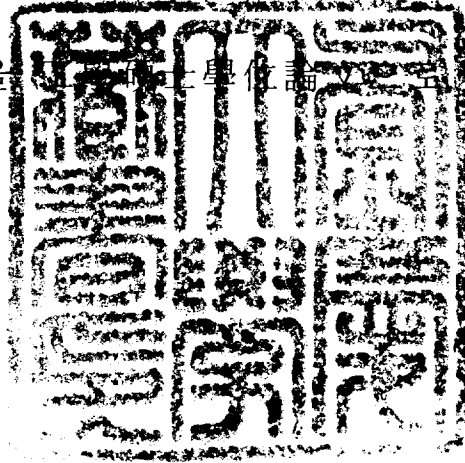


工學碩士學位論文

산증식제를 이용한 Epoxy Type 수지의
UV 경화거동에 관한 연구

指導教授 金星彬

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함.



2005年 8月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

金眞佑

金眞佑의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2005年 8月 31日

主 審 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 南 壽 龍



委 員 工學博士 金 星 彬



목 차

목 차	i
List of Figures	iv
List of Tables	vi
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. UV 경화반응의 특징	3
2-2. UV 경화반응의 종류	4
2-2-1. 라디칼 중합 반응	4
2-2-2. 이온 중합 반응	6
2-3. UV 경화에 영향을 주는 요소	10
2-4. 광증감 방법	15
2-4-1. 화학적 증감법	15
2-4-2. 산중식제에 의한 증감법	17
2-5. 레올로지 특성	20
2-5-1. UV 중합과 겔화	20
2-5-2. UV 중합 초기의 점성거동	21
2-5-3. 겔 형성과정에서 점탄성 거동	22

3. 실 험	26
3-1. 시료 및 시료의 조성	26
3-1-1. 양이온형 UV중합 모노머와 광개시제	26
3-1-2. 안 료	26
3-1-3. 산중식제	27
3-2. 측정 장치	30
3-3. 레올로지 특성 측정	32
3-3-1. 상대점도 측정	32
3-3-2. 크리프 측정	32
3-3-3. 동적 점탄성 측정	32
4. 결과 및 고찰	33
4-1. 비히클의 경화거동	33
4-1-1. UV 조사시간에 대한 pH의 변화	37
4-1-2. 비히클의 상대점도 측정	38
4-1-3. 비히클의 크리프 측정	42
4-1-4. 동적 점탄성 측정	44
4-2. UV 잉크의 경화거동	48
4-2-1. Cyan 잉크에 대한 경화거동	49
4-2-1-1. Cyan 잉크의 상대점도 측정	49
4-2-1-2. Cyan 잉크의 크리프 측정	50
4-2-1-2. Cyan 잉크의 동적 점탄성 측정	51
4-2-1. Magenta 잉크에 대한 경화거동	52
4-2-2-1. Magenta 잉크의 상대점도 측정	52
4-2-2-2. Magenta 잉크의 크리프 측정	53
4-2-2-3. Magenta 잉크의 동적점탄성 측정	54

4-2-3. Yellow 잉크에 대한 경화거동	55
4-2-3-1. Yellow 잉크의 상대점도 측정	55
4-2-3-2. Yellow 잉크의 크리프 측정	56
4-2-3-3. Yellow 잉크의 동적점탄성 측정	57
5. 결 론	59
References	61

List of Figures

Fig. 1. The diagram of photoinitiated polymerization	4
Fig. 2. The mechanism of cationic UV curing system	9
Fig. 3. The relation of curing velocity with film thickness	10
Fig. 4. The schematic representation of the photolithographic process	12
Fig. 5. Expected reaction scheme of acid amplified resist system	13
Fig. 6. The reaction comparison of chemical amplification with acid amplification	14
Fig. 7. The reaction mechanism in this paper	15
Fig. 8. The variation of relative viscosity with exposure energy	17
Fig. 9. The dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing	19
Fig. 10. Frequency dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing	20
Fig. 11. The structures of compounds used in this paper	21
Fig. 12. Synthesis mechanisms and structures of acid amplifiers	22
Fig. 13. Absorption spectra of compounds used in this study	23
Fig. 14. Photo of Bohlin rheometer(C-VOR) and UV ramp(EPOS lite)	25
Fig. 15. Schemes of system for measurement of UV curing behavior	26
Fig. 16. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-1, 3, T:25°C)	28
Fig. 17. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-8, T:25°C)	29
Fig. 18. The variation of pH with UV exposure energy (Sample-9,10,11,12, T:25°C)	30
Fig. 19. The variation of relative viscosity with Acid Amplifier concentration (Sample-6,7,8, T:25°C)	31
Fig. 20. The variation of relative viscosity with film thickness (Sample-8, T:25°C)	32

Fig. 21. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-9,10,11,12, T:25°C).	33
Fig. 22. The variation of relative viscosity with time after UV exposure(5s) (Sample-9,10,11,12, T:25°C).	34
Fig. 23. The variation of strain with time after various UV exposure (Sample-8, T:25°C).	35
Fig. 24. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-9,10,11,12, T:25°C)	36
Fig. 25. The variation of G',G'',tanδ with UV exposure energy (Sample-9, T:25°C).	38
Fig. 26. The variation of G',G'',tanδ with UV exposure energy (Sample-10, T:25°C).	38
Fig. 27. The variation of G',G'',tanδ with UV exposure energy (Sample-11, T:25°C).	39
Fig. 28. The variation of G',G'',tanδ with UV exposure energy (Sample-12, T:25°C).	39
Fig. 29. The comparison of gel energy (Sample-9,10,11,12, T: 25°C).	40
Fig. 30. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-9,13,17,21, T:25°C).	41
Fig. 31. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).	42
Fig. 32. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).	43
Fig. 33. The comparison of Gel energy (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).	44
Fig. 34. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).	45
Fig. 35. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).	46
Fig. 36. The comparison of Gel time (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).	47
Fig. 37. The variation of relative viscosity for yellow ink (Sample-21,22,23,24, T: 25°C).	48

Fig. 38. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-21,22,23,24, T: 25°C).	49
Fig. 39. The comparison of gel time (Sample-21,22,23,24, T: 25°C).	50
Fig. 40. The comparison of cure sensitivity	51

List of Tables

Table 1. The Product Name and CAS No. of Pigment	21
Table 2. Formulation of Samples	24
Table 3. Gel Time of Vehicle	41
Table 4. Gel Time of Cyan Ink	45
Table 5. Gel Time of Magenta Ink	48
Table 6. Gel Time of Yellow Ink	51

A Study on the UV-Curing Behavior of Epoxy Type Resin with Acid Amplifiers

Jin Woo Kim

Department of Graphic Art Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

As a technology favorable for environment, UV radiation curing science and technology have widely been applied to printing inks, coatings, electric materials, adhesives and forming materials due to solvent-free type, fast-curing rate and high productivity. The characteristics of these technology were the use of the photoactivator which was enable to absorb a wavelength to change monomer or prepolymer into crosslinked network. For ion type, it was known that the acid amplifiers were used to progress an action of the photoactivator and then promoted the curing rate and velocity.

The UV curing process was divided into radical type and ionic type. The mechanism of radical type was that the free-radical was generated by the photoinitiator's absorption and then this free-radical was added to monomer or prepolymer. Then chain was grown by polymerization /crosslink and the reaction was terminated. On the other hand, for ion type, the photoinitiator generated Lewis acid or Bronsted acid and then generated acid was rapidly polymerized with monomer. Then chain was grown by polymerization/crosslink and the reaction finally was terminated. Compared to radical type, Ion type had a higher durability of curing reaction, good adhesion and the absent of oxygen sensitivity.

In this study, for ion type UV curing resin, the effect of acid amplifier was represented by means of a rheological viewpoint. In order to do this, Relative viscosity, Creep, Dynamic Viscoelastic properties were indicated using the rheometer(Bohlin C-VOR). In addition, the properties of pigmented systems were evaluated.

1. 서 론

광경화 기술은 오늘날 주목받고 있는 친환경적인 기술로써 무용제형이며 속경화성으로 생산성이 우수하여 인쇄잉크, 코팅, 전자재료, 접착제, 성형재료 등의 다양한 분야에 폭넓게 응용되고 있다.¹⁾ 이러한 기술의 특징은 모노머(monomer)나 프리폴리머(prepolymer)를 가교결합(crosslinked network) 구조로 바꾸기 위해서 적용된 광의 파장을 흡수할 수 있는 광활성제(photoactivator)를 사용하는 것이다. 이러한 광활성제의 기초적인 메카니즘과 특징에 대해서 Norman S. Allen²⁾에 의해 연구되었고, 특히 이러한 광경화 기술은 효율적인 미세회로 가공으로 광미세가공기술(photolithography)의 중요한 핵심기술로써 발전되었고, 포토레지스트(photoresist)가 핵심 전자재료이다.³⁾

UV 경화 방식은 크게 라디칼(radical)형과 이온(ion)형으로 나누어진다.

라디칼형에 대한 기초적인 메카니즘은 광중합 개시제(PI : photoinitiator)에 의한 광의 흡수를 통해 자유라디칼이 형성되고, 이 활성 라디칼은 모노머나 프리폴리머에 첨가되고, 사슬이 중합/가교에 의해서 성장하고 마침내는 종결되는 반응으로 이뤄진다. 이온 타입은 광중합 개시제가 Lewis acid나 Brönsted acid를 생성하고, 여기서 발생한 산이 모노머와 빠르게 중합반응을 일으키고, 사슬이 중합/가교에 의해서 성장하고 종결된다. 또한 이온 타입에서는 광활성제의 작용을 향상시키기 위하여 산증식제를 도입하여 경화율과 경화속도를 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{4)~8)}

라디칼 타입의 UV경화수지나 광개시제, 모노머, 프리폴리머 등의 레올로지적 평가⁹⁾나 안료가 첨가된 계에서 안료의 영향 등에 대해서는 K. Watanabe,¹⁰⁾¹¹⁾ Y. Otsubo,¹²⁾¹³⁾ T. Amari,¹⁴⁾¹⁵⁾ S. Kishi등에 의해서 많은 선행연구가 있었고, 또한 Sascha Oestreich와 Dipl.-ing. Sussan struck에 의해서 UV경화 잉크나 코팅제에서 젖음성, 내마찰성, 유동성, 레벨링성(levelling)을 향상시키기 위한 첨가제에 관한 연구가 이루어져왔다.¹⁶⁾

하지만 라디칼 중합형 타입보다 경화반응의 지속성이 높고 밀착성이 좋으며, 산소에 의한 경화에 영향이 없는 이온 중합형 UV경화수지에 관한 연구는 많지 않다. 그러므로 본 연구에서는 이온 중합형 UV경화수지에 대한 산중식제의 효과를 레올로지 거동으로 검토하고자 한다. 이러한 방법은 기존의 NMR, IR, gel fraction, 전기적 특성과 같은 방법으로는 검토하기 힘든 실제 가공에서 최적화 된 조건을 찾고, 경화과정에서 기계적인 성질에 대한 기본적인 이해를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 Rheometer(Bohlin C-VOR)를 이용하여 상대점도(relative viscosity)를 측정하여 상대적인 경화율과 경화속도를 평가하였고, 일정한 응력 하에서의 크리프(creep) 실험을 통하여 경화과정 중 나타나는 미세한 변형을 관찰하였다. 또한 점성 유체에 가까운 상태에서 단단한 피막으로 경화되는 과정에서의 동적 점탄성(dynamic viscoelastic)을 측정하여 겔화 과정 중 반응의 진행 정도와 물질의 점탄성 거동을 더욱 상세하게 평가하였다.

2. 이 론

2-1. UV 경화반응의 특징

UV 경화 방식은 자원 절약, 에너지 절약, 공해방지 및 환경보전 등의 요구에 적합한 경화 방식으로 오늘날 여러 분야에서 각광 받고 있다. 이 경화 방식은 방사 에너지의 조사에 의해 초단위로 급격히 경화되어 100% 자기반응 경화하는 시스템으로서 경화 방식으로는 거의 완벽에 가깝다. 그리고 이 시스템의 이점으로는 초단위로 경화가 가능하고, 건조 시 배출물이나 부생물(浮生物)이 없으므로 저공해성이며, 건조 에너지의 소비가 극히 적어 에너지 효율면에서 우수하고, 기존의 건조방식에 비해 내열기재 선택의 제한이 없으며, 원칙적으로 어떠한 인쇄방식이나 코팅 방식에도 적용할 수 있고, 중합반응에 의해 내구성이 우수한 경화도막을 얻을 수 있는 특성을 가지고 있다.¹⁷⁾

UV 경화법과 비교적 유사한 경화방법으로 EB(전자선)에 의한 경화방법이 있다. 이 전자선 경화 기술도 1970년에 들어서 실용화되었는데 이들 두 경화법을 비교해 보면 다음과 같다.¹⁸⁾

- (1) 원료의 성분은 대개 동일하지만 전자선 경화법은 광개시제와 증감제를 필요로 하지 않는다. 전자선은 자외선보다도 광자 1개당 에너지가 강하기 때문이다.
- (2) 두 방법 모두 가열은 필요 없지만, 전자선 경화는 UV 경화보다 단시간에 경화가 이루어진다.
- (3) 두 방법 모두 조사대상의 형상에는 제한이 있지만, 자외선이 비교적 평면상의 것에 유효한 반면, 전자선 경화는 어느 정도 요철(凹凸)이 있어도 경화가 가능하다.
- (4) 원료계(原料系)에 안료 첨가 시 전자선 경화법은 큰 차이가 없지만, UV 경화법은 경화속도가 늦어진다.
- (5) 전자선 경화법은 설비의 초기 투자 금액이 많이 들기 때문에 설비비가 충분히 상각(償却)되는 대량 생산 라인에 적용되고 있다.
- (6) 전자선 경화법은 UV 경화법 이상으로 안전관리가 요구된다.

UV경화 반응은 라디칼 중합 반응과 이온 중합 반응 두 가지 형태로 분류할 수 있다.

2-2. UV 경화반응의 종류

UV 경화 반응은 fig. 1과 같이 라디칼 중합 반응과 이온 중합 반응 두 가지 형태로 크게 분류된다.

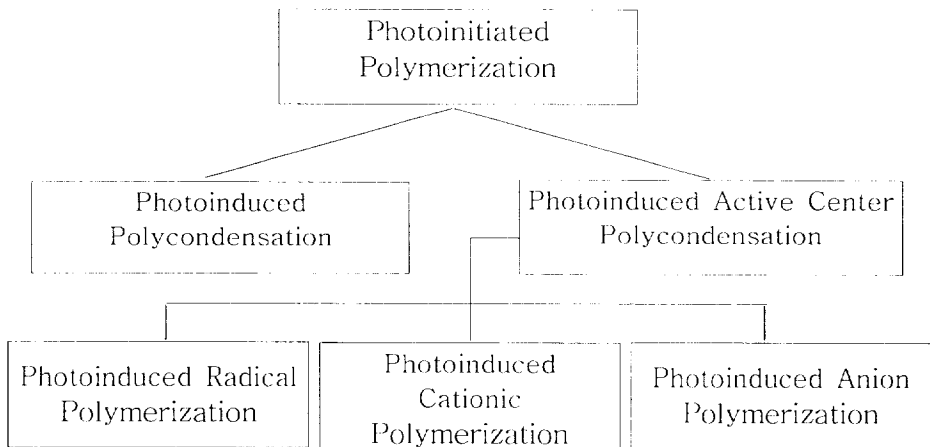


Fig. 1. The diagram of photoinitiated polymerization.

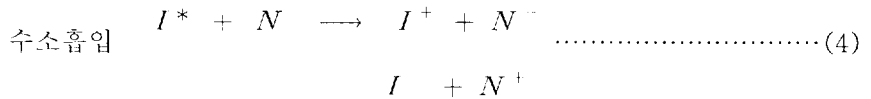
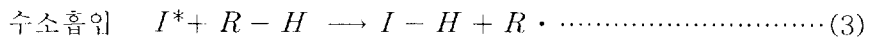
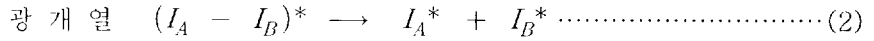
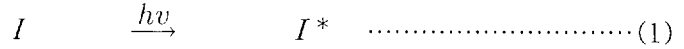
2-2-1. 라디칼 중합 반응

(1) 개시반응

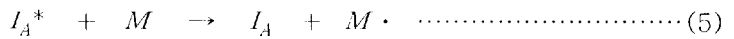
개시 반응 (initiation reaction)은 UV 경화성 수지에 자외선을 조사하면 광중합 개시제가 UV 에너지를 흡수하여 활성화(I_A^*)되는 반응을 말한다. 이 과정에서 일부는 공기 중의 산소와 반응하거나 라디칼끼리 반응하여 활성을 잃어버리게 되는데 활성을 잃어버리지 않도록 얼마나 제어를 잘 하는가에 따라 경화속도가 좌우된다.

활성화의 방법에는 세 가지가 있는데 첫째, 광개시제가 광분해 개시되어 2개의 라디칼을 형성하는 경우(光開裂), 둘째, 다른 분자의 수소를 흡인하여 그 분자를 라디칼화 하는 경우(수소 흡입), 셋째, 전자 이동에 의해서 라디칼을 형성하는 경우(전자 이동)이다.

이것을 식으로 나타내면 다음과 같다 (식, 1~4).

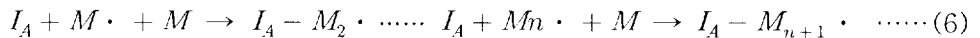


여기서 I^+ 는 이온 라디칼이며 N 은 모노머를 나타낸다. 이와 같이 형성된 라디칼은 중합성이 있는 불포화 결합을 가진 분자, 즉 광중합성 모노머와 광중합성 프리폴리머를 활성화 시킨다. 예를 들어 I_A^* 를 사용하여 중합성이 있는 불포화 결합을 가진 분자를 M 이라고 할 때 그 활성화식은 다음과 같다 (식, 5).



