

UV 처리된 자기 조립 단분자막을 사용한 액정 셀의 전기광학특성 분석

오찬우*, 박홍규**, ***, ****

Electro-optical characteristic analysis of liquid crystal cell using UV-treated self assembled monolayer

Chan-Woo Oh*, Hong-Gyu Park**, ***, ****

요약 본 논문은 UV(ultraviolet) 처리된 자기 조립 단분자막(fluorinated self-assembled monolayers; FSAM)을 배향막으로 사용한 액정의 배향 특성을 분석하였다. 물리화학적 분석을 사용하여 UV 처리 전후의 ITO(indium-tin-oxide) 유리 기판의 FSAM 특성을 확인하였다. FSAM 표면은 UV 처리에 의해 소수성에서 친수성으로 변화하였다. LC(liquid crystal) 분자는 UV 처리된 FSAM 표면에서 수평방향으로 정렬되었고 선경사각도 90°에서 0°로 변화하였다. UV 처리된 FSAM을 배향막으로 사용하여 제작된 TN(twist nematic) 셀의 전기광학(electro optics; EO) 특성은 기존의 PI(polyimide) 배향막에 비해 응답 시간이 빠른 것을 확인하였다. 이는 UV 처리된 FSAM이 LCD(liquid crystal display)의 기존 폴리이미드 배향막을 대체할 잠재적인 가능성을 가진다.

Abstract In this paper, we demonstrated the orientation characteristics of liquid crystals using UV-treated FSAM as alignment layer. Moreover we confirmed the FSAM properties before and after UV treatment on indium tin oxide (ITO) glass substrates using physicochemical analysis. The hydrophobic property of the FSAM surface is change to hydrophilic through UV treatment. After UV treatment the LC molecules also were uniformly and horizontally aligned on the FSAM surfaces and the pretilt angle was obviously changed 90° degrees to 0° degrees. EO characteristic of TN cell which was fabricated with UV-treated FSAM was faster response time compare to conventional PI layer. The FSAM before and after UV treatment has a superior application potential as the LC alignment layer for LCD, potentially replacing the conventional polyimide layer.

Key Words: Advanced liquid crystal displays, Electro-optical properties, Fluorinated self-assembled monolayers, Liquid crystal alignment, Ultraviolet treatment

1. 서론

액정 디스플레이(Liquid crystal display, LCD)의 뛰어난 화질을 얻으려면 액정의 균일한 배향이 필수적이다. 그러므로 액정의 배향 기술은 액정 디스플레이 분야에서 매우 중요한 기술이다.[1,2] 벨벳 천으로 러

빙 처리된 폴리이미드(polyimide, PI) 박막은 액정의 배향막으로 널리 사용된다. 그러나, 러빙 공정에 의한 불순물, 정전기 그리고 오염들이 액정 디스플레이의 잔상이나 불량 등의 문제를 일으켜 액정의 품질을 저하시키게 된다. 러빙 공정으로 인해 발생하는 문제점을 해결하기 위해 다양한 공정 방법이 연구되었다.

This research was supported by Changwon National University in 2023~2024.

*Global Defense Industry Promotion Team, Korea Research Institute for defense Technology planning and advancement

**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 (hgpark@chanwon.ac.kr)

Received March 02, 2023

Revised April 03, 2023

Accepted April 13, 2023

러빙 공정의 단점을 개선시키기 위해 비접촉식 배향법이 지속적으로 연구되고 있는데 대표적으로 임프린팅(imprinting) 방식, 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 방식 그리고 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayers, SAM)을 배향막으로 활용한 방식 등이 있다. 임프린팅 방식은 고분자 재료(polydimethylsiloxane, PDMS) 박막에 이온빔을 조사하여 나노구조를 형성시키고 이를 몰드로 활용하여 배향막에 나노패턴을 형성시키는 방법이다.[3] 잉크젯 프린팅 방식은 PI와 같은 유기 배향막을 액상으로 표면을 코팅하고 플라즈마를 조사하여 표면의 계질을 바꾸는 방법이다.[4] 자기 조립 단분자막을 배향막으로 활용하는 방식은 기체상(gas-phase) 증착법을 사용하여 분자간 반데르발스 상호작용에 의해 균일한 방향으로 정렬되는 특성을 활용하여 액정 디스플레이의 배향막으로 사용하는 방법이다.[5]

