

## 신규 양성형 감광성 폴리암산의 합성 및 특성 연구

심현보 · 유영임 · 이미혜<sup>†</sup>

한국화학연구원 화학소재연구부

(2006년 1월 16일 접수, 2006년 3월 8일 채택)

### Synthesis and Characterization of New Positive Type Photosensitive Poly(amic acid)s

Hyun Bo Sim, Yeong Im Yu, and Mi Hye Yi<sup>†</sup>

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

100 Jangdong, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

(Received January 16, 2006; accepted March 8, 2006)

**초록 :** 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카복시산 이부수물과 4,4'-디아미노디페닐에테르(DDE)를 용액 중합 반응하여 폴리암산(PAA) 용액을 제조한 후, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판과 반응시켜 폴리암산에스테르(PAE)를 합성하였다. 여기에 용해억제제로서 30 wt%의 디아조나프토퀴논 유도체(DI)를 첨가하였다. 365~400 nm의 파장에서 200 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외광을 조사한 후, 0.95 wt%의 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액으로 현상한 결과 25 μm 해상도의 양성형 미세 회상을 얻었다. 비노광부에 잔존하는 폴리이미드 박막은 400 nm에서 92% 이상의 우수한 광투과도를 나타내었다.

**Abstract :** Polyamic acid (PAA) was prepared from cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride (CBDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (DDE). In order to impart a photosensitivity to the PAA, diazonaphthoquinone (DNQ) derivative (DI) was added. However, the addition of the DI was not enough to inhibit the dissolution of the PAA for an aqueous alkaline solution. Therefore, we had synthesized poly(amic acid ester)s by an adding 1,2-epoxy-3-phenoxypropane to the PAA. That is, an acidity of the PAA could be controlled by an esterification reaction of 1,2-epoxy-3-phenoxypropane with the PAA. Significant difference of a dissolution rate of the poly(amic acid ester) between an exposed and unexposed area was observed at an acid content of 60% and less. Resolution of the positively patterned film showed about 25 μm at the exposure dose of 200 mJ/cm<sup>2</sup>.

**Keywords :** photosensitive, polyimide, alkali developable, good transmittance, photopatterning.

## 서 론

가시광선 영역에서 광투과도가 우수한 고분자 절연체는 광원의 투과도를 효율적으로 증가시키는 고개구율 액정디스플레이 소자 개발에 필요한 핵심소재이다. 고분자 절연체는 실리콘 나이트라이드로 대표되는 무기 절연체에 비교하여 대면적 코팅성이 우수하고, 분자설계에 의한 화학 구조 변화가 가능하여 특성의 제어가 용이하다는 장점이 있다. 고분자 절연체가 디스플레이 소자에 적용되기 위해서는 전극사이의 전기적 연결을 위한 광리소그래피(photo-lithography) 공정의 단순화를 위해 감광성을 보유한 유기 절연체의 도입이 요구된다. 특히 최근에 개발된 고개구율 액정디스플레이 소자에 있어서 박막 트랜지스터 채널과 전도성 유리(indium tin oxide, ITO glass) 사이에 연결 통로(hole)를 형성하기 위해서는 내열성 및 가시광선 영역에서의 광투명성이 우수한 감광성 폴리이미드의 도입이 요구된다.<sup>13</sup>

감광성 폴리이미드에 관한 연구는 Kerwin과 Goldrick에 의해 폴리암산(PAA)과 증감제로 크롬염을 사용한 것을 최초로 현재에 이르기까지 실용화를 위한 소재 개발 및 응용분야 개발 연구가 급속히

추진되어 왔다.<sup>14</sup> Rubner 등에 의해 보고된 음성형 폴리이미드 포토레지스트는 아크릴기가 도입된 감광성 PAA의 광개교 반응을 이용한 것으로서 금속이온의 함량이 극히 적어서 반도체 소자에 감광성 폴리이미드의 사용 가능성을 보여주었다.<sup>15</sup> 그러나 음성형 폴리이미드는 포토마스크 상에 존재할 수 있는 입자나 균열 등에 의한 잘못된 형상 패턴이 나타날 수 있고, 유기용매를 현상액으로 사용하기 때문에 현상시의 팽윤에 의한 해상력의 감소가 일어날 수 있다. 반면 양성형의 경우에는 포토마스크 상에 존재하는 입자나 균열 등에 의해 잘못된 형상의 패턴을 마스크 자체가 가려줄 수 있으며, 환경 친화적 측면에서도 알칼리 수성현상액 사용이 가능하기 때문에 유기용매를 사용하는 음성형에 비해 공해 발생을 최소화할 수 있으며, 또한 현상 시 팽윤에 의한 해상력 감소 등을 방지할 수 있다. 대표적인 양성형 폴리이미드는 용해억제제로서 디아조나프토퀴논산(diazonaphthoquinone acid)계 감광성 물질을 방향족 폴리이미드 수지에 첨가하는 방법이 대표적이며, 낮은 열수축과 우수한 광반응특성 등의 장점이 있으나, 투명성이 요구되는 분야에서의 적용에는 어려운 단점이 있다.<sup>12</sup> 지방족 고리계 감광성 폴리이미드 수지의 경우 Chae 등에 의해 시클로부탄 고리 구조를 함유한 감광성 폴리이미드의 광분해에 기인한 양성형 감광성 폴리이미드의 연구가 보고되기도 하였으나, 증합체 구

