

수계현상성 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)의 감광특성에 관한 연구

申東律·金成根
釜山工業大學校 印刷工學科

A Study on the Photosensitivity of Poly(vinyl cinnamoyl acetate) Developable in Aqueous Base

Dong-Yul Shin · Sung-Geun Kim
Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National University of Technology

Abstract

Poly(vinyl cinnamate) had excellent resolution and no dark reaction and high etch resistant. But it was developed in polar solvent. A aqueous-photopolymer was synthesised for improvement of developability. Poly(vinyl cinnamoyl acetate)(PVCiA) and aqueous-PVCiA(PVCiA-s) was prepared and was characterized with $^1\text{H-NMR}$. The characteristic of sensitivity and developability of coatings was investigated by Grayscale method.

1. 서론

감광성수지^{1) 3)}의 응용분야에서 중요한 분야를 접하고 있는 것이 포토레지스터형이다. 기능성 고분자 중에서 가장 먼저 시작되어, 오늘날에는 인쇄분야, 전자산업분야, 정밀기계부품분야, 잉크, 도료, 접착제 그 외 포장, 패키이지, 공예분야 등 많은 산업분야에 불가결한 재료로 성장하

였다.

감광성수지는 광의 작용에 의하여 가교, 고중합화, 분해하여, 그 수지의 성상이 변화하고, 그 성상의 변화를 응용하여 여러가지 용도에 실용화되어 있다.

포토레지스터재료로 응용되는 감광성수지에는 중크롬산 수용성 레지스터, 비크롬산계 수용성 레지스터, 환화고무/아지드화합물계 레지스터, 계피산계 레지스터, 광중합계레지스트(드라이필름), 레지스트 잉크 등이 있다⁴⁾.

그 중 Poly(vinyl cinnamate)계 감광액^{5) 7)}에는 KPR(코닥), TPR(동경응화), SPR(삼보화학) 등이 있고, 폴리 계피산 β -비니록시 에틸 에스테르에는 OSR(동경응화) 등이 있으며, 신나미리덴 초산 비닐계에는 KOR(Kodak Ortho Resist) 등이 있으며, 장파장에 감광하는 고감도 포토레지스트로서, 프린트 배선, 네임플레이트, 포토밀링용으로 사용되고 있다.

Poly(vinyl cinnamate)의 감도를 향상시키기 위하여 측쇄에 cinnamoyl기보다 긴 cinnamoyl acetoxyl기를 도입한 것이 Poly(vinyl cinnamoyl acetate)(이하 PVCiA)이다. PVCiA의 합성에 관한 연구는 NISIKUBO, KIDANISHI, UCHIDA^{8) 9)} 등의 연구가 있다.

본 논문은 폴리 계피산계의 포토레지스트가 해상력이 우수하고, 부식가공시 내용제성이 뛰어나지만, 현상시 유기용제를 사용하므로 환경을 오염시키고, 작업환경에 나쁘므로, 이를 개선하기 위하여 수계현상성 감광액에 대하여 연구하였다. 용제 현상성 PVCiA와 수계현상성 PVCiA(이하 PVCiA-s)를 합성하고, 이들 고분자의 구조와 반응결과를 ¹H-NMR을 측정하여 추정하였다. PVCiA와 PVCiA-s에 몇 가지의 삼중항 증감제를 첨가하여 감광액을 조제하고, 그레이스케일법에 의하여 이들의 감광특성과 현상특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시 약

감광성 고분자의 합성에서 Poly(vinyl alcohol)(PVA)은 PVA-217(KURARAY,일본)과 PVA - 1500(JUNSEI,일본)을 사용하였으며 monochloroacetic acid, dimethylsulfoxide 및 succinic anhydride는 특급시약(JUNSEI,일본)을 사용하였으며 물은 증류수를 사용하였다. potassium cinnamate는 cinnamic acid(SUNSEI,일본)와 KOH를 메탄올중에서 몰비(1:1)로 반응시켜, 석출된 결정을 분리하여 아세톤에서 2회 정제한 후에 50°C에서 감압건조한 것을 사용하였다.

감광액 조제용 용제인 methyl glycol은 특급시약(JUNSEI,일본)을 사용했으며, 증감제인 5-nitro acenaphtene, 2-nitofluore, 1,2-benzanthraquinone은 특급시약(JUNSEI,일본)을 사용하였다.

2.2 합성장치

PVCiA와 PVCiA-s를 합성하기 위한 장치는 온도계, 교반기가 부착된 4구 플라스크를 항온조에 설치하고 PVA, monochloro acetic acid 등의 반응물질을 투입구를 통하여 반응기에 넣고 일정온도에서 교반하면서 합성을 하였다.