자기 조립 단분자막 물질은 유기 단분자막으로 기체상 증착법을 활용하여 다양한 고체의 표면에 안정적이고 효과적으로 박막을 증착할 수 있다. 고체 표면은 증착된 SAM을 통해 표면의 특성을 제어할 수 있다. 또한, SAM 분자의 말단 부분은 기능 부위로서 다양한 물성을 발휘할 수 있다. 예를 들어 알킬 사슬이 불소기로 구성된 FSAM(fluorinated-SAM) 박막은 소수성으로 액정을 수직으로 배향시킨다. 이러한 특성은 기존의 수직 배향막으로 사용되는 PI 대신 사용할 수 있음을 나타낸다.[6,7] 또한, 증착공정은 단순할 뿐만 아니라 효율적이어서 제작공정 비용이 절감될 수 있으며, 특히나 가격과 성능을 매우 우선시하는 항공장비 및 군용장비에 적용될 수 있다.[8]

SAM의 응용 연구는 널리 수행되고 있는데 SAM을 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED) 정공 주입층(hole injection layer, HIL)에 사용하여 구동 전압을 낮췄다. 또한, SAM을 이용한 콜레스테롤 측정 바이오센서는 콜레스테롤을 보다 쉽게 검출하였으며, 금속 산화물 반도체의 인버터로 SAM을 사용하여 구동 전압을 낮춰 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.[9-11]

본 실험에서는 PI 대신에 FSAM을 액정의 배향막으로 사용하였다. 액정 디스플레이에 FSAM 박막을 배향

막으로 활용하면 액정을 수직으로 배향시켜 수직 액정만을 사용할 수 있다. 본 연구에서는 FSAM 표면을 UV 처리하여 불소기로 구성된 알킬쇄 결합이 절단되어 친수성으로 변화하는 것을 확인하였다. 이를 통해 UV 처리한 FSAM 박막이 액정 디스플레이의 수평 액정의 배향막으로 사용될 수 있음을 확인하였다. UV 처리 전후 FSAM에서 액정의 배향 상태를 관찰하기 위해 물리화학적 분석과 광학 분석을 실시하였다. 또한 UV 처리한 FSAM 배향막을 TN(Twisted Nematic) 셀에 적용하여 전기광학 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 액정 셀의 제작

실험을 위해 아세톤(acetone)과 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 사용하여 ITO 유리 기판을 초음파 세척기로 각각 10분 동안 세척한 후 탈이온수를 사용하여 기판을 행구고 건조시켰다. 배향막으로 오븐을 사용하여 FSAM 재료(FDTS, SIP6720.5, Gelest)를 2시간 동안 120°C에서 기체상 증착법으로 ITO 기판에 증착시켰다. 이후 FSAM을 증착한 ITO 기판을 IPA로 초음파 세척하여 ITO 표면에 증착되지 않은 여분의 분자를 제거하였다. 배향막에 방향성을 부여하기 위해 ITO 기판을 그림 1과 같이 배치하였다. FSAM 배향막은 45° 방향으로 30분 동안 UV를 조사하여 각각 수평 방향과 수직 방향으로 증착시켰다. 이때 사용된 UV 광원은 184nm와 254nm의 파장대를 보였다.

