

論文97-34D-3-13

SHG를 이용한 LCD 배향막 표면 특성 분석

(Surface Characterization of Polyimides for LCDs
by Second-Harmonic Generation Technique)

鄭泰赫*, 尹台焄*, 金在昌*

(Tae Hyeog Jung, Tae-Hoon Yoon, and Jae Chang Kim)

요 약

본 논문에서는 LCD 배향막의 표면분자 분포상태에 관한 정보를 얻기 위해 SHG(Second Harmonic Generation) 기법을 사용하였다. 배향막은 LCD의 전기 광학적 특성을 최대한 보장하는 데 필수적이므로 배향막 표면을 러빙한 후, 그 표면을 분석하는 것은 중요한 일이다. 지금까지는 배향막 위에 액정을 증착하고 액정 분자의 분포특성을 SHG 기법으로 살펴보는 연구가 이루어져 왔다. 그러나, 본 연구에서는 배향막의 제 2 고조파 신호를 측정하여 배향막 표면분자의 분포 특성을 직접적으로 확인하였다. 우선, 주쇄형(main-chain type) 배향막과 측쇄형(side-chain type) 배향막 표면을 러빙(rubbing) 천으로 러빙하고 LCD 테스트 셀을 제작하여 러빙강도에 따른 액정분자의 프리틸트(pretilt) 각을 측정하였다. 그리고, SIIG 실험을 통해 러빙강도에 따른 배향막 표면분자의 분포(극각과 방위각)에 관한 정보를 얻어 액정분자의 프리틸트 각의 변화를 비교 분석하였다.

Abstract

The surface characteristics of polymers for liquid crystal alignment are studied by optical second-harmonic generation(SHG) technique. Using SHG technique, the LC monolayers on rubbed polymer have already been studied. But, in this paper, the SH signals of polymer were observed and the orientational distribution of oriented polymer was studied. The SHG experiments for side-chain type and main-chain type polymers are carried out as a function of rubbing strength. The orientational distribution of surface molecules of polymers is compared with the LC pretilt angle measured by the crystal rotation method.

I. 서 론

차세대 디스플레이(display)로서 각광을 받고 있는 LCD(Liquid Crystal Display)에서 배향막은 액정분자가 균일한 배향을 하도록 하며, LCD에 전압을 가하지 않은 초기에 액정분자가 기판 표면과 이루는 프리

틸트 각을 조절하는 역할을 한다. 그러므로, 배향막위에서 액정분자의 균일한 배향은 LCD의 전기 광학적 특성을 최대한으로 보장하는 데 있어서 필수적이다.

배향막 표면에서 액정분자의 분포에 관한 정보를 얻기 위해 많은 연구가 이루어졌다. 초기에 Berreman은 배향막에 미세한 골(microgroove)들이 형성되고 이곳에 액정분자들이 놓여지는 개념으로 이해하였고^[1], 그 후 Geary 그룹에서는 천으로 배향막 표면을 처리한 기판에서 액정분자의 배열은 배향막의 폴리머 사슬(polymer chain)과 액정분자간의 상호작용에 의해 배열하는 것으로 보았다.^[2] 그러나, 이렇게 제안된 메커니즘은 미시적 레벨에서 직접적인 실험을 통해 입증하

* 正會員, 釜山大學校 電子工學科, 컴퓨터 및 情報通信 研究所

(Dept. of Electronics Eng., Research Institute of Computer, Information and Communication, Pusan National Univ.)

接受日字:1996年11月12日, 수정완료일:1997年3月10日

기가 어려웠으며, 다양한 표면처리와 함께 액정 배향의 연구를 위해 다양한 기법들이 시도되었다. 광복굴절(optical birefringence)의 변화^[3], 접촉각(contact angle) 측정^[4] 등이 배향막 표면에서 액정의 질서도 파라메타(order parameter)를 조사하기 위해 사용되어 왔다. 또한, 배향막 표면분자와 액정분자가 상호작용하는 힘을 나타내는 표면에너지의 측정을 통해 러빙 강도에 관한 정보를 얻었다.^[5] 이런 모든 기법들은 경계면에서 거시적인 성질에 대한 유용한 정보를 제공하지만 미시적 레벨에서 액정분자의 분포와 배향막 표면과의 상호작용에 대한 정보를 얻을 수 없었다.^[6]

한편, Shen 그룹을 중심으로 SHG(Second Harmonic Generation) 기법이 배향막과 액정분자 경계면에서의 분자의 배향 특성을 연구하는 데 강력한 방법으로 이용되어 왔다.^[7] 특히, 이 방법은 배향막 표면에서 단분자층의 방향성 분포를 결정할 수 있으므로 보다 미시적인 레벨에서 표면분자의 분포에 관한 정보를 제공해 준다. SHG 기법의 기본원리는 다음과 같다. 역대칭(inversion symmetry)이 존재하는 물질의 내부에서는 나타나지 않는 비선형 분극 특성이 역대칭이 깨어지는 표면에서 나타난다. 이 때 역대칭이 깨어지는 물질의 표면에 높은 세기의 레이저 빔을 입사시키고, 입사 빔의 편광방향에 따른 제 2 고조파가 발생하는 것을 측정하여 표면분자의 비선형 감수율을 유도하고, 표면분자의 방향성 분포를 알아내게 되는 것이다.^[8]

지금까지 Shen 그룹과 그 외의 많은 그룹들은 배향막위에 액정을 증착하고 배향막에서 발생하는 제 2 고조파의 크기가 액정분자의 신호에 비해 무시할 수 있다는 가정하에 액정분자의 분포상태에 관한 정보를 얻었다.^[7,9]