2.3 PVChA의 합성

PVChA는 monochloroacetic acid와 acetic acid를 플라스크에 넣고 70℃에서 완전히 용해한 후, PVA를 1시간 동안 서서히 넣은 후, 반응온도를 110℃로 올려서 4시간 반응하여 합성하였다. 반응조건을 표 1에 정리하였다. 표 1의 run 2를 보면, 교반장치, 온도계, 투입구가 장치된 100ml 4구 플라스크에 monochloroacetic acid 27.9g, acetic acid 30ml를 넣고, 70℃로 가열하여 용해시킨다. 계속 교반하면서 PVA-217 (9.6g)을 1시간 동안 서서히 넣으면서 완전히 용해시킨 후, 반응온도를 110℃로 올려서, 생성된 물을 반응계 밖으로 제거하면서 4시간 반응을 한다. 반응종료 후, 500ml 물에 주입하여 고분자를 침전시키고, 이 침전물을 아세톤에 녹였다가 물에 재 침전시키는 정제를 2회 반복하였다. 그 후, 50℃에서 24시간 감압건조하였다.

Table 1. Reaction Condition of PVA with Monochloroacetic Acid.

Run No.	PVA (g)	monochloro acetic acid(g)	Solvent (g)	Resin No.	Yield (%)
1	PVA-217(9.6g)	27.9g		1	48
2	PVA-1500(9.6g)	27.9g		2	56
3	PVA-217(9.6g)	27.9g	H ₂ O 2.7g	3	45
4	PVA-217(9.6g)	27.9g	H ₂ O 2.7g	4	42

Reaction time 4.0hr, reaction temp. 110℃

2.4 PVCiA의 합성

PVCiA는 앞에서 합성한 PVChA와 potassium cinnamate를 플라스크에 넣고 50℃에서 10시간 반응하여 합성하였다. 반응조건을 표 2에 정리하였다. 표 2의 run 2를 보면, 교반장치, 온도계, 투입구가 장치된 100ml 4구 플라스크에 PVChA 2.0g, potassium cinnamate 3.6g, dimethyl sulfoxide 20ml를 넣고, 50℃에서 10시간 반응한 후, 200ml 물에 주입하여 고분자를 침전시키고, 이 침전물을 아세톤에 녹였다가 물에 재침전시키는 정제를 2회 반복하였다. 그 후, 50℃에서 24시간 감압건조하였다.

Table 2. Reaction Condition of PVChA with Potassium Cinnamate.

Run No.	PVChA Resin No. (g)	Solvent (ml)	potassium cinnamate(g)	Resin No.	Yield (%)
1	Resin-1(2.0g)	DMSO 20.0g	3.6g	5	60
2	Resin-2(2.0g)	DMSO 20.0g	3.6g	6	64
3	Resin-3(2.0g)	DMF 20.0g	2.3g	7	60
4	Resin-4(2.0g)	DMF 20.0g	1.3g	8	58

Reaction time 10hr, reaction temp. 50℃

2.5 PVCiA-s의 합성

PVCiA-s는 앞에서 합성한 PVCiA중 resin-7,8과 succinic anhydride를 플라스크에 넣고, 100℃에서 4시간 반응하여 합성하였다. 반응조건을 표 3에 정리하였다. 표 3의 run 1을 보면, 교반장치, 온도계, 투입구가 장치된 100ml 4구 플라스크에 PVCiA (resin-7)5.0g, succinic anhydride 5.0g, dimethyl formaldehyde 50ml 및 triethyl- amine 0.5g을 넣고, 100℃에서 4시간 반응을 한 후, 200ml 물에 주입하여 고분자를 침전시키고, 이 침전물을 아세톤에 녹였다가 물에 재침전시키는 정제를 2회 반복하였다. 그 후, 50℃에서 24시간 감압건조하였다.

Table 3. Reaction Condition of PVCiA with Succinic Anhydride

Run No.	PVCiA Resin No. (g)	Solvent DMF(ml)	succinic anhydride(g)	Resin No.	Yield (%)
1	Resin-7(5.0g)	50.0g	5.0g	9	70
2	Resin-8(5.0g)	50.0g	5.0g	10	79

Reaction time 4.0hr, Additive : Et₃N 0.5g, reaction temp. 100°C

2.6 고분자의 구조해석

합성한 고분자를 중크로로포름(CDCl₃) 또는 중수소로 치환된 DMSO에 용해하여 5%용액을 만들고, 내부 기준물질인 tetramethylsiane(TMS)을 첨가하여 시료를 제작하였다. ¹H-NMR측정 장치는 EM-360 핵자기공명 흡수장치(60MHz)를 사용하였다. ¹H-NMR spectrum에서 각 proton에 해당하는 chemical shift를 확인하고, 각 관능기의 존재에서 반응결과를 추정하였다¹⁰⁾.

