

## 소성 조건 변화에 따른 수직 폴리이미드 표면에서 이용한 네마틱 액정의 틸트 제어

### Control of Tilt Angle in the Nematic Liquid Crystal on the Homeotropic Polyimide Surface as a Function of the Baking Condition

황정연<sup>1</sup>, 이경준<sup>1</sup>, 김강우<sup>1</sup>, 서대식<sup>1,a</sup>

(Jeoung-Yeon Hwang<sup>1</sup>, Kyung-Jun Lee<sup>1</sup>, Kang-Woo Kim<sup>1</sup>, and Dae-Shik Seo<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The control of tilt angle for nematic liquid crystal (NLC) with negative and positive dielectric anisotropy on the rubbed homeotropic polyimide (PI) using baking method by hot plate equipment was investigated. LC tilt angle decreased with increasing baking temperature and time. Especially, the low LC tilt angle of positive type NLC ( $\Delta \epsilon > 0$ ) on the rubbed homeotropic PI surface by increasing temperature and time was measured. The tilt angle of positive type NLC ( $\Delta \epsilon > 0$ ) is smaller than that of the negative type ( $\Delta \epsilon < 0$ ) on rubbed PI with increasing baking temperature and time. We consider that the tilt angle of NLC is decreased due to increasing the steric interaction between horizon component of permittivity  $\epsilon =$  of NLC and the stress of polymer side chain by high temperature. As the increase of baking temperature, we obtain that AFM (atomic force microscope) image of rubbed PI surface using Hot-plate method has formed better solid micro-groove structure than oven method.

**Key Words** : Nematic liquid crystal, Tilt angle, Dielectric anisotropy, Rubbed homeotropic PI, Baking method

#### 1. 서론

현재 TFT(thin film transistor)-LCD(liquid crystal display)는 액정모니터, 노트북 PC, Car Navigation System 그리고 디지털 카메라 등의 다양한 정보디스플레이 소자에 적용되고 있다. 하지만 TFT-LCD를 액정 TV로 사용되기 위해서는 화면의 대형화와 고속응답 등을 해결할 필요가 있다. 이러한 고화질을 구현하기 위하여 액정의 틸트각 (tilt angle) 제어는 LCD의 소자 특성을 향상시키는 데 있어서 매우 중요하다. 러빙처리법은 폴리이미드 표면을 형질 등을 사용하여 기계적으로 문

지르는 방법으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 러빙처리법을 이용한 액정의 틸트각 제어기술에 관하여 여러 연구자들에 의하여 많은 연구보고가 이루어지고 있다[1-7].

그래서 본 연구에서는 수직배향막 표면에서 새로운 배향방법을 이용하여 네마틱 액정의 틸트각 제어 방법에 대하여 검토하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 일본 JSR 회사의 수직 폴리이미드를 사용하였다. 수직 폴리이미드는 ITO (Indium Tin Oxide) 기판 위에 스펀코팅법을 이용하여 코팅하였다. 일반 배향법은 180 °C에서 1시간 동안 오븐에서 소성하여 폴리이미드막을 제작하였다. 새로운 배향법은 Hot plate의 온도를 180~250 °C까

1. 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134)

a. Corresponding Author : dsseo@yonsei.ac.kr

접수일자 : 2003. 7. 28

1차 심사 : 2003. 8. 21

심사완료 : 2004. 4. 22

지 조절하고, 각각의 온도에서 1분에서 60분까지 폴리이미드막을 소성 하였다. 폴리이미드 표면은 러빙법을 이용하여 러빙처리 하였다. 러빙강도 (Rubbing strength : RS)는 아래와 같이 정의한다 [1].

$$RS = NM \left( \frac{2\pi rn}{v} - 1 \right) \quad (1)$$

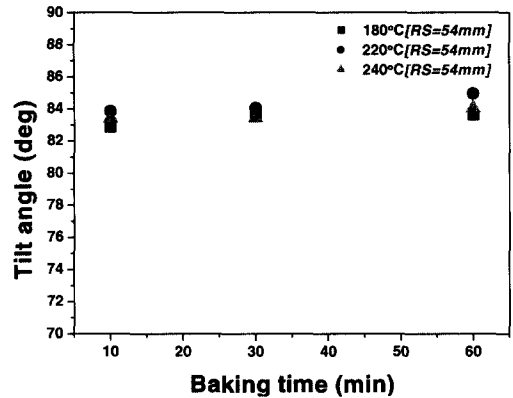
(N=러빙회수, M=섬유 기관과의 접촉거리, n=러빙롤러의 회전수, v=기관의 이동속도)

