

브러쉬 코팅 공정을 이용한 용액 기반 BiAlO 박막의 제작과 액정 소자에의 응용

이주환¹, 김대현² 

¹ 연세대학교 전기전자공학부

² 한국폴리텍대학 스마트전기학과

Fabrication of the Solution-Derived BiAlO Thin Film by Using Brush Coating Process for Liquid Crystal Device

Ju Hwan Lee¹ and Dai-Hyun Kim²

¹ Department of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

² Department of Smart Electric, Korea Polytechnic, Incheon 21417, Korea

(Received May 15, 2021; Revised June 14, 2021; Accepted June 14, 2021)

Abstract: We fabricated BiAlO thin film by a solution process with a brush coating to be used as liquid crystal (LC) alignment layer. Solution-processed BiAlO was coated on the glass substrate by brush process. Prepared thin films were annealed at different temperatures of 80 °C, 180 °C, and 280 °C. To verify whether the BiAlO film was formed properly, X-ray photoelectron spectroscopy analysis was performed on Bi and Al. Using a crystal rotation method by polarized optical microscopy, LC alignment state was evaluated. At the annealing temperature of 280 °C, the uniform homogenous LC alignment was achieved. To reveal the mechanism of LC alignment by brush coating, field emission scanning electron microscope was used. Through this analysis, spin-coated and brush coated film surface were compared. It was revealed that physical anisotropy was induced by brush coating at a high annealing temperature. Particles were aligned in one direction along which brush coating was made, resulting in a physical anisotropy that affects a uniform LC alignment. Therefore, it was confirmed that brush coating combined with BiAlO thin film annealed at high temperature has a significant potential for LC alignment.

Keywords: Brush coating, BiAlO thin film, Liquid crystals, X-ray photoelectron spectroscopy, Field emission scanning electron microscope

1. 서론

액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD) 소자는 빠른 응답속도와 저전력 구동, 그리고 우수한 해상도 등의

✉ Dai-Hyun Kim; kdh978@naver.com

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

장점들을 바탕으로 디스플레이 산업의 발전에 있어 핵심적인 역할을 하고 있다 [1-3]. 현재는 고품질 고해상도 소자 제작에 초점을 맞춘 연구가 진행되고 있으며, 이런 뛰어난 성능을 구현하기 위해 가장 필수적인 기술은 액정 배향 공정 기술이다. 액정 배향은 소자 내에 주입된 액정들을 일정한 방향으로 정렬시키는 기술로, 이것을 통해 백 라이트에서 발생하는 빛의 산란을 제어한다. 그리고 소자에 부착되는 편광 필름을 이용하여 이 빛을 차단하거나 투과시킨다. 이러한 액정 배향을 구현하는 데 가장 보편적으로 사용

되는 러빙(rubbing)법으로, 배향막의 폴리머를 러빙 천을 이용하여 한 방향으로 정렬시켜 균일한 액정 배향을 구현하는 기술이다 [4]. 이 공정에 의해 배향막에는 마이크로 그루브(microgroove)가 형성되며, 이것을 통해 표면에 물리적 이방성이 발생된다. 결과적으로 이 표면의 이방성으로 인해 액정 분자들이 한 방향으로 정렬되게 된다. 현재 러빙법을 대체하며 배향막 표면에 물리 화학적 이방성을 발생시키기 위한 기술들이 연구되고 있으며, 대표적으로는 광 배향법 [5], 나노 임프린트 리소그래피 [6], 이온빔 공정 [7] 등이 있다.

