

LCD 컬러 필터용 알칼리 가용성, 감광성 폴리에스터의 합성과 물성

이상훈 · 조영곤 · 김주성 · 배진영[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2007년 5월 28일 접수, 2007년 7월 25일 채택)

Synthesis and Properties of Alkali-Soluble and Photosensitive Polyester Derivatives for LCD Color-Filter

Sang Hoon Lee, Young Gon Jo, Joo Sung Kim, and Jin-Young Bae[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received May 28, 2007; Accepted July 25, 2007)

초록 : 알칼리 가용성, 광경화형 폴리에스터를 합성하기 위해 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트에 다양한 산 2 수 물질을 반응시켰다. LCD(liquid crystal display) 컬러 필터용 블랙매트릭스를 제조하기 위해서 합성된 폴리에스터와 카본블랙 등을 혼합하여 포토레지스트 용액을 조제한 후 리소그래피 공정을 통해 유리 기판 위에 블랙매트릭스 패턴을 형성하였다. 합성된 다양한 폴리에스터의 특성과 리소그래피 패턴을 비교 조사하였다.

Abstract : Alkali soluble and photo-curable polyesters were prepared from fluorene epoxy acrylate and various aromatic dianhydrides. To make a black matrix for LCD color-filter application, photo-resist solution was made by mixing synthesized polyester as binder, carbon black as pigment, initiator and multifunctional monomer in solvent. Black matrix pattern was formed on the glass substrate by lithography process. In this study, we synthesized various polyester-based binder polymers for LCD color-filter applications, and compared the analytical properties of those polymers and lithography patterns.

Keywords : epoxy acrylate, alkali soluble and photosensitive polyester, LCD color-filter, black matrix.

서 론

TFT-LCD(thin film transistor-liquid crystal display)는 현대 사회에서 CRT(cathode ray tube) 디스플레이를 대체해가고 있는 널리 상용화된 디스플레이이다. CRT에 비해 LCD가 갖는 장점은 경박 단소로 대변된다. CRT TV의 성능과 화질에 익숙한 소비자에 맞추려는 연구개발이 성과를 거두고 있으며 특히 유기 재료의 개발이 성공의 핵심이라 할 수 있다.¹

LCD의 핵심으로 인정받고 있는 TFT 제조 기술은 반도체의 그것에 비하면 메모리 16 KB 수준에 불과하고, 반도체가 상공정 기술의 개발로 기술 혁신을 계속하고 있는 반면, TFT-LCD는 TFT 공정 자체보다도 LCD를 구성하는데 필요한 다양한 재료의 개발 없이는 그 성능 향상이 불가능하다고 해도 과언이 아닐 정도로 각 부품을 구성하는 재료의 개발이 LCD 기술을 끌어 올린 원동력이라 할 수 있다.

LCD 성능 개선은 끊임없는 재료의 개발을 요구해 왔고, 이에 따른 재료 기술은 더욱 까다로워지고 있으며, 반도체 및 기타 IT 기술 대비 매우 복잡적이며, 고 난이도의 다양한 기술이 요구된다. 또

한, 재료의 역할이 기술의 중심인 것 외에, LCD는 재료비가 전체 제조 비용의 50% 이상을 차지하고 있다는 점에서 크게 구별된다.²

LCD 모듈은 크게 패널과 백라이트로 나뉘며 패널은 다시 컬러 필터와 TFT 기판, 그리고 이 사이를 채우는 액정으로 구분된다. 컬러 필터는 단순히 어둡고 밝음이 표현된 화면에 다양한 색을 입혀 주는 역할을 하게 되는데, 주 역할을 담당하는 안료와 각 픽셀 사이의 빛샘을 막아주는 블랙매트릭스(BM), 안료 상부의 평탄도를 향상시키기 위한 오버코트(OC), 두 기판 사이의 간격을 조절하는 컬럼 스페이스(CS)로 구성되어 있다.

