

NO₂-BAP 感光基를 갖는 光重合體의 感光特性에 관한 研究

柳承烈*, 姜奉根*, 金成根**
(*부산전문대학 **부산공업대학)

A Study on the Photosensitivities of Nitro Substituted Benzalacetophenone Group

Seung-Ryul Ryu*, Bong-Keun Kang*, Sung-Keun Kim**

Abstract

Photopolymers containing carboxyl groups as water soluble groups and o, m or p-nitro substituted benzalacetophenone(o-BAP · NO₂, m-BAP · NO₂, p-BAP · NO₂) as sensitive groups are synthesized by condensing 4-(vinylbenzyloxy)acetophenoneco-methacrylic acid copolymer with o, m or p-nitro substituted benzaldehyde in alkaline catalyzer.

These condensation polymers were effectively crosslinked by the irradiation of UV light. Alkaline aqueous developing solution available commercially for negative type presensitized plate can be applied for development of these photopolymers.

Relative sensitivities of the condensation polymers in film state were measured. It is found that order of sensitivity of the synthesized polymers are o-BAP · NO₂ < m-BAP · NO₂ < p-BAP · NO₂.

The spectral sensitivities of p-BAP · NO₂ were observed to be 0.03~0.05 mJ/cm² at 300~400nm respectively.

1. 서 론

Methylvinylketone(MVK) 및 ketone계를 골격으로한 중합체의 합성과 photopolymer의 이용에 관해서는 이미 연구되었으며¹⁾, 이 MVK를 radical중합²⁾, anion중합³⁾, 공중합⁴⁾에 의해 목적으로 하는 중합체가 얻어진다. Polymethylvinylketone(PMVK)은 자외광에 의해 Norrish type로 광분해하는 것이 알려져 있으며, 이 광분해를 이용하여 Posi형 Photoresist를 얻을 수 있다. 또한, PMVK와 aldehyde류와의 축합반응으로 광가교형 Photoresist 합성에 대해서도 보고되어졌다⁵⁾. 이와같이 PMVK를 중심으로하여 광분해, 광가교형 Photoresist의 합성 연구가 행해지면서, 측쇄의 methyl기를 alky1기, pheny1기로 치환하거나, carbony1기의 γ 위치의 수소를 methyl기로 치환하여, photopolymer로서의 응용에 대한 연구가 활발히 진행중이다⁶⁾.

한편, Benzalacetophenone계 수용성 photopolymer의 합성과 그 감광성에 대해서는 이미 보고되어있으며⁷⁾, 이들 수용성 photopolymer와 p-치환기를 갖는 aldehyde류와의 축합반응에 있어서 p-NO₂치환기를 갖는 계가 고감도로 나타나는 것도 보고되었다⁸⁾. 이러한 photopolymer의 감광성 평가는 기록재료의 입출력 관계를 나타내는 광의 입력과 농도재료의 특성곡선에 기인하며, 이는 sensitometry method⁹⁾로 구하기도 하지만, 등차급수적인 농도관계를 갖는 test film을 감광재료로 재차 노광하여 화상을 형성한 후, 각 부분의 농도를 측정하는 gray scale method¹⁰⁾가 널리 사용되고 있다. 실제로 감광재료에 광을 적용하면 해당되는 광의 량에 대응한 변화가 감광재료에 나타나며, 이 변화는 은염사진의 경우에 환원 은의 량이 되는 사진농도의 변화가 되고, photopolymer의 경우는 반응 분자수에 의한 용해잔막량(두께)의 변화를 보는 것이다. 여기서 감도측정은 조사광의 전체에 대한 감도이고, photopolymer가 광반응할때는 광량을 흡수해야 하지만, 반드시 흡수 spectra에 유사한 분포를 갖는 광이 조사되는 것은 아니다. 따라서 단색광에 대한 감도 즉, 분광감도 측정이 필요하게 된다. 이러한 분광감도 측정법에는 Kodak법¹¹⁾, 소혈법¹²⁾, 진전법¹³⁾, Gesullo법¹⁴⁾ 등이 있다.

