

이온빔 조사된 용액 공정 기반 LaZnO 박막 위 액정 분자의 수평 배향 특성

오병윤 

BMC Co., Ltd.

Homogeneous Alignment Characteristics of Liquid Crystal Molecules on Solution-Derived Lanthanum Zinc Oxide Film with Ion-Beam Irradiation

Byeong-Yun Oh

BMC Co., Ltd., Gwangju 62074, Korea

(Received June 11, 2019; Revised July 10, 2019; Accepted July 23, 2019)

Abstract: The alignment characteristics of liquid crystal (LC) molecules on a solution-derived lanthanum zinc oxide (LZO) film under ion-beam irradiation were demonstrated. Using the solution process, an LZO film was fabricated on the glass substrate and cured at 100°C. Afterwards, ion-beam irradiation was performed following the LC alignment method. Using this film, an LC cell was fabricated and the characteristics of the LC alignment were verified. Cross polarizing microscopy and the crystal rotation method were used to investigate the alignment state of the LC molecules on the LZO films. Furthermore, field emission scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to explore the effect of the ion-beam irradiation on the LZO film. Through these, it was confirmed that the ion-beam irradiation induced surface modification, which demonstrated anisotropic physical and chemical surface characteristics. Due to this, uniform LC alignment was achieved. Finally, the residual DC and anchoring energy of the LC cell based on the LZO films were measured using a capacitance-voltage curve.

Keywords: Liquid crystal alignment, Solution process, Ion-beam irradiation, Lanthanum zinc oxide

1. 서론

액정(liquid crystal) 소자에서 가장 중요한 기술은 액정 배향(alignment)이다 [1]. 액정 배향은 액정을 한 방향으로 균일하게 정렬시키는 기술로, 액정의 굴절률을 이용하여 소자를 통과하는 빛을 조절하는 액정 소자에서 가장 중요한 기술이다. 균일하지 못한 액정의 배향은 소자를 통과하는 빛의 불균일성을 발생시키며 소자의

품질을 낮춘다. 따라서 균일한 액정 배향은 소자에 필수적이며 이것을 위하여 러빙법(rubbing process)이 주로 사용된다 [2,3]. 러빙법은 회전하는 러빙 천으로 폴리이미드 막을 처리하여 이방성을 발생시키는 방법으로 기술의 간편성과 신뢰성으로 인해 현재까지 사용되고 있다. 하지만 물리적으로 천과 배향막 표면이 닿게 되는 기술의 특성 때문에 여러 가지 단점이 발생한다 [4]. 주로 표면의 먼지나 정전기 등이 발생할 수 있으며 이러한 것들은 소자의 품질을 저해하는 데 주요 원인이 된다. 이러한 이유로 러빙법을 대체할 수 있는 비 접촉식 액정 배향 방법이 연구되고 있다. 그중에서 이온빔 배향법은 높은 신뢰성과 안정성을 가지고 있다 [5].

액정을 배향시키기 위해서는 배향법 이전에 기판 위

✉ Byeong-Yun Oh; ohnleeu@nate.com

에 박막을 형성해야 한다. 박막을 형성시키는 방법은 주로 스퍼터링(sputtering) [6], 화학 증착법(chemical vapor deposition) [7], 그리고 원자층 증착(atomic layer deposition) 등이 사용된다 [8]. 하지만 이러한 기술들을 사용하기 위해서는 높은 비용과 넓은 공간 등이 필요하기에 쉽게 사용하기 어렵다는 단점이 있다. 그에 비해 용액 공정(solution process)는 넓은 장소가 필요 없으며 낮은 공정비용으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점을 가진다 [9-11]. 아연 산화막(Zinc oxide)는 광학 전기소자로 높은 투과도와 넓은 밴드갭을 가지며 낮은 가격에 사용할 수 있다 [12]. 그리고 란타넘은 희토류(rare earth elements) 중 하나로 메모리 소자에서 사용되며, 첨가를 통해 열적 안정성의 증가와 생산 효율 증가를 기대할 수 있다 [10,13,14]. 이 두 재료를 용액 공정을 이용하여 쉽게 기판 위에 박막으로 형성시킬 수 있으며, 액정 소자에 사용하면 소자의 특성 향상이 기대된다.

