

Azide형 감광성수지의 합성과 특성에 관한 연구

조가람 · 구철회 · 윤종태

부경대학교 인쇄공학과, 부산 608-739

(1996년 2월 15일 받음, 1996년 5월 18일 최종수정본 받음)

A Study on the Synthesis and Property of Azide Type Photosensitive Resin

Ga Ram-Cho · Chul Whoi-Koo · Jong Tae-Youn

Dept. of Graphic Arts Engineering Pukyong National University, Pusan 608-739

(Received 1 February 1996, in final form 18 May 1996)

Abstract

Photosensitive resin of azide type is good for resolution and inner solvent, but it is really problem to development of practical use because functional groups of polymer has many hydrophilic radicals. By careful attention to this point, this study was investigated synthesis term, photo property and development property of developable photosensitive resin of azide type in aqueous solution. As a result of composed photosensitive resin of azide type, it is to this effect. 1) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compared DABCl showed amino radical by $\delta 6.0\sim 6.1\text{ppm}$ to substitute for azide radical by amino radical by $\delta 8.9\sim 9.45\text{ppm}$, and FT-IR absorption spectra showed the absorption bends at 2100cm^{-1} . 2) FT-IR absorption spectra of PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB and CHM-DAB showed azide radical pick to be lost at after irradiation by UV light. 3) According to exposuer change of PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-CAB and CHM-DAB, absorption maximum value of UV spectrum change was 280nm. 4) To compared relative sensitivity of composed photosensitive resin, PHS2-DAB was the best and to compared insolubility rate of composed photosensitive resin, CMM-DAB was the lower. 5) Solubility of NaOH was the best by $1.0\text{mol}/\ell$ and solubility of developing solution of ethanol to water was it in the ratio of 4 to 1.

1. 序 論

감광성수지는 예전에 주로 단순한 분야인 석판 인쇄나 공판 인쇄에 이용되었으나, 현재는 전기 회로, 삽화 인쇄, 명함판, 문자판, 장식 판넬, 유리 스케일, 모눈금, 전기 면도칼, 카메라의 셔티브레드, 항공기의 포토밀, 촬영관, 샤도우 마스크, 온도 센서에까지 널리 이용되고 있다.¹⁻³⁾

감광성 수지는 그 분자중에 광에 의해 변화하는 감광기로 되어 있는데 감광기로 보통 Diazo, Azide, Cinnamoyl, Vinyl등이 사용된다.

여기에서 Azide형 감광성 수지는 해상력이 우수하고, 내용제성이 뛰어나지만 수용성 감광성 수지로 실제 실용적으로 개발하는 데는 문제가 많이 있다. 그것은 감광기가 비친수성인 것에 반하여 반응하는 Polymer의 관능기는 친수기인 것이 많고 감도와 수용성이 역상 관계를 나타내기 때문이다.⁴⁻⁷⁾ 이와 같은 관점에 주의해서 가능한 친수기를 남게 하여 수계 현상 가능하도록 하고 또한 감광성이 우수한 Polymer의 개발을 시도하는 것이다. 현재 산업의 발달로 문제가 되는 공해를 최대한 생각하여 유기 용제를 사용하지 않는 감도가 우수한 감광성 수지를 합성하는 것이다.

본 연구에서는 水系溶媒에서 현상 가능한 Azide형 감광성 수지인 PHS1-DAB(p-hydroxystyrene-3,5-diazidobenzoate, 수평균 분자량 : 7400), PHS2-DAB(p-hydroxystyrene-3,5-diazidobenzoate, 수평균 분자량 : 13200), CMM-DAB(p-hydroxystyrenemethylmethacrylate-3,5-diazidobenzoate, 수평균 분자량 : 12000), CHM-DAB(p-hydroxystyrene-2-hydroxyethylmethacrylate-3,5-diazidobenzoate, 수평균 분자량 : 14000)⁸⁾의 합성과 이들의 감광 특성 및 현상 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 實 驗

2.1 시약

3,5-Diazidebenzoic Acid 합성에 사용된 출발 물질인 3,5-Diaminobenzoic Acid · 2HCl 은 日本 東京化成株式會社 제품을 사용하였으며, Amino기를 Azide기로 치환하기 위해 사용된 Sodiumazide는 日本 純正化學株式會社 제품의 순도 98%인 특급 시약을 사용하였다.

또한 3,5-Diazidebenzoic Acid에 염소기를 도입하기 위해 Chlorination반응을 하였는데 이때 용매로 사용된 Thionylchloride는 日本 純正化學株式會社 제품으로 순도가 90%인 1

급 시약을 사용하였고, 감광기를 도입하는 상대 Polymer인 Poly(p-hydroxystyrene)는 日本 MARUKA LYNCUR社의 제품인 코스모 석유제 MARUKA-M의 수평균 분자량이 다른 PHS1과 PHS2을 사용하였으며, poly(p-hydroxy-styrenemethylmethacrylate)는 日本 MARUKA LYNCUR社의 제품인 코스모 석유제 MARUKA-CMM을 이용하였으며, Poly(p-hydroxystyrene-2-hydroxyethylmethacrylate)는 日本 MARUKA LYNCUR社의 제품인 코스모 석유제 MARUKA-CHM인 것을 사용했다.

