

# o-Diazonaphthoquinone계 감광성수지의 합성과 특성

권 태 선 · 황 석 환\* · 김 성 훈\*

(주)유니테크 기술연구소

\* 경북대학교 공과대학 염색공학과

## Syntheses and Characteristics of o-Diazonaphthoquinone Photopolymer

Tae-Sun Gwon · Seok-Hwan Hwang\* · Sung-Hoon Kim\*

Uni-tek Technical Institute

\* Dept. of Dying and Finishing College of Engineering

Kyungpook National University

### Abstract

Recently, the photopolymer made of novolak resin as the base resin and the naphtho-quinonediazide(NQD) as the photoreactive compound is used for the presensitized plate(PS plate). The reaction mechanism of the NQD-novolak resin on light exposure is considered. Upon exposure it undergoes a Wolff rearrangement, via ketene intermediate which react with water to form an 3-indene carboxylic acid. It was also found that NQD type resin in this experiment shows a high relative sensitivity compared with imported sample from Japan.

### 1. 서 론

광조사에 의한 화학반응으로 인하여 물성이 변하는 감광성수지(photopolymer)는 사진 제판

용 인쇄재료로서 많이 사용되고 있다.<sup>1)2)</sup> 초기에는 젤라틴과 중크롬산염의 혼합물이 사용되었으며, 그 후 수많은 합성 고분자 화합물이 개발되었다.

감광성수지로서 요구되어지는 일반적인 성질은 고감도, 고해상력, 기판에 대한 양호한 밀착성, 핀 홀이 생기지 않아야 하며 경시 변화가 없어야 한다. 또한 제조, 응용과정이 간단하여야 하며 소자 특성에 악영향을 미치는 불순물이 함유되지 않아야 함은 물론 저렴한 가격 등을 들 수 있다. 지금까지 각종 여러 감광성수지가 개발되어 있으나 상기의 조건을 모두 만족시키는 재료는 그다지 많지 않다. 감광성 수지는 posi형태와 nega형태로 분류할수가 있으며 광조사된 부분이 가교 또는 중합반응이 일어나 현상시 현상액에 용해되지 않는 형태를 nega형이라 하고 이와는 역으로 광조사된 부분이 분해되어 현상액에 용해되는 형태의 것을 posi형 감광성수지라 한다. Posi형 PS(Pre-Sensitized)판의 감광재료로 사용되는 posi형 감광성수지인 o-naphthoquinone diazide(NQD)-novolak수지는 posi형의 대표적인 감광재료이다.<sup>3)4)</sup> PS판은 감광성수지층과 지지체인 알루미늄판으로 구성되어 있다. NQD계 감광성수지는 광이 조사된 부분만이 선택적으로 알칼리 수용액에 용해되는 성질을 이용하여 posi형 화상을 얻을수 있다. 1944년 O.Süs는 "Quinone diazide 색소 형성에 관한 연구"를 발표하였으며 이것이 posi형 PS판 개발의 시초가 되었다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 PS판용 감광제로 사용되는 NQD-novolak감광성수지를 합성하여 감광액을 제조하여 상대감도 및 그 특성을 비교, 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Novolak수지는 (일본)Sekisui, (한국)강남화성의 것을 사용하였다. 용접측정은 Electro-thermal IA 9100으로, UV/Vis흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 spectrophotometer로, 적외선 스펙트럼은 Nicolet Magna-IR 500을 사용했다. PS판의 지지체인 알루미늄판은 (주)조일 알루미늄 Alcoa AA-1050P-H18을 전해에칭, 양극산화시켜 사용했다.

## 2.2. NQD-novolak감광성수지의 합성

### 2.2.1. NQD-5-Sulfonyl chloride(1)의 합성

NQD-sulfonic acid sodium염 80g(0.294mol)을 98% chlorosulfuric acid 800g(6.87mol)에 소량씩 첨가한후 55-60℃에서 12시간 반응시킨다. 반응이 종료된후 빙수중에 서서히 적하시킨다. 이때 심한 발열에 주의해야 한다. 수세, 여과후 여액이 중성이 될때까지 다시 수세하여 40-50℃에서 감압하여 건조시키면 50.46g(0.176mol)의 목적물이 얻어진다.

