

光架橋性 高分子 (Photo-crosslinkable Polymers)

孫 泰 垣, 洪 性 一*

1. 서 론

광에 관계하는 고분자(photopolymers)는 광에너지($h\nu$)에 의해 광분해(photodissociation)¹¹, 광가교(photocrosslinking)¹⁰, 광중합(photopolymerization), 광그래프트(photografting), 광이성화(photoisomerization), 광산화환원(photo reduction-oxidation), 광pH억제 등의 광화학 반응, 또는 광전도(photoconductivity), 발광(emission), 에너지 이동(energy transfer), 등의 여기 상태(excited state) 상호 작용에 기인하는 광물리 현상을 보이는 고분자로서 그 특성에 따라 비은염 감광재료(非銀鹽感光材料), 제판용감광재료(製版用感光材料), 인쇄잉크, 도료 접착제, 반도체

등에 이용되어 진다.

특히 비은염 감광재료 및 제판용 감광재료로 이용될 가능성이 있는 감광성 고분자(photosensitive polymers)는 그 기능에 따라 광분해형, 광가교형, 광중합형 등으로 분류할 수 있다⁹. (Fig. 1)

광가교성 고분자는 노광 후 분자간의 가교에 의하여 광경화하므로 네가 작용(negative working)을 하는 고분자로 분자간에 결합하는 감광기의 존재 위치에 따라 “감광기”를 갖는 광가교성 고분자”와 “감광기를 갖는 다관능성 화합물과 혼합된 고분자”의 두가지 형태로 분류할 수 있다. (Table 1)

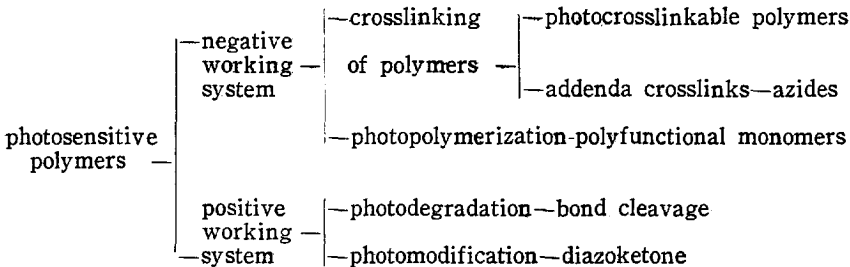


Figure 1. Photosensitive Polymer System

*서울대 공대 섬유공학과 (Dept. of. Textile Engineering, College of Eng., Seoul Nat'l Univ.)

Table I. 광가교형 고분자의 광능형기의 결합형태

결합형	감 광 기 의 구 조	노 광 후 결 합	
감광기를 갖는 광가교성 고분자	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HC}=\text{CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH---O---CO---CH---CH---C---COO---CH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
다관능성 화합물과 혼합된 고분자	다아조기를 갖는 고분자 (diazopolymers)	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N}_2^+\text{Cl}^-$	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{---}$
	아지도기를 갖는 고분자 (azidopolymers)	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N}_3$	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$
감광기를 갖는	중크롬산염 Cr(VI)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{---C} \quad \text{CH---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{Cr(III)} \end{array}$	
다관능성 화합물과 혼합된 고분자	디아조화합물 (aromatic diazo compounds)	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N}_2^+\text{Cl}^- \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N}_2^+\text{Cl}^-$	$\text{CH}_2 \text{---} \text{O---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{O---} \text{CH}$
	아지도화합물 (aromatic azid Compounds)	$\text{N}_3\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N}_3$	$\text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}$

