

## PVA-SbQ 수용성 감광성 고분자의 구조와 감도관계 및 칼라 수상관 스크린 공정에의 응용

박 이 순 · 한 윤 수 · 김 봉 철\*

경북대학교 고분자공학과, \*오리온전기(주) 종합연구소  
(1996년 2월 15일 접수, 1996년 3월 5일 채택)

### Structure-Property Relationship of PVA-SbQ Water Soluble Photosensitive Polymer and its Application to Screening Process of Color Monitor

Lee Soon Park, Yoon Soo Han, and Bong Chul Kim\*

Dept. of Polymer Science, Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

\*Research and Development Center, Orion Electric Co., LTD, Gumi 730-030, Korea

(Received February 15, 1996, Accepted March 5, 1996)

**요 약 :** 광 이량화 특성을 나타내는 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl)ethenyl] pridium methosulfate(SbQ-A염)를 dimethyl sulfate, terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal) 및 4-picoline을 이용하여 합성하였다. 합성된 SbQ-A염을 PVA와 반응시켜 동일(MW=77,000-79,000g/mol) 분자량을 가진 PVA내 SbQ의 함량이 다른 PVA-SbQ-H 시료 및 SbQ의 함량은 약 1.3mol%로 같으나 PVA의 분자량이 다른 PVA-SbQ-L들을 합성하였다. Gray scale(GS)법을 이용하여 측정된 PVA-SbQ 수용성 감광성 고분자의 상대감도는 PVA내 SbQ의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, PVA의 분자량이 낮아질수록 감소하였다. PVA-SbQ-H의 경우 SbQ 함량이 2.63mol%인 시료는 PVA에 ammonium dichromate가 혼합된 기준시료보다 90배 증가된 감도를 나타내었다. PVA-SbQ를 사용하여 형광체 슬러리를 제조하고 사진식각 공정을 거쳐 형광체의 미세패턴을 형성하였다. 형광체 슬러리 제조시 양이온 계면활성제인 cetyltrimethyl ammonium chloride를 첨가제로 사용하면 형광체의 해상도가 증가됨을 알았다.

**Abstract:** Photosensitive compound, 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl)ethenyl] pridium methosulfate(SbQ-A salt), was synthesized from dimethyl sulfate, terephthalaldehyde mono-(diethylacetal) and 4-picoline. SbQ-A salts were reacted with poly(vinyl alcohol)s, (PVA) in aqueous solution with phosphoric acid as catalyst to give photosensitive PVA-SbQ with different SbQ content and molecular weight. Relative photosensitivity of PVA-SbQ was determined by gray scale(GS) method. The relative sensitivity of PVA-SbQ increased with increasing amount of bound SbQ in the case of high molecular weight(MW=77,000-79,000g/mol) as substrate and decreased with decreasing molecular weight of PVA with about constant(1.3mol%) amount of bound SbQ. The most sensitive polymer was obtained when SbQ group content in PVA-SbQ reached about 2.63mol% in the case of high molecular weight(77,000-79,000g/mol) PVA. This sample showed 90 times greater sensitivity than dichromated PVA as reference photosensitive system. PVA-SbQ photosensitive polymer synthesized was applied to the photolithographic screening process of phosphor on the panel of cathode ray tube(CRT). Phosphor slurry was made with PVA-SbQ, phosphor, a small amount of surfactant and other additives using water as medium. The slurry was coated onto panel, dried by heater, exposed to UV light and then

developed by distilled water. When a small amount of cationic surfactant such as cetyltrimethylammonium chloride was used in the slurry formulation, the sharpness of phosphor pattern was equal to or better than that of dichromated PVA photosensitive polymer system used currently.

## 1. 서 론

인쇄용 제판, LCD용 칼라필터의 제조, 반도체 공정 등에 감광성 고분자가 효과적으로 사용되고 있다 [1-4]. 감광성 고분자는 응용 분야에 따라 크게 유성 및 수용성으로 나누어 볼 수 있으며 수용성 감광성 고분자는 poly(vinyl alcohol)을 개질한 PVA-dichromate, PVA-diazo 등 PVA계가 많이 사용되고 있다. 1980년대 초 K. Ichimura 등은 PVA에 stilbazolium 기를 도입한 PVA-SbQ라는 새로운 수용성 감광성 고분자의 합성 및 감광 특성에 대하여 보고한 바 있다 [5-9]. 이러한 PVA-SbQ는 negative photoresist로서 기존의 PVA계 수용성 감광성 수지보다 감광 특성이 우수하며 스크린 인쇄판의 제조 [10], 칼라 수상관의 제조 [11], 효소의 고정화 [12] 등 응용이 보고되었다.

