

感光性 樹脂에 관한 研究(第 10 報).

Naphthoquinone 1, 2-diazide-5-sulfonyl
Esters 의 感光性和 分光感度

沈 貞 奎 · 姜 斗 煥

서울대학교 工科大学 工業化學科
(1975. 5. 24 接受)

Studies on Photosensitive Polymers(X).

Studies on Photosensitivity and Spectral Sensitivity of
Naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl Esters

Jyong Sup Shim and Doo Whan Kang

Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul, Korea
(Received May 24, 1975)

要 約. 合成한 polyglyceryl phthalate, bisphenol A-epichlorohydrin 축중합물과 polyvinyl alcohol 의 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl esters(PGND, BEND 및 PVAND)의 感光特性을 지배하는 諸因자를 이들에 대한 光照射前後의 溶解度 차이에 의하여 檢討하였다. 유리 또는 石英支持薄板上에 塗布한 各試料를 各種條件下에서 露光하고 알카리 水溶液에 침지시킨 다음 塗布된 필름의 殘膜收率(W/W_0)을 計算하였다. 필름의 感光度和 직접적인 관계가 있는 殘膜收率は 母體樹脂의 重合度, 增感劑의 種類 및 添加濃度에 따라 영향이 있었다. 母體樹脂의 重合도가 크면 클수록 感光性이 더 우수하였으며, 增感劑의 添加濃도는 5%일때가 가장 좋은 效果를 나타내었다. PGND, BEND 및 PVAND에 대해 本실험에서 사용한 各種 增感劑 중에서 가장 效果的인 것은 benzanthrone, 5-nitroacenaphthene, picramide 이었다.

이들 樹脂와 增感劑를 添加한 경우의 固相에 있어서의 紫外線吸收스펙트럼과 感色性 寫眞을 각각 비교 검토하여 그 增感和 分光感度的 特性을 究明하였다. PGND, BEND 및 PVAND는 使用한 增感劑에 의하여 光學增感하였으며 增感效果가 현저한 것일수록 그 感光波長域이 長波長쪽으로 伸張하였다. 未增感, 增感試料에 있어서 分光吸收 極大 波長域과 分光感光極大波長域이 거의 一致하고 있는 것으로 보아 試料 樹脂들에 의해서 吸收된 波長域의 光은 그 分解에 有效하게 使用되고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT. Photosensitive properties of naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl esters(PGND, BEND and PVAND) of polyglyceryl phthalate(PG), bisphenol A-epichlorohydrin condensate(BE) and polyvinyl alcohol(PVA) were investigated by the change of solubility before and after exposing to light. Various samples coated on glass or quartz plates were exposed to light under various conditions and steeped in aqueous alkali solution, and then the yield of residual film(W/W_0) was

determined. The yield of residual film, which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the degree of polymerization of the backbone resin, sensitizers and their concentration. In polymer homologs, the sensitivity was dependent on the degree of polymerization (the higher, the better). And also, it was most effective when 5% of sensitizers to esters was used. The minimum exposed time was 0.6 min. for PGND-1, 1.0 min. for BEND-1, and 3.0 min. for PVAND-1. Most effective sensitizers for PGND, BEND and PVAND among those used here were benzanthrone, 5-nitroacenaphthene and picramide, respectively.

The spectral sensitivities of PGND, BEND and PVAND were examined by comparing their spectrograms with UV-spectra in a solid state. Also, the sensitization and spectral sensitivity of the above polymers were studied. All the polymers containing the sensitizers showed optical sensitization. From the fact that in either case of sensitized or unsensitized sample, the ranges of absorption-maximum wave length were almost consistent with sensitivity maximum wave length, it was proved that the light absorbed by a sample served efficiently for photochemical reactions. Benzanthrone was found to be an excellent sensitizer for PGND.

1. 緒 論

感光性樹脂의 用途가 近年에 急激히 擴大되므로서 이들의 使用目的에 適合한 感光度 表示法의 確立이 긴요한데 Minsk¹⁻³ 등은 polyvinyl alcohol(PVA) 및 cellulose를 母體高分子로 하고 이것을 桂皮酸 또는 置換桂皮酸등으로 ester 化하여 얻은 一連의 感光性樹脂의 感光度 表示로서, 增感劑를 添加하지 않은 PVA-cinnamate의 感光度を 標準으로 해서 對稱法으로 新試料의 感光度を 算定하는 方法을 提案했다. 그러나 그것은 그들의 一連의 研究에 利用된 表示法으로서 規格化되어 있는 것은 아니다.

한편, 沈, 菊池⁴⁻⁷ 등은 PVA-cinnamate에 對比하여 母體高分子가 縮重合型인 polyglyceryl phthalate에 cinnamoyl group을 導入시켜 몇 가지 縮重合型 感光性 高分子를 開發하여 그 感光性を 考察하고 아울러 現像前後의 필름重量差, 殘膜收率의 多寡로부터 光硬化型 感光性樹脂의 感光度を 表示하는 方法에 對해서 검토하였다.

