

수직배향 액정디스플레이의 시야각 향상을 위한 광대역 보상필름 개발

최유진** · 임영진* · 정광운** · 이승희***,†

*전북대학교 BIN 융합공학과, **전북대학교 고분자·나노공학과
(2011년 1월 28일 접수, 2011년 2월 21일 수정, 2011년 3월 6일 채택)

Development of Wide-Band Compensation Film to Improve Viewing Angle of Vertical Alignment Liquid Crystal Display

Yu Jin Choi**, Young Jin Lim*, Kwang-Un Jeong**, and Seung Hee Lee***,†

*Department of BIN Fusion Technology,

**Department of Polymer · Nano Science and Engineering,

Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received January 28, 2011; Revised February 21, 2011; Accepted March 6, 2011)

초록: 수직배향 액정디스플레이의 시야각 향상을 위한 광대역 보상필름을 개발하였다. 상용화된 수직배향 액정디스플레이는 측면 시야각을 보상하는 위상차 필름을 필요로 한다. 일반적으로 triacetylcellulose (TAC)에 광학첨가제를 첨가한 후 제막연신을 통하여 수직배향 액정디스플레이용 위상차 필름을 제작하는데, 첨가되는 광학첨가제의 화학구조에 따라 필름의 위상차와 과장분산 특성이 달라진다. 본 연구에서는 첨가제에 따른 분극률 이방성을 양자역학적으로 계산하고 선택된 중심 이성질체에 사이드 그룹을 치환시켜 과장별 분극률 이방성을 또한 계산하였다. 특히, 치환기가 methoxy와 propionate인 경우에 치환위치와 숫자에 따른 과장별 분극률 이방성을 비교하였다. 2개의 propionate 그룹이 meta 위치에 있을 경우가 과장분산 특성이 가장 완만한 것을 양자역학적 계산을 통하여 예측하였으며 이를 실험을 통해 증명하였다. 과장분산 특성이 완만하다는 것은 LCD 시야각 특성이 광원의 과장에 따라 덜 변한다는 의미이며, 현재 수준보다 우수한 화질을 구현할 수 있다.

Abstract: To expand the viewing angle of vertical alignment liquid crystal display (VA-LCD), a wide-band compensation film has been newly developed. VA-LCD needs a retardation film with improved oblique viewing property. The retardation film for VA-LCD has been fabricated by solvent casting and subsequent drawing triacetylcellulose (TAC) containing optical additives. Here, optical birefringence and wavelength dispersion of the retardation film strongly depend on the chemical structures of optical additives. Utilizing quantum mechanical computation, the polarizing anisotropy of retardation film was calculated with respect to additives. It is also realized that the wavelength dispersion of polarizing anisotropy depends on the type and location of substituent to the selected main isomer. When two propionates are substituted to the meta position of the selected main isomer, the wavelength dispersion of polarizing anisotropy shows the most gentle slope, which is well matched with the experimental results. The most gentle slope of wavelength dispersion means that the viewing angle characteristics of LCD are less influenced according to the wavelength of light source of LCD, and it's possible to make better image quality than the present level.

Keywords: wide-band, additives, polarizability, wavelength dispersion.

서론

최근 액정디스플레이는 소형 휴대폰에서 대형 텔레비전까지 다양하게 적용되고 있다. 대면적 텔레비전의 경우 크게 수직배향 액정디스플레이(vertical alignment liquid crystal display: VA-LCD)와 수평배향 LCD가 적용되고 있다. VA-LCD는 러빙(rubbing) 공정을 하지 않아 제조비용이 적게 들고, 빠른 응답속도와 높은 콘트라스트(contrast)