2.2. 합성

2.2.1. 3,5-Diazidebenzoylchloride의 합성

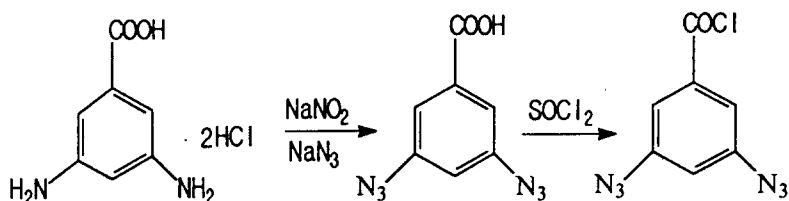


Fig. 1 Scheme of synthesis of 3,5-diazidebenzoylchloride

3,5-Diaminobenzoic Acid · 2HCl 2.25g을 진한 염산 12ml와 함께 증류수 1000ml에 용해하여 만들었다. 또한 NaNO₂ 1.66g은 증류수 1000ml에 용해하여 만들었으며 NaN₃은 1.70g을 증류수 500ml에 용해하여 만들었다. 3,5-Diaminobenzoic Acid · 2HCl용액 1000ml를 교반하면서 NaNO₂용액 1000ml와 NaN₃용액 500ml를 첨가하여 30분간 교반하였다. 반응 후, 생성된 결정을 여러번 세척한 후 pH가 중성이 되면 석출 여과하여 50℃ 진공 오븐에서 충분히 건조시켰다.⁹⁾ 이때 얻어진 3,5-diazidebenzoic Acid를 3,5-diazidebenzoylchloride로 합성하기 위하여 3,5-Diazidebenzoic Acid 2.00g을 Flask에 주입한 후 SOCl₂를 넣어 240rpm의 교반 속도로 45℃에서 6시간동안 Chlorination을 시켰다. 이때 얻어진 암갈색 합성물을 서서히 증류수에 침전시켜 결정을 얻었다. 적하하여 생긴 갈색 침전물은 감압 여과한 후 40℃ 진공 오븐에서 건조시켜 광반응성 화합물 3,5-diazidebenzoylchloride(DABCI)를 합성하였다.

2.2.2. PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB의 합성

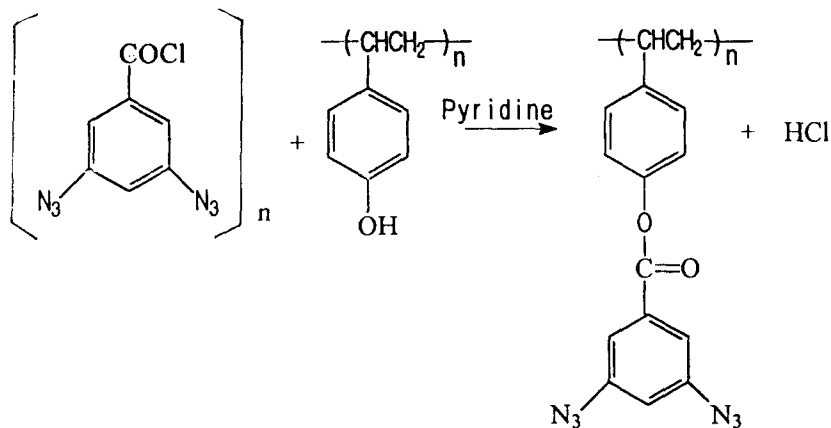


Fig. 2 Scheme of synthesis of PHS1-DAB, PHS2-DAB

교반이 가능하고 질소를 치환하면서 냉각수를 還流시킬수 있는 장치가 부착된 4구 Flask를 온도 조절이 가능한 Water Bath에 장치하고 DABCl 2.6g과 Polymer인 PHS1 1.7g를 4구 Flask 에 넣고 Pyridine 용매 500ml에 용해한 후 60°C에서 2시간동안 교반 속도를 240rpm으로 하여 합성하였다. 이때 얻어진 암갈색 반응물은 Evaporator에서 1/3정도가 될때까지 농축시킨 후 Hexane에 농축된 반응물을 소량씩 침전시켜 완전히 침전이 되면 침전물을 다시 Chloroform(CHCl₃)으로 세척하고 감압 여과하여 갈색의 결정을 석출하였다. 마지막으로 석출된 결정은 40°C 진공오븐에서 건조시켜 PHS1-DAB를 합성하였다. PHS2-DAB도 동일한 방법으로 합성하였다.

CMM-DAB 합성은 DABCl 2.6g과 Polymer CMM 3.2g를 Pyridine에 용해한 후 PHS1-DAB와 동일한 방법으로 합성하였다.

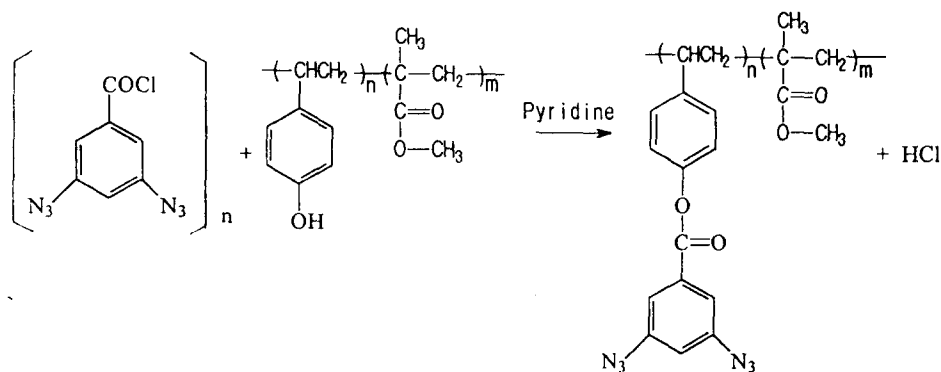


Fig. 3 Scheme of synthesis of CMM-DAB

또한 CHM-DAB 합성도 DABCl 2.6g과 Polymer CHM 4.0g를 Pyridine에 용해한 후 PHS1-DAB와 동일한 방법으로 합성하였다.