본 연구에서는 용액 공정을 기반으로 LZO (lanthanum zinc oxide) 박막을 기판 위에 형성하고, 액정 배향을 위해 이온빔 공정을 형성한 박막에 적용하였다. 그리고 이 박막을 이용하여 액정 셀을 제작하고 액정 배향 특성을 편광 현미경과 프리틸트 각 분석을 통해 조사하였다. 이온빔은 가속된 이온을 이용하여 조사되는 박막 표면의 특성을 변화시킨다. 그러므로 이온빔 전후의 박막 변화를 확인하는 것이 중요하다. 이것을 위하여 물리적, 화학적 표면 분석 기법을 사용하여 박막의 특성을 확인하였다. 전계방출 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 표면의 물리적 변화를, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 화학적 변화를 관찰하였다. 마지막으로 이온빔 조사된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀의 잔류 DC 전압(residual DC)과 액정 고정 에너지(anchoring energy)의 측정을 위해 정기용량-전압(capacitance-voltage) 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 용액 공정을 이용하여 유리기판 위에 LZO 박막을 형성하였다. 0.01 M의 란타넘과 0.09 M의 아연을 2-메톡시에탄올에 녹여 0.1 M의 LZO 용액을 제작하였다. 그리고 용액의 안정성을 높이기 위해서 에탄올아민과 아세트산을 첨가하였다. 제작한 용액을

스핀 코팅을 이용하여 유리 기판 위에 박막을 형성시켰다. 3,000 rpm의 속도에 30초간 스핀 코팅시켜 LZO 박막을 형성하고 박막의 안정성을 위해 열처리를 진행하였다. 우선 100°C 온도의 핫플레이트 위에서 10분 동안 전 처리 후 100°C 온도로 설정된 퍼니스 내부에서 1시간 동안 열처리를 진행하였다. 열처리가 완료된 LZO 박막에 액정 배향 방법으로 이온빔 처리를 하였다. DuoPIGatron 이온빔 소스를 이용하여 1,700 eV의 에너지 크기에 45° 입사 각도로 2분 동안 이온빔 조사가 진행되었다.

LZO 박막 위의 액정 분자들의 배향 상태를 조사하기 위해서 60 μm 셀 갭의 액정 셀을 제작하였다. 액정 셀들은 유전율 이방성이 양인 액정으로 채워졌다. 액정 셀 내부의 액정 배향 상태는 편광 현미경(Olympus)과 결정 회전법(crystal rotation method, TBA 107, Autronic)으로 분석하였다. 또한 추가적인 편광 현미경 관찰을 통해 LZO 박막으로 제작한 액정 셀의 열적 안정성을 분석하였다. 그리고 이온빔이 LZO 박막 표면에 미치는 영향과 액정 배향의 관계를 분석하기 위해 물리-화학적 표면 분석을 실시하였다. FE-SEM (S-4300SE, Hitachi)를 이용하여 표면의 물리적인 변화를 분석하고, XPS (ES-CALAB 220i-XL, VG Scientific)을 사용하여 화학적 변화를 분석하였다. 최종적으로 정기용량-전압 분석(LCR meter, Agilent-4284A, Sesim)을 통하여 잔여 전류(residual DC) 및 액정 고정 에너지(polar anchoring energy)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 용액 공정으로 제작된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 이온빔 조사를 진행하기 전에는 편광 현미경에서 고르지 않은 빛의 투과 상태와 눈에 띄는 빛샘 현상이 관측되었다 [그림 1(a)]. 이것은 이온빔이 조사되지 않은 LZO 박막 위에서 균일한 액정 배향이 이루어지지 않았다는 것을 의미한다. 그로 인하여 액정 셀에서 고른 빛의 조절이 관찰되지 않았다. 이것은 액정을 균일하게 배향하기 위해서는 액정 배향 방법이 반드시 필요하다는 것을 의미한다. 이온빔 처리를 한 LZO 박막으로 제작한 액정 셀은 균일한 검정 사진을 보여주고 있다[그림 1(b)]. 이것은 액정 셀 내부를 통과하는 빛이 균일하다는 것을 의미한다. 균일한 빛이 액정 셀에 부착되어있는 편광판들('A'와 'P')에 의해 검은색 편광 현미경 사진이

