Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 18 27 (2002)

폴리벤조옥사졸 전구체의 광투과도 연구

김대겸、김종화、최길영、오재민*、이무영*、박동원*、이광섭**、진문영†
한국화학연구원 화학소재연구부, *제일모직(주), **한남대학교 고분자공학과
(2001년 11월 15일 접수, 2001년 12월 19일 채택)

Optical Transmittance of Polybenzoxazole Precursor

Dae Kyom Kim, Jong Wha Kim, Kil-Yeong Choi, Jae-Min Oh*, Moo-Young Lee*, Dong-Won Park*, Kwang-Sup Lee, and Moon Young Jin†**

Advanced Material Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, PO Box 107, Yusung, Taejeon, Korea

**Cheil Industries, 332-2 Gochun-dong, Euwang-shi, Korea*

***Department of Polymer science & engineering, Hannam University, 133 Ojung-dong, Taejeon, Korea*

†e-mail : myjin@krict.re.kr

(Received November 15, 2001; accepted December 19, 2001)

요 약 : 폴리벤조옥사졸 전구체로써 poly(*o*-hydroxyamide)를 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxy phenyl)hexafluoropropane과 여러 가지 bis-acid를 사용하여 축중합법에 의해 합성하였으며, 또한 이를 3,4-dihydro-2H-pyran과 부가반응시켜 산민감기인 tetrahydropyran이 부착된 방향족 폴리아미드를 합성하였다. Bis-acid의 구조에 따른 365 nm의 파장에서의 광투과도를 조사한 결과, 4,4'-oxydibenzoic acid로부터 합성된 중합체의 광투과도가 가장 우수하였다. 이러한 현상은 전자받게 성질을 갖고 있는 bis-acid에 전자를 공여할 수 있는 구조를 도입하면 전자받게 성질이 감소되어 분자내 전하 이동 착물 (intra-CTC) 형성이 감소됨에 따라 광투과도가 증가된다고 사료된다. 또한 산민감기의 치환율이 높을수록 광투과도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 방향족 폴리아미드에 산민감기인 THP의 치환율이 높아질수록 사슬과 사슬간의 조밀함이 떨어지기 때문에 분자간 전하 이동 착물 (inter-CTC) 형성을 줄여주는 효과를 얻게 되어 광투과도가 증가된다고 사료된다.

ABSTRACT : Poly(*o*-hydroxyamide)s as polybenzoxazoles precursors were synthesized by polycondensation from 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane and various bis-acids. And the polymers were modified to acid-sensitive polyamides by introducing tetrahydropyran in order to impart photosensitivity. A study of optical transmittance at 365 nm, according to the chemical structure of bis-acid, revealed that the polymer derived from 4,4'-oxydibenzoic acid showed better optical transparency than those from other bis-acids. This tendency of optical transmittance could be explained by formation of charge transfer complex. In case of the polymer derived from 4,4'-oxydibenzoic acid, the electron accepting characteristic of bis-acid is reduced by introduction of electron donating group, -O-. Thus, optical transmittance increased due to the diminished formation of intramolecular charge transfer complex. In addition, the optical transmittance increased with increasing the THP content in the polymer. This is attributed to the reduced intermolecular interaction by the loosening of the packing density of the polymer chain.

Keywords : *poly(o-hydroxyamide), polybenzoxazole, optical transmittance, charge transfer complex.*

서 론

감광성 내열절연체는 포토레지스트 (photoresist)의 기능과 저유전체의 기능을 복합화한 것으로 패턴 형성된 내열 절연체막을 쉽게 제조할 수 있고 리소그라피 공정을 단축시킬 수 있는 첨단 고분자 재료이다.[1] 일반적으로 많이 알려진 기존의 포토레지스트는 노광, 현상, 에칭 등의 패턴형성 공정이 끝난 후 포토레지스트를 탈막시켜 제거하게 되지만, 감광성 내열절연체는 영구히 반도체 소자 내에 존재하게 된다. 따라서 반도체 공정에서 요구되는 고분자 저유전체 재료의 절연, 내열, 저유전 특성들과 감광기능 재료로서의 감광성, 해상력, 투명성, 현상성 등이 함께 요구된다. 이러한 감광성 저유전체는 박막형태의 저유전 재료가 사용되는 모든 곳에 사용이 가능하며 현재는 주로 반도체 소자의 passivation layer 및 buffer coating 등에 사용되고 있다.

내열절연체에 감광성을 부여하기 위해서는 여러 가지 방법들이 사용되고 있다. 감광성 물질인 naphthoquinone diazide (NQ)와 지지체인 폴리아믹산 또는 hydroxy polyimide와의 혼합물을 사용하는 용해 억제형 방법, cyclobutanetetracarboxylic acid로부터 제조된 폴리이미드에 UV를 조사하여 주 사슬을 절단시켜 유기용매에 의해 현상하는 방법, 그리고 고분자 사슬에 산민감기를 부착하여 UV를 조사하게 되면 함께 첨가되어 있는 광산발생제에 의해 산민감기가 분해되어 이 부분이 현상되는 방법 등이 있다.[2,3]

본 연구팀에서는 산민감기가 결합된 페놀기를 포함하는 방향족 폴리아미드에 최소량의 광산발생제 (PAG: photoacid generator)를 혼합하여 감광성을 부여하는 연구를 수행하고 있다.[4] 이 감광액을 스핀 코팅한 후 365 nm 파장의 광원으로 노광하면, PAG가 먼저 광반응하여 H^+를 생성시키고 이 H^+가 산민감기를 탈리시켜 페놀기가 생성된다. 생성된 페놀기를 포함하는 방향족 폴리아미드는 알칼리 수용액인 현상액에 의해 현상되어 제거가 가능하다. 반면, 비노광 부위는 산민감기가 파괴되지 않고 있기 때문에 이 산민감기들이 알칼리 수용액에 대해 용해억제효과를 발휘하여 패턴화가 가능하다. 현상 후 남아 있는 비노광부를 가열하면 산민감기의 분해와 벤조옥사졸로의 환화반응에 의해 내열성과 유전특성이 매우 우수한 폴리벤조옥사졸의 패턴이 형성되는 것이다.

