

工學博士 學位論文

술폰닐系 酸増殖劑의 合成과 UV 硬化 잉크의
適用에 關한 研究

指導教授 金星彬

이 論文을 釜慶大學校 印刷工學科 學位論文으로 提出함.



2004 年 8 月

釜慶大學校 大學院

印刷工學科

李文學

李文學의 工學博士 學位論文을 認准함.

2004년 8월 31일

主 審 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 千 再 基



委 員 農學博士 申 鐘 淳



委 員 工學博士 尹 鐘 太



委 員 工學博士 金 星 彬



목 차

목 차	i
List of Figures	v
List of Tables	x
List of Schemes	xi
Abbreviations	xiii
Abstract	xiii
제1장 서 론	1
1-1. 연구 개요	1
1-2. 관련 연구의 검토	2
제2장 관계 이론	6
2-1. UV 경화의 역사와 발전 과정	6
2-1-1. UV의 정의	6
2-1-2. UV 이용의 역사와 발전과정의 개요	6
2-2. UV 경화의 특징 및 응용분야	8
2-2-1. UV 경화 방식의 특징	8
2-2-2. UV 경화의 응용분야	9
2-3. UV 경화 반응의 종류	10
2-3-1. 라디칼 중합 반응	10
2-3-2. 이온 중합 반응	12

2-4. UV 경화성 수지의 구성	14
2-4-1. 광중합성 프리폴리머	14
2-4-2. 광중합성 모노머	15
2-4-3. 광중합 개시제	16
2-5. UV 경화에 영향을 주는 요소	20
2-6. 광증감 방법	25
2-6-1. 화학적 증감법	25
2-6-2. 산증식제에 의한 증감법	27
제3장 실 험	30
3-1. 산증식제의 합성 및 평가	30
3-1-1. 합성 시약	30
3-1-2. 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 합성	30
3-1-3. 4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (CHDv-m) 합성	31
3-1-4. 4-(4-hydroxycyclohexyl)cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (BCDv-m) 합성	32
3-1-5. 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl- 4-vinylbenzenesulfonate (IPDHv-m) 합성	32
3-1-6. 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (CHDp-m) 합성	34
3-1-7. 4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate (BCDp-m) 합성	34
3-1-8. 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl- 4-methylbenzenesulfonate (IPDHP-m) 합성	35
3-1-9. 4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl)-cyclohexane (CHDv-d) 합성	36

3-1-10. 4,4'-di(vinylbenzenesulfonaty)-1,1'-bicyclohexane (BCDv-d) 합성	36
3-1-11. 4,4'-di(vinylbenzene sulfonaty)-isopropylidene-dicyclohexane (IPDHv-d) 합성	37
3-1-12. 1,4-ditosyloxy cyclohexane (CHDp-d) 합성	39
3-1-13. 4,4'-ditosyloxy-1,1'-bicyclohexane (BCDp-d) 합성	39
3-1-14. 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (IPDHp-d) 합성	39
3-2. 산증식제의 평가	41
3-2-1. ¹ HNMR 분석	41
3-2-2. 녹는점 측정	41
3-3. 시료 조성 및 측정 장치	44
3-3-1. 시료의 조성	44
3-3-2. 측정 장치	51
제4장 결과 및 고찰	54
4-1. 비이클의 경화거동 고찰	54
4-1-1. UV 조사 시간에 따른 전류변화	54
4-1-2. 산증식제를 첨가한 시료의 전류변화	60
4-1-3. UV 강도에 따른 전류변화량	65
4-1-4. UV 조사 시간에 따른 vehicle의 경화율 및 경화속도	69
4-2. UV 잉크의 경화거동 고찰	80
4-2-1. 산증식제를 첨가하지 않은 UV 잉크의 전류변화	80
4-2-2. 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화	82
4-2-3. UV 강도에 따른 UV 잉크의 전류변화량	98
4-2-4. UV 조사 시간에 따른 UV 잉크의 경화율 및 경화속도	110

4-2-5. UV 잉크에 따른 산증식제의 효과	136
4-2-6. UV 잉크에 따른 산증식제의 경화감도 비교	140
 제5장 결 론	 142
 References	 144

<감사의 글>

List of Figures

Fig. 1. Photoinitiated polymerization.	12
Fig. 2. The relation of relative intensity with UV curing velocity.	20
Fig. 3. The relation of curing velocity with color	21
Fig. 4. The relation of curing time with percentage of O ₂	22
Fig. 5. The relation of curing time with oxygen or not.	22
Fig. 6. The relation of curing velocity with film thickness.	23
Fig. 7. The relation of photoinitiator percentage with relative curing time.	24
Fig. 8. Schematic representation of the photolithographic process.	26
Fig. 9. Expected reaction scheme of acid amplified resist system.	27
Fig. 10. Reaction comparison of chemical amplification with acid amplification.	28
Fig. 11. The reaction mechanism in this paper.	29
Fig. 12. ¹ HNMR spectrum of 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride (VSC) and 4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzene sulfonate (CHDv-m).	42
Fig. 13. DSC graph of 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (CHDp-m) and 1,4-ditosyloxyl cyclohexane (CHDp-d).	43
Fig. 14. Structures of compounds used in this paper.	44
Fig. 15. The mechanism for initiation of cationic polymerization.	45
Fig. 16. Absorption spectrum of compounds applied in this paper.	46
Fig. 17. Sample cell.	50
Fig. 18. Apparatus for measurement of conduction current in UV curable layer.	52
Fig. 19. UV curing measurement program (Labview 6.1 Program).	53
Fig. 20. The change of current with UV irradiation time (DC-Clear 109I.).	55

Fig. 21. Current change with UV irradiation time (SM-1). 56

Fig. 22. Current change with UV irradiation time (SM-2). 57

Fig. 23. Current change with UV irradiation time (SM-3). 58

Fig. 24. Current change with UV irradiation time (SM-4). 59

Fig. 25. Current change with UV irradiation time (SM-4, 5, 6, 32, 33). 61

Fig. 26. Current change with UV irradiation time (SM-4, 16, 17, 40, 41). 63

Fig. 27. Current change with UV irradiation time (SM-4, 24, 25, 48, 49). 64

Fig. 28. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with
UV intensity (SM-4, 5, 6, 32, 33). 66

Fig. 29. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with
UV intensity (SM-4, 16, 17, 40, 41). 67

Fig. 30. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with
UV intensity (SM-4, 24, 25, 48, 49). 68

Fig. 31. The definitions of current changing rate and curing velocity. 70

Fig. 32. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-4, 5, 6, 32, 33). 72

Fig. 33. The relation of curing velocity with UV irradiation time by
log-log plot (SM-4, 5, 6, 32, 33). 73

Fig. 34. The relation of curing rate with UV irradiation time
(SM-4, 16, 17, 40, 41). 75

Fig. 35. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot
(SM-4, 16, 17, 40, 41). 76

Fig. 36. The relation of curing rate with UV irradiation time
(SM-4, 24, 25, 48, 49). 78

Fig. 37. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot

(SM-4, 24, 25, 48, 49).	79
Fig. 38. Current change with UV irradiation time (SM-4, 7, 8, 9).	81
Fig. 39. Current change with UV irradiation time (SM-7, 10, 13, 34, 37).	83
Fig. 40. Current change with UV irradiation time (SM-7, 11, 14, 35, 38).	84
Fig. 41. Current change with UV irradiation time (SM-7, 12, 15, 36, 39).	85
Fig. 42. Current change with UV irradiation time (SM-8, 18, 21, 42, 45).	87
Fig. 43. Current change with UV irradiation time (SM-8, 19, 22, 43, 46).	88
Fig. 44. Current change with UV irradiation time (SM-8, 20, 23, 44, 47).	89
Fig. 45. Current change with UV irradiation time (SM-9, 26, 29, 50, 53).	91
Fig. 46. Current change with UV irradiation time (SM-9, 27, 30, 51, 54).	92
Fig. 47. Current change with UV irradiation time (SM-9, 28, 31, 52, 55).	93
Fig. 48. Current change with UV irradiation time (cyan ink).	94
Fig. 49. Current change with UV irradiation time (magenta ink).	95
Fig. 50. Current change with UV irradiation time (yellow ink).	96
Fig. 51. The comparison of current change between ink and vehicle (CHD).	97
Fig. 52. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 10, 13, 34, 37).	99
Fig. 53. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 11, 14, 35, 38).	100
Fig. 54. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 12, 15, 36, 39).	101
Fig. 55. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-8, 18, 21, 42, 45).	102
Fig. 56. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity	