배향 공정을 진행하기 위해서는 우선 기판 위에 배향막을 형성해야 하며, 이 과정에서 증착 및 박막 코팅 공정이 요구된다. 대표적인 박막 증착 방법으로는 물리적 기상증착방법(physical vapor deposition)과 화학적 기상증착방법(chemical vapor deposition) [8], 스퍼터링(sputtering) [9], 그리고 용액 공정(solution process) 등이 있다 [10]. 이 방법들 중 용액 공정은 타 공정 대비 낮은 비용과 온도가 요구되며, 쉽게 제어할 수 있다는 장점들을 가지고 있다. 그리고 이 공정을 사용할 경우 제작한 용액을 기판 위에 박막으로 제작하기 위해 코팅 공정이 필요하다. 연구 및 공정 분야에서 많이 도입되어 사용되고 있는 코팅 공정으로는 스핀 코팅(spin-coating) [11]과 딥 코팅(dip coating) [12], 그리고 브러쉬 코팅(brush coating) 등이 있다 [13]. 이 중 브러쉬 공정은 공정에서 사용되는 물질의 방향성 제어가 가능하며 저비용 공정이기 때문에 다양한 분야에서 사용할 수 있다.

본 논문에서는 이 용액 공정과 브러쉬 공정을 이용, 산화 비스무트 알루미늄(oxidized bismuth aluminum oxide, BiAlO) 박막을 기판 위에 형성한 뒤 액정 배향막으로 사용하였다. 기판 위 브러쉬 공정으로 박막이 제대로 형성되어 있는지 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 표면의 화학 분석을 실시하였다. 이렇게 제작한 배향막 위 액정 분자들의 배향 상태를 확인하기 위해서 편광 광학 현미경(polarized optical microscopy, POM)을 통해 편광판 사이 빛의 차단 상태를 확인하였다. 그리고 결정 회전법을 이용하여 액정 분자들이 형성하고 있는 프리틸트 각을 측정하였다. 또한 액정 분자들이 브러쉬 코팅을 한 박막 위에서 한쪽 방향으로 배향이 이루어지는 메커니즘을 분석하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용해 물리적 표면 분석을 진행하였다.

2. 실험 및 공정

브러쉬 공정을 이용한 BiAlO 박막을 제작하기 위해 용액 공정을 사용하였다. 비스무트와 알루미늄 전구체들을 2-메톡시에탄올에 녹인 뒤, 아세트산과 에탄올아민을 안정제로 추가하였다. 그리고 교반기 위에 용액을 안치하여 85°C, 420 rpm의 조건에서 2시간 동안 교반시키고 최소 하루 이상 에이징 과정을 거쳤다. 박막이 형성될 기판으로는 ITO가 코팅된 유리를 사용하였으며, 사용되기 전 아세톤과 메탄올, 탈이온수를 이용하여 세정하였다. 준비된 용액은 그림 1에 그려진 것처럼 브러쉬에 충분히 적셔진 뒤, 브러쉬 공정을 이용하여 준비한 기판 위에 코팅되었다 [그림 1(b)]. 코팅된 샘플들은 각각 80°C와 180°C, 280°C의 온도의 퍼니스 안에서 2시간 동안 소성되었으며, 이 샘플들을 배향막으로 이용하여 anti-parallel 액정 셀을 제작하였다. 60 μm의 셀 갭으로 제작된 액정 셀은 모세관 힘을 이용, 양의 액정(Merck; ne=1.5859, no=1.4872, and Δε=8.2)으로 채워졌으며, POM (BXP51, Olympus, Japan)과 결정 회전법(TBA 107, Autronic)을 이용하여 액정 배향 특성을 분석하였다. 브러쉬 공정과 소성 온도에 따른 박막의 차이와 액정 배향과의 관계성을 분석하기 위해 FE-SEM (S-4300SE, Hitachi)를 이용하여 박막 표면을 분석하였다. 분석의 정확성을 높이기 위해 각 소성 온도별 스핀 코팅으로 제작한 박막을 동시에 확인하였다. 그리고 이 박막은 30초 3,000 rpm의 조건으로 스핀 코팅되었다. 추가적으로 XPS (ES-CALAB 220i-XL, VG Scientific)를 이용하여 제작한 박막의 화학 구조를 확인하였다.