일반적으로 포토레지스트의 두께가 1 μm이하의 두께를 가지는 반면, passivation layer 및 buffer coating 등의 용도에 사용되는 감광성 내열절연체는 10 μm이상의 두께가 요구되기 때문에 사용파장에서 광투과도를 향상시킬 수 있는 고분자구조의 설계는 매우 중요한 연구 분야이다. 이러한 두께의 패턴을 형성하기 위해서는 365 nm에서 10 μm이상의 일정한 두께를 갖는 감광성 저유전체 필름에서의 광투과도가 50%이상이 되어야만 바닥까지의 패턴형성이 가능하게 된다. 따라서 광투과도 또한 감광성 내열절연체의 설계시에 아주 중요한 요소중의 하나이다.

포토레지스트에서 광투과도 감소를 일으키는 원인으로는 1차적으로 고분자와 함께 사용되는 조성 성분 중에서 광활성물질 (예; 광산발생제 또는 광반응물질)에 의한 광 흡수가 가장 큰 원인이지만, 사용되는 고분자 자체의 광 흡수 또한 무시할 수 없는 경우가 많다. 고분자 자체의 광 흡수는 공액 이중결합들에 의한 광 흡수와 분자내 또는 분자간 전하 이동 착물 (CTC; charge-transfer complex) 형성에 의해 사용광원 파장을 흡수하는 것이 주요 원인이 될 수 있다. 폴리이미드의 경우를 예로 설명하면, 강한 전자주게인 diamine과 강한 전자 받게인 dianhydride가 HOMO와 LUMO 상태에서 분자와 분자간 그리고 분자내에서 서로 상호작용을 하여 CTC가 강하게 일어날 경우 광투과도가 감소하게 된다고 알려져 있다.[5,6] 이러한 CTC에 대한 연구는 특히 최근 광도파로, 태양전지, 액정 배향막 등과 같이 무색투명하면서도 우수한 내열성이 요구되는 분야에 적용되고 있다.[7-10] 이들 외에 포토레지스트에 사용되는 고분자들의 광투과도에 관련된 연구도 문헌 등에 잘 알려져 있지만 본 연구에서의 폴리벤조옥사졸 전구체인 방향족 폴리아미드의 광투과도에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 bis(*o*-aminophenol)과 bis-acid를 사용하여 축중합법에 의해 폴리벤조옥사졸의 전구체인 산민감성 방향족 폴리아미드를 합성하였으며, 전구체 중합체의 구조에 따른 광투과도 변화를 연구하기 위하여 다양한 종류의 bis-acid를 사용하였다. 또한 합성된 방향족 폴리아미드에 산민감기의 치환율을 다르게 하여 산민감성 방향족 폴리아미드를 합성하였으며 이렇게 제조된 고분자들을 가지고 365 nm

에서의 필름 두께에 따른 광투과도를 조사하였고 그 밖의 여러 가지 특성들을 연구하였다.

실 험

시약. 실험에 사용한 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N,N*-dimethylforamide (DMF), tetrahydrofuran은 합성 전 CaH_2를 사용하여 12시간 이상 충분히 탈수한 후 감압하여 증류한 다음에 사용하였으며 피리딘은 KOH를 사용하여 24시간 동안 탈수반응 후 증류하여 사용하였다.

2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (Central Glass Co., LTD, >99%)은 진공 건조하여 사용하였다. Isophthalic acid (Junsei Chemical), 4,4'-oxydibenzoic acid (Tokyo Kasei, >98%), 4,4'-dicarboxydiphenyl sulfone (Tokyo Kasei, >98%), 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane (Tokyo Kasei, >98%), 3,4-dihydro-2H-pyran (Aldrich, >97%)는 구입한 제품을 정제과정 없이 사용하였다. 기타 다른 시약들과 용매들도 구입한 제품을 정제과정 없이 사용하였다.

분석. 합성된 단량체, 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석을 위해 ^{1}H-NMR과 FT-IR을 사용하였다. ^{1}H-NMR 스펙트럼은 Bruker AMX-300MHz 분광계를 사용하여 측정하였으며, FT-IR 스펙트럼은 Bio-Rad Digilab Division FTS-165 FT-IR 분광계를 사용하여 측정하였다. 자외선 투과 스펙트럼은 S-21-Photodiode Array 분광 광도계를 사용하여 quartz위에 얇게 도포하여 365 nm에서 측정하였다. 열분석은 TA instrument 2950, 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer: TGA)와 TA instrument 2950 열시차 분석기 (differential scanning calorimeter: DSC)를 이용하여 질소 기류 하에서 10 ℃/min의 가열속도로 열적 특성을 분석하였다.

합성.

Bis-acid chloride의 합성 : 질소 분위기하에서 플라스크에 dicarboxylic acid와 과량의 thionyl chloride를 넣고 촉매량의 DMF를 넣어준 후 80 ℃에서 약 6시간 환류시켰다. 합성 후 남은 thionyl chloride는 상압에서 단순 증류하여 제거하였고 합성된 bis-acid chloride는 감압하에서 증류한 후 건조된 n-헥산으로 수 회 재결정을 실시하여 얻었다.

Isophthaloyl chloride : ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ 8.83 (s, 1H), 8.43 (d, 2H), 7.73 (t, 1H).

4,4'-Oxydibenzoyl chloride : ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ 8.16 (d, 4H), 7.15 (d, 4H).

