

# 액정분자 배향용 원스텝 브러시 코팅으로 유도된 이방성 TiSrYZrO 박막

오병윤\*

## Anisotropic TiSrYZrO Thin Films Induced by One-step Brush Coating for Liquid Crystal Molecular Orientation

Byeong-Yun Oh\*

**요약** 본 논문에서는 액정디스플레이 산업에서 러빙공정의 대안으로 브러시 모(brush hair)를 이용한 편리한 액정분자 정렬 방식을 제시합니다. 졸겔 공정을 이용해서 타이타늄 스트론튬 이트륨 지르코늄 산화물(TiSrYZrO) 용액을 제조하였고, 원스텝(one-step) 브러시 코팅 공정을 통해 TiSrYZrO 배향막 제조와 액정분자 배향을 통합하였다. 경화온도가 높아짐에 따라 액정 셀의 액정분자 정렬 상태가 향상되었고, 코팅 표면의 brush hair 움직임에 의한 전단 응력에 기인하는 물리적 표면 이방성 구조 형성으로 인해 균일한 액정분자 정렬을 유도하였다. 균일하고 균질한 액정분자 정렬은 편광 광학 현미경과 선경사 각 측정을 통해 확인하였다. X-선 광전자 분광법으로 열산화를 통해 금속산화물로 잘 형성된 TiSrYZrO 박막을 확인하였고, 우수한 광학 투명성이 있음을 검증하였다. 이러한 결과로부터 러빙공정의 대안으로 brush hair를 이용한 편리한 액정분자 정렬 방식이 실행 가능한 차세대 기술이 될 것이라고 기대된다.

**Abstract** In this paper, we present a convenient liquid crystal (LC) molecular alignment method using brush hairs as an alternative to the rubbing process in the LC display industry. Titanium strontium yttrium zirconium oxide (TiSrYZrO) solution was prepared using a sol-gel process, and the TiSrYZrO alignment film production and LC molecular alignment were integrated through a one-step brush coating process. As the curing temperature increased, the LC molecule alignment of the LC cell improved, and the formation of a physical surface anisotropic structure due to the shear stress caused by the movement of the brush hairs on the coating surface led to uniform alignment of the LC molecules. Uniform and homogeneous LC molecular alignment was confirmed through polarizing optical microscopy and pretilt angle measurement. Through thermal oxidation using X-ray photoelectron spectroscopy, the TiSrYZrO thin film well formed of metal oxide was confirmed and verified to have excellent optical transparency. From these results, it is expected that a convenient LC molecular alignment method using brush hairs as an alternative to the rubbing process will be a viable next-generation technology.

**Key Words** : Anisotropic, Brush Coating, LC Alignment Layer, Liquid Crystal Display, Rubbing Process, TiSrYZrO Thin Films

### 1. 서론

최근 액정디스플레이(LCD, liquid crystal display) 산업은 다양한 전자 장치에서 디스플레이 기술을 활용하는 중요한 산업이다. 이 산업은 텔레비

전, 컴퓨터 모니터, 태블릿, 스마트폰, 전자간판, 디지털시계 등 많은 제품에서 핵심 역할을 한다[1, 2]. LCD 산업은 오랜 기간 동안 전 세계 디스플레이 시장을 주도해 왔지만, 최근 몇 년간 유기발광다이오드

\*Corresponding Author : Research and Development Department, Cheomdanlab Inc. (ohnleeu@nate.com)

Received May 30, 2024

Revised June 11, 2024

Accepted June 17, 2024

(OLED, organic light emitting diode)와 같은 새로운 디스플레이 기술의 등장으로 경쟁이 심화하고 있다. 특히 고급 텔레비전과 스마트폰 시장에서 OLED가 더 선명한 색상과 얇은 디자인을 제공하여 LCD를 대체하고 있다[2]. 그러나 LCD는 여전히 저비용, 높은 내구성, 다양한 크기 등의 장점으로 많은 애플리케이션에서 널리 사용되고 있다. LCD 산업은 기술 혁신과 비용 절감을 통해 계속 발전할 것으로 예상되며, LCD 산업은 지속적인 혁신과 경쟁을 통해 발전하고 있다. 앞으로도 다양한 전자 기기에서 중요한 역할을 할 것이며 자동차 디스플레이, 가전제품, 산업용 디스플레이 등 새로운 응용 분야에서의 수요가 증가할 것으로 보인다.