칼라 수상관의 제조에 있어서 패널유리면에 적색, 녹색, 청색의 무기물 형광체를 미세패턴으로 형성하는 사진식각(photolithography) 과정을 스크린공정이라고 부르며 이때 감광성 수지로는 PVA와 ammonium dichromate 수용액의 혼합물(PVA-ADC)이 사용된다. PVA-ADC 수용액을 형광체 분말과 혼합하여 슬러리상으로 만들고 이것을 패널 유리면에 회전도포, 건조한 후 UV광에 노출시키면 PVA-ADC가 가교화되어 수용액에 현상될 때 남게 되므로 적색, 녹색, 청색 형광체의 미세패턴이 얻어진다. 즉 PVA-ADC는 감광성고분자 및 형광체 입자에 대한 binder 역할을 한다. 이러한 PVA-ADC 감광액은 저가이고 작업성이 좋으나 ammonium dichromate로부터 나오는 중금속 이온에 의한 수질의 오염뿐 아니라 감광특성이 온도나 습도에 민감하며, 장기 보존에도 문제가 있다고 알려져 있다. 따라서 칼라 수상관 제조에 있어서 PVA-ADC를 대체하려는 시도가 이루어지고 있으며 PVA-SbQ 수용성 감광성 고분자가 가능성이 큰 것으로 알려져 있다 [13].

본 연구실에서는 새로운 구조의 stilbazolium염(SbQ-A염) 및 이를 이용한 PVA-SbQ의 합성법 [14, 15]에 대하여 발표한 바 있다. 이 연구에서는

이러한 합성법을 기초로하여 분자량이 서로 다른 PVA를 이용하여 PVA-SbQ를 합성하였으며 또 PVA내 SbQ의 함량을 달리하였을 때 이에 따른 상대감도의 변화를 Gray scale(GS)법으로 조사하였다. 또한 PVA-SbQ를 감광성 수지로 사용하여 형광체 슬러리를 제조하고 사진식각 공정을 거쳐 칼라수상관(Braun관) 패널에 형광체 미세패턴을 형성할 때, 슬러리 제조시 사용된 계면활성제 종류에 따른 형광면의 해상도 변화를 비교, 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 재료

4-Picoline, dimethylsulfate(DMS), terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal)(TDA), piperidine, sodium hydroxide, phosphoric acid(85wt%) 및 poly(vinyl alcohol)의 4 grade 즉 (MW=77,000-79,000 DS=88%), (MW=24,500 DS=88%), (MW=9,000-10,000, DS=88%), (MW=2,000, DS=75%)은 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였으며 아세톤, 메탄올 등 용매도 일급시약을 그대로 사용하였다.

형광체 슬러리 제조에 사용된 형광체로는 Toshiba사의 ZnS;Ag, Al 청색 형광체를 주로 사용하였다. 형광체 슬러리 제조에 사용된 계면활성제로는 1-naphthalene sulfonic acid sodium salt(SUA-1), dodecyl sulfonic acid sodium salt(SUA-2), succinic acid sodium salt(SUA-3)와 같은 음이온 계면활성제, sorbitan monooleate(SUN-1), octyl polyethoxy ethanol(SUN-2), polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate(SUN-3), polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(SUN-4)와 같은 비이온 계면활성제 및 1-methylquinolium methosulfate(SUC-1), tetramethyl ammonium chloride(SUC-2), dimethylalkyl benzylammonium chloride(SUC-3)와 cetyltrimethylammonium chloride(SUC-4)와 같은 양이온 계면활성제를 사용하였다.

