

## 용액 공정 기반의 다중 적층된 HfO<sub>2</sub> 박막 상에서의 액정 배향

김대현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 연세대학교 그린기술연구원

### Liquid Crystal Alignment on Multi-stacked Layer HfO<sub>2</sub> Thin Films Using a Solution-process

Dai-Hyun Kim<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Yonsei Institute of Green Technology, Seoul 120-749, Korea

(Received September 4, 2013; Revised October 1, 2013; Accepted October 8, 2013)

**Abstract:** Effect of multi-stacked layer (MSL), 0.1 mol (M) and 0.3 mol (M) hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) alignment layers were fabricated via a solution-process for LCs orientation. The solutions were spin-coated and annealed in a furnace. MSL consists of three sub-layers using 0.1 M solution, mono-layer (ML) is composed of 0.3 M HfO<sub>2</sub> solution. Then ion-beam irradiation was treated with 1.8 keV for 2 min. HfO<sub>2</sub>-based LC cells were investigated through photographs, pre-tilt angle using crystal rotation method, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement, and surface roughness using atomic force microscopy (AFM) for their characteristic research. Good LC orientation characteristics were observed on MSL HfO<sub>2</sub> surface. The LC alignment mechanism on MSL HfO<sub>2</sub> and ML HfO<sub>2</sub> surfaces was attributed to van der Waals (VDW) interaction between the LC molecular and substrate surface.

**Keywords:** Multi-stacked layer, Hafnium oxide, Solution-process, Liquid crystal alignment

#### 1. 서 론

컴퓨터와 텔레비전, 테블릿 PC 및 스마트폰에 사용되는 액정 디스플레이의 성능 향상과 액정분자의 굴절율을 이용한 스위칭 역할을 위하여 액정분자를 한쪽방향으로 균일하게 배열시키는 액정 배향 방법은 매우 중요하며 [1-4]. 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 액정분자들을 균일하게 배향시키기 위해 일반적으로 고분자를 소성시켜 이미드화 시킨 폴리이미드가 배향 막 재료

로 많이 사용되어져 왔다. 이러한 폴리이미드 배향 막 표면을 러빙 천으로 표면 처리해줌으로써 폴리머를 한 방향으로 재배열시켜 그 위에 액정 분자를 배향시키는 러빙 폴리이미드 배향 방법은 배향이 간편하고 신뢰성이 높아서 현재까지 주로 사용되고 있다 [5-10]. 하지만 이러한 물리적인 배향 방법은 배향 막과 러빙 천이 직접 닿아 정전기와 먼지 등을 발생시키는 단점 때문에 이를 대체할 액정 배향 공정이 지속적으로 연구, 개발되어지고 있다 [11-18]. 용액 공정 방법은 간단하고, 비용이 적게 들며 flexible 디스플레이에 적용이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 용액공정을 이용한 무기 배향막에 이온빔을 조사한 연구는 거의 없는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 용액 공정에 의한 박막의 문제점을 해

a. Corresponding author; [kdh978@hanmail.net](mailto:kdh978@hanmail.net)

결하고자, 간단하며 저비용의 장점을 갖는 무기박막의 다중 적층을 구현하여  $\text{HfO}_2$  막을 신규 배향 막으로 적용하고자 한다.

## 2. 실험 방법

다중 적층 (MSL)으로 0.1 M을, 단일 층 (ML)으로 0.3 M  $\text{HfO}_2$ 을 사용하였다. MSL은 0.1 M을 3회 적층 하였으며, 단일 층인 ML은 0.3 M을 단층으로 하여 용액공정으로 배향 막을 제작하였다. 0.1 M과 0.3 M 용액은 10 ml의 2-methoxyethanol (2-ME) 솔벤트 내에서 hafnium chloride [ $\text{HfCl}_4$ ]를 용해시켜 제작하였고, 안정제로 MEA (mono-ethanolamin)와 acetic acid를 사용하였다. 용액은 스�핀 코팅하였으며 전기로 내에서  $500^\circ\text{C}$ 로 열처리하였다. 제작된 용액 코팅 막은 액정 배향을 시키기 위하여 이온빔 장비를 이용하여 이온빔을 조사하였다. 그림 1에 실험에 사용한 이온빔 장비의 조사 시스템을 나타내었다.