Bis-(4-chlorocarbonylphenyl)sulfone : ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ 8.23 (d, 4H), 8.10(d, 4H).

2,2-Bis(4-chlorocarboylphenyl)hexafluoropropane : ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ 8.14 (d, 4H), 7.50 (d, 4H).

PAOH의 합성: PAOH의 일반적인 중합은 다음과 같다. 질소 분위기하에서 플라스크에 bis(*o*-aminophenol)을 DMAc(10 wt%)에서 30분간 교반하여 용해시킨 후 피리딘(4 eq)을 첨가하여 반응온도를 0 ℃로 유지하면서 30분간 교반시켰다. 이 반응용액에 bis-acid chloride를 넣고 교반하면서 4시간 반응시켰다. 얻어진 점성의 액체를 과량의 증류수에 침전시킨 후 여과하여 수 차례에 걸쳐 메탄올과 물로 세척하였다. 50 ℃의 진공오븐에서 충분히 건조하여 흰색 중합체 분말을 얻었다.

PAOH-OXY : ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ 10.35 (s, 2H, OH), 9.53 (s, 1H, NH), 7.97 (d, 4H, aromatic H), 7.86 (s, 2H, aromatic H), 7.13 (d, 4H, aromatic H), 6.95 (s, 4H, aromatic H).

PAOH-IP : ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ 10.33 (s, 2H, OH), 9.71 (s, 2H, NH), 8.53 (d, 1H, aromatic H), 8.13 (d, 2H, aromatic H), 7.90 (d, 2H, aromatic H), 7.63 (t, 1H, aromatic H), 7.07 (d, 4H, aromatic H).

PAOH-6F : ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ 10.32 (s, 2H, OH), 9.71 (s, 2H, NH), 8.02 (d, 4H, aromatic H), 7.85 (s, 2H, aromatic H), 7.43 (d, 4H, aromatic H), 7.02 (s, 4H, aromatic H).

PAOH-SO_2 : ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ 10.33 (s, 2H, OH), 9.78 (s, 2H, NH), 8.11 (d, 8H, aromatic H), 7.85 (s, 2H, aromatic H), 7.02 (s, 4H, aromatic H).

CO : ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ 10.33 (s, 2H, OH), 9.75 (s, NH), 9.55 (s, NH), 8.51 (d, aromatic H), 8.12 (d, aromatic H), 8.03 (d, aromatic H), 7.89 (s, aromatic H), 7.63 (t, aromatic H), 7.16 (d, aromatic H), 7.03 (s,

aromatic H).

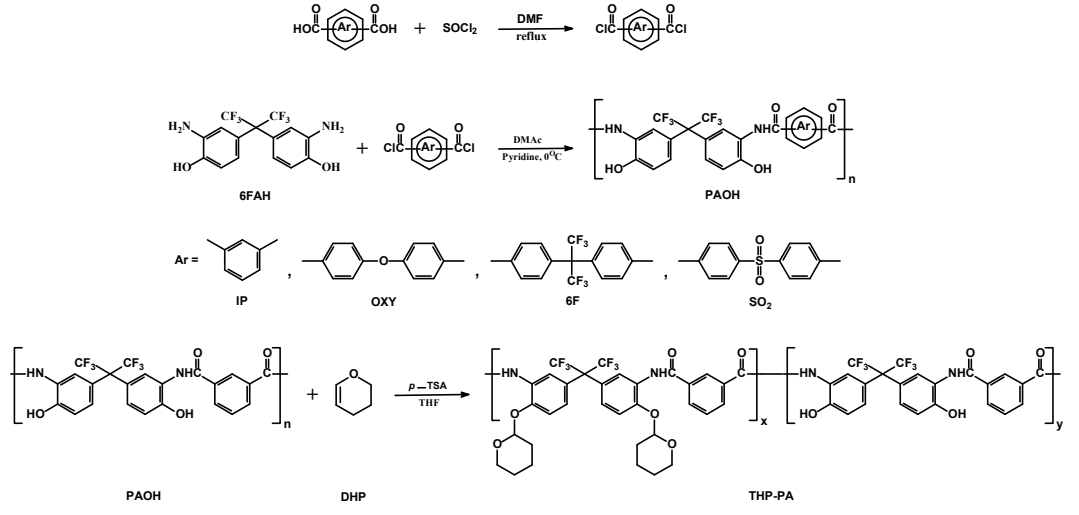
PA-THP의 합성 : 질소 분위기하에서 플라스크에 PAOH와 THF (10 wt%)를 넣은 후 30분간 상온에서 용해시켰다. 여기에 *p*-toluenesulfonic acid를 넣은 후 다시 30분간 반응시켰다. 이 반응 용액에 3,4-dihydro-2H-pyran을 넣고 2시간 동안 반응을 하여 얻어진 점성의 용액을 0 ℃로 냉각시킨 메탄올 용액에서 침전시키고 여과하여 수 차례에 걸쳐 메탄올과 증류수로 세척하였다. 50 ℃의 진공오븐에서 건조하여 흰색 중합체 분말을 얻었다.

^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ 10.37 (s, 2H, OH), 9.80 (s, 2H, NH), 8.52 (d, 1H, aromatic H), 8.11 (d, 2H, aromatic H), 7.95 (d, 2H, aromatic H), 7.89 (d, 2H, aromatic H), 7.63 (t, 1H, aromatic H), 7.11 (d, 1H, aromatic H), 7.07 (d, 3H, aromatic H), 5.57 (s, 1H), 3.83 (s, 1H), 3.52 (s, 1H), 1.82 (m, 3H, aliphatic H), 1.47 (m, 3H, aliphatic H).

FT-IR (KBr): 3425 cm^{-1} (NH of amide), 2947 cm^{-1} (alicyclic C-H of THP), 1684 cm^{-1} (C=O of amide).