LCD는 두 개의 편광판(polarizer) 사이에 액정분자 물질을 배치하여 작동한다. LCD 기술은 액정분자에 전기신호가 가해지면 액정분자가 회전하여 배열을 바꾸면서 빛의 경로를 변경하고, 빛의 투과를 조절하여 화면을 표시한다[2]. LCD에서는 액정분자를 일정 방향으로 정렬할 필요성이 있으며, 빛의 투과 특성을 좌우하는 정도는 액정분자의 방향에 따라서 결정된다. 액정분자의 방향을 일정하게 정렬하는 것을 배향이라고 하며, 액정분자의 배향 상태는 LCD 패널의 이미지 품질에 심대한 영향을 미친다. 액정분자를 일정 방향으로 배향하기 위해서는 액정분자가 가진 자력이 부족하기 때문에 인위적으로 액정배향력을 부여해야 한다. 이러한 공정을 러빙공정(rubbing process)이라하며 액정분자를 배향시키기 위한 배향막은 주로 폴리이미드(PI, polyimide)가 사용된다[2, 3]. 러빙포인 벨벳(velvet)을 이용하여 배향막 표면을 일정한 방향으로 기계적으로 문질러 주면 러빙 방향을 따라 PI 분자 사슬이 재배향하게 되며 이러한 배향막 분자 사슬의 방향성은 액정분자의 배향성을 부여하게 된다. 그러나 이 기술은 플러에 입혀진 러빙포를 기계적으로 누르며, 배향막 표면에 직접 접촉해 압력을 주어야 한다. 이에 따라 러빙포와 배향막의 먼지 생성, 표면 손상 등의 불량 발생 가능성이 높아 균일한 배향이 어려워 대안 공정이 연구되고 있다. 대안 공정은 주로 액정분자의 정렬을 자외선(ultraviolet) 또는 극자외선(extreme

ultraviolet)을 사용하여 PI 층을 선택적으로 노출해 액정분자를 정렬하는 방법[4], 고에너지 이온 빔을 사용하여 배향층 표면을 가공하여 액정분자의 배향을 유도하는 방법[5], 리소그래피(lithography)는 나노미터 크기의 패턴을 PI 층에 각인하여 액정분자를 정렬하는 방법[6], 표면에 나노미터 크기의 구조를 형성하여 액정분자가 자연스럽게 정렬되도록 유도하는 방법 등 비접촉 방식으로 수행하는 방법이 있다. 비접촉 방식은 액정분자의 정렬을 유도하여 공정 중 발생할 수 있는 오염 및 손상 문제를 줄이고, 더 높은 정밀도와 균일성을 제공하는 데 중점을 둔다. 각 기술은 특유의 장단점이 있으며, 응용 분야와 요구되는 디스플레이 성능에 따라 적절한 기술이 선택된다. 이러한 대안 공정들은 LCD 제조의 효율성을 높이고, 품질을 개선하는 데 기여하고 있다. 이 외에도 용액 공정이 있으며 스핀 코팅(spin coating), 블레이드 코팅(blade coating), 딥 코팅(dip coating), 브러시 코팅(brush coating)법이 포함된다[7-11]. 특히, 브러시 코팅법은 용액을 전단하고 입자를 성공적으로 배향시킴으로써 공정에 사용되는 액체 물질의 방향성 제어가 쉽다. 또한 이 접근법은 비용이 효율적이고, 다른 방법에 비해 저온 처리 특성을 가져 코팅된 표면에 이방성 마이크로/나노 구조를 형성하는 데 도움이 된다[11].

본 연구에서는 표면 코팅과 정렬 공정을 결합한 원스텝(one-step) 방식을 통해 배향막에 균일한 액정분자 정렬을 달성하기 위해 브러시 코팅을 채택했으며, 졸겔(sol-gel) 방법을 통해 광학적 특성이 우수한 액정분자 배향용 타이타늄 스트론튬 이트륨 지르코늄 산화물(TiSrYZrO)을 합성하고, 경화온도에 따라 금속산화물 박막 표면 변화를 관찰하였다. X-선 광전자 분광법을 이용해서 박막 표면의 화학양론적 구조를 조사하였고, 원자력 현미경을 통해서 물리적 구조를 확인하였다. 더불어 이방성 특성이 보이는 TiSrYZrO 금속산화물 박막을 이용해서 액정분자 배향용으로서 응용 가능성을 평가하기 위해 액정(LC) 셀을 제작해 광학적 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 TiSrYZrO 박막 제조 방법

TiSrYZrO 용액은 졸겔 공정을 통해 제조하였다. 타이타늄(IV) 옥사이드[Titanium(IV) oxide,  $\text{TiO}_2$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich], 스트론튬(II) 질산염 [Strontium(II) nitrate,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $99.995\%$ , Sigma-Aldrich], 이트륨(III) 질산염 헥사하이드레이트[Yttrium(III) nitrate hexahydrate,  $99.8\%$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich], 지르코늄(IV) 클로라이드[Zirconium(IV) chloride,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich]을 0.25mol 비율로 20ml의 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $99.8\%$ , Sigma-Aldrich)에 용해하였다. 용액을  $70^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 420rpm으로 교반한 후, 안정제로서 아세트산(Glacial acetic acid,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\geq 95 \sim \leq 100\%$ , Sigma-Aldrich)과 에탄올아민(Ethanolamine,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich)을 각각 한 방울씩 첨가하였다. 그 후 상온에서 1일 동안 에이징(aging)시켜 졸을 제조하였다. 인듐 주석 산화물(ITO, indium tin oxide)로 코팅된 유리 기판(Samsung Corning 1737:  $32 \times 22 \times 1.1\text{mm}^3$ , 면저항:  $10\Omega/\text{sq.}$ )을 아세톤, 이소프로필 알코올 및 탈이온수로 각각 10분 동안 초음파 세척한 후 질소( $\text{N}_2$ ) 가스로 건조시켰다. 제조된 용액은 충분히 적신 나일론 모 소재의 납작한 브러시(900A, ALPHA Co., Ltd.)를 사용하여 세척한 ITO 유리 기판에 코팅하였다. 그 후 코팅된 TiSrYZrO 박막을  $80^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $280^\circ\text{C}$ , 그리고  $380^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 동안 경화시켜 액정분자 배향막을 얻었다.

