

액정의 광배향을 위한 폴리이미드의 표면 변형

신동명 · 송동미 · 손병청 · 강도열*

홍익대학교 화학공학과

* 홍익대학교 전기전자공학부

Modification of Polyimide Surface for Photo-Alignment in LCD

Shin, Dong-Muyng · Song, Dong-Mee · Shon, Byoung-Choung · Kang, Dou-yol*

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University

* Dept. of Electrical and Control Engineering, Hongik University

ABSTRACT

The polyimide film surface was modified with KOH aqueous solutions or sulfuric acid. The film thickness was increased by about 10% through the modification of film surface. Hydrolysis of amide bonds and hydration of water induced the increase. The polarity of the film surface increased and identified by contact angle measurement. The depth and roughness of modified film was increased. After treatment of surface with water, alkyl and 4-pentyloxyaniline were introduced on the film surface by complex formation between anionic species formed on the imide surface and ammonium ion. The newly introduced alkyl group was identified by FT-IR spectroscopy. Surface polarity reduced dramatically and the roughness was increased after introduction of ammonium salt.

1. 서론

폴리이미드는 낮은 유전상수와 높은 열안정성, 우수한 기계적 강도와 더불어 공정능력이 뛰어나기 때문에 마이크로 전자공학에서 다양하게 응용되고 있고 특히, 액정 배향막으로 많이 쓰이고 있다.¹⁾ 배향 후의 안정성과 높은 질서도를 얻기 위해 지금까지 가장 보편적으로 사용되어지는 방법에는 코팅된 폴리이미드 표면을 고온 벨벳천 같은 것으로 부러싱하여 줌으로써 비등방적인 표면 상호작용을 일으켜 부러싱 방향으로 액정의 장축이 배향하는 rubbing법이 있다.²⁾ 그러나 이 rubbing법은 대량생산이 가능하고 공정이 단순하다는 장점이 있지만 먼지발생 또는 기계적 강도 조절의 어려움과 같은 문제점을 안고 있다. 이러한 rubbing법의 문

제점을 해결하기 위하여 편광 자외선을 이용한 다양한 광배향 기술이 연구되어지고 있다.³⁾ 그 중에 하나가 photo-dimerization을 이용한 방법인데 이는 배향막에 도입된 광기능성 물질이 자외선에 노광 되었을 때 다이머를 형성함으로써 표면의 morphology에 기하학적인 변화를 일으켜 그 결과 액정이 배향되는 메카니즘을 갖는다.⁴⁾ 실제로 폴리이미드의 최상 표면에 있는 photochromic 입자 하나가 평균적으로 약 10^4 개의 액정의 배향을 조절할 수 있다고 보고된 바 있다.⁵⁾ 또한 자외선 조사로 안정한 화학적 결합을 할 뿐 아니라 decomposition으로 인한 부산물을 생성시키지 않기 때문에 결사술에 cinnamic acid 유도체가 부착된 고분자를 합성하고자 많은 연구자들이 연구 중에 있다. 기존의 이 방법은 결가지의 일부분이 광기능성 물질로 되어 있는 고분

자를 이용하기 때문에 이러한 고분자를 코팅하여 배향막을 제작하였을 때 실제로 표면에 위치하여 액정의 배향에 영향을 미칠 수 있는 광기능성 입자의 수를 작게 만들므로 그 효과가 떨어진다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 코팅된 폴리이미드 배향막의 표면에만 광기능성 입자를 도입시켜 2차원적인 광배향을 시도하고자 하였다. 우선 광기능성 입자가 성공적으로 폴리이미드 표면에 도입되게 하기 위해서 KOH 수용액과 황산으로 처리하여 표면 변형을 시키고 시범적으로 아민 그룹을 갖고 있는 물질을 도입시키고자하였다.

