

지방족고리 구조를 함유하는 감광성 폴리이미드 수지의 합성 및 특성 평가

심종천 · 최성목 · 심현보 · 권수한* · 이미혜†
 한국화학연구원 화학소재연구부, *충북대학교 화학과
 (2004년 7월 14일 접수, 2004년 11월 9일 채택)

Synthesis and Characterization of Photosensitive Polyimides Containing Alicyclic Structure

Jong Chun Shim, Sung Mook Choi, Hyun Bo Sim, Soo-Han Kwon*, and Mi Hye Yi†

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
 100 Jangdong, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University,
 Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

†e-mail : mhyi@kRICT.re.kr,

(Received July 14, 2004; accepted November 9, 2004)

초록 : 시클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 2-(메타크릴로일옥시)에틸-3,5-디아미노벤조에이트 및 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산을 *N*-메틸-2-피롤리돈 하에서 용액 중합 반응시켜 알칼리 수용액에서 현상이 가능할 뿐만 아니라 가시광선 영역에서 우수한 광투과성을 보이는 신규 감광성 폴리이미드 전구체인 폴리암산 (PAA-0)을 제조하였다. 광개시제의 존재 하에서 노광 후 열경화된 폴리이미드 박막은 2.38 wt%의 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 용해되지 않는 특성을 보였으며, 이를 이용하여 광에 의한 미세 화상 형성 연구를 수행하였다. 폴리이미드 전구체 박막의 광반응에 적합한 광개시제는 2, 2-디메톡시-2-페닐아세토펜을 알 수 있었고, 최적 광량은 400~600 mJ/cm²의 범위에 있음이 확인되었다. 감광성 폴리이미드 전구체는 250 °C의 온도에서 50분간 열경화시킴으로써 투명한 폴리이미드 박막으로 전환이 되었으며, 유기용제를 비롯한 포토레지스트 제거제에 대한 우수한 내용제성 및 가시광선 영역에서의 우수한 광투과 특성을 나타내었다.

ABSTRACT : A new alkali developable photosensitive poly(amic acid) (PAA-0) with transmittance at 400 nm was synthesized from cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, 2-(methacryloyloxy)ethyl-3,5-diaminobenzoate and 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane in *N*-methyl-2-pyrrolidinone. Photosensitivity of the PAA-0 was investigated at 365-400 nm in the presence of a photoinitiator using a high pressure mercury lamp. The photo-cured poly(amic acid) was insoluble toward aqueous 2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide solution. Negative pattern of the PAA-0 with 25 μm resolution was obtained by developing with 2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide solution after exposure of 600 mJ/cm² in the presence of 2,2-dimethoxy-2-phenyl- acetophenone as a photoinitiator. The patterned poly(amic acid) was converted to polyimide by thermal curing at 250 °C for 50 min, which showed chemical resistance against photoresist stripper as well as good transmittance at 400 nm.

Keywords : photosensitive, polyimide, alkali developable, good transmittance, photopatterning, alicyclic chain polymer.

1. 서론

폴리이미드 수지는 뛰어난 내열성, 내화학성 및 낮은 유

전상수를 나타내는 특성으로 인해 전자디바이스 산업을 중심으로 폭넓게 사용되고 있다. 특히, 직접 화상 형성이 가능한 감광성 폴리이미드는 액정디스플레이 또는 반도체

체 소자 제조 시 제조 공정을 간단히 할 수 있고 제조 비용을 줄일 수 있는 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁴

감광성 폴리이미드에 관한 연구는 Kerwin과 Goldrick⁵ 의해 폴리암산과 광증감제로서 크롬염을 사용한 것을 최초로 현재에 이르기까지 실용화를 위한 소재 개발 및 응용 분야의 연구가 급속히 추진되어 왔다. 그 후, Rubner 등^{6,8} 의해 상업적으로 이용 가능한 음성형 (negative type) 폴리이미드 포토레지스트가 개발되었는데, 이것은 폴리암산에 도입된 아크릴로일 작용기 (acryloyl group)의 광가교를 이용한 것으로서 금속 이온의 함량이 극히 적어서 반도체 분야에 감광성 폴리이미드의 응용 가능성을 보여주었다. 그러나 대부분의 음성형 폴리이미드는 포토마스크 상에 존재할 수 있는 입자나 균열 등에 의해 패턴의 형상이 영향을 받을 수 있으며, 유기용매를 현상액으로 사용하기 때문에 현상시의 팽윤에 의한 해상력의 감소가 일어날 수 있는 단점이 있다. 또한 음성형 폴리이미드는 첨가제인 아크릴레이트 단량체 혹은 염 (salt) 등이 감광성 고분자 내에 포함될 수 있기 때문에 공정이 끝난 후 잔존하는 첨가제가 전기적, 열적 성질을 떨어뜨리는 문제점들을 안고 있다. 최근에는 지방족고리 구조를 감광성 폴리이미드 수지 내에 도입한 연구가 보고되기도 하였으나, 중합체 구조와 제반 특성과의 관계 규명 연구는 초보단계이다.^{9,13}

