

LCD용 배향막

김 양 국 · 김 태 민

1. 서 론

액정은 1888년 오스트리아 식물학자 F. Renitzer에 의해 발견되었다.⁹ 그러나 액정이 표시소자로 응용, 발전되기 시작한 것은 최근 25년 동안의 일이다.^{4,13}

최초의 시도는 1960년 RCA가 동적광산란 모드의 표시소자에 액정을 사용한 것이었는데 이때만 해도 상온에서의 nemetic 액정은 없었다. Nemetic상은 표시소자 응용에 가장 유용한 액정상으로 TN(twisted nemetic) cell의 제작에 응용된다. 상온에서 nemetic상은 처음으로 MBBA(*p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline)에서 발견되었다(그림 1).^{3,10}

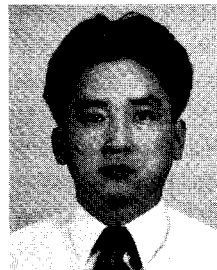
이어서 MBBA와 다른 혼합물과의 공용혼합물로써 nemetic상을 나타내는 온도범위를 넓힐 수 있었으나 (-40 °C에서 100 °C 대부분 불안정한 물질이었으며 negative dielectric constant를 가져 twist cell에의 응용이 불가하였다. George W. Gray에 의해 발견된 cyanobiphenyl계 물질은 안정하고 비교적 큰 positive dielectric anisotropy와 strong birefringence를 가져 twist cell에 적합한 물질로 액정 연구의 한 획을 긋는다.^{6,10}

표시소자의 제조기술은 액정의 개발에 따라 발달하였으며 액정이 표시소자에 응용되기 위해서는 cell에서의 배향이 중요하기 때문에 배향기술 및 배향막 소재 기술도 아울러 발달하였다. 그러나 상대적으로 볼 때 배향기술 및 배향물질에 관한 기술은 아직 잘 규명되지 않았으며 잘 알려지지 않은 것이 현실이다. 본 지에서는 현재까지 연구되어 온 배향기술 및 물질에 대해 소개하고 표시소자의 성능에 연결되는 배향막의 평가 기술에 대해 소개한다.

2. 배향기술의 종류 및 특징

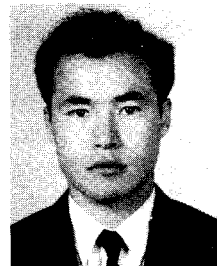
액정은 표시소자의 제조시 그 분자배열 특성 자체로는 적절히 응용될 수 없으며 계면에 액정배향의 방향성을 제어할 수 있는 배향막이 형성되어야 한다. 액정의 물성정수는 분자배열 상태에 의해 전계등 외력의 응답에도 차이가 생기며 배향막에 의해 제어되는 액정의 배향상태는 디스플레이 성능에 크게 영향을 미친다.

액정분자의 배열 제어는 액정 물성의 연구에는 물론 액정 표시소자의 구성에서도 필수 기술이다. 가늘고 긴 액정분자와 기판(보통glass)와의 상대위치는 표면과의 각



김양국

1980 한양대학교 공업화학과(B.S)
1982 서울대학교 화학과(M.S)
1983~ 럭키중앙연구소 연구원
1984
1987~ Univ. of Michigan
1991 고분자공학과(Ph. D)
1991~ LG전선 연구소 책임연구원
현재



김태민

1985 한양대학교 화학공학과(B.S)
1987 한양대학교 화학공학과(M.S)
1996~ LG전선 연구소 고분자 연구실
현재 주임연구원

Alignment Film for LCD

LG전선 연구소(Yang-Kook Kim and Tae-Min Kim, LG Cable Research Institute, 555 Hoge-dong, Anyang-shi, Kyongki-do, Korea)

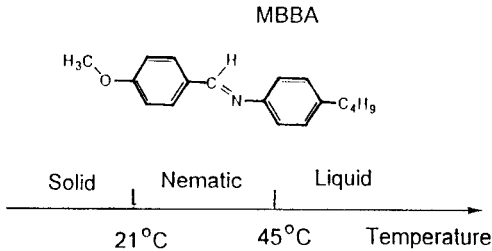


그림 1. MBBA와 상변화 온도.

