

## SIMS, XPS, AFM을 이용한 LCD blue color filter의 고분자 표면 연구

김승희 · 김태형 · 이상호\* · 이종완

LG 종합 기술원, 소자 재료 연구소, \*LG LCD 연구소  
(1997년 6월 5일 접수)

### Characterization of polymer surface of LCD blue color filters using SIMS, XPS and AFM

S. H. Kim, T. H. Kim, S. H. Lee\* and J. W. Lee

LG Corporate Institute of Technology, Advanced Materials Research Lab.,  
16 Woomyeon-Dong, Seocho-Gu, Seoul 137-140, Korea

\*LG LCD Lab

(Received June 5, 1997)

**요 약** - LCD용 칼라 필터를 제작하는 방법으로 감광성 고분자(photosensitive polymer)에 광리소그라피(photolithography) 기술이 많이 이용되어지고 있다. 이로 인해 감광성 고분자 표면의 물리적, 화학적 성질이 변하게 되는데, 이는 후속 공정인 플라즈마 식각이나 ITO 전극의 증착 등에도 많은 영향을 주므로, 각 공정에 따른 이들 고분자의 표면 연구는 매우 중요하다. 본 논문에서는 blue 칼라 필터의 고분자 표면에 대한 연구를 SIMS와 XPS를 이용하여 수행하였으며, 표면의 거칠기 변화를 AFM을 통해 관찰하였다. SIMS와 XPS결과로부터 초기 공정인 blue 칼라 필터를 스핀 코팅하고 pre bake한 상태에서는 주로 칼라 필터의 주 성분인 단량체와 결합체의 고분자 물질이 표면에 드러나 있다가, 노광 과정을 거치고 post bake한 시료에서는 색깔을 내는 안료 성분이 표면에 드러남을 확인하였고, AFM을 통해서도 post bake 후에 표면이 더 거칠어 짐을 관찰하였다.

**Abstract** - Recently, photosensitive color filters have received much attention for their use in the liquid crystal display (LCD) industry. It is well known that chemical and physical properties of polymer surfaces can be modified by special surface treatments. In this work, we have studied the polymer surfaces of LCD blue color filters which were exposed to the UV light during photolithography. A better understanding of the irradiated polymer surfaces is required for the subsequent processes such as plasma etching, ITO electrode deposition, etc. The surface analysis has been undertaken using secondary ion mass spectrometry (SIMS), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). A significant enrichment of the pigment component and roughening of surface with bubble-like feature have been observed at the modified polymer surface.

## 1. 서 론

최근 들어 각종 정보 기기의 개발과 더불어 평판 표시 소자(Flat Panel Display)의 수요가 급증하고 있는데, 그 중의 하나가 액정 표시 소자(Liquid Crystal Display, LCD)이다. 칼라 LCD의 구조는 그림 1에서 보여 주는 바와 같이 편광판(polarizer), 유리 기판, 칼라 필터, ITO(indium tin oxide)전극, 배향막(alignment layer), 액정

(liquid crystal) 등으로 구성되어 있다. 이 중 칼라 필터는 R(red), G(green), B(blue)의 화소로 이루어져 있으며, 그 주요 성분은 감광성 고분자 물질이다. 감광성 고분자(photosensitive polymer)는 광 또는 방사선 조사에 의해 단시간 내에 화학적, 물리적 변화를 가져와 특정 용체에 대한 용해도, 접착력, 착색, 점도, 투명도, 굴절률, 전도도, 이온 투과성 등의 물성 변화를 일으키는 고분자 조성물을 말한다. 이들 감광성 고분자는 각 산업에서 요구되

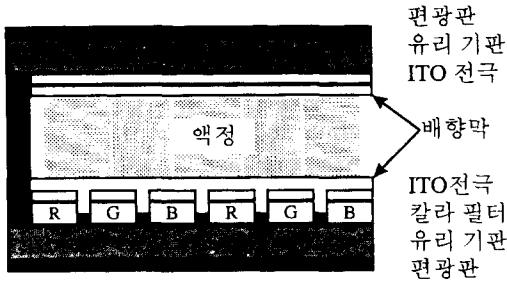


그림 1. 칼라 LCD의 구조.

