

Brewster Angle Microscope를 이용한 액정 배향막 연구

12-1-12

A Study of Liquid Crystal Alignment Layer Using Brewster Angle Microscope

정치섭*

(Jung-Chi Sup)

Abstract

The surface morphology of liquid crystal alignment layer has been investigated by using Brewster angle microscope(BAM) for the first time. The samples used in this work for liquid crystal alignment layer were mechanically rubbed polyimide films. The rubbing pattern on this layer has been analyzed with the terms of microgroove and rubbing induced optical birefringence. For the mechanically rubbed surface, the geometrical factors of microgroove play the major role for the formation of rubbing pattern. We propose that the BAM can be used as a powerful tool not only for observing the rubbing pattern, but also for inspecting the surface defects.

Key Words(중요용어) : Brewster Angle Microscope (Brewster각 현미경), Polyimide, Rubbing(배향), Liquid Crystal(액정)

1. 서 론

광학이론에서 Brewster 각은 굴절률이 다른 두 매질의 경계에 P-편광된 빛이 입사되어 반사가 생기지 않는 입사각으로 정의¹⁾된다. 여기서 P-편광은 빛의 전장성분이 입사면에 평행하게 진동함을 의미한다. 이런 경계면상에 새로운 층이 도입된다고 하자. 예를 들면 공기-기판 구조에서 기판 위에 아주 얇은 박막이 입혀진다면, 기판의 표면 층이 외부 요인에 의해 구조 변환을 하여, 표면 특성이 bulk 특성과 다른 성질을 가지는 경우 등이다. 이런 경우에는 새로이 도입되는 사이매질 때문에 두 매질 사이에서 성립되던 Brewster 조건이 더 이상 성립될 수 없기 때문에 반사빛이 유도된다. 타원해석장치²⁾(Ellipsometer)는 이러한 3층 구조에서 입사빛에 대한 반사빛의

위상변화를 정량적으로 측정함으로써, 경계면상의 박막의 굴절율이나 두께를 측정하는데 특별한 효능을 가진다. 그러나 이러한 측정방법도 사이 박막이 균일한 분포를 가진다고 가정했을 때 측정값이 의미를 가진다. 만일 빛이 입사하는 면적 내에 domain과 같은 아주 작은 구조가 분포 하여도 이 측정에서는 미세구조에 의한 기여가 전체의 적분형 측정 결과에 묻혀 의미를 찾기 어렵다.

우리는 Brewster 조건에서 적용되는 측정개념을 도입하여, 이러한 미세구조를 광학적으로 측정할 수 있는 장치를 고안하여 보았다. 경계면에 입사되는 빛이 P-편광의 단색 평행광이고 입사각이 Brewster 각으로 설정되어 있는 2층구조에 불균일한 박막이 도입되었다고 하자. 이때 이 박막에서의 두께와 굴절률은 위치에 따라 달라지는 위치함수로 볼 수 있다. 따라서, 이미 기판에 대해 설정된 Brewster 조건은 박막의 도입에 따라, 위치에 따라서 다른 변화를 받게 되고, 이로 인해 각 위치에서 유도되는 반사는 그 위치에서의 두께나 굴절률

* : 청주대학교 광학공학과
(청주시 내덕동 36, Fax: 0431-229-8502
E-mail : csjung@alpha94.chongju.ac.kr
1998년 9월 10일 접수, 1998년 12월 17일 심사완료

의 함수가 된다. 이러한 반사광은 현미경의 측정개념을 도입함으로써 영상화시킬 수 있게 된다. 이러한 측정법은 Langmuir 막이나 Langmuir-Blodgett³⁾ 막 등과 같이 단층정도(수~수십 Å) 막에 대한 표면 형태를 관측⁴⁻⁶⁾하는데 사용되었으며, 두께 측정의 분해능⁷⁾도 Å급이 된다는 것도 보고된 바 있다. 이러한 측정 개념은 원리적으로 보아, 비단 위에서 언급한 Å급의 박막 뿐 아니라 표면의 미세 구조가 Brewster 조건을 disturb할 수 있는 조건이 만족되는 모든 표면의 연구에도 적용이 가능하다. 즉 미세 구조가 인위적 패턴이건 또는 고유한 표면결합이건 관계없이 적용 가능함을 말한다.