의 장점으로 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 하지만 VA-LCD는 초기 액정 방향자가 수직으로 서있기 때문에 정면에서는 완벽한 어둡상태를 보이지만 편광관 축과 벗어난 측면 시야각 방향에서는 어둡상태에서의 빛샘이 크게 발생한다. VA-LCD의 경우 이러한 측면 시야각을 보상하기 위해 위상차 필름이 반드시 필요하고 많은 종류의 필름들이 사용되었다.⁴⁻⁶ 현재 상용화되어 있는 VA-LCD용 위상차 필름은 cellulose acetate propionate (CAP), cycloolefin polymer (COP), 광학첨가제가 함유된 triacetatecellulose (TAC) 등을 연신하여 만든다.⁷ 특히, 광학첨가제가 함유된 TAC 필름은 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 잘 붙고 취급성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: lsh1@chonbuk.ac.kr

이 CAP, COP보다 우수하다. 하지만 어떤 광학첨가제를 섞느냐에 따라서 시야각 방향에서 위상차 필름의 파장분산 특성이 결정되기 때문에 광학첨가제의 화학구조와 분극률 이방성의 관계를 이해할 때 필름의 파장분산 특성을 개선할 수 있다. 따라서, 특정 화학 구조를 가진 분자의 분극률 이방성을 양자역학적 계산을 통해 예측하는 연구가 과거에 진행되었고, 한 분자의 광학적 위상차를 발현시키는 분자수준의 물성은 기본적으로 각 분자의 분극률 및 분극률 이방성로부터 도출될 수 있다.⁸ 분극률은 외부의 전기장에 의해 분자 내 극성이 분리되는 정도를 말하며, 이는 분자의 구조, 분자내 전자의 분포 및 분자제도함수의 성격과 관련된다. 또한 분극률 이방성은 분자 구조의 비대칭성으로 인한 분극률의 방향성에 기인하는 것으로서, 각 분자의 3차원적 구조상에서의 분극률 발생요소로부터 기인한다.⁹ 기본적으로 분극률 및 분극률 이방성은 구조 및 전자 분포에 기인하게 되므로, 분자내 각 구성요소들을 분리하여 고려할 때 대략의 정성적인 예상은 가능한 것으로 여겨지고 있다. 그러나 정량적이고 정확한 예측은 그 근본적인 원인요소에 대한 분석이 필요하게 되며, 특히 구조 및 전자분포에 대한 새로운 물질개발 단계에서의 예측은 양자역학적 기술을 필요로 하게 된다.¹⁰

본 연구에서는 첨가제 분자들의 종류에 따른 역학적 계산을 통하여 광학적 위상차에 영향을 미치게 되는 분극률 및 분극률 이방성에 대한 정량적 경향성을 예측하고, 이를 통하여 광학적 특성이 향상될 수 있는 요소 및 새롭게 설계된 첨가제 분자를 선택하여 필름을 제작하였다.

시뮬레이션

분극률 이방성 계산. 본 연구에서는 구조 이성질체의 검색을 위해 Materials Studio 5(Accelrys Inc.)를 주로 사용하였으며, 양자역학적 구조 및 분극률 이방성 계산을 위해서 Gaussian09(Gaussian Inc.)를 사용하였다. 계산된 결과의 시각화 및 부가적인 계산(예: 대각선화)을 위해 보유중인 다양한 visualization/mathematical Package들을 사용하였다.¹¹ 계산방법으로는 전자밀도함수론에서 유기분자에 일반적으로 많이 적용되고 있는 B3LYP 및 PBE1PBE 혼성법을 비교하였다.¹² 비교대상 물질로는 Figure 1에서 보여주는 것과 같이 oxadiazole계의 분자를 선택하였다. 본 논문에서는 Figure 1을 이용하여 계산된 각 방법에 의한 계산 결과들을 비교하였다.

Figure 2는 계산되어진 oxadiazole계 분자에 대해 서로 다른 방법으로 계산되었을 때의 전자에너지(electronic energy)를 나타내고 있다. Figure 2는 가장 낮은 에너지값 결과를 보였던 PBE1PBE/6-311++G(3df, 2p)의 에너지값을 기준으로 상대적인 에너지로 나타내었다. 종합적인 결과로서 상대적 값의 차이 및 계산 비용을 고려할 때, PBE1PBE와 B3LYP간의 경향성 및 정밀도 차이는 크지 않았으므로, 본 연구에서는 구조결정은 B3LYP/6-31+G(d)을 사용하여 수행하였다.¹³ 이상에서 확립한 분극률 이방성 계산방법을 바탕으로 하여 유효한 광학첨가제 기본 구조를 선택하고 이에 대한 분극률 이방성을 계산하였다.

