

무기막 NiOx의 정렬 패턴 전사를 이용한 액정의 배향 특성 연구

오병윤 

BMC Co., Ltd.

A Study on the Liquid Crystal Orientation Characteristics of the Inorganic NiOx Film with Aligned Nanopattern Using Imprinting Process

Byeong-Yun Oh

BMC Co., Ltd., Gwangju 62074, Korea

(Received May 4, 2019; Accepted May 30, 2019)

Abstract: We demonstrate an alignment technology using an imprinting process on an inorganic NiOx film. The aligned nanopattern was fabricated on a silicon wafer by laser interference lithography. The aligned nano pattern was then imprinted onto the sol-gel driven NiOx film using an imprinting process at an annealing temperature of 150°C. After the imprinting process, parallel grooves had been formed on the NiOx film. Atomic force microscopy and water contact angle measurements were performed to confirm the parallel groove on the NiOx film. The grooves caused liquid crystal alignment through geometric restriction, similar to grooves formed by the rubbing process on polyimide. The liquid crystal cell exhibited a pretilt angle of 0.2°, which demonstrated homogeneous alignment.

Keywords: Nickel oxide, Sol-gel, Imprinting, Liquid crystal alignment

1. 서론

지난 수십 년간 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 낮은 소비전력, 긴 수명시간, 빠른 응답특성 등의 장점을 바탕으로 디스플레이 산업의 발전을 이끌어 왔다. 더불어 최근 양자점(quantum dot) 컬러필터를 이용한 생동감 있는 화질 구현은 유기발광소자(organic light emitting diodes)와의 경쟁 우위를 점하는데 결정적인 역할을 하였다 [1]. 액정 디스플레이와 관련된 기술들 중에서 액정 배향 기술은 가장 핵심적인 기술 중 하나이다. 액정 디스플레이는 구동회로 유닛, LCD 패널, 백라이트 유닛의 세 가지로 구성되어 있다. 이 중 액정

배향 기술은 LCD 패널에서 핵심적인 기술이며, 균일하고 고화질의 액정 디스플레이를 구현하기 위하여 액정 분자의 균일한 정렬은 필수적이다. LCD 패널은 하층의 글래스, TFT (thin film transistor) array, 배향막으로 구성되어 있고, 상층의 글래스, 컬러필터, 배향막으로 구성되어 있다. 액정 배향 공정 기술은 상, 하층 배향 막 위에서 이루어진다 [2]. 산업에서 가장 일반적으로 사용되는 배향공정 기술은 폴리이미드 배향막 위 천으로 둘러싸인 롤러를 회전시켜, 배향막 위에 접촉시키는 러빙(rubbing) 공정이다 [2,3]. 비용 효율적인 공정이며, 균일도가 매우 높아 많이 사용되는 방식이다. 하지만 러빙 공정 시 발생하는 정전기로 인하여 TFT 소자가 파괴되는 등 소자의 성능을 저해하는 단점을 가지고 있다 [4,5]. 이에 따라 경사 증착법 [6], UV (ultra-violet)를 이용한 광 배향법 [7], 임프린팅(Imprinting)법 [8] 등의 새로운 배향기술에 대한 연구가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 임프린팅법을 용액

✉ Byeong-Yun Oh; ohnleu@gmail.com

공정의 졸 겔(sol-gel) 산화막 제작 기술과 함께 이용하여 배향막에 적용하였다. 임프린팅법은 연속 생산이 가능하여 나노 패턴 제작의 생산성이 매우 좋다. 이와 더불어 대면적 공정에 용이한 용액공정의 졸 겔 산화막 제작은 임프린팅 법과 협응성이 좋아 공정상의 장점이 있다.

본 연구에서 졸 겔 산화막으로 NiOx를 사용하였다. NiOx는 유기발광소자와 태양광발전소자(photo voltaics)의 정공 수송층 및 TFT의 채널층으로서 많은 연구가 진행되어 온 물질이다 [9,10]. NiOx는 높은 광 투과율 특성을 가지며, 화학적 안정성이 매우 높은 물질로서 액정 배향막으로 사용하기에 매우 적합한 물질로 여겨진다.

