

Resorcinol계 Photoresist의 합성과 그 감광 특성

근 장 현 · 김 승 진 · 박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 3월 19일 접수, 1994년 5월 4일 채택)

Synthesis and Photocharacteristics of Resorcinols Photoresist

Jang-Hyoun Keun, Seung-Jin Kim, and Hong-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea
(Received March 19, 1994, Accepted May 4, 1994)

요 약 : Photoresist로의 응용을 위하여 감광성 관능기를 가진 폴리머인 polyresorcinol-formaldehyde glycidyl ether의 cinnamoyl ester(RGEFC)를 제조하였다. RGEFC의 감광 특성은 노광 전후의 유기용매에 대한 용해도 차이로서 결정하였는데, 유리판상에 도포한 각종 시료를 제반조건하에서 노광한 다음, 도포시에 사용한 같은 용매에 담그어 잔막수득량을 계산하였다. 필름의 감도와 밀접한 관계를 가지는 수득량은 수지의 중합도, 증감제의 종류 및 첨가농도에 따라 좌우되었으며, 그 감도는 폴리머의 중합도에 의존되어 중합도가 커질수록 증가되었다. 사용된 증감제 중 RGEFC에 대한 가장 효과적인 증감제는 2, 6-dichloro-4-nitroaniline이었다.

Abstract: The cinnamoyl esters of polyresorcinol-formaldehyde glycidyl ether (RGEFC) with photosensitive functional group were prepared. Photosensitivity of RGEFC were investigated by the change of solubility before and after exposure to light. Various samples coated on glass plates were exposed to light under various conditions and steeped in the same solvent as used for coating, and then the yield of residual film was calculated. The yield of the residual film which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the degree of polymerization of the backbone resin, sensitizers and their concentration. The sensitivity was depended upon the degree of polymerization. Most effective sensitizer for RGEFC among the sensitizers used was 2, 6-dichloro-4-nitroaniline.

1. 서 론

감광성 고분자란 광에너지를 고분자 화합물이 흡수하여, 흡수된 에너지에 의해 단시간에 분자구조의 화학적 변화를 일으켜 어떤 유기용매에 대한 용해도, 표면물성 및 전도도 등과 같은 성질이 변하는 고분자를 말한다.

따라서 이러한 성질을 이용한 기능성 소재인 감광성 고분자의 응용범위는 날로 확대되어 반도체 집적회로 제작(IC, LSI, VLSI)을 비롯하여 인쇄회로판 재

료, UV잉크, UV접착제, 치과용 재료, 광디스크 및 정보기록용 재료 등에 폭넓게 이용되고 있다.

감광성 고분자를 광화학적 반응에 따라 분류하면 광분해성[1-3], 광가교형[4, 5] 및 광중합형[6]으로 나뉘어진다. 이 중에서 가장 먼저 개발된 것이 광가교형인데, cinnamoyl기를 polyvinyl alcohol(PVA)에 도입한 polyvinyl cinnamate[7]를 미국의 Eastman Kodak사에서 네가형(negative type)의 photoresist라는 상품명으로서 반도체의 미세가공용 화상 형성에 최초로 사용하였다. 그 후 Shim 등[8, 9]은 글리세

린-프탈산계의 선형폴리머에 cinnamoyl기를 결합시켜서 중축합형을, Park 등[10]은 epoxy resin cinnamate형을, 또한 Yoda 등[11]은 폴리이미드형의 광가교형 감광성 수지를 각각 합성하였다. 위에서 광가교형에 cinnamoyl기를 도입한 것은 cinnamoyl기는 4-center type reaction으로 광이량화하는 대표적인 감광기로서 300nm 정도의 파장에서 광이량화가 잘 일어나 시클로부탄 구조의 가교결합을 형성하기 때문이다[6, 12].