2.2. Stilbazolium염 및 PVA-SbQ의 합성

2.2.1. 1-Methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl)ethenyl]pridinium methosulfate (SbQ-A염)의 합성

메탄올 9.53g과 4-picoline 4.47g을 200ml의 삼구 플라스크에 가하고 빙수로 냉각시켰다. 이 용액에 DMS 6.06g을 서서히 가하여 4급 암모늄염 생성 반응을 시킨다음 빙수를 제거하고 1시간 동안 교반하였다. 이 용액에 terephthalaldehyde mono-(diethyl acetal)(TDA) 10.00g과 촉매로서 piperidine 0.55g을 가한 후 9시간 가열 환류하였다. 반응이 끝난 후 용매인 메탄올을 회전증발기로 제거시키고, 아세톤으로 수회 세척한 후 여과, 진공건조하여 SbQ-A염을 얻었다.

yield: 62%, mp: 163°C, λ<sub>max</sub>: 340nm

<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O), δ: 7.44-8.49(m, 8H, Ar and pyridine ring), 6.90-7.28(m, 2H, CH=CH), 4.69(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.65(s, 3H, N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), 3.55(m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.26(s, 1H, CH to acetal group), 1.09(m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

IR(KBr), cm<sup>-1</sup>: 3059(Ar C-H), 2968(aliphatic C-H), 1589(C=C), 1228(OSO<sub>2</sub>O)

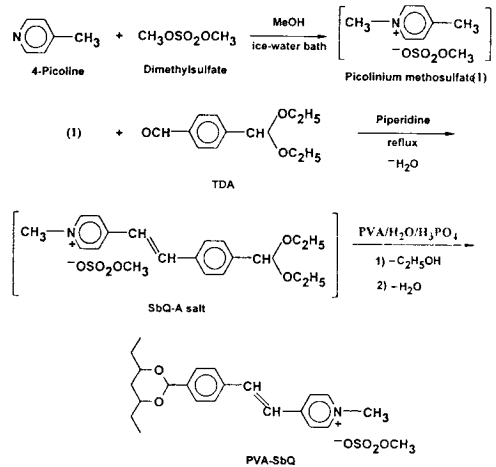
2.2.2. SbQ 함량을 달리한 PVA-SbQ(PVA-SbQ-H)의 합성

PVA 20g을 243g의 증류수에 녹인 용액에 SbQ-A염 3.34g을 가한 후 85wt% phosphoric acid 0.94g을 가하고 암실에서 40시간 동안 반응시켰다. 반응후 pH-meter를 사용하여 5wt% NaOH 수용액으로 반응물을 중화한 다음 반응을 정지시켰다. 반응 완료액을 과량의 아세톤에 부어 PVA-SbQ를 석출시킨 후 Soxhlet 추출 장치를 이용하여 메탄올로 24시간 이상 추출, 건조한 후 분석 및 상대감도 측정에 사용하였다. 또 PVA의 양을 고정하고 SbQ-A염을 일정량씩 증가시키면서 반응하여 PVA의 -OH mol 수 대비 SbQ의 도입량이 증가된 PVA-SbQ-H 시료들을 합성하였다.

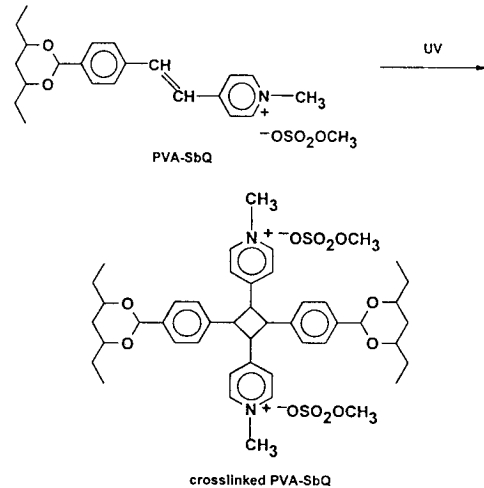
λ<sub>max</sub>: 340nm, IR(KBr), cm<sup>-1</sup>: 3994(OH), 2941(aliphatic C-H), 1734(C=O), 1600(C=C)

2.2.3. 분자량이 다른 PVA-SbQ(PVA-SbQ-L)의 합성

앞절의 PVA-SbQ-H의 합성 과정과 동일한 방법으로 저분자량 PVA를 사용하여 PVA-SbQ-L 시료들을 합성하였다. 이때 PVA 내의 -OH unit의 mol 수가 0.36mol이 되도록 각기 분자량이 다른 PVA



Scheme 1. Synthetic route of PVA-SbQ.



Scheme 2. UV-induced crosslinking of PVA-SbQ.