본 연구에서는 이 치환기의 효과를 더욱더 조사하기 위하여 4-(vinybenzyloxy),acetophenone과 methacrylic acid와의 공중합체와 o-nitrobenzaldehyde (o-NO₂ · BA), m-nitrobenzaldehyde(m-NO₂ · BA), p-nitrobenzaldehyde(p-NO₂ · BA)와의 축합반응에 의해 측쇄에 o-, m-, p-nitro치환기를 갖는 수용성 photopolymer를 합성하고, 이 중합체의 반응율, 치환기 효과, 감광특성에 대해서 비교 검토 하였다.

2. 이 론

Benzalacetophenone기를 갖는 수용성에서 고감도의 photopolymer합성을 목적으로 하기 위하여, 4-(vinylbenzyloxy)acetophenone[4-(VBz)AP]과 Methacrylic acid(MA), Acrylonitrile(AN)과의 공중합으로 수용성 공중합체를 합성한다. 이때, 4-(VBz)AP는 Chlormethylstyrene(CMS)과 4-hydroximacetophenone으로부터 합성할 수 있다. 합성된 공중합체와 각 o-, m-, p-, NO₂ · BA를 KOH 촉매하에서 축합 반응시켜 수용성 photopolymer를 합성한다.

이렇게 합성한 photopolymer의 감도특성을 조사하기 위하여 gray scale method를 적용한다. gray scale은 Kodak사에서 제작한 Kodak Photographic Step Tablet를 21단계의 농도차 0.15간격으로 나눈 것을 사용한다. n단 노광량의 대수값, logE_n은 logE₀에서 n단의 농도를 뺀 량으로 나타낼 수 있고, n를 등 간격의 순서로 하면 logE의 정량적인 변화를 고찰할 수 있다. Gray Scale법에 의한 감도측정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{R}{E} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 S는 감도, R은 변화량 혹은 반응량, E는 노광량을 각각 뜻하며, gray scale을 통해 노광하면 n단의 노광량은 다음과 같다.

$$E_n = I_n \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

$$= \frac{I_0 \cdot t}{10^{0.15n}} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 I₀는 조사광의 강도, t는 노광시간, I_n은 n단의 step투과광 강도를 나타내며, 식(3)를 식(1)에 대입하면 다음식이 얻어진다.

$$S = \frac{10^{0.15n} \cdot R}{I_0 \cdot t} \dots\dots\dots (4)$$

광원과 노광시간을 일정하게 했을 때의 기준감도를 S₀, 미지감도를 S_i으로하여 각각 i단과 k단에서 반응이 같다고 하면 아래와 같다.

$$\frac{S_i}{S_0} = 10^{(Dk-Di)} \dots\dots\dots (5)$$

$$= 10^{0.15(k-i)} \dots\dots\dots (6)$$

Gray scale의 step상에서 1단의 차이가 있다면 10^{0.15} = √2의 감도비가 성립되고 n단의 차이는 (√2)ⁿ로 된다. 또한, 노광시간 t_r에서 얻어진 gray scale단수와 n단의 변화를 위한 노광시간 t_n는 다음 관계식이 성립한다.

$$t_n = t_r(\sqrt{2})^n \dots\dots\dots (7)$$

이와같은 고찰로부터 상대감도는 다음 식으로 구해진다.

$$S_r = \frac{1}{T \cdot I \cdot t} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 T는 gray scale의 소부한계의 step 투과율을 나타내며, 상대감도는 일정한 광원을 사용하여 gray scale의 단수를 불용화하는데 필요한 시간을 측정하여 얻는다.

한편, 축중합 반응속도를 NO₂-BA의 농도에 대해 유사 1차식으로 나타내면 축중합 반응시간과 용액속에 잔존하는 NO₂-BA 농도와의 관계는 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\ln (C_i/C_0) = k' \cdot t \dots\dots\dots (9)$$

여기서 k'는 겔보기 축중합 반응속도상수, 하첨자 i와 t는 각각 초기상태와 반응이 시작된 후의 경과시간을 가리킨다.

