

## a-C:H 박막의 물성 변화에 따른 액정 배향 특성에 관한 연구

### A study on liquid crystal alignment characteristics by the properties of hydrogenated amorphous carbon thin films

이대규\*, 노순준\*, 백홍구\*, 황정연\*\*, 조용민\*\*, 서대식\*\*

(Dae-Kyu Lee, Soon-Joon Rho, Hong Koo Baik, Jeoung-Yeon Hwang, Yong-Min Cho, Dae-Shik Seo)

#### Abstract

This letter focuses on the liquid crystal alignment characteristics according to the properties of hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) thin film deposited by RPECVD(Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) method using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and He gases. The properties of the deposited thin films were controlled by the ion beam irradiation time and ion beam energy. The results show that not ion beam energy but ion beam irradiation time plays an important role in the properties of a-C:H thin films. As the ion beam irradiation time increases, not only the sp<sup>2</sup> concentration in a-C:H thin films but also liquid crystal pretilt angle was varied.

**Key Words** : a-C:H, ion beam, alignment, liquid crystal

#### 1. 서 론

액정 표시 소자는 빛을 제어함으로써 영상을 표시하는데, 빛의 제어를 담당하는 것이 액정이다. 액정은 전압의 인가에 따라 일정한 방향으로 배열하게 되는데, 액정을 일정한 방향으로 배열시키기 위해서는 액정의 배열을 제어하는 역할을 하는 배향막(Alignment Layer)이 필요하다. 배향막에 대한 연구는 오래 전부터 이루어져 왔다. 초기에는 사방 증착법을 이용한 무기 배향막 중에 대표적인 SiO<sub>x</sub> 박막에 대한 연구가 활발히 연구되었다.[1] 하지만, SiO<sub>x</sub> 박막은 넓은 면적에 균일한 배향막을 증착하기 어렵다는 단점을 지니고 있다. 이러한 문제점을 극복하고자 유기 배향막에 대한 활발한 연구가 이루어졌다. 유기 배향막 재료에 대한 많은 연구가 진행되어, 현재는 비교적 균일한 배향막을 얻기 쉽

고, 200℃ 정도의 고온에서도 안정한 폴리이미드계 배향막으로 널리 사용하고 있다.[2, 3] 그러나, 현재 사용되고 있는 폴리이미드는 몇 가지 단점이 있다. 현재 폴리이미드를 제조하기 위해 폴리아미드 산을 가열 경화하여 이미드화 해서 만들기 때문에 고온 열처리 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 따라서, 폴리이미드를 대체할 수 있는 차세대 배향막 재료에 대한 연구가 현재 활발히 진행 배향막 재료에 대한 연구가 현재 활발히 진행중이며, 본 연구에서는 차세대 배향막 재료로 수소화된 비정질 탄소 박막(a-C:H)을 채택하였다.

액정 표시 소자의 제작 공정에서 배향막과 더불어 많은 문제점을 발생시키고 있는 것이 배향 공정이다. 현재, 폴리이미드를 이용해 액정을 배향시키는 방법으로 러빙법(Rubbing Method)이 적용되고 있다. 하지만, 러빙 공정은 공정시에 먼지나 정전기를 발생시키기 때문에, 클린 룸(Clean Room)에서 이루어지는 다른 공정들과 분리되어 이루어지고 있다. 이로 인해 in-situ 공정이 불가능하여 경제적인 손실이 발생하는 단점이 있다. 이러한 먼지나 정전기를 제거하기 위해서는 추가적인 세정

\* 연세대학교 금속공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134  
Tel. : 02-2123-2838 ; Fax : 02-312-5375  
E-mail : thinfilm@yonsei.ac.kr)

\*\* 연세대학교 전기전자공학과

공정과 열처리 공정이 필요하다는 단점이 있다.[1] 따라서, 러빙법의 단점을 개선할 목적으로 비접촉식 배향법인 광배향법(Photo-Alignment Method)이 제안되었다. 자외선 광을 이용하는 광 배향법은 아직도 많은 연구가 진행중이지만, 넓은 면적에 배향할 경우 장시간 조사해야 하는 단점이 있고, 경제적으로 많은 비용이 든다는 단점이 있다. 따라서, 비접촉적이고 경제적인 배향법에 대한 연구가 진행 중에 있다.