시료들의 함량을 계산하여 칭량한 다음 8.61 × 10<sup>-3</sup> mol의 SbQ-A염과 반응시켜 PVA내에 SbQ 함량이 거의 동일하게 도입되도록 하였다.

이상 SbQ-A염 및 PVA-SbQ 합성과정을 scheme 1에 그리고 PVA-SbQ의 광가교 반응을 scheme 2에 나타내었다.

2.3. 형광체 슬러리의 제조 및 스크린 공정

청색 형광체 58g을 증류수 76g에 가한 다음 소량의 분산제 및 소포제를 투입하고 mechanical stirrer로 2시간 동안 교반하였다. 이 슬러리에 SbQ의 도입

**Table 1.** Synthetic Condition of PVA-SbQ-H Samples and mole% of Bound SbQ

PVA-SbQ-H		Synthetic Condition		Mole % of Bound SbQ
Rxn No.	PVA* soln.(7.6wt%)	SbQ-A salt( $10^{-3}$ mole)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	in PVA-SbQ
1	263g	4.40	0.94g	0.79
2	263g	8.16	0.94g	1.42
3	263g	12.38	0.94g	2.09
4	263g	16.68	0.94g	2.43
5	263g	21.05	0.94g	2.63

PVA\* : MW=77,000-79,000, DS=88%.

**Table 2.** Synthetic Condition of PVA-SbQ-L Samples and mole% of Bound SbQ

PVA-SbQ-L		Synthetic Condition		Mole % of Bound SbQ
Rxn No.	PVA soln.(wt%/MW/DS)	SbQ-A salt( $10^{-3}$ mole)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	in PVA-SbQ-L
1	263g	8.16	0.94g	1.35
	(7.6/77,000-79,000/88)			
2	263g	8.16	0.94g	1.31
	(7.6/24,500/88)			
3	267g	8.16	0.94g	1.27
	(9.0/9,000-10,000/80)			
4	269g	8.16	0.94g	1.24
	(9.7/2,000/75)			

량이 1.42mol%인 PVA-SbQ 수용액 40g을 가지고 30분 더 교반시켰다. 여기에 각종의 계면활성제 (25wt% 수용액) 2ml를 가지고 2시간 동안 교반하였다. 이상과 같은 방법으로 형광체, PVA-SbQ 및 기타 첨가제의 종류와 함량을 고정시키고 음이온, 양이온, 비이온 계면활성제를 변화시켜가며 슬러리를 제조하고 이를 칼라 브라운관용 패널에 도포, 건조, 노광, 현상하여 해상도를 조사하였다. 해상도 관찰은 VMS-8000 image analyzer를 사용하였다.

#### 2.4. 분석 및 기기

SbQ-A염의 합성을 확인하기 위하여 <sup>1</sup>H-NMR (300MHz Bruker AM 300)을 사용하였으며 용매는 D<sub>2</sub>O, 내부 표준시료는 tetramethylsilane을 사용하였다. SbQ-A염의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet법으로 Midac FT-IR 분광 광도계를 사용하여 2cm<sup>-1</sup> resolution으로 구하였으며 PVA-SbQ는 필름상으로 제조하여 분석하였다. 합성된 SbQ-A염의 열분석은 DSC (Du Pont TA 2000)를 사용하였으며, 시료 3.5mg을 20°C/min 속도로 승온하여 T<sub>m</sub>을 측정하였다. T<sub>m</sub>은 흡열 피크의 최대점으로 하였다. 수용액 상태의

SbQ-A염 및 PVA-SbQ의 최대 흡수 피크( $\lambda_{max}$ ) 및 UV 노광량에 따른 흡수 피크의 변화를 조사하기 위하여 Shimadzu UV-2100을 이용하였다. PVA-SbQ의 감도는 gray scale법으로 측정하였으며 이때 사용된 UV 노광기의 광원으로는 고압 수은 lamp를 사용하였고 광원에서 60cm 떨어진 위치에서 노광시켰으며, 312nm의 파장에 해당되는 에너지가 4.2mW/cm<sup>2</sup>인 ORC Polymer Printer를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PVA-SbQ-H, L 시료들의 합성 및 SbQ 도입량의 결정