본 연구에서는 질기고 가소성이며 강한 접착력을 가지는 상온경화용 에폭시 수지인 resorcinol-formaldehyde glycidyl ether를 합성하고 산성수용액하에 에폭시 고리를 개환시킨 후 (생성물: RGEF) cinnamoyl기를 도입시켜 RGEF-cinnamate를 합성하였다. 합성된 감광성 수지에 광증감제를 첨가한 후 폴리머의 잔막수득량[13]에 미치는 도포막 중량의 영향, 폴리머의 중합도와 감도와의 관계, 증감제 종류의 영향 및 증감제 첨가농도의 영향 등에 대한 것을 검토하여 photoresist로의 응용여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Resorcinol은 Sigma Chemical사제 1급시약을 bp 150°C/8.5mmHg하에서 정제하였고, epichlorohydrin은 Hayashi Pure Chemical사제 1급시약을 상압 bp 116~117°C의 유분을 얻어 사용하였다. 또한 파라포름알데히드, 피리딘, cinnamic acid는 Tokyo Kasei Ind.사제 1급시약, thionyl chloride는 Aldrich Chemical사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

2.2. Resorcinol Glycidyl Ether의 합성

300ml의 4구 플라스크에 resorcinol 22g(0.2mol)과 epichlorohydrin 74g(0.8mol)을 넣고 resorcinol이 epichlorohydrin에 완전히 용해될 때까지 교반하에 서서히 승온하였고, 온도 55~60°C에서 30% NaOH 수용액 37ml를 1시간에 걸쳐 서서히 적하하였는데, 발열반응이므로 냉각을 시키면서 동 온도를 유지하였다. 이어서 70°C로 온도를 올린 후 30분간 숙성시켜서 반응을 완결하였다.

다음 내용물을 분액깔때기에 옮겨 정치 후에 물 층과 유기물 층으로 분리되었는데, 유기물 층 속의 알칼리성이 완전제거될 때까지 증류수로 세척하고 50°C,

10mmHg에서 과잉의 epichlorohydrin과 수분을 감압 건조시켜서 수득량 41.2g(92.8%)의 연담황색 점성 액상의 resorcinol glycidyl ether(RGE)를 얻었다.

2.3. Resorcinol Glycidyl Ether-Formaldehyde 축중합

200ml의 4구 플라스크에 2.2에서 합성한 RGE 66.6g(0.3mol)과 파라포름알데히드 9g(0.3mol)을 넣고 내용물이 완전분산될 때까지 교반한 후 촉매인 진한황산 0.27g을 증류수 8ml에 녹인 액을 서서히 적하시켰다. 내용물의 온도를 60분간에 걸쳐 85°C까지 승온시킨 후 동 온도에서 60분간 축중합시켜 연자황색 점조액상의 수지를 얻었다.

이것을 2배의 메탄올에 희석시킨 후 다량의 증류수에 부어 넣어 미반응의 파라포름알데히드를 제거함과 동시에 중성화된 미황색 syrup상의 폴리머를 얻었다.

이 침전물을 60°C, 10mmHg하에서 감압건조시킨 다음 분쇄하여 미황색의 분말수지인 resorcinol glycidyl ether-formaldehyde 축중합체(RGEF) 63.0g(83.0%)을 얻었다.

2.4. 감광성 수지의 합성

2.4.1. Cinnamoyl Chloride의 합성

적외선 전구만을 설치한 암실에서, 가스흡수기를 장치한 3구 플라스크에 cinnamic acid 37.0g(0.25mol)과 thionyl chloride 29.8g(0.25mol)을 넣고 가온하여 40°C에서 두 물질이 반응하여 부산물인 SO₂와 HCl 가스가 각각 발생하였는데, 동 온도에서 60분간 반응을 숙성시킨 후, 반응완결을 위해 70°C로 승온하여 가스가 완전히 발생하지 않을 때까지 반응을 지속하여 황색의 용해된 cinnamoyl chloride 37.6g(90.5%)을 얻었다.

2.4.2. RGEF-Cinnamate의 합성

2.4.1과 같은 환경하에 RGEF 10g과 피리딘 30ml를 취하여 1시간 동안 환류시킨 다음, 10ml의 피리딘을 추가하고서 온도를 40°C로 냉각시킨 후 앞에서 합성한 cinnamoyl chloride 35g을 서서히 가하였다. 적하 종료 후 50°C에서 7시간 반응시켜서 cinnamate의 점조액상물, 과잉의 cinnamoyl chloride 및 피리딘의 부가화합물인 결정상 침전물을 얻었다.

이 cinnamate를 함유하는 점조한 액을 4배의 아세톤에 희석하고 이어서 유리섬유로 걸른 다음 다량의

메탄올 중에 부어 넣어 황색 syrup상의 폴리머 침전 물을 얻었다.