최근 LCD⁸⁾(Liquid Crystal Display) 개발에 있어 액정 배향기술은, 그 산업적 응용의 중요성 때문에 많이 연구되고 있다. 지금까지 알려진 가장 보편적인 액정 배향막 제조기술은 ITO(Indium Tin Oxide) 위에 polyimide의 막을 spin coating한 후 이를 천으로 러빙(rubbing)하는 방법이다. 근래에 광배향이나 화학적배향을 이용한 기술이 개발되고는 있기는 하나, 아직은 역학적 러빙방법이 산업적 응용에 주도적 역할을 하고 있다. 러빙된 고분자막이 액정을 배향시킨다는 사실은 이미 1911년 Maugin⁹⁾에 의해 보고된 바 있다. 지금까지의 연구 결과에 의하면, 배향의 원인은 크게 microgroove에 의한 장거리 탄성 효과(long-range elastic effect)¹⁰⁻¹¹⁾와 표면 부근의 고분자사슬에 의한 미시적 배향¹²⁻¹³⁾ 효과로 구분되고 있다.

우리는 이 연구에서 액정배향의 원인이 되는 고분자 표면이 러빙에 의해 어떠한 표면변화를 겪는지를 앞에서 언급한 Brewster Angle Microscope (BAM) 장치를 이용하여 관측할 것이다. 또한 이 영상을 광학적으로 분석함으로써 배향의 원인 규명에 필요한 정보를 얻고자 한다.

2. 실험 및 결과

2.1 Brewster Angle Microscope의 제작

그림 1은 BAM 장치의 개념도와 이를 바탕으로 자체 제작한 장치의 사진이다. 광원으로는 반도체 레이저(670nm, Toshiba TOLD 9225, 10mW)를 사용하였고, collimating 렌즈를 사용하여 빔의 직경이 1mm인 평행광을 만들었다. 편광자로는 소광비가 10⁵:1인 Glan Thomson 편광자를 사용하였으며, 입사 편광각의 조절을 위해 분해능이 0.02°인 rotation stage에 편광자를 장착하였다. 우리의 BAM 장치는 수µm ~ 수백µm 크기의 미세구조를 관측할 수 있도

록 여러 배율의 대물렌즈가 장착된 현미경 마운트를 수광부 전면에 달아 수백배의 확대된 영상도 얻을 수 있도록 하였다. Brewster 조건을 만족하여도 열적요동 등에 의한 미약한 반사나 미약한 S-성분의 반사는 감도가 좋은 CCD 장치를 검출기로 사용할 경우 여전히 밝은 영상을 보인다. 따라서 대물렌즈 뒤에 Glan Thomson 검광자를 장치하여 Brewster 조건에서 반사되는 빛이 없지도록 하였다. 사용한 CCD 카메라(B/W, 삼성, BW-360ED)의 촬상면적은 6.55 mm(H)×4.87mm(V)이었고, 유효화소는 682(H)×492 (V)이었다. CCD 앞의 C-mount 렌즈는 auto-iris 기능이 없는 렌즈를 택하였다.

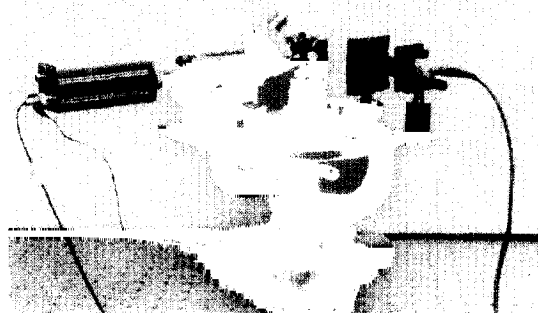
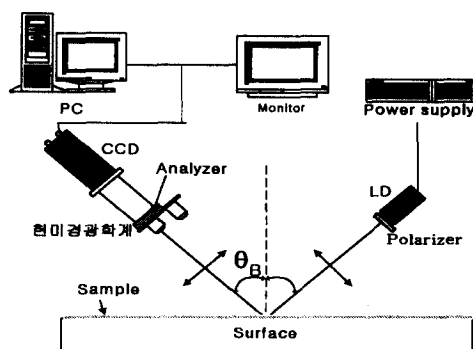


그림 1. BAM 장치의 개략도와 실제 장비의 사진
Fig. 1. The schematic diagram of BAM and the actual setup.