결과 및 고찰

고분자의 고유 점도 및 열적 특성. 특성분석에 사용되어진 방향족 폴리아미드들은 Scheme 1에 제시한 방법에 의해 합성되었으며, Figure 1에 합성된 방향족 폴리아미드의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 1.47과 1.82 ppm에 THP의 지방족 고리 C-H 양성자가 나타나고 5.57 ppm에 THP의 C-O 결합에 있는 양성자가 나타나며 7.0 부터 8.52 ppm까지는 방향족 양성자가 나타난다. 그리고 9.80 ppm에 아미드 N-H와 10.37 ppm에 페놀기가 존재한다. 이로부터 이 고분자 전구체는 약 42.5 mol%의 THP가 치환되어 있음을 확인할 수 있었다. THP의 치환은 Figure 2의 FT-IR 스펙트럼으로부터도 확인할 수 있는데, 1684 cm^{-1}에 아미드의 C=O가 나타나고 2947 cm^{-1}에 THP의 지방족 고리 C-H가 나타나며 3425 cm^{-1}에 아미드의 NH 및 미반응의 페놀기가 나타나고 있다. 이로부터 방향족 폴리아미드에 산민감기인 THP가 치환되었음을 확인할 수 있었다. 축중합반응은 상온에서 이루어졌으며 반응시간은 3시간이었다. 고분자의 고유점도는 NMP 용액 0.5 g/dL의 농도로 30 ℃의 온도에서 측정하였으며, Table 1에 나타낸 바와 같이 합성된 방향족 폴리아미드의 고유점도는 0.32에서 1.2 dL/g으로 단량체의 종류와 공중합체의 조성에 따라 비교적 넓은 범위의 분자량을 가짐을 알 수 있었다. 본 연구의 목적이 구조에 따른 광 투과도의 변화를 관측하는 것이기 때문에, 각 단



Scheme 1. Synthetic route of monomer and polymer.

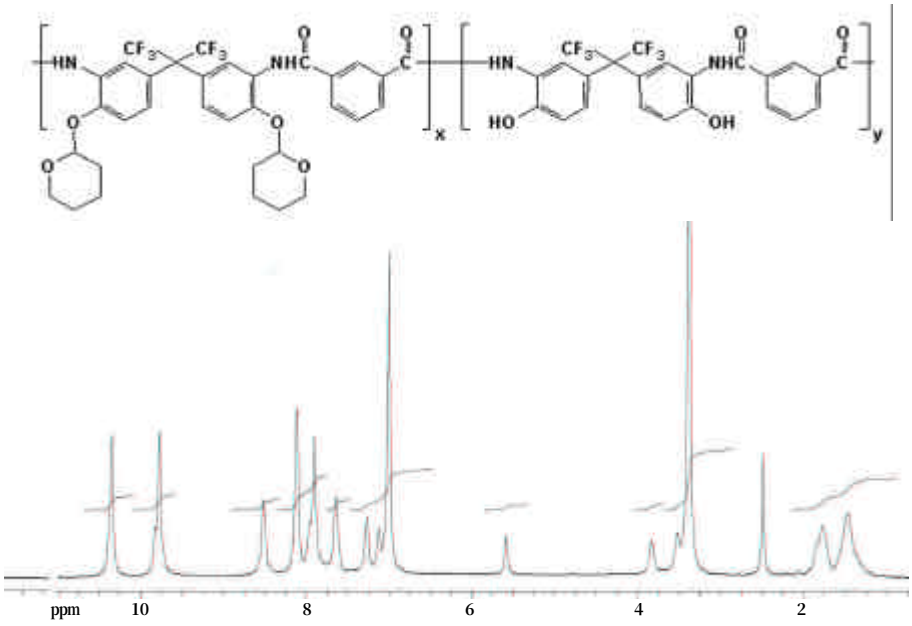


Figure 1. ^{1}H - NMR spectroscopy of PA - THP - 42.5 (solvent: DMSO - d_6).

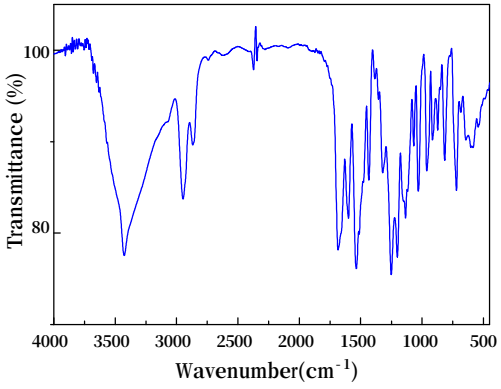


Figure 2. FT - IR spectrum of PA - THP - 42.5.

량체의 축중합 반응성에 대한 더 자세한 연구는 진행시키지 않았다.

열적 특성. 각각의 고분자에 대한 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC에서의 흡열 반응 온도를 조사하여 보았고 TGA를 사용하여 열분해온도 (T_d)를 알아보았으며, 열적 전환반응의 확인을 위하여 FT - IR 분광 광도계를 사용하였다. Figure 3의 DSC에서 볼 수 있듯이 합성된 대부분의 고분자들이 310 ℃ 부근에서 가장 높은 흡열 피크를 나타내고 있는데, Figure 4