본 연구에서는 NiOx 무기막 위 패턴을 전사하여 액정 배향 특성에 대하여 연구하였다. 레이저 간섭 리소그래피(laser interference lithography)를 이용하여 정렬된 나노패턴을 실리콘 웨이퍼에 제작하고 이를 몰드(mold)로 사용하였다. 제작된 몰드를 졸 겔 공정으로 제작하여 유리기판 위에 코팅한 NiOx 박막 위에 전사하였고, 액정 셀을 제작하여 polarized optical microscopy (POM, Olympus, Japan)를 이용하여 액정 배향특성과 열적 안정성을 확인하였다. 액정의 프리틸트 각은 crystal rotation method (TBA 107, Autronic, Germany)을 이용하여 측정하였다. 패턴 전사 전과 후 표면 젖음 특성을 확인하기 위하여 박막 위에 물방울을 떨어뜨려 surface angle analyzer (Phoenix 300, Surface Electro Optics, Korea)로 물 접촉각을 측정하였다. AFM (atomic force microscopy, Xe-100, Park system, Korea)을 이용하여 표면 형상을 관측하였다.

2. 실험 방법

NiOx 박막을 졸 겔 공정으로 제작하였다. 2ME (2-methoxyethanol) 용액에 Nickel chloride hydrate $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 을 녹여 0.1 M의 NiOx 용액을 제작하였다. 2-methoxyethanol과 acetic acid는 균일한 용액 제작을 위한 안정제로서 첨가하였다. 제작된 용액은 75°C에서 4시간 동안 교반하고, 하루 동안 에이징(aging)하였다. 제작된 졸 겔 NiOx 용액과 임프린팅법을 이용한 액정 셀 제작에 대해 그림 1에 나타냈다. 유리 기판 위에 제작된 NiOx 용액을 30초간 3,000 rpm에서 스핀코팅 하였다. 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 정렬 패턴을 실리콘 몰드 위에 제작하였다 (pitch 750 nm, height 30 nm). 제작된 정렬 패턴을

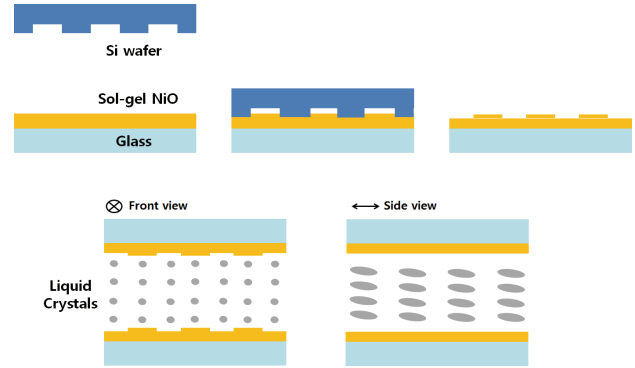


Fig. 1. Schematic of the fabrication of imprinted NiOx film and LC cells based on imprinted NiOx film.

유리 기판 위 스핀 코팅된 NiOx 위에 전사하여, 250°C의 온도에서 30분 동안 소성하였다. 이후 상, 하판의 패턴 방향이 평행한 액정 셀을 제작하고, 셀 갭을 60 μm 로 유지하도록 하여 액정 셀을 제작하였고, 수평액정 (MJ001929, $n_e = 1.5859$, $n_o = 1.4872$ and $De = 8.2$, Merck)을 주입하였다. 액정 배향 특성 및 배향의 열적 안정성을 확인하기 위하여 polarized optical microscopy (POM, Olympus, Japan)를 이용하였다. 액정의 프리틸트 각은 광회절법(TBA 107, Autronic, Germany)을 이용하여 측정하였다. 표면 젖음 특성을 확인하기 위하여 박막 위에 물방울을 떨어뜨려 surface angle analyzer (Phoenix 300, Surface Electro Optics, Korea)로 물 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

