

# Methacryloyl기를 함유한 가용성 폴리이미드의 합성과 감광 특성

윤근병·손형준\*·이동호†

경북대학교 공과대학 고분자공학과, \*(주)LG화학 화성사업부  
(2006년 2월 10일 접수, 2006년 3월 17일 채택)

## Preparation and Properties of Soluble Polyimide with Methacryloyl Group

Keun-byoung Yoon, Hyung-jun Son\*, and Dong-ho Lee†

Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*Chemicals & Polymers Business Unit, LG Chem, Ltd., Yeochon 555-280, Korea

(Received February 10, 2006; accepted March 17, 2006)

폴리이미드는 높은 열안정성, 우수한 기계적, 전기적 성질을 가지고 있어 많은 연구가 진행되어 왔지만, 대부분의 유기용매에 불용인 관계로 그 용도가 제한되어 있다. 본 연구에서는 방향족 디아민인 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (BAPAF)와 3,3-diamino-4,4-dihydroxybiphenyl (HAB)를 사용하고 방향족 디안하이드라이드인 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic dianhydride (6FDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4-oxydiphthalic dianhydride (OPDA), 3,3,4,4-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) 및 3,3,4,4-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA)를 사용하여 가용성 폴리이미드를 합성하였다. 폴리이미드의 성질은 NMR, FR-IR 및 TGA를 이용하여 조사하였으며, 유전상수는 축전용량을 측정하여 계산하였다. 히드록시기를 포함한 폴리이미드와 methacryloyl chloride를 반응시켜 감광성 폴리이미드를 합성하고, photolithography 기술을 이용하여 micro-패턴을 형성하였다.

Polyimides have been investigated extensively and used widely over the past three decades because of their high performance properties such as excellent thermal, mechanical, and electrical properties. Polyimides are difficult to be processed because of the aromatic moieties, imide group, and insoluble nature in most organic solvents. The soluble polyimides were synthesized from 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (BAPAF) and 3,3-diamino-4,4-dihydroxybiphenyl (HAB) as aromatic diamines and 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic dianhydride (6FDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4-oxydiphthalic dianhydride (OPDA), 3,3,4,4-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 3,3,4,4-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA) as aromatic dianhydrides. The polyimides were characterized by NMR, FR-IR, TGA and the dielectric constant of the obtained polyimides was calculated from storage of electro-capacity. A novel photosensitive polyimide was synthesized by the reaction of polyimide, containing hydroxyl group and methacryloyl chloride using triethylamine. The good micro-pattern was obtained with photosensitive polyimide from the photolithographic technique.

**Keywords:** soluble and photosensitive polyimide, methacryloyl group, photolithography, micro-pattern

### 1. 서 론

폴리이미드는 우수한 전기적 안정성, 내용매성, 치수안정성 등을 가지고 있기 때문에 필름, 코팅, 접착제, matrix resin 등으로 널리 이용되고 있다[1]. 폴리이미드는 높은 열안정성과 낮은 유전상수를 가지고 있어 전자 부품의 제조에서 중요한 고분자 물질이 되어왔다. 특히 높은 온도에서도 전기적 기계적 성질을 유지하는 중간 절연체로서 전자 산업에 유용한 것으로 알려져 있어 flexible printed circuit board, 저유전막, 절연막 등에 응용이 점차 증가하고 있다[2-5].

불용인 폴리이미드는 감광성 재료로 적용이 어려워 폴리아믹 산 상태에서 카복실기에 에스테르 결합이나 삼차아민염을 도입하여 감광성 폴리이미드 전구체로 사용되기 시작하였다. 하지만 전구체가 이

미드화 반응에서 잔류용매나 광반응기가 배출되면서 약 50%의 수축이 발생되어 상의 비틀림이나 응력이 일어나는 문제점이 있다[6]. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 가용성 폴리이미드 합성 연구가 시작되었는데, Cheng 등은 할로젠과 페닐이 치환된 디안하이드라이드를 합성하여 다양한 구조의 가용성 폴리이미드를 합성하였으며[7], 플루오르카본이 치환된 다양한 구조의 디아민을 합성하여 가용성 폴리이미드에 대한 결과도 보고되고 있다[8]. 디안하이드라이드에 페닐기 및 플루오르카본기를 치환하여 가용성을 가지면서 UV 투과도가 우수한 폴리이미드 합성에 대한 연구도 진행되고 있다[8]. 또한 저장 안정성과 낮은 수축률(약 20%)을 가지고 높은 이미드화 온도를 필요하지 않는 점에서 감광성 재료로 응용되기 시작하였다[9].