그러나, 본 논문에서 실험한 배향막의 경우 532 nm 빔에 대한 제 2 고조파의 크기가 액정분자에 의한 제 2 고조파 신호에 비해 무시할 수 없는 값으로 나타났다. 이런 특징을 이용하여 지금까지 액정단분자층의 분포상태에 관한 정보만을 얻었던 것과는 달리 배향막을 러빙하였을 때 배향막 표면분자의 분포에 관한 직접적인 정보를 얻을 수 있었다.^[10,11]

실험에 사용한 시료는 TN(Twisted Nematic) 용으로 사용되는 SP-710 주쇄형 배향막과 STN(Super Twisted Nematic) 용으로 사용되는 SE-3310 측쇄형 배향막 등이다. 본 논문은 2장에서 SHG의 이론적인 배경을 살펴보고 표면분자의 분포함수와 틸트 각에

대한 정보를 얻기 위한 기본식들을 유도한다. 3장에서는 여러가지 러빙강도로 주쇄형 배향막과 측쇄형 배향막을 러빙하고 이렇게 러빙한 배향막을 이용하여 LCD 시료를 만들고 액정분자의 프리틸트 각을 결정 회전법(crystal rotation method)에 의해 측정하였다. 그리고, 러빙강도에 따른 배향막 표면을 SHG 기법을 통해 측정하고 그 표면분자의 분포함수와 극각(polar)을 구하였다.

II. 표면 SHG의 이론적 배경

매질 표면에 입사하는 전기장 $E(\omega)$ 에 의해 발생하는 제 2 고조파 신호는 입사된 빔에 의해 유도된 표면 비선형 분극도(polarization)^[17]

$$P^{(2)}(2\omega) = \chi^s E(\omega)E(\omega) \quad (1)$$

에 의해 결정된다. 그러므로, 어떤 매질에 기본파 $E(\omega)$ 를 입사시켜 나타나는 제 2 고조파 신호의 크기를 측정한다는 것은 그 매질의 비선형 감수율 텐서 성분인 χ^s 를 구하는 것과 관계한다. 그림 1에 시료좌표에 대한 분자계 좌표의 관계를 나타내었다. 분자들 사이의 상호작용을 무시할 때 표면 비선형 감수율 텐서 χ^s 는 표면에 있는 분자의 비선형 분극성 $\alpha^{(2)}$ 에 비례하는데, 표면분자들에 있어서 $\alpha^{(2)}$ 텐서는 분자의 장축 성분인 $\alpha^{(2)}_{zzz}$ 가 다른 성분값에 비해 상대적으로 매우 크다고 할 때 χ^s 값은

$$\chi^s_{ijk} = N_s \langle (i \cdot \xi)(j \cdot \xi)(k \cdot \xi) \rangle \alpha^{(2)}_{zzz} \quad (2)$$

형태로 간략하게 표현된다. 여기서, N_s 는 표면분자의 표면밀도, $\langle \rangle$ 은 평균, i, j, k 는 시료좌표 (x, y, z)를 나타낸다. 식 (2)를 통해 비선형 감수율 텐서 성분은 교환 대칭(permutation symmetry)

$$\chi^s_{ijk} = \chi^s_{jik} = \chi^s_{kji} = \dots \quad (3)$$

가 성립함을 알 수 있다.

만약 표면분자들이 배향막 표면에서 x 방향으로 배향되었을 때 결과적으로 그 분포상태는 C_s 대칭구조로 분포하게 되고 6개의 독립적인 χ^s 의 텐서 성분들이 존재하게 된다.^[12] 6개의 독립적인 χ^s 텐서 성분들은

$$\chi^s_{zzz} = N_s \langle \cos^3 \theta \rangle \alpha^{(2)}_{zzz},$$

$$\chi^s_{xyx} = N_s \langle \sin^3 \theta \rangle \langle \cos^3 \phi \rangle \alpha^{(2)}_{zzz},$$

$$\begin{aligned} \chi^{s_{xy}} = \chi^{s_{yx}} = \chi^{s_{yz}} = N_S \langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle \langle 1 - \cos^2 \phi \rangle \alpha^{(2)} \xi \xi \xi, \\ \chi^{s_{zx}} = \chi^{s_{xz}} = \chi^{s_{xx}} = N_S \langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle \langle \cos^2 \phi \rangle \alpha^{(2)} \xi \xi \xi, \\ \chi^{s_{zz}} = \chi^{s_{zz}} = \chi^{s_{zz}} = N_S \langle \sin \theta - \sin^3 \theta \rangle \langle \cos \phi \rangle \alpha^{(2)} \xi \xi \xi, \\ \chi^{s_{xy}} = \chi^{s_{yx}} = \chi^{s_{yx}} = N_S \langle \sin^3 \theta \rangle \langle \cos \phi - \cos^3 \phi \rangle \alpha^{(2)} \xi \xi \xi \end{aligned} \quad (4)$$

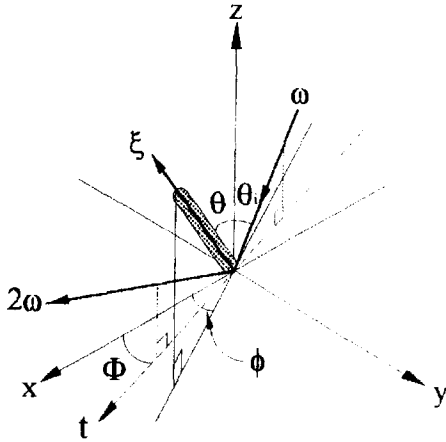


그림 1. 시료 좌표 (x, y, z)에 대한 표면분자 방향 ξ
Fig. 1. The surface molecular axis ξ for sample coordinates (x, y, z).

