Polymer(Korea), Vol. 30, No. 2, pp 97-107, 2006

초청논문

새로운 방향족 폴리이미드의 합성

신교직 · 지준호 · 진왕철 · 장태현* · 이문호* · 정진철†

포항공과대학교 신소재공학과 고분자합성연구실, *포항공과대학교 화학과

Synthesis of Novel Aromatic Polyimides

Gyo Jic Shin, Jun Ho Chi, Wang-Cheol Zin, Taihyun Chang*, Moonhor Ree*, and Jin Chul Jung†

Polymer Research Institute/Center for Advanced Functional Polymers

Deparment of Materials Science & Engineering,

**Department of Chemistry, Pohang University of Science & Technology (POSTECH),*

San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea

초록 : 방향족 강직사슬 폴리이미드는 높은 주사슬 간의 인력으로 인해 유기용제에 용해되지 않고 상전이온도가 분해온도보다 높아 응용분야에 많은 제한이 되고 있다. 방향족 폴리이미드의 가공성을 향상시키기 위해서 긴 곁사슬을 도입하면 가공성 향상뿐만 아니라 곁사슬과 주사슬 사이에 독특한 구조를 가지게 됨으로써 새로운 응용분야를 개척할 수가 있다. 본 논문에서는 여러 가지 형태의 곁사슬을 가지는 방향족 폴리이미드의 합성과 화학구조에 따른 물성변화에 대해 논의하고 또한 폴리이미드의 액정배향막, 감광재료, 교대 다층박막, 발광재료 등으로의 응용특성에 관해서도 조감한다.

Abstract : In spite of excellent thermomechanical performance the majority of aromatic polyimides are so poor in processability due to their high backbone rigidity that their applications are greatly limited. The introduction of long side chains not only enhances their processiblity but also makes useful contribution to discovering new application fields. In this article, a variety of novel aromatic polyimides with flexible side chains were prepared either from new diamines or new dianhydrides to measure the influence of the side chains on structure and properties of the polymers and their new applications as liquid crystal alignment layers, photosensitive polymers, alternating multilayer nano-films and photoluminescent materials are discussed.

Keywords : polyimide, liquid crystal alignment layer, photosensitive polyimide, photoluminescent polyimide, aromatic polyimide.

목 차

1. 서론 97

2. AB형 폴리이미드의 합성 98

3. 새로운 방향족 Diamine 단량체로부터 AABB형 폴리이미드의 합성 99
   3.1 (*n*-Alkyloxy)carbonyl 곁사슬을 가지는 폴리이미드의 합성
   3.2 액정배향막용 폴리이미드의 합성

4. 새로운 방향족 Dianhydride 단량체로부터 AABB형 폴리이미드의 합성 101
   4.1 기능성 곁사슬을 가지는 Polypyromellitimides
   4.2. *n*-Alkyloxy 곁사슬을 가지는 Poly(octahydroanthraceneimide)s

5. 방향족 폴리이미드의 응용 104
   5.1. Di(*n*-carboxyphenyl) 그룹을 가지는 Polypyromellitimides로부터 교대나노박막의 제조
   5.2. Ethynylene link를 가지는 폴리이미드의 Photoluminescence 특성
   5.3. *o*-Nitrobenzyl 그룹을 함유하는 Positive Type polyimide

6. 결론 105

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jcjung@postech.ac.kr

서 론

방향족 폴리이미드는 1908년 AB-type 이미드가 최초로 보고된[1] 이래, 1950년대 중반부터 본격개발이 시작되고, 내열성 고분자에 대한 연구가 중요분야로 인식되기 시작한 1970년대 중반부터 응용분야가 확대되었다.[2] 그 결과 Dupont사에 의해 pyromellitic diahydride(PMDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)을 이용한 AABB type의 상품명 "Kapton®" 폴리이미드가 발표되었다(Figure 2). 곧 이어 Vespel®, Pyre-ML®, Apical® 및 Upilex® 등이 공업화되었고 최근에는 연료전지, 반도체, 디스플레이, 태양전지 등의 첨단산업 필수소재로서 새로운 각광을 받고 있다.

방향족 폴리이미드는 크게 AB형과 AABB형 폴리이미드로 나뉜다. AB형은 당량비를 맞추지 않아도 되는 장점을 가지지만, 순수한

단량체를 합성하기 어려운 문제가 발생한다. 대표적인 AB형을 Figure 1에 나타내었다.[1]

단량체 4-aminonaphthalic anhydride 또는 4-aminonaphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride에서 합성되는 폴리이미드는 물성이 매우 우수하지만, 단량체는 중합에 사용할 수 있는 수준의 고순도로 정제하기 어렵다. 이런 연유에서 현재 상용화된 폴리이미드의 대부분은 AABB type이다.

AABB형 폴리이미드는 AA형 단량체와 BB형 단량체를 축중합하여 합성한다. Dupont의 Kapton이 이에 속한다(Figure 2).

AABB형의 폴리이미드에서 *dianhydride*와 *diamine* 단량체 간의 반응에서 두 단량체의 전자밀도 차이는 분자량을 결정하는 중요한 요소로 작용한다. Diamine의 친핵성과 dianhydride의 친전자성이 높을수록 쉽게 고분자량의 폴리이미드를 얻을 수 있다.[3] 반응성이 높은 단위체 혼합물은 실온에서도 빠르게 중합해서 poly(amic acid)s 중간체를 형성한다. Poly(amic acid)s는 1,3-isomer와 1,4-isomer의 혼합구조를 가지는데 어느 것이 더 많이 생성될 것인지는 dianhydride 구조에 따라 달라진다. 또 poly(amic acid)s는 선형 고분자인데다 1,3-isomer와 1,4-isomer로 구성되는 일종의 랜덤 공중합체이므로 가공성이 우수하다. 이 중간체를 가열하거나 또는 무수초산으로 처리하면 분자내 탈수고리화 반응이 일어나 폴리이미드로 전환된다. 이 때 탈수반응은 5원 고리가 관여하는 anchimeric effect로 인한 분자내 반응이다.

방향족 폴리이미드는 방향족 구조의 강직성과 주사슬 간의 강한 인력으로 인해 열적, 기계적 및 전기적 성질과 내화학성, 치수안정성 등이 우수하나, 용해성이 낮고 유리 전이 온도(T_g)와 융점이 너무 높아 가공하기 어렵다. 그래서 폴리이미드의 가공은 poly(amic acid)s의 열처리를 통하게 되지만 여러 가지 문제를 야기시키는 단점이 있다. 따라서 지금까지 폴리이미드 합성에 대한 연구는 화학구조를 변환시켜 내열성을 그다지 희생하지 않으면서 완전 이미드화 상태에서 용해 및 용융 가공성을 향상시키는데 집중되어 왔다.[4-17] 이들 접근 방법

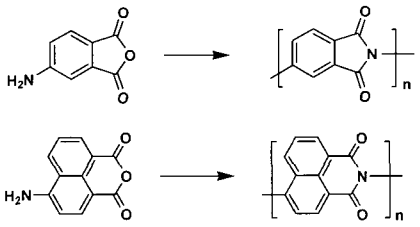


Figure 1. Representative example of AB type polyimides.

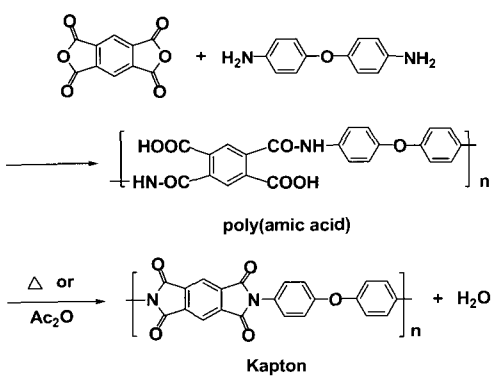


Figure 2. Synthesis of AABB-type polyimide.

의 요체는 전체적으로 폴리이미드 사슬의 packing density를 감소시키고 torsional mobility를 증가시키는 데에 초점이 맞춰져 있다.

본 연구실에서는 부드러운 긴 결사슬을 가지는 새로운 방향족 폴리이미드를 지속적으로 합성해 왔으며 이들의 구조와 물성관계에 관한 연구와 더불어 액정배향막, 감광성 재료, 교대 다층박막재료, 발광재료 등으로의 응용성을 개발해 왔다. 본 논문에서는 그 결과들을 종합해서 소개하고자 한다.

AB형 폴리이미드의 합성

폴리이미드의 첫 합성 예가 AB형이었음에도 불구하고 AB형 폴리이미드는 amino기와 anhydride기와의 높은 반응성으로 인해서 합성하기가 매우 어렵다. 폴리이미드는 1908년 M. T. Bogert와 R. R. Renshaw 등에 의해 4-aminophthalic anhydride가 최초로 합성된 것으로 보고되었으나,[1] 단위체가 고순도로 정제되지 않았고 고분자의 분자량도 매우 낮았다.

Nosova 등은 Yamazaki-Higashi phosphorylation 방법으로 poly(amic acid)s를 합성하고 열처리하는 합성법을 보고하였으나(Figure 3).[18,19] 이 역시 분자량에 문제가 있었고 또 160 ℃에서의 중합은 중간체 poly(amic acid)를 형성시키지 않음에도 불구하고 이를 간과하였다.