나노 패턴이 전사된 NiOx 박막의 액정 배향 특성을 평가하기 위하여, POM 이미지를 그림 2에 보여주었다. 상하측 배향 막 전사한 정렬 구조의 패턴 방향이 동일하도록 구성하여 액정 셀을 제작하였다. 제작된 액정 셀은 서로 방향이 90°로 틀어져 있는 상하측 편광판 사이에 놓고 광학 특성을 확인하였다. 그림 2(a)는 패턴을 전사한 배향막으로 만든 액정 셀의 POM 이미지로서, 검은색을 나타냈다. 이는 하측으로부터 편광되어 액정 셀로 투과된 빛이 한 방향으로 정렬된 액정을 지나 상측의 90° 틀어진 편광판에 가로막혀 빛을 차단한 형태이다. 이와 반대로 그림 2(b)는 패턴을 전사하지 않은 NiOx 박막으로 제작한 액정 셀로, 균일한 검은색 이미지가 아닌 빛 샘 현상을 확인할 수 있었다. 이는 액정이 균일하게 정렬되지 않았을 경우 하측의 편광된 빛이 액정 셀을

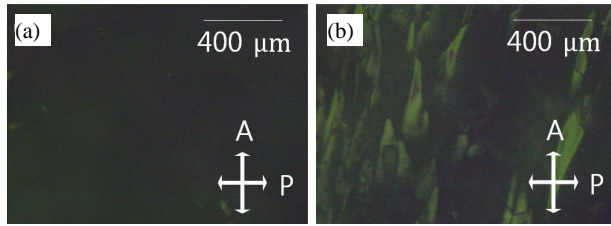


Fig. 2. POM images of LC cells based on NiOx film (a) after and (b) before imprinting process.

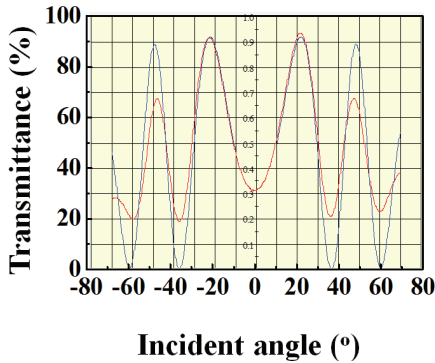


Fig. 3. Transmittance vs light incident angle of the LC cell based on imprinted NiOx film.

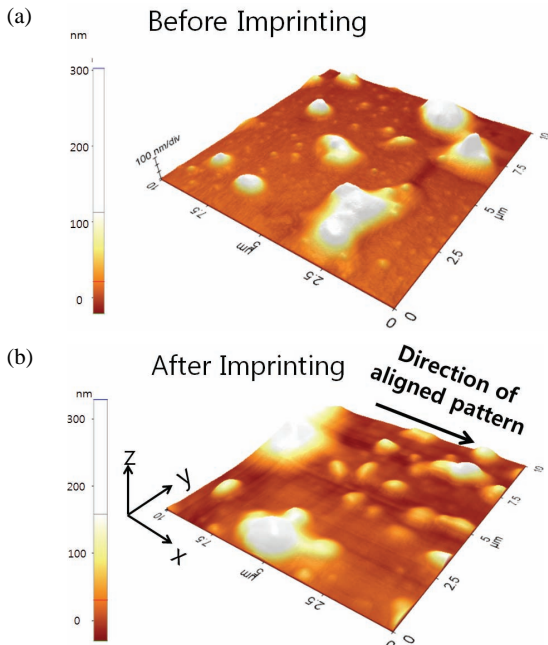


Fig. 4. 3D-AFM images of NiOx film deposited on glass substrates (a) before and (b) after imprinting process annealed at 250°C.