3. 실험

3-1. Nitrobenzalacetophenone Polymer의 합성

4-(VB₂)AP와 MA를 동량 취하여 Dimethylformamide(DMF)에 용해하고 Azobisisobutyronitrile(AIBN)의 중합개시제를 첨가하여 유리앰플병에 넣고, 질소치환 후 밀봉하여 60±1°C의 항온수조에서 15시간동안 radical중합을 하였다. 중합후, methylcellosolve - 냉수로 침전하고 감압 건조하였다.

얻어진 공중합체와 각 치환 NO₂ · BA를 methylcellosolve에 용해하고, 0~2°C에서 KOH를 촉매로 적하시켜 소정시간동안 교반반응을 행하였다. 반응이 완료된 후, 희석산으로 중화하고 methanol-냉수로서 침전하여 감압 건조하여 으며, 생성된 축합 중합체의 수용성기인 carboxyl기와 측쇄에 o-, m-, p-, nitro치환된 감광기의 존재여부는 IR 또는 UV흡수 Spectra로써 확인하였다. 이와같이 얻어진 축합 중합체를 각각 o-BAP · NO₂, m-BAP · NO₂, p-BAP · NO₂로 나타낸다.

석영 판상위에 각 축합 중합체의 methylcellosolve용액으로 film을 작성하고, 광의 조사는 Hg lamp를 사용하되, 290nm 이하의 광은 filter로써 차단하고 공기중에서 행하였다.

3-2. 상대감도 측정

사진제판용 Aluminum판위에 중합체의 3% methylcellosolve용액을 도포 건조시킨 후, step tablet으로 감광층을 밀착하여 chemical lamp로 노광하였다. 현상은 알카리 수용성의 시판하는 PS판 Nega형 현상액을 원액으로하여 25°C에서 2분간 교반으로 현상 하였다. 현상후 수세하여 건조하고 광경화된 감광층의 단수를 gray scale법으로 상대감도를 산출하였다.

이때 기준되는 감도는 시판되는 Nega형 PS판의 감도를 100으로 하였다.

3-3. 분광 에너지감도 측정

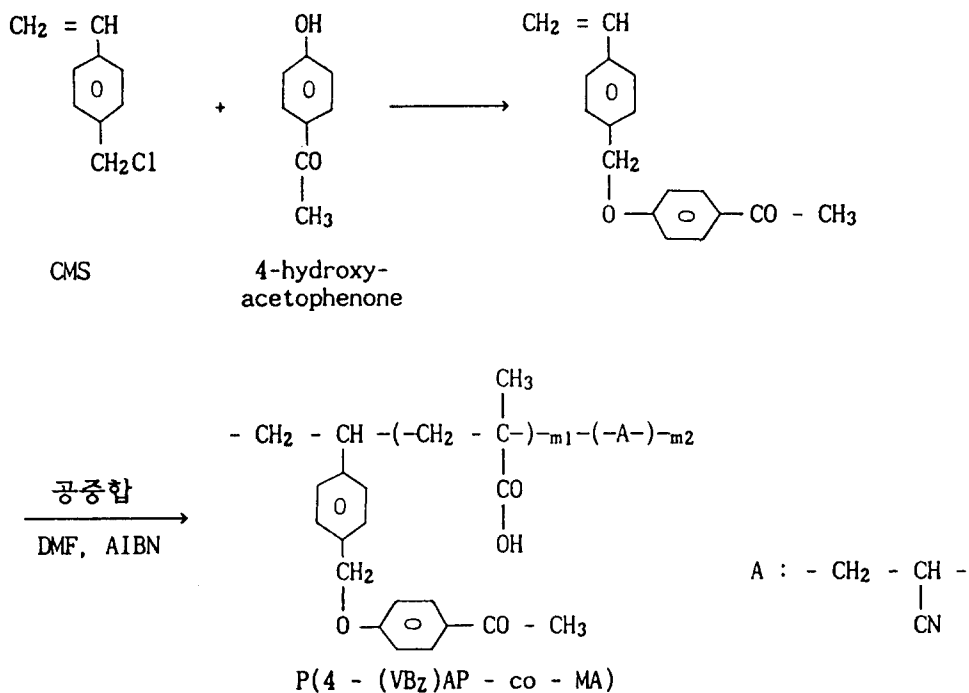
3-2에서 서술한 방법에서 Xe lamp를 광원으로하고, 회절격자형 분광사진기를 사용하여 분광된 spot광을 단계적으로 조사하여 3-2에서 서술한 방법으로

