

感光性樹脂에 관한 研究(第11報).

## Naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl Esters의 光分解反應

沈 貞 璽 · 姜 斗 煥

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1975. 5. 24 接受)

### Studies on Photosensitive Polymers (XI). Studies on Photodegradative Reactions 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.** Polyglyceryl phthalate, bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合物 및 polyvinyl alcohol의 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl esters (PGND, BEND 및 PVAND)에 대해 未增感 및 增感한 경우의 IR 스펙트럼을 측정하여 그들의 光分解機構를 研究하였다.

*o*-quinonediazide에 기인하는 C=N= 및 C=O의 흡수가 露光에 의해 減少내지는 消失하고있었고 또한 indene carboxylic acid의 C=O 흡수강도가 증가되고있는 것으로 보아 *o*-quinonediazide group이 光에 依하여 分解하여 알카리 수용액에 가용성인 indene carboxylic acid로 분해되는 것으로 추정된다. 한편, 露光時間에 대한 增感 및 未增感試料의 吸收強度의 變化를 측정하므로써 增感劑의 增感效果도 아울러 검토하였다.

**ABSTRACT.** The degradation mechanisms of naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl esters(PGND, BEND and PVAND) of polyglyceryl phthalate (PG), bisphenol A-epichlorohydrin (BE) and polyvinyl alcohol (PVA) were studied by infrared absorption spectra. Absorption band due to C=N=and C=O of *o*-quinonediazide group decreased or disappeared after sufficient exposing to light. And also, absorption band C=O of indene carboxylic acid was increased. From the results, it may be concluded that the above photosensitive polymers were dissociated to indene carboxylic acid soluble in aqueous alkali solution. Further, the effect of sensitizers were examined by the variation of intensity in infrared absorption spectra of sensitized and unsensitized samples.

#### 結 論

Polyglyceryl phthalate(PG)와 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride(NDSC)의 ester

化物(PGND), bisphenol A-epichlorohydrin 縮重合物(BE)과 NDSC의 ester 化物(BEND) 및 polyvinyl alcohol (PVA)과 NDSC의 ester 化物(PVAND) 등의 感光性 樹脂를 合成<sup>1</sup>하고 이러한

樹脂들의 感光性を 支配하는 기초적인 諸子因 및 分光 感度の 特性<sup>2</sup>을 檢討하여 報告한바 있다. 本 報告에서는 合成한 PGND, BEND 및 PVAND 의 露光에 의한 分解反應機構를 주로 赤外線吸收 spectrum에 의해 考察하였다.

Diazo 化合物, 이를테면 diazomethane<sup>3</sup>, diazoethane<sup>4</sup>, diazarine<sup>5</sup>, diphenyl azomethane<sup>6,7</sup> 등의 光分解機構에 대해서는 많은 報告가 있고, 한편 quinonediazide의 光分解基本機構는 Süss, Möller<sup>8</sup>, Jonge<sup>10</sup>, Kopecky<sup>11</sup> 등에 의하여 많이 연구되었으나 上記 PGND, BEND, 및 PVAND의 光分解機構에 대해서는 그 報告가 없다. 그러나 이 樹脂들의 本研究實驗에 있어서의 光化學的 暴動과 quinonediazide 光分解反應 機構에 관한 上記 諸報告로 미루어 PGND, BEND 및 PVAND는 露光에 의하여 Wolff ketene 轉位를 일으켜 ketene 구조를 거쳐 indene carboxylic acid로 된다음 알카리수용액에 가용성이 되는 것으로 推定되는데 本 研究에서는 그 確證을 얻었기에 上記 樹脂들에 대한 分解型 感光性機構를 提示하였다.

實 驗

試料와 感光膜의 제작

Table 1에 表示한 PGND-1, BEND-1 및 PVAND-1을 사용하고, 增感劑로서 PGND에는 benzanthrone, BEND에는 5-nitroacenaphthene, PVAND에는 picramide를 各各 添加하여 試料로 하였다. 各試料의 感光液조제는 Table 2를 基準으로 하였다. 未增感의 경우는 Table 2의 感光液조제 基準에서 增感劑만을 添加하지 않은 것이다.

上記와 같이 조제한 各種試料의 感光液을 岩鹽板上에 그 單位面積당 平均塗布量이 0.5mg/cm<sup>2</sup>가 되도록 均一하게 塗布하고 赤外線燈下 暗所에서 乾燥하였다.