2.2 Sample의 제작

역학적 러빙에 사용되는 polyimide 시료는 Polyamic acid를 N-methyl pyrrolidone(NMP) 녹여 8% 무게비의 고분자용액으로 만들고 이를 유리 기판 위에 3000rpm의 속도로 spin coating 하였다. 이를 200°C의 오븐내에서 약 1시간 동안 가열하여 이

미드화시켜 배향막 기판으로 사용하였다. 이때 막의 두께를 α -step으로 측정한 결과 40nm 이었다. 자체 제작한 러빙장치를 이용하여 배향시켰으며, 벨벳 천의 이동속도와 기판에 가해지는 압력을 바꾸어가며 여러 조건에서의 배향막이 만들어질 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 논의

그림 2는 Brewster 조건(입사각 : 56.3°)에서 검광자가 없이 관측한 BAM 사진으로, 러빙되기 전의 polyimide 기판 표면을 보여주고 있다. 표면 영상을 보면 스핀 코팅된 고분자막이 비교적 고르다는 것을 알 수 있다. 이론적으로는 이 조건에서 반사가 없어야 함에도 불구하고, 실제로는 그림과 같은 반사가 생긴다. 광측정기로 측정한 반사율은 10^{-7} 이하이나, CCD의 높은 감도로 인해 표면의 미세한 불균일이나 열적요동 등에 의해 생기는 반사는 여전히 밝게 나타나고 있다. 이러한 반사광도 수광부 쪽에 검광자를 설치함으로써 반사가 전혀 없는 표면을 만들 수 있었다. 그림 3은 표면을 러빙시킨 후 관측한 BAM영상이다. 이 사진은 125배 확대된 영상으로, 규칙적인 줄무늬가 러빙 방향(화살표)을 따라 형성되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 규칙적 띠무늬는 Atomic Force Microscope(AFM)로는 관측¹⁵⁾ 된 바 있으나, 광학적 측정으로 이 같이 뚜렷한 contrast를 보인 결과는 아직 보고된 바 없다. 이 배향막 위에 이와 수직한 방향의 또 다른 러빙을 가해 BAM 사진을 관측하여 보면 새로운 러빙 무늬가 기존 무늬 위에 겹치는 것을 볼 수 있었으며, 이 사실로부터 그림 3의 띠무늬가 바로 microgroove임을 확인할 수 있었다. 러빙의 강도나 이미드화의 조건에 따라 이러한 무늬의 간격이나 contrast들이 약간씩 변화함을 보였지만, 이 논문에서는 이에 대한 무늬 변화의 정량적 분석은 다루지 않고 러빙 영상 형성 자체에 대해서만 광학적 관점에서 분석하여 보기로 하겠다. 그림 3에 보이는 모든 무늬는 다음과 같은 두가지 원인에 의해 형성된 것으로 분석된다. 첫째는 러빙효과 때문이며, 둘째는 표면 결함 및 간섭에 의한 효과 때문이다. 우선 러빙효과를 보면, 러빙은 표면에 microgroove를 만듦과 동시에 표면의 고분자 사슬의 구조 변화를 유도한다. 이 그림에서 볼 때 microgroove는 수 μm 의 폭을 가진 연이은 띠무늬의 굴곡으로, 러빙에 따라



그림 2. Brewster angle 조건에서 검광자없이 관측한 Γ abbir g이전의 Polyimid의 표면사진
Fig. 2. The polyimide surface before rubbing treatment