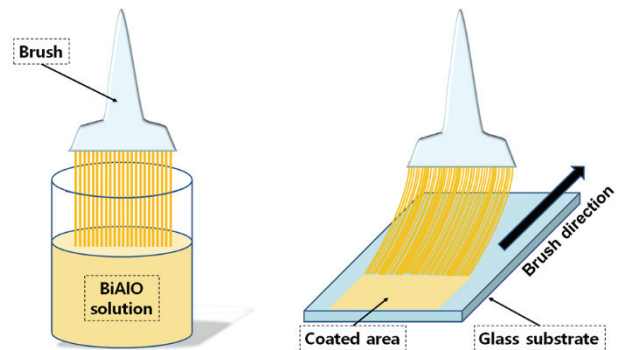


Fig. 1. Schematic of the brush coating process using BiAlO solution. The brush to be used was sufficiently moistened with the prepared BiAlO solution. Then, brushing in one direction created a coated area on the glass substrate.

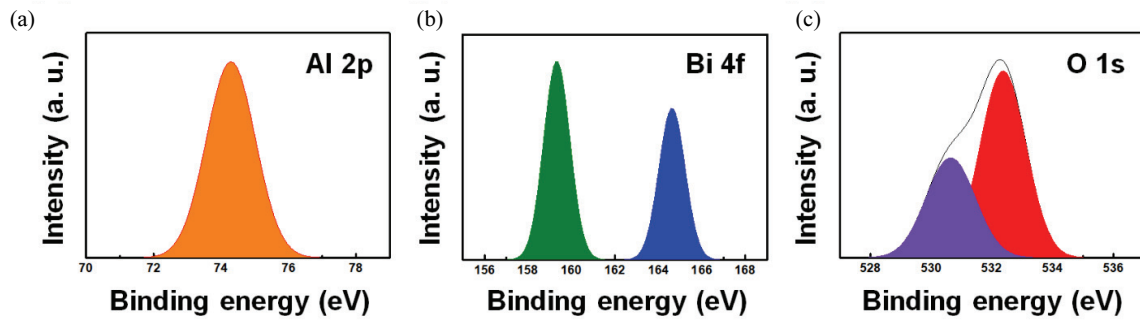


Fig. 2. XPS spectra of the Al 2p, Bi 4f, and O 1s core levels of the brush coated BiAlO thin film at annealing temperature of 280 °C.

3. 결과 및 고찰

액정 셀을 제작하기 이전에 기판 위에 BiAlO 박막이 제대로 형성되어 있는지를 확인하기 위해서 XPS 분석을 통해 박막의 화학 구조를 분석하였다. 그림 2는 280 °C 온도에서 소성된 브러쉬 코팅 BiAlO 박막의 Al 2p와 Bi 4f, O 1s 피크를 보여주고 있다. 먼저 Al 2p 스펙트럼을 확인해보면 [그림 2(a)], 피크가 74.29 eV의 결합 에너지(binding energy)에 위치해 있음을 확인할 수 있다. 이것은 알루미늄 원소가 박막에 고르게 분포되어 있으며 산화되어 있다는 것을 의미한다 [14]. 그림 2(b)는 Bi 4f 스펙트럼을 보여주고 있으며, 이것은 Bi 4f_{7/2}와 Bi 4f_{5/2}의 두 피크로 나눌 수 있다. 각각의 피크는 159.32 eV와 164.63 eV의 결합 에너지에 위치해 있으며, 이 결과 또한 박막에 고르게 분포된 비스무트 원소가 산화되어 있음을 의미한다 [15]. 마지막으로 O 1s 스펙트럼을 분석해 보면, 각각 530과 532 eV의 결합 에너지에 위치하는 세부 피크들로 나눌 수 있다 [그림 2(c)]. 각 결합 에너지는 순서대로 metal-oxide 결합과 산소 공공(oxygen vacancy)를 의미하며, 이것을 통해 표면에 산화막이 생성되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 결과를 종합했을 때, XPS 화학 분석을 통해 브러쉬 공정을 이용해 ITO 기판 위에 BiAlO 박막이 제대로 형성되었음을 확인하였다.