### 2.2 LC 셀 제작 방법

역평행(antiparallel) LC 셀은 TiSrYZrO 배향막이 코팅된 서로 마주 보는 두 개의 ITO 유리 기판 사이를  $60\mu\text{m}$  간격으로 조립하였다. 기판 내부에 양성(positive) LC(IAN-5000XX T14,  $\Delta n=0.111$ ,  $n_e=1.595$ ,  $n_o=1.484$ ,  $\Delta\epsilon=10.3$ , JNC Co., Ltd.)을 모세관 힘을 이용해서 주입한 후 테두리 부분을 실링해서 LC 셀을 제작하였다.

### 2.3 TiSrYZrO 박막 물성 및 액정분자 정렬 특성 평가

TiSrYZrO 박막 표면의 화학 구조 특성을 평가하기 위해 단색 Al X-선 소스(Al  $K\alpha$  라인:  $1486.6\text{eV}$ )를 사용하여 X-선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, K-alpha, Thermo Scientific) 분석을 수행하였다. 또한, 박막 표면의 형태학적 변형을 확인하기 위해 원자현미경(AFM, atomic force microscope, NX-10, Park Systems) 분석을 수행하였으며, 박막의 광학 투과율은  $250 \sim 850\text{nm}$  파장 범위에서 자외선-가시광선 분광 광도계(UV-Vis Spectrophotometer, V-650, JASCO Corporation)를 사용하여 측정하였다. 액정분자 배향 특성을 확인하기 위하여 편광 광학 현미경(POM, polarized optical microscopy, Olympus, Japan)을 이용하였고, 액정분자의 선경사 각(pretilt angle)은 결정 회전법(crystal rotation method, TBA 107, Autronic, Germany)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

다양한 온도에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막으로 antiparallel LC 셀을 조립하고 POM을 통해 LC의 배향 상태를 분석하였다. 균일한 액정분자의 배향 상태는 LCD 응용 분야에서 중요한 측면 중의 하나이며, POM을 통해서 관찰할 수 있습니다. 액정분자를 균일하게 배향하기 위해서는 LC 배향 방법이 매우 중요하며, 이는 배향막 표면 상태에 따라 LC 배향 특성에 영향을 미친다. 이미지에서는 'P'와 'A'는 각각 polarizer와 분석기(analyzer)를 의미하며, 서로  $90^\circ$ 로 교차하거나 동일 방향으로 배치하여 액정분자의 배향 상태를 관찰한다. Polarizer와 analyzer가  $90^\circ$  교차한 경우, 균일한 액정분자 배향 상태에서는 빛샘 현상이 나타나지 않으므로 전체적으로 균일한 검은색으로 보인다. 이에 반해, 균일한 액정분자 배향이 이루어지지 않으면 빛샘 현상이 부분적으로 점, 선, 또는 유성 줄무늬(oily streaks)가 보인다. Polarizer와 analyzer가 동일 방향일 경우, 빛이 투과하여 전체적으로 균일한 흰색으로 보이며, 빛샘 현상에서는 다양한

색상이 관찰된다.

그림 1은 80°C, 180°C, 280°C, 380°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막으로 조립된 antiparallel LC 셀의 액정분자 배향 상태를 보여주고 있다. 그림 1(a)에서 경화온도가 80°C와 180°C에서는 빛샘 현상이 관찰되었고, 280°C와 380°C에서는 빛샘 현상이 관찰되지 않았다. 경화온도가 280°C보다 낮은 배향막에서는 전체적으로 균일한 액정분자 배향 능력이 부족함을 알 수 있으며, 280°C보다 높은 경화 온도에서는 균일한 액정분자 배향 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 하지만, 경화온도가 380°C에서는 점 모양의 빛샘 현상이 있음을 그림 1(b)을 통해 알 수 있다.

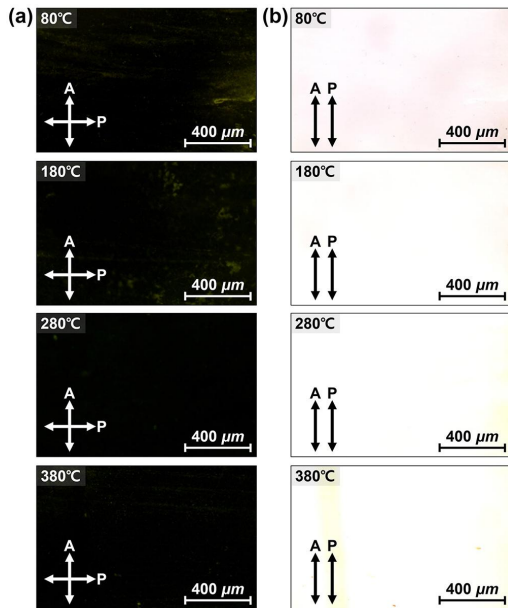


그림 1. 80°C, 180°C, 280°C, 380°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막으로 조립된 antiparallel LC 셀의 POM 이미지. (a) 편광판과 분석기가 교차, (b) 편광판과 분석기가 평행