이며, 여기서, φ는 표면분자가 리빙방향인 x 축과 이루는 방위각이다. 이런 χ^s의 성분들은 표면에서 방출되는 제 2 고조파 신호를 측정하여 구할 수 있다. 이때 제 2 고조파 신호 S는

$$S \propto \sec^2 \theta_\lambda(2\omega) | \chi^{s_{eff}} |^2 I_\omega^2 T A \quad (5)$$

의 관계를 얻을 수 있다.^[7] 여기서, θ_λ(2ω)는 제 2 고조파가 z 축과 이루는 출사각, I_ω는 입사빔의 세기, T는 인가되는 레이저의 펄스폭, A는 레이저가 입사되는 표면적, χ^{s_{eff}}는 유효 비선형 감수율(effective non-linear susceptibility)이다. 유효 비선형 감수율 텐서 χ^{s_{eff}}는

$$\chi^{s_{eff}} = [\hat{e}(2\omega) \cdot L(2\omega)] \chi^s : [L(\omega) \cdot \hat{e}(\omega)] [L(\omega) \cdot \hat{e}(\omega)] \quad (6)$$

로 표현할 수 있다.^[7] 여기서, ê(ω)와 ê(2ω)는 입력빔과 출력빔의 단위 편광 벡터, L(ω)와 L(2ω)는 극부장 요소 텐서로서 입력빔과 출력빔(제 2 고조파 신호) 전기장의 Fresnel 계수를 나타낸다. 유효 비선형 감수율 텐서 성분은 입력빔과 출력빔의 편광에 따라 식

(6)에서 나타낸 극부장 요소와 단위 편광 벡터 성분의 조합이 다르게 나타난다.

입출력빔의 편광은 s-입력-s-출력, s-입력-p-출력, p-입력-s-출력, p-입력-p-출력의 4가지 조건을 생각할 수 있다. 이런 4가지 조건에서 φ에 따라, 즉 시료를 회전시키면서 제 2 고조파를 측정하고 그 값을 식 (5)와 (6)에 의한 계산값과 비교하여 χ^{s_{ijk}} 값들을 유도한다.

이런 χ^{s_{ijk}} 값들을 통해 표면분자의 평균 극각을 구할 수 있다. 먼저, 식 (4)를 통해

$$\begin{aligned} \frac{\langle \sin^3 \theta \rangle}{\langle \sin \theta \rangle} &= \frac{\chi_{xxx} + \chi_{xyy}}{\chi_{xxx} + \chi_{xyy} + \chi_{zzz}}, \\ \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} &= \frac{\chi_{zzz}}{\chi_{zzz} + \chi_{zzx} + \chi_{zzy}} \end{aligned} \quad (7)$$

의 관계를 얻을 수 있고, 기판에 수직인 z 방향과 표면분자가 이루는 각 θ가 가우스 분포라고 가정할 때, 극각 θ의 분포함수

$$f(\theta) = F \exp\left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (8)$$

로 표시할 수 있다. 여기서 F는 정규화 상수이고 θ₀는 표면분자의 평균 극각, σ는 표준분산값이다. 식 (8)을 식 (7)의 두 수식에 대입하여 서로 만족하는 평균 극각 θ₀와 분산 σ 값을 결정한다. 리빙방향 x에 대해 실제로 표면분자의 방향을 나타내는 방향각 φ의 분포는 푸리에 급수로 전개할 수 있다. 3차 항까지만으로 간략하게 전개할 때 표면분자 방향각 φ의 분포함수는

$$g(\phi) = \sum_{n=0}^3 d_n \cos(n\phi) \quad (9)$$

로 표현할 수 있으며, 계수 d_n은 χ^{s_{ijk}}와 관계한다. 먼저 계수 d₂는 식 (4)의 비선형 감수율 텐서 성분들 중에서 χ_{zzx} / (χ_{zzx} + χ_{zyy}})의 관계를 통해 구할 수 있다. d₁과 d₃는 f(θ)를 먼저 구하고, 그 값을 각각 χ_{zzz}, χ_{xxx} - 3χ_{xyy}}에 대입하여 구한다. 액정분자의 질서도를 나타내는 파라메타 Q는}}}}

$$Q = \left\langle \frac{\cos 2\phi \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \right\rangle \quad (10)$$

로 정의되며,^[9] φ와 θ가 서로 독립적인 분포값을 가진다고 가정할 때 식 (10)은

$$Q = \langle \cos 2\phi \rangle = \frac{1}{2} d_2 = \frac{\chi_{zzx} - \chi_{zyy}}{\chi_{zzx} + \chi_{zyy}} \quad (11)$$

로 간략화된다. $Q = 0$ 일 때 표면분자는 등방적인 분포를 하는 것이며, 1일 때 러빙방향으로 표면분자가 모두 배열되었다는 것을 의미한다.

III. 실험 및 검토

본 장에서는 제 2 고조파 신호 측정을 위한 실험 구성과 러빙강도에 따른 주쇄형 배향막과 측쇄형 배향막 표면분자의 분포와 그 때의 액정분자의 프리틸트 각을 측정하고 상호 관계를 알아본다. 그림 2는 SHG 실험을 위한 구성도이다.

