Biphenyl moiety를 가진 diacrylate의 합성 및 광중합 거동에 관한 연구

배정환, 최명수, 김환건*, 권영돈, 이준영
성균관대학교 섬유공학과, *서경대학교 화학과

Synthesis of Diacrylate Bearing Biphenyl Moiety and Photopolymerization Behavior

Jung Hwan Bae, Myong Soo Choi, Whan Gun Kim*,
Young Don Kwon, Jun Young Lee
Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea
**Department of Chemistry, Seokyeong University, Seoul, Korea*

1. 서 론

lithography를 사용하여 패턴 형성에 이용되는 감광성 고분자 바인더 수지로는 통상 아크릴수지 또는 폴리이미드 수지가 사용된다. 폴리이미드 수지는 양호한 성능을 나타내지만 패턴 형성에 난점이 있다. 반면 아크릴수지는 패턴현상성은 우수하지만, 내열성능이 폴리이미드 수지보다는 낮기 때문에 고온 고습하에 기판을 장시간 방치한 경우, 화소내 도막의 변색이나 중량감소 등 여러 문제가 생길 수 있다. 이러한 아크릴수지의 내열성을 향상시키기 위하여 아크릴수지의 분자량을 올리거나 메타아크릴계 모노머의 함유량을 증가시켜 수지자체의 유리전이온도를 올리는 방법을 이용하였다. 그러나 이러한 방법을 사용하면 수지의 점도가 현저히 올라가기 때문에 저장안정성, 및 물성 저하를 야기시킨다. 따라서 본 연구에서는 경화후 양호한 내열성 및 열안정성을 나타내고, 동시에 조성물 자체가 우수한 저장안정성을 가지는 바인더 수지를 제조하기 위하여 biphenyl기를 가진 epoxy 수지와 아크릴산을 에스테르화 반응을 통하여 diacrylate prepolymer를 제조하였으며 광중합 특성을 FT-IR 분광학을 이용하여 연구하였다.

2. 실 험

Methacrylic acid (MAA) 와 YX-4000H epoxy resin을 triphenyl phosphine(TPP)을 촉매로 하여 80℃ oil bath에서 충분한 시간동안 반응시켜 biphenyl기를 지닌 diacrylate prepolymer를 합성하였다. 반응도는 Figure 1에 나타내었다. 합성된 diacrylate의 화학구조는 NMR과 FT-IR을 이용하여 확인하였다.

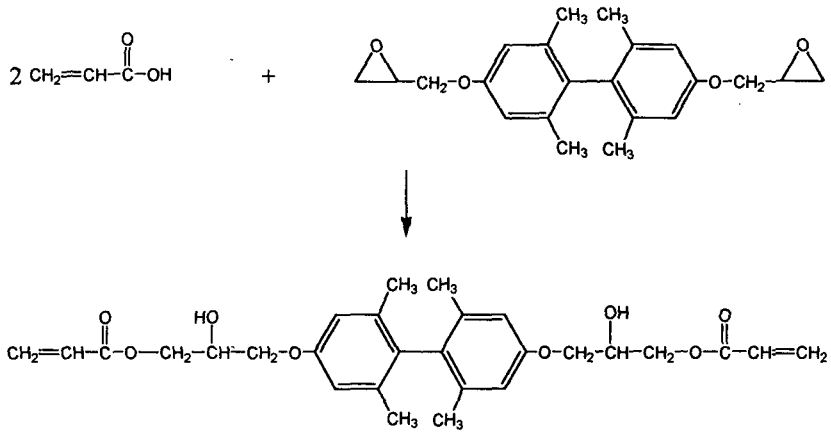

Figure 1. Scheme of synthesis.

합성된 바인더 수지, 광가교제인 dipentaerythiytol hexacrylate (DPHA), 광개시제인 2(2'-furylethylidene)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 용매를 표1에 나타낸 바와 같은 배합비율로 용매에 녹여 광중합성 조성물을 제조하였다.

Table 1. 감광성 수지 조성물의 조성비

항목	배합량(wt%)
Binder resin/DPHA	23/0, 18/5, 13/10, 8/15
solvent($CHCl_3$)	75%
Photoinitiator(PI)	2%

제조한 광중합성 조성물을 스핀코터를 사용하여 유리기판에 1.5~10㎛의 박막 필름을 코팅한 후 80℃에서 2분간 prebake공정을 행하였으며, 고압수은등을 사용하여 세기가 5~10 mw/cm^2인 365 nm의 자외선을 photomask를 통하여 조사하였다. 유기용제, 알칼리 수용액 등 적절한 현상액을 사용하여 1~2분간 현상하여 화상을 형성하고 현상액 세척 및 건조 한 후 레지스트막의 경화도를 높이기 위하여 postbake공정을 시행하였다. UV조사시간에 따른 반응 전환율과 광중합 특성분석을 관찰하기 위하여 UV-Vis, FT-IR spectrometer를 사용하였다.[1~4] 비교 분석 시료인 고분자량 아크릴 수지와 본 실험에서 합성한 diacrylate를 광중합 시킨 후 250℃에서 일정 시간동안 가열한 후 필름의 투과도 변화를 측정하여 열적 안정성을 측정하였다. 또한 저장 안정성은 코팅한 prepolymer필름을 대기 조건에 방치한 후 광반응 전환율을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2의 (a)와 (b)는 YX-4000H epoxy 수지와 diacrylate prepolymer의 FT-IR 스펙트럼이다. 합성전인 YX-4000H에서는 관찰할 수 없던 (1) -OH기 (3200~3500 cm^{-1}), (2) 카르보닐기(-C=O, 1730 cm^{-1}), (3) 아크릴레이트의 이중결합 (-CH=CH_2, 810 cm^{-1})의 peak들이 합성후 diacrylate prepolymer의 스펙트럼 (b)에서 스펙트럼인 (b)에서 관찰되어 diacrylate prepolymer가 합성됨을 확인하였다.