컬럼 스페이스는 셀 간격을 유지하는 기능을 맡고 있고 오버코트는 RGB 픽셀 간 단차를 완화시키기 위한 평탄화막이란 점에서 그 용도는 다르나 기본 구성은 매우 유사하다. 구성 성분은 크게 바인더 고분자, 다관능 단량체, 용매, 개시제, 계면활성제를 비롯한 첨가제로 이루어져 있다.

컬러 필터는 네거티브 레지스트 공정을 통해 패턴을 형성하는데 노광된 부분은 가교 반응이 일어나 현상액을 통과한 뒤에도 제거되지 않고 남게 되며, 빛을 받지 못한 비노광부는 염기성 현상액에 의해 제거되게 된다. 이 때 바인더는 산(acid)기가 현상액과 반응하여 염(salt)으로 변성되어 용해되어 제거되며, 다관능 단량체 및 컬러 또는 블랙 안료는 현상액에 녹는 것이 아니라 바인더가 용해

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: b521@skku.edu

될 때, 같이 씻겨 나감으로써 제거된다. 노광량에 따른 감도, 현상 특성, 형성된 막의 물성 등은 포토레지스트를 구성하는 기본 성분의 종류 및 함량에 의해 조절된다.

본 연구에서는 블랙 매트릭스를 형성하는 바인더 고분자를 합성하고 그 재료를 이용하여 포토레지스트 용액을 조제한 후 리소그래피 공정을 통해 매트릭스 패턴을 형성하고 그 특성을 평가하였다. 바인더 고분자는 기본 층을 형성하는 역할을 하고, 아크릴 및 에폭시 또는 이 둘의 공중합체가 주로 사용된다. 투명도 및 평탄도가 높아야 하며, 하부 막에 대한 코팅성 및 접착성을 고려하여 설계된다. 다관능 단량체는 바인더 고분자를 도와 막을 형성하는 역할을 함과 동시에 포토레지스트 역할을 한다. 즉, 광에 노출된 부분은 반응되어 막에 남고 비노광부는 현상액에 씻겨 제거된다. 아크릴계 올리고머가 주로 사용된다.³

현재 상용화된 바인더 고분자는 플루오렌형 에폭시를 원재료로 사용하는데 이 구조의 에폭시 수지는 강직한 구조로 인해 내열성이 뛰어나고 가교밀도를 낮게 하여 파괴 인성이 높고, 자유 체적 감소로 인해 흡수성이 낮다. 또한 수치 안정성이 뛰어나고, 유리와의 밀착성이 좋고 투명하다.⁴ 이 에폭시 수지에 아크릴레이트기를 도입하여 자외선에 의해 가교가 가능하도록 하고, 에폭시 개환 반응에 의해 생성된 수산기에 산무수물을 반응시켜 카복실산을 도입하여 리소그래피 공정 중 염기성 현상액에 녹는 현상성을 부여한다. 즉, Di-acrylate와 di-anhydride의 교대 축합 중합에 의해 광감성 폴리에스터 바인더가 합성된다.⁵

상용화된 바인더 고분자는 주로 biphenyl di-anhydride 또는 benzophenone di-anhydride를 사용하는데 biphenyl di-anhydride는 포토레지스트용 용제에 용해성이 나빠서 보관 안정성에 문제가 있고, benzophenone di-anhydride는 리소그래피 공정 중 노광 공정에서 사용되는 i-line 자외선(365 nm)을 흡수한다는 문제가 있다.⁶⁻⁸ 본 연구에서는 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트 기본 골격에 새로운 산 2 무수물 구조를 도입하여 바인더 고분자를 합성하고 패턴 형성 가능성을 평가했다. 사용된 산 2 무수물들은 각각 4,4'-oxydiphthalic anhydride(약칭 : OPA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(약칭 : HFDA), 4,4'-(4,4'-isopropylbiphenoxy) biphtalic anhydride(약칭 : IBPA) 3종이며, 그 구조는 Table 1에 표기되어 있다.