Fig. 1. POM images of antiparallel LC cells assembled with brush-coated TiSrYZrO alignment films cured at 80°C, 180°C, 280°C, and 380°C. (a) Polarizer and analyzer are crossed, (b) Polarizer and analyzer are parallel

균일한 액정분자 배향을 위해서는 배향막의 물리적 이방성이 보장되어야 하는데, 이는 마이크로 그루브 (microgroove)와 같이 단일 방향으로 정렬된 구조를 사용하여 얻을 수 있다.

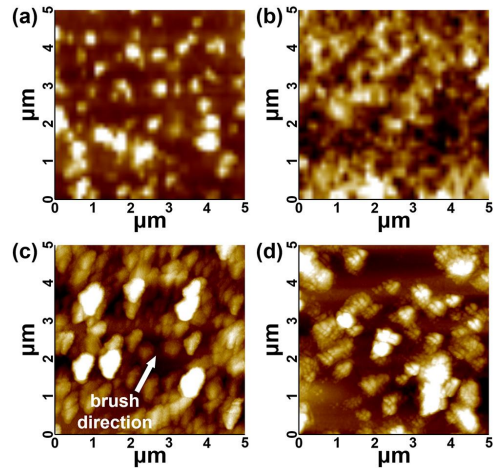


그림 2. 80°C, 180°C, 280°C, 380°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막의 AFM 표면 형태  
Fig. 2. AFM surface morphologies of brush-coated TiSrYZrO alignment films cured at 80°C, 180°C, 280°C, and 380°C

그림 2는 AFM 측정을 통해 경화 온도별 브러시 코팅된 TiSrYZrO 박막의 표면 형태 이미지를 보여준다. 80°C와 180°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 표면에는 무작위로 분포된 많은 입자와 복합체가 나타났다. 이는 잔류 용매로 인해 표면이 불안정하게 형성되어 액정분자 정렬에 적합하지 않다. 이에 반해 280°C에서 경화된 브러시 코팅 박막 표면은 브러시 코팅 방향(AFM 이미지의 흰색 화살표)과 동일한 단일 방향으로 정렬된 마이크로/나노 구조를 보여준다. 브러시 코팅 과정에서 브러시 모는 브러시 방향을 따라 표면에서 천천히 빠져나가며, 이는 증착된 벌크 용액에 되돌리는 힘을 유도한다. 이 힘은 경화 과정에서 TiSrYZrO 층의 졸 상태에 대한 전단 응력에 기여하며, 이는 용액을 박막으로 응고시킨다[11]. 즉, 경화 공정 후에 배향된 TiSrYZrO 마이크로/나노 구조가 형성된다. 380°C에서 경화된 브러시 코팅 박막 표면의 경

우, 높은 경화온도로 인해 높은 경화온도로 인해 미세한 입자들이 응집(agglomeration)되어 무작위(random)로 분포된 마이크로/나노 구조를 볼 수 있다. 이러한 결과가 그림 1에서 언급했듯이, 부분적으로 빛샘 현상을 유도한 것으로 볼 수 있다. 따라서 280°C에서 경화된 TiSrYZrO 박막이 균일한 액정분자 배향에 적합함을 알 수 있다.

LC 배향에 있어서 또 다른 중요한 특성은 pretilt angle이며, LC 셀 내부에 액정분자로 채워지면 분자는 이방성 방향을 따라 정렬된다. 이방성의 결과로 분자는 기판 표면에 대해 약간의 각도를 이루게 되며, 이 작은 기울기를 pretilt angle이라고 한다. LC 셀 내의 pretilt angle을 계산하기 위해 -70°에서 +70°까지의 횡 방향 회전 각도에 대한 투과율 곡선을 그림 3에 나타내었다. 그래프에서 파란색 선은 모의 곡선을 나타내고 빨간색 선은 LC 셀에서 측정된 실험 데이터이며 두 그래프가 일치할 경우 신뢰성 높은 pretilt angle을 산출할 수 있다[12, 13].

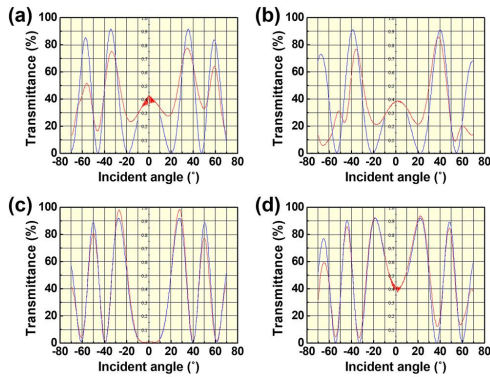


그림 3. (a) 80°C, (b) 180°C, (c) 280°C, (d) 380°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 위의 액정분자에 대한 결정 회전법으로 얻은 진동 투과율 그래프  
Fig. 3. Vibration transmittance graphs obtained by crystal rotation method for LC molecules on brush-coated TiSrYZrO alignment films cured at (a) 80°C, (b) 180°C, (c) 280°C, and (d) 380°C