PVA-SbQ의 감광 특성은 도입된 SbQ 감광성기의 함량에 의존하므로 PVA-SbQ 합성반응에 있어서 SbQ의 도입량의 제어가 중요하다. PVA내에 도입된 SbQ염의 함량분석은 보고된 바 있는 검정선[15]을 이용하였으며  $\lambda_{max}$ =340nm에서의 PVA-SbQ 시료 수용액의 흡광도를 UV 분광분석기로 측정하여 계산하였다. Table 1에 PVA와 촉매인 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 양을 고정하고 SbQ-A의 양을 변화시켰을 때 합성된 PVA-

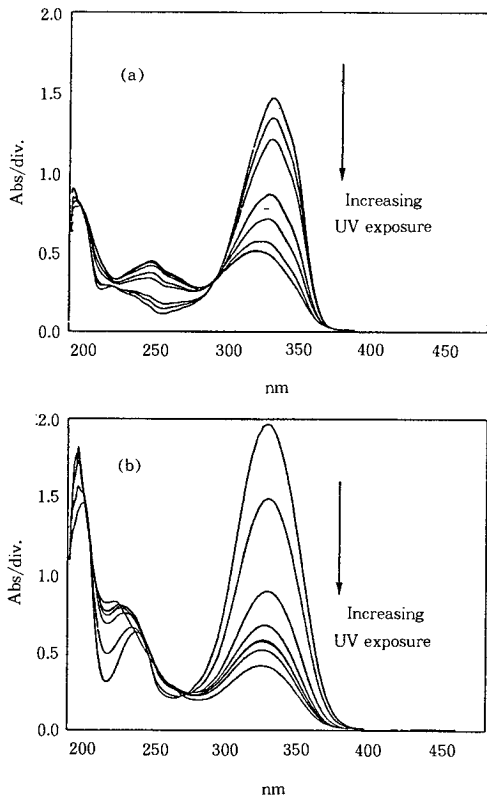


Fig. 1. UV-Visible spectral change of (a) SbQ-A salt and (b) PVA-SbQ aqueous solutions exposed to UV light.

SbQ내 SbQ 도입량을 나타내었다. 분자량이 77,000-79,000이고 겹화도가 88%인 PVA를 사용하여 SbQ-A염과 반응시켰을 때, 합성된 PVA-SbQ내 SbQ의 도입량이 1.5mol%까지는 반응용액의 점도가 높지않았으나 1.5mol% 이상의 경우는 반응중 급격한 점도 상승 및 PVA-SbQ의 침전현상이 관찰되었다. 이것은 SbQ기가 PVA에 도입됨에 따라 PVA내에 친수성/소수성 부분이 형성되어 저분자량 계면활성제의 경우와 유사하게 micell이 형성되므로 초기에는 수용액의 점도증가가 나타나고 반응이 더 진행됨에 따라 aggregate 전체로서의 분자량이 더 크지면 수용액상에서 침전을 일으키는 것으로 해석하였다[15].

PVA-SbQ-H의 합성법을 기초로하여 저분자량의 PVA를 사용한 PVA-SbQ-L 시료들을 합성하였으며 Table 2에 PVA-SbQ-L의 반응조건 및 SbQ 도입량

을 나타내었다. 이 경우 반응용액의 점도증가 문제는 거의 관찰되지 않았다.

앞절에서 합성된 SbQ-A염 및 PVA-SbQ를 사용하여 일정농도의 수용액을 만든 다음 이들을 UV 광에 노출시켰을 때 노출시간에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Stilbazolium기의 이중결합에 의한 흡수 피크가 340nm에서 나타나고, 이것이 UV 광에 노출되면 scheme 2와 같은 cyclodimerization 반응이 진행되므로 340nm에서의 흡광도가 감소하고 있음을 보여주고 있다.

### 3. 2. Gray scale법에 의한 PVA-SbQ의 감도 측정

#### 3. 2. 1. Gray scale(GS)법

감광성 수지의 감도를 측정하는 방법은 gray scale 법, 잔막수율법, 전기저항법, 양자강도법 등이 있지만 이중에서도 GS법이 보편화되어 있다. 어떤 특정 기판 위에 감광성수지를 도포, 건조시킨 후 광투과율이 일정간격으로 서로 다르게 매겨진 step tablet를 밀착시키고 UV 광에 노출시킨 후 현상하면 어느 특정 단수까지는 광반응이 진행되어 감광성수지가 남아 있는 형태(negative 형인 경우) 혹은 감광성수지가 현상용매에 의해 제거되는 형태(positive 형인 경우)로 나타난다. 이와 같이 광반응에 의해 나타나는 단수변화를 측정하고 아래식 (1)을 이용하여 감광성 수지의 상대감도를 구하는 방법을 GS법 이라한다[2].