실 험

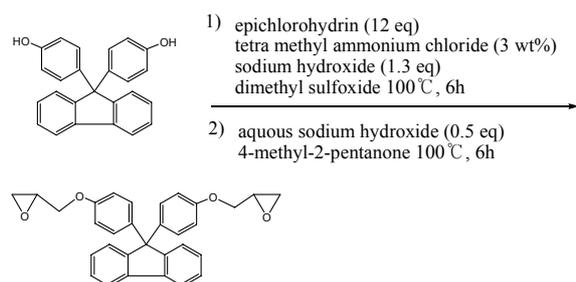
시약. 본 실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich와 TCI 등에서 구입하여 특별한 정제 없이 사용하였다. 에폭시 아크릴레이트와 공중합되는 각각의 산 2 무수물은 Table 1에 나타냈다.

기기. ¹H-NMR(500-MHz)은 Varian Unity Inova Spectrometer를 사용하였고, 내부 기준물질로는 tetramethylsilane(TMS)를 첨가하여 DMSO-d₆ 상에서 측정하였다. FT-IR 분석은 Unicam Mattson 5000 FT-IR Spectrometer(Model : GL-5020)를 사용하였다. Gel permeation chromatography(GPC)는 기준 보정 물질로 폴리스티렌을 사용하였다.

비스페놀 플루오렌형 에폭시의 합성. 플루오렌형 다이페놀에 에피클로로하이드린을 이용하여 에폭시화 반응을 수행하였다(Scheme 1).

Table 1. Dianhydrides Used in This Experiment

Name	Structure
4,4'-(4,4'-Isopropylbiphenoxy)biphtalic anhydride (IBPA)	
4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODA)	
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (HFDA)	



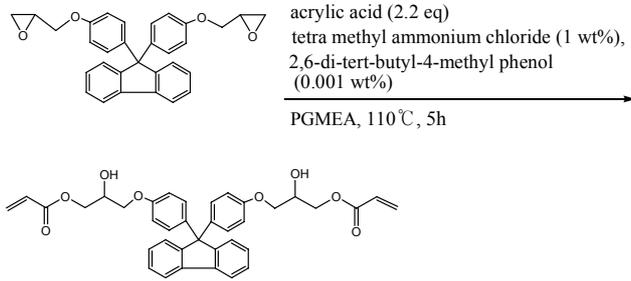
Scheme 1. Synthesis of bisphenol fluorene epoxy.

다이페놀의 양 수산기에 에폭시기를 도입하기 위해 에피클로로하이드린을 과량 사용했다.

4,4'-(9-Fluorenylidene)-diphenol(25 g, 0.071 mol)과 epichlorohydrin(79 g, 0.854 mol)을 250 mL round-bottomed flask에 넣은 후, tetramethylammonium chloride(0.75 g, 원부원료 대비 3 wt%)와 dimethyl sulfoxide(25 g, 100 wt% based on diphenol)를 투입한다. Magnetic stirring bar를 이용하여 교반하면서 반응기 온도를 100 °C까지 승온시킨다. 반응물이 용해된 후 sodium hydroxide(3.72 g, 0.093 mol)를 1시간에 걸쳐 분할 투입한다. 이 후 100 °C 반응온도에서 6시간 교반한다. TLC(thin layer chromatography)를 이용하여 4,4'-(9-fluorenylidene)-diphenol의 소진과 에폭시기의 도입을 확인한다. 반응 확인 후 감압하여 여분의 epichlorohydrin과 dimethylsulfoxide를 제거한다. 이어서 폐환 반응을 실시한다. 이를 위해 4-methyl-2-pentanone(25 g, 100 wt% based on diphenol)을 투입하여 반응물을 용해하고 30% aq. NaOH(0.5 eq)를 투입한다. 이 후 100 °C에서 6시간 교반한다. TLC를 이용하여 에폭시기의 폐환 여부를 확인한다. 반응 종료 후 혼합물을 수세하여 염을 제거하고 4-methyl-2-pentanone층을 회수, 농축한 후, 과량의 헥산을 이용하여 침전시킨다. ¹H-NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하였다. 흰색 분말 형태의 생성물 25.5 g을 얻었고, 수율은 78% 이다.

