

## 기술 특 집

# 액정 분자의 배향 제어 기술

이명훈 (전북대학교 고분자나노공학과)

## I. 서 론

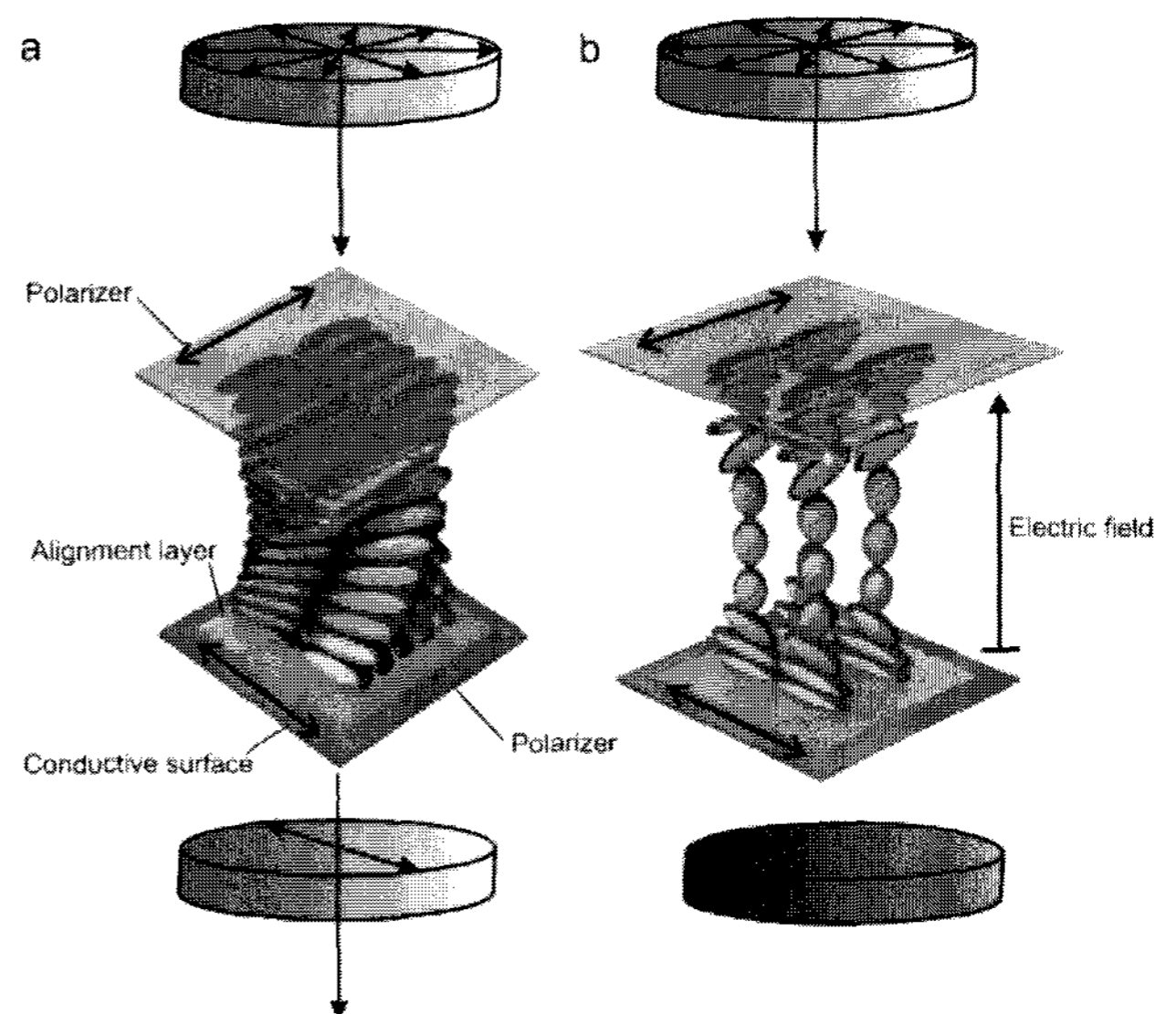
10년 전만 해도 액정 디스플레이를 사용한 노트북 컴퓨터는 기존의 데스크탑 컴퓨터와 같은 고정된 디지털 환경을 움직이는 디지털로 전환해 주는 촉매 역할을 해 주었던 놀라운 기기로서 인식되었지만, 오늘날 우리는 거의 대부분 책상 앞에 액정 디스플레이 모니터라는 평판 표시장치를 사용하게 되었다. 뿐만 아니라 이제는 40인치급 이상의 대형 액정 TV를 거실 벽에 붙여놓는 사람들도 하루가 다르게 늘어가고 있다. 그 결과로 우리나라는 세계 최대 액정 디스플레이 생산국이 되었으며, 생산량 1, 2위의 기업을 보유하고 있고, 2007년에는 세계 시장이 719억 불, 2004년 수출액은 130억 불에 달한다고 한다.<sup>[1]</sup> 이와 같은 빠른 발전의 이면에는 TFT 공정을 포함하는 많은 액정 디스플레이 제작 기술, 소재, 부품, 디스플레이 방식 등에서 끊임없는 발전이 이루어졌기 때문이며, 이에 관련한 수 많은 연구자와 엔지니어의 노고가 있었기 때문이라 생각한다. 액정의 배향이라는 분야 역시 그 동안 디스플레이 제조와 관련하여 많은 발전이 있어왔으며, 그 이면에는 액정 분자와 배향막 사이의 화학에 대한 정확한 이해와 같은 기초과학의 발달과 이를 응용하여 디스플레이에 적용하려는 수많은 노력이 있어 왔음을 알아야 할 것이다. 본 원고에서는 액정 배향 기술의 시작부터 오늘날의 새로운 배향 기술에 이르기까지를 분자 화학적인 측면에서 간단하지만 전반적으로 정리함으로써 지금까지의 액정 배향 기술 분야를 이해하는 데에 도움이 되고자 한다.

## II. 액정 디스플레이

TN 액정 디스플레이는 아직까지도 액정을 기반으로 하는 장치 중에서 가장 많이 그리고 상업적으로 성공한 장치인데, 그 원리는 액정에 관련한 두 가지 현상을 바탕으로 하고 있으며, 그 원리는 근본적으로 아직까지도 변함이 없다. 1911년 Mauguin은 액정 분자가 특정한 결정 표면 사이에서 특정한 방향으로 배열된다는 사실을 알아냈다.<sup>[2, 3]</sup> 더구나 그

는 액정 분자가 두 가지의 서로 다른 방향으로 배열될 때 그 사이에 놓인 액정 분자들은 한쪽 표면에서 다른 쪽 표면까지 비틀어지면서 부드럽게 연결된다는 사실도 확인하였다.<sup>[4]</sup> 물론 2차 대전 중에 Chatelain은 유리판을 서로 반대 방향으로 밀면 두 개의 유리판 사이에 놓인 액정은 모두 균일하게 한쪽으로 배향된다는 사실을 발견하는 등 몇 개의 비슷한 실험 결과가 발표되기도 하였다.<sup>[5]</sup>

또 하나의 중요한 발견은 1930년대에 Fredericksz에 의해 이루어졌는데,<sup>[6]</sup> 전기장 안에 액정 분자를 놓아두면 일정 전압 이상에서 전기장과 나란하게 액정의 방향이 움직이게 된다는 것이었다. (사람들은 아직까지도 이러한 현상을 그를 기념하여 'Fredericksz 전이'라고 부른다.) 하지만 그 당시의 과학자들은 이러한 현상들이 가져올 엄청난 파문을 예상할 수 없었다. 1960년대가 끝나갈 즈음 이러한 현상을 결합하여 처음으로 꼬인 네마틱(twisted nematic, TN) 액정을 이용한 디스플레이가 발표되었는데,<sup>[7]</sup> 그 원리는 [그림 1]



