

Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 감광특성에 관한 연구

신동률 김성근 곽선엽*

부산공업대학교 인쇄공학과

* 부산전문대학 출판인쇄과

A study on the photosensitivity of poly (vinyl cinnamoyl acetate)

Dong-Yul Shin, Sung-Geun Kim, Sun-Yeop Kwak*

Dept. of Graphic Arts Engineering,

Pusan National University of Technology

* Dept. of Printing and Publishing, Pusan Junior College.

Abstract

Practically to put use high-photosensitive polymer, poly(vinyl cinnamoyl acetate), we investigated and confirmed UCHIDA's synthesis¹⁾²⁾, according to control solvent, which is the esterification of poly (vinyl alcohol) with monochloroacetic acid and can be freely controlled the successive cinnamoyl acetoxyl esterification of PVCiA, and introducing photosensitizers, studied the photosensitivity of PVCiA.

1. 序 論

감광성수지(photopolymer)는, 사진제판기술상의 포토레지스트로서 발견되었으며 그 중 가장 오래된 것은, 1813년 프랑스의 Niepce가 발견한 아스팔트이다. 그 후, 19세기 중반경에 증크롬산-젤라틴계 재료가 등장하여, 사진제판술의 급속한 발전의 원인이 되었다³⁾. 최초의 합성고분자 포토레지스트는 1959년의 Minsk의 논문에 상세하게 기술되어 있는 폴리계피산비닐이며⁴⁾⁵⁾, 사진제판뿐 아니라, 전자부품이나 반도체 집적회로를 미세광가공할 수 있게 되었다⁶⁾.

특히, 측쇄에 계피산기가 붙어 있는 감광성고분자의 합성에 대해서는 잘 알려져 있다⁴⁻¹⁰⁾. 西久保씨들⁷⁾은 polyvinylcinnamoylacetate(이하 PVCiA)를 합성하여, 그

2 한국인쇄학회지 제11권 제1호 1993.

감도측정에 의해 감광성수지의 고감도화의 가능성을 시사하고 있다. 그러나 그 합성경로가 복잡하고, ester화율의 제어등의 실용화를 고려한 경우에 문제점이 남아 있다.

北西씨들은 polyvinylalcohol을 초산중에서 monochloro초산ester화를 행하여, PVChA를 합성하였으나, 목적하는 monochloro 초산 ester화율이 현저히 낮다는 것이 판명되었으며, 内田씨들은 고감도감광수지인 PVCiA합성과정에서 합성조건을 검토한 결과, monochloro초산ester화율의 제어에 성공하고, 최종적으로 PVCiA의 계피산ester의 도입을 제어에 성공한 바 있다.

본 논문에서는 内田씨들의 합성과정을 검토하고, 감도가 가장 좋은 무용제 상태에서 PVChA를 합성하고, PVChA와 계피산칼륨을 반응하여 PVCiA를 합성하였다. 그리고, PVCiA를 methylglycol에 용해시켜, 여러가지 증감제를 첨가하여 감광액을 제조하여, 그 감광액의 감광특성에 대하여 연구하였다.

2. 理 論

상대감도 측정

가시광선이나 자외선에 대한 polymer의 반응을 準量的으로 측정하기 위해서 즉,노광실험은 다음과 같은 사진적 감도측정법(Gray Scale법)의 원리를 기초로 하였다. polymer 감광액의 감도 S는 표준조건 하에서 polymer를 녹인 용제(prior coating solvent)에 대하여 polymer를 불용화시키는 데 요구되는 노광량 E의 역으로 정의할 수 있다.

$$S = k / E \text{ ----- (1)}$$

여기서, k는 상수이다.

한편, 노광량E는 meter-candle단위로 나타내는 광원의 Illuminance I와 exposure time t(sec)의 곱이므로

$$S = k / It \text{ (meter-candle-sec)}^{-1} \text{ ----- (2)}$$

한편, 실험시 광원과 polymer감광액 사이에 neutral density light filter(ND filter)를 걸어준다. 이때 투과율이 T인 ND filter를 걸게되면 식(2)는 다음과 같이 된다.

$$S = k / ITt = (k \text{ antilog } D) / It \text{ ----- (3)}$$

식(3)에 의해 poly계피산vinyl의 감도를 측정하였을 때

$S = 2.2 \times 10^{-8}$ (meter-candle-sec)⁻¹라고 보고되어 있다.