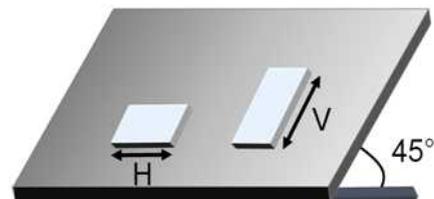


그림 1. UV 처리 전 ITO 기판의 배치도
Fig. 1. Layout of ITO substrate before UV treatment

2.2 액정 셀의 특성 분석

액정은 포지티브 액정($\Delta\epsilon=5.0$, $n=0.110$; ZSM-5 0087XX, JNC)과 네거티브 액정($\Delta\epsilon=-3.2$, $n=0.109$; ZSM-7174XX, JNC)의 2종류를 이용하여 UV 처리 전후 액정 셀의 특성을 비교분석하였다. FSAM을 배향막으로 사용한 액정 셀의 프리틸트 각도와 방향을 확인하기 위해 셀 두께가 60 μm 인 역평행 액정 셀을 제작하였다. 또한, EO 특성을 측정하기 위해, 셀 두께가 4 μm 인 TN 셀을 제작했다. UV 처리 전후의 FSAM 특성은 접촉각 분석기(Uni-Cam/A, GIT Software Technology) 및 X선 광전자 분광법(XPS; K-alpha, Thermo Scientific Inc.)에 의해 분석되었다. LC셀의 배향상태와 프리틸트각을 확인하기 위해 편광광학현미경(POM, BX53M, 올림푸스)과 결정회전법을 이용한 프리틸트각 측정장치(TBA 107, 오토로닉)를 사용하였다. UV 처리 후 생성된 이방성을 조사하기 위해 광학 위상시연 (RMES-100, Sesim)을 측정하였다. 또한, 박막 표면의 거칠기는 원자간력 현미경(SPM; NX20, Park Systems)에 의해 분석하였고 LCD의 응답시간 및 전압-투과율의 특성은 EO 평가 시스템(LCMS-200, Sesim)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FSAM의 분자구조와 접촉각 특성

FSAM은 유기 단분자막으로 헤드, 알킬 사슬 그리고 터미널 그룹으로 구성되며 그 구조를 그림 2(a)에 나타내었다. 헤드 그룹은 화학적 결합에 의해 ITO 기판 위에 배향된다. FSAM의 분자들은 긴 알킬 사슬들의 반데르발스 작용에 의해 정렬된다. FSAM의 경우 알킬 사슬이 불소기로 구성되어 있어서 그림 2(b)와 같이 소수성의 특성을 보여준다. ITO 기판 상에 증착된 FSAM 박막의 접촉각은 101.14° 였다. 그림 2(c)의 접촉각은 ITO 기판에 증착된 FSAM 박막을 30분 동안 UV로 표면 처리한 후 측정되었다. UV처리에 의해 불소기로 이루어진 알킬 사슬의 결합이 변형되어 접촉각은 23.7°로 측정되었다. 이는 수직 액정의 배향막에 적용된 FSAM 박막이 UV 표면처리에 의해 소수

성에서 친수성이 되어 수평 액정의 배향막으로 사용될 수 있음을 나타낸다.

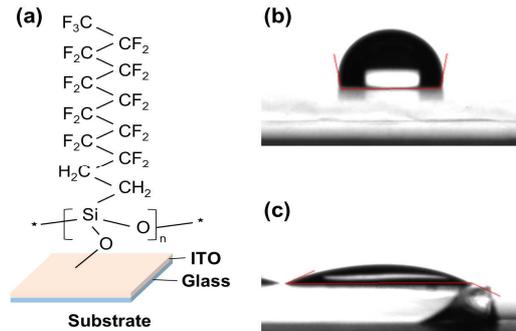


그림 2. (a) 알킬 사슬로 구성된 FSAM의 분자구조, (b) UV처리 전 FSAM의 접촉각, (c) UV 처리 후 FSAM의 접촉각

Fig. 2. (a) Molecular structure of FSAM composed of alkyl chains, (b) contact angle of FSAM before UV treatment, (c) contact angle of FSAM after UV treatment

3.2 FSAM의 XPS 분석

UV 처리 전후 FSAM 박막의 불소 성분을 XPS를 사용하여 분석하였다. 그림 3은 ITO 기판에 증착된 FSAM 박막의 F1s 구성 요소의 변화를 보여준다. F1s의 피크는 두 개의 하위 피크로 나뉘며, 저결합 에너지(684.7eV)는 금속 불소이고 고결합 에너지(687.5eV)는 유기 불소이다.[12] 그림 3(a)는 UV 처리 전 FSAM의 F1s 피크이며 유기 불소의 피크가 금속 불소 피크보다 훨씬 크다. 그러나 그림 3(b)는 UV 처리 후 CF2 결합이 UV에 의해 파괴되어 유기 결합이 크게 감소했음을 보여준다. FSAM 박막의 금속 불소 증가는 그림 2에서 박막 특성이 소수성에서 친수성으로 변화된 것의 원인으로 판단된다.