Williams와 Maiti 등은 *N*-(3-hydroxyphenyl)-3-nitrophthalimide의 nitro-displacement self-polycondensation에 대해 보고하였으나[20-23] phenolate anion은 phthalimide 그룹을 전자흡인성으로 인해 반응성이 매우 낮고 또 이 단량체는 kink bond가 너무 많아 근본적으로 고분자량의 중합체를 얻지 못했다.

본 연구실에서는 이와 유사한 *N*-(3 or 4-hydroxyphenyl)-4-nitrophthalimide(Figure 4)에 대해서 중합실험을 실시한 결과 *N*-(3-hydroxyphenyl) 유도체건 *N*-(4-hydroxyphenyl) 유도체건 4-nitrophthalimides에서는 전혀 중합반응이 일어나지 않음을 확인하였다.[24] 이는 phthalimide ring의 강력한 전자흡인성으로 인해 4-nitrophthalimido-3 or 4-phenolate anion의 nucleophilicity가 크게 낮아져 nitro 그룹을 공격할 수 없다는 것을 의미한다.

AB형 폴리이미드 합성의 난점을 극복해서 고분자량의 중합체를 얻기 위해 본 연구진은 방향족 dicarboxylic acid amine hydrochlorides 단

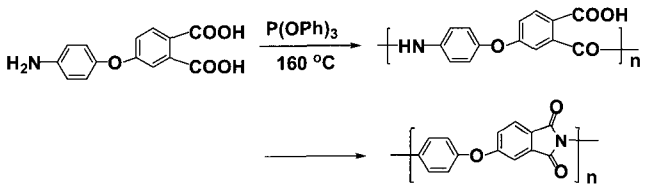


Figure 3. Phosphorylation polymerization of aminodicarboxylic acid.

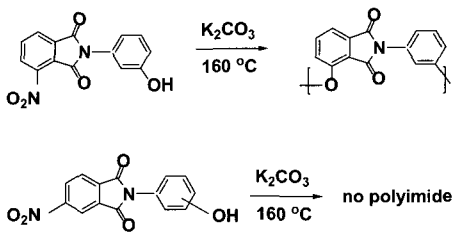


Figure 4. AB-type nitro-displacement polymerization.

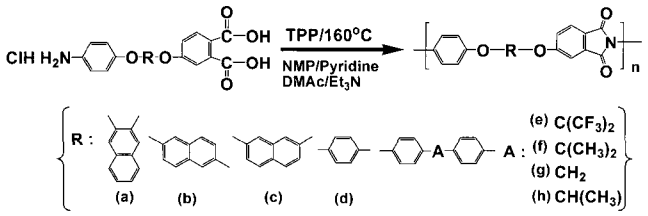


Figure 5. Polymerization of AB type dicarboxylic acid amine hydrochlorides.

량체를 고순도로 합성하고 이들을 triethylamine 존재하에서 triphenylphosphite(TPP) activator를 이용한 one step 방법으로 160 ℃에서 중합한 결과 분자량이 매우 높은 AB type 폴리이미드를 얻었다(Figure 5).[24-28]

이 중합은 triethylamine에 의해 amine hydrochloride가 free amine으로 변화되고 이어 dicarboxylic acid와 반응하는 것인데 중합반응은 전혀 amic acid 단계에서 멈추지 않고 곧 바로 이미드까지 진행됨을 aniline과 phthalic anhydride를 이용한 모델연구를 통해서 확인하였다.

이들의 본성점도는 0.27~0.94 dL/g의 범위였고, 본성점도 값이 0.49인 (e)의 M_n은 73400 g/mol, M_w/M_n이 1.5였다. T_g는 약 205~270 ℃로 나타났으며, 용해도 결과와 유사하게 bisphenol moiety 구조를 가지는 (e)~(h) 폴리이미드의 T_g가 (a)~(d)의 폴리이미드보다 낮은 온도에서 나타났다. 이러한 용해도와 T_g 결과는 골격이 유연하고 굽은 구조를 가지는 폴리이미드의 낮은 packing density 때문인 것으로 보인다.

이 AB형 폴리이미드는 기존에 보고된 폴리이미드보다 열안정성이 좀 더 우수하였다.[29] 즉 유사한 구조의 AABB형과 비교할 때 내열성이 더 우수하고 결정성이 더 높다는 것이다. 이는 반복구조가 AABB형에 비해 더 짧아 chain packing이 더 유리한 것으로 설명된다.

새로운 방향족 Diamine 단량체로부터 AABB형 폴리이미드의 합성

상대적으로 AABB형 폴리이미드는 AB형과 달리 단위체 합성이나 정제상의 난점이 없어 대부분의 폴리이미드는 AABB형이다.

새로운 AABB형 폴리이미드를 합성하기 위해서는 먼저 새로운 diamine 단량체나 dianhydride 단량체를 합성하고 이를 알려진 다른 partner와 중합해야 된다. 본 연구진에서도 새로운 AABB 형태의 폴리이미드 합성에 많은 노력을 기울였다. 먼저 새로운 diamine 단량체로부터 합성된 폴리이미드에 대해 토의한다.

(*n*-Alkyloxy)carbonyl 곁사슬을 가지는 방향족 폴리이미드의 합성. 폴리이미드의 곁사슬에 유연한 alkyl기를 도입하면 가공성을 향상시키고 층구조(layered structure)를 형성시킨다는 것은 이미 보고된 바 있었다.[30-35] 이런 층구조에서 강직한 폴리이미드 주사슬은 layer-by-layer로 packing되어 딱딱한 판을 이루고, 이들 판 사이에 유연한 alkyl 그룹들이 분포하게 된다. 이 층구조는 딱딱한 방향족 주사슬과 유연한 alkyl 곁사슬 간의 강한 상분리 현상에 의해 지배되는 것으로 주사슬 간의 상호 작용력이 이 구조를 안정화시키는 것으로 알려져 있다.[16,36-44]

본 연구진은 먼저 *n*-alkyloxycarbonyl 곁사슬을 가지는 diamine 단량체로부터 폴리이미드를 합성하고 곁사슬의 위치와 길이에 따른 물성변화를 비교 관찰하였다.[41,45] 단량체 *n*-alkyldi[2,5-(4-aminophenoxy)] terephthalates는 먼저 methyl 2,5-dihydroxyterephthalate에 4-fluoronitrobenzene을 반응시켜 methyl di[2,5-(4-nitrophenoxy)]terephthalate를 얻고 이를 *n*-alkanoic acid로 처리, ester 교환에 의해 *n*-alkyldi[2,5-(4-nitrophenoxy)]terephthalates로 전환시켰으며 마지막으로 nitro기를 환원하여 합성하였다. 단량체 di(2-*n*-alkyloxycarbonyl-4-aminophenoxy)-1,4-benzenes는 *n*-alkyl 2-chloro-4-nitrobenzoates에 hydroquinone을 반응시켜 얻어지는 di(2-*n*-alkyloxycarbonyl-4-nitrophenoxy)-1,4-benzenes의 nitro기를 환원하여 합성하였다.

합성된 단량체를 통상의 dianhydrides와 축합중합하여 새로운 폴리이미드를 얻고 그 화학구조를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 C_mTP series와 C_mHQ series는 RCOO- 그룹의 결합위치만 서로 다른 위치이성체임을 알 수 있다.

열적 성질은 두 series가 비슷하였다. 그러나 주사슬이 가장 딱딱하고 곁사슬 길이가 가장 짧은 C1TP-PMDA는 T_g를 나타내지 않는데 반해서 C1HQ-PMDA는 250 ℃에서 T_g를 보였다. 이런 차이는, C1TP-PMDA의 두 CH_3COO-그룹이 동일한 벤젠 고리의 para 위치에 결합되어 있어서 고상에서도 항상 para conformation을 유지하는데 반해, C1HQ-PMDA의 두 CH_3COO- 그룹은 서로 다른 벤젠 고리에 결합되어 있어서 cis conformation과 trans conformation을 동시에 가질 수가 있다. 따라서 C1TP-PMDA사슬의 packing density는 C1HQ-PMDA의 packing density 보다 높기 때문으로 추측된다.

CmTP series 및 CmHQ series의 결정구조를 보면, CmTP-PMDA series는 결정성이 가장 높고 또 곁사슬 길이가 m = 4, 8, 12로 증가함에 따라 d-spacing은 20.0, 22.2, 29.7 Å으로 linear하게 증가하는데 반해서 CmHQ-PMDA series는 결정성도 낮고 d-spacing은 linear하게 증가하지 않았다. 이런 차이는 Figure 7에 표시한 층구조와 관련된다. CmTP-PMDA series는 Figure 7(a)와 같이 규칙성이 높은 single-stack 구조를 잘 형성하는데 반해 CmHQ-PMDA series는 Figure7(b)에 보인 double-stack 구조뿐만 아니라 single-stack 구조도 포함하고 있는 것이다.

