

PS 판용 1,2-Naphthoquinone-(2)diazide-5-sulfonic Acid Ester Derivatives의 합성 및 응용

구 양 서 · 명 영 찬[†] · 안 종 일 · 김 선 호

산업자원부 기술표준원 유기화학과
(1999년 8월 9일 접수, 1999년 11월 30일 채택)

Studies on 1,2-Naphthoquinone-(2)diazide-5-sulfonic Acid Ester Derivatives for Pre-sensitized Offset Plates

Yang Seo Ku, Young Chan Myung[†], Chong Il Ahn, and Sun Ho Kim

Department of Chemical Science and Technology, Agency for Technology and Standards, Kyunggi-Do 427-010, Korea
(Received August 9, 1999; accepted November 30, 1999)

요약 본 연구에서는 sodium 2-diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonate를 chlorination하여 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride(NQD-Cl)를 합성하였다. NQD-Cl을 여러 종류의 hydroxybenzophenone 유도체와 esterification하여 hydroxy group이 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl(NQD) group으로 치환된 여러 종류의 1,2-naphthoquinone-(1,2)-diazide-5-sulfonic acid esters(NQD-ester) 유도체를 합성하였다. NQD-ester 유도체의 용해도를 증가시키기 위해 methoxy group이 도입된 유도체와 이와 비교를 위해 hydroxy group만을 가지는 benzophenone 유도체를 사용하여 비교하였다. 각각의 NQD-ester 유도체의 용해특성을 조사하였으며, novolac수지와 혼용(formulation)하여 감광액을 제조하여 알루미늄판에 도포, 건조하여 PS판을 제조하였다. PS판의 감광특성과 광퇴색도와 화상형성에 적합한 노광시간을 조사하였으며, 상대감도를 gray scale(GS)법으로 조사하였다. 치환된 NQD group의 수에 따라 GS법에 의한 상대감도가 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. Methoxy group이 도입된 NQD-ester 유도체는 좋은 용해특성을 보여주었으며 시판되는 PS판과 동일한 노광조건에서 비교해 본 결과 보다 우수한 감도를 보였다.

Abstract: 2-Diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride(NQD-Cl) was synthesized from sodium 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonate by chlorination. NQD-Cl was esterified with hydroxybenzophenones to give several 1,2-naphthoquinone-(2)-diazide-5-sulfonic acid ester derivatives(NQD-esters). We have compared benzophenone derivatives with methoxy group to benzophenone derivatives with hydroxy group. Solubility of each NQD-ester was studied. Each of NQD-esters was formulated with novolac base resin and PS plates were manufactured. Photosensitivity, bleachability, compatible exposed time and relative sensitivity were determined by UV spectrophotometry, imaged by UV lithographic techniques, and the gray scale method. According to the number of substituted NQD group, it showed that relative sensitivity was different from gray scale method. NQD-esters with methoxy group showed a good solubility and higher sensitivity than commercial PS ones.

Keywords: 1,2-naphthoquinone-(2)diazide-5-sulfonic acid esters, methoxy group, solubility, PS plates, photosensitivity

1. 서 론

감광성 고분자의 가장 중요한 기능은 화상형성(image-making) 기능과 광경화 피막형성(thin film photo-curing) 기능이며 이를 이용하여 정밀 산업용 전자 기기 및 반도체 소자의 회로제작을 위한 광미세가공용 및 미세화상 형성용 포토레지스트, 인쇄제판용 감광재료(PS판, 인쇄 수지판), 감광성 도료, 감광성 인쇄잉크, 감광성 접착제 등에 다양하게 이용되고 있다[1].

감광성 수지에 요구되는 일반적인 성질로는 고감도, 고해상력, 기판에 대한 양호한 밀착성 및 열 안정성이 있으며, 간단한 제조 및 응용과정과 악영향을 끼치는 불순물이 함유되지 않아야 하며 물론 경제성 등을 들 수 있다[2].

감광성 수지는 positive형과 negative형으로 구분할 수 있으며 광 조사된 부분이 분해되거나 화학적 변화로 인해 현상액에 용해되는 형태의 것을 positive형 감광성 수지라 하고 이와는 반대로

광 조사된 부분이 가고 또는 중합반응이 일어나 현상시 현상액에 용해되지 않는 형태를 negative형 감광성 수지라 한다. 일반적으로 positive형은 negative형에 비해 밀착성이 덜하고 피막이 취약하며 알칼리를 현상액으로 사용하기 때문에 노출시간에 민감하다는 단점을 갖지만 도포막이 안정하고 노광시 산소에 대해 민감하지 않으며 해상력이 좋고 열에 대한 안정성, 현상 중에 팽윤이 일어나지 않으며 노광, 현상, 건조 후 etching에 대한 내구성이 우수하여 더 많이 쓰여진다. 이 경우 막 형성, 도포 특성, 용해도 등을 개선하기 위해 적당한 고분자(base resin)를 PAC이라 불리는 감광성화합물(Photo-Active Compound)와 혼용하여 쓴다[3,4].