비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트의 합성. 광감성 및 광경화성을 부여하기 위해 비스페놀 플루오렌형 에폭시에 아크릴산을 반응시켜 아크릴기를 양 말단에 도입하였다(Scheme 2).

비스페놀 플루오렌형 에폭시(25.5 g, 0.055 mol)와 Junsei에서



Scheme 2. Synthesis of bisphenol fluorene epoxy acrylate.

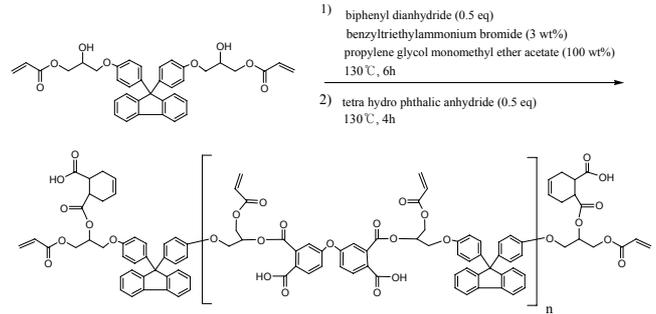
구입한 acrylic acid(8.712 g, 0.121 mol)를 250 mL round-bottomed flask에 넣고 propylene glycol monomethyl ether acetate(25.5 g, 100 wt%)를 투입하여 용해시킨다. 이 후 tetramethyl ammonium chloride(0.255 g, 1 wt%)와 중합금지제인 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol(0.0255 g, 0.001 wt%)을 투입한다. Magnetic stirring bar를 이용하여 교반하면서 5시간 동안 110 °C에서 반응시킨다. TLC를 이용하여 원부 원료의 소진을 확인한다. 반응 종료 후 수세하여 여분의 acrylic acid를 제거하고 건조 후 소량의 methylene chloride에 용해하고 헥산에 침전시킨다. ¹H-NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하였다. 생성물은 옅은 노란색 분말 형태이고 25 g를 얻어 수율은 84.1%이다.

비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트와 산 2 무수물의 중합. 합성된 에폭시 아크릴레이트와 다양한 산 2 무수물을 중합하였다. 두 개의 아크릴레이트기와 두 개의 카복실산이 교대로 함유된 구조를 갖는 폴리에스터 중합물을 얻었다(Scheme 3).

합성된 에폭시 아크릴레이트(25 g, 0.041 mol)을 250 mL round-bottomed flask에 넣고 propylene glycol monomethyl ether acetate(25 g, 100 wt%)를 투입하고 magnetic stirring bar를 이용하여 교반, 용해시킨다.

Benzyltriethylammonium bromide(0.75 g, 3 wt%)를 투입하고 반응기 온도를 130 °C까지 올린다. TCI에서 구입한 4,4'-oxydiphthalic anhydride(6.1 g, 0.021 mol)를 투입한다. 이 후 6시간 교반한다. FT-IR을 이용하여 anhydride기의 소진을 확인한 후 Aldrich에서 구입한 tetrahydrophthalic anhydride(3.2 g, 0.021 mol)를 투입한다. 130 °C에서 4시간 교반 후 FT-IR을 이용하여 anhydride기의 소진을 확인한다. 반응기 온도를 상온으로 낮추고, propylene glycol monomethyl ether acetate(50 g, 200 wt%)를 투입하여 희석시킨 후 여과를 통해 반응 부산물을 제거한다. 이 후 헥산을 이용하여 침전시켜 옅은 노란색 분말 형태의 생성물을 얻는다. ¹H-NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하고 GPC를 이용하여 생성물의 분자량을 확인하였다. 산 2 무수물을 4,4'-(hexafluoro-isopropylidene) diphthalic anhydride와 4,4'-(4,4'-isopropylbiphenoxy)biphthalic anhydride로 각각 교체하여 반복 실험하였다.