### 2.2.2. Novolak수지의 합성

Phenol 20g과 36% formaline 20g을 혼합한 액에 0.5N HCl 5cc를 첨가한후 90-95℃로 가열한후 2시간 반응시킨다. 반응종료시에는 유백색으로 변하며 이를 물300ml에 배출시켜 하층의 유상물질을 분리해낸다.

o-cresol, m-cresol, p-cresol의 경우에도 상기와 같은 반응조건에서 반응시킨다.

### 2.2.3. NQD-5-sulfonyl chloride와 novolak수지의 에스테르화 반응(NQD-novolak ester)

Dioxane 1150g에 NQD-5-sulfonyl chloride 138g(0.514mol)과 phenol형 novolak수지 56.24g을 용해시킨후 40℃를 유지하면서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%수용액 512g을 첨가하여 2시간 반응시킨다. 반응 종료후 7-8배의 물에 배출시키면 분말상이 얻어지며 수세, 여과하여 연노랑색의 136g의 에스테르화합물이 얻어진다.

### 2.2.4. PS판 제작 및 감도 측정

합성한 NQD계 감광성수지를 이용하여 다음과 같은 비율로 감광액을 제조하였으며 검판을 쉽게 하기위하여 청색 색소인 Oil Blue 613을 사용하였다.

—	Novolak 수지 26.8%
—	NQD-novolak ester 7.0%
—	NQD-SO <sub>2</sub> Cl 1.3%
—	Oil Blue 613 0.9%
—	Methyl Cellosolve 64%

상기 조성에 의해 조제된 감광액을 표면처리된 알루미늄판에 spin coater로 도포 건조하였다. 이때 어느것이나 막두께가 일정하도록 회전수를 고정시켰다. 건조된 감광막에 Kodak

photographic step tablet T-14를 밀착 노광시켰다. 현상후 불용화된 최대의 step을 구하고 각각의 step에 해당하는 T-14의 농도( $D_{max}$ )를 상대감도의 계산식에 대입해 상대감도를 구하였다.<sup>6)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. NQD계 감광성수지의 화상 형성 과정

NQD계 감광성수지는 광분해 물질인 naphthoquinone diazide sulfon산과 phenol성 -OH기를 가지는 고분자 또는 단량체를 반응시킨 것이며 여기에 알카리 가용성인 Novolak수지를 첨가하여 사용한다. 에스테르를 형성하는 phenol성 -OH기를 가지는 고분자로는 novolak수지, 단량체로는 2,3,4-trihydroxy benzophenone<sup>7)</sup> 등이 알려져있다. 아민류로서는 rosine amine이외에도 각종 아민류가 알려져있다. Ester화 반응은 탄산알카리 존재하에서 NQD-5-SO<sub>2</sub>Cl과 상기 물질들과의 반응으로 얻을수있다.(Fig. 1)