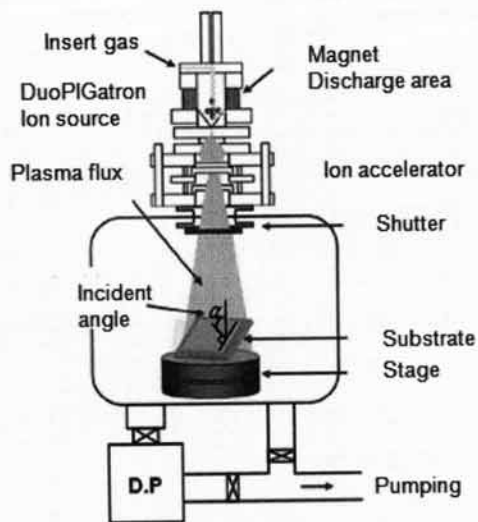


Fig. 1. Ion beam exposure system.

이온 소스는 Kaufman type의 Ar 이온 건을 사용하였다. 이온빔 조사 각도는  $45^\circ$ 이며 이온빔 에너지는 1,800 eV로 제어하여 2분간 조사하였다. 액정 배향 특성 평가를 위하여 액정 셀은  $60 \mu\text{m}$ 로 제작하였으며, 사용한 액정은 Merck 사의  $\Delta n = 0.0946$ ,  $\Delta \epsilon = 10.7$ 이다. 액정 배향 상태를 평가하기 위하여 편광 현

미경 사진을 관찰하였으며, TBA 장비 (tilt bias angle measurement, Autronic Co.)를 이용하여 프리틸트 각을 평가하였다. 또한 AFM (atomic force microscopy)을 이용하여 용액 코팅된  $\text{HfO}_2$ 의 배향 막 표면을 관찰하였다. 그리고 배향 막 표면의 원소 분석과 원자 간의 에너지 결합을 이해하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, VG Microtech ESCA 2000) 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 용액 코팅된 MSL  $\text{HfO}_2$ 와 ML  $\text{HfO}_2$  층에 이온빔을 조사한 경우의 액정 셀의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 0.1 M을 3회 코팅한  $\text{HfO}_2$ 의 배향 막이 배향 상태가 매우 우수함을 알 수 있다. 편광자가 직교로 된 상태이므로 검은 색을 나타낼수록 배향 상태가 좋아짐을 나타낸다. 0.3 M  $\text{HfO}_2$ 을 이용한 ML 기반의 배향에서는 약간 흐릿함을 알 수 있다. 이 결과로부터 0.1 M을 여러 번 코팅할수록 배향 상태가 향상됨을 알 수 있다.

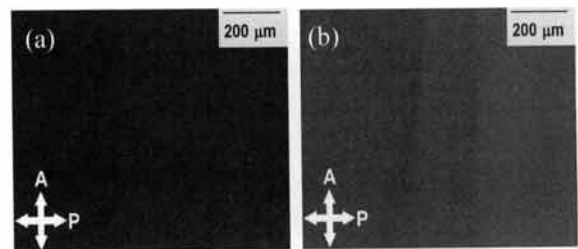


Fig. 2. Microphotographs of ion-beam aligned LC on solution processed MSL  $\text{HfO}_2$  and ML  $\text{HfO}_2$  based LC cells with oblique ion beam exposure for 2 min. Direction of optical axis is parallel to the  $\vec{A}$  (a) MSL  $\text{HfO}_2$  based LC cells, (b) ML  $\text{HfO}_2$  based LC cells.

그림 3은  $\text{HfO}_2$  기판 상에 이온빔 조사 전과 조사 후의 액정 분자의 배열을 나타낸다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 이온빔 조사 전에는 기판 상에 이방성이 없으므로 액정 분자는 무질서하게 배열되어 있다. 그러나 그림 3(b)에 나타난 바와 같이 이온빔이 조사 되면 이온빔에 의해 분자의 사슬이 파괴되어 한 방향으로 이방성이 발생하여 그 방향으로 액정 분자가 배열된다.

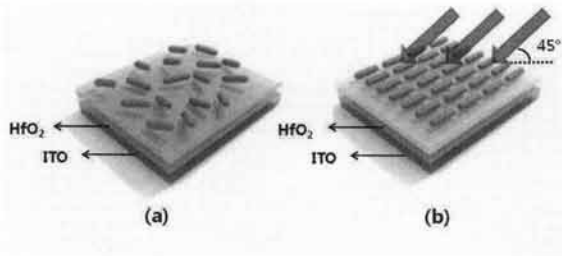


Fig. 3. Alignment of liquid crystal molecules on HfO<sub>2</sub> surface with IB exposure (a) random alignment (IB= 0), (b) homogeneous alignment (IB≠ 0).

