

광학 위상지연 조절을 위한 폴리이미드 공중합체 박막 제조

남기호***# · 이완수***# · 장원봉*** · 한학수*†

*연세대학교 공과대학 화공생명공학과, **한국과학기술연구원 복합소재기술연구소, ***엘지디스플레이(주)
(2016년 1월 14일 접수, 2016년 2월 5일 수정, 2016년 4월 11일 채택)

Fabrication of Polyimide Copolymer Films for Controlled Optical Retardation

Ki-Ho Nam***#, Wansoo Lee***#, Wonbong Jang***, and Haksoo Han*†

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

**Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composites Materials, Korea Institute of Science and Technology, Eunha-ri san 101, Bondong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 55324, Korea

***Department of R&D, LG Display, 1007 Deogun-ri, Wollong-myeon, Paju-si, Gyeonggi-do 10845, Korea

(Received January 14, 2016; Revised February 5, 2016; Accepted April 11, 2016)

초록: 서로 다른 주사슬 구조의 이무수물 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)에 4,4'-diaminodiphenyl ether(ODA)와 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane diamine(AHHFP)를 다양한 몰 비로 각각 반응시켜 삼성분계 폴리아미산 전구체를 합성하였고, 이를 단계적인 열적 이미드화 공정을 통하여 공중합 폴리이미드 박막을 제조하였다. 디아민 조성비에 따른 공중합 폴리이미드 박막의 광학 위상지연은 LCD 패널 측정장치를 이용하여 면 방향 위상지연(R_0)과 두께 방향 위상지연(R_{th}) 값을 측정하였다. 광학 투과도와 황색도는 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis)와 색차계(color-difference meter)를 이용하여 측정하였고, 열 특성은 시차 주사 열량계(DSC)와 열 중량 분석기(TGA)를 이용하였으며, 조성비에 따른 모폴로지 변화를 통해 해석하였다. 제조된 박막의 특성변화는 그 화학구조 및 조성에 따른 모폴로지 변화와 매우 밀접한 관련이 있으며, 이에 따라 박막의 광학 위상지연 조절이 가능함을 확인하였다.

Abstract: Poly(amic acids) were successfully synthesized from 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) or 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic dianhydride (6FDA) with different molar fractions of 4,4'-oxyaniline (ODA) and 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane diamine (AHHFP). Stepwise thermal imidization method were used for preparing polyimide copolymer films. Two-axis out-of-plane retardations were detected for optical retardation (R_0 and R_{th}) measurement using an LCD panel measuring device. The optical transparency and yellow index were measured by a ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer and a color-difference meter. Their thermal properties were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The physical properties of PI copolymer films were found to be strongly dependent upon the morphological structure and composition. After all, R_{th} of PI copolymer films were possibly controlled.

Keywords: polyimide, copolymer, optical retardation.

서 론

차세대 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 플렉시블 기판, 저온 공정용 유기·무기 소재, 플렉시블 일렉트로닉스, 봉지, 그리고 패키징 기술 등이 복합적으로 필요하다. 이 중에서 플렉시블 기판은 디스플레이의 성능, 신뢰성, 가격을

결정하는 가장 중요한 부품으로서 인식되고 있다. 고분자 소재는 가볍고, 용이한 가공성으로 형태의 제약이 거의 없으며, 산업적으로 저가격화 실현을 위한 연속공정이 가능하여 플렉시블 디스플레이의 구현을 위한 가장 적합한 소재로 가장 주목을 받고 있다. 이러한 소재들은 디스플레이 기판의 적용을 위하여 우수한 광학적 등방성, 광학적 투과성, 치수안정성, 그리고 베리어 특성이 필수적으로 요구된다. 특히, 실질적인 고분자 기판의 적용을 위하여 디스플레이 대각 시야각 확보를 위한 위상지연 조절이 필수적인데 이는 고분자의 구조와 함께 광학 필름 및 기판 가공 시 발생하는 주사슬의 배향에 직

#Equally contributing authors to this work.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

접적인 영향을 받게 되므로 그 설계가 매우 중요하다.