	(SM-8, 19, 22, 43, 46).	103
Fig. 57.	The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-8, 20, 23, 44, 47).	104
Fig. 58.	The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 26, 29, 50, 53).	105
Fig. 59.	The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 27, 30, 51, 54).	106
Fig. 60.	The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 28, 31, 52, 55).	107
Fig. 61.	The comparison of quantity of current changing as the change of UV intensity between UV ink and vehicle (CHD).	109
Fig. 62.	The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 10, 13, 34, 37).	112
Fig. 63.	The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 10, 13, 34, 37).	113
Fig. 64.	The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 11, 14, 35, 38).	114
Fig. 65.	The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 11, 14, 35, 38).	115
Fig. 66.	The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 12, 15, 36, 39).	116
Fig. 67.	The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 12, 15, 36, 39).	117
Fig. 68.	The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 18, 21, 42, 45).	120
Fig. 69.	The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 18, 21, 42, 45).	121
Fig. 70.	The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 19, 22, 43, 46).	122

Fig. 71. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 19, 22, 43, 46).	123
Fig. 72. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 20, 23, 44, 47).	124
Fig. 73. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 20, 23, 44, 47).	125
Fig. 74. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 26, 29, 50, 53).	127
Fig. 75. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 26, 29, 50, 53).	128
Fig. 76. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 27, 30, 51, 54).	129
Fig. 77. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 27, 30, 51, 54).	130
Fig. 78. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 28, 31, 52, 55).	131
Fig. 79. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 28, 31, 52, 55).	132
Fig. 80. The comparison of the curing rate between UV ink and vehicle (CHD).	134
Fig. 81. The comparison of the curing velocity between UV ink and vehicle (CHD). ..	135
Fig. 82. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV cyan Ink).	137
Fig. 83. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV magenta Ink).	138
Fig. 84. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV yellow Ink).	139
Fig. 85. The comparison of curing sensitivity.	141

List of Tables

Table 1. The classification of UV rays.	9
Table 2. The classification photosensitive group in photopolymerization.	19
Table 3. The product name and CAS No. of pigment.	45
Table 4. The ratio of monomer, PI, AA (CHDv-m, CHDv-d) and pigment.	47
Table 5. The ratio of monomer, PI, AA (BCDv-m, BCDv-d) and pigment.	48
Table 6. The ratio of monomer, PI, AA (IPDHv-m, IPDHv-d) and pigment.	48
Table 7. The ratio of monomer, PI, AA (CHDp-m, CHDp-d) and pigment.	49
Table 8. The ratio of monomer, PI, AA (BCDp-m, BCDp-d) and pigment.	49
Table 9. The ratio of monomer, PI, AA (IPDHp-m, IPDHp-d) and pigment.	50

List of Schemes

Scheme 1. Synthesis of 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride.	31
Scheme 2. Synthesis of mono-type acid amplifiers.	33
Scheme 3. Synthesis of mono-type acid amplifiers.	35
Scheme 4. Synthesis of di-type acid amplifiers.	38
Scheme 5. Synthesis of di-type acid amplifiers.	40

Abbreviations

AA	acid amplifier
BCD	4,4'-bicyclohexyldiol
BCDp-d	4,4'-ditosyloxy 1,1'-bicyclohexane
BCDp-m	4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate
BCDv-d	4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl)-1,1'-bicyclohexane
BCDv-m	4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate
BDDA	1,4-butandioldiacrylate
CAP	chemically amplified photoresist
CHCl₃	chloroform
CHD	1,4-cyclohexanediol
CHDp-d	1,4-ditosyloxy cyclohexane
CHDp-m	4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate
CHDv-d	4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl) cyclohexane
CHDv-m	4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzene sulfonate
DMF	dimethylformamide
IPDH	4,4'-isopropylidene dicyclohexanol
IPDHp-d	4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane
IPDHp-m	4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate
IPDHv-d	4,4'-di(vinylbenzene sulfonatyl) isopropylidene dicyclohexane
IPDHv-m	4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl 4-vinyl benzenesulfonate
PAG	photoacid generator
PEA	polyester acrylate
PEB	post-exposure bake
PEGDA	PEA-polyethylene glycol diacrylate
PI	photoinitiator
pTSC	p-toluenesulfonyl chloride
TAG	thermoacid generator
TMMA	2-thienylmethyl
VSC	4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride

A Study on the Synthesis of Sulfonate Type Acid Amplifier and It's Application of UV Curing Ink

Mun-Hag Lee

*Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The technologies of printing inks cured by ultra violet(UV) have been applied to the printing industries and their demands are increasing rapidly. Especially, according to the rising the problems of environmental pollution, the needs for free-pollution inks are increasing. It is inevitable to use UV curable inks in an efforts to reduce organic solvents because they'll solve the problems of environment and the healths of workers occurring by use of the inks solvent added.

Furthermore, UV curable inks is suitable to high-speed printing and applicable to the thermally unstable materials, which is afforded to increase the productivity of printing industries. Besides, the UV curable inks are shown that the durable abilities against friction and chemicals are relatively higher than solvent-type inks and can be applied to various divisions.

In this paper, the novel acid amplifiers were synthesized and characterized to their properties. And UV curing properties of samples prepared using the novel acid amplifiers were examined by means of the measurement of current.

Finally, the application of acid amplifiers to printing industries was suggested.

The experimental procedures are as follows.

- 1) The intermediate (4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride) was synthesized.
- 2) The 5 different kinds of mono-type acid amplifiers beyond 4-hydroxycyclohexyl 4-vinylbenzene sulfonate were synthesized.
- 3) The 5 different kinds of di-type acid amplifiers beyond

4,4'-di(vinylbenzene sulfonatyl) cyclohexane were synthesized.

- 4) The 55 kinds of samples were prepared by mixing the synthesized acid amplifiers, photo-polymerizing monomers, photo-initiator and a variety of pigments and investigated such as the curing velocity by UV irradiation time, curing velocity by the intensity of UV light, the curing rate and curing velocity by the addition of acid amplifiers and the curing rate and curing velocity by the addition of pigments.

The results are as follows.

- 1) The conventional UV curing measurement system were shown some problems such as the difficulties of using, the limit of time, place and measurement range, but the UV curing measurement system produced in this paper can be used to measure at anytime and anywhere and handled conveniently on PC.
- 2) It was shown that the photo-initiator is an important factor according to the results of electrical properties of a vehicle and an UV ink.
- 3) It was shown that the curing rate and curing velocity of a vehicle and an UV ink increased by the addition of the acid amplifiers.
- 4) The acid amplifiers improved the UV curing rate as the following order ; CHD > BCD > IPDH (according to diol compounds), vinyl > methyl (according to substitution), di-type > mono-type (according to the number of sulfoxide).
- 5) It was shown that the curing rate and curing velocity could be controled by the selection of acid amplifiers in a UV curing system.

제1장 서 론

1-1. 연구 개요

광화학 반응은 자연계에서 광합성 작용 이외에, 고분자 과학에서 광중합, 광분해, 광발색, 광전도성 등의 분야에 많은 연구 개발이 이루어져 산업화에까지 그 적용범위를 넓혀 가고 있다. 그 중에서 특히 광중합 반응은 표면 코팅, 인쇄잉크 및 인쇄판 제작, 전자제품의 제조 및 가공 등에 이용되고 있을 뿐만 아니라 여러 관련 분야에 획기적인 기술로 소개되고 있다. 이런 기술 중의 하나인 자외선(이하, UV) 경화형 인쇄잉크 및 도료 기술이 인쇄산업에 적용되고 있고, 그 수요는 날로 증가하는 추세이다. 특히 환경문제가 심각해짐에 따라 저공해 잉크 및 도료에 대한 요구가 증가하고 있으며, 용제형 잉크 및 도료 사용 시 환경 및 작업자의 건강 등에 문제가 발생하고 있어 유기 용제를 줄이기 위한 노력으로 UV 경화형 잉크의 선택은 필수적이다. 또한 UV 경화형 잉크는 인쇄 관련 산업에서 고속인쇄에 대응하고, 열에 민감한 피인쇄체에도 적용 가능하다. 그리고 내마찰성과 내약품성이 기존의 용제형 잉크에 비해 높아 그 응용범위도 넓는데, 비즈니스 폼 인쇄, CD·카탈로그·포스터 등의 광택가공, 건재·가구 재료의 표면 처리(top-coat) 등이 그 예이다 [1-2].