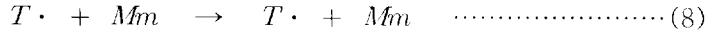
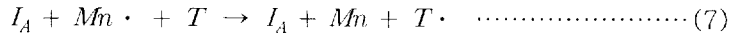
(2) 성장 반응

성장 반응(propagation reaction)은 개시 반응에서 형성된 라디칼이 아크릴로일(acryloyl)기의 이중결합에 부가되어 성장 라디칼이 되는 것을 말한다. 이 라디칼은 다른 모노머와 반응하여 중합도가 점차 증가하게 된다 (식, 6).



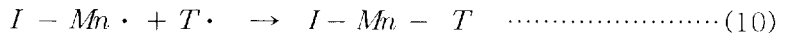
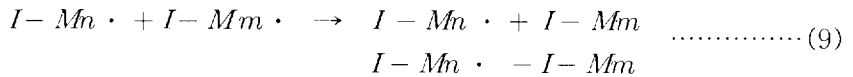
(3) 연쇄이동 반응

연쇄이동 반응(chain transfer reaction)은 라디칼이 다른 분자(T)로 이동하여 반응하는 것을 말하는데, 동시에 자신은 반응을 정지 한다 (식, 7~8).



(4) 정지 반응

정지 반응(termination reaction)은 라디칼 생성이 종료되는 반응이다 (식, 9~10).



2-2-2. 이온 중합 반응

양이온에 의한 UV 경화 방법은 라디칼에 의한 경화방법에 비해 여러 가지 특성을 가지고 있는데 그것은 다음과 같다.

- (1) 자유 라디칼과 양이온 경화율이 거의 비슷하다.
- (2) UV 조사 후에 활성 양이온이 남는다.
- (3) 양이온 경화는 개환중합에 따라 수축이 적게 일어난다.
- (4) 양이온 경화는 산소에 구애받지 않는다.
- (5) 양이온 경화는 습도에 영향을 받는다.
- (6) 부착력이 우수하고, 안료 사용에 제한이 없다.

라디칼 중합의 경우 공기 중의 산소는 라디칼과 결합하여 반응성이 낮은 ROO·라디칼을 생성하여 혐의의 금지제로 작용한다. 특수한 경우 표면 흡착된 산소는 광개시 반응에 필수적인 작용을 하며 이때도 주위의 산소는 중합금지제 작용을 한다.

그러므로 산소의 영향을 억제하는 방법으로19)

- (1) 환원제로 sodium sulfite, stannous salt 등을 첨가하는 방법
- (2) oxygen scavenger를 사용하는 방법
- (3) 젤라틴 등 산소 투과성이 낮은 결합제를 사용하는 방법
- (4) 질소 분위기 하에서 광조사하는 방법 등이 이용되고 있다.

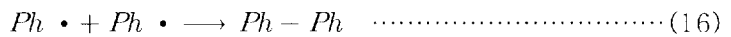
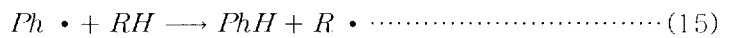
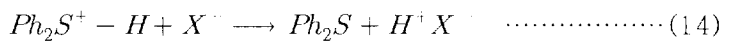
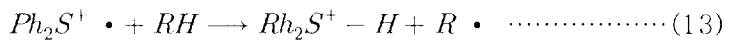
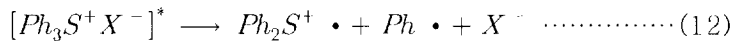
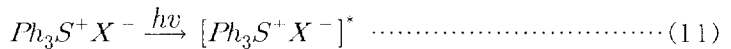
그러나 산소의 나쁜 영향은 라디칼 광중합에서 피하기 어려운 일이며, 이를 해결하기 위한 노력으로 이온 광중합에 대한 많은 연구가 이루어져 현재 양이온 광개시제를 이용한 다양한 광중합이 가능해졌다. 양이온 광개시제는 UV경화 기술을 사용하는 마이크로리소그래피²⁰⁾, 전도성 고분자를 만들기 위한 광도핑, 홀로그래피와 다른 광학적 응용분야에 다양하게 이용되고 있다.²¹⁾ 양이온 광개시제가 갖추어야 할 특성들은 다음과 같다.²²⁾

- (1) 광원의 발광 피크와 가장 일치하는 파장에서 UV나 가시광의 흡수를 잘 할 수 있는 발색단을 가져야만 한다.
- (2) 여기된 동안 양이온 중합을 개시 할 수 있는 종을 효율적으로 발생하는 어떤 광화학적 전환을 겪어야만 한다.
- (3) 광반응은 중합을 지연시키거나 방해하는 부산물의 유리됨 없이 높은 양자 효율을 발생해야 한다.
- (4) 광이 없을 때에도, 높은 반응성을 가진 모노머에 용해되어 있어도 그 자체가 매우 안정해야 한다.
- (5) 취급이 간편하고 잉크나 코팅재의 조성에 잘 녹아야 한다.
- (6) 광개시제와 광분해 생성물은 무취, 부독성이어야 한다.
- (7) 잔여 광개시제와 그것의 광분해 생성물이 경화된 필름에 해로운 작용을 해서는 안 된다.
- (8) 쉽게 합성 가능해야 한다.

하지만 이러한 장점을 모두 만족하는 이상적인 광개시제는 없다. 실제로는 적용분야와 요구되는 특성에 따라 선택적으로 사용해야 한다.

양이온 광개시제는 빛을 받아 강한 양성자산(protonic acids)을 발생하므로 통상으로 양이온 중합이 가능한 모노머의 광중합이 가능하다. 그러나 대부분의 양이온 광개시제가 디아조늄 형태로 되어 있어 분해될 때 질소 가스가 배출되는 단점이 있다. 이 때문에 1mm 이하의 얇은 도포막에만 적용 가능하다.²³⁾

이온 중합 반응에 가장 많이 사용되는 광개시제로 onium salt가 있고, 특히 triarylsulfonium salt과 diaryliodonium salt가 많이 사용되고 있다. 이러한 onium salt는 유기 용매와 물 모두에 잘 용해되는 특성을 가진 열적으로 안정한 이온화합물이다. 물론 광개시제의 가장 중요한 특성은 광을 조사했을 때 분열하여 산을 효율적으로 발생하는 것이다. triarylsulfonium salt는 UV 조사에 의해 식 11~16 식과 같이 광 분해된다.



여기서 생성된 BF₃는 에폭사이드(epoxide)기와 같은 이온 중합이 가능한 분자에 카티온(cation) 중합을 개시시키며, 일단 중합이 개시되면 자외선을 제거해도 미반응 단량체의 마지막까지 반응이 진행된 후, 리빙 폴리머(living polymer)가 형성되어 이온이 고분자 속에 남게 된다. 디아조늄염 이외에 고리 형태의 에테르, 비닐 에테르 및 비닐 모노머를 카티온 중합한 개시제 등 여러 가지 방법이 개발되고 있다. fig. 2는 일반적으로 사용되는 양이온 UV 경화반응의 메카니즘이다.

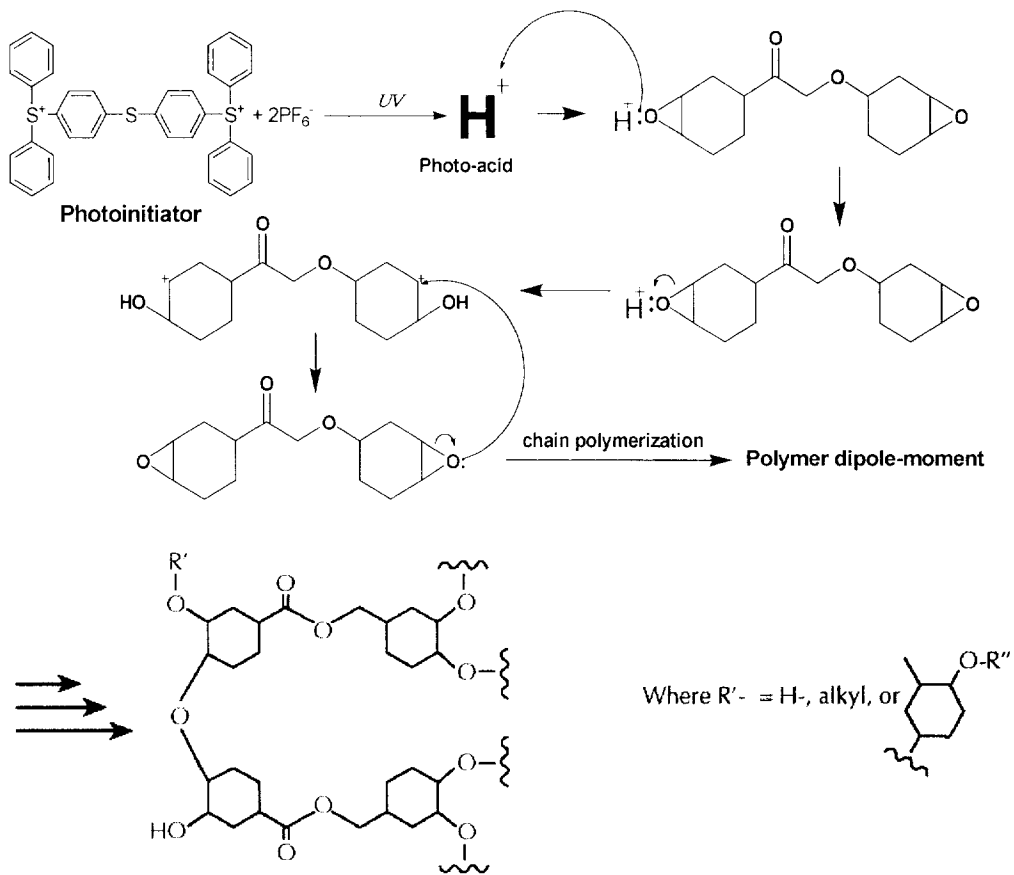


Fig. 2. The mechanism of cationic UV curing system.

2-3. UV 경화에 영향을 주는 요소

UV 경화에 영향을 주는 요소는 UV 강도²⁴⁾, UV 파장²⁵⁾, 색, 온도, 불활성 기체 및 공기, 도포막의 두께, 프리폴리머의 수평균 분자량, 관능기, 함유량²⁶⁾, 광개시제 농도 등을 들 수 있고, 각 요소들의 영향은 다음 같으며, fig. 3은 Cyan, Magenta, Yellow, Black 잉크에 대한 필름두께에 따른 경화속도의 변화이다.

- ① UV 강도가 강하면 경화속도 빨라진다.
- ② UV 파장이 고강도로 좁은 파장범위의 광원이 아니고서는 그 영향을 명확하게 규명하기는 어렵다.
- ③ 일반적으로 온도가 높아지면 경화속도는 빨라진다.
- ④ 공기 중의 산소는 라디칼 중합의 억제제이기 때문에 산소농도의 증가는 경화속도를 늦춘다.
- ⑤ 도포막의 두께가 증가함에 따라 경화속도는 급속하게 감소한다.²⁷⁾
- ⑥ 공기 중에서는 분자량이 커질수록 조사시간이 적게 되어도 좋지만 공기를 차단하면 분자량의 영향이 완전히 없게 된다.
- ⑦ 광개시제 농도가 증가하면 경화시간은 짧아지는 것을 볼 수 있다.

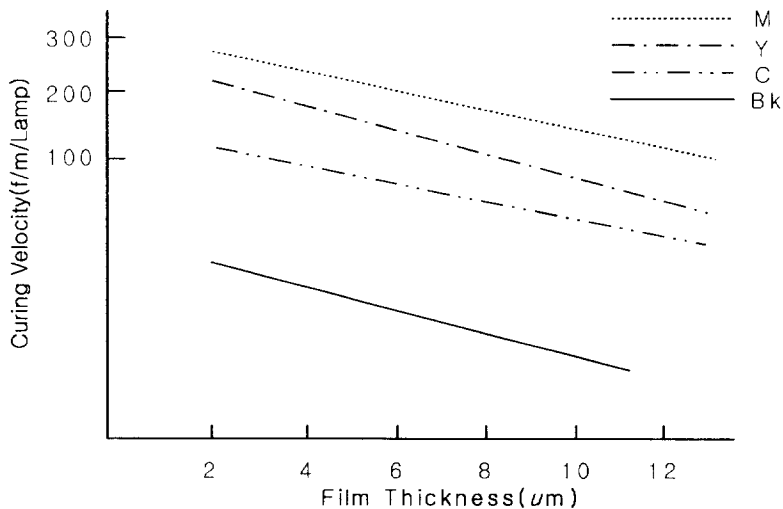


Fig. 3. The relation of curing velocity with film thickness.

2-4. 광증감 방법

광으로 감도를 높이는 방법에는 화학적인 방법, 열산 발생제에 의한 방법 그리고 산증식제에 의한 증감 방법 등이 있다. 여기서 화학적 증감법과 산증식제에 의한 증감법에 대해 기술하면 다음과 같다.

2-4-1. 화학적 증감법

화학적 증감법은 화학증폭(chemical amplification)에 의한 감도 증진 방법이다. 화학 증폭이란 광자 1개의 작용으로 생성된 활성종이 연쇄적 화학반응을 일으켜 양자수율이 대폭적으로 증폭되는 현상을 말한다.

화학증폭형 포토레지스트(CAP; chemically amplified photoresist)에서는 광산 발생제(PAG; photoacid generator)와 산 반응성(acid-labile) 고분자 또는 화합물이 주요성분으로 작용하며, 광산 발생제로는 triarylsulfonium salt와 같은 오니움염이나 nitro benzyl sulfonate, imidosulfonate 등과 같은 유기술폰산 에스테르가 사용된다. 이들은 원자외선 조사에 의해 광분해 되면서 유기술폰산 같은 강한 산을 발생하고, 발생된 산은 촉매로서 작용, 산 반응성 고분자와 반응하여 연쇄반응을 개시하게 되며, 이때 수많은 화학 결합을 생성하거나 분해 반응을 일으킨다.

CAP는 [산 반응성 고분자/PAG]의 2 성분계 또는 [산 반응성 화합물/PAG/ 매트릭스 수지]의 3성분계를 기본 구성으로 하고 여기에 포토레지스트 특성 향상을 위한 조절제 또는 첨가제가 함유되어 만들어지며, PAG는 고형성분 중 무게비로 보통 2~5% 정도 함유되어 있는 진정한 감광성분이다.

Fig. 4에 CAP를 이용한 미세화상 형성의 기본 개념도를 그렸다. 기존의 포토레지스트에서는 노광된 부분에서 직접적으로 감광 물질이 분해되거나 가교반응이 일어나 이를 현상하면 포지티브 또는 네거티브 형태의 포토레지스트 화상(image pattern)이 얻어진다. 그러나 CAP에서는 fig. 4에서와 같이 노광에 의하여 산 반응성 고분자 또는 화합물이 직접적으로 반응하지 않고 노광된 부분의 PAG에서 산이 발생되어 경화(crosslinking)된다. 발생된 산은 다음 단계인 노광 후 가열(PB; post bake) 과정에서 산 반응성 물질에 촉매로 작용하여 화학반응이 증폭되고 용해도에 현저한 차이를 가져오게 된다. 즉, 노광에 의해

포토레지스트 층에 산 촉매가 3차원적으로 분포되어 잠상이 형성되고, PB 과정에서 열에 의한 산 촉매반응이 일어나 노광부와 비 노광부분의 포토레지스트 영역에 큰 용해도 변화를 가져와 감도의 향상이 이루어진다. 따라서 PB 과정은 CAP에 추가된 특별한 공정이 되었고, 적절한 PB 공정 조건의 확립이 원자외선 미세가공 기술의 실용화에 중요한 공정요소로 대두되었다.

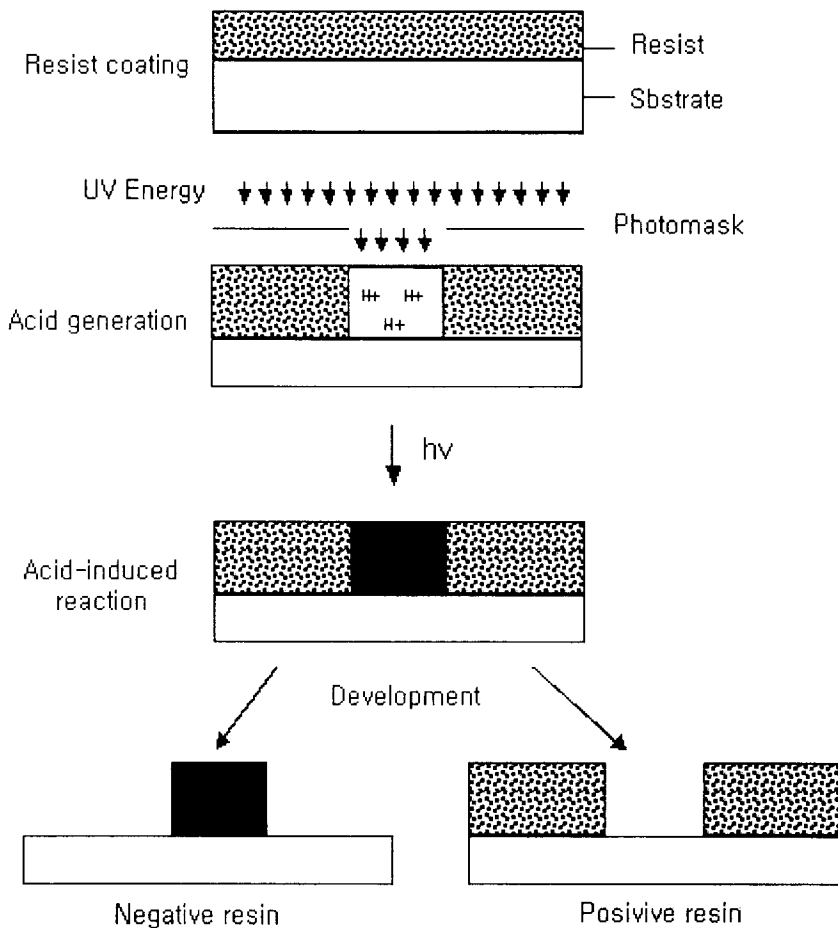


Fig. 4. The schematic representation of the photolithographic process.