II. 실험 방법

1. Polyimide 박막 준비

폴리이미드는 대개 용해도가 낮기 때문에 스핀 코팅 방법으로는 박막을 제작하는데 어려움이 있다. 따라서 전구체인 polyamic acid를 코팅한 후 열적으로 이미드화 반응을 시켜서 최종적으로 폴리이미드 박막을 얻는다.⁶⁾ 본 연구에서는 polyamic acid로써 화학연구소에서 합성한 BPDA-PDA (Poly(biphenyldianhydride-para-phenylenediamine))를 사용하였다. 코팅 기판으로는 IR spectrum을 얻기 위해 적외선 투과형 실리콘웨이퍼를 사용하였고 암모니아수, 과산화수소, 물을 1:1:5로 섞은 혼합 용액으로 전 처리하여 준비하였다. BPDA-PDA는 N-methyl pyrrolidinone(NMP)에 녹여 5 wt%의 용액을 제조한 다음 앞서 준비한 실리콘 기판에 스핀 코팅한다. 균일한 박막을 얻기 위해 스핀 속도, 코팅 시간을 변화시켜가면서 실험하였다. 이어서 80°C의 convection 오븐에서 약 30분 정도 pre-baking을 하여 남아있는 용매를 제거한다. Pre-baking이 끝난 박막은 가열판에서 250°C까지 가열하여 이미드화를 시킨다. 이때 주의할 점은 50°C에서 5분, 100°C에서 5분, 150°C에서 5분, 200°C에서 5분, 250°C에서 5분씩 단계적으로 온도를 높여준다. 이미드화가 진행되는 정도를 비교하기 위하여 muffle furnace에서도 같은 이미드화 반응을 시켜보았다.

2. KOH 수용액을 이용한 표면변형

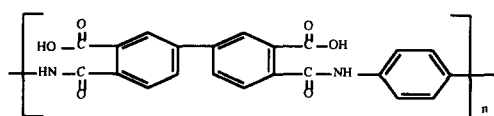


Fig. 1. BPDA-PDA
(Poly(biphenyldianhydride-para-phenylenediamine))

0.5 M과, 1 M KOH 수용액을 준비한다. 앞서 준비한 폴리이미드 박막을 KOH 수용액으로 처리한다. 이때 폴리이미드의 표면만을 polyamic acid로 변형시키는 것이 목적이므로 반응 시간을 바꿔 가면서 막의 상태를 관찰하고, 반응온도 역시 실온과, 40~50°C로 조건을 달리하여 최적 반응조건을 찾는다. 처리된 박막은 잔여 용매를 제거하기 위해 초순수 증류수로 헹궈낸 뒤 질소가스로 건조시킨다. 변형된 표면에 기능성 물질의 도입가능성을 시험하기 위해 10 ml의 THF에 0.1 g의 4-pentyloxyaniline을 녹인 용액을 만든다음, 이 용액에 KOH 수용액으로 표면변형을 시킨 폴리이미드 박막을 5분간 담가둔다.

4-pentyloxyaniline이 박막 표면에 단순히 물리적으로 흡착되어 있는 것을 제거하기 위해 반응이 끝난 후 THF로 여러 번 헹궈낸다.

3. 황산을 이용한 표면변형

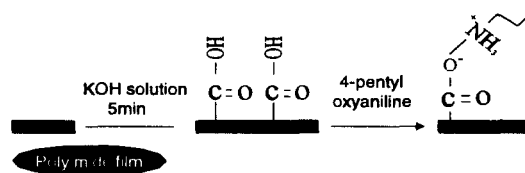


Fig. 2. KOH modification of polyimide surface and the introduction of 4-pentyloxyaniline

약 50°C의 90% 황산용액에 스핀 코팅으로 준비된 폴리이미드 박막을 담가 두면 표면에서 술폰화가 진행된다. 이때 표면의 일부분만을 변형시키기에 적당한 조건을 찾기 위해 담가두는 시간을 달리하여 실시했다. 반응이 끝난 박막은 아세톤으로 세척하고 질소 가스로 건조시킨다. KOH를 이용한 표면 변형과 마찬가지로 폴리이미드 표면에 기능성 물질의 도입가능성을 확인하기 위해 stearylamine $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$ 을 이용하였다.