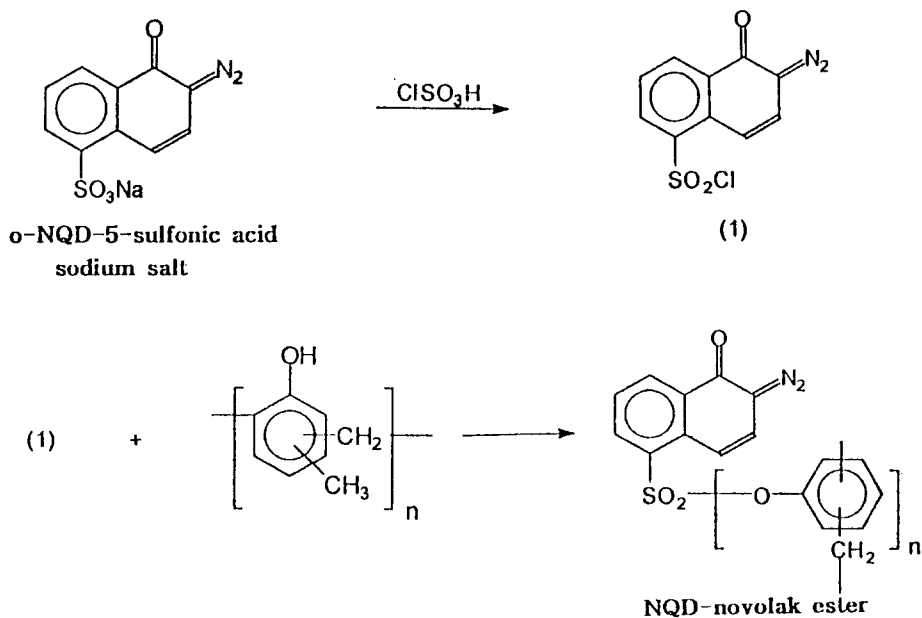


Fig. 1 Synthesis of NQD-novolak ester

Posi형 NQD계 감광성수지의 현상액으로서는 가성소다, 인산나트륨등을 사용한 무기알칼리 수용액이 주로 사용된다. Posi형 감광성수지의 현상액은 알칼리수용액이므로 공기중의 탄산가스를 흡수하여 현상능력이 저하되기 때문에 사용후 밀봉하여 보관하여야 한다. o-NQD에 광을 조사하면 Wolff전위반응에 의해 ketene이 형성되며<sup>(8)(9)</sup> 물과 반응하여 3-indene carbon산이 생성된다. 즉, 광조사부에 3-indene carbon산이 생성되어 용해금지효과가 없어질뿐만 아니라 알칼리 가용성을 증대시켜 posi형 감광성수지로 작용을 하게된다. 또한 광조사되지 않은 부분은 알칼리현상액내에서 novolak수지와 아조 커플링반응이 일어나 현상시 용해되지 않는다.(Fig. 2) NQD와 novolak수지의 상호작용에 있어서는 novolak수지의 -OH기와 NQD가 감광막중에서 수소결합을 형성하고 있으며 정전기적으로 작용하여 견고히 지지체에 결합되어 있다고 생각된다.(Fig. 3)<sup>10)</sup>