2-4-2. 산증식제에 의한 증감법

CAP의 감도는 PAG로부터 생성되는 산의 양(quantum yield)인 산도(pKa)에 의해 결정된다. 그러므로 고효율 PAG의 사용은 PAG 사이의 회합(aggregation)과 큰 분광 흡수 때문에 제한이 있었다.²⁸⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 산증식형 포토레지스트(acid amplification type photoresist)가 출현하게 되었다. 산증식형 포토레지스트는 광감도(photosensitivity)와 패턴형상(pattern shape) 등의 레지스트 성능을 향상시키기 위하여 CAP에 산증식제를 첨가하여 만든다.

산증식제는 외부의 산이 촉매 역할을 하여 비선형적(non-linear)으로 산을 생성시킬 수 있는 물질을 말하는데 CAP에 산증식제를 첨가하면 PB하는 동안에 산증식제로부터 추가적인 산이 생성되어지므로 산증식형 포토레지스트가 된다. 즉 산증식형 포토레지스트의 노광부의 PAG로부터 생성된 산이 산증식제를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 산증식제로부터 제 2의 산(secondary acid)을 생성시키는 dark reaction이 PB하는 동안에 일어나므로, CAP에 있어서 단지 노광에 의하여 PAG로부터 생성되는 산의 양보다 훨씬 더 많은 양의 산이 산증식형 레지스트의 노광부에서 생성되므로 CAP에 비해 산증식형 레지스트에서 감도(sensitivity)가 증진된다.

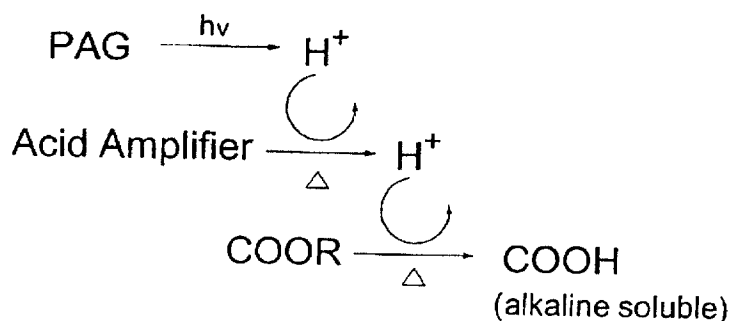
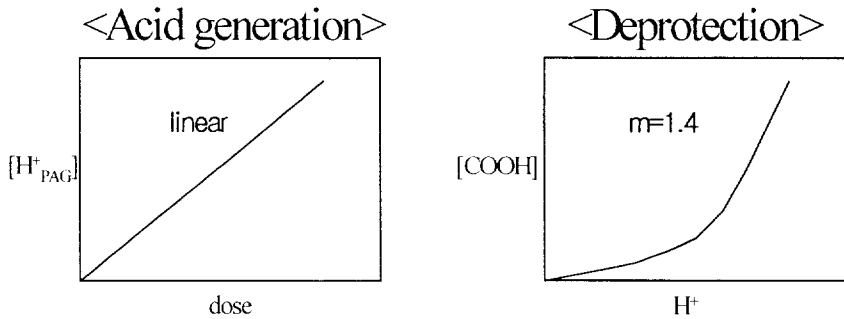


Fig. 5. Expected reaction scheme of acid amplified resist system.

Fig. 5에 산증식형 레지스트계에서 일어날 것으로 예상되는 반응을 나타내었다. PGA가 노광을 받아 먼저 산을 생성하며, 이 산이 PB동안에 다시 산증식제를 분해시켜 또 산을 생성시킨다. 산증식제로부터 생성된 산이 또 다시 산증식제를 분해시키는 작용을 함으로써 산의 비선형적인 증식이 일어나게 된다.(fig. 6) 이렇게 AA로부터 생성된 산도 PAG로부터 생성된 산과 마찬가지로 고분자의 탈보호화(deprotection) 반응에 기여함으로써 산증식형 레지스트의 감도가 증진된다.

Chemical amplification



Acid amplification

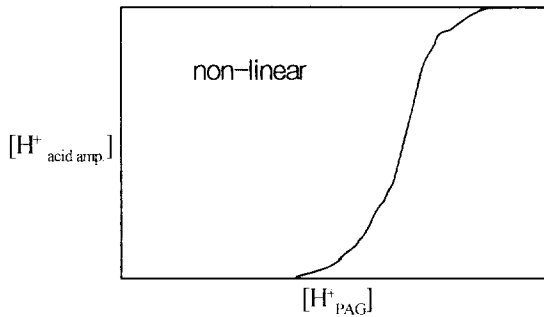


Fig. 6. The reaction comparison of chemical amplification with acid amplification.

이것을 본 연구의 반응 메카니즘에 적용하면 fig. 7과 같다. 따라서 본 연구에 서는 지금까지의 이론과 fig. 7의 반응 메카니즘을 바탕으로 비히클과 UV 잉크에 일정량으로 혼합한 각각의 시료에 UV를 조사하면서 변화하는 전류를 측정하였고, 이의 비교·분석을 통하여 UV 잉크에 이온 중합형 산증식제의 적용 가능성을 알아 보았다.

그리고 경화 정도를 평가하는 방법 중에 전통적인 NMR, IR, 질분율법, 전기적특성을 측정한 것과는 다르게 모노머와 폴리머의 레올로지 특성을 측정하여 UV 잉크의 광 경화 정도를 측정하였다.

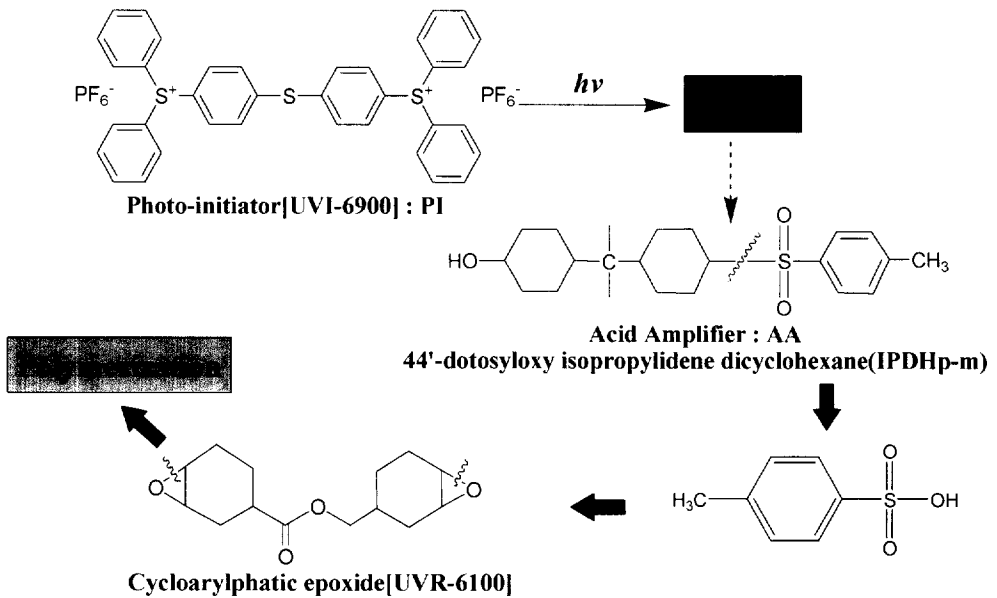


Fig. 7. The reaction mechanism in this paper.

2-5. 레올로지 특성

화상 형성 과정에 있어서 때때로 액체 상태의 수지를 화학 반응을 이용하여 경화시키는 기술이 도장제, 접착제, 인쇄 및 플라스틱 성형 등 여러 가지 분야에 이용되며 더욱 발전이 기대되고 있다. 화학 반응에 의해 액체가 고체로 변화하는 것이다. 예를 들면 인쇄 잉크는 종이 등에 인쇄되었을 때에는 액체 상태이지만, 인쇄물로서 취급할 때에는 고체 상태의 피막으로 되어있다.

수지 블록판에 있어서 제판과 전기회로 기판에 있어서 레지스터막 형성 등도 경화 기술의 전형적인 응용 예로 들 수 있다. 어느 경우이든 수지에서 가공과 성형을 위한 유동성과 그 후의 공정 또는 제품의 기능을 위한 강도가 요구된다. 화학 반응에 의해 액체가 고체로 변화하는 광장에 있어서 레올로지 거동에 대해서 이론적으로 고찰해보기로 하겠다.

2-5-1. UV 중합과 겔화

UV 경화형 잉크와 같이 액체 상태의 수지를 화학 반응으로 고체 상태로 만드는데 사용하는 출발 물질의 주성분은 저점도인 다관능(관능기가 2개이상) 모노머 또는 이것과 반응성 프리폴리머가 혼합된 것이다. 빛이나 열에 의해 화학반응이 시작되면 먼저 구성단위가 1차원적인 성장이 계속되어 직쇄형태의 고분자가 형성된다. 그러나 일반적으로는 3관능 이상의 모노머가 사용되어 부분적으로 이것이 도입되어 성장된 고분자끼리 3차원적으로 결합되어 분자량은 급격하게 증대하게 된다. 계속해서 중합이 진행된다면 최종적으로 일부 망목 상태의 분자량이 무한대라고 가정할 만큼 증대되어 계 전체에 망목 구조가 형성된다. 그 후 망목이 더욱 진행되어 가교점의 밀도가 증대한다.

경화물에 요구되는 여러 가지 성질, 예를 들면 넓은 온도 범위에서 점탄성적 성질이 변화하지 않을 것, 또는 유기 용제에 용해하지 않을 것 등의 성질은 3차원 망목 구조에 기인하고 있다. 구성단위인 모노머의 화학적 성질도 최종 경화물의 물성에 큰 영향을 미치지만, 상당히 중요한 몇 가지 요구를 만족시키기 위해서는 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조를 형성시키는 것이 가장 유용하다. 토폴로지(topology)적인 면에서 보아도 저분자량의 모노머가 분자량이 무한대인 3차원

망목 구조로 변하는 것이 가교경화의 본질이라고 해석할 수 있다. 즉 여기에서 대상으로 하는 것은 겔형성 과정의 레올로지적 거동이다.

2-5-2. UV 중합 초기의 점성거동

UV 경화형 잉크에 사용되는 모노머나 프리폴리머의 분자량은 수백에서 수천 정도이므로 저주파수에서는 거의 탄성 응답이 나타나지 않는다. 비뉴턴 유동을 나타내는 경우도 있으나 화학 반응이 시작되기 이전의 액체는 순수 점성 유체라고 할 수 있다. 일반적으로 고분자 액체의 점도를 지배하는 중요한 요인은 분자량이며 점도는 분자량의 증대와 더불어 지수 관수적으로 증가한다는 것이 알려져 있다.

경화 반응이 시작된 초기 단계에 있어서 분자 사슬은 직쇄상으로 성장하지만 반응이 진행됨에 따라서 성장 분자 사슬이 결합되어 급격하게 증대하게 된다. 따라서 점도도 처음에는 서서히 변하지만 어느 단계를 넘으면 급격하게 증대하게 된다. 그 한 가지 예로서 UV잉크의 경화 과정에 있어서 점도 거동을 fig. 8에 나타냈다.

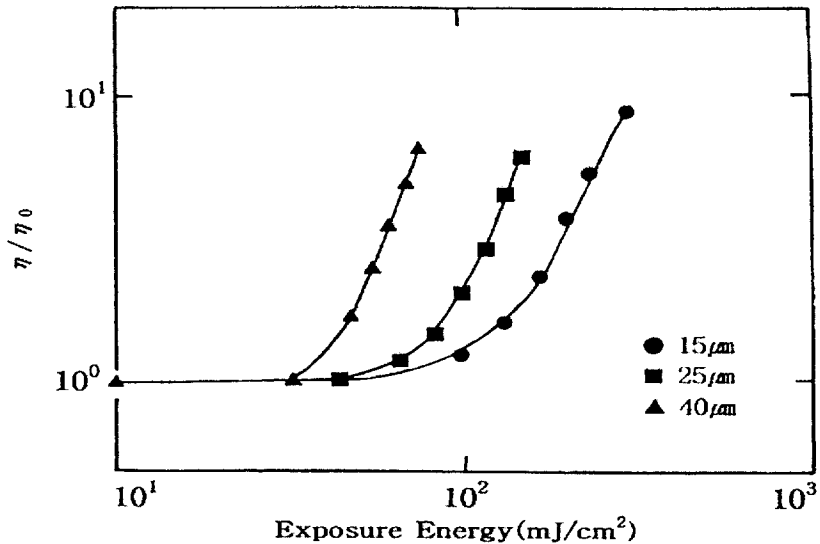


Fig. 8. The variation of relative viscosity with exposure energy.

일정한 주파수로 진동 전단을 가하여 동점 점성율 η 를 측정된 결과이다. Y축은 UV조사 이전의 점도 η_0 를 기준으로 한 상대 점성율이며 X축은 조사 에너지를 나타낸다. 안료에 의해서 다량의 UV에너지가 흡수되어 두께방향에 대해서 UV강도가 감소하기 때문에 경화 속도는 막 두께가 증가할수록 늦어진다는 것을 알 수 있다. 이들 곡선에 공통적인 것은 UV가 조사되어도 곧 점도 증가가 관측되지 않는다는 것이다.

라디칼 분해와 성장 반응 개시까지 어느 정도 유도기간이 필요하지만 점도 증가가 시작되기까지의 시간은 그 보다 상당히 길다는 것을 알 수 있다. 이 기간에서 성장 반응이 일어나고 있으나 점도 증가에 기여할 만큼 분자사슬이 아직 성장하지 않았다는 것을 나타낸다. 어느 정도 분자량이 크게 되었을 때 비로서 점도증가로 검출되어진다는 것을 나타내고 있다. 일반적으로 경화계에 있어서 점도의 경우 초기에는 서서히 증대하지만, 어느 단계를 넘어서면 가속도적으로 증대하는 경향을 나타낸다.

2-5-3. 겔 형성과정에서 점탄성 거동

점성 액체가 탄성 고체로 변하는 것이 가교 경화이므로 반응 도중의 단계에서 계의 점탄성 응답을 나타낸다. 그러나 경화 도중에는 상당히 다양한 분자 형태를 취하기 때문에 분자 구조와 레올로지 관계에 대해서는 아직 충분히 밝혀지지 않았다. 최근에는 이 복잡한 구조 변화를 단순화하여 상전이로서 해석하려고 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

경화 도중에 점탄성이라는 복잡한 역학 거동을 나타내지만 단순하게 생각하면 액체에서 고체로 변화하는 것이다. 따라서 반응 도중의 계를 액체나 고체라고 생각하면 이해하기 쉽다. 액체라는 것은 응력을 가했을 때 변형이 연속적이며 장시간 후의 변형이 무한대로 된다고 생각한다. 그리고 고체라는 것은 특정한 형태를 가지며 일정한 응력을 계속해서 가하여도 장시간 후에는 변형이 일정하게 되어 변형 속도가 제로로 된다. 이와 같은 개념을 겔 형성 과정에 대입시키면 크기가 유한의 분자 사슬만으로 구성된 계를 액체라고 하고 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조가 형성된 계를 고체라고 할 수 있다. 즉 경화 반응이 진행되어 분자량이 무한대라고 할 수 있는 망목이 형성된 순간을 액체에서 고체로 상전이가 발생했다고 하며 이것을 겔화 점(gel point)이라고 한다.

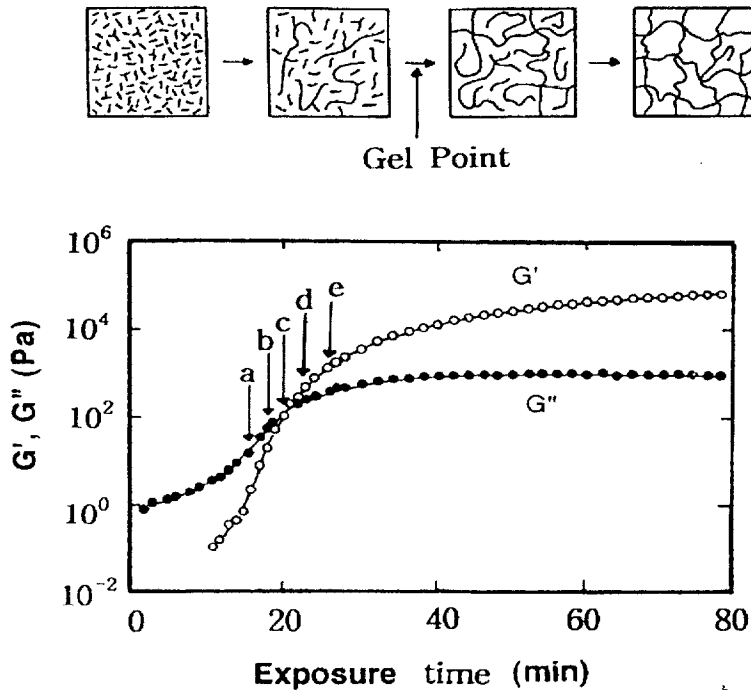


Fig. 9. The dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing for polydimethylsiloxanes. (a,b,c,d,e : Exposre time)

Polydimethylsiloxane의 가교 경화 과정에서 레올로지적 성질의 변화를 fig. 9에 나타냈다. 여기에서 a~e는 그 지점에서의 경화시간을 나타낸 것이다. fig. 9는 일정한 주파수로 동적 점탄성 계수 G' , G'' 의 시간 변화를 연속적으로 측정된 결과이다. fig. 10은 fig. 9에서 화살표로 나타낸 경화시간에서 경화 반응을 정지시켜 G' 과 G'' 의 주파수 의존성을 측정된 결과이다.