Table 1. Characterization of Polyamide

code	mole ratio	h_{inh} (dL/g)	exo T (℃)	T_d (℃)
PAOH - 6F	6FAH/6F=1/1	0.51	310	428
PAOH - SO2	6FAH/SO2=1/1	0.32	324	474
PAOH - OXY	6FAH/IP/OXY =1/0/1	0.40	310	465
CO - 3	6FAH/IP/OXY =1/0.3/0.7	1.20	300	485
CO - 5	6FAH/IP/OXY =1/0.5/0.5	0.49	312	486
CO - 7	6FAH/IP/OXY =1/0.7/0.3	0.46	316	489
PAOH - IP	6FAH/IP/OXY =1/1/0	0.70	297	493
PA - THP - 22	6FAH/IP=1/1 THP: 22%	0.69	311	477
PA - THP - 42.5	6FAH/IP=1/1 THP: 42.5%	0.65	307	484
PA - THP - 73.4	6FAH/IP=1/1 THP: 73.4%	0.64	310	503

에 나타낸 것과 같이 이 온도 구간에서 방향족 폴리아미드가 폴리벤조옥사졸로 전환이 일어남을 뜻한다. 폴리벤조옥사졸로의 전환 반응은 Figure 5에 나타낸 FT - IR 스펙트럼에서 확인할 수 있는 바와 같이, 300 ℃로 1 시간 동안 가열함에 따라, 1647 cm^{-1}의 아미드 피크가 사라지며, 1491 cm^{-1}에서의 벤조옥사

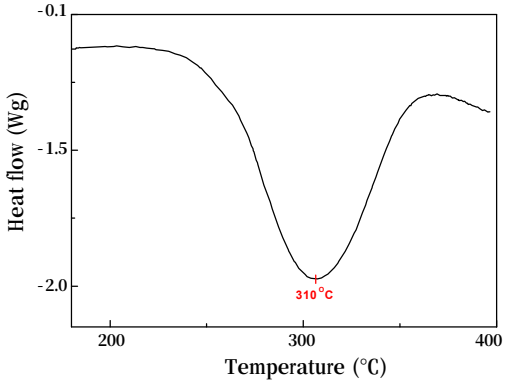


Figure 3. DSC thermogram of PAOH - OXY.

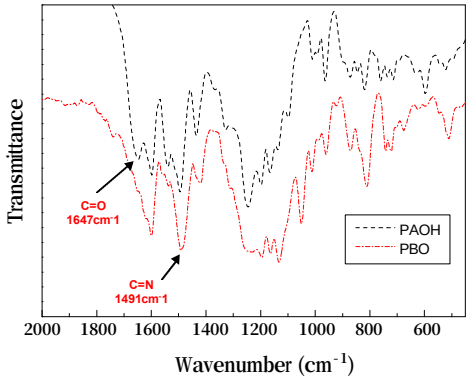


Figure 5. FT - IR spectra of PAOH and polybenzoxazole (PAOH film cured for 1 hr at 300 ℃).

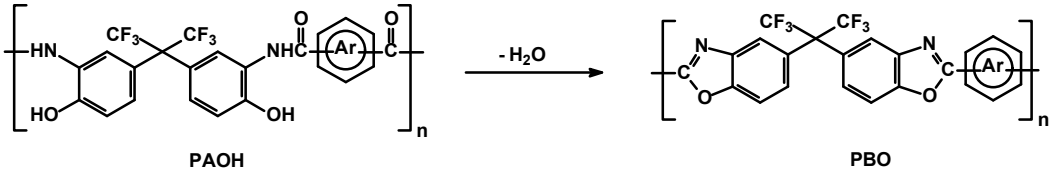


Figure 4. Thermal PBO conversion of PAOH.

졸 피크의 생성으로부터 알 수 있었다. 이러한 폴리벤조옥사졸의 형성반응은 Figure 6의 TGA 그래프에서도 확인할 수 있다. 즉 225에서 350 ℃ 사이의 온도구간에서 PAOH - IP의 경우 약 6.3%의 무게 감량이 있는데 이것은 이론적인 탈수 폐환 반응의 무게 감량비인 7.24%와 비교적 잘 일치하고 있다. 즉, PAOH - IP는 225 ℃ 이상에서부터 페놀기와 아미드기가 고리화 반응이 일어나 물이 나오면서 폴리벤조옥사졸로의 전환이 일어나며, 493 ℃ 이상의 온도에서 폴리벤조옥사졸의 열분해가 일어난다. Figure 6의 TGA의 결과에서 알 수 있듯이 폴리벤조옥사졸의 열안정성은 bis - acid의 구조에 따라 많은 차이가 남을 알 수 있다. PAOH - 6F는 상대적으로 열안정성이 낮은 hexafluoroisopropyl기를 가지고 있어서 다른 고분자보다 상대적으로 낮은 428 ℃에서 열분해가 일어난 반면, PAOH - IP은 경직한 방향족 구조를 갖고 있기 때문에 가장 높은 온도인 493 ℃에서 열분해가 일어났다. 그리고 결합기로서 산소 또는 술폰기를 가진 PAOH - OXY와 PAOH - SO_2는 분해온도가 각각 465와 474 ℃로서 중간정도의 내열성을 가지고 있었다.

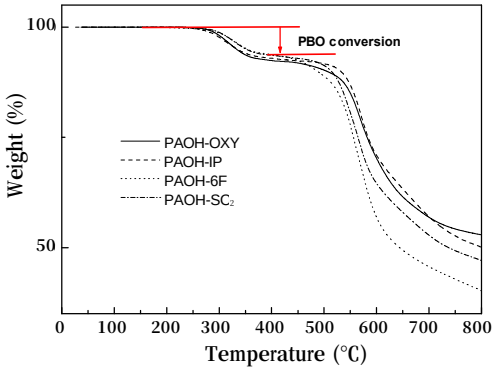


Figure 6. TGA thermogram of PAOH.

이와 같은 결과로부터 상대적인 열안정성은 Figure 7과 같음을 알 수 있었다.