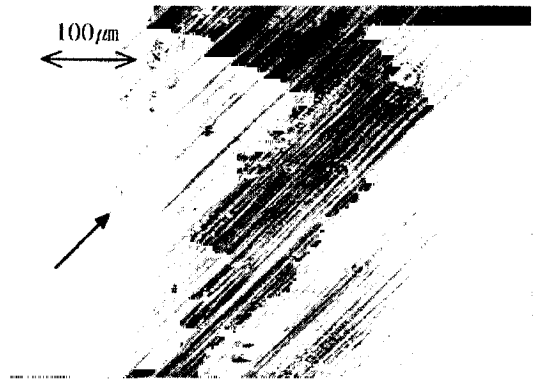


그림 3. polyimide 표면의 Rubbing 무늬.
Fig. 3. The rubbing pattern on the polyimide surface.

그 모양은 변화하기도 한다. 러빙은 동시에 분자 scale의 층밀리기에 의한 광학적 비등방성도 유도한다. 이러한 기하학적 구조변화나 광학적 비등방성은 모두 무늬 형성의 원인이 된다. 이상적인 평면에 대한 Brewster 조건을 보면, n_1 과 n_2 를 각각 공기와 배경물질의 굴절률이라 할 때 Brewster 식은 다음과 같다.

$$\theta_{Brewster} = \tan^{-1}(n_1/n_2)$$

러빙처리 이전의 고분자 평면에 P-편광의 빛이 입사 될 때, 고분자 표면에서의 Brewster각은 모든 점에서 동일하다. 그러나 러빙된 표면에서는 microgroove

의 굴곡이 있는 각 위치에서 Brewster 각이 각기 달라지게 된다. 이에 따라 microgroove의 각 점에서는 그 위치에서의 기하학적 조건에 따라 서로 다른 크기와 방향의 반사빛을 만들게 된다. 따라서 고분자 평면에 대해 측정이 setting된 CCD에 맺히는 영상은 그림 3과 같이 명암의 띠무늬를 만들게 된다. 그림의 밝은 줄은 러빙 중 천의 실에 의해 패이거나 용기된 부분을 나타내고 검은 부분은 영향을 받지 않은 부분을 보이고 있다.



(a) 먼지에 의한 표면결함



(b) 화학적인 오염

그림 4. 러빙된 polyimide 기판에서의 표면결함

Fig. 4. The BAM images of surface defects on the polyimide surface.

띠무늬 형성의 또 다른 원인으로 러빙에 의해 유도되는 광학적 비등방성을 고려해 볼 수 있다. 러빙은 표면 근처(약 수십 Å)¹⁶⁾의 고분자 사슬을 러빙방향으로 배향시키고, 이로 인해 형성된 표면 비등방성은 광학적 복굴절 특성을 유도하게 된다. 복굴절에 의해 반사되는 빛의 세기는 Berreman의 4×4 행렬