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: mhyi@kriict.re.kr

조와 제반 특성과의 관계 규명 연구는 초보단계이다.<sup>13,14</sup>

본 연구에서는 감광성 폴리이미드 수지를 액정디스플레이용 절연 재료로서 적용하기 위해 가시광선 영역에서 광투과도가 뛰어날 뿐만 아니라 알칼리 수용액에서 현상이 가능한 새로운 구조의 지방족 고리 함유 감광성 폴리이미드 수지를 분자 설계하였으며, 이들의 제조 및 특성 평가 연구를 수행하였다. 이를 위해 기존의 방향족 산이무수물 대신 지방족산 이무수물인 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카복시산(CBDA)과 4,4'-디아미노디페닐 에테르(DDE)로부터 지방족 고리계 PAA를 제조한 후, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판올 PAA의 카복시산기와 에스테르화 반응시켜 폴리암산에스테르[poly(amic acid 2-hydroxy-3-phenoxy-propyl ester, PAE)]를 합성하였다. 여기에 비스페놀-A와 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-설포닐클로라이드로부터 제조된 감광성 용해억제제(DI)를 혼합하여 지방족 고리계 양성형 감광성 조성물(PS-PAE)을 제조하였으며, 박막 상에서 노광한 후, 제반 특성 평가 연구를 수행하였다.

## 실 험

**시약.** 본 연구에 사용한 시약은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP, Kanto Chemical Co., Inc.), 감마 뷰티로락톤(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 1,2-에폭시-3-페녹시 프로판(EPP, Aldrich Chemical Co.) 트리에틸아민(TEA, Kanto Chemical Co., Inc.) 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-설포닐클로라이드(NDSC, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) 및 비스페놀-A(Aldrich Chemical Co.) 등이며 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 4,4'-디아미노디페닐에테르(DDE, Wakayama Seikam Kogyo co.)는 순도 99%의 제품을 구입하여 진공 오븐에서 상온건조한 후 사용하였다. 미세화상형성을 위한 현상액으로는 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH, Clariant Co.의 AZ300 MIF Developer 0.95 중량% 수용액)를 사용하였다. 말레산이무수물(MA, Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)은 클로로포름에서 재결정한 후 진공 건조하였다.

**분석 기기.** 합성된 화합물 및 중합체의 구조분석에는 <sup>1</sup>H-NMR 분광계를 이용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Bruker AMX NMR-300 MHz spectrometer를 사용하여 측정하였다. 열적특성은 TA Instrument 2950 열중량분석기(thermogravimetric analyzer : TGA)를 이용하여 질소 기류하에서 10 °C/min 승온 속도 조건으로 측정하였으며 UV 흡수 및 투과 곡선은 S-21-photo diode Array 분광광도계를 사용하였다. 박막 제조를 위해 MIDAS사의 스핀 코팅장치를 사용하였으며 광반응 공정의 광조사 장치로서 ABM Inc. 사의 500 W DUV lamp를 사용하였고, 박막 두께 측정을 위해서 KLA-Tencor사의  $\alpha$ -Step 500 surface profiler를 사용하였다.

**1,2,3,4-시클로부탄테트라카복시산 이무수물(CBDA)의 합성.** 600 mL의 석영반응기에 150 mL의 클로로포름을 넣고 100 g의 말레산 무수물을 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.<sup>15</sup>

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

**용해억제제(Dissolution Inhibitor, DI)의 합성.** 500 mL 4구 둥근바닥 플라스크에 100 mL의 디클로로메탄에 용해된 2.85 g의 비스페놀-A

(0.0125 mol)를 넣고 2.53 g의 트리에틸아민(0.025 mol)을 첨가하였다. 디클로로메탄에 녹인 6.17 g의 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-설포닐 클로라이드(0.025 mol)를 서서히 첨가한 후, 약 2시간 동안 교반하였다. NaHCO<sub>3</sub> 수용액 및 염화나트륨 수용액으로 수차례 수세하여 70.0%의 수율로 용해억제제인 DI를 제조하였다.