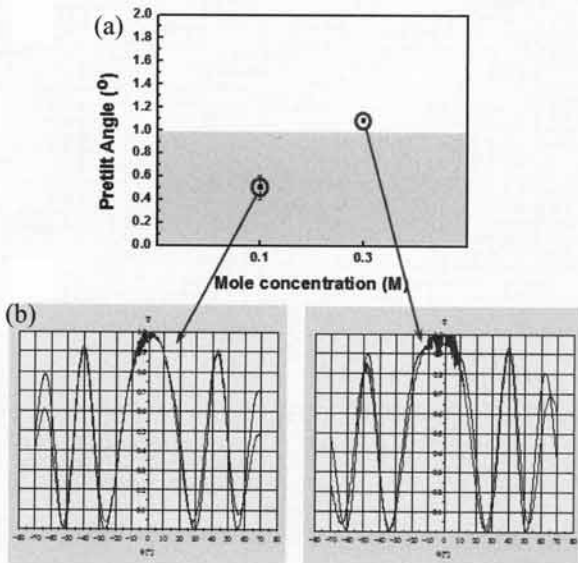


Fig. 4. LC pretilt angle on solution processed MSL HfO<sub>2</sub> and ML HfO<sub>2</sub> based LC cells with oblique ion-beam exposure. (a) pretilt angles, (b) transmittance versus incident angle.

그림 4(a)에 용액 코팅된 MSL HfO<sub>2</sub>와 ML HfO<sub>2</sub> 배향 막 표면에 이온빔 조사 시의 액정 셀의 프리틸트 각을 나타내었다. MSL HfO<sub>2</sub> 배향 막을 이용한 경우의 프리틸트 각은 0.6° 정도이며, ML HfO<sub>2</sub> 배향 막을 이용한 경우는 1.2°를 나타내었다. MSL HfO<sub>2</sub> 배향막이 ML HfO<sub>2</sub> 배향 막 보다 프리틸트 각이 작게 발생함을 알 수 있다. 그림 4(b)에 실제 측정된 액정 셀의 투과율의 입사각도 의존성을 나타내었다. 0.1 M을 다중 적층한 MSL HfO<sub>2</sub>의 배향 막을 사용한 경우가 투과율의 특성이 약간 좋아지는 것을 알 수 있

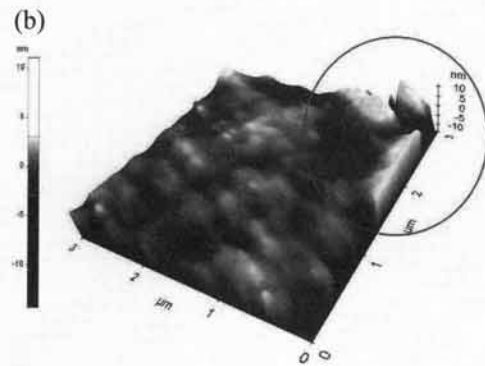
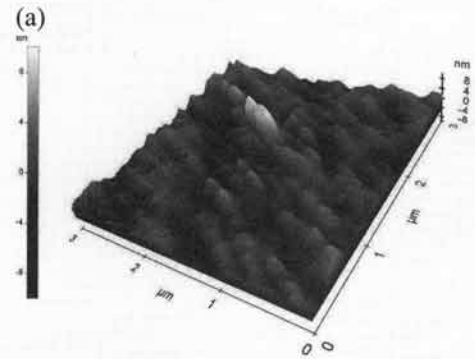


Fig. 5. AFM images on solution processed MSL HfO<sub>2</sub> layers with oblique ion beam exposure. (a) MSL HfO<sub>2</sub> layer, (b) ML HfO<sub>2</sub> layer.

다. 이는 코팅을 여러 번 함으로써 표면층의 특성이 개선되어 투과율이 향상되는 것으로 생각할 수 있다.

그림 5는 용액 코팅된 MSL HfO<sub>2</sub>와 ML HfO<sub>2</sub> 배향 막 표면에 이온빔을 조사 시의 AFM을 이용한 표면형상의 이미지를 나타낸다. 표면의 거칠기는 MSL HfO<sub>2</sub> 배향막이 1.2 nm이며, ML HfO<sub>2</sub> 배향막이 1.0 nm를 나타내었다. 그러나 그림 5(b)의 ML HfO<sub>2</sub> 우측을 보면 매우 큰 돌기가 나타나 있음을 알 수 있다. 거시적인 표면의 거칠기는 그림 5(a)의 MSL HfO<sub>2</sub> 가 높은 것 같지만, ML HfO<sub>2</sub>에서는 부분적으로 매우 큰 돌출부가 있어서 표면의 거칠기가 유리하다고는 볼 수 없다.