POM 분석을 이용하여 브러쉬 공정을 통해 제작한 박막을 이용한 셀의 액정 배향 특성을 그림 3과 같이 소성 온도별로 확인하였다. 80 °C의 소성온도에서는 POM 사진에서 불균일한 투과도와 함께 빛 샘 현상이 관측되었다 [그림 3(a)]. POM 분석에선 직교 배치된 ‘analyzer’와 ‘polarizer’가 액정 셀의 위 아래에 부착되며(그림 3의 ‘A’와 ‘P’), 셀을 통과하는 빛이 제대로 차단되는지를 확인하여 액정 배향 상태를 확인한다. 셀 내부의 액정이 한 방향으로 정렬되지

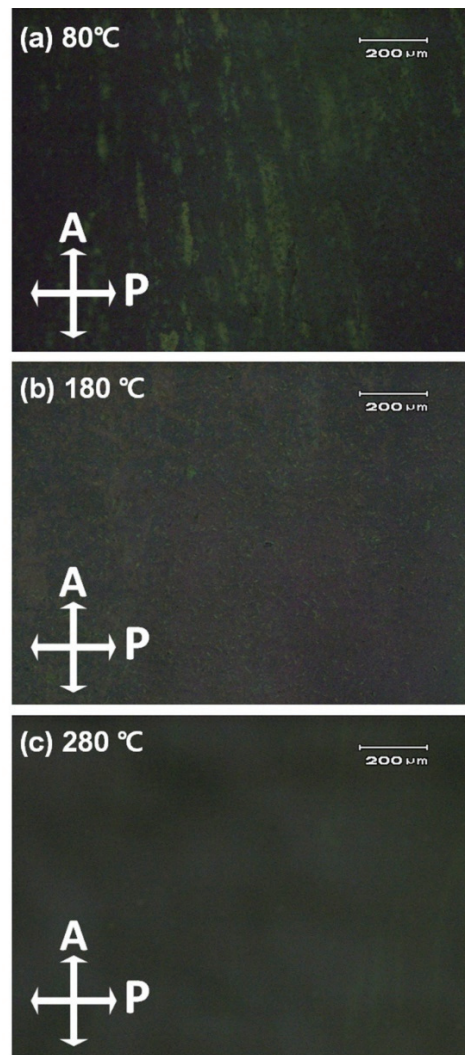


Fig. 3. POM images of the LC cells based on the brush coated BiAlO thin films at annealing temperature of (a) 80 °C, (b) 180 °C, and (c) 280 °C (‘A’ and ‘P’ in image indicates ‘analyzer’ and ‘polarizer’, respectively).

않은 경우 셀 내부를 통과하는 빛이 제어되지 못해 차단이 제대로 되지 못하며, 그림과 같은 불균일한 투과도와 빛샘 현상이 관측된다. 180°C의 소성 온도의 경우 80°C보다는 개선되었지만 [그림 3 (b)], 부분적으로 고르지 못한 투과도가 관측되었다. 반면에 가장 높은 280°C의 소성 온도에서는 전체적으로 균일한 투과도에 의한 검정 POM 사진이 관측되었다 [그림 3 (c)]. 이것은 이 소성 온도에서 셀 내부의 액정 분자들이 한 방향으로 고르게 배향되었다는 것을 의미한다. 균일한 액정 배향에 의해 셀 내부에 들어온 빛이 일정하게 제어되고, 부착된 편광판들에 의해 빛이 완벽히 차단되어 그림과 같은 검정 POM 사진이 얻어지게 된다. 결과적으로 브러쉬 공정으로 제작된 BiAlO 박막이 80°C와 180°C의 온도에서 소성되었을 때는 불균일한 액정 배향이 구현되며, 280°C에서 소성된 박막 위에선 액정이 균일하게 배향됨을 확인하였다.