여기서, $k = 10^{-8}$ 로 두면 poly계피산vinyl의 감도는 간단히 2.2라고 말할 수 있다. poly계피산vinyl의 감도를 S_c 라고 할 때, 상대감광액의 감도 S_x 는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} S_x &= S_c \times \text{antilog } D_x / \text{antilog } D_c \\ &= \text{antilog}(\log 2.2 + D_x - D_c) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서, D_x, D_c 는 불용화시키는 데 필요한 노광량 E에 대응하는 최대의 ND-filter의 농도이다.

본 실험에서 사용한 TPR(동경응화 : poly vinyl cinnamate계 감광액)은 증감제로 5-nitroacenaphthene을 사용하여 증감시킨 시판하는 감광액이며, 이 TPR의 감도 S_c 를 100으로 했을 때, 상대감광액의 감도 S_x 는 다음 식으로 구하였다.

$$S_x = 100 \times \text{antilog } D_x / \text{antilog } D_c \quad (5)$$

$$S_x = \text{antilog}(2 + D_x - D_c) \quad (6)$$

3. 實 驗

3.1 試 藥

polyvinylalcohol은 시판품을, monochloro초산, 초산 및 dimethyl sulfoxide는 시약특급을 그대로 사용하였다. 계피산Kalium은 계피산과 수산화Kalium을 等 mol반응시켜, 석출된 결정을 분리하여 acetone에서 2회 정제한 후, 50℃에서 감압건조한 것을 사용하였다.

3.2 PVChA의 합성

PVA와 monochloroacetic acid의 ester화에서 초산이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우로 나누어 합성하였다.

① 초산이 존재할 경우

교반장치, 분기관, 온도계를 장치한 100ml 四口flask에 monochloro초산 27.9g (0.3mol), 초산 60ml를 넣고, 70℃로 가열하여, 용해시킨 후, 교반하면서 PVA(구라레

4 한국인쇄학회지 제11권 제1호 1993.

217, 9.6g, 0.2mol)를 1시간 동안 서서히 가하였다. 계속해서 반응온도를 110℃로 올려서, 생성된 물을 반응계 밖으로 제거하면서 4시간 반응을 행하였다. 반응종료 후, 500ml 물에 주입하여 polymer를 침전시키고, 이 침전물을 acetone에 녹였다가 물에 재 침전시키는 정제를 2회 반복하였다. 그 후, 감압건조시켰다.

② 초산이 존재하지 않을 경우(무용제)

교반장치, 분기관, 온도계를 장치한 100ml 四口flask에 monochloro초산 27.9g (0.3 mol)을 넣고, 70℃로 가열하여, 용해시킨 후, 교반하면서 PVA(구라레217, 9.6g, 0.2 mol)를 1시간 동안 서서히 가하였다. 계속해서 반응온도를 110℃로 올려서, 생성된 물을 반응계 밖으로 제거하면서 4시간 반응을 행하였다. 반응종료 후, 500ml 물에 주입하여 polymer를 침전시키고, 이 침전물을 acetone에 녹였다가 물에 재침전시키는 정제를 2회 반복하였다. 그 후, 감압건조시켰다.

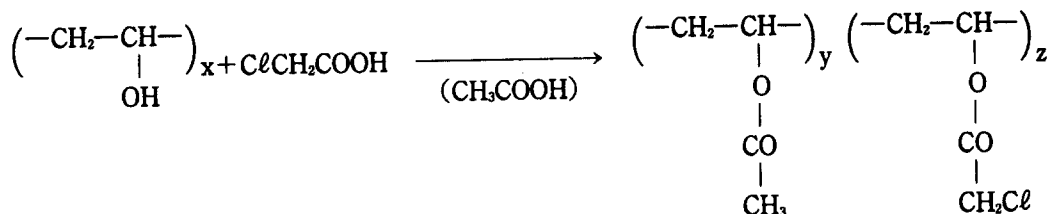


Fig.1 PVChA의 합성

3.3 PVCiA의 합성

3.2의 ①②에서 합성한 PVChA와 계피산Kalium을 ester화하여, PVCiA을 합성하였다.