액정배향막용 방향족 폴리이미드의 합성. 액정표시(LCD) 장치에 사용되

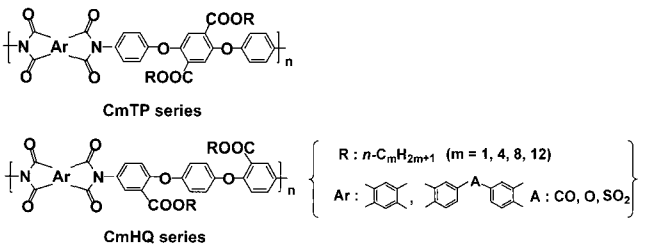
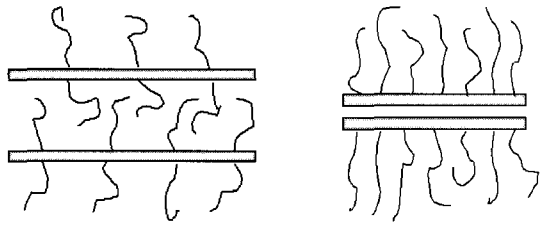


Figure 6. Chemical structure of the polyimides with *n*-alkyloxycarbonyl group.



(a) single-stack structure (b) double-stack structure

Figure 7. Schematic drawing of chain packing in layered crystal structure.

는 배향막은 네마틱 액정의 배향방향과 박막 트란지스터(TFT) 소자를 보호기 위한 것으로써 우수한 기계적 성질, 내열성, 내화학성, 절연성, 저열팽창성, 러빙성, 도포성 등의 우수한 특성이 요구된다.[46] 폴리이미드는 이러한 요구조건을 모두 만족하는 대표적인 유기재료이다.

폴리이미드 필름을 배향막으로 사용하기 위해서는 광배향 또는 러빙에 의한 표면 처리가 필요하다. 러빙방법은 대량생산에 적합하고 액정배향성이 우수하여 지금도 유일한 공업적인 방법이다. 실험실에서 사용하는 러빙장치를 Figure 8에 나타내었다. 기질 위에 spin-coating 된 폴리이미드 필름을 러빙하면 사슬이 한 쪽 방향으로 재배열되어 이방성이 생기며 액정과의 화학적 상호작용으로 인해 액정배향을 유도한다. 이 때 러빙정도에 따라 액정배향 특성이 달라지게 되는데 러빙밀도는 $L/l = N[(2\pi rn/60v)-1]$로 표현된다.[47,48]

여기서, L은 고분자 박막과 접하는 러빙 천의 전체 길이(mm), l은 러빙 롤러 원주의 접촉 길이(mm), N은 러빙의 횟수, n은 러빙 롤러의 속도(rpm), r은 롤러의 반경(mm), v는 테이블 이동 속도(cm/min)를 나타낸다.

유연한 곁사슬을 가지는 방향족 폴리이미드는 LCD에 사용되는 열방성 네마틱 액정분자와 유사한 화학구조를 가지고 있다. 대표적인 열방성 네마틱 액정분자인 4'-*n*-pentyl-4-cyanobiphenyl(5CB)를 보면 biphenyl 부분은 액정성을 나타내고 *n*-pentyl 부분은 열방성을 나타낸다. 그러므로 유연한 곁사슬을 가지는 방향족 폴리이미드는 네마틱 액정분자와 강한 인력을 가질 것이고, 따라서 이런 폴리이미드는 우수한 액정배향성을 나타낼 것이 예상된다.

Diamine 단량체의 곁사슬에 기능성그룹이 도입된 두 seires의 새로운 폴리이미드 구조를 Figure 9에 나타내었다.[49-51] Figure 9(a)의 단량체 biphenyl-3,3'-bis(4'-fluorostilbenyl-4-oxyalkyloxy)-4,4'-diamines는 4-fluorotoluene과 4-ω-hydroxy(alkyloxy)benzaldehyde와의 Horner-Wadsworth-Emmons 반응으로부터 얻어진 4'-fluoro-4-hydroxy(alkyloxy)stilbenes 유도체들을 Mistunobu 반응에 의해 3,3'-dihydroxybenzidine에 에텔화하여 합성하였으며, Figure 9(b)의 단량체 hexafluoroisopropylidene-4,4'-bis[(4'-cyano-4-oxyalkyloxy)-biphenyl]-3,3'-dianilines는 4-ω-hydroxy (alkyloxy)-4'-cyano-biphenyls들을 Mistunobu 반응으로 perfluoroisopropylidene-di(4-hydroxy)aniline에 에텔화하여 합성하였다.

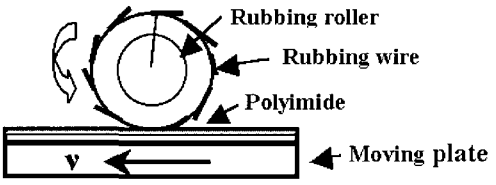


Figure 8. Schematic diagram of rubbing system.

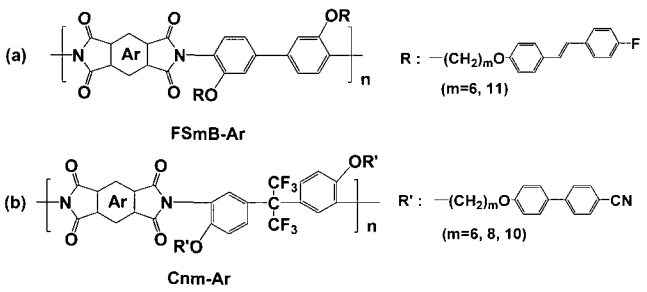


Figure 9. Chemical structure of the polyimides containing mesogen groups in the side chain.

이렇게 얻은 단량체는 여러 가지 상업용 dianhydrides(PMDA, 6FDA)와 통상적인 두 단계의 축합중합법으로 폴리이미드를 중합하고, 러빙밀도에 따른 선경사각 변화를 crystal rotation 방법에[52] 의해 측정하였으며 Figure 10과 Figure 11에 나타내었다.

Figure 10에서 FS6B-PMDA는 5~7도, FS11B-PMDA는 2~3도, FS6B-6FDA는 6~9도 그리고 FS11B-6FDA는 6도 내외 값을 보이며 전체적으로 alkylene spacers가 길수록 선경사각은 낮아지며, PMDA보다 6FDA를 포함하는 폴리이미드 배향막이 좀더 높은 선경사각 값을 보였다.[49,50] 이는 FSmB-6FDA(m=6,11)가 FSmB-PMDA보다 주사슬이 유연하여 러빙에 의해 주사슬과 메소겐 그룹이 더 높은 defor-

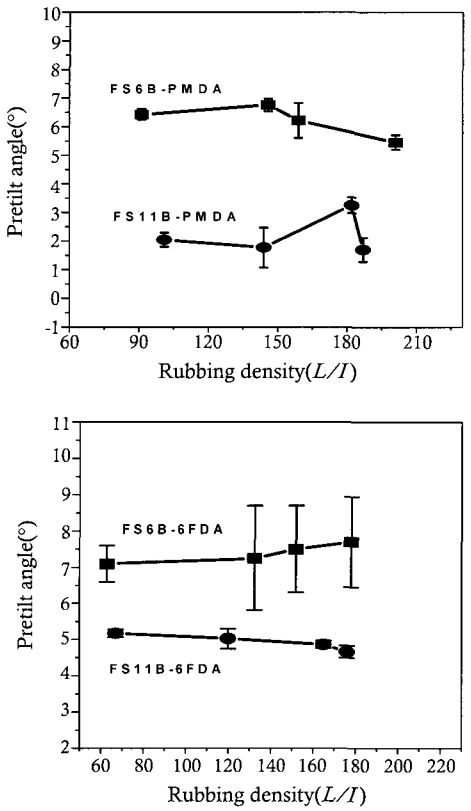


Figure 10. Pretilt angles of LCs on rubbed FSmB-Ar (m=6, 11) film surfaces as a function of rubbing density.

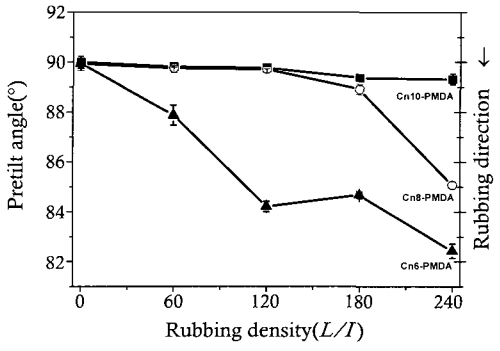


Figure 11. Pretilt angles of LCs on rubbed Cnm-PMDA film surfaces as a function of rubbing density.

mation을 일으키고 따라서 액정과의 상호작용이 증가되기 때문으로 추측된다. 그리고 alkylene spacer의 증가에 따른 선경사각의 감소는 hydrophobicity의 증가로 메소겐그룹의 inclination angle의 감소가 주 원인으로 여겨진다.

Figure 11의 경우 액정분자는 모두 수직배향을 이루며, alkylene spacer가 짧아질수록 러빙에 의한 영향을 더 많이 받는다.[51] 곁사슬을 도입하지 않을 경우 액정의 선경사각은 tilt-alignment만을 보이는데 반해 곁사슬의 메소겐그룹은 액정의 선경사각 및 배향 mode에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

일반적으로 선경사각을 증가시키는 방법으로 alkyl 사슬만의 도입이 널리 알려져 있다.[48, 53-55] 하지만 우리의 연구 결과는 alkyl 사슬만을 도입하는 것보다 메소겐그룹을 포함하는 곁사슬을 도입하는 것이 보다 효과적임을 보여주고 있다. 이런 곁사슬에 alkyl 사슬과 메소겐그룹을 동시에 도입하면 액정배향에 훨씬 더 큰 영향을 미치는 것을 말해준다.