액정의 배향 특성 분석에서 POM 분석과 더불어 중요하게 사용되는 것은 프리틸트 각 측정이다. 프리틸트 각은 액정 분자가 배향막과 이루고 있는 각도를 의미하며, 여기서는 결정 회전법을 이용하여 측정하였다. 챔버 안에 배치된 액정 셀은 +70°에서 -70°까지 회전하게 되며, 이 과정에서 HeNe 레이저가 이 셀을 통과하게 된다. 이때 셀을 통과하는 레이저의 투과도를 측정하며, 그것을 그래프로 표시한다. 그리고 입력된 수치에 기반한 시뮬레이션 그래프(파란색)와 측정 그래프(붉은색)를 비교하여 액정 셀이 가진 프리틸트 각을 측정한다. 그 결과 두 그래프의 일치도가 높을

수록 액정 셀이 균일하며 정확한 프리틸트 각을 가지고 있다는 것을 의미한다. 그림 4는 이 분석을 이용한 소성 온도별 프리틸트 각 측정 결과를 보여주고 있으며, 각각 80°C에선 평균 2.5899, 180°C에선 0.6143 그리고 280°C에선 0.1452의 프리틸트 각이 계산되었다. 또한 280°C의 그래프에서 가장 높은 일치도를 보였다. 이것은 280°C의 소성 온도에서 가장 균일한 액정 배향이 구현됐다는 것을 의미한다. 이러한 분석 결과를 통해 브러쉬 코팅된 BiAlO 박막을 280°C의 온도에서 소성하는 것이 액정 소자에 가장 적합하다는 것을 확인하였다.

이러한 균일한 액정 배향이 구현되는 메커니즘을 파악하기 위해서 각 소성 온도별로 표면의 물리적 구조 분석을 실행하였다. 또한 브러쉬 공정이 박막 표면에 미치는 영향을 확인하기 위해서 스핀 코팅된 박막과의 비교도 실시하였다. 그림 5에 스핀 코팅된 BiAlO 박막과 브러쉬 코팅된 박막의 FE-SEM 분석 결과를 소성 온도별로 나타내었다. 스핀 코팅된 박막의 경우 80°C를 제외한 온도에선 표면에서 눈에 띄는 특징이 확인되지 않았다. 이것은 박막이 파티클 없는 평평한 표면을 가지고 있다는 것을 의미한다. 스핀 코팅은 기판 위에 분포된 BiAlO 용액을 고속으로 회전시켜 박막을 형성시키며, 이 과정에서 발생하는 원심력으로 인하여 박막의 표면이 평평하게 된다. 그 결과 그림과 같은 분석 결과가 얻어진다. 80°C에서 소성된 스핀 코팅 박막의 경우 다른 온도보다 많은 파티클이 표면에서 관측되는데, 이것은 잔여 용제의 영향으로 판단된다. 용액 공정에서 사용된 2-메톡시에탄올의 끓는점은 124°C이기 때문에, 80°C의 소성 온도에서는 이 용제가 완전히 증발하지 못한다. 이러한 영향으로 불안정한 표면이 얻어지게 된다. 반면에 브러쉬 코팅의 경우 스핀 코팅과는 달리 매우 거친 표면을 보여주고 있다. 또한 표면에서 많은 파티클과 복합체가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 스핀 코팅과 같은 원심력이 아닌 브러쉬 공정에 의해 박막이 형성되었기 때문이며, 여기서도 80°C에선 잔여 용제의 영향으로 다른 소성 온도보다 불안정한 표면이 제작되었다. 앞선 분석에서 가장 균일한 액정 배향이 구현된 280°C 소성온도의 경우, 박막 표면의 파티클 집합체들이 브러쉬한 방향으로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 브러쉬를 이용하여 용액을 기판 위에 코팅할 경우, 브러쉬의 솔 사이로 입자들이 모이게 된다. 그리고 한쪽 방향으로 브러쉬 공정을 실시하게 되면 입자들이 한쪽 방향으로 모이게 되며, 높은 온도의 소성 온도에선 막의 안정성이 증가하고 조밀한 박막이 형성된다. 그 결과 그림과 같이 280°C 소성온도 박막 표면에서 한쪽 방향으로 정렬된 패턴이 발생하게 된다. 액정이 한 방향으로 균일하게 배향되기 위해서는 배향막의 물리적 이방성이