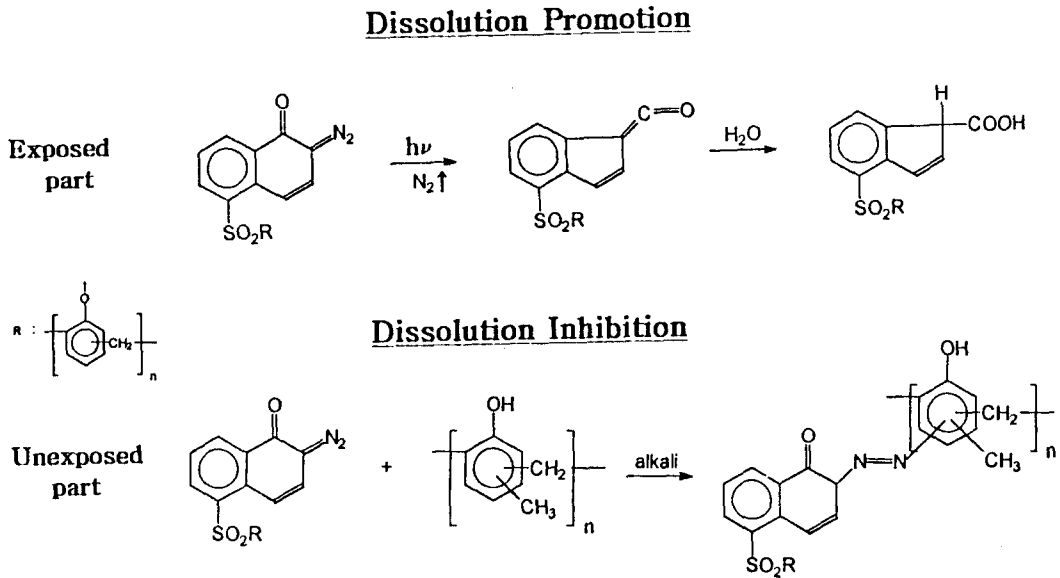


Fig. 2. Image formation process in the Novolak-naphthoquinonediazide systems

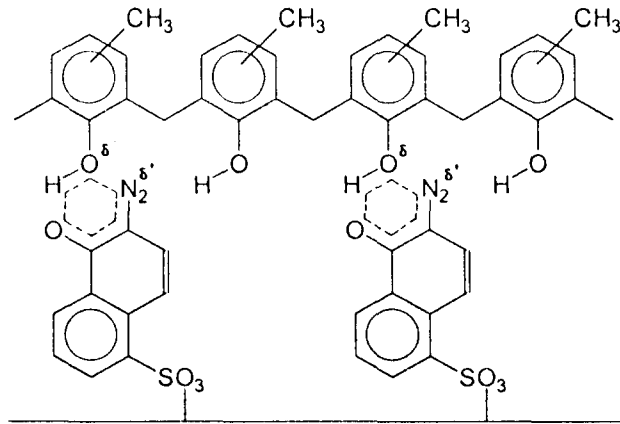


Fig. 3. Interaction of Novolak resin and Novolak-ester

노광후 3-indene carbon산의 존재를 확인하기 위하여 NQD-novolak ester 광조사전후의 IR 스펙트럼을 측정, 비교했다.(Fig.4)

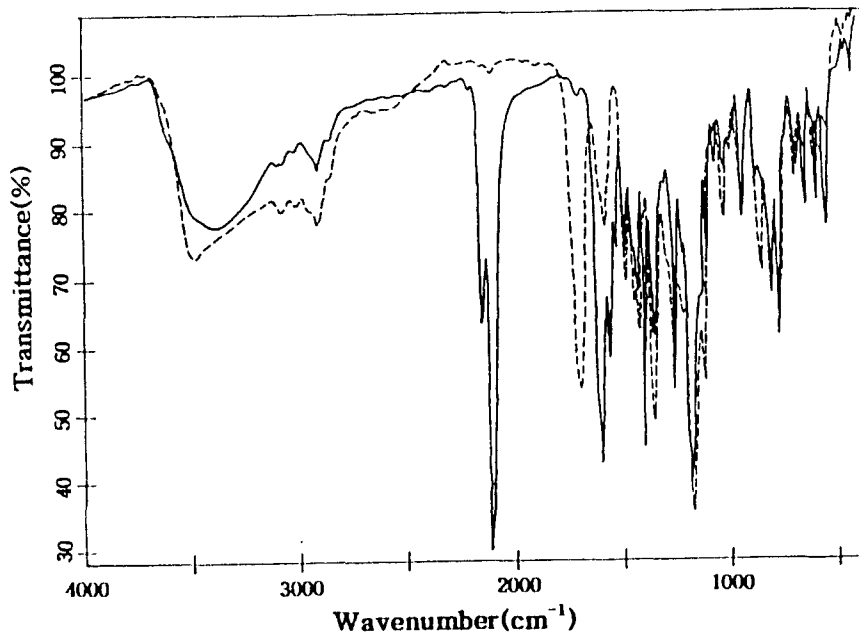


Fig. 4 The IR spectrum of a NQD-novolak ester  
before UV exposure(——)  
after UV exposure(-----)