[그림 1] TN-LCD의 작동 원리; (a) off-state; (b) on-state

과 같이 매우 간단하지만 훌륭한 아이디어였다. 즉, 막대 모양의 네마틱 액정을 배향막이 코팅된 두 투명 전극 사이에 놓고 두 배향막의 방향이 직교하도록 하면 Mauguin의 발견과 마찬가지로 액정은 각 면에서 균일하게 배향되는 동시에, 아랫면에서 윗면까지 부드럽게 90°의 각도가 되도록 꼬이게 된다.([그림 1](a)) 만일 전극의 거리가 투사되는 빛의 파장보다 충분히 길다면 투과되는 빛은 입사광에 대해 90° 회절된 편광 방향을 가지고 빠져나가게 될 것이다.<sup>[8]</sup> 이러한 액정 셀의 양쪽에 두 장의 직교하는 편광판을 위치하면 편광된 입사광은 액정 층을 지나면서 자연스럽게 90° 회절되어 반대편 편광판을 통과하게 될 것이다.([그림 1](a)의 off 상태) 이때 두 전극 사이에 충분히 높은 전압을 걸어주게 되면 액정은 Freedericksz 전이가 가능하게 되어 전기장과 나란한 방향으로 움직이게 되어, 당초의 광학적 투과 특성은 사라지게 된다. 다시 말해 하부 편광판을 통과한 빛은 90° 각도로 놓여 있는 상부 편광판에 그대로 전달되게 되어 통과할 수 없게 되는 것이다.([그림 1](b)의 on 상태) 다시 전압이 사라지면 액정은 처음의 상태와 같은 꼬인 네마틱 액정 상태가 되어 빛은 통과한다.

그 이후 1960년대와 70년대에 이어진 반도체 전자 공학의 발전과 함께 각각의 픽셀에 대한 전기장 조절이 가능해짐에 따라 2차원의 화상과 정보를 표시해주는 오늘날의 액정 디스플레이 장치가 탄생된 것이다.<sup>[9, 10]</sup>

### III. 액정의 배향-러빙법

TN형 LCD에 있어서 가장 핵심이 되는 요소 중 하나는 액정 배향막이라 할 수 있다. 배향막은 액정 분자가 전극 표면 근처에서 수평이면서 균일하게 배향이 되도록 해 주는 것으로, 초기에는 자세한 원리를 이해하지 못했었지만, 액정 디스플레이 산업이 발달하면서 액정 배향과 표면의 연구가 본격적으로 시작되었다.<sup>[9]</sup> 하지만 놀랍게도 1960년대에 사용하던 액정의 배향 기술은 오늘날 액정 디스플레이 산업에서 사용하고 있는 배향 기술과 별반 다를 바가 없다.<sup>[11]</sup> 즉, 소위 ‘러빙법’이라고 불리는 이 기술은 사실 1920년대에 이미 개발된 것으로 스핀 코팅된 고분자 박막을 천 조각을 사용하여 한쪽 방향으로 마찰시키는 방법이다.([그림 2](a)) 고분자로는 [그림 2](b)에 대표하여 나타낸 것과 같은 폴리이미드를 주로 사용하는데, 사실 이것도 이미 액정 디스플레이 연구자들이 초창기에 사용하였던 것에서 큰 변화가 없다.

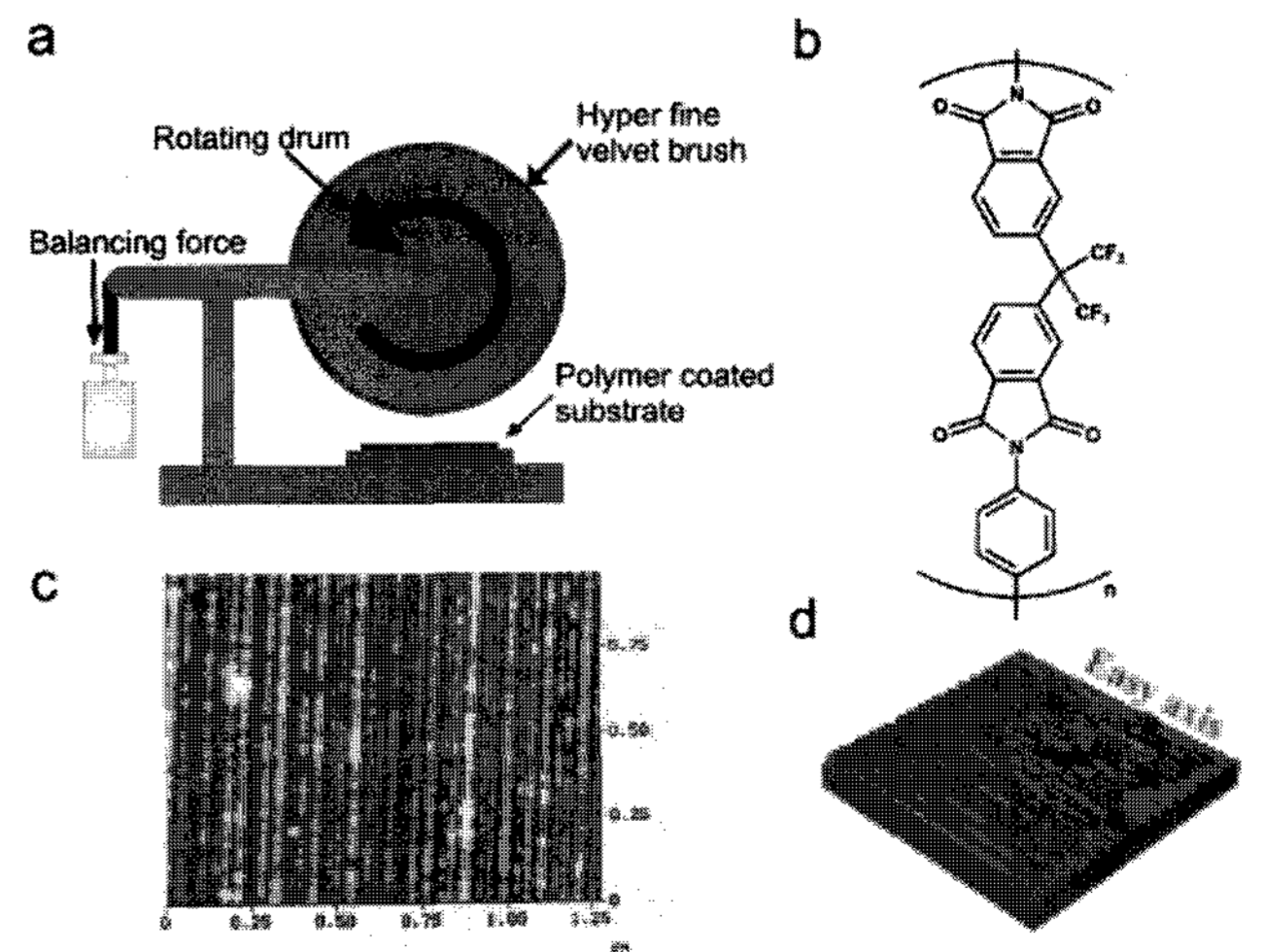
폴리이미드는 열안정성이 우수하고 박막 코팅이 쉬우며, 가격도 싼 편인데다가 액정 분자와의 상호 작용도 우수하여서 좋은 배향 특성을 보이기 때문에 아직까지도 가장 우수한 배향막 재료로 사용되고 있다. 하지만 폴리이미드를 처음으로 배향막으로 사용하게 된 이유는 사실 다른 곳에 있다. 초기의 네마틱 액정들은 대부분 mesogen으로서 벤젠고리를 Schiff's base(-C=N-) 형태로 연결한 것들이 많았는데, 이들은 공기 중의 수분과 반응하여 변성되기 쉬운 특성

이 있다. 따라서 초기의 액정 장치들은 이러한 수분 침투를 막기 위해서 유리판 두 장을 접합할 때 glass fritting이라고 하는 용융 접착법을 사용하였으며 이때 높은 온도에서 견딜 수 있는 고분자 박막으로서 폴리이미드가 선택되어진 것이다. 이후 에폭시 접착제의 발달로 낮은 온도에서도 셀 접합이 가능하게 되었지만, 폴리이미드가 가지는 특유의 장점들에 의해 오늘날까지도 사용되고 있는 것이다.