Positive형 pre-sensitized(PS)판의 감광재료로 사용되는 감광성 수지인 나프토키논 디아지드-novolac수지는 positive형의 대표적인 감광재료이다. 나프토키논 디아지드 유도체는 novolac 페놀 수지와 혼합하여 이를 지지체에 도포하고 건조하여 감광판을 제조하여 광 조사하면 광분해되어 반응성이 좋은 ketene를 형성하고 이때 발생하는 질소 기체에 의한 영향과 ketene이 수분과 반응하여 형성되는 carboxylic acid에 의해 현상액에서 용해도가 상승하는 반응 mechanism에 의해 positive화상을 형성하게 된다[5]. 즉 PAC이 존

[†] 주 저자 (e-mail: ycmjung@ats.go.kr)

제하지 않는 matrix resin(base resin)은 현상액에서 용해속도가 약 15 nm/sec이나, PAC이 약 25~30% 무게 비로 존재할 때는 비노광부에서는 PAC가 용해억제제로 작용, 용해속도가 약 0.1~0.2 nm/sec로 용해속도를 억제시킴으로써 50배에서 150배의 용해도차이를 초래하여 비노광부가 남는 positive형의 화상을 형성하게 된다. PS판은 감광성 수지층과 지지체인 알루미늄판으로 구성되어 있다. 나프토퀴논은 디아지드계 감광성 수지는 광이 조사된 부분의 알칼리수용액에 대한 용해도가 증가하는 성질을 이용하여 positive형 화상을 얻을 수 있다[6,7].

일반적으로 많이 쓰여지는 novolac수지는 산촉매로 반응시킨 cresol-formaldehyde 축중합체의 열가소성 수지로서 기판(실리콘, 알루미늄)과의 접착성 및 열안정성이 있고 사진 식각 공정에서 사용되어지는 식각용액과 같은 화합물들에 대한 내구성이 뛰어난 뿐만 아니라, 감광기, 즉 naphthoquinone azide가 광화학 반응을 일으키는 260~430 nm 파장의 빛에 대한 흡광이 없어 감광기의 광화학 반응에 전혀 방해가 되지 않아서 photoresist의 base resin으로서 아주 적합하며 물적 성능의 향상을 위해 대신 크레졸 수지가 이용되기도 한다[8].

특히 인쇄기판으로 이용되는 positive-type PS판의 감광제로서 NQD/novolac계 수지는 인쇄판의 가장 중요한 내쇄력을 가지기 위해 고분자의 구조와 기계적 특성에 따라 크게 영향을 받는다. 나프토퀴논은 디아지드는 수지의 변형에 의해 고집적회로 반도체 가공용 포지티브형 포토 레지스트로서 많이 사용되고 있다. 현재 상용화된 positive-type 감광재료로는 감광기가 naphthoquinone azide(NQD)이고 novolac 수지가 base resin(또는 matrix resin)으로 사용되고 있다[9].

또한 중요한 것으로 치환체에 의한 감광 특성이 있으며 치환체로는 감광도가 큰 것을 주로 사용하는데 감광도는 일반적으로 사용하는 수은 lamp에 대응하는 350~400 nm의 흡수 파장영역을 가진 naphthoquinone azide(NQD)의 5-position에 설포닐(-SO₂-)기가 있는 것을 사용한다[10].

따라서 본 연구에서는 NQD를 이용하여 여러 가지 PAC을 합성하고 감광 특성을 비교 고찰하였다. PAC에 사용되는 NQD로 치환할 수 있는 group을 가지는 물질은 ballast라 불린다. Ballast는 NQD의 설포닐기와 에스테르결합을 할 수 있도록 분자내에 1개 이상의 hydroxy group을 가지는 것이다[1]. 이 ballast에 있는 hydroxy group의 수에 의해 NQD가 1개에서부터 4개로 치환되어 있는 여러 가지 PAC을 합성하였다. Ballast로는 일반적으로 UV에 대한 감도를 증가시키는 것으로 알려져 있고 광화학 반응시 광개시제로도 쓰이는 hydroxybenzophenone을 사용하였으며 hydroxy group의 수는 1개에서 4개까지인 유도체를 사용하였다[8]. PAC의 중요한 물리적인 성질은 흡광 스펙트럼 영역이 광원(수은 lamp)의 발광 스펙트럼과의 좋은 일치성을 가져야 하며 좋은 광퇴색도를 가져야 하며 matrix 수지와와의 적합성이 좋아야 하며 또한 열적 안정성이 필요하다[6,11]. PAC은 후속되는 공정때문에 좋은 용해성, 감도 및 해상력 등의 물성이 요구되어진다. 일반적으로 hydroxybenzophenone 유도체에 NQD를 치환한 PAC의 문제점으로는 실에서의 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 좋지 않아 결정화가 되는 것이며 이는 혼용 시 PAC이 적합한 함량에 도달하지 않거나 PS판 제조 시 결정이 생겨 균일한 PS판 표면을 제조하지 못하는 문제점을 야기하게 된다[7]. 이 문제점을 해결하기 위해 hydroxy group에 치환되는 NQD의 양을 조절함으로써 PAC에 hydroxy group을 남겨 용해도를 증가시키는 방법을 사용하였으나[12], 이 방법의 문제점으로는 PS판이 충분한 현상능력을 가지기 위해 혼용 시 필요한 PAC의 양이 늘어난다는 단점과 이에 따른 benzophenone사용량의 증가로 인한 PS판 제조시 단가가 상승한다는 것

