

# 알킬 사슬 길이에 따른 러빙 처리된 자기 조립 단분자막의 액정 배향 연구

박흥규\*, \*\*, 박무훈\*, \*\*\*

## Liquid crystal alignment on rubbed self-assembled monolayers according to alkyl chain length

Hong-Gyu Park\*, \*\*, Mu-Hun Park\*, \*\*\*

**요약** 본 논문에서는 알킬 사슬 길이에 따른 러빙 처리된 불소화 자기 조립 단분자막(fluorinated self-assembled monolayers; FSAM)의 수직 액정 배향 상태를 보고한다. FSAM의 증착을 위해 간단한 공정인 기체-상 방법이 사용되었다. FSAM의 가시광선 영역대 광학 평균 투과율은 77.63%~78.21%로 75.89%의 투과율을 갖는 기존의 폴리이미드 막보다 우수하였다. 또한 프리틸트각 측정과 편광현미경 사진을 통해 FSAM의 우수한 수직 배향 특성을 관찰하였다. 접촉각과 FSAM의 표면에너지 측정을 통해 알킬 사슬 길이에 따른 프리틸트각이 증가하는 것을 확인하였다. FSAM의 높은 광학 투과율과 균일한 수직 배향 특성은 FSAM이 액정 배향막으로서의 가능성을 보여주었다.

**Abstract** A homeotropic liquid crystal (LC) alignment state on rubbed fluorinated self-assembled monolayers (FSAMs) is described according to alkyl chain length. A simple procedure, gas-phase method, for the preparation of FSAM was used. The average optical transmittance in the visible light range of FSAMs were 76.63% to 78.21%, which were superior to the conventional polyimide layer having a transmittance of 75.89%. In addition, the excellent homeotropic LC alignment characteristics of FSAMs were observed through pretilt angle measurement and polarized optical microscope images. By measuring the contact angles and the surface energies of FSAMs, it was confirmed that pretilt angles of LC molecules increased according to the alkyl chain length. High optical transparency and uniform homeotropic LC alignment characteristics of FSAMs showed the possibility of FSAMs as an LC alignment layers.

**Key Words** : Alkyl chain length, Homeotropic, Liquid crystals, Liquid crystal alignment, Self-assembled monolayer.

### 1. 서론

액정(LC; liquid crystal) 분자의 한 방향으로의 균일한 배향은 액정 디스플레이 (LCD; liquid crystal display) 및 액정 기반 소자의 핵심 기술이다 [1-4]. 예를 들어, TN(twisted nematic) 및 IPS(in-plane-

switching) 모드 LCD의 깨끗한 화질을 위해 액정 분자의 균일한 수평 배향이 반드시 필요하다. 반면에 VA(vertically aligned) 모드 LCD에는 수직 액정 배향이 필요하다. 해당 LCD 모드에 필요한 액정 배향을 얻기 위해 액정 재료 및 배향막 재료에 대한 실용적인 기술이 지속적으로 개발되었다 [5-8]. 그러나 액정 배

This research was supported by Changwon National University in 2021~2022.

\*Department of Electrical, Electronic and Control, Changwon National University

\*\*Department of Smart Manufacturing Engineering, Changwon National University

\*\*\*Corresponding Author : Department of Electrical, Electronic and Control, Changwon National University (mhpark@changwon.ac.kr)

Received September 24, 2021

Revised September 29, 2021

Accepted October 06, 2021

향에 대한 메커니즘 규명은 아직 명확하게 밝혀지지 않았기 때문에, 액정의 기술적 응용뿐만 아니라 근본적인 이해가 여전히 요구되고 있다.

기본적으로 기존의 수직 액정 배향은 수직 폴리이미드(PI; polyimide)를 사용하여 실현된다. 그러나 PI 박막은 180 °C 이상의 고온을 사용하기 때문에 PI 기판으로 제작된 유연 디스플레이와 같은 특수 응용 분야에 제한이 있다. 따라서 수직 PI 배향막에 대한 대체 재료가 필요하다.