본 연구에서는 광가교기를 직접 단량체 구조에 도입하여 중합체를 제조함으로써 잔존 단량체의 영향을 배제하였으며, 동시에 액정디스플레이용 소재로서의 적용을 위해 가시광선 영역에서 광투과도가 뛰어날 뿐만 아니라 알칼리 수용액에서 현상이 가능한 새로운 구조의 음성형 감광성 폴리이미드 수지의 분자를 설계하였으며, 이들의 제조 및 특성 평가 연구를 수행하였다. 이를 위해 기존의 방향족 산이무수물 대신 지방족산 이무수물인 시클로부탄-1, 2,3,4-테트라카복실산이무수물 (CBDA)과 광가교 그룹을 포함하는 방향족 디아민인 2-(메타크릴로일옥시)에틸-3,5-디아미노벤조에이트 (MEDAB)로부터 지방족고리계 감광성 폴리암산 수지를 제조한 후 특성 평가 연구를 수행하였다.

2. 실험

시약. 본 연구에 사용한 시약은 3,5-디니트로벤조일 클로라이드(3,5-dinitrobenzoyl chloride, 99%, Acros organics), 철가루 (iron powder, 325 mesh, 99%, Acros organics), 2-히드록시에틸메타크릴레이트 (2-hydroxyethyl methacrylate stabilized with MEHQ, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), *N*-메틸-2-피롤리돈 (*N*-methyl-2-pyrrolidinone, NMP, Kanto Chemical

Co., Inc.), 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran, Kanto Chemical Co., Inc.), γ -뷰티로락톤 (γ -butyrolactone, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 이소프로필알콜 (isopropyl alcohol, 99.5%, 삼전 화학), 벤조페논 (benzophenone, BP, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논 (2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, DPA, Ciba Specialty Chemicals), 그리고 1-히드록시헥실페닐케톤 (1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, HCPK, Ciba Specialty Chemicals) 등은 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 기타 다른 시약들과 용매들도 구입한 제품을 정제 과정 없이 사용하였다.

분석기기. 합성된 단량체, 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석을 위해서 다음과 같은 기기를 사용하였다. ¹H-NMR 스펙트리는 Bruker AMX-300MHz 분광계를 사용하여 측정하였으며, FT-IR 스펙트리는 Bio-Rad Digilab Division FTS-165 FT-IR 분광계를 사용하여 측정하였다. UV 흡수 및 투과 곡선은 S-21-photodiode Array 분광 광도계를 사용하였다. 열분석은 TA Instrument 2950 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer : TGA)를 이용하였다. 박막 제조를 위해 MIDAS사의 스펀 코팅 장치를 사용하였으며 광반응 공정의 광조사 장치로서 ABM Inc. 사의 500 W DUV lamp를 사용하였고, 박막 두께 측정을 위해서 KLA-Tencor사의 α -Step 500 surface profiler를 사용하였다.

단량체 합성.

시클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산이무수물(Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride)의 합성 : 600 mL의 석영 반응기에 150 mL의 클로로포름을 넣고 말레산 무수물 (100.0 g, 1.02 mol)을 용해하였다. 300 nm 파장의 UV 램프가 장착된 광반응기 내에서 7일 동안 반응을 수행한 후, 생성된 백색의 고체덩어리를 여과, 재결정 (용제 : 아세트산 무수물/감마뷰티로락톤)하여 백색의 CBDA (40.0 g)를 40.0%의 수율로 제조하였다.¹³

mp 112 °C; MS m/e 196 (M+); ¹H-NMR (DMF-*d*₇) : δ 3.89 ~ 4.01 (m, endo form), 4.13 (s, exo form) ppm; ¹³C-NMR (DMF-*d*₇) : δ 39.8 (cyclobutane ring, CH), 172.1 (C=O) ppm.

2-(메타크릴로일옥시)에틸-3,5-디트로벤조에이트[2-(methacryloyloxy)ethyl-3,5-dinitro benzoate, ME DNB] : 얼음이 담긴 수조 내에 놓인 500 mL의 사구 둥근 바닥 플라스크에 3,5-디니트로벤조일 클로라이드 (100.0 g, 0.43 mol) 및 아세톤 (200 mL)을 넣고 교반하면서 피리딘 (34.3 g, 0.43 mol)을 첨가하였다. 여기에 2-히드록시에틸메타크릴레이트 (56.9 g, 0.43 mol)을 서서히 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 혼합물을 여과하여 흰색의 고체를 제거하였으며, 얻어진 반응용액을 감압 증류하였다. 생성된 고체를 디클로로메탄에 용해시킨 후, 탄산수소나트륨 수용액을 사용하여 불순물로 존재하는 벤

조산을 제거하였으며, 마지막으로 염화나트륨 수용액으로 처리하였다. 얻어진 미정제 생성물을 이소프로필알콜로 재결정하여 순수한 백색의 MEDNB (121.5g)을 86.0%의 수율로 제조하였다.