80°C[그림 3(a)] 및 180°C[그림 3(b)]에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막을 기반으로 하는 LC 셀은 불규칙한 빨간색 선으로 표시되며 모의 곡선과

불일치율이 높다. 이는 상대적으로 낮은 온도에서 경화될 때 불안정하고 불균일한 액정분자 배향을 나타낸다. 그러나 280°C에서 경화된 브러시 코팅된 TiSrYZrO 배향막을 기반으로 한 LC 셀[그림 3(c)]은 측정된 곡선과 모의 곡선 사이의 높은 일치율을 보여 층의 안정적이고 균일한 액정분자 배향을 나타내며 이는 그림 1의 POM 이미지 분석 결과를 뒷받침한다. 280°C에서 경화된 LC 셀에서 계산된 액정분자의 pretilt angle은 0.006이었다. 따라서 280°C의 경화온도에서 브러시 코팅된 TiSrYZrO 배향막에 대해 균일하고 균질한 액정분자 배향을 달성할 수 있음이 입증되었다. 380°C에서 경화된 LC 셀[그림 3(d)]에서 pretilt angle이 0.007로 280°C LC 셀과 비슷한 수준이지만, 그래프 일치도에서 신뢰성이 조금 떨어진다.

극성 고정 강도(polar anchoring energy)는 방향 임계 전압 및 응답 시간과 같은 LC의 전기광학 특성에 영향을 미치기 때문에 LC 셀의 중요한 매개변수이다 [14]. 이 매개변수는 배향막과 액정분자 사이의 결합 강도를 측정하는 것이며, polar anchoring energy가 충분히 강하여 표면의 분자가 외부 힘에도 고정된 상태로 유지된다는 의미이다. 경화온도 변화에 따른 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 위의 액정분자에 대한 polar anchoring energy 특성을 그림 4에 나타내었다.

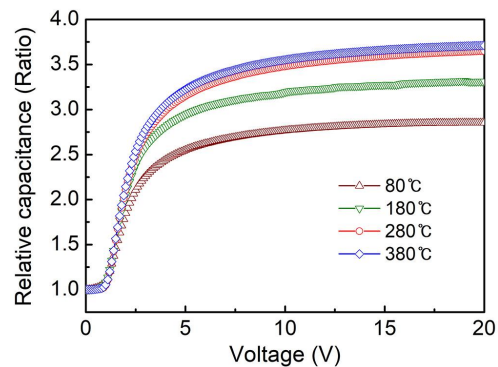


그림 4. 경화온도 변화에 따른 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 위의 액정분자에 대한 극성 앵커링 에너지 특성  
Fig. 4. Polar anchoring energy characteristics of LC molecules on brush-coated TiSrYZrO alignment films according to changes in curing temperature

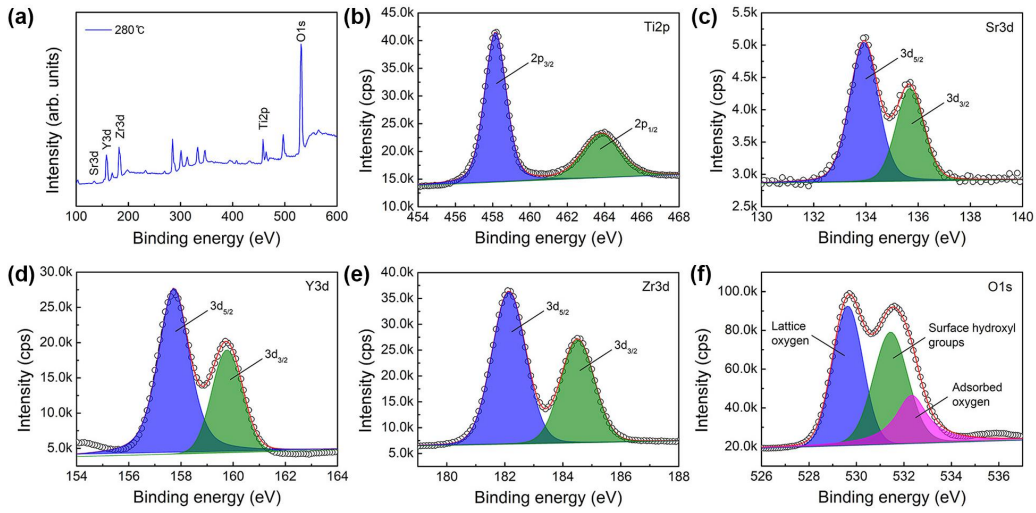


그림 5. 280°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 표면의 (a) XPS survey scan spectrum과 (b) Ti2p, (c) Sr3d, (d) Y3d, (e) Zr3d, (f) O1s 코어 레벨 그래프  
 Fig. 5. (a) XPS survey scan spectral and (b) Ti2p, (c) Sr3d, (d) Y3d, (e) Zr3d, and (f) O1s core level graphs of brush-coated TiSrYZrO alignment film surfaces cured at 280°C

