각이 증가한다. PI가 폴리아민산보다 T_g 가 높으므로 이미드화도가 높을수록 T_g 가 크리라 예상할 수 있다. TN cell의 경우, 선경사각이 (매우) 작으면 액정은, 특히 E7과 같이



(a)



(b)



(c)

Figure 4. LC textures of TN cells observed by a polarizing microscope: (a) uniform domain, (b) reverse-twist domain, and (c) multi-domains

키랄 물질이 없는 순수한 네마틱 액정은 목적하는 방향뿐만 아니라 다른 (반대) 방향으로도 회전되기 때문에 역회전 상이 나타날 수가 있다. 그런데, 액정 cell의 열처리하는 선경사각의 감소를 유발시키기 때문에 작은 선경사각을 유도하는 PI의 경우에는 열처리에 의해 그 값이 더 감소하게 되어, 예를 들어 E7/PI1과 같이, 역회전 상과 같은 배향 결합이 생길 수 있다. 반면에, PI3나 PI4의 경우는 선경사각이 크기 때문에 액정 cell의 열처리 후에도 충분히 높은 선경사각을 유지하고 있어 이러한 결점없는 균일한 액정 배향을 유지한다. 따라서, 높은 PI의 이미드화도와 상대적으로 큰 선경사각은 액정 배향 안정성을 좋게하는 요인이라 할 수 있다. 또한, MLC-6628 액정이 전반적으로 E7 보다 균일하고 안정한 액정 배향을 나타냈는데, 이것은 MLC-6628이 열적으로 보다 안정하거나 PI 배향막의 분자 배향을 감소시키는 작용이 상대적으로 적기 때문이라 생각된다.

액정 배향 특성 및 안정성.

방위각 정착 에너지 (AAE) : 정착 에너지는 액정 배향자를 안정된 평형상태의 배향에서 재배향시키는데 필요한 에너지에 비례하므로³² 이것은 액정 배향의 안정성과 관련이 있다. 즉, 큰 정착 에너지는 보다 안정한 액정 배향을 나타낸다. AAE를 측정하는 방법은 지금까지 여러 가지가 제안되었다. 일반적으로 LCD의 PI 배향막에서 배향되는 액정은 강한 정착을 나타내는데, 이 경우

정확한 AAE를 구하기 위해서는 정밀한 측정이 요구된다. 본 연구에서는 제안되었던 여러 측정방법 중에서 액정 회전 각의 측정오차가 ±0.1°로 매우 정밀하며 또한 간단하게 광학적 장치로써 측정할 수 있는 Akahane 그룹의 “액정 cell-해석자 회전” 방법을¹⁴ 채택, 이를 재구성하였다. Figure 2와 같이 구성된 광학장치로 하나의 cell에 대하여 2~3회 액정의 회전 각과 cell 간격을 동시에 측정, 평균값을 구하고 다음 식으로부터³³ AAE를 계산하였다.

$$AAE = \frac{2K_{22} \cdot \Phi_t}{d \cdot \sin 2(\Phi_r - \Phi_t)} \quad (1)$$

여기서, K_{22} , d , Φ_r , Φ_t 은 액정의 회전 탄성상수, cell 간격, 액정의 회전 각, 그리고 cell의 두 기판의 러빙 방향이 이루는 각을 각각 나타낸다. Table 7은 PI-액정 계면에 따른 AAE의 결과이다. E7 액정의 K_{22} 가 MLC-6628보다 큰 관계로 (Table 1 참조) AAE 값이 다소 크게 산출되었다. 액정 주입 후, 모든 90°-TN cell의 액정 회전 각은 89°의 전후로 측정되어 강한 정착에²⁸ 해당하는 10⁴ N/m 정도/이상의 AAE 값을 나타내었다. 그러나, 액정 cell을 열처리 (120 °C/1 h)한 후에는 액정의 회전 각, 즉 AAE가 다소 감소하는 경향이 전반적으로 나타났는데, E7 cell이 MLC-6628의 경우 보다 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 배향막 PI의 배향이 열처리 및 액정에 의해 감소한 것에서 기인한다고 볼 수 있다. 특히, MLC-6628/PI2의 경우에 AAE가 가장 크게 감소하였고 E7/PI2 cell은 열처리 후에 multi-domain을 형성하여 (Table 6 참조) 회전 각을 측정할 수 없었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 PI2에 도입된 트리플루