는 특성에 따라 감광성 고분자, 증감제(sensitizer), 용매 뿐 아니라 반응성 단량체(monomer), 올리고머(oligomer), 기타 첨가제 등을 고도의 기술로 배합하여 사용되어 진다. 칼라 LCD를 형성하는 방법은 여러 가지가 있으나, 본 실험에서는 안료 분산법을 이용한 것으로, 염료보다 내열성이 우수한 안료(pigment)를 수용성 감광성 고분자 물질에 분산시켜 R, G, B, 3색의 칼라 필터를 형성하는 것이다[1,2].

표 1에서 보여 주는 바와 같이 blue 칼라 필터를 구성

표 1. Blue 칼라 필터의 조성

Monomer	$\text{poly-acrylate}$ $\text{R}-(\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$
Binder	$\text{acrylic acid/acrylate copolymer}$ $-(\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}})_x-(\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}})_y-$
Initiator	$\text{trihalomethyl-triazine}$ $(\text{X} = \text{F, Cl, Br})$
Pigment	$\text{phthalocyanine copper}$

하고 있는 물질은 아크릴계 단량체, 결합제(binder)와 색을 내는 안료 성분인 프탈로시아닌 구리(copper phthalocyanine)와 반응 개시제(initiator)인데, 이들 성분이 광리소그래피(photolithography) 법에 의해 칼라 필터를 형성한다[3,4,5].

칼라 필터를 형성하는 여러 가지 공정을 거치는 동안 감광성 고분자 표면의 조성 과 형상 등이 변하게 되고, 이는 후속 공정인 플라즈마 식각이나 ITO 전극 증착에 영향을 미치게 된다. 그러므로 감광성 고분자들에 대한 특성 이해와 더불어 표면 처리에 따른 표면 상태의 변화에 대한 이해가 요구되어 지고 있다.

본 논문에서는 칼라 필터에 사용되는 감광성 고분자들에 대한 이해의 한 방편으로, blue 칼라 필터가 공정을 거치면서 표면에서 어떠한 변화가 일어나는지를 SSIMS(static secondary ion mass spectrometry), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy), AFM(atomic force microscopy) 등을 이용하여 살펴 보았다.

## 2. 실험방법

일반적으로 칼라 필터는 그림 2와 같은 공정 순서에 의해 제작된다. 본 실험에 사용된 시료는 유리 기판 위

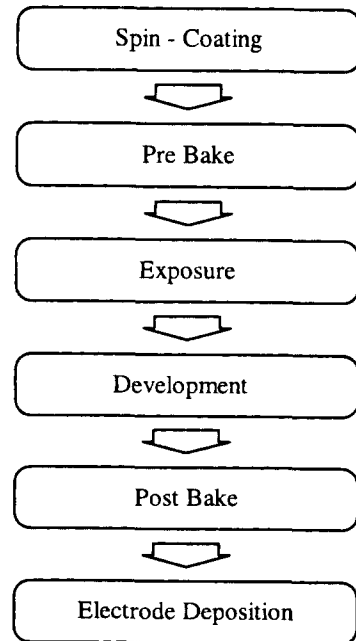


그림 2. 칼라 필터 제작 공정도.

에 blue 칼라 필터 고분자를 스핀 코팅(spin-coating) 하여 얻었으며, 그 두께는 약 1.5에서 2.0  $\mu\text{m}$  정도이다. 스핀 코팅한 고분자 막내의 수분과 유기 용매를 제거하기 위해 110°C에서 150초간 pre bake를 실시하였고, 자외선을 250  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 세기로 노광하였으며, 패턴을 보호하기 위해 alkali carbonate 용액에서 현상하였다. 마지막으로 230°C에서 30분간 post bake를 실시하였다.

Post bake 공정을 마친 칼라 필터 고분자 표면은 이후 ITO전극을 증착할 때 전극과의 접착력에 커다란 영향을 미치므로, 각 공정을 거치면서 고분자의 표면이 어떻게 변하는지 살펴 보기 위해 pre bake 한 시료와 post bake 한 시료를 선택하여 분석하였다.