경화온도가 증감함에 따라 polar anchoring energy 값은 증가하는 경향을 보였으며, 280°C 이후에는 증가폭이 크지 않지만, 280°C에서 경화된 배향막에 비해 조금 증가한 이유는 다소 불안정한 배향 상태를 보였음에도 불구하고, 미세한 입자의 높은 비표면적이 polar anchoring energy에 영향을 미쳤을 것으로 유추할 수 있다. 280°C에서 경화된 브러시 코팅된 TiSrYZrO 배향막은  $1.01 \times 10^{-3} \text{Jm}^{-2}$ 의 polar anchoring energy 값을 가지는 것을 확인하였으며, 기존에 사용된 PI 배향막이  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Jm}^{-2}$ 의 polar anchoring energy를 가지는 것을 고려하면 브러시 코팅된 TiSrYZrO 배향막의 경쟁력을 보여주는 결과이다[15]. 이러한 결과는 브러시 코팅된 TiSrYZrO 배향막으로 제작한 LC 셀이 매우 안정적이고 뛰어난 전기광학 특성을 가질 수 있음을 의미한다.

LCD의 배향막으로서 TiSrYZrO 물질이 금속산화물로 형성이 잘 되었는지를 확인하기 위해 XPS를 이용하여 TiSrYZrO 박막 표면의 화학적 상태를 분석하였다. 안정적인 박막은 LC 셀의 내구성과 밀접한 관계가 있으며, XPS를 통해 박막의 화학양론적 상태를 확인할 수 있다. 앞선 결과에서 우수한 결과를 보인

280°C에서 경화된 브러시 코팅 TiSrYZrO 배향막 표면의 화학적 조성을 분석하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)는 XPS survey scan spectrum을 보여주고 있으며, Ti2p, Sr3d, Y3d, Zr3d, O1s 피크가 관찰되었다. 이들은 유리 기판에 형성된 TiSrYZrO 박막의 주요 구성 요소이다. 보다 자세한 조사를 위해 박막의 Ti2p, Sr3d, Y3d, Zr3d, O1s의 코어 레벨 데이터를 살펴보고, 그림 5(b)~5(f)까지 결과를 보여주고 있다. 스핀-궤도 분할 (spin-orbital splitting)에 의해 Ti2p는  $Ti2p_{3/2}$ 와  $Ti2p_{1/2}$ 로 분해되며 결합에너지(binding energy)는 각각 458.3eV와 464.1eV이었다[16-18]. 즉, Ti 금속의 binding energy(453.8eV)로부터 4.5eV 화학적 천이(chemical shift)가 되었다.  $TiO_2$  금속산화물의 binding energy는 458.8eV이며, 금속과 비교하면 5.0eV의 binding energy가 증가한다. 따라서 binding energy 증가가 5.0eV에 미치지지는 못하지만, 산화가 되었다는 것을 알 수 있다. Sr3d는  $Sr3d_{5/2}$ 와  $Sr3d_{3/2}$ 로 분해되며, binding energy는 각각 134.1eV와 135.9eV이었다[17, 19]. Binding energy는 Sr 금속의 binding energy(134.3eV)보다

낮아졌지만 오차 범위 내에서 존재했으며  $\text{SrCO}_3$ (133.4eV)로 산화가 생성되어 binding energy가 낮아진 것으로 보인다[16]. Y3d는  $\text{Y}3d_{5/2}$ 와  $\text{Y}3d_{3/2}$ 로 분해되며, binding energy는 각각 157.9eV와 161.0eV이었다[20, 21]. Y 금속의 binding energy(155.9eV)로부터 2.0eV 화학적 천이가 일어났으며, 이는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  산화물의 binding energy(158.0eV)와 비슷한 수준이다. Zr3d는  $\text{Zr}3d_{5/2}$ 와  $\text{Zr}3d_{3/2}$ 로 분해되며, binding energy는 각각 182.3eV와 184.7eV이었다[22]. Zr 금속의 binding energy(178.9eV)로부터 3.4eV 화학적 천이가 일어났으며, 이는  $\text{ZrO}_3$  산화물의 binding energy(182.5eV)와 비슷한 수준이다. 결과적으로 금속이 산화되면서 금속일 때와 화학적 환경이 달라지면서, 유효 핵전하가 증가하기 때문에 binding energy가 증가하게 되는 것이다. 이로 인해 분자 내 전기음성도가 큰 원자가 전기음성도가 작은 원자의 전자 밀도를 감소시키고 binding energy 천이(shift)가 발생한다. O1s의 경우 반응하는 금속원자에 따라서 다양한 binding energy 위치에서 나타난다. 본 연구에서는 Ti, Sr, Y, Zr 4가지 금속과 복합적으로 반응하여 산화물을 형성하였다. O1s는 산소 격자(lattice oxygen), 표면 수산기 그룹(surface hydroxyl groups), 그리고 흡착 산소(adsorbed oxygen)에 할당된 529.8eV, 531.6eV, 532.5eV에서 세 개의 피크로 분해되었다[17, 18]. 부가적으로 경화온도가 증가하면, 열산화 효과에 의해 산소 격자의 피크가 증가하고, 상대적으로 표면 수산기 그룹과 흡착 산소가 줄어든다. 이것은 열 에너지에 의해 금속원자와 결합이 많아지는 것으로 볼 수 있으며, 즉 금속 산화 결합이 우수함을 나타낸다. XPS 분석 결과, 280°C에서 브러시 코팅 공정을 통해 경화시켜  $\text{TiSrYZrO}$  박막을 적절하게 형성되었고, 졸 겔법으로  $\text{TiSrYZrO}$  박막을 배향막으로 사용하기에 안정적인 산화막 상태를 얻었다고 볼 수 있다.