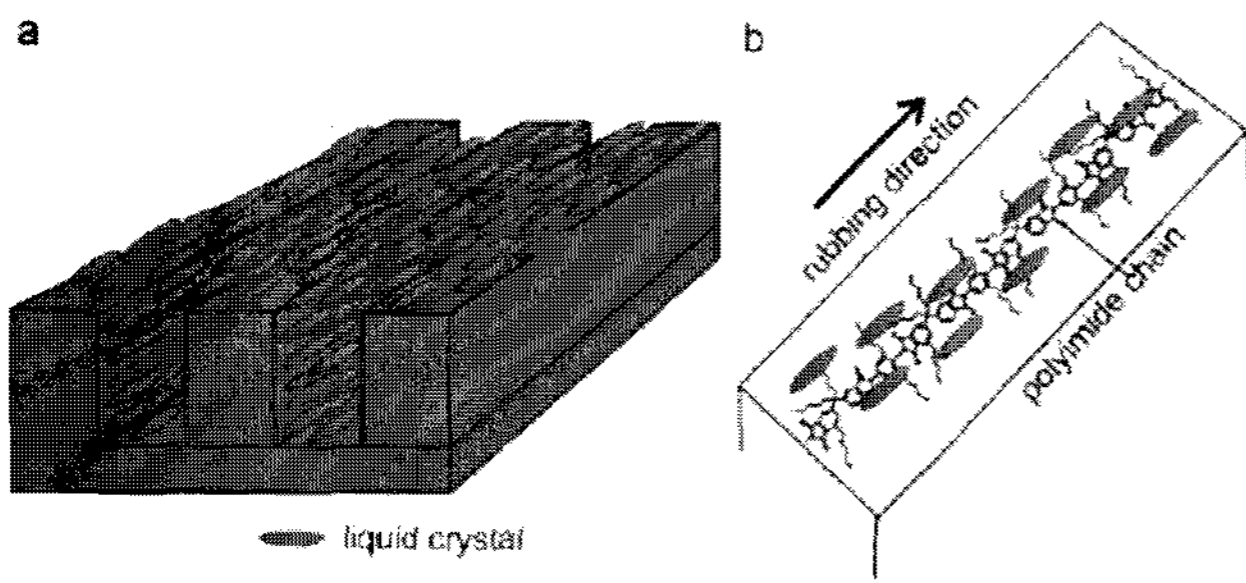
‘러빙법’에서는 배향포와 고분자 박막의 접촉에 의한 마찰의 결과로 고분자 표면에 [그림 2](c)와 같은 미세한 홈(micro-groove)이 한 방향으로 생성되게 되는데, 액정 분자의 특정한 부분이 이들과 작용함으로써 배향막 표면에 위치한 액정은 모두 한 방향으로 균일하게 배향되게 된다.([그림 2](d)) 이보다 상부에 위치한 액정 분자들은 다시 아래 층의 배향된 액정과 작용함으로써 같은 방향으로 배향하게 되어 궁극적으로는 거시적으로도 모든 액정이 한 방향으로 향하는 소위 ‘배향’이 일어나게 되는 것이다.

지난 십여 년 동안 액정의 배향 원리에 관한 논쟁은 계속되어 왔는데, 요즘은 크게 두 가지로 요약되고 있다. 그 첫 번째는 순전히 물리적인 모델에 근거하는 것으로 액정의 배향이 표면에 형성된 미세 홈(micro-groove) 만에 의해 형성된다는 것이다. 이는 1972년 Berreman이 그의 탄성 연속체 이론에 기초하여 발표한 것인데,<sup>[12]</sup> 액정과 배향막 분자들 사이의 상호 작용은 없으며, 오로지 마찰에 의해 생긴 미세한 홈에 같은 방향으로 액정 분자가 놓이는 경우에 탄성 왜곡 에너지를 최소화 할 수 있다는 내용이다. 다시 말해 미세 홈과 같은 방향으로 액정 분자가 배열되어야 표면에너지가 최소화 되고 따라서 가장 안정하다는 것이다.<sup>[13]</sup>([그림 3](a))

배향에 관한 또 하나의 이론은 분자 모델인데, 배향의 기본 요인으로서 분자간에 작용하는 힘을 고려한다는 것이다. 처음 Geary에 의해 주장되었으며,<sup>[14]</sup> 최근 여러 가지 실험



[그림 2] (a) ‘러빙법’의 개략도 ; (b) 대표적 폴리이미드 Piralin1-PI 2555의 구조 ; (c) 러빙된 표면의 AFM 사진 ; (d) 러빙된 표면에 배향된 액정의 모습 개략도



[그림 3] (a) 배향의 Berreman 모델; (b) 배향의 분자 모델.

적 결과에 의해<sup>[15, 16]</sup> 그 기반을 넓혀가고 있는 이 이론은 각각의 고분자 사슬 또는 그 결사슬 들이 소위 '러빙'에 의해 표면에서 새로운 형태로 자리잡게 되는데, 이로부터 표면의 화학적 에너지는 이방성을 갖게 된다는 것이다. 따라서 여기에 놓이게 되는 액정 분자와 이러한 이방성의 고분자 사슬 간의 상호 작용에 따라 액정 분자들은 어느 한쪽 방향으로만 표면에서 자리잡게 된다. 다음 이러한 첫 번째 층의 배향이 이루어지면 다음 층의 액정 분자들은 다시 이 첫 번째 층의 액정과 상호 작용함으로써 전체 액정 층의 배향이 한 방향으로 이루어진다. ([그림 3](b)) 지난 십여 년간 액정 배향 기구에 대한 많은 연구가 계속되어 왔으며 그 결과 최근에 와서는 분자모델의 경우와 같이 표면에 생성된 화학적 이방성에 의해 액정의 배향이 결정된다는 쪽이 보다 우세하게 되었다.<sup>[17, 18]</sup>

배향막이 중요한 또 하나의 이유는 표면에 대하여 액정 분자가 배향될 때 일정한 각도를 가지며 기울어지게 되는 점이다. 이와 같은 기울어짐은 액정 분자가 대칭적이지 않기 때문에 배향막 표면의 분자와 상호작용할 경우 액정 분자의 어느 한 쪽이 특정적으로 가까워짐에 따라 생기는 현상으로 이해할 수 있다. 이와 같은 기울어짐은 흔히 전사각(pretilt angle)로 불리며 액정 디스플레이가 작동될 때 균일하고도 빠른 움직임에 갖게 해주어 반응속도(response time), 계조(contrast) 등 표시 장치의 광학 특성에 중요한 특성을 결정해 주는 요소가 된다. 이에 대한 자세한 설명은 여기서는 다루지 않도록 한다.<sup>[10]</sup>