2.7 감도 측정(Sensitometry)

증감제¹¹⁾ 첨가량에 따른 상대감도를 조사하기 위하여, resin-5(0.2g)을 methylglycol (2.0g)에 용해하고, 5-nitroacenaphtene 등 증감제를 각각 2.5wt%, 5.0wt%, 7.5wt%, 10.0wt% 첨가하여 감광액을 조제하였다. 이 감광액과 TPR을 경면처리한 동판에 spin coater로 도포, 건조하였다. 이때 어느 것이나 막 두께가 일정하도록 회전수를 조절하였다. 건조된 감광막에 그림 2의 Kodak photographic step tablet T-27을 밀착노광하였다. 현상 후, 불용화된 최대 단수를 구하고, 그 스텝에 해당하는 T-27의 농도(Dmax)를 구하고, 시판하는 TPR(동경응화)를 기준감광액으로 사용하였으며, 이 TPR의 감도(Sc)를 100으로 하였을 때, 조제한 감광액의 상대감도(Sx)는 다음 식에 대입하여 구하였다¹²⁾.

$$S_x = S_c \times \text{antilog } D_x / D_c \\ = \text{antilog} (2 + D_x - D_c)$$

여기서, D_x, D_c는 불용화시키는 데 필요한 빛량 E에 대응하는 최대 ND filter의 농도이다.

합성한 감광성 고분자의 상대감도를 조사하기 위하여, resin-5,6,9,10에 대하여 여러가지 증감제에 대한 감도를 측정하였다. 각 resin(0.2g)을 methyl glycol(2.0g)에 용해하고, 5-nitroacenaphptene 등 증감제를 5wt%첨가하여 감광액을 조제하였다. 기준 감광액은 TPR을 사용했으며, TPR은 증감제 5-nitroacenaphptene이 감광성 고분자의 건조중량의 5wt% 첨가되어 있다. 실험은 위와 같은 방법으로 하였다.

2.8 현상성의 측정

여러가지 현상액에 대해 합성된 감광성 고분자의 현상 허용도를 조사하기 위하여, resin-5,6,9,10(0.2g)을 methyl glycol(2.0g)에 용해하고, 증감제로 5-nitroace-naphptene를 첨가하여 감광액을 조제하였다. 실험은 3-7의 감도측정과 같은 방법으로 하여, 현상시간에 대한 Dmax의 변화를 구하여 현상성을 판정하였다¹³⁾.

현상성의 평가에는 현상속도, 현상허용도, 현상능력 등이 있다. 그 중 현상허용도를 평가하였다. 현상허용도는 현상시간, 액온도, 액농도 등에 따른 불용화 단수의 변화로 평가한다. 본 실험에서는 현상시간의 변화에 대한 단수의 변화가 3단계 이상이면 불량으로 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVCh의 ¹H-NMR spectrum

무용매 상태에서 PVA와 monochloroacetic acid의 에스테르화를 알아 보기 위하여 PVChA의 ¹H-NMR spectrum을 측정한 것이 그림1(a)이다. 이 spectrum의 δ1.7-1.9ppm에 고분자쇄의 methylene(a), δ3.7-3.9에 monochloroacetic acid ester의 chloromethyl proton(d), δ4.5-4.9에 고분자쇄의 methine(b)이 관측되었다. δ3.7-3.9에 chloro-methyl proton(d)이 관측된 것에서 monochloroacetic acid가 에스테르화 되었음을 알 수 있다.

수계현상액에 현상 가능한 감광성 고분자의 합성을 고려하여, PVA의 hydroxyl기를 남긴 PVChA를 얻기 위하여, 용매로서 물을 첨가하여 PVA와 monochloroacetic acid를 반응한 결과 생성된 PVChA의 ¹H-NMR spectrum이 그림1(b)이다. 이 spectrum의 δ1.7-1.9ppm에 고분자쇄의 methylene(a), δ3.7-3.9에 monochloroacetic acid ester의 chloromethyl proton(d)가 관측되고,

무용매 상태에서 하나의 시그널로 관측된 고분자쇄의 methine의 hydroxyl기가 붙은 근(c, δ 3.1-3.6)과 monochloroacetic acid가 붙은 근(b, δ4.5-4.9)로 분열되어 관측되었다. 그 결과, 용매로서 물을 첨가한 PVChA에 원료 PVA의 hydroxyl기가 많이 남아있다는 것을 알 수 있다.