10여년 전 많은 연구자들이 자기조립단층막(SAM; self assembled monolayer)에 대한 수직 액정 배향 특성을 소개하였다 [9,10]. SAM 재료는 기상 증착 중에 자발적으로 단층을 정렬할 수 있는 능력을 갖기에, 미세가공, 유기발광다이오드의 정공 주입층 및 페로브스카이트 태양전지와 같은 많은 전자소자에 사용된다 [11-13]. SAM 재료의 자발적인 정렬 특성은 액정 배향을 위한 최적의 조건이기 때문에, SAM은 기존의 PI 액정배향막의 대체제로 각광받고 있다.

본 연구에서 우리는 액정 분자를 정렬하기 위해 다른 알킬 사슬 길이를 갖는 불소화 자기 조립 단분자막 (fluorinated self-assembled monolayers; FSAM) 재료를 사용하였다. 많은 연구자들이 알킬 사슬 길이가 액정 배향 특성에 미치는 영향을 꾸준히 보고했다 [14-16]. 폴리이미드 배향막의 알킬 사슬 길이에 따른 액정 배향 연구, 알킬 사슬 길이가 다른 두 고분자의 혼합 농도에 따른 액정 배향 연구 등 다양한 연구가 수행되었다. 본 연구에서는 기본 구조를 갖는 FSAM에 대해 알킬 사슬 길이가 액정 배향 특성에 미치는 영향을 관찰해보았다. 단일 방향의 균일한 액정 배향을 돕기 위해 기존의 러빙 공정을 추가하였다. 러빙 처리한 FSAM 배향막에서의 액정 배향 특성을 평가하기 위해 광학 투과율 및 프리틸트 각도를 측정하였다. 또한 접촉각 특성을 살펴봄으로써 FSAM 박막에서의 액정 배향 메커니즘을 확인하였다.

## 2. 실험

ITO(indium-tin-oxide) 유리 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로판올 알코올에서 각각 10 분 동안 초음파 처리하여 세척하였다. 액정배향막으로는 서로

다른 알킬 사슬 길이를 가진 FSAM 재료를 사용했고, 오븐에서 기체상(gas-phase) 증착법으로 120 °C의 조건으로 ITO 유리 기판에 증착하였다. 그런 다음 FSAM/ITO 샘플을 이소프로판올 알코올로 초음파 세척하여 ITO 표면에 흡착되지 않은 과잉 FSAM 분자를 제거하였다. FSAM 배향막과 비교하기 위해 기존 PI 배향막도 함께 준비하였다. 수직 PI 배향막은 스피코팅법을 통해 3000 rpm의 속도로 30초 코팅하였고, 80 °C에서 10분 소프트베이킹 후 180 °C에서 1시간 하드베이킹을 통해 충분히 이미드화된 PI 배향막을 제작하였다. 증착된 FSAM과 PI 배향막은 균일한 액정 배향을 위해 벨벳천으로 러빙 처리를 해주었다. 러빙 공정을 마친 FSAM과 PI 기판으로 60 μm 두께를 갖도록 역평행 액정셀을 제작하였다. 음의 액정( $\Delta\epsilon = -3.2$ ,  $\Delta n = 0.109$ ; VA-J70, LIXON)을 액정셀에 주입하여 완성하였다. 알킬 사슬 길이에 따른 러빙 처리된 FSAM 박막위에서의 액정배향특성을 살펴보기 위해 액정셀을 편광현미경 사진으로 관찰하였고, 프리틸트 각도를 측정하였다. 액정배향상태는 편광 현미경 (POM; BX53M, Olympus)을 사용하여 관찰하였고, FSAM 위의 액정 분자의 프리틸트 각도는 결정회전법 (TBA 107, Autronic)으로 측정되었다. 또한 FSAM의 가시광선영역대 평균 투과율은 UV-Vis-IR 분광 광도계 (V-670, JASCO)로 측정하였다. 마지막으로 FSAM에서의 탈이온수의 접촉각 분석(Uni-Cam/A, GIT Software Technology)을 통해 액정 배향 메커니즘을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 사용된 FSAM 재료의 분자구조와 FSAM의 증착 메커니즘을 설명하고 있다. 본 실험에서는 FSAM의 알킬 사슬 길이에 따른 실험을 진행하였고, 각각 3, 8, 그리고 10개의 CF<sub>3</sub>기를 갖는 재료를 선정하였다. 그림 1(d)는 FSAM의 형성을 보여준다. 고온에서 가수분해 반응 후 알콕시기는 하이드록시기 (-OH)로 변한다. FSAM의 결합 부분은 ITO 기판의 인접한 하이드록시 그룹과 반응하고 수화-축합 반응이 완료되면 Si 원자가 ITO에 연결된다. 각 개별 FSAM