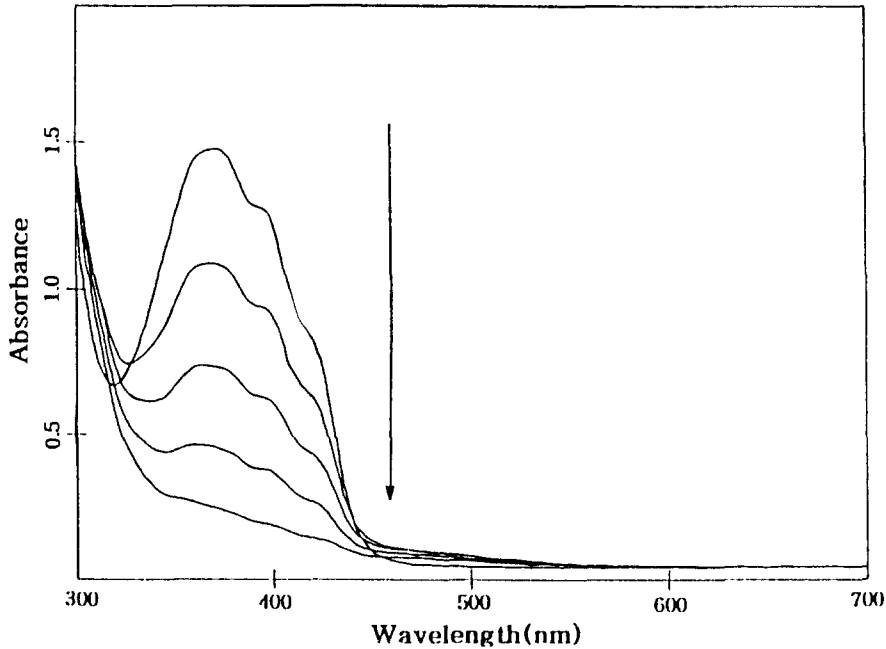


Fig. 5 The UV exposure of a NQD-novolac ester .

The spectrum was recorded at 1 min intervals.

광조사전에는  $2150\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{N}_2$ 기의 peak가 나타났으나 광조사후에는  $2150\text{cm}^{-1}$ 의 peak는 소멸되고  $1710\text{cm}^{-1}$ 에 carboxy기의  $\text{C}=\text{O}$ 기에 의한 peak가 생성되는것으로부터 3-indene carbon산이 생성되는것을 확인할수있다. 또한, 광조사에 의한 NQD의 분해를 확인하기 위하여 유리기판위에 NQD- $\text{SO}_2\text{Cl}$ 의 막을 올린후 1분간격으로 노광한후의 UV/Vis 스펙트럼의 변화를 살펴보았다. NQD- $\text{SO}_2\text{Cl}$ 의  $\lambda_{\text{max}}$ 가  $370\text{nm}$ 부근에 나타났으며 이 흡수대는 광조사함에 따라 소멸함을 알수있었다.(Fig.5)

이상의 IR, UV/vis스펙트럼의 변화로부터 NQD는 광조사에 의해 3-indene carbon산으로 분해됨을 알수있었다. 실제 PS판에 NQD계 감광성수지의 감광층을 도포하여 광조사 전후의 화상형성을 확인하기위하여 청색의 색소를 첨가한다. 즉, NQD는  $400\text{nm}$ 부근에 흡수대를 가지며 연노랑 색상을 나타내지만  $600\text{nm}$ 부근에 최대 흡수파장을 가지는 색소를 첨가하게 되면 색소의 총색광의 혼합에 의해 감광액을 도포한 단계에서는 녹색의 색상을 나타낸다. 광조사에 의해 NQD가 점차 분해되면 노란색상이 사라지고 상대적으로 청색의 색상만이 남게되어 광조사된 부분과 조사되지않은 부분의 색상차로써 화상형성 패턴을 알수있다.

### 3.2. 상대 감도 측정

감광성수지에 광을 조사하게 되면 조사된 광량에 따라 감광성수지에 변화가 일어난다. 투과율이 다른 step tablet를 감광성수지층에 밀착시켜 광을 조사하면 step tablet의 어떤 단수만큼의 노출량이 구해져 상대감도를 구할수 있다. step tablet에는 순차적으로 일정한 농도(D)가 정해져있다.

$$E_0 = I_0 \cdot t$$

$$\vdots$$

$$E_n = I_n \cdot t$$

$I_0$  : 조사광 강도                       $t$  : 노출시간                       $E_0$  : D=0일때 노출량  
 $I_n$  : n단계에서의 step의 투과광 강도                       $E_n$  : 그때의 노출량

따라서,

$$D_n = \log I_0/I_n = \log E_0/E_n$$

$$\log E_n = \log E_0 - D_n$$

즉, n단계의 노출량의 대수는  $\log E_0$ 에서 n단계의 농도를 감한량으로 나타낼수있다. 만약, step tablet의 농도가 0.05이고 step의 농도차가 0.15인것을 이용한다면 다음식이 성립된다.

$$D_n = 0.05 + 0.15(n-1)$$

$$\log E_n = \log E_0 + 0.1 - 0.15n$$

또한, 감도(s)는 다음식으로 나타낼수있다.

