

광 가교성 폴리이미드의 광배향 특성

신동명 · 조선주 · 손병청 · 최정우* · 이미혜** · 최길영**

홍익대학교 화학공학과, *서강대학교 화학공학과, **한국화학연구소 화학소재단 1팀

The Characteristics of Photo-alignment with Photo-alignment with Photo-crosslinkable Polyimide

Shin, Dong-Muyng · Cho, Sun-Ju · Shon, Byoung-Choung · Choi, Jeong-Woo* ·
Yi, Mi-Hie** · Choi, Kil-Yeoung**

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University. *Dept. of Chemical Engineering, Sogang University
**Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

ABSTRACT : Photo-crosslinkable polyimide(PI) which contains CF₃ moiety was synthesized. Polarized UV light transformed ketone group of PI to hydroxyl group, which was confirmed by IR and UV-visible spectroscopy. We investigated the dichroic UV-absorption before and after photo-reaction with linearly polarized light. In particular we have attempted to clarify the relationship between the anisotropy of surface region and surface azimuthal anchoring energy and knew that the anchoring energy of photo-alignment PI is comparable with that of mechanical rubbing.

1. 서 론

광배향법은 계면 제어를 체계적으로 접근할 수 있고 현실적으로 실현 가능한 기술로서, 러빙 방법이 갖고 있는 많은 문제점을 가장 논리적으로 접근할 수 있는 방법이다. 즉, 러빙법으로 배향하는 과정에서 발생하는 먼지와 불균일성을 동시에 제어할 수 있고, 광시야각을 넓히는데 필요한 멀티도메인 방법을 손쉽게 처리할 수 있기 때문에 우리나라에서 활발히 연구되고 있다. 그러나, 이는 개구율이 낮고 소비전력이 높으며, 응답속도가 다소 느린 단점 등이 있으며, 이로 인해 광범위한 응용에 제한이 되고 있다. 반면 최근 몇몇 연구자들에 의해 보고된 광반응성 고분자를 이용한 광배향 기술은 non-rubbing process를 통해 액정의 배향 및 광시야각 특성을 동시에 달성한 획기적인 기술로 주목받고 있다. 1992년 Y. A. Reznikov 및 M. Schadt 등[1]에 의해 최초로 발표된 광배향 기술은 우선 non-rubbing process라는 점에서 특별

히 관심이 집중되었다.

광배향 관련 국내 연구로서는 1996년 LG전자에 의해 개발된 UV 배향 기술이 대표적이다. 잘 알려진 바와 같이 LG전자는 자외선을 이용하여 TFT-LCD를 제작하는 UV 배향기술을 세계 최초로 개발하였고, 최근 삼성전판에서는 광경화반응이 가능한 benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA)계 polyimide(PI)를 제조하여 내열특성이 개선된 신규 PI계 광배향막을 개발 보고하기도 하였다. 그러나 지금까지 개발된 대부분의 PI계 광배향제는 rigid polymer chain의 광반응을 위해 장시간의 광조사가 요구되는 고에너지 반응 시스템으로서 실제적인 적용에는 한계가 있으며, 이들의 배향 mechanism 등은 거의 밝혀지지 않은 거의 초보단계이므로 이에 대한 적극적인 연구가 필요하다. 그리고, 현재까지 연구된 바에 따르면, 광배향을 하였을 경우 고정에너지(anchoring energy)가 기존 러빙법의 약 1/10 밖에 안되는 것이 가장 큰 문제이며, 구현된 배향막의 미세한 변화에도 빛이

새어나오게 되어서 필터를 사용하여 빛을 차단하는 문제점까지 안고 있다. 이를 해결하기 위해서 기초적인 광반응에 대한 연구 및 광반응의 효율성, 배향막의 물리적인 특성 및 액정과 배향막과의 상호작용에 대한 연구가 철저하게 이루어져야 하며, 고정 에너지를 높이는 방안에 대한 연구가 병행되면서 신 기술을 창출하여야 한다.