2-(메타크릴로일옥시)에틸-3,5-디아미노벤조에이트 [2-(methacryloyloxy)ethyl-3,5-diamino benzoate, MEDAB] : 2 L의 사구 둥근 바닥 플라스크에 MEDNB (203.5 g, 0.63 mol), 이소프로필알콜 (1000 mL) 및 증류수 (250 mL)를 첨가한 후 50 °C까지 서서히 가열하면서 교반하였다. 염산 (7.53 mL)과 철가루 (351.6 g, 6.30 mol)를 첨가한 후 15분이 지났을 때 같은 양의 염산과 철가루를 다시 첨가했다. 반응용액의 온도를 70 °C로 유지하면서 8시간 동안 가열한 후 고온 여과를 통해 철가루를 제거하였으며, 얻어진 용액을 감압 증류하였다. 생성된 고체를 디클로로메탄에 용해시킨 후, 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 잔류 염산을 제거하였으며, 마지막으로 염화나트륨 수용액으로 처리하였다. 얻어진 미정제 생성물은 에틸아세테이트 : 헥산 (부피비=3 : 1)의 공용매로 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리하였으며 이소프로필알콜로 재결정하여 연한 노란색의 MEDAB (114.2 g)을 68.9%의 수율로 제조하였다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆) : δ 6.41 (d, aromatic, 2H), 6.02 (d, aromatic, 1H), 6.01 (d, ethylene, 1H), 5.68 (d, ethylene, 1H), 4.99 (s, amine, 4H), 4.42 (m, aliphatic, 2H), 4.36 (m, aliphatic, 2H), 1.85 (s, aliphatic 3H) ppm.

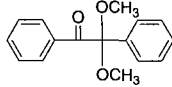
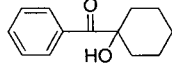
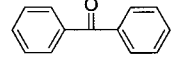
폴리아민산의 중합. 얼음 수조에 놓인 250 mL의 사구 둥근 바닥 플라스크에 질소 기류를 흘려주면서 NMP (117 g)와 중합방지제로서 하이드로퀴논 (20.0 mg)을 첨가하였다. 여기에 MEDAB (16.8 g, 63.5 mmol) 및 1,3-bis(3-amino propyl)-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane (0.08 g, 0.32 mmol)을 넣고 교반하면서 CBDA (12.5 g, 63.8 mmol)를 서서히 첨가하였다. 반응용액을 24 시간 동안 교반하여 20 wt%의 고체 함유량을 갖는 감광성 폴리이미드 전구체 (PAA-0)를 합성하였다.

제조된 PAA-0의 광반응 특성 최적화 연구를 위해 폴리아민산 용액에 서로 다른 광개시제를 혼합하여 다양한 종류의 폴리아민산 감광성 조성물을 제조하였다 (Table 1).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) : δ 12.47(s, carboxylic acid, 2H), 10.42 (s, amide, 2H), 8.28(d, aromatic, 1H), 7.94(m, aromatic, 2H), 6.01(s, ethylene, 1H), 5.65(s, ethylene, 1H), 4.52(s, aliphatic, 2H), 4.39(s, aliphatic, 2H), 3.83~3.56(m, cycobutane, 4H), 1.85(s, aliphatic, 3H) ppm.

FT-IR (KBr pellet, PAA-0) 3600~2800 (ν_{OH}), 1720 (ν_{CO} , imide), 1700~1640 (amide, NH), 1550, 1460 ($\nu_{C=C}$, aromatic), 1210, 1170 (ester, CO-O), 930 (methacrylate, =CH₂ wagging),

Table 1. Formulation of PAAs and Effect of Type Photoinitiator on Solubility of PAA Films

Poly(amic acid)	Photoinitiator ^a	Structure	Solubility ^c
PAA-0	no	-	++
PAA-1	DPA ^b		--
PAA-2	HCPK		--
PAA-3	BP		+-

^a5 wt% to PAA-0. ^bAbbreviation. DPA: 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone. HCPK: 1-hydroxycyclohexylphenylketone. BP: benzophenone. ^cSolubility in aq. 2.38 wt% TMAH: ++, soluble; +-, partially soluble; --, insoluble.

801 (methacrylate, =CH₂ skeletal vibration) cm⁻¹. FT-IR (KBr pellet, PI-0) 1780 (ν_{CO} , imide), 1720 (ν_{CO} , imide), 1600, 1460 ($\nu_{C=C}$, aromatic), 1350 (imide, ν_{CN}), 1210, 1170 (ester, CO-O) cm⁻¹.

광반응 실험 및 특성 평가.

광반응 특성 : 감광성 폴리이미드 전구체의 광반응 실험을 위해 본 연구에서는 광조사 장치로서 ABM Inc.사의 500 W DUV lamp를 사용하였으며, 파장선택 미러 (mirror)를 사용하여 365~400 nm 범위의 자외광을 선택적으로 사용하였다. 조사광의 세기는 UV power meter를 사용하여 제어하였으며 20 mJ/cm²로 고정하였다. 자외광의 조사는 2~50 μ m의 미세 회로가 패터닝되어 있는 접촉 노광 (contact exposure)형의 포토마스크를 사용하였으며 박막에 접촉시켜 광조사 실험을 수행하였다.