또한 fig. 10에 있어서 주파수 의존성을 알기 쉽게 하기 위해서 곡선을 수평 방향으로 이동하여 나타냈다. 반응 시간이 20분 정도에서 G' 이 급격하게 증대하며 주파수 의존성 곡선도 이 범위에서 크게 변화하고 있다. 반응 시간이 짧은 a와 b에 있어서는 G' , G'' 모두 저주파수에서 급속하게 감소하여 계가 유동하고 있다는 것을 알 수 있다. 한편 d와 e에서는 특히 G' 곡선이 저주파수에서 평탄하고 그것보다 저주파수가 아니면 점탄성 완화를 나타내지 않을 거동을 나타낸다. 이것이 3차원 망목 구조에 기인하는 응답이라고 할 수 있다.

액체에서 고체로 상전이 하면 즉 분자량이 유한인 구조에서 무한대의 망목구조로 전이하면 상당히 저주파에서도 탄성이 출현한다는 것이 겔화의 기본적인 개념이다. 곡선과 같이 주파수에 의존하지 않고 $G' = G''$ 이 성립되는 점이 겔화점이다.

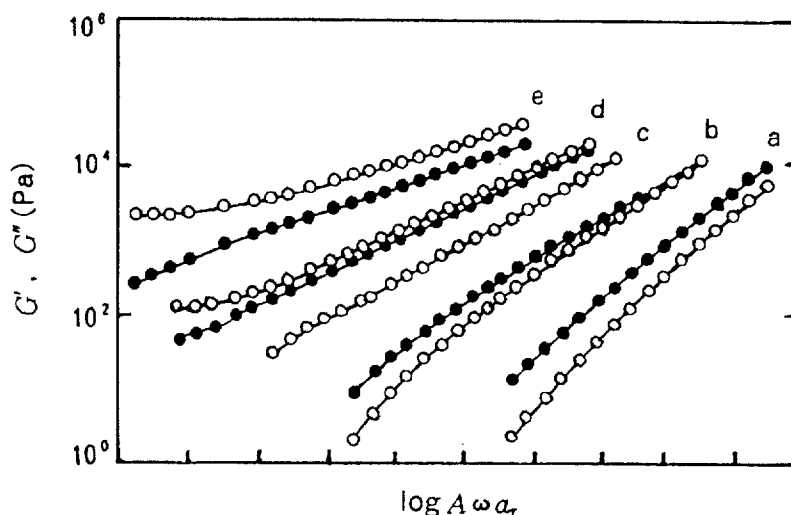


Fig. 10. Frequency dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing for polydimethylsiloxanes. (a,b,c,d,e : Exposure times)

그런데 3차원 망목 구조의 형성이라는 구조 변화와 탄성 출현이라는 역학적 변화를 대응 시킨다는 기본적인 개념이 명확하지만 이것을 여러 가지 계에 대해서 측정하는 것은 그렇게 쉬운 것이 아니다. 공업적으로 사용되고 있는 수지 중에는 수 mPa/sec인 점성 액체가 10^9 Pa 이상의 탄성 고체로 변화하는 것도 있으므로 이와 같은 변화의 전 과정을 하나의 장치로 연속적으로 측정하는 것은 상당히 어렵다. 경화 과정의 전체 레올로지를 계 고유의 물성치로서 정량적으로 측정하여 반응 기구와 관련시켜서 이해하기 위해서는 경화 레벨에 따라서 몇 개의 장치를 이용해야한다.

3. 실험

3-1. 시료 및 시료의 조성

3-1-1. 양이온형 UV중합 모노머와 광개시제

본 연구에서는 UV광에 의한 레올로지적 특성을 알아보기 위하여 양이온형 UV중합 모노머는 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate (UVR-6100) (Aldrich Chem. Co., 98.0 %), 광개시제는 Bis-[(4-di-phenylsulphonio)-phenyl] sulphide bis-hexafluorophosphate (UVI 6900, Union Carbide)을 사용하였다. 모노머와 광개시제의 구조는 fig. 11에 나타내었다.

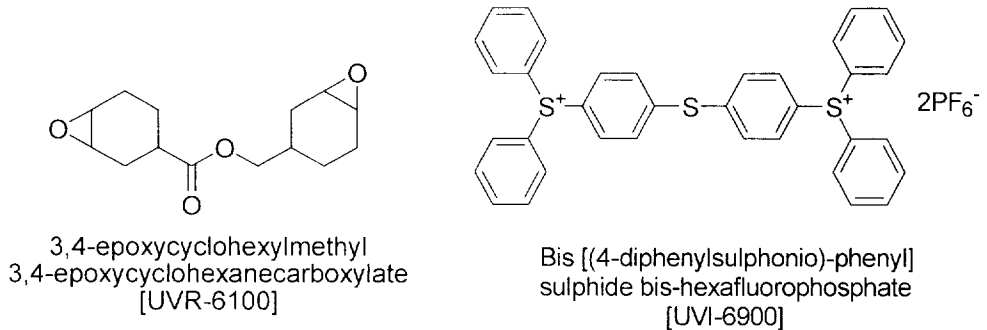


Fig. 11. The structures of compounds used in this paper.

3-1-2. 안료

안료는 옥성화학(주) 제품을 사용하였으며 그 제품명은 table 1에 나타내었다.

Table 1. The Product Name and CAS No. of Pigment

	Product name	CAS No.
Cyan	Panax blue BS-7000	147 - 14 - 8
Magenta	Panax Carmine HF-S03	5281 - 04 - 9
Yellow	Panax Yellow 2GL	5468 - 75- 7

3-1-3. 산증식제

산증식제의 선행연구²⁹⁾에서 구조와 열적안정성이 검증된 것 중 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate (CHDp-m), 4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (BCDp-m), 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (IPDHP-m)을 사용하였으며, 각 증식제의 간단한 합성 메카니즘과 구조는 fig. 12에 나타내었다.

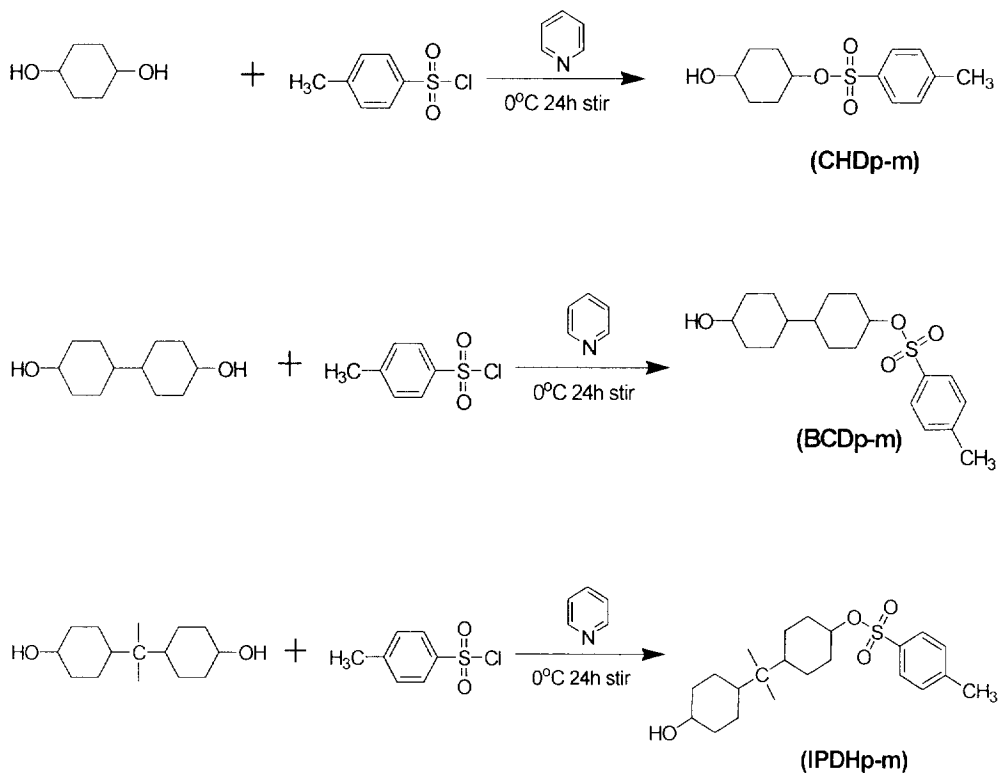


Fig. 12. Synthesis mechanisms and structures of acid amplifiers.

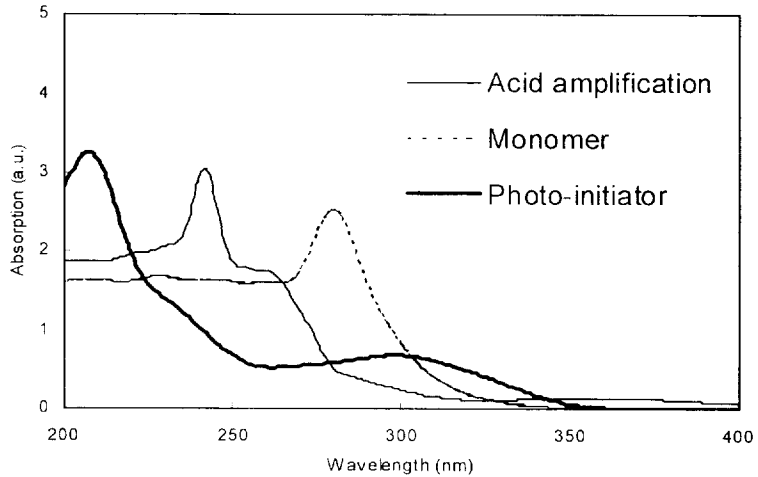


Fig. 13. Absorption spectra of compounds used in this study.

Fig. 13은 UV/vis spectroscopy (SHIMADZU, UV-2101PC)를 이용하여 시료들에 대한 흡수특성을 나타낸 결과이다. 실험에 사용된 UV광원에는 320~500nm의 표준필터를 사용하였고, 산중식제 및 모노머는 320nm 이상의 파장 영역에서는 흡수가 일어나지 않았으며 양이온형 광개시제는 약 350 nm부터 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용된 UV 광원(High pressure mercury lamp)의 광 조사에서는 모노머와 산중식제가 각각 또는 이들만의 혼합 상태에서는 광 흡수가 일어나지 않아 광 경화 반응에 직접적으로 참여하지 않음을 알 수 있으므로 경화는 광개시제로부터 발생된 광산에 의해서만 시작된다는 것을 알 수 있다.

3-1-4. 시료 조성

본 연구에 사용된 시료의 조성은 table 2에 나타내었다.

Table 2. Formulation of Samples

Sample	Component		Acid Amplifier			Pigment		
	Monomer	PI	CHD	BCD	IPDH	C	M	Y
Sample-1	1g	×	×	×	×	×	×	×
Sample-2	×	1g	×	×	×	×	×	×
Sample-3	1g	×	0.01g	×	×	×	×	×
Sample-4	1g	×	×	0.01g	×	×	×	×
Sample-5	1g	×	×	×	0.01g	×	×	×
Sample-6	1g	0.01g	×	×	×	×	×	×
Sample-7	1g	0.02g	×	×	×	×	×	×
Sample-8	1g	0.03g	×	×	×	×	×	×
Sample-9	1g	0.03g	×	×	×	×	×	×
Sample-10	1g	0.03g	0.01g	×	×	×	×	×
Sample-11	1g	0.03g	×	0.01g	×	×	×	×
Sample-12	1g	0.03g	×	×	0.01g	×	×	×
Sample-13	1g	0.05g	×	×	×	0.05g	×	×
Sample-14	1g	0.05g	0.01g	×	×	0.05g	×	×
Sample-15	1g	0.05g		0.01g	×	0.05g	×	×
Sample-16	1g	0.05g		×	0.01g	0.05g	×	×
Sample-17	1g	0.05g	×	×	×	×	0.05g	×
Sample-18	1g	0.05g	0.01g	×	×	×	0.05g	×
Sample-19	1g	0.05g		0.01g	×	×	0.05g	×
Sample-20	1g	0.05g		×	0.01g	×	0.05g	×
Sample-21	1g	0.05g	×	×	×	×	×	0.05g
Sample-22	1g	0.05g	0.01g	×	×	×	×	0.05g
Sample-23	1g	0.05g		0.01g	×	×	×	0.05g
Sample-24	1g	0.05g		×	0.01g	×	×	0.05g

3-2. 측정 장치

샘플들의 경화거동을 평가하기 위하여 상대점도, 크리프, 동적 점탄성 항목 등에 대하여 각각 실험하였다. 본 실험에서는 UV 셀이 장착된 Bohlin C-VOR rheometer에 직경이 20mm인 parallel plate를 이용하였고, Gap size는 $70\mu\text{m}$ 로 하였으며, 항온조(JISICO)를 이용하여 UV셀 내의 온도를 25°C 로 유지하였다.

UV 조사장치로는 EFOS lite model을 사용하였다. Lamp는 고압수은등이며, 파장영역은 320~500nm의 표준필터를 사용했다. 샘플과의 거리는 3cm로 하였고, 이 때 광 강도는 $2,100\text{mW}/\text{cm}^2$ 이다.



Fig. 14. Photo of Bohlin rheometer(C-VOR) and UV ramp(EPOS lite).

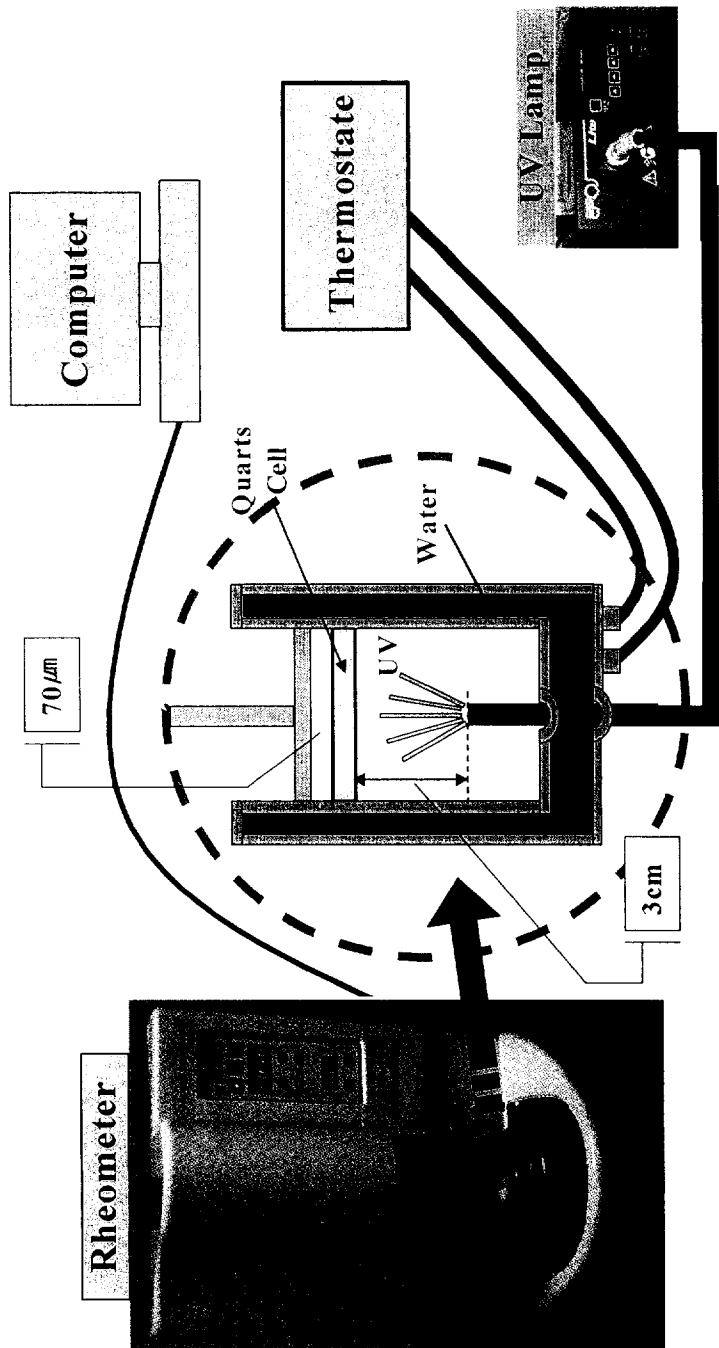


Fig. 15. Schemes of system for measurement of UV curing behavior.

3-3. 레올로지 특성 측정

3-3-1. 상대점도 측정

본 연구에서는 비히클과 잉크에서 산증식제의 효과를 평가하기 위하여 UV광 조사 후 다음과 같은 방법으로 상대점도 변화를 측정하였다. 샘플을 균일한 상태로 만들기 위하여 시료에 5Pa의 pre-shear를 30초 동안 가하고 20초의 평형시간을 주었다. 측정을 시작하면서 UV광을 조사하여 50Pa의 일정한 stress를 가하는 동안 조사시간에 대한 상대점도의 변화를 측정하였다. 실험 온도는 25℃이다.

3-3-2. Creep 측정

본 연구에서는 비히클과 잉크에서 산증식제의 효과를 평가하기 위하여 일정한 응력 하에서 UV 조사시간에 대한 샘플의 변형을 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 샘플을 균일한 상태로 만들기 위하여 5Pa의 pre-shear를 30초 동안 가하고 다양한 UV 조사 조건에 대하여 100Pa의 일정한 stress 가하여 실험하였다. 실험 온도는 25℃이다.

3-3-3. 동적 점탄성 측정

본 연구에서는 비히클과 잉크에서 산증식제의 효과를 평가하기 위하여 다음과 같은 방법으로 동적 점탄성을 측정하였다. 우선 샘플을 균일한 상태로 만들기 위하여 시료에 5Pa의 pre-shear를 30초 동안 가하고 20초의 평형시간을 준 후, 측정을 시작하면서 UV광을 조사하였다. 1Hz의 single frequency에서 strain 0.01의 미세한 변형을 유지하기 위한 stress의 변화를 측정하여 G' , G'' , $\tan \delta$ 값을 얻었고, 이러한 계수들으로써 겔화의 점탄성거동 및 겔 포인트를 측정하였다. 실험 온도는 25℃이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 비히클의 경화거동

본 연구에서는 복잡한 조성의 샘플들 간의 상대점도(η'/η_0) 변화를 비교하기에 앞서 샘플들 간의 거동 차이가 나타나는 원인을 명확하게 알아보기 위하여 다음과 같이 각 시료들에 대한 경화거동을 살펴 본 결과를 fig. 16~17에 나타내었다.