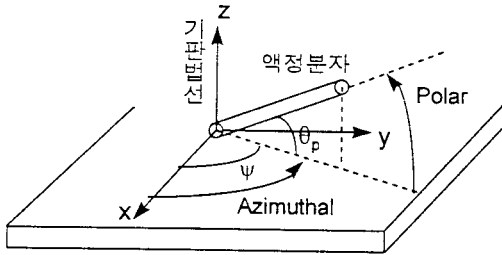


그림 2. 배향의 방위.

θ_p 와 면에서의 사영방위 ψ 로 표현할 때 θ_p 는 pretilt라 불리며 일반적으로 평행, 경사, 수직의 3방위를 취한다(그림 2). Pretilt란 수평하게 배향된 액정분자가 전계에 의해 일어설 때 energy적으로 같은 방위로 random하게 일어설 수 있기 때문에 일정한 방향으로만 일어서도록 미리 약간의 경사된 배향을 시키는 것이다. 또한 액정분자가 표면에서 받는 배향 규제력(anchoring energy)은 배향안정성과 밀접하게 관련된다.

표면액정 배향기술에는 무기배향막을 사용하는 SiO 사방증착법, 유리판의 투명전극, 또는 고내열성 polyimide 배향막을 한 방향으로 rubbing하여 평행배향을 얻는 rubbing법, 평행배향의 경향성을 갖는 재료를 grating하여 액정분자를 흡방향으로 배열시키는 grating법, 유기 복합재료를 배향막으로 하여 편광된 UV 등에 의해 광반응시킴으로써 이방성을 부여하고 배향성을 갖도록 하는 광배향법 등이 있다. 액정 표시소자의 배향제어기술은 최초 Janning에¹¹ 의해 제안된 SiO사방증착에서 시작되었으나 양산화와 함께 액정재료에 의한 특성 변화가 적고 line생산에 적합한 유기고분자에 의한 배향제어기술로 발전되었다. 특히 rubbing법은 notebook PC의 monitor 등에 채택되는 TFT-LCD의 제조방식으로 널리 행해지고 있으며 광배향법은 배향막 표면의 선택적 광조사에 의한 multi-domain 형성으로 LCD의 광시야각을 넓힐 수 있는 방법으로 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.1 SiO 사방증착법

사방증착법은 금속, 산화물, 또는 불화물 등의 무기물질을 기판에 일정한 경사로 증착하여 배향 및 pretilt를 생성시키는 기술로 증착물은 주로 SiO가 일반적이다. 일

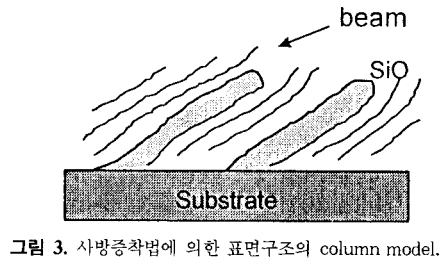
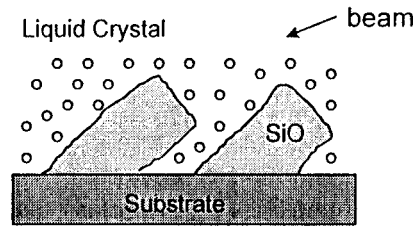


그림 3. 사방증착법에 의한 표면구조의 column model.

정한 배향을 얻기 위한 증착각은 경험적으로 60° 및 80°이며 액정의 장축 방향은 증착 beam의 입사에 대해 수직 및 평행하여 pretilt는 각기 0° 및 30°가 된다(그림 3). 회전증착법에 의해 pretilt를 더욱 넓은 범위에서 얻을 수 있다. 배향면의 전자현미경 관찰에 의하여 증착방향으로 경사진 column과 beam에 수직한 channel(groove)에 의한 배향 model이 설정되어 있으며 증착각이 60°일 경우 groove가, 증착각이 80°일 경우에는 column이 배향에 기여한다고 설명된다.