실험에 사용한 러빙강도는 54 mm, 89 mm, 125 mm로 조절하였다. 프리틸트각 측정을 위하여 러빙처리된 폴리이미드 표면을 anti-parallel 구조의 샌드위치형으로 제작하였으며 두께는 약 60 μm 정도로 조절하였다. 액정은 유전율 이방성이 정(+)인 네마틱 액정 ( $\Delta \epsilon = +8.2$ )과 유전율 이방성이 부(-)의 네마틱 액정 ( $\Delta \epsilon = -4$ )을 사용하였다. 프리틸트각은 결정회전법을 사용하여 실온에서 측정하였으며, 측정장비는 autronic-MELCHERS GmbH사의 TBA-701를 사용하였다.

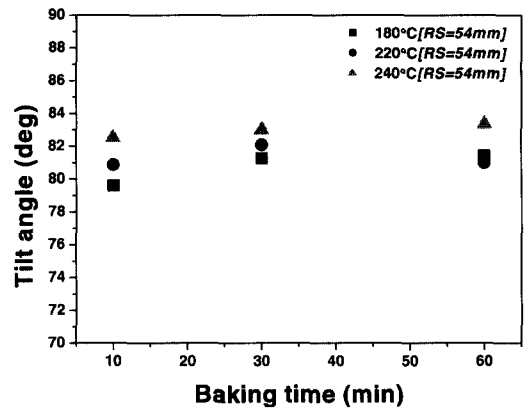
### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 일반적으로 사용하는 oven에서 소성하는 방법을 이용한 수직 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 음의 네마틱 액정 및 양의 네마틱 액정의 틸트각 발생을 나타내었다. 그림 1(a)은 oven으로 소성한 수직 폴리이미드 표면에서의 음의 네마틱 액정의 틸트각을 나타내었다. 음이 네마틱 액정의 틸트각은 소성온도와 소성시간에 관계없이 약 82° ~ 84° 사이의 값을 나타내었다. 그림 1(b)는 oven으로 소성한 수직 폴리이미드 표면에서의 양의 네마틱 액정의 틸트각을 나타내었다. 양의 네마틱 액정의 틸트각은 소성온도와 소성시간에 관계없이 약 80° ~ 84° 사이의 값을 나타내었다. 또한, 수직 폴리이미드 표면에서는 양의 네마틱 액정을 사용하는 경우 틸트각이 조금 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고, 러빙강도를 89 mm, 125 mm로 증가시켜, 그림 1과 같은 실험을 하여도 러빙강도와 관계없이 그림 1과 비슷한 동일한 틸트값을 나타내었다.

결국, oven을 사용하는 소성법에서는 소성온도, 소성시간, 그리고, 사용한 액정에 관계없이 거의 일정한 틸트값을 나타내었다.



(a) Negative type LC



(b) Positive type LC

그림 1. 기존 소성법으로 수직 폴리이미드 표면에서의 액정의 유전율 이방성에 따른 네마틱액정의 틸트각.

Fig. 1. NLC tilt angles on homeotropic polyimide surface as a function of dielectric anisotropic of LC with conventional baking method.

그림 2는 Hot plate의 온도가 180 °C ~ 240 °C에서 소성한 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 부(-)의 액정의 프리틸트각을 나타내었다. Hot plate 소성온도가 180 °C에서는 소성 시간에 관계없이 틸트각이 일정하였으나, Hot plate 소성 온도가 220 °C인 경우에는 소성시간이 증가함에 따라 틸트각이 조금 감소하였다. 또한 Hot plate 소성 온도가 240 °C인 경우에는 소성시간이 증가함에 따라 틸트각이 약 81° 까지 감소하였다. 이것은, 일

반적으로 부의 네마틱 액정에는 벤젠링의 곁가지에 fluorine 등의 전기음성도가 강한 분자가 부가되어 있으며, 이러한 강한 전기음성도가 곁가지에 있는 이유는 부의 액정이 전계방향에 수직인 방향으로 움직이도록하기 위해서이다. 이러한, 네마틱 액정의 fluorine기와 폴리머의 배재체적 상호작용이 수직배향에서는 틸트 발생에 기여하지 않기 때문에 소성온도와 시간에 관계없이 높은 틸트각을 나타내었다[3].