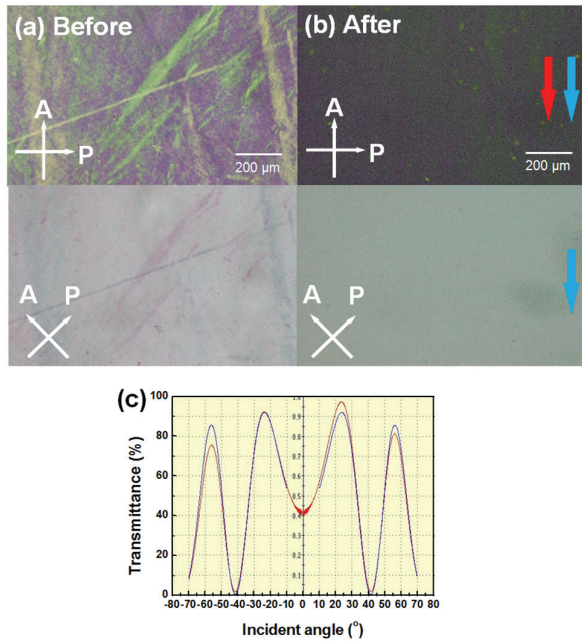


Fig. 1. Polarizing optical microscopy images of LC cells based on the LZO films (a) before and (b) after the ion-beam irradiation. (c) Measured transmittance curve for measuring the pre-tilt angle (red and blue arrows indicate the direction of the ion-beam irradiation and LC alignment, respectively).

발생된다. 그리고 이 균일한 빛은 균일하게 배향된 액정에 의해 발생된다. 결과적으로 이온빔 처리가 된 LZO 박막 위의 액정 분자들이 균일하게 배향되어 있다는 것을 의미한다. 또한 균일한 액정 배향은 프리틸트 각을 발생시킨다. 프리틸트 각은 액정 분자와 액정 배향막 사이의 각을 의미하며, 액정이 배향된 경우 일정한 값을 가지게 된다. 결정 회전법에서 액정 셀은 챔버 내에서 +70°에서 -70°로 회전하며 HeNe 레이저의 투과도를 측정하게 된다. 이것을 통해 측정된 그래프(red)와 입력된 값으로 계산된 그래프(blue)의 비교를 통해 프리틸트 각이 얻어진다[그림 1(c)]. 이 경우 두 그래프가 높은 일치율을 보일수록 얻어진 프리틸트 값은 낮은 오차를 가진다. 이온빔 처리된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀은 0.0125°의 프리틸트 각을 가졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 통해 액정 셀 내부에 균일한 수평 배향이 이루어졌음을 확인하였다.

열적 안정성은 액정 디스플레이의 품질 향상에 중요한 역할을 한다. 외부에서 가해지는 요인에 대해 액정 배향을 유지할 수 있어야 하기에 높은 열적 안정성이 필요하다. 그림 2는 이온빔 처리된 LZO 박막을 이용하여 제작한 액정 셀의 열적 안정성 테스트를 보여주

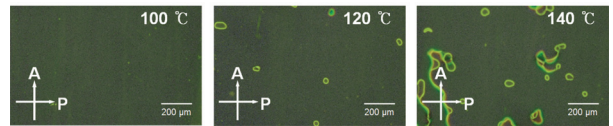


Fig. 2. Thermal stability test for LC cell with the ion-beam irradiated LZO films.

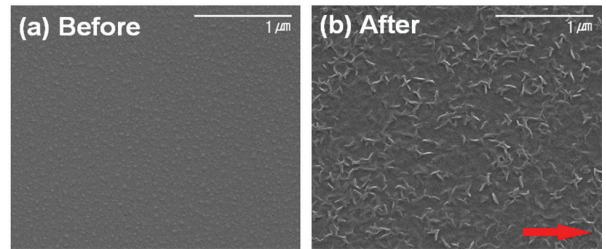


Fig. 3. FE-SEM image of the LZO film surface (a) before and (b) after the ion-beam irradiation (red arrow indicates the direction of the ion-beam irradiation).