액정 표시 소자의 성능 개선을 위해, 배향막 재료와 배향 방법에 대한 연구가 필수적이지만, 아직 까지 이에 대한 본격적인 연구는 이루어지지 못하였다.[4] 현재 연구되고 있는 배향막 재료들 중에서, a-C:H 박막은 제조 온도가 200℃ 이하로 기존의 액정 소자 제조 공정에 적용이 가능하고, 박막 표면이 균일하며, 제조 방법 및 후처리를 통해 박막의 물성을 쉽게 변화시킬 수 있고, 기존의 폴리이미드와 비슷한 화학적 구조를 갖고 있다는 장점이 있다.[5]

배향막 재료에 대한 연구와 더불어 배향 처리에 대한 연구도 이루어졌다. 기존의 러빙 법이나 광배향법은 앞에서 언급했던 문제점으로 인하여 새로운 배향 처리법에 대한 연구가 이루어졌는데, 그 중 하나의 방법으로 이온 빔 배향 처리법이 제안되었다.[6] 이온 빔 공정은 접촉식인 러빙 공정에서 발생하는 먼지·정전기 문제가 없고, 짧은 시간 동안의 이온 빔 조사에 의해 액정 배향이 가능하여 광배향법의 문제점을 해결할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 수소화된 비정질 탄소 박막(a-C:H)을 제조하여 이온 빔을 제조하여 액정의 선경사각을 측정하여 액정 표시 소자에 적용하였다.

따라서, 본 연구에서는 이온 빔 조사시간과 이온 빔 에너지를 변화시켜 a-C:H 박막의 물성 변화와 액정의 선경사각의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

a-C:H 박막은 그림 1의 원거리 플라즈마 화학 증착법(RPECVD)을 이용하여 제조하였다. 증착 가스로 아세틸렌과 보조 가스로 헬륨을 사용하여 박막을 사용하였고, 기판은 Ground로 설정하였다. 플라즈마 발생을 위해 13.56MHz의 RF power를 이용하였고, 증착시의 power는 100W로 고정하였다.

원거리 플라즈마 화학 증착 장비를 이용하여 증착된 박막의 물성은 이온빔 처리 과정을 이용하여

변화되었다. 박막의 물성을 변화시키기 위해서 이온빔의 에너지와 조사시간을 조절하였다. 이온 빔 조사시간을 1분으로 고정한 후에 이온빔의 에너지를 조절하였으며, 200eV의 동일한 이온 빔 에너지 조건에서 이온 빔 조사시간을 변화시켜 박막의 물성 변화를 관찰하였다. 기판은 이온 빔 조사 각도가 45°가 되도록 설정하였고, 이온 생성을 위해 아르곤 가스를 1.0sccm 흘려주었다. 이온 빔 조사를 위한 개략도를 그림 2에 나타내었고, 이온 빔 처리에 대한 실험 조건을 표 1에 정리하였다.

박막의 물성 분석을 위해 UVS 분석을 이용하였다. UVS 분석은 Shimadzu사의 UV-3101PC/Kinetics spectrometer를 사용하여 190nm~3200nm 범위를 측정하였다. 측정된 결과는 광학적 대역폭(optical bandgap)의 값을 측정하는 데에 이용된다. 일반적으로 비정질 재료의 흡수 계수(absorption coefficient,  $\alpha$ )와 광학적 대역폭의 관계는 식 1의 Tauc equation [7]으로 표현된다.

$$ahv = A(hv - E_g)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서 A는 상수이고,  $E_g$ 는 광학적 대역폭이다. 흡수 계수  $\alpha$ 는 측정된 투과도(Transmittance : T)를  $\ln(1/T)$  형태로 표시하여 구한 뒤  $(\alpha hv)^{1/2}$  대 광자 에너지 ( $hv$ )를 plot하여 얻은 데이터를 linear fitting에 의해 외삽하면 x절편이 광학적 대역폭이 된다.