현상한 후, 상이 형성되기 위해 필요한 최소 노광시간을 조절하고, 미리 조사광을 에너지로 보정한 silicone photocell을 사용하여 측정한 에너지 값으로써 분광 에너지감도를 산출하였다.

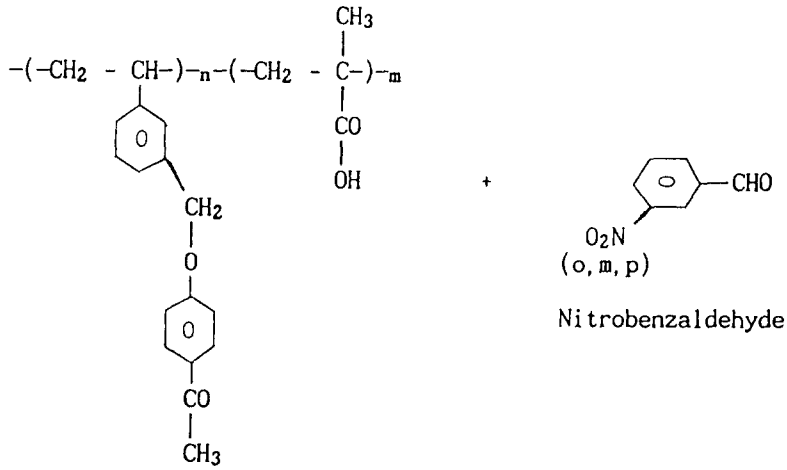
4. 결과 및 고찰

4-1. Nitrobenzalacetophenone polymer의 합성

수용성 공중합체의 합성 반응은 다음과 같다.

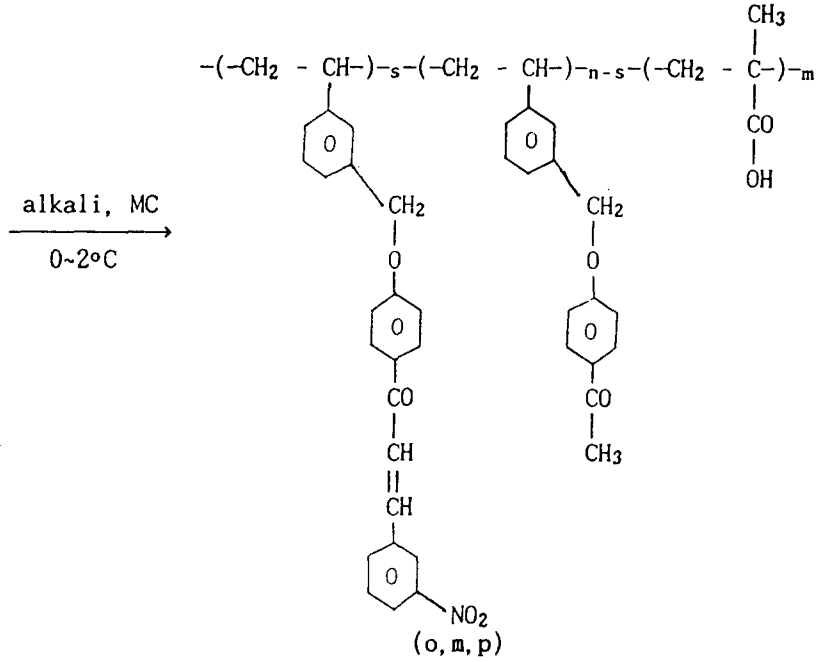


Nitrobenzalacetophenone 중합체의 축합 반응은 다음과 같다.