본 연구에서는 diamine인 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (BAPAF)와 3,3-diamino-4,4-dihydroxybiphenyl (HAB)

† 주 저자 (e-mail: leedh@knu.ac.kr)

Table 1. Structure of Diamine and Dianhydride Monomer

Structure	Name	Symbol	FW/m.p (°C)
	2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane	BAPAF	366/243
	3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl	HAB	216/286~289
	4,4-(hexafluoro-isopropylidene)diphthalic anhydride	6FDA	444/244~247
	pyromellitic dianhydride	PMDA	218/283~286
	4,4'-oxydiphthalic dianhydride	OPDA	310/288
	3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride	BTDA	322/224~226
	3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride	DSDA	358/287

와 다양한 구조의 aromatic tetracarboxylic dianhydride인 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic dianhydride (6FDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'-oxydiphthalic dianhydride (OPDA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA))와 반응시켜 가용성 폴리이미드를 합성하였고, 생성된 폴리이미드의 용해성, 점도, 열적 성질, 유전 상수 등을 조사하였다. 또한 합성된 폴리이미드의 주사슬의 히드록시기에 methacryloyl기를 도입하여 감광성 폴리이미드를 합성하였고, UV 패터닝 실험을 통하여 감광 특성을 조사하였다.

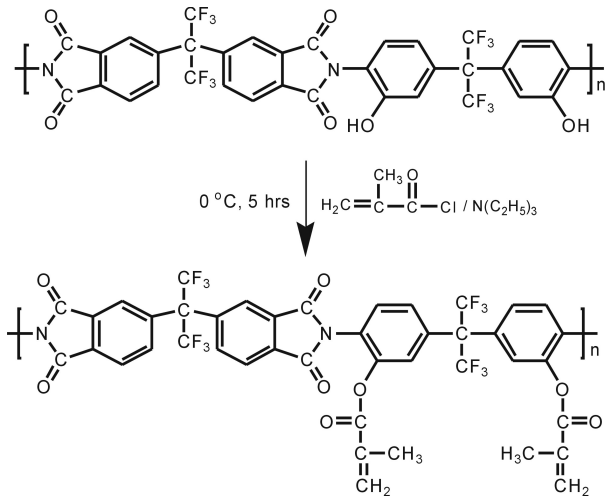
## 2. 실험

### 2.1. 시약

가용성 폴리이미드 합성에 사용한 디아민인 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (BAPAF, TCI, Japan)와 3,3'-diamino-

4,4'-dihydroxybiphenyl (HAB, Criskew Co. Inc., USA) 및 디안하이드라이드인 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic dianhydride (6FDA, Daikin, Japan), pyromellitic dianhydride (PMDA, TCI, Japan), 4,4'-oxydiphthalic dianhydride (OPDA, Aldrich Co., USA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA, Aldrich Co., USA), 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA, Criskew Co. Inc., USA) 등은 승화하여 사용하였다. 사용한 디아민과 디안하이드라이드의 구조식, 분자량 및 녹는점을 Table 1에 나타내었다.

반응용매로 사용한 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Junsei, Japan)와 N,N-dimethyl acetamide (DMAc, TCI, Japan)은 각각 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 CaH<sub>2</sub>를 사용하여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 사용하였다. 주 사슬의 히드록시기의 치환반응에 사용한 methacryloyl chloride (TCI, Japan)은 시약급을 그대로 사용하였다.