감광성 폴리아민산을 함유한 코팅 용액을 0.45 μ m의 테프론 (PTFE) 필터를 사용하여 여과한 후 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅하였다. 90 °C에서 2분 동안 예비소성한 후 노광 실험을 수행하였으며, 이 후, 160 °C에서 10분 동안 이미드화 반응을 수행하여 최종 경화 공정에서의 두께가 2.0 μ m이 되도록 조절하였다. 현상액은 2.38 wt%의 TMAH 수용액을 사용하였으며, 최적의 광반응 공정조건을 찾기 위하여 광개시제 및 광조사량을 변화시키면서 미세 화상 형성 실험을 수행하였다.

열적 특성 : PAA-0의 열분석은 폴리아민산 용액을 과량의 물에 침전시켜 진공 건조기 내에서 하루 동안 건조한 후 수행하였으며, PAA-0을 이미드화 반응시킨 PI-0의 경우에는 유리 기판위에 스핀 코팅된 PAA-0 용액을 90 °C에서 2분 열처리한 후 250 °C에서 50분 동안 소성하여 이미드화 반응을 완료한 후 열분석 실험을 수행하였다.

광투과도 : 감광성 폴리아민산 (PAA-0~2)을 함유한 코팅

용액을 0.45 μm 의 테프론 (PTFE) 필터를 사용하여 여과한 후 3 mm 두께의 석영 기판 위에 스핀 코팅하였다. 가열판 위에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 2분 동안 열처리한 후 600 mJ의 자외광을 조사하였으며, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 노광 후 열처리하였다. 이후 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 50분 동안 가열하여 각 공정에서의 광투과도를 UV-Vis spectroscopy를 사용하여 비교하였다.

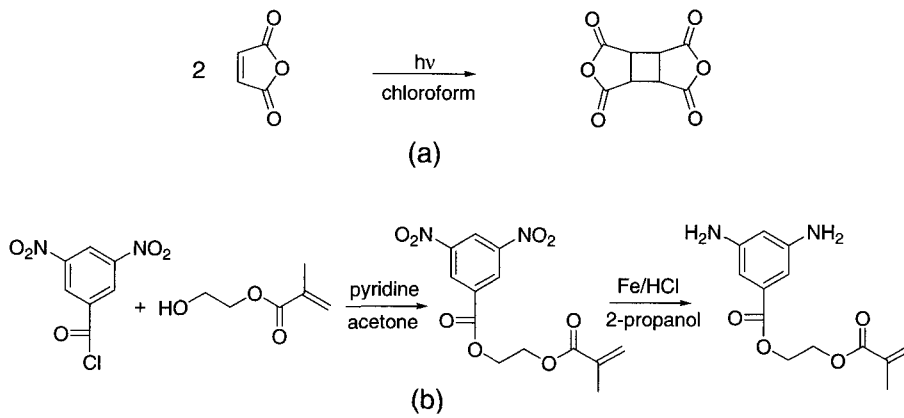
3. 결과 및 토론

단량체 합성. CBDA는 Scheme 1(a)의 방법에 의해 합성

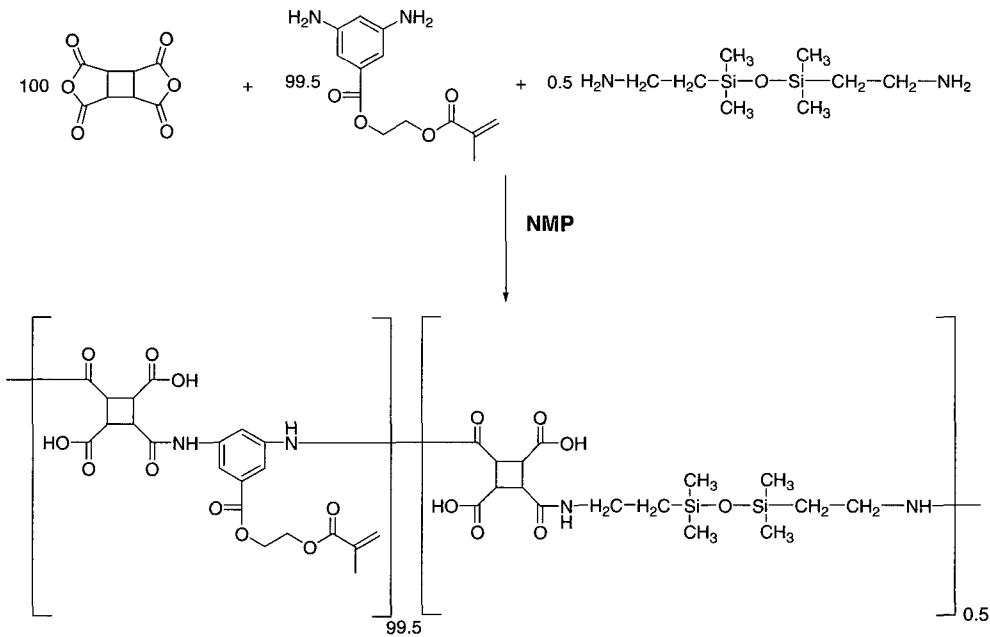
하였으며, 40.0%의 수율로 제조되었다. 구조는 ^1H 및 ^{13}C NMR spectroscopy에 의해 확인하였는데, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 시클로부탄 고리의 메틴 탄소 피크가 39.8 ppm에서 나타났으며, 이는 H. Suzuki 등에 의해 보고된 41.5 ppm과 거의 유사하였다.¹⁴

