Epoxy resin을 이용한 cyclic moiety가 포함된 고내열 감광성 prepolymer의 합성 및 특성연구

이성범, 이명섭, 임현순, 강태수, 김환건*, 이준영
*성균관대학교 유기소재공학과, *서경대학교 응용화학과*

Synthesis and characterization of photoreactive prepolymers bearing cyclic moiety

Sung Bum Lee, Myung Sub Lee, Hyun Soon Lim, Tae Soo Kang, Whan Gun Kim*, Jun Young Lee
School of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea
**Department of Applied Chemistry, Seokyeong University, Seoul 136-704, Korea*

1. 서 론

21C 고도정보화 시대를 맞이하여 평판표시소자에 대한 요구가 급증하여 현재는 액정표시소자(Liquid Crystal Display, LCD)가 가장 널리 사용되고 있는데, 특히 해상도가 우수한 TFT(Thin Film Transistor)-LCD에 대한 수요가 급증하고 있다. Full color TFT-LCD를 구성하는 재료중 가장 높은 비중을 차지하고 있는 것이 color filter이며, 이것을 제조하는 데 있어 가장 중요한 기술은 화소 형성기술이다. 특히 가격은 고가이지만 해상성이 뛰어난 TFT-LCD에 주로 사용되는 안료분산법은 신뢰성, 특히 내열성 및 공정의 복잡성 등 문제점을 가지고 있다.[1] 이러한 화소 형성에 핵심이 되는 소재는 화소형성용 감광성 수지 조성물로서 본 논문에서는 이러한 수지 조성물의 핵심이 되는 고투명·고내열 고분자 재료에 대한 연구를 수행하여 보다 우수한 내열성과 투명성을 가지는 감광성 수지 조성물을 합성하고자 한다.

본 연구에서, 합성된 새로운 구조의 감광성 prepolymer에는 cyclic moietiy와 이중결합이 동시에 있어 열 안정성과 광반응성을 나타낼 것이라고 기대된다.[2] 따라서, 이 감광성 prepolymer는 많은 분야에 사용될 수 있으며, 특히 LCD의 color filer용 binder resin으로 적용될 것으로 기대된다.[3-4] FT-IR spectroscopy를 통하여 감광성 prepolymer의 광경화 반응성을 연구하였고,[5] 고분자 필름 투과도의 열에 따른 변화를 측정하여 열 안정성을 살펴보았다. 또한, 광학현미경을 통하여 감광성 prepolymer의 패턴, 해상도를 관찰하였다.

2. 실 험

감광성 prepolymer의 합성은 cyclic moiety를 가진 epoxy resin에 MAA(methacrylic acid)를 반응시킨 후, 생성된 -OH기와 cinnamoyl chloride를 반응시켜 얻었다. Figure 1과 2에는 본 연구의 합성 scheme과 epoxy resin의 분자 구조를 나타내었다.

2-1 Epoxy resin과 MAA(methacrylic acid)와의 합성

에폭시수지를 toluene, DMF (dimethyl formamide), MEK(methyl ethyl ketone), THF(tetrahydrofuran) 등의 용매로 충분히 용해시킨 후 MAA(methacrylic acid)를 dropping funnel로 사용하여 적하시켰다. epoxy resin과 MAA의 당량비는 1 : 0.98로 하였다. 이 용액에 triphenyl

phosphin(TPP)과 tetramethyl ammonium chloride(TMAC) 촉매를 부가하였으며, 촉매의 양은 용액의 4000~5000 ppm 범위 내에서 사용하였다. 반응온도는 용매에 따라 70 - 90℃ 범위의 일정한 온도로 reflux시키면서 120시간 진행하였으며, 반응 종결 후 점도가 큰 액체상태의 물질을 얻었다.

