

그래핀 양자점을 도핑한 TN 셀의 고속 스위칭 특성

김대현^{1,a}

¹ 연세대학교 그린기술연구원

Fast Switching Properties of TN Cell With Graphene Quantum Dots

Dai-Hyun Kim^{1,a}

¹ Yonsei Institute of Green Technology, Seoul 120-749, Korea

(Received October 28, 2013; Revised November 5, 2013; Accepted January 24, 2014)

Abstract: In this study, we report the doping effect of graphene quantum dots (QDs) in nematic liquid crystal (NLC) system on rubbed polyimide (PI) surface. The good LC alignment and high thermal stability in QD-LC cell system on rubbed PI surfaces can be measured. Also, the low threshold voltage of QD-TN cell was observed about 2.77 V. The fast response time of 13.2 ms for QD-TN cell can be achieved. Finally, the good voltage holding ratio of QD-TN cell on rubbed PI surface was measured.

Keywords: TN cell, Alignment, Quantum dots, Response time, Voltage holding ratio

1. 서 론

최근 몇 년간 네마틱 액정이나 강유전성 액정 등에 나노 사이즈의 입자를 도핑하여 액정디스플레이의 전압-투과율과 응답 시간 등을 포함한 전기광학 특성을 향상시키고자 많은 연구가 진행되어 왔다 [1,2]. L. C. Chen 연구그룹의 발표에 의하면 러빙 처리한 폴리이미드 배향 막 표면 상에서 네마틱 액정에 탄소 나노튜브 (CNT)를 도핑하여 OCB 모드를 제작하여 고속 스위칭을 구현하였으며 나노 입자의 거동에 대하여 상세 연구 보고하였다 [3]. 그리고 S. H. Lee 연구 그룹에서는 CNT로 네마틱 액정에 도핑하여 전압-용량 특성으로부터 히스테리시스 특성이 현저하게 감소하는 효과를 보고하였다 [4]. 또한, 네마틱 액정에 도핑

된 CuInS₂ - ZnS 양자 점은 배향 막 없는 ITO 기판 위에 성공적으로 수평 또는 수직으로 셀프 배향이 구현 가능하다는 결과가 연구 보고되었다 [5]. 그리고 액정에 도핑하는 나노 입자의 산화물을 사용한 연구 논문도 많이 보고되고 있다 [6,7]. 또한, 배향 막에 CNT를 도핑하여 잔류 DC 전압을 감소시키는 효과와 동시에 고속응답 특성을 구현하고자 하는 연구가 발표되었다 [8]. 최근, 그래핀은 전기적인 특성은 물론 기계적인 특성도 우수하여 다양한 분야에의 적용이 검토되고 있다. 그러나 액정 소자에 그래핀 나노파티클을 적용한 연구는 아직 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 그래핀 양자 점을 도핑한 네마틱 액정을 이용한 TN 셀의 전기광학 특성에 대하여 검토하였다.

a. Corresponding author: kdh978@hanmail.net

2. 실험 방법

ZnO-그래핀 양자 점의 제작은 이전의 논문을 참조

하여 다음과 같이 합성하였다 [9]. 먼저 그라파이트 옥사이드 (GO)는 그라파이트 조각으로부터 나온 파우더 가루와 황산과 질산을 1:3으로 섞어 만들었다. 그리고 나서 GO와 zinc acetate dehydrate를 demethyl formamide (DMF)와 섞었다. 이 용액을 95°C에서 4시간 동안 가열하였다. 그 다음 그 합성 용액을 에탄올과 탈 이온화된 물과 함께 원심분리기 (Smart 1.5 Hanil)를 이용하여 세척하였다. ZnO-그라핀 양자 점의 파우더 형태는 55°C에서 건조시켜 얻어진다.