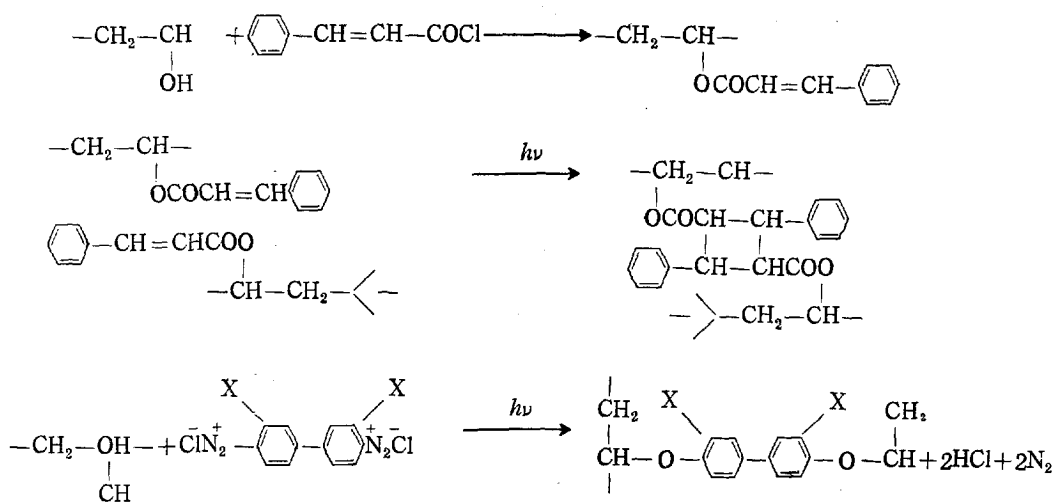


Figure 2. Polyvinyl alcohol의 광가교 반응


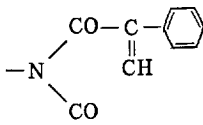
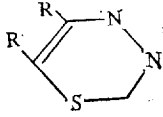
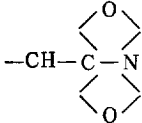
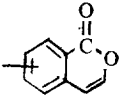
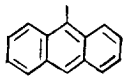
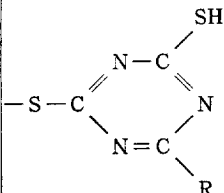
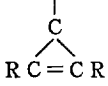
처음으로 Minsk et al¹에 의해 PVA와 cinnamic acid를 에스테르화 시킨 Polyvinylcinnamate가 광가교형 고분자로 알려진 후 방향족 디아조기를 포함하는 고분자, 방향족아지도기를 포함하는 고

분자, 디치오카바메이트(dithiocarbamate) 기를 포함하는 고분자 등 광 가교에 의해 경화하는 고분자들이 보고되어 알려져 있으며 최근에는 α -phenylmaleimide, thiadiazol, xanthate 등의 감광기를 갖는 광가교성 감광성 고분자에 관해서도 연구보고 되고 있다.

II. 고분자의 가교 (Crosslinking of Polymers)

광가교성 고분자의 광가교(photocrosslinking)에는 Polyvinylcinnamate와 같이 이중결합에서 cyclobutane환을 형성하면서 가교되는 경우와 아

Table II 감광성 고분자의 종류

명 칭	구 조 식	명 칭	구 조 식
Olefin	$\text{>C} = \text{C}<$	Phenyl azido	
Cinnamoyl	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Sulphonyl } azido Carbonyl }	$-\text{SO}_2\text{N}_3$ $-\text{CON}_3$
Cinnamoylidene acetyl	$-\text{OCO}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	diazo	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+$
benzal acetophenone	$-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	dithiocarbamate	$-\text{S}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{R}$
Stylypyridine	$-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ X^-	xantate	$-\text{S}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$
α -phenylmaleimido		1,2,3-thiadiazol	
Phenylpropagyl ether	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	azadioxabicyclo	
furylacryloyl	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	Phenylazido polyethylene glycol	$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3$
Cummalin		azido	$-\text{N}_3$
anthracene		triazine-3,5, dithiol	
Stilbene.	$-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Cyclopropene	
Metal	Cr(IV)	4-bromoacetyl phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Br}$

지드나 디아조 관능기를 갖는 고분자에서와 같이 광분해 후 여기상태의 생성물에서 부터 가교가 되는 경우가 있다. 이제까지 보고 되고 있는 감광성 고분자의 감광기의 종류는 Table II에서 보듯이 위의 두 부류도 구별된다. 이 두 가지의 반응을 살펴보면 (Fig. 2)와 같다.