이다. 이를 해결하기 위해 용해도를 증가시키기 위한 방법으로 혼합용매를 사용하는 방법과 PAC의 구조변화에 의한 용해도 증가의 방법이 있다. 본 실험에서는 PAC의 변화를 위해 benzophenone내에 methoxy group이 도입된 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone과 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone을 사용한 NQD-ester 유도체를 합성하였으며 이를 비교하기 위해 일반적으로 사용하는 6가지의 hydroxybenzophenone 유도체를 사용한 NQD-ester 유도체를 합성하였으며 모든 NQD-ester 유도체는 hydroxy group이 전부 NQD로 치환되도록 하여 이를 비교 고찰하였다.

본 연구에서는 sodium 2-diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonate(NQD-Na)로부터 2-diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride(NQD-Cl)를 합성하였다. 합성된 NQD-Cl과 methoxy group이 도입된 hydroxybenzophenone 유도체인 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone과 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone을 사용하여 축합반응을 통해 1,2-naphthoquinone-(1,2)-diazide-5-sulfonic acid esters를 합성하였다. 비교 고찰할 hydroxybenzophenone 유도체로는 4,4'-dihydroxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenone, 2,3,4-trihydroxybenzophenone, 2,4,4'-trihydroxybenzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone과 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone을 각각 NQD-Cl과 축합반응을 통해 NQD-ester 유도체를 합성하였다. 사용된 hydroxybenzophenone 유도체의 각각의 구조는 Figure 1과 같다. 합성한 PAC을 인쇄 제판 공정에 이용할 수 있는 감광재료로서의 가능성을 검토하기 위해 각각의 NQD-ester 유도체와 matrix인 novolac 수지와 혼용하였으며 도포, 노광과 현상 시 용이한 관찰을 위해 염료를 첨가하여 이를 알루미늄판에 회전도포하고 건조하여 PS판을 제조하였다. 제조된 각각의 PS판의 망점 제현성에 따른 노광시간을 비교 측정해 보았고, 이들 합성물에 대한 흡광 파장영역과 흡광도, 광퇴색도[8], 상대감도[4]를 측정하여 감광 특성을 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Sodium 2-diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonate과 novolac수지(MW = 7000)는 (주)다라니로부터 제공받았으며 chlorosulfonic acid는 KANTO사의 시약을 정제없이 사용하였으며 ballast로 사용된 hydroxybenzophenone 유도체는 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenone 및 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone은 TCI사의 시약급을 4,4'-dihydroxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,3,4-trihydroxybenzophenone, 2,4,4'-trihydroxybenzophenone 및 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone은 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다. Dioxane, butylcellulose, γ -butyrolactone 등의 용매는 일급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. PAC의 합성 및 감광액의 제조

2.2.1. 2-Diazonaphthoquinone-5-sulfonyl chloride의 합성

1000 mL 3구 플라스크에 chlorosulfonic acid 1000 g(8.58 mol)을 넣고 온도를 7 °C 이하로 유지하면서 sodium 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonate 150 g(0.55 mol)을 천천히 적하하였다. 적하가 완료되면 상온에서 30분 정도 더 교반한 후 반응 혼합물을 58 °C에서 12시간 반응시켰다. 반응이 완료되면 반응물의 온도를 상온으로 내린 후 10배의 부피비를 가지는 얼음물에 천천히 적하하였다. 생성된 침전물을 감압 여과하고 냉각수로 중성이 될 때까지 세척한 후 감압 건조하여 노란색 결정의 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride 118 g을 얻었다(수율 80%).