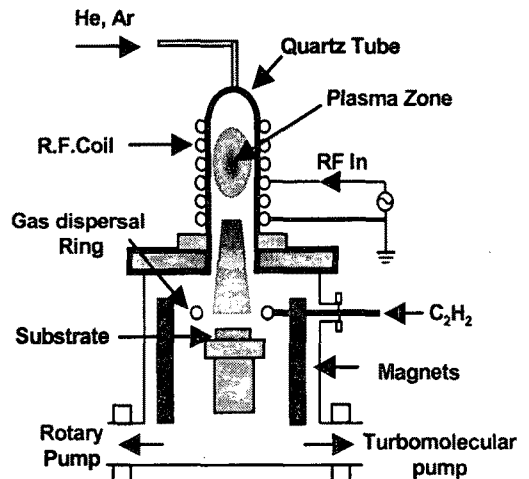


그림 1. 원거리 플라즈마 화학 증착 장비 개략도  
Fig. 1. schematic diagram of R-PECVD

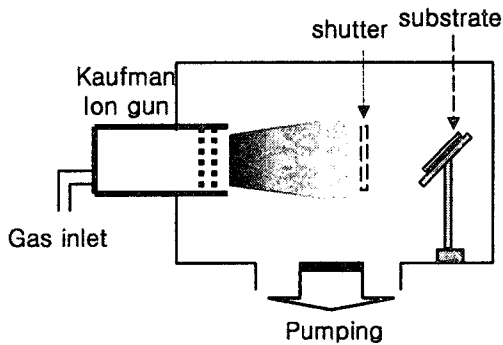


그림 2. 이온 빔 조사 개략도  
Fig. 2. Schematic diagram of ion beam irradiation

표 1. a-C:H 박막의 이온 빔 조사 조건  
Table 1. Ion beam irradiation conditions of a-C:H thin films

Substrate	a-C:H films
Base pressure	$< 1.0 \times 10^{-3}$ Torr
Working pressure	$< 6.0 \times 10^{-4}$ Torr
Irradiation time	0min, 1min, 5min
Irradiation energy	100eV, 150eV, 200eV

박막의 두께 분석은 Ellipsometry spectroscopy를 이용하여 분석하였고, 분석 장비는 Woollam VUV-VASE system 장비를 이용하였다. 또한, 액정의 선경사각은 결정 회전법(Crystal rotation method)을 이용하여 실온에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3에 이온 빔 조사시간에 따른 증착된 박막의 두께 변화를 나타내었다. 이온 빔 조사시간이 1분인 경우는 박막의 두께가 4.8nm에서 3.1nm로 급격히 감소하였지만, 이온 빔 2분 조사 후에는 약 3.0nm로, 이온 빔을 1분 조사한 경우의 두께와 거의 유사한 값을 나타내었다.

이온 빔을 1분 동안 조사한 경우에 두께가 급격히 감소한 이유는, 박막을 Ground 조건에서 증착한 기존의 문헌에 따르면 박막 내에 상당량의 수소가 존재하므로,[8, 9] 이온 빔 조사에 의해 박막 내에 존재하는 수소가 제거되어 두께가 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

하지만, 이온 빔 조사시간이 2분인 경우는 1분

인 경우와 비교해 두께가 거의 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이것은, 박막 내의 수소가 상당량 제거되어 더 이상의 두께 변화가 없고 단지 이온 빔 영향으로 인해 박막 내에 존재하던 C-C  $sp^3$  결합이 C=C  $sp^2$  결합으로 변화되는 현상이 발생하는 것으로 예측된다.

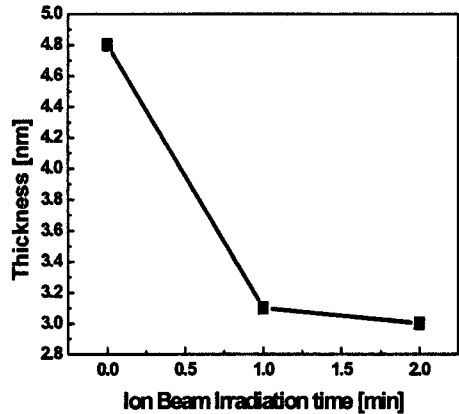


그림 3. 이온 빔 조사시간 변화에 따른 증착된 박막의 두께 변화(이온 빔 에너지:200eV)  
Fig. 3. thickness of a-C:H thin films by the ion beam irradiation time at constant ion beam energy 200eV

이온 빔 조사시간 변화에 따른 박막의 물성 변화를 알아보기 위하여 UVS 분석을 이용하여 광학적 대역폭의 결과를 그림 4에 나타내었다.