本 報告에서는 著자가 合成한⁸, polyglyceryl phthalate(PG)와 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride(NDSC)의 ester 化物(以下 PGND로 略하고 母體縮重合物 PG의 分子量의 크기 順으로 PGND-1, 2, 3…… 등으로 한다), bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合物(BE)과 N

DSC의 ester 化物(以下 BEND로 略하고 母體縮重合物 BE의 分子量의 크기 順으로 BEND-1, 2, 3…… 등으로 한다) 및 PVA와 NDSC의 ester 化物(以下 PVAND로 略하고 母體樹脂 PVA의 分子量의 크기 順으로 PVAND-1, 2, 3…… 등으로 한다)을 光分解型 感光性樹脂의 例로하여 그 感光度特性을 支配하는 基礎적인 諸因子를 고찰하고, 아울러 重量法에 의한 感光度 表示法이 이 種類樹脂에의 適用如否를 검토하였다.

有機化合物이 PVA cinnamate에 미치는 增感作用 및 그들의 分光感도에 關係서는 Robertson⁹ 등의 報告가 있다. 그들은 石英光學系와 回折格子로 된 Bausch and Lomb Monochromator를 使用한 分光寫眞裝置를 利用해서, 800W 高壓 xenon lamp를 光源으로 하여 撮影한 未增感 및 增感하였을 때의 PVA cinnamate의 感色性 spectrum 寫眞의 結果로부터 增感效果가 뛰어난 事實 그 感光波長域이 長波長쪽으로 移動된다는 것을 報告하고 있지만 詳細하지는 않다.

또한, 上記 PGND, BEND 및 PVAND의 縮重合型 感光性樹脂의 增感和 分光感도에 對해서는 報告가 없다.

本 報告에서는 未增感 PGND, BEND 및 PVAND와 增感劑를 添加한 경우의 固相에 있어서의 紫外線 吸收 spectrum과 Nalmi社製 RM 23型 分光寫眞裝置를 使用하여 撮影한 感色性 spectrum 寫眞을 각각 비교 검토하여 그 增感과 分

光感度的 特性을 究明하였다.

2. 實 驗

2.1. 感 光 性
試 料

Table 1에 表示한 PGND, BEND 및 PVAND와 各種 增感劑를 ethyl cellosolve에 용해하여 試料로 하였으며 各試料의 感光液 調製는 Table 2를 基準으로 하였다.

感光膜의 제작

各種 試料의 感光液을 Table 2를 基準으로 하여 조제하고, 噴霧器로 5×5 cm의 透明한 유리薄板에 一定量 塗布하여 30°C以下 暗所에서 乾燥한 다음 塗布 前後의 유리片 重量差로부터 單位面積上의 塗布膜重量(W_0)을 구하였다.

實驗條件

感光液을 塗布한 유리片을 試料로 하여 다음과 같은 條件下에서 測定하였다.

Table 1. PGND, BEND and PVAND used for sample.

Sample	Degree of esterification (mol %)*	Backbone resin	Average Mol. Wt. of backbone resin**
PGND-1	86	PG-1	1200
PGND-2	80	PG-2	1120
PGND-3	78	PG-3	850
PGND-4	82	PG-4	720
BEND-1	79	BE-1	1320
BEND-2	76	BE-2	950
BEND-3	75	BE-3	820
PVAND-1	61	PVA-1	1400***
PVAND-2	60	PVA-2	1200

* Estimated from the esterification value^a

** Calculated from the data of cryoscopic method^b

***Average viscosity degree of polymerization (saponification value, 80%)^c.

Table 2. Preparation of photosensitive sample solution.

	Resin (g)	Sensitizer (g)	Solvent*(ml)
PGND	1.00	0.05	50
BEND	1.00	0.05	50
PVAND	1.00	0.05	50

*Ethyl cellosolve

露光. 露光裝置는 다음 Fig. 1과 같으며 光源은 日本和光社製 超高壓水銀燈 AHL-250(250W)을 사용하였고 露光距離는 約 50 cm로 하고 照射面에 있어서의 照度가 一定(2900 lux)하도록 距離를 調節하였다. 室溫에서 試料유리片의 裏面으로부터 露光하였으며 time scale 方式으로 照射하였다.

現像. 現像液으로는 PGND, BEND 및 PVAND 試料 모두 20% NaOH 水溶液을 使用하였으며 照射後 試料別로 同一 條件下에서 現像하였다.

現像溫度, 常溫, 現像時間은 各 試料 모두 15분으로 하였다.

殘膜收率의 測定. 露光, 現像, 乾燥後의 유리片을 秤量하여 單位面積上의 殘膜重量(W)을 測定하여 殘膜收率(W/W_0)을 구하였다.

2.2. 分 光 感 度

分 光 感 度 測 定

試料 및 感光膜의 제작. PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1 自體와 그것에 增感劑를 가한 것을 試料로 하였다. 各試料의 感光液 조제는 樹脂 1g과 增感劑 0.05g을 溶媒(ethyl cellosolve) 50 ml에 용해시킨 것을 사용하였다.

모든 未增感의 경우는 上記感光液 조제에서 增感劑만을 添加하지 않은 것이다. 이와같이 제조한 各種 試料의 感光液을 12×16 cm의 表面을 거칠게한 알루미늄版에 噴霧器로서 平均膜 두께가 約 1.5 μ 이 되게 塗布하고, 500 W 赤外線燈下, 室溫에서 乾燥하였다.

實驗條件

感光膜을 塗布한 알루미늄版을 試料로 해서 다음과 같은 條件으로 測定하였다.

分 光 寫 眞 裝 置. Nalmi 社製 RM 23 型 分 光 寫 眞

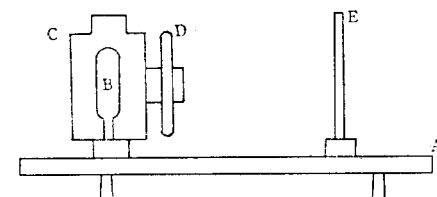


Fig. 1. Apparatus for exposure.