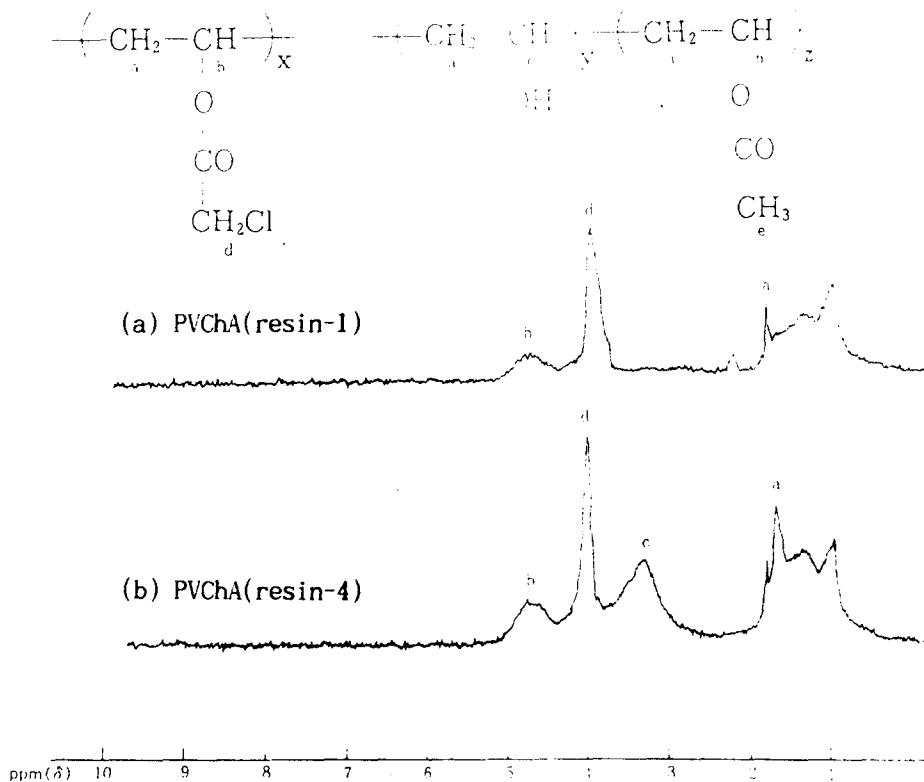


Figure 1 ¹H-NMR Spectrum of PVChA

3.2 PVCiA의 1H-NMR spectrum

PVChA와 potassium cinnamate의 반응결과를 알아 보기 위하여 PVCiA의 ¹H-NMR spectrum을 측정된 것이 그림2(a)이다. 이 spectrum의 δ1.6-1.9ppm에 고분자쇄의 methylene (f), δ4.4- 4.7에 methylene(j), δ6.5와 δ7.6에 J= 16.0Hz의 doublet으로 cinnamic acid ester의 trans olefine(k) 및 (l), δ7.1-7.2에 3개의 방향족 proton, δ7.3-7.5의 위치에 2개의 방향족 proton이 관측되었다. 특히, 물을 용매로 사용한 경우의 PVChA와 potassium cinnamate의 반응결과를 알아 보기 위하여 PVCiA(resin-8)의 ¹H-NMR spectrum을 측정된 것이 그림2(b)이다. 이

spectrum에서는 δ 3.3-3.5에 고분자쇄의 methine이 hydroxyl기가 붙은 근(h)와 δ 4.8- 5.1에 cinnamoyl acetoxy기가 붙은 근(g)으로 관측되었다.

그림1에서 δ 3.7-3.9에 관측되었던 monochloroacetic acid ester의 chloromethyl proton(d)가 없어지고, 그림2에서 j,k,l,m,n이 관측되는 것에서, PVChA의 monochloro-acetoxy기가 cinnamoyl acetoxy기로 전환된 것을 알 수 있다.

