

Naphthoquinone-1, 2-Diazide-5-Sulfonamide 의 합성과感光特性에 관한 연구

姜 斗 煥

檀國大學校 化學科

(1979년 12월 10일 접수)

Synthesis and Photosensitivities of Naphthoquinone- 1, 2-Diazide-5-Sulfonamide

Doo Whan Kang

Dept. of Chemistry Dan Kook University

(Received November 10, 1979)

요약 : 感光性 관능기를 갖는 重合體, polyacrylamide 의 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonamide 를 合成하였다. Polyacrylamide(PAA)는 ferrous ammonium sulfate 와 hydrogen peroxide 를 개시제로 한 redox system 으로 合成하였으며 PAAND 는 PAA 에 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride 로 縮合시켜 製造하였고 母體樹脂에 naphthoquinonediazide group 이 導入된 것을 赤外線 吸收 spectrum 과 元素 分析으로 확인하였다.

PAAND 의 感光特性을 지배하는 諸因子를 이들에 대한 光照射前後의 溶解度차이에 의하여 檢討하였다. 유리에 塗布한 試料를 各種 條件下에서 露光하고 알칼리水溶液에 침지시킨 다음 塗布된 殘膜收率(W/W_0)을 計算하였다. 필름의 感光도와 直接的인 관계가 있는 殘膜收率は 増感劑의 添加濃도에 따라 影響이 있었으며 増感劑 添加濃도가 5%일 때 가장 좋은 效果를 나타내었다.

Abstract: Polymer with photosensitive functional group, the naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonamide was prepared. Polyacrylamide(PAA) was synthesized by redox system using ferrous ammonium sulfate-hydrogen peroxide initiator. PAAND was prepared by condensation of PAA with naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride, and the replacement of such a functional group was confirmed by the infrared absorption spectrum and elemental analysis.

Photosensitive properties of PAAND was investigated by the change of solubility before and after exposing to light. Various samples coated on glass was exposed to light under various conditions and steeped in aqueous alkali solution, and then the yield of residual film (W/W_0) was determined.

The yield of residual film, which was closely related to the sensitivity of the film, was affected by the concentration of sensitizer added. The sensitivity was most effective when 5% of sensitizer to PAAND sample was used.

1. 序 論

近年에 合成高分子의 진보에 따라 感光性이 있고 安定도가 높은 合成高分子이 많이 개발되어 平版, 불록版, gravure 등의 寫眞製版用畫像 resist로서 이밖에 프린트配線, 集積回路, 感光性塗料의 바니스등 機械, 電子, 印刷, 사진제판, 塗料 등 여러 分野에 많은 用途가 개발되어 있다.

感光性 高分子中에서도 quinonediazide類는 positive-positive型 感光劑로서 上記한 여러 分野의 用途에 利用할 수 있어 工業적으로 매우 重要的 感光性 樹脂이다. 따라서 著者는 一連의 naphthoquinone系 感光性樹脂, 즉 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl esters를 合成하고 그들의 感光特性을 檢討하여 報告한 바 있다^{1,2,3}.

o-Quinonediazide를 amine化合物과 반응시켜 얻는 化合物에는 低分子의 amine類와 반응시켜 얻는 sulfanilide, 이를테면 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfanilide⁴, naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride와 β -naphthylamine의 縮合物⁵ 등에 대해서는 特許로 나와 있으나 이를 amine系 樹脂의 側鎖에 導入하여 얻는 樹脂와 이의 感光特性에 대해서는 報告된 기록이 없다. 따라서 本 報告에서는 amino group을 側鎖로 갖는 樹脂로서 polyacryl amide(이하 PAA로 略한다)를 合成하고 PAA의 側鎖에 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride(이하 NDSC로 略한다)를 縮合반응시켜 polyacryl amide의 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonamide(이하 PAAND로 略한다)를 合成하고 이 高分子化合物의 感光特性을 研究檢討하였다.

高分子의 感度的 特性을 나타내는데 대해 沈, 菊池^{6,7,8} 등은 polyglyceryl phthalate에 cinnamoyl group을 導入시켜 몇가지 縮重合型 感光性 高分子을 開發하여 그 感光性を 考察하고 아울러 現像前後의 필름重量差, 즉 殘膜收率의 多寡로부터 光 硬化型感光性 樹脂의 感光度를 表示하는 方法에 대해 研究檢討한 바 있다. 本 實驗에서는 合成한 PAAND를 光分解型 感光性樹脂를 例로 하여 그 感光特性을 支配하는 基礎的인 諸

因子, 이를테면 殘膜收率에 미치는 膜塗布重量의 影響, 增感劑 添加濃度の 影響 등 一連의 感度的特性을 沈, 菊池의 方法에 따라 研究檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 NDSC의 合成

Naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sodium sulfonate는 富士藥品社製工業用을 구입 acetone으로 再結晶하여 使用하였고 chlorosulfonic acid는 Merck社製 特級試藥을 구입 그대로 使用하였으며 acetone은 公業용을 구입 증류하여 使用하였다.