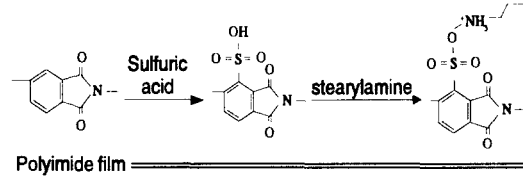


Fig. 3. Sulfonation of polyimide surface and the introduction of stearylamine

CHCl₃를 용매로 하여 10⁻³M stearylamine 용액을 10 ml 제조하고 진한 염산 1 ml를 가한 다음 50~55°C까지 가열한다. 황산용액에서 반응이 끝난 폴리이미드 박막을 적당한 시간동안(1분~10분) 이 용액에 담가 두었다가 꺼내어 열풍으로 건조시킨 후 서서히 냉각시킨다. 단순히 물리적인 상호작용에 의해 흡착된 것을 제거하기 위해 클로로포름에 약 20분 동안 담가두었다가 건조시킨다. 이때 주의 할 점은 클로로포름 자체가 상당히 휘발성이 강하므로 반응이 진행되는 동안에는 반드시 뚜껑을 덮어두도록 한다. 그리고 여기서 염산을 첨가하는 이유는 stearylamine의 아민 그룹에 양전하를 갖게 함으로써 sulphate(-SO₃⁻)와의 결합을 더 쉽게 하기 위해서이다.

4. 특성 분석

각 단계에서 일어나는 반응을 확인하기 위한 기기로서 FT-IR spectrometer는 Nicolet社의 magna IR 560 spectrophotometer를 사용하였고, 이미드화 반응 전후와 표면 변형 전후의 막 두께 변화를 Plasmos社의 ellipsometer(SD 2100)를 이용하여 측정하였다. 변형으로 인한 표면의 극성 변화를 관찰하기 위해 Kyowa社의 Interface Science Measurement System(CA-DT)을 이용하여 접촉각을 dynamic mode로 측정하였으며, 이 측정에서는 초순수를 액적으로 사용하였고 1방울의 양은 30 μl로 하였다. 기능성 물질 도입으로 인한 표면의 morphology변화를 관찰하기 위하여 Parks Science Instrument사의 AFM(atomic force microscopy ; model autoprobe cp)을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 이미드화 반응을 통한 폴리이미드 박막 제조

스핀 코팅에는 코팅하고자 하는 용액을 기판에 떨어뜨린 후 회전을 시작하는 정적 방법과 회전하는 기판 위에 용액을 떨어뜨리는 동적 방법이 있다. 본 실험 결과 동적인 방법으로 얻은 polyamic acid의 경우 육안으로 식별할 수 있을 정도로 상당히 불균일한 박막이 얻어 졌고 두께 편차도 심하여 이 후의 실험은 정적 배포 방법으로 박막을 준비하였다.