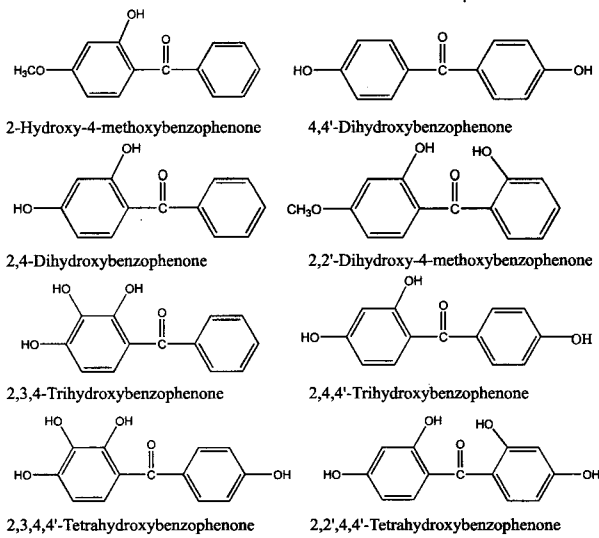
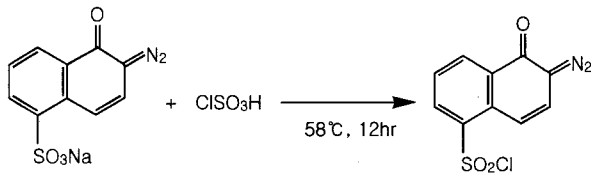


Figure 1. Benzophenone derivatives with hydroxy functional groups.



Scheme 1. Synthesis of 2-Diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride.

Rf 0.57 (1:1 Ethyl acetate-Hexane); IR(KBr) 2122 (C=N=N), 1614 (C=O), 1234 (O=S=O) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$: δ 9.27 (d, 1H, $J=7.8$ Hz, naphthoquinone 8-H), 9.03 (d, 1H, $J=7.8$ Hz, naphthoquinone 6-H), 8.25 (t, 1H, $J=7.8$ Hz, naphthoquinone 7-H), 8.14 (d, 1H, $J=9.7$ Hz, naphthoquinone 4-H), 8.01 (d, 1H, $J=9.7$ Hz, naphthoquinone 3-H); UV 320~420 nm (max = 355 nm)

2.2.2. 2-Diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonyl Acid Ester 유도체의 합성

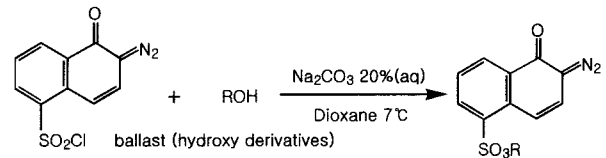
Sodium 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride와 각각의 ballast를 dioxane과 증류수의 혼합용액(2:1)에 용해시키고 온도를 7 °C 이하로 유지시켰다. 교반하면서 20% Na_2CO_3 용액을 pH가 9 이상이 될 때까지 천천히 적하하였다. 반응물을 3배 이상의 증류수에 서서히 첨가하여 침전물을 얻었다. 침전물을 감압 여과한 후 증성이 될 때까지 수세하여 주고 감압 건조하여 노란색 결정의 NQD-ester 유도체를 얻었다. 사용된 NQD-Cl과 각각의 ballast의 양과 수율은 Table 1과 같다.

2-hydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]

Rf 0.76 (4:1 Ethyl acetate-Hexane); mp = 148 °C ; IR(KBr) 2120 (C=N=N), 1614 (C=O), 1261 (O=S=O) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$: δ 8.52 (d, 1H, $J=7.8$ Hz, naphthoquinone 6-H), 8.11 (d, 1H, $J=7.8$ Hz, naphthoquinone 8-H), 7.61 (m, 3H), 7.43 (m, 5H), 6.89 (s, 1H, benzophenone 3-H); UV 320~420 nm (max = 355 nm)

2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]

Rf 0.45 (4:1 Ethyl acetate-Hexane); mp = 200 °C decompose; IR(KBr) 2120 (C=N=N), 1614 (C=O), 1261 (O=S=O) cm^{-1} ; ^1H



Scheme 2. Synthesis of 2-Diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonyl acid ester.

Table 1. Reaction Conditions and Yields of NQD-ester

Hydroxybenzophenone derivatives	Yield of		
	Ballast	NQD-Cl NQD-ester (%)	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	Weight(g) mole	Weight(g) mole	
	10	14	91
	0.0438	0.05256	
2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	9	24	80
	0.0368	0.0893	
2,4-Dihydroxybenzophenone	9	24	65
	0.0420	0.0893	
4,4'-Dihydroxybenzophenone	9	24	84
	0.0420	0.0893	
2,3,4-Trihydroxybenzophenone	8	32	95
	0.0347	0.1191	
2,4,4'-Trihydroxybenzophenone	8	32	90
	0.0347	0.1191	
2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenone	9	42	90
	0.0366	0.1563	
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone	9	42	89
	0.0366	0.1563	

NMR(DMSO- d_6): δ 8.53 (t, 2H, naphthoquinone 6-H), 7.99 (t, 2H, naphthoquinone 8-H), 7.50 (m, 8H), 7.03 (t, 2H, $J=6, 9.9$ Hz, naphthoquinone 3-H), 6.92 (d, 1H, $J=8.1$ Hz, benzophenone 5-H), 6.85 (d, 1H, $J=8.7$ Hz, benzophenone 3'-H), 6.15 (s, 1H, benzophenone 3-H), 3.64 (s, 3H, methoxy); UV 320~420 nm (max = 355 nm).

