Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 431 438 (2002)

편광 자외선이 조사된 액정 디스플레이용 폴리이미드 필름의 열 안정성

김일형 · 김욱수 · 하기룡[†]
계명대학교 화학공학과
(2002년 2월 6일 접수, 2002년 5월 10일 채택)

Thermal Stability of Polarized UV Exposed Polyimide Films for Liquid Crystal Display

Il Hyoung Kim, Wook-Soo Kim, and Kiryong Ha[†]
Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
[†]*e-mail : ryongi@kmu.ac.kr*
(Received February 6, 2002;accepted May 10, 2002)

요 약 : 편광 푸리에 변환 적외선 분광법을 이용하여 액정 디스플레이의 배향막으로 널리 사용되는 폴리이미드 필름의 편광 자외선 조사에 따른 액정의 배향성과 열적 안정성을 연구하였다. 편광자외선이 조사된 폴리이미드의 경우, 조사된 편광자외선의 극성 방향에 평행한 폴리이미드 분자들의 우선적인 광분해 반응으로 인하여 편광자외선 조사 후 남아 있는 폴리이미드 분자들은 조사된 편광자외선 극성 방향과 수직 배향을 나타내었다. 하지만 러빙 처리된 폴리이미드 필름은 러빙 방향과 평행하게 폴리이미드 분자들의 재배향이 유도됨을 확인하였다. 또한 편광자외선이 조사된 폴리이미드 배향막이 편광자외선 조사를 통한 폴리이미드 분자들의 단편화 반응 때문에 러빙 처리된 폴리이미드 배향막 보다는 열적 안정성이 저하됨을 확인하였다.

ABSTRACT : We studied the orientation behavior and thermal stability of polyimide (PI) molecules under irradiation of polarized UV (PUV) using polarized fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In the case of PUV-exposed PI films, the remaining PI molecules after photo-degradation showed molecular orientation perpendicular to the irradiated PUV polarization direction predominantly, due to the preferential degradation of PI molecules parallel to the irradiated PUV polarization direction. On the other hand, the rubbing of PI films induced reorientation of the PI molecules parallel to the rubbing direction. We also investigated the thermal stability of the alignment layers formed by rubbing and PUV irradiation on the PI films using polarized FTIR. The thermal stability of the PUV irradiated PI alignment layer is lower than that of the rubbed PI layer due to the fragmentation reaction of the PI by PUV.

Keywords **:** *polyimide, polarized UV, liquid crystal, FTIR, orientation, thermal stability.*

서 론

액정이란, 분자가 차지하는 위치와 분자축 방향이 3차원 공간상에서 고체에서 볼 수 있는 완전한 규칙성을 가지는 상태와 통상의 등방성 액체에서 볼 수 있는 불규칙한 상태와의 중간 상태를 가지는 물질을 말한다. 물질의 이러한 상을 액정 또는 중간상 (mesomorphic phase) 이라고 한다.[1] 최근의 디스플레이 산업에 있어서, 기존의 음극선관 (CRT) 브라운관을 대체할 수 있는 디스플레이로서 액정 디스플레이 (LCD)가 각광을 받고 있다. LCD는 CRT 디스플레이에 비해 경량화, 저전력 구동화, 전자기파로 인한 인체 무해성 등의 장점이 있다. 하지만 이런 장점들에도 불구하고 휘도, 색도, 시야각 분야는 아직 CRT