A : die, B : lamp, C : lamphouse, D : shutter, E : target.

器를 사용하여 測定하였다.

露光. 露光時間은 모든 試料에 대하여 未增感, 增感의 경우 모두 4分으로 하였다.

染色. 露光이 끝난 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1 試料은 oil black HBB 25g을 toluene 100 ml에 녹인 染色液에 2分間 浸漬하여 染色한 다음 乾燥하였다.

現像. 各種 試料은 增感, 未增感의 경우 모두 20% NaOH 水溶液을 現像液으로 사용하여 現像하였으며 現像溫度, 常溫, 現像時間은 4分으로 하였다. 모든 알미늄版은 試料別로 同一條件下에서 現像하였다.

紫外線 吸收 Spectrum 測定

PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1의 增感域 測定用으로서는 표 2의 基準조제 感光液을 그대로, 未增感域 測定用으로서는 樹脂 1g을 ethyl cellosolve 250 ml에 녹여 해당 感光液을 만들었다. 이와 같이 調製한 感光液에 1×4.5 cm의 石英薄板을 浸漬시킨 다음 常溫, 暗所에서 乾燥하여 試料 石英薄板을 만들었다.

이 試料을 Shimadzu 社製 IV-50 A型 自記紫外分光光度計를 사용하여 固相에서 그 紫外線吸收 spectrum을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

殘膜收率에 미치는 塗布膜重量의 영향

Benzanthrone을 增感劑로한 PGND-1을 試料로 하여 露光前의 塗布重量(W_0)을 3種類로變化시켜 殘膜收率에 미치는 영향을 檢討한 結果를 그림 2 및 3에 表示하였다.

殘膜重量(W)은 塗布膜重量(W_0)에 依存하고 어떤 露光時間(t)에서 飽和值에 도달하였다. 殘膜收率도 근소하지만 W_0 에 依存하였으며, 3種類의 W_0 間에 있어서 해당 露光時間에 따르는 殘膜重量 또는 殘膜收率은 거의 일정한 比率로 감소하고 있었다. Fig. 3에서 W_0 가 큰 試料일수록 分解가 적게 일어나 殘膜收率이 增加하고 있지만 그다지 큰 差異는 없었는데, 이것은 光이 試料의 塗膜두께에 比例해서 吸收되지 않고 指數函數的으로 吸收되기 때문인 것으로 解釋된다.

PG의 重合度가 PGND의 感度에 미치는 영향 Benzanthrone을 增感劑로하고, $W_0 = (221 \pm 2) \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$ 인 各種 PGND 試料의 露光時間에 대한 殘膜收率을 그림 4에 表示하였다.

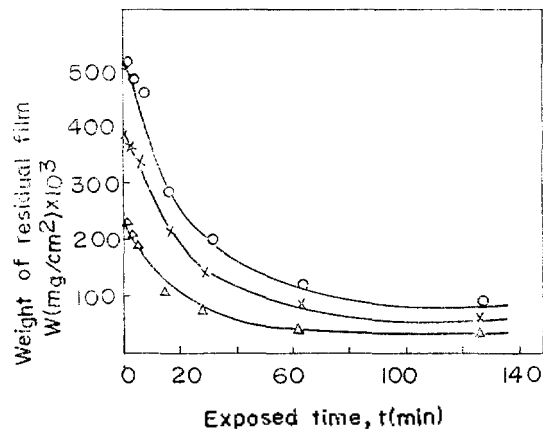


Fig. 2. Relation between weight of coated film and weight of residual film (sample: PGND-1, sensitizer: benzanthrone).
○: $W_0 = 510 \pm 3$, ×: $W_0 = 390 \pm 4$, △: $W_0 = 221 \pm 2$.

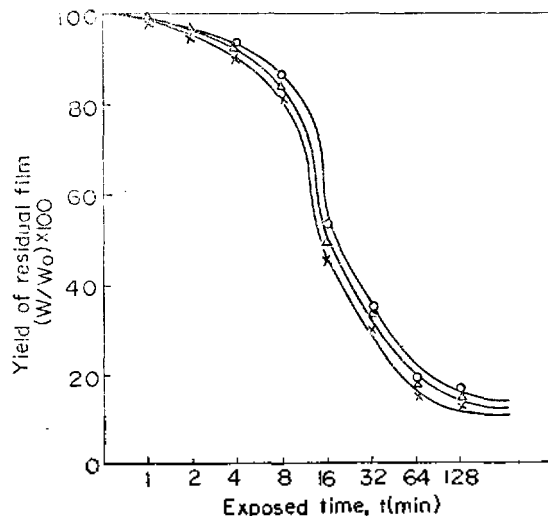


Fig. 3. Relation between yield of residual film and exposed time (sample: PGND-1, sensitizer: benzanthrone).
○: $W_0 = 510 \pm 3$, △: $W_0 = 390 \pm 4$, ×: $W_0 = 221 \pm 2$.