2-(메타크릴로일옥시)에틸-3,5-디아미노벤조에이트는 Scheme 1(b)에서와 같이 합성하였으며, 68.9%의 수율로 제조되었다. 구조는 ^1H NMR에 의해 확인하였다.

폴리아민산의 제조. Scheme 2에 도시한 바와 같이 용액 중합 반응에 의해 폴리아민산 전구체 (PAA-0)를 제조하였으며, 중합체의 구조는 ^1H -NMR 및 FT-IR 분광법을 사용하여



Scheme 1. Synthesis of monomers: (a) CBDA and (b) MEDAB.



Scheme 2. Synthesis of poly(amic acid) (PAA-0).

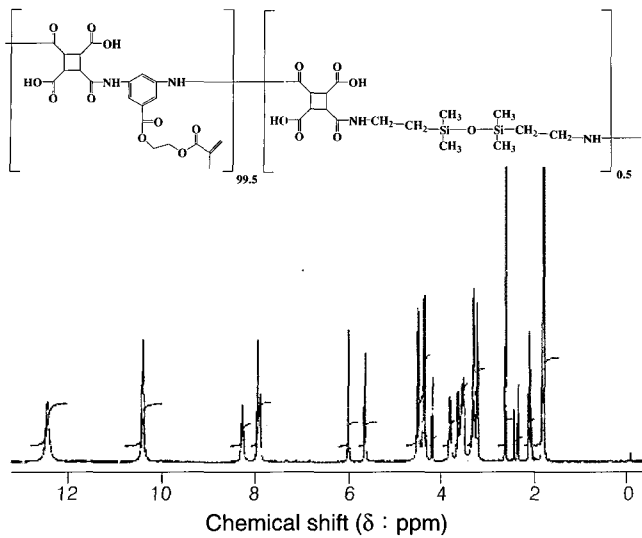


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of PAA-0 (solvent: DMSO-d₆).

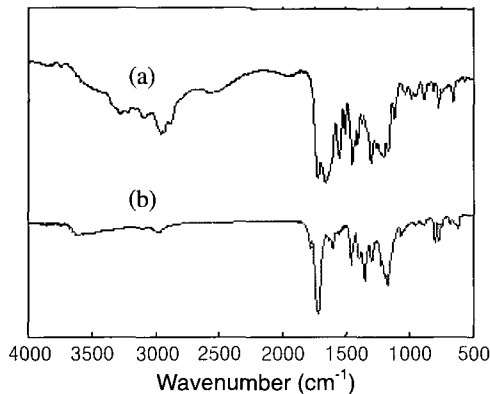


Figure 2. IR spectra of PAA-0 (a) and PI-0 (b).

확인하였으며 Figure 1과 2에 그 결과를 도시하였다.

Figure 1에서 보면 CBDA와 MEDAB의 축합 반응에 의해 폴리암산의 제조가 확인되었다. 단, 공단량체로 사용한 1,3-비스(3-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 구조가 나타나지 않는 것은 PAA-0의 분말화 공정 도중 용매에 의해 제거되었던 결과로 추정된다. 제조된 폴리암산의 고유점도는 NMP를 용제로 사용하여, 25 °C에서 0.5 g/dL의 농도로 측정하였으며 0.32 dL/g의 값을 보였다. 또한 Figure 2에는 합성된 PAA-0의 FT-IR 스펙트럼과 250 °C에서 50분 이미드화 반응을 수행한 이후 얻어진 폴리이미드 필름의 FT-IR 스펙트럼을 각각 도시하였는데, 그림에서 알 수 있듯이 고온에서의 열처리에 의해 폴리암산에서 기인된 2800~3600 cm⁻¹ 및 1650 cm⁻¹에서의 흡수띠가 사라짐을 알 수가 있었으며 이는 고온에서의 이미드화 반응에 의한 결과로 해석된다. 본 연구에서는 1460 cm⁻¹에서의 방향족 이중 결합의 신축 진동에 기인한 흡수띠와

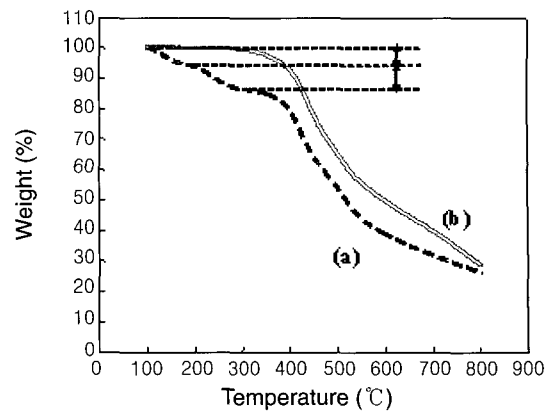


Figure 3. TGA curves of PAA-0(a) and PI-0(b).