Table 6. LC Alignment and Texture of TN Cells before and after Thermal Annealing

LC	PI	after LC-filling	after annealing at 120 °C/1 h	after annealing at 180 °C/1 h
E7	PI1	uniform, no defect	uniform, no defect	non-uniform, minor reverse-twist
	PI2	uniform, no defect	non-uniform, multi-domain	non-uniform, multi-domain
	PI3	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect
	PI4	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect
	PI5	uniform, no defect	uniform, no defect	non-uniform, multi-domain
MLC-6628	PI1	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect
	PI2	uniform, no defect	non-uniform, reverse-twist	non-uniform, reverse-twist
	PI3	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect
	PI4	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect
	PI5	uniform, no defect	uniform, no defect	uniform, no defect

Table 7. The Measured Twist Angle, Cell Gap, and Azimuth Anchoring Energy of 90°-TN Cells

LC	PI	after LC-filling			after annealing at 120 °C/1 h		
		d (μm)	Φ_t (deg)	AAE (×10 ⁴ N/m)	d (μm)	Φ_t (deg)	AAE (×10 ⁴ N/m)
E7	PI1	4.70	89.5	3.43	4.51	88.0	0.88
	PI2	4.87	88.4	1.02	--	--	--
	PI3	4.70	89.6	4.29	4.54	87.8	0.79
	PI4	4.67	89.1	1.91	4.49	87.6	0.73
	PI5	4.63	89.2	2.17	4.44	87.8	0.81
MLC-6628	PI1	4.89	89.0	0.93	4.66	89.2	1.22
	PI2	4.80	89.3	1.36	4.73	86.4	0.26
	PI3	4.89	89.8	4.68	4.66	89.0	0.97
	PI5	4.70	89.1	1.07	4.55	87.2	0.35

오로메틸기 성분이 액정 배향력과 배향 안정성을 감소시키고 그 결과로 액정의 order parameter가 줄어들고 AAE의 감소로 나타난 것이라 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PMDA-ODA 및 이와 유사한 구조의 다른 4 종류의 PI 배향막에 대하여 러빙에 의해 유도된 네마틱 액정의 배향 특성과 안정성이 PI 구조에 따라 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 액정 배향의 특성과 안정성이 배향막 표면에서의 액정과 PI 간의 분자적인 상호작용에 의해 결정된다는 것을 확인할 수 있었고 그 세부적인 사항을 요약하면 다음과 같다;

- 1) PI의 유연성 증가는 이미드화를 촉진시키며 액정의 선경사각과 배향 안정성을 증대시킨다.
- 2) PI의 플루오르화는 탄성률과 액정의 배향력 및 배향 안정성을 감소시키는 경향이 있다. 특히, PMDA-HFDA와 같이 상대적으로 경직되고 플루오르화된 PI의 경우에는 액정의 배향력과 배향 안정성이 현저히 떨어진다.
- 3) PI의 플루오르화는 일반적으로 선경사각을 증가시키거나 액정의 배향성과 배향 안정성을 감소시키는 경우에는 오히려 선경사각의 감소를 초래한다.
- 4) 지방족 고리 이무수물 구조의 DOCD PI는 PMDA PI보다 우수한 물성을 보이거나 액정 배향의 특성과 안정성에서 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다.
- 5) PI 배향막은 강한 정착 에너지를 가지는 액정 배향을 유도한다.
- 6) 액정 cell의 열처리하는 배향막의 배향을 손상시켜 배향력, 선경사각, 정착 에너지를 감소시킨다.