Table 1에서 表示한 바와 같이 PGND는 PG를 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl chloride로서 ester化 한것으로서, ester化前後에 있어서 그 重合度에 變化는 일어나지 않은 것으로 생각되는데 이것은 著者の 前研究⁸에서 PG 및 PGND의 元素分析의 計算値와 實측치가 잘 일치하고 있는 것으로 부터 확인되었다. 따라서 PG와 PGND의 重合度는 同一한 것으로 한다. Fig. 4는 PG의 重合度(또는 PGND의 重合度)가 PGND의 感光度에 미치는 영향이 甚大하며 重合度가 큰 PG를 사용한 試料의 殘膜收率이 좋지 않다. 다시 말해서 우수한 感光度를 가진다는 것을 表示하고 있다.

各 試料에 共通的인 現象으로서 殘膜收率曲線에는 소위 誘導期間이 있는데 이 誘導期間의 長短, 즉 收率曲線과 露光軸과의 交點을 最少露光時間(t_c)이라고 하면 이것과 PG의 重合度 사이에는 Table 3 및 Fig. 5와 같은 관계가 있었다.

增感劑 種別의 영향. 使用한 增感劑는 東京化成社製 特級 picramide (mp 190~191°C), benzanthrone (mp 170~171°C), 1,2-benzanthraquinone (mp 167~168°C), 2,6-dichloro-4-nitroaniline (mp 194~195°C), 및 5-nitroacenaphthene (mp 181~182°C) 5種類를 使用하였다. 增感劑效果의 比較로서 이들 增感劑를 使用한 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1의 殘膜收率을 各各 Fig. 6, 7 및 8에 表示하였다.

增感效果는 PGND-1에 對해서는 benzanthrone > picramide > 1,2-benzanthraquinone > 5-nitroacenaphthene > 2,6-dichloro-4-nitroaniline의 順序였고, BEND-1에 對해서는 5-nitroacenaphthene

> picramide > benzanthrone > 1,2-benzanthraquinone > 2,6-dichloro-4-nitroaniline의 順序였다.

또한 PVAND-1에 對해서는 picramide > 5-nitroacenaphthene의 順序였으나 그 外의 增感劑들은 露光時間 16分까지도 膜重量에 變化가 없었다.

이상과 같이 어떤 化合物이 有效한 增感劑인가는 完全히 경험적으로 選擇하는 수밖에 없었다.

增感劑 添加濃度의 영향. 使用한 增感劑의 一例로서, benzanthrone의 添加濃度와 PGND-1의 殘膜收率의 關係를 Fig. 9 및 10에 表示하였다.

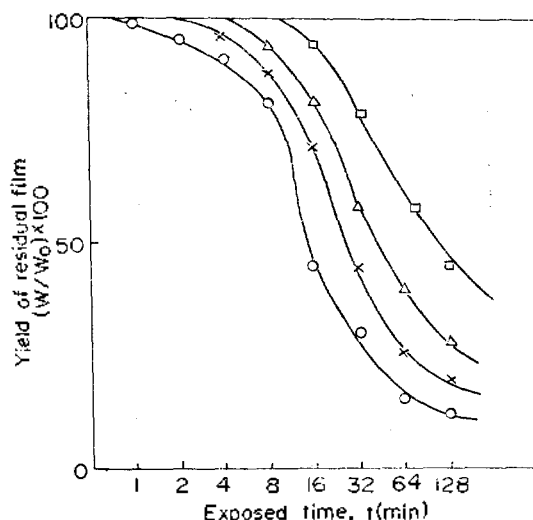


Fig. 4. Minimum exposed time of various PGND (sample: PGND, sensitizer: benzanthrone $W_0 = (221 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ mg/cm²).
○: PGND-1, ×: PGND-2, △: PGND-3, □: PGND-4.

Table 3. Relation between minimum exposed time of PGND, and degree of polymerization of PG.

Sample	Mol. Wt. of backbone resin	Degree of polymerization of backbone resin (λ_n)*	$(1/\lambda_n) \times 10^3$	Minimum exposed time (min.)
PGND-1	1200	5.3	189	0.60
PGND-2	1120	5.0	200	2.12
PGND-3	850	3.7	269	5.01
PGND-4	720	3.2	313	10.00
PGND-5	540	2.3	417	20.02

Average degree of polymerization calculated base on the molecular weight determined by the cryoscopic method.

여기서 보는 바와 같이 殘膜收率は 增感劑 添
加濃度와 比例關係에 있었고, 또한 添加濃度 5

%점에서 飽和되었다.

試料를 石英薄板에 塗布하고 Xenon 燈으로 露

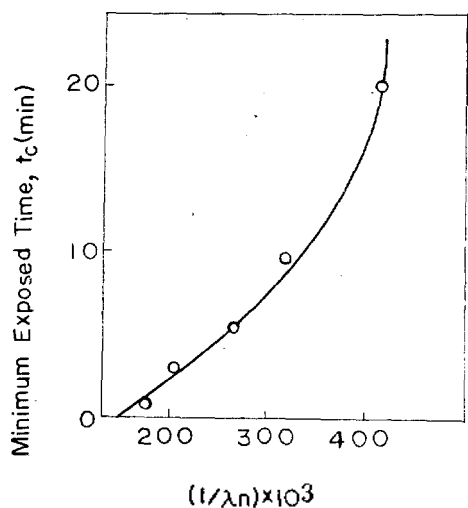


Fig. 5. Relation between minimum exposed time of PGND and average degree of polymerization of PG.