다음 메탄올로 3회 씻고 60°C, 10mmHg하에서 감압건조 후 분쇄해서 미황색 분말상의 RGEF-cinnamate(RGEFC) 23g(75%)을 얻었다.

2.5. 분석

2.5.1. IR 분광분석

IR 분광분석은 Perkin-Elmer사제 Infrared spectrophotometer(model 137)를 사용하여 시료는 KBr pellet(농도 2%)로 하여 분석하였다.

2.5.2. 에폭시 고리의 정량

에폭시 고리의 정량은 pyridinium chloride법[14]을 사용하였다.

시료로서 RGE와 RGEF-2 각각 1g씩을 평취하여 200ml 플라스크에 넣고 일정량의 pyridinium chloride(피리딘 984ml에 진한염산 16ml을 넣은 것)를 가하여 용해시킨 다음 20분간 환류시켜서 에폭시 고리를 완전히 개환시키고 남은 pyridinium chloride를 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.1N-NaOH로 역적정하였다. 적정하여 얻은 값을 아래식에 대입하여 폴리머의 구조단위 당 에폭시 고리수를 구하였다.

$$\text{폴리머의 구조단위 당 에폭시 고리수} = \frac{(B+A-T) \times f \times 0.1}{W \times 1000}$$

단, W: 폴리머의 구조단위 당 중량(g)

f: 0.1N-NaOH의 factor

B: blank 시료의 0.1N-NaOH 수용액 적정량(ml)

A: 시료의 산가(ml)

T: 역적정시의 0.1N-NaOH 수용액 적정량(ml)

2.5.3. 에스테르가 측정

2.4.2에서 합성한 RGEFC-2 1g을 평취하고 0.5N-alc.성 KOH 용액 20ml와 함께 250ml의 삼각플라스크에 넣고 물중탕 중에서 3시간 가열하여 환류시켰다. 플라스크를 냉각한 다음 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.5N-HCl로 적정하고, 다음식에 의하여 에스테르가를 구하였다.

$$EV = \frac{(B-A-T) \times f \times 0.5 \times 56}{W}$$

단, W: 시료의 중량(g)

f: 0.5N-HCl의 factor

B: blank 시료의 0.5N-HCl 수용액 적정량(ml)

A: 시료의 산가(ml)

T: 역적정시의 0.5N-HCl 수용액 적정량(ml)

2.6. RGEFC의 감광성 시험

2.6.1. 시료

제조된 감광성 수지인 RGEFC를 증감제인 picramide, 2, 6-dichloro-4-nitroaniline 및 benzanthrone 3종류와 각각 혼합시켜 시료로 하였다.

2.6.2. 감광막 제조

RGEFC를 1g으로 고정시키고 이에 대응하여 증감제 3종류를 0.02g, 0.05g, 0.10g씩을 각각 취한 다음, MEK 15ml 및 methyl cellosolve 15ml의 혼합용제에 용해시키고 spray gun으로 5×5cm, 두께 0.2cm의 투명한 유리판(감광성 측정용 특수유리)상에 얇게 도포하여 40°C 이하의 암소에서 건조한 다음 도포 전후의 유리판의 중량차로부터 단위면적상의 도포막중량(W₀)을 구하였다.

2.6.3. 시험조건

노광에 있어 광원은 일본 화광사제 초고압수은등 AHL-250(250W)을 사용하였고 노광거리는 50cm로 하여 조사면에 있어서의 조도가 일정(2900lux)하도록 거리를 조절하였다. 상온에서 시료유리편의 이면으로부터 노광하였으며 time scale 방식으로 조사하였다.

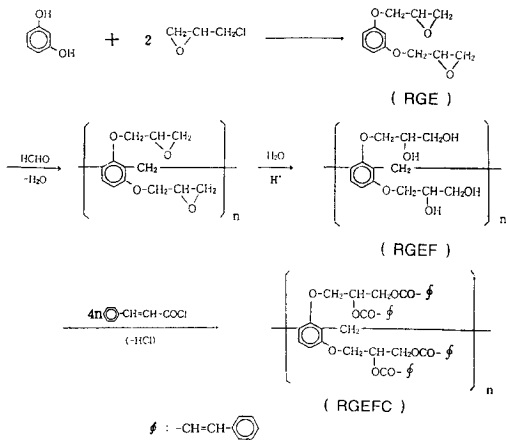
현상에는 감광막 제조시 사용한 용제와 동일한 용제를 사용하였으며, 조사후 유리시편을 시료별로 같은 조건하에서 현상하였다. 현상온도는 20±1°C 및 현상시간은 각 시료 모두 10분으로 하였다.