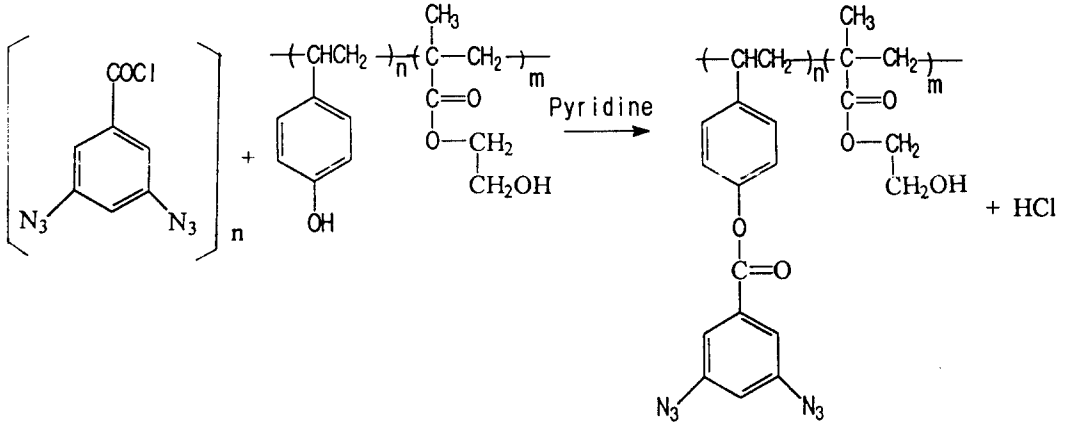


Fig. 4 Scheme of synthesis of CHM-DAB

2.3. 합성물의 구조 분석

출발 물질인 3,5-Diaminobenzoic Acid · 2HCl이 감광성을 지닌 3,5-Diazidebenzoylchloride로 합성되었는가를 확인하기 위하여 ¹H-NMR Spectrum(영국 Varian Unity 社의 +300 FT-NMR Spectrophotometer)를 사용하여 측정하였다. 또한 출발물질인 3,5-Diaminobenzoic Acid 2HCl이 감광성을 지닌 3,5--Diazidebenzoylchloride로 의합성과 PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB의 광조사에 따른 구조 변화를 확인하기 위하여 FT-IR Spectrum(미국 Mattson社의 GL-5060 FT-IR Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며, 이때 파장 범위는 4000~500cm⁻¹으로 하였다.

2.4. UV Spectrum변화

합성한 PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB을 Ethanol 용매에 용해시킨 후 UV Lamp(일본 ORC Polymer Printing 3000)로 노출 시간을 변화시켜 노출을 준 후 UV Spectrum(일본 시마쯔사의 UV 240 UV Spectrophotometer)를 사용하여 각각 측정하였다. 이때 파장 범위를 200~400nm로 하였다.

2.5. 잔막 수율법에 의한 불용화 측정

회전 도포기를 이용해서 유리 기판(30×30mm) 위에 일정한 두께로 도포하여 건조시킨

후 기관의 무게를 측정하였다. 측정한 기관은 망이 들어있는 폴리에스테르 필름을 위에 덮고 5~30분까지 5분 간격으로 노출 하여 물과 Ethanol 혼합액(1:4) 중에서 2분간 그대로 담구어 둔 후 다시 1분간 교반하여 현상하였다. 완전히 건조하여 중량을 측정한 후, 잔막 수율법을 이용하여 불용화율을 측정하였다.

2.6. 상대 감도 측정

본 실험에서 합성한 감광액을 회전 도포기를 이용해서 PS판(30×30mm) 위에 120 μ m의 두께로 도포하여 완전히 건조시킨 후, UV Lamp로 5분간 노출시켜 물과 Ethanol을 1:4의 혼합비로 만든 현상액에서 3분간 현상하였다. 이때 현상액 온도를 25 $^{\circ}$ C로 하였으며, 또한 기존 시판중인 TPR 감광액을 도포, 노출, 현상하여 각 Sample을 제작하였다.

2.7. 합성물의 수계 현상

합성된 PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB을 각각 0.2g씩 비이커에 넣고 25 $^{\circ}$ C에서 0.05mol/l, 0.10mol/l, 0.20mol/l, 1.00mol/l의 NaOH에 3분간 용해시킨 후 상대 평가하였다. 또한 물과 Ethanol의 혼합비를 1:1, 1:2, 1:3, 1:4로 하여 만든 용액에 각각의 시료 0.2g씩을 25 $^{\circ}$ C에서 3분간 용해시킨 후 용해성을 상대 평가하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. Azide형 감광성 수지의 구조 분석

3.1.1. DABCI 합성

DABCI 합성물을 DMSO(100%) 용매에 용해시킨 후 내부 기준 물질 TMS를 첨가하여 시료를 제작한 후 1 H-NMR Spectrum으로 분석한 결과를 Fig.5, 6에 나타내었다. Fig.5의 δ 6.0~6.1ppm에서 Amino기가 Fig.6에서 보는바와 같이 δ 8.9~9.45ppm의 Azide기로 치환되어 나타났다.

FT-IR Spectrum으로 분석한 결과 Fig.7와 같이 나타났다. 분석 결과를 보면 3400cm $^{-1}$ 흡수대에 나타났던 NH $_2$ 가 Chlorination 반응에 의해 2100cm $^{-1}$ 의 흡수대에 -N $_3$ 가 나타났으며,¹⁰⁾ 3200cm $^{-1}$ 의 흡수대에 나타났던 카르복실기가 Chlorination 반응에 의해 690cm $^{-1}$ 의

흡수대에 염소기로 치환 되었음을 알 수 있었다.

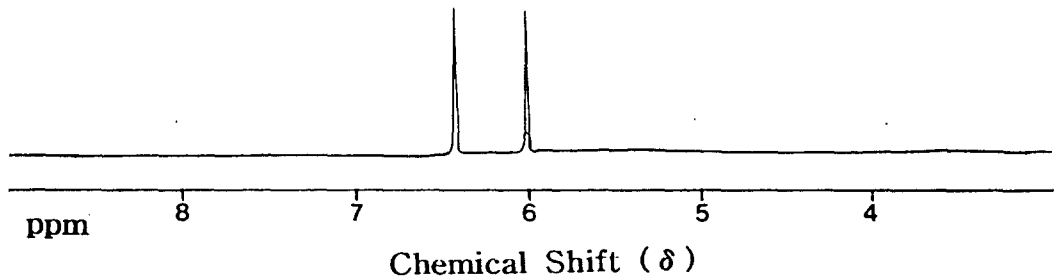
3.1.2. PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB합성

먼저 PHS1-DAB, PHS2-DAB를 FT-IR Spectrum으로 분석한 결과 Fig.8, 9과 같이 나타났다.

