

# Solvent Assisted Micromolding을 이용한 Polyimide 나노구조 형성 및 이를 통한 균일 액정 배향

김종복\*

## Nanostructuring the Polyimide Alignment Layer and Uniform Liquid Crystal Alignment by Solvent Assisted Micromolding

Jongbok Kim\*

**요약** 정보전달 매체 중 시각을 통하여 우리에게 정보를 제공해 주는 디스플레이는 직관적으로 정보를 전달해 줌으로써 매우 중요한 정보전달 수단이라고 할 수 있으며 액정표시장치는 디스플레이 중에서 가장 많이 보급되어 있는 정보전달 기기라고 할 수 있다. 본 논문에서는 액정디스플레이 제작을 위하여 필수적인 러빙 기반 액정 배향 공정을 대체할 수 있는 공정으로서 solvent assisted micromolding을 연구하였으며 가장 일반적인 액정 배향막인 polyimide에 나노구조를 형성함으로써 균일하게 액정 배향을 달성하고자 하였다. Polyimide 나노구조 형성 시 공정 온도에 따라 용매에 의한 고분자 용해효과와 몰드의 나노구조 안으로 polyimide 분자의 모세관 효과 사이의 상보적 상관관계가 존재하였으며 최적온도 도출을 통해 높은 단차를 갖는 나노구조를 형성할 수 있었다. 이러한 나노구조는 액정 분자를 균일하게 배향할 수 있었으며 일정한 선경사각을 형성할 수 있음을 증명하였다.

**Abstract** The display that provides information to us through the visual sense is a very important information transmission means by intuitively transmitting information, and the liquid crystal display (LCD) is the most widely used information transmission display. In this paper, we studied solvent assisted micromolding as an alternative for the rubbing that is essential to align the liquid crystals in LCD and successfully aligned the liquid crystal molecules by constructing the nanostructures on conventional polyimide alignment layer. When generating the nanostructures on the polyimide film, there was a competitive correlation between the dissolution effect of the polymer by the solvent and the capillary effect of the polyimide molecules into the nanostructures of the mold depending on the process temperature. It was possible to form nanostructures with high step by deriving the optimum temperature. These nanostructures were able to align the liquid crystal molecules uniformly and demonstrated that they could form a desirable pretilt angle.

**Key Words** : Liquid Crystal Alignment, Liquid Crystal Display, Nanopatterning, Solvent Assisted Micromolding, Soft Lithography

### 1. 서론

농경기반 사회에서 과학기술중심 사회로 발전해 가면서 정보습득이 우리의 경쟁력에 지대한 영향을 미치고 있으며 정보를 어떻게 전달할 것인가 또한 매우 중요해져 가고 있다. 디스플레이는 시각을 통하여 정보를 전달해 주는 수단으로써 광의적 개념으로 원시시대의

암각화, 인쇄를 통한 정보전달 등을 생각할 수 있으며 협의적 개념으로 동적인 영상 표시를 통한 정보전달을 생각할 수 있다[1]. 특히 동적 영상 표시를 통한 정보 전달은 직관적으로 우리가 그 정보를 알 수 있게 해 줌으로써 정보전달의 효율이 매우 높다고 할 수 있으며 1960년대 이후 브라운관 텔레비전, 플라즈마 디스플레이[2], 액정표시장치[3], 유기발광디스플레이[4] 등

This paper was supported by research fund, Kumoh National Institute of Technology.

\*Corresponding Author : Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology (jbkim@kumoh.ac.kr)

Received January 28, 2019

Revised February 11, 2019

Accepted February 12, 2019

이 개발되면서 정보전달 매체로서 그 중요성이 더욱 증대되었다고 할 수 있다.

액정디스플레이(LCD, Liquid Crystal Display)는 현재 가장 보급률이 높은 디스플레이 장치로서 두께가 얇고 가벼우며 소비전력이 낮다는 장점을 가지고 있으며 액정의 제어를 통하여 백라이트의 편광상태를 변화시킴으로써 이미지를 구현하고 있다[3]. 이렇게 액정의 위치를 제어하고 백라이트의 편광상태를 변화시키기 위해서는 전체적으로 균일한 액정 배향이 필수적이며, 액정 배향은 주로 러빙법을 통하여 달성된다[5]. 러빙법은 천으로 배향막을 문질러 물리적 이방성과 화학적 이방성을 형성하고 이를 통하여 액정을 러빙방향으로 배열하는 방법으로 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있지만 정전기 및 먼지 발생 문제로 인하여 광배향법 [6,7], 이온빔 배향법[8,9], 물리구조 형성법[5] 등 다양한 대체 배향방법이 연구되고 있다.