디스플레이에 미치지 못하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 LCD 부속장치들에 대한 개선과 개발, 아울러 새로운 액정 물질의 개발이 전세계적으로 진행되고 있다.[2] LCD 부속장치 중에는 액정에 배향성을 부여하는 기능을 갖고 있는 배향막이 있다. 배향막은 액정 패널 내에서 무질서한 액정 분자들을 일정한 방향성을 가지도록 해주는 막으로서 내열성 및 화학적 안정성 등에서 우수한 폴리이미드(PI)가 주로 사용되고 있다.[3] 액정의 배향성을 부여하는 방법으로는 합성 벨벳(velvet) 천을 사용하는 러빙법이 산업체에서 널리 사용되고 있다.[3] 하지만 러빙법은 배향막 표면에 먼지 입자의 생성, 정전기 발생 등과 같은 단점이[4] 발생하며 특히 넓은 시야각을 위한 multi-domain LCD 제조에는 적용하기 어려운 문제점이 있다. 이러한 러빙법의 단점을 극복하기 위하여 최근에 편광자외선(PUV) 조사를 이용한 PI 배향막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며[5,6] PUV 조사법은 multi-domain LCD 제조가 용이하다는 장점도 있다.[7,8] 러빙된 고분자 표면에서의 액정 배향은 미세홈보다는 액정 분자와 배향된 고분자 분자들간의 상호 작용이 보다 중요한 것으로 알려져 있다.[9,10] FTIR을 이용한 이색성(dichroism) 측정은 고분자 분자의 배향성 변화를 측정하는데 유용하게 사용될 수 있으며,[9] 최근 편광 FTIR을 이용하여 PUV 조사에 의한 PI 분자들의 배향성을 결정하는 연구뿐만 아니라, 러빙된 PI 필름의 PI 분자들의 배향성을 측정하는 연구도 활발히 이루어지고 있다.[11] 한편, LCD 패널 제작 공정에서 액정을 주입한 후의 접합 및 밀봉에 사용되는 접착제들의 열경화를 위해서 100 200 ℃ 온도 범위에서 액정 셀의 열처리를 통한 실링 작업이 필요하다.[12,13] 하지만 이러한 열처리에 의해 액정 및 액정 배향막의 배향성이 저하될 가능성이 있기 때문에, 액정 배향막은 100 ℃ 이상의 온도에서 최소 1시간 30분 이상 동안 열적 안정성이 보장되어야 한다.[14] 열처리로 인하여 액정 배향성이 저하되는 경우는 산화 열분해를 통해 액정 배향막이 제거되거나, PI 혹은 단편화된 PI 분자들의 유리전이온도(T_g) 이상의 가열로 인해 배향막 분자들의 거동성이 증가되거나, 배향막의 PI 분자들이 액정에 용해되거나 거동성이 증가되기 때문으로 판단된다.[14] 본 연구에서는 편광 적외선 분광법을 이용하여 PUV가 조사된 PI 필름의 PUV 조사 전과 후의 PI 분자들의 배향성을 확인하고 이를 러빙 처리된 PI 분자들의 배향성과 비교하였다. 또한 러빙 및 PUV 조사를 통해 배향 처리된 PI 필름을 이용하여 다양한 설정 온도에서의 열처리를 통해 러빙 처리된 PI 액정 배향막과 PUV가 조사된 PI 액정 배향막의 열적 안정성을 서로 비교하였다.

실 험

재 료. PI 배향막으로는 Nissan 7492(Nissan Chemical Ind., Ltd.)를 사용하였다. FTIR 스펙트럼을 얻기위해 CaF_2 장방형 판위에 PAA(polyaimic acid)형태의 Nissan 7492를 1차 500 rpm 18초, 2차 2500 rpm 30초의 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 전에 CaF_2 판은 이소프로필 알콜로 세척을 하고 125 ℃ 핫 플레이트에서 완전 건조하여 사용하였다. 스핀 코팅 후에 PAA가 코팅된 CaF_2 판은 70 ℃, 90초간 소프트 베이킹(soft baking) 과정을 거쳐 용매를 제거하였으며, 그 후 1시간 동안 230 ℃로 강제 대류 오븐(Model FOL-2, Jeio Tech.)에서 하드 베이킹(hard baking)을 시켰다. 이렇게 형성된 PI 필름의 두께는 30 μm였다. 하드 베이킹 작업 후 건조 용기에 넣어 상온에서 충분히 냉각시킨 후 측정 부분의 동일성을 유지하기 위하여 샘플의 위치를 일정한 부분에 고정시켜 주는 기능의 금속 판넬을 부착한 FTIR 액서세리에 장착하여 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. PAA 용액의 FTIR 스펙트럼은 KBr 장방형 판 두 장을 이소프로필알콜로 완전 세척, 건조 후 CaF_2 장방형 판에서의 스핀 코팅과 동일한 과정을 거친 후 두 장을 겹쳐 FTIR 액서세리에 장착하고 측정하였다.

분석 기기. PAA의 베이킹 과정을 통한 이미드화 반응의 정도와 PUV 조사에 따른 PI 분자들의 배향성과 작용기들의 생성 및 열적 안정성에 관해 조사하기 위해 ZnSe 적외선 편광기(Graseby Specac Ltd.)를 장착한 FT/IR-620(Jasco)을 사용하여 분해능 4 cm^{-1}, 200 scan으로 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 FTIR 스펙트럼에서 CaF_2 스펙트럼을 감산하여 PI 필름의 스펙트럼을 구하였다.

PUV 조사. 시료에 대한 PUV 조사를 수행하기 위해 초고압 1000 W 수은 램프를 광원으로 사용하는

UV 조사 장치 (Nanotek, Inc.)를 사용하였다. 편광기는 UV Model No. 27320 (Nanotek, Inc.)을 이용하였다. 편광기를 통과한 PUV의 강도는 10 mW/cm^{2}이었다. PI 필름에 대한 PUV 조사는 대기 중에서 설정 시간 동안 수행하였다.