**Scheme 1. Synthesis of soluble polyimide (6FDA/BAPAF) containing methacryloyl.**

## 2.2. Polyamic Acid (PAA) 합성[10,11]

질소 분위기 하에서 100 mL 플라스크에 디아민과 디안하이드라이드를 동 몰로 넣고 상온에서 NMP를 첨가하여 24 h 교반하여 반응을 진행하였다. 이때 용액의 농도는 고형분이 15%가 되도록 하였다.

## 2.3. 폴리이미드 제조[10,11]

생성된 폴리amic산에 이미드화 반응에서 생성되는 물을 제거하기 위하여 NMP와 같은 양의 크실렌을 첨가하여 160 °C에서 5 h 반응하여 폴리이미드를 제조하였다. 생성된 폴리이미드의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR로 확인하였다.

BAPAF/6FDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.6 (s, 1H, -OH), 7.9~8.1 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.2~7.5 (s, 3H, diamine Ar-H)

BAPAF/PMDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.5 (s, 1H, -OH), 8.0~8.1 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.0~7.3 (s, 2H, diamine Ar-H)

BAPAF/OPDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.5 (s, 1H, -OH), 7.6~7.9 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.1~7.5 (s, 3H, diamine Ar-H)

BAPAF/BTDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.6 (s, 1H, -OH), 7.7~7.91 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.3~7.5 (s, 3H, diamine Ar-H)

BAPAF/DSDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.6 (s, 1H, -OH), 7.6~7.9 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.1~7.3 (s, 3H, diamine Ar-H)

HAB/6FDA : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm), δ= 9.7 (s, 1H, -OH), 7.6~7.8 (s, 3H, anhydride Ar-H), 7.0~7.3 (s, 3H, diamine Ar-H)

## 2.4. 감광기 도입

Scheme 1과 같이 가용성 폴리이미드(6FDA/BAPAF)를 질소분위기 하에서 DMAc에 용해시킨 후 감광성기인 methacryloyl chloride와 동량의 triethylamine (TEA)을 적하시켜 0 °C에서 12 h 반응시켜

**Table 2. Viscosity and Thermal Properties of Various Polyimides**

Polyimide	[η] (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>di</sub> <sup>a)</sup> (°C)	T <sub>d10</sub> <sup>b)</sup> (°C)	Residue at 900 °C (wt%)
BAPAF/6FDA	0.60	309	511	556	53
BAPAF/PMDA	0.48	> 400	513	566	53
BAPAF/OPDA	0.38	310	520	562	48
BAPAF/BTDA	0.42	317	526	575	50
BAPAF/DSDA	0.37	328	512	547	45
HAB/6FDA	0.56	> 400	525	576	52

<sup>a</sup> T<sub>di</sub> : initial decomposition temperature

<sup>b</sup> T<sub>d10</sub> : 10 wt% decomposition temperature

감광성 폴리이미드를 제조하였다. 생성된 감광성 폴리이미드의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR로 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : δ= 5.7 (s, 1H, -CH=), 6.1~6.2 (t, 2H, =CH<sub>2</sub>), 1.8~2.1 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

FT-IR : ν (cm<sup>-1</sup>) = 1760 (methacryloyl C=O),  
1650 (methacryloyl C=C)

## 2.5. 분석

합성한 PAA와 폴리이미드는 FT-IR (Jasco 620), <sup>1</sup>H-NMR (Varian unity 300)을 사용하였으며, 점도는 DMAc 용매로 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 폴리이미드의 열안정성과 T<sub>g</sub>는 TGA (TA 10)와 DSC (TA 10)로 측정하였다. 수분흡수율은 120 °C에서 건조한 폴리이미드 필름을 23 °C의 물에 48 h 침적 후 표면의 수분을 제거한 후 필름의 무게 차로 구하였으며, 기계적 성질은 universal test machine (Instron 4302)로 측정하였다. 유전상수는 입력 주파수 1 KHz에서 HP 4265B Universal bridge로 측정된 축전용량으로부터 계산하였다.