'러빙법'의 장점은 매우 간단한 방법이고 가격이 싸다는 것, 배향된 액정이 안정적인 점 등을 들 수 있고, 이미 오랜 동안 산업계에서 사용해 왔기 때문에 이에 따른 여러 가지 공정 기술이 확립되어 있다는 점이다. 그러나 동시에 명가지 문제점도 가지고 있는데, 이는 주로 이 방법이 배향막과 배향포가 직접 접촉하는 접촉식 방법이기 때문에 파생되는 것들이다. 즉 배향포나 배향막의 부스러기가 남을 수도 있고, 전체 면적에 고르고 동일한 배향을 하는 것이 쉽지 않으며, 마찰에 의해 발생된 정전기에 의해 주변 먼지나 이물의 유입이 가능하며, 최근에는 무엇보다도 TFT-LCD의 경우 하부에 생성된 반도체 회로가 정전기에 의해 파괴될 수 있어서, 화소 불량률의 매우 중요한 원인이 될 수 있다는 점이다. 더욱이 최근 LCD TV가 주 생산 모델로 중요하게 되면서 보다 대면적의 기판을 사용해야 하기 때문에 넓은 면적의 기판에 균일한 배향을 생성시키기가 더욱 어려워지고 있

다.<sup>[19]</sup> 따라서 연구자들은 그 동안 이와 같은 '러빙법'을 대체할 수 있는 새로운 방법에 대해 많은 노력을 기울여왔다.

## IV. '러빙법'의 대체 기술

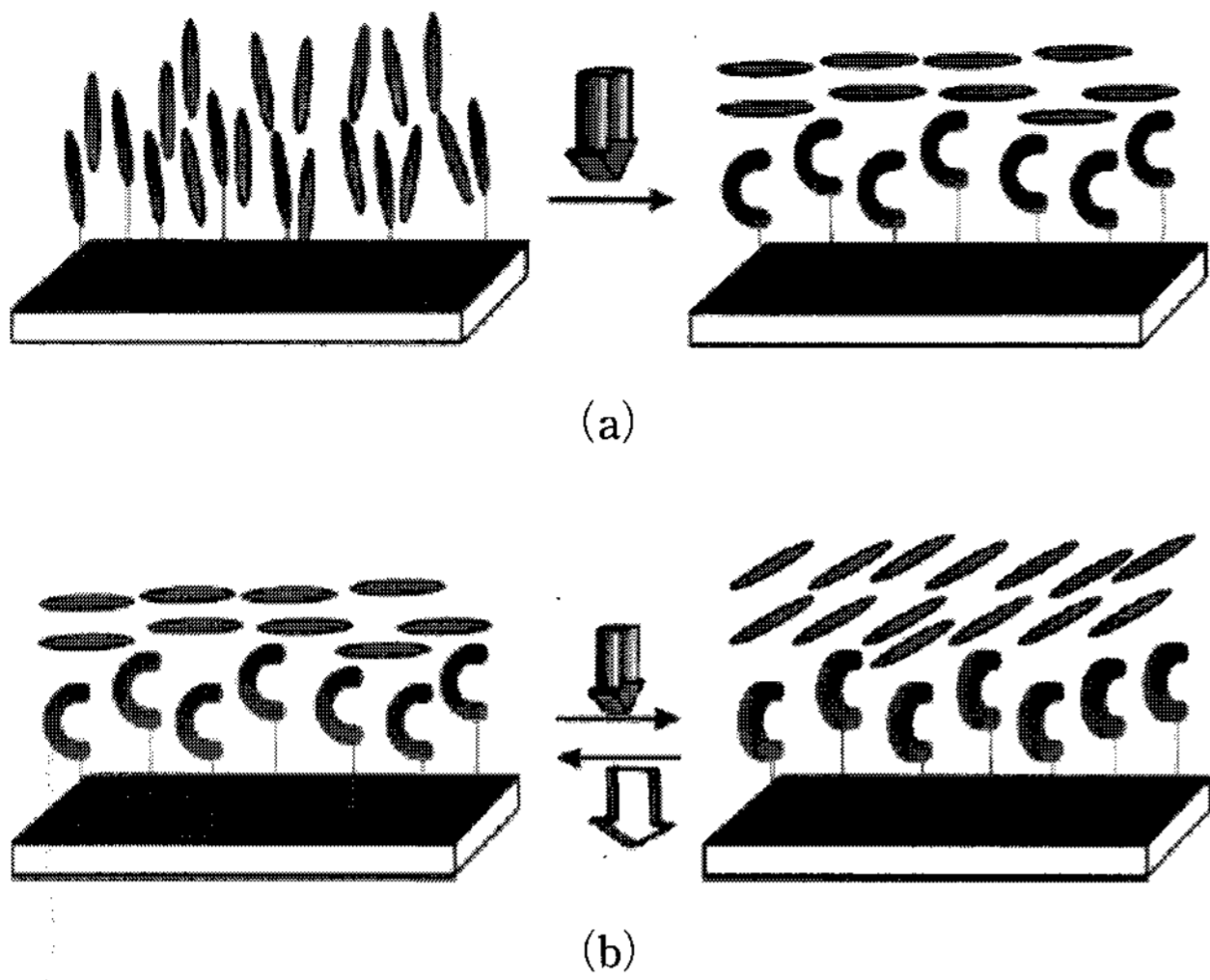
### 1. 광배향

러빙법에 대체 기술로 가장 광범위하게 연구된 것은 광배향이다. 광배향은 선형 편광된 자외선 또는 가시광선을 고분자 박막에 조사하여 박막 표면에 화학적 이방성을 만들어냄으로써 액정 분자의 배향을 유도하는 방법을 말한다.<sup>[20-22]</sup> 이 방법은 비접촉식이므로 앞서 말한 '러빙법'에서의 제반 문제점을 해결할 수 있을 뿐 아니라, 한 화소 내에 서로 다른 몇 개의 방향으로 배향이 가능하기 때문에 액정 디스플레이의 약점으로 지적되고 있는 시야각을 개선할 수 있는 방법도 될 수 있다. 물론 최근에 와서는 다양한 방법으로 광시야각을 얻어내고 있지만, 사실 얼마 전만 해도 이와 같은 다중 배향(multi-domain alignment) 기술은 충분한 매력 이 아닐 수 없었다. 그러나 1990년대 말 집중적인 연구를 통해 광배향 기술을 상업적으로 적용하려는 시도가 광배향 특유의 잔상 문제를 해결하지 못하여 실패하자 광배향 기술에 대한 포기 상태로 이어지기도 했다. 그러나 여전히 '러빙법'에 대한 가장 그럴듯한 대체 기술로 여겨지고 있으며, 특히 최근 러빙에 의한 대면적 기판 공정이 한계에 다다름에 따라 이제는 반드시 개발하지 않으면 안될 기술로 생각되고 있다.

광조사를 이용한 액정의 배향은 1970년대부터 제안되기 시작하였으며,<sup>[23]</sup> 크게 광이성질화 반응(photo-isomerization), 광가교화 반응(photo-crosslinking), 광분해 반응(photo-decomposition) 등으로 나뉘어진다. 이들의 각각의 반응 메커니즘은 서로 다르지만 기본적으로 광조사에 의해 배향막에 화학적 이방성 표면을 생성하면 액정 분자들이 이들과의 상호 작용에 의해 한쪽 방향으로 배향된다는 점에서 공통적인 특징을 갖는다.