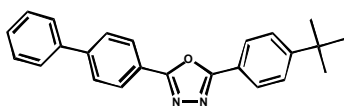


Figure 1. Oxadiazole molecule which was used to decide quantum mechanical computation method.

결과적으로 electron-delocalizable core fragment를 중심으로 phenyl기를 양쪽에 가지며 이들이 carbonate linker로 연결되어 있는 분자구조를 선택하였다. 선택된 기본 구조는 biphenyl-4,4'-diyl bis(2,4,5-trimethoxybenzoate) (A1)으로 Figure 3에 나타내었다. A1 구조를 선택한 이유는 자유전자밀도가 커서 분극률 이방성이 크게 나올 수 있는 phenyl기를 양쪽에 가지며 이들이 carbonate linker로 연결되어 있는 분자구조라서 광학적 이방성이 크게 나와 위상차 첨가제로 사용하기 용이하기 때문이다.

A1 구조에서 중심 구조인 biphenyl은 입체 장애로 인해 평면에서 벗어난 형태를 가지게 된다. 이에 따라 이후에 결합된 두 benzoate기의 배향에 따라 서로 조금씩 다른 입체구조 이성질체를 가지게 된다. 따라서 이들에 대한 구조 최적화를 수행하였으며 이들을 입체적으로 분석한 결과 Figure 4에 나타난 것과 같이 4가지 구조(BBaa, BBbb, BAab, BAba)에 대해 두 benzoate의 para-위치에 각각 한 개씩 총 두 개의 methoxy기를 도입하여 이때의 구조 및 분극률 이방성을 확인

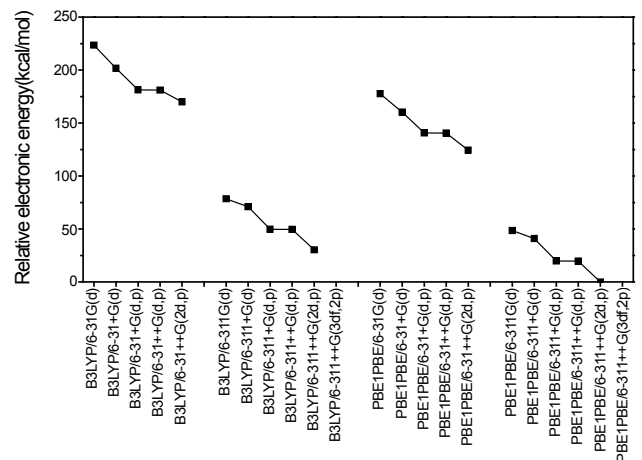
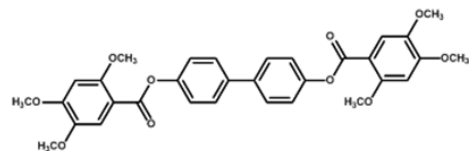


Figure 2. Relative energy according to basis function.



A1

Figure 3. Selected molecular structure with biphenyl core fragment.

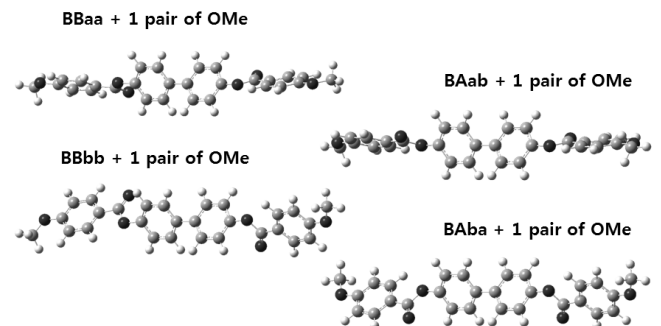


Figure 4. A1 isomer structure that was substituted with one pair of methoxy group: red ball-carbonyl group.