새로운 방향족 Dianhydride 단량체로부터 AABB형 폴리이미드의 합성

기능성 곁사슬을 가지는 방향족 Polypyromellitimides. Dianhydride와 diamine 단량체 중에서 diamine 단량체에 곁사슬을 도입하는 것이 dianhydride 단량체에 도입하는 것보다 비교적 쉽다. Diamine 단량체에는 치환반응이 가능한 반응점이 dianhydride 단량체보다 많기 때문이다.

본 연구에서는 rigid-rod type의 PMDA에 bulky pendent 그룹과 유연한 alkyl 곁사슬을 동시에 가지는 새로운 방향족 폴리이미드를 합성하였고 구조에 따른 물성 변화와 액정배향 특성을 측정, 그 연구결과를 소개한다.

Di(*n*-alkyloxy)phenyloxy 곁사슬을 가지는 Polypyromellitimides. 방향족 dianhydride 단량체 중에서 물성이 가장 우수한 PMDA에는 치환반응을 일으킬 수 있는 반응점이 두 개뿐이지만, 네 개의 전자흡인성 C=O 기를 가지고 있으므로 친핵치환반응이 쉽게 일어날 것으로 판단되었다. 그래서 먼저 친핵공격제로서 *n*-alkoxide anion을 사용하여 친핵치환반응을 시도하였지만 공격제의 친핵성이 너무 높아 -78 ℃에서도 성공하지 못했다. 공격제의 친핵성이 약간 낮아진 *n*-alkyloxyphenoxide anion으로 대체한 결과 반응은 0 ℃에서도 성공적으로 진행되었다. Figure 12에는 새로 합성된 방향족 3,6-di(*n*-alkyloxy)phenyloxypyromellitic dianhydrides 단량체의 합성경로와 폴리이미드의 화학구조를 나타내었다.[16,44]

단량체 합성을 위해 먼저 durene으로부터 3,6-dibromopyromellitic dianhydride를 합성하고 이를 aniline과 반응해서 anhydride 그룹을 masking하였다. 여기에 4-*n*-alkoxyphenoxy anion을 이용해서 친핵치환반응을 0 ℃에서 실시하면 반응은 모두 취소에만 일어난다.

곁사슬을 가지는 PMDA-PDA 폴리이미드는 곁사슬이 짧으면 어떠한 상전이도 나타내지 않지만, 화학적으로 이미드화한, alkyl 길이 12인 폴리이미드는 208 ℃에서 solid-mesophase transition(T_m)과 관련이 깊은 흡열 피크를 보였다. Kapton의 T_m은 597 ℃, T_g는 377 ℃이나 곁사슬을 도입된 경우 T_m이 320~350 ℃, T_g가 217~305 ℃로 곁사슬의 영향으로 많이 낮아진 것을 알 수 있다.

구조 분석결과 곁사슬 길이가 길어지면 최소각 피크가 점점 더 소각으로 이동하는 것을 알 수 있다(Figure 13). 이 diffractogram을 정량적

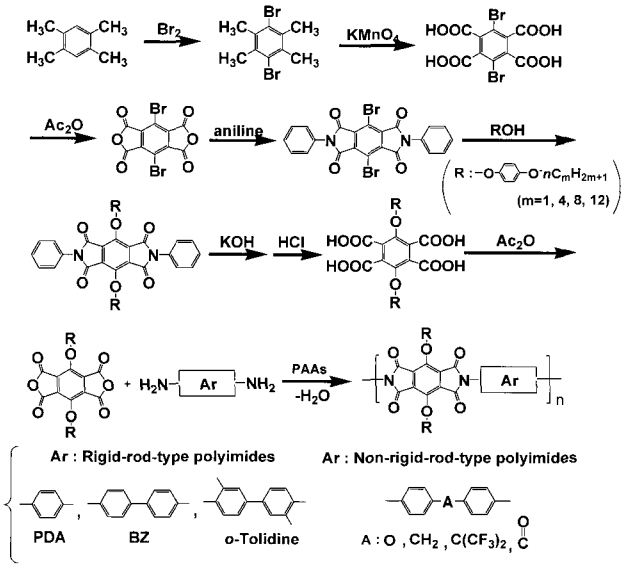


Figure 12. Chemical structure of polyimides with fluorinated side chains.

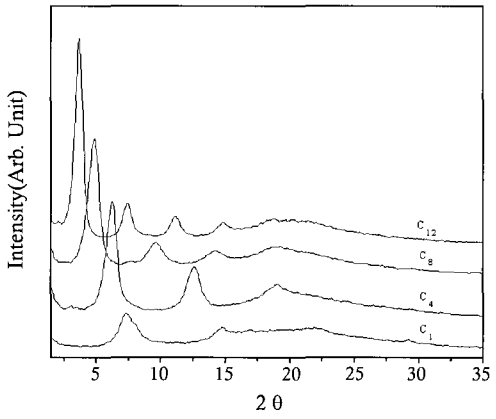


Figure 13. WAXS diffractograms of C_m-PMDA-PDA.

으로 해석한 결과 PMDA-PDA 폴리이미드는 모두 Figure 7(a)의 single-stack layer structure를 가지는 것으로 확인되었으며 bulky한 phenyloxy 그룹과 유연한 alkyloxy 그룹을 동시에 가짐으로써 결정화도 감소와 layered structure 형성에 효과적임을 알 수 있다.

Figure 14에는 C_m-PMDA-PDA-PI의 액정배향 특성을 나타내었다. 이를 보면 우선 alkyl 곁사슬은 선경사각에 많은 영향을 미치는 것을 볼 수 있다. 즉 C_4, C_6, C_7-series의 선경사각은 crystal rotation 방법의 측정 범위를 넘는 black zone에 있었으며, C_8-PMDA-PDA-PI는 러빙밀도가 증가할수록 선경사각이 급격히 증가되어 높은 러빙밀도에서 수직배향을 보였다. C_{12}-PMDA-PDA-PI인 경우는 모든 러빙밀도에서 수직배향을 나타내었다.

이와 같은 결과는 alkylphenyloxy 곁사슬이 도입된 폴리이미드는 도입되지 않은 폴리이미드 보다 매우 높은 선경사각 값을 나타내며, 러빙처리에 의해 곁사슬의 phenyloxy 그룹과 alkyl 그룹의 재배향이 액정배향특성에 많은 영향을 미치는 것을 의미한다.[47,56-60]

(*n*-Alkyloxy)phenyloxy 곁사슬을 가지는 Polypyromellitimides. Figure 15 구조의 폴리이미드는 4-(*n*-alkyloxy)phenyloxy 곁사슬을 PMDA의

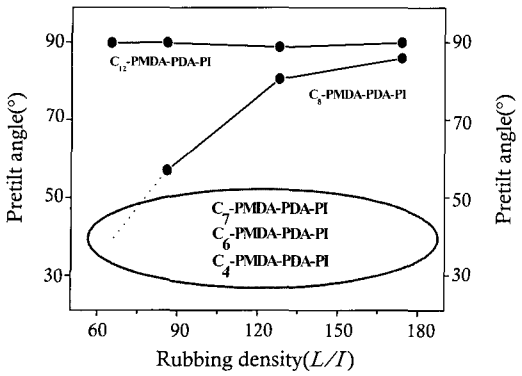


Figure 14. Pretilt angles of LCs on rubbed C_m-PMDA-PDA-PI film surfaces as a function of rubbing density.

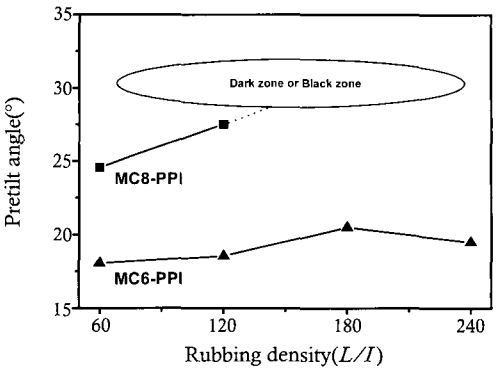


Figure 16. Pretilt angles of LCs on rubbed MCm-PPI (m=6, 8) film surfaces as a function of rubbing density.

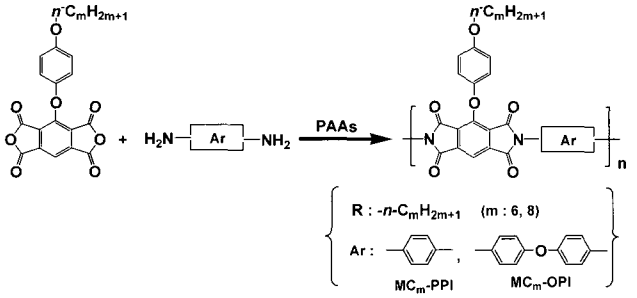


Figure 15. Synthetic route to polypyromellitimides containing 4-(*n*-alkyloxy)phenyloxy side chains.