폴리이미드는 주사슬 구조의 강직성, 공명 안정화, 그리고 강한 화학적 결합으로 내열성이 뛰어나며, 산화 또는 가수 분해 등 화학 변화에 대한 높은 내구성을 가진다.¹⁻⁶ 특히, 방향족 폴리아미드는 우수한 기계적 및 전기적 특성으로 자동차나 항공우주 분야 및 전기·전자 부품 등에 폭넓게 응용되고 있는 고분자로서 최근 이러한 물성에 주목하여 플렉시블 기판으로 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻⁹ 그러나 방향족 폴리아미드는 본질적인 고유한 질은 색으로 광학 분야 적용에 많은 제약이 따른다. 이러한 유색 현상은 주사슬 구조 내 존재하는 벤젠의 이중결합을 이루는 전자들이 사슬간에 분자간 결합으로 인한 파이-파이 상호작용(π - π interaction) 즉, 전하 전이 복합화(charge transfer complex; CT-complex)로 설명이 가능하다.¹⁰⁻¹² 현재 전하 전이 복합화를 억제하는 연구로서 폴리아미드 주사슬에 플루오린으로 구성된 강한 전자 끄는 기, 지방족 고리 화합물 및 ortho, metha 연결(linkage) 그룹의 꺾임 구조(kink structure) 등을 도입하여 공명구조 형성 저해 및 파이 전자 밀도를 감소시키는 방법들이 통상적으로 사용되고 있다.¹³⁻¹⁶ 이렇게 제조된 무색 투명한 폴리아미드는 우수한 광학적 특성으로 전자광학 장비나 반도체 분야에서 사용될 수 있으며, 용해성도 증가하여 가공성 또한 향상된다.

본 연구에서는 폴리아미드의 광학 위상지연 조절을 위하여 서로 다른 구조의 이무수물 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)에 아민계인 4,4'-diaminodiphenyl ether(ODA)와 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane diamine(AHHFP)를 단량체로 다양한 몰 비로 각각 반응시켜 공중합 폴리아미드를 합성하였다. 이들 각 단량체는 구체적으로, 단위 구조 내 트리플루오로메틸 치환체 연결 그룹을 갖는 6FDA에 통상적으로 사용되는 ODA를 반응시켜 고내열성 투명 폴리아미드 기본 주사슬 구조를 합성하였고, 여기에 *meta*- 위치 꺾임 구조의 AHHFP를 도입함으로써 광축과 수직인 방향의 광학 위상지연 조절이 용이한 구조 설계가 가능함을 가정하였다. 단계적인 열적 이미드화 반응을 통하여 제조된 공중합 폴리아미드 박막의 단량체 성분 변화에 따른 광학 및 열 특성 변화를 조사하고 단량체 구조와 화학적 특성에서 기인하는 물성적 상관관계를 설명하였다. 이를 통해 폴리아미드를 적용하는 플렉시블 디스플레이용 기판 소재에 대한 기초적 정보 제공을 가능케 할 것으로 판단된다.

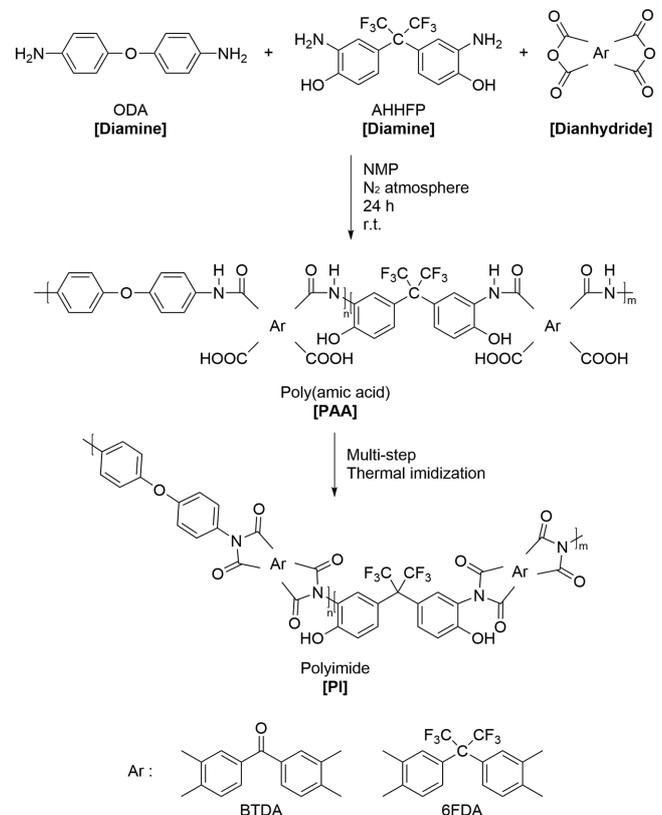
실 험

재료. 방향족 이무수물(dianhydride)인 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)와 방향족 디아민

(diamine)인 4,4'-diaminodiphenyl ether(ODA), 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane diamine(AHHFP)를 TCI사(Tokyo, Japan)로부터 구입하여 사용하였다. 유기용매인 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)는 덕산약품공업(Ansan, Korea)으로부터 구입하여 사용하였다.