$$S_i/S_0 = 10^{(D_k - D_j)} \quad (1)$$

여기서  $S_0$ =기준시료의 감도

$S_i$ =대조시료의 감도

$D_k$ =기준시료가 나타내는 k 단수에서의 농도

$D_j$ =대조시료가 나타내는 j 단수에서의 농도

본 실험에서는 단수가 30 step이고 각 단수간의 농도차가 0.102인 step tablet를 사용하였으며, 이러한 step tablet의 농도차를 고려하면 위 (1)식은 아래 (2)식으로 표현될 수 있다. 즉 상대감도는 기준시료와 측정대상 시료의 단수차이(k-j)에 의존한다.

$$S_i/S_0 = 10^{0.102(k-j)} \quad (2)$$

#### 3. 2. 2. PVA-SbQ-H 및 L의 상대감도

PVA-SbQ계 감광성 수지의 상대감도를 측정하기 위하여 사용된 step tablet의 종류, 단수, 농도 및 기타 조건을 아래에 나타내었다.

- Test Chart : 30 step(FUJICOLOR service)
- 농도범위/농도차 : 0.04-3.00/0.102
- 기준 시료 : PVA+Ammonium dichromate
- 필름 두께 : 1 $\mu$ m
- 광원/강도 : Hg lamp/(4.2mW/cm<sup>2</sup>)
- glass filter 사용 : 투과율 25%
- UV 노출시간 : 5초
- 현상용매/시간 : 증류수/1분

감광성수지의 도포는 에칭 처리된 알루미늄 판위에 spin coater를 이용하여 박막을 형성하였다. 기준 시료로서는 PVA 0.45g을 14.40g의 물에 녹이고 이 용액에 ammonium dichromate 0.028g을 녹여 사용 [6]하였으며, 아래에 기준시료의 광가교 반응을 나타내었다.

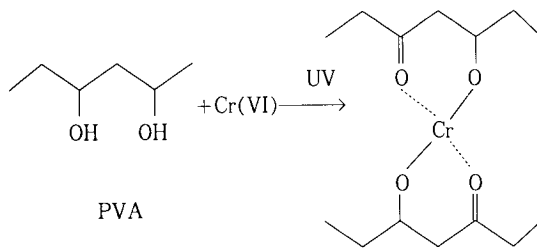


Table 1의 합성조건에 따라 합성된 PVA-SbQ-H 시료들의 상대감도의 변화를 GS법으로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 예상할 수 있는 바와 같이 PVA내 SbQ의 함량이 증가할수록 감도가 증가하였으며 PVA-ADC 기준시료보다 6~90배 감도증가를 보여주었다.

또한 앞절 Table 2의 반응조건에 따라 제조된 PVA-SbQ-L 시료들의 상대감도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 동일한 SbQ의 함량(약 1.3mol%)을 가지고 분자량이 서로 다른 PVA-SbQ-L 시료들의 감도는 분자량 감소에 따라 감소함을 알 수 있었으며 이는 분자량이 적을수록 현상용매인 물에 대한 용해도가 증가되기 때문이라고 생각되었다.

### 3.3. PVA-SbQ를 이용한 형광체 스크린 공정 성질

칼라 수상관의 제조에 있어서 형광체 스크린 공정은 수용성 감광성수지 및 형광체를 포함한 슬러리 상태의 액을 수상관의 패턴 유리면에 도포, 건조, 노광, 현상하는 공정을 말하며[16], 여기에서는 청색 형광체 한 가지를 선택하여 합성된 PVA-SbQ 감광성 고

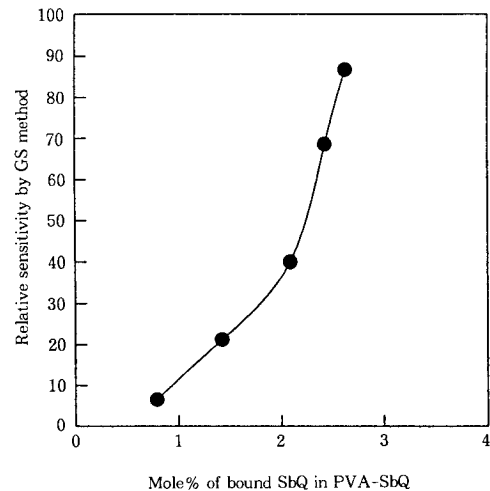


Fig. 2. Relative sensitivity of PVA-SbQ with different SbQ content.