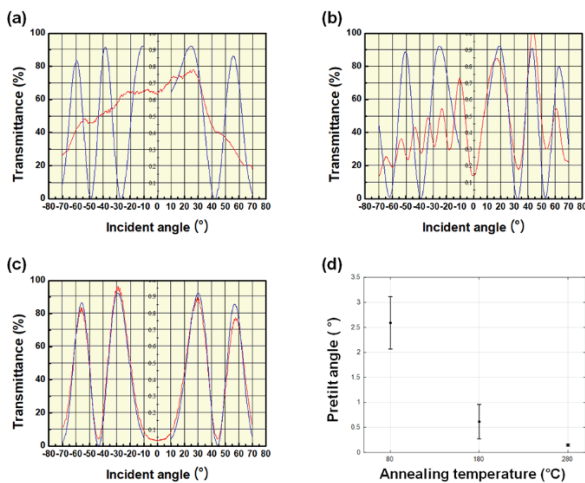


Fig. 4. Simulated pre-tilt angle of the LC cells based on the brush coated BiAlO thin films at annealing temperature of (a) 80°C, (b) 180°C, and (c) 280°C. (d) A comprehensive graph of measured pre-tilt angles as a function of annealing temperature.

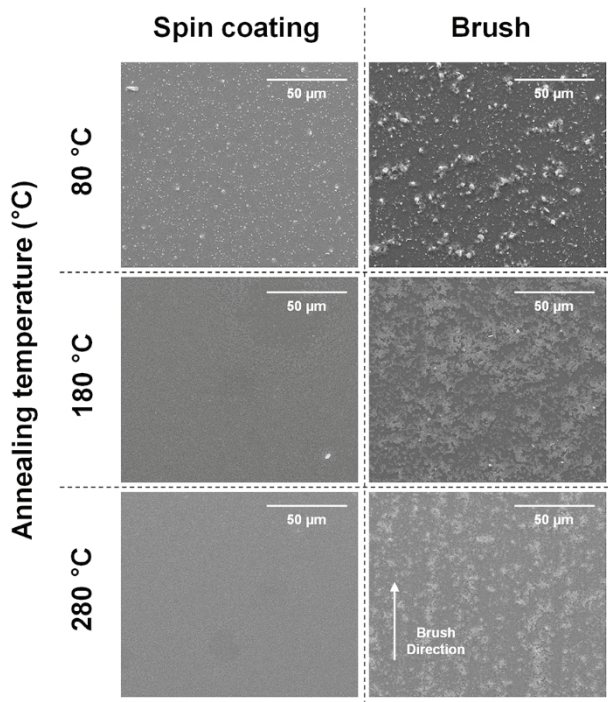


Fig. 5. FE-SEM images of the spin-coated and brush coated BiAlO film surface annealed at 80 °C, 180 °C, and 280 °C.

필요하며, microgroove와 같이 한쪽 방향으로 물리적으로 정렬된 구조를 통해서 이것을 구현할 수 있다 [16]. 스핀 코팅된 박막의 경우 평평한 표면에 의해 물리적 이방성이 발생하지 못하지만, 고온에서 소성된 브러쉬 코팅 박막은 한 방향으로 생성된 파티클 구조 때문에 물리적 이방성이 발생한다. 이러한 표면의 물리적인 특성으로 인해 POM과 프리틸트 각 측정에서 확인한 것처럼 280 °C 온도에서 소성된 브러쉬 코팅 박막 위에서 균일한 액정 배향이 구현되었다.