- (1) 광중합 모노머(cycloaliphatic epoxide)만 넣은 시료
- (2) 광중합 모노머에 산중식제를 혼합한 시료
- (3) 광중합 모노머에 광개시제를 혼합한 시료

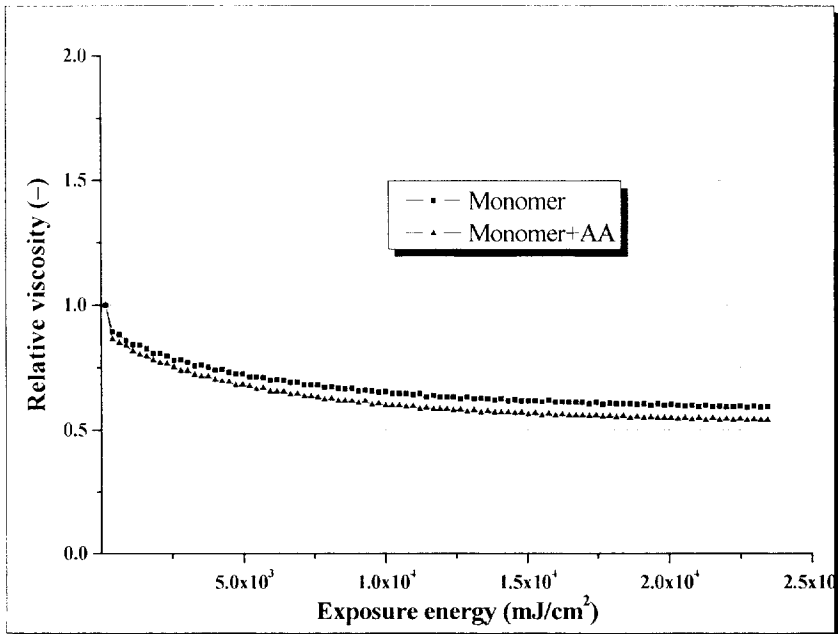


Fig. 16. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-1, 3, T:25°C).

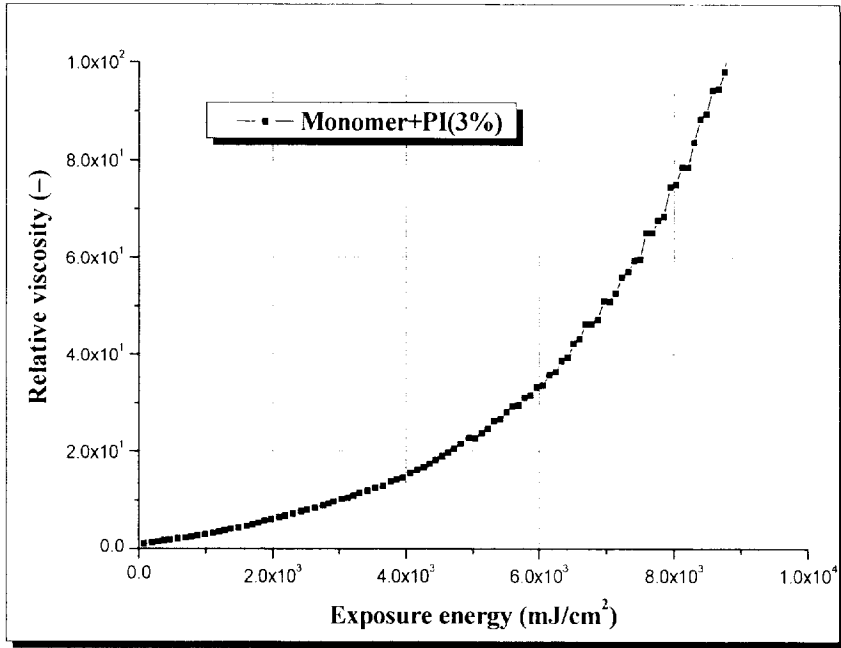


Fig. 17. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-8, T:25°C).

Fig. 16은 각 시료들의 상대점도 변화 결과 그래프이다. 광개시제를 첨가하지 않은 모든 시료들에 대하여 경화가 발생하는 지점인 상대점도가 급격히 상승하는 영역이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. UV조사에 대한 상대점도는 응력이 가해지기 시작하는 부분에서 점도가 조금 감소하다가 곧 일정한 값으로 유지되게 된다. 이는 각 시료들의 점도가 거의 순수 점성 유체와 같은 상태이고, UV조사에 의해 경화가 일어나지 않으므로 빠른 시간영역에서 shear thinning 거동을 조금 나타내다가 곧 newtonian 유체와 같은 거동을 한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 fig. 17에서 광개시제와 모노머를 첨가한 샘플에서는 경화가 발생하는 것을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서 비교될 샘플들 간의 경화 거동 차이는 샘플들 각각의 경화가 아닌 이론에서 소개되어진 반응 메카니즘과 같이 광개시제에서부터 발생된 광산으로부터만 반응이 시작된다는 것을 확인 할 수 있었다.

4-1-1. UV 조사시간에 대한 pH의 변화

Fig. 18은 UV조사시간에 대한 pH의 변화를 나타낸 그래프이다. 처음 광을 조사하지 않은 100초까지는 pH의 변화가 없으나 100초 이후 광을 조사하기 시작하면서부터 pH가 낮아지는 것을 볼 수 있었고, 이는 광에 의해 발생된 H⁺ 이온의 양이 증가하기 때문이다. 산중식제를 첨가한 샘플은 광에 의해 발생된 광산이 산중식제를 분해시키는 산 촉매 역할을 하여 2차 산(secondary acid)인 sulfonic acid를 발생시켜 단지 노광에 의하여 광개시제로부터 생성되는 산의 양보다 훨씬 더 많은 산이 생성되기 때문이다. 그러므로 산중식제의 주사슬의 구조가 산 발생 후 얼마나 안정한가 하는 것이 위의 산 촉매 반응 속도의 차이를 나타내는 원인으로 사료된다.

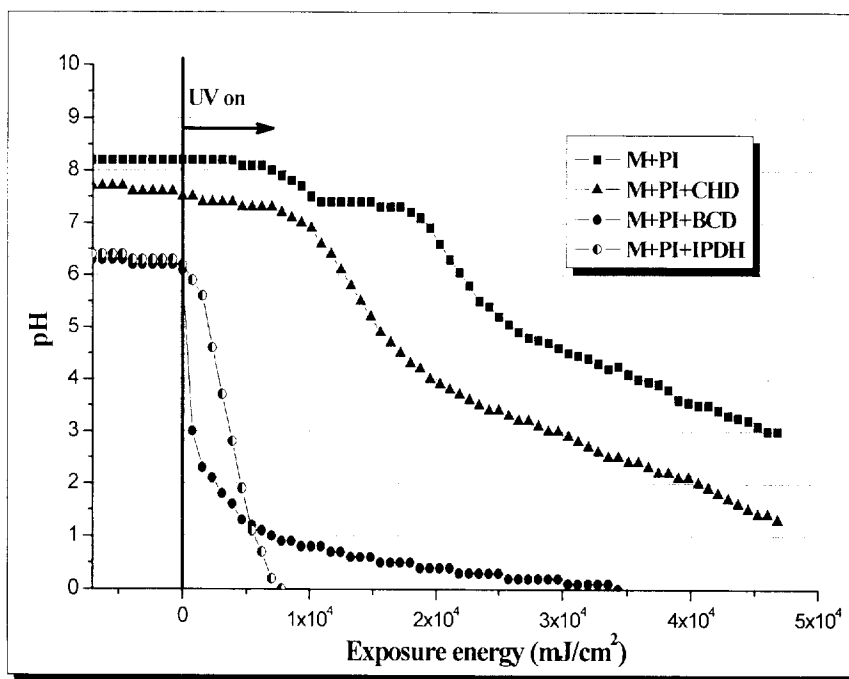


Fig. 18. The variation of pH with UV exposure energy (Sample-9,10,11,12, T:25°C).

4-1-2. 비히클의 상대점도 측정

Fig. 19는 광개시제 농도를 각 1wt%, 2wt%, 3wt%로 하여 상대점도 변화를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 UV 경화 반응에 있어서 광개시제의 함량은 순수 모노머 계에서 1~3wt%이며 안료가 첨가되면 3~10wt% 첨가한다. 본 연구에서 광개시제의 적정 농도를 결정하기 위하여 다양한 광개시제 농도에 대한 상대점도 변화를 측정하였다. 순수 모노머 계에서는 3wt%가 경화속도가 가장 빠르게 나타났고 1wt%는 경화속도가 매우 느려 측정시간 이내에 경화 거동이 나타나지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 본 실험에서 광개시제의 함량을 3wt%로 결정하였다.

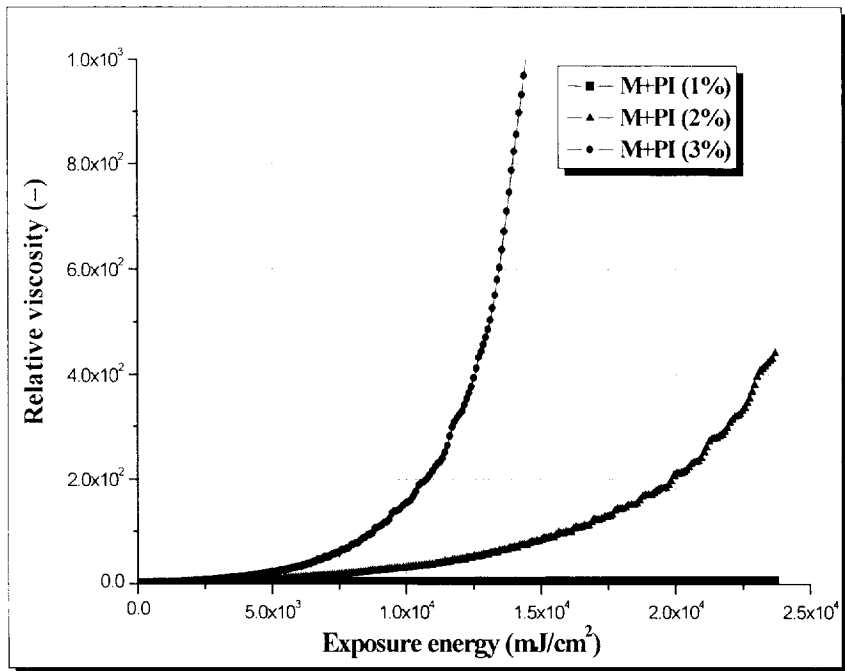


Fig. 19. The variation of relative viscosity with Acid Amplifier concentration (Sample-6,7,8, T:25°C).

Fig. 20은 산증식제를 첨가하지 않은 smaple-8에 대하여 다양한 필름 두께에 대한 상대점도 변화를 나타낸 그래프이다. 필름 두께가 두꺼워질수록 경화속도가 더 느리게 나타났다. $35\mu\text{m}$ 이하에서는 경화속도가 매우 빨라 산증식제의 효과를 관찰하기에 부적절하였으므로 본 실험에서는 산증식제의 효과를 가장 잘 나타낼 수 있는 $70\mu\text{m}$ 를 필름 두께로 결정하였다. 더 두꺼운 두께로도 실험해 보았지만 두께가 두꺼워질수록 필름 막 전체에 광의 침투가 어려워져 더 이상의 두께에 대한 결과는 나타내지 않았다.

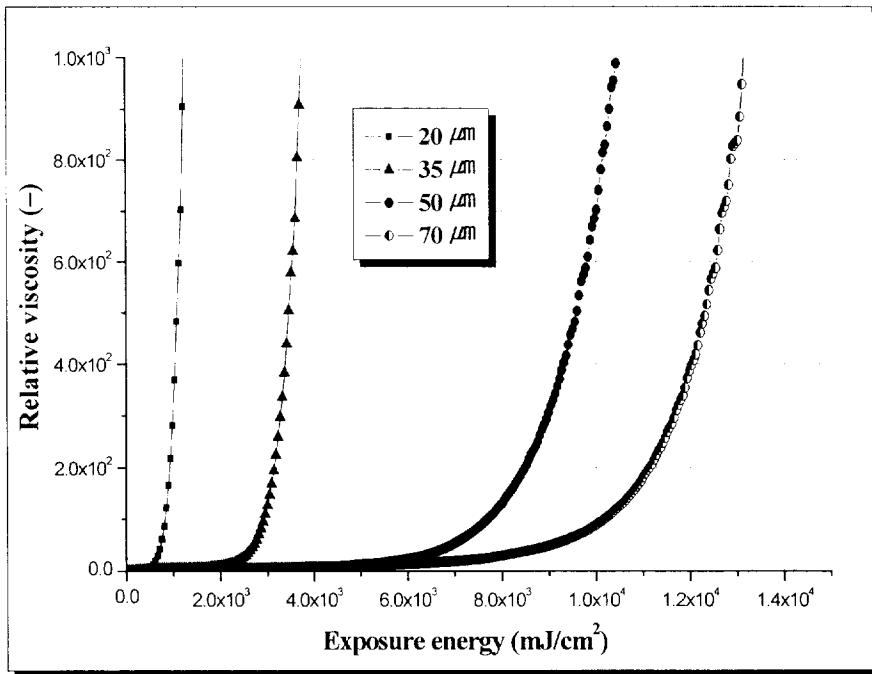


Fig. 20. The variation of relative viscosity with film thickness (Sample-8, T:25°C).

위의 두 실험으로부터 얻은 결과를 기준으로 하여 sample-9, 10, 11, 12에 대한 상대점도변화를 fig. 21에 나타내었다. 산증식제가 첨가된 샘플은 첨가되지 않은 샘플에 비해 낮은 에너지 영역에서 점도가 상승하였으며 곡선의 기울기 역시 더 커 경화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 각 샘플을 비교해보면 IPDH > BCD > CHD 순으로 나타났다. 이러한 결과는 산증식제의 주 사슬의 구조에서 나타나는 영향으로 사료되고 pH값의 감소경향과 일치함을 알 수 있었다.

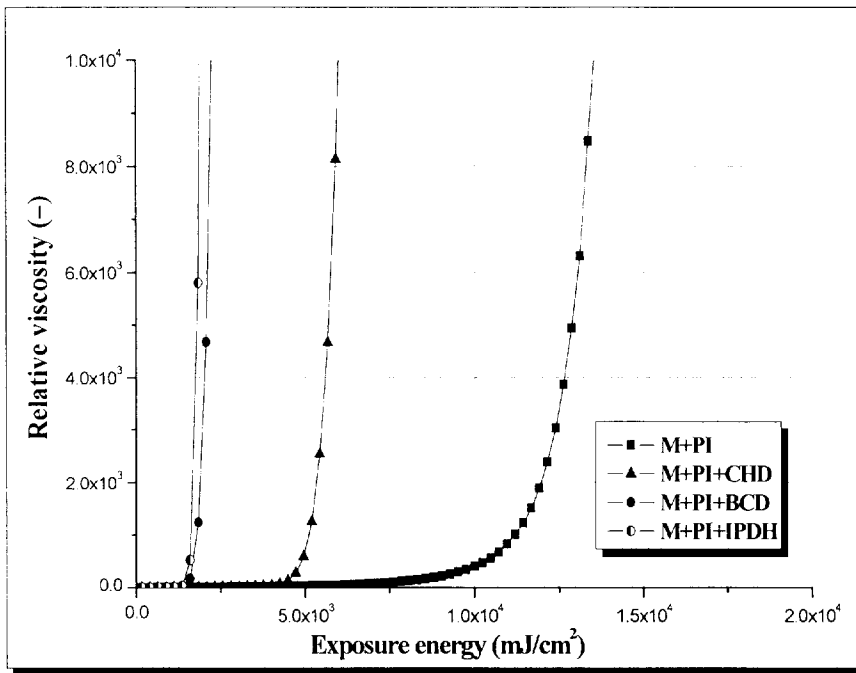


Fig. 21. The variation of relative viscosity with UV irradiation time (Sample-9,10,11,12, T:25 °C).

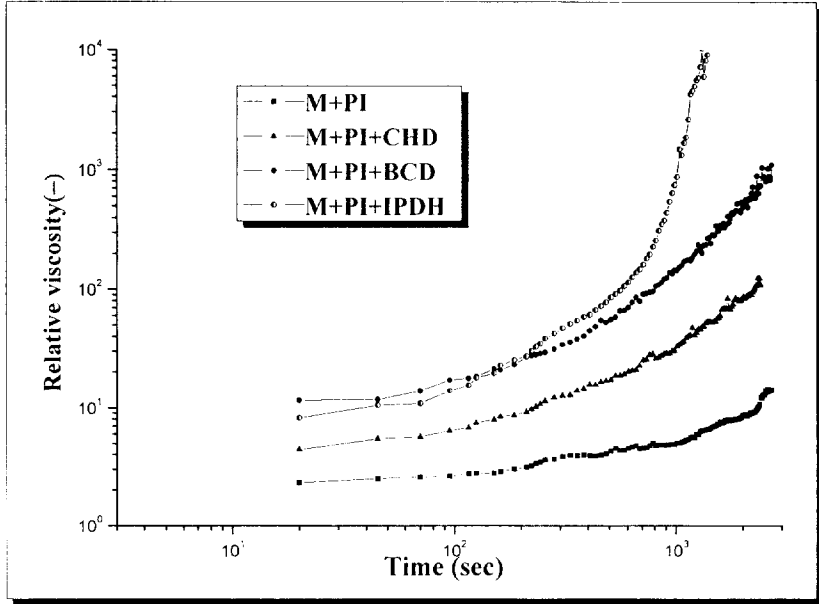


Fig. 22. The variation of relative viscosity with time after UV exposure(5s) (Sample-9,10,11,12, T:25°C).