露光

感光液을 塗布한 岩鹽板은 前報<sup>2</sup>의 Fig. 1과 같은 露光裝置를 사용하여 露光하였다. 光源은 Ushio社製 xenon lamp UXL-500(500 W)을 사용하고 露光距離는 50 cm로 하여 照射面에 있어서의 照도가 一定(2900 lux) 하겠끔 調節하였다.

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

Sample	Mol. Wt. of the Backbone Resin (Degree of Polymerization)	Degree of Esterification <sup>1</sup> (mo %)
PGND-1	1200 (5.3)*	86
BEND-1	1320 (4.5)*	79
PVAND-1	61600 (1400)	61

\* Calculated from the data of cryoscopic method<sup>13</sup>

Table 2. Preparation of photosensitive sample solution.

Resin	1.0 g
Sensitizer	0.1 g
Solvent*	50 ml

\* Ethyl cellosolve

室溫에서 試料의 塗布面에 time scale方式으로 照射하였다.

赤外線吸收 Spectrum

Beckman社製 IR-4 赤外線分光光度計를 사용해서 上記에서 제작한 試料의 赤外線吸收 spectrum을 測定하였다.

結果 및 考察

露光 前後에 있어서의 PGND-1의 赤外線吸收 Spectrum

露光前의 未增感 PGND-1의 赤外線吸收 spectrum과 이것을 照射面에 있어서 照度 2900 lux로 128分 露光하고 그후 세속하여 39500 lux로 120分 露光한 때의 赤外線吸收 spectrum을 Fig. 1에 表示하였다.

露光前의 吸收帶에 있어서 2210 cm<sup>-1</sup> 및 2170 cm<sup>-1</sup>는 o-quinonediazide<sup>12</sup>의 C=N=吸收, 1600 cm<sup>-1</sup>는 o-quinonediazide<sup>12</sup>의 C=O吸收, 그리고 1120 cm<sup>-1</sup>에 sulfonyl ester, -O-SO<sub>2</sub>-의 吸收가 나타나 있지만 充分히 露光함에 따라 o-quinonediazide의 C=N=吸收는 消失되었으며 C=O吸收帶의 強度는 減少하고 있는 반면 1720cm<sup>-1</sup>에서 carboxyl基의 C=O吸收強度가 增加되어 나타났다. 이러한 各吸收帶의 消失 내지는 그들 強度의 減少 및 增加로부터 PGND는 naphthoquinone

-1,2-diazide group 이 露光에 의해 Wolff ketene 轉位를 일으키고 나아가 물의 作用에 의해 indene carboxylic acid 로 分解하는 것으로 推定된다.

### 露光前後에 있어서의 BEND-1 과 PVAND-1 의 赤外線吸收 Spectrum

露光前의 未增感 BEND-1 및 PVAND-1 의 赤

外線吸收 spectrum 과 이것을 照射面에 있어서, 照度 2900 lux 로 128分露光하고, 二後 계속하여 39500 lux 로 120分露光한後의 赤外線吸收 spectrum 을 Fig. 2 및 3에 表示하였다.

BEND-1에 있어서도 PGND-1과 同一하게, 露光前에 있었던 *o*-quinonediazide에 基因하는  $2150\text{ cm}^{-1}$  및  $2220\text{ cm}^{-1}$ 의 C=N=吸收,  $1620\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 吸收帶는 모체수지(BE-1)의 차이

에 의해 PGND-1의 위치에서 약간 shift 되어 나타났으나, 充分히 露光함에 따라 消失 또는 減少하였으며, 한편  $1735\text{ cm}^{-1}$ 에서 carboxyl 基 C=O의 吸收가 새로히 나타났다. PVAND-1도 PGND-1이나 BEND-1과 同一하게 露光前에 있었던 *o*-quinonediazide에 기인하는  $2100\text{ cm}^{-1}$  및  $2250\text{ cm}^{-1}$ 의 C=N=吸收,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 吸收帶역시 모체수지(PVA-1)의 차이에 의해 PGND-1의 위치에서 약간 shift 되어 나타났으나 充分히 露光함에 따라 消失 또는 減少되었으며,  $1720\text{ cm}^{-1}$ 에서 carboxyl 基의 C=O 吸收가 새로히 나타났다.