물리구조 형성법은 배향막에 인쇄공정 등을 통하여 구조체를 형성하고 구조체 방향을 통해 액정 분자의 방향을 제어하는 방법으로 공정이 간단하면서도 정전기 및 먼지 발생 문제가 없다는 장점을 갖는다. 그러나 액정표시장치에 주로 사용되는 배향막인 polyimide는 매우 단단하여 몰드를 이용한 인쇄가 어려워 낮은 탄성계수를 갖는 고분자 재료가 대체 배향막 재료로 많이 사용되고 있다[5]. 대체 배향막 재료 또한 액정 배향 측면에서 우수한 특성을 나타내지만 배향막 변화로 인하여 액정디스플레이 구동 회로에 대한 새로운 고민이 필요하다는 단점이 발생한다. 본 연구에서는 어떻게 하면 인쇄기법을 통하여 가장 일반적인 배향막 재료인 polyimide에 물리구조를 형성하고 액정을 일정한 방향으로 배향할 수 있을지 연구하였다. 구체적으로 solvent assisted micromolding 기법을 통해 polyimide막에 물리구조를 인쇄하였으며 상보적 관계인 용매의 용해효과와 배향막의 모세관 효과를 최적화하여 높은 단차의 나노구조를 형성하였다. 이를 이용하여 균일한 액정 배향을 달성하였으며 2.34도의 선경사각을 구현하였다.

## 2. 실험방법

Polyimide 액정 배향막에 나노구조를 형성하기 위하여 나노구조를 갖는 몰드를 제작하였으며 몰드에 용매를 흡수시킨 후 다양한 온도에서 배향막에 인쇄하여 물리적 이방성을 형성하였다 (그림 1). 나노구조 몰드는 Norland Optical Adhesive (NOA) 63을 기반으로 제작되었다. 구체적으로 실리콘 기판 위에 e-beam 리소그래피 기술을 이용하여 나노구조를 갖는 마스터 패턴을 제작하였다. 그 다음 마스터 패턴의 접착력을 낮추주기 위하여 10nm 두께의 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)을 코팅하였다[10]. PDMS 코팅을 위하여 먼저 마스터 패턴에 50W 조건에서 5분간 산소 플라즈마 처리를 하였다. 그 후 마스터 기판을 0.5wt%의 3-(amino propyl)triethoxysilane (APTES, Aldrich) 수용액에 10분간 담가 amine group을 형성하였으며 초순수 세척과 블로잉 과정을 통해 APTES 잔여물을 제거하였다. 그리고 나서 5000g/mol의 molar mass를 갖는 monoglycidyl ether terminated poly (dimethyl siloxane)을 마스터 기판에 떨어뜨린 후 80도에서 4시간 동안 반응을 진행시켰다. 그리고 이소프로필 알콜로 1분간 초음파 세척하여 반응하지 않은 monoglycidyl ether terminated poly (dimethyl siloxane)을 제거하여 낮은 접착력을 갖는 마스터 기판을 준비하였다. 다음으로 마스터 기판에 NOA를 코팅한 후 polyester (PET) 필름을 덮고 365nm ultraviolet (UV) 하에서 40분 동안 경화하였다. NOA를 마스터 기판에서 떼어낸 후 위와 동일한 과정으로 PDMS monolayer를 코팅하여 나노구조 인쇄용 몰드를 준비하였으며, 몰드를 메탄올 용매 용액에 10분간 담가 몰드에 용매를 흡수시킴으로써 solvent assisted micromolding용 나노 몰드를 완성하였다.