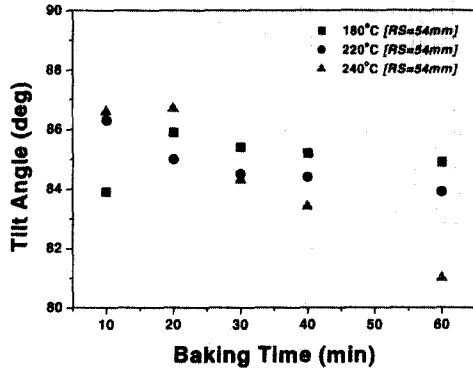
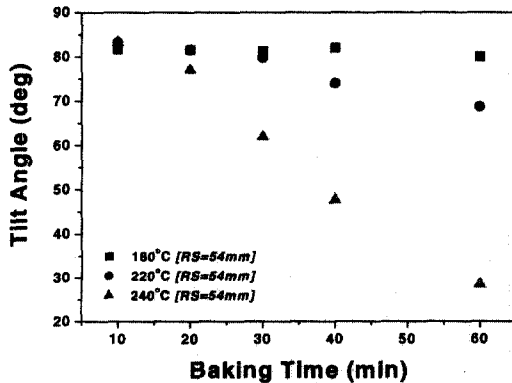
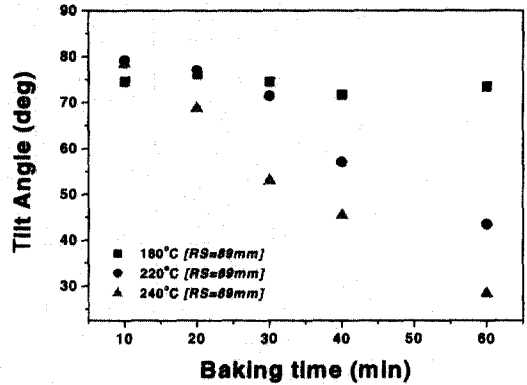


그림 2. 부(-)의 액정을 이용하여 수직 폴리이미드 표면에서의 소성 온도 및 시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

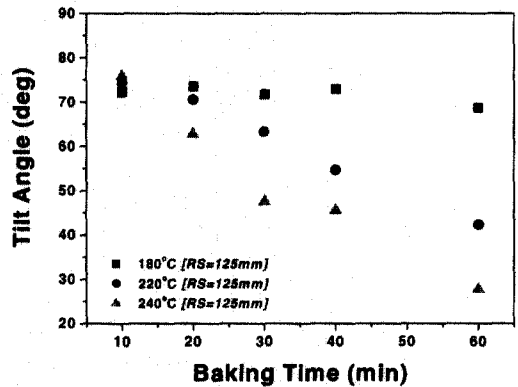
Fig. 2. Generation of tilt angle in NLC on the homeotropic polyimide surface as a function of hot plate temperature and time using negative type NLC.



(a) RS=54mm



(b) RS=89 mm



(c) RS=125 mm

그림 3. 정(+)의 액정을 이용하여 수직 폴리이미드 표면에서의 소성 온도 및 시간에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 3. Generation of tilt angle in NLC on the homeotropic polyimide surface as a function of hot plate temperature and time using positive type NLC.