광이성질체화를 이용한 액정의 배향 제어는 1970년대 초 처음으로 보고되었는데,<sup>[23]</sup> 이미 배향된 액정 속에 소량 녹아있는 azobenzene 형 액정에 광조사를 함으로써 trans 구조에서 cis 구조 이성질체로 전이를 유도하면 액정이 상전이를 일으킬 수 있는 현상을 디스플레이에 응용하려는 시도가 그것이다. 특히 광조사 시간이 길어지면 생성된 cis 이성질체가 셀 벽 쪽으로 이동하여 내부 액정이 표면에 대해 수직 방향으로 배향되는 사실을 발견하였다. 1991년 Gibbons 등은 이러한 원리를 이용하여 최초의 액정 광배향에 성공하였고, 이를 '재기록 가능한 표면 배향'이라고 표현하였다.<sup>[24]</sup> 물론 광조사를 멈추면 cis 이성질체는 다시 trans 구조로 되면서 액정의 배향은 최초의 상태로 돌아간다. 1988년 Ichimura 등은 광변색 azobenzene 화합물을 흡착시킨 표면에 선편광을 조사함으로써 액정의 배향을 homeotropic(배향막 면에 대해 수직으로 배향) 상태에서 planar 상태로 조절할 수 있다고 발표하였다.<sup>[25]</sup> ([그림 4](a)) 더욱이 만일 배향은 선



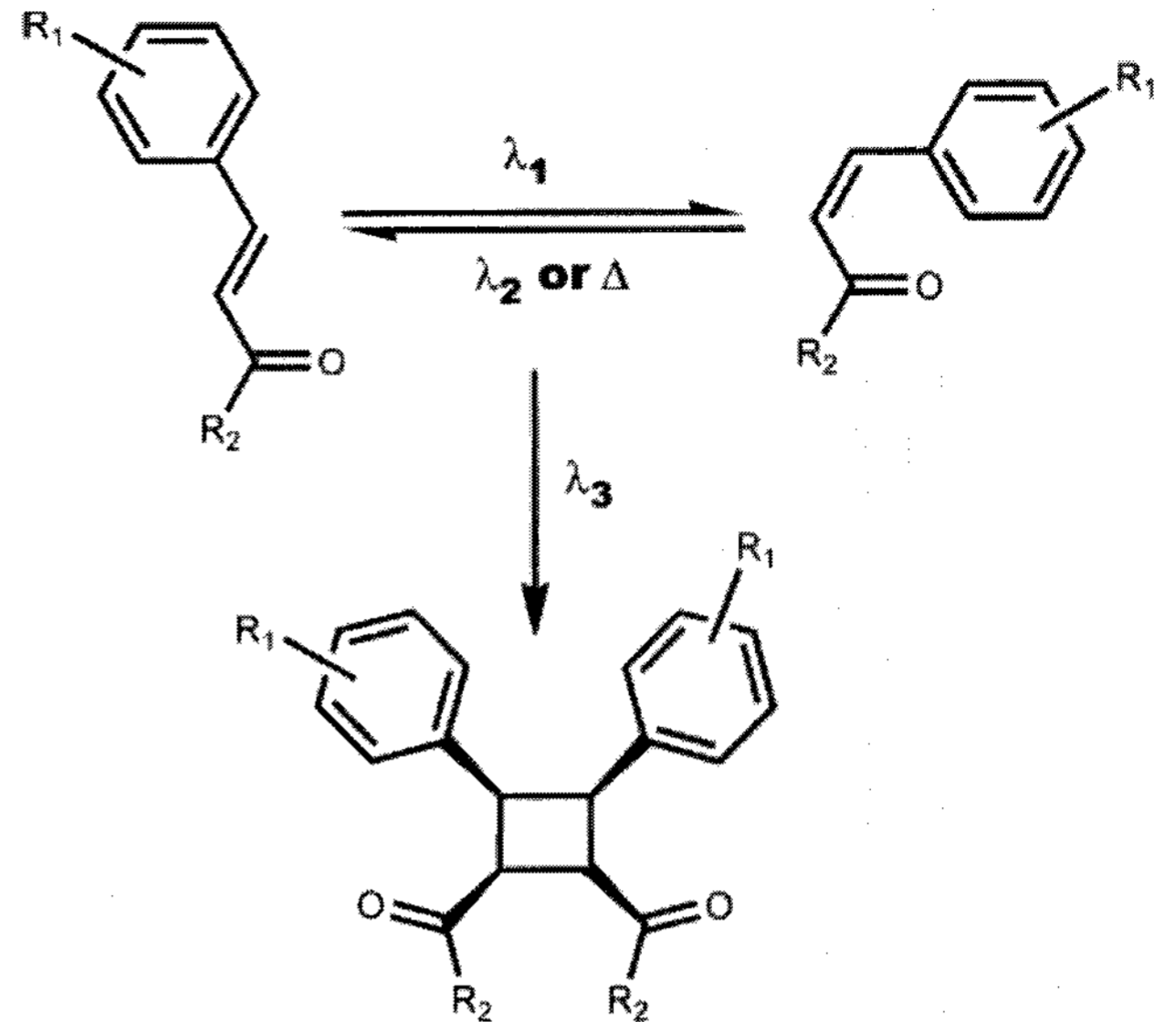


[그림 4] 광변색 물질을 갖는 표면의 선편광 조사에 의한 액정 배향: (a) 선편광에 의한 배향; (b) 회전된 선편광 방향에 대한 액정 배향의 회전

편광 방향에 대해 수직으로 일어나며, 만일 선편광 방향을 회전하면 다시 그 방향에 대해 수직 방향으로 액정의 배향이 일어나서 선편광 방향의 변화로 액정 배향의 방향을 마음대로 제어할 수 있다는 것이다.<sup>[22, 23]</sup> ([그림 4] (b))

이와 같은 광변색 물질에 대한 선편광 조사를 통해 액정을 배향하는 방법은 본질적으로 가지는 중요한 문제가 있는데 즉 배향 안정성이 나쁘다는 점이다. 즉, 광조사가 계속될 경우에는 배향이 잘되고 있으나, 광이 제거되면 광변색 이성질체가 원래 상태로 전이되면서 액정의 배향이 깨어지는 현상이 나타난다는 것이다. 그럼에도 광변색 물질을 이용한 액정의 배향 제어는 재기록이 가능하다는 점에서 지금까지도 많은 연구가 계속되어 왔으며, 특히 최근에는 두 종류의 안정한 상태를 유지할 수 있는 azobenzene 화합물이 발표되어 앞으로 그 응용이 기대되고 있다. 그러나 현재까지의 결과로는 배향의 안정성이 열 또는 광에 대해서 좋지 못하다는 점과, 대부분의 광변색 물질들의 특징인 색에 의한 낮은 광투과도 등의 해결되어야 할 문제점이 남아있다.