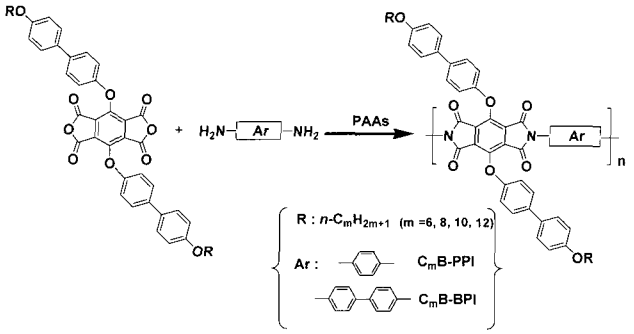


Figure 17. Synthetic route to polypyromellitimides containing bis[4-(*n*-alkyloxyphenyl)] side chains.

3번 위치 한 쪽에만 도입시킨 비대칭적인 구조로서 Figure 12의 대칭적인 폴리이미드와 비교하여 구조적인 측면에서 많은 차이를 보일 것으로 예상하고 본 실험을 실시하였다.[61,62]

단량체의 합성은 Figure 12에 표시한 기존의 방법과 유사하게 진행하였으나, 3-bromodurene은 steam distillation 방법을 이용해서 고순도로 얻을 수 있었다. 이후의 유기반응은 모두 성공적으로 진행할 수 있었지만, 정제과정의 어려움으로 전체 수율은 다소 낮았다.

합성된 폴리이미드들의 용해도실험 결과 화학구조의 비대칭성에도 불구하고 Figure 12에 표시한 doubly substituted symmetric polyimides의 용해도에 비해 큰 향상은 나타나지 않았다. 이는 monosubstituted polyimides는 일차적으로 doubly substituted symmetric polyimides에 비해서 부드러운 곁사슬 함량이 낮기 때문으로 평가된다. X-ray diffractogram으로 결정구조를 검토한 결과 이 고분자들은 곁사슬이 모두 한 쪽으로만 정열해서 Figure 7(b)에서 보인 double-stack layer 구조를 가짐을 확인하였다.

이들의 선경사각 측정결과를 Figure 16에 표시하였으며 alkyl 길이가 증가할수록 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. Figure 12 구조의 폴리이미드 배향막에 비해 약간 낮은 선경사각을 가지는 것은 상대적으로 액정과의 상호작용을 할 수 있는 곁사슬의 함량이 낮고 layered structure 구조가 다르기 때문일 것으로 추정된다. 그러나 single stack 구조와 double stack 구조 중 어느 것이 액정배향에 더 우수한지에 대해서는 아직 결론 내리기 어렵다

Di(*n*-alkyloxy)biphenyloxy 곁사슬을 가지는 Polypyromellitimides. Figure 17에서 폴리이미드의 주사슬에 도입된(*n*-alkyloxy)biphenyloxy 곁사슬은 액정분자인 5CB 분자와 매우 유사한 구조를 가지고 있다. 이는 곁사슬 구조를 네마틱 액정분자와 더 유사하게 부여하였을 경우 액정들의 배향특성이 어떻게 변화되는지 관찰하고자 하였다.[63]

4-(*n*-Alkyloxy)biphenyloxy 그룹을 곁사슬로 가지는 dianhydride 단량체의 합성은, *N,N'*-diphenyl-3,6-dibromopyromellitimide에 4-(*n*-alkyloxy)biphenyloxy anion을 이용해서 취소원자를 친핵치환하여 합성하였다. 이 합성반응은 전체적으로 Figure 12에서와 유사하게 진행하였으나, 전체 반응 수율이 약 15%로 다소 낮았다. 이는 biphenyloxy anion이 phenyloxy anion보다 친핵성이 낮기 때문인 것으로 추정된다.

내열성은 약 380 ℃(onset temperature of degradation)까지 열에 안정함을 보였으며, 300 ℃까지 어떠한 상전이도 관찰되지 않았다. 이는 곁사슬의 강직성이 높고 phenyl 그룹의 증가로 π-π interaction이 증가 했기 때문으로 추측된다. 이들 또한 다른 폴리이미드와 유사하게 single-stack layer structure를 가지는 것으로 조사되었으며, model compound의 구조 분석결과와 유사하게 chair 형태의 입체구조를 가지면서 stacking되어 있는 것으로 보인다.

이 폴리이미드들의 선경사각 역시 alkyl 길이가 증가할수록 높게 나타나고 alkyl 길이가 12에 달하면 액정은 러빙밀도에 상관없이 수직배향한다. 이는 기존 Figure 12 구조의 폴리이미드 배향막과 거의 일치하는 결과를 보여주고 있다. 폴리이미드 주사슬에 ether로 연결된 biphenylic LC moiety와 alkyl 그룹은 액정과의 상호작용을 증가시켜 선경사각을 높이는 것으로 보인다.

Di(*n*-alkyloxy) 또는 Di(*n*-perfluoroalkyloxy) 곁사슬을 가지는 Polypyromellitimides. 3,6-Di(*n*-alkyloxy)pyromellitic dianhydride 단량체

합성에 있어서 3,6-di(*n*-alkyloxy)durenes을 $KMnO_4$/pyridine으로 산화한 결과 놀랍게도 3,6-dimethyloxydurene만 산화에 안정하고 methyl보다 높은 ethyl, propyl 같은 homolog들은 모두 불안정하여 벤젠고리가 파괴되는 사실을 발견하였다. 또 3,6-dimethyloxydurene의 산화에서 얻어진 *N,N'*-diphenyl-3,6-dimethyloxypyromellitimide에 higher alcohol을 넣고 $HgCl_2$ 같은 Lewis acid 촉매 존재 하에서 ether exchange 반응을 실시해 보았으나 이 역시 전혀 반응이 진행되지 않았다. 그러므로 methyloxyphenyl bond는 다른 alkyloxyphenyl bond에 비해 안정이 우수한 것으로 추측된다.

이런 연유에서 3,6-di(*n*-alkyloxy)pyromellitic dianhydride monomer들은 Figure 18과 같이, *N,N'*-diphenyl-3,6-dimethyloxypyromellitimide를 48% HBr과 acetic acid를 이용하여 ether splitting시켜 *N,N'*-diphenyl-3,6-dihydroxypyromellitimide로 변환시키고 여기에 higher alkanol을 Mitsunobu 반응에 의해 etherify하여 *N,N'*-diphenyl-3,6-di(*n*-alkyloxy) pyromellitimides를 얻고 이어 가수분해반응, 탈수고리화반응을 거쳐 최종 dianhydride 단량체를 합성할 수 있었다. 이 합성법을 확장해서 3,6-di(*n*-perfluoroalkylethyloxy)pyromellitic dianhydrides 단량체와 폴리이미드 합성에도 성공하였다.[40,64]

열안정성에 있어서 불소계 사슬을 도입한 폴리이미드는 alkyl계 사슬을 도입한 폴리이미드보다 약 50 ℃ 정도 더 높았다. 이는 C-C 결합에너지에 비해 C-F 결합에너지(110~116 Kcal/mol)가 더 높기 때문이다. 또한 T_g는 불소계 사슬이 도입된 폴리이미드가 alkyl계 사슬이 도입된 폴리이미드보다 약 20 ℃ 정도 더 높았다.

결정구조를 보면, diamine unit가 PDA 또는 tolidine(TOL)인 경우 alkyl계 사슬이 도입된 폴리이미드는 잘 발달된 층구조를 보였고 사슬이 길어질수록 layer spacing은 증가하였다. 하지만 불소계 사슬이 도입된 폴리이미드는 층 구조를 보이지 않았다. 이는 불소의 전자흡인력이 강해서 주사슬 packing을 방해하기 때문으로 해석된다.

n-Alkyloxy 곁사슬을 가지는 Poly(octahydroanthraceneimide)s. 전방향족 폴리이미드는 대체로 진한 노랑색이나 붉은색을 띤다. 그러나 alicyclic 폴리이미드는 색을 가지지 않는다. 이는 주사슬의 conjugation 파괴로 가시광선영역을 흡수하지 않고 투과하기 때문이다.

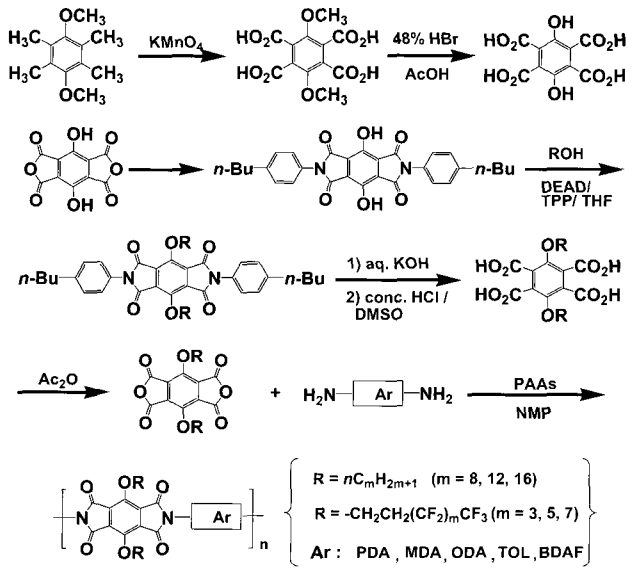


Figure 18. Synthetic route of PMDA-polyimides containing *n*-alkyloxy side chains.