J. Robertson의 보고에 의하면 a-C:H 박막의 광학적 대역폭은  $\sigma-\sigma^*$  결합이 아닌  $\pi-\pi^*$  결합에 의해서 결정된다고 하였다.[10]

그림 4에서 알 수 있듯이, 증착된 박막의 광학적 대역폭은 2.3eV 정도의 값을 나타내며, 이온 빔 조사시간 증가에 따라 광학적 대역폭은 2.3eV에서 1.5eV로 크게 감소하였다.

기존에 보고된 문헌들에 의하면, 폴리머상 탄소 박막의 광학적 대역폭은 2.0eV 이상의 매우 높은 광학적 대역폭 값을 나타내고, 일반적으로 Ground 조건에서 합성되며, 광학적 대역폭은 박막 증착시판 바이어스 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.[11] 이와 같은 광학적 대역폭의 감소는 박막 내부의 수소함량 감소로 해석될 수 있다. B. K. Kim은 ECR 플라즈마 화학 증착법을 이용하여 박막 증착시, 바이어스를 0V~-60V로 증가시키에 따라  $sp^2/sp^3$  비율이 증가하여 광학적 대역폭이

2.0eV 에서 1.4eV로 감소하였고, 박막 내의 수소함량도 65%에서 30%로 감소하였음을 보고하였다. [12] 따라서, 이온 빔 조사시간 증가에 따라 박막의 수소함량이 감소하고,  $sp^2/sp^3$  분율이 증가하여 폴리머상 탄소 박막에서 다이아몬드상 탄소 박막으로 변화되었음을 알 수 있다.

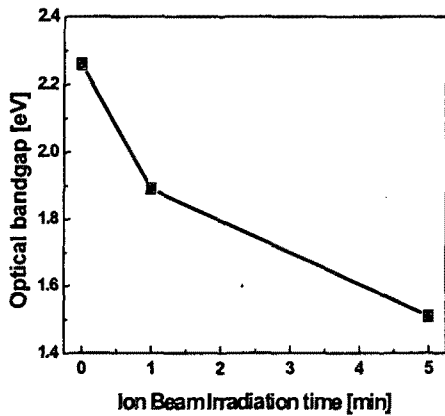


그림 4. 이온 빔 조사시간 변화에 따른 박막의 광학적 대역폭( $E_g$ ) 변화 (이온 빔 에너지 : 200eV)

Fig. 4. Optical bandgap of a-C:H thin films by the ion beam irradiation time at constant ion beam energy 200eV

그림 5에서는 증착된 박막의 이온 빔 조사시간에 따른 표면 물성 변화와 액정의 선경사각 변화를 나타내었다. 현재 액정 표시 소자에서 가장 대표적으로 사용되고 있는 TN 액정 표시 소자의 경우, 러빙법으로 폴리이미드를 배향하여 액정의 선경사각이 약  $3^\circ$  정도 되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 새로운 배향막 재료인 수소화된 비정질 탄소 박막을 이온 빔 처리를 하여 최대  $3.5^\circ$  정도의 선경사각을 얻을 수 있었다. 이온 빔 조사시간 변화에 의한 연구 결과는, 이온 빔 조사시간이 1분까지는 액정의 선경사각이 증가하여 최대  $3.5^\circ$ 의 값을 나타내지만, 이온 빔 조사시간이 1분이 지나면 액정의 선경사각이 감소하여 이온 빔을 5분 조사한 경우는 선경사각이  $1^\circ$  미만의 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한, 이온 빔을 조사하지 않은 경우는 액정의 배향이 이루어지지 않았다. 이러한 결과는 박막의  $sp^2$  구조가 박막 표면에서 이온 빔 조사 방향으로 일정하게 ordering이 발생하여 액정

을 배향시키는 역할을 한다고 판단된다. 또한, 실험 결과로부터, 박막의  $sp^2$  량과 액정의 선경사각과의 관계는 직접적으로 비례 관계에 있지 않음을 알 수 있다.