2.3. PS판의 제조 및 감광 특성확인

2.3.1. NQD-ester 유도체의 용해특성

NQD-ester 유도체의 용해특성을 알아보기 위해 일반적으로 사용되는 용제인 cellusolve종류와 NQD-ester 유도체에 대한 용해도가 좋은 γ -butyrolactone을 사용하여 용해특성을 측정하여 보았다. NQD-ester 유도체의 용해도 측정시 이용되는 용제와 PAC의 비율은 일반적으로 PS판 제조시 사용되고 있는 8:1의 중량비를 적용하였다. 용해특성은 완전히 용해되는 경우와 부분적으로 용해되어 온도를 60 °C로 가열하여야 용해되는 경우, 그리고 용제에 용해되지 않는 경우로 나누어 측정하였다.

2.3.2. PS판의 제조

Matrix인 novolac수지와 합성한 각각의 PAC들을 4:1의 무게 비율로 사용하였다. γ -butyrolactone과 butyl cellusolve의 1:1 혼합 용매를 용제로 사용하여 고형분대 용제의 비율을 6:4로 하여 혼용하였으며 약한 열을 가하여 장시간 교반 후 완전히 용해시킨 후 여기에 0.2%의 염료를 첨가하여 실온에서 장시간 교반 후 filter로 여과하여 감광액을 제조하였다[4]. Formulation 조건을 Table 2

Table 2. Formulation Condition of NQD-ester Compositions

	Weight	Weight %
Novolac resin	20 g	30%
PAC	5 g	7.7%
Solvent	40 g	62%
Dye(crystal violet)	0.2 g	0.3%

에 나타내었다. 지지체로 사용되는 알루미늄판은 표면에 감광액 도포(coating)시 접착성을 높이기 위해 전해연마 처리된 것을 사용하였다. 여과된 감광액을 회전도포기를 사용하여 20 μm 의 일정한 두께가 되도록 조절하면서 알루미늄판에 도포하였다. 도포된 감광액 내에 용제가 잔존하면 노광(exposure)에 방해요인이 되므로 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60초간 건조기에서 용제를 완전한 제거하여 PS판을 제조하였다. 노광은 USHIO사의 3 KW high pressure halogen lamp를 사용하여 20초 동안 노광하였다. 현상액은 시판되고 있는 염기성 현상액을 탈이온화수로 1:8의 부피 비율의 수용액으로 희석하여 사용하였다. 현상액을 25 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 노광된 PS판을 침적, bath를 교환하고 현상후 PS판을 탈이온화수로 세척하여 현상액을 제거하였으며 현상시간은 60초에서 100초 이내로 제한하였다. 미세한 PS판의 수분을 제거하기 위해 후 건조(hard baking)로 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60초간 건조하였다.

2.3.3. 광퇴색도의 측정

제조된 PS판에 halogen lamp를 사용하여 10초 간격으로 노광시키고 acetonitrile에 용해시킨 후 SCINCO UV S-2040 spectrometer를 이용하여 광퇴색도를 확인하였으며 완전히 광변환하여 흡광도가 최저치가 되는데 필요한 시간을 측정하였다. 측정된 시간은 PS판의 노광시 필요한 시간이므로 이를 노광시간에 적용하였다.

2.3.4. 화상형성확인 및 감도 측정

PS판에 5%의 망점이 최소망점인 film을 사용하여 노광하였으며 현상하여 최소 망점이 형성되는 적합한 현상시간을 측정하였다. 측정된 현상시간을 다른 종류의 image film을 이용하여 노광된 PS판의 현상시간에 적용하였다. 현상하여 생성된 pattern은 image analyzer를 사용하여 확인하였다.

감도측정은 gray scale법을 사용하여 상대감도를 측정하였다[4]. Gray scale법은 지지체에 감광성 수지를 도포, 건조시킨 이후에 광투과율이 일정 간격으로 다르게 매겨진 step tablet을 밀착시켜 노광한 후 현상하면 어느 특정 단수까지는 광반응이 진행되어 감광성 수지가 현상용액에 의해 positive형 감광제인 경우에는 제거되고 negative형 감광제인 경우에는 남게되는 것으로 나타나며 이와 같은 광반응과 현상에 의해 나타나는 단수 변화를 측정하여 상대감도를 구하였다.