본 연구에는 광가교성 PI를 선택하여 선편광된 UV 빛을 조사하면서 광반응성과 비등방성을 확인하였고 배향된 액정과 배향막과의 상호작용에 대해 알아보기 위하여 수평고정에너지 (azimuthal anchoring energy)를 조사하였다. 또한 광조사 전후의 surface morphology의 변화를 AFM으로 관찰하였다. 비등방성의 정성적인 조사를 위해서 dichroic UV/Vis absorption을 이용하였는데 PI의 경우에는 이런 이방성의 변화와 액정의 inplane-orientation의 형성이 상관관계가 있으며, 수평고정에너지와도 연관이 있음을 확인하였다. 그리고 광조사 전후의 surface morphology의 변화와의 연관성도 확인하였다.

II. 실험 방법

1. Polyimide 박막 제조 및 비등방성 실험

합성한 BTDA/BAPH/4FAM (benzophenone tetracarboxylic dianhydride/1,1-Bis(4-aminophenyl-4-phenylcyclohexane)/4-(3,5-diaminobenzoylimino) trifluoromethylbenzene)을 박막으로 제작하기 위해 Aldrich사의 γ -butyrolactone을 용매로 하여 spin casting 기법을 이용하였다. 용액의 농도는 2 wt%로 하였으며 5000 rpm, 60 sec의 제작조건을 유지하였다. 제작된 박막은 240 °C의 convection oven에서 약 30분간 baking하여 사용한 용매를 모두 건조시켰다. 막을 형성하기 위한 기판은 각 실험조건에 따라 다르게 준비하였는데, UV-visible absorption spectrum은 quartz plate를 기판으로 사용하였고, 수평고정에너지 측정을 위해서는 유리기판을 사용하여 박막을 제작하였다. FT-IR spectrum의 측정을 위하여는 Si-wafer(100)을 기판으로 사용하였으며 측정의 용이성을 위하여 6 wt%의 PI 용액을 사용하였다.

PI film의 노광은 Altech에서 제조한 200 W high pressure mercury lamp를 이용하였다.

선편광된 빛을 얻기 위하여 Glan-laser pol-

arizer를 장치하였고 빛의 세기는 거리에 따라 조절할 수가 있는데 실험의 일관성을 위하여 빛을 조사할 때마다 빛의 세기를 측정하여 25 mW/cm²의 세기로 조사하여 주었다.

광반응후 PI film에서의 비등방성을 측정하기 위하여 polarizer를 사용한 광반응을 시도하였다. 이는 자외선의 노광시간에 따른 고분자막의 비등방성의 변화를 측정하는 방법으로 수행하였다. Quartz plate위에 누적된 고분자막에 각각 p-편광, s-편광된 자외선을 조사하였으며 노광시간에 따른 비등방성을 측정하였다. 자외선에 노광된 고분자막의 UV-visible absorption spectrum을 이용한 비등방성의 측정은 노광에 사용된 것과 같은 종류의 polarizer를 사용하여 측정되었다. 사용되어진 UV-visible absorption spectrophotometer는 Hewlett Packard사의 HP8453과 Hitachi의 U-2000을 사용하였다. 또한 광반응과 비등방성 측정에 사용된 polarizer는 각각 Glan-laser polarizer와 Glan-Thompson polarizer를 사용하였다.

광반응 전후의 표면변화를 AFM을 이용하여 관찰하였다. 제작된 박막을 baking하였고 dichroic ratio의 측정 결과에 의해 예상되어지는 morphology의 변화를 관찰하였다. 노광 전, 70분 노광한 후 그리고 120분 노광한 후에 surface morphology의 변화를 관찰하였다. 측정은 PSI(Park Scientific Instrument)사의 Autoprobe를 이용하였는데, 측정은 공기 중에서 행해졌으며, 온도는 실온이었다. AFM 관찰을 위해서 1 μ m scanner와 centilever에 0.5~0.01 N/m의 폭넓은 force constants를 갖는 silicon nitride (Si₃N₄) tip을 사용하였다. 표면과 팁 사이의 인력이 작용하는 영역에서 작동하는 모드인 비접촉모드로 관찰하였으며, Force는 25 nN으로 가해 주었다.