레이저는 Q 스위칭 주파수가 10 Hz이고 펄스폭이 5-8 ns 정도이며 펄스당 4 mJ의 에너지를 내는 Nd:YAG 레이저를 사용하였다. 입사빔이 시료의 뒷면 반사에 의해 간섭이 일어나는 것을 없애기 위해 10 mm 두께의 유리기판 위에 굴절률 정합액(index matching fluid)을 두고 그 위에 시료를 설치하였다. H.B.S(Harmonic Beam Separater)를 거치고 난 다음의 532 nm 빔의 세기는 시료에서 발생하는 266 nm 빔의 세기에 비해 월등히 크며, 강한 세기의 532 nm 빔이 분광기에 들어갈 경우 532 nm 빔이 충분히 차단되지 못할 수 있다. 그러므로, 가급적 532 nm 빔이 분광기에 많이 들어가지 않도록 하기 위해 분광기 앞쪽에 프리즘을 두고 266 nm 빔이 분광기 쪽으로 들어갈도록 하였다. 분광기에 의해 선택된 266 nm 빔은 PMT(Photo-multiplier Tube)에 의해 검출되며, 검출된 데이터는 디지털 오실로스코프를 이용하여 600번 정도 평균하고 그 값을 컴퓨터로 보내어 저장한다.

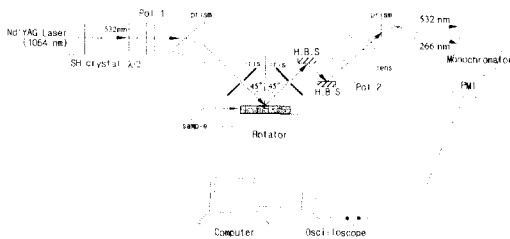


그림 2. SHG 실험 구성도
Fig. 2. The schematic diagram for the SHG experiment.

SHG 실험에는 SP-710 주쇄형 배향막과 SE-3310 측쇄형 배향막을 사용하여 실험하였다. 먼저, 배향막의

제 2 고조파 신호와 배향막에 액정이 있을 때의 제 2 고조파 신호를 비교하였다. 유리기판에 SP-710 배향막만을 코팅하고서 제 2 고조파를 측정하고, 그 다음에 그 위에 8CB(4-cyano-4'-alkylbiphenyls) 액정을 증착하고서 제 2 고조파를 측정하였다. p-입력-p-출력의 실험조건에서 비교한 결과, 신호의 최대값이 거의 같은 값을 가졌고, s-입력-s-출력에서는 배향막만 있는 시료의 제 2 고조파 신호가 액정을 증착한 경우보다 더 큰 값을 나타냈다. 이런 실험결과들을 통해 액정과 비교하여 배향막의 제 2 고조파 신호가 크게 나타남과 배향막에 액정을 증착할 경우 액정 밑에 있는 배향막의 제 2 고조파 신호가 액정에 의해 잘 나타나지 않음을 알 수 있다.

주쇄형 배향막에서 액정의 프리틸트 각은 비교적 작은 특징을 가지며($0.1^\circ \sim 3^\circ$), 측쇄형 배향막에서 액정의 프리틸트 각은 주쇄형 배향막보다 큰 값을 가진다($>3^\circ$). 배향막 시료는 ITO(indium-tin-oxide)가 없는 유리기판 위에 폴리이미드 용액을 프린팅 기법을 통해 입혀서 제작하였다. ITO가 있는 유리기판의 경우 SHG 실험시 ITO 자체에서 발생하는 제 2 고조파 때문에 배향막에서 발생하는 신호와 구별하기 어렵다. 그러므로 본 실험에서는 ITO가 없는 유리기판을 사용하였다.

1. 액정의 프리틸트 각 측정

먼저, 측쇄형 배향막과 주쇄형 배향막에서 러빙강도에 따른 액정분자의 프리틸트 각을 측정하였다. 러빙강도 RS 는

$$RS = Nd \left[\frac{2\pi r m + v}{v} \right] \text{ 또는 } RS = Nl \left[\frac{2\pi r m + v}{v} \right] \quad (12)$$

로 표현할 수 있다.^[3] 여기서, N 은 러빙횟수, d 는 러빙천이 시료와 닿는 깊이를 나타내는 러빙깊이, l 은 러빙천이 시료와 닿는 길이를 나타내는 접촉길이, r 은 로울러 반경, m 은 로울러 회전속도, v 는 스테이지 속도 등을 나타낸다. 본 실험에 사용한 러빙기의 직경은 80 mm이고 러빙천은 벨벳을 사용하였다. LCD 셀(cell)을 만들기 위해 SE-3310 배향막은 러빙깊이 0.3 mm와 0.5 mm에 대해 러빙횟수를 1, 2, 3, 5, 7, 10으로 증가시키면서 러빙하고, SP-710 배향막은 러빙깊이 0.1 mm와 0.3 mm에 대해 마찬가지로 러빙횟수를 증가시키면서 러빙하였다. 이렇게 준비한 배향막의 러빙 방향이 서로 반대방향이 되도록 하여 LCD 셀을 제작

하였는데, 셀의 프리틸트 각을 측정하기 위해 셀간격 (cell gap)은 금선(gold wire)을 이용하여 25 μm 정도 유지하도록 하였다. 본 실험에서는 결정 회전법^[13]에 의해 틸트 각을 측정하므로 셀간격이 일반적인 LCD의 셀간격(대략 6 μm)으로는 측정하기 어려우며 셀 간격을 넓게 유지해야 한다. 액정은 상온에서 네마틱 상을 가지는 5CB(4-cyano-4'-5-alkylbiphenyls) 액정을 사용하였다.

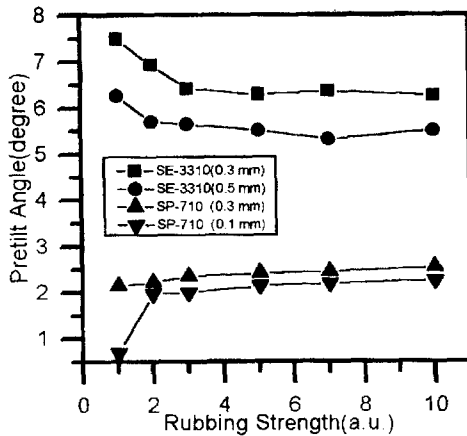


그림 3. 러빙강도에 따른 5CB 액정의 프리틸트 각
Fig. 3. Pretilt angle of 5CB LC vs. rubbing strength.