이미드 고리의 C-N 신축 진동인 1350 cm⁻¹에서의 흡수띠 면적을 비교함으로써 이미드화도를 계산하였다.

특성 평가 연구.

열적 특성 : Figure 3은 PAA-0와 PI-0의 TGA 곡선이다. PAA-0의 경우 100~200 °C 사이의 온도에서 물과 용제의 증발이 관찰되었고, 250~300 °C 사이의 무게 감량은 이미드화 반응에 기인하는 것으로 해석된다. 반면 PI-0의 경우 350 °C 이상의 온도에서 열분해가 시작되었으며, 이미드화 반응에 기인한 무게 감소는 나타나지 않았다. 이는 이미드화 반응이 진행되었음을 나타내는 결과로서 FT-IR 분광법에서 보여준 결과와 유사함을 알 수가 있었다.

광반응 특성.

광개시제의 종류에 따른 광반응 특성 : 광개시제는 광중합에서 개시 반응을 촉진시키기 위한 첨가제로서 일정 파장 영역에서의 조사광을 흡수하여 경화반응에 참여하는 자유 라디칼을 생성한다. 광개시제의 요구특성은 잘 알려진 바와 같이 단량체에 대한 용해성, 열안정성이 우수해야 할 뿐만 아니라, 액정표시소자용 소재에 도입되기 위해서는 광·열처리 전·후의 광투과도가 매우 중요하다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 3가지 종류의 광개시제를 사용하였으며 각각의 경우에 대하여 감광성 조성물의 광반응 특성을 조사하였다. 광개시제의 함량은 PAA-0에 대해 5 wt%의 비율로 첨가하였으며 슬라이드 글라스위에 코팅된 박막을 90 °C에서 2분 동안 예비소성한 후 200~1,600 mJ/cm² 범위의 자외광을 조사하였다. 이후, 160 °C에서 10분 동안 이미드화 반응을 수행하여 최종 경화 공정에서의 두께가 2.0 μm가 되도록 조절하였다. 현상액은 2.38 wt%의 TMAH 수용액을 사용하였으며, 광경화된 PAA 박막을 10초 동안 침적한 후, 잔존해 있는 박막의 용해도를 측정하여 광반응성을 비교·평가하였다. Table 1에서 보여 주듯이 DPA 및 HCPK가 광개시제로 도입된 폴리암산으로부터 제조된 폴리이미드 박막은 TMAH 수용액에

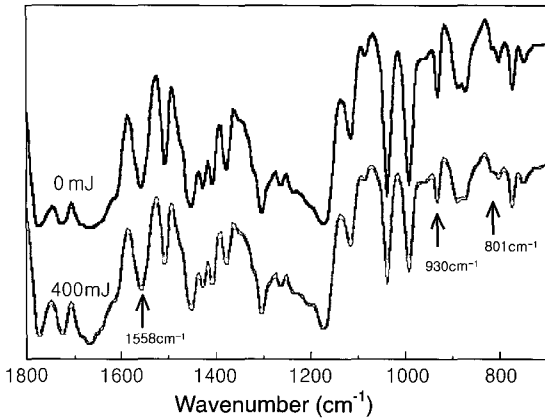


Figure 4. FT-IR spectra of PAA-2 on varying of exposure dose.

대해 비용해성을 나타낸 반면 BP가 광개시제로 도입된 경우에는 부분적으로 광반응이 진행되어 TMAH 수용액에 대해 일부 용해되는 현상을 나타내었다.

조사 광량에 따른 광반응 특성 : FT-IR 분광법을 사용하여 조사 광량의 변화에 따른 광반응 진행 정도를 평가하였다. Figure 4에 보면 폴리암산에 도입된 아크릴기에 기인한 이중결합의 twisting 및 wagging 흡수띠는 801 및 930 cm⁻¹에서 각각 나타났으며, 조사 광량의 증가에 따라 해당 흡수띠의 면적이 감소하였다. 즉, 광반응에 영향을 받지 않는 방향족 그룹에 기인한 1558 cm⁻¹의 흡수띠 면적과 801 cm⁻¹의 아크릴 이중 결합의 흡수띠 면적을 비교하여 조사 광량에 따른 아크릴 이중 결합의 전환율 (α)을 계산하였다.

$$\frac{\alpha}{100} = 1 - \left\{ \frac{v_{ac}}{v_{ar}} \right\}_{samp} \div \left\{ \frac{v_{ac}}{v_{ar}} \right\}_{ref}$$

where $v_{ac} = 801 \text{ cm}^{-1}$
 $v_{ar} = 1558 \text{ cm}^{-1}$

여기서 v_{ac} 는 801 cm⁻¹ 파장의 흡수 면적이고, v_{ar} 는 1558 cm⁻¹ 파장의 흡수 면적이다.