2. 액정 cell의 제작과 물성 측정

편광된 빛에 노광된 고분자막 사이에서의 액정 거동과 inplane-orientation을 관찰하기 위해서 액정의 장축방향과 염료의 방향이 일치하도록 염료를 선택하여 360°로 편광 방향을 돌려가면서 염료의 최대 흡수 피크에서의 흡수도를 측정하였다. 이와같은 액정의 비등방성을 관찰하기 위해서 2 wt%의 PI 용액을 유리기판에 spin coating 한 후 baking하여 필름을 준비하였다. 본 연구에서 이용한 염료는 그 흡수 파장대가 유리기판의 흡수 파장대와 상당한 차이를 보

이므로 일반적으로 사용되는 quartz plate대신에 유리기판을 이용하였다. 제작된 액정 cell을 각각 s-편광, p-편광된 자외선에 노광한 후, 노광한 방향이 서로 평행하게하여 cell을 제작하였다. Cell gap은 50 μm 가 되도록 하였다.

본 연구에서는 액정의 비등방성 측정과 수평 고정에너지 측정을 위한 cell의 제작에 있어서 Merk사에서 생산되는 액정중 MLC6012를 사용하였다. 주요 물리적인 값은 table 1에 나타내었다. 또한 dye는 methylene violet(Bernthsen)을 사용하였고 액정과 혼합시에는 1wt%를 유지하도록 하였다. Methylene violet의 최대 흡수 피크는 622 nm에서 나타나며, 비등방성 측정을 위하여 polarizer의 편광각을 10°씩 변화시키면서 흡수도를 측정하였다. 모세관을 이용한 액정의 주입후 액정의 T_{NI} 온도인 72°C보다 높은 80°C로 convection oven에서 약 30분간 방치하였고 이후 상온에서 서냉한 후 편광각에 따른 UV-visible absorption spectrum을 측정하였다.

Table 1. Physical characteristics of LC. MLC6012

Physical parameter	Value
T_{NI}	78°C
$n_o(\Delta n)$ at 20°C	1.4782 (0.1016)

수평고정에너지를 측정하기 위한 액정 cell을 만들기 위해서 이미 방향축을 알고 있는 러빙된 PI 필름과 광배향법을 이용해 제작된 PI 필름을 각각 준비하였는데 광배향에 의한 PI막은 유리기판에 PI 박막을 형성시킨 후 선편광된 자외선을 조사하여 만들었다. 준비된 박막이 서로 마주 보도록 한 후 5 μm 간격이 유지되도록 sealant를 사용하여 접합하여 cell을 완성하였다. 이때 러빙된 PI의 러빙 방향과 광조사시킨 PI의 편광 방향이 서로 수직하도록 하였는데, 이는 러빙된 PI의 주 사슬의 배향은 러빙 방향에 평행인데 반하여, 선 편광시킨 자외선에 노광된 PI의 주 사슬 방향은 편광 방향에 수직한 방향으로 배향하기 때문이다. 이때 러빙된 PI는 1.331°의 pretilt angle을 갖는 것을 사용 하였다. 측정방법은 transmittance minimum method[2]로서 UV/vis spectrometer에 polarizer와 analyzer를 장치하고 그 사이에 액정 cell을 두어 빛이 가장 적은 양이 투과될 때의 polarizer와 analyzer의

각의 차를 측정하는 방법인데, 그 각의 차가 비틀림각이 된다.

III. 결과 및 고찰

CF₃기를 갖고 있는 광가교성 PI를 합성하였다[3]. 이 PI는 benzophenone moiety를 갖고 있어서 광에 민감하게 반응할 수 있는 특성을 갖는다. Benzophenone moiety는 광에 의하여 여기 상태가 된 후 쉽게 triplet 여기 상태로 가는 특성을 갖고 있는데 이 triplet 여기 상태는 라디칼과 유사한 성질을 갖고 있기 때문에 주위에 존재하는 수소와 반응하여 새로운 라디칼을 형성하는 특성이 있다. 이 PI의 구조는 figure 1에 나타내었다. 대부분의 PI의 광반응은 alicyclic PI 분자들이 분해가 되면서 사슬이 끊어진 다음에 PI 내부에 공기 중의 산소가 들어가는 것으로 해석되고 있으며 공기중의 산소의 유입으로 인하여 하이드록실기가 생성되어 IR spectrum에서 3500 cm^{-1} 에서의 intensity 증가가 수반된다고 주장하고 있다. 그러나, benzophenone의 경우에 산소와 반응하는 것보다는 라디칼 형성 후 주위에 있는 수소와 반응하여 OH기를 만드는 것이 보다 유력한 것으로 알려져 있다. 그리하여 수소를 많이 갖고 있는 알킬기들이 주 사슬에 잡히기 쉬어 가교 반응이 일어난다고 본다.