BEND-1 및 PVAND-1의 경우에 있어서도, 이와같은 各 吸收帶의 消失 또는 減少 및 新生은 露光에 依해 naphthoquinone-1, 2-diazide group 이 Wolff ketene 轉位를 일으키고, 나아가 물의 作用에 의해 indene carboxylic acid 로 分解하는 것으로 推定된다.

### 露光時間에 對한 增感 및 未增感 試料의 吸收強度의 變化

Table 2의 感光液 調製基準에 따라 PGND-1, BEND-1의 未增感感光液과, PGND-1을 benzanthrone, BEND-1을 5-nitroacenaphthene으로 增感한 感光液을 各各 製造하여 前報<sup>2</sup> 實驗 感光膜의 製造와 같은 方法으로 그 感光膜을 제작하여 照

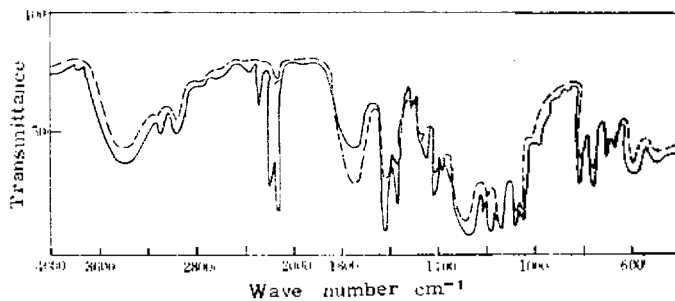


Fig. 1. Infrared absorption spectra of PGND-1 (solid line : before exposure, dotted line : after exposure)

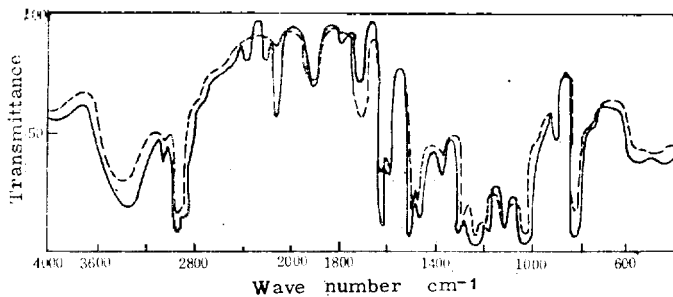


Fig. 2. Infrared absorption spectra of BEND-1 (solid line : before exposure, dotted line : after exposure)

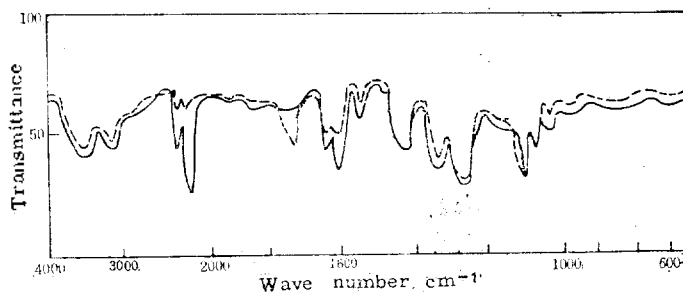


Fig. 3. Infrared absorption spectra of PVAND-1 (solid line : before exposure, dotted line : after exposure)

射面に 있어서 照度 2900 lux 로 128 分 露光 時間의 赤外線 吸收 spectrum 을 Fig. 4 에 表示 하 였 다.

Fig. 4 의 A° 및 (20) B° 는 增感劑에 基因하는 吸收이외에는 A 및 B 에서의 吸收과 서로 같 고, 또 吸收強度에 있어서도 거의 變化가 없다. 즉 A° 및 A 에서 PGND-1 의 *o*-quinonediazide 에 基因하는 2210 cm<sup>-1</sup> 및 2170 cm<sup>-1</sup> 의 C=N= 吸收, 1600 cm<sup>-1</sup> 의 C=O 吸收帶는 露光前의 吸收強度 (Fig. 1, solid line) 에 對하여 거의 같은 정도로 減少하고 있고, 또 B° 및 B 의 BEND-1