교반장치, 분기관, 온도계를 장치한 四口flask에 PVChA(2.0g), 계피산Kalium, dimethyl sulfoxide 40ml를 가하고, 50℃에서 10시간 교반하면서 반응하였다. 반응종료 후, 반응용액을 200ml의 물에 주입하여, polymer을 침전시키고, acetone에 용해시켰다가 물에 재침전시키는 정제를 2회반복하고, 감압건조시켰다.

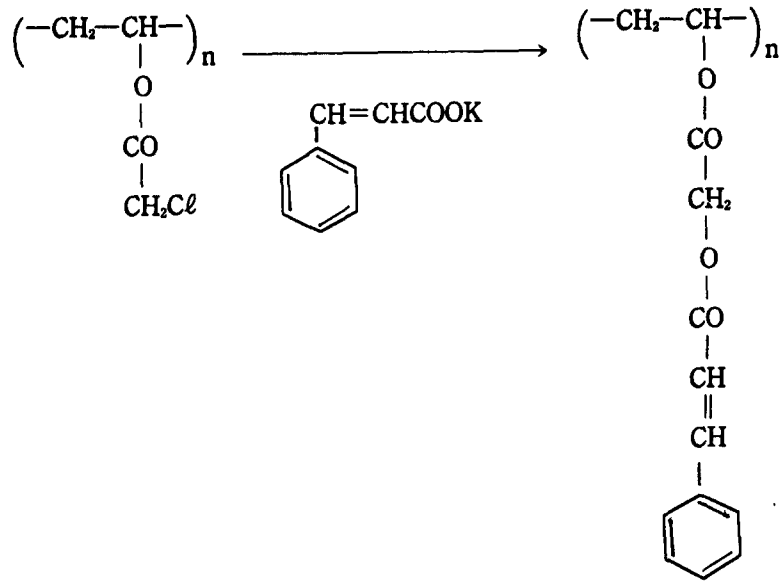


Fig.2 PVCiA의 합성

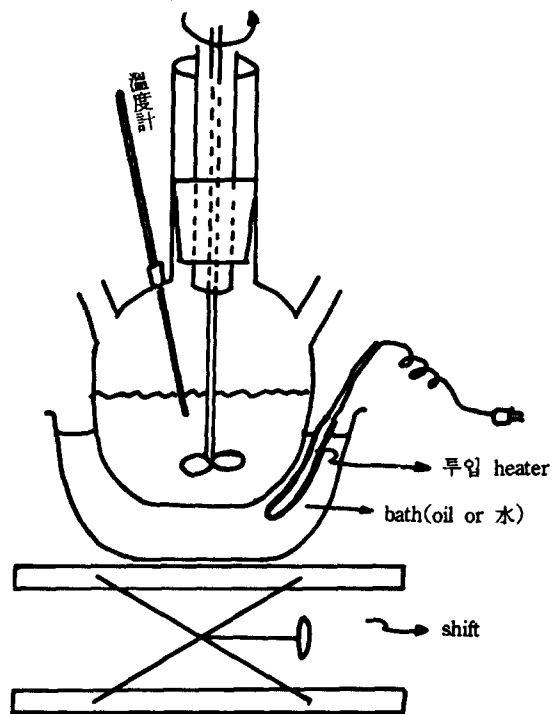


Fig.3 반응 flask

PVA와 monochloroacetic acid의 반응조건과 PVChA와 계피산칼륨의 반응조건을 Table 1, Table 2에 나타내었다.

Table 1 PVA와 monochloro 초산의 반응조건

Run	PVA (g)	monochloro 초산(g)	Solvent (ml)	Esterfication(%)		resin NO. 수율(g)
				ClCH ₂ COO	CH ₃ COO	
1	9.6	27.9	60	15.0	83.0	resin 1 16.44
2	9.6	27.9	--	94.0	3.0	resin 2 21.5

반응온도: 100°C 반응시간: 4시간

Table 2 PVCiA와 계피산칼륨의 반응조건

PVChA resin No. (g)	Solvent DMSO(ml)	Potssium cinnamate(g)	Esterfication(%) of cinnamate	Resin No. 수율(%)
Resin 1 2.0	20	0.7	14.0	Resin 3 2.25
Resin 2 2.0	20	3.6	93.5	Resin 4 3.81

반응온도: 50°C 반응시간: 10시간

3.4 ester화율의 측정

각 생성polymer를 중크로로포름중에서 테트라메틸실란을 기준물질로 하여 ¹H-NMR (일본전자 FX-200형 핵자기공명흡수장치)을 측정하고, 각 proton의 귀속을 행하고, 그들의 적분강도비에서 각 관능기의 존재율을 산출하였다.