네마틱 액정 (MAT-05-881, $n_e=1.5742$, $n_o=1.4756$, $\Delta n=10.7$, Merck Co.)에 ZnO 양자 점을 분산시키기 위해 (ZnO-graphene QDs/N-LCs) 혼합물을 실온에서 30분간 초음파 처리하였다. 혼합물의 도핑 농도는 2%(w/v)로 준비하였다. 수평 폴리이미드 (PI)층은 ITO 글라스 위에 스핀 코팅하였다. 이것을 80°C에서 10분간 가열한 후, 230°C에서 1시간 동안 가열하였다. 이 PI 표면층을 수평 배향으로 만들기 위해 한 방향으로 러빙 처리하였다. Anti-parallel 셀과 TN 셀은 프리틸트 각과 전기광학 특성 측정을 위해 각각 60 μm 와 4.25 μm 셀 갭으로 제작하였다. 혼합물을 각 셀의 틈 사이로 모세관 원리를 이용하여 상온에서 주입하였다. 입자의 크기와 분산 상태를 투과전자현미경 (TEM 2100F)을 사용하여 확인하였다. TEM 준비 과정을 위해 ZnO-graphene QDs/N-LCs 합성물을 다공질 탄소 그리드 위에 떨어뜨리고 건조시켰다. QD-LC 합성물의 배향은 편광현미경 (POM, BXP 51, Olympus)을 통해 관측하였다. 전압-투과율 (V-T)과 응답 시간 등의 전기 광학 특성은 LCD evaluation system (LCMS-200, Otsuka Electronics Co.)으로 측정하였다. 프리틸트 각은 crystal rotation method (TBA 107, Autronic Co.)를 사용하여 측정하였다. 또한, 이미지에 중요한 영향을 미치는 전압 보유율은 anti-parallel 구조로 측정하였으며 전압 보유율은 측정 장비 (LCM-2, Toyo Technica Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

네마틱 액정에 분산된 그라핀 양자 점의 형태는 TEM 분석을 통하여 이루어 졌으며 TEM 이미지를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 그라핀 양자점의 지름은 평균 30 nm을 나타내었다. ZnO의 외곽 쉘은 단일 그라핀 층으로 나타내는 것을 알 수 있다. TEM 사진을 보면 그라핀 양자가 네마틱

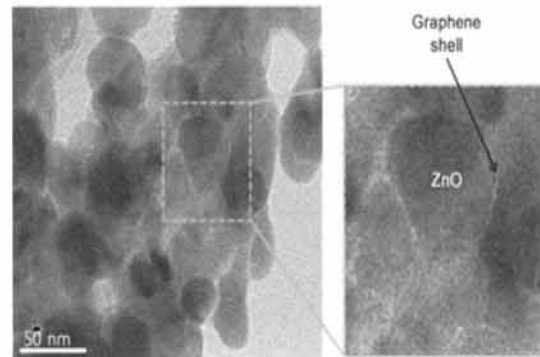


Fig. 1. TEM images of ZnO-graphene QDs in NLC.

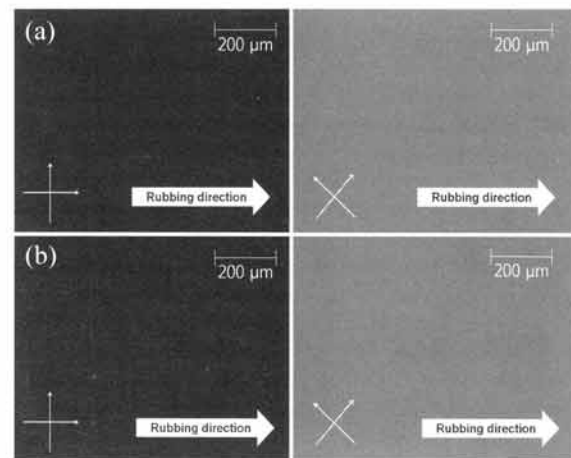


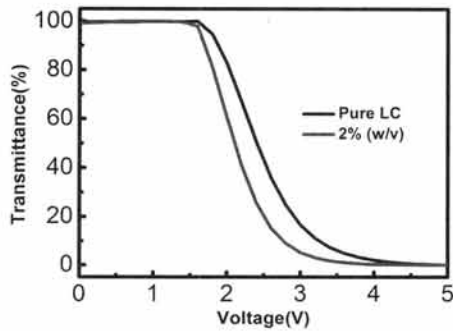
Fig. 2. POM images of LC cells on rubbed PI surface. (a) normal LC cell and (b) QD-LC cell.