을 이용하여 계산¹⁷⁾할 수 있다. 반사율은 러빙에 수직인 방향과 평행한 방향의 굴절률에 따라 그 값을 달리하므로, 국소위치에서의 굴절률은 그 위치에서의 러빙강도에 따른 굴절률의 함수로 나타나게 된다. 그림 3의 무늬는 위의 두가지 원인이 복합적으로 기여한 결과로 보인다. 일반적으로 광학적 측정(광학적 복굴절 또는 이색성 측정등)에서 측정치에 대한 bulk 기여 효과와 표면 기여 효과를 구분하기 어렵다. 따라서 우리의 BAM영상에서도 더 다른 실험적 뒷받침이 없는 한 어느 효과가 더 우월하게 기여하였는지에 대해서 결론 내리기 어렵다. 다만 Azobenzene이 첨가된 polyimide 막을 광이성화시켜 만든 광배향막¹⁴⁾에서 측정된 유도된 복굴절에 의해 기인하는 BAM 영상 밝기 차이를 알아봄으로서 이 효과의 기여도를 추정하여 보았다. 비록 polyimide에 미량이지만 Azobenzene이 첨가되었고, 광러빙이 벨벳 러빙과 달리 bulk에 걸쳐 일어난다는 차이점은 있지만 복굴절이 BAM 영상에 어떤 영향을 가하는지에 대한 해석은 가치가 있을 것으로 보기 때문이다. 광이성화는 bulk 전 영역에서 일어나는 분자 scale의 변화이므로 그림 3과 같은 기하학적 구조변화는 일으키지 않는다. 또한 광러빙에 의해 실제로 복굴절이 유도된다면, 시료를 수직인 방향을 축으로 시료를 회전하여 가며 반사율은 측정한다면 회전각도에 따라 다른 반사율이 측정되어야 한다. 실제로 Brewster 입사각은 고정된 채, 시료를 회전시켜가며 반사율을 측정한 결과, 평균 반사율에 대한 반사율 변화의 비 $\Delta R/R$ 은 실험오차범위를 고려하더라도 10%를 넘지 못할 정도로 극히 미미하였다. 이 결과는 3층구조(공기/단결정형박막/기판)에 대한 반사율식¹⁷⁾을 전산시능한 결과에 대해서도 예측이 가능하다. 이 식에서 보면 반사율은 Brewster 각의 변화에는 매우 민감하지만, 상대적으로 복굴절 변화에 대해 둔감하여 BAM 영상 형성에는 microgroove에 의한 영향이 더욱 우월함을 알 수 있다.

BAM영상 무늬 형성의 두 번째 요인은 표면결함 또는 간섭 등에 의한 noise이다. BAM장치는 광원으로 레이저를 사용하기 때문에 레이저의 결맞음성(coherence)에 의한 효과들이 영상에 나타나게 된다. 그림 4(a)에는 여러개의 동심원 무늬들이 존재함을 볼 수 있다. 동심원의 밝기 분포를 보아 이들은 원형의 미세한 표면 결함들이 만들어 내는 광학적 회절 무늬임을 알 수 있다. 이는 파장 크기 또는 그 이하의 미세면지나 완전히 풀어지지 않은 고분자 덩어리들에 의해 형성된 패턴이다. 일반적으로 큰 먼지(수십 μm)는 그 모양이 불규칙하므로 Brewster

각의 입사빛에 대해서 난반사를 일으켜 BAM영상에서 볼 때, CCD의 측정포화 한계를 벗어날 정도로 밝게 보인다. 둘째 사진은 화학적인 오염에 의해 손상된 표면의 영상이다. 화면의 오른쪽에 오염에 의해 러빙무늬가 지워진 영역이 있음을 보여주고 있으며, 경계선이 심하게 훼손되어 있음을 보여주고 있다.

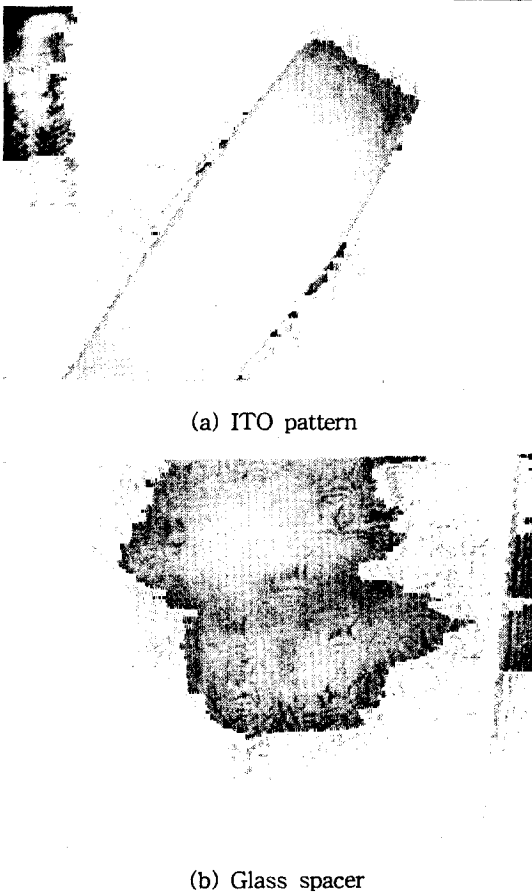


그림 5. ITO 패턴과 glass spacer에 대한 BAM영상
Fig. 5. The BAM images of ITO pattern and glass spacer.