다음으로 인듐주석산화물 (ITO)이 코팅된 유리 기판 위에 polyimide를 코팅한 후 위의 몰드를 이용하여 인쇄공정을 진행하였다. 구체적으로 polyimide (AL2001, JSR)를 500rpm 5초, 2600rpm 70초의 두 단계 스핀코팅 공정을 통해 코팅하였으며 열처리 없이 5분간 상온에서 자연건후한 후 인쇄공정을 진행하였다. 인쇄공정 후 나노구조가 잘 형성되었는지 판단하기 위

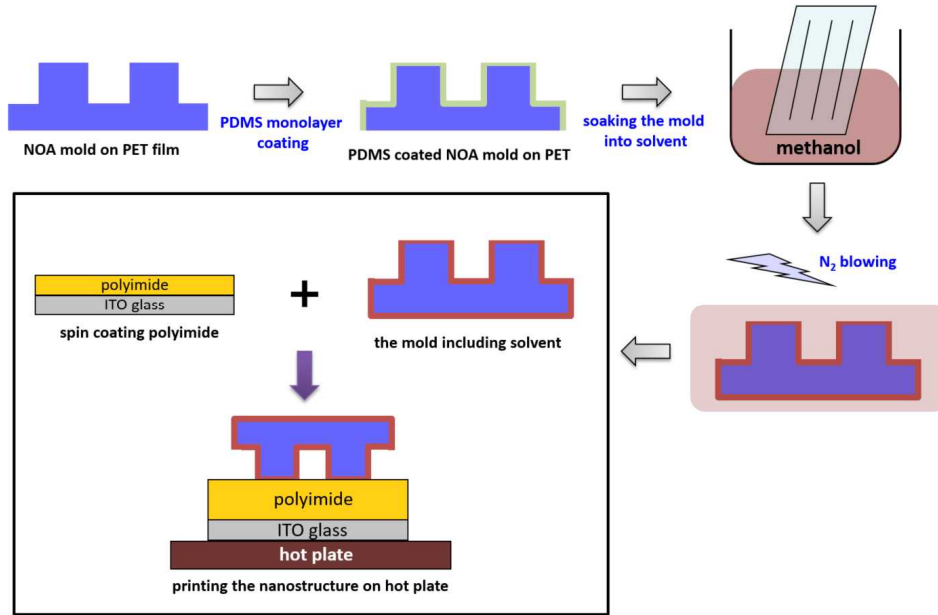


그림 1. 나노구조를 갖는 몰드 제작 및 이를 이용한 solvent assisted micromolding 과정  
 Fig. 1. Preparing the mold with the nanostructures and solvent assisted micromolding process with it

하여 원자힘 현미경 (atomic force microscope, AFM) 이미지를 측정하였다.

Polyimide 나노패턴을 갖는 두 개의 ITO 유리 기판을 합착한 후 액정을 주입하여 액정셀을 제작하였다. 두 개의 ITO 기판의 합착을 위하여 50um 두께를 갖는 양면테이프를 사용하였으며 모세관 효과를 이용하여 두 기판 사이에 액정을 주입하였다. 그 후 액정의 배향 특성을 평가하여 위하여 편광현미경 이미지를 관찰하였으며 modified crystal rotation method에 의하여 액정의 선경사각을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

PDMS가 코팅된 NOA 몰드를 이용하여 25도, 60도, 100도, 150도, 200도의 온도 조건에서 polyimide 표면에 나노구조를 인쇄한 후 원자힘 현미경을 이용하여 물리구조가 잘 형성되었는지 관찰하였다. 그림 2는 다양한 온도에서 인쇄된 polyimide 배향막의 표면 이미지를 나타낸다. 그림에서 보듯이 25도~100도의 범위에서는 몰드와 유사한 나노구조를 polyimide 박막에 형

성할 수 있었으나 150도, 200도 조건에서는 어떠한 구조도 관찰되지 않았다. 이는 인쇄공정이 너무 고온에서 진행될 경우 polyimide 박막에 잔류하던 용매가 모두 증발하여 polyimide의 유동성이 없어지기 때문인 것으로 판단된다.

다음으로 원자힘 현미경 이미지를 이용하여 인쇄공정 온도가 나노구조의 높이에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 그림 3은 인쇄공정 온도에 따른 polyimide 배향막의 높이를 나타낸다. 그림에서 보듯이 공정온도가 25도였을 경우에는 평균 높이가 26nm 정도를 나타내었으며 60도에서 나노구조 인쇄를 진행하였을 경우에는 62nm의 평균높이를 나타내었다. 그러나 공정 온도를 100도로 증가시켰을 경우에는 높이가 24nm로 급격하게 감소하였으며 150도 이상의 온도에서는 배향막에 나노구조가 인쇄되지 않아 그 높이를 관찰할 수 없었다.