그림 3에 SP 710 배향막과 SE-3310 배향막에서 러빙강도에 따른 5CB 액정의 프리틸트 각을 측정하여 나타내었다. 여기서, 러빙강도의 증가는 러빙횟수의 증가와 같다. SP-710 배향막의 경우 러빙강도가 클수록 틸트 각이 증가하는 경향을 보였고 SE 3310 배향막의 경우 틸트 각이 감소하는 경향을 보였다. SE 3310에서 프리틸트 각은 $5^{\circ} \sim 8^{\circ}$ 사이의 값을 얻었고, SP 710에서 프리틸트 각은 대략 $2^{\circ} \sim 3^{\circ}$ 사이의 값을 얻었다.

주쇄형 배향막인 SP-710에서 5CB 액정의 프리틸트 각의 경향성은 Fukuda 그룹이 nCB 액정 시리즈의 프리틸트 각을 AL-1051 주쇄형 배향막에서 측정한 결과와 같다.^[14] 이 그룹의 실험결과를 통해 나타난 것은 액정의 알킬사슬(alkyl chain)에 있는 탄소원자의 수가 짝수인 경우 러빙강도가 증가할수록 프리틸트 각이 감소하고 홀수인 경우 프리틸트 각이 증가하는 경향을 보였다. 이런 결과는 배향막의 러빙강도와 함께 배향막과 액정간의 상호 작용이 중요한 요소임을 의미한다.

측쇄형 배향막인 SE-3310에서 5CB 액정의 프리틸트 각은 감소하는 경향을 보였다. 배향막 구조에 있어서 측쇄형 배향막은 주쇄에 걸가지 형태로 고분자 사슬을 가지며, 이것이 액정분자의 프리틸트 각을 결정하는 주요 요인으로 작용한다.^[15] 그러므로, 걸가지 고분자 사슬의 역할에 의해 SP-710과 달리 러빙강도의 증가에 따라 프리틸트 각이 감소한 것으로 보인다.

2. 측쇄형 배향막 표면분자 분포

측쇄형 배향막으로 SE-3310에 대한 SHG 실험을 하였다. 그림 4는 러빙깊이 0.3 mm, 로올러 회전속도 400 rpm, 스테이지 속도 11 mm/s로 고정시키고 2번 러빙한 SE-3310 배향막의 제 2 고조파 신호 특성을 보여준다. SE 3310 배향막의 러빙횟수에 따른 제 2 고조파 신호를 살펴보면, s-입력-p-출력에서는 제 2 고조파 신호 특성이 뚜렷하게 나타나지 않으며, 그외 나머지 p-입력-p-출력, p-입력-s-출력, s-입력-s-출력 등에서는 신호 특성이 배향막 표면분자가 러빙방향 0° 에 대해 C, 대칭구조를 가짐을 보여준다. 이런 실험 결과를 식 (5)와 (6)의 계산값과 비교하여 감수율 텐서 성분을 추출하였다.^[17] 텐서 성분은 s-p의 경우 신호가 뚜렷하지 않으므로 나머지 3개의 실험 결과를 통해 추출하였다. 그림 5에 2번 러빙한 배향막의 제 2 고조파 신호 측정결과와 계산값과의 비교 그래프를 보였다. 이렇게 추출한 값을 통해 표면분자가 기판에 수직인 z 방향과 이루는 극각과 표면분자의 분포 상태를 나타내는 분포함수를 얻을 수 있다. 러빙강도(러빙횟수)에 따른 극각의 관계를 그림 6에 나타내었다. 배향막 표면분자의 극각은 식 (7)과 (8)을 통해 구하였다. 실험 결과를 통해 볼 때 2번 러빙이후 배향막 표면분자의 극각은 포화상태를 나타냄을 볼 수 있다.

배향막의 표면분자 분포함수 $g(\phi)$ 는 식 (9)를 통해 구할 수 있다. 예를 들어, 2번 러빙한 배향막의 경우 계수 d_0 는 1로 두고, d_2 는 식 (11)에서 0.3448을 얻었고, d_1 과 d_3 는 식(7)과 (8)에 의해 얻은 $f(\theta)$ 를 χ_{xx} , χ_{xy} , χ_{yy} 에 대입하여 각각 0.613과 0.0677을 얻었다. d_2 값이 구해지면 식 (11)에 의해 Q 값을 얻을 수 있으며, 그 값을 그림 7에 나타내었다. 그림 6과 마찬가지로 2번 러빙 이후에는 질서도가 더 향상되는 않음을 알 수 있다. 그림 8은 배향막 표면분자 분포곡선을 보여주는데 3번 러빙과 10번 러빙의 분포곡선은 거의 같아서 겹쳐진 형태를 보이며, 2번 러빙한 경우가 0

° 러빙방향에 대해 상대적으로 잘 분포(러빙방향으로 정렬)함을 알 수 있다.

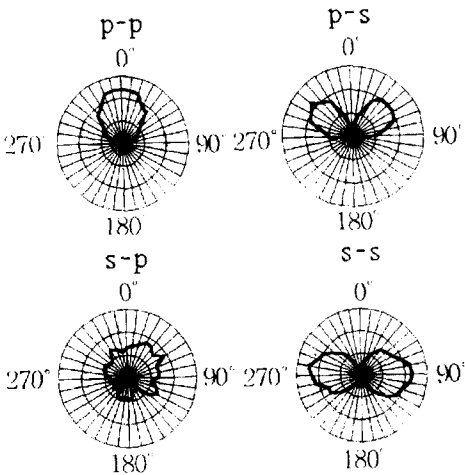


그림 4. SE-3310 배향막의 제 2 고조파 신호(2번 러빙)
 Fig. 4. The SH signal of SE-3310 PI(2 rubbing).