4. 결론

본 논문에선 BiAlO 박막을 브러쉬 공정을 이용해서 기판 위에 형성하고 그것을 액정의 배향막으로 이용하여 액정 배향 특성을 확인하였다. 먼저 XPS를 통한 박막의 화학 분석을 통해 Al 2p와 Bi 4f의 스펙트럼을 확인하였으며, 브러쉬 공정으로 박막이 기판 위에 제대로 형성되었음을 확인하였다. 그리고 각각의 온도에서 소성된 브러쉬 코팅 BiAlO 박막을 액정 배향막으로 사용하여 배향 특성을 분석하였다. 280 °C의 소성 온도에서 제작된 박막을 사용했

을 때 POM에서 검은색 사진이 얻어졌으며 동시에 결정 회전법을 통해 균일한 프리틸트 각이 발생함을 확인하였다. 이것을 통해 280 °C의 소성 온도에서 가장 균일한 액정 배향이 구현된다는 것을 판단하였으며, 액정 배향 메커니즘을 분석하기 위해 FE-SEM으로 소성 온도별로 스핀 코팅된 박막과 브러쉬 코팅된 박막의 표면을 분석하였다. 원심력에 의해 평평한 표면을 생성하는 스핀 코팅과 달리 브러쉬 코팅은 상대적으로 거친 표면을 생성하며, 브러쉬 공정으로 인해 표면 위 입자들이 한쪽 방향으로 정렬됨을 확인하였다. 또한 이 박막이 높은 온도에서 소성될수록 이 입자의 정렬이 뚜렷해진다는 것도 확인하였다. 이것을 통해 표면에 물리적 이방성이 발생하고, 액정 분자들이 한 방향으로 배향된다는 것을 판단할 수 있었다. 결과적으로 고온에서 소성된 브러쉬 코팅 BiAlO 박막이 액정 소자에 적합하다는 것을 알 수 있었다.

ORCID

Dai Hyun Kim

<https://orcid.org/0000-0002-5441-3834>

REFERENCES

- [1] J. C. Armas-Pérez, X. Li, J. A. Martínez-González, C. Smith, J. P. Hernández-Ortiz, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo, *Langmuir*, **33**, 12516 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02522>]
- [2] S. R. Thomas, P. Pattanasattayavong, and T. D. Anthopoulos, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6910 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS35402D>]
- [3] S. C. Lee, J. H. Lee, T. S. Oh, and Y. H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **75**, 481 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00201-5)]
- [4] J.Y.L. Ho, V. G. Chigrinov, and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 243506 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2748345>]
- [5] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, **351**, 49 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1038/351049a0>]
- [6] C. H. Chiu, H. L. Kuo, P. C. Chen, C. H. Wen, Y. C. Liu, and H.M.P. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073509 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2173222>]
- [7] 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>]
- [8] 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)]
- [9] 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>]
- [10] J. H. Lee, K. H. Ko, and B. O. Park, *J. Cryst. Growth*, **247**, 119 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01907-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01907-3)]
- [11] S. Schmidt, H. Motschmann, T. Hellweg, and R. von Klitzing, *Polymer*, **49**, 749 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.025>]
- [12] L. Li, P. Gao, M. Baumgarten, K. Müllen, N. Lu, H. Fuchs, and L. Chi, *Adv. Mater.*, **25**, 3419 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301138>]
- [13] C. Guo, X. Gao, F. J. Lin, Q. Wang, L. Meng, R. Bian, Y. Sun, L. Jiang, and H. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 39448 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15746>]
- [14] D. Li, L. Ruan, J. Sun, C. Wu, Z. Yan, J. Lin, and Q. Yan, *Nanotechnol. Rev.*, **9**, 876 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0062>]
- [15] H. C. Jeong, E. M. Kim, G. S. Heo, J. H. Lee, J. H. Won, D. H. Kim, D. W. Lee, J. M. Han, T. W. Kim, and D. S. Seo, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 043001 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab836a>]
- [16] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1683 (1972). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.1683>]