Fig. 22는 sample-9, 10, 11, 12에 대하여 아주 짧은 시간동안 UV광을 조사한 후 그동안 계 내에서 발생된 광산에 의해 fig. 12의 메카니즘으로 중합반응이 진행되는 정도를 오랜 시간동안 관찰한 결과 그래프이다. 5초 동안 UV를 조사하여 광산을 발생시킨 후 경화가 진행되는 정도를 산증식제 타입에 따라 관찰하였다. 짧은 시간 영역에서는 경화 속도나 경화율의 차이가 없지만, 오랜 시간이 지난 후 2차 산의 비선형적인 증폭으로 인한 경화의 진행정도가 점도 변화로써 나타났다. 경화속도는 IPDH > BCD > CHD 순으로 나타났고, 산증식제를 첨가하지 않은 샘플이 가장 느린 경화속도를 나타내었다.

4-1-3. 비히클의 크리프 측정

Fig. 23은 UV 광을 각각 10초, 30초, 60초, 120초로 조사한 후 산증식제를 첨가하지 않은 sample-8에서 나타나는 변형을 측정된 그래프이다. UV 조사시간이 길수록 경화가 많이 진행된 상태에서 측정이 시작되므로 일정한 응력 하에서의 변형이 적고 평형지점에 도달하는 시간이 빨리 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 광을 조사하지 않은 상태에서 경화가 진행되는 거동을 살펴본 것이므로 본 연구에서 소개된 메카니즘에 의해 경화가 진행되는 것을 확인 할 수 있었다.

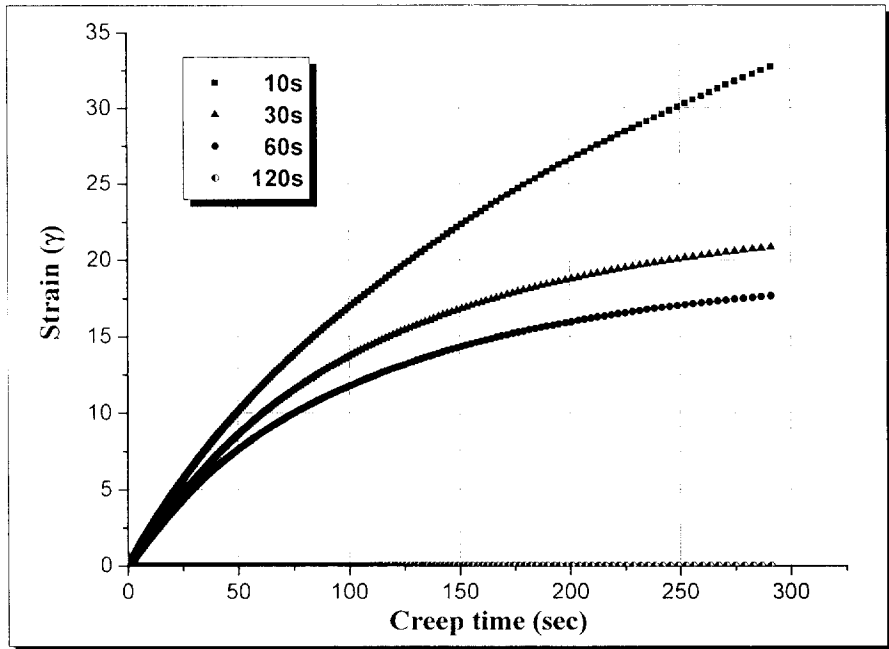


Fig. 23. The variation of strain with time after various UV irradiation (Sample-8, T:25°C).

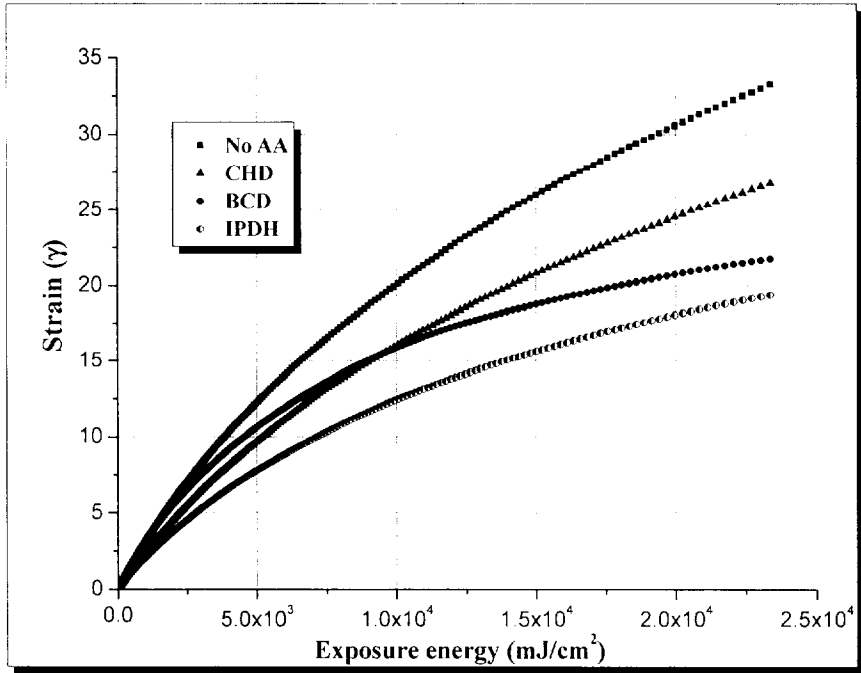


Fig. 24. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-9,10,11,12, T:25°C).

Fig. 24는 sample-9, 10, 11, 12에 대한 크리프 실험 결과 그래프이다. 산중식제를 첨가하지 않은 샘플에 비해 산중식제를 첨가한 모든 샘플들이 변형이 작게 일어났고, 이로써 샘플이 빨리 경화된다는 것을 알 수 있었다. IPDH가 가장 변형이 적게 일어났고 BCD, CHD 순으로 나타났다. 일반적으로 크리프 실험과 같이 변형 후의 recovery 실험을 행하여 회복거동을 관찰한다. 하지만 본 연구에 사용된 시료의 중합 메카니즘이 광 조사 후, 광을 제거한 이후에도 계속하여 반응이 진행되는 메카니즘이므로 크리프 실험 이후에 recovery 변형을 관찰 할 수 없었다.

4-1-4. 동적 점탄성 측정

Fig. 25~28은 산중식제를 첨가하지 않은 샘플과 IPDH, BCD, CHD를 각각 첨가한 sample-9, 10, 11, 12에 대한 G' (저장탄성율), G'' (손실탄성율), $\tan \delta$ (G''/G')의 변화를 나타낸 그래프이다. 모든 샘플에서 동일하게 낮은 에너지 영역에서 G' 은 일정하게 변하고 G'' 은 낮은 쪽으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 광조사에 의해 발생된 광산에 의하여 모노머가 1차원적으로 성장하여 분자량이 증대되는 부분이다. 이 영역에서는 G' 값이 아주 작고 거의 일정하므로 탄성적인 성질이 거의 없는 유체와 같은 상태임을 알 수 있었고, 그 이후 성장된 모노머 사슬들끼리 3차원적으로 결합하는 영역에서는 G' 과 G'' 의 값이 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

또한 순수 점성유체와 같은 모노머 상태에서 겔상태를 거쳐 단단한 고체 상태까지 경화되는 동안 G' 과 G'' 이 교차하는, 소위 젤포인트라고 불리는 임계점이 나타나게 된다. 이 지점에서 $\tan \delta = 1$ ($G' = G''$)이 되고, 다양한 산중식제를 첨가한 경우와 넣지 않은 경우의 젤타임을 table. 3과 fig. 29에서 비교하였다. 산중식제를 첨가한 샘플은 산중식제의 분열에 의해 발생하는 2차산에 의해서 중합반응에 사용될 수 있는 산의 양이 기하급수적으로 증가하게 되므로 중합반응 속도가 빨라져 젤타임이 빨리 나타나게 된다. 본 실험에서 산중식제의 효과는 IPDH > BCD > CHD 순으로 나타났다.

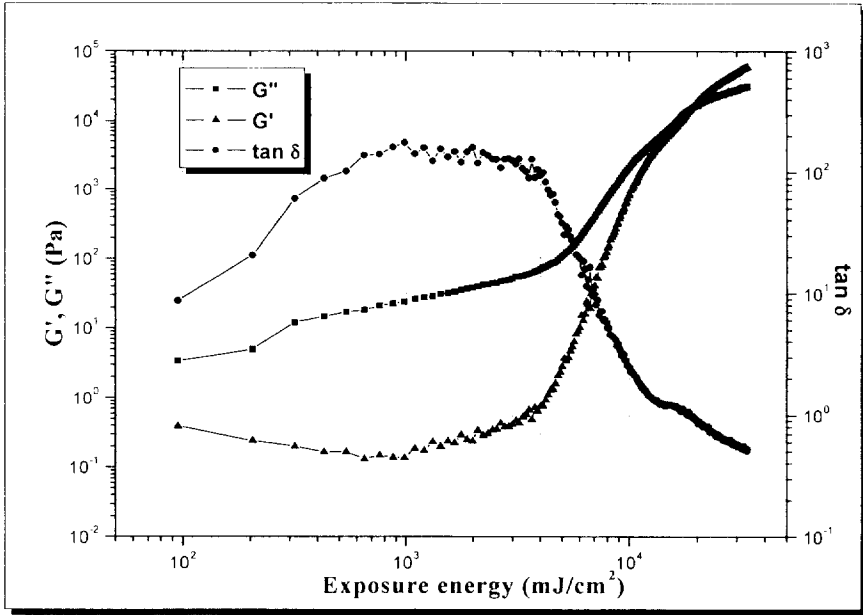


Fig. 25. The variation of G' , G'' , $\tan \delta$ with UV exposure energy (Sample-9, T25°C).

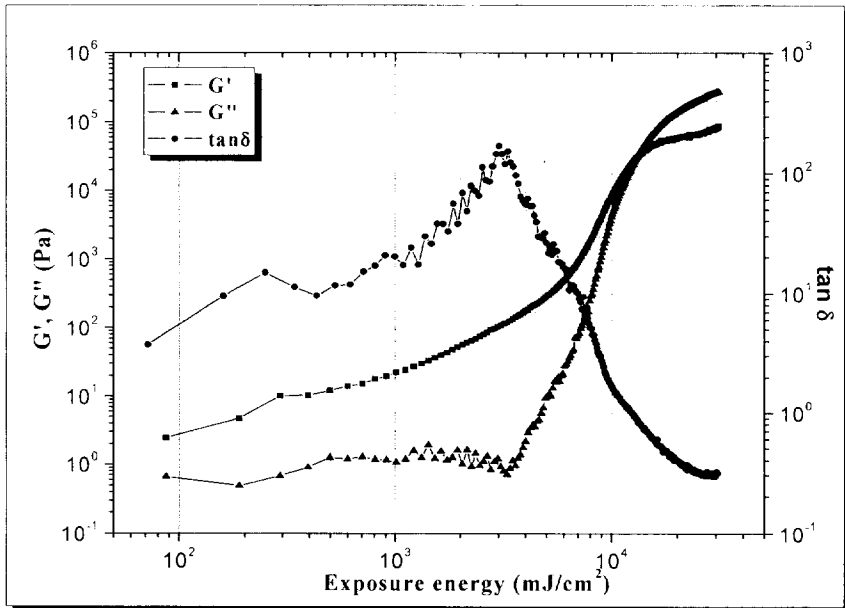


Fig. 26. The variation of G' , G'' , $\tan \delta$ with UV exposure energy (Sample-10, T25°C).

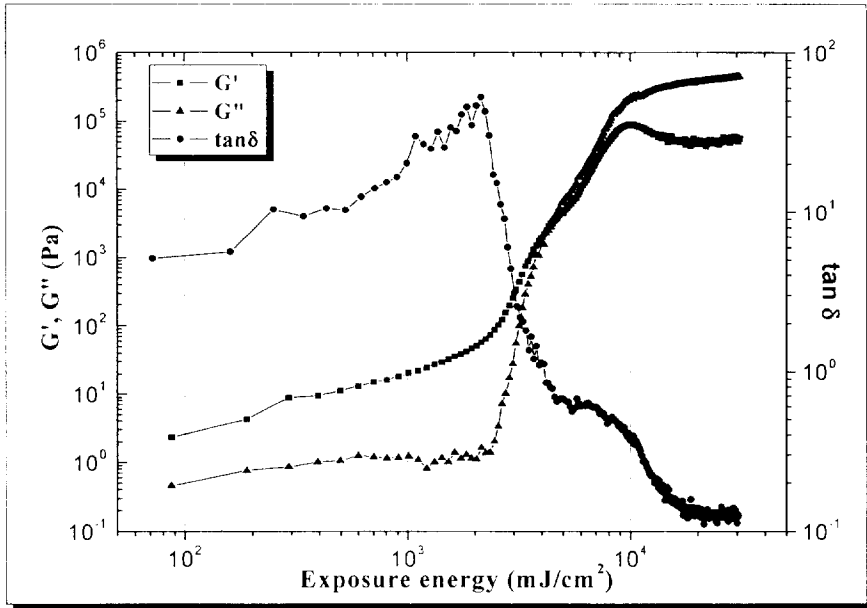


Fig. 27. The variation of G' , G'' , $\tan \delta$ with UV exposure energy (Sample-11, T25°C).

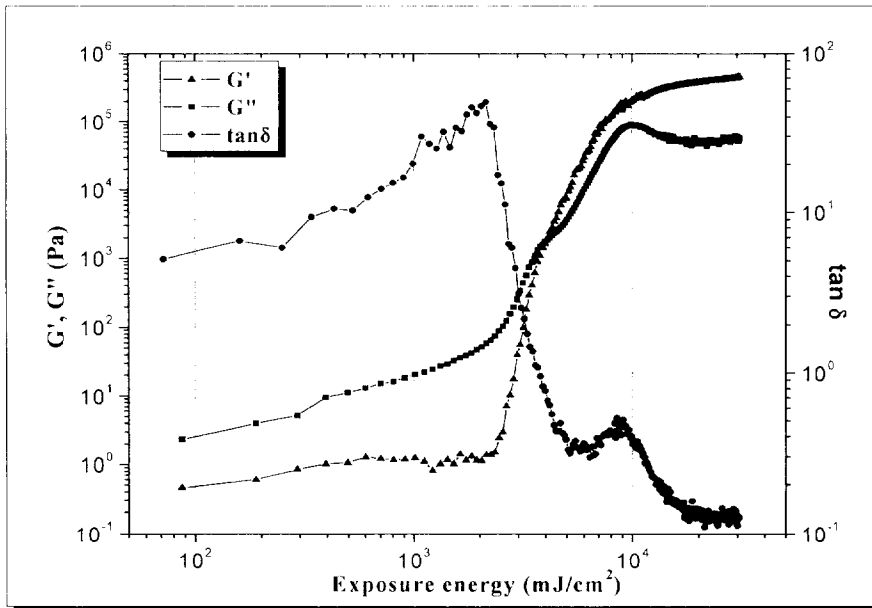


Fig. 28. The variation of G' , G'' , $\tan \delta$ with UV exposure energy (Sample-12, T25°C).

Table 3. Gel Time of Vehicle

	Sample-9	Sample-10	Sample-11	Sample-12
AA Type	×	CHD	BCD	IPDH
Gel Time (sec)	167	127	45	41

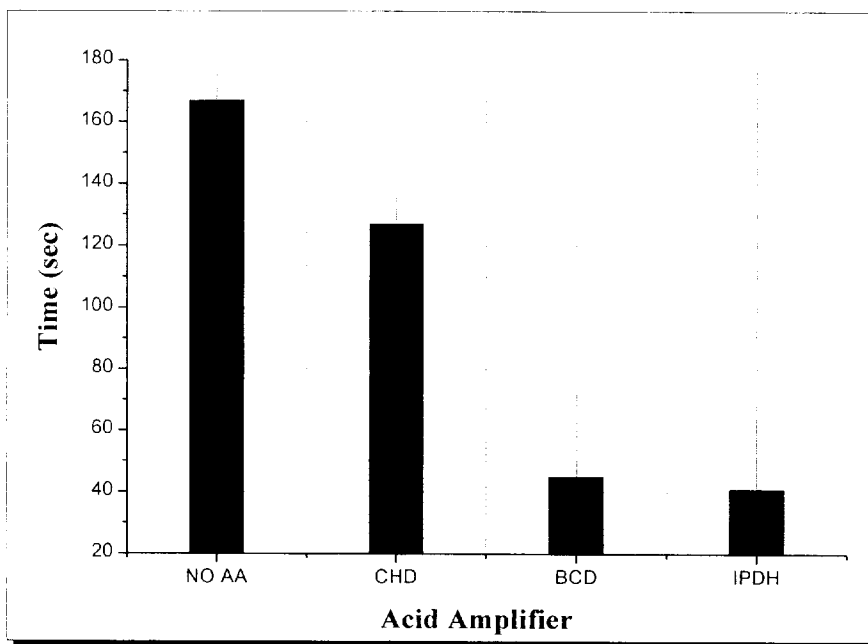


Fig. 29. The comparison of gel time (Sample-9,10,11,12, T: 25°C).

4-2. UV 잉크의 경화거동

본 연구에서는 안료를 첨가한 계에서의 산증식제의 적용여부와 효과를 평가하기 위하여 Cyan, Magenta, Yellow안료를 첨가한 UV잉크에 대하여 비히클과 같은 항목의 실험들을 하였다.

안료가 첨가되면 안료가 UV 광을 흡수하기 때문에 경화는 상당히 느리게 나타났고, 이를 보완하기 위하여 광개시제 함량을 0.05g으로 하여 적절한 시간 내 경화가 발생할 수 있도록 실험하였다. 또한 안료들 마다 UV광을 흡수하는 정도가 다르기 때문에 잉크별 경화 속도는 fig. 30과 같이 각각 다른 영향을 나타내었다. Yellow가 가장 빠른 경화속도를 나타내었고, Magenta, Cyan 순으로 나타났다. 이는 안료의 광학적 특성을 고려해 볼 때, Yellow가 근적외선 영역의 파장을 흡수하여 경화가 가장 느릴 것으로 생각되지만, 안료 입자 특성 등의 영향으로 이와 같은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 하지만 본 연구에서는 각 잉크에 대한 산증식제의 적용여부와 효과만을 평가하였으므로 안료간의 비교는 하지 않았다.