분자는 에테르 그룹을 통해 이웃 분자와도 연결되어 있으므로 FSAM 도메인이 반복적으로 확장된다 [17].

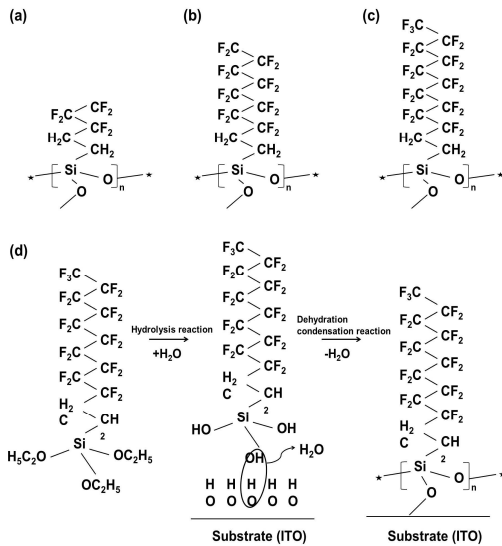


그림 1. 알킬 사슬 길이에 따른 FSAM의 분자 구조; (a) 3-FSAM, (b) 8-FSAM, (c) 10-FSAM, 그리고 (d) 10-FSAM 층막 메커니즘  
 Fig. 1. FSAM structures with different alkyl chain lengths; (a) 3-FSAM, (b) 8-FSAM, (c) 10-FSAM and (d) Formation mechanism of 10-FSAM

알킬 사슬 길이에 따른 FSAM의 액정배향막으로써의 적용 가능성을 살펴보기위해 FSAM 박막을 이용해 액정셀을 제작, 배향 특성 및 박막 특성을 관찰하였다. 액정셀의 배향막으로 사용하기 위해서는 높은 투명도가 필수적이다. 그림 2는 ITO 유리 기판에서 수직 PI 박막과 다양한 알킬 사슬 길이를 갖는 FSAM의 UV-Vis 투과율을 보여준다. 그림 2에서 보여지듯이, 가시광선 파장 범위(380 nm-780nm)에 걸쳐 이들 층의 평균 투과율은 각각 75.89%, 77.63%, 78.21%, 및 78.36% 였다. FSAM의 광투과율은 기존의 수직 PI 박막보다 높았지만, 알킬 사슬 길이에 따른 광투과율의 차이는 눈에 띄지 않았다. 이 결과는 FSAM이 액정 배향막에 적용하기에 충분히 높은 투명도를 가지고 있음을 나타낸다.