攪拌機, 還流冷却器, 滴下漏斗 및 溫度計를 붙인 500ml 4口 flask에 chlorosulfonic acid 210 g(1.80mol)을 取하고 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sodium sulfonate 16.3g(0.06mol)을 30분 동안 서서히 加하였다. 混合物을 65~67°C에서 4시간 동안 가열해 준 다음 20°C로 냉각시키고 얼음위에 적가하여 미황색의 침전을 얻었다. 이 沈澱을 감압하 20~25°C에서 乾燥시킨 다음 acetone 200ml에 용해시키고 氷水에 滴加하여 미황색의 沈澱 13g(수율 82%)을 얻었다.

2.2 PAA의 合成

Acrylamide는 Merck社製 特級試藥을 구입 benzene으로 再結晶하여 使用하였고 ferrous ammonium sulfate, H₂O₂, hydrogen sulfite, iso-propylalcohol 및 potassium persulfate는 和光純藥社製試藥特級을 구입 그대로 使用하였다.

攪拌機, gas 導入管 및 溫度計를 붙인 1l 3口 flask에 acrylamide 5g과 증류수 500ml을 加해 준 다음 이 용액에 0.1M ferrous ammonium sulfate 수용액 25ml과 0.1M hydrogen peroxide 수용액 25ml을 加하였다. 反應器에 存在하는 酸素를 除去시켜 주기 위해 20분동안 서서히 攪拌해 주면서 N₂ gas를 통해주고 난 다음 室溫에서 30분동안 反應시켜 冼조한 용액을 얻었으며 이 용액을 c-HCl 4~5ml을 加한 4l의 methanol에 滴加하여 黃褐色의 沈澱을 얻었다. 이를 증류수

Table I. Polymerization Conditions and Polymer Yield of Acrylamide

Polymer No.	Acrylamide (g)	Initiator*	Water (ml)	Reaction Time (min.)	Reaction Temp. (°C)	Yield (%)	$\eta_{inh.}$ (dl·g ⁻¹)
1	5	a	500	30	20~25	60	0.96
2	5	b	500	40	25~30	55	0.85
3	5	c	500	40	25~30	50	0.80

*a: ferrous ammonium sulfate 와 hydrogen peroxide
b: hydrogen sulfite 와 hydrogen peroxide
c: iso-propyl alcohol 과 potassium persulfate

에 再溶解시키고 암모니아 gas를 통해 준 다음 methanol에 再沈澱시켜 白色의 沈澱을 얻었으며 眞空下, 20°C에서 乾燥시켜 PAA粉末을 얻었다.

重合條件, 收率, inherent viscosity들을 요약하여 Table I에 나타내었다.

2.3 PAAND의 合成

주로 Sundet의 方法⁹을 참조하여 合成하였다. 이를테면, 實驗 2.2에서 製造한 PAA 10g과 증류수 50ml를 取하여 攪拌機, 還流冷却器, 溫度計 및 鹽化칼슘관을 붙인 4口 flask에 넣고 1시간 동안 還流시킨 다음 10ml의 pyridine과 silicone油 3ml를 加하였다. 内容物의 溫度를 30°C로 調整해준 다음 攪拌하면서 NDSC 30g을 pyridine 50ml에 溶해시켜 加하였다. 滴下終了後 60°C에서 7시간동안 반응시켜 粘調한 反應生成物을 얻었으며 이것을 소량의 acetone에 희석해서 glass섬유에 거르고 10배량의 methanol에 滴下하여 黃色 syrup狀의 polymer沈澱을 얻었다. 이를 methanol로 數回 洗滌하고 眞空下 30°C에서 乾燥한 다음 分쇄하여 微黃色의 PAA ND 粉末 20g(收率 70%)을 얻었다.