SIMS분석에 이용된 장비는 PHI 6300 system으로, 일차 이온 빔은  $\text{Xe}^+$ 을 이용하였으며, 가속전압은 5 kV, 이온 전류는 약 0.03 nA 정도의 static 조건에서 실험하였다. 이때 이온 빔의 입사각은 시료 표면에 수직인 방향을 기준하여 60°로 고정시켰으며, 이온 빔 주사 면적은  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 였다. XPS분석은 PHI 5400 system의 monochromated Al K $\alpha$  x-ray source(12 kV, 350 W)를 이용하였고, 광전자의 이탈각은 시료 표면으로부터 45°였다.

SIMS와 XPS분석을 하는 동안 시료 표면의 charging 효과를 최소화하기 위해 neutralizer를 사용하였다.

시료 표면의 거칠기 분석에 사용된 AFM 장비는 PSI Auto Probe XL2 system으로, non-contact mode를 이용하였으며, 2  $\mu\text{m}$  탐침을 사용하여  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  영역을 scan 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 pre bake 시료와 post bake 시료의 SIMS positive ion survey 스펙트럼이다. 이 두 스펙트럼은 전체적으로 서로 다른 양상을 보여준다. 먼저, 주요 peak들은 탄화수소 이온들로 M/e가 27, 29, 39, 41, 53에서 검출되는데, 이는 대부분 고분자에서 검출되는 것들로서, 이에 해당하는 이온들은  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3^+$ 이다[6]. M/e가 20에서 60인 영역에서의 peak들을 살펴보면, 그림 3에 표시한 바와 같이 M/e가 31, 43, 55, 57인 산소를 포함한 분자 이온들의 세기가 pre bake 시료에 비해 post bake 시료에서 상대적으로 감소하는 것을 관찰하였다. 이러한 산소를 포함한 분자 이온들은 칼라 필터를 형성하는 단량체(poly-acrylate)와 결합체(acrylic acid/acrylate copolymer)에 의한 것이다. 또한,

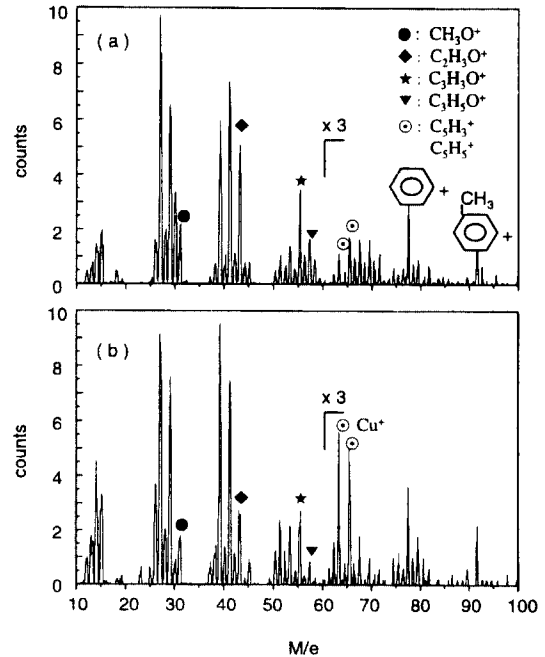


그림 3. SIMS 결과: Survey 스펙트럼(M/e: 10-100)  
(a) pre bake 시료 (b) post bake 시료.

M/e가 60에서 100사이의 영역에서 몇 개의 특징적인 변화를 발견할 수 있는데, pre bake 시료에 비해 post bake 시료에서 M/e가 63, 65, 77, 91에 해당하는 peak의 세기가 상대적으로 증가한다. M/e가 77, 91에 해당하는 이온은 그림 3에 표시한 바와 같이 벤젠 고리를 포함한 분자 이온들이고, 63, 65는 고분자에서  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ 에 해당하는 peak으로 아크릴계 고분자에서는 그림 3의(a)에서와 같이 63보다 65의 peak 세기가 높게 나타난다[6]. 그러나 그림 3의(b)를 보면 63과 65에 해당하는 peak의 세기가 증가했을 뿐만 아니라, 65에 비해 63의 세기가 큰 것으로 볼 때 이는  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ 이외에 다른 이온에 의한 것임을 알 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 벤젠 고리를 포함한 이온의 세기가 post bake 시료에서 증가하는 것으로 보아 이 peak들은 안료 성분(프탈로시아닌 구리)인 구리 이온( $\text{Cu}^+$ )임을 알 수 있다.