UV 경화 프로세스는 크게 라디칼(radical) 경화 프로세스와 이온(ion) 경화 프로세스로 나누어진다. 라디칼 경화 프로세스는 UV 조사에 의하여 광중합 개시제(PI; photoinitiator)가 라디칼화 되어 광중합성 모노머(monomer) 및 광중합성 프리폴리머 (prepolymer)가 이 라디칼에 의해 중합 반응하여 경화된다. 이온 경화 프로세스는 UV 조사에 의해 카티온(cation) 광개시제로부터 광산(photo acid)이 발생하여 monomer를 경화시키는 산 증폭형 경화 프로세스이며, 이 때 UV 조사에 의하여 발생하는 광산은 선형적으로 발생하므로 알려져 있다. 또한 선행 연구에 의하면 외부의 산이 촉매 역할을 하여 비선형적으로 산을 생성시키는 산증식제(AA; acid amplifier)를 도입하여 경화율과 경화속도를 향상시키는 것으로 알려져 있다 [3-7].

따라서 본 연구자는 UV 잉크 프로세스에서 이온 중합형 산증식제의 적용 가능성 여부,

를 연구 목적으로 설정하고, 이 연구 목적을 달성하기 위하여 다음과 같은 실험 및 측정, 분석을 하였다.

- (1) 산중식제 합성을 위한 중간체 합성
- (2) 모노 타입(mono-type)의 산중식제 합성
- (3) 디 타입(di-type)의 산중식제 합성
- (4) UV 경화에 따른 전류 측정 장치 구축
- (5) UV 조사 시간에 따른 전류 변화 측정
- (6) UV 강도에 따른 전류 변화량 측정
- (7) UV 조사 시간에 따른 경화율 변화 분석
- (8) UV 조사 시간에 따른 경화 속도 분석
- (9) UV 조사에 따른 경화 감도 분석
- (10) 합성한 산중식제의 효능 및 효과 분석

위와 같은 실험 및 분석을 위하여 검토한 관련 문헌 및 선행 연구의 내용은 다음과 같다.

1-2. 관련 연구의 검토

일본 (株)종합기술센터는 'UV·EB 경화 기술' [8]에서 광경화 반응과 관련하여 폴리머(polymer)의 광·방사선 가교반응에 대한 화학적 설명에 이어 김광성수지의 종류와 물성, 수지반응과 경화반응, 경화장치와 도입 포인트, 그리고 도료·잉크·접착제·전자재료·기록재료에의 응용 분야 등에 대해서 광범위하게 다루고 있다.

K. Kato와 S. Nakahara는 'UV 경화기술 입문' [9]에서 UV 경화의 역사, UV 경화법과 EB(전자선) 경화법, UV 반응기구, 경화 반응속도, 경화에 영향을 주는 요소, UV 경화수지의 구성 성분, UV 경화 수지의 장점과 단점, 자외선 경화 장치, 취급 환경, 용도 그리고 UV 시스템의 과제 등 UV 경화 이론을 비교적 폭넓게 다루었다.

S. Peter Pappas 등은 'UV 경화 : 이론과 기술'(Volume II) [10](Volume 1은 1978년에 출판)에서 라디칼·카티온 중합 광개시제 이론, 오니움(onium)염의 산화·환원반응에 의한 증광감 이론을 보완하고, UV 경화용 광원(특히, 중압 수은 램프), UV 경화 코팅에서 점도의 조정 요소, 올리고머 타입 폴리우레탄의 특성, 광경화 반응성 희석제, 카티온 광중합에

의한 에폭시 물(物)의 UV 경화, 그리고 UV 코팅 환경 등에 대해 작문적으로 나왔다.

C. Lowe 등은 'UV와 EB 경화 시스템을 위한 측정법' [11]에서 점도에 관한 이론과 함께 여러 가지 점도기에 대해 다루고, 모노머와 올리고머 등의 특성 및 품질 측정법, 안료와 경화를 측정하는 간단한 방법들, 경화막과 경화된 잉크의 여러 가지 성질, IR, NMR, UV/vis 등 여러 분광기에 의한 측정법 등을 다뤘다.

R. Mehnert 등은 'UV와 EB 경화 기술과 장치' [12]에서 서론에서 광경화에 대한 용어의 정의와 경화 장치, 경화 요소 등에 대해 기술하고, 본문에서 코팅, 잉크, 접착제 등 UV 경화의 응용 분야, UV 경화용 조사 장치, UV/EB의 조사량 측정 장치, 경화 속도와 정도에 영향을 주는 요소, UV 경화에 영향을 주는 동적 또는 역학적 요인, 그리고 경화의 정도를 나타내는 물리·화학적 성질 등에 대해 비교적 상세하게 설명하였다.

테크노네트 사는 또 '광경화 기술 데이터 북' [13]에서 광경화성 수지의 요소를 모노머, 올리고머, 광중합 개시제로 나누고 주로 일본에서 생산된 모노머 2-acryloxyethyl phthalate 외 524 종, 올리고머 ebecryl OTA480(UCB) 외 331 종, 광중합 개시제 1-hydroxy-cyclohexyl-phenylketone 외 70 종, 그리고 p-azido benzaldehyde를 비롯한 azido 및 diazido 화합물 66 종, 총 924 종에 대해 각각의 화학식 및 상품명, 외관, 비중, 점도, 용도, 특징, 그리고 인화점 및 안전성 등에 대해 일목요연하게 정리하여 소개하고 있다.

D. C. Neckers와 Wolter Jager는 'Photoinitiation for Polymerization : UV & EB at the Millennium' [14]에서 광개시 중합 이론을 화학적으로 설명하고, 광중합 진행 정도를 살펴 보기 위한 비교적 최근의 기술들을 상세히 설명하고 있다.

테크노네트 사는 '광경화 기술 실용 가이드' [15]에서 그린 테크놀로지(green technology)로서의 UV/EB 경화 기술의 최근 동향과 함께 광경화 기술의 주요 응용분야를 세부적으로 나누어 설명하고, 광경화 기술의 기초지식에 대해서도 요약적으로 기술하고 있다.

K. D. An 등은 '광개시제(photoinitiators)' [16]에서 광개시제 종류에 따른 광개시반응을 라디칼 광중합과 이온 광중합으로 나누고, 여러 가지 화합물에 따른 중합반응을 이론적으로 설명하였다. 양이온 광개시제에 의한 이온 중합반응에 대해 우리나라에서 매우 빠르게 발표된 논문으로 볼 수 있다.

S. Tada 등은 'UV 잉크 광경화의 전기저항 변화에 의한 평가' [17]에서 UV 경화형 잉크의 경화 정도를 평가하는 방법 중에 전통적인 NMR, IR, 겔분율법과는 다르게 모노머와 폴리머의 전기저항이 다른 것에 착안하여 전기저항 변화에 의한 경화량을 검출하여 UV 잉크

의 광경화 정도를 실제 기계 상에서 평가하고자 하였다. 연구 결과, UV 조사에 의한 UV 잉크의 전류변화율은 광중합개시제와 광중합성 모노머와의 반응량에 의존하며, UV 잉크의 전류 변화율과 상대 경화율은 비례관계에 있으며, 이는 안료분산계 UV 잉크에도 적용 가능하며, 산업에의 응용이 가능할 것이라고 하였다. 이들은 또 다른 보고서 '광중합형 감광재의 광경화 프로세스에서의 측정법(II)' [18-19]에서도 UV 잉크의 광경화 정도를 기계 상에서 직접 평가하는 방법을 모색하고자 하였고, 연구 결과 전기전도도 변화를 기초로 하는 평가법이 유효하다는 결과를 얻었다.

S. W. Kim 등도 '카티온 중합계 감광재의 전도도변화에 의한 경화도 평가' [20]에서 카티온 중합계 감광재의 전기전도도 변화에 따른 경화도 평가시 ① 브론스테드(Bronstead)산 발생 타입 카티온 중합의 전기전도도 변화의 메카니즘은 산 생성과 그 수명에 따른 광전도성의 증가에 의한 정확한 전기전도도의 변화와 경화 진행에 따른 폴리머화가 조화로운 형태를 갖게 되고 ② 브론스테드산 발생 타입 카티온 중합의 최적 개시제 농도를 구하는 것이 가능하고 ③ 브론스테드산 발생 타입 카티온 중합의 프로세스에 관해 유효한 정보를 얻는 것 등이 가능하다고 밝혔다.

K. Ichimura는 '산중식형 포토레지스트의 개발' [21]에서 산중식제가 갖춰야 할 조건을 ① 산 촉매에 의해 자연스럽게 분해 되어야 하고 ② 그 분해 과정에서 새로운 강산(强酸)을 발생시키고 ③ 산의 존재 하에서도 열적으로 안정할 것 등으로 들고, 반도체 등의 미세 가공에서 포토리소그래피(photolithography)의 구현 범위가 2000년 현재 157 nm(λ of Very Deep UV, Deep UV ; $\lambda = 248$ nm & 193 nm, Extreme UV ; $\lambda = 13.4$ nm)에서 2008년 70 nm 까지 극소화될 것으로 예상됨에 따라 화학증폭에 의한 증감법은 한계에 다다랐고, 그에 따라 산중식제에 의한 증감법을 대안으로 주장하였다.