열처리. 합성 velvet 천을 사용하여 손으로 5회 러빙 처리된 PI 필름과 1시간 동안 PUV 조사 처리된 PI 필름을 강제 대류 오븐을 이용하여 설정 온도별로 열처리를 행하였다. 열처리 시간은 1시간으로 균일하게 수행하였다.

결과 및 고찰

이미드화에 따른 FTIR 스펙트럼 변화. 이미드화 반응에 의한 FTIR 스펙트럼의 변화를 조사하기 위하여 Nissan 7492의 소프트 베이킹과 하드 베이킹 후의 FTIR 스펙트럼을 각각 측정하였다. Figure 1은 (a) PAA 상태의 Nissan 7492 용액, (b) 소프트 베이킹 후의 PAA, (c) 1시간 하드 베이킹 후의 PI 스펙트럼을 각각 나타낸다. 하드 베이킹 후 4000 cm^{-1}에서 1900 cm^{-1} 영역까지 강한 피크가 검출되지 않았기 때문에 1900 cm^{-1}에서 900 cm^{-1} 사이의 스펙트럼만 나타내었다. Figure 1(a)를 보면 1773 cm^{-1}과 1169 cm^{-1}에서 PAA가 혼합되어 있는 용매에 의한 피크가 강하게 나타났으며, 소프트 베이킹 과정으로 인해 Figure 1(b)에서는 용매 피크가 거의 사라진 것을 알 수 있었다. Figure 1(b)의 소프트 베이킹 과정 후에는 1715, 1658, 1511, 1410 cm^{-1}에서 PAA의 특징을 나타내는 피크들이 나타났으며, Figure 1(c)의 하드 베이킹 과정 후에는 PI의 특징을 나타내는 피크들이 1777, 1719, 1513, 1370 cm^{-1}에서 나타났다. Figure 2는 230 ℃에서의 하드 베이킹 시간에 따른 이미드화 속도를 측정하기 위하여 하드 베이킹 시간에 따른 각 피크별 면적 변화를 나타낸 것이다. 초기 PAA의 특징을 나타내는 1410 cm^{-1}에서의 피크 면적은 경화 시간 60분까지는 급격한 감소를 보이다가 그 이후에는 아주 느리게 감소하였다. 반면에 PI의 특징을 나타내는 1777, 1370 cm^{-1}에서의

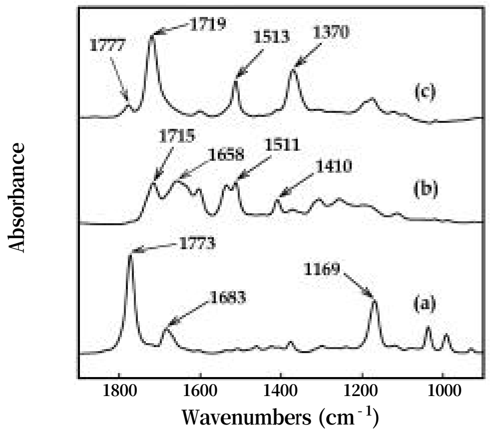

Figure 1. FT-IR spectra of Nissan 7492. (a) PAA solution, (b) after soft baking for 90 seconds at 70 ℃, and (c) after hard baking for 1 hour at 230 ℃.

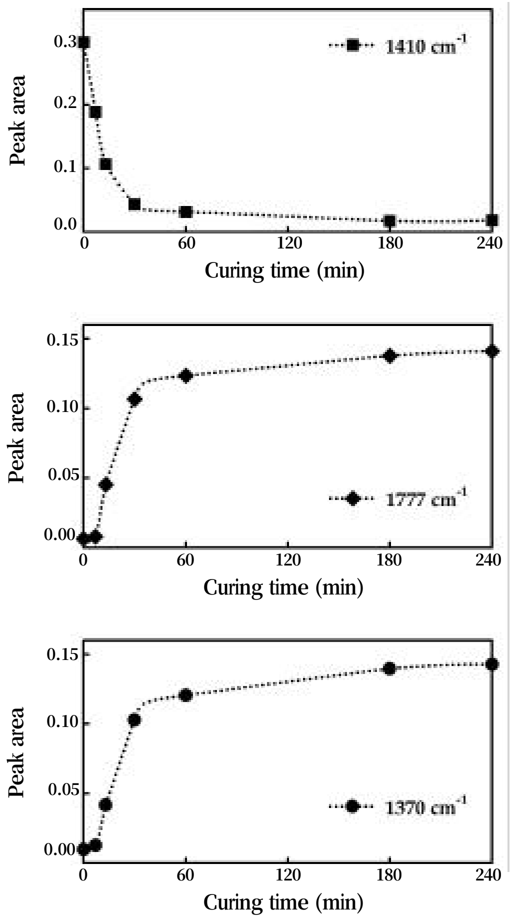

Figure 2. FT-IR spectra peak area change with curing time.