3.3 FSAM 배향막에서 액정의 배향특성

FSAM 박막을 배향막으로 사용할 경우 액정이 균일하게 배향되는지를 확인하기 위해 결정 회전법을 이용하여 액정 셀의 프리틸트 각을 측정하였다. 그림 4는 UV 표면 처리 전후의 프리틸트 각도의 변화를 보여준다. UV 표면 처리 전의 FSAM 박막은 높은 표면 에너지

지를 가지는 소수성 특성을 가지며 액정의 종류에 관계없이 90°에 가까운 프리틸트 각을 나타낸다. 이는 FSAM 배향막이 VA(vertical aligned) 모드로 사용하여 수직 액정을 동작시킬 수 있음을 보여준다. FSAM 박막을 UV 처리한 이후에는 액정의 종류와 상관없이 FSAM 박막이 친수성으로 변경되어 표면 에너지가 낮아지고 프리틸트 각은 0°와 가까운 값을 나타낸다. 이는 UV 처리된 FSAM이 TN 모드 및 IPS(in plain switching) 모드에서 수평 액정을 동작시키는 액정 셀의 배향막으로 사용될 수 있음을 나타낸다.

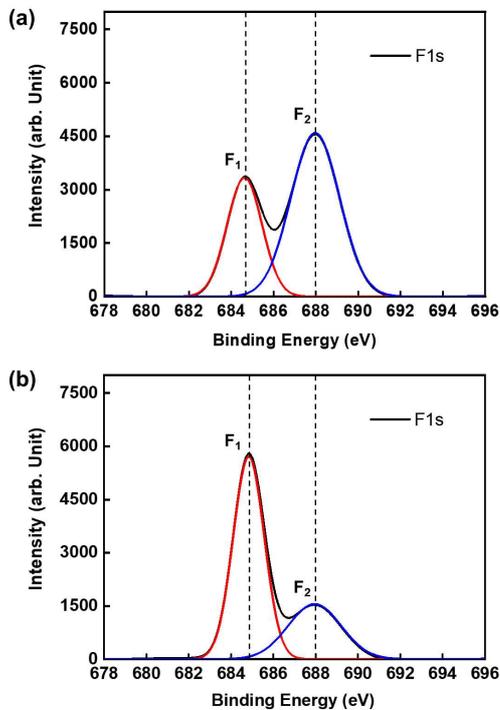


그림 3. XPS 분석을 통한 FSAM 박막의 F1s 구성 변화
 (a) UV 처리 전 F1s 구성, (b) UV 처리 후 F1s 구성
 Fig. 3. Changes in F1s composition of FSAM thin films by XPS analysis (a) F1s composition before UV treatment, (b) F1s composition after UV treatment

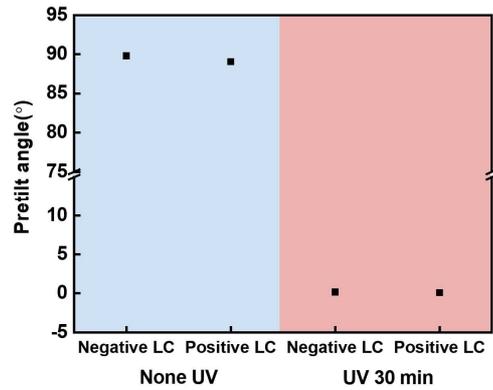


그림 4. UV 처리 전후 FSAM 박막에서 액정 분자의 프리틸트 각

Fig. 4. pretilt angle of Liquid crystal molecule on FSAM thin film before and after UV treatment

현미경 사진은 FSAM을 배향막으로 사용하여 액정 셀을 제작했을 때 액정의 배향상태를 보여준다. UV 처리 전에는 FSAM 박막이 소수성 특성을 나타내기 때문에 액정 셀에 수직 액정을 주입하였다. UV 처리 후에는 수평 액정과 수직 액정을 각각 주입하여 액정의 종류에 따른 배향 상태 차이를 관찰하였다. 그림 5는 액정 셀의 배향이 전반적으로 양호하다는 것을 보여준다. 이는 UV 처리 후 SAM 박막을 수평 및 수직 액정의 배향막으로 사용할 수 있음을 보여준다.