그림 3은 Hot plate의 온도가 180 °C~240 °C에서 소성한 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 정(+)의 액정의 프리틸트각을 나타내었다. 그림 3(a)는 Hot plate의 온도가 180 °C~240 °C에서 소성한 폴리이미드 표면에서의 러빙강도가 54 mm인 일때의 액정의 프리틸트각을 나타내었다. 정(+)의 네마틱 액정을 사용시 틸트각은 부(-)의 액정을 사용했을 경우와 달리 전체적으로 낮은 틸트각을 나타내었다. 또한, Hot plate 소성온도 180 °C에서는 소성 시간에 부(-)의 네마틱 액정을 사용했을 때와 마찬가지로 소성 시간에 관계없이 틸트 각이 일정

하였으나, Hot plate 소성 온도가 220 °C인 경우에는 소성시간이 증가함에 따라 틸트 각이 크게 감소하였다. 특히 Hot plate 소성 온도가 240 °C인 경우에는 소성시간에 증가함에 따라 틸트 각이 약 28° 까지 감소하였다. Hot plate 소성법에 의한 러빙된 폴리이미드에서의 네마틱 액정의 틸트 각은 정(+)의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정 쪽이 낮은 틸트각을 나타내었다. 이것은 네마틱 액정의 수평방향의 유전율이 현저하게 증가함에 따라 배제체적 상호작용이 크게 증가함으로써 낮은 틸트 각이 발생한다고 생각할 수 있다. 또한 소성 온도와 시간이 증가함에 따라 폴리머의 side chain에 stress에 의해 수직 배향력의 감소로 인하여 정(+)인 네마틱 액정에서 매우 낮은 틸트각이 발생한다고 생각 할 수 있다.

그림 3(b)와 3(c)는 Hot plate의 온도가 180 °C~240 °C에서 소성한 폴리이미드 표면에서의 러빙강도가 89 mm와 125 mm일때의 액정의 프리틸트각을 나타내었다. 그림 3(a)~3(c)에서와 같이, 같은 Hot plate의 소성온도에서 러빙강도가 증가할수록 액정의 틸트각은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 같은 러빙강도일 경우, 소성온도와 소성시간이 증가할수록 틸트각이 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 결국, Hot plate의 소성법을 이용한 러빙된 폴리이미드에서의 네마틱 액정 분자 배향은 소성온도, 소성시간, 러빙강도가 증가에 따라 수직배향에서 수평배향으로 배향 형태가 옮겨지는 것을 알 수 있었다.

또한, 동일한 러빙조건의 경우에, 소성시간이 10분인 경우에는 소성온도와 관계없이 높은 틸트각을 나타내었다. 그러나, 소성시간이 증가함에 따라 액정의 틸트각은 크게 감소하였다. 이것은 소성시간이 수직배향력을 감소시키는 요인으로 생각할 수 있다. 특히, 양의 액정의 경우에 부의 액정과 달리, 소성시간이 증가함에 따라 액정이 큰 폭으로 감소한 것은 양의 액정 분자와 폴리머의 배제체적 상호작용이 틸트 발생에 큰 기여를 함을 알 수 있다.

그림 4에 Hot plate의 온도가 240 °C에서 소성시간의 변화(10분~1시간)에 따른 폴리이미드 표면에서의 정(+)의 액정을 이용한 러빙 처리한 액정셀의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 그림에서와 같이 소성시간에 관계없이 양호한 배향 상태를 나타내었다.

그림 5에 일반 오븐과 Hot plate의 온도가 180 °C~240 °C에서 1시간 소성한 폴리이미드 표면에서의 정(+)의 액정을 이용한 러빙 처리한 액정셀의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 그림에서와 같이 소성온도에 관계없이 양호한 배향 상태를 나타내었다.

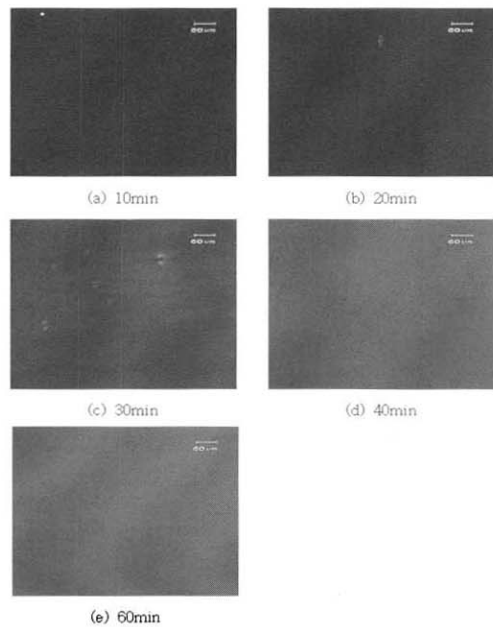


그림 4. Hot plate 소성 온도에 따른 네마틱 액정 셀의 편광 현미경 사진 (소성온도: 240 °C, 편광자는 직교상태).  
 Fig. 4. Microphotographs of LC cell as a function of the baking temperature on hot plate (baking temperature : 240 °C, in crossed Nicols).