$$S_i/S_0 = 10^{(D_k - D_j)} \quad (1)$$

여기서 S_0 = 기준시료 감도

S_1 = 대조시료 감도

D_k = 기준 시료가 나타내는 k 단수에서의 농도

D_j = 대조시료가 나타내는 j 단수에서의 농도

본 실험에서는 단수가 20 step이고 각 단수간 농도차가 0.102인 step tablet을 사용하였다. 이러한 농도차를 고려하면 위 (1)식은 아래 (2)식으로 표현될 수 있다. 즉 상대 감도는 기준시료와 측정대상 시료의 단수 차이 (k-j)에 의존한다.

$$S_i/S_0 = 10^{0.102(k-j)} \quad (2)$$

2.4. 분석 및 기기

합성된 NQD-Cl과 NQD-ester 유도체를 확인하기 위해 300 MHz ^1H NMR(VARIAN UNITY plus 300) spectrometer를 사용하였다. 용매는 DMSO- d_6 내부 표준시료로는 TMS를 사용하였다. IR스펙트럼 분석은 KBr과 함께 pellet을 만들어 NICOLET 800 spectrophotometer를 사용하였으며 흡광 영역, 최대 흡수 피이크(λ_{max})와 UV 노광량에 따른 흡수 피이크의 변화를 조사하기 위해 SCINCO S-2040 UV spectrophotometer를 이용하였다. UV 노광기의 광원은 USHIO사의 3 kW high pressure halogen lamp이며 광원에서 PS판까지의 거리는 40 cm인 노광기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 감광제의 합성

3.1.1. 2-Diazonaphthoquinone-5-sulfonyl chloride의 합성

NQD-Cl의 적하시 chlorosulfonic acid와 격렬한 반응이 일어나며 염소 가스가 발생하고 온도가 상승하므로 적하 시간을 조절하여 온도가 7 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하여야 하며 10 $^{\circ}\text{C}$ 이상이 되면 수율이 떨어졌다. 반응물을 얼음물에 적하할 때 많은 양의 염소 가스가 발생하며 얼음물의 양이 많을수록 노란색의 순수한 결정을 얻을 수 있었다. 합성한 NQD-Cl은 상온에서 서서히 분해가 되므로 갈색병에 넣어 냉장 보관을 하였다. Chlorosulfonic acid의 단가가 높기 때문에 반응 비율을 바꾸어 chlorosulfonic acid의 사용량을 줄이며 수율이 높은 비율을 조사한 결과 NQD-Cl에 대한 chlorosulfonic acid의 중량이 7~8배인 경우 합성 효율이 좋은 것을 알 수 있었다.

3.1.2. 2-Diazo-1-naphthoquinone-5-sulfonyl Acid Ester 유도체의 합성

합성시 용매로 사용하는 1,4-dioxane의 fp가 11.8 $^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에 ice bath를 사용하여 온도를 낮추는 경우 용매가 얼어버리기 때문에 증류수와 혼합용매를 만들어 사용하였다. hydroxy기가 완전히 NQD기로 치환이 되어야 하기 때문에 반응에 사용된 ballast의 hydroxy기의 mole수당 약 1.2배의 NQD-Cl을 사용하였다. 반응의 진행도는 pH meter와 Thin Layer Chromatography(TLC)로 확인하였으며 미 반응한 NQD-Cl은 염기 수용액에 녹기 때문에 여과 후 세척시에 제거를 하였다. 합성된 NQD-ester 유도체는 NQD-Cl에 비해 안정성이 높아 갈색병에 넣어 암소에서 보관하였다.

3.2. 감광제의 특성 평가

3.2.1. 용해특성

용해특성 결과 NQD-ester 유도체의 구조에 의해 용해특성이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 사용한 유기용매에 대한 용해도는 Table 3과 같다. Benzophenone의 hydroxy group이 완전히 NQD group으로 치환된 NQD-ester 유도체 중 대칭구조를 가지는 유도체들은 유기용매에 대한 용해도가 좋지 않은 것을 볼 수 있었으며 methoxy기가 도입된 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]은 좋은 용해특성을 보여 주었다.

3.2.2. 광퇴색도 측정 결과

광퇴색도를 측정하기 위해 10초 간격으로 노광하여 UV 스펙트럼을 조사한 결과 NQD가 1개 또는 2개가 치환된 것은 30초에 흡광도가 최저치가 되며 3개 또는 4개가 치환된 것은 40초에 최저치가 되는 것을 알 수 있었다. Figure 2와 3에서 UV 스펙트럼 결과 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]과 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]의 광퇴색도

Table 3. Results on the Solvent Test of NQD-ester

NQD-ester	Methyl cellulose	Butyl cellulose	γ -Butyrolactone
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	△	△	○
2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	○	○	○
2,4-Dihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	○	○	○
4,4'-Dihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	×	×	△
2,3,4-Trihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	○	○	○
2,4,4'-Trihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	○	○	○
2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	○	○	○
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	×	×	△