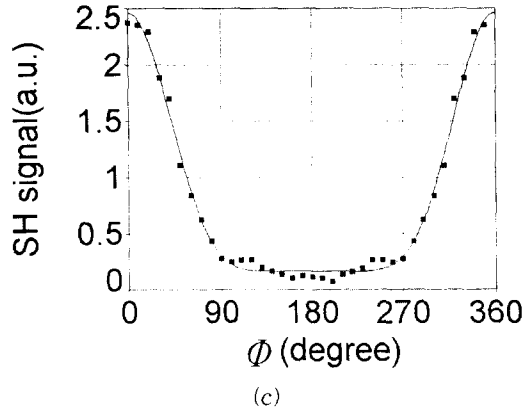
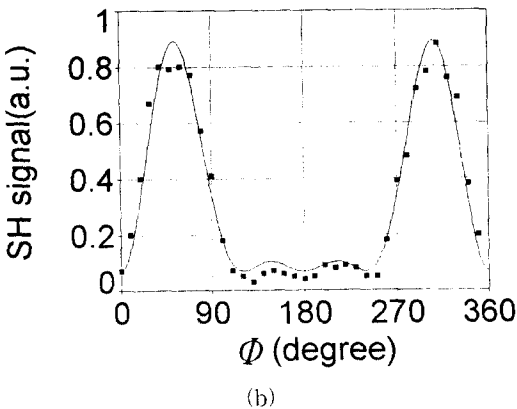
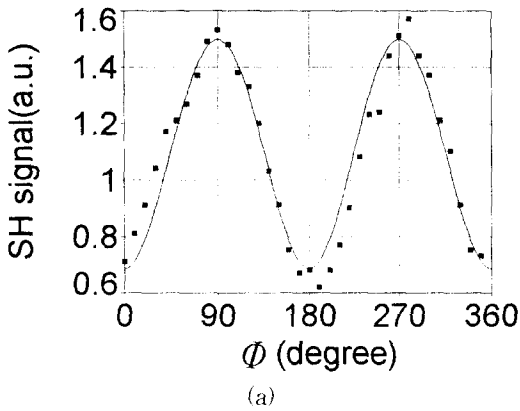


그림 5. SE-3310 배향막의 제 2 고조파 신호의 실험 값과 계산값의 비교, (a) s-입력-s-출력, (b) s-입력-p-출력, (c) p-입력-p-출력
 Fig. 5. The curve-fitting of the SH signal of SE-3310 PI(2 rubbing), (a) s-in-s-out, (b) p-in s-out, (c) p-in-p-out.

앞 절에서 액정의 프리틸트 각을 측정된 결과를 보면 0.3 mm 러빙깊이에서 3번 러빙한 이후와 0.5 mm 러빙깊이에서 러빙횟수가 증가할수록, 즉 러빙강도가 증가할수록 틸트 각이 더 작아짐을 알 수 있다. 그러므로, 러빙강도에 따른 측쇄형 배향막 극각과 분포함수의 변화를 볼 때, 액정의 프리틸트를 결정하는 것은 주쇄형 배향막 표면 분자의 역학적인 관계보다는 배향막 분자와 액정분자간의 상호작용이 중요한 요소임을 알 수 있다.

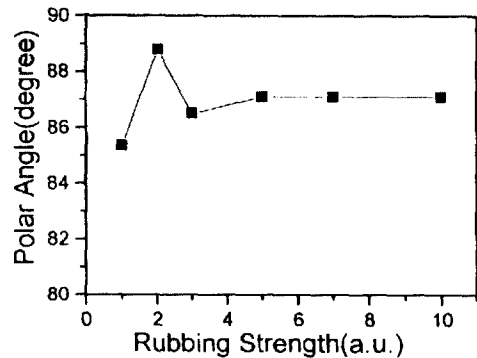


그림 6. 러빙강도에 따른 SE-3310 배향막 표면분자의 평균 극각
 Fig. 6. The average polar angle of the surface molecule of SE-3310 PI vs. rubbing strength.

3. 주쇄형 배향막 표면분자 분포
 끝으로 SP-710 주쇄형 배향막에 대해 SHG 실험을

하였다.

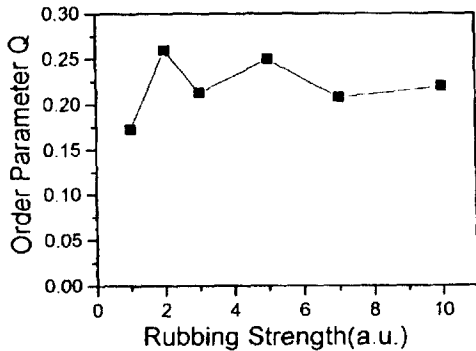


그림 7. 러빙강도에 따른 SE-3310 배향막 표면분자의 질서도 Q

Fig. 7. The order parameter Q of the surface molecule of SE-3310 PI vs. rubbing strength.