폴리이미드에 이러한 alicyclic ring을 도입하면 polymer-polymer의 상호작용을 줄여 내열성은 약간 감소하지만, 용해도는 크게 향상시킬 수 있다. 그 예로 T. Matsumoto 등은 polyalicyclic 구조를 가지는 dianhydride를 사용하여 용해도의 증가와 함께 약 400 ℃까지 열이 안정한 폴리이미드를 보고하였다.[65,66]

우리 연구진은 alicyclic unit과 곁사슬에 *n*-alkyloxy, 그리고 phenoxy 그룹 등을 가지는 dianhydride 단량체들을 성공적으로 합성하였으며 여러 diamine과 중합하여 폴리이미드를 합성하였다(Figure 19).[43,67-69]

Alicyclic 고리가 벤젠고리에 fused된 구조와 유연한 *n*-alkyl 곁사슬을 가지는 새로운 alicyclic 폴리이미드의 분자구조 설계는 9,10-di(*n*-alkyloxy)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride 단량체가 Diels-Alder 반응에 의해 쉽게 합성할 수 있다는 점에 기인해서 출발하였다.

이 단위체들의 합성은 durene을 출발물질로 하여 nitration, reduction, Williamson reaction, halogenation 반응을 거쳐 3,6-di(*n*-alkyloxy)-2,3,5,6-tetrakis(bromomethyl)benzenes을 얻고 이를 NaI 존재하에서 maleic anhydride와 반응시키면 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9,10-di(*n*-alkyloxy)anthracenes 단량체가 성공적으로 생성된다. 1,4-dialkyloxy-2,3,5,6-tetrakis(bromomethyl)benzene과 maleic anhydride와의 bis-Diels-Alder reaction 메커니즘을 보면, NaI에 의해 bromomethyl 그룹은 iodomethyl 그룹으로 전환되고 이를 가열하면 iodine이 탈리되면서 quinoid 구조를 가지는 *o*-dimethylene 화합물이 *in situ*로 생기는데 이것이 maleic anhydride와 Diels-Alder 반응을 일으킨다.

합성된 폴리이미드의 용해도를 조사한 결과 CmP-Ar-PIs가 가열시 *m*-cresol에 녹는 것을 제외하고 모든 고분자들은 상온에서 *m*-cresol, NMP 등에 우수한 용해도를 나타내었다. 이런 결과는 긴 곁사슬을 가지지 않아도 fused aliphatic ring에 존재하는 4개의 chiral center 때문인 것으로 추정된다. 즉 단위체 자체는 매우 여러 가지의 optical isomers 혼합물로 구성되어 있어서 폴리이미드는 결국 단일중합체가 아니라 이들의 이성체 구조가 혼재하는 muti-component copolymer인 것이다.

상전이 거동에 있어서 CmP-Ar-PI는 alkyl 길이가 증가할수록, diamine의 rigidity가 낮을수록 T_g가 낮아졌고 약 111~298 ℃, phenoxy 그룹을 가진 COP-Ar-PI의 T_g는 약 249~317 ℃로 나타났다.

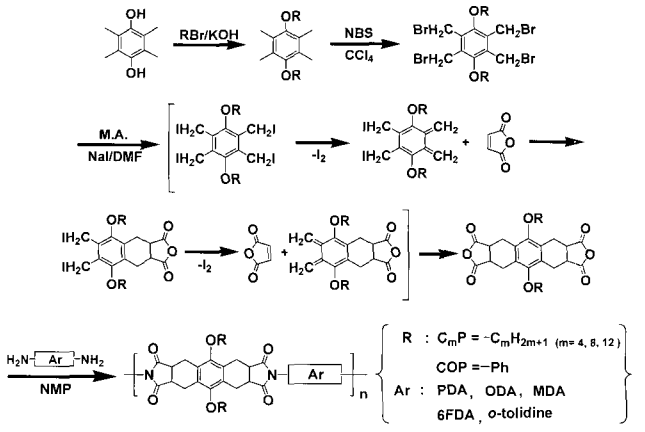


Figure 19. Synthetic route to polyimides containing alicyclic unit and side group.

새로운 방향족 폴리이미드의 응용

Di(4-carboxy)phenyl 그룹을 갖는 Polypyromellitimide로부터 교대 나노박막의 제조. 최근에 방향족 폴리이미드의 carboxyl functionality를 이용하여 분자 자기조립에 의한 나노 구조의 제어,[70] 이온교환 수지, 고분자 전해질, 이오노머 등의[3] 새로운 기능성 분야에 대한 응용연구가 진행되고 있으며, 특히 다층구조의 나노 교대박막은 두 가지 고분자 용액에 교대로 dipping하는 간단한 공정으로 제조 가능하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[71~73]

본 연구진은 교대 나노박막을 위한 3,6-dicarboxyphenylpyromellitic dianhydride와 ODA를 축합중합시켜 carboxylic acid기를 가지는 새로운 polypyromellitimide를 합성하였다(Figure 20). 이들의 구조가 pyromellitimide 임에도 불구하고 2.38% aq. TMAH에 용해되었으며, 이를 이용하여 poly(ethylene imine)(PEI)과의 다층 교대 나노박막을 제조하였고, 박막특성을 분석하였다.[36,74]

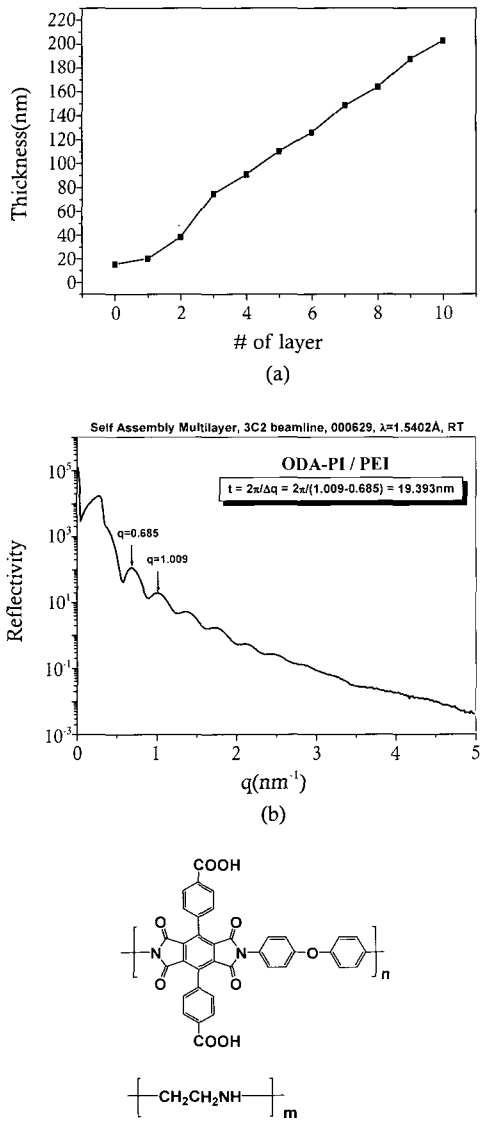


Figure 20. (a) Thickness and (b)X-ray reflectivity profile of multilayer film.

다층 교대나노박막은 반응에 의한 self-assembly 방법으로 제조하였다. 즉 유리 기질을 먼저 폴리이미드의 알칼리 수용액에 담근 다음 건조, 수세한 후 PEI 산성용액에 담그고 세정, 건조하여 필름을 얻고 ellipsometer로 막두께를 측정하였다. 이 과정을 반복하여 10층 박막을 쌓았다. 두 용액의 농도를 조절하여 dipping시 증가되는 두께가 PEI는 21.2 Å, 폴리이미드는 17.1 Å로 맞추었다(Figure 20(a)). 박막두께는 초기 단계에서는 기질의 영향을 많이 받는 것으로 보이며, 다음 단계에서는 선형관계를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 X-ray reflectivity로부터 얻은 oscillation의 periodicity로부터 두께 계산 결과가 ellipsometer의 측정결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다(Figure 20(b)). 이런 결과로 볼때 다층 교대박막은 강한 수소결합의 상호작용에 기인하여 매우 안정하게 형성된 것으로 보인다.

Ethynylene Link를 가지는 폴리이미드의 Photoluminescence 특성. 일부 폴리이미드는 electron donor역할을 하는 diamine unit과 electron acceptor 역할을 하는 diimide unit 사이에 electron donor-acceptor interaction이 일어나서 photoelectric sensitivity를 가지는 것으로 보고되었으며, 최근에는 이러한 성질을 이용하여 폴리이미드를 디스플레이 재료, 광전도 재료, 광발전 재료 등의 분야에서 활용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.[75,76]

우리는 π-전자 conjugation으로 인한 photoluminescence(PL) 및 electroluminescence(EL) 특성을 가지는 폴리이미드를 합성하고자 하였다. 그래서 dihalide를 출발물질로 하여 palladium-catalyzed cross-coupling reaction을 통해 *ethynylene unit*과 alkyl 곁사슬을 가지는 *dianhydride*를 합성하였고, 여러 구조의 diamine과 중합하여 주사슬에 ethynylene unit을 가지는 폴리이미드를 합성할 수 있었다(Figure 21).[77]

이를 보면, 2,5-di(*n*-octyloxy)-*p*-dihalobenzene에 3-hydroxy-3-methyl-1-butyne을 반응시켜 각각 2,5-di(*n*-octyloxy)-*p*-di(ethynyl)benzene을 얻고 이들을 4-bromophthalic ahydride와 Suzuki coupling 시켜 단량체 2,5-di(*n*-octyloxy)-*p*-di(4-phthalanhydridoethynyl)benzene을 합성하였다.