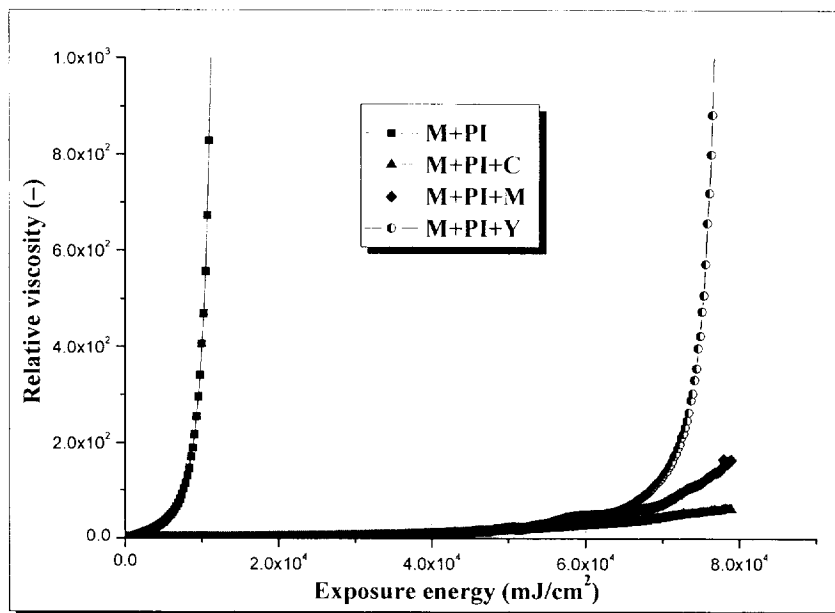


Fig. 30. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-9,13,17,21, T:25°C).

4-2-1. Cyan 잉크에 대한 경화거동

4-2-1-1. Cyan 잉크의 상대점도 측정

Fig. 31은 Cyan 안료를 첨가한 Sample-13, 14, 15, 16에 대한 상대점도 결과 그래프이다. 안료가 첨가된 계에서는 경향 속도나 경화율의 경향이 비히클에서의 결과와 완전하게 일치하지는 않았다. 이는 안료를 충분히 분산하였지만 안료의 광학적 특성인 흡수파장이나 물리적 특성인 흡유도, 공극율, 입자크기, 모양 등을 자세하게 고려하지 않았으므로 결과에 대한 정확한 경향의 분석은 힘들지만, 산증식제를 첨가하지 않은 sample-13과 산증식제를 첨가한 sample-14, 15, 16을 비교해 볼 때, 산증식제의 효과가 분명하게 나타남을 알 수 있었다. Cyan ink에서는 IPDH가 가장 효과가 뛰어났고, BCD, CHD 순으로 나타났다.

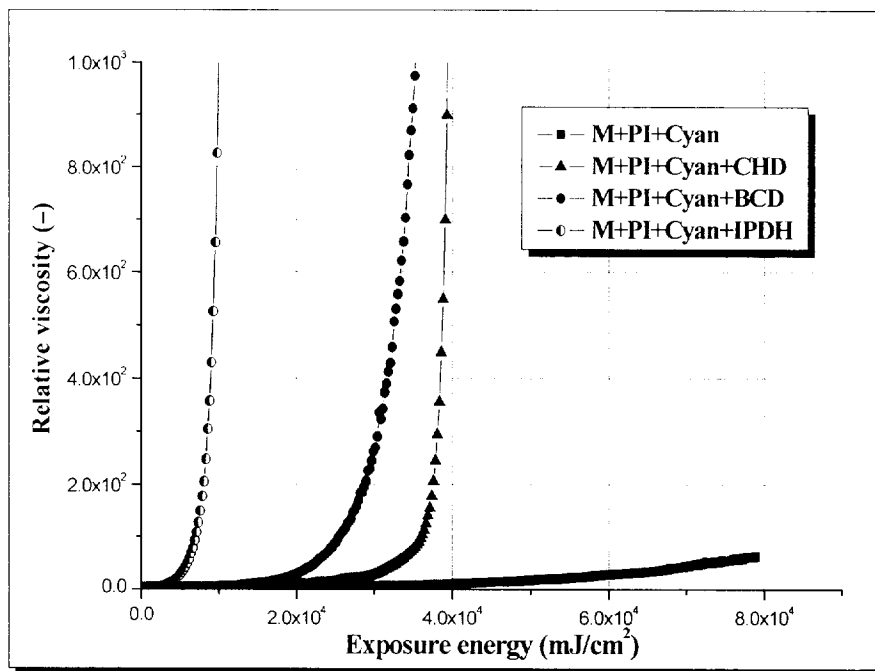


Fig. 31. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).

4-2-1-2. Cyan 잉크의 크리프 측정

Fig. 32는 Cyan 안료를 첨가한 sample-13,14,15,16에 대한 크리프 실험 결과 그래프이다. 산증식제를 첨가한지 않은 sample-13은 거의 선형적으로 변형이 증가하였고, 측정시간 내에 경화가 일어나지 않았다. 산증식제를 첨가한 sample-14, 15, 16에서는 미세하지만 로그함수 적인 변형의 증가를 나타내었고, 변형량도 역시 sample-13에 비하여 적게 일어나 경화가 진행되고 있음을 알 수 있었다. 이는 산증식제에 의한 2차 산의 발생으로 인한 결과이다. 산증식제 효과를 비교해 보면 $IPDH > BCD > CHD$ 순으로 나타났다.

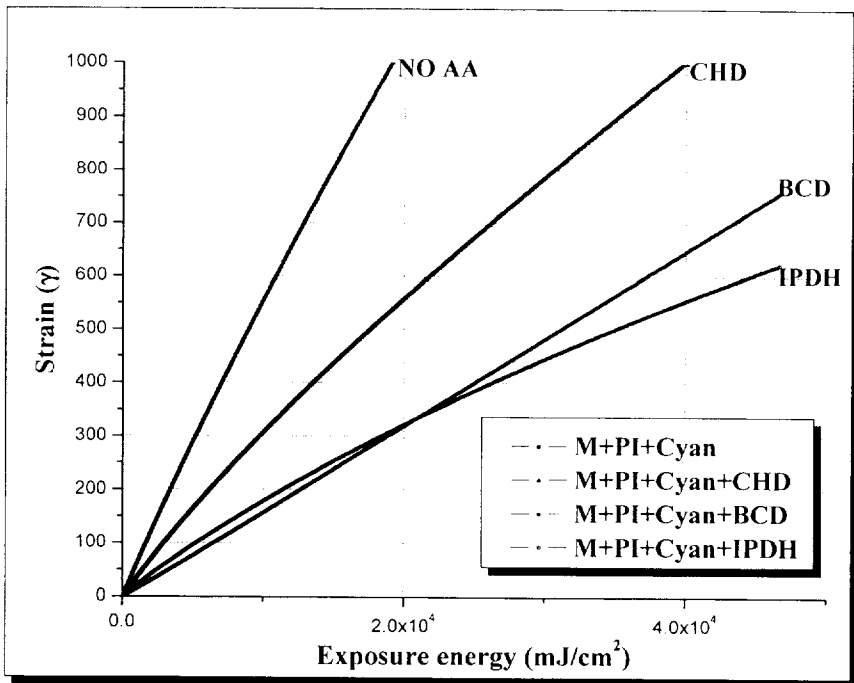


Fig. 32. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).

4-2-1-2. Cyan 잉크의 동적 점탄성 측정

Table 4와 fig. 33은 Cyan 잉크에서의 sample-13, 14, 15, 16에 대하여 동적 점탄성을 측정하여 그 때 나타나는 겔타임을 비교한 것이다. 산중식제를 첨가하지 않은 sample-13은 900초에 임계점인 겔포인트가 나타났고, 이는 비히클의 결과와 비교해보면 광개시제 함량을 0.05g으로 늘렸음에도 불구하고 10배 정도 느린 겔타임을 나타내고 있다. 산중식제의 효과는 IPDH > BCD > CHD 순으로 나타났다.

Table 4. Gel Time of Cyan Ink.

	Sample-13	Sample-14	Sample-15	Sample-16
AA Type	×	CHD	BCD	IPDH
Gel Time (sec)	900	640	610	310

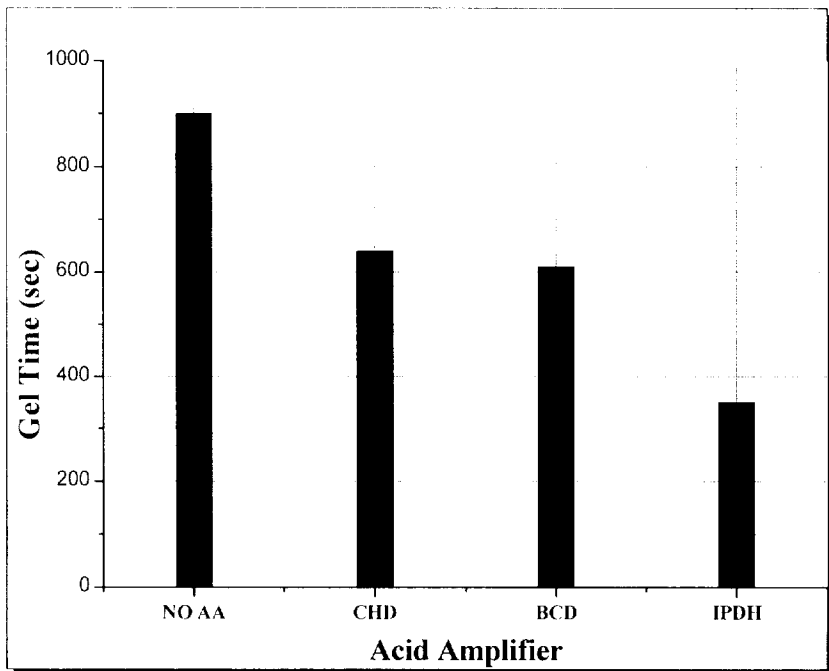


Fig. 33. The comparison of gel time (Sample-13,14,15,16, T: 25°C).

4-2-1. Magenta 잉크에 대한 경화거동

4-2-2-1. Magenta 잉크의 상대점도 측정

Fig. 34는 Magenta 안료를 첨가한 sample-17, 18, 19, 20에 대한 상대점도 결과 그래프이다. fig. 33의 cyan잉크 보다 조금 빠른 경화 거동을 나타내었다. 각각의 산증식제에 대한 경화율과 경화속도는 안료의 영향으로 비히클 상태의 경향과 차이를 보여주지만, 산증식제의 첨가로 인한 2차 산 발생의 효과는 분명하게 확인할 수 있고, 경화 속도는 IPDH > BCD > CHD순으로 나타났다.

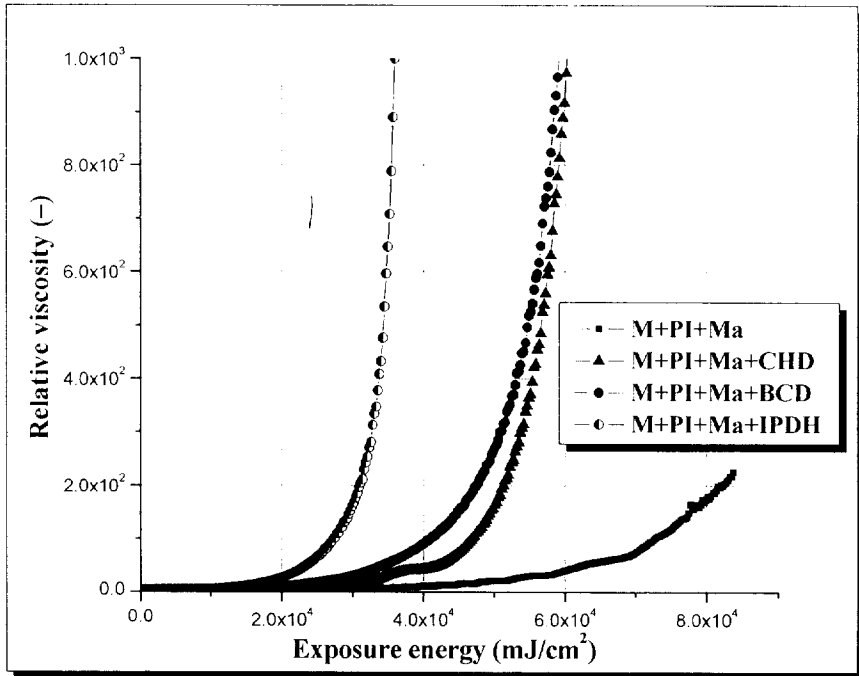


Fig. 34. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).

4-2-2-2. Magenta 잉크의 크리프 측정

Fig. 35는 Magenta 안료를 첨가한 sample-17, 18, 19, 20에 대한 크리프 실험 결과 그래프이다. Cyan에서 보다 더 로그함수적인 변형의 증가를 나타내었고, 변형량도 역시 작게 나타났다. 하지만 산증식제를 첨가한 샘플과 첨가하지 않은 샘플간의 차이를 Cyan 잉크와 비교해 볼 때 산 증폭의 효과가 다소 떨어지는 것으로 보일 수 있으나, 이는 산증식제의 효과가 떨어지는 것이 아니고 첨가된 Magenta 안료의 특성에 의한 결과로 사료된다.

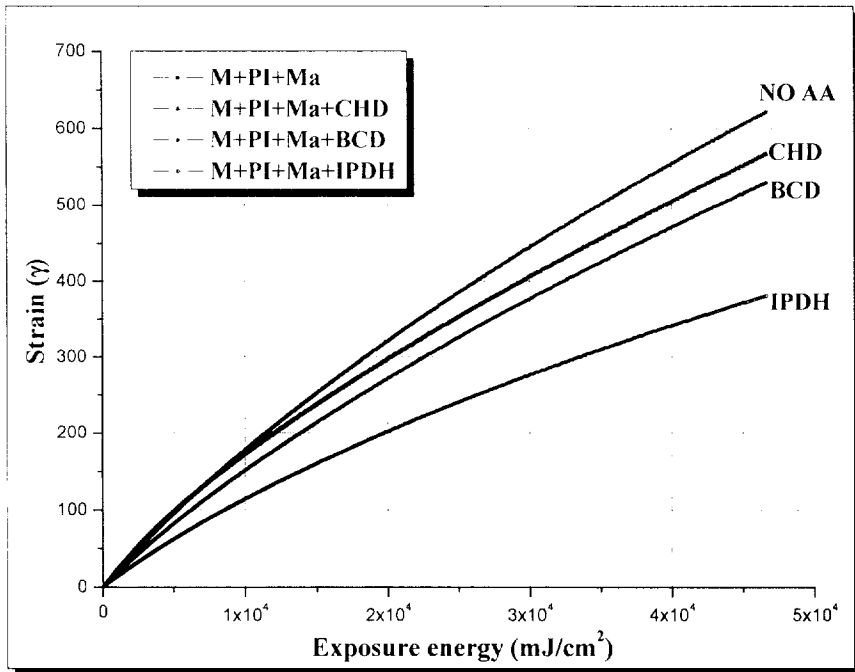


Fig. 35. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).

4-2-2-3. Magenta 잉크의 동적점탄성 측정

Fig. 36은 Magenta 안료를 첨가한 sample-17, 18, 19, 20에 대한 동적 점탄성을 측정된 결과 그래프이다. 크리프 실험에서 알 수 있었던 것처럼 산중 식제를 첨가한 샘플의 젤타임의 감소 폭이 Cyan 잉크에 비해 작게 나타났다. 이와 같은 결과도 역시 앞에서 설명한 것과 동일하게 Magenta 안료의 영향으로 사료된다.

Table 5. Gel Time of Magenta Ink

	Sample-17	Sample-18	Sample-19	Sample-20
AA Type	×	CHD	BCD	IPDH
Gel Time (sec)	805	780	394	134

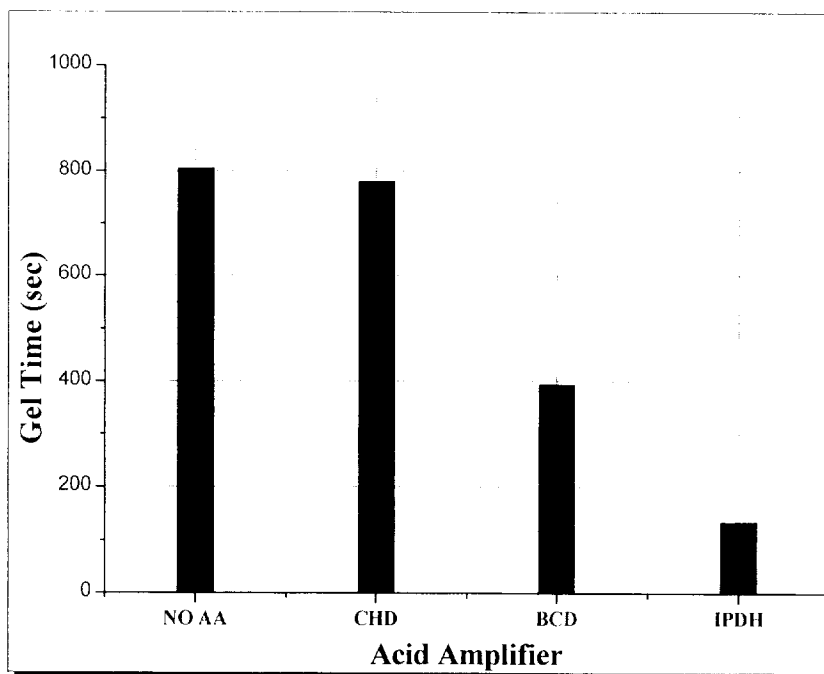


Fig. 36. The comparison of gel time (Sample-17,18,19,20, T: 25°C).