H. S. Kwak은 '에폭시 수지 배합물의 UV 경화에 관한 연구' [22]에서 양이온 광개시제인 triarylsulfonium hexafluoro phosphate salt를 사용하여 수지로는 cycloaliphatic epoxide 와 DGEBA계 epoxy resin, 희석제로는 vinyl cyclohexene dioxide, 가소제로는 ethylene glycol과 caprolactone diol, 흐름조정제로 alkyl-pendent 등을 사용하여 UV 경화형 수지를 제조한 후, 이들에 대한 접착력, 광택성, 내습성, 황변성 등을 시험하고 이 실험 결과를 바탕으로 우수한 UV 경화형 수지를 개발하고자 하였다.

S. W. Park은 '산중식 반응을 기초한 광감성 고분자 시스템' [23]에서 광 증감을 위한 산중식제의 합성과 특성에 대해서 논하고, 실제로 2-thienylmethyl(TMMA) 가시 사슬을 가

진 산증식 포토레지스트와 고분자형 산증식제[Poly(2-hydroxypinanyl 3 p-styrene sulfonate)-co-(tert-butyl methacrylate)] 등을 합성하여 그것들의 여러 성질을 평가하고 분석하였다.

K. K. Kuen는 'cyclohexanediol 이용한 산증식제의 합성 및 특성 연구' [24]에서 화학증폭형 포토레지스트(chemically amplified photoresist: CAP)의 단점을 보완하기 위해 등장한 산증식형 포토레지스트(acid proliferation type photoresist)에 첨가하기 위해 cyclohexanediol과 p-toluenesulfonyl chloride를 이용한 산증식제를 합성 또는 중합하여, 이들의 열적 성질, 용해성, 박막 상태의 열안정성, 감도 특성 등을 측정·분석하였으며, 이들 산증식제가 고감도화 재료 개발에 유용하게 사용될 수 있을 것이라 하였다.

J. Y. Park는 'isopropylidene dicyclohexanol을 이용한 산증식제의 합성 및 특성 연구' [25]에서 화학 증폭형 포토레지스트(CAP)의 문제점 개선을 위한 산증식형 포토레지스트(photoresist)에 첨가하여 감도를 증진시킬 목적으로 isopropylidene dicyclohexanol과 p-toluenesulfonyl chloride, 4-stylenesulfonyl chloride 그리고 methacryloyl chloride 등의 산증식제를 합성 또는 중합하여, 이들의 첨가 여부에 따른 감도를 측정하고 분석하였다. 분석 결과 권경아와 마찬가지로 새로운 산증식제를 어느 정도 첨가했을 경우 감도 증진효과가 꽤 높게 나타났다고 하였다.

E. J. Lee는 '산증식제로 isopropylidene dicyclohexanol의 여러 가지 설포네이트 에스테르의 합성 및 특성 연구' [26]에서 산증식제로 isopropylidene dicyclohexanol의 p-styrene sulfonate ester 유도체, trifluoromethylbenzenesulfonate ester 유도체 그리고 nitrobenzene sulfonate ester 유도체를 합성하고, p-styrenesulfonate ester 유도체로 고분자형 산증식제를 중합하였다. 이들에 대한 열적 성질 및 감도 측정 결과 열적 성질에서는 이들 산증식제의 분해온도가 120 °C를 넘어 열적으로 안정함을 알 수 있었고, 감도에서도 이들 산증식제를 첨가했을 경우 감도가 증진되는 것을 확인하였다고 하였다.

그러나, UV 경화형 잉크에 산증식제의 적용에 관한 연구는 거의 없으므로, 본 연구자는 여러 가지 산증식제를 합성하여 이들의 UV 잉크에 대한 경화거동 특성과 그 응용성에 대하여 연구하였다.

제2장 관계 이론

2-1. UV 경화의 역사와 발전 과정

2-1-1. UV의 정의

앞의 선행연구를 바탕으로 UV를 설명하면 다음과 같다. 자외선(UV; ultra violet rays)은 10~400 nm 영역의 전자파를 말하며, 이를 세분하여 200~400 nm까지를 근자외선, 10~200 nm까지를 원자외선이라고 한다. UV 경화에 유효한 파장인 근자외선을 더 세분하여 280~310 nm의 자외선은 동물의 체내에서 비타민 D 등을 만드는 작용을 함으로 건강선, 200~280 nm의 자외선은 대장균과 식품위생상 유해한 균을 살균하기 때문에 살균선이라고 한다. 100~200 nm의 원자외선은 공기 중을 이동할 때 자신의 에너지를 산소에 전해 오존으로 변화시키고, 공기 중에서 멀리까지 도달하지 않아 실제로 진공 중이 아니면 이용할 수 없기 때문에 진공자외선이라고도 한다.

또 자외선은 광화학 작용이 강하여 화학선이라고도 하는데 자연계에서 여러 가지로 광범위하게 사용되며, 그 주요한 작용은 오존 생성, 음이온 생성, 인체에 유해 작용, 비타민 D 생성, 피부층을 붉게 만드는 홍반 작용과 검게 만드는 색소침착 작용, 그리고 광합성, 광분해, 광중합, 광붕괴와 같은 광화학 작용 등 매우 다양하다 [27].

2-1-2. UV 이용의 역사와 발전과정의 개요

UV의 이용을 역사적으로 살펴보면 고대 이집트로 거슬러 올라간다. 고대 이집트에서는 미이라에 역청질의 물질(시리안 아스팔트)을 배합한 '라벤다유'를 마포에 도포해서 썩었다. 이것을 태양광에 노출시키면 시리안 아스팔트가 가교해서 경화된다. 이것이 수지를 광으로 경화시킨 역사상 최초의 기록이다 [28].

19세기에는 불포화 식물로부터 만든 잉크를 사용해서 인쇄했고, 건조를 빨리 하기 위해 태양 광선을 이용했다. 1815년에는 광식각법(光蝕刻法)에 의한 인쇄가 발명되었다.

UV 경화 인쇄 잉크의 최초의 특허는 1946년에 나왔고, 이와 같은 시기에 미국의 제너럴 일렉트릭사에서는 무용제 도료의 경화를 위해서 이온화 조사 실험을 하였다. 1940년대와 1950년대에는 UV 램프를 사용해서 특별히 조합된 잉크를 고속 건조하는 일련의 특허가 제출되었는데 이 특허는 4취화탄소(臭化炭素), 아실크로라이드 등의 물질을 사용한 조성이 기술되어 있어서 공업적인 인쇄의 사용에는 적합하지 않았다.

1952년에는 미국 이스트만 코닥사의 E. Minsk는 계피산의 광이량화 반응을 이용한 폴리 계피산 비닐을 발표하였다.

1960년대에 들어서 세계적으로 엄격한 환경 입법 추진, 석유 부족, 생산성 향상의 요구 등에 자극을 받아 UV 경화 수지의 개발과 일부 공업화가 본격적으로 진행되기 시작하였다. 에너지원으로서의 자외선, 마이크로파, 유도가열, 전자선, 자외선 등에 대한 조사가 이루어져, 실험실적 실험과 공업적 실험이 동시에 행해졌다. 그러는 중에 자외선의 사용 가능성과 구체적인 활용 방법이 밝혀지기 시작하였다.

1960년대 후반 미국의 선 케미컬에서 다관능 acrylate monomer가 개발되었고, 이것과 acryloil 기($\text{CH}_2=\text{CHCCO}-$)를 가지고 있는 monomer, prepolymer가 적당하게 혼합된 photoinitiator에 의한 중합(radical 중합) 방법이 1969년에 금속 인쇄 분야에 처음 도입 실용화 되었다.

UV 경화 기술의 공업적 운전에 성공한 것은 1969년 다색 옵셋 카톤 인쇄기였다. 이 인쇄기는 6개의 200 W/in 수은 램프를 장착하고, 자외선을 사용한 경제성 있는 일을 함으로써 고속 경화에 필요한 특별한 잉크가 요구되었다. 따라서 1969년 초기에 많은 광중합성 잉크 조성물에 대한 특허와 보고가 나왔으며, 특히, 서독의 바이엘 사에서 광경화성 불포화 폴리에스테르 도료가 발표되었다.