$$S = \frac{\text{변화(반응)량 (R)}}{\text{노광량 (E)}}$$

R : 광조사에 따른 반응량

step tablet을 통해 노광시키면 n단계의 노광량은



$$E_n = I_m \cdot t = I_0 \cdot t / 10^{D_n} \text{이므로}$$

$$S = 10^{D_n} \cdot R / I_0 \cdot t$$

광원과 노광시간을 일정하게 했을때 기준시료의 감도를  $S_0$ , 대조시료의 감도를  $S_1$ 으로 하고 기준시료의 j단계와 대조시료의 k단계의 반응이 완전히 같다면 다음식으로 나타낼수있다.

$$S_1/S_0 = 10^{D_k}/10^{D_j} = 10^{(D_k - D_j)}$$

즉, 상대감도는 다음과 같다.

$$S_1 = S_0 \cdot 10^{(D_k - D_j)}$$

몇가지 다른 종류의 novolak수지를 사용하여 감광액을 제조하였으며 이를 표면처리된 알루미늄판에 스핀코팅한후 현상시켜 상대감도를 측정했다. 상대감도 측정결과를 Table 1.에 나타냈으며 일본제품의 감도를 100으로 했을때 본실험에서 제조한 감광액은 모두 높은 감도를 나타냈다. 여기에서 Step number란 광분해가 더이상 일어나지 않는 단수를 의미한다.

Table 1. Comparision of relative sensitivity

Exp. No.	Photoresist	Type of novolak-ester	Step number ( $D_{max}$ )	Relative sensitivity
1	Jpn		6	100
2	PR1	PSF-2807	9	281.8
3	PR2	PSF-2803	8	199.5
4	PR3	phenol(강남화성)	9	281.8
5	PR4	Xylene변성수지	8	199.5
6	PR5	합성 p-cresol	7	141.3
7	PR6	합성 m-cresol	8	199.5
8	PR7	합성 o-cresol	8	199.5
9	PR8	합성 phenol	9	281.8

NQD감광성수지에 포함되는 NQD-novolak ester의 첨가량에 따른 감도변화를 측정하기 위

하여 NQD-novolak ester의 첨가량을 달리하여 감광액을 제조한 후 상대감도를 측정하였다 (Table 2). 감광액중 NQD부분이 감광제로 작용하므로 NQD-novolak ester의 첨가량이 증가하면 상대감도가 감소하는 결과를 나타냈다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명될수 있다. 노광량을 일정하게 했을때에는 과량첨가된 NQD-novolak ester는 감광되지 않은채 감광층에 남게되고 잔막울은 증가를 나타내므로 상대감도가 감소한다고 생각된다.

Table 2. Relative sensitivity for five different formulation in Photoresist 1

Exp. No.	Ratio of novolak-ester/novolak	Step number ( $D_{max}$ )	Relative sensitivity
1	0.211	11	199.5
2	0.255	10	141.3
3	0.303	9	100
4	0.354	8	70.8
5	0.395	8	70.8

#### 4. 결 론

PS판 감광제로 사용되는 NQD계 감광성수지를 제조하여 감광 mechanism을 조사하였다. 광 조사 전·후의 IR, UV-vis스펙트럼의 변화로부터 NQD는 광조사에 의해 3-indene carbon산으로 분해됨을 알수있었다. 또한 수입제품과의 감광성 특성을 비교검토한 결과 본 실험에서 제조한 감광액은 모두 수입제품에 비해 상대감도가 뛰어난을 알 수 있었다. 또한 감광액중의 NQD-novolak ester양의 변화에 따른 상대감도의 측정결과 NQD-novolak ester의 양이 증가함에 따라 상대감도가 저하됨을 알수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Kodak, USA PAT 3, 096, 311.
2. J.A.Allen, J.Appl.Chem., 12, 406(1962).
3. Vladimir V.Ershov, Gregory A.Nikiforov and Cornelis R.H.I, de Jonge, "Quinone Diazides" Elsevier, 282(1981).
4. M.S.Dinaburg, "Photosensitive diazo compounds" Focal Press, 31(1964).
5. 緒方直栽, "機能材料", 7, 12, 43-46.
6. 山岡亞夫, 永松元太郎, "フォトポリマーテクノロジー" 日刊工業新聞社, 246(1988).
7. 特공소 38-18015.
8. L. Wolff. Ann, 394, 25(1912).
9. F. Arndt, B. Eistert. Ber, 68, 200(1994).
10. 日本印刷學會誌 第31卷 第二號, 102(1994).