**PAA의 합성.** 얼음 수조에 놓인 250 mL의 4구 둥근바닥 플라스크에 질소기류를 흘려주면서 5.01 g의 DDE(0.025mol)를 45 mL의 N-메틸-2-피롤리돈(0.025 mol) 및 45 mL의 감마뷰티로락톤 공용매에 용해시킨 후, 4.9 g의 CBDA를 서서히 첨가하였다. 반응용액을 24시간 동안 교반하여 10 wt%의 고체함유량을 갖는 감광성 폴리이미드 전구체(PAA)를 합성하였다.

**PAE의 합성.** 질소분위기 하에 놓여있는 100 mL의 4구 둥근바닥 플라스크에 PAA과 EPP를 각각 1:2 혹은 1:4의 몰비로 넣은 후 여기에 EPP 함량 대비 5 몰퍼센트의 TEA를 첨가하였다. 반응온도(50~80 °C) 및 반응시간(3~48시간)을 변화시켜가며 반응조건에 따른 에스테르화 반응진행 정도를 <sup>1</sup>H-NMR 분광계 분석을 통해서 측정하였다.

**감광성 폴리암산에스테르 조성물(PS-PAE)의 제조.** 제조된 PAE의 광반응 특성 최적화 연구를 위해 PAE 용액에 용해억제제 DI를 혼합하여 PS-PAE를 제조하였다 이때 DI의 함량은 전체조성의 30 wt%로 고정하였다.

### 광반응 실험 및 특성 평가

**광원 :** PS-PAE의 미세 패턴 형성실험을 위해 광조사장치로서 ABM Inc.사의 500 W DUV 용 mercury lamp가 장착된 노광기를 사용하였으며 크롬이 코팅된 반사판을 통해 365~400 nm 파장만을 선택하여 조사하였다. 평균 광세기는 20 mJ/cm<sup>2</sup>로 고정하였다.

**포토마스크 :** 2~50  $\mu$ m의 미세회로가 패턴되어 있는 포토마스크를 사용하여 광조사 실험을 수행하였다.

**광리소그래피(Photolithographic Process) 방법 :** PS-PAE 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 고르게 도포하였다. 90 °C의 가열판 위에서 2분 동안 예비소성(pre-baking)한 후, 광조사 실험을 수행하였다. 이어 90 °C에서 5분 동안 노광 후 열처리(post exposure baking, PEB)하였으며 현상액인 0.95%의 TMAH 수용액에 5~15초 동안 침적시킨 후 증류수로 수차례 수세하였다. 공정 후 박막의 두께는 2  $\mu$ m로 고정하였다.

**Photo-bleaching 공정 :** 1,2-나프토퀴논-2-디아지도-5-설포네이트기는 고유의 발색성으로 인해 필름의 투과도를 현저히 떨어뜨리는 요소로 작용한다. 따라서, 이미드화 공정을 수행하기 전에 자외광을 조사시켜 잔존 DI를 분해함으로써 필름의 광투과도를 높이는 photo-bleaching공정을 수행하였다. 365~400 nm 파장의 자외광을 조사하면서 광조사량이 광투과도에 미치는 영향을 조사하였다.

**광투과도 :** 비노광부에 잔존하는 PS-PAE 필름의 투과도를 측정하기 위해 PS-PAE 용액을 0.45  $\mu$ m의 PTFE 필터를 사용하여 여과한 후 석영기판(3×3 cm) 위에 도포하고 90 °C에서 7분 동안 건조하였다. 이어 ABM Inc.사의 노광기를 이용하여 365~400 nm의 파장에서 자외광을 조사하였다. Photo-bleaching된 PS-PAE 박막을 250 °C의 온도에서 1분 동안 열처리하여 이미드화 반응을 수행한 후, Agilent 8453 UV-visible spectroscopy 분광광도계를 사용하여 광투과도를 측정하였다.

**내화학성 특성.** 잔존 PS-PAE 박막의 내화학성 측정을 위한 용제로는 MeOH, THF, DMSO, NMP, 포토레지스트 제거제(PR-stripper) 등을 사용하였다. 잔존 PS-PAE 박막이 코팅된 실리콘 웨이퍼를 80 °C

로 가열된 용제에 7분간 침적시킨 후 표면상태를 확인하였다. 단, TMAH 수용액의 경우에는 상온에서 측정하였다.