Table 1. FTIR Peak Assignment in the 1800 1300 cm^{-1} Region[9, 15]

material	peak (cm^{-1})	polarization*	assignment
PAA	1715		ν (C=O), acid
	1658		ν (C=O), amide I
	1536		s (CNH), amide II
	1511		ν (1,4 - C_6H_4)
	1410		s (OH), acid
PI	1777	∥	ν (C=O) in - phase (imide I)
	1719	⊥	ν (C=O) out - of - phase (imide I)
	1513	∥	ν (1,4 - C_6H_4)
	1370	∥	ν (CNC) (axial - imide II)

* ∥ - parallel transition moment tendency ; ⊥ - perpendicular transition moment tendency.

피크 면적은 60분까지는 급격한 증가를 나타내었으며, 그 후 240분까지는 아주 완만한 증가 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과들은 하드 베이킹 과정에서 이미드화 반응이 초기 60분 동안은 아주 빠르게 진행되지만 그 이후에는 매우 느리게 진행되는 것을 나타낸다. Table 1에 스펙트럼의 중요 피크들의 위치 및 해당 진동 mode들을 요약하여 나타내었다.

PUV 조사에 따른 배향성 (PI 필름의 분자 배열). 230 °C 에서 1시간 동안 하드 베이킹된 PI 필름의 PUV 조사에 따른 PI 분자들의 변화를 조사하기 위하여, 편광 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. 편광화되어 조사되는 적외선의 방향에 따른 흡수세기의 변화를 측정하여 구성 성분이나 상 (phase)의 배향성에 대하여 연구하는 이색성 측정법이 고분자 필름의 분자 배향성 측정에 널리 사용되고 있다.[9,16,17] 특히 러빙이나 PUV 조사에 따른 고분자들의 분자 배향 변화를 측정하기 위한 편광 적외선 분광법이 최근 자주 사용되고 있다.[11,18] 식 (1)은 FTIR 이색성 측정법의 기본 개념으로서, IR 흡수 피크의 세기는 극성기의 전이 모멘트 vector에 대한 IR 빔의 electric vector의 각도에 의존하고 있음을 나타낸다.

IR 흡수 피크의 세기

$$I = C\times(E\cdot M)^2 = C\times(E\cdot M\cdot \cos q)^2 \qquad (1)$$

C = 비례 상수
E = IR 빔의 electric vector
M = 진동 모드의 전이 모멘트 vector
q = 두 vector 사이의 각

IR 흡수 피크의 세기는 편광 적외선의 electric vector와 작용기들의 진동 모드의 전이 모멘트 vector 및 두 vector 사이의 각도 q의 $\cos q$의 값을 곱한 값의 자승에 비례하여 변화하게 된다. 즉 IR 빔의 electric vector와 작용기들의 진동 모드의 전이 모멘트 vector 각도가 0도 일 때 흡수세기가 가장 커지고, 각도가 90도가 되면 흡수세기는 0이 됨을 나타낸다. 따라서 작용기의 분자 축에 대한 전이 모멘트 vector 방향과 편광 적외선을 이용하여 측정한 스펙트럼의 상대적인 IR 흡수 피크 세기의 차이를 통하여, 실제 작용기가 포함된 분자들의 배향 방향을 확인할 수 있다. Figure 3은 편광 적외선 분광법의 이색성 측정법에 관한 간략한 모식도를 나타내고 있다. ∥스펙트럼은 편광 적외선 조사 방향과 러빙 처리나 PUV 조사 방향이 평행할 때의 IR 스펙트럼을 나타내며, ⊥ 스펙트럼은 편광 적외선 조사 방향과 러빙처리나 PUV 조사 방향이 수직일 때의 IR 스펙트럼을 나타낸다. 측정된 이 두 값의 차이나 비를 이용하여 분자 배향성을 확인하고자 한다. Figure 4는 60분 동안 PUV가 조사된 후의 PI 필름의 편광 FTIR 스펙트럼을 보여준다. Figure 4(a)는 조사된 PUV의 편광 방향에 평행한 방향의 편광 FTIR 스펙트럼을 나타내며, Figure 4(b)는 PUV 편광 방향에 수직인 편광 FTIR 스펙

