

# 부의 유전율 이방성 액정과 시아노 혼합물 액정에서의 프리틸트각

논문  
12-5-14

## Pretilt Angle on Nematic Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy and CN Mixtures

서대식\*, 이승희\*, 권덕용\*\*, 한은주\*\*\*, 김재형\*\*\*\*

(Dae-Shik Seo\*, Seung-Hee Lee\*, Deok-Yong Kwon\*\*, Eun-Joo Hahn\*\*\*, Jae-Hyung Kim\*\*\*\*)

### Abstract

In this paper, we have investigated the control of high pretilt angle in nematic liquid crystals (NLCs) on rubbed polyimide (PI) surfaces. The pretilt angle of negative type NLC ( $\Delta\epsilon < 0$ ) is larger than that of the positive type NLC ( $\Delta\epsilon > 0$ ) on rubbed PI surface and this effect is more pronounced with side chane type of PI. We consider that the pretilt angle of NLC is increased due to increasing the steric interaction between perpendicular component of permittivity  $\epsilon_{\perp}$  of NLC and rubbed PI. Also, the pretilt angle increases with a small addition (15 wt%) of cyano (CN) content to super fluorinated NLCs on rubbed PI surface and then saturates with further addition.

**Key Words(중요용어)** : Nematic liquid crystal(네마틱액정), Polyimide(폴리이미드), Rubbing treatment(러빙처리), Pretilt angle(프리틸트각), Dielectric anisotropy(유전율이방성)

### 1. 서 론

오늘날 정보표시소자(Information display device)는 정보화와 관련하여 많은 발전을 이루고 있다. 그중에서도 휴대화가 가능, 저소비전력, 고화질 등의 장점을 지닌 액정디스플레이(Liquid Crystal Display : LCD)가 큰 기대를 모으고 있다. LCD에 있어서 기판표면에 액정분자를 일정한 방향으로 균일하게 배열시키는 액정배향기술은 LCD의 성능 향상을 위하여 매우 중요하다.

그리고 기판 표면위에 액정분자의 선 경사각을 나타내는 프리틸트각(pretilt angle)은 LCD의 결합 등을 방지하는데 중요한 역할을 하고 있다.

현재 액정배향기술로는 폴리이미드 표면을 형성

을 이용하여 기계적으로 문지르는 러빙처리법(Rubbing treatment)이 사용되고 있다. 러빙처리법을 이용한 네마틱 액정의 프리틸트각 제어기술에 관하여 여러 연구자들에 의하여 많은 연구보고가 이루어지고 있다<sup>1-6)</sup>. 본 연구그룹은 최근 러빙처리된 폴리이미드 표면에서 네마틱 액정의 굴절율 이방성( $\Delta n$ )과  $\pi$ - $\pi$ 상호작용이 프리틸트각의 발생에 미치는 영향에 관하여 보고하였다<sup>7)</sup>. 그리고 M. Nishikawa 등은 러빙처리된 가용성 폴리이미드 표면에서 유전율 이방성이 양인 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$  이 프리틸트각 발생에 크게 기여함을 보고하였다<sup>8)</sup>. 또한 폴리이미드 표면에서에서의 SHG(Second-Harmonic Generation) 발생을 이용한 면내의 액정분자 배열의 수가 프리틸트각의 발생에 기여한다는 것이 여러 연구자들에 의하여 보고되었다<sup>9, 10)</sup>. 그러나 아직 네마틱 액정의 CN 함유량이 프리틸트각 발생에 미치는 영향에 관하여 보고되지 않고 있다. 또한 러빙처리된 폴리이미드 표면에서 네마틱 액정의 유전율 이부 ( $\Delta\epsilon < 0$ ) 일 때 프리틸트각의 발생에 관하여도 아직 보고되지 않고 있다.