산가 측정. 중합된 3종 바인더 수지의 카복실산기의 도입 정도를 측정하기 위해 각 시료 0.1 g을 채취해 아세트산 10 mL에 용해한 후 페놀프탈레인 용액을 소량 첨가한다. 0.1 N NaOH 수용액을 제조하여 첨가하면서 적정한다. 소비된 0.1 N NaOH 수용액의 양을 측정하여 산가를 계산하였다. 측정식은 다음과 같다.



Scheme 3. Polymerization of bisphenol fluorene epoxy acrylate and dianhydride.

$$\text{산가} = 40.00 \times 0.1 \times f \times \text{NaOH 소비량(mL)} / S$$

f : NaOH 용액의 factor

S : 시료량(g)

블랙매트릭스용 포토레지스트 용액 조제. 합성된 광중합형 폴리에스터(55% 고형분) 150 g과, 가교제 펜타 에리스리톨 테트라 아크릴레이트(pentaerythritol tetra acrylate) 30 g과, 광중합 개시제로 ethanone, 1-[9-ethyl-6-(2-methyl benzoyl)-9H-carbazol-3-yl] (Ciba Geigy사 제품) 5 g, 2-mercapto benzo imidazole 5 g과, 흑색 안료로서 안료 분산액(Markos사 제품 '5333' 카본블랙 농도 20%) 500g과 용제로서 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate) 300 g을 교반기로 2시간 혼합하고, membrane filter(5 μm)로 여과하여, 흑색 안료를 분산시킨 광중합형 흑색 조성물을 제조하였다.

블랙매트릭스 패턴의 형성. 제조된 광중합형 흑색 조성물을 두께 1 mm의 세정된 유리 기판 상에 스핀 코터(TR25000 : 도쿄화학공업 주식회사)를 이용하여 막 두께가 2 μm가 되도록 도포하고, 90 °C에서 2분간 건조하고 광중합형 흑색 조성물 층을 형성했다. 이어서 조성물 층에 네거티브 마스크를 밀착시키고 i-line(365 nm) 자외선을 선택적으로 조사했다. 노광량은 100, 200, 400, 600, 1000 mJ의 5 단계로 실시했다. 그 뒤 0.5 wt% 탄산나트륨 수용액으로 25 °C, 60 초간 스프레이식 현상 후, 오븐에서 200 °C로 30분간 post bake하고, 20 μm 패턴 폭을 형성한 블랙매트릭스 패턴을 얻었다.

결과 및 토론

분자량 및 구조 확인. 단계별 합성된 화합물의 분자구조를 ¹H-NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다(Figure 1). 에폭시의 특성 피크(Figure 1(a))와 아크릴레이트의 특성 피크(Figure 1(b)) 관찰을 통해서 플루오렌형 에폭시 및 아크릴 레진 합성이 각각 이루어졌음을 확인했다. 또한 산 2무수물과 에폭시 아크릴레이트의 공중합물의 ¹H-NMR 스펙트럼(Figure 1(c))을 통해 해당 분자구조를 확인하였다.

비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트와 산 2 무수물의 중합 반응의 종결 시점은 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였으며, 최종 폴리에스터 생성물에서는 산 무수물 특성 피크(1770과 1850 cm⁻¹)가 사라짐을 관찰했다(Figure 2).