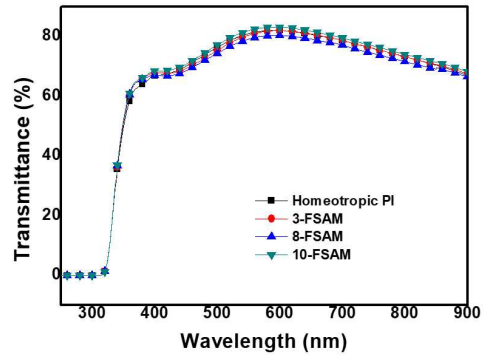


그림 2. 수직 PI 박막과 다양한 알킬 사슬 길이를 갖는 FSAM의 UV-Vis 투과 스펙트럼  
 Fig. 2. UV-Vis transmittance spectra of the homeotropic PI layer and the FSAMs with various alkyl chain lengths

그림 3은 알킬 사슬 길이에 따른 FSAM의 접촉각과 표면에너지를 측정된 결과를 보여준다. 접촉각과 표면 에너지 결과값은 FSAM 표면의 화학적 친화도를 보여 주고, FSAM 표면에서의 액정 배향의 경향성을 설명할 수 있다. 각 표면의 접촉각은 세실 드랍(sessile drop) 기법으로 측정되었으며 GIT Software로 추가 분석되었다. 표면 에너지는 Van Oss 산-염기 이론에 기반한 극성 표면에 대한 Young의 방정식에 따라 DI water, glycerol, 및 diiodomethane에 의해 결정되었다 [18,19]. 그림 3(a)에서 보여지듯이, FSAM에서의 접촉각은 알킬 사슬 길이와 상관없이 수직 PI에 비해 높게 나타났다. 이전 연구에 따르면, 소수성 특성이 접촉각에 비례하여 증가하였으며, 이는 수직 액정 배향에 영향을 끼치는 것으로 알려졌다 [20]. 수직 PI는 소수성 표면을 나타내며, 액정 분자들을 수직으로 정렬시킨다. 따라서 FSAM 박막 또한 알킬 사슬 길이와 상관없이 수직 PI 박막과 비교하여 더욱 소수성을 띄며, 그 결과 FSAM 박막 위에서 액정 분자는 수직 배향성을 띄게 만들 것을 유추할 수 있다. 그림 3(b)는 수직 PI 박막과 FSAM 표면에서의 표면에너지 값을 나타낸다. 이 결과 역시 접촉각의 결과와 동일하게 FSAM 표면에서의 소수성 경향을 보여준다. 다만, 알킬 사슬 길이에 따라 표면 에너지

가 더욱 감소하는 경향을 보여준다. 이 결과는 FSAM의 알킬 사슬 길이가 증가함에 따라 액정의 프리틸트각이 증가할 수 있음을 나타낸다.

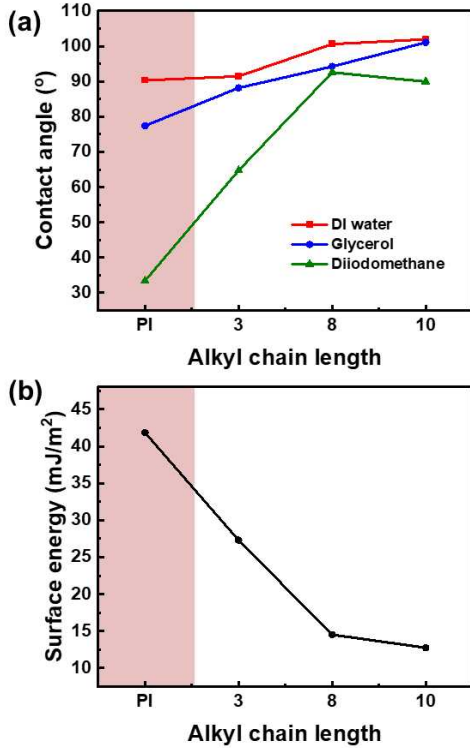


그림 3. 수직 PI 박막과 알킬 사슬 길이에 따른 FSAM의 (a) 접촉각과 (b) 표면에너지  
 Fig. 3. (a) Contact angles and (b) the surface energies of homeotropic PI and FSAM with different alkyl chain lengths