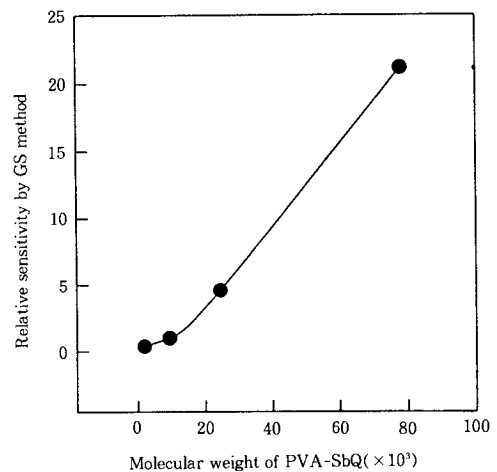


Fig. 3. Relative sensitivity of PVA-SbQ with different molecular weight.

분자 수용액과 슬러리를 만들 때, 각종의 계면활성제를 첨가하여 이들이 형광체 패턴의 해상도에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

#### 3.3.1. 음이온 및 비이온 계면활성제의 효과

형광체 슬러리 제조시 음이온 계면활성제를 첨가하였을 경우에는 PVA-SbQ의 양이온과 계면활성제의 음이온 부분이 반응하여 PVA-SbQ가 침전되므로 패

**Table 3.** The Effect of Surfactant on the Sharpness of Pattern in the Phosphor Screening Process

	Surfactant	Relative sharpness
anionic	SUA-1	×
	SUA-2	×
	SUA-3	×
nonionic	SUN-1	△
	SUN-2	△
	SUN-3	△
	SUN-4	△
cationic	SUC-1	○
	SUC-2	○
	SUC-3	○
	SUC-4	◎

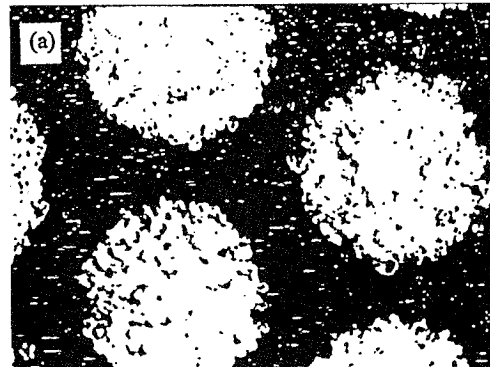
× : inapplicable to slurry formulation.  
 △ : bad sharpness.  
 ○ : good sharpness.  
 ◎ : very good sharpness.

턴형성을 관찰할 할 수 없었다. 비이온성 계면활성제를 사용하였을 경우에는 종류에 관계없이 계면활성제를 사용하지 않았을 때의 해상도와 별다른 차이를 확인할 수 없었다.

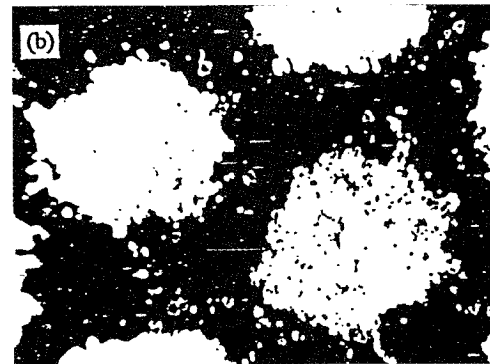
3. 3. 2. 양이온 계면활성제의 효과

양이온 계면활성제들을 첨가하였을 때는 비록 형광체 슬러리의 점도상승 현상이 발생되었지만 계면활성제를 사용하지 않았을 때보다 현저한 해상도(sharpness)의 향상을 관찰할 수 있었으며, 그 중에서도 SUC-4가 가장 우수한 sharpness를 보여주었다 (Table 3).