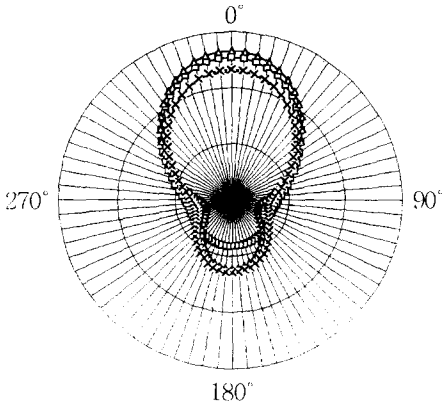


그림 8. 러빙강도에 따른 SE-3310 배향막 표면분자의 분포함수(□: 1번 러빙, △: 2번 러빙, -: 3번 러빙, ×: 10번 러빙, 러빙방향: 0°)

Fig. 8. The distribution function of the surface molecule of SE-3310 PI vs. rubbing strength(□: 1 rubbing, △: 2 rubbing, -: 3 rubbing, ×: 10 rubbing, rubbing direction: 0°).

러빙조건은 측쇄형 배향막과 같다. 그림 9에 2번 러빙한 배향막의 제 2 고조파 신호를 보여준다. 주쇄형 배향막의 신호 특성을 보면 측쇄형 배향막과는 달리 0° 러빙방향에 대해 그 반대방향으로 신호가 나타남을 알 수 있다. 이런 사실은 SHG 기법의 기본 가정에서 표면분자가 러빙방향쪽으로 향한다고 할 때 분자의 러빙방향쪽 비선형 특성이 큰 것으로 본 것과는 달리 표면분자의 러빙 반대방향쪽이 더 큰 비선형 특성을 나타

냄을 의미한다. SP-710 배향막 분자구조의 어느 부분이 러빙 반대방향쪽으로 놓여있는지 알 수는 없지만, 배향막 고분자에 있어서 비선형 특성이 큰 분자부분이 러빙방향쪽으로 배열한 분자에 대한 상대적인 위치를 가질 것이다. 그러므로 SHG 실험을 통해 나타난 결과는 표면분자의 분포상태에 관한 간접적인 정보를 제공한다. 러빙방향에 대한 반대방향의 제 2 고조파 신호 특성은 다른 주쇄형 배향막인 SE-150과 SE-7792 등에서도 나타났다.

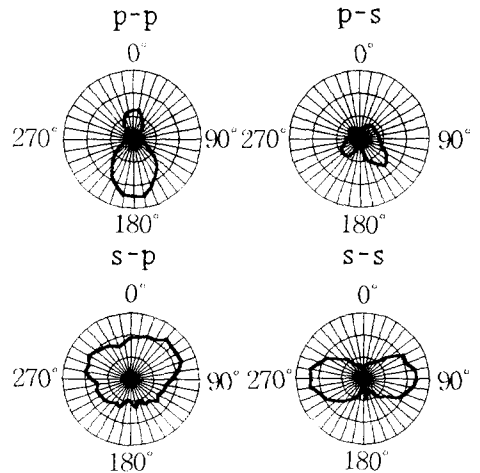


그림 9. SP-710 배향막의 제 2 고조파 신호(2번 러빙)

Fig. 9. The SH signal of SP-710 PI(2 rubbing)

측쇄형 배향막 실험과 마찬가지로 방법으로 SP-710 배향막의 비선형 감수율 텐서 성분을 구하였다.¹⁷⁾ SP-710 배향막의 제 2 고조파 신호는 p-입력-s-출력의 경우 신호가 잘 잡히지 않으므로 그 외 나머지 실험조건을 가지고 텐서 성분을 추출하였다. 주쇄형 배향막의 제 2 고조파 신호 특성이 표면분자의 러빙방향쪽 분자방향의 특성이 아니므로 표면분자의 극각은 알 수가 없다. 러빙강도에 따른 Q 값을 그림 10에 보여준다. 5번 러빙까지는 질서도가 증가했지만 그 이상 러빙한 경우 질서도가 포화됨을 알 수 있다. 그림 11은 표면분자의 분포함수를 보여준다. 질서도와 마찬가지로 러빙이 증가함에 따라 러빙방향에 대한 분포상태가 좋아지다가 포화됨을 알 수 있다. 러빙에 따른 배향막의 이런 특징은 앞에서 측정한 액정의 프리틸트 각의 변화와 유사함을 알 수 있다. 즉, 측쇄형과 마찬가지로 주쇄형 배향막 표면분자와 액정분자간의 상호작용이 액정의 틸트 각을 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

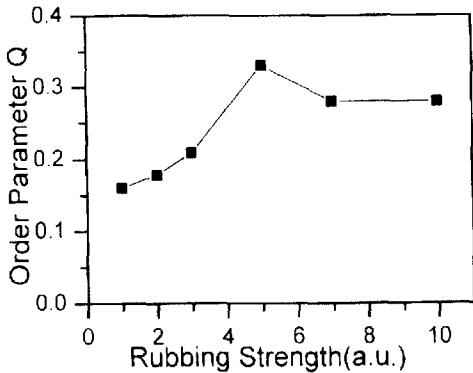


그림 10. 러빙강도에 따른 SP-710 배향막 표면분자의 질서도 Q

Fig. 10. The order parameter Q of the surface molecule of SP-710 PI vs. rubbing strength.

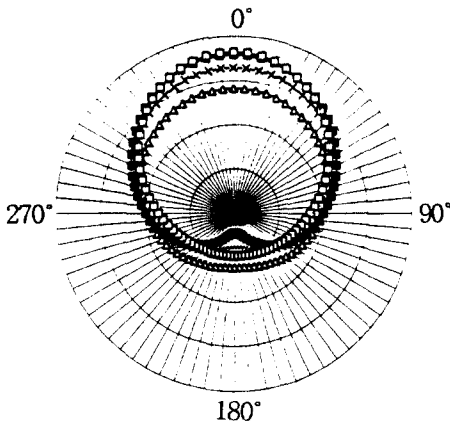


그림 11. 러빙강도에 따른 SP-710 배향막 표면분자의 분포함수(△: 1번 러빙, ×: 2번 러빙, ■: 3번 러빙, □: 10번 러빙, 러빙방향: 0°)

Fig. 11. The distribution function of the surface molecule of SP-710 PI vs. rubbing strength(△: 1 rubbing, ×: 2 rubbing, ■: 3 rubbing, □: 10 rubbing, rubbing direction: 0°).

