

## 고분자 필름을 이용한 폴리이미드 표면에서의 프리틸트각 발생

### Generation of Pretilt Angles on the Polyimide Surface using Plymer Flims

황정연, 남기형, 서대식\*

(Jeoung-Yeon Hwang, Ki-Hyung Nam, and Dae-Shik Seo)

#### Abstract

We have investigated the generation of pretilt angle for a nematic liquid crystal (NLC) alignment with rubbing alignment method on polyimide surfaces using thin plastic substrates. It was found that monodomain alignment of NLC is obtained with rubbing alignment method on polyimide surfaces using thin plastic substrates. The NLC pretilt angles generated are about  $3^\circ$  by the rubbing alignment method on thin plastic substrates. However, the pretilt angle are at about  $1.7^\circ$  lower on the glass substrate than on thin plastic substrate. We obtain that AFM (atomic force microscope) image of rubbed PI surface with polymer film has formed the micro-groove structure at the low curing temperature ( $120^\circ\text{C}$ ). However, no grooves are obtained on the glass substrate at the same temperature.

It is considered that this alignment may be attributed to roughness of micro-groove substrate. The tilt angle increases with increasing baking temperature for making polyimide layer using glass substrate. It was concluded that the pretilt angle in the polyimide surface is attributable to the increasing of imidization ratio.

**Key Words** : Thin plastic substrate, Nematic liquid crystal, Polyimide, Pretilt angle, Imidization rato

#### 1. 서론

평판 디스플레이에서는 ITO (indium tin oxide)가 코팅된 유리기판이 투명전극으로 사용되어 왔다[1-4]. 최근 들어 박형, 경량 및 유연한 디스플레이(flexible display)를 구현하기 위해서는 유리 기판대신에 고분자 기판 (polymer substrate)을 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다[5]. 고분자 필름을 사용하게 되면, 유리를 사용한 액정표시소자(LCD)에 비해 두께는 3분의1 ( $0.7\text{mm}$  두께의 유리 대비), 중량은 5분의 1이 된다. 즉 고분자 기판을 사용함으로써 유리기판에 비해 부피가 줄고 무게

가 줄면서 휴대용 디스플레이, 유연성 (flexibility)이 커지면서 곡면 위의 디스플레이 (flexible display)로의 응용이 가능하다. 그러므로 경량, 박형을 최우선으로 하는 휴대정보통신단말기분야 뿐만 아니라 PDA, 노트북, 모니터등에서 고분자 필름을 이용한 액정표시소자의 개발이 필요하다. 액정을 실제 표시 장치로 사용하기 위해서는 액정분자의 균일 배향이 필수적이라 할 수 있으며, 현재 양산에 사용되고 있는 것은 폴리이미드(PI) 표면에 액정분자를 배향시키는 러빙법이다[6-10]. 러빙법은 기판에 도포한 액정 배향막을 테이블 위에 놓고, 테이블을 이동시키면서, 러빙천을 감은 롤러(roller)를 회전시키면서 문지르는 방법이다.

액정 배향막의 소성온도와 이따드율은 액정배향에 밀접한 관계를 가지고 있다. 일반적으로 이따드화가 갈수록 양호한 배향성을 나타낸다. 보통 LCD에 사용되는 PI는 보통  $220^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한다.

\* : 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 신촌동 134,  
Fax: 02-3147-1351

Corresponding Author : dsseo@yonsei.ac.kr  
2003년 4월 8일 접수, 2003년 5월 15일 1차 심사완료,  
2003년 7월 16일 최종 심사완료

하지만, flexible LCD에 사용되는 고분자 필름의 낮은 내열성 때문에 저온 공정이 필요하다. 또한, 유연한 재질로 인한 소자 공정시 유리 기판을 사용할때와 달리 coating, rubbing 및 cell gap 유지 등의 공정등에서 많은 문제가 발생한다.

이러한 고분자 필름에 사용시 러빙된 폴리이미드 표면에서의 프리틸트각 발생에 관한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 고분자 기판에 러빙된 폴리이미드 표면의 프리틸트각 발생에 관하여 검토하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 고분자 기판은 polycarbonate (PC) 이다. 또한 일본 Nissan Chemical Industries 의 수평 폴리이미드를 사용하였다. 사용한 폴리이미드의 구조식을 그림 1에 나타내었다. 수평 폴리이미드는 ITO (indium tin oxide) 기판 위에 스펀코팅법을 이용하여 코팅하였다. 고분자 기판은 120℃에서 1시간 동안 오븐에서 소성하여 폴리이미드막을 제작하였다. 또한 유리기판은 120~250℃ 까지 온도를 조절하여 1시간동안 오븐에서 소성하여 폴리이미드막을 제작하였다. 폴리이미드 표면은 러빙법을 이용하여 러빙처리 하였다. 러빙강도 (Rubbing strength :RS)는 아래와 같이 정의한다 [6,7].