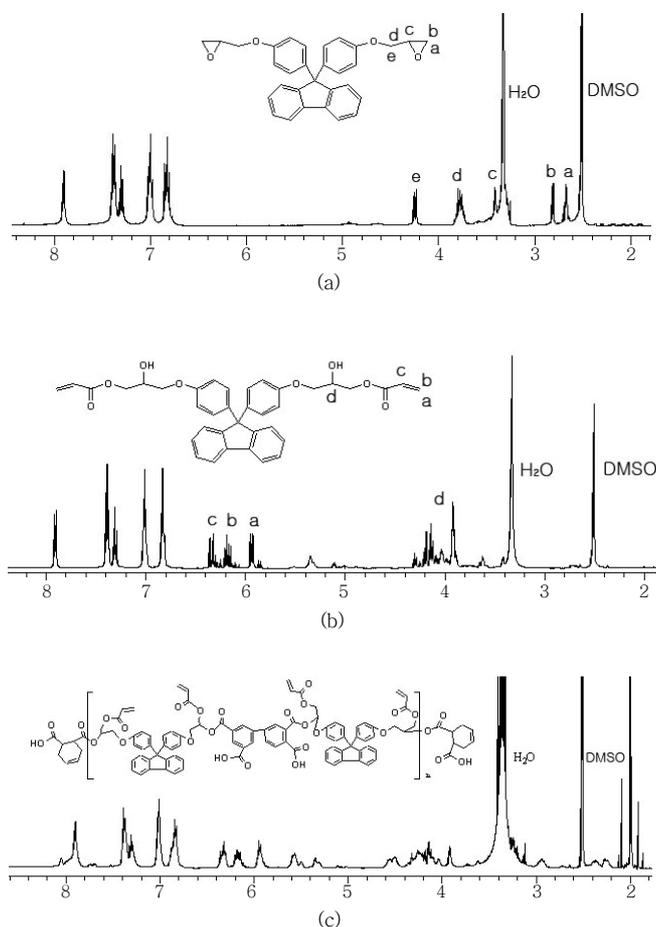


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (a) fluorene epoxy, (b) epoxy acrylate, and (c) the corresponding polyester containing ODA units.

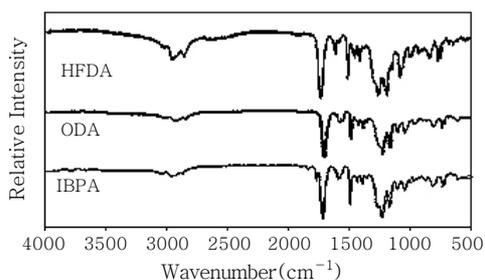


Figure 2. FT-IR spectra of synthesized polyesters containing HFDA, ODA, and IBPA units, respectively.

중합된 폴리에스터의 분자량 측정을 위해 GPC를 이용하였다. 각 중합물의 명칭은 사용된 산 2 무수물의 약칭에 따라 표시했다 (Figure 3).

HFDA를 사용하여 중합시킨 바인더 고분자의 피크 분자량(Mn)은 5500, 3763, 2288, 1351, 780이다. IBPA와 중합된 바인더 고분자의 분자량은 4503, 3163, 2418, 1545, 750이고, ODA와 중합된 바인더 고분자의 분자량은 3423, 2118, 1253, 810이다. HFDA의 trifluoro-methyl 기가 전자 받게 작용을 하여 에폭시 아크릴레이트

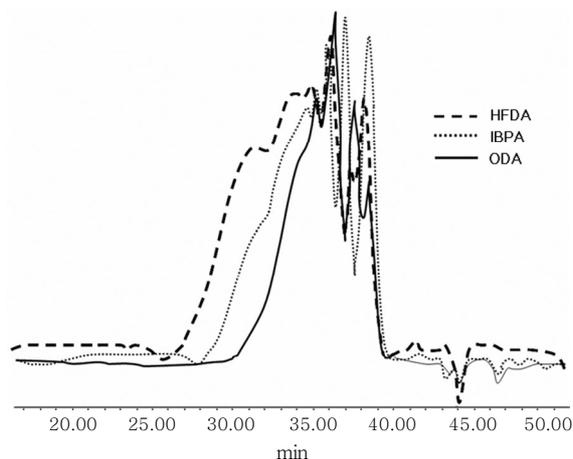


Figure 3. GPC data of synthesized polyesters.