그래서 본 연구에서는 러빙처리된 폴리이미드 표면에서 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$  와 CN 함유량이 프리틸트각 발생에 미치는 영향에 관하여

\* : 송실대학교 전기공학과  
(서울시 동작구 상도 5동 1-1, FAX : 02-817-7961 E-mail : dsseo@elec.pwr.soongsil.ac.kr)

\*\* : 현대전자 TFT-LCD사업부

\*\*\* : 수원대학교 물리학과

\*\*\*\* : 인제대학교 물리학과

1999년 3월 10일 접수, 1999년 5월 1일 심사완료

검토하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 배향막으로 다음과 같은 3종류의 폴리머를 사용하였다.

PI-1 : SE-7492, for high pretilt(from Nissan Chemical Industries Co., Ltd.)

PI-2 : JALS-146-R34, for low pretilt(from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)

PI-3 : JALS-146-R37, for low pretilt(from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)

폴리머는 ITO(Indium-Tin-Oxide) 기판위에 스퀴코팅법을 이용하여 코팅하였다. 80℃에서 초기 10분 동안 소성하고 180~220℃에서 1시간 동안 소성하여 폴리이미드막을 제작하였다. 폴리이미드 표면은 러빙법을 이용하여 중간정도의 강도로 러빙처리하였다. 러빙강도에 대하여는 이전의 논문에서 논의하였다<sup>4, 5)</sup>. 프리틸트각의 측정을 위하여 러빙처리된 폴리이미드 표면을 샌드위치형으로 제작하였으며 두께는 약 60μm 정도로 제어하였다. 사용한 네마틱 액정의 물성특성을 표 1에 나타내었다. 프리틸트각은 설정회전법을 사용하여 실온에서 측정하였다.

표 1. 네마틱액정의 물성특성.  
Table 1. Physical properties of nematic liquid crystals.

NLCs	CN(%)	$\epsilon''$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$
LC-1	0	11.4	4.2	7.2
LC-2	5	11.7	4.4	7.3
LC-3	10	11.8	4.5	7.3
LC-4	15	11.6	4.4	7.2
LC-5	20	11.9	4.6	7.3
LC-6		3.7	7.6	-3.9
LC-7		9.6	3.4	6.2

## 3. 결과 및 고찰

그림 1에 3종류의 폴리이미드 표면에서의 네마틱 액정의 프리틸트각 발생에 대하여 나타내었다. PI-

1, PI-2 그리고 PI-3에서 네마틱 액정의 유전율 이방성이 부(-)인 ( $\Delta\epsilon < 0$ ) 경우가 정(+ )인 ( $\Delta\epsilon > 0$ ) 경우 보다 프리틸트각이 크게 발생하는 경향을 나타내었다. 이것은 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 이 현저하게 증가함에 따라 배체체적 상호작용이 증가함으로써 고 프리틸트각이 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 폴리이미드 표면과 네마틱 액정과 배체체적 상호작용이 프리틸트 발생에 기여함을 알 수 있다. 특히 PI-1에서 프리틸트의 차가 크게 발생하였으며 이것은 PI-1이 다른 PI-2 및 PI-3 보다 측쇄기가 길기 때문이다. 따라서, 측쇄기에 의한 배체체적 상호작용이 고 프리틸트각에 기여함을 알 수 있다. 그리고 러빙처리에 의하여 러빙방향으로 폴리머의 주쇄에 비대칭 삼각구조가 발생함으로써 균일한 배향이 실현되며 측쇄기의 기여에 의하여 고프리틸트가 발생하는 것으로 생각할 수 있다<sup>6)</sup>.

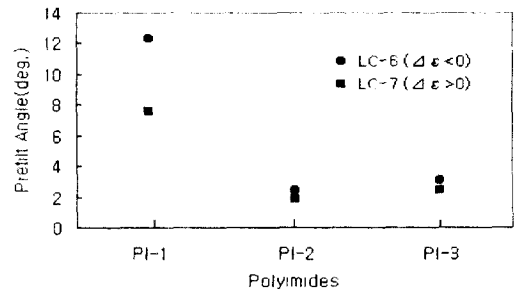


그림 1. 3종류의 러빙처리된 폴리이미드 표면에서 네마틱 액정의 프리틸트각 발생.