2.4 Inherent Viscosity의 測定

25ml volumetric flask에 증류수 10ml과 PAA 50mg을 取하여 溶해시키고 이 용액을 30±0.02°C로 유지된 항온조에 설치된 Ostwald viscometer에 取하여 溜出時間을 測定하였다. 溜出時間은 5회 반복하여 平均値를 取하였다.

$$\eta_{inh.} = \frac{L_r \eta_{rel.}}{c}$$

여기서, $\eta_{inh.}$; inherent viscosity
 $\eta_{rel.}$; relative viscosity
c ; concentration of polymer (g/100ml)

2.5 PAAND의 感光特性

2.5.1 感光膜의 제작

PAAND 1g과 増感劑 0.05g을 acetone 50ml에 溶해하여 感光液을 調제하고 噴霧器로 5×5 cm의 透明한 유리 薄板上에 一定量 塗布하여 30°C 이하 暗所에서 乾燥한 다음 塗布前後의 유리판 重量差로부터 單位面積上의 塗布膜重量(W_0)을 구하였다.

2.5.2 實驗條件

感光液을 塗布한 유리片을 試料로 하여 다음과 같은 條件下에서 測定하였다.

露光. 露光裝置는 Fig. 1과 같으며 光源은 日本 和光社製 超高壓水銀燈 AHL-250(250W)을 使用하였고 露光거리는 約 50cm로 하고 照射面에 있어서의 照度를 一定(2900Lux)하도록 距離

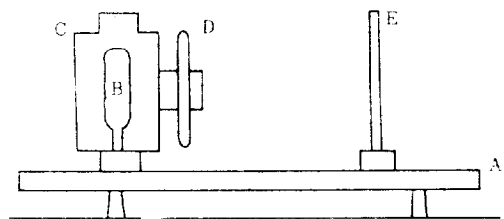


Figure 1. Apparatus for exposure.

A : Die
B : Lamp
C : Lamphouse
D : Shutter
E : Target

를調節하였다. 室溫에서 試料유리片의裏面으로부터露光하였으며 time scale方式으로照射하였다.

現像. 現像液은 20% NaOH 水溶液을使用하였으며 現像溫度는 常溫, 現像時間은 20分으로하였다.

殘膜收率의測定. 露光, 現像, 乾燥後의유리片을秤量하여單位面積上의殘膜重量(W)을測定하여殘膜收率(W/W_0)을구하였다.

2.6 分析方法

IR Spectrum. Beckman IR-4 Infrared Spectrophotometer를使用하였으며 KBr pellet, 濃度 2%로하여測定하였다.

元素分析. PAA-1 및 PAAND의元素分析은 Coleman Carbon and Hydrogen Analyzer 및 Coleman Nitrogen Analyzer를使用하여測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 PAA의 合成

高分子化合物의側鎖 amino group과 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride를반응시켜 새로운感光性樹脂를合成하기 위하여母體樹脂로서 PAA를合成하였다. PAA의製造에관해서는水溶液 redox系重合및 American Cyanamide Co.에서開發한溶液重合法¹⁰ 등 여러방법이알려져 있지만水溶液 redox系의方法¹¹을參照하여重合하였다. Table I에서알수있는바와같이 비교적低溫에서反應시켰으며 redox系로 ferrous ammonium sulfate와 hydrogen peroxide系를선택하여반응시켰을때가收率이

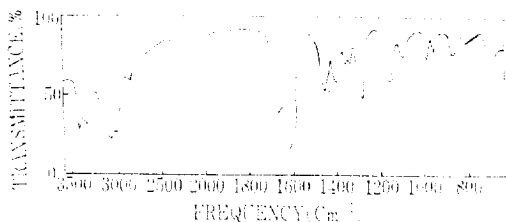


Figure 2. IR spectrum of PAA-1.

좋았다.

PAA-1의赤外線吸收 spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 primary amine에기인하는 ν_{NH} amino group의吸收帶가 3300cm^{-1} , 3460cm^{-1} 및 δ_{NH_2} 의吸收帶가 1630cm^{-1} 에 나타나 있고 또한 $\nu_{C=O}$ 의吸收帶가 1650cm^{-1} 에서 나타나 있는 것으로 보아 PAA를 확인할 수 있었다.

3.2 PAAND의 合成

Polysulfonamide의合成에關해서는 Sundet와 Murphey의方法⁹이 잘 알려져 있으므로 이방법을 PAA와 NDSC의縮合反應에 적용하여反應시켰다.