공중합 폴리아미드 합성. 전구체인 공중합 폴리아미드(poly(amic acid); PAA)은 용액중합 방법으로 합성하였으며, 대략적인 화학 구조 및 반응 단계를 Scheme 1에 나타내었다. 전구체 합성 및 박막 제조 방법은 디아민의 조성비만 다를 뿐 동일한 조건 및 제조 공정으로 진행하였으므로, 6FDA에 동일 몰 비의 ODA와 AHHFP가 포함된 시료 Series II-D에 대해서만 구체적으로 예를 들어 설명하겠다. 초기 반응 물질인 ODA 0.2 g(1×10^{-3} 몰)과 AHHFP 0.36 g(1×10^{-3} 몰)을 25 mL 삼각 플라스크에 넣고 유기용매 DMAc 5.76 g에 15분간 상온에서 교반시켜 완전히 용해시켰다. 제조된 혼합용액에 6FDA 0.88 g(2×10^{-3} 몰)을 서서히 첨가한 후, 0 °C의 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반하여 고형분 함량 20 wt%의 고점도의 중합물을 제조하였다. 2 종의 이무수물과 각 디아민 조성 함량은 Table 1에 나타내었다.

공중합 폴리아미드 박막 제조. 열적 이미드화 공정을 통한 박막 제조에 있어서, 기판으로 지름 3 inch(76.2 mm) 유리판을 초음파 세척기에서 30분간 세척한 후 사용하였다. 앞서 열



Scheme 1. Synthetic routes of polyimide copolymers.

Table 1. Monomer Compositions of Polyimide Copolymers

Sample Code	ODA (mole)	AHHFP (mole)	Series I	Series II	Molar ratio
			BTDA (mole)	6FDA (mole)	
A	2	0	2		1:0:1
B	1.8	0.2	2		0.9:0.1:1
C	1.4	0.6	2		0.7:0.3:1
D	1	1	2		0.5:0.5:1
E	0.6	1.4	2		0.3:0.7:1
F	0.2	1.8	2		0.1:0.9:1
G	0	2	2		0:1:1

어진 폴리이미드 전구체를 코팅기를 이용하여 유리판에 고르게 캐스팅한 후, 80 °C 진공 상태에서 30분간 예비 열처리 (prebake)를 진행하였다. 이후, 110, 130, 160, 190, 220, 그리고 250 °C에서 각각 30분간 단계적인 열처리를 실시하였다. 제조된 폴리이미드 박막은 증류수에 담가 유리판에서 박리시키고 증류수로 수 차례 세정한 뒤, 80 °C 진공 건조오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 공중합 폴리이미드 박막의 최종 두께는 30 μm 수준으로 일치시켜 제조하였다.

특성 조사. 박막 표면의 흡수 스펙트럼은 푸리에변환 적외선 분광기(FTIR-460 Plus; JASCO Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 4000~600 cm⁻¹의 주파수 범위에서 attenuated total reflection(ATR)법으로 측정하였다.

광학 위상지연 특성인 면 방향 위상지연(R₀) 및 두께 방향 위상지연(R_{th}) 값은 LCD 패널 측정장치(APM-42H)를 사용하여 2축 면외(2-axis out of plane) 위상지연을 측정하였다. 이때, 파장은 550 nm에서 경사각 -45~45° 측정범위에서 20회 측정하여 평균 값을 구하였다. 광학적 투과도 및 색상 강도는 자외선/가시광선 분광광도계(V530; JASCO Co., Tokyo, Japan)와 색차계(CM-3500d; KONICA MINOLTA, Tokyo, Japan)를 사용하여 확인하였다.

고온에서 유리전이 거동과 열 저항성은 시차 주사 열량계(Q10; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)와 열 중량 분석기(Q50; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)를 사용하였고, 질소 분위기 하에서 각각 승온 속도 20 °C/분, 10 °C/분으로 측정하였다. 시차 주사 열량계 결과 값은 2차 가열에 의한 값을 사용하였다.