2.2 Rubbing법

Rubbing법은 오래전 부터 알려진 방법으로 glass나 투명전극 기판을 diamond paste 등으로 한 방향으로 rubbing하여 평행 배향을 얻는 것이다. 일반적으로는 유기고분자 박막을 경화시킨 후 종이, 또는 천을 사용하여 일정 방향으로 rubbing하면 그 방향에 액정분자의 장축이 배향된다. 이러한 현상은 일찌기 발견(Moguin, 1911)되어³ 이 방법에 맞는 기판 및 배향재료에 관한 연구가 많이 진행되어 왔으나 아직도 재료의 명확한 선정기준은 확립되어 있지 않다. 그러나 가수분해성이 큰 Schiff염기계의 액정이 TN형 디스플레이의 양산에 사용되면서 디스플레이의 장기신뢰성을 위하여 glass의 봉지(seal)가 필수화되어 고온처리에 견디는 수평배향재료로써 polyimide가 개발되었고 이후 가공성, 배향력, 화학적 안정성, rubbing성 등이 다른 유기 고분자재료에 비해 우수한 것이 확인되어 현재 널리 사용되고 있다.^{20,21,23,24} Polyimide계의 배향재료는 다음과 같은 물질들이 알려져 있으며 그 특징은 표 1과 같다.

R_1 , R_2 로 표시된 치환기들은 배향막의 성능에 크게 영향을 미쳐 디스플레이 제조시 공정 parameter에 맞춰 선택하여야 하며 자세한 구조는 제조사의 know-how로

표 1. Polyimide의 종류 및 특성³³⁻³⁸

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + \text{O}=\text{C}(\text{R}_2)\text{C}=\text{O} \longrightarrow$$

$$\left(\text{N}-\text{R}_1-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$$

R ₁ 의 구조	R ₂ 의 구조	특징
		열안정성 화학적 안정성
	위와 같음	기판의 밀착성
	—	투명성
—		투명성 내약품성
	—	큰 경사각
—		지은 경화성

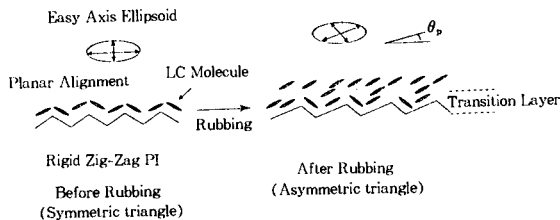


그림 4. Rubbing에 의한 pretilt의 발생.

되어 있다. Rubbing에 의한 배향은 전단응력에 의해 배향막 표면이 한 방향으로 늘어나고 microgroove가 형성됨에 따라 막고분자의 장축방향이 rubbing 방향으로 배향된다는 mechanism이 지배적이다(그림 4).^{1,5,7} Microgroove는 대략 300 Å의 넓이와 10 Å의 길이를 갖는 것으로 알려져 있으며 R₁, R₂의 구조에 의존적이지만 일반적으로 polyimide의 주쇄의 길이가 길수록 양호한 배향 규제력을 갖는 경향이 있다. Rubbing법은 배향 처리가 용이하여 대량생산에 적합하며 배향이 안정하고 pretilt각의 제어가 용이한 장점을 가지고 있으나 공정시 먼지 및 정전기 발생이 수반되는 것이 문제이다.