○: solvent at room temperature. △: soluble at 60 °C, ×: insoluble

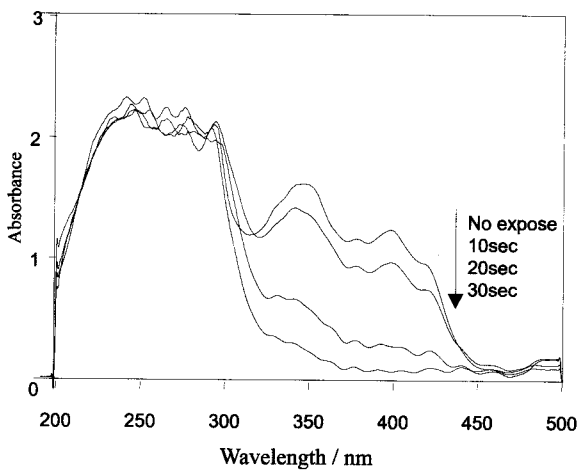


Figure 2. UV spectra of 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5].

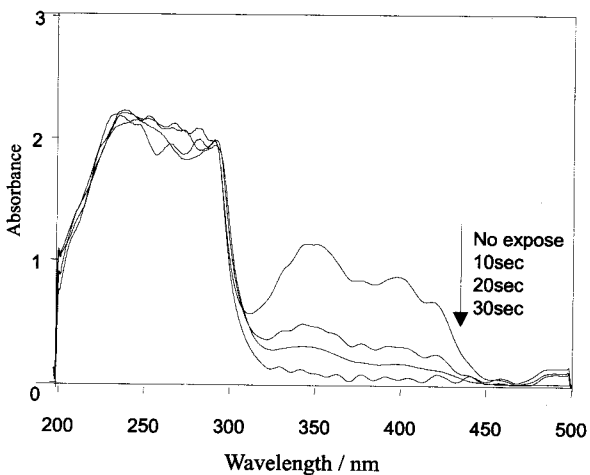


Figure 3. UV spectra of 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5].

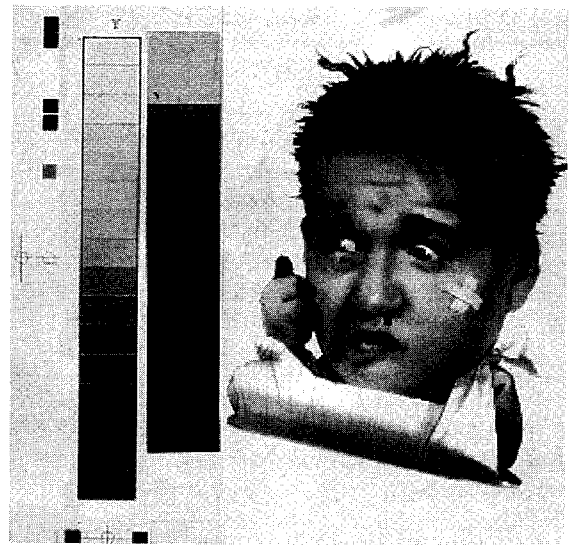


Figure 4. Positive image of PS plate (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]).

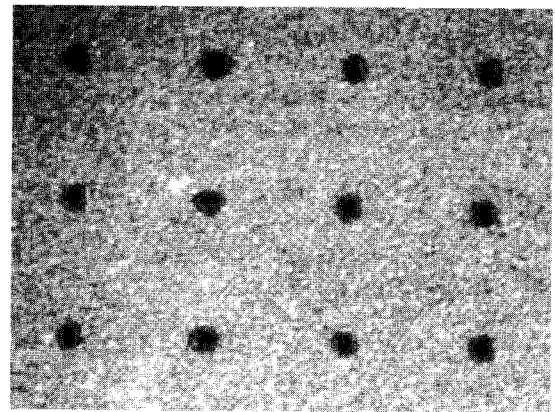


Figure 5. 5% Dot image of PS plate (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]).

를 보여주었다. 노광부가 완전히 광변환하여 흡광하지 않으며 이 노광부는 현상액에 의해 완전히 용해하게 되며 화상형성에 필요한 노광시간을 알 수 있었다.

3.2.3. 화상형성 확인

UV 스펙트럼에 의한 광퇴색도 결과에서 얻은 완전히 노광되어 광변환하는 시간을 각각의 감광성 수지에 적용하여 망점 film을 사용하여 망점 재현성을 확인 해본 결과 상용화되고 있는 감광성 수지보다 우수한 망점 재현성을 볼 수 있었다. Figure 4는 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]을 사용하여 제작된 PS판을 노광하고 현상하여 얻은 positive image이며 Figure 5는 5% 망점 재현성을 Image analyzer를 사용하여 확인한 결과이다.