결과 및 토론

푸리에변환 적외선 분광 분석. 열적 이미드화 공정으로 제조된 순수한 폴리이미드 및 공중합 폴리이미드 박막의 구조 분석은 FTIR로 확인하였다.

Figure 1과 2에 의하면, 모든 공중합 폴리이미드 박막은 1710

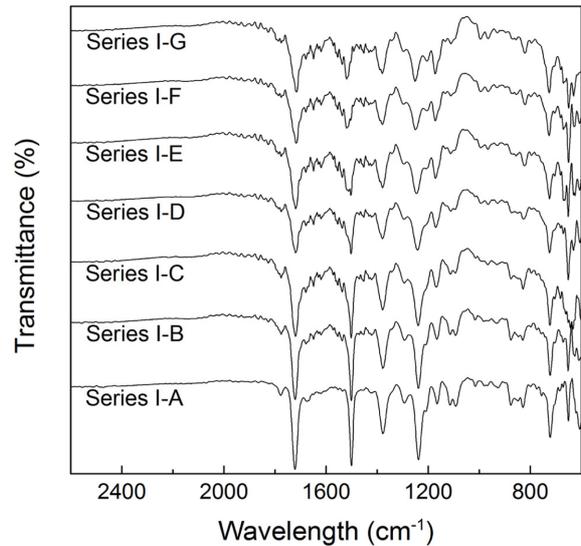


Figure 1. FTIR spectra of BTDA-based polyimide copolymer thin films.

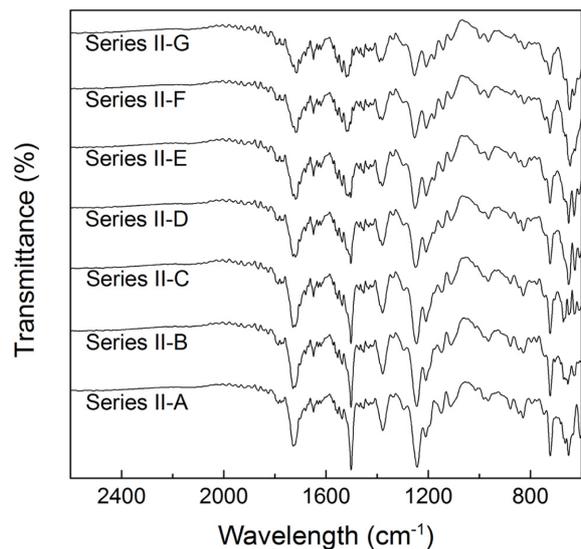


Figure 2. FTIR spectra of 6FDA-based polyimide copolymer thin films.

과 1771 cm⁻¹에서 이미드 주사슬 내 symmetric과 asymmetric C=O, 1377 cm⁻¹에서 C-N stretching 및 744 cm⁻¹에서 imide ring vibration 특성 피크가 각각 공통적으로 조사됨에 따라 중합체의 합성여부를 확인하였다. 또한 1690 cm⁻¹에서 폴리이미드 전구체 특성 피크가 관찰되지 않음으로 본 연구의 단계적인 열처리를 통해 전구체의 완전한 이미드화가 진행됨을 확인하였다.

광학 특성 분석. LCD 패널 측정장치, 자외선/가시광선 분광광도계, 그리고 색차계를 이용한 광학 특성 결과를 Table 2와 Figure 3 및 4에 각각 도시하였다.

Table 2. Optical Retardations and Color Intensities of Polyimide Copolymer Thin Films

Sample code	Optical retardation		λ_0^c	Color intensity		Thickness (μm)
	R_0^a (nm)	R_{th}^b (nm)		Tr_{550}^d (%)	Y.I. ^e	
Series I-A	0.21	293	420	86.0	81.7	30
Series I-B	0.11	309	420	85.2	80.1	30
Series I-C	0.31	257	414	85.8	78.6	31
Series I-D	0.22	160	397	86.9	65.2	30
Series I-E	0.14	167	388	88.7	64.1	30
Series I-F	0.08	99	372	89.5	47.2	31
Series I-G	0.27	95	375	88.9	63.8	28
Series II-A	0.65	187	386	81.5	22.6	30
Series II-B	0.20	162	380	88.7	18.5	31
Series II-C	0.09	150	378	88.0	17.6	30
Series II-D	0.46	113	378	88.6	18.4	29
Series II-E	0.08	98	366	89.1	12.5	31
Series II-F	0.25	74	360	88.6	13.9	28
Series II-G	0.58	73	348	88.4	9.9	29

^aIn-plane retardation. ^bOut-of-plane retardation. ^cCut-off wavelength. ^dTransmittance at 550 nm. ^eYellow index.