Nitrobenzaldehyde

P(4 - (VBz)AP - co - MA)



alkali, MC
0~2°C

Nitro substituted 4' - (VBz)BAP - co - MA copolymer

축합반응의 조건 및 결과를 Table 1에 나타내었으며, 축합시간의 변화에 따른 축합율의 결과를 Fig. 1에 각각 나타내었다.

Table 1. Influence of reaction time in condensation of P(4-[VB₂]Ap-co-MA) with nitrobenzaldehyde and relative sensitivity of its condensation polymer.

	Aldehyde	Reaction time (hr)	Substitution (mol%)	Relative a)sensitivity
1	o-NO ₂ · Ba	5	20	340
2	o-NO ₂ · Ba	8	35	590
3	o-NO ₂ · Ba	12	43	730
4	o-NO ₂ · Ba	3	40	1460
5	m-NO ₂ · Ba	5	52	1900
6	m-NO ₂ · Ba	8	62	3170
7	m-NO ₂ · Ba	12	70	3170
8	p-NO ₂ · Ba	3	48	5700
9	p-NO ₂ · Ba	5	61	9510
10	p-NO ₂ · Ba	8	71	13430
11	p-NO ₂ · Ba	12	72	13430
12	plate-F			100

*a) Measured by gray-scale method.

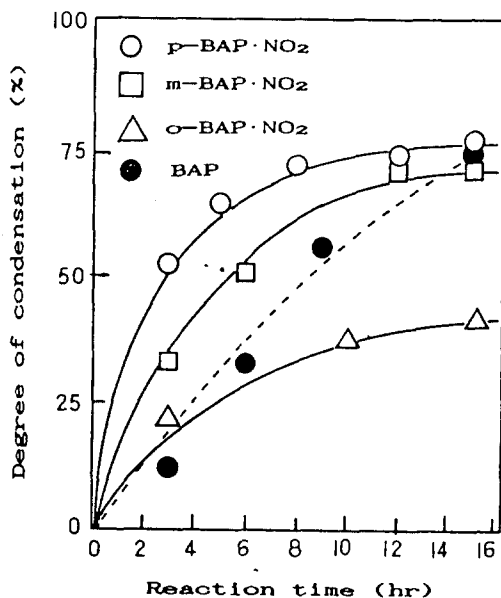


Fig. 1. Influence of reaction time in condensation of P(4-[VB₂]Ap-co-MA) and nitrobenzaldehyde.

또한, 치환기가 없는 Benzaldehyde(BA)와의 축합 중합체도 같이 플롯트하였다. BA와 축합 중합체는 반응시간의 증가에 따라 거의 직선적으로 축합율이 증가하였으며, 각 nitro치환 benzalacetophenone기에서 p-BAP·NO₂의 축합율이 가장 높고, p-BAP·NO₂와 m-BAP·NO₂는 반응시간의 증가에 따라 축합율이 증가하여 약 70mol% 정도의 포화상태로 되었다. o-BAP·NO₂는 반응율이 낮고, 장시간의 반응에 대해 약 40mol% 정도의 축합율이 얻어졌다. 이는 입체장애에 의한 영향으로 사료된다.

또한, 축합속도는 Fig. 2의 결과와 같이 유사1차 반응식으로 나타낼 수 있으며, Fig.2에 나타내었다.