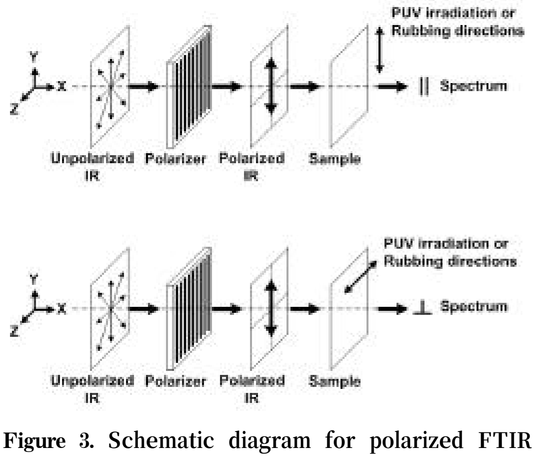

Figure 3. Schematic diagram for polarized FTIR spectroscopy.

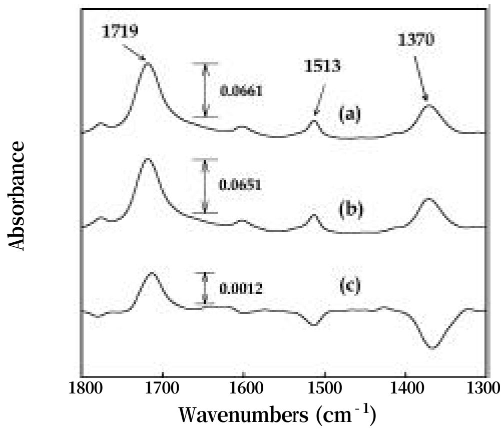

Figure 4. FT-IR spectra of 60 minutes PUV irradiated PI: (a) with polarization parallel to the PUV irradiation direction, (b) with polarization perpendicular to the PUV irradiation direction, and (c) difference obtained by subtracting (b) from (a).

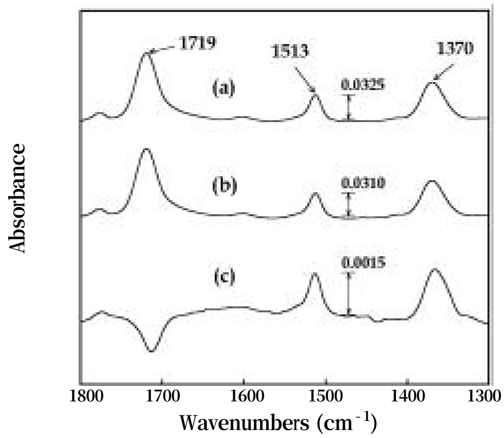

Figure 5. FTIR spectra of rubbed PI: (a) with polarization parallel to the rubbing direction, (b) with polarization perpendicular to the rubbing direction, and (c) difference obtained by sub-tracting (b) from (a).

트럼을 나타낸다. Figure 4(c)는 Figure 4(a)의 스펙트럼에서 Figure 4(b) 스펙트럼을 감한 스펙트럼을 나타낸다. Figure 4(c)를 보면 1719 cm^{-1}의 피크는 양의 값을 나타내고 다른 피크들은 음의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. Table 1에 따르면, 1719 cm^{-1}에서의 피크는 분자 축에 수직한 전이 모멘트를 가지고, 1513 cm^{-1}과 1370 cm^{-1} 피크들은 분자 축에 평행한 전이 모멘트를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, PUV 조사 후에는 PI 분자들이 PUV 편광 방향에 대해 수직으로 배향됨을 의미한다. 이러한 PI 분자들의 PUV 편광 방향에 대한 수직으로의 배향 변화는 PUV 조사 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해 반응으로 인해 나타나는 것으로 판단된다. 러빙과 PUV 조사에 따른 PI 분자들의 배향성을 비교하기 위하여, 러빙 처리된 PI의 편광 FTIR 스펙트럼도 측정하였다. Figure 5는 러빙 처리된 PI의 편광 FTIR 스펙트럼들을 나타내었다. PUV 처리된 PI와 비교해 보면, 러빙 처리된 PI의 Figure 5(a)에서 Figure 5(b)를 감한 스펙트럼인 Figure 5(c)에서 1719 cm^{-1}에서는 음의 값을, 1513 cm^{-1}과 1370 cm^{-1}에서는 양의 값을 가지기 때문에 PUV 조사에 의한 PI 처리와는 반대되는 분자 배향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 러빙 처리된 PI 분자들은 러빙 방향에 따라 PI 분자들이 평행하게 배향되었음을 나타낸다.[19]