2.3 광배향법

광배향법은 rubbing법에 수반되는 먼지, 정전기등을 원천적으로 배제할 수 있는 공정상의 장점을 가지고 있으

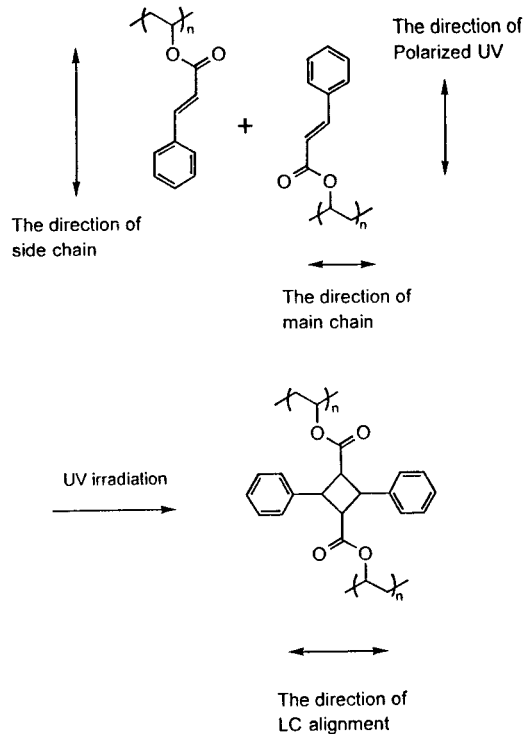


그림 5. PVCi의 광중합.

며 LCD의 시야각 개선을 위한 화소의 다분화를⁴⁷ 구현할 수 있는 기술로써 최근 크게 주목받고 있다.^{12,19,43,44} 배향막이 액정의 director를 일정 방향으로 배향시키기 위해서는 막에 이방성이 주어져야 하며 광배향방식에서는 선형 편광된 광을 기판에 random하게 분포한 고분자 막에 조사하여 편광방향에 있는 광반응기만을 반응시켜 이방성을 갖도록 한다. 이방성을 부여하는 방법에 따라 광반응법은 광이성화법,^{15,30} 광중합법,^{18,29} 광분해법^{1,31} 등으로 구별된다. 광이성화법은 광반응성을 갖는 분자를 고분자에 혼입한 막이나 광이성화 group을 갖는 고분자막을 편광 조사하여 광학이방성을 발생시키며, 광중합법은 광중합반응을 나타내는 고분자를 사용한다. 광분해법은 polyimide등의 고분자막에 선형 편광된 UV를 조사하여 특정 방향의 부분결합을 선택적으로 절단하여 이방성을 발생시키는 방법이다. Negative형 photoresist로 잘 알려진 poly(vinyl cinnamate) (PVCi)를 사용한 광중합 방법은 광배향법의 예로 잘 알려져 있다. 말단의 cinnamoyl기는 광조사에 의해 그림과 같이 공액이중결합을 하며 이것이 편광 방향에 평행한 경 광흡수(280 nm)가 크고 수직인 경우 상당히 작은 이색성을 갖는다. 즉, random하게 배열되어 있는 PVCi는 편광 조사에 의해 거의 일정 방향의 PVCi 분자가 광중합하여 이방성이 발생한다.³⁹ 광반응에 의한 분자의 일정한 재배

표 2. AMLCD 배향막의 요구물성치 및 관련 인자

Required Properties	Factors
Good alignment of LC	Linearity of polymer chain, Anisotropy
Thermal stability(stable over 200 ℃)	Degree of imidization or photo-crosslinking
Printability (with film thickness 50-200 nm by Roll coater)	High viscosity, Amount of cellosolve in solvent
Low baking temperature (lower than 200 ℃)	T_g , Solubility
High voltage holding ratio >98% at room temp. >95% at 60 ℃	Purity of monomer, Polarity
High pretilt angle (2-10° for fluorinated LC)	Alkyl or fluorine end group, polymer modification
Low residual DC($V_{offset} < 0.1$ V)	Purity of LC or alignment film
High specific resistivity ($> 5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ at 20 ℃)	Impurity, Polarity
Anchoring energy polar $A_p > 10^{-3} \text{ J/m}^2$ Azimuthal $A_a > 10^{-3} \text{ J/m}^2$	Molecular interaction between LC and film