SIMS결과와 더불어 시료 표면의 화학 결합의 변화를 보기 위해 XPS분석을 하였다. 그림 4는 C1s 결합에너지 스펙트럼이다. C1s peak은 가장 주된 성분인 284.8 eV에서의 C-C/C-H 결합 영역과 286.3 eV의 C-O/C-N 결합이 겹치는 영역, 287.2 eV의 C=O 결합 영역 그리고 288.8 eV의 O-C=O 결합 영역 등 네 개의 영역으로 나

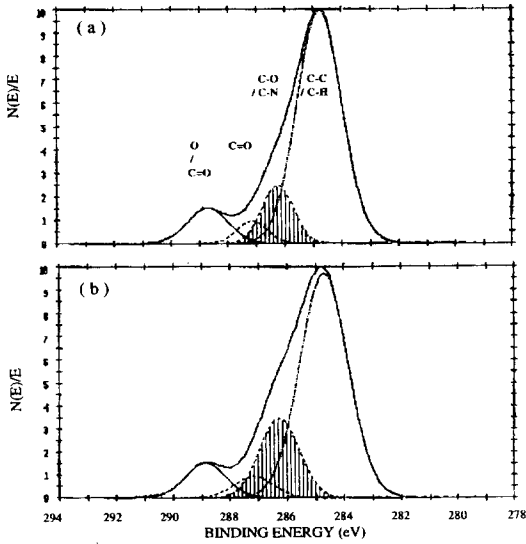


그림 4. XPS 결과: C1s 결합에너지 스펙트럼 (a) pre bake 시료 (b) post bake 시료.

뉘어 진다[7]. Pre bake 시료와 post bake 시료의 결합 상태를 비교해 보면 다른 영역은 큰 변화가 없는데 반해 C-O/C-N 결합에너지 영역에서 현저한 차이가 발견되는데, 이는 C-O에 의한 것이기 보다는 C-N결합의 증가에 기인한 것으로 보여진다. 또한 그림 5의 Cu2p 스펙트럼

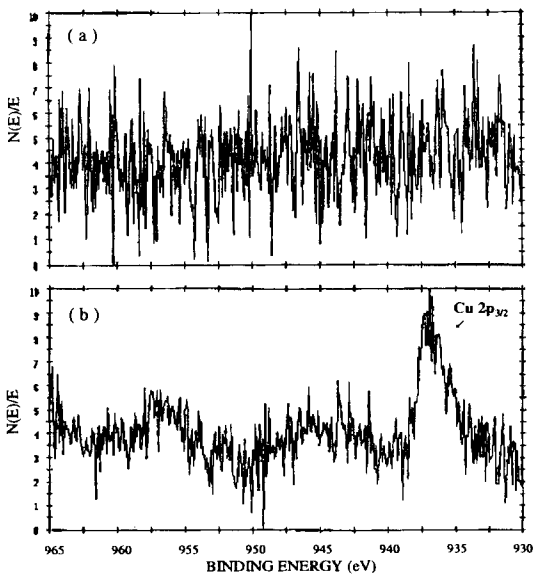


그림 5. XPS 결과: Cu2p 스펙트럼 (a) pre bake 시료 (b) post bake 시료.