열처리에 따른 피크 면적 변화. 러빙 처리된 PI 필름과 1시간 동안 PUV 조사된 PI 필름 각각의 열처리에 따른 열적 안정성을 알아보기 위해 강제 대류 오븐에서 1시간 동안 설정 온도별로 열처리를 수행하였다. Figure 6은 PUV가 조사된 PI 필름의 FTIR 스펙트럼 중에서 상대적으로 강한 두 피크인 1719 cm^{-1} (ν(C=O) out-of-phase (imide Ⅰ))와 1513 cm^{-1} ($\nu(1,4\text{-}C_6H_4)$)에서의 열처리 후 남은 피크의 면적을 식 (2)에 따라 백분율로 도시한 것이다.

$$\%\ \text{Remaining Peak Area} = \text{Area}(T)/\text{Area}(O) \times 100 \qquad (2)$$

Area(T) = 설정 온도 T ℃에서의 1시간 동안 열처리 후의 피크 면적
Area(O) = 열처리 전의 피크 면적

Figure 6에서 보면, 1719 cm^{-1}의 경우에는 140 ℃까지는 피크 면적이 약간 증가하는 경향을 보이다가 140 ℃ 이상의 온도에서는 피크 면적이 서서히 감소함을 나타내었으며, 1513 cm^{-1}의 경우는 120 ℃까지 피크 면적에 변화가 없다가 120 ℃ 이후에 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 140 ℃를 전,

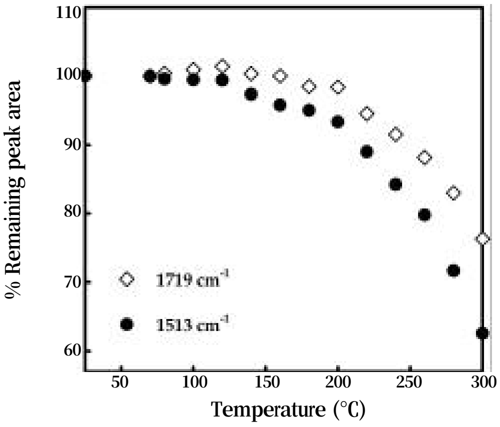

Figure 6. % Remaining peak area change with thermal treatment of the PUV irradiated PI.

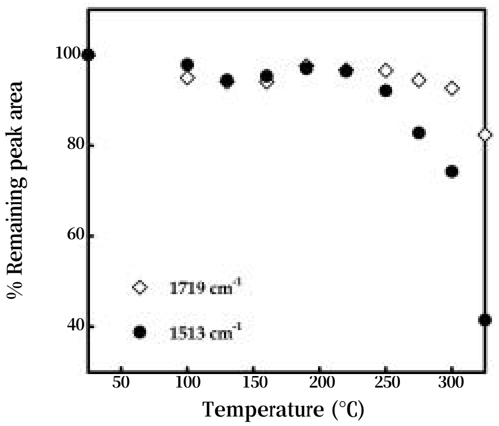

Figure 7. % Remaining peak area change with thermal treatment of the rubbed PI.

후로 1719 cm^{-1}에서의 이러한 피크 변화는 PUV 조사된 PI 배향막의 열처리가 이미드 결합의 분해로 인한 피크 면적의 감소와 동시에 열적 산화에 의한 C=O 극성기들의 형성을 유발한다고 볼 수 있다. 하지만 140 ℃ 이후의 온도에서는 산화에 의한 C=O 극성기의 생성보다는 열분해가 우세하게 되면서 피크 면적이 서서히 감소하기 시작하였다. 1513 cm^{-1}에서의 피크는 열로 인한 PI 배향막의 1,4-C_6H_4의 분해와 소멸로 인해 120 ℃ 이상의 온도에서부터 피크 면적의 감소가 일어났다. Figure 7에 도시한 러빙 처리된 PI 배향막의 경우에는, 1719 cm^{-1}의 피크 면적이 160 ℃까지는 서서히 감소하다가 그 이후 275 ℃까지는 다시 소량 증가하는 경향을 보이다가 275 ℃ 이후에 다시 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 1513 cm^{-1}의 피크 면적은 250 ℃까지 큰 변화가 없다가 250 ℃ 이후부터 급격히 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 PUV 조사된 PI 배향막의 경우처럼 러빙 처리된 PI 배향막도 열처리를 통해 이미드 결합의 분해로 인한 피크 면적의 감소와 아울러 열적 산화에 의한 C=O 극성기들의 형성에 따른 1719 cm^{-1}에서의 피크 면적 증가를 유발하였다고 볼 수 있을 것이다. 반면에 1513 cm^{-1}의 경우는 1,4-C_6H_4의 열분해만이 일어나기 때문에 250 ℃까지는 큰 변화가 없었으나 그 이후에 열분해로 인해 급격한 감소가 나타났다. Figure 6과 Figure 7의 결과를 비교하여 보면, PUV가 조사된 PI 배향막이 러빙 처리된 PI 배향막에 비해 낮은 열안정성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 대기 중에서의 UV 조사는 광산화 반응에 의해 결과적으로 광절단화 현상과 분자량의 소실 및 균일성의 저하를 유발할 수 있으며 본 실험에서의 PUV 조사 배향막의 낮은 열 안정성은 PUV 조사에 따른 PI 필름의 주 사슬의 분해 반응에 의해 주 사슬의 길이가 짧아지고 이로 인한 분자량의 저하 때문으로 판단된다.[20]