Figure 5에서 알 수 있듯이 광개시제로서 DPA가 도입된 PAA-1의 경우 400 mJ 이상의 광이 조사되었을 때 90% 이상의 높은 전환율을 보여주었으며 HCPK가 도입된 PAA-2의 경우는 40% 이하의 낮은 값을 나타내었다. 반면 PAA-3의 경우는 1 J 이하의 광량에서 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다.

화상 형성 : 적절한 광반응 특성을 보이는 PAA-1 박막에 대하여 600 mJ의 자외광을 조사한 후 2.38 wt% TMAH에

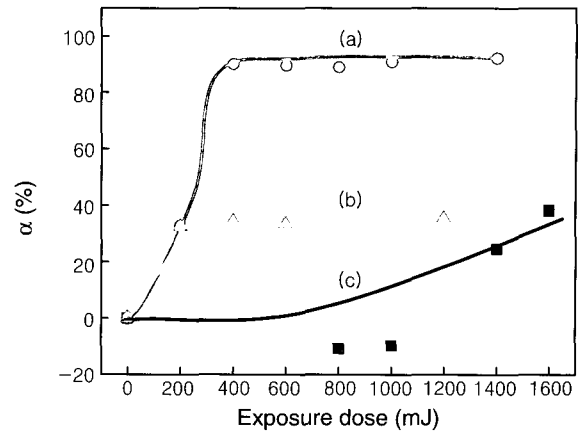


Figure 5. Conversion of photocrosslinking and exposure dose (a) PAA-1, (b) PAA-2, and (c) PAA-3.



Figure 6. Negative type pattern of PAA-1 (exposure dose ; 600 mJ, dipping in 2.38% TMAH for 20 sec).

20초 동안 현상시켜 미세 화상을 형성하였고, 이것을 주사 전자 현미경 (SEM)을 통해 확인하였다. 그 결과 25 μm 의 해상도를 가지는 네가티브 화상이 얻어졌고 Figure 6에 SEM 사진을 도시하였다.

광투과도 : 액정표시 소자에서 소비 전력을 줄이기 위해서는 가시광선 영역에서 높은 광투과율을 가지는 감광성 절연 소재의 도입이 요구된다. 제조한 폴리암산 조성물의 경우 광개시제가 첨가되지 않았을 때 상대적으로 높은 투과도를 보였으나, 광개시제가 첨가되면 투과도의 감소가 나타났다.

따라서 광개시제의 종류 및 공정 조건이 광투과도에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 7에는 400 nm 파장에서의 PAA-0~2의 공정 조건에 따른 투과도 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 광개시제의 첨가에 따라 광투과도는 감소는 결과를 보였다. 특히 DPA가 도입된 PAA-1의 경우 PAA-2에 비해 크게 광투과도가 감소하는 결과를 보여주었는데, 이는 Scheme 3에서와 같이 DPA의 화학

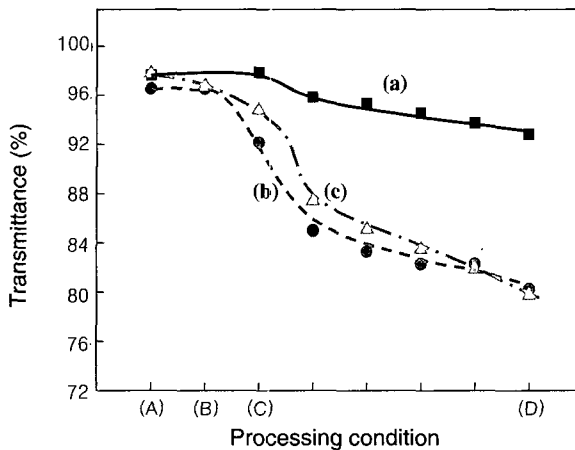
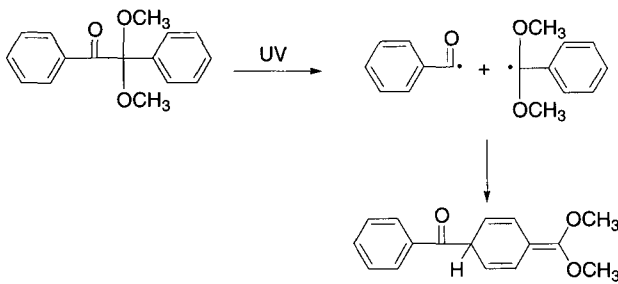


Figure 7. Transmittance at 400 nm region of various PAAs cured by different processing conditions (a) PAA-0, (b) PAA-1, (c) PAA-2 (Processing condition: (A), prebake at 90 °C for 2 min; (B), exposure with 600 mJ/cm² at 365-400 nm; (C) post exposure baking at 160 °C for 10 min; (D), curing at 250 °C for 50 min).