2-2 Epoxy resin-MAA와 cinnamoyl chloride와의 합성

epoxy-MAA에 새로 생긴 -OH기를 제거하기 위해 cinnamoyl chloride를 치환기로 사용하였다. epoxy-MAA를 toluene, DMF (dimethyl formamide), MEK(methyl ethyl ketone), THF(tetrahydrofuran) 등의 용매에 충분히 용해 시킨 후, cinnamoyl chloride를 dropping funnel로 사용하여 적하시켰다. epoxy-MAA 와 cinnamoyl chloride의 당량비는 1 : 1.5 로 하였다. 이 용액에 triethylamine을 촉매로 부가하였으며, 반응온도는 실온에서 반응을 하였고, 12시간 합성 후, 점도를 가진 액체상태의 물질을 얻었다. 합성된 감광성 prepolymer의 화학구조는 IR Spectrum과 NMR Spectrum을 통하여 확인하였다. Figure 1에서와 같이 본 실험의 반응도를 나타내었다.

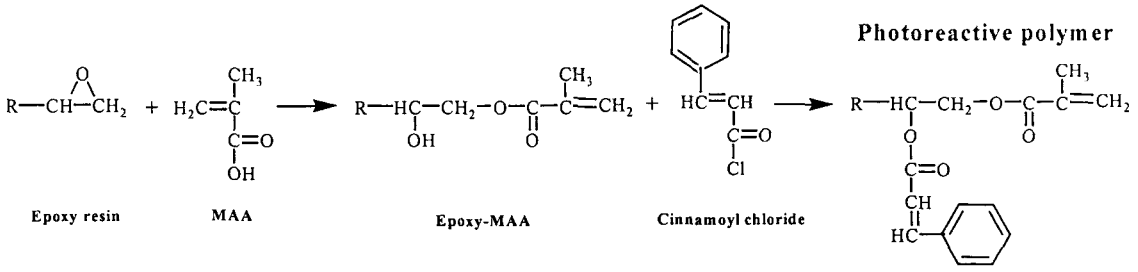
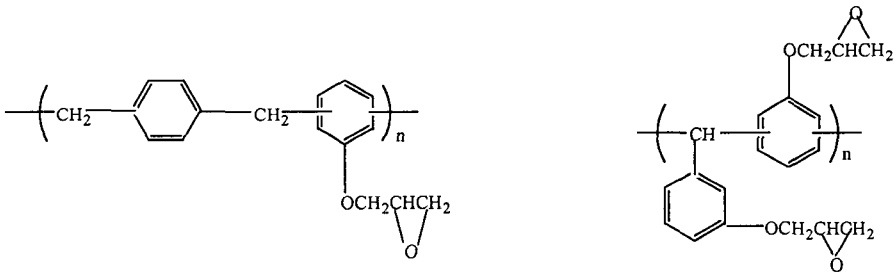


Figure 1. Synthetic scheme of the photoreactive prepolymers.