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

(N-러빙회수, M-섬유 기판과의 접촉거리, n-러빙물리의 회전수, v-기판의 이동속도)

고분자 기판의 두께가 200μm로 매우 얇으므로 러빙강도는 러빙물리의 회전수를 변화시켰다. 실험에 사용한 러빙강도는 75ms, 112ms, 150ms로 조절하였다. 프리틸트각 측정을 위하여 러빙처리된 폴리이미드 표면을 anti parallel 구조의 샌드위치 형으로 제작하였으며 두께는 약 60μm 정도로 조절하였다. 액정은 유전율 이방성이 양(+)인 네마틱 액정 (Δε = 8.2)을 사용하였다. 프리틸트각은 결정회전법을 사용하여 실온에서 측정하였다. 또한, 배향막 표면을 관찰하기 위하여 AFM (atomic force microscope)을 사용하였다.

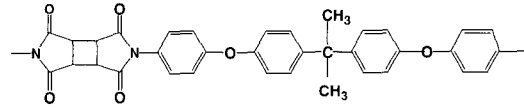


그림 1. 사용한 폴리머의 화학구조.

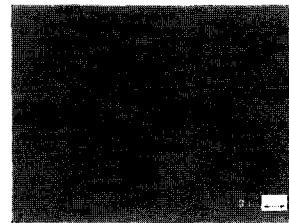
Fig. 1. Chemical structure of the polymer.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 고분자 기판과 유리기판을 이용한 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 네마틱 액정셀의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 그림 2에 나타낸바와 같이, 고분자 기판을 사용한 것과 유리기판을 사용한 경우 모두 우수한 배향상태를 나타내었다.



(a) polymer substrate



(b) glass substrate

그림 2. 2종류의 기판을 이용한 러빙 배향 액정 셀의 편광 현미경 사진 (편광자는 직교상태).

Fig. 2. Microphotographs of Rubbing aligned LC cell on the two kinds of substrate (in crossed Nicols).

그림 3은 고분자 및 유리기판을 이용한 경우 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 네마틱 액정의 프리틸트각을 나타낸다. 그림 3에서와 같이

유리기판을 이용한 경우 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 네마틱 액정의 프리틸트각을 러빙강도에 관계없이 약 1.7° 을 나타내었다. 그러나 고분자 기판을 이용한 경우에는 러빙강도가 74ms일 때 약 3° 를 나타내었으며, 러빙강도가 증가할수록 프리틸트각이 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 고분자 기판을 이용한 경우가 유리기판을 이용한 경우보다 높은 프리틸트를 나타내었다. 고분자 기판의 표면의 거칠기(surface roughness=5nm)가 유리(surface roughness=11~13Å)보다 크기 때문에 폴리이미드 막 표면에 러빙시 생기는 microgroove가 더 크게 형성되므로 더 높은 프리틸트가 발생한다고 생각할 수 있다. 결국 고분자막 표면처리에 의한 액정의 표면 분자배향은 고분자막의 표면형성이 프리틸트 발생에 기여한다고 생각할 수 있다.

그림 4에 유리기판을 이용한 경우, 180°C~250°C에서 소성한 폴리이미드 표면에서의 러빙에 의한 네마틱 액정의 프리틸트각을 나타내었다. 그림 4에서와 같이, 소성온도가 증가할수록 러빙에 의한 네마틱 액정의 프리틸트각은 증가하는 경향을 나타내었으며, 소성온도가 220~250°C에서는 프리틸트각이 약 5도를 나타내었다. 이것은 낮은 소성온도에서는 폴리이미드의 이미드화율이 낮기 때문에 낮은 틸트를 나타내고, 소성온도가 증가함에 따라 폴리이미드의 이미드화율도 증가하기 때문에 액정의 프리틸트각도 증가함을 알 수 있었다. 결국, 폴리이미드의 분자구조의 형성이 액정의 프리틸트각 발생에 영향을 주는 것으로 생각 할 수 있다.