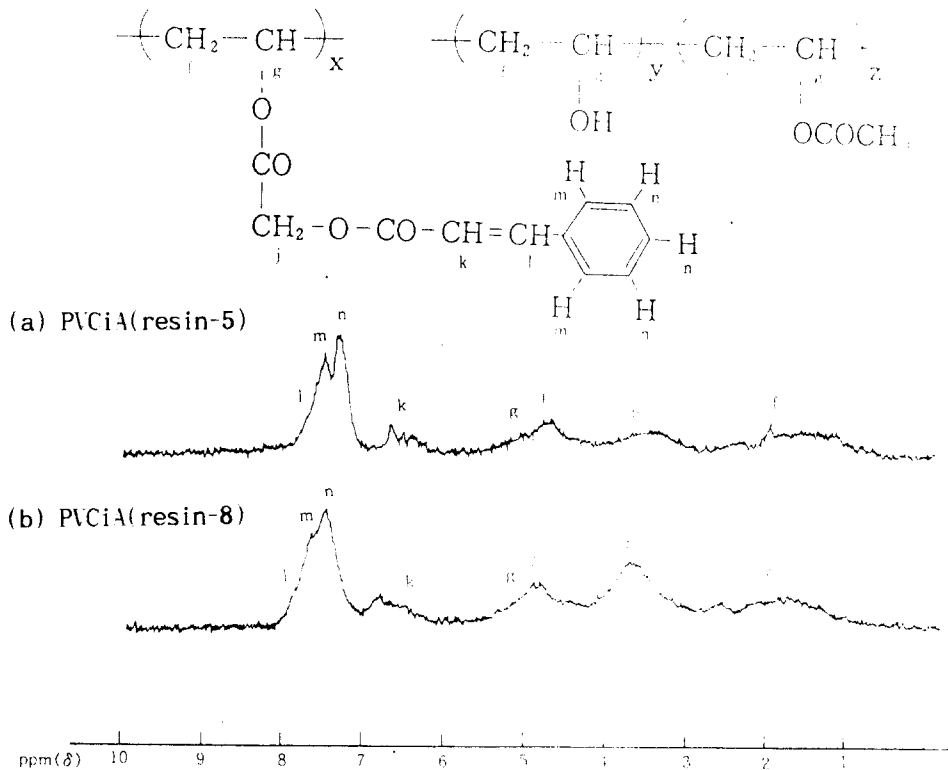


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of PVCiA

3.3 PVCiA-s의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum

물을 용매로 사용한 경우의 PVChA와 potassium cinnamate를 반응하여 PVCiA를 얻고, 이 PVCiA와 succinic anhydride를 dimethylformamide중에서 촉매로 triethylamine을 첨가하여 반응하여, PVCiA의 hydroxyl기가 succinic acid halfester로 전환된 PVCiA-s를 합성하였다. 그 합성결과를 알아 보기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 측정된 것이 그림3이다. 이 spectrum에서 δ

1.4-1.9ppm에 고분자쇄의 methylene(o), δ2.3-2.9에 succinic acid halfester의 ethylene(q), δ 4.2-4.7에 methylene(r), δ4.8-5.2에 고분자쇄의 methine(p), δ6.8과 7.9에 J= 16Hz의 doublet으로 cinnamic acid ester의 trans olefine(s) 및 (t), δ7.3-7.4에 방향족 proton, δ7.6-7.8에 α위의 2개의 방향족 proton이 관측되었다.

그 결과 용매로 물을 많이 사용한 경우의 PVCiA-s(resin-10,그림3(b))의 succinic acid halfester의 ethylene(q)가, 물을 적게 사용한 경우의 PVCiA-s(resin-9,그림3(a))의 succinic acid halfester의 ethylene(q)보다 상대적인 강도가 크다. 따라서, 용매로 물을 많이 사용한 경우의 PVCiA-s에서 succinic acid halfester가 많이 일어난 것을 알 수 있다.