UV absorption과 PL측정으로 합성된 폴리이미드의 EL 특성을 분석하였으며 그 결과 PDPA series의 경우 315 nm에서 최대 흡수 피크가 나타나고, 558 nm에서 최대 발광 피크를 보이며 전체 발광은 약 300 nm의 범위에 걸쳐 일어났다. C8PDPA series의 경우는 281 nm에 최대 흡수 피크가 나타나고 340 nm에서도 일부 흡수가 일어났으며,

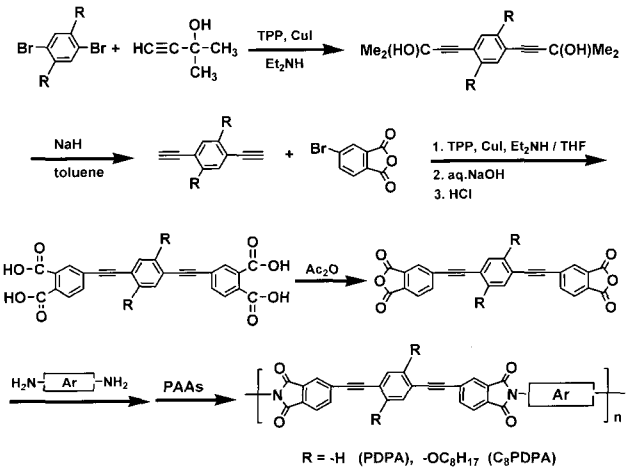


Figure 21. Synthetic route to polyimides containing ethynylene unit.

PL은 551 nm에서 최대로 발광하고 역시 300 nm의 범위에 걸쳐 발광이 일어나 PDPA series의 경우와 비슷한 발광 피크를 보였다.

UV absorption edge로부터 계산된 band gap energy는 PDPA series가 3.21 eV 그리고 C8PDPA series가 3.15 eV였으며 C8PDPA series의 band gap energy가 낮은 것은 electron donating alkoxy 그룹이 electro-accepting imide 그룹에 전자를 공여해서 band gap이 좁아졌기 때문으로 보인다.

o-Nitrobenzyl 그룹을 함유하는 Positive-Type 폴리이미드. Microlithography에 사용되는 photosensitive 폴리이미드(PSPI)는 폴리이미드의 고유의 우수한 성능을 그대로 사용할 수 있는 장점과 가공공정을 현저히 줄일 수 있기 때문에 오래 동안 많은 연구자들의 관심을 받아 왔다.[3,78-86]

폴리이미드가 우수한 positive type photoresist로 되기 위해서는 노광부의 광분해 양자수율이 높고 노광부는 현상용매인 aqueous 2.38% TMAH에 우수한 용해특성을 보여야 한다. 또한 비노광부는 lithographic process가 완료된 뒤에 쉽게 열처리에 의해서 deactivate될 수 있어야 하고 lithography 공정을 거쳐도 폴리이미드 필름의 두께 감소율이 15% 이내여야 된다.

본 연구진에서는 이런 요건을 만족하는 우수한 감광성 폴리이미드들을 합성하였으며 본지를 통해 간단히 소개하고자 한다.

o-Nitrobenzyl ester 그룹이 노광되면 광분해를 일으켜 쉽게 *o*-nitrosobenzaldehyde로 전환되는 positive type photosensitizer이며 양자수율이 매우 높은 것으로 알려져 있다.[3,78]

본 연구실에서는 이 phtosensitizer를 Figure 20 즉 poly[3,6-di(4-carboxy)phenyl] pyromellitimide의 COOH기에 *o*-nitrobenzyl bromide를 축합시켜 폴리이미드 주사슬에 di[4-(2-nitrobenzyloxycarbonyl)]phenyl 감광기를 도입하였다(Figure 22).[87]

감광성 폴리이미드의 알칼리 수용액에 대한 용해도 측정결과 poly [3,6-di(4-carboxy)phenyl]pyromellit imide는 우수한 용해성를 보였지만 *o*-nitrobenzyl ester polyimide는 전혀 용해되지 않았다. 또한 ODA-PI-Nb의 감광성은 노광 후(365 nm filtered super-high-pressure 수은등) UV spectra를 통해서 확인하고 Figure 22에 그 결과를 나타내었다. 이를 보면 nitrobenzyl 그룹의 290~300 nm 근처 shoulder absorption이 노광량에 따라 감소하고 350 nm를 지나면서 흡광 증가를 보이면서 광개시에 의한 oxidation-reduction이 광반응기에서 일어남을 알 수 있다.

Micropattern을 형성시켜 본 결과 해상도는 0.3 μm까지 가능하였고 photoinduction time은 약 1000초, 필름의 두께손실은 15%이하였다.

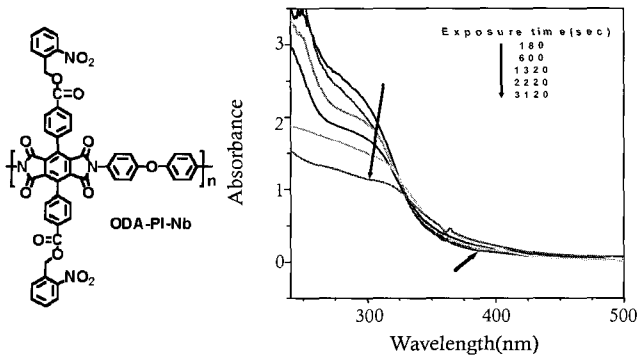


Figure 22. Structure of ODA-PI-Nb and change in UV spectrum of ODA-PI-Nb on quartz upon irradiation time.

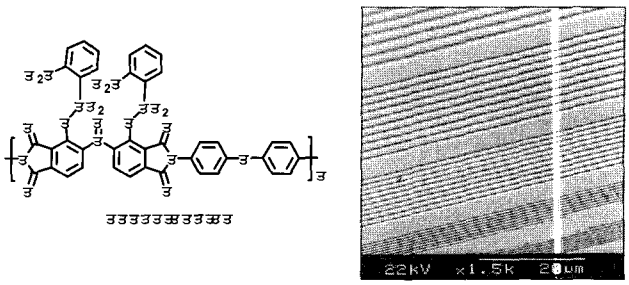


Figure 23. Chemical structure and scanning electron micrographs of BDHAN-ODA-Nb.

또한 현상한 후 400 ℃에서 5분간 가열함으로써 비노광부의 photodegradable sensitizer의 deactivation이 일어남을 확인하였다.

두 개의 phenolic OH기를 함유하는 2,2'-dihydroxy-3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride에서 합성된 폴리이미드 역시 2.38% TBAH 수용액에 잘 용해된다. 이 성질을 이용해서 본 연구실에서는 *o*-nitrobenzyl ether 그룹을 함유하는 positive type 감광성 폴리이미드를 합성하였고 화학구조를 Figure 23에 나타내었다.[88] 현재까지 intrinsic type으로 *o*-nitrobenzyl ether 그룹을 도입한 폴리이미드는 물론 특히 poly(benzopheoneimide)에 대해서는 전혀 보고된 바가 없었다.

합성된 폴리이미드를 박막으로 제조하여 365 nm 파장으로 노광한 후 2.38% TMAH 수용액으로 현상해서 photoresist로서의 성능을 평가하였다.

광반응이 시작되기까지 걸리는 photoinduction time이 약 1600초로서 상당히 길게 나타났다. 이렇게 긴 photoinduction time의 본질은 광반응성기 고유의 광흡수효율 및 반응성 및 용해도를 포함하는 pattern 형성의 효율성에도 좌우되지만, 폴리이미드 자체가 광흡수를 일으키는 데에도 원인이 있다. Photoinduction time은 poly(amic acid) type photoresist에서는 훨씬 짧아지고 intrinsic polyimide type photoresist에서는 길어지는 특징을 가진다.

Figure 23에 SEM으로 찍은 photoimage를 나타내었다. SEM image에서 얻어진 pattern은 0.4 μm 까지도 매우 선명한 선을 보이고 있고 line pattern은 모두 거의 수직으로 서있음을 알 수 있다. 또한 line pattern을 형성시킨 뒤 남아있는 폴리이미드 필름의 두께를 측정한 결과 두께손실은 11% 이내였다. 이런 결과는 BDHAN-ODA-Nb 필름이 photoresist로서 매우 우수함을 나타내는 것이다.

결 론

고내열성 및 고성능 재료로 개발된 방향족 폴리이미드들은 최근에 등장한 첨단산업의 발달과 더불어 특정 고기능성 분야까지 널리 응용되게 되었다. 그 예로 모듈 기판용 층간 절연막, 칩 캐리어 테이프, flexible display film, photovoltaic 재료, 배선 기판, 액정배향막, 내열성 접착제 등과 용도에 따라 자기 접착성, 저온경화형, 감광성, 저유전율, 투명성, 비선형광학 폴리이미드 등 다방면에 걸치는 기능과 특성이 부여되어 왔다. 이처럼 산업전반에 걸쳐 폴리이미드는 매우 흥미로운 소재이며, 현재도 구체적인 목적에 적합한 폴리이미드들이 합성되고 있고 응용 범위도 더욱 확대되어가고 있다.