IV. 결론

LCD의 배향막 표면분자 특성 분석을 위해 SHG 기법을 이용하였다. 기존의 연구에서는 배향막 표면에 액정을 단분자층으로 증착하고 그 표면을 SHG 기법으로 분석하여 액정분자의 분포 특성을 조사하였다. 이런 실험들은 배향막 자체의 제 2 고조파 신호는 액정의 제 2 고조파 신호에 비해 무시할 수 있다는 가정하에 행해졌다. 그러나, 본 연구에서는 배향막의 제 2 고조

파 신호의 크기가 액정의 신호에 비해 무시할 수 없는 크기를 가졌다. 이런 특징을 이용하여 배향막을 러빙한 후 배향막 표면분자의 분포 특성을 직접적으로 볼 수 있었고 그것이 액정의 프리틸트 각과 어떤 관계를 가지는지 살펴보았다.

SE-3310 축쇄형 배향막에서는 러빙횟수가 증가할수록 즉, 러빙강도가 클수록 액정의 프리틸트 각이 점점 감소하는 경향을 보였고, SP-710 주쇄형 배향막에서는 러빙횟수가 증가할수록 프리틸트 각이 증가하는 경향을 보였다. 이에 대해 SE-3310 배향막의 러빙횟수에 따른 SHG 실험 결과, 2번 러빙이후에 배향막 표면분자의 극각의 크기는 포화상태에 이르렀고, 표면분자의 배열상태도 더 이상 개선되지 않았다. SP-710 주쇄형 배향막의 SHG 실험의 경우, 축쇄형 배향막과는 달리 러빙 반대방향으로 제 2 고조파 신호 특성이 나타났다. 러빙횟수를 증가시킬 경우 5번 러빙까지는 질서도가 개선되었으나, 그 이상의 러빙을 할 경우 포화되었다. 이런 결과를 통해 액정의 프리틸트 각은 배향막 표면분자의 구조적인 관계보다 배향막 표면분자와 액정분자 상호작용이 중요한 문제임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] D. W. Berreman, "Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal," Phys. Rev. Lett. vol. 28, pp. 1683~1686, 1972.
- [2] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, "The mechanism of polymer alignment of liquid-crystal materials," J. Appl. Phys. vol. 62, pp. 4100~4108, 1987.
- [3] N. van Aerle, "A tool to evaluate the liquid-crystal-aligning properties of rubbed polymer orientation layers for LCDs," J. Soc. Information Display, vol. 2, no. 1, pp. 41~46, 1994.
- [4] H. Mada, "Surface stress anisotropy of treated glass and liquid crystal alignment," J. Chem. Phys., vol. 75, pp. 372~375, 1981.
- [5] D.-S. Seo, H. Matsudam, T. Oh-ide, and S. Kobayashi, "Alignment of nematic liquid crystal(5CB) on the treated substrates: characterization of orientation films, gene-

- ration of pretilt angles, and surface anchoring strength," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 224, pp. 13~21, 1993.
- [6] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Richard, and Y. R. Shen, "Spectroscopy of molecular monolayers by resonant second-harmonic generation," *Phys. Rev. Lett.* vol. 48, pp. 478~481, 1982.
- [7] M. B. Feller, W. Chen, and Y. R. Shen, "Investigation of surface-induced alignment of liquid-crystal molecules by optical second-harmonic generation," *Phys. Rev. A*, vol. 43, pp. 6778~6792, 1991.
- [8] Y. R. Shen, "Optical second harmonic generation at interface," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 40, pp. 327~350, 1989.
- [9] M. Barmantlo, N. van Aerie, R. W. J. Hollering, and J. P. M. Damen, "Surface induced liquid-crystal alignment studied by optical second-harmonic generation," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, pp. 4799~4804, 1992.
- [10] K. Shirota, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, and T. Shibashi, "Surface orientation of polyimide alignment layer studied by optical second-harmonic generation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 316~319, 1995.
- [11] 정태혁, 윤태훈, 김재창, "SHG를 이용한 배향막의 표면 배향 연구," 제 13 회 광학 및 양자전자 학술 발표논문집, p. 53, 1996
- [12] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-Interscience, New York, p. 27, 1984.
- [13] T. Uchida and H. Seki, in *LIQUID CRYSTALS Applications and Uses*, ed. by B. Bahadur, World Scientific, vol. 2, pp. 41~42, 1990.
- [14] K. Shirota, M. Yaginuma, T. Sakai, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, "Surface orientation of cyanobiphenyl liquid crystal monolayer and pretilt angle under various rubbing strengths," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 2275~2279, 1996.
- [15] K. Y. Han and T. Uchida, "A study of the relation between surface alignment of polymers and liquid-crystal pretilt angle," *J. Soc. Information Display*, vol. 3, no. 1, pp. 15~21, 1995.

저 자 소 개



鄭泰赫(正會員)

1967년 9월 10일생. 1991년 2월 부산대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1993년 2월 부산대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1995년 2월 부산대학교 대학원 전자공학과 박사과정 수료. 주관심분야는 SHG,

LCD, 집적광학 등임

尹台焄(正會員) 第33卷 A編 第12號 參照

현재 부산대학교 전자공학과 부교수, 컴퓨터 및 정보통신연구소 연구원.

金在昌(正會員) 第33卷 A編 第12號 參照

현재 부산대학교 전자공학과 교수, 컴퓨터 및 정보통신연구소 소장