XP2030 **EPPN501H**

Figure 2. Chemical structure of epoxy resin

2-3 합성된 감광성 prepolymer의 박막 제조

본 실험에서 사용된 각각의 감광성 수지 조성물은 photoinitiator, pigment, solvent이며, 사용된 solvent로는 monochloro benzene, MEK, Mixed solvent(EEP(63):PGMEA(27):CHN(10))등을 사용하였다. 이렇게 만들어진 solution을 가지고 spinner(Kyowa Riken co.)를 이용해 스핀 코팅 (spin-coating)하여 prepolymer 박막을 얻었으며, 그 두께가 약 1.5~2 ㎛ 정도 였다. 스핀 코팅한 prepolymer막내의 수분과 유기 용매를 제거하기 위해 70 ℃에서 20분 정도 충분히 pre-cure를 행하였으며, 1 kw high pressure mecury lamp를 사용, intensity가 25mw/cm^2 (365nm)인 자외선으로 노광하였다. 비노광부를 현상, 패턴을 형성하기 위해 적절한 유기용제(acetone, alcohol, chloroform)를 이용하여 현상하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 감광성 prepolymer들은 Figure 3에 보이는 바와 같이 UV 조사 시간에 따라 methacrylate의 C=C 이중결합에 해당하는 810cm^{-1}의 흡수 peak가 감소하여, UV 조사에 의해 광경화가 진행됨을 확인하였다. UV 조사 시간 초기에는 광경화가 급속히 진행되다가 시간이 경과할수록 광경화 반응이 늦어져서 약 200초 후에는 매우 느리게 진행되었다. 광경화 속도 및 전환율은 사용된 감광성 prepolymer의 종류에 따라 약간의 다른 값을 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 같은 조건에서 UV 노광시켰을 때 더 많은 광경화 진행을 보인 것은 EPPN501H-MAA-CC(cinnamoyl chloride)로 같은 량의 intensity(25mw/cm^2 (365nm))로 1200초간 조사하였을 때 93%의 전환율을 보인데 비하여 XP2030-MAA-CC는 83%로 약간 낮은 진행율을 보였다. 두 물질의 다른 광경화 속도와 전환율은 감광성 prepolymer의 화학 구조에 따라 steric hindrance 또는 광경화가 가능한 이중결합의 농도차이 때문인 것으로 생각된다. 약간의 차이는 있지만 두 물질 모두 굉장히 높은 광경화성 prepolymer임을 알 수 있었다.

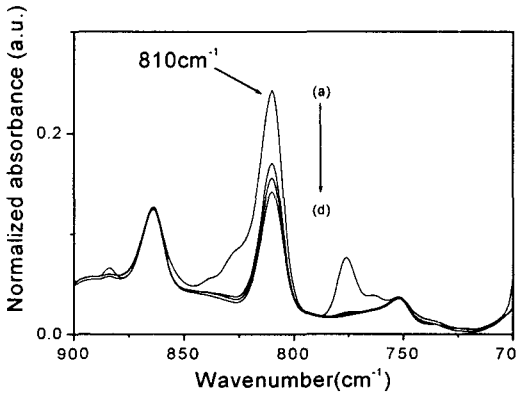


Figure 3. Change of absorbance of the prepolymer at 810 cm-1 with the UV irradiation time (a) 0, (b) 4, (c) 8, (d) 16 minutes.

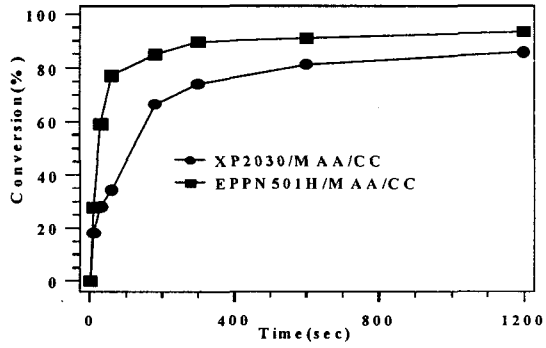


Figure 4. Photocure conversion of the prepolymers.

광경화된 필름을 UV-Vis 분광기를 이용하여 투명성 변화를 측정하였다. 각각의 유리 기판 위에 제조된 광경화 film을 사용, 250 ℃에서 1시간 동안 가열한 뒤, 가열 전과 가열 후의 투과율(400nm~800nm, 가시광선영역)의 변화를 측정하였다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 가열 전에 비해 가열 후 필름의 투과율이 다소 감소함을 볼 수 있다. 이는 벤젠공역고리를 가지고 있는 화합물의 경우 빛이나 열을 받게 되면 황변하는 현상으로 확인 할 수 있다. 또한 고온을 열을 가하므로 일부 부분이 degradation 되어짐으로 확인되어 진다. 하지만, 대부분의 경우에 가시광선 영역에서는 가열 전과 가열 후 투과도가 모두 95%이상으로 기존의 binder resin으로 쓰이는 BMA/MAA copolymer보다 투과도의 차이가 그리 크지 않아 본 연구에서 합성된 광경화성 고분자는 열적으로 안정한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 고내열 감광성 prepolymer를 합성하였고, FT-IR spectrum 및 H-NMR을 측정하여 그 결과를 확인하였다. 합성된 prepolymer는 내열성 뿐 만 아니라 UV-spectrum 측정을 통해 고온상태에서도 투과율이 큰 변화를 나타내지 않음으로 보아 투명성도 우수한 것을 확인하였다. 또한, Figure 5에서 보는 거와 같이 해상성면에서도 좋은 resolution을 가지는 깨끗한 패턴을 현상 할 수 있