2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃가, 1750와 1260cm⁻¹의 흡수대에서 카르보닐기가, 또한 1590, 1580 및 855cm⁻¹의 흡수대에서 Phenyl기 등이 나타난 것으로 보아 3,5-Diazidebenzoylchloride와 PHS1, PHS2의 중합 반응이 일어난 것을 알 수 있었다. 또한 광조사에 의해 2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃의 소실이 나타났는데 이것은 광조사에 의하여 Nitrene 반응이 일어난 것이라 생각된다.

CMM-DAB는 FT-IR Spectrum으로 분석한 결과 Fig.10과 같이 나타났다.

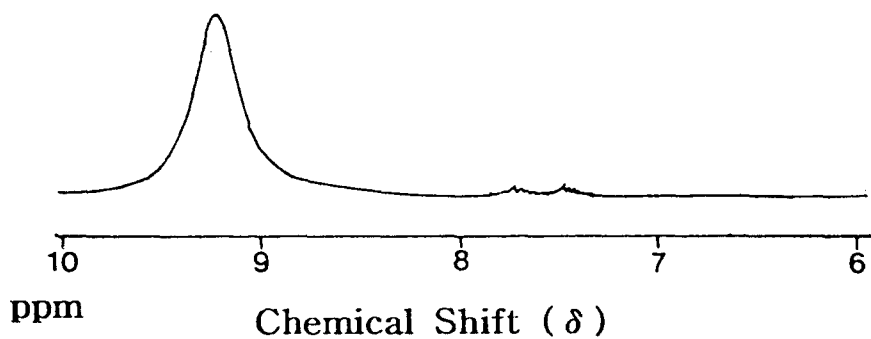
분석 결과 2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃가, 1750와 1260cm⁻¹의 흡수대에서 카르보닐기가, 또한 1590, 1580 및 855cm⁻¹의 흡수대에서 Phenyl기 등이 나타난 것으로 보아 3,5-Diazidebenzoylchloride와 CMM이 중합한 것을 알 수 있었다. 또한 광조사에 의해 2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃의 소실이 나타났는데, 이것은 광조사에 의하여 Nitrene 반응이 일어난 것이라 생각되며, CHM-DAB는 FT-IR Spectrum 분석 결과 Fig.11과 같이 나타났다. 분석 결과 2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃가, 1750와 1260cm⁻¹의 흡수대에서 카르보닐기가, 또한 1590, 1580 및 855cm⁻¹의 흡수대에서 Phenyl기 등이 나타나는 것으로 보아 3,5-Diazidebenzoylchloride와 CHM이 중합한 것을 알 수 있었다. 또한 광조사에 의해 2100cm⁻¹의 흡수대에서 -N₃의 소실이 나타났다.



Solvent : DMSO δ 6.0 ~ 6.1 ppm ; = CH — CH = CH —

δ 6.4 ~ 6.5 ppm ; NH₂

Fig.5 1H-NMR spectrum of 3,5-diaminobenzoic acid · 2HCl



Solvent : DMSO δ 8.9 ~ 9.45 ppm ; $= \text{CN}_3 - \text{CH} = \text{CN}_3 -$

Fig.6 ^1H -NMR spectrum of 3,5-diazidebenzoylchloride

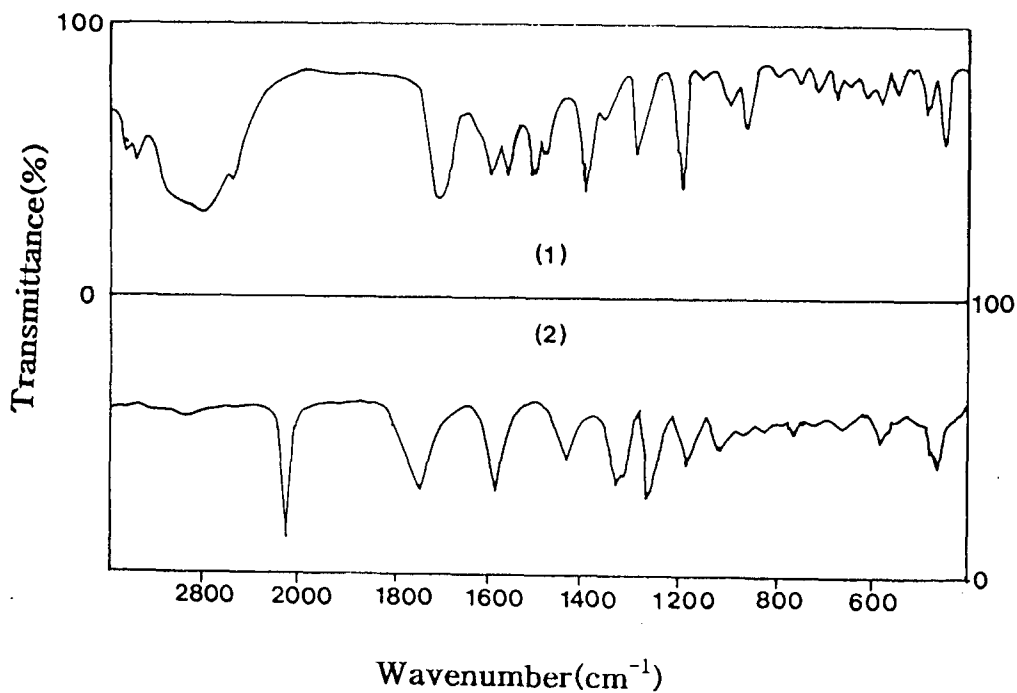


Fig.7 Comparison of FT-IR spectra of 3,5-diaminobenzoic acid \cdot 2HCl(1) and 3,5-diazidebenzoylchloride(2)