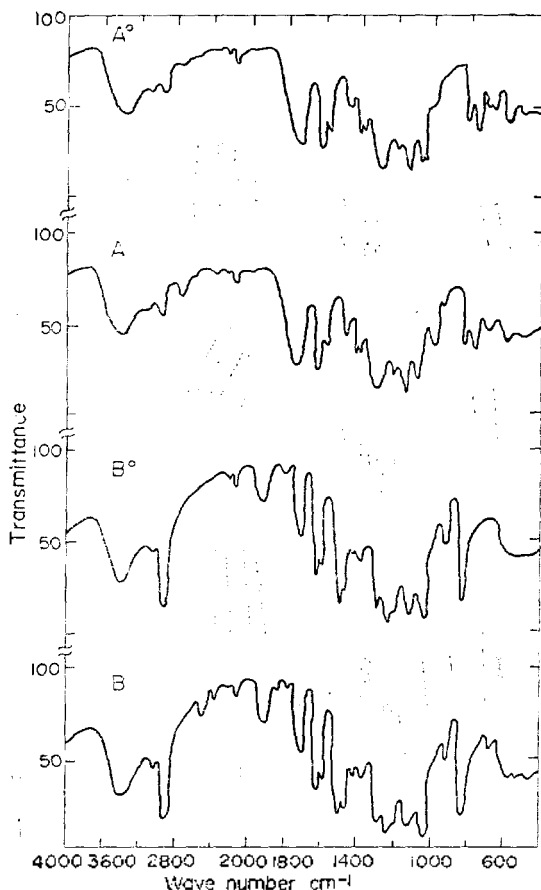


Fig. 4. Infrared absorption spectra of PGND-1 and BEND-1 (sensitized and unsensitized) after exposure.

A° : unsensitized PGND-1, A : sensitized PGND-1, sensitizer : benzanthrone, B° : unsensitized BEND-1, B : sensitized BEND-1, sensitizer : 5-nitroacenaphthene

있어서도 *o*-quinonediazide 의 C=N= (2150 cm<sup>-1</sup>, 2220 cm<sup>-1</sup>) 및 C=O (1620 cm<sup>-1</sup>) 의 경우도 같다.

未增感 및 增感 PGND-1 에 있어서 *o*-quinonediazide 의 C=N= 의 吸收 (2210 cm<sup>-1</sup>, 2170 cm<sup>-1</sup>) 強度의 露光時間에 對한 變化를 Fig. 5 에, 또 BEND-1 에 있어서 *o*-quinonediazide 의 C=N= 의 吸收 (2150 cm<sup>-1</sup>, 2220 cm<sup>-1</sup>) 強度의 變化를 Fig. 6 에 表示 하 였 다.

Fig. 5 및 6 에 表示한 吸收強度의 測定은 PGND-1 및 BEND-1 의 *o*-quinonediazide 의 C=N= 의 吸收面積 強度를 重量法에 依해 구한 것이다.

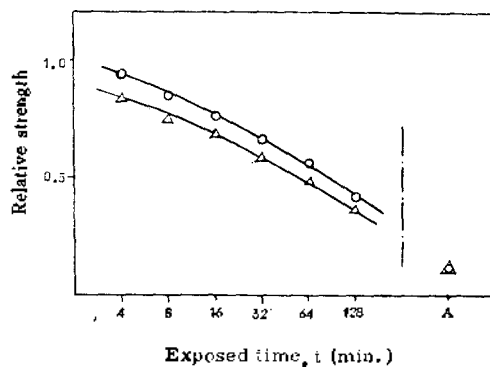


Fig. 5. Change of quinonediazide C=N=absorption band (2210cm<sup>-1</sup> and 2170cm<sup>-1</sup>) according to the exposed time for PGND-1.

A : 128 min. (2900 lux) + 120 min. (39500 lux)  
○ : unsensitized PGND-1  
△ : sensitized PGND-1, sensitizer : benzanthrone

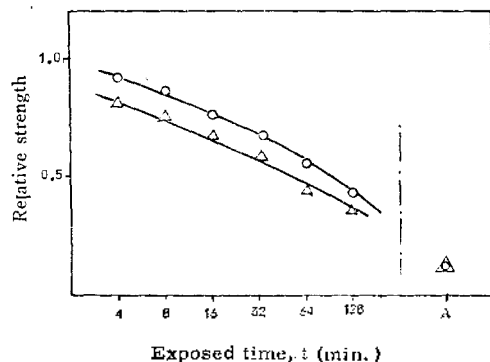


Fig. 6. Change of quinonediazide C=N=absorption band (2220cm<sup>-1</sup> and 2150cm<sup>-1</sup>) according to the exposed time for BEND-1.