레이저의 결맞음성(coherence) 때문에 기인하는 부정적 효과로는 광학적 noise를 꼽을 수 있다. 이 noise는 레이저를 광원으로 사용하는 한 피할 수 없는 요소로, 대부분 광학 component들 사이의 빛의 간섭에 의해 형성된다. BAM 영상을 사진으로 볼 때 이 noise들은 지금까지 설명한 러빙무늬나 표면 결함과 겹쳐있어 구분하기가 쉽지 않다. 그러나 시

료를 이동하며 영상을 관측하면 (예로서 동영상 비디오로 보면) 이 noise는 시료 표면 영상과 쉽게 구분할 수 있다. 이는 noise 영상이 시료의 이동과 관계없이 항상 배경으로 남는데 비해 표면 영상은 시료의 이동과 더불어 이동하기 때문이다.

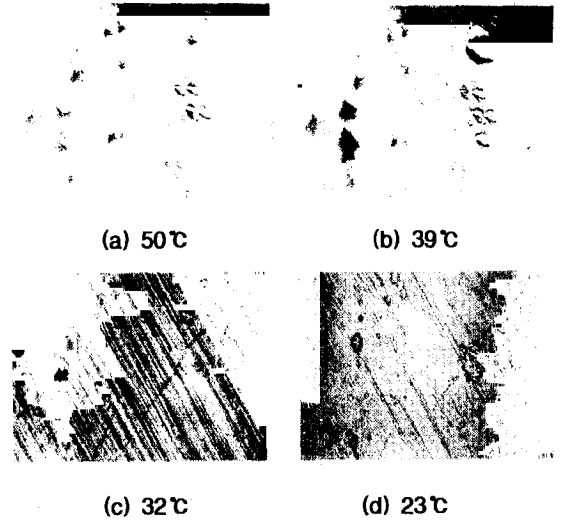


그림 6. 온도의 변화에 따른 배향막 위의 액정분포.
Fig. 6. The liquid crystal coverage as a function of temperature.

BAM은 배향막 표면 검사 뿐만아니라, 액정을 주입전의 LCD cell 검사에도 사용될 수 있다. 그림 5는 수십 μm 의 cell gap을 가진 LCD cell에 대한 BAM 영상이다. 첫째 사진은 굴절률 차이로 명암이 구분된 ITO pattern을 보여주고 있으며 둘째 사진은 cell gap 사이의 glass spacer를 보여주고 있다. 이러한 glass spacer의 영상은 광학현미경이나 편광현미경으로도 관측이 가능하다. 그러나 BAM 영상은 glass spacer의 표면 곡률에 의해 Brewster조건이 위치에 따라 바뀌므로 보다 contrast가 향상된 상을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

우리는 배향막 표면에 거시적으로 어떻게 액정이 분포되는지를 보기 위해 러빙된 polyimide 표면 위에 8CB 액정을 evaporation 방법으로 올려보았다. 그림 6은 배향막의 온도에 대한 8CB 액정(K-21.5°C-SA-33.5°C-N) coverage의 영상을 보여주는 그림이다. 50°C의 기판에서 등방구조를 가지는 8CB 액정은 그림(a)에서처럼 밝게 보이는 넓은 무늬를 가지고 있다. 그러나 기판의 온도를 낮추어가며 관측

한 (A→B→C→D) 표면은 온도가 낮아질수록 뭉쳐 있던 액정이 풀어져 microgroove의 굴곡을 따라 분포되고 있음을 보여주고 있다. 한편 온도가 낮아질수록 영상의 밝기는 밝아지고 있는데, 이는 50℃의 기판에 맞추어져 있던 Brewster 조건의 표면(검게 보이는 부분)에 온도가 감소 되어감에 따라 액정이 확산되어 coverage가 증가되기 때문이며, 이 같은 온도에 따른 coverage의 변화는 가역적이었다.