또한 노광, 현상 및 건조시킨 유리시편을 평량하여 단위면적상의 잔막중량(W)을 측정하고 여기서 잔막수득량(W/W₀)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RGE의 합성 확인

RGE의 합성은 Alvey[15]가 페놀과 glyoxal에서 tetrakis(4-hydroxyphenyl) ethane을 합성하고 여기



Scheme 1. Syntheses of RGE, RGEF, and RGEFC.

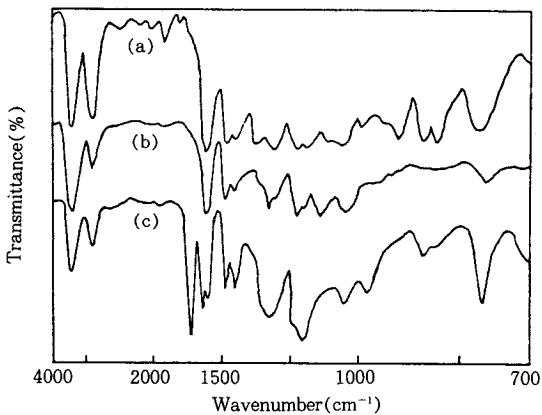


Fig. 1. IR spectra of (a) RGE, (b) RGEF-3, and (c) RGEFC-3.

에 epichlorohydrin을 부가하여 tetrakis(4-hydroxyphenyl) ethane의 tetraglycidyl ether를 제조하는 과정을 참고로 하여 합성하였다.

RGE의 합성반응식과 IR 스펙트럼을 Scheme 1과 Fig. 1(a)에 각각 나타내었는데, Fig. 1(a)의 IR 스펙트럼에서 2980cm^{-1} 에 페닐기의 $=\text{C}-\text{H}$ 신축진동과 1450cm^{-1} 및 1600cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{C}$ 의 골격진동이 각각 나타남을 미루어 방향족 고리를 확인하였고, 1250cm^{-1} , 910cm^{-1} , 830cm^{-1} 에 에폭시 고리의 특성 흡수대가 나타나 에폭시 고리가 존재함을 알았으며, 1270cm^{-1} 에 aryl ether의 $=\text{C}-\text{O}-$ 흡수대 등으로

Table 1. Polycondensation of Resorcinol Glycidyl Ether and Formaldehyde

Products	$\frac{[\text{HCHO}]_0}{[\text{RGE}]}$	Reaction Conditions			Mol. wt. ^b (\bar{M}_n)	Stability ^c
		Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)	Conversion (%)		
RGEF-1	1.0	80	120	60.8	230	not gelled
RGEF-2	1.0	85	60	77.5	520	not gelled
RGEF-3	1.0	90	60	83.0	750	not gelled
RGEF-4	1.0	95	40	—	—	gelled
RGEF-5	2.0	85	60	—	—	gelled

- $[\text{HCHO}]/[\text{RGE}]$: Rate of molar concentration
HCHO: para-Formaldehyde
RGE: Resorcinol glycidyl ether
- Measured by cryoscopic method with 1, 4-dioxane solution of RGEF at 40% relative humidity
- Stability of gelation was examined by the solubility test using organic solvents

resorcinol에 epichlorohydrin의 부가가 잘 이루어졌음을 확인할 수가 있었다[16, 17].

또한 RGE의 에폭시 고리의 정량 결과 glycidyl ether의 구조단위 당 에폭시 고리수가 산가 75.8에서 1.76개로 나타났는데, 이는 resorcinol 1.0몰에 대하여 epichlorohydrin이 1.8몰 부가됨을 뜻하므로 에폭시 고리의 정량분석으로도 RGE의 합성이 제대로 이루어졌음을 알 수 있었다.