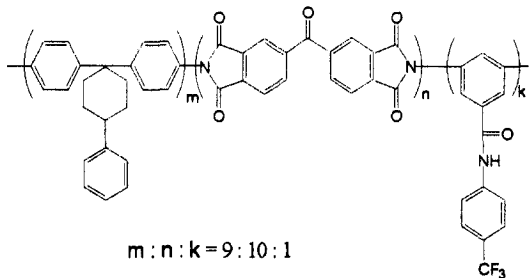


Figure 1. Structure of BTDA/BAPH/4FAM.

PI 필름의 노광전 FT-IR spectrum을 살펴 보면, 3000 cm^{-1} 부근에서 알킬기에 의한 흡수가 있으며, 이미드의 특성 피크인 1780 cm^{-1} (asymmetric stretching) 및 1750 cm^{-1} (symmetric stretching)에서의 흡수가 관찰되었고, 1380 cm^{-1} 와 1510 cm^{-1} 에서 각각 이미드의 CN stretching, aromatic ring stretching에 해당하는 흡수대가 있다. 편광되지 않은 자외선을 사용하여 노광시킨 후의 spectrum 변화를 노광 전과 비

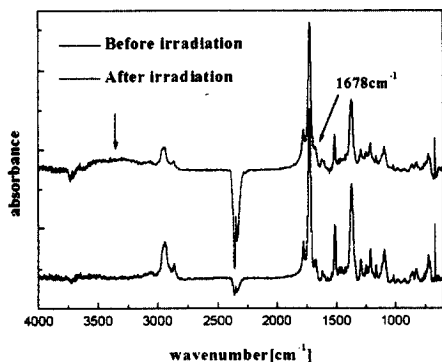


Figure 2. FT-IR spectra of PI film

교하였을 때 1678 cm⁻¹에서 BTDA의 케톤 피크가 사라지고 3000~3500 cm⁻¹이상의 영역에서 하이드록실 그룹에 해당하는 피크가 성장한 것을 볼 수 있다. 이것은 광반응에 의해서 PI 내부에 있는 케톤(C=O)이 하이드록실 그룹으로 전환되고 있음을 의미한다. 또한 이러한 사실을 광조사에 따른 UV/Vis absorption spectra에서 260nm의 흡수 피크가 감소하는 것으로도 확인할 수 있다.

필름의 비등방성을 확인하기 위하여 dichroic ratio를 측정하였다. figure 3(a)의 spectra는 선편광된 UV에 노광시킨 후 편광 방향과 수직일 때(A_⊥)와 수평일 때(A_∥)에 대하여 측정한 흡수도를 노광시간에 대해 플롯하여 나타낸 것이다. UV 노광 시간이 증가함에 따라 260 nm 피크의 흡수가 전반적으로 감소하고는 있으나 수평 방향의 흡수가 수직 방향의 흡수보다 더 빠른 속도로 감소함을 확인할 수 있다. 이는 배향막 표면에서의 비등방성의 생성과 액정 배향 가능성을 시사한다. 이러한 두 값의 상대적인 비를 dichroic ratio[(A_⊥-A_∥)/(A_⊥+A_∥)]라고 하며 figure 3(b)에 나타내었다. Dichroic ratio는 노광시간이 증가함에 따라 서서히 증가하다가 70~80분 노광했을 때 최대값을 보였으며, 그 이후부터는 감소하다가 어느 값에 도달해서는 거의 변화하지 않았다.

Figure 4는 액정 cell 내에서 액정의 배향과 광조사에서의 편광 방향과의 관계를 나타낸 것이다. Hasegawa 등[4]과 같은 결과로써 액정의 배열이 선편광 방향에 수직으로 이루어지고 있음이 분명하게 나타났으며, 50분 노광했을 때 보다 70분 까지 노광했을 때 선택적인 방향으로의 inplane-orientation이 증가하는 것을 확인할

수 있었다. 즉 dichroic ratio가 증가할수록 액정의 배향에 영향을 크게 미쳐 inplane-orientation을 증가시켜 준다는 것을 보여주는 것이다.