Polyvinylcinnamate 및 불포화 고분자 화합물

불포화기는 광에 의해 cyclobutane환 또는 더 큰 환을 형성하면서 광이량화 한다는 것은 잘 알려진 반응이다. 특히 cinnamic acid와 같이 벤젠환과 공역하면 보다 긴 파장에서 광이량화 반응이 가능해진다. 즉 olefin의 이중 결합은 200nm 이하의 단파장에서 광반응이 가능하나 cinnamic acid의 경우 300nm 정도의 장파장에서 광이량화가 일어난다(Fig.3). 이 cinnamic acid는

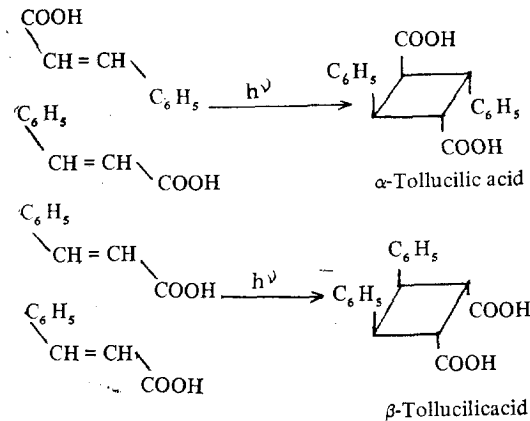
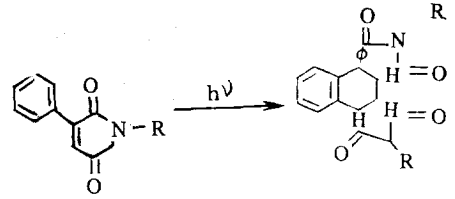


Figure 3. Cinnamic acid의 광이량화

3종의 결정을 갖고 있어 α 형에서 α -tolluclilic acid, β 형에서 β -tolluclilic acid가 생성되고 γ 형은 광이량화 반응이 일어나지 않는다. 이 경우는 cyclobutane 즉 4환체를 형성하는 경우이고 α -phenylmaleimide는 흡수극대가 340nm 부근이어서 일광에서도 광이량화가 가능하며 4환체 보다 더 큰 환을 형성하는 것으로 생각되어진다².

cinnamic acid류 감광기를 갖는 감광성 고분자는 Minsk et al¹이 처음으로 연구보고한후 Kato et al, 등의 많은 연구자의 연구보고가 있었다. (Table III)



최근 일본의 市村 國宏² 등이 α -phenylmaleimide를 갖는 감광성 고분자는 400nm까지의 장파장에도 광반응이 가능하므로 고감도를 나타낸다는 것을 보고 하였다. 이 감광기의 고분자에 도입 형태는 Fig. 4에 나타나 있다. 또 加藤 政雄⁴ 등은 Propagyl기 및 aryl기를 갖는 광가교성 고분자에 관해 연구보고 하고 있는데 다음과 같은 구조로 되어 있다.

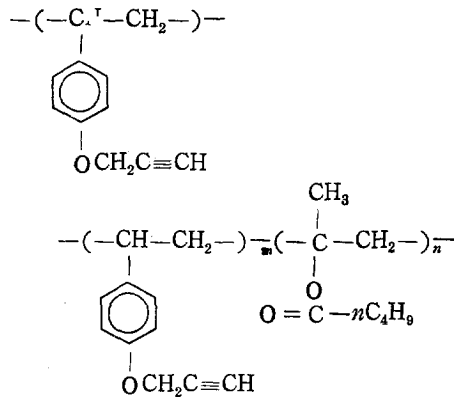


Table III. Cinnamic acid류 감광기를 갖는 화합물

감 광 기	모 노 머
Cinnamoyl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-\text{CH}$
	$=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}$
	$=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
Cinnamoylidene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$
Benzalacetophenone	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$