투과하면서 균일하지 않는 액정에 의해 빛이 산란되어 상층의 편광판을 투과하기 때문이다.

그림 3은 광회절법을 이용한 나노 패턴이 전사된

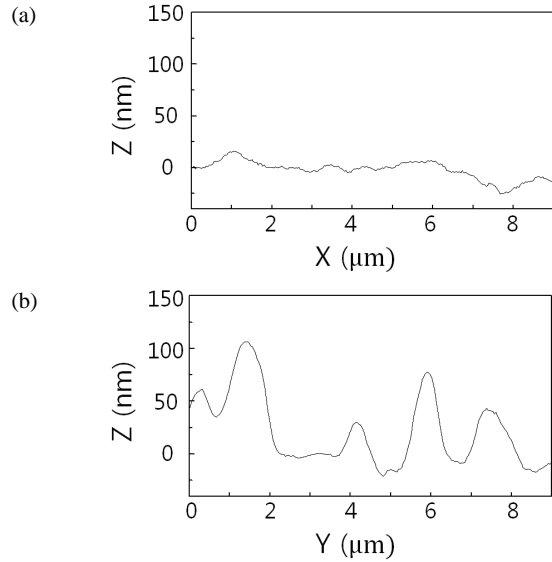


Fig. 5. Surface profile on imprinted NiOx film along (a) the Y-Z axis and (b) the X-Z axis.

NiOx 박막 액정 셀의 투과율-입사각 특성이다. 제작된 액정 셀을 회전시켜 레이저 빛을 쏘아 빛의 입사각에 따른 투과율을 얻었으며, 이는 입사각도에 따라 진동하는 투과율 특성을 갖는다. 액정의 프리틸트 각은 위 그래프를 통해 phase retardation을 이용하여 얻을 수 있다 [11]. 패턴이 전사된 NiOx 박막 위의 액정 프리틸트 각은 0.2°로 수평 배향 특성을 나타냈다.

그림 4는 패턴 전사 전후 NiOx 박막 표면의 AFM 이미지를 나타낸다. 패턴 전사 전과 후의 표면 거칠기 (root mean square, Rq)는 각각 47 nm와 64 nm로 전사 후 표면의 거칠기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 패턴 전사 전 박막 표면은 패턴 형상을 확인할 수 없으며, 불균일한 입자들을 확인할 수 있었다. 패턴 전사 후의 NiOx 박막은 불균일한 입자들은 여전히 존재하였지만, x축 방향으로 평행한 그루브(groove)를 확인할 수 있었다.

조금 더 면밀히 관측하기 위하여 패턴 전사 후 NiOx 박막의 AFM 이미지를 x축과 y축 방향에 따라 surface profiling을 그림 5에 나타내었다. Y축 방향의 surface profiling에서 그루브를 확인할 수 있었다. 이는 패턴 전사에 의하여 NiOx 박막에 30 nm에서 100 nm의 높이를 갖는 그루브(groove)가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 이와 반대로 x축 방향에서는 높이가 평탄하였고, 그루브를 확인할 수 없었다. 이는 y축 방향에서 x축으로 평행한 그루브가 있다는 것을 나타낸다. 이는 위의 AFM 이미지에서 확인한 결과와 일치한다.

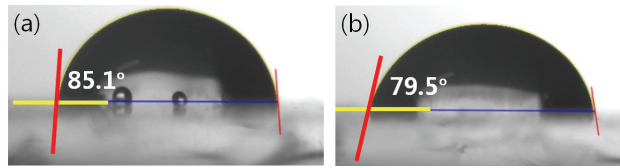


Fig. 6. Water contact angle of NiOx film deposited on glass substrates (a) before and (b) after imprinting process annealed at 250°C.