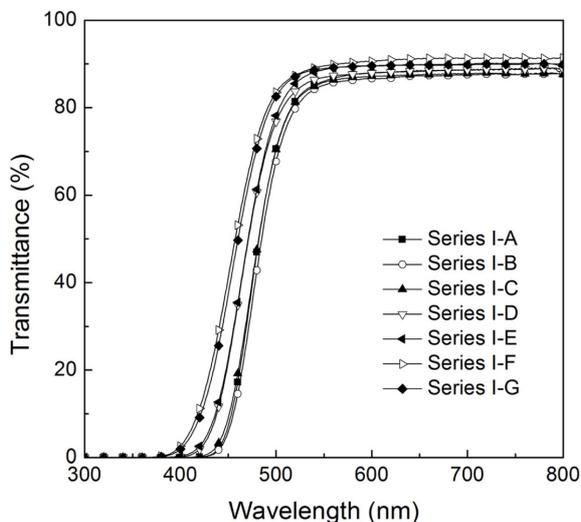


Figure 3. UV-vis spectra of BTDA-based polyimide copolymer thin films.

광학 특성 측정결과는 이무수물의 종류와 디아민 조성비에 따라 구분하여 해석할 수 있다. 이무수물 연결 그룹의 크기 순으로 비교하면 6FDA(-C(CF₃)₂-) > BTDA(-C=O-)로 이에 따른 구조적 상이점은 다음 설명과 같다. 열 처리시 용매가 휘발됨에 따라 폴리이미드 사슬간 수직 방향의 평균 분자간 거리(mean intermolecular distance)가 감소하게 되는데, BTDA계는 카보닐기(carbonyl group)의 쌍극자 모멘트(dipole moment)로 인해 수직 방향의 평균 분자간 거리 감소폭이 적

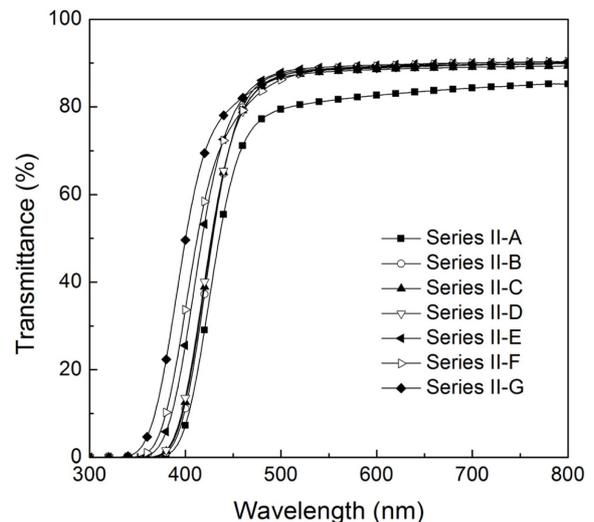


Figure 4. UV-vis spectra of 6FDA-based polyimide copolymer thin films.

으나, 6FDA계는 트리플루오로메틸 치환체의 입체 장애(steric hindrance)와 사슬간 약한 상호작용으로 사슬 이동성이 제한되어 수직 방향의 평균 분자간 거리 감소폭이 매우 작다. 이러한 현상은 사슬간 전하 전이 복잡화를 감소시킴으로써 박막의 광학 특성 향상에 기여한다.^{17,18}

광학적 등방성(R_0 , R_{th})은 다음과 같이 박막의 세 방향의 굴절률(n_x , n_y , n_z)과 두께(d)에 의하여 계산할 수 있으며, 플렉시블 기판의 경우 R_0 및 R_{th} 값은 각각 0~20, 그리고 50-

100 nm의 범위에서 조절되어야 한다. 이러한 조절은 박막의 주사슬 구조 설계 및 주사슬의 배향에 의하여 이루어질 수 있다. Table 2에 의하면, BTDA계와 6FDA계 공중합 폴리이미드 박막의 R_0 값은 0.31에서 0.08 nm, 0.65에서 0.08 nm, 그리고 R_{90} 값은 309에서 95 nm, 187에서 73 nm 범위의 값을 각각 나타내었다. 광축과 평행 방향의 R_0 값은 화학구조에 따른 뚜렷한 경향을 확인할 수 없었으나, 플렉시블 기판 요구 조건에 충족되는 충분한 낮은 값을 보였다. 반면, 광축과 수직 방향인 R_{90} 값은 AHHFP의 조성비가 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였다. 이는, 앞서 6FDA 연결 그룹과 마찬가지로 AHHFP의 트리플루오로메틸 치환체의 입체 장애와 더불어 꺾임 구조로 수직 방향의 평균 분자간 거리 감소 억제 효과에 기인한다.