액정은 말단기가 극성 성분으로 구성되어 있어, 폴리이미드와 액정의 선경사각과의 관계에서 극성 성분끼리는 서로 잡아당기는 인력이 작용하여 선경사각이 상대적으로 낮아지고 비극성 선분과 극성 성분끼리는 서로 밀어내는 척력의 작용으로 인해 선경사각이 상대적으로 높아지게 된다. 기존의 문헌들을 보면, 표면의 극성 에너지가 높은 폴리이미드가 선경사각이 낮다는 것을 보고하였다.[13, 14]

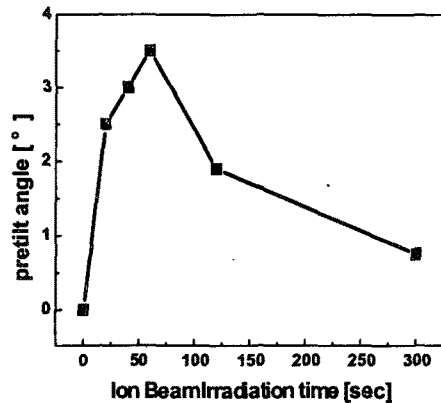


그림 5. 이온 빔 조사시간 변화에 따른 액정의 선경사각 변화(이온 빔 에너지 : 200eV)

Fig. 5. Pretilt angle of liquid crystal by the ion beam irradiation time at constant ion beam energy 200eV

그림 6은 이온 빔 에너지 변화에 따른 박막의 물성 변화 관찰을 위해 광학적 대역폭 결과를 나타내었다. 이온 빔 에너지를 100eV에서 200eV로 증가시키면 광학적 대역폭은 2.0eV에서 1.9eV로 작은 감소를 나타내었다.

V. D. Vankar는 다이아몬드와 다이아몬드상 탄소 박막에 이온 빔 에너지를 변화시켜 물성 변화를 연구한 논문들에 대해 고찰하였다.[15] 그는 1keV 이상의 이온 빔 에너지로 다이아몬드상 탄소 박막에 후처리를 실시하면, 박막내의 수소함량이 감소하고 흑연화가 이루어짐을 보고하였다. 이에 대한 증거로, 광학적 대역폭이 감소하고  $sp^2/sp^3$  값이 증가함을, 제시하였다. 하지만, 수소화된 비정질

탄소 박막을 낮은 이온 빔 에너지 범위에서 후처리한 문헌은 지금까지 보고된 바가 없기 때문에 본 연구 결과와 직접적으로 연관되지 않는다. 따라서, 이온 빔 에너지와 같이 낮은 이온 빔 에너지에서는 광학적 대역폭의 변화에 크게 영향을 미치지 못한다고 판단된다.

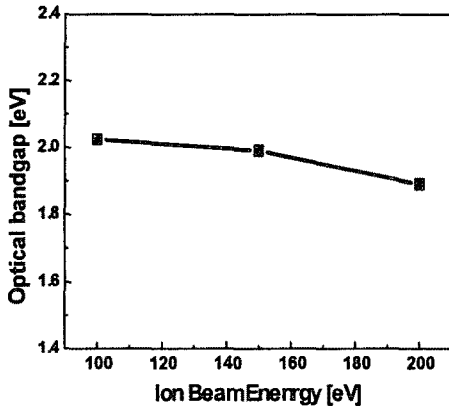


그림 6. 이온 빔 에너지 변화에 따른 a-C:H 박막의 광학적 대역폭( $E_g$ ) 변화(이온 빔 조사시간 : 1min)

Fig. 6. Optical bandgap of a-C:H thin films by the ion beam energy at constant ion beam irradiation time 1min

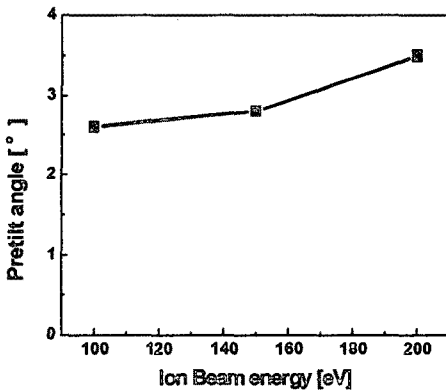


그림 7. 이온 빔 에너지 변화에 따른 액정의 선경사각 변화(이온 빔 조사시간 : 1min)

Fig. 7. Pretilt angle of liquid crystal by the ion beam energy at constant ion beam irradiation time 1min