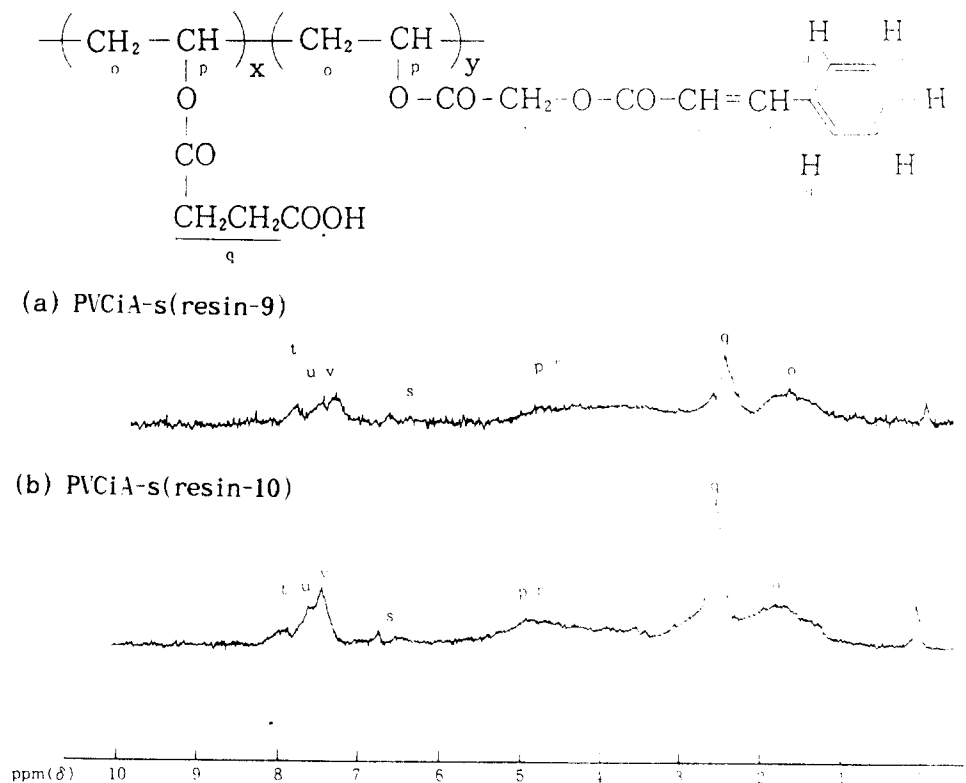


Figure 3 ¹H-NMR Spectrum of PVCiA-s

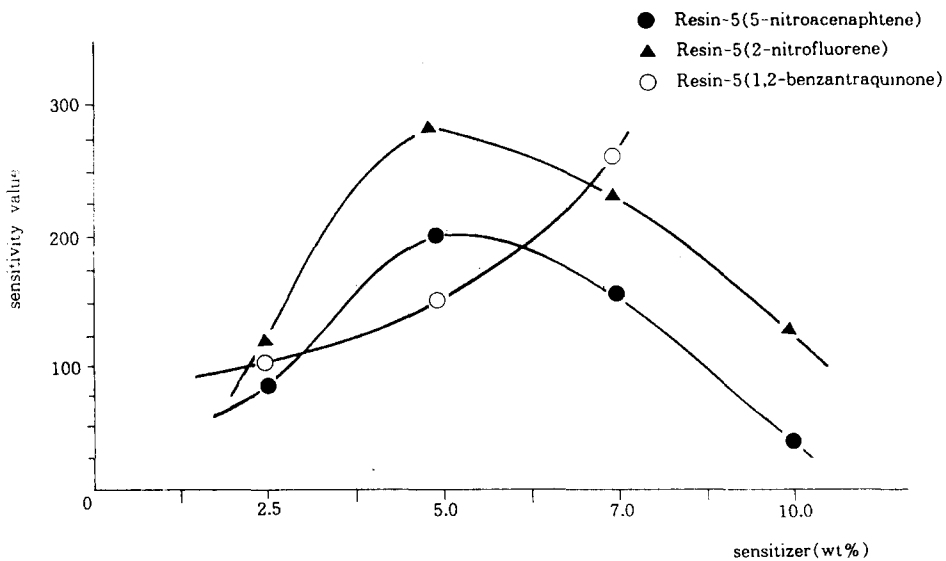
3.4 감광특성

중감제 농도에 따른 상대감도를 조사하기 위하여, resin-5(0.2g)을 methyl glycol (2.0)에 용해

하고, 5-nitroacenaphtene 등 증감제를 각각 2.5wt%, 5.0wt%, 7.5wt%, 10.0wt% 첨가하여 감광액을 조제하고, 상대감도를 측정된 결과를 그림4에 나타내었다.

그 결과, 5-nitroacenaphtene과 2-nitrofluorene은 5.0wt%를 첨가하였을 때 상대감도가 가장 좋았다. 그 이상의 증감제를 첨가하였을 때, 상대감도가 오히려 감소하였다. 그러나 1,2-benzanthraquinone은 10wt%까지 첨가량이 증가할수록 상대감도가 증가하였으나, 10wt%이상은 잘 녹지 않았다.

합성한 감광성 고분자의 상대감도를 조사하기 위하여 resin-5,6,9,10에 여러가지 증감제를 첨가하여 상대감도를 측정된 결과, 그 중 resin-5와 resin-9의 특성곡선을 그림5,6에 나타내었다. 그 결과, TPR의 감도를 100으로 하였을 때, PVCiA(resin-5)에 5-nitroacenaphtene (5wt%)를 첨가한 감광액의 감도는 200, 2-nitrofluorene(5wt%)를 첨가한 감광액의 감도는 282, 1,2-benzanthraquinone(5wt%)를 첨가한 감광액의 감도는 141이었다. 2-nitrofluorene을 첨가한 감광액의 감도가 가장 우수하였다.



(condition of processing : exposure time ; 100unit,
 developer ; polar solvent, development time ; 2 min 30 sec)

Figure 4 Effect of Sensitizer conc. on Sensitivity of PVCiA(resin-5)

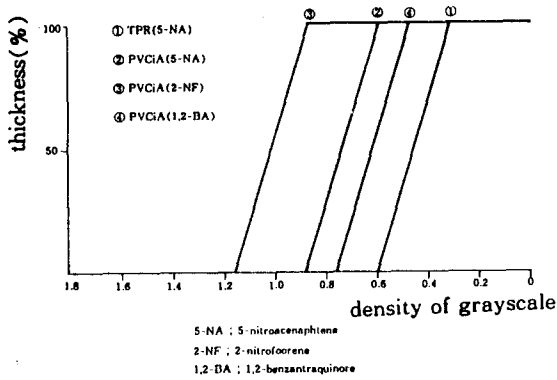


Figure 5 Characteristic Curve of
Sensitivity of PVCiA(resin-5)