다음은 광가교를 이용하는 방법으로 [그림 5]의 cinnamic acid 화합물이 가장 대표적이라 할 수 있다. 이 화합물은 광조사에 의해 이중결합의 trans-cis 이성질화가 일어나기도 하지만 동시에 이중결합의  $\pi$  전자에 의한 [2+2] cycloaddition이 일어나서 그림과 같은 고리형 유도체를 형성하면서 가교된다. 1992년 Schadt 등은 poly(vinyl *p*-methoxycinnamate) 박막에 선편광 자외선을 조사하여 액정 디스플레이용 액정 배향에 성공하였다고 발표하였다.<sup>[26]</sup> 이 논문은 학계와 산업계에 엄청난 파문을 몰고 와서 이후 수많은 광배향 재료와 공정 기술에 대한 연구가 촉발되는 결과를 가져왔다. 이와 같은 광배향의 이유로서는 아직까지도 논쟁의 여지가 남아있지만 1999년 Drevěšek Olenik의 보고에 따르면<sup>[27]</sup> 크게 두 가지의 광화학적 반응이 관련하는 것으로 보인다. 즉, trans 이성질체가 mesogen과의  $\pi$ - $\pi$  상호작용으로 주로 액정 분자의 배향에 영향을 준다는 사실과,



[그림 5] Cinnamoyl 유도체의 광이량화 반응

[그림 5]와 같은 [2+2] cycloaddition은 cis 이성질체 상태에서 주로 일어난다는 사실이다. 이때 cycloaddition은 편광된 방향자와 같은 방향의 이중결합에서 일어나게 되므로 최종적으로는 편광된 방향에 놓여있는 cinnamoyl 기의 숫자가 통계적으로 감소하고, 따라서 액정 분자는 편광자의 수직 방향으로 과량 존재하는 trans 이성질체의 벤젠 고리와의 상호작용에 의해 편광 방향의 수직으로 배향하게 된다. 이와 같이 cycloaddition 반응과 액정-trans 이성질체 간의 상호작용이라는 두 가지 과정은 서로 독립적이기 때문에 특히 액정의 배향 안정성이 크게 나타난다고 생각된다.

그 이후 많은 과학자들이 cinnamic acid 유도체 들 뿐 아니라  $\alpha$ -hydrazono $\beta$ -ketoester,<sup>[28]</sup> spirocyanine<sup>[29]</sup> 등의 광변색성 유도체나 광가교가 가능한 chalcone 유도체,<sup>[30, 31]</sup> coumarine 유도체<sup>[32]</sup>와 같은 여러가지 화합물에 대한 광배향 기술에 대해 연구하게 되었다. 광가교형 배향 기술은 광이성질화 기술에 비해 안정성이 향상되었으며, 다른 기술에 비하면 광반응성도 우수하다는 장점을 가지고 있지만, 주사슬로 사용되는 고분자가 올레핀일 경우 화학적, 열적 안정성이 떨어지고, 액정의 고착력(anchoring energy)이 낮은 문제점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 폴리이미드와 같은 강직한 주사슬에 치환체로서 이러한 광반응 작용기를 도입함으로써 좋은 결과를 얻고 있다.<sup>[30]</sup>

한편 benzophenone계 폴리이미드는 광조사에 의해 고분자 사슬간의 가교가 일어나는데, 이를 이용하면 주사슬 형의 광배향도 가능하다는 것이 보고된 바가 있으며,<sup>[33]</sup> Yamada 등은 라디칼 발생제를 폴리이미드와 혼합하여 편광조사에 의해 라디칼을 발생시키면 이것이 폴리이미드 사슬의 가교를 일으키면서 광배향을 유도할 수 있다는 보고도 있다.<sup>[34]</sup> 또한 최근 본 저자 등은 chalcone 기를 주사슬에 포함하는 광반응성 폴리이미드<sup>[30]</sup>와 fluorinated poly(arylene ether)<sup>[31]</sup>를 사용하여 매우 빠른 속도로 안정된 광배향을 유도한다는 결과를 보고한 바도 있다. 특히 후자의 고분자는 폴리이미드

계 고분자와는 달리 광학적 투명성이 우수하면서도 열안정성과 액정의 배향 안정성이 우수한 특징을 가지고 있다.

광분해에 의한 배향은 그다지 많이 알려져 있지 않지만 편광 자외선에 의해 고분자사슬의 분해를 비등방적으로 일으켜, 이에 의해 생성된 화학적 이방성을 이용하여 액정을 배향시키는 방법이다. 이 방법에 주로 응용되고 있는 물질은 polyimide이어서, 오랫동안 배향 재료로서 사용되어 온 만큼 상대적으로 배향 기술자들에게 익숙한 장점이 있을 뿐 아니라, pretilt 각의 제어가 쉽고, anchoring energy가 충분하며, 다른 방법에 비해 배향의 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다.

폴리이미드의 광분해에 의한 배향은 3,3', 4,4'-biphenyltetracarboxyl dianhydride (BPDA)를 포함하는 일반적인 방향족 폴리이미드에서도 나타나지만,<sup>[35]</sup> 대표적인 광분해에 의한 광배향은 1999년 Nishikawa 등에 의해 보고된 것과 같이 cyclobutane 고리를 주사슬에 함유하는 폴리이미드를 사용한다.<sup>[36]</sup> Cyclobutane 계 폴리이미드는 자외선에 조사되면 retro-[2+2] cycloaddition 반응에 의해 cyclobutane 고리가 두 개의 ethenyl 기로 분해되면서 고분자 주사슬의 분해가 일어난다.

그러나 이 방법도 다른 배향 기술과 마찬가지로 실용화하기에는 몇 가지 문제점을 가지고 있는데, 우선 대부분의 폴리이미드가 자외선에 대한 감광성이 낮기 때문에 광조사 시간이 길다는 점이다. Cyclobutane계 폴리이미드는 편광 자외선을 조사할 경우  $720\text{mJ}/\text{cm}^2$  이상의 빛 에너지가 필요하며, BPDA계 폴리이미드의 경우에는  $3\text{--}12.7\text{J}/\text{cm}^2$ 의 에너지가 필요하다. 이에 대해 최근 본 연구팀은 감광성이 기존의 폴리이미드 들보다 3분의 1 수준인 약  $250\text{mJ}/\text{cm}^2$  정도인 새로운 폴리이미드 재료를 보고한 바 있다.<sup>[37]</sup> 이 연구에서 사용된 폴리이미드는 가용성의 불소계 폴리이미드로서 chloromethyl 결사슬을 포함하고 있으며, 투명성과 코팅성, 접착력이 우수한 동시에 액정의 배향 안정성도  $75^\circ\text{C}$ 에서 14일 동안 유지되는 등 매우 우수한 재료로 평가되고 있다. 그러나 이 고분자의 광분해 기구에 대해서는 선례가 없어 아직 정확히 밝혀진 바가 없지만 chloromethyl 결사슬의 분해에 의해 개시되는 라디칼이 이미드 고리의 산화 분해(oxidative cleavage)에 기인하는 것으로 보인다.<sup>[38]</sup>

전술한 바와 같이 광배향 기술은 기존의 '러빙법'에 의한 액정 배향에서 나타나는 여러가지 문제를 해결해 줄 수 있는 혁신적인 방법으로 평가되고 있지만, 아직까지도 실용화에 성공하지는 못하고 있다. 그 주된 요인으로는 광배향 액정 디스플레이에서 나타나는 소위 'image sticking'의 문제가 있다. 이는 디스플레이 구동 시 장시간 한가지 이미지를 표시한 후 다른 이미지로 전환하게 되면 화면에 이전의 이미지가 'ghost image'로 남게 되는 현상을 말하며, 흔히 잔상이라고 표현하기도 한다. 이와 같은 'image sticking'은 구동 회로나 전압 조절 등과도 관련이 되지만, 배향막과 액정의 이온성 불순물의 영향이 큰 요인인 것으로 알려져 있다. 즉 셀 내부에 존재하는 이온성 전하가 화상 표현을 위해 인가하는 전기장에 의해 분리되어 capacitor의 상태로 되고, 전기장이 제거되어도 잔류 전압으로 남아 액정을 off 상