3. 2. RGEF의 합성 확인

RGEF의 합성반응식을 Scheme 1에, 또한 반응조건 및 전환율 등을 일괄하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 RGEF-1~4는 $[\text{HCHO}]/[\text{RGE}]$ 의 몰비를 1.0으로 고정시키고 반응조건을 달리했을 때의 결과인데, RGEF-4 경우는 고온반응에서 겔화가 일어나는 것으로 보아 적정 반응조건은 RGEF-3임을 알 수 있었다. RGEF-5는 $[\text{HCHO}]/[\text{RGE}]$ 의 몰비를 2.0으로 하고서 저온반응시킨 결과인데, 파라포름알데히드의 과잉으로 인하여 resorcinol의 ortho 위치뿐만 아니라 para 위치에도 메틸렌기가 붙어서 결국 가교에 의한 망상구조의 폴리머가 생성되어 겔화가 일어남을 추측할 수가 있었다.

여기서 RGE와 RGEF 반응을 함께 생각해 볼 때, resorcinol과 파라포름알데히드를 먼저 반응시키고 뒤에 epichlorohydrin으로 부가반응시키는 것이 더 좋을 듯한데, 실제로는 resorcinol과 파라포름알데히드

의 반응은 resorcinol의 높은 반응성으로 인하여 무촉매시에도 너무 격렬해서 85°C 부근에서 점성도가 생기기도 전에 바로 겔화가 진행되기 때문에 결국 역으로 반응시켰다. 또한 강산성에서 물의 존재하에 에폭시 고리를 개환시키는 합성반응은 Doorakian 등 [18]의 이론을 근거로 하였다.

한편 Fig. 1(b)에 RGEF-3의 IR 스펙트럼을 표시하였는데, Fig. 1(a)에서의 에폭시 고리의 특성흡수대가 없어지고, 1100cm⁻¹에 glycidyl기의 개환에 따른 히드록시기가 새로이 나타남을 미루어 RGEF 합성이 잘 이루어졌음이 확인되었다.

또한 RGEF-3의 에폭시 고리의 정량 결과 구조단위 당 에폭시 고리수가 산가 59.5에서 0.28개로 나타나 RGE의 glycidyl기가 RGEF에서 거의 소멸되었음을 알았다.

3. 3. RGEFC의 합성 확인

앞의 Scheme 1에 RGEFC의 화학반응식을 열거하였고, 또한 RGEFC의 종류는 Table 1에서의 RGEF-1, -2, -3에 각각 대응하여 RGEFC-1, -2, -3으로 표기하였다.

Fig. 1(c)에 RGEFC-3의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, Fig. 1(b)에서의 히드록시기 흡수대가 없어진 대신에 1700cm⁻¹에 에스테르기의 C=O 신축진동이 새로이 나타났고, 1620cm⁻¹ 및 1160cm⁻¹에 cinnamoyl기의 C=C 신축진동과 C-O의 흡수대가 각각 관측되었으며, 또한 1295cm⁻¹에 -CH=CH(trans)의 C-H 신축진동이 Fig. 1(a)에서의 aryl ether의 =C-O- 흡수대와 서로 중복되어 큰 피크를 형성함을 미루어 cinnamoyl chloride에 의한 에스테르가 형성되었음을 확인할 수가 있었다.

또한 2.5.3에서의 에스테르가를 측정된 결과 산가 39.7에서 EV 203.8로 나타나 모체수지인 RGEF-3의 히드록시기 중 70% 이상이 에스테르화되었음이 확인되었다.

3. 4. 잔막 수득량에 미치는 도포막 증량의 영향

2, 6-dichloro-4-nitroaniline을 증감제로 한 RGEFC-3을 시료로 하여 노광전의 도포 증량(w_0)을 3종류로 변화시켜 잔막 수득량에 미치는 영향을 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2는 X축을 log₂의 좌표를 설정하여 플롯한 것인데, 도포막 두께가 두꺼울수록 잔막 수득량이 저

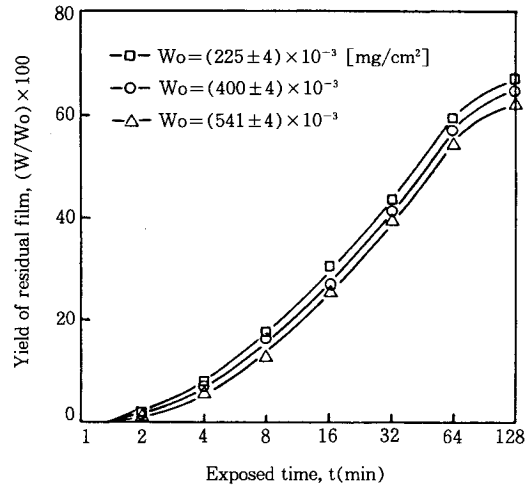


Fig. 2. Relationship between yield of residual film and exposed time sample: RGEFC-3, sensitizer: 2, 6-dichloro-4-nitroaniline.