의 수산기가 무수물기를 공격하는 반응이 촉진되어 분자량이 가장 높게 나온 것으로 추정된다. 수평균 분자량 800~700대의 분자량을 보이는 단량체의 함량은 IBPA가 가장 크고, HFDA, ODA 순으로 관찰되었다.

상용화된 LCD 컬러 필터용 바인더 고분자의 GPC 분석 결과를 보면 올리고머 정도의 저분자량 피크가 4~5개 관찰된다. 분자량이 3500~1200 정도로 비교적 작기 때문에 비교적 넓은 polydispersity (PDI)를 갖고 단일 피크가 아닌 다수의 피크가 관찰된다. 리소그래피 공정의 효율 및 우수한 패턴 특성을 위해 일반적으로 바인더 고분자의 점도(또는 분자량)는 적절히 조절되어야 한다. 점도가 너무 높으면 코팅 특성이 나쁘고, 점도가 너무 낮으면 현상공정 시 현상액에 의한 잔막 손실이 커 패턴 특성이 좋지 않다. 본 연구에서 합성된 폴리에스터 및 상용화된 바인더 수지의 GPC 패턴은 1000~5000대에서 거의 동일한 양상(넓은 PDI와 다수의 피크분자량)을 보이고 있다.

산가(acid value) 측정은 산 2 무수물이 에폭시 아크릴레이트의 수산기와 반응 시 도출 되는 카복실산기를 측정하는 것으로 리소그래피 공정 중 현상 과정의 주요 고려 요소 중의 하나이다. 현상액은 염기성 수용액으로 바인더 고분자의 카복실산기와 반응하여 비노광부를 용해시킨다.

산가가 너무 높으면 현상시간이 빨라지지만 현상액이 노광부에 침투하여 패턴의 일관성을 떨어뜨리게 된다. 산가가 너무 낮으면 현상시간이 길어지고 비노광부에 잔상이 남게 된다.

본 연구에서의 폴리에스터 중합물의 산가는 분자량보다 미반응 단량체의 함량에 의해 주로 결정되었다. GPC를 이용한 분석 결과 (Figure 3)에 따르면 미반응 단량체의 함량이 가장 작은 ODA가 가장 높은 산가를 보였고, HFDA, IBPA 순으로 감소했다(Table 2).

블랙매트릭스 및 리소그래피 공정특성 평가. 블랙매트릭스가 설계된 개구 영역만 빛을 투과하고, 픽셀 사이의 빛을 흡수 제거하기 위해 현상 optical density(OD)가 중요하다. 이는 블랙 안료인 카본 블랙의 함량에 의해 주로 결정되는데 안료가 용제에 녹지 않기 때문에 분산제를 이용하여 분산된 형태로 사용된다.

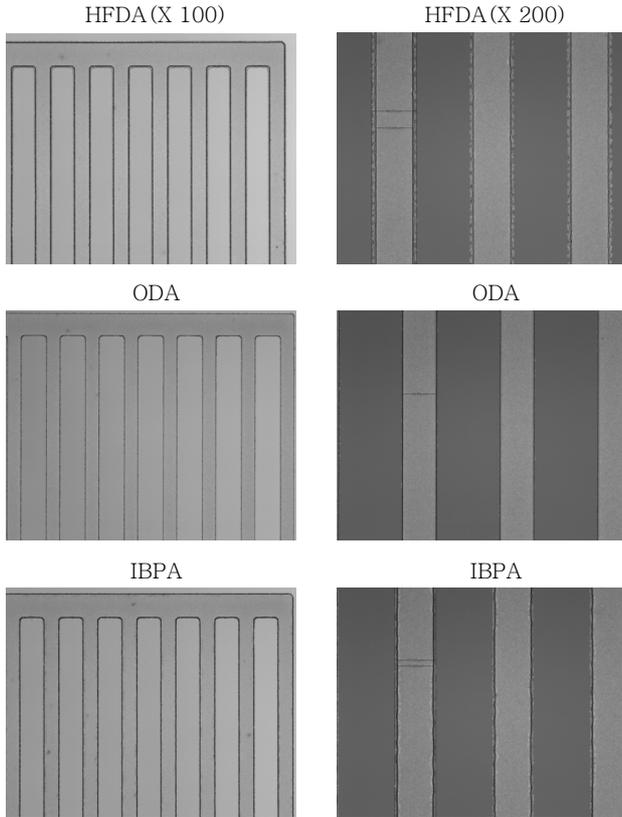
본 연구에서 조제된 포토레지스트 용액을 리소그래피 공정을 통해 패턴을 형성했다. 공정 특성은 Table 2와 같다.