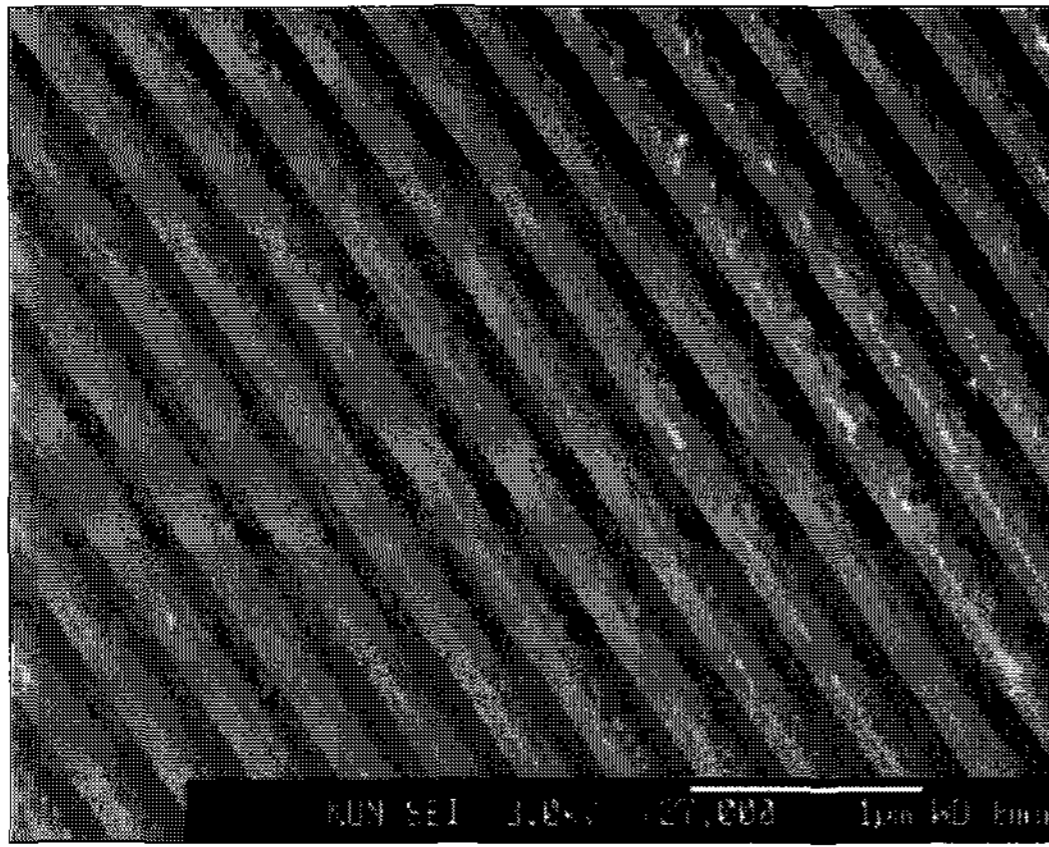
태로 보내지 않게 되어 나타나는 현상으로 이해되고 있다.<sup>[39]</sup> 특히 광배향 재료에서는 이와 같은 현상이 기존의 '러빙법' 배향제에 비해 크게 나타나기 때문에 실제 공정 적용을 가로막고 있다. 그 이유는 아직까지 확실히 연구된 바는 없지만 자외선 광조사에 의한 배향막 고분자의 광분해 반응이 일어나서, 그 결과 생성된 이온성 불순물에 의한 것으로 알려져 있다. 특히 300nm 이하의 파장을 조사하면 배향막 표면에 -OH, -COOH 기 등이 관찰된다는 보고가 있는데,<sup>[40, 41]</sup> 이러한 작용기들은 일반적으로 잔상 특성을 악화시킬 수 있다는 지적이 있다. 그러나 이러한 결과들의 이면에는 실험에 사용된 광배향 재료가 대부분 현재 사용되는 배향제와는 달리 소량 생산되었거나, 실험실적으로 합성된 것들이기 때문에 광조사 이전부터 불순물 관리가 부족하여 발생되었다고 의심되는 부분도 있기 때문에 보다 자세한 연구가 있어야 할 것이다. 더욱이 'image sticking' 현상을 직접 관찰하지 않고 잔류 DC(residual DC, R-DC)나 전압유지율(voltage holding ratio, VHR)만을 측정하여 간접적으로 평가하는 것은 불완전한 평가가 될 수도 있다고 본다.

## 2. 그 밖의 배향 기술

비록 광배향이 '러빙법'을 대체할 만한 가장 강력한 수단으로 여겨지고는 있지만, 지난 십여 년 간 광배향 이외에도 소위 '넨러빙(non-rubbing) 배향' 기술로서 여러 가지 방법이 시도되었으며, 현재에도 새로운 배향 기술이 계속 소개되고 있다. 예를 들면  $100\text{Å}$  두께의 투명한 금 전극 위에 형성된 thiol 유도체 자기조립 단층막(self-assembled monolayer, SAM)을 이용하여 액정을 배향시키는 방법이 Abbott 그룹에서 소개되었다.<sup>[42]</sup> 그러나 이러한 기술은 SAM이 가지는 안정성의 한계로 말미암아 실용화에는 거리가 먼 것으로 보여진다. 또 2001년 IBM의 Chaudhari 그룹에서는 탄소 박막 표면을 알곤 이온빔으로 일정 각도에서 주사하면 고분자 박막이 없이도 배향막을 제조할 수 있다고 발표하였다.<sup>[43]</sup> 실제로 pilot 라인을 통해 15인치와 22인치 급의 디스플레이 장치 시제품을 제작하기도 하였다. 이는 알곤 이온빔에 의해 탄소 표면의 특정 결합이 파괴되면서 표면에 이방성의 'directional molecular bond order'가 형성되어 액정의 배향을 제어하는 것으로 알려졌다.<sup>[44]</sup>

최근의 또 다른 흥미로운 결과는 소위 'nano-rubbing'으로서 주사 탐침 현미경(scanning probe microscope, SPM)의 금 코팅된 탐침을 고분자 박막 표면에 긁거나<sup>[45]</sup> 전압을 가해 고분자 표면을 태움으로써<sup>[46]</sup> 액정의 배향을 유도할 수도 있었다.([그림 6]) 심지어는 고분자 박막이 없는 ITO 표면을 긁는 것 만으로도 배향이 일어난다는 보고도 있다.<sup>[13]</sup> 이러한 방법들은 상업적으로 이용되기에는 한계가 있겠지만 적어도 표면의 micro-groove 형성에 의해 배향이 일어나는 메커니즘을 파악하는 데에는 도움이 될 것이다.

이 밖에도 자기장 사이에 놓여진 액정이 자기장에 따라 배향을 하고 이 액정과 접촉하는 고분자 막에 다시 액정의 배향이 이루어질 수 있다는 보고도 있으며,<sup>[47, 48]</sup> 오래 전에



[그림 6] Poly(methylmethacrylate) 박막을 SPM팁으로 긁어 만든 표면의 전자현미경 사진(Bar=1 $\mu$ m).

는 Langmuir-Blodgett 필름과 같은 단층막에 의해서 액정을 배향하려는 시도도 있었다.<sup>[49-51]</sup> 이와 같은 비접촉식 액정 배향 기술 중 일부는 조만간 상업적으로 이용될 수 있을 만큼 발전하기도 하고, 일부는 그렇지 못하다고 할지라도 기존의 '러빙법'에 의한 액정의 배향이 한계에 도달한 만큼 앞으로 모두 나름대로 중요한 의미를 가지게 될 것이다.