그림 7은 이온 빔 에너지 변화에 따른 액정의 선경사각 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 이온 빔 에너지 증가에 따라 선경사각의 증가가  $2.7^\circ$  에서  $3.5^\circ$  로 크지 않음을 알 수 있다. 즉, 이것은 앞의 광학적 대역폭의 결과에서 알 수 있듯이, 이온 빔 에너지 변화에 의해 박막의 물성 변화가 크게 나타나지 않았고, 기존의 문헌들의 보고를 근거로 박막의 표면에서 극성 성분과 비극성 성분의 변화가 매우 작아 선경사각이 거의 변하지 않은 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 실험 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 원거리 플라즈마 화학 증착법을 이용하여 제조된 수소화된 비정질 탄소 박막은 폴리머상 탄소 박막이다. 제조된 수소화된 비정질 탄소 박막은 이온 빔 에너지와 이온 빔 조사시간을 조절하여 조사하였으며, 이온 빔 에너지와 조사시간의 증가에 따라 박막의 특성이 폴리머상 탄소 박막에서 다이아몬드상 탄소 박막으로 변화되었다. 또한, 이온 빔 에너지보다는 이온 빔 조사시간이 수소화된 비정질 탄소 박막의 구조 변화에 더 크게 작용하였다.

2. 증착된 박막의 이온 빔 조사시간의 변화에 따른 액정의 선경사각을 측정된 결과, 이온 빔 조사시간에 의해 조사시간이 1분을 기준으로 증가하다가 감소하는 현상을 보였다. 그러나, 이온 빔 에너지 변화에 따른 액정의 선경사각을 측정된 결과에서는, 이온 빔 에너지 변화에 따라 박막의 표면 극성 에너지 변화가 크게 나타나지 않아 액정의 선경사각이 크게 변화하지 않았다.

#### 참고 문헌

- [1] J. L. Janning, "thin film surface orientation for liquid crystals", Appl. Phys. Lett., Vol. 21, p. 173, 1972
- [2] J. J. Ge et al., "Rubbing-Induced Molecular Reorientation on an Alignment Surface of an Aromatic Polyimide Containing Cyanobiphenyl Side Chanis", J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, No. 24, p. 5768, 2001
- [3] K. Weiss, C. Woell, D. Johannsmann, "Orientation of thin liquid crystal films on

- buffed polyimide alignment layers: A near-edge x-ray absorption fine structure investigation", *J. Chem. Phys.* Vol. 113, No. 24, p. 11297, 2000
- [4] P. Chaudhari, J. A. Lacey, S.-C. A. Lien, "Method an apparatus for forming an alignment beam useful for a liquid crystal", United States Patents, Sep. 26, 2000
- [5] K. E. Spear, J. P. Dismukes, "Synthetic diamond : Emerging CVD science and technology", p. 92, 1994
- [6] S. C. A. Lien, P. Chanudhari, J. A. Lacey, R. A. John, J. L. Speidell, "Active-matrix display using ion-beam-processed polyimide film for liquid crystal alignment", *IBM J. Res. Develop.*, 42 (1998) 537
- [7] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solide*, 15 (1966)
- [8] J. Hong, A. Goulet, G. Turban, "Optical Characterization of hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) thin films deposited from methan plasma", *Thin Solid Films*, Vol. 362, p. 144, 2000
- [9] J. Hong, S. Lee, C. Cardinaud, G. Turban, "Electronic and optical investigation of hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) by X-ray photoemission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 265, p. 125, 2000
- [10] J. Robertson, E. P. O'Reilly, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon", *Phys. Rev. B*, Vol. 35, No. 6, p. 2946, 1987
- [11] M.-L. Theye, V. Paret, A. Sadki, "Relation between the deposition condition, the microstructure and the defects in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states", *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, p. 182, 2001
- [12] B. K. Kim, T. A. Grotjohn, "Comparison of a-C:H films deposited from methane-argon and acetylene-argon mixture by electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition discharge", *diamond and Related Materials*, Vol. 9, p. 37, 2000
- [13] K. W. Lee, S. H. Paek, A. Lien, J. Stathis and S. H. Paek, "Control and Modification of Nematic Liquid Crystal Pretilt Angles on Polyimide", *Jpn. J. Appl. Phys., Part I* 36 (1997) 3591
- [14] S. H. Paek, K. W. Lee, A. Lien and C. J. Durning, *Proceedings of Euro-Display '96*, p. 319
- [15] V. D. Vankar and N. Dilawar, "Ion irradiation effects in diamond and diamond like carbon thin films", *Vacuum*, Vol. 47, No. 11, p. 1275, 1996