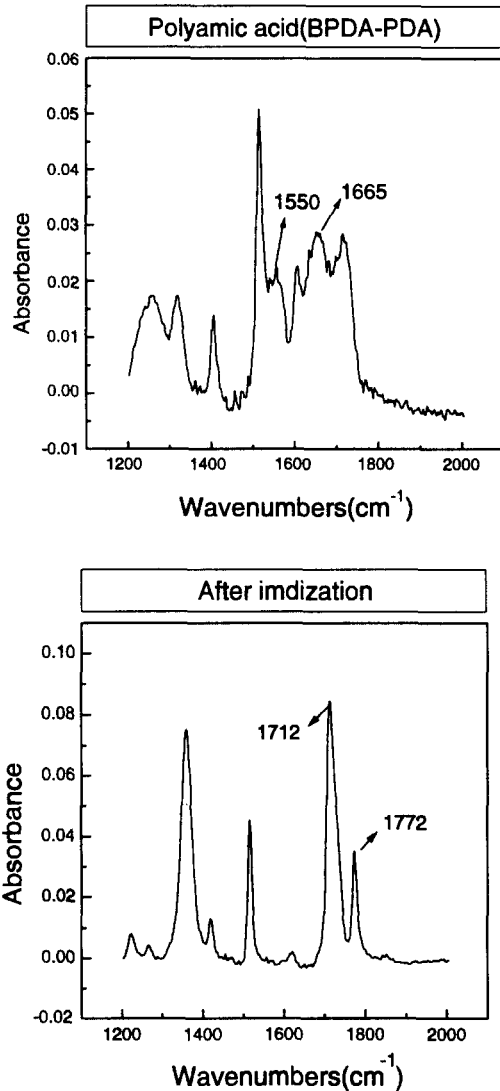


Fig. 4. FT-IR spectrum of polyamic acid and polyimide film

Fig. 4는 스핀 코팅에 의해 얻은 polyamic acid (BPDA-PDA) 박막의 열적 이미드화 반응 전후에 얻은 FT-IR spectrum이다. 이미드화를 시키기 전에는 1665cm^{-1} 과 1550cm^{-1} 에서 아미드 peak가 관찰되지만 250°C 까지 가열하여 이미드화 반응을 진행시킨 후의 IR spectrum 상에는 그 두 peak가 사라지고 1772cm^{-1} 와 1712cm^{-1} 에서 새로운 imide peak가 나타나는 것을 볼 수 있다.

Table 1 은 코팅 속도와 시간을 달리하여 준비한 박막의 이미드화 반응 전후로 두께변화를 나타낸 표이다. 3000 rpm 이상의 속도에서는 방사형으로 용액이 퍼져나가는 흔적이 관찰되지만 위의 각 조건에 대하여 모두 균일한 평면을 보인다. 그러나 전자 소자로 사용되어야 할 점을 고려하여 두께 값이 작게 나타나는 조건으로 박막을 준비하였다. 열적 이미드화 반응 이후의 두께 변화를 보면 모두 약 35% 정도의 감소 현상을 보이는 것을 알

수 있다. 이는 polyamic acid 상태에서 가열을 하게 되면 이미드 링을 형성하게 되는데 이 축합 과정에서 수반되는 당연한 결과로 사료되어 진다.

이미드로의 전환율을 비교하기 위해 병행했던 muffle furnace에서의 실험결과를 가열판에서의 반응 결과와 같이 Fig. 5에 도시하였다.

1772cm^{-1} 에서 나타나는 이미드의 특성 peak를 기준으로 정규화 하여 이미드링 상태의 N-H결합 peak(1361cm^{-1})와 아미드 상태의 N-H결합 peak(1515cm^{-1})를 비교하였다. Fig. 5에서 보듯이 가열판에서 이미드화 반응을 시켰을 때 이미드로의 전환율이 더 좋은 것을 확인 할 수 있었다. muffle furnace 내에서는 대류에 의한 열전달로 인하여 이미드화 반응이 박막의 표면에서부터 진행되므로 아래 부분에 있던 잔여 용매들이 박막 내에 갇혀 증발되지 못해 이미드화가 진행되지 못하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Thickness of the polyamic acid and polyimide film

코팅 조건	500rpm에서 10초 3000 rpm에서 20	3000rpm에서 30초	3000rpm에서 60초
polyamic acid 박막 두께(Å)	1930	1594	1298
이미드화 후의 박막 두께(Å)	1262	1038	819