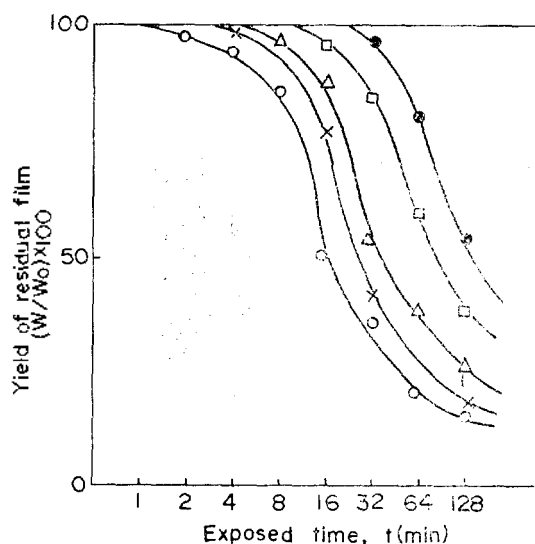


Fig. 7. Effect of sensitizers to the yield of residual film (sample: BEND-1, $W_0 = (250 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$)
○: 5-nitro acenaphthene, ×: picramide,
△: benzanthrone, □: 1, 2-benzanthraqui-
none, ●: 2, 6-dichloro-4-nitroaniline

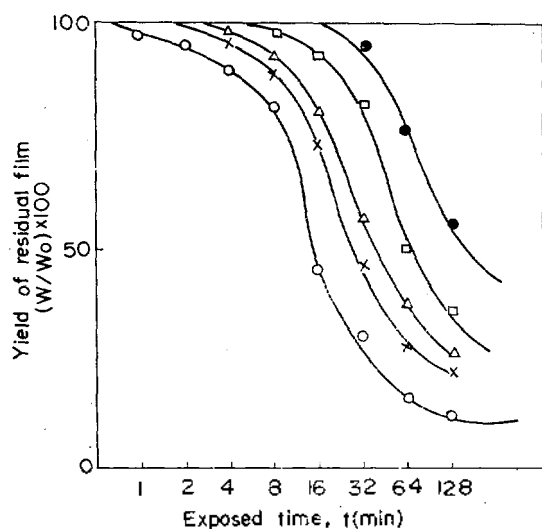


Fig. 6. Effect of sensitizers to the yield of residual film (sample: PGND-1, $W_0 = (221 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
○: benzanthrone, ×: picramide,
△: 1, 2-benzanthraquinone, □: 5-nitro-
acenaphthene, ●: 2, 6-dichloro
-4-nitroaniline

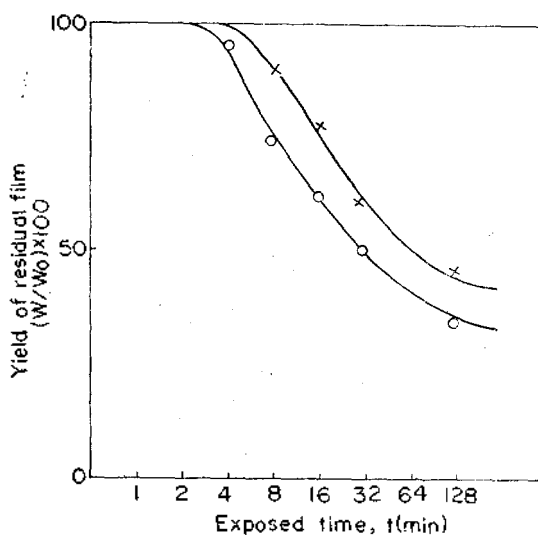


Fig. 8. Effect of sensitizers to the yield of residual film (sample: PVAND-1, $W_0 = (235 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
○: picramide, ×: nitro acenaphthene.

光한 경우의 殘膜收率. 光源은 Ushio 社製 超高壓 xenon 燈 UXL-500 (500W)을 使用하였다. 초자薄板 대신에 石英薄板을 使用한것 이외에는 2.1. 項의 實驗條件 과 꼭 같은 方法으로 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1의 未增感의 경우와

PGND-1 에 benzanthrone, BEND-1에 5-nitroac-enaphthene, 그리고 PVAND-1 에 picramide를 增感劑로 使用한 경우의 殘膜收率을 Fig. 11, 12 및 13에 表示하였다.

PGND-1, BEND-1, PVAND-1 모두 上記의 增感劑를 添加한 경우의 殘膜收率이 未增感 때의 그것에 비해 그다지 큰 값을 나타내지 않는다는 것은 이를 增感劑의 增感效果는 認定되지 않으나 그 感度는 樹脂 고유의 感度에 比해서 작은 것으로 생각된다.

PGND, BEND 및 PVAND 試料의 紫外線吸收 Spectrum 과 感色性 Spectrum 寫眞. PGND

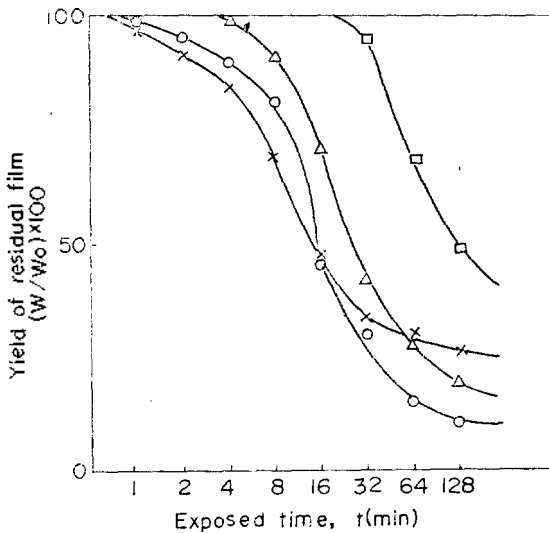


Fig. 9. Relation between amount of sensitizer and yield of residual film (sample: PGND-1, sensitizer: benzanthrone, $W_0 = (231 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
 □: 0 g sensitizer/1g resin, △: 0.01g sensitizer/1g resin, ○: 0.05g sensitizer/1g resin, ×: 10g sensitizer/1g resin.