감광 특성은 감광성 폴리이미드를 20 wt%로 DMAc에 용해 후 개시제로 Darocur 1173을 10 wt% 혼합 후 UV (365 nm, 6.3 mW/cm<sup>2</sup>) 광을 조사한 후 잔막 수율로 측정하였다. 광가교의 진행 정도는 잔막 수율법을 사용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 가용성 폴리이미드의 특성

두 종류의 디아민 (BAPAF 및 HAB)과 구조가 다른 디안하이드라이드(6FDA, PMDA, OPDA, BTDA, DSDA)를 사용하여 가용성 폴리이미드를 합성하였으며, 이들의 점도, 열안정성 및 T<sub>g</sub>를 조사하여 Table 2에 나타내었다.

합성한 폴리이미드는 디아민과 디안하이드라이드의 종류에 관계없이 초기 분해온도가 500 °C 이상을 나타내었으며, 900 °C에서의 잔류량도 45 wt% 이상으로 열안정성이 우수하였다. 디안하이드라이드 구조에 따른 열안정성은 DSDA < OPDA < 6FDA < PMDA < BTDA 순으로 증가하였으며, rigid 한 구조를 가진 PMDA를 사용한 경우에 T<sub>g</sub>가 가장 높게 나타났다. 또한 rigid한 구조의 디아민인 HAB와 유연한 디안하이드라이드인 6FDA를 사용한 경우에도 T<sub>g</sub>는 400 °C 이상으로 높게 나타났다. 또한 점도도 0.4 dl/g 이상으로 비교적 높은 분자량을 나타내었다.

**Table 3. Solubility of Polyimide with Various Organic Solvents**

Polyimide	DMAc	DMF	DMSO	THF	DCM	NMP	CF	C	MEK	CH
BAPAF/6FDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
BAPAF/PMDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
BAPAF/OPDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
BAPAF/BTDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
BAPAF/DSDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
HAB/6FDA	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○

○: soluble, △: swelling, ×: insoluble, DMAc: N,N-dimethylacetamide, DMF: N,N-dimethylformamide, DMSO: Dimethylsulfoxide, THF: Tetrahydrofuran, DCM: Dichloromethane, NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, CF: Chloroform, C: m-cresol, MEK: Methyl-ethyl ketone, CH: Cyclohexane

폴리이미드는 우수한 전기적, 열적, 기계적 성질로 인해 전자 및 광학 산업에 응용되고 있으나, 유기용매에 대한 용해도가 현저히 낮아 폴리이미드의 전구체인 폴리아미산의 상태로 많이 사용되고 있다 [12,13]. 폴리이미드가 일반 유기용매에 대한 불용의 원인으로서는 분자간 인력과 고분자 사슬의 강직성을 들 수 있다. 따라서 폴리이미드의 용해도를 증가시키기 위해서는 디아민 또는 디안하이드라이드의 주쇄에 유연한 기를 도입하거나, 알킬기와 같은 유연한 기를 곁가지로 도입하여 왔다[14-16]. 이러한 구조의 폴리이미드는 저비점 용매를 사용하여 분무식 코팅을 가능하게 하여 전자, 우주산업 분야에 적용되고 있다[14].

본 연구에서는 고분자 주쇄에 유연성을 증가시키기 위해서 hexafluoroisopropyl기를 가지는 디안하이드라이드와 디아민을 사용하여 폴리이미드를 합성하였다. 이들 폴리이미드의 각종 용매에 대한 용해성을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

일반적으로 폴리이미드에서는 대부분의 유기용매에 불용 특성을 나타내며, NMP와 같은 일부 극성 용매에 대해서만 용해성을 나타낸다 [12,13]. 히드록시기를 포함하는 디아민을 이용하여 합성한 폴리이미드는 구조에 관계없이 디클로로메탄과 클로르포름에만 불용의 특성을 나타내었지만, 대부분의 유기용매에 대한 용해성은 우수하였다. 폴리이미드도 소량의 수분을 흡수하며, 이러한 수분 흡수는 집적회로에서 금속 도체의 부식을 촉진시킬 수 있고 절연체의 전도성을 증가시키며, 부품의 결합을 일으키고 기질과의 접착력이 낮아진다[2]. 특히 수분흡수는 폴리이미드의 유전상수에 대하여 큰 영향을 줄 수 있는데, Kapton의 유전상수는 상대습도 0%에서는 3.0의 값을 나타내지만 상대습도 90%에서는 3.9로 증가한다[17].