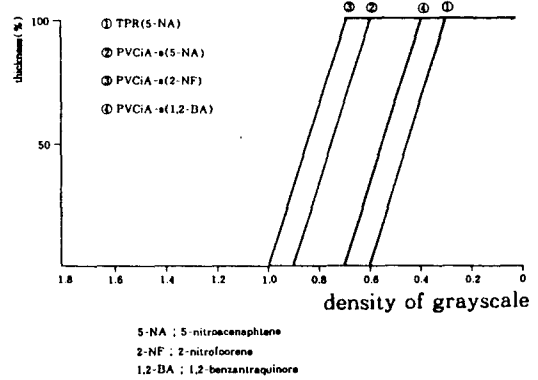


Figure6 Characteristic Curve of
Sensitivity of PVCiA(resin-9)

3.5 감마값(Gamma value)

상대감도, 현상성의 실험결과 각각의 감광성 고분자에 대한 최적조건과 감마값을 검토하였다. resin-5,6,9,10(0.2g)을 methyl glycol(2.0g)에 용해하고, 증감제로 5-nitro acenaphthene(5wt%)를 첨가하여 감광액을 조제하였다. 현상후, 불용화된 단수와 완전 용해제거된 단수를 구하여, 감마값(γ)을 계산하고, 각 resin의 특성곡선을 그림7에 나타내었다. 임의로 농도 1.0차이와 잔막을 1-100%의 눈금이 같도록 도표를 작성하였다. 그 결과, TPR의 감마값은 3.35이었고, resin-5의 감마값도 3.35이었고, resin-9의 감마값은 2.85, resin-10의 감마값은 2.25이었다. 즉, TPR과 resin-5의 감마값이 가장 크며, 콘트라스트가 큰 감광재료라고 생각된다. 감마값이 크지면 해상력이 높아질 가능성이 크므로, TPR과 resin-5의 해상력이 우수하리라 생각된다.

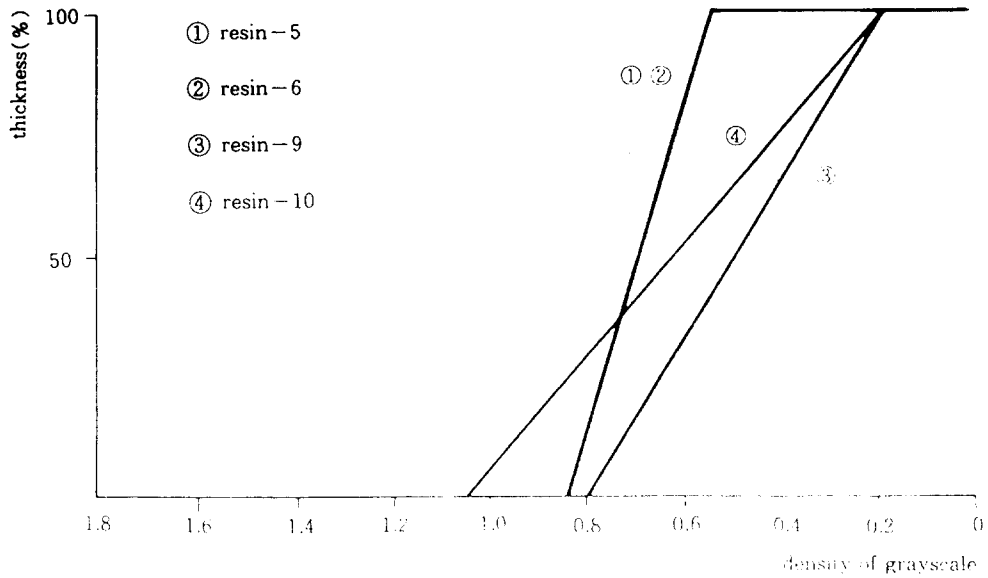


Figure7 Characteristic Curve of PVCiA and PVCiA-s Coating Solution

3.6 현상특성(Developability)

여러가지 현상액에 대해 합성한 감광성 고분자의 현상성을 조사하기 위하여, resin-5, 9, 10(0.2g)을 methyl glycol(2.0g)에 용해하고, 증감제로 5-nitroacenaphtene을 첨가하여 감광액을 조제 하였다. 현상시간에 따른 insoluble step의 변화에서 현상허용도를 판단하였다. 그 결과 표 4에 정리하였다. TPR과 resin-5는 EGME와 polarsolvent에서 양호하게 현상되었고, 그외의 현상액에서는 현상되지 않았다. resin-9는 polarsolvent, alkari-DP, PS-DP에서 양호하게 현상되었고, 그외의 현상액에서는 현상되지 않았다. resin-10은 alkari-DP, PS-DP에서 양호하게 현상되었고, 10℃ 물에서는 현상되지 않았으며, 20℃ 물에서는 탈막되었다.