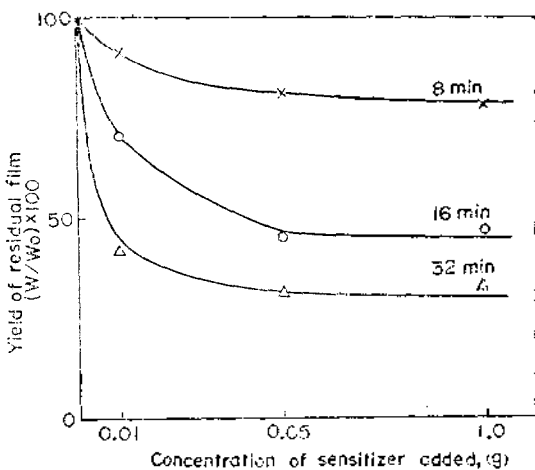


Fig. 10. Effect of the concentration of sensitizer added (sample: PGND-1, sensitizer: benzanthrone, $W_0 = (231 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).

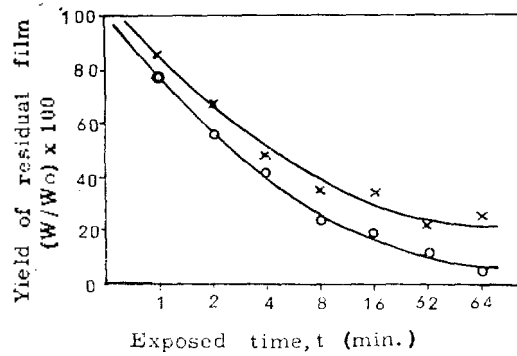


Fig. 11. Curves of yield of residual film (sample: PGND-1, $W_0 = (100 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
 ○: benzanthrone, ×: unsensitized.

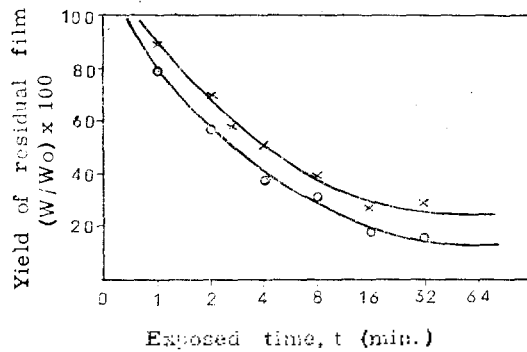


Fig. 12. Curves of yield of residual film (sample BEND-1, $W_0 = (100 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
 ○: 5-nitro acenaphthene, ×: unsensitized.

-1, BEND-1 및 PVAND-1 에 있어서 未增感의 경우와 PGND-1 에 대해서는 benzanthrone, BEND-1 에 대해서는 5-nitroacenaphtene, 그리고 PVAND-1 에 대해서 picramide 를 各各 增感劑로 사용한 경우의 紫外線吸收 spectrum 및 그들의 感色性 spectrum 寫眞을 對應시켜 Fig. 14, 15 및 16에 表示하였으며, 그 結果를 Table 4 에 綜合하였다.

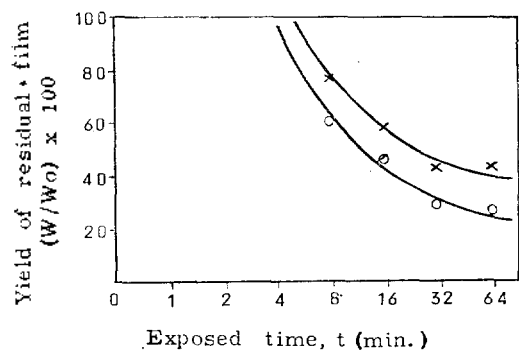
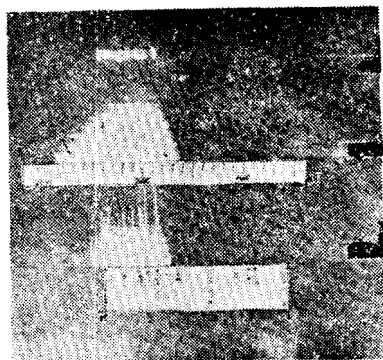
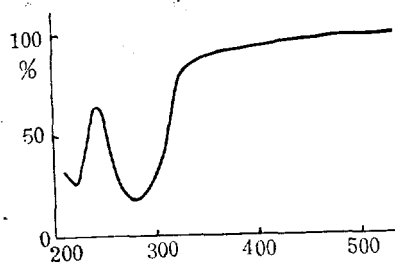


Fig. 13. Curves of yield of residual film (sample : PVAND-1, $W_0 = (100 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^2$).
○ : picramide, × : unsensitized.