그림 6는 액정셀의 배향방향과 편광판의 방향을 45° 사이에 위치한 경우, 일반 오븐과 Hot plate의 온도가 180 °C~240 °C에서 1시간 소성한 폴리이미드 표면에서의 양(+)의 액정을 사용한 액정셀의 현미경 사진을 나타낸다. 그림 6에서와 같이, 일반 오븐에서 소성한 액정셀은 수직 배향상태이므로 암상태를 나타내었으나, Hot plate에서 소성한 액정셀은 Hot plate의 소성 온도가 증가함에 따라 빛이 투과량이 증가함을 알 수 있다. 이것은 액정의 배향이 수평배향을 발생했음을 의미한다. 결국, Hot plate의 온도가 증가함에 따라 폴리이미드 배향막이 수직배향막에서 수평배향막으로 변하는 것을 알 수 있었다. 그러므로, Hot plate 소성온도와 시간을 조절함으로써 액정의 틸트각을 약 90° ~ 30° 까지 발생시킬 수 있었다.

그러므로, 오븐에서 보나 Hot plate를 사용하여 배향막을 소성한 경우가 틸트각 형성에 유리함을 알 수 있었다.

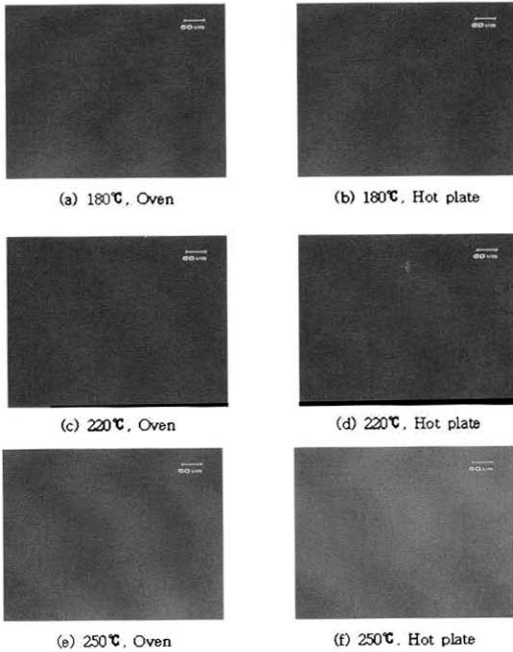


그림 5. Oven 및 Hot plate 소성 온도에 따른 네마틱 액정셀의 편광 현미경 사진 (소성시간, 편광자는 직교상태).  
 Fig. 5. Microphotographs of LC cell as a function of the baking temperature on oven and hot plate (baking time: 1 hour, in crossed Nicols).

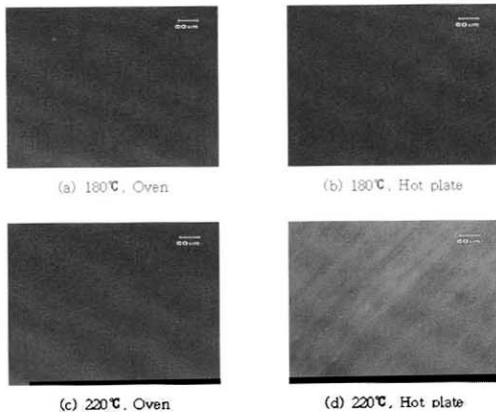
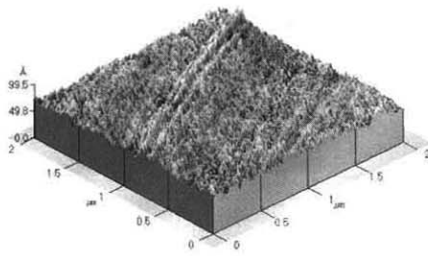


그림 6. Oven 및 Hot plate 소성 온도에 따른 네마틱 액정셀의 편광 현미경 사진 (소성시간 1시간, 편광자는 배향방향과 45도 직교 상태).  
 Fig. 6. Microphotographs of LC cell as a function of the baking temperature on oven and hot plate (in crossed Nicols).