고 있다. 제작된 액정 셀은 100°C부터 시작하여 20°C 간격으로 140°C까지 가열되었다. 액정 셀은 각 온도에서 10분간 가열되고 상온까지 냉각되었다. 이 과정에서 배향막이 액정 분자를 제대로 고정시키지 못하면 균일한 액정 배향이 파괴된다. 열적 안정성 테스트를 통해 이온빔 처리된 LZO 박막을 이용한 액정 셀이 120°C까지 액정 배향이 유지된다는 것을 확인할 수 있었다. 이 분석을 통하여 이온빔 처리된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀이 준수한 열적 안정성을 가지며 [15], 액정 디스플레이 품질 향상에 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

이온빔이 LZO 박막의 표면에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 박막의 분석을 진행하였다. 먼저 이온빔에 의한 박막의 물리적 변화를 분석하기 위하여 FE-SEM을 이용하였다. 그림 3은 이온빔 조사 전과 후의 LZO 박막 표면의 사진을 보여주고 있다. 이온빔 조사 이전에는 LZO 박막 표면에 점 형태의 나노 구조가 분포되어 있는 것이 확인된다. 또한 전체적으로 고르게 분포되어 있고, 크기가 크지 않다. 이온빔 조사 후에는 표면의 나노 구조가 눈에 띄게 변화하였다. 전면에서 선 형태의 나노 구조가 집합되어 분포되어 있으며, 전체적으로 고르지 않은 표면이 보인다. 이것을 통하여 이온빔의 조사가 LZO 박막 표면을 변화시켰다는 것을 확인하였다. 이러한 변화는 전체적인 표면의 거칠기를 변화시키며, 물리적 이방성 특성을 발생시킨다. 발생한 물리적 이방성 특성은 액정을 배향하는 데 중요한 역

할을 한다. 액정을 한 방향으로 배열시켜 균일한 액정 배향을 가지는 데 영향을 미치게 된다. 이러한 결과를 통해 이온빔이 발생시키는 표면의 물리적 변화가 액정 배향에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

이온빔은 표면의 물리적 구조만이 아닌 화학 구조도 변화시킨다. 그러므로 XPS 분석을 이용하여 이온빔 조사에 따른 표면의 화학 구조 변화를 조사하였다. 그림 4는 LZO 박막의 이온빔 조사 전과 후의 화학 구조를 보여주고 있다. La 3d의 XPS 그래프는 그림 4(a)에서와 같이 La 3d_{3/2}와 La 3d_{5/2}로 구성되어 있다. 그리고 La 3d_{3/2}는 835.82와 839.17 eV, La 3d_{5/2}는 852.67과 856.04 eV에 분포되어 있다. 이온빔 조사 전후에 binding energy에 큰 이동은 없었다. 하지만 그래프의 크기에서 큰 차이를 보였다. 그림 4(b)의 Zn 2p XPS 그래프에서도 동일한 변화를 보인다. Zn 2p는 Zn 2p_{3/2}와 Zn 2p_{1/2}로 구성되며, 각각 1,022와 1,045 eV에 위치하고 있다. 이온빔 조사 후 1,045 eV에 위치한 Zn 2p_{1/2}의 위치가 오른쪽으로 이동하고 전체적인 그래프의 높이가 낮아진 것을 확인할 수 있었다. XPS 그래프 크기의 감소와 피크의 오른쪽 이동은 기존 화학 결합 중에서 산소와의 결합이 감소하였다는 것을 나타내며, La 3d와 Zn 2p의 분석을 통해 이온빔 조사 후 LZO 박막에 존재하던 금속과 산소와의 결합(metal-oxide)이 감소하였다는 것을 의미한다. 이러한 이온빔의 효과에 의해서 LZO 결합 구조가 파괴되고, 이것이 비국소 전자(delocalized electrons)를 포함한 불포화