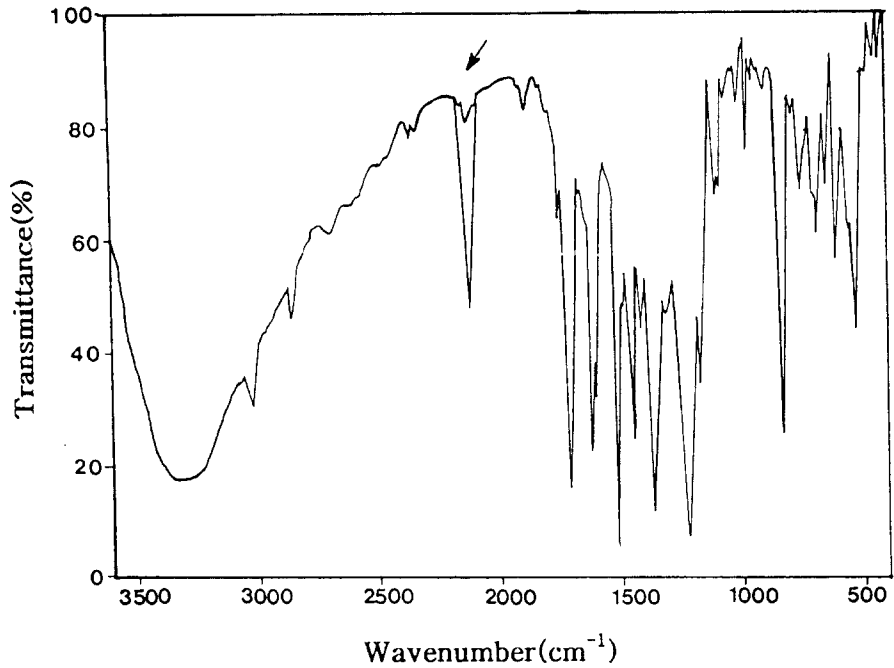


Fig.8 FT-IR spectra of PHS1-DAB and PHS1-DAB irradiated by UV light

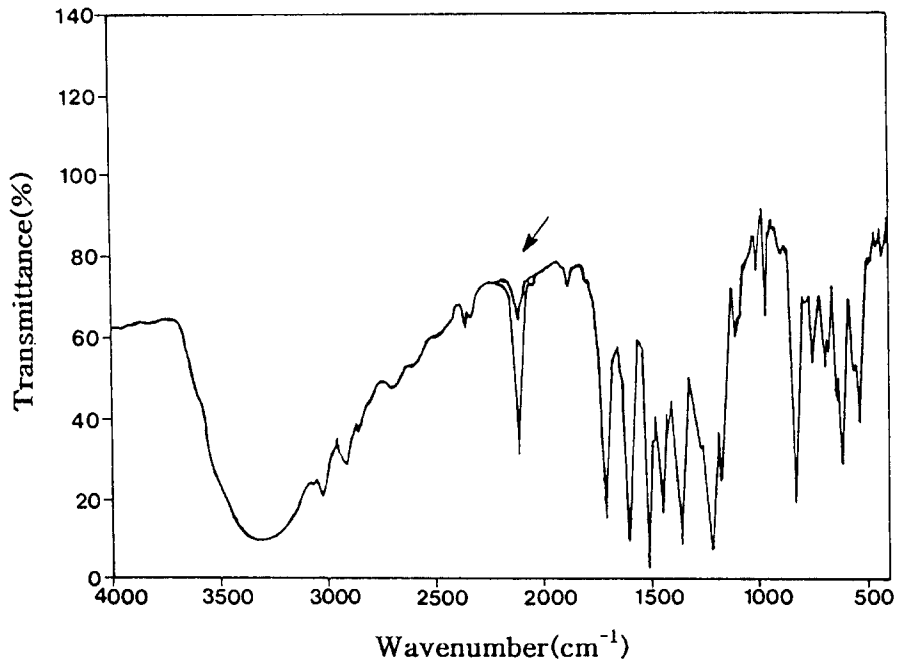


Fig.9 FT-IR spectra of PHS2-DAB and PHS2-DAB irradiated by UV light

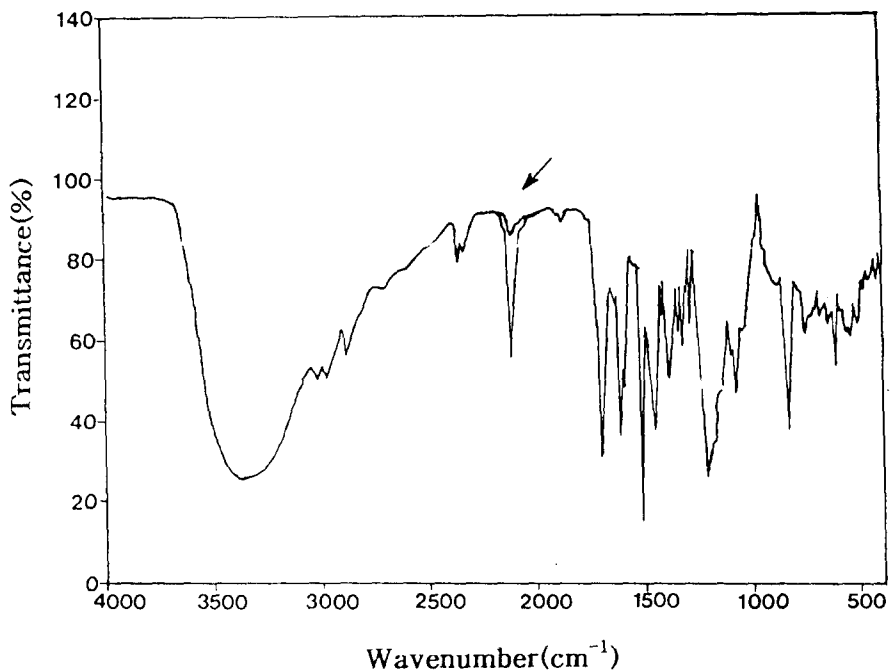


Fig.10 FT-IR spectra of CMM-DAB and CMM-DAB irradiated by UV light

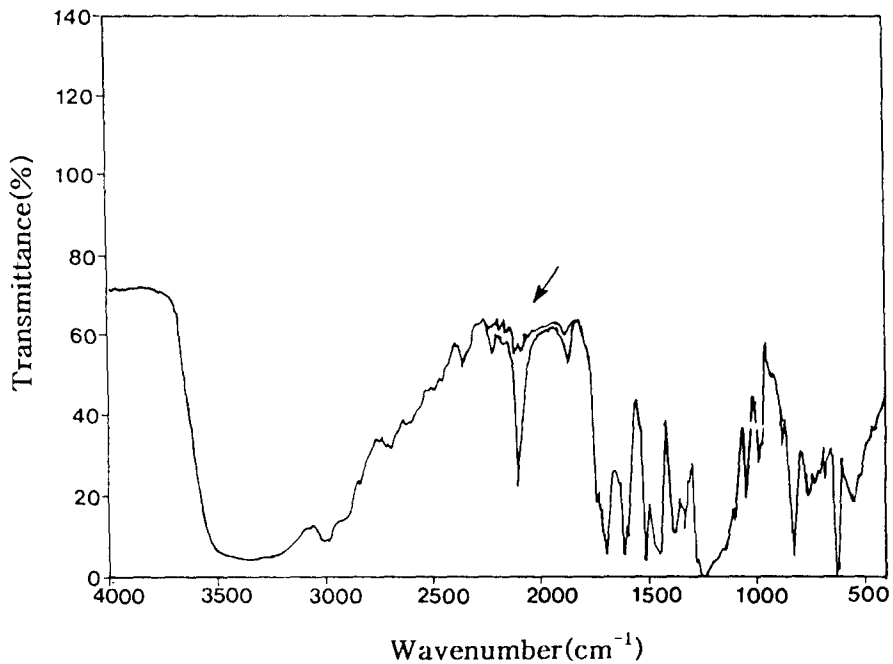


Fig.11 FT-IR spectra of CHM-DAB and CHM-DAB irradiated by UV light

3.2. Azide형 감광성 수지의 노출 변화에 따른 UV Spectrum 변화

3.2.1. PHS1-DAB, PHS2-DAB

PHS1-DAB를 UV Spectrum 측정한 결과 Fig.12과 같이 나타났다. Fig.12에서 보는바와 같이 PHS1-DAB의 UV Spectrum 변화를 보면 250nm 부근 흡수대에서 단파장 쪽으로 흡수 강도가 급속도로 감소하고 300nm부근 흡수대에서는 장파장 쪽으로 비교적 흡수 강도 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 노출 시간의 증가와 함께 흡수 극대 위치가 점점 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 Azide기가 광조사에 의하여 Nitrene 반응을 하면서 Azo결합이 생성되어 광경화한 것으로 생각된다. PHS1-DAB의 흡수 극대 파장 위치는 280nm 부근에서 나타났다.

PHS2-DAB의 노출 변화에 따른 UV Spectrum 변화를 보면 PHS1-DAB와 유사하게 나타났다.

3.2.2. CMM-DAB

노출 시간에 따른 흡수 강도는 PHS1-DAB, PHS2-DAB보다 낮았지만, 250nm 부근 흡수대에서 단파장 쪽으로 300nm 부근 흡수대에서 장파장 쪽으로의 변화는 동일하게 나타났다. CMM-DAB의 흡수 극대 파장 위치도 280nm 부근에 나타났다.

3.2.3. CHM-DAB

Fig.15에서 보는바와 같이 노출 변화에 따른 흡수 파장 변화가 다른 시료들과 비슷하였다. 또한 흡수 극대 파장 위치도 280nm 부근에서 나타났다.