그림 6은 나노 패턴이 전사된 NiOx 박막 표면의 물 접촉각을 나타낸다. 기존의 보고된 바에 따르면 NiOx는 약 80°의 물 접촉각을 갖는 친수성 표면이다 [11]. 본 연구에서 사용된 NiOx 박막의 물 접촉각은 패턴 전사 전과 후에 따라 각각 85.1°와 79.5°을 갖는다. 이는 보고된 NiOx 박막의 물 접촉각과 비교하여 유사한 것을 알 수 있다. 또한 패턴 전사 후 물 접촉각이 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 친수성 표면의 그루브가 wenzel 상에 의하여 물 접촉각이 낮아진 것으로 패턴 전사 전과 후의 물 접촉각이 달라졌음을 확인할 수 있었다.

액정 분자는 분자구조가 좌우로 긴 형태를 가지고 있다. 이는 분자의 굴절률 및 유전을 이방 특성을 갖게 되는 요인이며, 긴 축 방향으로의 방향성을 나타낸다. 또한 강한 분자간력에 의하여 동일한 방향성을 갖는 결정성을 지닌다. 정렬 패턴 전사로 인하여 형성된 그루브는 표면 근처의 액정 분자들을 나란히 정렬시킨다. 정렬된 액정 분자들은 이웃한 bulk 상태의 액정 분자들의 방향을 결정하여 동일한 방향으로 정렬되도록 한다. 따라서 정렬패턴을 전사한 NiOx 박막 위에서 균일한 액정 배향특성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서 정렬 패턴을 전사한 NiOx 박막을 이용하여 액정셀을 제작하고 균일한 액정 배향 특성을 확인하였다. 정렬패턴이 전사된 NiOx 박막은 AFM 이미지로부터 평행한 그루브가 형성되었음을 확인하였다. 또한 물 접촉각 측정에서 친수성 표면의 NiOx 박막이 표면 그루브에 의하여 물 접촉각이 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 정렬패턴 전사로 인하여 NiOx 박막 위에는 평행한 그루브가 형성되었고, 이는 동일한 방향으로 액정 분자가 표면 근처에서 배향되도록 하였다. 표면 근처의 배향된 액정분자는 분자간력에 의하여 bulk 상태의 액정의 방향성을 결정하여 균일한 배향특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

ORCID

Byeong-Yun Oh

<https://orcid.org/0000-0002-6638-8947>

REFERENCES

- [1] J. S. Steckel, J. Ho, C. Hamilton, J. Xi, C. Breen, W. Liu, P. Allen, and S. Coe-Sullivan, *J. Soc. Inf. Disp.*, **23**, 294 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jsid.313>]
- [2] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, and S. K. Kumar, *Nature*, **374**, 709 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1038/374709a0>]
- [3] W. K. Lee, Y. S. Choi, Y. G. Kang, J. Sung, D. S. Seo, and C. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3843 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101345>]
- [4] P. Chaudhari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.C.A. Lien, A. Callegari, 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*, **411**, 56 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35075021>]
- [5] 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). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1059866>]
- [6] S. H. Choi, J. Y. Hwang, S. Kim, B. Y. Oh, J. M. Myoung, and D. S. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1280 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L1280>]
- [7] J. B. Kim, J. R. Lim, J. S. Park, H. J. Ahn, M. J. Lee, S. J. Jo, M. Kim, D. Kang, S. J. Lee, Y. S. Kim, and H. K. Baik, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1340 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200700747>]
- [8] H. G. Park, J. J. Lee, K. Y. Dong, B. Y. Oh, Y. H. Kim, H. Y. Jeong, B. K. Ju, and D. S. Seo, *Soft Matter*, **7**, 5610 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1SM05083D>]
- [9] J. R. Manders, S. W. Tsang, M. J. Hartel, T. H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, J. R. Reynolds, and F. So, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 2993 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201202269>]
- [10] H. A. Juybari, M. M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2770 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.075>]
- [11] Y. Nishihara, M. Chikamatsu, S. Kazaoui, T. Miyadera, and Y. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 04FS07 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FS07>]