결합(dangling bonds)을 표면에 발생시킨다 [16]. 이러한 화학적 변화는 박막 표면에 액정을 고정시키는 반데르발스(van der Waals) 힘을 발생시킨다. 또한 이온빔이 조사 방향에 수직인 LZO 박막의 표면 화학 결합들을 파괴하는데, 이것으로 인해 표면에 화학적 이방성이 발생된다. 액정은 이온빔에 파괴되지 않은 화학 결합에 영향을 받으며, 이온빔 조사 방향에 평행한 방향으로 액정이 균일하게 배향된다 [17]. 결과적으로 이온빔에 의해 발생한 표면의 화학적 변화로 인하여 액정이 LZO 박막 위에 고정되고 균일한 액정 배향이 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

전기용량-전압 분석을 통하여 이온빔 처리된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀의 특성을 분석했다. 그림 5(a)는 액정 셀의 전기용량-전압 히스테레시스 그래프를 보여준다. 이것을 통해 LZO 박막으로 제작한 액정 셀의 잔류 DC 전압을 확인하였다. 잔류 DC 전압이 적을수록 액정 셀에서 잔상(image sticking)이 적게 발생될 수 있다. 잔상은 전압이 제거되거나 다음 이미지에 이전 이미지가 남게 되는 현상으로, 고품질 액정 장치를 제작하는데 반드시 조절되어야 하는 현상이다. 이것은 잔류 DC 전압 측정을 통해 확인할 수 있으며, 이온빔 조사된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀은 0.35 V의 매우 낮은 잔류 DC 전압을 가진다는 것을 확인하였다. 잔류 전압은 주로 박막 표면의 전하 트랩(charge trap)에 의해 발생되며, 비접촉식 액정 배향법인 이온빔 조사에 의해 이러한 현상의 발생이 방지되고, 결과적으로 낮은 잔류 DC 전압을 구현할 수 있었다. 이것을 통하여 이온빔 처리된 LZO 박막으로 제작한 액정 셀이 고품질 액정 장치에 적합하다는 것을 확인하였다. 그리고 마지막으로 이 액정 셀이 가지는 액정 고정 에너지를 확인하였다(그림 5(b)) [18]. 전기용량-전압 그래프를 통해 액정 셀이 5.29×10⁻⁵ J/m²의 값을 가진다는 것을 확인하였다.

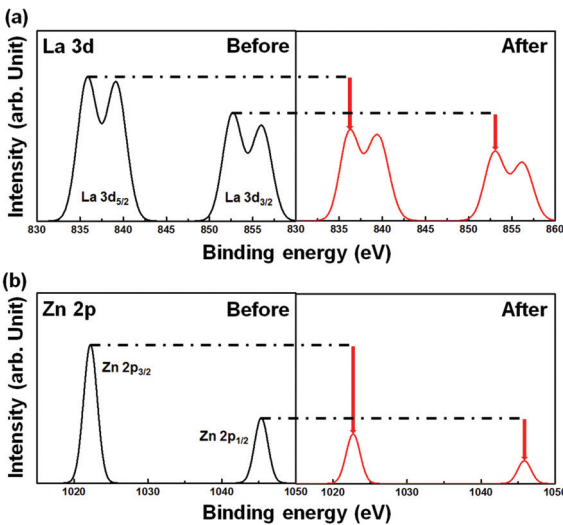


Fig. 4. XPS spectra of (a) La 3d and (b) Zn 2p of the LZO film surface before and after the ion-beam irradiation.

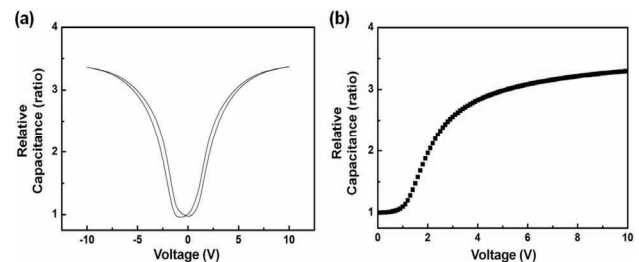


Fig. 5. (a) Capacitance-voltage and (b) anchoring energy characteristic of LC cell with the ion-beam irradiated LZO film.