액정 분자들의 중간에 잘 분산되어 있다는 것을 알 수 있다.

그림 2에 나타낸 바와 같이 편광현미경 사진은 일반적인 네마틱 액정과 QD-LC 혼합물의 anti-parallel 셀의 액정 배향을 보여준다. 그림 2의 (a)와 (b)를 비교해 보면, 수직으로 위치한 편광자와 액정셀의 러빙 방향을 일치한 때와 45도 방향으로 위치했을 때 편광현미경 사진은 다음과 같다. 러빙 방향과 일치시켰을 때는 빛의 누설 또는 결함을 찾아볼 수 없는 우수한 배향 상태를 나타낼 수 있다. 또한, 러빙 방향을 수직된 편광자와 45도로 위치했을 때 역시 깨끗한 배향 상태를 나타낸다. 이를 통해 QD를 혼합하여도 일반적인 액정셀과 동일한 수준의 균일한 배향을 얻을 수 있음을 확인했다.

Table 1. Pretilt angles of NLCs on rubbed PI surfaces.

LC cells	Pretilt angle (°)
Pure LC	1.64
LC doped with QD	1.44

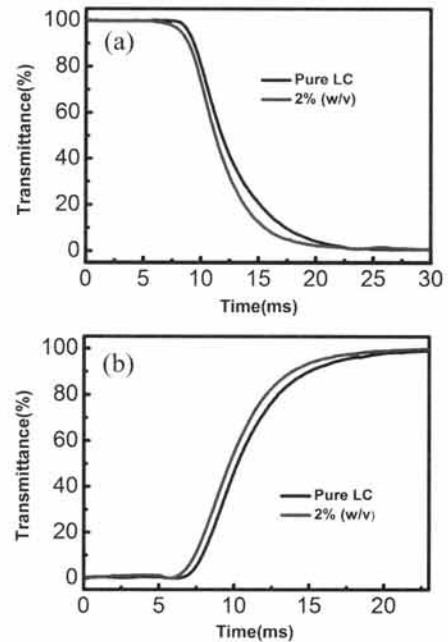
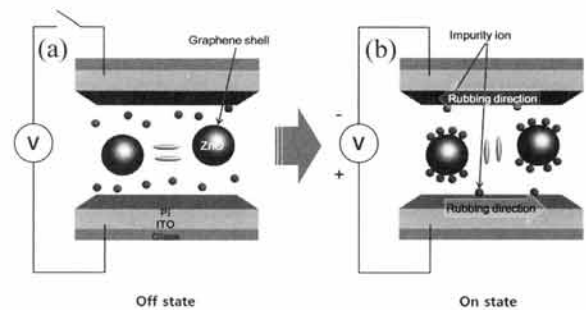
**Fig. 3.** Voltage-transmittance characteristics of TN cells on rubbed PI surfaces. - pure TN, - QD-TN.

프리틸트각은 결정회전법 (crystal rotation method)을 이용하여 측정하였으며 투과율의 입사각도 의존성으로부터 산출한다. 표 1에 나타난 바와 같이, 측정된 프리틸트 각은 거의 같은 값을 나타내었으며 그 값도 매우 작은 수치를 나타내었다.

그림 3에 그래핀 파티클이 도핑된 TN 셀과 도핑하지 않은 일반 TN 셀의 전압-투과율 특성을 나타내었다. 문턱전압 V_{th} 와 구동전압 V_d 는 광 투과율이 90%, 10%일 때로 정하였다. 일반 TN 셀은 3.257 V의 문턱전압과 1.879 V의 구동전압을 나타낸다. 반면 QD-LC TN 셀은 2.770 V의 문턱전압과 1.696 V의 구동 전압을 나타낸다.