액정분자가 배향막에 대해 일정한 프리틸트각을 갖는 것은 LCD의 균일하고 선명한 화질을 결정짓는 중요한 요소 중 하나이다. 그림 4는 수직 PI 박막과 다양한 알킬 사슬 길이를 갖는 FSAM 위에 정렬된 액정 분자의 프리틸트각을 측정된 값이다. 프리틸트각은 결정 회전법을 이용해 계산하였다 [21]. 세 포인트에서 각각 측정된 프리틸트 값은 FSAM의 알킬 사슬 길이에 따라 각각 88.79°, 89.92°, 그리고 89.94°로 측정되었다. 비교군으로 측정된 수직 PI 배향막 위에서 액정은 82.14°로 측정되었다. 측정된 결과값은 그림 3의

접촉각과 표면에너지 결과에서 예측된 바와 같이, FSAM에서의 액정분자의 프리틸트각은 수직 PI 박막에서의 값보다 훨씬 높게 측정되었으며, 알킬 사슬 길이에 따라 증가하는 경향이 나타났다. 다만, 수직 액정분자는 FSAM 표면에 대해 최대 90도까지 정렬될 수 있으므로, 프리틸트각의 증가세는 점차 둔화되었다. 따라서, FSAM은 알킬 사슬 길이와 상관없이 모두 균일하고 안정적인 수직 배향 특성을 나타내었다.

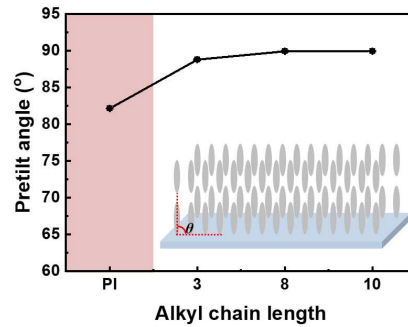


그림 4. 알킬 사슬 길이에 따른 FSAM 위에서의 액정 분자의 프리틸트각  
 Fig. 4. Pretilt angles of liquid crystal molecules on FSAMs with different alkyl chain lengths

그림 5는 알킬 사슬 길이에 따른 러빙 처리된 FSAM 박막위에서의 액정배향특성을 살펴보기 위해 액정셀을 편광현미경을 통해 관찰한 사진이다. 비교군으로 함께 측정된 수직 PI를 사용한 액정셀과 마찬가지로, 3-FSAM과 8-FSAM의 경우 깨끗한 액정배향상태를 나타내었으며, 10-FSAM의 경우 현미경으로 관찰했을 때, 약간의 표면 결함이 나타났으나 육안으로 관찰하기 어려울 정도이다. 따라서, 그림 5를 통해 FSAM의 알킬 사슬 길이와 상관없이 러빙 공정을 통해 모두 균일한 액정배향특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

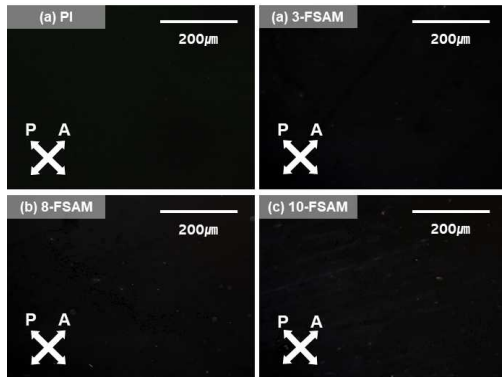


그림 5. 수직 PI와 알킬 사슬 길이에 따른 FSAM 액정셀의 편광현미경 사진: (a) 수직 PI, (b) 3-FSAM, (c) 8-FSAM, (d) 10-FSAM

Fig. 5. Photomicrographs of LC cells with (a) homeotropic PI and FSAMs with different alkyl chain lengths: (b) 3-FSAM, (c) 8-FSAM, and (d) 10-FSAM