**결과 및 토론**

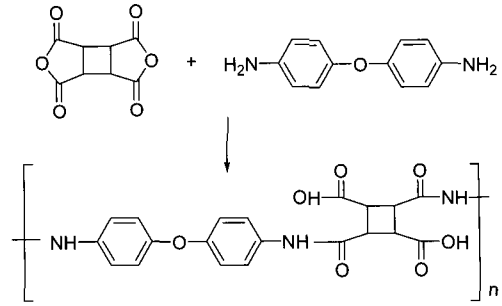
**단량체 합성.** CBDA는 말레인산 무수물의 광이량화 반응에 의해 합성하였으며, 40.0%의 수율로 제조되었다. 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 분광계에 의해 확인하였다.<sup>15</sup>

**용해억제제(DI)의 합성 및 구조분석.** DI는 Scheme 1의 방법에 의해 합성하였으며, 70% 이상의 수율로 제조되었다. 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 분광계에 의해 확인하였으며, 그 결과를 Figure 1에 도시하였다.

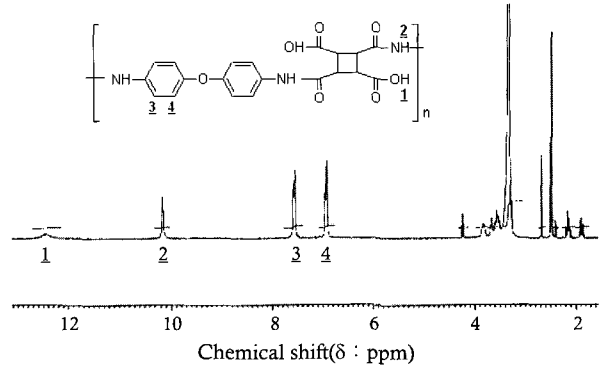
mp 167 °C; MS 692 m/e(M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR δ(DMF-*d*<sub>7</sub>) 1.52~1.59(3H, Me, d), 6.79~6.82(2H, PhH, s), 6.97~7.0(2H, PhH, d), 7.18~7.22(1H, C8-H, d), 7.47~7.50(1H, C6-H, d), 7.51~7.54(1H, C7-H, d), 8.14~8.17(1H, C3-H, d), 8.64~8.66(1H, C4-H, d) ppm.

**PAA의 제조** Scheme 2에 도시한 바와 같이 용액중합반응에 의해 PAA 전구체를 제조하였으며, 이 때 고형분의 함량은 10 wt%로 고정하였다. 제조된 PAA 중합체의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 분광법을 사용하여 확인하였으며 Figure 2에 그 결과를 도시하였다.

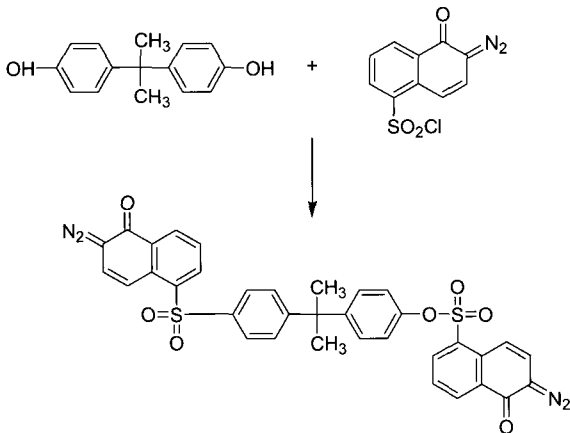
**PAE의 제조.** PAA의 카복시산을 EPP으로 에스테르화 반응시킴으로써 비노광부의 알칼리 수용액에 대한 내용해성을 증가시켰다. 에스테르화 반응은 Scheme 3에 도시한 바와 같이 수행하였으며 제조된 PAE의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 분광계로 확인하였으며 Figure 3에 그



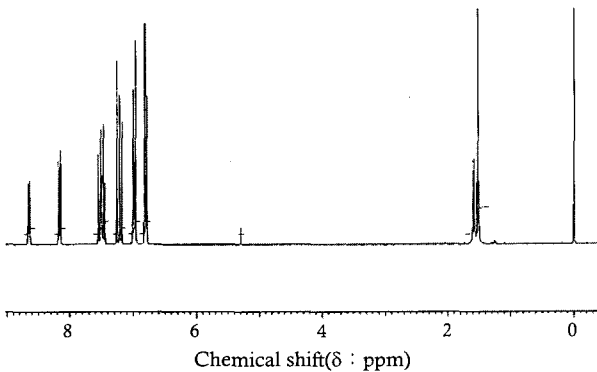
**Scheme 2.** Synthesis of the PAA.