하고자 하였다. BBaa, BBbb, BAab, 그리고 BAba 구조의 구분은 양 benzoate 그룹 내의 carbonyl기의 방향에 따라 구분되었다. 이때 대문자 B는 carbonyl이 평면 뒤쪽에 위치할 경우를 나타내며, 대문자 A는 carbonyl이 평면 앞쪽에 위치할 경우를 나타낸다. 또한 소문자는 carbonyl기가 biphenyl 그룹의 torsional plane 내의 대칭성에 따라 기호화하였다.

Figure 5는 Figure 4에서 보여주는 A1의 4가지 이성질체에 대해 para-methoxy 그룹 한 쌍이 치환된 구조에 대해 분극률 및 분극률 이방성, 그리고 이들의 파장의존성을 계산하여 각 중심 구조의 변화에 따른 양상을 보여 주고 있다. Figure 5에서 보듯이 두께 방향 위상차(R_{th})가 면방향 위상차(R_o)보다 core fragment의 구조이성질체 영향을 더 많이 받음을 알 수 있다. 따라서, 구조이성질체 영향을 덜 받는 R_o 에 주목하여 side chain 종류 및 수가 파장의존성에 미치는 영향을 알아보았다. 여기에서, R_o 와 R_{th} 는 다음과 같은 단계를 거쳐 도출할 수 있다. 먼저 예측 대상의 구조에 대한 계산을 통해 3차원적 구조 균을 검색하였다.¹⁴ 특히 복잡한 분자에 대해서는 가능한 구조이성질체가 많이 존재하므로 이를 반실험적 접근(semi-empirical approach) 등을 통하여

시작 후보군을 설정하였다. 이 후보군으로부터 양자역학적 계산을 통하여 열역학적으로 안정한 구조들을 찾아내고, 이들 구조에 대하여 가장 안정한 구조를 선택하였다. 결정된 구조로부터 추가적인 양자역학적 계산을 통하여 분극률 값을 도출하였다.

이론적으로 분극률 이방성은 x, y, z 방향에 대한 3×3 행렬의 텐서로서 표현되는데,¹⁵ 이를 대각선화하여 분극률 텐서(α_{xx} , α_{yy} , α_{zz})를 얻게 된다. 분극률 텐서로부터 평면형($\Delta\alpha_o$) 및 막대형($\Delta\alpha_{th}$)의 분극률 이방성을 다음과 같은 식을 통하여 도출하였다.

$$\Delta\alpha_o = \alpha_{xx} - \alpha_{yy} \tag{1}$$

$$\Delta\alpha_{th} = (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2 - \alpha_{zz} \tag{2}$$

분극률은 필름의 굴절률에 영향을 주며, 결국 R_o 와 R_{th} 에 영향을 준다. 따라서, 식 (1)과 (2)로부터 굴절률은 Lorentz-Lorentz 식을 이용하여 (3), (4), (5)와 같이 도출될 수 있다.