1970년대에 들어서 UV 경화의 발전 경향은 더욱 가속화되어 판지, 플라스틱 시트 등의 평판 인쇄, 볼록판 인쇄, 스크린 인쇄 그리고 인쇄면의 표면 코팅 등에 쓰이기 시작하였으며, 1980년대에는 개인 신용카드, 콤팩트디스크 등에 응용되었고, 1990년대 지구 환경 보호 문제가 더욱 심각하게 대두됨에 따라 휘발성 용제를 사용하지 않는 UV 경화 시스템이 대거 등장하였다.

최근에는 인쇄의 고속화 및 고품질화에 따른 순간 건조, 에너지 절약, 공간 절약, 무용제, 무공해, 저악취성 등의 특성으로 인해 인쇄잉크뿐만 아니라 도료, 접착제 등 매우 넓은 분야에 다양하게 이용되고 있다.

2-2. UV 경화의 특징 및 응용분야

2-2-1. UV 경화 방식의 특징

UV 경화 방식은 자원 절약, 에너지 절약, 공해방지 및 환경보전 등의 요구에 적합한 경화 방식으로 오늘날 여러 분야에서 각광 받고 있음은 이미 기술한 바와 같다. 이 경화 방식은 방사 에너지의 조사에 의해 초단위로 급격히 경화·건조되어 100% 자기반응 경화하는 시스템으로서 경화 방식으로는 거의 완벽에 가까우며, 이 시스템의 이점으로는 초단위로 경화건조가 가능하고, 건조시 배출물이나 부생물(浮生物)이 없으므로 저공해성이고, 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 [29].

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 [30].

- (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 첨가시 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.

2-2-2. UV 경화의 응용분야

UV의 화학적 작용은 산업과 생활에 여러 가지로 응용되며, 파장에 따른 그 주요 용도는 Table 1 [31]과 같다. UV 경화 수지는 자외선의 일반 광화학 작용 중에서 광중합을 이용한 것이다.

광중합 반응과 감광성 고분자의 응용은 종래의 열에 의한 작용(열반응)보다 상당한 에너지, 원료의 절감이 가능하고 반응을 깨끗이 신속·정확하게 수행할 수 있다는 장점이 있다 [32]. 광중합 반응은 열중합 반응에 비해 매우 낮은 온도에서 반응하고 광이 조사된 국소에만 순간적으로 반응이 행해지므로 광경화성 수지의 제조에 이용되는 필수적인 구성요소로서 인쇄제판 재료, 정보기록 재료, 도료, 코팅, 잉크, 전자부품의 제조 및 가공 등 그 응용 분야가 매우 넓다.

Table 1. The classification of UV rays.

Effects	Wave length (nm)	Light source	Classification of UV rays
Product of ozone	150-200	Shortwave perpendicular strips of a lattice fungus lamp, Quartz-mercury lamp	Deodorization, Treatment of water
Product of anion	150-200	Ion lamp	Air clearness
Generate of an ozone, Sterilization	240-300	Sterilization lamp	Sterilization of air/water surface
Hurtfulness effect of living body	200-340	Sterilization lamp, Arc welding, Gas welding, Carbon arc lamp, Fluorescence lamp of health good use	Protection of the eye and the skin
Erythema effect	250-330	Medical UV lamp, Xenon short arc lamp, Sun light	Light erythism diagnosis
Vitamin-D generation	260-300	Fluorescence lamp of health good use, Xenon short arc lamp	Vitamin-D adding at the food and a rickets prevention

Pigmentation composure		330-400	Black light fluorescence lamp, Black light mercury-vapor lamp	Treatment of a vitiligo vulgaris
General photo-chemical action	Photo-separation	340-460	Fluorescence lamp of copy use, Mercury-vapor lamp of copy use	Diazo copy
	Photo-polymerization	340-460	High-voltage mercury lamp, Xenon short arc lamp, Extra-high tension mercury-vapor lamp, Metal halide lamp	Plate making, The curing of the coating material, Dry of ink
	Photo-collapse	300-750	Mercury lamp in photochemistry use, Carbon arc lamp, Xenon short arc lamp, Sun light	Light stability test, Synthesis of chemical materials, Exposure test
	Photo-synthesis	340-700	UV fluorescence lamp, High-voltage mercury lamp	Synthesis of chemical materials

2-3. UV 경화 반응의 종류

1-1의 연구 개요에서 간단하게 언급하였듯이 UV 경화 반응에는 라디칼 중합 반응과 이온 중합 반응이 있는데 이 두 가지 경화반응에 대해서 좀 더 자세하게 살펴보면 다음과 같다.

2-3-1. 라디칼 중합 반응

라디칼(radical) 중합 반응은 다음 4 단계로 진행된다 [33-34].

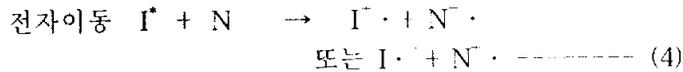
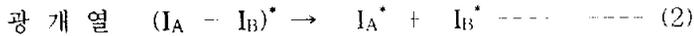
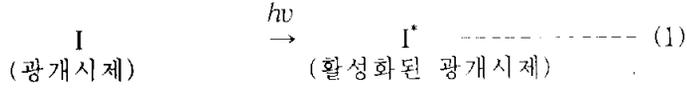
(1) 개시 반응

개시 반응(initiation reaction)은 UV 경화성 수지에 자외선을 조사하면 광중합 개시제가 UV 에너지를 흡수하여 활성화(I_A^*)되는 반응을 말한다. 이 과정에서 일부는 공기중의 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).

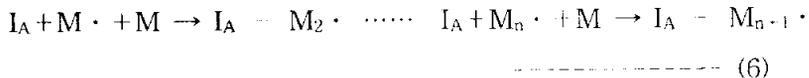


여기서 I^{\cdot} 는 이온 라디칼이며 N은 monomer를 나타낸다. 이와 같이 형성된 라디칼은 중합성이 있는 불포화 결합을 가진 분자, 즉 광중합성 monomer와 광중합성 prepolymer를 활성화 시킨다. 예를 들어 I_A^* 를 사용하여 중합성이 있는 불포화 결합을 가진 분자를 M이라고 할 때 그 활성화식은 다음과 같다 (식, 5).



(2) 성장 반응

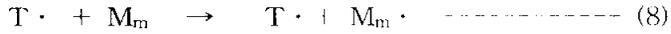
성장 반응(propagation reaction)은 개시 반응에서 형성된 라디칼이 아크릴로일(acryloil)기의 이중결합에 부가되어 성장 라디칼이 되는 것을 말한다. 이 라디칼은 다른 monomer와 반응하여 중합도가 점차 증가하게 된다 (식, 6).



(3) 연쇄이동 반응

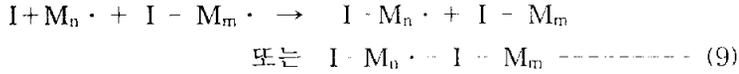
연쇄이동 반응(chain transfer reaction)은 라디칼이 다른 분자(T)로 이동하여 반응하는

것을 말하는데, 동시에 자신은 반응을 정지한다 (식, 7~8).



(4) 정지 반응

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



2-3-2. 이온 중합 반응

일반적으로 광화학반응에 의한 중합반응은 Fig.1과 같이 크게 2 가지 방법으로 분류 된다 [35].

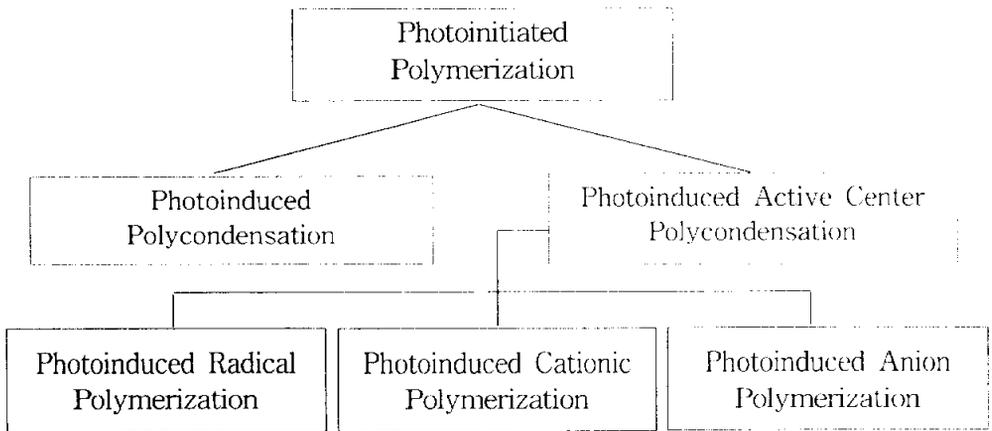


Fig. 1. Photoinitiated polymerization.