#### 4. 결론

결론적으로, 우리는 러빙 처리한 FSAM의 수직 액정 배향 특성을 확인하고, 수직 PI 박막을 대체할 액정 배향막으로서의 가능성을 확인하였다. 알킬 사슬 길이와 상관없이 모든 FSAM에서의 광학 투과율은 기존의 수직 PI 박막보다 우수하였고, 접촉각과 표면에너지 측정을 통해 관찰된 FSAM의 소수성 경향을 미루어보아 수직 액정 배향의 가능성을 확인하였다. FSAM 표면에서 액정의 프리틸트각 측정을 통해 수직 액정 배향을 실험적으로 관찰하였고, 알킬 사슬 길이에 따라 프리틸트각이 증가함을 확인하였다. 편광현미경 사진을 통해 액정 분자들은 FSAM 표면에서 모두 균일하게 수직으로 정렬되어 있음을 확인하였다. 이러한 결과들을 미루어보아, 러빙 처리한 FSAM은 알킬 사슬 길이와 상관없이 모두 우수한 수직 액정 배향막으로서의 가능성을 보여주었고, 향후 수직 PI 박막을 대체할 수 있는 대체재임을 확인할 수 있었다.

#### REFERENCES

- [1] S. Ishihara, H. Wakemoto, K. Nakazima, Y. Matsuo, "The effect of rubbed polymer films on the liquid crystal alignment", *Liq. Cryst.*, Vol. 4 (6) pp. 669-675, June, 1989.
- [2] J. J. Schwartz, A. M. Mendoza, N. Wattanatorn, Y. Zhao, V. T. Nguyen, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, T. Baše, and Paul S. Weiss, "Surface dipole control of liquid crystal alignment", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138 (18), pp. 5957-5967, April, 2016.
- [3] X. Wei, S.-C. Hong, X. Zhuang, T. Goto, and Y. R. Shen, "Nonlinear optical studies of liquid crystal alignment on a rubbed polyvinyl alcohol surface", *Phys. Rev. E*, Vol. 62 (4), pp. 5160-5172, October, 2000.
- [4] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.-C. A. 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. Stohr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki, Y. Shiota, "Atomic-beam alignment of inorganic materials for liquid-crystal displays", *Nature*, Vol. 411, pp. 56-59, May, 2001.
- [5] H.-G. Park, Y.-H. Kim, B.-Y. Oh, W.-K. Lee, B.-Y. Kim, and D.-S. Seo, "Vertically aligned liquid crystals on a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alignment film using ion-beam irradiation", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 93 (23), 233507, December, 2008.
- [6] G. Zhu, F. Wang, W. Liu, X. Gong, P. Geng, Z. Gao, Y. Wang, "Synthesis of photosensitive polyimide for liquid crystal alignment under non-polarised UV ageing lamp irradiation and a study on the possible mechanism of alignment", *Liq. Cryst.*, Vol. 47 (4), pp. 489-499, 2000.
- [7] B.-Y. Liu, C.-H. Meng, L.-J. Chen, "Role of monomer alkyl chain length in pretilt angle control of polymer-stabilized liquid crystal alignment system", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 121 (38), pp. 21037-21044, September, 2017.