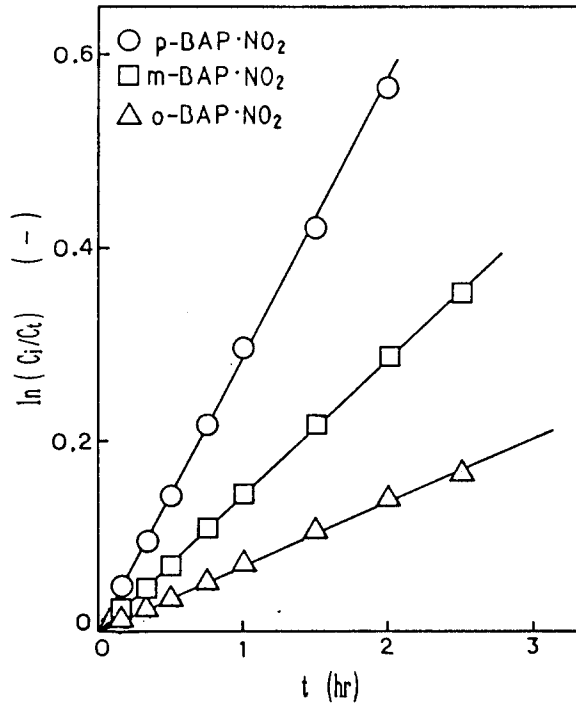


Fig. 2. Plot according to Eq. (9).

결보기 속도상수는 직선의 기울기로 부터 구해지며 p- > m- > o-의 순으로 증가 함을 알 수 있다.

한편, alkali 수용액의 시판되는 Nega형 PS판의 현상액을 몰로써 1:1 희석하여 현상 특성을 검토한 결과, o-BAP·NO₂, m-BAP·NO₂ 중합체는 어느것이든 용해성이 양호하였으나, p-BAP·NO₂ 중합체는 축합율이 48mol%까지는 가용이었으나, 그 이상에서는 불용이었고 현상 원액에서는 가용이었다.

4-2. 상대감도, 분광 에너지감도 측정

축합 중합체의 상대감도는 식 (8)에 따라 계산하여 그 결과를 Table 1에 나타내었으며, 어느 중합체도 시판되는 PS판과 비교했을때 높은 감도가 얻어졌고, 특히, No.10,11의 p-BAP · NO₂ 중합체에 있어서는 134배의 감도가 얻어졌다. 또한, 각 치환 BAP · NO₂ 중합체의 감도 비교에서는 o-BAP · NO₂ 중합체의 반응율이 낮은것, 또는 p-BAP · NO₂ 중합체의 현상액에 대한 용해성이 낮은것 등의 문제로, 반응율 40~50mol%의 Table 1의 No.3, 4, 8을 선택하여, o-BAP · NO₂ 중합체에 대해 m-BAP · NO₂ 중합체는 약 2배, p-BAP · NO₂ 중합체는 약 7배로 되어, p-BAP · NO₂ 중합체가 가장 높은 고감도로 나타났다.

상대감도 측정 결과로 가장 높은 고감도가 얻어진 p-BAP · NO₂ 중합체에 대한 분광 에너지감도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Spectral energy sensitivity of P(4 · NO · 4'-[VB₂]BAP-co-MA).

Wave length (nm)	Energy sensitivity (mJ/cm ²)
240	—
260	0.88
280	0.88
300	0.05
320	0.03
340	0.04
360	0.04
380	0.05
400	0.12
420	0.51
440	—

분광감도는 260~420nm 파장 영역에서 나타났으며, 320nm 부근에서 최대 값이 얻어졌다. 이는 중합체의 흡수 spectra와 유사한 감광특성을 나타낸다.

4-3. Film상태에서 광조사에 따른 흡수 spectra의 변화

각 축합 중합체의 film을 석영관상위에 작성하여 광조사 전후의 UN 흡수 spectra변화를 Fig. 3에 나타내었다.