열처리에 따른 이색성 변화. 열처리에 따른 1시간 PUV 조사 PI 필름과 러빙 처리된 PI 필름의 이색성 변화를 조사하기 위해 설정 온도별로 1시간 동안 열처리를 한 후 편광 적외선 스펙트럼을 측정하였다. 식 (3), 식 (4)를 사용하여 분자 축에 수직한 전이 모멘트를 가지는 1719 cm^{-1}와 수평한 전이 모멘트를 가지는 1513 cm^{-1}에서의 두 피크의 이색성 차이 (dichroic difference)를 구하였다.

$$D(1719) = |A_{\parallel}(1719) - A_{\perp}(1719)| \quad (3)$$

$$D(1513) = |A_{\parallel}(1513) - A_{\perp}(1513)| \quad (4)$$

$A_{\parallel}$는 PUV 편광 방향 혹은 러빙 방향에 작용기들의 전이 모멘트가 평행할 때의 피크의 면적을 나타내며, $A_{\perp}$는 PUV 편광 방향 혹은 러빙 방향에 작용기들의 전이 모멘트가 수직일 때의 피크 면적을 나타낸다. Figure 8과 Figure 9는 1719 cm^{-1}와 1513 cm^{-1}

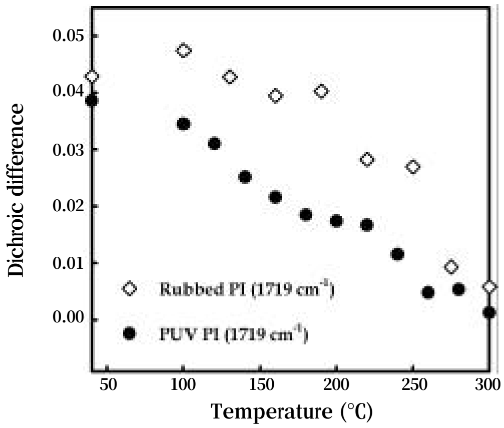

Figure 8. The FTIR dichroic difference change with thermal treatment temperature of PUV irradiated PI and rubbed PI at 1719 cm^{-1}.

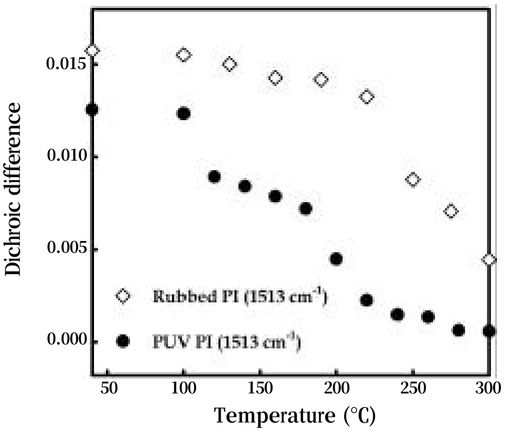

Figure 9. The FTIR dichroic difference change with thermal treatment temperature of PUV irradiated PI and rubbed PI at 1513 cm^{-1}.