이와 같이 SUC-4가 양호한 해상도를 보여주는 것은 이것이 형광체 외각에 양의 하전층을 형성하므로 입자간의 반발에 의해 형광체의 분산을 양호하게 하였기 때문이라 생각된다. 또한 사용된 칼라 브라운관용 패널 표면에는 이미 poly(acrylic acid) 및 poly(acrylic acid ester)를 binder로 한 carbon black층이 형성되어 패널 표면이 음이온을 띠고 있기 때문에, 양이온 계면활성제를 포함한 슬러리가 도포되었을 때 표면의 음이온성 전하를 감소시킴과 동시에 SUC-4의 cetyl기에 의해 친유성 표면을 형성하게 되어 미노광 부위를 현상용매에 의해 깨끗하게 씻어낼 수 있



ORION ELECTRIC CO., LTD.



ORION ELECTRIC CO., LTD.

**Fig. 4.** Optical microscopic photograph of phosphor pattern on CRT panel ; (a) SUC-4 and (b) SUN-4 surfactant as additive in the phosphor slurry with PVA-SbQ as photosensitive polymer.

었기 때문이라 생각된다. Fig. 4의 (a)에 SUC-4를 사용했을 때의 형광체 입자들의 상(image)과 (b)에 SUN-4를 사용했을 때의 상(image)을 VMS-8000을 이용하여 비교하였다.

PVA-ADC 감광액을 이용한 칼라 브라운관용 형광체 스크린 공정에서는 음이온 계면활성제가 첨가제로 이용되고 있다. 그러나 PVA-SbQ 감광액을 형광체 스크린 공정에 적용하기 위해서는 PVA-SbQ 자체의 positive charge 때문에 음이온 계면활성제는 사용할 수 없고 양이온 계면활성제가 적합함을 알 수 있었다. 또한 양이온 계면활성제 중에서 alkyl chain의 길이가 어느 정도 길어야 패널 표면을 친유성으로 바꾸어 주어 미노광부에 잔여 형광체를 남기지 않고

깨끗하게 현상용매에 의해 제거될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

감광 특성을 나타내는 1-methyl-4-[2-(4-diethylacetylphenyl)ethenyl]pridinium methosulfate(SbQ-A염)를 terephthaldehyde mono-(diethyl acetal), 4-picoline 및 dimethylsulfate를 이용하여 합성하였다. SbQ-A염과 PVA를 동일(MW=77,000-79,000g/mol) 분자량을 가진 PVA내 SbQ의 함량이 다른 PVA-SbQ-H 시료 및 SbQ 함량은 약 1.3mol% 같으나 PVA의 분자량이 다른 PVA-SbQ-L 시료들을 합성하였다. Gray scale법으로 측정된 PVA-SbQ 수용성 감광성수지의 상대감도는 PVA내 SbQ의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, PVA의 분자량이 낮을수록 감도는 감소하였다. 또 PVA-SbQ가 칼라 수상관의 형광체 스크린 공정에 이용될 수 있음을 확인하였고 형광체 슬러리 제조시 양이온 계면활성제를 첨가하면 형광면의 해상도가 증가됨을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. Arnost Reiser, Photoreactive Polymers ; The Science and Technology of Resists, A Wiley-Interscience Publication, New York(1989).

2. 永松元太郎, 乾 英夫, 感光性高分子, 講談社サイエンティフィック(1977).
3. 米澤 輝彦, PS版概論, 印刷學會出版部(1993).
4. W. S. DeForest, Photoresist ; Materials and Process, Kingsport Press(1975).
5. Kunihiro Ichimura and Shoji Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 613(1982).
6. Kunihiro Ichimura and Shoji Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1419(1982).
7. Kunihiro Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1411(1982).
8. Kunihiro Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2817(1984).
9. 特許出願公開, 昭55-24126.
10. 特許出願公開, 昭55-62446.
11. 特許出願公開, 平2-148536.
12. Kunihiro Ichimura, U. S. Patent, 4, 269, 941 (1981).
13. 木村正輝, PVA-SbQ 光架橋樹脂の應用 ; 技術資料, p. 16, 東洋合成工業株式會社, 昭和 62年.
14. Patent is pending on part of this paper (a) 특허출원 95-5821, (b) 특허출원 95-5822.
15. L. S. Park and Y. S. Han, *Polymer(Korea)*, **19**, 715-721(1995).
16. 鹽谷繁雄 外 多數, 螢光體ハンドブック, 螢光體同學會編, オム社, 181-183, 昭和 62年.