PAAND의赤外線吸收 spectrum을 Fig. 3(solid line)에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 o-quinone-diazide¹¹에기인하는 $\nu_{C=N}$ 의吸收帶가 2210cm^{-1} , 2170cm^{-1} 와 $\nu_{C=O}$ 의吸收帶가 1600cm^{-1} 및 sulfonamide에기인하는 ν_{NH} 의吸收帶가 3200cm^{-1} , ν_{SO_2} 의吸收帶가 1370cm^{-1} , 1180cm^{-1} 및 ν_{S-N} ¹²의吸收帶가 902cm^{-1} 에 나타나 있는 반면 primary amine에기인하는 amino group의吸收帶가 Fig. 2의 그것에 비해 현저히 감소되어 있으므로

Table II. Elemental Analyses for PAA-1 and PAAND

Polymer	Mol. formula	Values for Elemental Analyses					
		Found (%)			Calculated (%)*		
		C	H	N	C	H	N
PAA-1	$(C_9H_5ON)_n$	50.32	6.92	19.92	50.70	7.04	19.71
PAAND**	$(C_{13}H_9O_4N_3S)_n$	52.42	2.63	14.45	51.64	2.81	14.21

* Calculated data from the degree of polycondensation

** Contained amino group (20mol %)

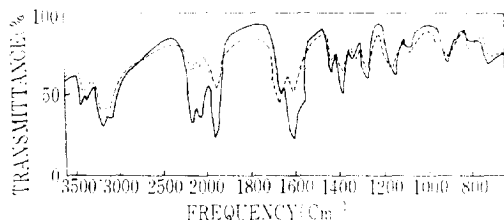


Figure 3. IR spectra of PAAND (solid line: before exposure, dotted line: after exposure).

PAA에 naphthoquinone diazide가 導入되었음을 확인할 수 있었다.

PAA-1과 PAAND의 元素分析 結果를 Table II에 나타내었다.

Table II에서 보면 母體樹脂와 縮合物에 있어서의 元素分析의 計算値가 實測値와 잘 일치하고 있다. 赤外線吸收 spectrum과 元素分析의 結果로부터 縮合反應은 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3 殘膜收率에 미치는 膜塗布重量의 영향

Picramide를 増感劑로 하고 PAAND를 試料로 하여 露光前의 塗布重量을 2種類로 變化시켜 殘膜收率에 미치는 영향을 檢討한 結果를 Fig. 4

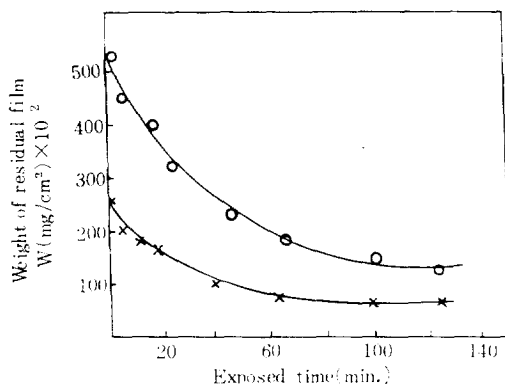


Figure 4. Relation between weight of coated film and weight of residual film (sensitizer: picramide).

O: $W_0 = (510 \pm 3) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$,

X: $W_0 = (250 \pm 2) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

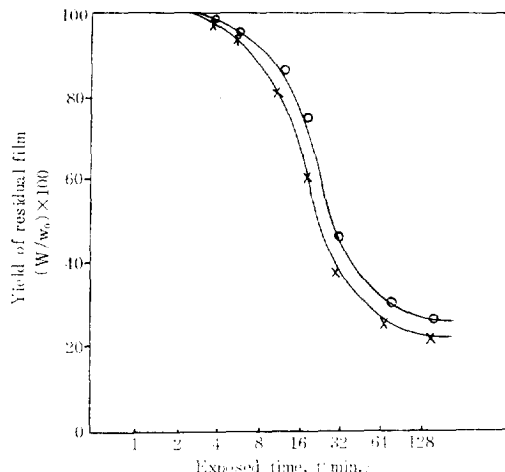


Figure 5. Relation between yield of residual film and exposed time (sensitizer: picramide).

O: $W_0 = (510 \pm 3) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$,

X: $W_0 = (250 \pm 2) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

및 5에 나타내었다.

殘膜重量(W)은 塗布膜重量에 依存하고 어떤 露光時間(t)에서 飽和値에 도달하였다. 殘膜收率도 근소하지만 W_0 에 依存하였으며 2種類의 W_0 間에 있어서 해당 露光時間에 따르는 殘膜重量 또는 殘膜收率は 거의 一定한 비율로 감소하고 있었다. Fig. 5에서 W_0 가 큰 試料일수록 分解가 적게 일어나 殘膜收率이 增加하고 있지만 큰 差異는 없었는데 이것은 光이 試料의 塗膜두께에 比例해서 吸收되지 않는 것으로 解釋된다.