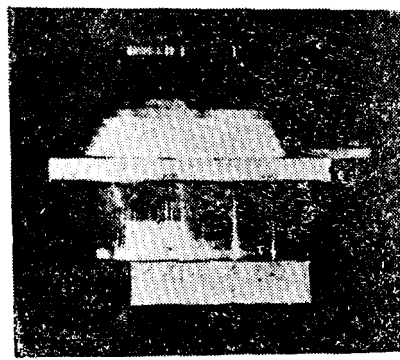
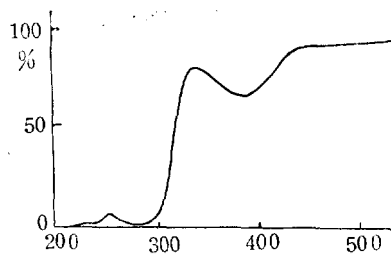
感色性 Spectrum 寫眞에 미치는 塗布膜重量의 영향. 알미늄板에 試料를 塗布하는데 있어서는 平均膜 두께가 1.5μ 이 되겠끔 噴霧塗布하는 것이지만 全面을 均一한 두께로 塗布하는 것은 어려운 것으로 膜두께에 多少의 差가 생기게 된다.

數回の 豫備實驗에 있어서 이룰때면 試料 PGND-1 (未增感)인 경우 平均膜두께 4.5μ 의 試料塗布 알미늄板을 露光後 染色, 現像하였을때, 約 $310 \text{m}\mu$ 보다 短波長域의 部分이 알미늄 基板에서 塗膜이 박리되지 않았다. 이것은 殘膜收率에 미치는 塗布膜重量의 영향에서 분명히 한 바와같이 光이 試料의 塗膜의 두께에 比例하여 吸收되지 않고 指數函數의으로 吸收되기 때문이며, 또한 未增感試料樹脂의 경우 使用光源의 分光放射照度의 分布特徵에서, 約 $310 \text{m}\mu$ 보다 短波長域의 光量이 현저하게 低下되어 있기 때문에 分解에 充分한 energy가 얻어질수 없었던 것 등에 基因된다고 생각된다.

試料樹脂의 增感과 分光感度. Fig. 14, 15 및 16의 感色性 spectrum 寫眞은 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1 이 사용한 모든 增感劑에 의하여



Sensitizer: None



Sensitizer: Benzanthrone

Fig. 14. UV spectra and sensitivity spectral photos of PGND-1

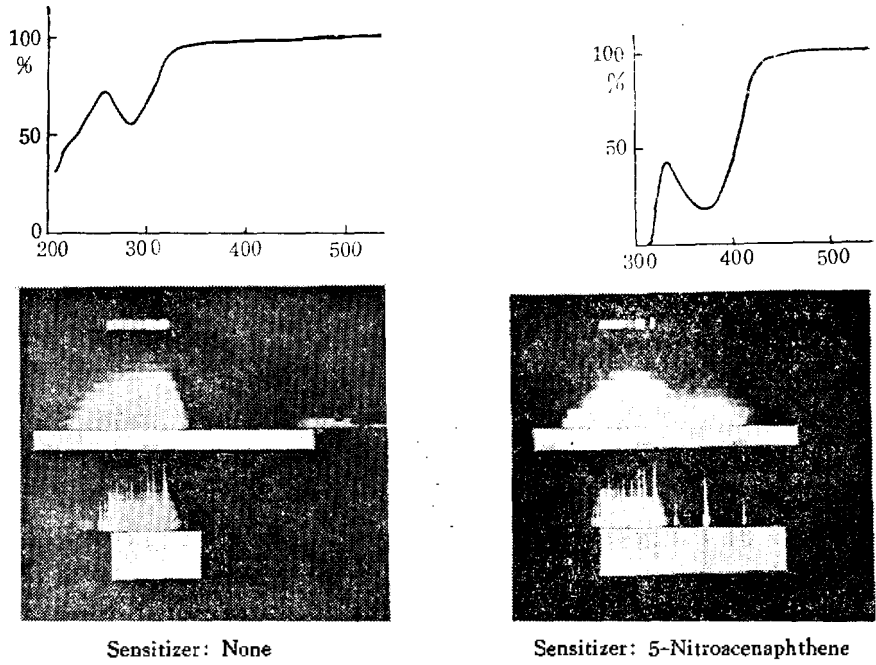


Fig. 15. UV spectra and sensitivity spectral photos of BEND-1

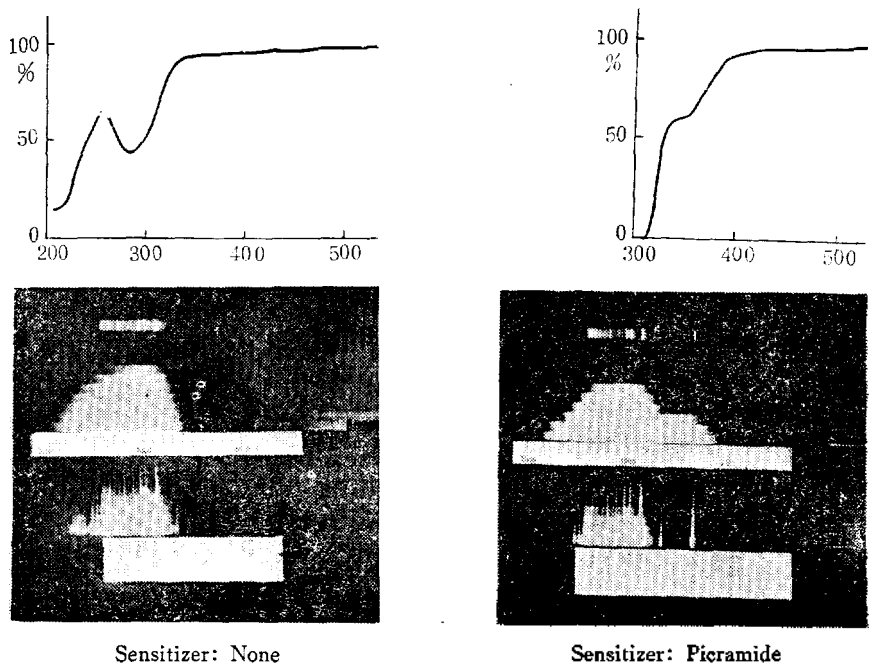


Fig. 16. UV spectra and sensitivity spectral photos of PVAND-1.