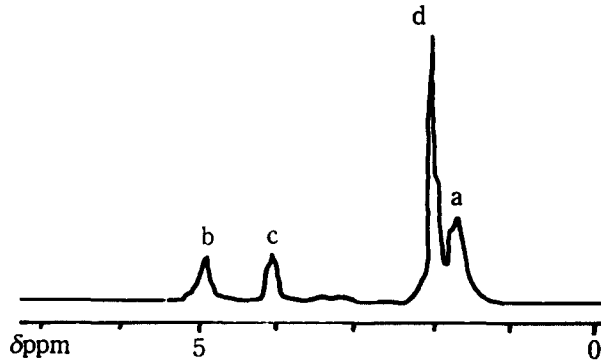
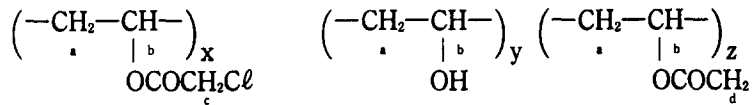


Fig.4 Resin 1의 ¹H-NMR

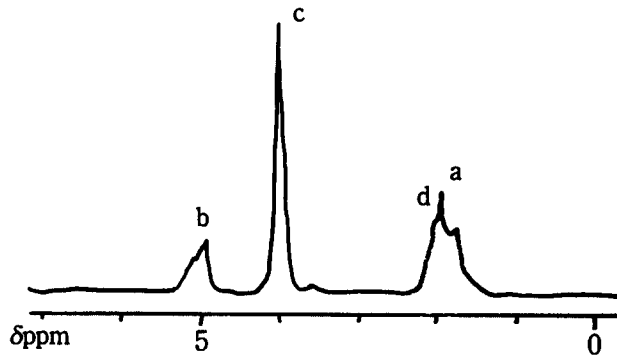


Fig.5 Resin 2의 ¹H-NMR

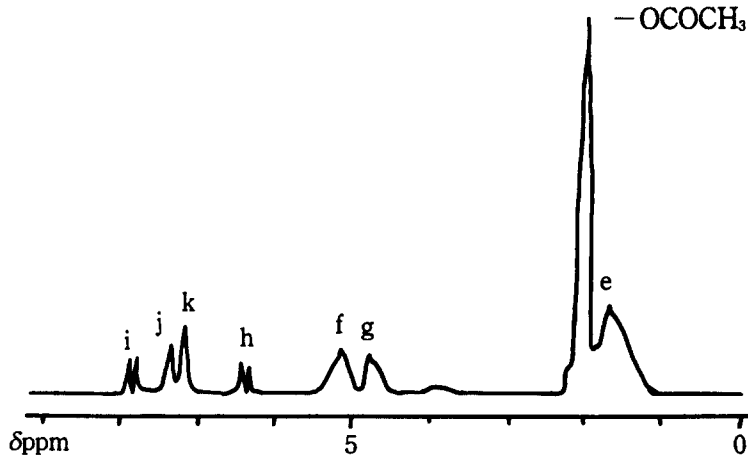
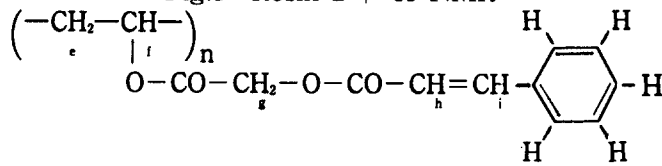