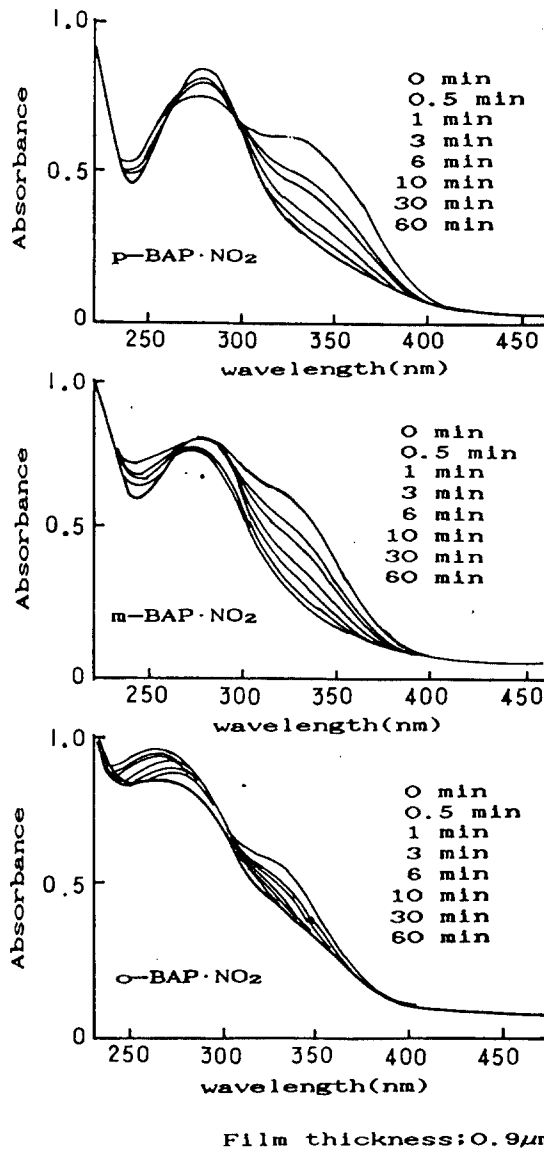


Fig. 3. Change in absorption spectra of nitro substituted 4-(VB₂)BAP-MA copolymer before and after irradiation in film state($\lambda \geq 290\text{nm}$).

300~400nm 부근에 나타난 흡수가 각 치환 nitrobenzalacetophenone의 흡수를 뜻하며, 어느 축합 중합체도 광조사의 시간 경과에 따라 흡수의 감소가 확인되었다.

한편, 250~300nm 부근에서도 흡수가 확인 되었으며, p-BAP · NO₂중합체는 광조사의 시간 경과에 따라 약간 상승하며, m-BAP · NO₂ 중합체는 흡수의 변화가 그다지 확인되지 않았으며, o-BAP · NO₂ 중합체는 약간 감소하였다.

o-nitrobenzaldehyde는 그 자체가 자외광에 의해 nitroso화 안식향산계로 분해반응하는 것이 알려져 있으므로¹⁵⁾, o-BAP · NO₂ 중합체로 마찬가지로 광이량화 반응외에 일부 분해반응이 일어나는 것으로 추이된다. 그러나 m-, p-에서는 이와같은 분해반응을 고찰할 필요가 없다. 한편, 계피산으로 치환된 계에서 감광성에 대해서는 東¹⁶⁾등의 σ 값으로 설명하고 있으며, 본 연구에서 얻어진 p-NO₂의 고감도 특성도 높은 σ 값에 의한 것으로 고찰할 수 있다.

각 축합 중합체의 분광 에너지감도, 상대감도에서 나타난 고감도 값에 대하여, 그들의 광조사 전후에 나타난 흡수 spectra 변화가 낮은데 대해서는 다음과 같은 이유를 고찰할 수 있다.