$$(n_{xx}^2 + 1)/(n_{xx}^2 + 2) = 4\pi \cdot N \cdot \alpha_{xx}/3 \tag{3}$$

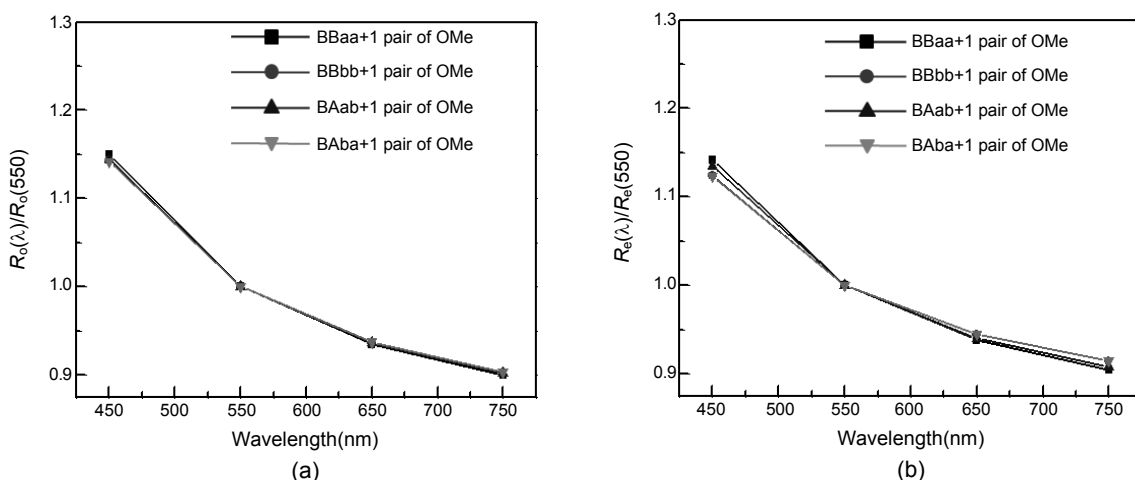


Figure 5. Wavelength dispersion of (a) R_o ; (b) R_{th} according to A1 isomer structure that was substituted with a pair of methoxy group.

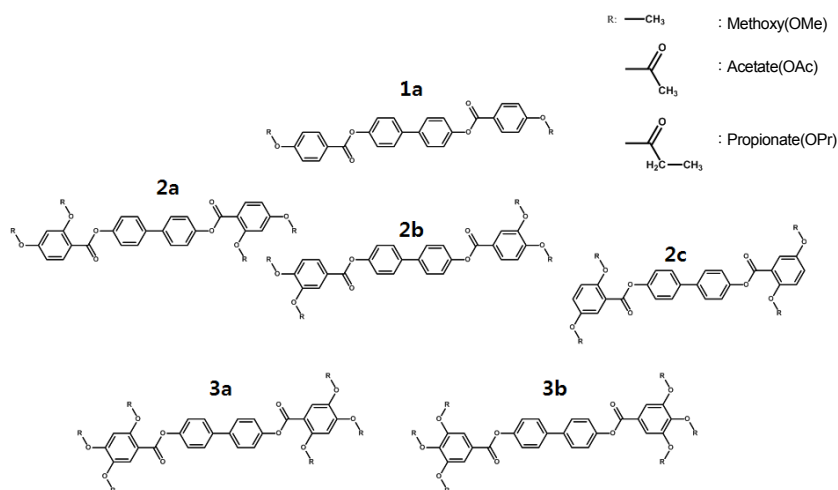


Figure 6. A1 isomer structures containing n pairs of side group: 1 substitution group: 3-R(1a), 2 groups: 3,5-R(2a)/2,3-R(2b)/2,5-R(2c), 3 groups: 2,3,5-R (3a)/2,3,4-R(3b).

$$(n_{yy}^2 + 1)/(n_{yy}^2 + 2) = 4\pi \cdot N \cdot \alpha_{yy}/3 \tag{4}$$

$$(n_{zz}^2 + 1)/(n_{zz}^2 + 2) = 4\pi \cdot N \cdot \alpha_{zz}/3 \tag{5}$$

결과적으로 굴절률과 리타레이션과의 상관관계는 식 (6), (7)과 같다.

$$R_o = (n_{xx} - n_{yy}) \times d \tag{6}$$

$$R_{th} = \{n_{zz} - (n_{xx} + n_{yy})/2\} \times d \tag{7}$$

실제 분자의 묘사시에는 x, y, z 방향에 대해 회전 임의성이 존재하게 되므로 가장 큰 분극률 이방성을 가지는 방향에 대해 x 또는 1 기호를 부여하고, 이후 크기순으로 y, z 또는 2, 3의 기호를 부여하게 된다. 또한 분극률 및 분극률 이방성은 외부 전기장에 해당하는 입사광의 주파수(또는 파장)에 의존한다.