었고, 광경화 전환율이 높은 만큼 경화가 잘 진행되어 해상성면에서 뛰어남을 알 수 있었다. 내열성, 투명성 및 각각의 분석을 통하여 물성이 우수한 감광성 prepolymers가 합성되어짐을 확인하였다.

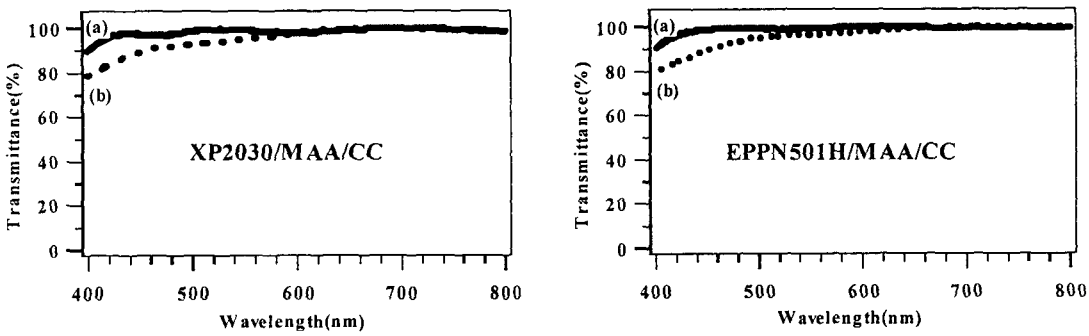


Figure 5. UV-vis spectra of the photocured polymer films.
(a) before heating (b) after heating at 250℃ for 1 hour.

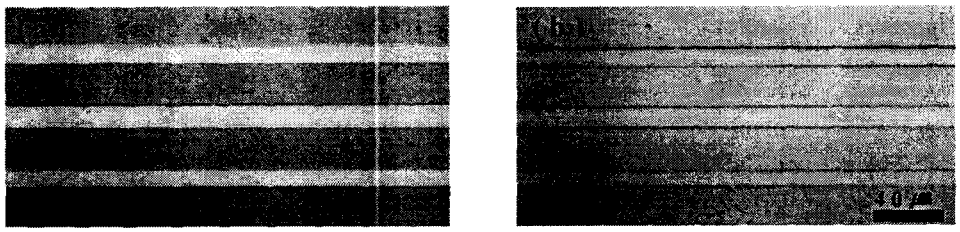


Figure 6. Photolithographic pattern.
(a)XP2030/MAA/CC (b)EPPN501H/MAA/CC

5. 참고 문헌

1. T. Kudo, Y. Nanjo, Y. Yamaguchi, H. Yamaguchi, W.B Kang, P. Georg "Fabrication process color filters using pigmented photoresist", Jpn J Appl Phys, **37**, pp.3594-3603(1998).
2. J.H Bae, M.S Choi, W.H Kim, Y.D Kwon, J.Y Lee "Photocure behavior of photosensitive polymer" Mol Cryst Liq Cryst, **377**, pp.313-316(2001).
3. D.H Choi, S.H Oh, H.B Cha, J.Y Lee "Photochemically bifunctional epoxy compound containing a chalcone moiety" Euro Polym J, **37**, pp.1951-1959(2001).
4. Scherzer T, Decker U "Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved FT-IR spectroscopy" Polymer, **41**, pp.7681-7690(2000).
5. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, "Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer" Polymer, 1999, **40**, pp.6313-6320(1999).