Fig.6 Resin 3의 ¹H-NMR

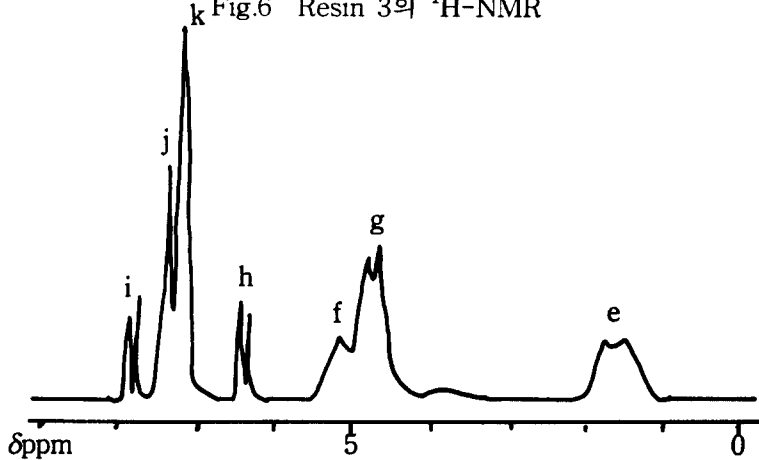
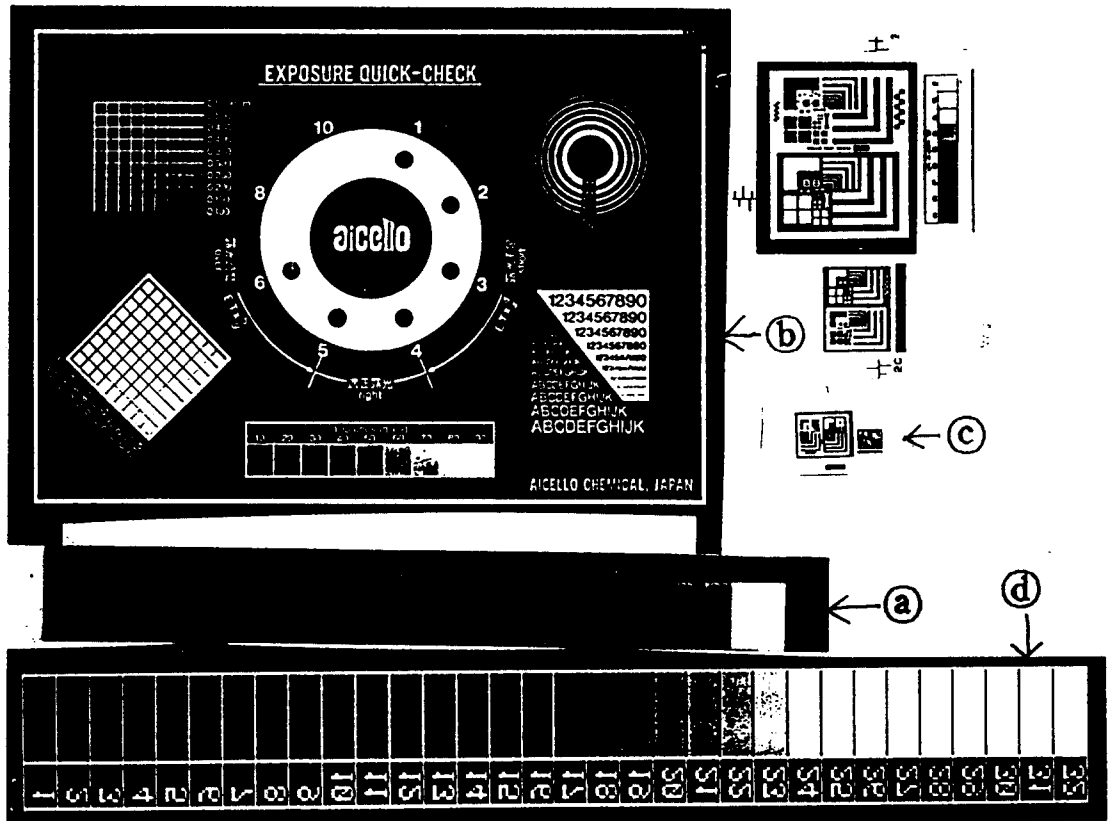