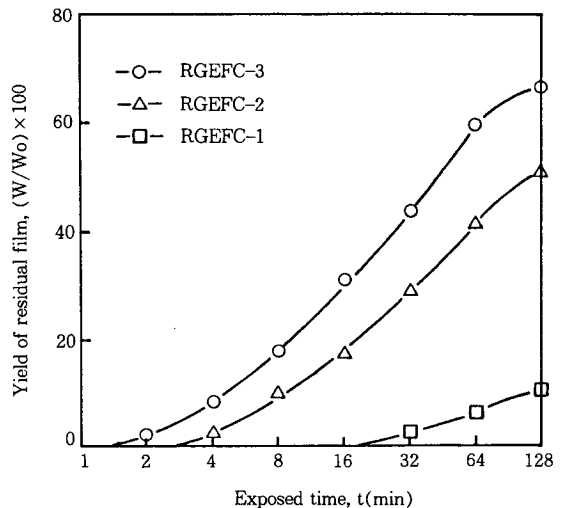


Fig. 3. Relationship between yield of residual film and exposed time for RGEFC sample: RGEFC, sensitizer: 2, 6-dichloro-4-nitroaniline, $W_0 = (225 \pm 4) \times 10^{-3}$ (mg/cm²).

하되었으나 얇을 때와 비교하여 큰 차이는 없었으며, 잔막수득량은 노광시간과 비례관계를 나타내었다.

3. 5. RGEFC의 중합도가 감도에 미치는 영향

2, 6-dichloro-4-nitroaniline을 증감제로 사용하고

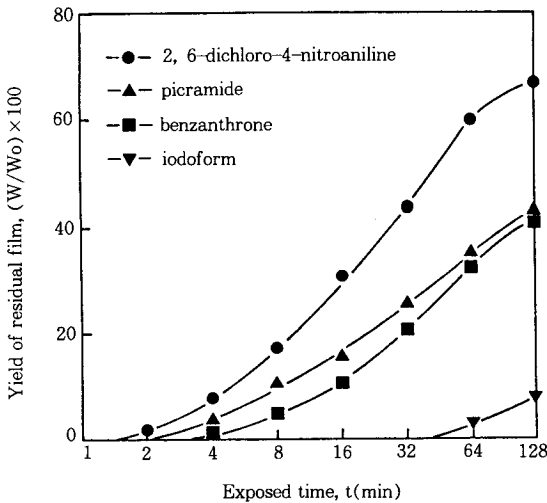


Fig. 4. Yield of residual film according to the exposed time for various sensitizers sample: RGEFC-3, $W_0 = (225 \pm 4) \times 10^{-3} (\text{mg}/\text{cm}^2)$.

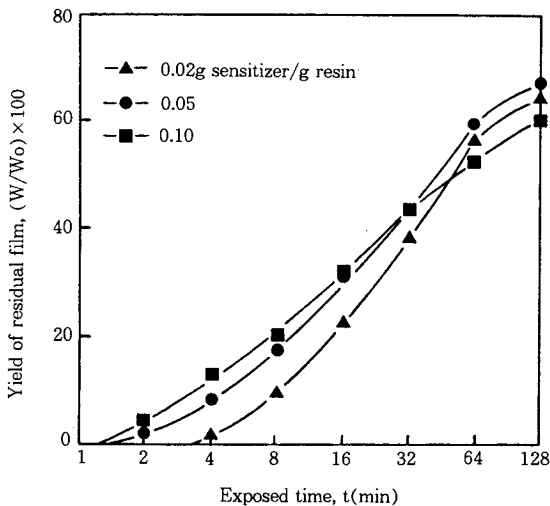


Fig. 5. Relationship between amount of sensitizer and yield of residual film sample: RGEFC-3, sensitizer: 2, 6-dichloro-4-nitroaniline, $W_0 = (225 \pm 4) \times 10^{-3} (\text{mg}/\text{cm}^2)$.

$W_0 = (225 \pm 4) \times 10^{-3} \text{mg}/\text{cm}^2$ 인 RGEFC 각 시료의 노광시간에 따른 잔막 수득량을 Fig. 3에 표시하였다.