선택된 분자에 대한 분극률 이방성 계산 : Side Group 변화에 대한 비교. 위에 계산이 수행된 A1 core를 이용하여 분극률 이방성에 영향을 미치는 대표적인 side group인 methoxy group 및 propionate group을 개수와 위치를 변화시키면서 치환시킨 구조를 설정하고, 이에

대한 분극률 이방성의 경향성을 비교하고자 하였다. 수행된 기본 구조 골격은 Figure 6과 같다. 앞에서 고찰되었던 biphenyl-dibenzoate 에 대한 분극률 이방성에 대한 결과를 확장하여, biphenyl-dibenzoate 구조에 1, 2, 및 3개의 치환그룹을 각각 -R 위치에 도입하였다. 도입된 그룹은 methoxy(-OMe), acetate(-OAc) 및 propionate(-OPr)이다. 치환되는 위치는 치환 개수에 따라 다르며, 기본적으로 기존에 알려진 위치를 이용하였다(번호는 일관성을 위해 구조 내에서 시계방향으로 하였다).

Figure 7은 n개의 methoxy group이 치환된 구조에서의 결과를 보여주고 있다. Figure 7을 보면 methoxy group이 치환된 A1 구조에서 이성질체 구조에 따른 R_o 및 R_{th} 파장분산성을 비교하였다. R_o 에 비해 R_{th} 쪽이 이성질체 구조에 따라 변화가 더 많음을 알 수 있다.

Figure 8은 동일한 위치에 n개의 propionate group이 치환된 구조에서의 결과를 보여주고 있다. R_o 에 비해 R_{th} 쪽이 이성질체 구조에 따라 변화가 더 크음을 알 수 있다. Figures 7과 8을 비교해 볼 때, methoxy 기보다는 propionate기 쪽이 파장의존성 기울기가 완만하게 나왔다. 또한 methoxy기보다는 propionate기 쪽이 이성질체 구조에 따른 파장 분산 변화가 더 컸다. 그 이유는 methoxy 구조에 없는 C=O double

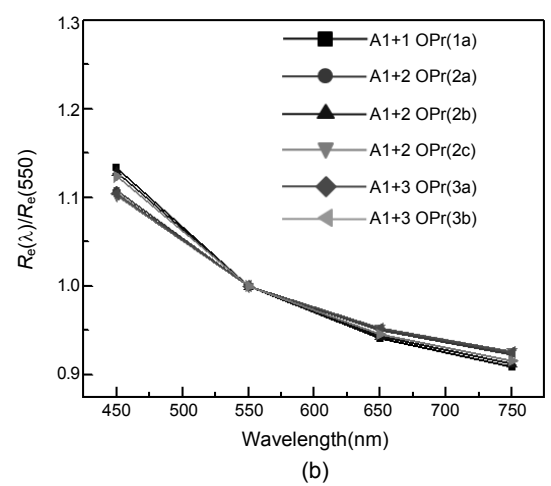
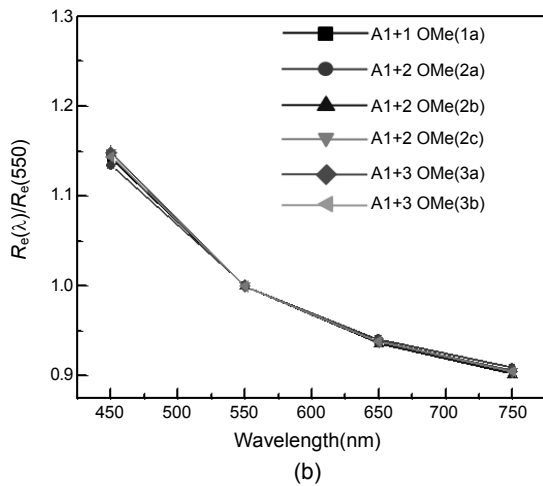
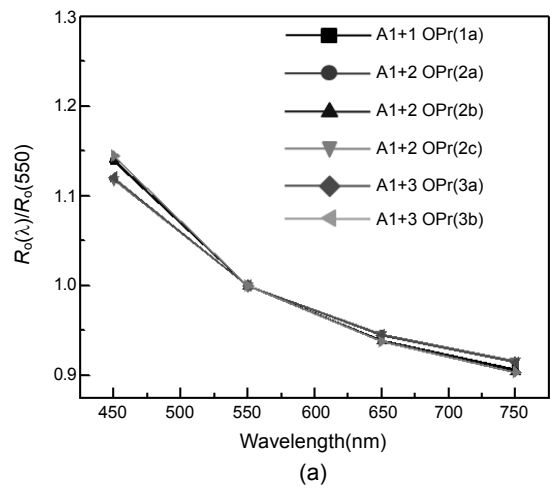
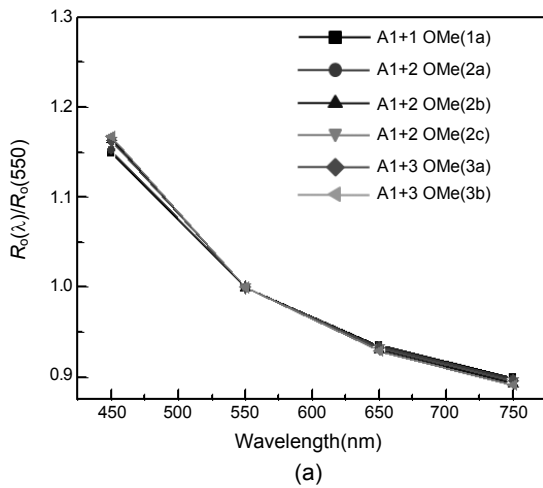