4. 결론

이온빔 조사된 LZO 박막으로 액정 셀을 만들고 액정 배향 특성을 분석하였다. 이온빔 조사 전과 달리 후에 액정 분자들은 LZO 박막 위에 균일하게 배향되었으며, 수평 액정 배향이 구현되었다. 이것은 이온빔이 액정 배향에 효과적인 방법이라는 것을 의미한다. 이온빔의 액정 배향 효과와 LZO 박막에의 영향을 확인하기 위해서 표면을 물리적·화학적으로 분석하였다. 이온빔 조사에 의하여 LZO 박막 표면에 나노 구조가 변경되고 물리적 이방성이 발생했다. 그리고 이온빔에 의해 화학적 구조가 변하고 화학적 이방성이 발생하여 액정을 박막 표면에 고정시키고 균일한 방향으로 배향시켰다. 이것을 통해 이온빔의 영향이 LZO 박막 위의 액정 배향에 중요한 역할을 했다는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 잔류 DC 전압과 고정 에너지 측정을 통하여 이온빔 조사된 LZO 박막은 차세대 액정 소자에 적합하다고 판단할 수 있었다.

ORCID

Byeong-Yun Oh

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

REFERENCES

- [1] L. D. Sio, A. E. Vasdekis, J. G. Cuennet, A. D. Luca, A. Pane, and D. Psaltis, *Opt. Express*, **19**, 23532 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.19.023532>]
- [2] J. Stöhr, M. G. Samant, A. Cossy-Favre, J. Díaz, Y. Momoi, S. Odahara, and T. Nagata, *Macromolecules*, **31**, 1942 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma9711708>]
- [3] 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>]
- [4] J. van Haaren, *Nature*, **411**, 29 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35075178>]
- [5] S.C.A. Lien, P. Chaudhari, J. A. Lacey R. A. John, and J. L. Speidell, *IBM J. Res. Dev.*, **42**, 537 (1988). [DOI: <https://doi.org/10.1147/rd.423.0537>]
- [6] R. Hong, J. Shao, H. He, and Z. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2888 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.041>]
- [7] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrilă, *Thin Solid Films*, **403**, 485 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01544-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01544-9)]
- [8] A. Yamada, B. Sang, and M. Konagai, *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 216 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01022-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01022-7)]
- [9] V. Kumar, N. Singh, R. M. Mehra, A. Kapoor, L. P. Purohit, and H. C. Swart, *Thin Solid Films*, **539**, 161 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.088>]
- [10] A. Manikandan, E. Manikandan, B. Meenatchi, S. Vadivel, S. K. Jaganathan, R. Ladchumananandasivam, M. Henini, M. Maaza, and J. S. Aanand, *J. Alloys Compd.*, **723**, 1155 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.336>]
- [11] H. Ren, N. Cui, Q. Tang, Y. Tong, X. Zhao, and Y. Liu, *Small*, **14**, 1801020 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201801020>]
- [12] K. Lakshmi, S. Mathusalini, T. Arasakumar, K. Kadirvelu, and P. S. Mohan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 12944 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7125-x>]
- [13] M. H. Tang, Z. Q. Zeng, J. C. Li, Z. P. Wang, X. L. Xu, G. Y. Wang, L. B. Zhang, S. B. Yang, Y. G. Xiao, and B. Jiang, *Solid-State Electron.*, **63**, 100 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2011.05.023>]
- [14] P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, and H. S. Tripathi, *Mater. Charact.*, **101**, 34 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.01.004>]
- [15] 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>]
- [16] I. G. Kim, H. G. Park, J. J. Han, J. M. Han, and D. S. Seo, *IEEE Electron Device Lett.*, **34**, 283 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2230608>]
- [17] H. J. Ahn, S. J. Rho, K. C. Kim, J. B. Kim, B. H. Hwang, C. J. Park, and H. K. Baik, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 4092 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.4092>]
- [18] A. Murauski, V. Chigrinov, A. Muravsky, F.S.Y. Yeung, J. Ho, and H. S. Kwok, *Phys. Rev. E*, **71**, 061707 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.061707>]