그림 6은 용액 공정에 의해 코팅된 MSL HfO<sub>2</sub> 와 ML HfO<sub>2</sub> 박막에 이온빔 조사 시의 XPS 분석을 나타낸다. Hf 의 intensity에 있어서 MSL HfO<sub>2</sub> 쪽이 ML HfO<sub>2</sub> 보다 높은 것을 그림 6(a)와 6(b)로부터 알 수 있다.

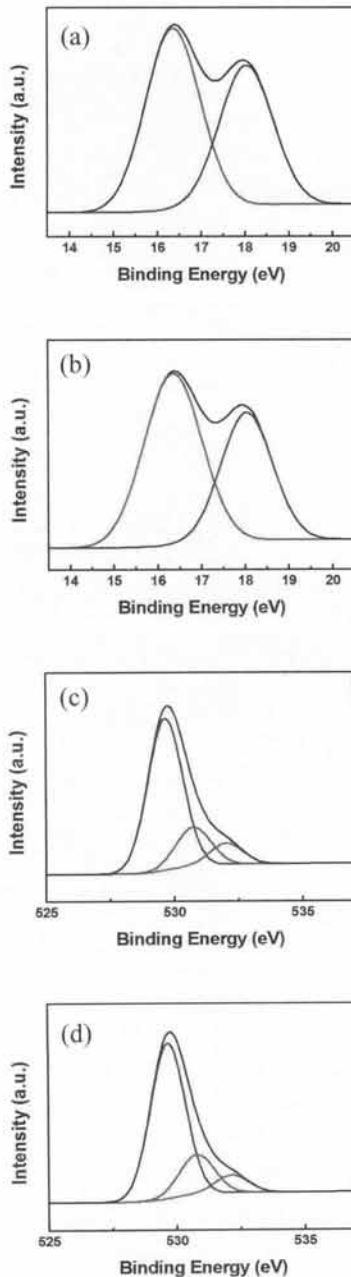


Fig. 6. XPS spectra for Hafnium (Hf) and Oxygen (O) peaks for MSL HfO<sub>2</sub> and ML HfO<sub>2</sub> surfaces. (a) Hf peak for MSL, (b) Hf peak for ML, (c) O peak for MSL, (d) O peak for ML.

즉, MSL HfO<sub>2</sub> 막이 이온빔에 의해 Hf와 O로 분리되고 있으며, Hf 피크가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 산화가 잘 되었다는 것을 의미하며, 이는

Table 1. Oxygen (O) ratio for MSL HfO<sub>2</sub> and ML HfO<sub>2</sub> surfaces by XPS measurement.

Alignment layer	E	Binding energy (eV)	Area	Ratio (%)
MSL	O1	529.66000	318899.80	73.21
	O2	530.78000	81691.73	18.76
	O3	532.13000	34974.54	8.03
ML	O1	529.63990	304914.20	70.69
	O2	530.72998	86644.79	20.09
	O3	532.05998	39788.82	9.22

액정 배향 특성에 기여한다고 볼 수 있다. 그림 6의 (c)와 (d)를 보면, oxygen (O) 피크가 MSL HfO<sub>2</sub> 쪽이 ML HfO<sub>2</sub> 보다 큰 것을 알 수 있다.

표 1은 용액 공정에 의해 코팅된 MSL HfO<sub>2</sub>와 ML HfO<sub>2</sub> 박막에 이온빔 조사했을 때 XPS 분석에서의 O의 비율을 나타낸다. O1의 비율을 보면 MSL HfO<sub>2</sub> 쪽이 73%이며, ML HfO<sub>2</sub>이 70%를 나타낸다.

즉, HfO<sub>2</sub> 쪽이 ML HfO<sub>2</sub> 보다 O의 분포도가 크다는 것을 알 수 있다. 스퍼터 공정을 이용한 무기 박막에서의 이온빔 배향에서는 MSL 배향 막의 산화가 배향 특성에 크게 기여한다는 것이 기존 논문에도 발표되어 왔다 [13,14]. 액정 배향은 이온빔에 의해 HfO<sub>2</sub> 막이 Hf와 O로 분리되어 산화된 Hf와 O가 좋은 액정 배향에 기여한다고 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 액정분자와 배향 막 표면에서의 반데르발스(van der Waals) 힘이 액정배향에 기여한다고 생각할 수 있다. 결론적으로 HfO<sub>2</sub> 층은 여러 번 코팅할수록 액정의 anchoring energy가 증가하여 액정의 프리틸트 각이 감소하게 되는 현상을 알 수 있었다.