## V. 결 론

액정 디스플레이 산업은 최근에 와서 가장 빠른 속도로 발전하고 있으며, 앞으로도 HD-TV 등과 같은 새로운 산업의 발달과 더불어 더욱 그 속도가 더해질 전망이다. 현재에도 상업적으로 생산되는 디스플레이의 약 80% 정도가 평판 표시장치라고 한다. '러빙법'에 의한 액정의 배향은 당분간 산업계에서 계속 사용될 것임이 분명하지만, 현재 생산 중인 7세대 라인에 이어 8세대와 9세대로 넘어가게 되면 '보다 새로운 방식의 액정 배향 기술이 필연적으로 도입되어야 할 것이며, 따라서 상업적으로 이용이 가능한 새로운 액정 배향 기술의 개발은 시급하다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 앞서의 다른 연구 결과에서도 알 수 있듯이 액정의 배향을 제어하는 연구는 분자 수준에서 액정을 제대로 이해한다는 측면에서 매우 중요한 기초과학적인 의미를 가지고 있으며, 앞으로 이를 응용하는 새로운 기기나 기술의 탄생을 기대해 볼 수도 있을 것이라 생각한다.

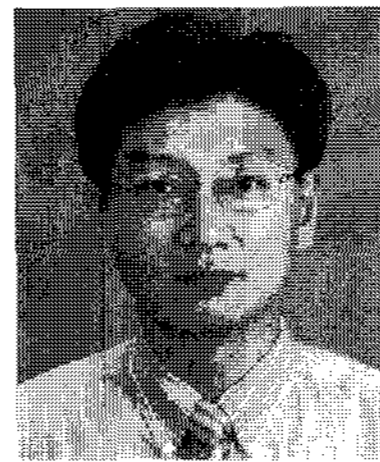
## 참 고 문 헌

- [1] 데일리 서프라이즈 2005년 7월 5일판.
- [2] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 34, 71 (1911).
- [3] C. Mauguin, *Compt. Rend.*, 156, 1246 (1913).
- [4] C. Mauguin, *Phys. Z.*, 12, 1011 (1911).
- [5] P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 66, 105 (1943).
- [6] V. Freedericksz and V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 192 (1933).
- [7] J. Ferguson, *U. S. Patent*, 3 731 986 (1969).
- [8] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 34, 6 (1911).
- [9] M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27, 305 (1997).
- [10] "Liquid crystal displays: addressing schemes and electro-optical effects", ed. E. Luder, Wiley, Chichester (2001).
- [11] H. Zocher, *Naturwissenschaften*, 13, 1015 (1925).
- [12] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 1683 (1972).
- [13] M. Behdani, A. Rastegar, S. H. Keshmiri, S. I. Missat, E. Vlieg and T. Rasing, *Appl. Phys. Lett.*, 80(24), 4635 (2002).
- [14] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, 62, 4100 (1987).
- [15] N. J. A. M. van Aerle and A. J. W. Tol, *Macromolecules*, 27, 6520 (1994).
- [16] S. W. Lee, B. Chae, H. C. Kim, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, T. Chang and M. Ree, *Langmuir*, 19, 8735 (2003).
- [17] "Surfaces and interfaces of liquid crystals", ed. T. Rasing and I. Musevic, Springer, Heidelberg (2004).
- [18] A. Rastegar, M. Škarabot, B. Blij and T. Rasing, *J. Appl. Phys.*, 89(2), 960 (2001).
- [19] J. van Haaren, *Nature*, 411, 29 (2001).
- [20] "Photo-reactive materials for ultrahigh density optical memory", ed. M. Irie, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [21] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, 13, 2037 (2003).
- [22] K. Ichimura, *Chem. Rev.*, 100, 1847 (2000).
- [23] E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7088 (1971).
- [24] W. J. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun and B. J. Swetlin, *Nature*, 351, 49 (1991).
- [25] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki and K. Aoki, *Langmuir*, 4, 1214 (1988).
- [26] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2155 (1992).
- [27] I. Drevenšek Olenik, M. W. Kim, A. Rastegar and T. Rasing, *Phys. Rev. E*, 60(3), 3120 (1999).
- [28] P. Courtot, R. Pichon and J. Le Saint, *Tetrahedron Lett.*, 1177 and 1181 (1976).
- [29] R. Wirnsberger, B. J. Scott, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, 12(19), 1450 (2000).
- [30] X.-D. Li, Z.-X. Zhong, S. H. Lee, G. Ghang and M.-H. Lee, *Jap. J. Appl. Phys.*, 45(2A), 906 (2006).
- [31] X.-D. Li, Z.-X. Zhong, S. H. Lee, G. Ghang, and M.-H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 131912 (2005).
- [32] M. Schadt, H. Seiberle and A. Schuster, *Nature*, 381, 212 (1996).
- [33] K. Y. Han et al., *SID'97 Digest*, 703 (1997).



- [34] F. Yamada et al., *SID'97 Digest*, 715 (1997).
- [35] Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki, Y. Takeuchi, *J. App. Phys.*, 84 (1), 181 (1998).
- [36] Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki, Y. Takeuchi, *J. App. Phys.*, 84 (1), 181 (1998).
- [37] Z.-X. Zhong, X.-D. Li, S. H. Lee, M.-H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 85(13), 2520 (2004).
- [38] K. Iida, Y. Imamura, C. Liao, S. Nakamura, and G. Sawa, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)*, 28, 352 (1996).
- [39] P.-L. Chen, S.-H. Chen, F.-C. Su, *Liquid Crystals*, 27(7), 965 (2000).
- [40] S. Gong et al., *SID'98 Digest*, 722 (1998).
- [41] K. Ha et al., *SID'98 Digest*, 726 (1998).
- [42] V. K. Gupta and N. L. Abbott, *Science*, 276, 1533 (1997).
- [43] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.-C. Lien, A. Callegari, G. Hougham, N. D. Lang, P. S. Andry, R. John, K.-H. Yang, M. Lu, C. Cai, J. Speidell, S. Purushothaman, J. Ritsko, M. Samant, J. Stöhr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki and Y. Shiota, *Nature*, 411, 56 (2001).
- [44] B.-W. Lee and N. A. Clark, *Science*, 291, 2576 (2001).
- [45] A. Majumdar, P. I. Oden, J. P. Carrejo, L. A. Nagahara, J. J. Graham and J. Alexander, *Appl. Phys. Lett.*, 61(19), 2293 (1992).
- [46] M. Ruetschi, P. Grutter, J. Funfschilling and H. J. Guentherod, *Science*, 265, 512 (1994).
- [47] M. I. Boamfa, M. W. Kim, J. C. Maan and T. Rasing, *Nature*, 421, 149 (2003).
- [48] M. I. Boamfa, S. V. Lazarenko, E. C. M. Vermolen, A. Kirilyuk and T. Rasing, *Adv. Mater.*, 17(5), 610 (2005).
- [49] F. C. Saunders, J. Staromlynska, G. W. Smith and M. F. Daniel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 122(1), 287 (1985).
- [50] A. Lu, H. Deng and Y. Wei, *Supramol. Sci.*, 5, 649 (1998).
- [51] V. S. U. Fazio, L. Komitov and S. T. Lagerwall, *Liq. Cryst.*, 24(3), 427 (1998).

### 저자 소개



#### 이명훈

1981 서울대학교 화학과 (이학사),  
1983 KAIST 화학과 (이학석사), 1986  
KAIST 화학과 (이학박사), 1986~  
1996 : 한국화학연구원 (책임연구원),  
1989~1990 : 미국 Monsanto Chemical Co. (Post-Doc), 2004~2006 : 미

국 Kent State University, Liquid Crystal Institute (Visiting scholar), 1996~현재 : 전북대학교 고분자공학과 (교수)