Fig. 5의 殘膜收率曲線에서 보면 試料의 分解가 일어나는 誘導期間이 存在하는데 이를 最少 露光時間(t_c)이라 하면 PAAND에 對해 picramide를 sensitizer로 使用하였을 경우 3분이었다.

3.4 増感劑 添加濃度の 영향

使用한 増感劑로서 picramide의 添加濃도와 PAAND의 殘膜收率의 關係를 Fig. 6에 나타 내었다. Fig. 6에서 보면 殘膜收率は 増感劑 添加濃도와 比例關係에 있었고 또한 添加濃度 5%에서 飽和되었다.

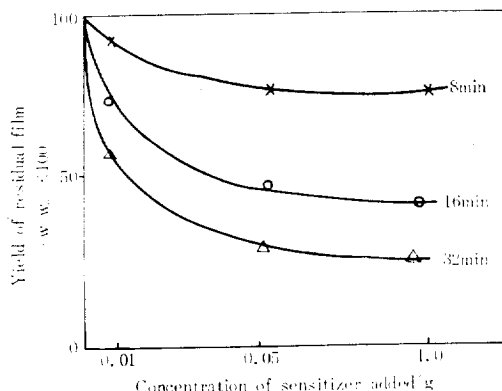


Figure 6. Effect of the concentration of sensitizer added (sensitizer: picramide).
 $W_0 = (250 \pm 2) \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$

3.5 露光前後에 있어서의 PAAND의 赤外線吸收 Spectrum

露光前の未増感 PAAND의 赤外線吸收 spectrum과 이것을 照射面に 있어서 照度 2900Lux로 128分 露光하고 그후 계속하여 39000Lux로 120分 露光한 試料의 赤外線吸收 spectrum을 Fig. 3 (dotted line)에 나타내었다.

露光前の PAAND에서 나타났던 o-quinonediazide와 sulfonamide에 기인한 各 吸收帶가 충분히 露光함에 따라 o-quinonediazide에 기인한 $\nu_{C=N}$ 吸收帶는 소실되었으며, $\nu_{C=O}$ 의 吸收帶는 그 강도가 減少하고 있는 반면 1720cm^{-1} 에서 carbonyl group의 $\nu_{C=O}$ 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 PAAND는 露光에 의해 naphthoquinone-1,2-diazide group이 Wolff ketene轉位를 일으키고¹³ 나아가 물의 作用에 의해 indene carboxylic acid로 分解하는 것으로 推定된다.

4. 結 論

Polyacrylamide에 naphthoquinone-1, 2-diazide-5-sulfonyl chloride로 縮合시켜 얻은 quinone-

diazide型 感光性樹脂에 대한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. Acrylamide를 ferrous ammonium sulfate와 hydrogen peroxide를 initiator로 하고 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 에서 30分間 反應시켜 좋은 收率로 PAA를 合成하였다.

2. PAA와 NDSC를 $58 \sim 61^\circ\text{C}$ 에서 7시간 反應시켜 좋은 수율(70%)로 PAAND를 合成할 수 있었으며 PAA에 guinonediazide group이 導入된 것을 IR과 元素分析으로 확인하였다.

3. 殘膜收率は 塗布膜重量에 依存하였으며 露光時間에 따르는 殘膜收率は 거의 一同한 比率로 減少하였다.

4. 増感効果는 어떤 飽和值內에서는 増感劑의 添加濃도와 比例關係가 있었으며 増感劑 添加濃度 5%에서 飽和되었다.

參 考 文 獻

1. Jyong Sup Shim and Doo Whan Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**(3), 198(1975).
2. *ibid.*, **19**(4), 269(1975).
3. *ibid.*, **19**(4), 280(1975).
4. Jap. Pat., 18015(1962).
5. Ger. Pat., 854890(1952).
6. Jyong Sup Shim and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 389(1965).
7. Jyong Sup Shim, T. Yoshinaga and S. Kikuchi, *ibid.*, **68**, 393(1965).
8. Kwang Sup Kim and Jyong Sup Shim, *J. Korean Chem. Soc.*, **10**, 166(1966).
9. S. A. Sundet, W. A. Murphey and S. B. Speck, *J. Polymer Sci.*, **40**, 389(1959).
10. American Cyannamide Co., New Products Bulletin, Coll. Vol. III
11. T. Tsunoda, "Photopolymer", P.162, Technical Association of Graphic Arts of Japan (1972).
12. D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 847(1957).
13. O. Süss, *Ann. Chem.*, **556**, 65, 85(1944).