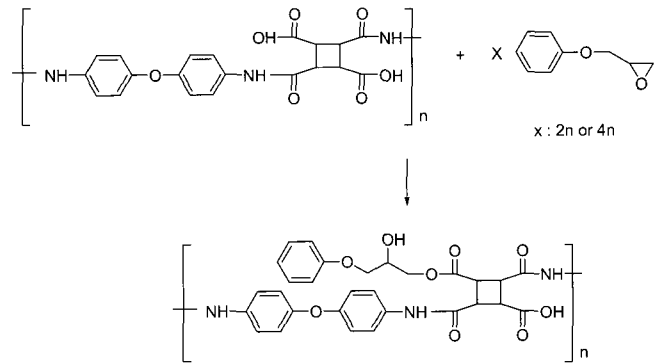
**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the PAA (solvent: DMSO-*d*<sub>6</sub>).



**Scheme 1.** Synthesis of the dissolution inhibitor.



**Figure 1.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the DI (solvent: DMF-*d*<sub>7</sub>).



**Scheme 3.** Synthesis of the PAE.

결과를 도시하였다. 5.3 ppm에 나타난 에스테르화 반응에 의해 생성된 히드록시기 수소(5) 피크의 크기로부터 에스테르화도를 계산하였다.

**PS-PAE의 제조 및 특성 연구.** DI와 PAE를 용액상에서 혼합하여 양성형 PS-PAE를 제조하였다. 감광특성의 최적화를 위해 40%의 에스테르화도를 갖는 PAE를 사용하였으며 용액의 점도는 100~200 cps로 고정하였다. DI의 특성평가연구를 위하여 Agilent 8453 UV-visible spectroscopy 분광광도계를 이용하여 DI의 자외광 흡수 스펙트럼 (Figure 4)을 얻었으며, 그 결과 DI의 주흡광 영역이 250~450 nm 범위임을 확인하였다. 또한 Figure 5에 도시한 DI의 열중량분석 곡선으로부터 DI의 열분해 시작 온도가 약 160 °C임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 PS-PAE의 노광파장 및 열처리 온도를 결정할 수 있었다.

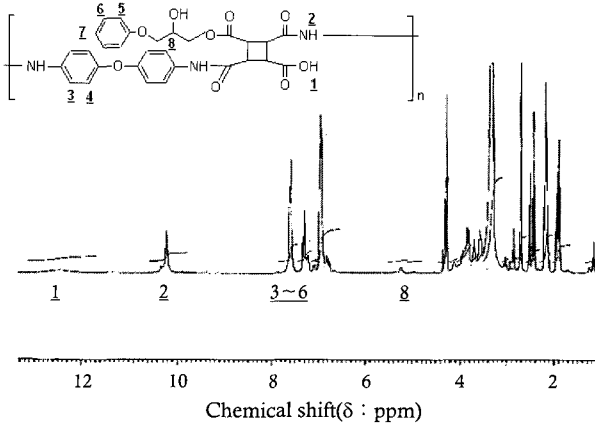


Figure 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the PAE (solvent: DMSO-*d*<sub>6</sub>).

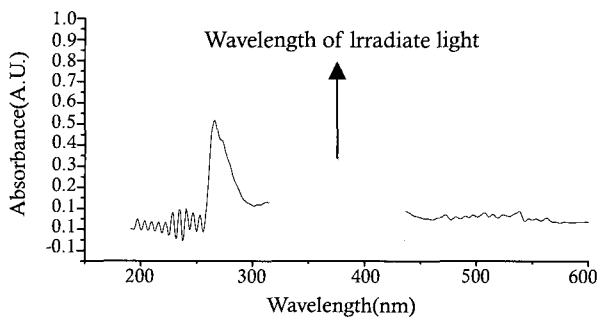


Figure 4. UV absorbance spectrum of the DI.

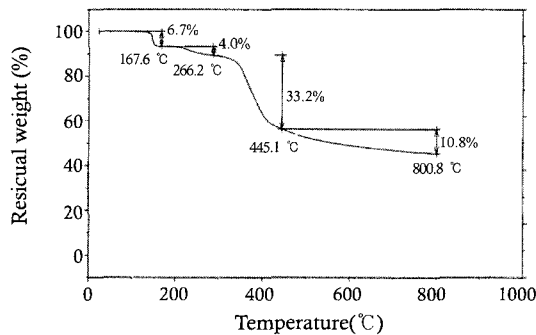


Figure 5. TGA curve of the DI.

**에스테르화도 측정(Measurement of the Degree of Esterification).** 미세화상형상을 위한 최적의 에스테르화도를 구하기 위해 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 에스테르화 반응에 의해 생성된 수소의 적분값을 구하고 이로부터 제조된 PAE의 에스테르화도를 계산하였다.