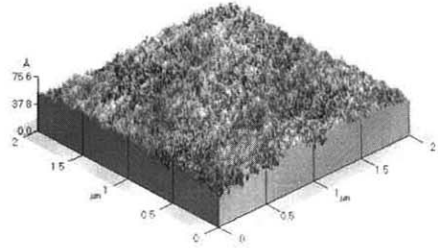
그림 7에 일반 오븐과 Hot plate의 온도가 180 °C ~ 240 °C에서 1시간 소성한 폴리이미드 표면에 러빙처리한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 그림 7(a)는 일반 오븐과 Hot plate의 온도가 180 °C에서 1시간 소성한 폴리이미드 표면에 러빙처리한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서와 같이 오븐과 Hot plate의 러빙된 폴리이미드 표면의 형성이 비슷함을 알 수 있다. 이것은, 소성온도가 180 °C 인 경우에는 서로 비슷한 틸트 형성을 나타냄을 의미한다고 생각할 수 있다. 그림 7(b)와 7(c)는 일반 오븐과 Hot plate의 온도가 220 °C에서 1시간 소성한 폴리이미드 표면에 러빙처리한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 소성온도가 220 °C, 240 °C에서는 오븐의 경우보다 Hot plate 경우가 micro-groove 구조가 명확하게 형성됨을 알 수 있다. 이것은 액정의 틸트각이 감소함을 알 수 있었다.

결국, 오븐에서 소성한 러빙후 폴리이미드 표면보다 Hot plate에서 소성한 러빙후 폴리이미드 표면이 명확한 micro-groove 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 그러므로, Hot plate의 소성방법이 틸트 각 형성 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

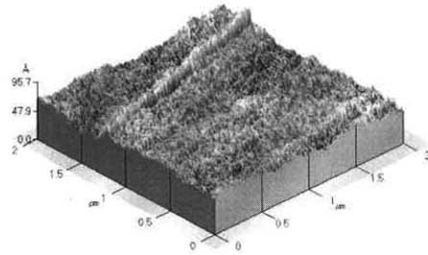
이것은, 액정의 틸트각의 형성이 폴리이미드의 분자구조에만 의존하는 것이 아니라, 폴리이미드의 morphology의 표면형성이 틸트 형성에 기여함을 의미한다. 그러므로, 액정의 틸트각 형성은 표면이 방성과 화학적 결합력의 이방성이 동시에 영향을 주는 것으로 사료된다.



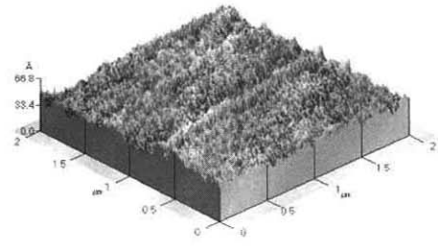
● With Oven (180℃)



● With Oven (240℃)



● With Hot-plate (180℃)



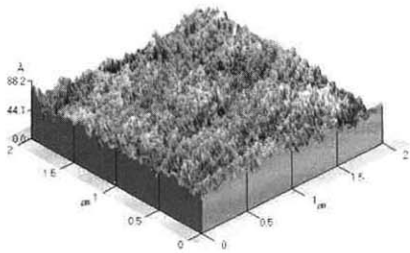
● With Hot-plate (240℃)

(a) 소성온도가 180 ℃일 때 러빙후 폴리이미드의 표면의 AFM 이미지

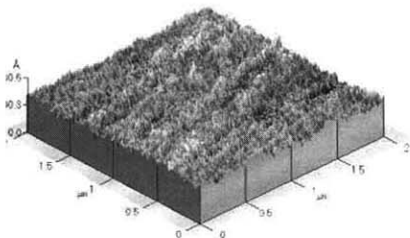
(c) 소성온도가 240 ℃일 때 러빙후 폴리이미드의 표면의 AFM 이미지

그림 7. Oven 및 Hot plate 소성온도에 따른 폴리이미드 표면의 AFM 이미지:(a) 180 ℃, (b) 220 ℃, (c) 240 ℃.