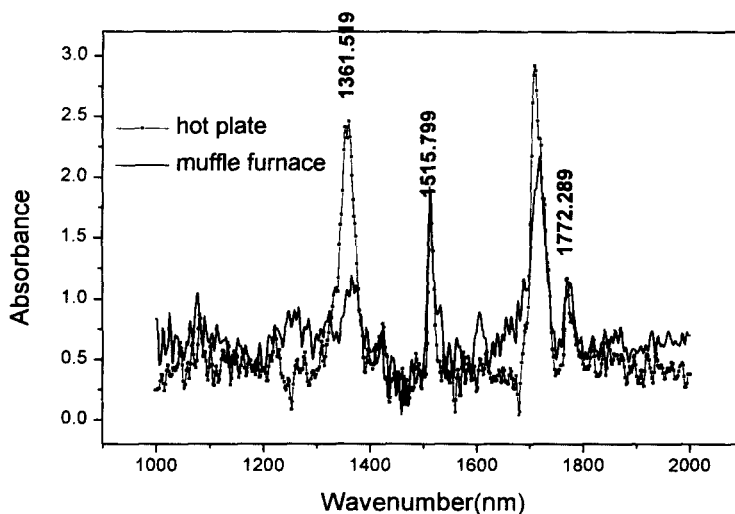


Fig. 5. FT-IR spectrum of polyimide film (—: hot plate, - - : muffle furnace)

2. KOH 수용액을 이용한 표면변형

이미드화 반응 후의 폴리이미드 박막을 상온에서 0.5 M과 1 M의 KOH 수용액에 5분 동안 담가둔 결과 1 M KOH 수용액에 대해서는 막이 기판으로부터 벗겨지는 현상을 보였으며, 0.5 M KOH 수용액의 경우도 온도를 높여주면 같은 결과를 보였다. 표면변형 시킨 박막의 두께와 접촉각을 Table 2에 나타내었다. 변형시킨 박막의 경우 advancing/receding 접촉각이 55/27로 나타났으며 폴리이미드 박막의 값보다 많이 낮게 나타났다. 접촉각에서의 감소는 폴리이미드의 표면이 KOH 수용액에 의해서 polyamic acid로 전환됨으로써 표면의 친수성이 증가한 것을 의미한다. 더욱 흥미로운 것은 처음 이미드화 반응을 시키기 전의 polyamic acid의 접촉각 보다도 이미드화를 시킨 다음 표면만 polyamic acid로 변형한 후의 접촉각이 더 낮게 나타났다는 점이다. 이것은 극성인 KOH 수용액이 극성인

amic acid가 표면 쪽을 향해 정렬되도록 기여한다고 분석되어진다.

박막의 두께 변화를 보면 이미드화 반응을 통해 감소했던 두께가 표면변형 결과 다소 증가하는 것으로 나타났다. 이는 박막 표면의 폴리이미드가 KOH 수용액에 의해 polyamic acid로 전환되는 과정에서 이미드 링이 open되기 때문에 두께가 증가하는 것이다. 계속해서 표면변형을 시킨 박막을 다시 열적 이미드화 반응을 시켰을 때, 초기의 폴리이미드에서 polyamic acid로 다시 폴리이미드로의 한 주기를 거치는 동안 두께가 거의 변하지 않고 그대로 유지되는 것으로 나타났다. 이는 반응 온도가 높거나 KOH용액이 너무 진하여 표면의 일부가 유실되거나 에칭이 일어나지 않는 조건하에서는 반응시간이나 KOH의 농도를 변화시킴으로써 표면을 원하는 만큼만 변형시킬 수 있다는 가능성을 시사한다. 이미드화가 100% 진행되었다고 가

Table 2. Thickness of the film and contact angle

	Thickness of the film(A)	Contactangle (advancing/receding)
BPDA-PDA film(polyamic acid)	1298	64/30
After imidization(polyimide)	819	74/38
After KOH modification	891	55/27