에서의 PUV 조사와 러빙 처리된 PI 배향막의 열처리에 따른 스펙트럼의 이색성 변화값을 나타낸 것이다. Figure 8에 따르면 PUV가 조사된 PI 배향막의 경우에는 가열 온도 100 ℃ 이후부터 D(1719) 값이 감소하기 시작하여 220 ℃에서는 열처리 전의 초기 D(1719) 값에 대하여 D(1719)값이 43% 남아 있음을 알 수 있었다. 하지만, 러빙 처리된 PI 배향막은 열처리 온도 140 ℃까지는 D(1719)값의 변화가 거의 없었으며 160 ℃ 이후부터 감소하기 시작하여 220 ℃에서는 초기 D(1719) 값의 66%가 남아 있었다. Figure 9의 경우는 열처리 온도에 따른 D(1513) 값들의 변화를 나타낸다. 러빙 처리된 PI 배향막은 D(1513) 값이 서서히 감소하기 시작하여 가열온도 220 ℃에서는 초기 D(1513) 값의 84%가 남았으며 220 ℃ 이후의 처리 온도에서부터 D(1513) 값이 급격히 감소하였다. 반면에 PUV 조사된 PI 배향막은 D(1513) 값이 100 ℃까지는 거의 변화가 없었으나 120 ℃부터 급격히 감소하기 시작하여 220 ℃에서의 D(1513) 값은 열처리 전의 20% 정도만 남게 되었다. 이러한 결과는 PI 배향막의 열처리는 PI 분자들의 열분해를 유발할 수 있으며, 특히 PUV 조사된 PI 배향막은 광분해로 인한 단편화된 분자로 인한 낮은 분자량 때문에 열적 안정성과 배향성을 유지할 수 있는 능력이 러빙 처리된 PI 배향막보다 떨어진다고 생각할 수 있다.

결 론

본 연구를 통하여, 다음과 같은 몇 가지 결론에 도달할 수 있었다.

PUV 조사에 따라 PUV 편광 방향에 평행한 PI 분자들의 우선적인 광분해로 인해, 미분해 PI 분자들은 PUV 편광 방향에 수직으로 배향하고, 물리적으로 러빙 처리된 PI 분자들은 러빙 방향에 평행하게 PI 분자들의 재배향이 유도됨을 관찰하였다. PUV 조사에 의한 PI 배향막은 러빙 처리된 PI 배향막보다는 낮은 열적 안정성을 보여 주었다. 이것은 PUV 조사에 의해 형성되는 보다 작은 단편의 PI 분자 즉, 낮은 분자량 때문으로 판단된다. 따라서 PUV 조사된 PI 배향막을 가지는 LCD 셀 제조 공정에서의 실링 과정에서는 낮은 열적 안정성으로 인해 액정의 배향성을 유지하기 위해서는 120 ℃ 이하의 온도에서 실링 작업을 유지하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Sir G. Allen, "Comprehensive Polymer Science : The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers (First supplement)", p. 301, Pergamon Press Ltd., New York, 1992.
2. P. Yeh and C. Gu, "Optics of Liquid Crystal Displays", p. 1, John Wiley & Sons, Inc., New

York, 1999.
3. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, "Handbook of Liquid Crystals", vol. 1, p. 732, Wiley - VCH, New York, 1998.
4. J. W. Lee, S. J. Sung, and J. K. Park, *Synthetic Metals*, 117, 271 (2001).
5. G. P. Bryan - Brown and I. C. Sage, *Liquid Crystals*, 20(6), 825 (1996).
6. P. J. Shannon, W. M. Gibbons, and S. T. Sun, *Nature*, 368(7), 532 (1994).
7. J. Lu, S. V. Deshpande, E. Gulari, and J. Kanick, *J. Appl. Phys*., 80(9), 5028 (1996).
8. A. Lien, R. A. John, M. Angelopoulos, K. W. Lee, H. Takano, K. Tajima, and A. Takenaka, *Appl. Phys. Lett*., 67(21), 3108 (1995).
9. K. Sakamoto, R. Arafune, N. Ito, S. Ushioda, Y. Suzuki, and S. Morokawa, *J. Appl. Phys*., 80(1), 431 (1996).
10. N. A. J. M. van Aerle, M. Barmentlo, and R. W. J. Hollering, *J. Appl. Phys*., 74(5), 3111 (1993).
11. J. L. West, X. Wang, Y. Ji, and J. R. Kelly, *SID 95 Digest*, 703 (1996).
12. B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 109(1), 1 (1984).
13. S. Morozumi, "Liquid Crystals : Applications and Uses", ed. by B. Bahadur, vol. 1, p. 185, World Scientific Publishing Co., New Jersey, 1990.
14. K. R. Ha and J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 339, 125 (1999).
15. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides: Fundamentals and Applications ", p. 18, Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
16. H. W. Siesler, *J. Mol. Struct*., 59, 15 (1980).
17. B. Jasse and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Phys*., 17, 799(1979).
18. R. Hasegawa, Y. Mori, H. Sasaki, and M. Ishibashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 262, 77 (1995).
19. B. S. Ban and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 1728 (2000).
20. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci*., 26, 259 (2001).