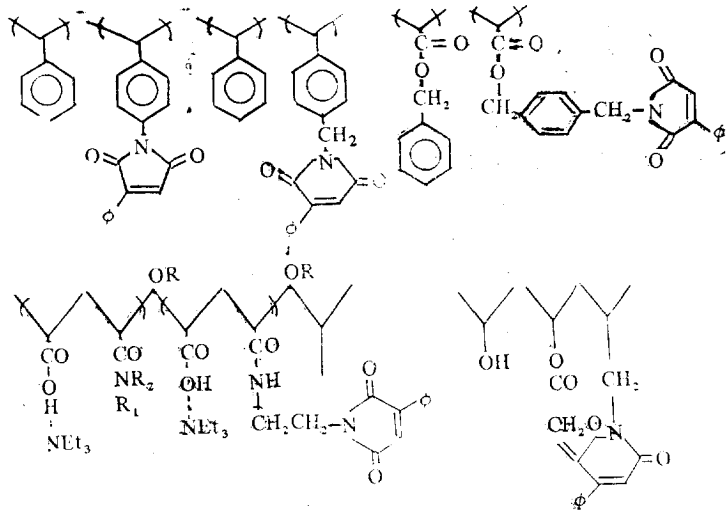


Figure 4. α -Phenylmaleimide 감광기를 고분자에 도입

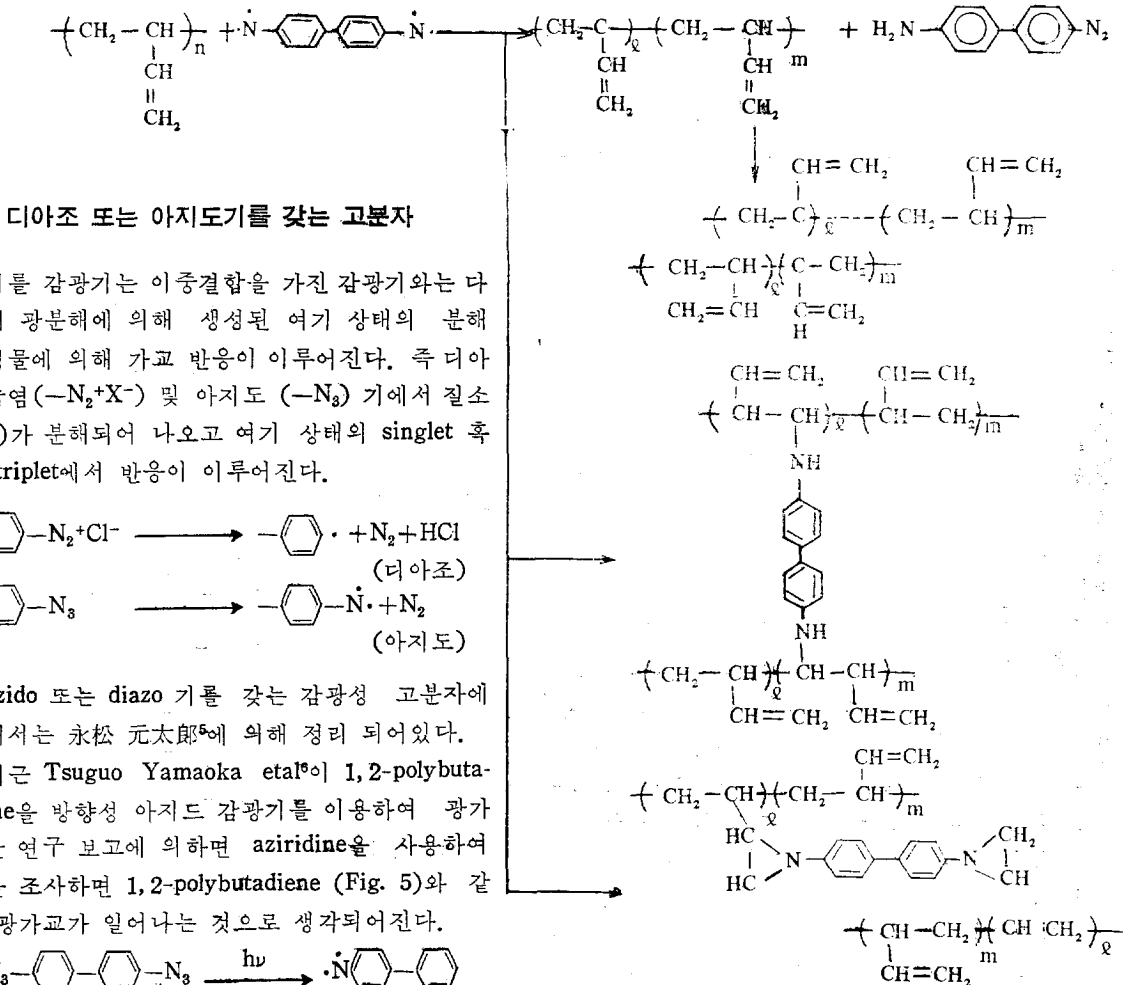


Figure 5. 1,2-polybutadiene의 aziridine에 의한 광가교 반응

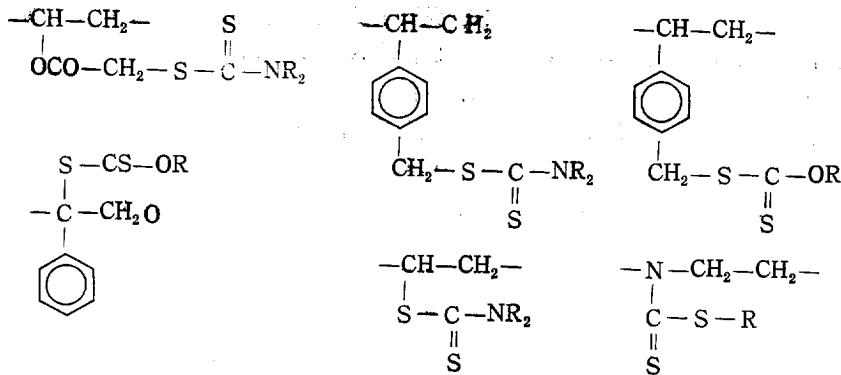
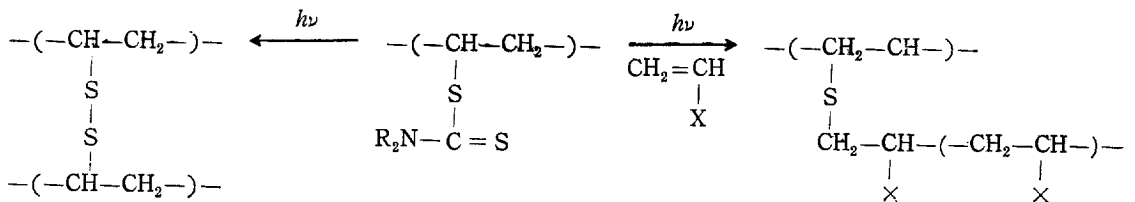


Figure 6. dithiocarbamate 또는 xanthate기가 고분자에 결합한 예



III. 기타 광가교성 고분자

기타 광가교성 감광기에 대해서는 (Table 2)에 나타나 있으며 여기서 최근 연구가 많이 되고 있는 dithiocarbamate기를 고분자에 도입한 예⁷와 함께 광가교 반응에 대해 고찰해 보기로 한다. M.Okawara et al.⁸에 의하면 다음과 같은 광반응이 일어나는 것으로 생각된다.