BTDA계와 6FDA계 공중합 폴리이미드 박막의 초기 광 투과를 나타내는 cut-off wavelength(λ_0), 550 nm 파장에서의 광 투과율(Tr_{550}), 그리고 황색도(Y.I.) 결과 값을 Table 2에 각각 나타내었다. 광 투과율은 앞서 설명한 위상지연과 연관지어 해석 가능하다. 트리플루오로메틸 치환체의 전하 전이 복합화 억제와 AHHFP의 구조적 효과로 6FDA계 공중합 폴리이미드 박막이 우수한 광학 특성이 발현됨을 확인할 수 있었다. 본 연구팀의 선행 연구¹⁹ 참고하면, 카보닐기의 상대적으로 높은 가시광선 영역의 빛 흡수율로 BTDA계의 황색도 값이 상대적으로 높은 수준임을 보였다.

열 특성 분석. 공중합 폴리이미드 박막의 열적 거동 및 열

Table 3. Thermal Properties of Polyimide Copolymer Thin Films

Sample code	Thermal Property			
	T_g^a (°C)	$T_{5\%}^b$ (°C)	$T_{10\%}^c$ (°C)	wR^d (%)
Series I-A	283.7	511.1	546.8	57.9
Series I-B	293.8	414.7	541.5	55.9
Series I-C	319.5	332.9	466.6	55.5
Series I-D	319.9	309.5	433.7	52.3
Series I-E	335.6	287.9	406.7	51.7
Series I-F	352.5	302.2	409.3	49.5
Series I-G	340.9	310.5	416.7	41.8
Series II-A	302.5	503.4	529.7	53.4
Series II-B	312.6	422.5	515.1	57.3
Series II-C	312.1	360.2	495.1	55.7
Series II-D	318.9	323.3	435.3	50.4
Series II-E	319.1	314.4	437.8	48.4
Series II-F	328.7	310.4	417.1	46.7
Series II-G	325.5	316.0	428.9	44.7

^aGlass transition temperature. ^bTemperature at 5% weight loss. ^cTemperature at 10% weight loss. ^dWeight percentage of char residues at 800 °C.

저항성을 확인하기 위해 DSC와 TGA를 이용하여 박막의 열 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 3과 Figure 5-8에 각각 도시하였다.

고분자 고유의 유리전이 온도(T_g)는 두 번째 사이클 결과 값을 사용하여 고분자 중합과정 시 얻은 엔탈피, 열 이력 (thermal history), 기계적 이력 (mechanical history) 및 배향 등 외적인 요인을 제거하였다. 고분자의 T_g 값은 사슬간 상호작용의 변화를 반영하는 단량체의 강직성과 사슬 내에 존재하는 자유 체적 (free volume)에 의한 자유 회전 (free rotation)에 크게 기인한다.^{20,21} 고온 디스플레이 공정에서 고분자 기판의

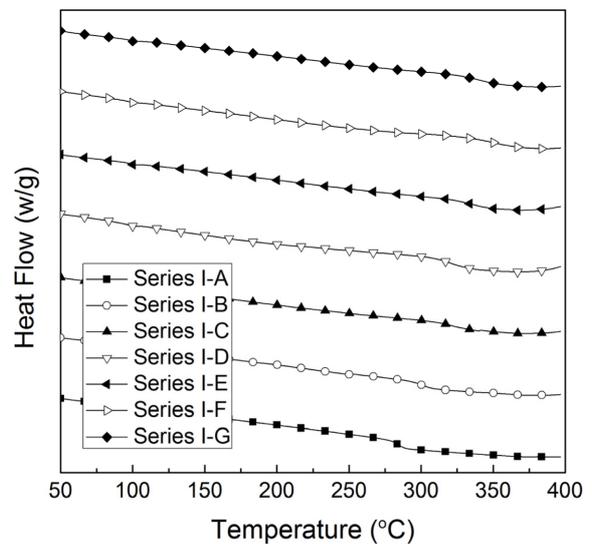


Figure 5. DSC thermograms of BTDA-based polyimide copolymer thin films.