온도변화에 따른 polyimide 나노구조의 높이 변화는 공정온도에 따른 용매에 의한 용해효과와 polyimide의 모세관 효과 사이의 상보적 상관관계 때문인 것으로 판단된다 (그림 4). Solvent assisted

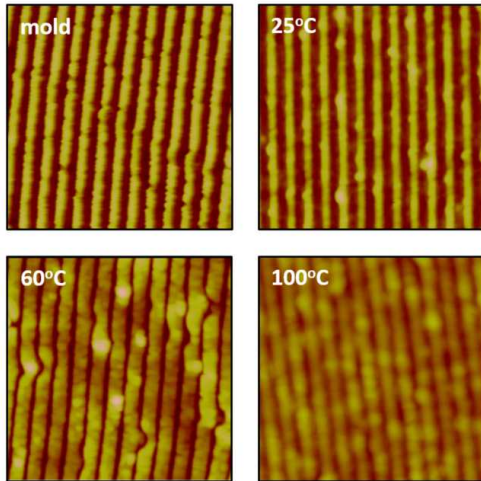


그림 2. Solvent assisted micromolding 공정으로 다양한 온도에서 나노구조가 인쇄된 polyimide 박막의 원자힘 현미경 (AFM) 이미지

Fig. 2. Atomic force microscope (AFM) images of the polyimide films which were molded at various temperature via solvent assisted micromolding

micromolding 공정을 통하여 polyimide 박막에 나노구조 형성 시 몰드에 함유되어 있는 용매는 polyimide 박막을 용해시키게 되고 배향막에 나노구조의 형성을 돕게 된다. 이러한 용매에 의한 용해효과는 공정 온도 증가 시 몰드에 있는 용매가 증발함으로써 약화될 것이라고 예상할 수 있다. 반면 molding 과정을 진행하게 되면 몰드의 양각 부분이 polyimide 박막을 용해시키는 효과와 더불어 몰드의 음각 부분은 배향막과의 접촉을 통해 좁은 채널을 형성하게 된다. 그 결과 polyimide 배향막은 좁은 채널 안으로 빨려 들어가려는 모세관 효과를 갖게 되고 이 효과 또한 polyimide 나노구조의 형성을 돕게 된다. 이러한 모세관 효과는 polyimide의 유동성 증대 시 증가할 것으로 기대할 수 있으며 고분자의 유동성이 온도 증가에 따라 증가하므로 고온에서 polyimide 박막의 손쉬운 움직임과 더 큰 모세관 효과를 기대할 수 있다. 그러나 공정 온도가 polyimide 박막 자체에 있는 용매가 모두 증발할 정도로 매우 높을 경우에는 박막 자체가 딱딱해지므로 인쇄 자체가 안될 수 있음을 예상할 수 있다.

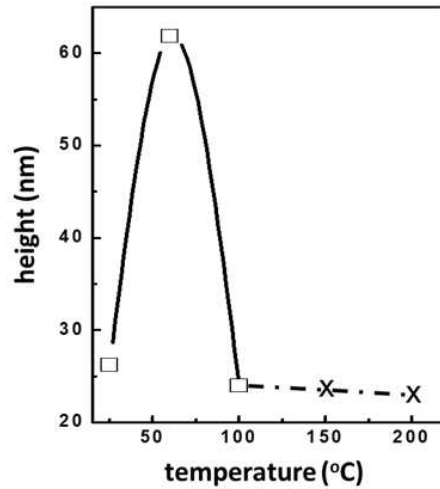


그림 3. 인쇄공정 온도에 따른 polyimide 나노구조의 높이 변화

Fig. 3. The height of polyimide nanostructures depending on the micromolding temperature

이처럼 인쇄공정 온도 변화에 따라 polyimide 박막의 높이가 변화되는 이유를 이해할 수 있으며 본 실험에서는 60도의 공정 온도에서 가장 높은 나노구조 단차를 획득하여 60도가 polyimide 배향막을 위한 solvent assisted micromolding 최적 조건이라 판단할 수 있었다.