Scheme 3. Generation of conjugated structure by photoirradiation reaction.

구조에 기인된 것으로 추정된다. 광조사 반응에 의해 생성된 자유 라디칼이 재반응하여 가시광 영역 흡수의 원인이 되는 구조를 생성하기 때문인 것으로 해석된다.¹⁵

또한 공정 조건과 광투과도의 관계를 살펴보면 PAA-0~PAA-2 모두 광조사에 의해 광투과도는 감소하였으며, 특히 160~250 °C에서의 열처리 공정에 의해 광투과도가 급격히 감소하였다.

내용제성 : 액정 표시소자의 다양한 패터닝 공정에 견디기 위해서는 포토레지스트, 포토레지스트 제거제 및 각종 용제에 대한 내용제성이 요구된다. Table 2에는 PAA-1의 각각의 공정에 따른 용해도를 비교하였다. 결과에서 보여주듯이 폴리암산 수지는 광조사에 의해 대부분의 유기 용제에 대한 안정성이 증가하였으며, 노광 후 160 °C에서 열처리 공정에 의해 TMAH 2.38% 용액에 대한 현저한 용해도의 차이를 보였다. 또한 250 °C에서의 열처리에 의해 포토레지스트 제거제에 대한 안정성이 크게 증

Table 2. Solubility of PAA-1

Solvent	Processing Condition ^a			
	(A)	(B)	(C)	(D)
THF	--	+-	--	--
CHCl ₃	--	+-	--	--
MeOH	+-	+-	--	--
DMSO	++	++	--	--
DMAc	++	++	--	--
NMP	++	++	--	--
γ-Butyrolactone	++	++	--	--
KOH 1.6%	++	++	++	--
TMAH 2.38%	++	++	--	--
PR Stripper	++	++	--	--

^aProcessing condition: A, prebake at 90 °C for 2 min; B, exposure with 600 mJ/cm² at 365~400 nm after process (A); C, post exposure baking at 160 °C for 10 min after process (B); D, curing at 250 °C for 50 min after process (C). ^b ++, soluble ; +-, partially soluble ; --, insoluble.

가함이 관찰되었다.

4. 결론

알카리성 수용액에 의해 미세화상이 형성될 수 있는 새로운 감광성 투명 폴리이미드 전구체를 합성하였으며, 구조를 확인하였다. 이를 위해 아크릴 그룹이 도입된 디아민 및 지방족 산이무수물 단량체를 합성하였다.

광반응에 적합한 광개시제 및 광량을 최적화 하였으며 2.38 wt%의 테트라메틸암모늄테트록사이드 (TMAH 수용액)에서 25 μm의 화상형성이 가능함을 확인하였다. 또한 폴리이미드 수지는 가시광선 영역에서의 우수한 광투과성 및 내용제성을 나타내었다.

References

1. B. Sillion and L. Verdet, "Polyimides and Other High-Temperature Polymers", M. J. M. Abadie and B. Sillion, Editors, Elsevier Science, Amsterdam, pp 363-386, 1991.
2. C. Feger and H. Franke, "Polyimides in High-Performance Electronics Packaging and Optoelectronic Applications", M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, Marcel Dekker Inc, New York, pp 759-776, 1996.
3. H. Ahne and R. Rubner, "Photosensitive Polyimides: Applications of Polyimides in Electronics", K. Horie and T. Yamashita, Editors, Chapter 2, Technomic publishing company, Lancaster, pp 13-15, 1995.
4. J. M. Bureau and J. P. Droguet, "Polyimides: Applications of Polyimides as Photosensitive Materials", M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, Marcel Dekker Inc, New York, pp 743-757,

- 1996.
5. R. E. Kerwin and M. R. Goldrick, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 426 (1971).
 6. R. Rubner, *Siemens Forsch. Entwickl. Ber.*, **5**, 92 (1976).
 7. R. Rubner, B. Barter, and G. Bald, *Siemens Forsch. Entwickl. Ber.*, **5**, 235 (1976).
 8. R. Rubner, H. Ahne, E. Ruhn, and C. Koloddieg, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 303 (1979).
 9. T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933 (1999).
 10. H. Kikkawa, F. Shoji, J. Tanaka, and F. Kataoka, *Polym. Adv. Technol.* **4**, 268 (1992).
 11. K. H. Chae, C. H. Cho, J. S. Park, and J. Y. Chang, *Korea Polym. J.*, **6**, 174 (1998).
 12. K. H. Chae, J. S. Park, E. S. Kim, and M. J. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 243 (1997).
 13. B. H. Ahn, D. W. Lee, and J. K. Lee, *Korea Polym. J.*, **9**, 247 (2001).
 14. H. Suzuki, T. Abe, K. Takaishi, M. Narita, and F. Hamada, *J. Polym. Sci.*, **38**, 108 (2000).
 15. J. V. Crivello and K. Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photo-Polymerisation", G. Bradley, Editor, John Wiley & Sons Ltd, New York, pp 115-122, 1998.