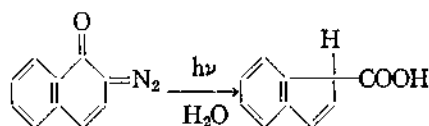
A : 128 min. (2900 lux) + 120 min. (39500 lux)  
○ : unsensitized BEND-1, △ : sensitized BEND-1, sensitizer : 5-nitroacenaphthene

Fig. 5 및 6에 依하면 增感 및 未增感의 各 試料가 露光時間과 함께 이들의 吸收強度가 減少하고 있는데 그 試料의 增感 및 未增感의 사이에 명확한 差는 없다. 즉 樹脂固有의 感度에 比하여 增感劑의 感度는 극히 작은 것이라고 생각된다.

**PGND, BEND 및 PVAND의 感光反應機構의 推定**

Süs는 *o*-quinonediazide가 光分解를 일으켜 N<sub>2</sub>가 遊離되면서 carbonium ion으로 된 다음 Wolff ketene 轉位를 일으켜 ketene 구조로 되고, 이것이 수용액중에서 carboxylic acid로 된다는 것을 發表하였는데, 이를 高分子物質의 側鎖에 導入하여 光을 照射시켰을 경우도 같은 mechanism으로 分解되는 것으로 추측된다. 즉, 露光前에 있어서, PGND, BEND 및 PVAND 試料의 赤外線吸收 spectrum이 *o*-quinonediazide의 C=N= 및 C=O의 吸收를 sharp하게 나타나고 있는데 比하여, 充分히 露光한 후는 그들이 消失 내지는 減少하고 있으므로 이들 樹脂의 分解는 다음 식과 같이 일어나는 것이라고 思料된다.

增感 및 增感한 경우의 赤外線吸收 spectrum을 測定한 結果, naphthoquinone-1,2-diazide에 基因하는 C=N=의 吸收 및 C=O의 吸收가 充分한 露光에 의하여 各各 消失 내지는 減少하고 있고, 또한 indene carboxylic acid에 基因하는 C=O의 吸收가 PGND에 있어서는 增加, BEND 및 PVAND에 있어서는 新生하는 것으로 보아 露光에 依하여



와 같은 光分解反應이 일어난 것이라고 推定되며, 充分히 露光된 試料樹脂들이 20% NaOH 水溶液으로 現像됨을 아울러 고려할때 모두 光分解型 感光性高分子임을 確認하였다.

(2) 未增感 및 增感試料樹脂들의 naphthoquinone-1, 2-diazide에 基因하는 C=N= 吸收의 面積強度는 모두 露光時間과 더부러 減少하고 있으나 增感과 未增感試料들 사이에는 明確한 차이는 없었다. 즉 樹脂固有의 感度에 比하여 增感劑의 感度는 극히 작은 것으로 推定된다.

本 研究는 財團法人 產學協同財團의 1975년 도 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. Jyong Sup Shim and Doo Whan Kang, *This Journal*, **19**, 198(1975).
2. Jyong Sup Shim and Doo Whan Kang, *This Journal*, **19**, 269 (1975).
3. F. W. Kirkbride and R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 119.
4. R. K. Brinton and D. H. Volman, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1394(1951).
5. H. Ziffer and N. E. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **27**, 1944 (1962).
6. W. Kirmse, L. Horner and H. Hoffmann, *Ann.*, **614**, 19(1958).
7. W. Kirmse and L. Horner, *ibid.*, **625**, 34(1959).

**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 光分解反應에서 얻은 主成果를 要約하면 다음과 같다.

(1) 試料樹脂, PGND, BEND, PVAND의 未

8. O. Süss, *Ann. Chem.*, **556**, 65, 85(1944).
9. K. Möller, O. Süss and H. Heiss, *Ann.*, **598**, 123 (1956).
10. J. D. E. Jonge, R. Kijkstra and G. L. Wiggerink, *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 846.
11. K. R. Kopecky, G. S. Hammond and P. A. Learmakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1015(1962).
12. T. Tsunoda, "Photopolymer," p 162, Technical Association of Graphic Arts of Japan, 1972.