그림 5에 두종류의 기판을 이용한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 그림 5(a)는 폴리머 필름을 이용한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서와 같이, 폴리이미드를 120°C에서 소성한 러빙전의 폴리머 필름의 표면 거칠기가 매우 큼을 알 수 있으며, 러빙한 폴리머의 표면에 micro-groove 구조가 명확히 형성됨을 알 수 있었다.

그림 5(b)는 유리기판을 이용한 폴리이미드 표면의 AFM 사진을 나타내었다. 그림 5(b)에서와 같이, 120°C에서 소성한 러빙전 폴리이미드 표면은 폴리머 필름을 이용한 경우보다 표면 거칠기가 적음을 알 수 있었다. 또한, 러빙된 폴리이미드 표면에서는 micro-groove 구조가 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해서, 배향막 표면 거칠기가 프리틸트각 형성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

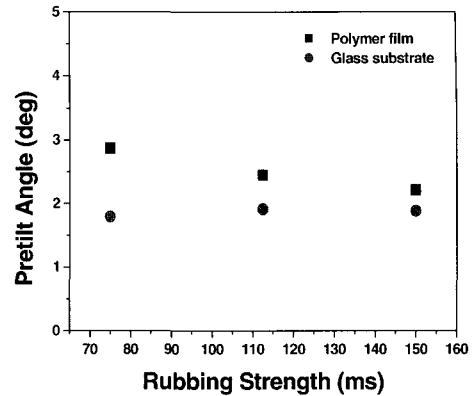


그림 3. 두가지 종류의 기판을 이용한 폴리이미드 표면에서의 러빙강도에 따른 네마틱액정의 틸트각.

Fig. 3. NLC pretilt angles on homogenous polyimide surface with different substrates as function of rubbing strength.

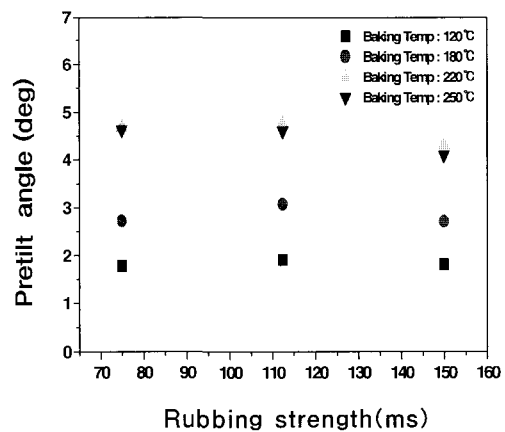


그림 4. 유리기판을 이용하여 폴리이미드 표면에서의 소성 온도에 따른 네마틱 액정의 프리틸트각의 발생.

Fig. 4. Generation of pretilt angle in NLC on the polyimide surface as a function of baking temperature using glass substrate.

#### 4. 결론

본 연구에서는 고분자 필름을 이용하여 리빙된 폴리이미드 표면에 프리틸트각 발생에 대해서 검토하였다. 고분자 기판을 이용한 리빙된 폴리이미드 표면을 이용한 액정셀은 매우 양호한 배향을 나타내었다. 또한 고분자 기판을 이용한 리빙된 폴리이미드 표면을 이용한 경우 약 3°의 프리틸트각을 나타내었다. 그러나 유리 기판을 이용한 리빙된 폴리이미드 표면을 이용한 경우 약 1.7°의 프리틸트각을 나타내었다. 또한 배향막 표면의 AFM 이미지 관찰을 통해서, 폴리머 필름을 사용한 리빙된 폴리머 표면에 microgroove가 명확히 형성됨을 알 수 있었다. 이것은 기판 표면의 microgroove의 의한 표면형상 형성이 프리틸트 형성에 기여한다고 생각할 수 있다. 또한, 폴리이미드의 소성온도를 증가할수록 액정의 프리틸트각이 증가함을 알 수 있었다. 따라서, 폴리이미드막에서의 액정의 프리틸트각 발생은 기판 표면의 microgroove의 의한 표면형상 형성과 분자구조가 큰 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(M1-0203-00-0008)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Yanaka, Y. Tsukahara, T. Okabe, and N. Takeda, "Statistical analysis of multiple cracking phenomenon of a SiO<sub>x</sub> thin film on a polymer substrate", J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 2, p. 713, 2001.
- [2] M. Yanaka, Y. Kato, Y. Tsukahara, and N. Takeda, "Effects of temperature on the multiple cracking progress of sub-micron thick glass films deposited on a polymer substrate", Thin Solid Films, Vol. 355, p. 337, 1999.
- [3] P. C. P. Bouten, "Failure test for brittle conductive layers on flexible display substrates", EURODISPLAY, p. 313, 2002.
- [4] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin,