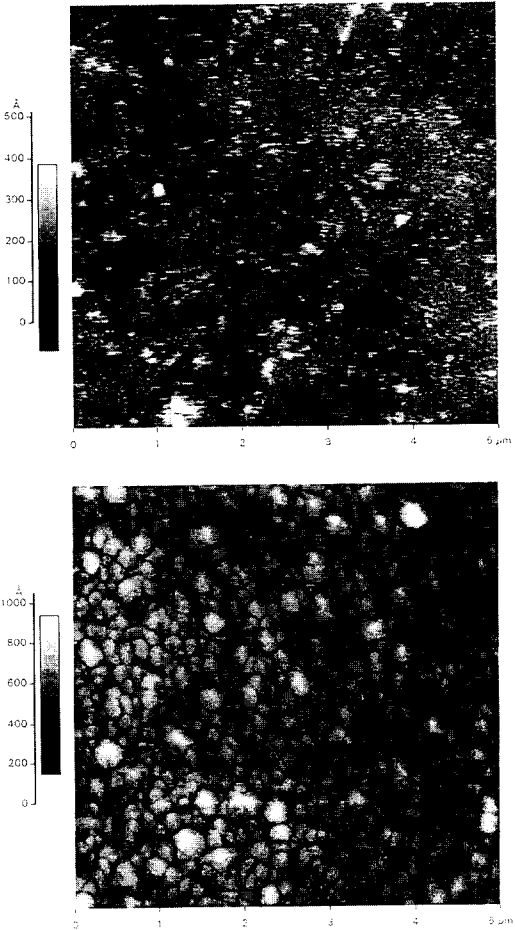


그림 6. AFM 결과 (a) pre bake 시료 (b) post bake 시료.

을 비교해 보면 pre bake 시료의 표면에서는 검출되지 않던 Cu가 post bake 시료 표면에서 검출된다. 이는 SIMS스펙트럼에서 M/e가 63, 65인 peak의 변화가 구리에 의한 것임을 확인 시켜주는 결과라 할 수 있다.

이상의 SIMS와 XPS결과로부터 pre bake 시료에서는 표면에 감광성 고분자에 해당되는 단량체와 결합체의 성분들이 드러나 있다가 노광과 post bake공정을 거치면서 색깔을 내는 안료 성분이 표면에 드러남을 확인하였다.

그림 6은 표면의 거칠기를 살펴 본 AFM결과로써, pre bake 시료에 비해 post bake 시료에서는 rms roughness가 51 Å에서 132 Å으로, surface area는 25.54 μm<sup>2</sup>에서 26.82 μm<sup>2</sup>으로 증가하는 거친 표면이 관찰되었다.

## 4. 결 론

감광성 고분자와 안료를 주성분으로 하는 칼라 필터의 표면 상태는 LCD 관넬을 제작하는데 있어 많은 영향을 미치므로 공정에 따른 표면 연구가 요구되어진다. 따라서 본 논문에서는 LCD용 blue 칼라 필터가 공정을 거치면서 표면이 어떻게 변하는지 살펴 보았다.

SIMS와 XPS결과로부터 초기 공정인 blue 칼라 필터를 스핀 코팅하고 pre bake한 상태에서는 주로 칼라 필터의 주 성분인 단량체와 결합체의 고분자 물질이 표면에 드러나 있다가, 노광 과정을 거치고 post bake한 시료에서는 색깔을 내는 안료 성분이 표면에 드러남을 확인하였다. 또한 표면 형상은 post bake 시료에서 더 거칠어 짐을 AFM을 통해 관찰 하였다.

본 연구를 토대로 표면 상태의 변화에 따라 후속 공정인 ITO전극을 증착 할 때 전극과의 접착력 문제 등, 계면에 대한 연구가 계속 진행 되어야 할 것이다.

## 참고문헌

1. 박이순, 대한화학회지 **34**(7), 646 (1994).
2. 김성주, 대한화학회지 **34**(7), 649 (1994).
3. T. Sugiura, T. Sawada, M. Tani and M. Sakagawa, *sid 92 digest*, Toppan printing Co., Ltd., Tokyo, Japan, 21 (1992).
4. B. Szczepaniak and P. Bragiel, *Vacuum* **46**(5/6), 465 (1995).
5. J. Simon and C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.* **61**, 1625 (1989).
6. J. G. Newman, B. A. Carlson, R. S. Michael, J. F. Moulder and T. A. Hohlt in *Static SIMS handbook of polymer Analysis*, Perkin-Elmer Corporation Edition (1991).
7. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben and J. Chastain in *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Edition (1992).