Table 4. Effect of Developers on Developability of Coating Solution

No	coating solution	developer	insoluble step No.		changed step number	develop ability
			dev. 2min	dev. 4min		
1	TPR	EGME	6	4	2	good
2	TPR	polarsolvent	7	5	2	good
3	TPR	20°C water	not develope			bad
4	TPR	alkari DP	not develope			bad
5	TPR	PS-DP	not develope			bad
6	Resin-5	EGME	6	4	2	good
7	Resin-5	polarsolvent	7	5	2	good
8	Resin-5	20°C water	not develope			bad
9	Resin-5	alkari-DP	not develope			bad
10	Resin-5	PS-DP	not develope			bad
11	Resin-9	polarsolvent	7	5	2	good
12	Resin-9	20°C water	not develope			bad
13	Resin-9	10°C water	not develope			bad
14	Resin-9	alkari-DP	7	4	3	good
15	Resin-9	PS-DP	6	3	3	good
16	Resin-10	polarsolvent	6	4	2	good
17	Resin-s10	20°C water	striping			bad
18	Resin-10	10°C water	not develope			bad
19	Resin-10	alkari-DP	6	3	3	good
20	Resin-10	PS-DP	5	2	3	good

condition of coation solution :

addition of sensitizer : 5-nitroacenaphtene(5wt%),

solvent : methyl glycol

exposure time : No.1-5:100unit, No.6-10:50unit, No.11-15: 100unit

No.16-20: 200unit

4. 결론

폴리계피산계의 포토레지스트가 해상력이 우수하고, 부식가공시 내용제성이 뛰어나나, 현상시 유기용제를 사용하므로 환경을 오염시키고, 작업환경을 나쁘게 하므로, 이를 개선하기 위한 수계현상성 감광액에 대해 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증감제 첨가량의 변화에 따른 감도의 변화에 있어서, PVCiA(resin-5)에 5-nitroacenaphtene을 첨가했을 경우, 2.5wt%일 때 80, 5wt%일 때 200, 7.5wt%일 때 158, 10wt%일 때 32이었다. 5wt%일 때 가장 높았으며, 그 이상일 경우 오히려 감도가 저하하였다. 2-nitrofluorene의 경우, 5-nitroacenaphtene의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으나, 상대감도가 높았다. 1,2-benzanthraquinone의 경우는 7.5wt%까지 첨가량이 증가할수록 상대감도가 높아졌으나, 그 이상은 녹지 않았다.

2. 증감제의 종류에 따른 감도의 변화에서, PVCiA(resin-5)에 증감제를 5wt%첨가했을 때, 5-nitroacenaphtene은 200, 2-nitrofluorene은 282, 1,2-banzanthraquinone은 141이었다. 2-nitrofluorene이 가장 높았다.

3. 수계현상성 PVCiA-s(resin-10)는, 알카리 수용액 또는 시판하는 PS판용 水系現像液에 양호하게 현상되었다. 적정 현상시간을 2분 경과했을 때, 불용화 스텝의 변화는 3단계이하이었다.

參 考 文 獻

- 1) 永松元太郎, 乾 英夫, 感光性高分子, 講談社(1977)
- 2) 山岡亞夫, 永松元太郎, 포토폴리마테크놀로지, 日刊工業新聞社(1978)
- 3) 山岡亞夫, 森田 浩, 感光性樹脂, 公立出版(1990)
- 4) 檜恒寅雄, 感光性樹脂의 實際技術, CMC, p. 45(1982)
- 5) 山岡亞夫, 永松元太郎, 포토폴리마테크놀로지, 日刊工業新聞社, p. 3(1978)
- 6) L.M.Minsk, J.G.Smith, W.P.Van Deusen, J. Appl. Polym. Sci.2, p. 302(1959)
- 7) 西久保, 贊井, 東, 山岡, 土屋, 角岡, 他, 感光性樹脂의 合成과 應用(續), CMC, (1980)
- 8) 內田年昭, 澤田昌三, 日本印刷學會, Vol.26, No.2, p. 73(1989)
- 9) 內田年昭, 澤田昌三, 日本印刷學會, Vol.26, No.4, p. 163(1989)

- 10) J.F.Rebek, Experimental Methods in photochemistry and Photophysics, John Willy, p. 746(1892)
- 11) 徳丸克己, 大河原 信, 増減劑, 講談社, p. 153(1987)
- 12) L.M.Minsk, J.G.Smith, W.P.Van Leeuwen, J. Appl. Polym. Sci.2, p. 308(1959)
- 13) 米澤輝彦, PS版 概論, 印刷學會出版部, p. 109(1993)

사용기호

r/r_0 r : residual thickness, r_0 : initial coating thickness

r/r_0 r : residual thickness, r_0 : initial coating thickness

r/r_0 r : residual thickness, r_0 : initial coating thickness