반면 thiol기의 경우에는 공기중에서 disulfide 결합이 형성 되어 가교가 이루어진다.

IV. 결 언

광가교에 의한 감광성 고분자에는 전술한 바와 같이 실험적으로 다양한 종류의 감광성기를 열거할 수 있다. 이들 대부분은 이미 60년대에 연구보고 되어 왔고 최근에는 이들의 실용화 단계를 위한 연구가 행하여지는 동향이며 또 어떤 새로운 감광기를 찾아내기 보다는 기존하는 감광기에 치환기를 도입하여 개질하는 방법이나 두개 이상의 감광기를 복합하여 고분자에 도입시키는 방법 등이 행하여지고 있다. 예를 들면 cinnamic acid에 azido기를 도입한 4-azidocinnamic acid 등을 볼 수 있다.

고분자를 선택하는 데도 상당한 다양성을 부가하여 가고 있으며 초기 물에 용해성인 PVA에 주목하던 것이 최근에는 유기용매에 용해가능한 감광성 고분자에까지 상당히 폭이 넓어져 가고 있다. 또 고분자의 물리적 특성과 감광성과의 상호 관계로 감광성 고분자를 개질하는 방법도 시도하여 물리적 성질, glass전이 온도, 결정성 등 물리적 특성과의 관계도 연구되어지고 있다.

전술한 바 감광성 고분자의 이용에 있어서도 점차 미세 가공을 요하는 고분자 정보처리 재료(IC, LSI), 인쇄용 감광성 고분자재료 등에 관심을 더 해가고 있으며 이용하는 광의 영역도 일광이나 UV를 넘어 전자선 X-선에 감광하는 고분자의 연구도 행해지고 있다.

참 고 문 헌

1. L.M.Minsk, J.G.Smith, W.P.Van Deusen and J.F.Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 302 (1959)
2. 市材國宏, 渡邊 堅司, 越智英夫, 鈴木隆夫, 高分子論文集, **Vol. 37**, No 4, 199~206(1980)
3. M.Kato, T.Ichijo, K.Ishij and M. Hasegawa *J. Polym. Sci.*, **A-1(9)**, 2109 (1971), 263 (1971)

70)

4. 加藤政住, 米重康生, 高分子論文集, Vol. 37, No. 4, 243-248 (1980)
5. 永松元太郎, 高分子, Vol. 19, No. 215, 120-127 (1970)
6. Tsago Yamaoka, Takahiro Tsunoda, Ken-ichi Koseki and Isao Taboyashi, "Modification of Polymers", *Am. Chem. Soc.*, (1980) 185-204
7. 中井武, 大河原信, 高分子, 18, 2(1969)
8. M. Okawara and Y. Ochiai, "Modification of Polymers," *Am. Chem. Soc.*, (1980) 41-57
9. J.L.R. Williams, S.Y. Farid, J.C. Doty, R.C. Doty, D.P. Specht, R. Searle, D.G. Borden, H.J. Chang and P.A. Martic, *Pure Appl. Chem.*, 49, 523-538 (1977)
10. 角岡正弘, 佐木啓之, 田中誠, 高分子論文集, 37, No. 4, 249-254 (1980)
11. 小關健一, 小紫滿信, 中村彰男, 山岡亞夫, 角田隆弘, 高分子論文集, 37, No. 4, 235-241 (1980)
12. 三星孝雄, 東 千秋, 讚井浩平, 緒方直哉, 高分子論文集, 37, No. 4, 213-219 (1980)
13. T. Tsunoda and T. Yamaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1379 (1964)
14. T. Tsunoda and T. Yamaoka, *J. Polym. Sci.*, A-3, 3691 (1965)
15. T. Tsunoda, T. Yamoka and G. Nagamatsu, *Phot. Sci. Eng.*, 17, 390 (1973)
16. H. Kamagawa, *J. Polym. Sci. A-1*, 11, 1645 (1973)