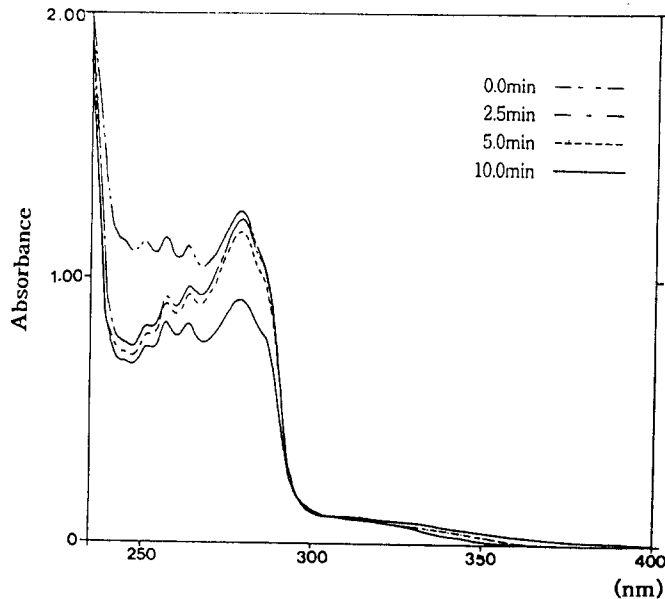


Fig.12 Absorption spectra of PHS1-DAB irradiated by UV light in ethanol

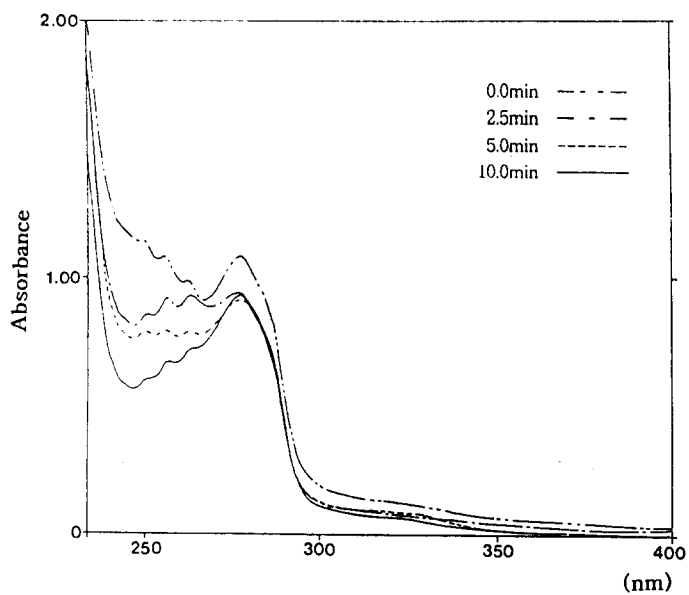


Fig.13 Absorption spectra of PHS2-DAB irradiated by UV light in ethanol

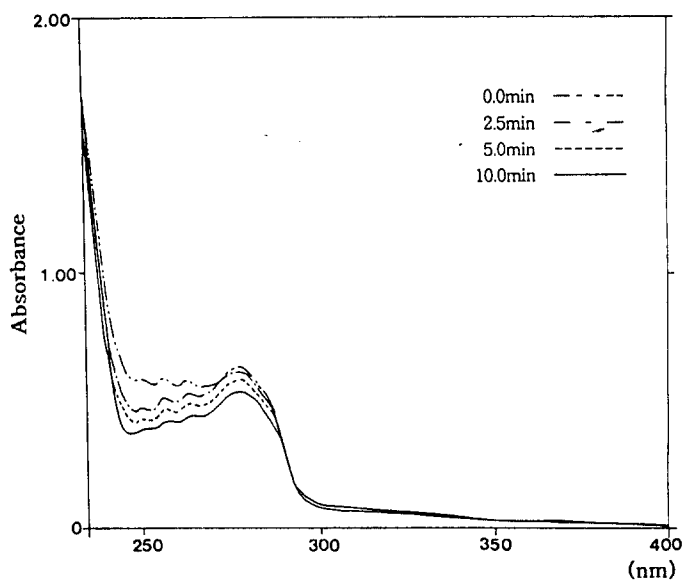


Fig.14 Absorption spectra of CMM-DAB irradiated by UV light in ethanol

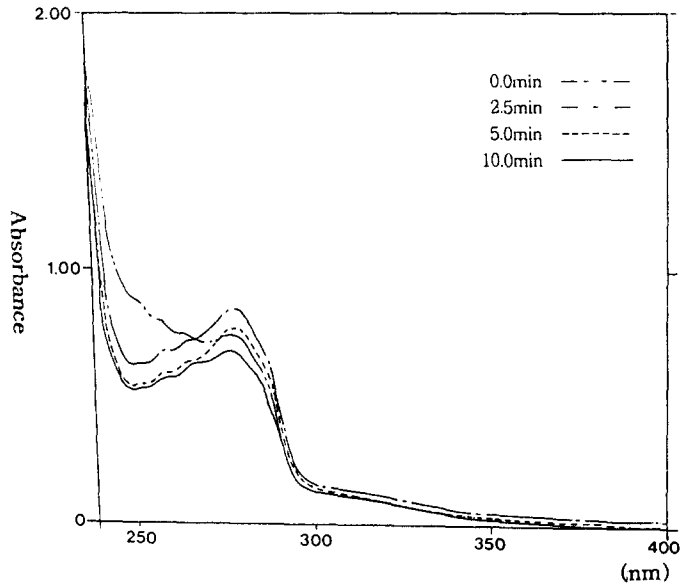


Fig.15 Absorption spectra of CHM-DAB irradiated by UV light in ethanol

3.3. 잔막 수율법에 의한 불용화율

Fig.16과 같이 불용화율을 측정된 결과 CMM-DAB는 노출 시간의 변화에 따른 불용화율이 4가지 시료중 제일 작았으며 PHS1-DAB, PHS2-DAB는 노출 시간의 증가에 따라서 불용화율이 크게 변화하였다. 즉 PHS1-DAB, PHS2-DAB는 빛의 작용 시간에 Diazo 결합을 빨리하여 경화되기 때문이라 생각된다.

3.4. Azide형 감광성 수지의 감도 측정

현상한 후 Step Tablet법에 의한 상대 감도 측정 결과 Table 1과 같이 PHS1-DAB, PHS2-DAB가 CMM-DAB, CHM-DAB보다 높았다.

3.5. 각 합성물의 수계 현상

Ethanol을 현상액으로 사용할 경우 Ethanol 보다 NaOH가 더 현상 효과가 좋았으며, 또한 물 : Ethanol의 혼합비가 1:2인 것과 0.2mol/l의 NaOHaq.는 동일한 정도의 용해