최적조건에서 ITO 기판 위에 polyimide 나노구조를 형성한 후 두 장의 ITO 기판을 이용하여 액정셀을 제작하였다. 그림 5는 수직으로 배열된 두 장의 편광판 사이에서 관찰된 액정셀의 편광현미경 이미지를 나타낸다. 그림에서 보듯이 패턴 방향과 편광판의 편광방향이 수직으로 교차하였을 경우 (그림 5a) 블랙 이미지가 구현되는 것을 알 수 있으며 액정셀을 45도 회전시켰을 경우 (그림 5b) 그레이 이미지를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 위의 이미지에서 불균일한 액정 배열로 인한 texture 이미지를 관찰할 수 없었으며 이를 바탕으로 solvent assisted micromolding 공정을 통해 산업적으로 가장 많이 사용되는 polyimide 배향막에 나노구조가 잘 형성되고 액정을 균일한 방향으로 잘 배열할 수 있음을 확인할 수 있었다.

마지막으로 이렇게 배열된 액정 분자의 선경사각을

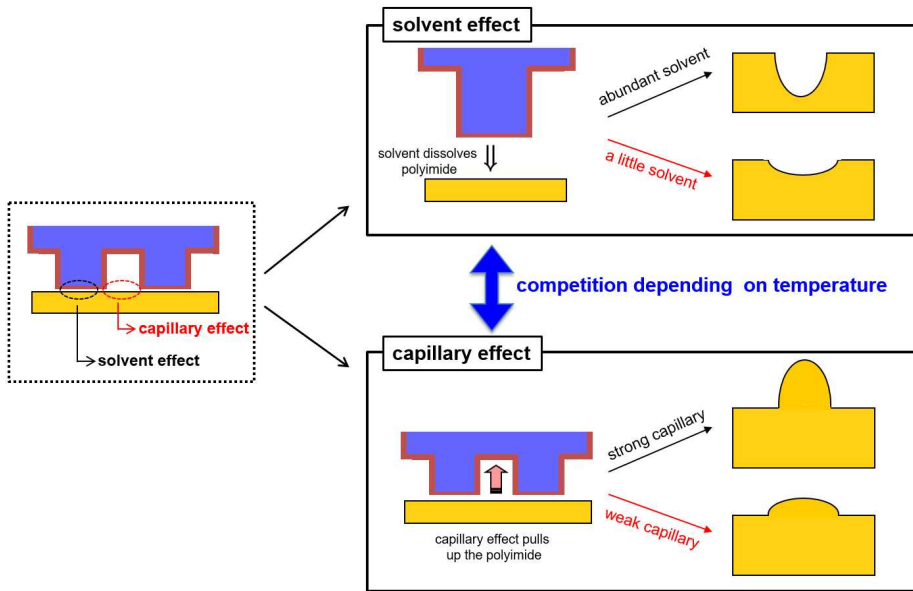


그림 4. 나노구조 형성 시 용매효과와 모세관 효과의 상관관계  
 Fig. 4. Correlation between solvent effect capillary force effect when constructing nanostructures

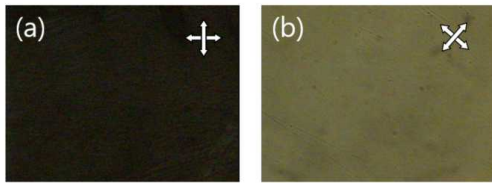


그림 5. 나노구조를 갖는 polyimide 박막을 이용하여 제작된 액정셀의 편광현미경 이미지. (a) 나노구조 방향이 편광방향과 수직교차, (b) 나노구조 방향이 편광방향과 45도 각도 형성  
 Fig. 5. Polarized optical microscope images of liquid crystal cells which were constructed with the polyimide having the nanostructures. The direction of nanostructures is (a) perpendicular to polarization direction or is rotated by 45 degree.

측정하였다. 그림 6은 modified crystal rotation method에 의하여 실험적으로 측정되고 이론적으로 계산된 rotation angle에 따른 투과도 이미지를 나타낸다. 그림에서 보듯이 실험적 측정과 이론적 계산이 잘 일치함을 알 수 있었으며 이를 바탕으로 액정 분자의 선 경사각이 2.34도임을 알 수 있다.