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.

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.

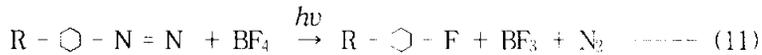
그러므로 산소의 영향을 억제하는 방법 [36]으로

- (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 radical 광중합에서 피하기 어려운 일이며, 이를 해결하기 위한 노력으로 이온 광중합에 대한 많은 연구가 이루어져 현재 양이온 광개시제를 이용한 다양한 광중합이 가능해졌다.

양이온 광개시제는 빛을 받아 강한 양성자산(protonic acids)을 발생하므로 통상적으로 양이온 중합 가능한 monomer의 광중합이 가능하다. 그러나 대부분의 양이온 광개시제가 디아조늄 형태로 되어 있어 분해될 때 질소 가스가 배출되는 단점이 있다. 이 때문에 1 mm 이하의 얇은 도포막에만 적용 가능하다 [37].

이온 중합 반응에 주로 사용되는 디아조늄염(diazonium salt)에 UV를 조사하면 다음의 식 11, 12와 같이 분해된다 [38-39].



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.

2-4. UV 경화성 수지의 구성

2-4-1. 광중합성 프리폴리머

UV 경화성 수지는 광중합성 prepolymer, 반응성 monomer 그리고 photoinitiator를 주성분으로 구성된다. 이중 광중합성 prepolymer(이하, prepolymer)는 분자 내 혹은 분자의 말단에 중합성의 불포화기를 가지고 있는 것이 특징이며, 도입되는 불포화기는 주로 라디칼 중합성이 좋은 아크릴로일(acryloyl)기를 사용하며 이것은 분자 주쇄의 말단에 위치하고 있다.

prepolymer는 UV 경화형 조성물의 주성분이며 경화된 필름, 잉크 및 도료 등의 물성(강도, 밀착성 및 전기 특성 등)이나 내화학·약품성을 좌우하기 때문에 베이스 레진(base resin)이라고 한다. 주쇄의 종류가 경화막의 물리·화학적 성질을 결정하는 중요한 인자가 되며, 주사슬을 구성하고 있는 종류에 따라서 polyester acrylate, epoxy acrylate, urethane acrylate, polyether acrylate oligomer, oligo acrylate 및 alkyd acrylate 등이 있다.

polyester acrylate는 반응성이 우수하므로 응용 분야가 넓으며 다가 알콜과 다염기산으로 합성하기 때문에 사용하는 원료에 따라서 구조와 성질이 달라진다. epoxy acrylate는 에폭시 수지의 에폭시기를 아크릴산으로 에스테르화하여 관능기를 아크릴로일기로 한 것이

다. 따라서 에폭시 성질을 나타내며 경도와 유연성을 동시에 지니고 있다. 또 광경화성이 빠르고, 내약품성이 우수하며 또한 산소에 대해서도 비교적 민감하지 않은 특징이 있기 때문에 여러 가지 코팅 재료로서 널리 사용되고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 용도는 프린트 배선 기판용 solder resister 잉크이다. 도막의 내열성·경도·내약품성 등의 요건에 알맞다.

urethane acrylate는 다양한 특성의 것을 얻을 수 있다. urethane acrylate에 자외선을 조사하여 생성된 도막의 물리적 성질은 주로 화학적인 구조와 분자량·관능기의 수와 반복단위의 수(n)에 영향을 받는데, 일반적으로 광중합성 prepolymer가 구비해야 할 성질은 다음과 같다.

- (1) 저점도이며 물성이 양호할 것.
- (2) 반응성이 높고 물성이 양호할 것.
- (3) 공기 중에서 경화성이 양호할 것.
- (4) 악취 및 독성이 낮을 것 등.

2-4-2. 광중합성 모노머

광중합성 prepolymer는 점성이 아주 높은 액체 또는 반고체 상태이기 때문에 그 자체만으로는 각종 작업 적성이 좋지 않으므로 점도가 낮은 반응성 monomer를 첨가한다. 즉 반응성 monomer는 prepolymer의 희석제 역할로써 작업성을 부여함과 동시에 자외선이 조사되면 반응성 관능기(functional group)를 가지고 있으므로 라디칼에 의해 중합성 prepolymer와 반응하여 증발하지 않고 피막을 형성하게 된다.

UV 경화형 조성물은 빨리 건조되어야 하는 조건 때문에 반응속도가 빠른 acrylate 유도체의 화합물이 주로 사용되고, methacrylate 유도체 화합물은 상대적으로 반응속도가 낮기 때문에 사용하지 않는다.

반응성 monomer에는 반응성 관능기가 1개인 단관능 monomer와 관능기가 2개 이상인 다관능 monomer가 있다. 관능기가 많을수록 경화 속도가 빠르고 내열성이 우수한 피막이 형성된다. 이것은 조밀한 망목 구조가 얻어지기 때문이다. 그러나 관능기가 많을수록 prepolymer에 대한 용해성이 떨어지므로 점도를 낮추는 효과는 떨어지게 된다.

내열성 면에 있어서는 관능기가 많을수록 강한테 이는 분자 간 당기는 힘이 다관능기에서 크기 때문이다. 다관능 monomer는 고분자와 고분자 사이에서 가교제 역할을 하며, 자

외선 경화에 사용되는 반응성 monomer의 선택시 고려할 사항은 다음과 같다.

- (1) 경화성이 클 것.
- (2) 저점도이며 prepolymer에 대한 용해성이 클 것.
- (3) 피부 자극성(PII)은 2 이하일 것.
- (4) 휘발성이 적고, 냄새가 적을 것 등.

또, 반응성 monomer의 회색능력은 prepolymer의 분자량과 분자구조, 극성기의 유무에 따라 다르게 되는데, 일반적으로 분자량이 높을수록 용액 점도가 높게 된다. 또한 방향족의 구조를 가진 것은 방향족의 응집력으로 인해 지방족 구조를 가진 것에 비해 점도가 높게 된다.

분자의 극성이 커서 응집력이 강한 urethaneacrylate나 epoxyacrylate는 겔보기 분자량 이상으로 높은 점도를 나타내는데, 이들의 분자력간을 억제하기 위해 urethaneacrylate에 미량의 물을 첨가한다든지 epoxyacrylate의 수산기를 완전히 에스테르화하면 점도가 크게 낮아진다.

2-4-3. 광중합 개시제

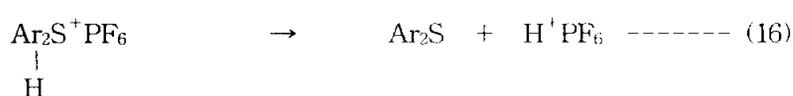
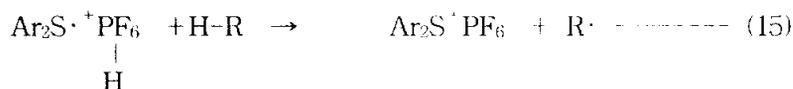
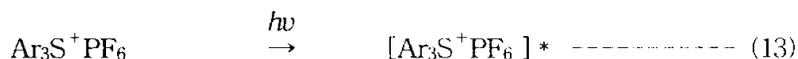
광중합 개시제(PI; photoinitiator, 이하, 광개시제)는 자외선 에너지를 흡수하여 라디칼을 생성하여 중합을 개시하는 역할을 한다. 광개시제는 일반적으로 1~5% 정도 첨가되지만 피막 두께 및 안료 첨가량 등의 조건에 따라서 효과가 증감된다.

광개시제로는 라디칼 중합형의 경우 benzoin eter, anthraquinone, benzophenone가 주로 사용되며, 이온 중합형의 경우 불포화 nitrosamine, fluoroborate, perchlorate, perfluorocarboxylate, difluorophosphate, phosphotungstate, tungstogermanate 등의 diazonium salt, Va, VIa족의 원소를 포함한 aromatic onium salt 등이 쓰인다. 또한, 광개시제가 공업적으로 이용되기 위해서는 반응계의 중합조건, 열적 안정성, 광 반응성, 최종 제품의 변색성, 독성 등이 고려되어야 하는데, 광개시제가 갖춰야 할 조건을 보면 다음과 같다 [40-41].

- (1) UV광 흡수효율이 우수하여 경화속도가 빠른 것.
- (2) 광중합성 monomer, prepolymer에 대한 용해성이 양호할 것.
- (3) 암소 저장 중이나 다소의 열에 대해 암반응을 일으키지 않을 것.
- (4) 악취, 독성이 적을 것.
- (5) 황색 변성이 적고, 경화수지를 황변 시키지 않을 것 등.