- [8] J. H. Lee, J. Won, H.-C. Jeong, D. H. Kim, D. W. Lee, J.-M. Han, B.-Y. Oh, D.-S. Seo, "Physicochemical analysis of ion beam-induced surface modifications on polyethylene glycol films for liquid crystal alignment", *Liq. Cryst.*, Vol. 46 (12), pp. 1799-1807, 2019.
- [9] D. M. Walba, C. A. Liberko, E. Korblova, M. Farrow, T. E. Furtak, B. C. Chow, D. K. Schwartz, A. D. Freeman, K. Douglas, S. D. Williams, A. F. Kittnick, N. A. Clak, "Self-assembled monolayers for liquid crystal alignment: simple preparation on glass using alkyltrialkoxysilanes", *Liq. Cryst.*, Vol. 31 (4), pp. 481-489, 2010.
- [10] S.-G. Park, and H.-G. Park, "Alignment of liquid crystal molecules on self-assembled monolayer with fluorinated alkyl chain at different deposition time", *Opt. Mater.*, Vol. 85, pp. 298-302, November, 2018.
- [11] F. Huang, X. Li, S. Wang, "Highly efficient hole injection/transport layer-free OLEDs based on self-assembled monolayer modified ITO by solution-process", *Nano Energy*, Vol. 78, 105399, December, 2020.
- [12] D. An, H. Liu, S. Wang, X. Li, "Modification of ITO anodes with self-assembled monolayers for enhancing hole injection in OLEDs", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 114 (15), 153301, April, 2019.
- [13] D. A. Kara, K. Kara, G. Oylumluoglu, M. Z. Yigit, M. Can, J. J. Kim, E. K. Burnett, D. L. G. Arellano, S. Buyukcelebi, F. Ozel, O. Usluer, A. L. Briseno, M. Kus, "Enhanced device efficiency and long-term stability via boronic acid-based self-assembled monolayer modification of indium tin oxide in a planar perovskite solar cell", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10 (35), pp. 30000-30007, September, 2018.
- [14] D.-S. Seo, S. Kobayashi, M. Nishikawa, J.-H. Kim, Y. Yabe, "Odd-even effects of the polar anchoring strength in nematic liquid crystal on rubbed polyimide Langmuir-Blodgett films with alkyl chain lengths", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66 (11), pp. 1334-1336, March, 1995.
- [15] C. Lee, T. H. Woo, M. Lee, "Effect of alkyl side chain of soluble polyimide orienting layer on liquid crystal alignment", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 316 (1), pp. 205-208, October, 1998.
- [16] B.-Y. Liu, C.-H. Meng, L.-J. Chen, "Role of monomer alkyl chain length in pretilt angle control of polymer-stabilized liquid crystal alignment system", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 121 (38), pp. 21037-21044, September, 2017.
- [17] S.-G. Park, T. Mori, "Electro-optics characteristics of organic thin-film by employing fluorinated self-assembled monolayer", *ECS Solid State Lett.*, Vol. 3 (7), pp. R29-R31, January, 2014.
- [18] J. Norris, R. F. Giese, C. J. van Oss and P. M. Costanzo, "Hydrophobic nature of organo-clays as a Lewis acid/base phenomenon", *Clays Clay Miner.*, Vol. 40 (3), pp. 327-334, June, 1992.
- [19] J. van Oss, M. K. Chaudhury and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", *Chem. Rev.*, Vol. 88 (6), pp. 927-941, September, 1988.
- [20] T. Greagh and A. R. Kmetz, "Mechanism of surface alignment in nematic liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 24 (1-2), pp. 59-68, 1973.
- [21] K. Y. Han, T. Miyashita, T. Uchida, "Accurate measurement of the pretilt angle in a liquid crystal cell by an improved crystal rotation method", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 241 (1), pp. 147-157, 1994.

---

저자약력

---

**박 홍 규 (Hong-Gyu Park)**

**[정회원]**



- 2007년 8월: 연세대학교 전기 전자공학부 (공학사)
- 2009년 8월: 연세대학교 전기 전자공학부 (공학석사)
- 2015년 2월: 연세대학교 전기 전자공학부 (공학박사)
- 2016년 3월 ~ 현재: 창원대학교 전자공학과 부교수

〈관심분야〉 액정응용소자, 박막증착 및 표면처리

**박 무 훈 (Mu-Hun Park)**

**[중신회원]**



- 1990년 2월 : 경북대학교 전자공학과 (공학사)
- 1993년 3월 : 일본 東北대학교 전기통신공학과 (공학석사)
- 1996년 3월 : 일본 東北대학교 전기통신공학과 (공학박사)
- 창원대학교 전자공학과 교수

〈관심분야〉 신호처리, 디스플레이