치는 액정을 일정 방향으로 배향시키는 능력을 갖는다 (그림 5).^{40,41,42,46}

3. 배향막의 평가기술

전술한 바와 같이 표면액정 배향기술은 아직 잘 규명되어 있지 않으며 따라서 이에 관한 정확한 규격이 설정되어 있지 않다. 그러나 배향막의 특성은 AFM이나 EM에 의한 표면 morphology, 복굴절이나^{17,46} UV, IR dichroism을 통한 이방성,^{21,24} 재료의 구조 및 중합도,⁴⁶ 전기전도도, 유전 상수, 배향막에 대한 액정의 wetting성, 접촉각에 의한 표면에너지등을 복합적으로 고려하여 어느 정도 예측할 수 있으며 현행하고 있는 polyimide계 배향막의 기술이 축적되면서 배향막의 물리화학적, 전기광학적 물성치에 대한 필요조건과 평가기술이 경험적으로 확립되어 왔다. 능동 매트릭스 LCD(active matrix LCD) 배향막의 요구 물성치 및 관련 인자들은 일반적으로 표 2와 같다. 배향막에 대한 요구물성치는 LCD의 제조공정 parameter와 유관하여 seal공정과 같은 고온공정을 견딜 수 있는 내열성, color filter등의 과열시 변색을 방지하기 위해 낮은 열처리 온도등이 중요하며 디스플레이로서의 성능을 예측하기 위한 전기광학적 제반특성과 disclination domain이 없는 양호한 배향을 얻기 위한 적절한 pretilt 및 배향규제력이 요구된다.

일반적으로 배향막이 도포된 투명전극유리판(ITO glass) 사이에 액정이 주입된 cell을 제작하여 액정의 배향성을 육안 관찰할 수 있고 저배율 현미경으로 배향시 작은 defect(disclination domain 등)까지도 발견할 수

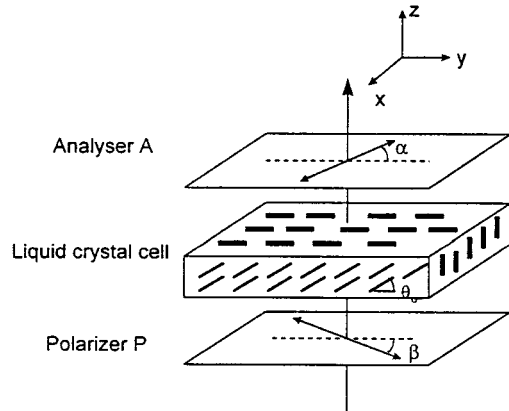


그림 6. Pretilt angle 측정 원리.

있으며 분석적인 방법으로 열화학적 안정성등을 예측할 수 있다. 이외의 각종 평가는 주로 광전기적 방법에 의해 실시된다.

3.1 Pretilt Angle의 측정

그림 6과 같이 직교한 두 편광판 사이에 위치한 액정 cell을 회전시키며 직교 투과된 빛의 세기를 측정하여 배향된 액정의 광학대칭축을 측정하는 crystal rotation 방법이 주로 사용된다.²

투과되는 빛의 세기, $I = I_0 [\cos^2(\alpha + \beta) + \sin^2\beta \cdot \sin^2\alpha \cdot \sin^2(\pi R/\lambda)]$ (여기서 retardation, $R = (n_e - n_o)d$ 이다(d : cell gap)). Pretilt를 θ_0 라고 하면 $n_e = (\cos^2\theta_0 / n^2_{parallel} + \sin^2\theta_0 / n^2_{perpendicular})^{-1/2}$ 이며 $\alpha + \beta = \pi/2$ 이므로 $I = I_0 \sin^2 2\beta \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 [\pi d(n_e - n_o)/\lambda]$ 이 된다. R 은 cell gap에 비례하므로 이 방법에서는 보다 정확한 값을 측정하기 위해 보통 20 μm 이상의 큰 cell gap이 필요하며 상하의 배향막이 서로 평행하게 배향처리된 parallel cell로써 실시된다. TN cell의 경우에는 회전방향을 액정이 twist된 방향으로 하여 배향방향과 twisted angle을 측정할 수 있다.¹⁶

3.2 Specific Resistivity

배향재료의 비저항은 dielectric constant와 같이 액정층의 전기전도도를 나타내는 기본 parameter이며 높은 VHR을 갖기 위한 높은 값이 요구된다.¹²