**잔막률과 광투과도 측정을 통한 최적 에스테르화도 결정.** PAA의 에스테르화 반응에 있어서 반응온도의 증가는 에스테르화도의 증가와 함께 PAA의 분자량의 감소를 야기하며 이로 인해 생성된 말단 디아민의 산화반응으로 인해 가시광 투과도의 저하를 초래한다.<sup>15</sup> 따라서 광투과도 감소를 최소화 하면서 미세화상형상이 가능한 에스테르화도의 최적화를 위하여 에스테르화 반응의 온도 및 시간의 변화에 따른 잔막률과 에스테르화도를 비교하였다. Table 1은 PAA와 EPP의 물비를 1:2로 고정한 결과이다.

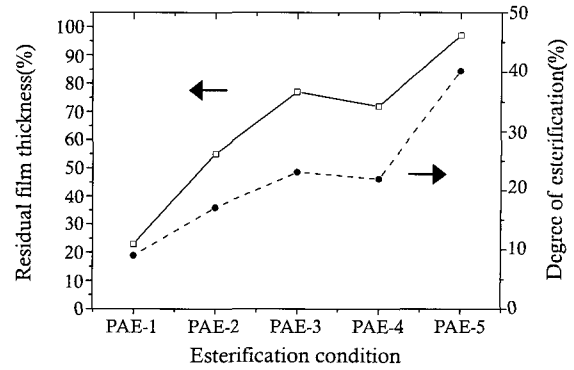


Figure 6. Comparison of the residual film thickness of the PS-PAEs with the degree of esterification (Film thickness : 2 μm).

Table 1. Esterification Condition of PAEs (1)

Polyamic acid ester	Condition of the esterification		
	Temperature (°C)	Time (h)	Mole ratio (PAA:EPP)
PAE-1	60	18	1:2
PAE-2	70	9	1:2
PAE-3	70	18	1:2
PAE-4	80	9	1:2
PAE-5	80	18	1:2

Figure 6은 Table 1의 조건 하에서 제조된 PAE-1~5를 DI와 7대 3 중량비로 혼합하여 실리콘 웨이퍼 위에 코팅한 후 i) 90 °C에서 2분 동안 예비소성, ii) 노광, iii) 90 °C의 온도에서 5분 동안 노광 후 열처리하고, 현상액인 0.95%의 TMAH 수용액에 10초간 침적시킨 후 잔류한 필름의 두께를 측정된 값(잔막률)과 PAE의 에스테르화도를 비교 도식한 그래프이다. 그림에서 반응온도 및 시간의 증가에 따라 에스테르화도와 잔막률은 증가하는 경향을 나타내었으며 80 °C의 온도에서 18시간 반응시킨 PAE-5의 경우 에스테르화도는 40%까지 증가하였으며, 그 결과 90% 이상의 잔막률을 보임으로써 화상형성이 가능하였다. 그러나 80 °C의 고온에서 반응이 진행된 결과 PAA 주사술의 분해 반응에 의한 분자량 감소로 인해 광투과도가 급격히 감소하였다. Figure 7에는 80 °C에서 열처리 시간을 증가시켜가며 측정된 PAE 박막의 광투과도 감소 결과를 도시하였다. 광투과도 측정에 사용된 필름은 DI가 함유되지 않은 PAE를 석영기판 위에 코팅하고 i) 90 °C에서 2분, ii) 90 °C에서 5분 동안 열처리한 후, iii) 250 °C의 온도에서 1분 동안 열처리한 박막을 사용하였다. 그림에서 보여주듯이 열처리 시간이 증가함에 따라 광투과도는 감소하는 경향을 보였으며 24시간에서 광투과도는 85.5%까지 감소하였다.

따라서 PAA의 분자량 저하를 최소화하면서 에스테르화도를 증가시키기 위한 연구가 수행되었다. 즉, 분자량의 감소를 저하하기 위해 에스테르화 반응온도를 50~70 °C까지 낮추고, 동시에 PAA에 대한 EPP의 첨가량을 2배로 증가시켜 반응을 진행한 결과를 Table 2에 정리하였다.

Figure 8에는 Table 2의 반응조건 하에서 제조된 PAE-6~11를 DI와 7대 3 중량비로 각각 혼합한 후, 현상액에 대한 잔막률과 PAE의 에스테르화도를 비교한 결과를 도시하였다. 동일반응 조건 하에서

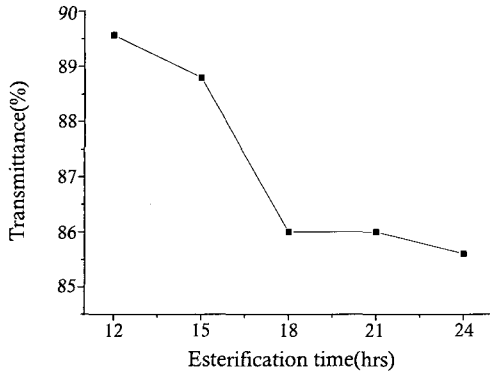


Figure 7. Change of the transmittance of the PAE films with the degree of esterification (Film thickness : 2 μm).