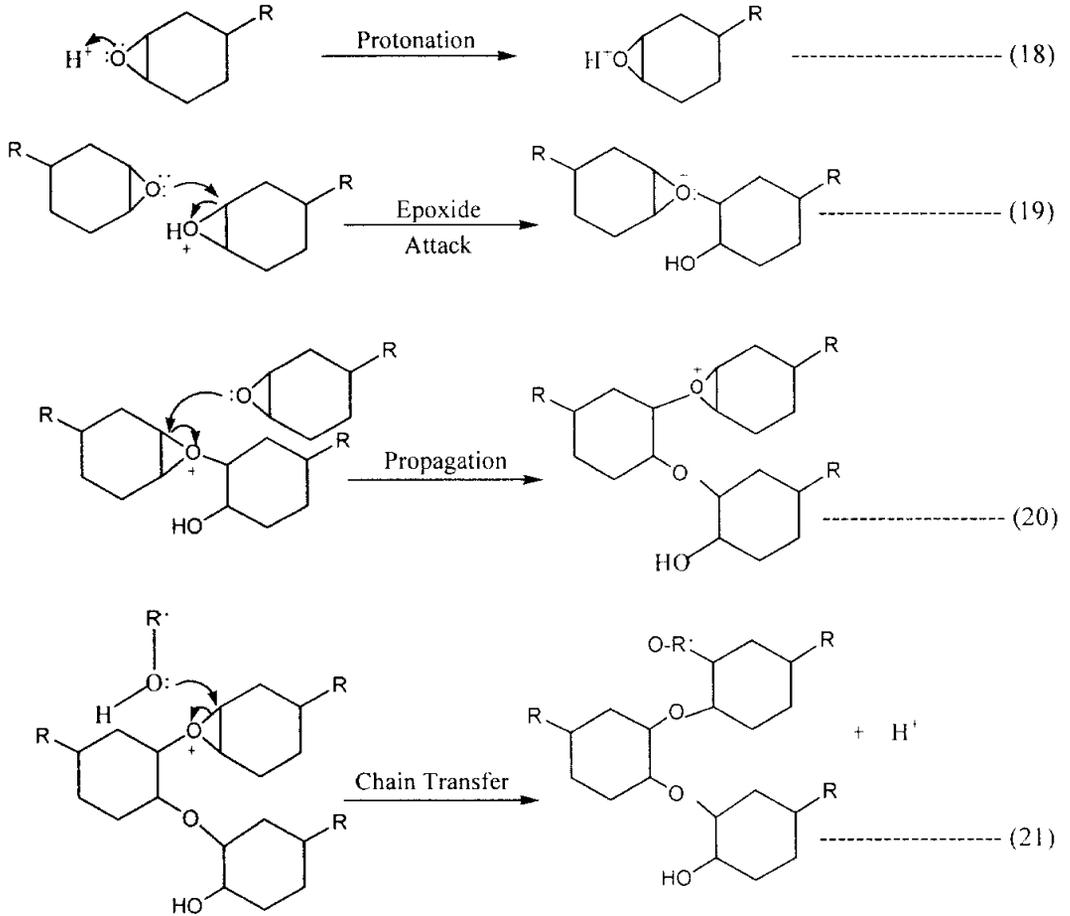
광개시제는 일반적으로 UV 조사에 광분해 반응이 일어나며, 이 때 Strong Brønsted acids가 생성되어 이것이 실질적인 개시제로 작용하여 광중합을 일으키게 된다. 그 반응 메카니즘은 식, 13~17과 같다 [41].

광개시제의 분해로 생성된 Strong Brønsted acids는 활성을 가진 수소 양이온을 에폭사이드 링(epoxide ring)에 제공함으로써 중합반응을 일으키게 되는데 이의 일반적인 중합 메카니즘은 식, 18~21과 같다 [42].



광개시제와 광중합제(photosensitizer)를 총칭하여 감광성 촉매(photocatalyst)라고 하며, 감광성 촉매에 의한 UV의 흡수는 방향족 화합물에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이 또는 카르보닐 화합물에서 $n \rightarrow \pi^*$ 전자 전이를 동반하며, 일단 흡수된 광 에너지는 여러 경로를 통해 불활성화 된다 [44].

광중합 반응은 크게 직접 중합 반응(direct photopolymerization)과 광개시 중합 반응(photoinduced polymerization)으로 나눌 수 있으며 전자는 cinnamate 화합물, maleimide 화합물, bisanthracene 유도체에서와 같이 광이량화 반응이 대부분이며 각 반응에 하나의 광자가 필요하게 된다. 광개시 중합반응은 생성된 개시제 라디칼의 연쇄중합에 의한 것으로 감광기에 따라 특정의 증감제 또는 광개시제를 이용하여 광원으로로부터 방출되는 광 에너지를 최대한 효과적으로 이용할 수 있으며, Table 2 [45]에 광중합 가능한 몇 가지 감광기와 광개시제를 나열하였다.



광개시제에 의한 라디칼 중합 반응은 오랜 기간동안 연구, 발전되어 왔으나 이온 중합 반응은 최근까지 거의 관심을 끌지 못했다. 그 주된 이유는 모노머가 성장할 수 있는 이온을 발생하는 적합한 광개시제의 개발이 없었기 때문이다. 그러나 지난 수 년 동안 많은 연구 결과, 특히 양이온 중합반응에 대한 새로운 광중합 개시제의 개발로 활기를 띠게 되었다.

Table 2. The classification photosensitive group in photopolymerization.

Photosensitive group	Structure	Photoinitiator
acrylic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	benzoin
methacrylic ester	$-\text{OCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	benzoin alkyl ether benzophenone
crotonic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	acetophenone
sorbic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	benzyl
maleic ester	$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$	diphenyl disulfide
fumaric ester	$-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$	dibenzyl disulfide dibenzoyl disulfide
itaconic ester	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{COO}- \\ \text{CH}_2\text{COO}- \end{matrix}$	tetramethyl thiuram
vinyl ester	$-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	di-sulfide
vinyl ether	$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	azobis(isobutyronitrile)
vinyl benzene	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	Bunte salts benzoyl peroxide
allyl ether	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	triphenyl phosphine
thioallyl ether	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-alkylanthraquinone
propargyl ether	$-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	acetyl peroxide
methacrylamide	$-\text{NHCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	anthracene fluorenone
acrylamide	$-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	

2-5. UV 경화에 영향을 주는 요소

UV 경화에 영향을 주는 요소는 UV 강도, UV 파장, 색, 온도, 불활성 기체 및 공기, 도포막의 두께, prepolymer의 수평균 분자량·관능기·함유량, 단위 중량당 아크릴 이중결합의 수 그리고 광개시제 농도 등을 들 수 있다.

UV의 상대강도와 경화속도와의 관계는 Fig. 2와 같이 UV의 강도가 강하면 경화속도 빨라지는 것을 볼 수 있다. 색에 따라서도 그 속도가 다르게 나타나는데 그 순서는 마젠타(M ; magenta), 노랑(Y ; yellow), 청색(C ; cyan), 검정(Bk ; black) 순이다 [46].

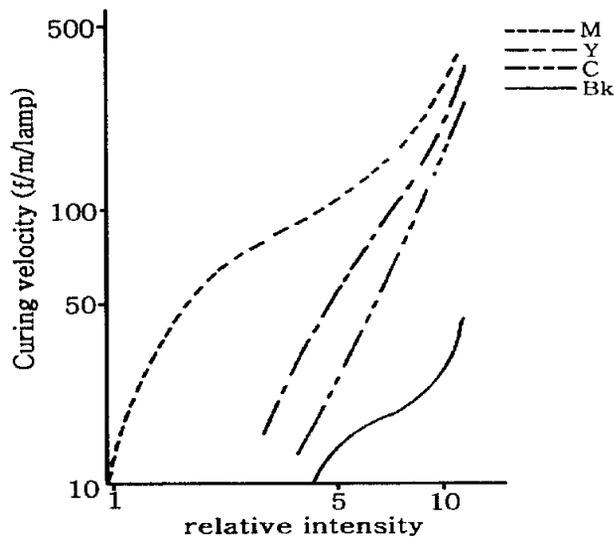


Fig. 2. The relation of relative intensity with UV curing velocity.

UV 파장이 경화 속도에 미치는 영향은 고강도로 좁은 파장범위의 광원이 아니므로 그 영향을 명확하게 규명하기는 어렵다 [47].