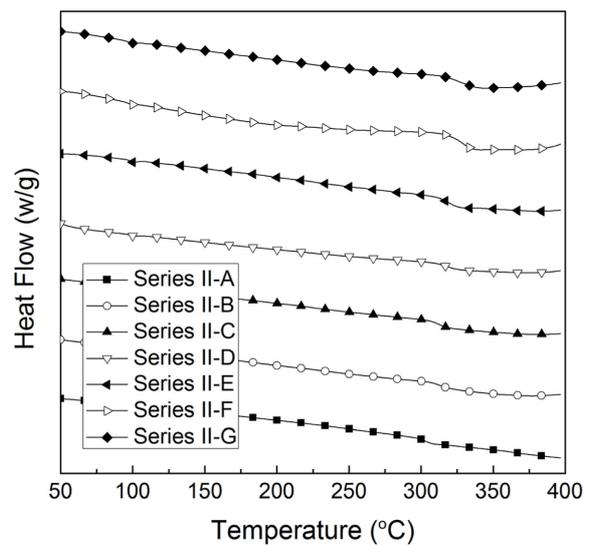


Figure 6. DSC thermograms of 6FDA-based polyimide copolymer thin films.

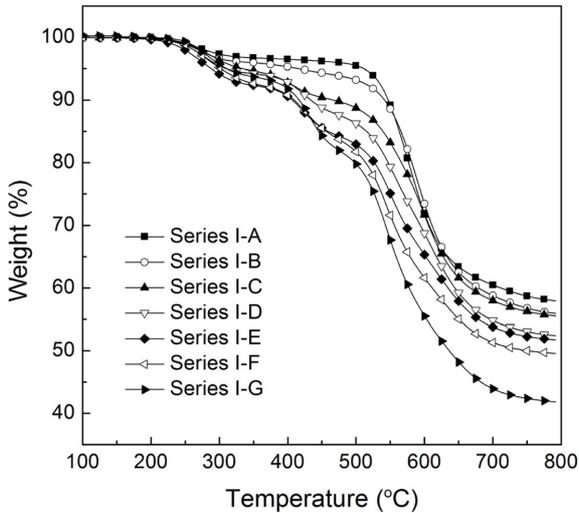


Figure 7. TGA curves of BTDA-based polyimide copolymer thin films.

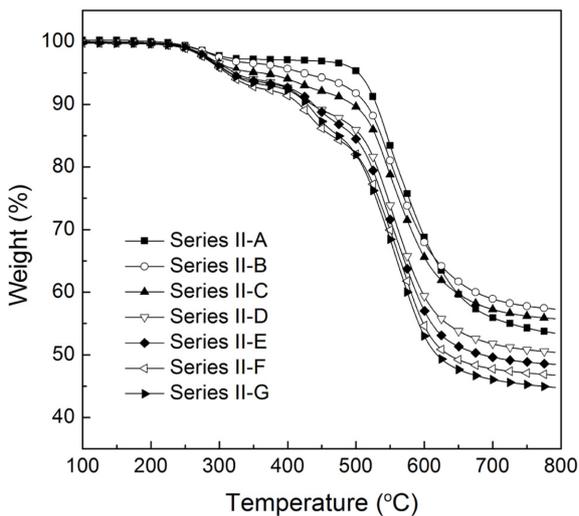


Figure 8. TGA curves of 6FDA-based polyimide copolymer thin films.

적용성 판단 여부는 박막의 T_g 값으로 구별되는데, 제조된 공중합 폴리이미드 박막은 이무수물의 구조에 관계없이 AHHFP의 몰 비를 0에서 0.7까지 증가시키기에 따라 BTDA계는 283.7에서 352.5°C, 6FDA계는 302.5에서 328.7°C로 각각 일정하게 증가하였다. 이는, 상대적으로 유연한 연결 그룹을 갖는 ODA에 비해 AHHFP의 구조적 강직성에 기인하는 것으로 사료된다. 반면, AHHFP의 몰 비가 증가함에 따라 벌키(bulky)한 트리플루오로메틸 치환체와 더불어 벤젠과 아민이 *meta*-위치 꺾임 구조에 의한 자유 체적의 증가는 분자 배향성과 질서도의 감소를 야기하여 AHHFP의 몰 비 0.7 이후 감소함을 보였다.