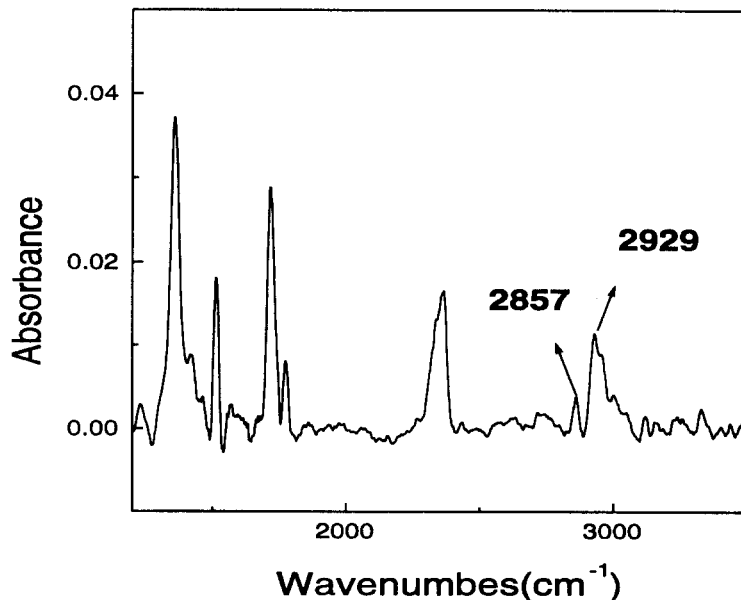


Fig. 6. IR spectrum of the polyimide film after attachment process

정하였을 때 위 table에 나타난 박막의 두께로부터 폴리이미드 박막의 약 15%가 polyamic acid로 전환되었음을 계산할 수 있다.

Fig. 6은 변형시킨 박막의 표면에 4-pentyloxyaniline을 도입시킨 후에 측정된 IR spectrum이다. 2929cm⁻¹와 2857cm⁻¹에서 보이는 알킬 사슬의 peak가 4-pentyloxy-aniline이 성공적으로 도입되었음을 말해주고 있다. 이것은 곧 필요에 따라서 아민 그룹을 갖고 있는 물질을 박막의 표면에 활용할 수 있음을 의미한다.

처음 막을 형성시키는 단계에서부터 AFM을 통해 관찰한 결과를 Table 3에 나타내었다.

polyimide와 KOH 수용액으로 변형시킨 박막 표면의 평균 거칠기는 각각 11.52 Å과 13.4Å이지만 4-pentyloxyaniline를 도입 시킨 후의 박막의 평균 거칠기는 70.6 Å으로 급작스럽게 증가한다. 이것은 IR spectrum으로도 확인되었지만 긴 사슬모양의 4-pentyloxyaniline이 도입됨으로써 일어난 표면의 변화라 할 수 있다.

Table 3. Average roughness of the polyimide film (Å)

BPDA-PDA film	After imidization	After KOH modification	the film attached with 4-pentyloxyaniline
4.32	11.52	13.4	70.6

3. 황산을 이용한 표면변형

이미드화가 된 박막을 술폰화 시킬 경우는 이미드화의 정도에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. muffle furnace에서 이미드화 반응을 시킨 경우는 전환율이 낮아 90% 황산 용액으로 처리하였을 때 박막이 견디지 못하고 벗겨지는 경우가 많다. 반면 이미드화가 잘 된 경우의 박막은 위와 같은 조건상에서는 술폰화가 잘 일어나지 않는다. 이럴 경우에는 반응 시간을 늘리거나 황산의 농도를 진하게 하거나 또는 반응 온도를 높임으로써 반응을 진행시킬 수 있다. IR spectrum 상에서 이미드의 특성 peak의 intensity가 1/3 정도 더 큰 경우 98% 황산에서도 비교적 안정하게 술폰화가 일어났다.