액정이 Smectic A 상태인 23℃에서 배향막 위에 액정 coverage를 달리하여 관측한 배향막 표면을 그림 7에 보였다.



그림 7. 러빙된 고분자 배향막 위의 분포된 액정의 두께에 대한 BAM 영상

Fig. 7. The BAM image for various thickness of liquid crystal coverage on the rubbed polymer surface.

왼쪽의 밝은 부분은 두껍게 입혀진 액정층이며, 오른쪽 검게 보이는 부분은 순수 배향막 표면이다. 이 그림에서는 명암 차이가 너무 심해 배향막기판의 러빙무늬가 보이지 않지만, 가운데 부분에 러빙 방향을 따라 분포하는 얇은 액정 coverage 영상은 microgroove와 액정분자사이에 상호작용이 존재함을 보여주고 있다.

4. 결론

우리는 BAM 장치의 측정 개념을 응용하여 LCD 제작에 사용되는 고분자 배향막 위에 형성되는 러빙의 형상을 광학적으로 관측하였다. 러빙의 방향에 평행한 러빙무늬를 관측할 수 있었으며, 이 영상은 주로 microgroove의 기하학적 구조에 기인된 것임을 보였다. BAM 측정법을 이용하여 배향

막 표면과 LCD cell에서 존재하는 결합의 검사가 가능함을 보였으며, 배향막 위에 분포하는 액정 coverage 영상을 통해 microgroove와 액정분자사이에 상호작용이 존재함을 보였다.

감사의 글

이 연구에 조언과 많은 도움을 주신 고등기술연구원 박병주 박사님께 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. 서울대학교 광학연구회, 현대광학, p115, 교문사, 1996.
2. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, 1986.
3. M. C. Petty, Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Press, 1996.
4. S. Henon and J. Meunier, "Observation of first order transitions in monolayers without fluorescent probes" Thin Solid Films, 210/211, 121, 1992.
5. D.Honig and D.Mobius, "Reflectometry at the Brewster angle and Brewster angle microscopy at the air-water interface" Thin Solid Films, 210/211, 64, 1992.
6. D.Honig and D.Mobius, " Direct visuallization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy" J.Phys. Chem. 95, 4590, 1991.
7. 최종철, 김진환, 정치섭, 박용현, 엄상영, "Brewster Angle Microscope로 살핀 8CB 액정 초박막의 상전이연구" 새물리,36, 3, 285,1996.
8. 물리학과 첨단기술 'Display 소자' 특집호 DEC, 1994.
9. C. Mauguin, Bull. Soc. fr, Miner. 34, 71-76, 1911.
10. Y. M. Zhu et. al. Appl. Phys. Lett., 65, 49, 1994.
11. E. S. Lee, P. Vetter, Y. Miyashita, T.Uchida, Jap. J. Appl. Phys., 32, L1339, 1993.
12. J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz and J. S. Patel, J. Appl. Phys, 62, 4100, 1987.
13. W. chen, O. T. Moses, Y. R. Shen and K.H. Yang, Phys. Rev. Lett. 68, 1547, 1992.

14. B. Park, H. Choi, H. Kim, H. Hwang, J. Lee, C. Jung, Y. Park, M. Choi, Y. Kim, M. Kamimoto and H. Takezoe, "Anisotropic Orientational distribution of liquid crystal monolayers on photoisomerizable alignment polymer films" J. Kor. Phy. Soc. 30, 2, 202, 1997.
15. H. Kikuchi, J. A. Logan and Do. Y. Yoon, " Study on local stress,morphology,and liquid crystal alignment on buffed polyomide surface" J.Appl. Phys, 79, 6811, 1996.
16. M. F. Toney, T. P. Russel, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands and S. K. Kumar, "Near surface alignment of polymers in rubbed films" Nature, 374, 20, 1995.
17. See Ref. 2 p340.