이러한 관점에서 본 연구진에서는 AB형은 물론 여러 가지 기능성 곁사슬을 가지는 새로운 방향족 AABB형 폴리이미드를 지속적으로 합성

해 왔으며, 이들의 내열성과 가공성 외에도 액정배향성, 저유전성, 나노 다층박막 형성성, 발광성 및 감광성에 대해 조사하고 응용성을 개발하였다. 본 논문에서는 합성된 폴리이미드들의 합성법, 구조, 물성, 응용성에 대해서 전체적으로 조감하고 화학구조가 물성과 응용에 미치는 영향에 대해서 토의하였다.

감사의 글 : 본 초청논문 집필에 참여한 공동연구자들과 집필의 기회를 주신 송기국 위원장을 비롯한 편집위원 제위에게 감사의 말씀을 드리며, 본 연구를 위해 지원해준 KAIST 기능성고분자연구센터 및 POSTECH 고분자 연구소(KRF-2004-005-D00005)에 감사를 표한다.

참 고 문 헌

1. M. T. Borgert and R. R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1135 (1908).
2. P. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*, Marcel Dekker inc., New York and Basel, 1980.
3. M. K. Ghosh and K. L. Mittal., Eds., *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel, Dekker, New York, 1996.
4. R. A. Dine-Hart, *et al., Macromol Chem.*, **153**, 237 (1972).
5. H. H. Gibbs and C. V. Breder, *Polym. Prepr.*, **15**, 775 (1974).
6. T. L. Clare and E. N. Smith, *Polym. Prepr.*, **17**, 359 (1976).
7. Y. Imai, N. N. Malder, and M. A. Kakimoto., *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **22**, 2189 (1993).
8. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, and Y. S. Vygidskii, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **45**, C11 (1974).
9. F. W. Harris and Y. Sakaguchi, *Proc 3rd Int Conference in Polyimides*, Ellenville, p. 25 (1988).
10. F. W. Harris and S. O. Norris, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **11**, 2143 (1973).
11. D. A. Scola, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1993, (1997).
12. W. M. Edwards and I. M. Robinson, US Patents 2710853 (1955).
13. S. Trofimenko and B. C. Auman, *Macromol.*, **27**, 1136 (1994).
14. J. C. Jung and S. B. Park, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 357 (1996).
15. M. Ballauf and G. F. Schmidt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 93 (1984).
16. K. H. Lee and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **40**, 407 (1998).
17. H. R. Kricheldorf, *Ed. Adv. Polym. Sci., Progress in Polyimide Chemistry I*, 140 (1999).
18. G. I. Nosova, T. I. Zhukova, M. M. Koton, L. A. Laius, and Y. N. Sazanov, *Vysokomol. Soedin. Ser.*, **A26**, 998 (1984).
19. G. I. Nosova, *Vysokomol. Soedin. Ser.*, **A34**, 7 (1992).
20. F. J. Williams and H. M. Relles, U.S. Pat. 4,297,474 (1981).
21. B. K. Mandal and S. Maiti, *J. Polym. Mater.*, **2**, 115 (1985).
22. S. Maiti and B. K. Mandal, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 841 (1985).
23. S. Maiti and B. K. Mandal, *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 111 (1986).
24. J. K. Im, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (2000).
25. J. K. Im and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **43**, 157 (1999).
26. J. K. Im and J. C. Jung, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **38**, 402 (2000).
27. J. K. Im and J. C. Jung, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **37**, 3530 (1999).
28. J. K. Im and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **41**, 409 (1998).
29. C. P. Yang and W. T. Chen, *Macromol.*, **26**, 4865 (1993).
30. M. Ballauff, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 407 (1986).
31. M. Ballauff and G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **147**, 163 (1987).
32. K. Berger and M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **148**, 109 (1988).
33. M. Ballauff and G. F. Schmidt, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 93 (1987).
34. M. Wenzel, M. Ballauff, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **188**, 2865 (1987).
35. L. Schmitz and M. Ballauff, *Polym.*, **36**, 879 (1995).
36. K. H. Choi, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (2004).
37. P. J. M. Rodriguez, *et al.*, *Macromol.*, **22**, 2507 (1989).
38. M. Ballauff, *Macromol.*, **19**, 1366 (1986).
39. H. Kim, S. B. Park, J. C. Jung, and W.-C.Zin, *Polym.*, **37**, 2845 (1996).
40. S. J. Lee, J. C. Jung, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3130 (2004).
41. D. H. Kim and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **50**, 311 (2003).
42. J. C. Jung and S. B. Park, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 357 (1996).
43. Y. S. Kim and J. C. Jung, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1764 (2002).
44. K. H. Lee, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (1998).
45. D. H. Kim, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (2003).
46. N. A. J. M. van Aerle, *et al.*, *Macromol.*, **27**, 6520 (1994).
47. B. Chae, S. B. Kim, S. W. Lee, S. I. Kim, W. Choi, B. Lee, M. Ree, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Macromol.*, **35**, 10119 (2002).
48. K. W. Lee, S. H. Paek, A. Lien, C. Durning, and H. Flukuro, *Macromol.*, **29**, 8894 (1996).
49. J. H. Park, J. C. Jung, B. H. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1800 (2001).
50. J. H. Park, J. C. Jung, B. H. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3622 (2001).
51. G. J. Shin and B. S. Thesis, POSTECH, Korea (2003).
52. G. Baur and V. Wittwer, *Physics Lett.*, **56A**, 142 (1976).
53. T. Sugiyama, S. Kuniyashi, D. S. Seo, F. Hiroyoshi, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2909 (1990).
54. R. Arafune, K. Sakamoto, and S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2755 (1997).
55. B. S. Ban, Y. N. Rim, and Y. B. Kim, *Liq. Cryst.*, **27**, 125 (2000).
56. S.W. Lee, B. Chae, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim , I. S. Kim, S. M. Park, J. C. Jung, and M. Ree, *Chem. Mater.*, **15**, 3105 (2003).
57. B. Chae, S. W. Lee, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, Y. M. Jung, J. C. Jung, K. H. Lee, and M. Ree, *Langmuir*, **19**, 22, 9459 (2003).
58. S. W. Lee, S. J. Lee, S. G. Hahn, T. J. Lee, B. Lee, B. Chae, S. B. Kim, J. C. Jung, and M. Ree, *Macromol.*, **38**, 4331(2005).
59. M. Ree, S. W. Lee, B. Lee, W. Choi, B. Chae, S. B. Kim, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 225, **479**-POLY Part 2 (2003).
60. B. Chae, S. W. Lee, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, Y. M. Jung, J. C. Jung, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11911 (2003).
61. J. K. Lee, B. S. Thesis, POSTECH, Korea (2004).
62. J. K. Lee, J. C. Jung, and M. Ree, "Synthesis and Characterization of from 3-[4-(*n*-alkyloxy)phenyloxy]pyromellitic Dianhydrides and LC Alignment Properties", in preparation.
63. S. B. Lee, B. S. Thesis, POSTECH, Korea (2005).
64. S. J. Lee, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (2004).
65. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromol.*, **30**, 993 (1997).
66. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromol.*, **28**, 5864 (1995).
67. Y. S. Kim and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **45**, 311 (2000).
68. Y. S. Kim and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **46**, 263 (2001).

69. Y. S. Kim, Ph. D. Thesis, POSTECH, Korea (2001).
70. M. Ferrera and M. F. Rubner, *Macromol.*, **28**, 7107 (1995).
71. L. Yanjing, W. Anbo, and O. C. Richard, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2265 (1977).
72. G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
73. S. Joly, *et al.*, *Langmuir*, **16**, 1354 (2000).
74. K. H. Choi, J. C. Jung, H. S. Kim, B. H. Sohn, W. C. Zin, and M. Ree, *Polym.*, **45**, 1517 (2004).
75. B. V. Kotov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **62**, 2709 (1988).
76. L. Kan and K. C. Kao, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3445 (1993).
77. S. H. Park, B. S. Thesis, POSTECH, Korea (2004).
78. K. Horie and T. Yamashita, Eds., *Photosensitive polyimides: Fundamentals and Applications*, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1995.
79. S. Kubota, Y. Yamawaki, T. Ando, and A. Fukami, *Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1497 (1987).
80. S. Kubota, Y. Yamawaki, T. Moriwaki, and S. Eto, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 950 (1989).
81. T. Omote and T. Yamaoka., *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1632 (1992).
82. K. Takano, Y. Mikogami, Y. Nakano, R. Hayase, and S. Hayase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 3715 (1992).
83. J. Pfeiffer and O. Rhode, *Advences in Polyimide Science and Technology*, Society of Plastic Engineering, New York, p. 336 (1987).
84. H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, and I. Mita, *Chem. Mater.*, **3**, 188 (1991).
85. T. Fukushima, *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **39**, 934 (2001).
86. K. Morita and K. Ebara, *et al.*, *Polym.*, **44**, 6235 (2003).
87. K. H. Choi, J. C. Jung, and K. S. Kim, *Polym. Advan. Technol.*, **16**, 387 (2005).
88. G. J. Shin, J. C. Jung, and K. S. Kim, "New Positive Type Photosensitive Polyimides Having *o*-Nitrobenzyl ether groups", in preparation.