Fig. 3에서 RGEFC의 중합도가 RGEFC의 감광도에 미치는 영향이 큼을 알았고, 또한 중합도가 큰

RGEFC를 사용한 시료의 잔막 수득량이 높게 나타나 보다 양호한 감광도를 지닐 수 있었다.

각 시료에 공통인 현상으로서 잔막 수득량 곡선에는 소위 유도기간이 존재하는데 이 유도기간의 길고 짧음 즉, 수득량곡선과 노광축과의 교점을 최소노광시간(t_c)이라고 하면 RGEFC-1, -2, -3에 대한 t_c 는 각각 1.5, 3.0, 19.0분을 나타내었다. 이러한 현상은 RGEFC의 중합도에 따라 t_c 에 현저한 차이가 있음을 표시하고 있다.

3. 6. 증감제 종류의 영향

증감제는 Tokyo Kasei Ind.사제 picramide(mp 190~191°C), 2, 6-dichloro-4-nitroaniline(mp 194~195°C), benzanthrone(mp 170~171°C) 및 iodoform(mp 119°C)의 4종류를 사용하였다.

Fig. 4는 증감제 종류에 따른 노광시간과 잔막 수득량과의 관계를 나타낸 것인데, 증감효과는 2, 6-dichloro-4-nitroaniline이 가장 좋았고, iodoform은 잔막 수득량이 극히 적게 나타났다.

3. 7. 증감제 첨가농도의 영향

사용한 증감제의 한 예로서 2, 6-dichloro-4-nitroaniline의 첨가농도와 RGEFC-3의 잔막 수득량과의 관계를 Fig. 5에 표시하였는데, 노광시간 32분까지는 10wt%의 증감제를 사용한 것이 좋은 잔막 수득량을 얻었으나 노광시간이 길어질수록 감광도가 저하되었다.

4. 결 론

광가교형 감광성 수지를 제조할 목적으로 resorcinol-formaldehyde glycidyl ether를 합성하고, 산성 수용액하에 에폭시고리를 개환시킨 후(RGEF), cinnamoyl기를 도입시켜 RGEF-cinnamate(RGEFC)를 합성하였다.

RGEFC에 증감제를 첨가하여 photoresist로서의 응용여부를 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 감광성 수지의 모체수지로서 가장 적합한 것은 \bar{M}_n 값이 750인 RGEF-3이었다.

2. 감광성 수지인 RGEFC-3은 노광시간 64분에서 60%의 잔막 수득량을 나타내어, 모체수지의 중합도가 커질수록 양호한 감광도를 나타냄을 알았다.

3. 본 실험에 사용된 증감제 4종류 중 2, 6-dichloro-4-nitroaniline의 증감효과가 가장 양호하였다.

참고문헌

1. J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, C. G. Willson, and H. Ito, *Macromolecules*, **18**, 317 (1985).
2. F. J. Weigert and S. Proskow, *J. Imaging Sci.*, **31**, 11(1987).
3. D. W. Kang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 1 (1990).
4. T. Yamaoka, T. Tsunoda, K. Koseki, and I. Tabayashi, "Photocrosslinking of 1, 2-Polybutadiene by Aromatic Azide, Modification of Polymers", ACS Symposium Series, **121**, 185 (1980).
5. K. N. Oh and S. I. Hong, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **20**, 158 (1983).
6. T. H. Sohn and S. I. Hong, *Polymer(Korea)*, **5**, 334 (1981).
7. L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen, and J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 302 (1959).
8. J. S. Shim and S. I. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 387 (1965).
9. J. S. Shim, T. H. Tsunoda, and S. I. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1013 (1965).
10. H. S. Park, J. S. Shim, and S. I. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 379 (1969).
11. N. Yoda and H. Hiramoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1641 (1989).
12. S. I. Hong and T. W. Son, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **18**, 218 (1981).
13. D. W. Kang, N. J. Chung, and W. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 614 (1992).
14. A. M. Paquin, "Epoxyd ver Bindungen und Epoxyharze", pp. 746-761, Springer -Verlag, Berlin (1958).
15. F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1473 (1969).
16. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 4th ed., Methuen & Co. Ltd., London (1966).
17. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., Aldrich Chem. Co., Milwaukee (1975).
18. G. A. Doorakian and J. L. Bertram, U. S. Patent, 4,302,574 (1981).