따라서 다양한 구조의 폴리이미드의 수분흡수율을 측정하고, 폴리이미드 내 플루오르 함량과 비교하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

폴리이미드 내에 플루오르의 함량이 증가할수록 수분흡수율은 감소하는데, 이는 주사슬에 플루오르의 도입에 따른 소수성이 증가했기 때문이다[18]. 플루오르의 함량이 높은 폴리이미드는 용해성이 우수하고, 수분 흡수율이 낮아 절연소재로 사용함으로써 부품의 결합이나 상대습도의 증가에 따른 유전상수의 증가를 줄일 수 있을 것이다.

폴리이미드에 플루오르를 도입하면 쌍극자 분극이 증가하여 유전상수는 증가하지만, 자유 부피나 전자 분극 등의 효과들이 쌍극자 분극의 증가를 상쇄시킬 수 있다. 폴리이미드의 유전상수에 대한 자유 부피의 변화 효과는 이미 연구되었으며, 증가된 자유 부피는 유전상수 감소에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 플루오르 도입으로 인한 유전상수 감소는 자유부피 변화에 그 원인을 들 수 있으며 전체 감소의 50% 이상이 여기에 해당된다[19,20].

전기적 방법으로 측정된 폴리이미드의 유전상수를 Table 5에 나타내었다.

**Table 4. Water Absorption of Various Polyimides**

Polyimide	Fluorine Contents (%)	Water Absorption (%)
BAPAF/6FDA	28.1	0.25
BAPAF/PMDA	19.5	0.53
BAPAF/OPDA	16.8	0.66
BAPAF/BTDA	16.5	0.69
BAPAF/DSDA	15.6	0.68
HAB/6FDA	17.2	0.58

**Table 5. Dielectric Constants of Various Polyimides**

Polymer	Electric layer thickness ( $10^{-3}$ m)	Electric Capacity (nF)	Fluorine Contents (%)	Dielectric Constants ( $\epsilon$ )
BAPAF/6FDA	0.04	$3.14 \times 10^{-2}$	28.1	3.11
BAPAF/PMDA	0.04	$3.90 \times 10^{-2}$	19.5	3.90
BAPAF/OPDA	0.03	$5.55 \times 10^{-2}$	16.8	4.12
BAPAF/BTDA	0.03	$12.90 \times 10^{-2}$	16.5	9.58
BAPAF/DSDA	0.02	$13.59 \times 10^{-2}$	15.6	6.73
HAB/6FDA	0.02	$6.70 \times 10^{-2}$	17.2	3.30

$$\epsilon = \frac{d \text{ (m)} \times c \text{ (F)}}{(8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m} \times \text{S} \text{ (m}^2\text{)})}$$

플루오르 함량이 많은 BAPAF/6FDA, BAPAF/PMDA 및 HAB/6FDA 등은 전자 소자에 많이 사용되는 폴리이미드의 유전상수 값인 3.1~3.9로 나타났으며, 플루오르 함량(28.1%)이 가장 많은 BAPAF/6FDA인 경우는 3.11로 가장 낮게 나타났다.

### 3.2. 감광성 폴리이미드의 특성

폴리이미드에 감광성기인 methacryloyl기를 도입한 감광성 폴리이미드를 합성하고 그 용해 특성 및 감광 특성을 조사하였다.

Table 6에 감광성 폴리이미드를 UV 조사 전후에 따른 용해도를 조사하여 나타내었다.

UV 노광 전후에 용해도는 현저한 차이가 관찰되었는데, 이는 감광성기인 methacryloyl기의 탄소 이중결합이 광개시제와 반응하여 가교 결합이 진행되었기 때문이다. 사용한 용매 중에서 시클로헥산에 대한 용해도 차이가 가장 뚜렷하게 나타났다.