3.2.4. Gray scale법에 의한 상대감도측정 결과

감광성 수지의 감도를 확인하기 위해 동일한 노광시간과 현상 조건하에 step tablet을 사용하여 노광 후 현상하여 상대감도를 비교해 본 결과 hydroxy group이 NQD group으로 치환된 수가 많은 유도체일수록 상대감도가 증가하는 것을 알 수 있었다. Table

Table 4. Relative Sensitivities of NQD-ester

NQD-ester	Step number	time (sec)	Number of NQD	Relative sensitivity
Standard (commercial product)	6	60		100
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	8	60	1	160
2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	10	60	2	256
2,4-Dihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	8	60	2	160
4,4'-Dihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	9	60	2	202
2,3,4-Trihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	9	60	3	202
2,4,4'-Trihydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	10	60	3	256
2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	10	60	4	256
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]	9	60	4	202

4는 시판되는 PS판을 기준시료로 하고 각각의 감광성 유도체를 사용하여 제조된 PS판은 대조시료로 하여 Gray scale법에 의해 측정된 상대감도 결과이다.

4. 결 론

현재 인쇄 제판 공정에서 사용되는 positive-type 감광성 재료인 NQD-ester 유도체의 성능을 향상시키기 위하여 감광성 재료의 중간체인 2-diazo-naphthoquinone-5-sulfonyl chloride을 합성하였으며 PAC의 용해도를 증가시키기 위해 methoxy기가 도입된 hydroxybenzophenone 유도체인 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone을 NQD-Cl과 축중합하여 NQD-ester 유도체를 합성하였다. 합성된 NQD-ester 유도체와 비교하기 위해 hydroxybenzophenone 유도체와 NQD-Cl을 축중합하였으며 이 유도체들은 hydroxy기가 모두 NQD기로 치환되도록 하였다. Methoxy기가 도입된 NQD-ester 유도체와 비교하기 위한 NQD-ester 유도체를 각각 동일한 조건으로 혼용하여 감광액을 제조하였다. 제조된 감광액들을 전해 연마된 알루미늄판에 회전도포하여 PS판을 제조하여 이들에 관한 감광특성을 연구하였다.

1) 대칭구조를 가지는 NQD-ester 유도체는 용해도가 떨어지는 단점을 보이거나 methoxy group이 도입된 NQD-ester 유도체는 PS판의 제조에 적합한 용해특성을 보여주었다.

2) 각각의 NQD-ester 유도체가 도입된 감광액의 노광전 UV 스펙트럼에서는 320~420 nm의 특성 흡광대를 보여주었다. 최대 흡광파장은 345~350 nm이며 좋은 광퇴색도를 보여주었으며 완전히 광변환하여 광퇴색되는 시간은 치환율이 높아짐에 따라 증가하였다. 이는 치환율이 높은 NQD-ester 유도체가 사용된 PS판은 상대적으로 NQD기의 밀도가 높기 때문이다.

3) 상대감도 측정법인 gray scale법으로 관찰한 결과 감광액 중 다중 치환된 감광제일수록 좋은 감광성능을 보여주었다. 이는 UV

로 측정된 광퇴색도의 결과와 같은 이유이며 치환기가 적은 감광제도 혼합 비율을 높여 주면 비슷한 감광성능을 보여주지만 novolac 수지에 대한 감광제의 비율이 높아지면 내체력이 떨어지는 단점이 생긴다.

4) 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone bis[DIAZO-2,1,5]를 사용하여 제작한 PS판의 감도는 3, 4개가 NQD로 치환된 NQD-ester 유도체로 제작한 PS판과 비슷한 감도를 보여 주었다.

5) 노광부에서는 NQD-ester 유도체가 광변환하여 합성 혼합물이 알칼리 용액에 빠른 용해속도를 보여주고 비노광부에서는 용해억제제로 작용하였다. 이 용해도 차이에 의해 positive의 화상을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 박이순, 김성주, *화학세계*, **34**, 646 (1994).
2. 유희열, *반도체*, **12**, 65 (1996).
3. 주소영, 홍성일, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **1**, 116 (1990).
4. 권태선, 황석환, 김성훈, *한국인쇄학회지*, **12**, 35 (1994).
5. A. Reiser, "Photoreactive Polymers", 178-225, John Wiley & Sons, Inc. New York (1989).
6. A. D. Geishina and A. V. Vannikov, *J. Photochemistry and Photobiology*, **114**, 159 (1998).
7. *電氣化學*, **64**, (1996).
8. G. Willson and R. Miller, *Polymer Engineering and Science*, **23**, 1004 (1983).
9. H. Shih and A. Reiser, *Macromolecules*, **29**, 2082 (1996).
10. A. Mochizuki and T. Teranishi, *Polymer*, **36**, 2153 (1995).
11. A. Reiser, *J. Imaging Science and Technology*, **42**, 15 (1998).
12. W. Neugebauer, *USP*, 3,201,239 (1960).
13. 안광덕, *반도체*, **2**, 31 (1996).