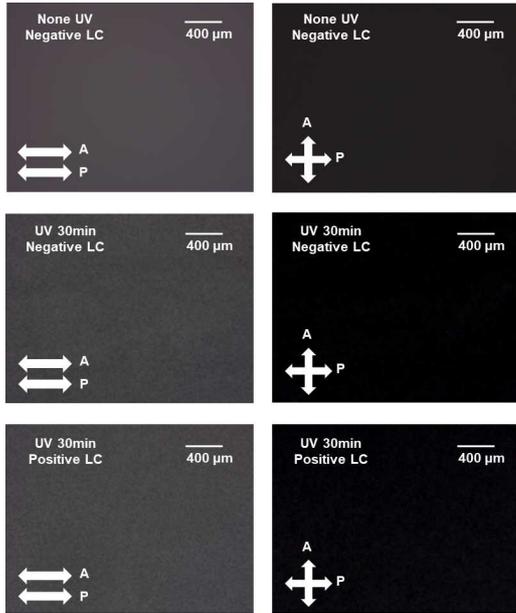


그림 5. UV 처리 전후 FSAM 액정 셀의 편광현미경 사진
Fig. 5. Photomicrographs of FSAM liquid crystal cell before and after UV treatment

3.4 UV 처리 전후 FSAM 박막의 표면 특성

TN 셀의 배향막은 이온빔을 조사하여 이온빔의 방향을 따라 액정이 배향되는 특성을 활용하였다.[13] FSAM에 UV를 45° 방향으로 조사하여 배향막의 방향을 수평과 수직으로 각각 증착시켰다. 광학 위상지연과 표면거칠기를 측정하여 UV 처리 후 FSAM 박막의 특성을 확인하였다. 그림 6(a)는 UV 처리 전후 광학 위상지연의 변화를 보여준다. UV 처리 전 FSAM 박막의 광축은 80.910°로 측정되었고, UV 처리 후에는 가로 방향으로 2.399°, 세로 방향으로 87.291°로 측정되었다. 이는 FSAM 박막에 UV를 조사하면 기판의 방향에 따라 SAM 박막의 광학 위상지연이 변화하고 광축이 반평행하게 변화되는 것을 나타낸다. 그림 6(b)는 UV 처리 전후 FSAM 박막의 표면 이미지를 보여준다. UV 처리 전 표면 거칠기는 3.523 nm이며 매우 얇고 균일한 박막임을 알 수 있다. 수평 방향으로 UV 처리한 FSAM 박막의 표면 거칠기는 4.107nm, 세로 방향으로 UV 처리한 박막은 3.924nm로 측정되었다.

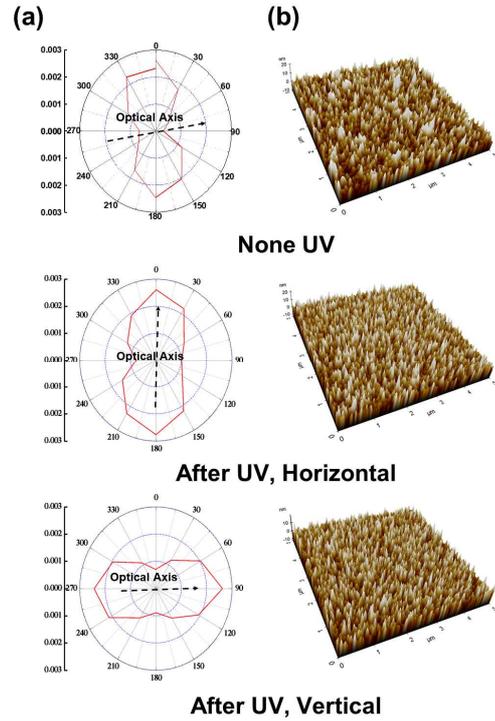


그림 6. UV 처리 전후 FSAM 박막의 (a) 광학 리타데이션과 (b) 표면 거칠기

Fig. 6. (a) Optical retardation and (b) surface roughness of FSAM thin film before and after UV treatment