Table 2. Esterification Condition of the PAEs (2)

Polyamic acid ester	Condition of the esterification		
	Temperature (°C)	Time (h)	Mole ratio (PAA:EPP)
PAE-6	50	18	1:4
PAE-7	50	24	1:4
PAE-8	60	18	1:4
PAE-9	60	24	1:4
PAE-10	70	18	1:4
PAE-11	70	24	1:4

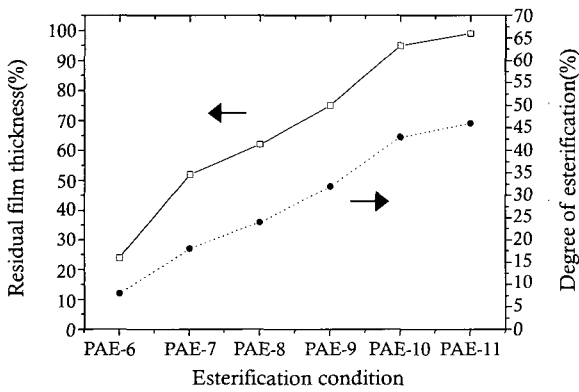


Figure 8. Comparison of the residual film thickness of PS-PAEs with the degree of esterification.

제조된 PAE-3와 PAE-10의 결과를 비교할 때 PAE-10의 에스테르화도가 현저히 증가하였음을 알 수가 있다. 뿐만 아니라 선행 실험과 같은 조건 하에서 측정된 광투과도는 Figure 9에서 보여주듯이 89~96%의 범위에 있었으며 반응시간을 18시간으로 조절한 PAE-10의 경우가 보다 우수한 광투과 특성을 보이고 있다.

미세형상화 연구. 잔막률, 에스테르화도 및 투과도 측정 실험을 통해 미세화상형성에 가장 적합한 특성을 보일 것으로 예상되는 PAE-10을 DI와 7대3의 중량비로 혼합하여 양성형 감광성 PAE 조성물 (PS-PAE-10)을 제조하였다(PAE-10의 특성 : 에스테르화도>40%, 잔막률>90%, 광투과도>96%). 예비소성한 PS-PAE 박막에 200 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외광을 조사하여 90 °C에서 5분간 노광 후 열처리하였다. 이어 현상액인 0.95%의 TMAH 수용액에 15초간 침적시켜 미세 패턴을 현상하였다. 현상된 미세패턴의 표면과 박막 두께는 α-step 500 (TENCOR) 및 전자주사현미경 사진을 이용하여 측정하였고 Figure 10에서 보여

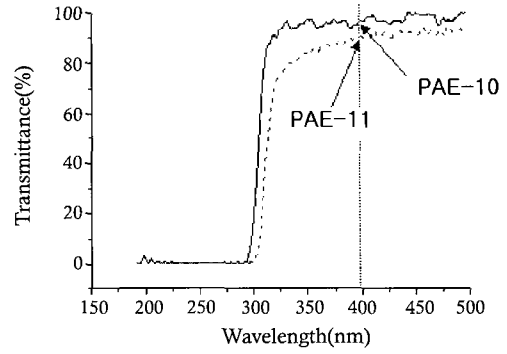
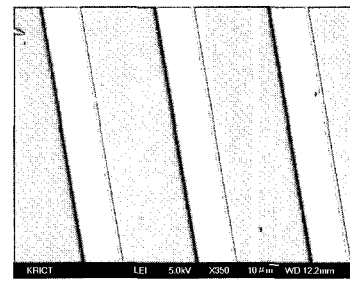
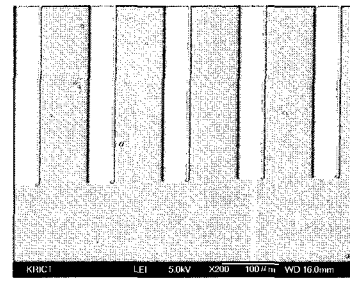


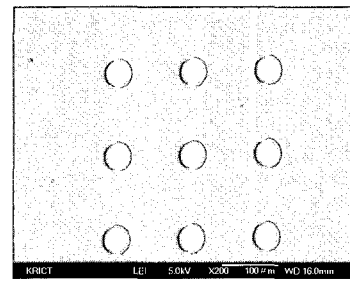
Figure 9. Transmittance of the PAE-10 and the PAE-11.



(a)



(b)



(c)

Figure 10. SEM image of patterned PS-PAE-10: (a) 50 μm, (b) 25 μm, and (c) 50 μm.