3.3 Voltage Holding Ratio³²

VHR은 인가된 pulse전압이 cell 내에서 다음 pulse까지 유지되는 정도를 말한다(그림 7).²⁵ VHR과 비저항은 그림 8과 같은 관계를 가지며 배향막과 액정의 계면에서 흡착효과가 큰 경우 실측치는 계산치보다 큰 경향을 나타낸다. 투명 ITO(indium tin oxide)전극은 크기가 작아서 전원인가시 효율이 낮기 때문에 cell에서 측정된 VHR은 부정확할 수 있으므로 측정조건이 명시되어야 할 필요가 있다.²⁸

3.4 Residual DC

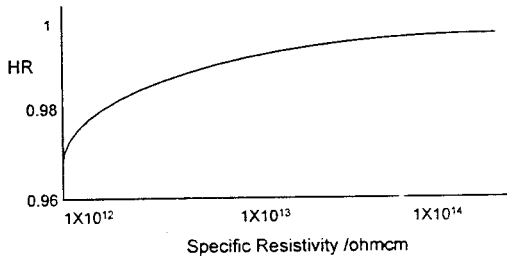


그림 7. VHR specific과 resistivity의 관계 (계산치).

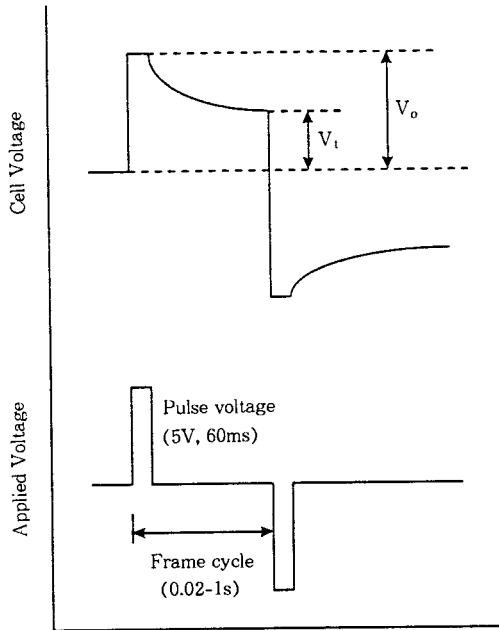


그림 8. Voltage Holding Ratio의 정의.

R-DC는 LCD의 구동시 잔상을 예측할 수 있는 방법으로²⁶ cell내 부가적인 직류전원을 가했을 때 깜빡거림이 없는 상태(flicker-free state)에서의 보상전압으로 정의된다. 일반적으로 배향막과 액정의 비저항이 큰 경우 낮은 값을 나타낸다. R-DC는 재료의 극성과 직접적인 관계는 없으나 광배향등에 의한 multi-domain 형성시 각 화소마다 다른 방향으로의 배향이 이루어지므로 배향의 분극성 차이와 관련될 수 있다.²⁷

3.5 Anchoring energy

액정분자와 배향막과의 결합강도를 말하며 cell두께방향의 polar anchoring energy와 면방향의 azimuthal anchoring energy가 있다. Polar anchoring energy의 측정방법은 cell에 인가한 전압에 대한 capacitance와 retardation으로부터 값을 구하는 강전장법(high electric field technique),⁸ azimuthal anchoring energy는 chiral dopant를 일정량 포함한 액정을 anti-parallel cell에 넣고 액정의 twist된 각을 측정하여 구하는

표 3. 배향막의 Anchoring Energy (at 30 °C)

	Polar anchoring(A_p)	Azimuthal anchoring(A_a)
Weak anchoring	$<10^{-5} \text{ J/m}^2$	$>10^{-6} \text{ J/m}^2$
Medium anchoring	$\sim 10^{-4} \text{ J/m}^2$	$>10^{-5} \text{ J/m}^2$
Strong anchoring	$>10^{-3} \text{ J/m}^2$	$>10^{-4} \text{ J/m}^2$

torque측정법(22)이 있다. Anchoring energy는 측정이 까다롭고 오차범위가 크지만 대략 표 3과 같이 범위를 정하고 있다.