고분자의 용해도. 합성된 방향족 폴리아미드의 용해도 측정결과를 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 볼 때, NMP, DMSO, DMAc, DMF 등과 같은 극성 양성자성 용매에 대한 용해도가 우수하였으며, cyclohexanone, THF, γ-butyrolactone, PGMEA, acetone등에도 어느 정도의 용해도를 보여주었다. 그

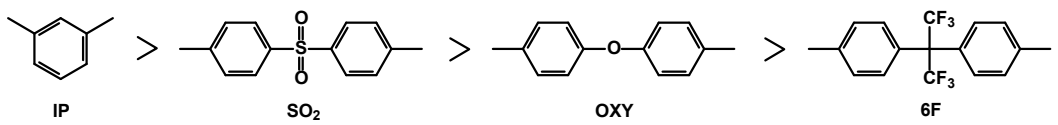


Figure 7. Bis-acid moieties arranged in order of thermal stabilities of the polymers.

러나, 비극성 용매인 *n*-hexane, toluene, chloroform 등과 H_2O 등에는 전혀 용해되지 않음을 보였다. PGMEA, γ-butyrolactone, cyclohexanone 등에 대한 용해도는 PAOH-OXY, PAOH-6F, PAOH-SO_2들이 PAOH-IP에 비해서 약간 증가됨을 알 수 있으나, 구조와 용매에 따른 일관성 있는 특징적인 경향은 보여주지 않고 있었다.

현상액인 2.38 wt% TMAH 수용액에 대한 용해도를 살펴보면, PAOH-IP의 경우가 용해성이 가장 우수하고 PAOH-OXY의 경우가 가장 나쁜 용해특성을 나타내고 있었다. 반면, PAOH-6F와 PAOH-SO_2가 중간정도의 용해특성을 나타내고 있었다. TMAH용액에서의 용해도는 실제 반도체 공정시의 용해속도조절을 위해서는 매우 중요한 인자가 되는 것인데, 용해특성이 나쁜 PAOH-OXY와 용해특성이 매우 우수한 PAOH-IP를 공중합하면 적당한 현상속도의 조절이 가능하다는 것을 시사하고 있으며, Table 2에 그 예(CO-5)를 나타내었다. 그리고 PAOH-IP의 경우도 산 민감기인 THP를 도입하게 되면, 페놀기가 THP로 전환이 되면서 용해도가 점점 감소함을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 패턴 공정시에 요구되는 현상속도의 조절을 공중합체의 조성비와 THP 치환율을 조절함으로써 얻을 수 있음을 나타낸다.

고분자 필름의 광투과도 측정. 고분자 필름의 광투과도 측정은 다음과 같이 행하여졌다. 고유점도 0.31에서 1.20 dL/g을 가지는 고분자를 고형분 10에서 25 wt%까지 다양하게 NMP에 용해를 시킨 후 0.45 μm PTFE syringe filter로 여과하였다. 이 용액을 스핀 코팅 속도와 시간을 변화시키면서 quartz에 스핀 코팅을 실시한 후 90 ℃의 가열판에서 5분간 용매를 제거하여 두께 2 25 μm까지의 고분자 필름을 얻었다. 필름의 투과도는 자외-가시선 분광광도계를 이용하여 365 nm 파장에서 투과도를 측정하였고 Tencor α-step 500 profile meter를 이용하여 두께를 측정하였다.

Table 2. Solubilities of Polyamides

solvent	PAOH-IP	PAOH-OXY	PAOH-6F	PAOH-SO_2	CO-5	PA-THP-42.5
hexane	-	-	-	-	-	-
cyclohexanone	+	++	++	++	+	++
toluene	-	-	-	-	-	-
chloroform	-	-	-	-	-	-
THF[a]	++	++	++	++	++	++
γ-butyrolatone	+	++	++	++	+	++
PGMEA[b]	+	++	++	++	++	++
methanol	+	-	-	-	-	-
acetone	+	++	+	++	+	++
DMF[c]	++	++	++	++	++	++
DMAc[d]	++	++	++	++	++	++
NMP[e]	++	++	++	++	++	++
DMSO[f]	++	++	++	++	++	++
water	-	-	-	-	-	-
TMAH[g]	++	-	+	+	+	-
H_2SO_4	++	++	++	++	++	++

** Solubility: ++, soluble at room temperature; +, partially soluble or swelling; -, insoluble
[a]THF : Tetrahydrofuran.
[b]PGMEA : Propylene Glycol Methyl Ether Acetate.
[c]DMF : *N,N*-dimethylformamide.
[d]DMAc : *N,N*-dimethylacetamide.
[e]NMP : *N*-methyl-2-pyrrolidone.
[f]DMSO : Dimethyl sulfoxide.
[g]TMAH : 2.38wt% aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide.

본 연구에서의 방향족 폴리아미드의 경우와 같이, 공액 이중 결합을 포함하지 않은 고분자의 광투과도는 분자내 또는 분자간 전하 이동 착물 (CTC) 형성에 의해 사용광원 파장을 흡수하는 것이 주요 원인이다. 이 개념을 Figure 8에 개략적으로 도시하였다. 이러한 CTC 형성 정도는 당연히 사용하는 단량체의 종류에 따라 달라질 것이며, 광투과도의 변화로 관찰되어질 것이다. Figure 9는 bis-acid의 구조변화에 따른 광

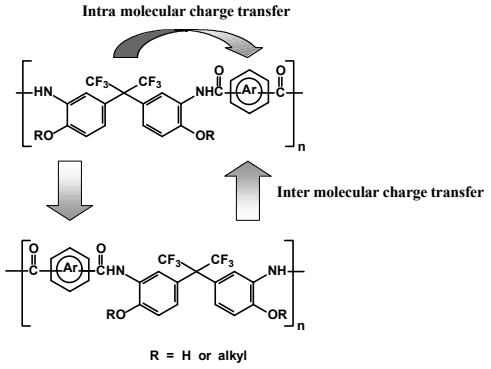


Figure 8. The intra and inter molecular charge transfer of polyamide. Arrows indicate the directions of electron transfer.