그림 4에 러빙한 폴리이미드 표면상에서의 일반 TN 셀과 QD-TN 셀의 전압-투과율 특성을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 QD-TN 셀에서 FT (falling time)가 개선되었다. 일반 TN 셀의 FT보다 QD-TN 셀의 FT가 빨라짐이 관측되었다. 반면, RT (rising time)은 약간의 time shift만 있었는데 이는 프리틸트 각의 영향을 받기 때문이며 표 1로부터 측정된 프리틸트 각이 거의 같았음을 확인하였다. 순수 액정의 RT와 FT는 7.1 ms, 8.0 ms이며 QD-LC TN 셀은 6.5 ms, 6.7 ms이다.

그림 5에 나타난 바와 같이 일반적으로 액정 셀 내에는 이온 불순물이 있다. 액정 셀에 전압을 구동하면 불순물 이온은 배향막에서 밖으로 이동한다.

**Fig. 4.** Response time characteristics for pure TN and QD-TN cell. (a) rising time, (b) falling time.**Fig. 5.** Schematics diagram for QD-TN cell. (a) off-state, (b) on-state.

이러한 불순물 이온은 EO 특성을 손상시키고 액정 분자의 움직임을 방해한다. QD-LC TN 셀 내에서 불순물 이온은 QD에 의해 가두어 진다. 그리고 액정과 배향막간의 인력이 가두어진 이온에 의해 증가한다. 이러한 현상은 일반적인 TN 셀보다 높은 성능의 EO 특성을 일으킨다. 그래핀 QD의 월등한 인력 및 trapping 능력으로부터 QD 도핑된 TN 셀의 반응 속도를 유추해 볼 수 있다. 도핑된 QD TN 셀의 FT는 이전에 발표된 나노파티클 관련 논문들에 비하여 다소 개선되었음을 알 수 있었다.

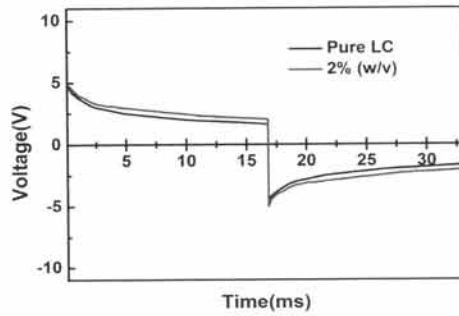


Fig. 6. Voltage holding ratio characteristics for pure LC and QD-LC cell on the rubbed PI surface.

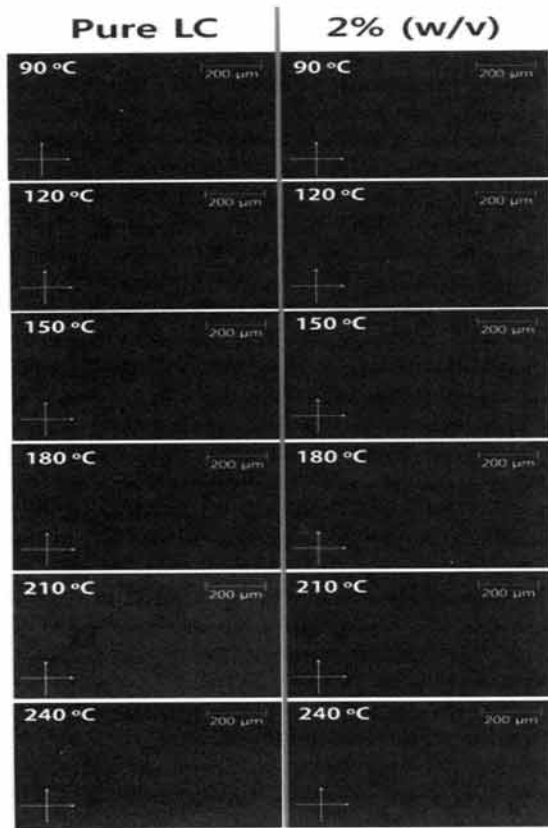


Fig. 7. POM images and thermal stability characteristics for pure LC cell and QD-LC cell on rubbed PI surface.