Fig.7 Resin 4의 ¹H-NMR

jk

3.5 상대감도의 측정

Gray Scale법에 의하여, 시판의 감광액(TPR,poly계피산vinyl수지 감광액)의 감도를 100으로 하고, 본 연구에서 얻어진 PVCiA의 감광액의 상대감도를 측정하였다. PVCiA (0.2g)을 methyl glycol(2,0ml)에 용해하고, 5-nitroacenaphtene등 여러가지 증감제를 가하여 감광액을 조제하였다. 기준 감광액(TPR) 및 상대감광액(PVCiA)은 자작 spin 코터를 이용하여 모랫발을 세운 알루미늄판 상에 도포하였다. 이때,감광액의 막두께가 $2.9g/m^2$ 으로 되도록 회전수를 조절하였으며, Fig.7의 Test Chart를 감광액의 도포면 위에 밀착, 노광하고, 현상액으로 현상한 후, 불감지화처리를 하고, 교정인쇄를 행하였다.



- (a) Grayscale(Color-Separation step tablet, Kodak)
- (b) EXPOSURE QUICK CHECK(Japan)
- (c) IMAGE TEST CHART(Kodak)의 1/23 축소
- (d) Dot% Scale(160 lines/inch)

Fig.7 Test Chart

광경화된 부분은 잉크를 잘 부착시키는 화선부가 되고, 현상후 용제에 용해된 부분은 알루미늄의 사목이 드러나게 되고, 여기에 아라비아고무액으로 불감지화 처리를 하면 잉크를 부착시키지 않는 비화선부가 된다.

교정인쇄 후, 화선부가 된(광경화된) 그레이스케일의 단계에 대응하는 원그레이스케일의 농도를 측정하고, 그 농도값을 식(6)에 대입하여 상대감도를 계산한다.

4. 結 果 및 考 察

4.1 polyvinylalcohol의 monochloro초산 ester化 반응

polyvinylalcohol의 monochloro초산 ester化에서 얻어진 각 polymer의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에는 $\delta 1.70 - 1.90\text{ppm}$ 에 고분자쇄의 메틸렌(a), $1.92 - 2.10$ 에 아세톡실기의 에틸(d), $3.96 - 4.12$ 에 monochloro초산ester의 크로로메틸proton(c), $4.80 - 5.18$ 에 고분자쇄의 메틴(b)가 관측된다(Fig.4 및 5). 각각의 1 proton分の 적분강도의 비교에 의해 각 관능기의 존재율을 산출하였다(Table 3). 그 결과, 무용매에서 반응을 행한 경우(Table 1, Run 2)은 사용된 polyvinylalcohol의 히드록실기가 거의 정량적으로 monochloro초산ester로 전환되고, 용매에 초산을 첨가한 경우에는 monochloro초산 ester 전환율이 현저히 낮다(15%)는 것을 확인하였다.

Table 3 PVChA의 $^1\text{H-NMR}$ 에서의 적분값의 비교

Resin No.	Relative integrat value of each signal				Esterfication(%)	
	a/2	b	c/2	d/3	ClCH_2COO	CH_3COO
Resin 1	1.00	0.98	0.15	0.89	15.0	83.0
Resin 2	1.00	1.01	0.94	0.03	94.0	3.0

4.2 PVChA와 계피산칼륨의 반응

포리비닐알콜의 monochloro초산 ester化에서 얻어진 monochloro초산 ester化率이 다른 여러종류의 PVChA를 西久保들의 방법에 따라, dimethyl sulfoxide를 용매로 이용하고, 계피산칼륨의 반응을 행하였다. 각 반응에서 얻어진 폴리마의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에는 $\delta 1.60 - 1.90\text{ppm}$ 에 고분자쇄의 메틸(e), $4.64 - 4.76$ 에 메틸렌(g), $4.80 - 5.16$ 에 고분자쇄의 메틴(f), 6.47 과 7.73 에 $J = 16\text{Hz}$ 의 Tablet로 계피산 ester의 트랜스 올레핀(h) 및 (i), $7.26 - 7.40$ 에 3개의 방향족 proton(k), $7.44 - 7.56$ 에 α 位の 2개의 방향족

proton 및 1쌍의 트랜스 올레핀이 관측되는 것에 의해 PVChA의 monochloro초산 ester가 cinnamoyl acetate기에 전환되어 있다는 것을 확인하였다. 또 cinnamoyl acetoxyl基의 도입율은 PVChA의 경우와 같이 산출되었다. 그 결과 Table 3 및 4에 나타낸 바와 같이 PVChA의 Chloromethyl基는 정량적으로 cinnamoyl acetoxyl基로 변화된 것을 확인하였다.