Fig. 7. AFM images on PI surface as a function of the baking temperature on oven and hot plate: (a) 180 ℃, (b) 220 ℃, (c) 240 ℃.



● With Oven (220℃)



● With Hot-plate (220℃)

(b) 소성온도가 220 ℃일 때 러빙후 폴리이미드의 표면의 AFM 이미지

#### 4. 결론

본 연구에서는 Hot plate에서 소성온도와 시간에 따른 폴리이미드 표면에서의 부(-) 및 양(+의 네마틱 액정에서의 러빙처리한 액정셀의 틸트각의 변화에 관하여 검토하였다. 음의 액정을 이용한 액정셀의 경우 Hot plate의 온도 및 소성시간이 증가함에 따라 액정의 틸트각이 조금 감소하였다. 그러나 양의 액정을 이용한 액정셀의 경우, Hot plate의 온도 및 소성 시간이 증가함에 따라 액정의 틸트각이 80° 에서 30° 이하로 크게 감소함을 알 수 있었다. 결국, Hot plate에서 소성한 폴리이미드 표면에서는 부(-)의 유전율을 가진 네마틱 액정보다

정(+의 유전율을 가진 네마틱 액정의 틸트각이 크게 감소하였다. 이것은 Hot plate의 소성 온도와 시간이 증가함에 따라 폴리이미드의 side chain에 stress에 의한 폴리이미드의 수직배향력의 감소와 수평방향의 유전율이 큰 정(+의 액정의 배제체적 상호작용이 틸트 발생에 기여함을 알 수 있었다. 또한, 오븐에서 소성한 러빙후 폴리이미드 표면보다 Hot plate에서 소성한 러빙후 폴리이미드 표면이 명확한 micro-groove 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 그러므로, 이러한 새로운 소성방법을 이용하여 액정의 틸트각을 조절할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 정보통신부 대학 IT 연구센터 육성 지원 사업의 결과로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] M. Nishikawa, K. Sano, T. Miyamoto, Y. Yokoyama, N. Bessho, D. S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, "Pretilt angle of nematic liquid crystals on organic solvent soluble polyimide", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 259, p. 47, 1995.
- [2] M. Barmantlo, R. W. J. Hollering, and N. A. J. M. Van aerle, "Correlations between surface and bulk liquid crystal alignment observed with optical second-harmonic generation", *Liquid Crystals*, Vol. 14, p. 475, 1993.
- [3] B. O. Myrvold and K. Kondo, "A population distribution model for the alignment of nematic liquid crystals", *Liquid Crystals*, Vol. 17, p. 437, 1994.
- [4] D. S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques : effect of rubbing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 213, p. 223, 1992.
- [5] D. S. Seo, N. Yoshida, S. Kobayashi, M. Nishikawa, and Y. Yabe, "Effects of conjugation of mesogenic core of nematic liquid crystals for polar anchoring energy and surface order parameter on rubbed polyimide films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. L1174, 1994.
- [6] D. S. Seo and B. H. Lee, "Investigation of anisotropic dispersion force effects for liquid crystal alignment on unidirectionally rubbed polystyrene surfaces", *Journal of Electrical and Electronic Materials*, Vol. 3, No. 1, p. 38, 1997.
- [7] D. S. Seo, "Effects of surface order parameter on polar anchoring energy in NLC on weakly rubbed polyimide surface", *Journal of Electrical and Electronic Materials*, Vol. 11, No. 12, p. 1128, 1998.
- [8] J. Y. Hwang, D. S. Seo, E. J. Hahn, and J. H. Kim, "Liquid crystal alignment effects for the photo-aligned VA-LCD on the photo polymer", *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. 1, p. 10, 2000.
- [9] J. Y. Hwang, D. S. Seo, J. H. Son, and D. H. Suh, "Pretilt angles of vertically aligned nematic liquid crystal (NLC) with the application of copolymers possessing chalconyl and cholesteryl moiety", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. L1108, 2000.