3.5 UV 처리 후 FSAM 액정 셀의 EO 특성

FSAM 배향막의 성능을 확인하기 위해 액정 셀의 EO 특성을 측정하였다. 그림 7은 실온에서 0V에서 5V까지 전압을 인가했을 때 액정 셀의 동작 특성을 보여준다. 그림 7(a)는 액정 셀이 노말 화이트 TN 모드로 동작하며, 동작 속도는 상승 시간(turn off)과 하강 시간(turn on)이 각각 2.05ms와 4.43ms를 나타낸다. 이는 FSAM을 사용한 셀이 PI를 사용한 셀 보다 동작 속도가 1.21ms(상승 시간), 9.34ms(하강 시간) 만큼 더 빠르다는 것을 알 수 있다.[14] 그림 7(b)는 TN 셀의 구동 전압이며 문턱 전압은 1.835V로 나타났다. FSAM 배향막 셀이 PI 셀보다 전력 소비가 낮음을 나타낸다. 셀의 특성을 비교하면 UV 처리된 FSAM이 러빙 처리한 PI보다 응답 시간이 빨라졌다. 강력한 앵커

링 에너지가 TN 셀의 응답 시간을 단축한 것으로 판단된다. 러빙 처리된 PI 액정 셀의 앵커링 에너지는 5.8606×10^{-6} 이고, UV 처리된 FSAM 액정 셀의 앵커링 에너지는 5.206×10^{-5} 이었다. FSAM의 앵커링 에너지가 증가하면 FSAM 박막 표면과 액정 사이에 강한 반데르 발스 상호 작용이 발생하게 된다. 이때 액정은 FSAM 박막 표면에 강하게 고정되고, 강력한 고정 에너지로 인해 액정은 고속 스위칭 동작을 수행한다. 이로 인해 UV 처리된 FSAM 셀이 러빙처리한 PI 셀보다 향상된 EO 특성을 보인 것으로 판단된다.

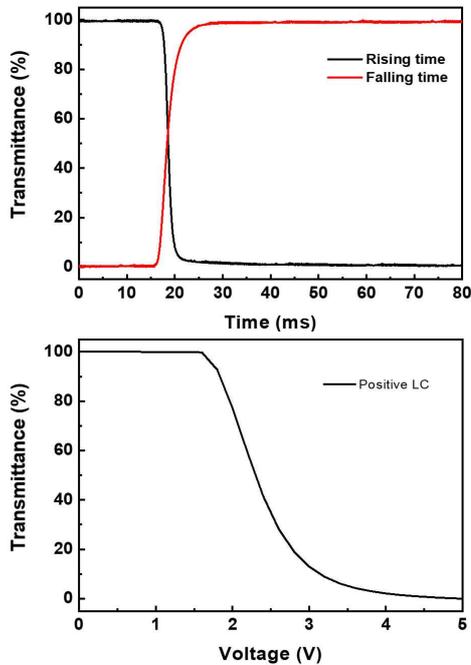


그림 7. UV 처리 후 FSAM 액정 셀의 전기광학 특성 (a) FSAM 액정 셀의 응답속도, (b) FSAM 액정 셀의 구동전압

Fig. 7. Electro-optical properties of FSAM liquid crystal cells after UV treatment (a) Response speed of FSAM liquid crystal cells, (b) Driving voltage of FSAM liquid crystal cells

4. 결론

본 연구는 30분 동안 UV 처리된 FSAM 배향막이

액정 셀의 배향막으로 사용될 수 있음을 입증하였다. 접촉각 분석에서 나타난 바와 같이 FSAM 표면의 소수성 특성은 UV 처리에 의해 친수성으로 변하였다. XPS 분석에서는 FSAM의 불소 결합이 UV에 의해 파괴되어 유기 결합이 크게 감소했다. UV 처리 후 배향막으로 FSAM을 사용한 액정 셀은 액정의 종류와 상관없이 프리틸트 각이 90°에서 0°로 변하였다. 또한, UV 처리한 FSAM을 액정의 배향막으로 사용하였을 때 액정 분자가 FSAM 표면에서 수평방향으로 균일하게 정렬되었다. UV 처리한 FSAM을 TN 셀의 배향막으로 사용하였을 때 EO 특성은 PI 배향막으로 제작된 TN 셀에 비해 향상되었다. 기존 연구에서는 액정 디스플레이에 FSAM 박막을 수직 배향막으로 활용하였다면, 본 연구에서는 FSAM 박막을 UV처리하여 액정 디스플레이의 수평 배향막으로 활용할 수 있음을 보여주었다. 이는 FSAM 배향막에 UV처리를 사용한다면 액정 디스플레이의 동작 모드에 따라 적절하게 사용될 수 있음을 보여준다. 향후에는 액정 디스플레이의 동작 모드에 맞춰 필요한 액정의 다양한 프리틸트각을 구현하기 위해 적절한 UV 처리시간에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 결론적으로 UV 처리 전후 FSAM이 액정의 배향막으로 LCD에 응용될 수 있으며 저전력, 고성능을 요구하는 항공 및 군용장비 등 다양한 제품군들에도 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] S. Ishihara, H. Wakemoto, K. Nakazima, Y. Matsuo, "The effect of rubbed polymer films on the liquid crystal alignment", *Liquid Crystal*, Vol. 4, No. 6, pp.669-675, June. 1989.
- [2] J. J. Schwartz, A. M. Mendoza, N. Wattanatorn, Y. Zhao, V. T. Nguyen, P. S. Weiss, "Surface dipole control of liquid crystal alignment", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 18, pp.5957-5967, April. 2016.
- [3] H. C. Jeong, H. G. Park, J. LEE, H. Jung, S. Jang, D. S. Seo, "Homogeneous self-aligned liquid crystals on wrinkled-wall poly(dimethylsiloxane) via