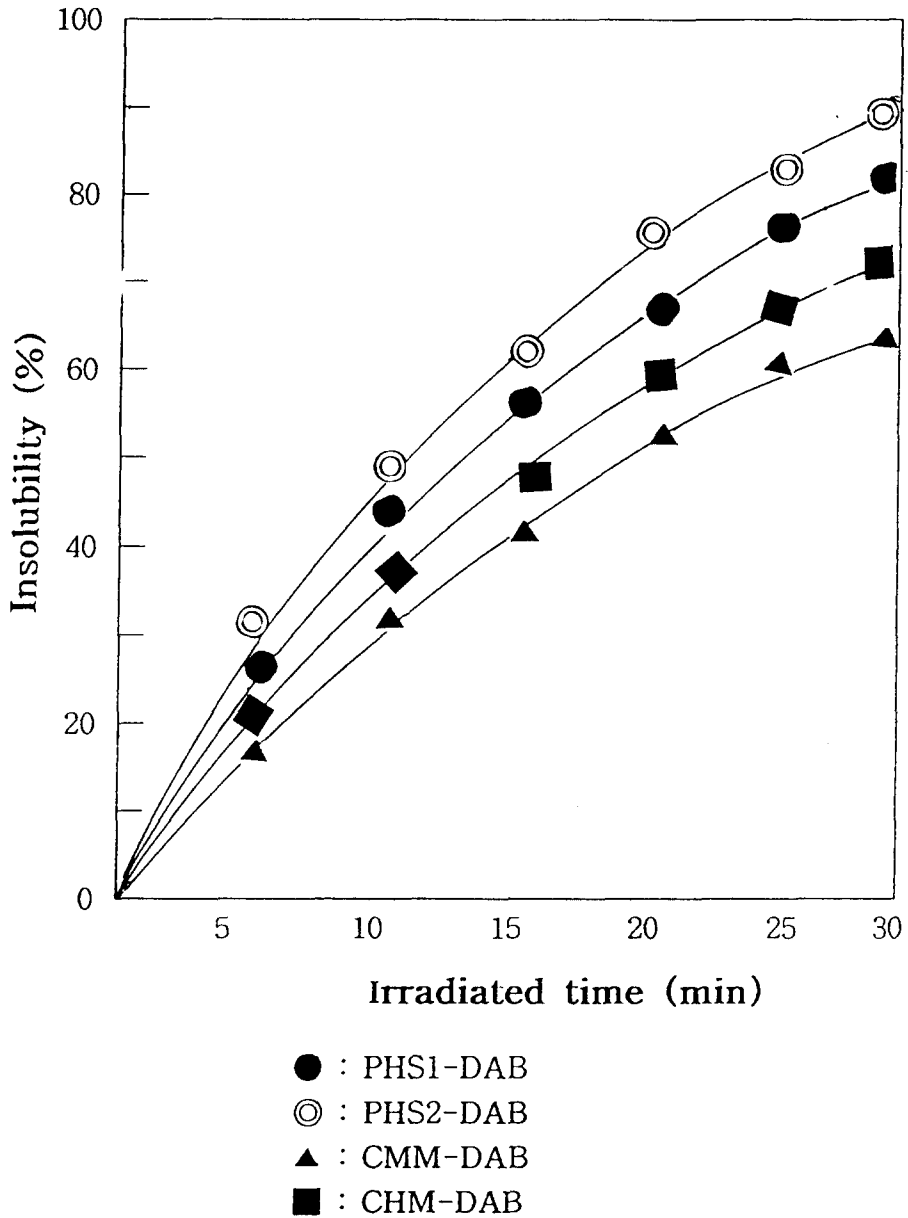


Fig.16. Relation between irradiated time and insolubility of PHS1-DAB, PHS2-DAB, CHM-DAB, CMM-DAB in water and ethanol solution

력을 나타내었다. 특히 Table 2, 3에 나타난 것과 같이 다른 합성물보다 CHM-DAB가 더 용해성이 나쁨을 알수 있었다.

Table 1. Relative sensitivity of TPR and PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB

Exp. No.	Sensitive Solution	Density	Relative Sensitivity
1	TPR	0.3	100
2	PHS1-DAB	0.6	107
3	PHS2-DAB	0.7	110
4	CMM-DAB	0.4	102
5	CHM-DAB	0.5	105

- 1) Exposure : UV lamp
- 2) Developer : Water:Ethanol (1:4)
- 3) T P R : 日本 東京 應化製品

Table 2. Solubility of PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB in NaOHaq.

NaOHaq.	Sample			
	PHS1-DAB	PHS2-DAB	CMM-DAB	CHM-DAB
0.05 mol/ℓ	×	×	×	×
0.10 mol/ℓ	△	△	△	×
0.20 mol/ℓ	○	○	○	△
1.00 mol/ℓ	◎	◎	◎	○

- × : Mostly insoluble
- △ : Partly insoluble
- : Soluble
- ◎ : Very soluble

Table 3. Solubility of PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB in water and ethanol solution

H ₂ O : Ethanol	Sample			
	PHS1-DAB	PHS2-DAB	CMM-DAB	CHM-DAB
1 : 1	×	×	×	×
1 : 2	△	△	△	×
1 : 3	○	○	○	△
1 : 4	◎	◎	◎	○

- × : Mostly insoluble
- △ : Partly insoluble
- : Soluble
- ◎ : Very soluble

4. 結 論

3,5-Diaminobenzoic Acid · 2HCl를 출발 물질로 하여 Azide형 감광성 수지를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성한 DABC의 ¹H-NMR 측정 결과, δ 6.0~6.1ppm의 Amino기가 δ 8.9~ 9.45ppm의 Azide기로 치환되었고, FT-IR 측정 결과, 2100cm⁻¹의 흡수대에 Azide기가 나타났다.
- 2) PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB의 광조사 전·후의 FT-IR 측정 결과, 광조사 후 Azide기의 피크치가 소실되었음을 확인하였다.
- 3) PHS1-DAB, PHS2-DAB, CMM-DAB, CHM-DAB의 노출에 따라 UV Spectrum의 변화는 4가지 물질 모두 280nm에서 최대 흡수를 나타내었다.
- 4) 합성한 수지의 상대 감도를 비교한 결과, PHS2-DAB가 가장 좋았고, 시간경과에 따른 불용화율은 CMM-DAB가 가장 낮았다.
- 5) NaOH 용액에는 농도 1.0mol/l에서 용해도가 가장 높게 나타났으며, Ethanol 현상액에서는 물과의 비가 4:1일때 용해도가 양호한 것으로 나타났다.

參 考 文 獻

1. De Forest, W.S., Photoresist : Materials and Processes, Mc Graw-Hill Book Co., New York (1975)
2. C.G.Roffey, Photopolymerization of Surface Coatings, John Wiley & Sons, p.263 (1984)
3. 本多健一, 中村賢市郎, 感光材料, 共立出版, p.121 (1982)
4. S.H.Merrill, C.C.Unruh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 273 (1963)
5. 角田 隆弘, 新·感光性樹脂, 印刷學會出版部, p.95 (1983)
6. 小關, 岡田, 中澤, 山岡, 高分子論文集, **3**, 193 (1988)
7. 二官, 淳行, 正雄, 日本印刷學會誌, **28**, p.22 (1991)
8. 二官, 西脇, 案田, 橫澤, 日本春季研究發表會講演豫高集, p.86 (1987)
9. 二官, 淳行, 正雄, 日本印刷學會誌, **28**, p.23~28 (1991)
10. Saul Patai, ed., The chemistry of the Azide Group, Interscience, Wiley, p.4 (1971)