감사의 글 : 본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2001-003-E00387).

References

1. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p 161-193 (1999).
2. S. Kobayashi and Y. Imura, *SPIE Proc.*, **2175**, 122 (1994).
3. T. Uchida and H. Seki, in *Liquid Crystals: Applications and Uses*, B. Bahadur, Editor, World Scientific, Singapore, Vol **3**, p 160-195 (1990).
4. J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4100 (1987).
5. S. Ishihara, H. Wakemoto, K. Nakazima, and Y. Matsuo, *Liq. Cryst.*, **4**, 669 (1989).
6. N. A. J. M. van Aerle, M. Barmentlo, and R. W. J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3111 (1993).
7. M. Murata, E. Yoshida, M. Uekita, and Y. Tawada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L676 (1993).
8. D. S. Seo, S. Kobayashi, and A. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1025 (1992).
9. C. Nozaki, N. Imamura, and Y. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4352 (1993).
10. M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, Y. Tsuda, and N. Bessho, *Proc. Japan Display 1992*, 819 (1992).
11. F. W. Harris, in *Polyimides*, D. Wilson and H. D. Stenzenberger, Editors, Blackie & Son Ltd., New York, p 1-37 (1990).
12. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p12 (1999).
13. T. J. Scheffer and J. Nehring, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1783 (1977).
14. T. Akahane, H. Kaneko, and M. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4434 (1996).
15. H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Baer, and J. L. Koenig, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).
16. J. C. Coburn and M. Pottiger in *Polyimides*, M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, Marcel Dekker, New York, p 207-247 (1996).
17. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, p 169-197 (1982).
18. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
19. I. Hirose, N. Sasaki, and H. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L583 (1999).
20. P. A. Gass, A. Mosley, B. M. Nicholas, J. T. Brown, C. P. Edwards, and D. G. McDonnell, *SID 1987 Digest*, **18**, 376 (1987).
21. T. Scheffer and J. Nehring, in *Liquid Crystals: Applications and Uses*, B. Bahadur, Editor, World Scientific, Singapore, Vol **1**, p 232-274 (1990).
22. N. A. J. M. van Aerle, *J. SID*, **2**, 41 (1994).
23. B. O. Myrvold and K. Kondo, *Liq. Cryst.*, **18**, 271 (1995).
24. M. Barmentlo and N. A. J. M. van Aerle, *Phys. Rev.*, **A46**, R4490 (1992).
25. S.-H. Paek, K.-W. Lee, A. Lien, and C. J. Durning, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1270 (1998).
26. D. S. Seo, S. Kobayashi, M. Nishigawa, and Y. Yabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 3531 (1996).
27. A paper in preparation ; our PEM study has shown that the rubbing-induced molecular orientation of PI2 is severely destructed by E7 and MLC-6628.
28. D. S. Seo, S. Kobayashi, and A. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2392 (1992).
29. S. Kobayashi, Y. Imura, N. Yoshida, H. Akiyama, T. Hashimoto, T. Sugiyama, and M. Nishigawa, in *Polymer*

- Surface and Interfaces: Characterization, Modification and Application*, K. Mittal and K.-W. Lee, Editors, VSP, Amsterdam, p 263-281 (1997).
30. K.-W. Lee, S.-H. Paek, A. Lien, C. J. Durning, and H. Fukuro, in *Polymer Surface and Interfaces: Characterization, Modification and Application*, K. Mittal and K.-W. Lee, Editors, VSP, Amsterdam, p 295-315 (1998).
 31. J. F. Elman, B. D. Johs, T. E. Long, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **27**, 5341 (1994).
 32. A. Rapini and M. Popoular, *J. Phys. (Paris) Coll.*, **C4**, 54 (1969).
 33. S. Faetti, in *Physics of Liquid Crystalline Materials*, I. C. Khoo and F. Simoni, Editors, Gordon and Breach Science, Philadelphia, p 301-336 (1991).