Figure 1에 감광성 폴리이미드의 UV 노광후 잔막 수율을 측정하여 나타내었다. 잔막 수율은 감광성 폴리이미드를 10  $\mu\text{m}$  두께로 도포 후 UV 노광 시간에 따라 DMAc에 120 sec 동안 현상 후 측정하였다.

노광 시간을 1 min 하여도 폴리이미드의 종류에 관계없이 50% 이상의 잔막 수율을 나타내었다. HAB/6FDA-methacryloyl의 경우는 1

**Table 6. Solubility in Unexposure and Exposure Areas to Various Solvents of Photoactive Polyimides**

	DMAc		DMF		DMSO		THF		DCM	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
BAPAF/6FDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×
BAPAF/PMDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×
BAPAF/OPDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×
BAPAF/BTDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×
BAPAF/DSDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×
HAB/6FDA - Methacryloyl	○	△	○	△	○	△	○	△	×	×

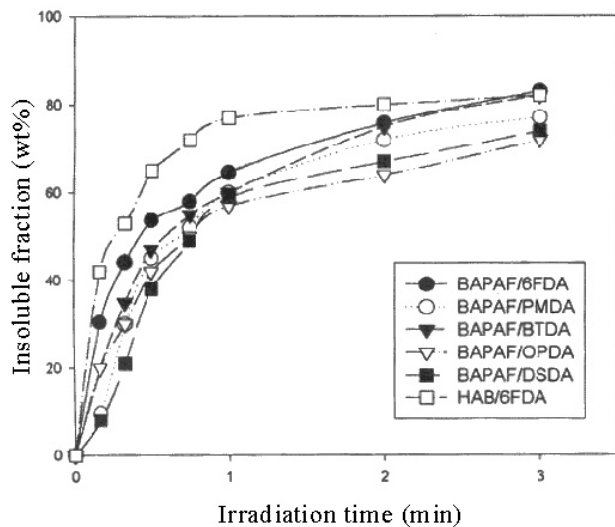
  

	NMP		CF		C		MEK		CH	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
BAPAF/6FDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	△	×	○	×
BAPAF/PMDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	×	×	○	×
BAPAF/OPDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	△	×	○	×
BAPAF/BTDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	×	×	○	×
BAPAF/DSDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	△	×	○	×
HAB/6FDA - Methacryloyl	○	△	×	×	○	△	×	×	○	×

○ : Solble, △ : Swelling, × : Insoluble

a; unexposure, b; exposure

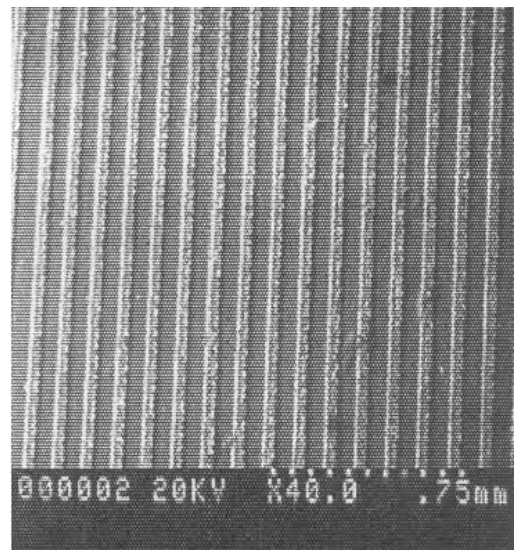
DMAc: N,N-dimethylacetamide, DMF: N,N-dimethylformamide, DMSO: Dimethylsulfoxide, THF: Tetrahydrofuran, DCM: Dichloromethane, NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, CF: Chloroform, C: m-Cresol, MEK: Methyl-ethyl ketone, CH: Cyclohexanone

**Figure 1. Insoluble fraction of the polyimides at various irradiation times (UV intensity : 6.3 mW/cm<sup>2</sup> at 365 nm).**

min 노광 후에도 80% 이상의 잔막 수율을 나타내었는데, 이는 초기에 평가교가 진행되었기 때문이다. 디안하이드라이드로 6FDA를 사용한 경우에 높은 잔막 수율을 나타내었는데, 이것은 bulky한 헥사플루오르기의 영향으로 광투과가 우수하여 평가교 반응이 더 많이 진행되었으며, bulky한 헥사플루오르기로 생성된 자유공간에서 가교가 보다 용이하게 일어난 결과라 하겠다. 6FDA를 이용한 폴리이미드 중에서 BAPAF/6FDA와 HAB/6FDA 중에서 HAB를 사용한 경우 높은 잔막 수율을 보이는 것은 BAPAF 보다 더 rigid하여 용매에 대한 용해도가 낮기 때문이다.