감광성 film이 가교 불용화하기 위해 필요한 최소 에너지량(E_G)은 Reiser 등¹⁷⁾에 의해 다음 식으로 쓸 수 있으며, 고감도화 하는데는 ε, m_o, φ, M_w의 값들이 크면 좋다.

$$E_G = \frac{d}{2.303 \cdot \epsilon \cdot m_o \cdot \phi \cdot M_w} \dots\dots\dots (10)$$

- 여기서, d : 중합체의 비중
- ε : 감광기의 흡광계수
- m_o : 감광기의 농도
- φ : 가교 양자수율
- M_w : 중량 평균 분자량

따라서, p-BAP · NO₂ 중합체의 흡수 spectra 감도는 300~400nm 파장 범위에서 0.03~0.05mJ/cm²가 얻어졌다.

5. 결 론

Nitrobenzaldehydephenone(Nitro-BAP)基를 갖는 수용성의 감광성 수지는 4-(VB₂)AP, MA와의 공중합체에서 o-, m-, p-, 위치에 치환기 NO₂-를 갖는 NO₂·BA와 Alkali 촉매하에서 축합반응 시켜 합성하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 축합율은 m-, p-BAP·NO₂에서 70mol%, o-BAP·NO₂에서 40mol% 였으며, o-BAP·NO₂는 입체장해의 영향으로 인하여 축합율이 낮은 것으로 사료된다.
2. 상대감도 측정은 시판되는 Nega형 PS판을 기준으로 하였을때 각각의 축합중합체는 모두 감도가 높게 나타났으며, 특히 p-BAP·NO₂는 134배였다.
3. 노광에 따른 감광기의 감소율은 p-BAP·NO₂ > m-BAP·NO₂ > o-BAP·NO₂의 순으로 나타났으며, 따라서 p-BAP·NO₂중합체의 광가교 진행반응이 우수함을 확인하였다. 이때, o-BAP·NO₂중합체는 광이량화 반응이외에 일부 분해반응이 일어나는 것으로 고찰된다.
4. p-BAP·NO₂ 중합체의 흡수 spectra 감도는 300~400nm 파장범위에서 0.03~0.05mJ/cm²가 얻어졌다.

참 고 문 헌

1. 木下堯博, 鉛山洋一, 大岩誠: 日本 印刷學會 論文集, 12, [4] 93, (1971).
2. 木下堯博, 鉛山洋一: 日本 印刷學會 論文集, 12, [4] 99, (1971).
3. 木下堯博, 鉛山洋一: 九州 産業大學 藝術學部 研究報告, 3, [1] 106, (1972).
4. 木下堯博, 鉛山洋一: 日本 印刷學會 論文集, 14, [1] 1, (1973).
5. 木下堯博, 鉛山洋一: 東廣己, 前原廣: 日本 寫眞學會誌, 46, [5] 387, (1983).
6. 木下堯博, 鉛山洋一: 日本 印刷學會 論文集, 14, [2] 79, (1973).
7. 廳尾英俊, 鉛山洋一, 木下堯博, 中村賢市郎, 淺野孝輝, 永松元太郎: 日本 寫眞學會誌, 47, [5] 363, (1984).
8. 廳尾英俊, 鉛山洋一, 木下堯博, 中村賢市郎, 淺野孝輝, 永松元太郎: 제4회 Photopolymer Conference 講演 要旨集, p.156. (1985).
9. J. H. Altman: in ref. 7), p.481.
10. L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van. Deusen and J. E. Wright: J. Appl. polymer Sci., 2, 302g1959).
11. J. L. R. Williams: Fortschr. Chem. Forsch., 13, 227(1969).
12. 小冗純, 島田和枝, 加藤日出夫: 日本 寫眞學會 春季 研究發表會 要旨, p.23 (1964).
13. 津田穰: 日本 印刷學會 論文集, 16, 41(1976).
14. R. E. Gesullo, P. G. Engeldrum: TAGA Proceedings 1972, p.249(1972).
15. 永松元太郎, 乾英夫: 「感光性 高分子」, 講談社, p.206(1977).
16. 東千秋, 高井辰彦, 讚 浩平, 緒方直哉: 日本 化學會誌, (1), 175(1984).
17. A. Reiser and P. L. Egherton: Macromolecules, 12, (4), 670(1979).