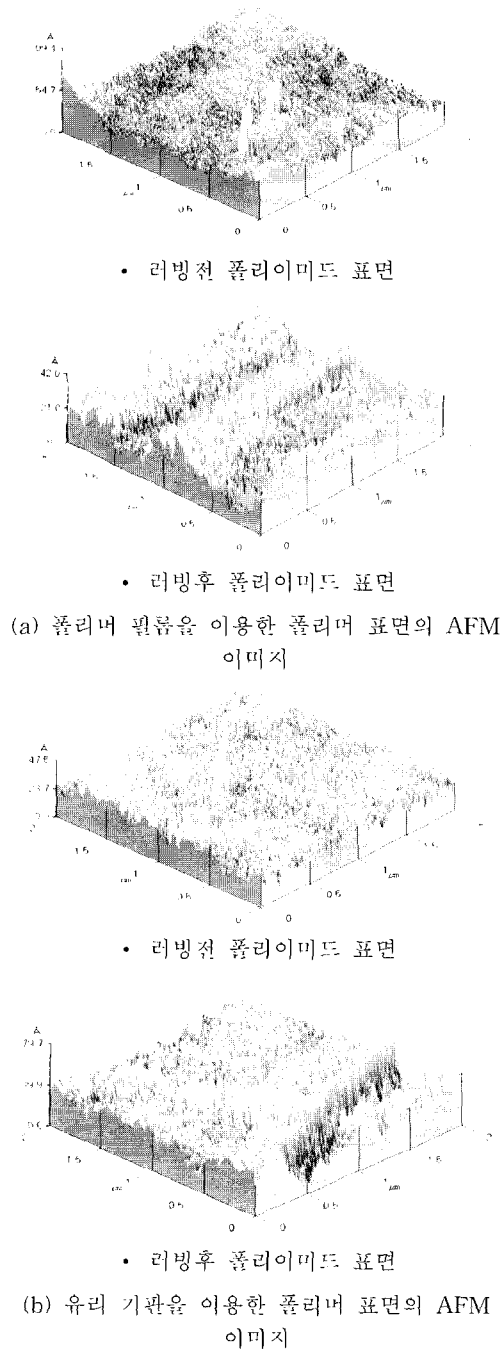


그림 5. 두 종류의 기판을 이용한 폴리이미드 표면의 AFM 이미지.

Fig. 5. AFM images on PI surface with two kind of substrate: (a) polymer film (120°C), (b) glass substrate (120°C).

- S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. rawford, and R. R. Newton, "Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrate", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 11, p. 1425, 2000.
- [5] H. Sato, H. Fujikake, H. Kikuchi, Y. Iino, M. Kawakita, and Y. Tsuchiya, "Fluorinated polymer alignment layers formed at low temperature", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 1, p. L53, 2001.
- [6] D.-S. Seo, S. Kobayashi and M. Nishikawa, "Study of the pretilt angle for 5CB on rubbed polyimide films containing trifluoromethyl moiety and analysis of the surface atomic concentration of F/C(%) with an electron spectroscopy for chemical analysis", Appl. Phys. Lett., Vol. 61, p. 2392, 1992.
- [7] D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angles in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques : effect of rubbing", Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol. 213, p. 223, 1992.
- [8] D.-S. Seo and J.-H. Choi, "Relationship between the pretilt angle and the anchoring strength in nematic liquid crystal on rubbed polyimide surface", 전기전자재료학회논문지, 12권, 4호, p. 361, 1999.
- [9] D.-S. Seo and T.-G. Park, "Investigation of washing process on surface liquid crystal alignment and polar anchoring energy in NLC on rubbed polyimide surfaces", 전기전자재료학회논문지, 12권, 12호, p. 1180, 1999.
- [10] 황정연, 이상극, 서대식, "Fluorine 계열의 폴리머를 함유한 복합 폴리이미드 표면에서의 네마틱액정의 프리틸트 발생의 메카니즘", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11호, p. 981, 2002.