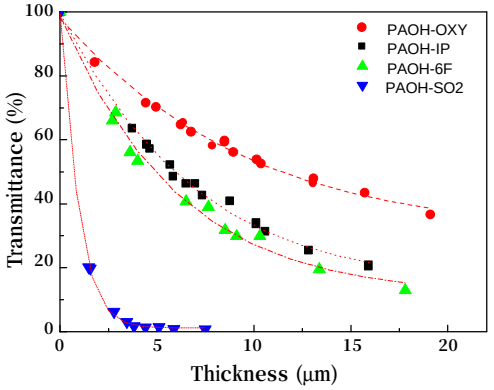


Figure 9. Transmittance change of various polyamides with film thickness (at 365 nm).

투과도를 두께 변화에 따라 나타낸 그래프이다. 이 그림에서 볼 수 있는 것과 같이, 광투과도는 bis-acid가 SO_2일때 광투과도가 가장 낮으며 OXY일때 광투과도가 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 전자 받게인 bis-acid에 전자받게 특성을 더욱 증가시켜 주는 술폰기나 hexafluoroisopropyl기 보다는 이와 반대되는 성질인 전자주게 특성을 나타내는 -O-를 도입하였을 경우 전체적으로 전자받게 성질이 줄어든다는 것을 의미하며, 반대로 이와 반응할 전자주게 특성을 나타내는 방향족 bis(*o*-aminophenol)기에 전기음성도가 높은 불소기를 가진 $-CF_3$기를 도입하여 방향족 bis(*o*-aminophenol)의 전자주게 특성을 낮추어 주면, 궁극적으로는 두 반응 단량체의 전자받게 성질과 전자주게 성질을 최소화하여 이 두 단량체간의 CTC 형성반응 가능성이 줄어들어 광투과도가 증가하게 된다고 사료된다. 이러한 결과를 종합하여 보면, 단량체인 bis-acid의 종류에 따른 광투과도의 순서는 Figure 10과 같다.

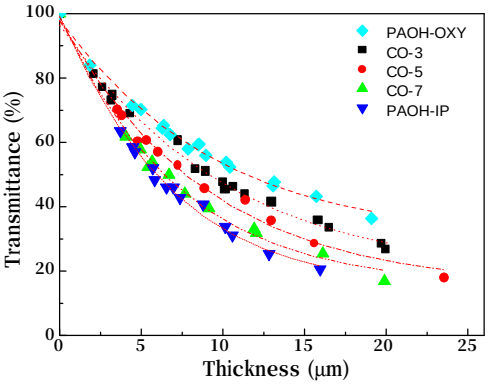


Figure 11. Transmittance change of copolyamides (at 365 nm).

Figure 11은 OXY 단량체와 IP 단량체와의 공중합에 의한 폴리아미드의 광투과도를 각 조성의 변화와 두께의 변수로 나타낸 것으로, CTC 형성정도가 각각 다른 두 가지의 단량체를 공중합함으로써 광투과도의 조절이 가능함을 나타내고 있다. 공중합체의 경우, 광투과도가 일정두께에서의 OXY의 농도에 따라 선형적으로 증가함을 Figure 12에서 확인이 가능하다. 즉, 공중합체의 코팅 박막을 일정한 필름두께 (13 μm)로 만들고 이의 광투과도를 관찰한 결과, 공중합체 내에 존재하는 OXY 단량체의 비율에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. OXY 단량체의 비율이 0 mol%일

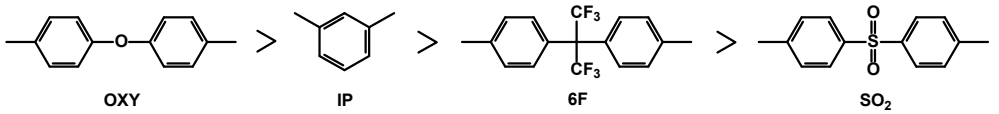


Figure 10. Bis-acid moieties arranged in order of optical transmittance of the polymers.

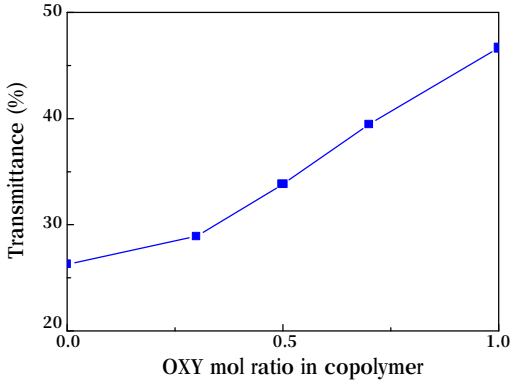


Figure 12. Transmittance change with OXY mol ratio in the copolymer (at 13 μm).

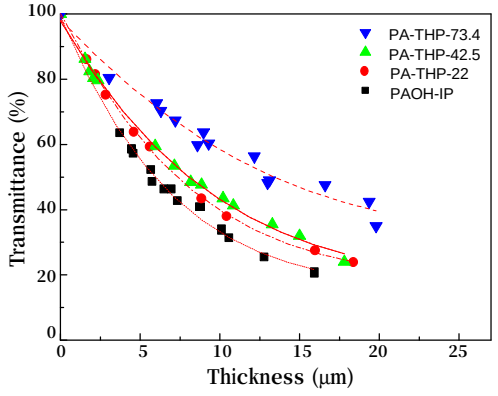


Figure 13. Transmittance change of THP attached polyamides (at 365 nm).