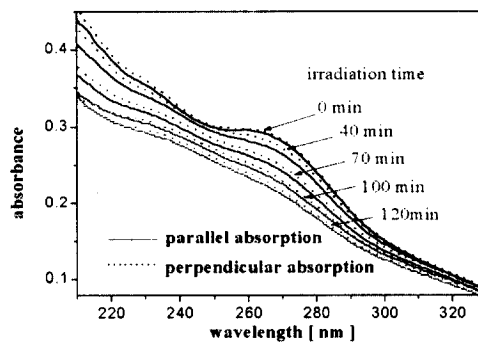
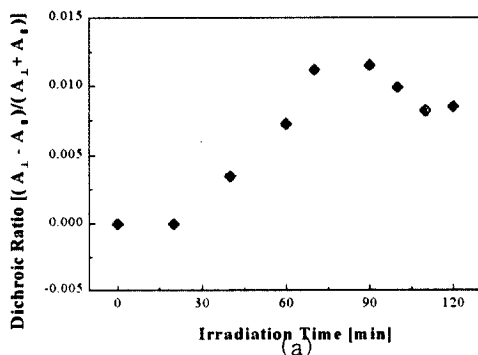


Figure 3. (a) UV/Vis absorption spectra (b) dichroic ratio of PI film

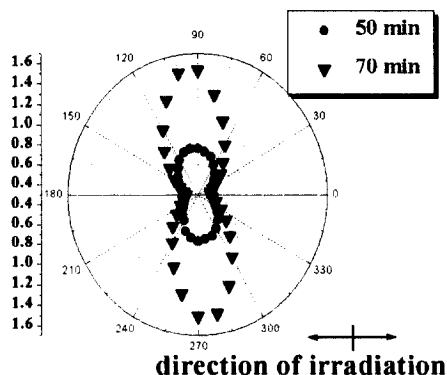


Figure 4. Dichroism of LC cell

Table 2. Azimuthal Anchoring Energy of LC Cell

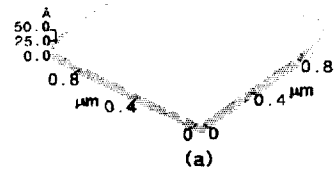
Irradiation time (min)	BTDA/BAPH/4FAM (J/m ²)
40	8.4×10^{-6}
60	1.8×10^{-5}
70	7.3×10^{-5}
80	strong ($\phi \approx 90^\circ$)
90	1.4×10^{-5}
100	1.4×10^{-5}
120	8.4×10^{-6}

액정과 기관의 상호작용은 수평 표면 고정 (surface azimuthal anchoring)에 의해 큰 영향을 받는다. 현재까지 연구된 바에 따르면, PVCi의 경우는 광배향을 하였을 경우 수평고정에너지가 $3 \sim 4 \times 10^{-6} \text{ J/m}^2$ 으로써[5], 기존 PI 필름을 러빙한 것의 1/10로 작게 측정되었으며, 구현된 배향막의 미세한 변화에도 빛이 새어나오게 되어서 필터를 사용하여 빛을 차단하는 문제점까지 안고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 액정과 배향막과의 상호작용에 대한 연구가 철저하게 이루어져야 하며, 수평고정에너지를 높이는 방안에 대한 연구가 병행되어야 한다.

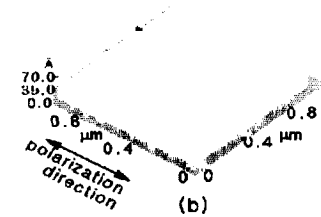
Table 2는 광조사 시간의 변화에 따라서 비틀림각을 측정하여 수평고정에너지를 계산한 것이다. 광조사 시간이 길어짐에 따라서 수평고정에너지는 증가하며, dichroic ratio가 최대가 되는 80분을 노광했을 때는 비틀림각이 90°로 되어 수평고정에너지를 계산할 수 없었다. 이것으로써 수평고정능력은 배향막 표면에서의 액정의 배향성에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그리고 80분을 노광했을 때 러빙된 PI와 견줄만큼 강한 수평고정능력을 가지고 있다는 것으로부터 액정과 배향막과의 상호작용은 배향 방법보다는 배향 물질의 선택이 중요하다고 사료되며, 광조사가 더 진행됨에 따라서 dichroic ratio와 수평고정에너지가 모두 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 dichroic ratio가 최대값을 보이는 시간 이후에는 decomposition이 우세하게 진행되어 PI 사슬이 감소하기 때문일 것이라 예측된다.