금속산화물 박막은 보통 넓은 밴드갭 에너지 (bandgap energy)를 가지고 있어 광학적 투과도가 높다. 디스플레이 소자에 적용되는 박막의 경우 높은 투과율을 요구되며, 앞서 XPS 측정 결과로부터  $\text{TiSrYZrO}$  박막이 금속산화물의 투과도가 높을 것으

로 기대된다. 그림 6은 280°C에서 경화된 브러시 코팅  $\text{TiSrYZrO}$  박막의 투과도 스펙트럼을 보여준다.

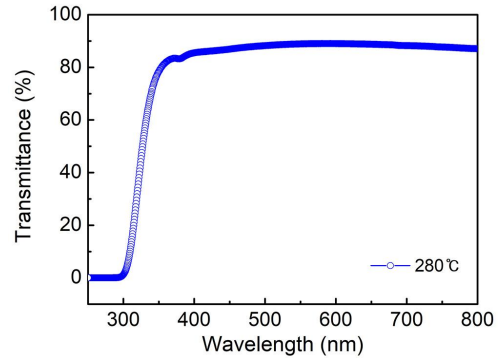


그림 6. 280°C에서 경화된 브러시 코팅  $\text{TiSrYZrO}$  박막의 250~800nm의 파장 범위에 대한 투과도 스펙트럼  
Fig. 6. Transmittance spectrum for a wavelength range of 250 to 800nm of the brush-coated  $\text{TiSrYZrO}$  thin film cured at 280°C

$\text{TiSrYZrO}$  박막은 가시광선 영역(파장 대역 380~780nm)에서 완만한 수평곡선을 나타내며, 평균 88.20%의 높은 투과도 보였다. 기존 LCD 배향막인 PI의 러빙 박막은 일반적으로 평균 투과도가 80~85%이므로[23], 브러시 코팅된  $\text{TiSrYZrO}$  박막이 배향막으로 사용하기에 부족함이 없음을 보여준다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 브러시 코팅 공정을 통해 박막을 간단하게 형성하고, 균일한 액정분자 배향을 위해 박막 표면 이방성 특성을 동시에 달성하는 기법을 제안하였다. 경화온도 변화에 따른 박막의 표면 상태를 관찰하였고, 금속산화물 박막의 표면 이방성 특성이 나타나는 온도 범위가 있음을 알 수 있었다. 이것은 브러시 코팅 공정에 의해서 손쉽게 유도되었다. LC 셀을 제작하여 광학적 특성을 확인한 결과 LC 배향막으로 가능성이 있음을 입증되었으며, 결과적으로 브러시 코팅 기술은 금속산화물을 LC 배향막으로 적용하는데 적합하며 원 스텝으로 박막 증착 및 배향에 대한 통합적인 접근법 측면에서 유용한 것을 확인하였다.