참 고 문 헌

1. D. W. Berrenman, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 1683 (1972).
2. V. Witter, G. Baner, and D. W. Berrenman, *Phys. Rev. Lett. A*, 56:142 (1976).
3. *Liquid Crystals*, S. Chandrasekhar, Cambridge University Press (1977).
4. B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 99, 345 (1983).
5. K. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 343 (1983).
6. *Smectic Liquid Crystals*, G. W. Gray and J. W. G. Goodby, Leonard Hill (1984).
7. J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmets, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, 62(10), 15 (1987).
8. H. Yokoyama, S. Kobayashi, and H. Kamei, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 4501 (1987).
9. H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165, 1 (1988).
10. D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165, 345 (1988).
11. J. Janing, *Appl. Phys. Lett.*, 21, 2045 (1990).
12. K. H. Yang, *J. Appl. Phys.*, 67(1), 36 (1990).
13. *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, Peter J. Collings, Princeton University Press (1990).
14. K. H. Yang, *IDRC '91 Digest*, 68 (1991).
15. W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S-T. Sun, and B. J. Swelin, *Nature*, 351, 49 (1991).
16. *Liquid Crystals, Applications and Uses*, Vol.3, Chap.5, Birrendra Bahadur, World Scientific (1992).
17. D-S. Seo, K. Muroi, T. Isogami, H. Matasuda, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2165 (1992).
18. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2115 (1992).
19. Y. Koike, T. Kamada, K. Okamoto, M. Ohashi, I. Tomit, and M. Okabe, *SID '92 Digest*, 798 (1992).
20. M. Nishkawa, Y. Tsuda, N. Bessho, *Display and Imaging*, 1/3, 217 (1993).
21. S. Kobayashi, D-S. Seo, Y. Iimura, andr J. Ishzaki, *Display and Imaging*, 1/3, 201 (1993).
22. E. S. Lee, P. Vetter, T. Miyashita and T. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L1339 (1993).
23. M. Nishkawa, Y. Yokohama, N. Bessho, D-S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, part 2, No.6A, L810 (1994).
24. S. Kobayashi, Y. Iimura, *Proc. SPIE*, 2175, 123 (1994).
25. M. Nishkawa, T. Suganuma, Y. Tsuda, N. Bessho, Y. Iimura, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L1113 (1994).
26. Tanaka et al., *SID Asia Display '95*, P4-4, p. 165 ff.

- (1995).
27. K. Tarumi et al, *SID Asia Display '95*, S22-1 (1995).
 28. J. Nakanowatari, *21st National LC Conference of Japan*, pp. 362 ff. (1995).
 29. Y. Iimura, T. Saito, S. Kobayashi, and T. Hashimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 8, 257 (1995).
 30. K. Ichimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 8, 343 (1995).
 31. M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 8, 241 (1995).
 32. D-S. Seo, N. Yoshida, S. Kobayashi, M. Nickkawa, and Y. Yabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 4876 (1995).
 33. JP 53-24850.
 34. JP 57-29030.
 35. JP 53-128350.
 36. JP 61-478932.
 37. JP 62-174725.
 38. JP 61-205924.
 39. J. W. Wu, K. H. Yoon, J. H. Kim, S. B. Kwon, *ASID '95 Digest*, 33 (1995).
 40. K. H. Yoon, J. W. Wu, J. H. Kim, S. B. Kwon, *ASID '95 Digest*, 208 (1995).
 41. U.S. Patent 5,389,698.
 42. U.S. Patent 5,464,669.
 43. K. W. Lee, A. Lien, J. Stathis, *SID '96 Digest*, 646 (1996).
 44. J. H. Kim, K. H. Yoon, J. W. Wu, Y. J. Choi, M. S. Nam, J. Kim, S. B. Kwon, H. S. Soh, *SID '96 Digest*, 638 (1996).
 45. M. Schadt, H. Seiberle, and Andreas Schuster, *Nature*, 381, 212 (1996).
 46. B. Lim, H. Chang, H. Hwang, T. Kim, Y. Kim, *LG Cable & Machinery Tech. Digest '96*, in print (1996).
 47. H. S. Soh et al., *Eurodisplay '96 Digest*, 579 (1996).