그림 6에 리빙처리한 폴리이미드 표면상에서의 일반 LC 셀과 QD-LC 셀의 전압 보유율 특성을 나타낸다. 전압 보유율은 LC 셀에 전압을 인가하고 다시 전압을 오프하였을 때 액정셀 내에 전압이 어느 정도

오랫동안 유지하는가를 확인한다. 전압이 유지되는 시간이 길수록 좋은 화질을 구현할 수 있다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 일반 LC 셀보다 QD-LC 셀이 유지되는 전압이 약간 크다는 것을 알 수 있다. 즉, QD의 역할에 의하여 불순물을 트랩하여 구동전압을 향상시키는 한편 전압 보유율도 향상시키는 것으로 생각되어 진다.

그림 7은 일반 LC 셀과 QD가 도핑된 LC 셀의 배향 특성과 열적 안정성에 관한 편광현미경 사진을 나타낸다. 액정 셀의 열적 안정성은 오븐에서 90°C에서 240°C까지의 온도에서 10분간 열처리하였다. 일반 LC 셀은 210°C에서 배향이 파괴되는 것을 알 수 있다. 그러나 QD-LC 셀은 240°C까지 안정된 배향상태를 유지하고 있다. 즉, QD-LC 셀의 경우 열적 안정성이 매우 우수하다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 논문에서는 그래핀 QD가 도핑된 네마틱 액정의 배향 특성, 전압 보유율 특성, TN 셀의 전기광학 특성 등에 대하여 검토하였다. QD가 도핑된 액정 셀에서는 우수한 배향 특성과 열적 안정성을 확인할 수 있었다. 그리고 QD-TN 셀에서는 낮은 구동전압과 빠른 응답 특성을 구현하였다. QD-TN 셀에서의 응답 특성은 기존의 다른 연구 결과보다 응답 시간이 확연하게 빠르다는 것을 입증하였으며 이것은 그래핀 QD-TN은 강한 인력과 전압이 구동되었을 때 액정 분자의 스위칭을 방해하는 불순물 이온을 포획하는 우수한 능력을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 불순물 이온에 의해 발생하는 차폐 현상을 줄일 수 있다. 마지막으로 전압 보유율도 QD를 도핑함으로써 특성을 향상시킬 수 있었다. 결론적으로 그래핀 QD를 네마틱 액정에 도핑하여 LCD의 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다는 결과를 도출할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] S. Suresh and L. C. Chien, *Ferroelectrics*, 287, 1 (2003).
- [2] Z. Ge and S. T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 121104 (2008).
- [3] S. Y. Lu and L. C. Chien, *Opt. Express*, 16, 12777 (2008).

- [4] I. S. Baik, S. Y. Jeon, and S. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 263110 (2005).
- [5] W. K. Lee, S. J. Hwang, M. J. Cho, H. G. Park, J. W. Han, S. Song, J. H. Jang, and D. S. Seo, *Nanoscale*, **5**, 193 (2013).
- [6] W. K. Lee, Y. S. Choi, Y. G. Kang, J. Sung, D. S. Seo, and C. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3843 (2011).
- [7] H. K. Chung, H. G. Park, Y. S. Ha, J. M. Han, J. W. Lee, and D. S. Seo, *Liq. Cryst.*, **5**, 632 (2013).
- [8] H. Y. Jung, H. J. Kim, S. Y. Y. G. Kang, B. Y. Oh, H. G. Park, and D. S. Seo, *Liq. Cryst.*, **39**, 789 (2012).
- [9] D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W. S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C. L. Lee, and W. K. Choi, *Nat. Nanotech.*, **7**, 465 (2012).