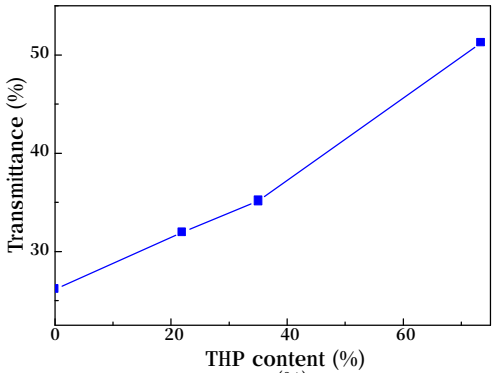


Figure 14. Transmittance change with THP content of the polymer (at 10 μm).

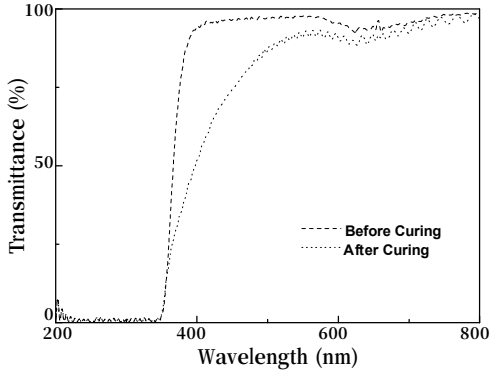


Figure 15. Transmittance change with PBO curing process.

때 광투과도가 26.3% 이었던 것이 100 mol%일 때 46.6%로 증가하여, 감광성 내열절연체에서 요구되는 광투과도의 조절이 가능함을 알 수 있었다.

또한 Figure 13과 14에 나타내었듯이 PAOH에 산민감기를 도입하면, 산민감기의 치환 정도가 증가할수록 광투과도 또한 증가한다는 사실을 알 수 있는데, 필름두께 10 μm에서 THP 치환율이 0%일 때 광투과도가 26.2%에서 THP 치환율이 73.4%일 때 51.2%로 증가하여 광투과도가 THP의 치환율에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 이는 페놀기가 THP로 치환될수록 따라 곁가지가 증가하게 되는데 이에 따라 고분자 사슬과 사슬간의 조밀함은 더욱 더 줄어들게 되고 사슬과 사슬간의 CTC 효과가 떨어지면서 광투과도는 증가하게 된다고 결론지울 수 있다.

폴리벤조옥사졸에서의 광투과도 측정: 방향족 폴리아미드가 폴리벤조옥사졸로 변환되었을 경우의 투과도 변화를 Figure 15에 나타내었다. PAOH 중에서 광투과도가 가장 높은 PAOH-OXY를 NMP에 25 wt%로 녹인 후 PTFE 0.45 μm syringe filter로 여과하여 quartz위에 스핀 코팅을 행한 후 가열 건조하여 용매를 제거하여 두께 12.8 μm의 PAOH의 필름을 얻었다. 이때의 365 nm에서의 광투과도는 45.2 % 이었다. 이것을 다시 가열판 위에서 300 °C의 온도에서 1시간 동안 경화한 결과, 갈색의 폴리벤조옥사졸 필름을 얻었다. 이 폴리벤조옥사졸 필름의 광투과도를 살펴보면, 경화에 의하여 가시광 영역에서의 광투과도가 상당히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 경화 후 필름의 아미드 결합이 벤조옥사졸기로 전환

되면서 공액 이중 결합이 증가하게 되고, 이에 따라 band gap 에너지가 줄어들면서 파장이 장파장 쪽으로 이동하면서 필름이 가시광 영역의 광을 흡수하여 광투과도가 감소하게 된다고 사료된다.

결 론

본 연구에서는 365 nm에서 50%이상의 광투과도를 얻기 위하여 bis(*o*-aminophenol)과 여러 가지 bis-acid를 축중합법을 사용하여 고분자 전구체를 제조하였다. 제조된 고분자의 광투과도 실험 결과 OXY가 포함된 bis-acid의 중합체에서 광투과도가 10 μm일 때 53%이었고 술폰기가 포함된 bis-acid 중합체에서는 10 μm일 때 투과도가 0%이었다. IP와 OXY의 공중합체에서는 OXY의 몰비가 증가할수록 광투과도가 증가함을 보였다. IP중합체에 산민감기로 THP를 치환하여 치환율에 따른 광투과도를 조사한 결과, 치환율이 증가할수록 광투과도 또한 증가함을 보였다. Bis-acid의 구조에 따른 열안정성은 bis-acid에 hexafluoroisopropyl (6F)이 있을 경우, 열에 의해 쉽게 분해가 되어 폴리벤조옥사졸의 열안정성이 가장 낮았으며 bis-acid에 아무런 치환체도 갖고 있지 않은 IP로부터 유도된 폴리벤조옥사졸의 열안정성이 가장 우수하였다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 선도기술연구사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Y. Jin, K.-Y. Choi, and D.-W. Park, *J. Korean Soc. for Imaging Sci. & Tech.*, 4, 76 (1998).
2. K. Horie and T. Yamashita, "Photosensitive Polyimide", p. 121, Lancaster Basel, USA, 1995.
3. T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki, and T. Yamaoka, *Macromolecules*, 23, 4788 (1990).
4. T.-K. Kim, K.-Y. Choi, K.-S. Lee, D.-W. Park, and M. Y. Jin, *Polym. Bull.*, 44, 55 (2000).
5. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Polym. J.*, 29, 69 (1997).
6. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nish, and N. Yamada, *Macromolecules*, 24, 5001 (1991).
7. S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, 10, 169 (1999).
8. N. Bilow and P. S. Du Pont, U.S. Patent 4,592,925 (1986).
9. A. B. Naselow and A. L. Landis, U.S. Patent 4,661,650 (1987).
10. T. Hattori and G. L. Deets, U.S. Patent 6,232,428 (2001).