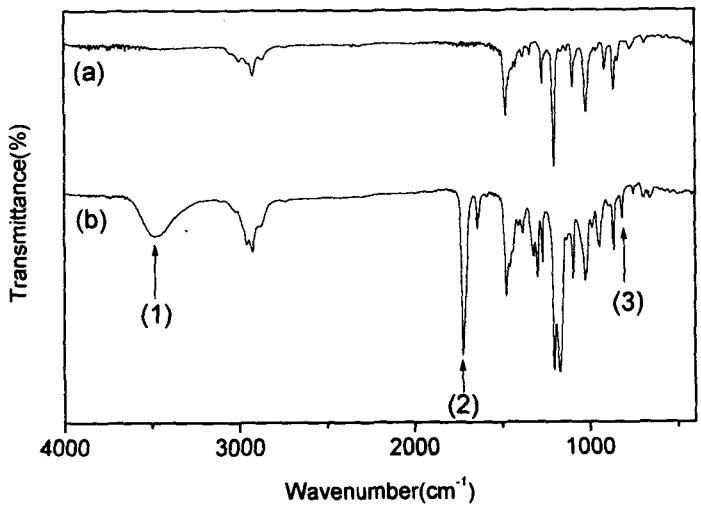

Figure 2. IR Spectrum of (a) YX-4000H and (b) YX-4000H/MAA(diacrylate)

Figrue 3에서 보듯이 노광시간이 증가함에 따라 아크릴레이트의 이중결합에 해당하는 810cm^{-1} 부분의 peak 가 점차로 소멸되어짐으로 광반응이 진행되어짐을 확인할 수 있었다. 감소되어지는 peak의 면적을 계산하여 시간에 따른 광중합 전환율과 중합속도를 측정한 결과 초기 전환율이 80%정도로 급속한 반응전환율을 확인할 수 있었다. 또한 광가교제가 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 binder resin / DPHA의 농도변화에 따라 측정한 결과 광가교제(DPHA)의 첨가 하지 않아도 광중합 반응이 빠르게 진행되어짐을 확인할 수 있었다. 이는 본 연구에서 합성된 prepolymer의 경우 acrylaterl의 농도가 높기 때문에 광가교제 없이도 광중합이 빠르게 일어 날수 있음을 의미한다.[5] 열적 특성은 DSC와 TGA를 이용하여 분석하였고 분자량을 증가시킨 아크릴수지를 이용한 경우의 Tg는 100℃ 이었고, diacrylate로 제조한 필름의 Tg는 121℃, 열분해 온도는 380~410℃정도 됨을 확인할 수 있었다. 대기중에 방치한 diacrylate prepolymer필름은 일정시간이 지난후에도 큰 변화가 없어 저장안정성이 우수하였다.

4. 결 론

Epoxy 수지에 MAA가 결합한 diacrylate prepolymer의 합성은 NMR과 FT-IR을 통하여 확인하였고, 광중합 반응의 전환율로 미루어 빠른 반응속도를 가짐을 알 수 있었다. 250℃에서 일정 시간 동안 가열시 본 실험에서 합성한 diacrylate 수지가 비교 분석 sample인 분자량을 증가시킨 아크릴 수지보다 투과율 변화가 적은 것으로 보아 biphenyl기를 지닌 경우가 열적 특성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 분자량을 증가시킨 아크릴수지의 경우보다 diacrylate를 이용하여 제조한 경화물의 유리전이 온도가 보다 높게 나타나 내열성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

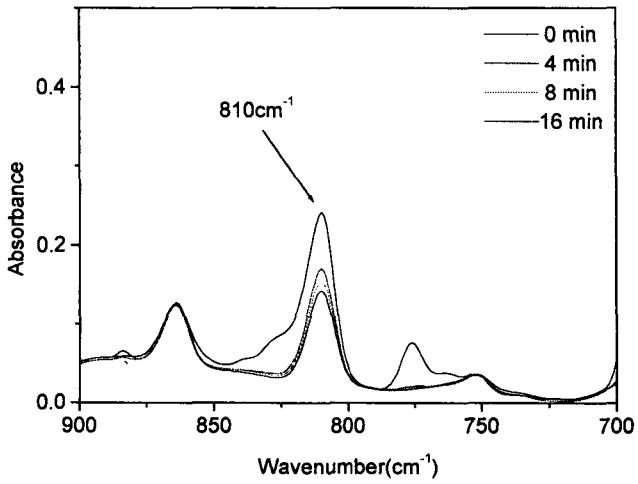

Figure 3. FT-IR spectra of diacylate with various irradiation periods.

5. 참고문헌

1) Dong Hoon Choi, et al., *European polymer Journal,* 37, 1951-1959 (2001).
2) T. Scherzer, U. Decker, *Polymer,* 41, 7681-7690 (2000).
3) M. Johnck, et al., *Polymer,* 40, 3631-3640 (1999).
4) Ewa Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.,* 26, 605-665 (2001).
5) Igor V. Khudyakov, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.,* 38, 3353-3359 (1999).

감사의 글
본 연구는 2000년 한국과학재단 특정기초연구(2000-1-30800-001-3)에 의한 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사 드립니다.