잔막 수율이 가장 높은 HAB/6FDA-methacryloyl을 사용하여 패턴 형성을 한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

50 μm 선폭의 직선 패턴이 형성되었으며, 비노광 부위는 현상액에

**Figure 2. SEM image of pattern obtained with HAB/6FDA.**

완전히 제거된 것을 확인할 수 있었으나, 패턴 표면에 요철 현상이 관찰되었다. 이는 현상액에 과다하게 노출되어 나타날 수 있으며, 현상 시간과 현상액의 최적화를 통하여 더 우수한 패턴을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (BAPAF)와 3,3-diamino-4,4-dihydroxybiphenyl (HAB) 등과 다양한 구조의 aromatic tetracarboxylic dianhydride와 반응하여 가용성 폴리이미드를 합성하였다. 합성된 폴리이미드는 대부분의 유기용매에 대해 우수한 용해성을 나타내었으며, 플루오르 함량이 17% 이상인 경우는 수분 흡수

율이 급격히 감소하였으며, 유전상수는 3~4의 값을 보이고, 500 °C 이상의 높은 열안정성을 나타내고 있으므로 multichip 소자의 절연재료로 가능성을 지니고 있다고 판단된다.

감광성 기인 methacroyloyl을 부여한 폴리이미드는 노광/비노광 부분에서의 현격한 용해도 차이가 관찰되었고, HAB/6FDA-methacroyloyl의 경우 50 µm 선폭의 우수한 직선 패턴 형성이 가능하였다.

### 참 고 문 헌

1. D. Wilson, H. D. Stengenberger, and P. M. Hergenrother, Polyimide, Chapman & Hall, New York (1990).
2. D. D. Denton, D. R. Day, D. F. Prioref, S. D. Senturia, E. S. Anolick, and D. Scheider, *J. Electron. Mater.*, **14**, 119 (1985).
3. R. A. Laesen, *J. Res. Devel.*, **24**, 268 (1980).
4. A. M. Wilson, *IBM Thin Solid Films*, **83**, 145 (1981).
5. E. Sacher and J. R. Susko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 679 (1981).
6. F. W. Harris, S. H. Lin, F. Li, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **22**, 5049 (1996).
7. S. Y. Koo, D. H. Lee, H. J. Choi, and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1197 (1996).
8. F. Li, J. J. Ge, P. S. Honigfort, S. Fang, J. C. Chen, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **40**, 4987 (1999).
9. H. Ahne, L. Ranier, and R. Rubner, *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 217 (1993).
10. T. A. Chen, A. K. Y. Jen, and Y. M. Cai, *Macromolecules*, **29**, 535 (1996).
11. D. H. Lee, S. Y. Koo, H. S. Lee, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, I. K. Kang, K. S. Seo, and H. J. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 38 (2002).
12. Z. D. Stephen, *TRIP*, **1**, 243 (1993).
13. D. M. Stoakley, A. K. St. Clair, and C. I. Croall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1479 (1994).
14. S. Li and F. E. Karasz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 753 (1993).
15. D. Kumar, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1375 (1980).
16. E. Sacher, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed.*, **25**, 405 (1986).
17. D. D. Denton, *Proceedings of ISA Moisture Humidity Conferences*, Washington DC, 505 (1985).
18. F. W. Mercer and T. D. Goodman, *Polym. Preprints*, **32**, 189 (1991).
19. G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, and J. D. Chapple-Sokol, *Macromolecules*, **27**, 5964 (1994).
20. J. J. Shingh and A. Eftekhari, *NASA Tech. Memo.*, **86431**, 1 (1985).