Fig. 1. Generation of pretilt angle in NLCs on three kinds of the rubbed PI surfaces.

그림 2에 러빙처리된 PI-1에서의 프리틸트각의 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 의 의존성을 나타내었다. 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 이 4.6까지는 프리틸트각은 거의 일정하였으나, 7.6에서 약 12° 발생하였다. 이것은 네마틱 액정의 유전율이 크면 프리틸트각이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. M. Nishikawa 등은 러빙처리된 가용성 폴리이미드 표면에서 유전율 이방성이 양인 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 이 증가함에 따라 프리틸트각이 선형관계로 증가하는 경향을 보고하였다<sup>8)</sup>. 하지만 일반적으로 유전율 이방성이 양인 액정의 경우  $\epsilon_{\perp}$  값

이 혼합물에 따라 크게 차이가 나지는 않지만 ((3) 이러한 결과와 본 연구와의 결과는 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 의 크기는 다르지만 경향은 잘 일치하였다. 일반적으로 음의 액정은 phenol 부분의 옆에 플로린 분자가 첨부되어 있다. 즉, 프리틸트의 발생에는 폴리머 표면과 액정분자와의 사이에 배체제적 상호작용과 전기쌍극자 상호작용이 크게 기여하는 것으로 생각 할 수 있다.

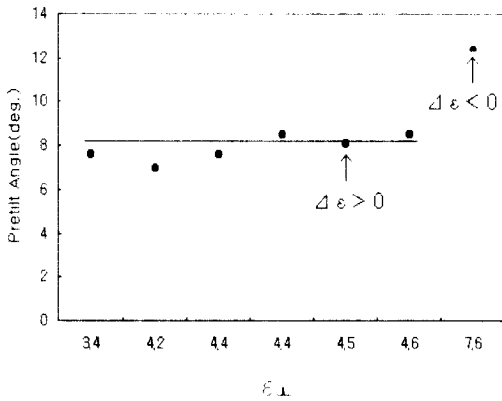


그림 2. 러빙처리된 PI-1에서 프리틸트각의 네마틱 액정의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$ 의존성.

Fig. 2. Dependence of the perpendicular component of permittivity  $\epsilon_{\perp}$  of NLCs on rubbed PI-1 surface.

러빙처리된 폴리이미드 (PI-1) 표면에서의 프리틸트각의 네마틱 액정의 CN 함유량의존성을 그림 3에 나타내었다. 표 1에서 보는 것처럼 CN 함유량이 20%까지 증가하여도  $\epsilon_{\perp}$ 나 유전율 이방성값은 플로린 혼합물과 거의 동일하다. 네마틱 액정의 CN 함유량이 증가할수록 배향각의 측쇄가 없어 지 프리틸트각을 주는 PI-3에서는 변화가 없으나 측쇄가 존재하는 PI-1에서는 프리틸트각이 1.5도 증가하다 15 wt%에서 포화되는 경향을 나타내었다. 이것은 CN 함유량이 증가할수록 면내의 액정분자 배열의 수가 기여함으로써 프리틸트각이 다소 증가하는 것으로 생각 할 수 있다. 이전의 연구 논문에서 M. Barmentlo 등은 SHG를 이용한 벌크와 폴리머 표면과의 액정배향에 관하여 보고하였다<sup>9)</sup>. 이 연구보고에 의하면, 5CB 액정분자의 면내의 액정분자 배열의 수가 프리틸트 발생에 기여한다고 설명하고 있다.

그리고 CN 함유량이 증가하면 전기쌍극자 상호작용이 증가하며 이것에 의하여 면내의 액정분자 배열의 수가 증가하는 것으로 생각 할 수 있다. 즉, 전기쌍극자 상호작용이 프리틸트각 발생에 크게 기여하는 것으로 생각 할 수 있다.