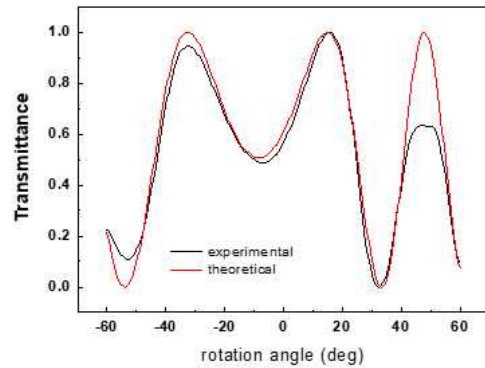


그림 6. 액정셀의 회전 각도에 따른 투과도 변화. 액정셀은 입사광과 수직이었으며 동일 지점에 입사광이 입사된 상태에서 액정셀이 회전  
 Fig. 6. The transmittance depending on the rotation angle of a liquid crystal cell. The liquid crystal cell was perpendicular to the incident light and was rotated as the incident light was incident on the same point.

#### 4. 결론

본 논문에서는 solvent assisted micromolding 공정을 이용하여 산업적으로 가장 많이 사용되는

polyimide 배향막에 나노구조를 형성하였다. 나노구조의 특성은 나노구조를 인쇄하는 공정온도에 의존하였으며 이는 공정 온도에 따라 용매에 의한 용해 효과와 polyimide의 모세관 효과가 변하게 되고 두 효과는 서로 상보적 상관관계를 갖기 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 polyimide 나노구조를 이용하여 액정 분자를 나노구조 방향으로 균일하게 배열할 수 있었으며 액정 표시장치에 사용하기 충분한 선경사각을 얻을 수 있었다.

### REFERENCES

[1] R. R. Hainich and O. Bimber, "Displays: Fundamentals and Applications," A K Peters, December 2016.

[2] J. P. Boeuf, "Plasma Display Panels: Physics, Recent Developments and Key Issues," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 36, no. 6, pp. R53, 2003.

[3] D. -K, Yang and S. -T, Wu, "Fundamentals of Liquid Crystal Devices", John Wiley & Sons, August 2006.

[4] B. Geffroy, P. Roy and C. Prat, "Organic Light-emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies", Polymer International, vol. 55, no. 6, pp. 572-582, 2006.

[5] J. B. Kim, J. R. Lim, J. S. Park, H. J. Ahn, M. J. Lee, S. J. Jo, M. Kim, D. Kang, S. J. Lee, Y. S. Kim and H. K. Baik, "The Directional Peeling Effect of Nanostructured Rigiflex Molds on Liquid-Crystal Devices: Liquid-Crystal Alignment and Optical Properties", Advanced Functional Materials, vol. 18, no. 8, pp. 1340-1347, 2007.

[6] K. Ichimura, "Photoalignment of Liquid-Crystal Systems", Chemical Reviews, vol. 100, no. 5, pp. 1847-1874, 2000.

[7] C. Peng, Y. Guo, T. Turiv, M. Jiang, Q. H. Wei, O. D. Lavrentovich, "Patterning of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals by Photoalignment with Photonic Metamasks", Advanced Materials, vol. 29, no. 21, pp. 1606112, 2017.

[8] J. B. Kim, K. C. Kim, H. J. Ahn, B. H. Hwang, D. C. Hyun and H. K. Baik,

"Variable Liquid Crystal Pretilt Angles on Various Compositions of Alignment Layers", Applied Physics Letters, vol. 90, no. 4, pp. 043515, 2007.

[9] H. C. Jeong, H. G. Park, J. H. Lee, Y. H. Jung, S. B. Jang and D. S. Seo, "Homogeneous Self-Aligned Liquid Crystals on Wrinkled-Wall Poly(dimethylsiloxane) via Localized Ion-Beam Irradiation", Scientific Reports, vol. 5, pp. 8641, 2015.

[10] M. J. Lee, N. Y. Lee, J. R. Lim, J. B. Kim, M. Kim, H. K. Baik and Y. S. Kim, "Antiadhesion Surface Treatments of Molds for High-Resolution Unconventional Lithography", Advanced Materials, vol. 18, no. 23, pp. 3115-3119, 2006.

---

### 저자약력

---

#### 김 종 복(Jongbok Kim)

#### [일반회원]



- 2004년 2월 연세대학교 재료공학과 (공학사)
- 2008년 8월 연세대학교 재료공학과 (공학박사)
- 2012년 10월 프린스턴대학교 박사후연구원
- 현재 금오공과대학교 신소재공학부 교수