AFM을 이용하여 광 조사된 PI 필름의 표면의 변화를 관찰하였다. 광조사 시간이 길어질수록 표면의 거칠기가 증가하였다. 노광시간이 증가함에 따라 average roughness가 증가하였는데 노광하기 전에는 약 5Å이었던 average roug-

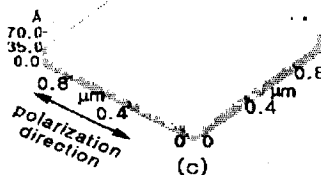
hness가 70분 동안 노광한 후에는 약 14Å 정도의 average roughness 값을 보였다. 특히 관심을 갖고 볼 수 있었던 것은 70분 노광했을 때 조사된 편광 방향에 평행한 방향으로 골의 형태가 보였다는 것이다. 이 때 peak-to-valley 값이 40Å 정도이었고 pretilt angle이 최대값을 보였다. 120분을 노광했을 때는 average roughness 값이 약간 감소하였고 골의 형태도 없어지고 거칠기도 감소하였다. 이것은 70분 이후에는 광가교 반응이 끝나고 decomposition이 진행되는 것을 시사한다. 이 때 수평고정에너지가 감소한 것은 남아있는 PI 사슬의 조밀도 감소에 의한 영향이라 예측이 된다.



(a) Before irradiation



(b) After 70 min irradiation



(c) After 110 min irradiation

Figure 5. Surface morphology of PI film

IV. 결론

본 연구에서는 광가교성 polyimide를 합성하여

광반응에 관한 기초 실험과 액정과 배향막과의 상호작용에 관하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 편광되지 않은 자외선을 사용하여 노광시킨 후의 FT-IR spectrum 변화를 노광 전과 비교하였을 때 1678 cm⁻¹에서 BTDA의 케톤 피크가 사라지고 3000~3500 cm⁻¹ 이상의 영역에서 하이드록실 그룹에 해당하는 피크가 성장한 것으로써 광반응에 의해서 PI 내부에 있는 케톤(C=O)이 하이드록실 그룹으로 전환되고 있음을 확인하였다.

2. UV 노광 시간이 증가함에 따라 UV/vis spectra의 260 nm 피크의 흡수가 전반적으로 감소하고는 있으나 수평 방향의 흡수가 수직 방향의 흡수보다 더 빠른 속도로 감소한다는 사실로써 배향막 표면에서의 비등방성의 생성과 액정 배향 가능성을 예측하였다.

3. 액정 cell에 대한 UV/vis spectra의 특정 피크에 대한 감도를 극좌표에 도시한 결과 액정의 배열이 선편광 방향에 수직으로 이루어지고 있음이 분명하게 나타났으며, 노광시간이 증가함에 따라서 선택적인 방향으로의 inplane-orientation이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 수평고정에너지를 측정한 결과 dichroic ratio의 증가와 수평고정능력이 비례하였으며, 배향방법보다 배향 물질의 선택이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

5. Surface morphology 관찰을 통하여 노광시간이 길어짐에 따라 편광방향에 수직인 방향으로 골이 형성되었으며 표면의 거칠기도 증가하였다는 사실을 확인하였다.

위의 결과를 토대로 액정과 배향막의 상호작용은 배향막 물질 선택이 중요한데, 본 연구에 사용된 polyimide는 광반응은 느리지만 광배향특성, 특히 수평고정능력이 우수함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부와 과학기술부가 지원한 G7 프로젝트 연구비로 수행되었으며, 조선주는 과학재단이 지원하는 인턴연구원으로 본 연구를 수행하였습니다.

문 헌

1. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
2. E. P. Raynes and R. J. A. Tough, *M.C.L.C. Lett.*, **2**, 139(1985)
3. M. H. Yi, W. Hwang, J. T. Jung, S. K. Kwan, and K. Y. Choi, *J. Macromolecular Science-Pure Appl. Chem.*, **A35(5)**, 843(1998)
4. D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1683 (1972).
5. E. J. Kim, O O. Park, L. H. Feng, Y. Kawanami, H. Furue, S. Kobayashi, *IDW*, 105 (1997)