고분자의 열 분해 온도는 주사슬 구조, 결합강도 및 치환체 등에 의존한다. 박막의 열 중량 분석 결과를 Table 3에 정리하였고 Figure 7 및 8에 각각 나타내었다. 분석 결과를 살펴보면, 이무수물의 구조적 상이성으로 열 분해 온도 값이 차이를 보였으며, BTDA계 공중합 폴리이미드 박막의 열 저항성이 높은 값을 나타내었다. 이는, 6FDA계 주사슬 내 트리플루오로메틸 치환체에 의한 분자 배향성 및 질서도의 감소로 설명되며 이무수물의 화학구조에 의존하였다. 디아민 단량체의 조성비에 따른 열적 거동으로서, 이무수물에 관계없이 AHHFP의 몰 비가 증가함에 따라 열 분해 온도는 감소함을 확인하였다. 이는, 앞서 분석한 T_g 경향과는 상반된 결과로 열 저항성이 분자 구조상 자유체적에 의한 사슬 쌓임(packing order)과 밀접한 관련이 있음을 의미한다.

결론

구조적 상이성을 갖는 트리플루오로메틸 치환체와 카보닐기를 포함하는 2종의 이무수물에 다양한 몰 비를 갖는 디아민 단량체를 각각 반응시켜 공중합 폴리이미드 전구체를 합성하였고, 열적 이미드화 공정으로 공중합 폴리이미드 박막을 제조하였다. 박막의 복굴절성에 의해 발생하는 좁은 시야각 문제를 개선하기 위해 두께 방향 모폴로지 변화에 따른 광축과 수직 방향의 위상지연 조절이 가능하였다. 보강 효과로서, 시료 Series II-F는 시료 Series I-A 기준 대비 R_{th} 25%, Tr_{550} 103% 및 Y.I. 17% 그리고 시료 Series II-A 기준 대비 R_{th} 39%, Tr_{550} 108% 및 Y.I. 61% 수준으로 광학 특성이 큰 폭으로 향상됨을 보였고, 더불어 공업적으로 유효한 수준의 열 저항성을 보였다. 공중합 폴리이미드의 위상지연 조절 효과는 BTDA계에 비하여 단위 구조 내 플루오린 함량이 높은 6FDA계가 효과적이었다. 본 연구의 구조·위상지연 상관관계를 토대로 차세대 디스플레이 저위상차 고분자 기판 설계가 가능할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. Y.-H. Yu, J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
2. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
3. I.-H. Tseng, Y.-F. Liao, J.-C. Chiang, and M.-H. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 247 (2012).
4. X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, *Polymer*, **44**, 2641 (2003).
5. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polym. Korea*, **29**, 204 (2005).
6. G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. H. Chang, M. H. Ree, and J. C. Jung, *Polym. Korea*, **30**, 97 (2006).
7. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **32**, 580 (2008).

8. D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K.-B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008).
9. K.-H. Nam, W. Lee, K. Seo, and H. Han, *Polym. Korea*, **38**, 510 (2014).
10. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4101 (2006).
11. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
12. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2001).
13. D.-J. Liaw, B.-Y. Liaw, P.-N. Hsu, and C.-Y. Hwang, *Chem. Mater.*, **13**, 1811 (2001).
14. D.-J. Liaw, C.-Y. Hsu, and B.-Y. Liaw, *Polymer*, **42**, 7993 (2001).
15. B. Y. Myung, C. J. Ahn, and T. H. Yoon, *Polymer*, **42**, 7993 (2001).
16. K.-H. Nam, D. Kim, J. Seo, K. Seo, and H. Han, *Macromol. Res.*, **22**, 1243 (2014).
17. K.-H. Nam, J. Seo, K. Seo, W. Jang, and H. Han, *Macromol. Res.*, **22**, 699 (2014).
18. U. Min and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **34**, 495 (2010).
19. M.-S. Park, K.-I. Kim, K.-H. Nam, and H. Han, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 320 (2013).
20. K.-H. Nam, J. Seo, W. Jang, and H. Han, *Polym. Korea*, **38**, 752 (2014).
21. K.-H. Nam, K. Seo, J. Seo, S. B. Khan, and H. Han, *Prog. Org. Coat.*, **85**, 22 (2015).