보편적으로 50~60℃의 90% 황산에서 2분 30

초~10분(이미드화 정도에 따라서) 정도에 술폰화가 이루어 졌다. 술폰화 후에 측정된 IR spectrum에서 1170cm⁻¹의 sulfonyl group의 특성 peak가 관찰되었다. 술폰화는 박막의 표면에만 국한된 반응이므로 IR spectrum 상에서 나타나는 peak의 intensity가 상당히 작아 확인하는 데 어려움이 많았다. Stearylamine의 도입은 진한 염산을 첨가하여 50~55℃에서 반응 시켰을 때 가장 잘 일어났으며, 반응 후의 IR spectrum에서 알킬 사슬 peak가 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 술폰화 후의 stearylamine 도입 역시 잘 이루어진 것으로 보인다.

Table 4는 술폰화 전 후의 두께 변화를 정리한 표이다. 술폰화로 박막의 두께가 약 12% 정도 증가하였다. 이처럼 두께가 증가한 것은 hydration으로 사료되어지며 stearylamine의 도입으로 다시 두께가 감소하는 것은 술폰화로 생성되었던 hydration이 떨어져 나가고 stearylamine이 대신 자리하면서 생긴 변화로 보인다.

Table 4. Thickness of the film before and after sulfonation and after introduction of searylamine

	Thickness of the film(Å)	
Sulfonation 전	720-820	
Sulfonation 후	810-920	12% 증가
Stearylamine 도입 후	756-861	5% 감소

IV. 결론

본 연구에서는 폴리이미드 박막에 기능성 물질을 도입시키기 위해 표면을 KOH 수용액과 술폰화를 통하여 변형을 시켜보았으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 폴리이미드 박막은 polyamic acid를 3000 rpm에서 60초 동안 스피ن 코팅한 후 가열판에서 단계적으로 온도를 높여주며 이미드화 반응을 시킨 것이 가장 좋은 특성을 보였다.
2. 이미드화 반응결과 두께가 polyamic acid 박막을 기준으로 약 35%가 감소하는 것이 관찰되었다.
3. KOH 수용액을 이용한 표면 변형은 상온의 0.5M KOH 수용액에서 3분 정도에 이루어 졌으며 술폰화를 이용한 경우엔 50~60°C 90% 황산 용액에서 10분 이내에 이루어졌다.
4. KOH수용액에 의해 변형된 표면의 접촉각이 폴리이미드 박막의 경우보다 낮게 나타났다. 이것은 표면의 일부가 다시 polyamic acid로 전환되었음을 의미하며 초기의 polyamic acid보다도 낮게 나타난 것은 KOH 수용액이 amic acid가 표면 쪽으로 정렬되도록 기여하는 것으로 사료되어 진다.
5. 이미드화 반응으로 감소하였던 두께는 표면 변형을 거치는 동안 이미드 링의 open으로 약 15% 정도 증가하였다.
6. 계면을 산성으로 변형시킨 표면에 긴 알킬사슬을 갖는 4-pentyloxylaniline과 stearyl- amine

을 도입하였다.

이상의 표면변형은 폴리이미드의 우수한 전기적, 물리적인 특성을 그대로 활용하면서도 경직된 표면의 다른 응용 가능성을 높여주는 결과라 할 수 있다.

감 사

본 연구는 한국 전력공사의 지원(과제관리번호 95-지-05)에 의하여 기초 전력 공학 공동연구소 주관으로 수행하였습니다.

문 헌

1. MALAY, K. GHOSH and K. L. MITTAL, Polyimides, Marcel Dekker, New York, (1996), chap18, p505.
2. K. Y. Han, B. H. Chae, S. H. Yu, and J. K. Song, SID 97Digest, (1997), 707.
3. M. Shadt, H. Seiberle, A. Schuster and Stephen M. Kelly, Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 3240-3249
4. Y. Makita et al, IDW'97, (1997), p363.
5. K. Ichimura, Supramolecular Science, 3(1996), 67-82.
6. MALAY, K. GHOSH and K. L. MITTAL, Polyimides, Marcel Dekker, New York, (1996), chap18, p509.