- localised ion-beam irradiation", Scientific Reports, Vol. 5, 8641, March. 2015.
- [4] M. I. Baek, Y. J. Choe, D. W. Lee, C. H. Lee, "Inkjet Printing을 이용한 배향막 Coating 기술 소개", Electrical & Electronic Materials, Vol. 23, No. 3, pp.31-39. March. 2010.
- [5] D. M. Walba, C. A. Liberko, E. Korblova, M. Farrow, N. A. Clak, "Self-assembled monolayers for liquid crystal alignment: simple preparation on glass using alkyltrialkoxysilanes", Liquid Crystals, Vol. 31, No. 4, pp.481-489, April. 2004.
- [6] S-G Hwang, H-G Park, M-H Park, S-G Park, "Homeotropic alignment behavior of liquid crystal molecules on self-assembled monolayers with fluorinated alkyl chain", Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 36, No.4, 041401, June. 2018.
- [7] S-G Park, H-G Park "Alignment of liquid crystal molecules on self-assembled monolayer with fluorinated alkyl chain at different deposition time", Optical Materials, Vol. 85, pp.298-302, November. 2018.
- [8] D. Doyle, J. Treveloni, J. Wahl "Commercial market driving ruggedization of displays for mil-aerospace applications", Proceedings of SPIE, Vol. 3363, pp.71-82, September, 1998.
- [9] F. Huang, H. Liu, 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.
- [10] M. Tyagi, A. Chandran, T. Joshi, J. Prakash, A. M. Biradar, "Self assembled monolayer based liquid crystal biosensor for free cholesterol detection", Applied Physics Letters, Vol. 104, No. 15, 154104, April. 2014.
- [11] H. Jinno, T. Yokota, N. Matsuhisa, M. Kaltenbrunner, T. Someya, "Low operating voltage organic transistors and circuits with anodic titanium oxide and phosphonic acid self-assembled monolayer dielectrics", Organic Electronics, Vol. 40, pp.58-64, January. 2017.
- [12] -, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, -, -, <http://www.xpsfitting.com/search/label/Fluorine>, (accessed Feb. 2, 2023)
- [13] H-C Jeong, H-G Park, J H Lee, S B Jang, D-S Seo, "Homogeneously aligned liquid crystal molecules on reformed poly(methyl methacrylate) via ion-beam irradiation", Journal of Optical Materials, Vol. 54, pp.288-293, April. 2016.
- [14] C-W Oh, E-G Park, H-G Park, "Enhanced electro-optical properties in titanium silicon oxide nanoparticle doped nematic liquid crystal system", Journal of Surface and Coatings Technology, Vol. 360, pp.50-55, February. 2019.

저자약력

오 찬 우 (Chan-Woo Oh)

[정회원]



- 2017년 2월: 창원대학교 전기전자공학부 (공학사)
- 2019년 2월: 창원대학교 메가트로닉스공학부 (공학석사)
- 2019년 12월 ~ 2020년 12월: 국방기술품질원 연구원
- 2021년 1월 ~ 현재: 국방기술진흥연구소 연구원

<관심분야> 액정응용소재, 절충교역, 기술평가, 국방분야

박 홍 규 (Hong-Gyu Park)

[종신회원]



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

<관심분야> 액정응용소재, 박막증착 및 표면처리