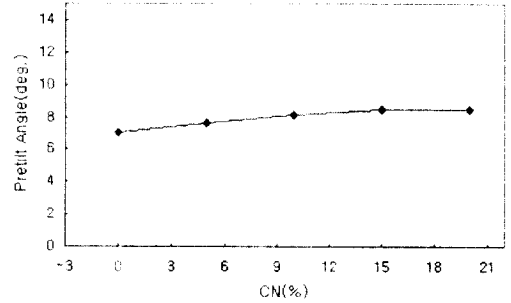


그림 3. 러빙처리된 폴리이미드 (PI-1) 표면에서 프리틸트 각의 네마틱 액정의 CN 함유량의존성.

Fig. 3. Dependence of the CN content of the pretilt angle on rubbed PI-1 surface.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 부의 유전율 이방성과 시아노 혼합물 액정에서의 프리틸트각 제어에 대하여 검토하였다. 러빙처리된 폴리이미드 표면에서 정(+)의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정 보다 부(-)의 유전율 이방성을 가진 네마틱 액정쪽이 큰 프리틸트각을 나타내었다. 이것은 네마틱 액정의 수직방향의 유전율이 현저하게 증가함에 따라 배체제적 상호작용이 크게 증가함으로써 고 프리틸트각이 발생하는 것으로 생각 할 수 있다. 즉, 폴리이미드 표면과 네마틱 액정과 배체제적 상호작용이 프리틸트 발생에 기여함을 알 수 있다. 그리고 네마틱 액정에 CN 함유량이 증가할수록 프리틸트각이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 CN 함유량이 증가함에 따라 전기쌍극자 효과가 증가하는 것으로 생각 할 수 있다. 결론적으로 CN 함유량이 증가함에 따라 전기쌍극자 상호작용이 증가함으로써 프리틸트각이 증가하는 것으로 생각 할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 및 과학기술부에서 시행한 국가선도기술개발사업(G7사업)의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다

### 참고 문헌

1. T. Sugiyama, S. Kuniyasu, D.-S. Seo, H. Fukuro, and S. Kobayashi, "A simple model for pretilted nematic liquid crystal medium and its torsional surface coupling strength", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 29, pp. 2045-2051, 1990.
2. J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, "The mechanism of polymer alignment of liquid-crystal material", *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, pp. 4100-4108, 1987.
3. D.-S. Seo and B.-H. Lee, "Investigation of anisotropic dispersion force effects for liquid crystal alignment on unidirectionally rubbed polystyrene surface", *Journal of Electrical and Electronic Materials*, Vol. 3, pp. 38-43, 1997.
4. D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, "Generation of pretilt angle in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques : effect of rubbing", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 213, pp. 223-228, 1992.
5. 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, pp. 2392-2394, 1992.
6. D.-S. Seo, N. Yoshida, S. Kobayashi, M. Nishikawa, and Y. Yabe, "Effects of conjugation of mesogenic core of nematic liquid crystals for polar anchoring energy and surface order parameter on rubbed polyimide films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. L1174-L1177, 1994.
7. D.-S. Seo, S. Kobayashi, M. Nishikawa, and Y. Yabe, "Effects of the crystallinity of orientation film and mesogenic core of liquid crystals for pretilt angle generation on rubbed polyimide surfaces", *Liquid Crystals*, Vol. 19, pp. 289-292, 1995.
8. M. Nishikawa, K. Sano, T. Miyamoto, Y. Yokoyama, N. Bessho, D.-S. Seo, Y. Imura, and S. Kobayashi, "Pretilt angle of nematic liquid crystals on organic solvent soluble polyimide", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 259, pp. 47-53, 1995.
9. M. Barmiento, R. W. J. Hollering and N. A. J. M. Van aerle, "Correlations between surface and bulk liquid crystal alignment observed with optical second-harmonic generation", *Liquid Crystals*, Vol. 14, pp. 475-481, 1993.
10. B. O. Myrvold and K. Kondo, "A population distribution model for the alignment of nematic liquid crystals", *Liquid Crystals*, Vol. 17, pp. 437-455, 1994.