Table 4 PVCiA의 ¹H-NMR에서의 적분값의 비교

Resin No.	Relative integration value of each signal							Esterfication(%) of cinnamoyl acetate
	e/2	f	g/2	h	i	j/2	k/3	
Resin 3	1.00	1.03	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	14.0
Resin 4	1.00	1.04	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	93.5

4.3 相對感度

기준 감광액으로 사용한 TPR(동경용화; poly vinyl cinnamate계 감광액)은 5-nitro-acenaphtene(5.0wt%)가 첨가되어 있으며, 무용제 하에서 합성한 PVCiA의 감광액에 5-nitroacenaphtene(5.0wt%)을 가했을 때, 상대감도는 200이었다. 그 외, 증감제에 따른 상대감도는 table.5에 정리하였다.

Table.5 증감제에 따른 PVCiA의 상대감도

감 광 액	최대농도	상대감도
TPR + 5-nitroacenaphtene(5wt%)	0.30	100
PVCiA + 5-nitroacenaphtene(5wt%) ^{a)}	0.60	200
PVCiA + 2-nitrofluore ^{b)}	0.75	282
PVCiA + antraquinone ^{c)}	0.45	141
PVCiA + benzophenone ^{d)}	0.50	158
PVCiA + benzyl dimethyl ketar ^{e)}	0.40	126

a) $S_x = \text{antilog}(2 + 0.60 - 0.30) = 200$

b) $S_x = \text{antilog}(2 + 0.75 - 0.30) = 285$

c) $S_x = \text{antilog}(2 + 0.45 - 0.30) = 141$

d) $S_x = \text{antilog}(2 + 0.50 - 0.30) = 158$

e) $S_x = \text{antilog}(2 + 0.40 - 0.30) = 126$

상대감도는 식(6)에 의해 계산하였다.

$$S_x = \text{antilog} (2 + D_x - D_c)$$

여기서, D_x : 조제한 감광성수지를 불용화시키는 데 필요한 노광량 E에 대응하는 최대 ND Filter의 농도.

D_c : 기준감광액인 TPR를 불용화시키는 데 필요한 노광량 E에 대응하는 최대 ND Filter의 농도.