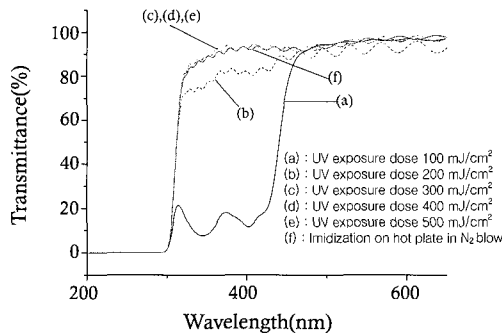
주듯이 25 μm (b)의 해상도를 갖는 미세형상을 얻었다.

Photo-bleaching 연구. PS-PAE-10의 미세화상형성 공정 후, 비노광 부위에 잔존하는 PS-PAE-10 박막의 자외광 조사에 의한 광투과도의 변화 연구를 수행하였다. Figure 11에 도시하였듯이 365~400nm 파장에서의 자외광 조사량을 증가시킴에 따라 광투과도가 크게 개선됨이 관찰되었다. 즉, 자외광을 조사하기 전 PS-PAE-10 박막의 400 nm 파장에서의 광투과도는 10% 정도로 매우 낮은 값을 나타내었으나 400 mJ/cm<sup>2</sup> 세기의 광조사에 의해 92.4%까지 크게 증가함을 보였

**Table 3. Solubility of the PS-PAE-10 Film**

Solvents <sup>a</sup>	Solubility <sup>b</sup>
MeOH	-
THF	-
DMSO	-
NMP	-
2.38% TMAH	-
PR stripper	+/-

<sup>a</sup>Abbreviation : THF : tetrahydrofuran, DMSO : dimethyl sulfoxide, DMAc : dimethylacetamide, NMP : *n*-methyl -2-pyrrolidinone, TMAH: aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide. <sup>b</sup>++, soluble ; +-, partially soluble ; -, insoluble.



**Figure 11.** Effect of the photo-bleaching on the transmittance of the PS-PAE-10 film.

으며 250 °C에서의 열처리 공정에 의해 이미드화 반응이 진행된 후에도 92.6% 정도의 매우 우수한 결과를 보였다.

**내화학성.** 액정 표시소자의 다양한 패터닝 공정에 견디기 위해서는 포토레지스트, 포토레지스트 제거제 및 각종 용제에 대한 내용제성이 요구된다. 미세화상 형성공정이 끝난 PS-PAE-10 코팅막의 각종 용제에 대한 내화학성을 평가한 결과를 Table 3에 정리하였다. 표에서 보여주듯이 제조된 양성형 감광성 PAE 박막은 DMSO, NMP 등 극성용제 및 알칼리 수용액에 매우 우수한 내화학성을 가지고 있었으며, 포토레지스트 제거제에도 비교적 안정된 특성을 보였다.

**결 론**

1,2,3,4-시클로부탄테트라카복시산이무수물(CBDA)과 4,4'-디아미노디페닐에테르(DDE)로부터 가시광선 영역에서 높은 광투과 특성을 갖는 투명 PAA를 합성하였다. PAA에 1,2-에폭시-3-페녹시프로

판을 첨가하여 PAE를 제조함으로써 PAA의 산기능기 농도를 제어하였으며, 그 결과 알칼리 현상액에 대한 내화학성의 제어가 가능하였다. 비스페놀-A와 2-나프토퀴논-2-디아지도-5-설포닐클로라이드로부터 감광성 용해억제제를 제조하였고 이를 PAE와 혼합하여 신규 양성형 투명 PS-PAE를 제조하였다. 40% 이상의 에스테르화도를 가지는 PAE가 조성물의 경우 테트라메틸암모늄히드록사이드 알칼리 수용액에 의해 25 μm의 해상도를 갖는 미세화상 형성이 가능하였다. Photo-bleaching 공정조건을 최적화하였으며 최종 이미드화 반응이 진행된 박막의 400 nm에서의 광투과도는 92.6% 정도로 개선되었고, 매우 우수한 화학적 안정성을 나타내었다.

**참 고 문 헌**

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, Technomic Publishing Company, Lancaster, Chapter 2, 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. H. Suzuki, T. Abe, K. Takaishi, M. Narita, and F. Hamada, *J. Polym. Sci.*, **38**, 108 (2000).
12. 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).
13. K. H. Chae, C. H. Cho, J. S. Park, and J. Y. Chang, *Korea Polym. J.*, **6**, 174 (1998).
14. K. H. Chae, J. S. Park, E. S. Kim, and M. J. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 243 (1997).
15. S. M. Choi, K. J. Kim, K.-Y. Choi, and M. H. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2300 (2005).