4-2-3. Yellow 잉크에 대한 경화거동

4-2-3-1. Yellow 잉크의 상대점도 측정

Fig. 37은 Yellow 안료를 첨가한 sample-21, 22, 23, 24에 대한 상대점도 측정결과 그래프이다. Cyan이나 Magenta 잉크에 비해 경화 시간이 빨리 나타나고 점도가 급격히 상승하는 부분의 직선의 기울기로 평가할 수 있는 경화속도가 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이는 비록 Yellow가 다른 안료에 비해 근적외선 영역의 파장을 흡수하지만 샘플 조제시 관찰한 결과 동일한 중량에 대한 Yellow 안료의 부피가 큰 것으로 보아 안료의 입자크기가 크고, 공극율이 높거나 흡유도 등이 높아서 모노머 양이 상대적으로 적은 조건이 되므로 경화가 빨리 진행되는 것으로 사료된다.

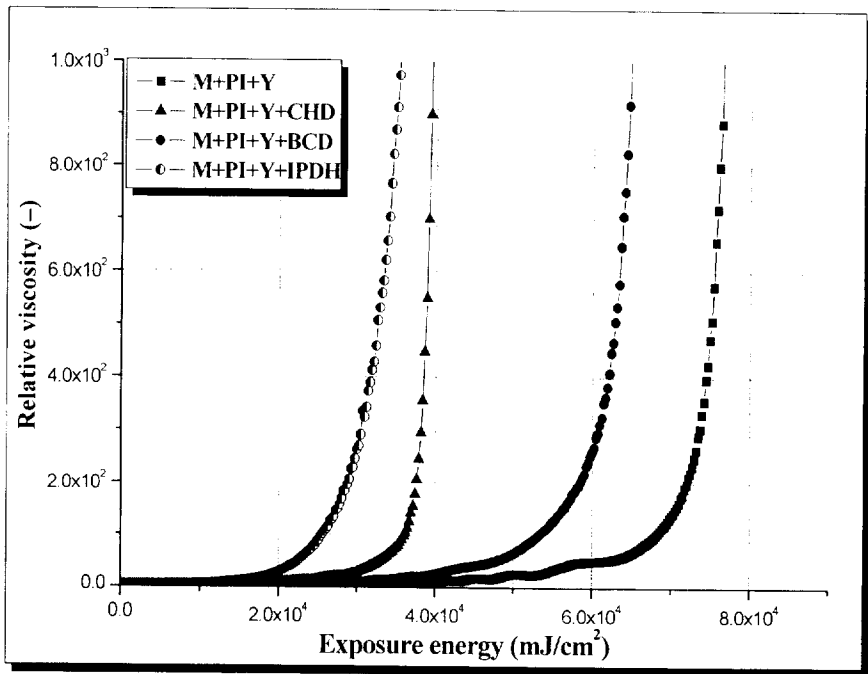


Fig. 37. The variation of relative viscosity with UV exposure energy (Sample-21,22,23,24, T: 25°C).

4-2-3-2. Yellow 잉크의 크리프 측정

Fig. 38은 Yellow 안료를 첨가한 sample-21, 22, 23, 24에 대한 크리프 실험 결과 그래프이다. 역시 Cyan이나 Magenta 보다 낮은 변형을 하고 빠른 경화가 이루어짐을 알 수 있었다. 특히 BCD가 가장 효과적으로 나타났는데 이는 안료의 영향으로 사료된다. 하지만 본 연구에서 중점을 두고 있는 산증식제의 효과측면에서 볼 때 산증식제를 첨가하지 않은 sample-21보다 산증식제를 첨가한 모든 샘플들이 변형이 적고 경화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 경화속도는 $BCD > IPDH > CHD$ 순이다.

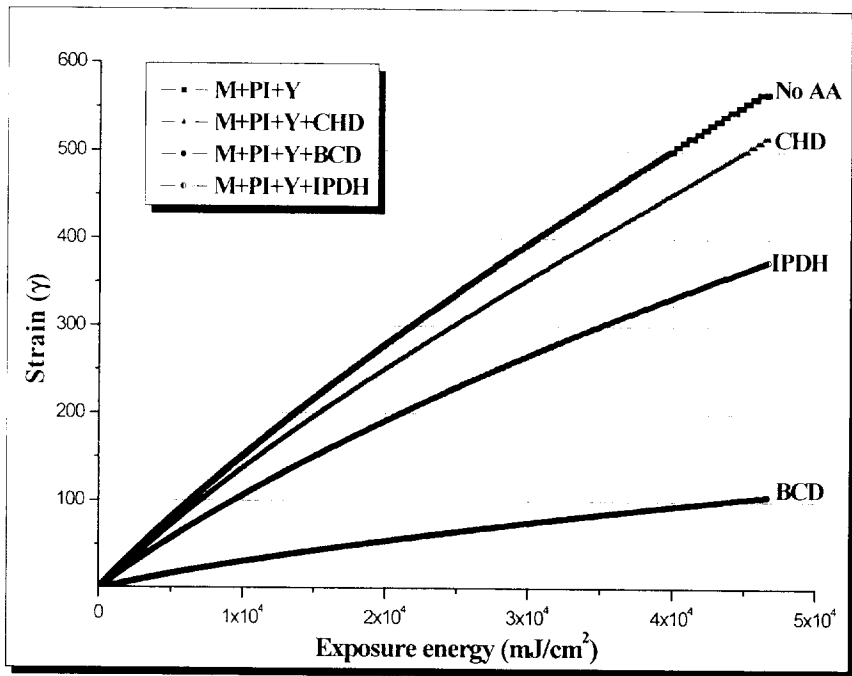


Fig. 38. The variation of strain with UV exposure energy (Sample-21,22,23,24, T: 25 °C).

4-2-3-3. Yellow 잉크의 동적점탄성 측정

Table 6과 fig. 39는 Yellow 안료를 첨가한 sample-21, 22, 23, 24에 대한 동적점탄성 실험 결과 그래프이다. 다른 안료와 비교해 볼 때 전체적으로 빠른 경화 거동을 나타내었고, 앞에서와 동일하게 산증식제의 효과는 Yellow 안료를 첨가하였을 때에도 나타났다. 산증식제의 효과를 비교해 보면 BCD의 경화속도가 가장 빠르게 나타났다. 이러한 결과도 역시 Yellow 안료의 특성 때문에 나타나는 결과로 사료된다.

Table 6. Gel Time of Yellow Ink

	Sample-21	Sample-22	Sample-23	Sample-24
AA Type	×	CHD	BCD	IPDH
Gel Time (sec)	329	260	200	223

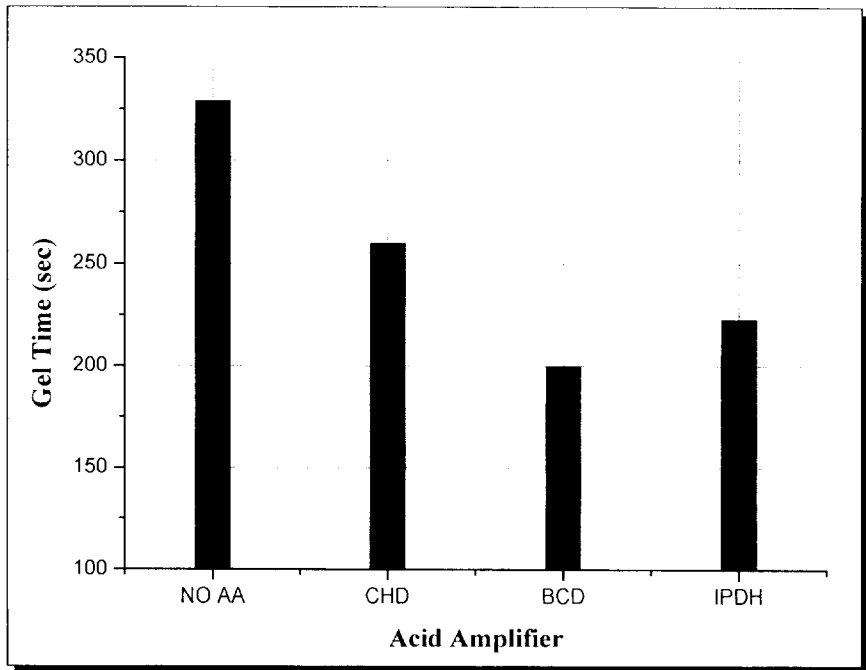


Fig. 39. The comparison of gel time (Sample-21,22,23,24, T: 25°C).

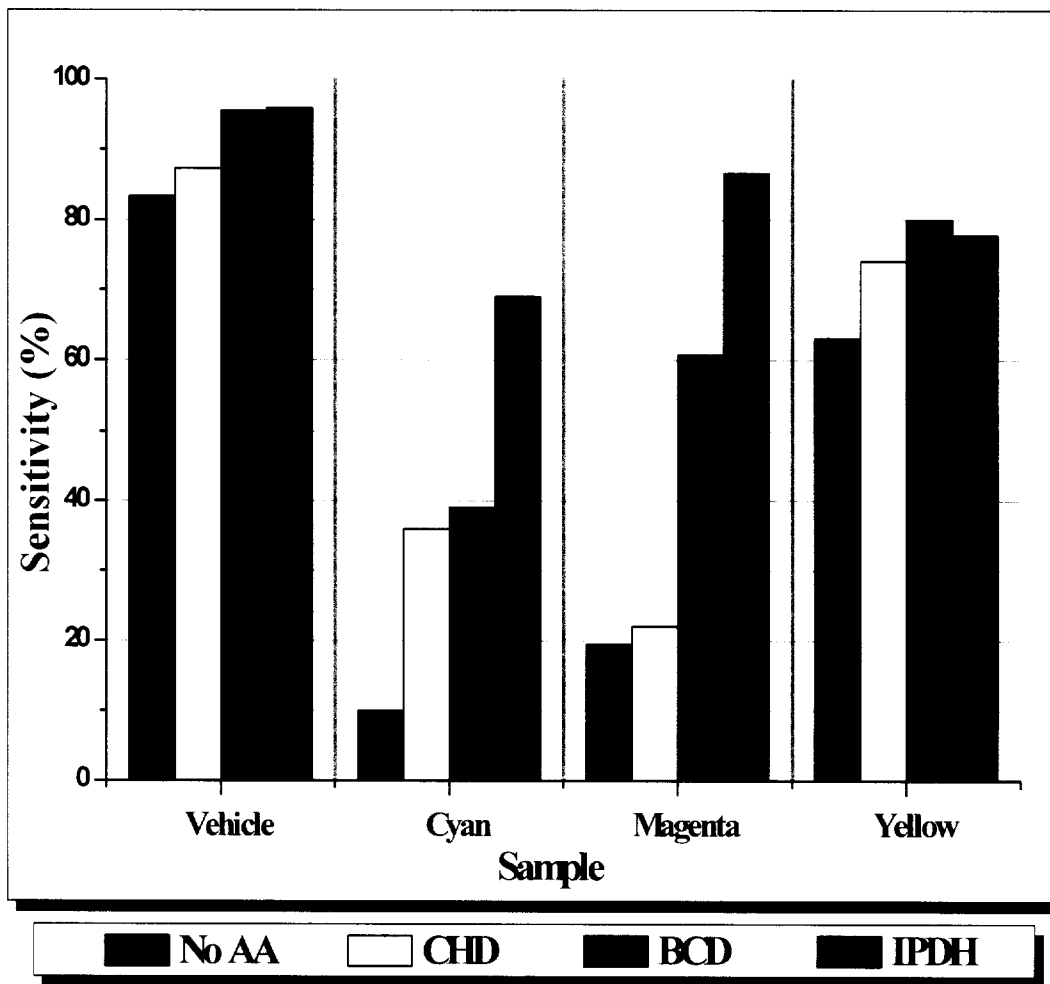


Fig. 40. The comparison of cure sensitivity.

5. 결 론

본 연구는 양이온형 UV 경화에 있어서 산중식제의 영향을 레올로지적인 방법을 이용하여 검토하였다. 이를 위해 상대점도, 크리프, 동적점탄성 등을 측정하였고, 안료가 첨가되지 않은 비히클과 안료가 첨가된 계에 모두 적용 가능한가를 평가하였다. 이러한 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상대점도를 측정한 결과 산중식제를 첨가함으로써 점도가 급격히 상승하는 영역이 빠른 시간에서 나타남을 알 수 있었고, 그 영역의 직선 기울기로써 경화속도를 평가할 수 있었다.
2. 일정한 응력 하에서 변형을 측정한 결과, 산중식제의 첨가로 인하여 변형량이 전체적으로 줄어들며 충분히 경화되었을 경우에는 일정하게 됨을 알 수 있었다.
3. 동적 점성율을 측정한 결과 1차원적인 모노머의 사슬결합을 형성하는 영역과 3차원적인 망목구조를 형성하는 영역의 점탄성 거동을 살펴볼 수 있었고, 산중식제를 첨가함으로써 저장탄성율과 손실탄성율이 교차하는 임계점인 겔포인트가 나타나는 겔타임이 빨라지는 것을 알 수 있었다.
4. 안료가 첨가되지 않은 비히클과 안료가 첨가된 잉크 모두에서 산중식제를 첨가함에 따라 경화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 산중식제가 광산에 의해 2차 산인 술폰산을 생성하므로 나타나는 결과로 사료된다. 하지만 안료가 첨가된 계에서는 경화속도와 경화율의 증가 경향이 비히클과 일치하지 않았고, 특히 yellow에서 분명한 차이가 나타났다. 이는 안료의 물리화학적 영향으로 사료되고 앞으로 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.
5. 본 연구에 사용된 산중식제의 형태별로 비교해 볼 때 안료가 첨가된 계에서 Yellow의 경우를 제외하고는 IPDH > BCD > CHD 순으로 나타났다.

6. 비히클과 각 안료에서 나타나는 경화속도 및 경화율을 비교해 볼 때, 산중식제는 적용되는 시스템에서의 조건을 고려하여 선택적으로 사용함으로써 경화속도 및 경화율을 조절 할 수 있으므로 다양한 공정에서 요구되는 특성을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.
7. 기존의 경화속도 및 경화율 측정법이 아닌 레올로지적인 특성을 측정하는 방법을 이용하여 경화 거동을 관찰함으로써 경화가 진행되는 동안 계의 상태를 더 자세하게 알아 볼 수 있었다.

References

- 1) C.G. Roffey, *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, John Wiley&Sons, UK(1977)
- 2) Norman S. allen, Photoinitiator for UV and visible curing of coating ; mechanisms and properties, *J. Photochem. and PhotoBio.: chem.*, 100(1996)
- 3) L. F. Thompson, C. G. Willson and M. J. Bowden(edit.), *Introduction to Microlithography*, 2nd. ed., American chemical society, Washington, DC, (1994)
- 4) S. Tada, I. Serisawa, N. adachi and Y. Takahashi, *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, 32-1, 28 (1995).
- 5) S. Tada, Y. Takahashi, I. Serisawa and N. adachi, *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, 33, 307 (1996).
- 6) M. H. Lee, T. H. Lee, S. B. Kim and S. M. Son, *J. Korean Printing Society*, 21-3, 55 (2003).
- 7) D. R. McKean, U. P. Schaedeli and S. A. J. MacDonald, *Polym. Sci, Polym. Chem.* (1989).
- 8) D. R. McKean, U. P. Schaedeli, P. H. Kasai and S. A. J. MacDonald, *Polym. Sci., Polym. Chem.* (1991).
- 9) Daniel J. O'Brien, Patrick T. Mather, Scott R. White, Viscoelastic Properties of an Epoxy Resin during Cure, *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 35 (2001)
- 10) K. Watanabe, T. Amari, Y. Otsubo, Dynamic Viscoelastic measurement of Photosensitivie Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 57(1984)
- 11) K. Watanabe, T. Amari, Rheological Properties of Coatings during Drying Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3435(1986)
- 12) Y. Otsubo, K. Watanabe, T. Amari, Rheological Measurements of Cure Rate of UV Inks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 2099((1986)
- 13) Y. Otsubo, K. Watanabe, T. Amari, Effect of White Pigments on UV Curing Ink, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1651(1988)

- 14) Y. Otsubo, K. Watanabe, T. Amari, Rheological Behavior of Epoxy Acrylate Prepolymer during UV Curing, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 4071(1984)
- 15) T. Amari, S. Kishi, K. Watanabe, Viscoelastic Properties of UV-Curing Ink Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 139(1990)
- 16) Sascha Oestreich, Dipl.-ing. Sussan struck, Additives for UV curing coatings and inks, *J. Macromol. symp.* 187, 333~342(2002)
- 17) H. S. Kwak, *op. cit.*, p. 1.
- 18) K. D. An, *op. cit.*, p. 370.
- 19) K. D. An, E. Y. Kim and N. K. Park, "Photoinitiators", *Polymer(Korea)*, 6-6, 380 (1982).
- 20) L. F. Thompson, C. G. Willson and M. J. Bowden(edit.), *Introduction to Microlithography*, 2nd. ed. (1994)
- 21) Crivello, J.V.In UV Curing: Science and Technology, ed. S. P. Pappas. Technology Marketing Corp., Norwalk, CT, USA, 1978, P.23.
- 22) J.P.Fouassier and J.F. Rabek, Radiation curing in polymer science and technology Vol. II; Photoinitiator systems, Elsevier Applied Science, London and New York, 1993
- 23) K. D. An, E. Y. Kim and N. K. Park, *ibid*, p. 380.
- 24) K. Kato, *et. al., op. cit.*, pp. 15~16.
- 25) K. Kato, *et. al., ibid.*, pp. 16 ~ 17.
- 26) 5 K. Kato, *et. al., ibid.*, pp. 17 ~ 18.
- 27) R. W. Bassemir, A. J. Bean, J. V. Crivello, D. Feit, G. W. Gruber, V. D. McGinnis, E. Moore, S. P. Pappas and Z. W. Wicks, *UV Curing: Science and Technology*, p. 207, Technology marketing Co., Norwalk (1983).
- 28) E. J. Lee, *ibid*, p. 6.
- 29) M. H. Lee, 'A Study of Synthesis of Sulfonate Type Acid Amplifier and It's Application of UV Curing Ink.', Div. of Graphic Arts Eng., Graduate School of Bukyong Nat. Univ. (2004).