전체 현상 시간은 바인더 고분자의 분자량이 큰 순서대로 증가했

Table 2. Lithography Process Property

	HFDA	ODA	IBPA
DP	90 s	70s	80s
BP	64 s	57s	61s
CD	31.5 μm	29.6 μm	28.3 μm

* DP : developing time (second). BP : brake poine(second). CD : critical dimation (μm).

**Figure 4.** Optical microscope pictures of black matrix patterns.

다($\text{ODA} < \text{IBPA} < \text{HFDA}$). 현상시작 후 패턴의 윤곽이 드러나기까지의 시간인 BP(brake point)는 미반응 단량체의 함량이 상대적으로 많고 산가가 가장 높은 ODA가 가장 빨랐다(57초). 패턴의 선 폭을 나타내는 CD(critical dimension)는 분자량이 가장 큰 HFDA이 제일 높게 관찰되었다(Figure 4).

패턴의 품질 평가 항목은 크게 직진성, 미현상부의 존재 여부, 두께 등이다. 직진성은 ODA가 비교적 좋으나 패턴 말단에 미세한 미현상부가 관찰되었다(Figure 4). HFDA는 분자량이 현상 공정에 비해 너무 커서 패턴 가장자리에 미현상부가 많이 남아 있는 것이 관찰되었다.

결론

본 연구에서는 LCD 컬러 필터 블랙매트릭스용 바인더 고분자로 사용될 수 있는 플루오렌계 단량체를 합성하고, 이를 3종의 방향족계 산 2 무수물과 각각 증합하여 신규 광중합형 폴리에스터를 합성하였다. $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, GPC를 이용하여 화학구조 및 분자량을 확인하였다. 기존의 상용화된 플루오렌계 바인더 고분자와 유사하게, 본 연구에서 얻어진 3종의 폴리에스터 모두로부터 패턴 형성 가능성을 확인했으며, 해상도는 20~30 μm 로 블랙매트릭스가 요구하는 10~20 μm 에 근접하였다. 리소그래피 공정특성 평가 결과, 합성된 바인더 고분자의 분자량 및 산가가 공정 마진에 영향을 미침을 관찰하였다.

참고 문헌

1. J. A. Castellano, *Handbook of Display Technology*, Academic Press Inc., UK, 1992
2. H. J. Cha, *Journal of Korean Information and Display*, **2**, 52 (2001)
3. T. Yamazaki, *et al.*, *Color TFT Liquid Crystal Displays*, SEMI FPD Technology Group, Editor, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 1996.
4. C. G. Moon and T. Akira, *Polymer Composite Materials*, Sigma Express, KR, 2001.
5. K. Kobayashi, H. Kibinaga, and M. Tsuchiya, JP 316449 (2005).
6. H. Nakai, M. Inoue, and S. Muro, JP 045595 (2004).
7. H. Nakai, M. Inoue, and S. Muro, JP 043575 (2004).
8. S. Fujii, Y. Yoshinao, T. Hosomi, and K. Kitano, JP 089716 (2003).