Figure 7. Wavelength dispersion of (a) R_o ; (b) R_{th} in the case of A1 with methoxy group according to the isomer structure.

Figure 8. Wavelength dispersion of (a) R_o ; (b) R_{th} in the case of A1 with propionate group according to the isomer structure.

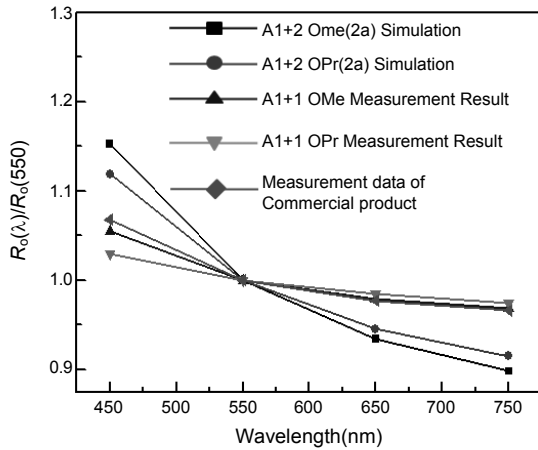


Figure 9. Comparison of R_0 wavelength dispersion between simulated and experimental results in the case of A1 with methoxy and propionate groups.

bond 내에 있는 전자들의 움직임이 더 활발하여 빛에 의한 internal electric field가 활성화되기 쉽고, propionate기가 어떻게 배치되는가에 따라 optical retardation 변화가 크기 때문이다. Propionate side chain 적용 구조에서도 A1+2 OPr(2a) 구조가 가장 바람직했다. A1+3 OPr(3a)도 양호하나 2a보다 합성 비용이 많이 들어 경제적이지 않다.

결과 및 토론

분자 시뮬레이션을 통해 제안된 분자를 합성하였다. 즉, methoxy기가 적용된 A1의 2a 구조와 propionate기가 적용된 A1의 2a 구조를 각각 합성하여, TAC 필름에 10 wt%로 첨가하여 solvent casting 방법으로 필름을 만들었다. 그리고 140 °C 온도에서 폭 방향으로 20% 연신하였다. Figure 9는 각 필름의 파장별 R_0 와 R_{90} 를 Axoscan(Axometrics 사)으로 측정하고 시뮬레이션 결과와 경향성을 비교한 그래프이다.