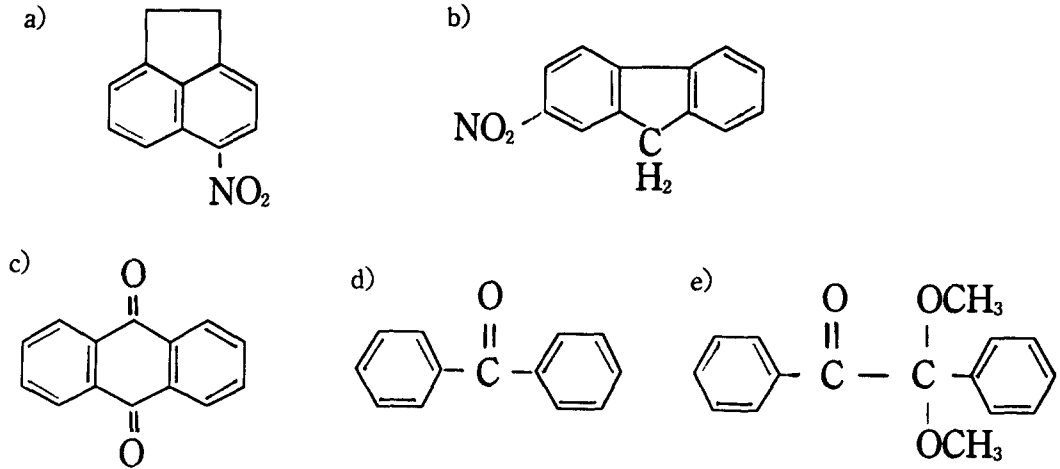


Fig.8. 증감제의 구조

4.4 考 察 및 結 果

용매 존재하에서 반응한 PVCiA감광액의 감도가 현저히 낮은 것은 PVChA의 monochloro초산ester화율이 15%로 낮고, 이에 따른 PVCiA의 계피산 Kalium ester화율이 14%로 낮기 때문이라고 생각되며, TPR에 비하여 무용제하에서 반응시킨 PVCiA감광액의 감도는 2.0배로 우수하였다. 이것은 무용제하에서 반응시킨 PVCiA는 측쇄에 붙은 감광기(-OCOCH₂-OCOCH=CH-)가 TPR의 감광기(-OCOCH=CH-)보다 길므로, 광이량화가 용이하기 때문이라고 생각된다.

증감제에 따른 감도의 변화를 확인할 수 있었다(Table.4).

증감제는 미세한 색소이므로, 잘 분산되지 않아서 회전도포시, 불균일한 막이 형성되는 문제가 있었으나, 분산제(HP-β-CD)를 사용하여 균일한 박막을 얻었고, 감도도 약간 증가하였다.

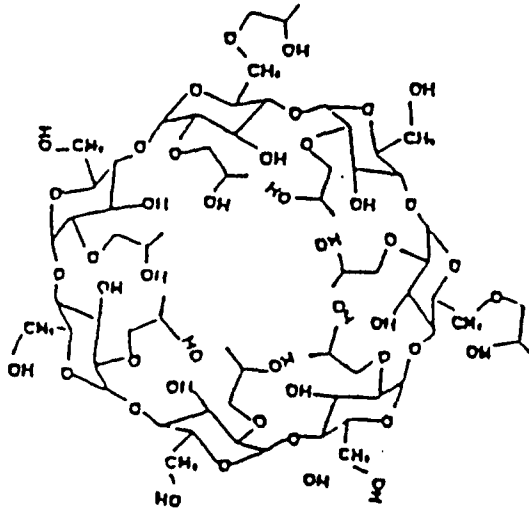


Fig.9 HP-β-CD의 구조

5. 結 論

- * cinnamoyl acetoxyyl基의 도입율이 큰 무용제 상태에서 합성한 PVCiA(ester화율 94%)가 초산의 존재하에서 합성한 PVCiA(ester화율 14%) 감도가 3배 정도 높다는 것을 확인하였다.
- * 同一한 증감제(5-nitroacenaphtene)을 사용한 경우, 고분자쇄와 感光基 사이의 거리가 긴 PVCiA감광액의 감도가 고분자쇄와 감광기사이의 거리가 짧은 TPR보다 2.0배정도 높다는 것을 확인하였다.즉, TPR에 대해 무용제 PVCiA감광액의 감도는 2.0배로 우수하였다.
- * 그외, 여러가지 증감제(2-nitrofluore, anthraquinone, benzophenone, benzyl dimethyl ketar)에 대한 감도 변화를 확인하였다.
- * 증감제는 미세한 색소이므로, 분산에 문제가 있었으나, 분산제(HP-β-CD)를 사용하여 해소하였다.

參 考 文 獻

- 1) 內田年昭,澤田昌三:日本印刷學會誌:Vol.26,No.2,pp73(1989)
- 2) 內田年昭,澤田昌三:日本印刷學會誌:Vol.26,No.4,pp163(1989)
- 3) 德丸克己,大河原信:增感劑,講談社scientific,p153, (1991)
- 4) L.M.Minsk,J.G.Smith,J.F.Wright:J.Appl.Polm.Sci.,Vol.2,pp303,(1959)
- 5) L.M.Minsk,J.G.Smith,J.F.Wright:J.Appl.Polm.Sci.,Vol.2,pp308,(1959)
- 6) A.Reiser,P.L.Egerton:Photogr.Sci.Eng.,Vol.23,pp144(1979)
- 7) S.Oikawa,M.Tsuda,N.Ueno,K.Sugita:Chem.Phys.Lett.,Vol.74,pp379,(1980)
- 8) 山岡亞夫:日本寫眞學會誌:Vol.54,No.6,(1991)
- 9) 西久保,他:高分子化學,Vol.29,pp295,(1972)
- 10) 帝人(株):特開昭49-48401