또한, 이온빔에 의한 Hf와 O로부터 액정배향 특성이 MSL HfO<sub>2</sub> 쪽이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 즉, 이러한 다층 배향 층은 pin-hole 등을 감소시켜 응용적으로도 장점을 가질 수 있다고 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 용액 공정법을 이용하여 0.1 M의 HfO<sub>2</sub>를 3회 다중 적층한 MSL 배향 막과 0.3 M의 HfO<sub>2</sub>을 1회 코팅한 ML 배향 막을 각각 제조한 후 이온빔을 조사하여 액정의 배향 상태와 프리틸트 각을 측정하였다. 그리고 AFM을 이용한 표면 거칠기와

XPS 분석을 통하여 액정배향의 메카니즘을 분석하였다. 액정의 배향 상태는 0.1 M을 다중 적층한 MSL HfO<sub>2</sub> 배향막이 우수하였고, 프리틸트 각은 MSL HfO<sub>2</sub> 배향막이 더 강한 anchoring에 의해 낮은 프리틸트 각을 구현하였다. XPS 분석을 통하여 HfO<sub>2</sub> 박막이 이온빔에 의하여 Hf과 O로 분리되며 O 피크가 액정 배향에 크게 기여하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 부터 액정분자와 배향 막 표면과의 상호작용에 의하여 반데르발스 힘이 액정 배향에 주요한 인자라 판단된다. 이를 통하여 용액 공정을 이용한 다중 적층한 배향 막은 이온빔 조사에 의하여 광학적 이방성을 구현하여 배향 특성을 구현하며 적층기법을 이용하여 보다 안정된 액정 배향을 구현할 수 있었다.

## REFERENCES

- [1] J. Congnard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl.*, **1**, 1 (1982).
- [2] H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 269 (1988).
- [3] H. Yokoyama, S. Kobayashi, and H. Kamei, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4501 (1987).
- [4] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi, and J. J. Sluckin, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1681 (1985).
- [5] D. S. Seo, S. Kobayashi, and M. Nishikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2392 (1992).
- [6] D. S. Seo, K. Araya, N. Yoshida, M. Nishikawa, Y. Yabe, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L503 (1995).
- [7] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4100 (1985).
- [8] K. Usami, K. Sakamoto, and S. Ushioda, *J. Appl. Phys.*, **93**, 9523 (2003).
- [9] M. E. Becker, R. A. Kilian, B. B. Kosmowski, and D. A. Milynski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **130**, 167 (1986).
- [10] M. Schadt, K. Schmitt, and V. Kozinkov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
- [11] J. Y. Hwang, D. S. Seo, J. Y. Kim, and T. H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 194 (2003).
- [12] D. H. Kim, H. G. Park, Y. H. Kim, B. Y. Kim, C. H. Ok, J. M. Han, and D. S. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 071701 (2010).
- [13] Y. G. Kang, H. J. Kim, H. G. Park, B. Y. Kim, and D. S. Seo, *J. Mater. Chem.*, **18**, 21594 (2010).
- [14] B. Y. Oh, K. M. Lee, B. Y. Kim, Y. H. Kim, J. W. Han, J. M. Han, S. K. Lee, and D. S. Seo, *J. Appl. Phys.*, **104**, 064502 (2008).
- [15] D. H. Kim, H. Y. Jung, Y. G. Kang, Y. H. Kim, H. G. Park, B. Y. Kim, and D. S. Seo, *J. Disp. Tech.*, **7**, 19 (2011).
- [16] H. G. Park, B. Y. Oh, Y. H. Kim, B. Y. Kim, J. M. Han, J. Y. Hwang, and D. S. Seo, *Electrochem. Solid St.*, **12**, J37 (2009).
- [17] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S. C. A. Lien, A. Callegary, 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. Stöhr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki, and Y. Shiota, *Nature London*, **411**, 56 (2001).
- [18] J. Stöhr, M. G. Samant, J. Lüning, A. C. Callegari, P. Chaudhari, J. P. Doyle, J. A. Lacey, S. A. Lien, S. Purushothaman, and J. L. Speidell, *Science*, **292**, 2299 (2001).