Table 4. Absorption (Max.) and sensitivity (Max.) of PGND-1, BEND-1 and PVAND-1

Sample	Sensitizer	Absorption, max. (m μ)	Sensitivity, max. (m μ)
PGND-1	None	284	280
BEND-1	None	275	272
PVAND-1	None	270	265
PGND-1	Benzanthrone	382	380
BEND-1	5-Nitroacenaphthene	360	365
PVAND-1	Picramide	358	362

光學增感하며, 增感效果가 현저한 것일수록 感光波長域이 長波長쪽으로 移動되는 것을 나타내고 있는 것으로, 이것은 또한 增感劑種別의 영향에서 밝힌바 있는 초자薄板에 塗布한 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1 殘膜收率이 주로 增感劑에 依한다는 사실을 뒷받침하는 것이라고 생각된다.

感色性 Spectrum 寫眞의 有効性. 感色性 spectrum 寫眞에 의하여, 試料感光性樹脂가 여러 種類의 波長의 光에 대해서 어떠한 感度を 갖는가를 알수 있게되는 것은 上述한 바와같이 試料樹脂의 增感和 感度의 特性을 究明하는데 있어서 極히 重要한 것이지만 이것은 또한 試料樹脂와 lens를 組合하여 實際로 使用하는 경우(이를테면 microfilm을 이들 樹脂感光紙에 擴大할 경우), lens의 收差補正을 어떤 波長範圍에서 할것인가를 결정하기 위해서 꼭 必要한 것이다. 또한 그 知識은 이들 感光性樹脂를 密着用으로 사용할 경우에도, 有效한 光源의 種類나 器材를 選定하는데 有用하다고 생각된다.

結 論

Polyglyceryl phthalate, bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合物 및 polyvinyl alcohol을 各各 naphthoquinone-1,2-diazide-5-sulfonyl chloride로 ester化 시켜 얻은 quinonediazide型 感光性樹脂들의 感光特性에 關한 研究에서 얻은 主成果를 要約하면 다음과 같다.

(1) 殘膜收率は 塗布膜重量에 依存하였으며, 露光時間과 指數函數의인 比例關係가 있었고, 同系樹脂에 있어서는 그 母體樹脂의 重合度가 높수록 感光度가 좋았다.

(2) 인은 感光性樹脂에 有效한 增感劑는 經驗의으로 選擇하는 수 밖에 없었으나 實驗의 範圍內에서는, PGND에는 benzanthrone, BEND에는 5-nitroacenaphthene, PVAND에는 picramide가 有效하였다.

(3) 增感效果는 어떤 飽和值內에서는 增感劑의 添加濃度와 比例關係가 있었으며, 增感劑 添加濃度 (g/1g 樹脂) 약 5%에서 飽和하였다.

(4) Quinonediazide型 樹脂의 感光度特性을 支配하는 諸因子를 考察한 結果, 이型의 感光性樹脂에도, 그 感度表示로서, 殘膜收率法이 適用됨을 確認하였다.

(5) PGND, BEND 및 PVAND 試料樹脂는, 使用한 增感劑의 範圍內에서는 모두 光學增感하였으며 增感效果가 현저한 것일수록, 그 感光波長域이 長波長쪽으로 伸張하였다.

(6) 試料樹脂들의 增感, 未增感 어떤 경우에도, 그들의 分光吸收 極大波長域과 分光感度 極大波長域이 거의 一致하고 있는 점으로 보아 試料樹脂들에 의해서 吸收된 波長域의 光은, 그 分解에 有效하게 使用되고 있음을 確認하였다.

本 研究는 財團法人 產學協同財團의 1975년도 學術研究補助費로서 이루어진 것으로 동 財團에 甚深한 感謝를 드립니다.

引用 文 獻

1. L. M. Minsk, J. G. Smidth, W. P. Van Deusen and J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 302 (1956).
2. E. M. Robertson, W. P. Van Deusen and L. M.

- Minsk, *ibid.*, **2**, 308(1959).
3. T. Yoshinaga, E. Kan and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 665(1963).
 4. Jyong Sup Shim and S. Kikuchi, *ibid.*, **68**, 387 (1965).
 5. Jyong Sup Shim, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *ibid.*, **68**, 393(1965).
 6. Jyong Sup Shim, T. Tsunoda, *Bull. Tech. Association of Graphic Arts Japan* 7-17, 47 (1964).
 7. Kwang Sup Kim and Jyong Sup Shim, *This Journal*, **10**, 166(1966).
 8. Jyong Sup Shim and Doo Whan Kang, *This Journal*, **19**, 198(1975).
 9. E. M. Robertson, W. P. Van Deusen and L. M. Minsk, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 308(1959).