참고로, 상용화된 Fuji사의 VA 보상필름과의 특성 또한 비교하였다. Figure 8에서 보듯이 시뮬레이션 값과 측정값 자체는 다르지만 구조별 경향성은 비슷함을 알 수 있다. Methoxy기보다는 propionate기 쪽이 파장의존성이 완만하였고, propionate side chain 적용 구조 중에서도 2a가 완만하여 VA모드 시야각 개선에 도움이 됨을 알 수 있었다. 시뮬레이션은 A1+OMe 및 A1+OPr 첨가제 자체에 대해 계산한 값이며 측정값은 첨가제를 TAC에 첨가한 후 연신하여 얻었다. TAC 자체의 특성이 가미되어 측정되었기 때문에 두 값에 차이가 있었다. 이로써 첨가제가 첨가된 TAC 필름이 첨가제 자체 특성보다 파장의존성이 더 완만해짐을 알 수 있었다. 결과적으로 상용 제품보다 더 완만한 파장분산 특성을 얻을 수 있었다.

결론

본 연구에서는 VA모드 LCD 시야각 보상필름의 바람직한 성능을 위해 보다 파장의존성이 완만한 광학첨가제를 조사하는 과정에서 광

학첨가제 물질 예측을 위하여 양자역학적 분극률 계산 방법을 이용한 예측을 수행하였다. 전체적인 계산 수행을 위해 시험분자에 대한 다양한 양자역학적 계산법을 우선 수행하여 양자역학적 계산법을 결정하였으며 선택된 이종 분자들에 대해 분극률 이방성 예측 계산을 수행하였다. 유사 분자계에 대한 확장을 이해 중심부 분자에 대한 이성질체 검색 및 이의 분극률 이방성 계산을 수행하여 비교하였고, 이들 이성질체에 side group을 치환시켜 분극률 이방성 변화 추이를 보았다. 또한 선택된 중심 이성질 구조에 대해 methoxy기 및 propionate기의 개수와 위치를 달리하면서 치환시켜가면서 각각에 대한 양자역학적 구조와 분극률 이방성 변화 양상을 확인하였으며 실험결과와 비교하였다. 결과적으로 시뮬레이션 결과와 실험결과는 유사한 파장의존성 경향을 보였고, 실제로 필름 시료를 제작하여 측정해 본 결과 상용제품보다 완만한 파장분산 특성을 보였다. 이로써 새롭게 개발된 광대역 보상필름이 VA-LCDs에 적용될시 종래보다 시야각 특성이 향상될 것이라 예측된다.

감사의 글: 본 논문은 교육과학기술부 WCU(R31-20029) 사업의 지원을 받아 수행되었다.

참고 문헌

1. K. A. Crandall, M. R. Fisch, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 118 (1994).
2. H. Yoshida, Y. Nakanishi, T. Sasabayashi, Y. Tasaka, K. Okamoto, Y. Lnoe, H. Sukenori, and T. Fujikawa, *Society for Information Display Int. Symp.*, p.334 (2000).
3. S.-I. Jun, W.-Y. Park, I.-G. Kim, J.-Y. Lee, and J.-H. Souk, *Society for Information Display Int. Symp.*, p.208 (2002).
4. S.-T. Wu, *J. Appl. Phys.*, **76**, 5975 (1994).
5. T. Kawashima, K. Ikegami, S. Hayashi, and N. Moriya, *Proc. of the 12th International Display Workshops/Asia Display*, p.1337 (2005).
6. T. Kuroda, K. Kashima, and Y. Suzuura, *Society for Information Display Int. Symp.*, p.1478 (2005).
7. S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 319 (2001).
8. Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004).
9. S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 351, (2006).
10. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6575, (1997).
11. M. Yamaguchi, K. Okada, M. E. A. Manaf, Y. Shiroyama, T. Iwasaki, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **42**, 9034 (2009).
12. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
13. S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10439 (2007).
14. J. S. King, W. C. Lee, L. M. Chang, and W. T. Whang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6801 (2007).
15. J. S. King, W. T. Whanga, W. C. Lee, and L. M. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **103**, 35 (2007).