## REFERENCES

- [1] J. Jung, H. Park, H. Y. Jung, S. E. Jung, S. G. Kim, T. H. Kim, Y. J. Lim, B.-C. Ku, M. Kim, and S. H. Lee, "Recent progress in liquid crystal devices and materials of TFT-LCDs", *Journal of Information Display*, vol. 25, no. 1, pp. 121-142, 2024.
- [2] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, and S.-T. Wu, "Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives", *Light: Science & Applications*, vol. 7, pp. 17168, 2018.
- [3] I. Stoica, A. I. Barzic, and C. Hulubei, "The impact of rubbing fabric type on surface roughness and tribological properties of some semi-alicyclic polyimides evaluated from atomic force measurements", *Applied Surface Science*, vol. 268, pp. 442-449, 2013.
- [4] T. Seki, "New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers", *Polymer Journal*, vol. 46, pp. 751-768, 2014.
- [5] D. W. Lee, E. M. Kim, G. S. Heo, J. H. Lee, D. H. Kim, J. Y. Oh, J. I. Jang, S. J. Eom, H.-C. Jeong, and D.-S. Seo, "Uniformly aligned liquid crystal molecules on reformed poly(ethylene-co-vinyl acetate) layers driven by ion beam exposure", *Liquid Crystals*, vol. 49, no. 2, pp. 172-181, 2021.
- [6] P. Roy, R. Mukherjee, D. Bandyopadhyay, and P. S. G. Pattader, "Electrodynamic-contact-line-lithography with nematic liquid crystals for template-less E-writing of mesopatterns on soft surfaces", *Nanoscale*, vol. 11, pp. 16523-16533, 2019.
- [7] J.-A. Kim, S.-H. Choi, and H.-G. Park, "Effect of Spin Coating Speed on Characteristics of Polyimide Alignment Layer for Liquid Crystal Display", *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, vol. 35, no. 1, pp. 58-65, 2022.
- [8] J. Q. Carou, N.J. Mottram, S.K. Wilson, and B.R. Duffy, "A mathematical model for blade coating of a nematic liquid crystal blade coating", *Liquid Crystals*, vol. 34, no. 5, pp. 621-631, 2007.
- [9] B. Sivaranjini, R. Mangaiyarkarasi, V. Ganesh, and S. Umadevi, "Vertical Alignment of Liquid Crystals Over a Functionalized Flexible Substrate", *Scientific Reports*, vol. 8, pp. 8891, 2018.
- [10] D. W. Lee, E. M. Kim, G. S. Heo, D. H. Kim, J. Y. Oh, D.-H. Kim, Y. Liu, and D.-S. Seo, "A solution-derived bismuth aluminum gallium tin oxide film constructed by a brush coating method for spontaneous liquid crystal alignment", *Materials Advances*, vol. 3, pp. 6019-2037, 2022.
- [11] D. W. Lee, E. M. Kim, G. S. Heo, D. H. Kim, J. Y. Oh, D.-H. Kim, Y. Liu, and D.-S. Seo, "Oriented Yttrium Strontium Tin Oxide Micro/Nanostructures Induced by Brush Coating for Low-Voltage Liquid Crystal Systems", *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, pp. 6925-6934, 2022.
- [12] G. Baur, V. Wittwer, and D. W. Berreman, "Determination of the tilt angles at surfaces of substrates in liquid crystal cells", *Physics Letters A*, vol. 56, no. 2, pp. 142-144, 1976.
- [13] K. Shirota, M. Yaginuma, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, "Modified Crystal Rotation Method for Measuring High Pretilt Angle in Liquid Crystal Cells", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 9R, pp. 4905-4906, 1995.
- [14] R. Basu, "Enhancement of polar anchoring strength in a graphene-nematic suspension and its effect on nematic electro-optic switching", *Physical Review E*, vol. 96, pp. 012707, 2017.
- [15] J. S. Gwag, J. C. Kim, T.-H. Yoon, and S. J. Cho, "Effect of polyimide layer surfaces on pretilt angles and polar anchoring energy of liquid crystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 9, pp. 093502, 2006.
- [16] H. Hernández-Arriaga, E. López-Luna, E. Martínez-Guerra, M. M. Turrubiarres, A. G. Rodríguez, and M. A. Vidal, "Growth of HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanolaminates by atomic layer deposition and HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by atomic partial layer deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 121, pp. 064302, 2017.
- [17] D. Jiang, X. Sun, X. Wu, L. Shi, and F. Du, "Hydrothermal synthesis of single-crystal Cr-doped SrTiO<sub>3</sub> for efficient visible-light responsive photocatalytic hydrogen evolution", *Materials Research Express*, vol. 7, pp.



015047, 2020.

[18] T. Sureshkumar, S. Thiripuranthagan, S. M. K. Paskalis, S. Kumaravel, K. Kannan, and A. Devarajan, "Synthesis, characterization and photodegradation activity of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SrTiO<sub>3</sub> nanocomposites", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 356, pp. 425-439, 2018.

[19] P. Lu, X. Hu, Y. Li, M. Zhang, X. Liu, Y. He, F. Dong, M. Fu, and Z. Zhang, "One-step preparation of a novel SrCO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-composite and its application in selective adsorption of crystal violet", *RSC Advances*, vol. 8, pp. 6315-6325, 2018.

[20] T. Švarc, S. Stopić, Ž. Jelen, M. Zdravec, B. Friedrich, and R. Rudolf, "Synthesis of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite through USP and Lyophilisation for Possible Use as Coating", *Materials*, vol. 15, pp. 2586, 2022.

[21] S. Ji, I. Chang, Y. H. Lee, J. Park, J. Y. Paek, M. H. Lee, and S. W. Cha, "Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nanothin protective layer by atomic layer deposition", *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, pp. 48, 2013.

[22] Y. Duan, F. Sun, Y. Yang, P. Chen, D. Yang, Y. Duan, and X. Wang, "Thin-Film Barrier Performance of Zirconium Oxide Using the Low-Temperature Atomic Layer Deposition Method", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 3799-3804, 2014.

[23] 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, "Homeotropic alignment of liquid crystals on a nano-patterned polyimide surface using nanoimprint lithography", *Soft Matter*, vol. 7, no. 12, pp. 5610-5614, 2011.

---

## 저자약력

---

오 병 윤 (Byeong-Yun Oh)

[정회원]



- 2004년 2월 : 한서대학교 물리학 (공학사)
- 2006년 2월 : 연세대학교 금속공학(공학석사)
- 2011년 2월 : 연세대학교 전기전자공학(공학박사)
- 2015년 1월~2018년 4월 : (주) 제시테크 대표
- 2020년 6월~현재 : (주)첨단랩 전무이사

〈관심분야〉 액정디스플레이 액정 배향막, 박막트랜지스터 소자, 염료감응형 태양전지 모듈