색이 경화 속도에 미치는 영향은 Fig. 3에 나타냈다. 이 그림은 같은 vehicle과 같은 농도의 광개시제를 사용하여, 불침투성 표면에 인쇄한 평판인쇄 잉크의 경화속도를 나타낸 것

으로, Fig. 2와 마찬가지로 검정(Bk)이 가장 늦고, 마젠타(M)가 가장 빠르다. 그리고 황색과 청색이 그 중간이다. 이것은 또한 vehicle과 광개시제의 배합 정도에 따라 경화속도의 조정이 가능하다 [48]는 것을 의미한다. 그림에서 검게 칠해진 부분은 점도가 낮은 잉크의 경화속도를 나타내는 것으로서 검게 칠해져 있지 않은 잉크에 비해서 경화속도가 낮음을 알 수 있다. 이는 점도가 높은 조성물은 가열에 의해서 점도가 낮아지기 때문에 라디칼이 운동하기 쉽게 되서 경화속도가 빨라지고, 점도가 낮은 조성물은 라디칼의 움직임이 다소의 가열에도 그다지 변화하지 않아 경화속도가 크게 빨라지지 않는 것을 나타낸다.

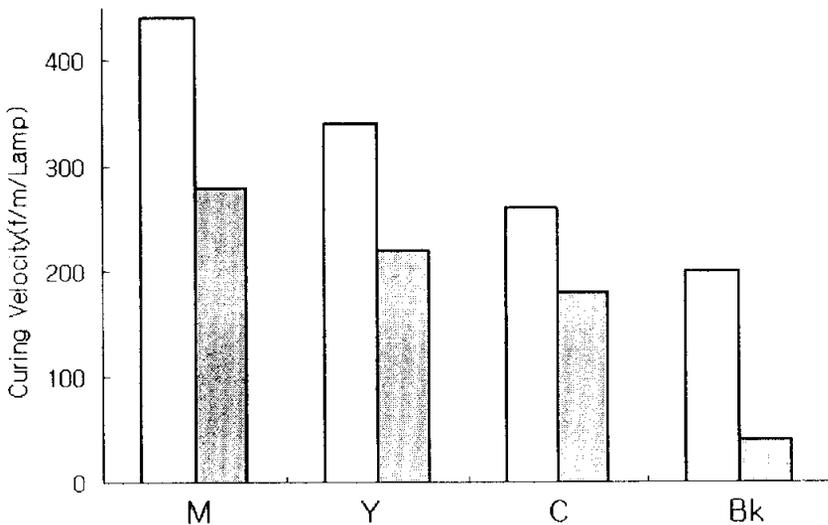


Fig. 3. The relation of curing velocity with color

온도와 경화속도의 관계에서는 일반적으로 온도가 높아지면 반응속도도 빨라진다. 따라서 열은 경화속도를 촉진하고 그것의 영향은 실용범위에서도 적지 않다.

공기 중의 산소는 라디칼 중합의 억제제이기 때문에 산소농도의 증가는 경화 속도를 늦춘다. 그러므로 공기의 영향을 줄이기 위하여 불활성기체로 질소를 사용하는데 일반적으로 불활성 기체 중에서 경화속도는 증가한다. 그 속도는 보통 처방의 경우 2~4 배 정도 빠르게 할 수 있다. 그러나 불활성 분위기를 만들려면 고가의 비용이 들기 때문에 실용화에는 한계가 있다.

조사 주변의 산소농도와 UV 경화 수지의 경화속도의 관계를 읍셋 인체의 예로 표시하

면 Fig. 4와 같이 산소농도의 증가와 함께 경화가 늦어짐을 알 수 있다.

그리고 Fig. 5는 도포막 위에 투명한 필름을 붙이고 공기를 차단한 경우와 공기 중의 조사시간과의 관계를 비교한 그래프로써 공기 중에서는 분자량이 커질수록 조사시간이 적게 되어도 좋지만 공기를 차단하면 분자량의 영향이 완전히 없게 된다.

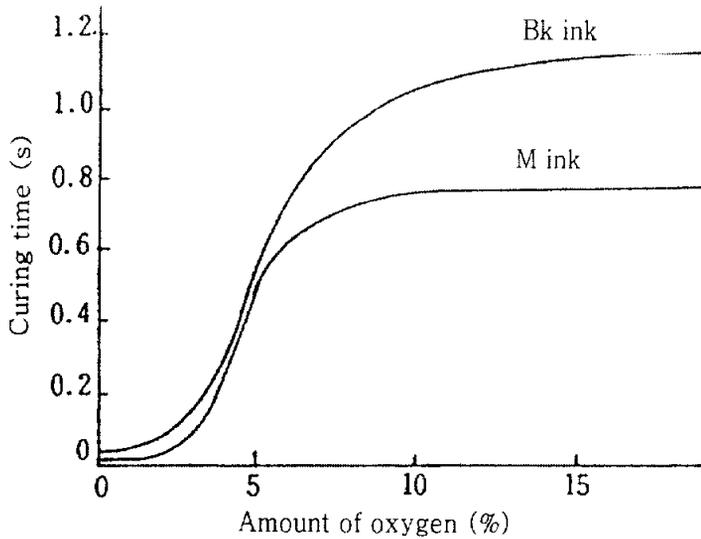


Fig. 4. The relation of curing time with percentage of O_2 .

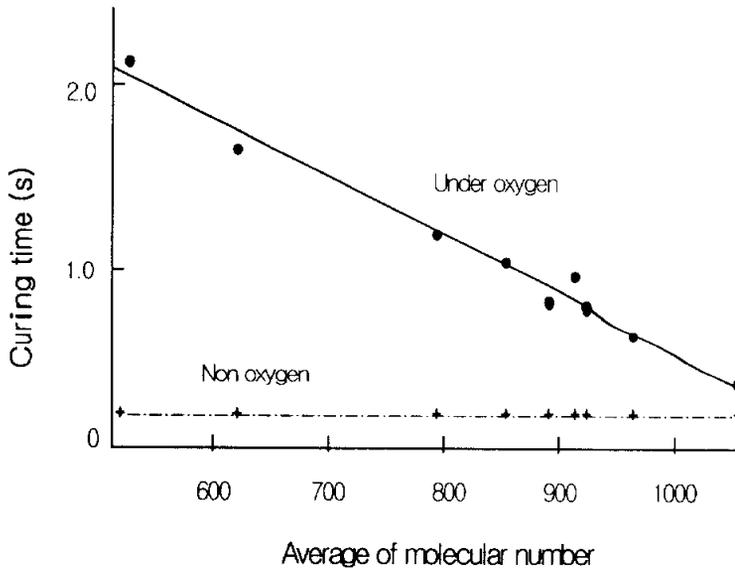


Fig. 5. The relation of curing time with oxygen or not.

도포막의 두께에 있어서는 두께가 증가함에 따라 경화속도는 급속하게 감소한다. Fig. 6은 경화속도의 대수가 도포막의 두께와 반비례 관계임을 나타내고 있다.

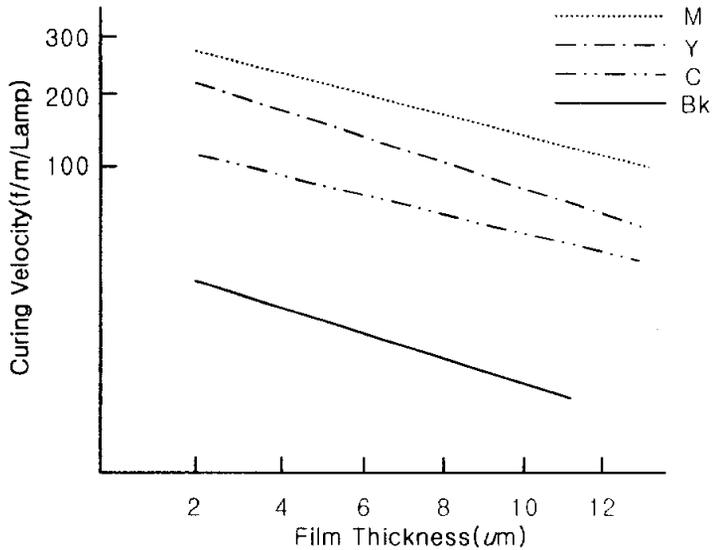


Fig. 6. The relation of curing velocity with film thickness.

광개시제 농도와 경화 속도와의 관계를 알아보기 위하여 10% 흑색안료를 넣은 것과 투명 도료를 비교하여 Fig. 7에 나타내었는데 일반적으로 광개시제 농도가 증가하면 경화시간은 짧아지는 것을 볼 수 있다.

그러나 투명막의 경우에는 안료를 넣었을 때와 다르게 광개시제의 혼합량과 비례해서 경화속도가 무작정 증가하지 않는다 [49].

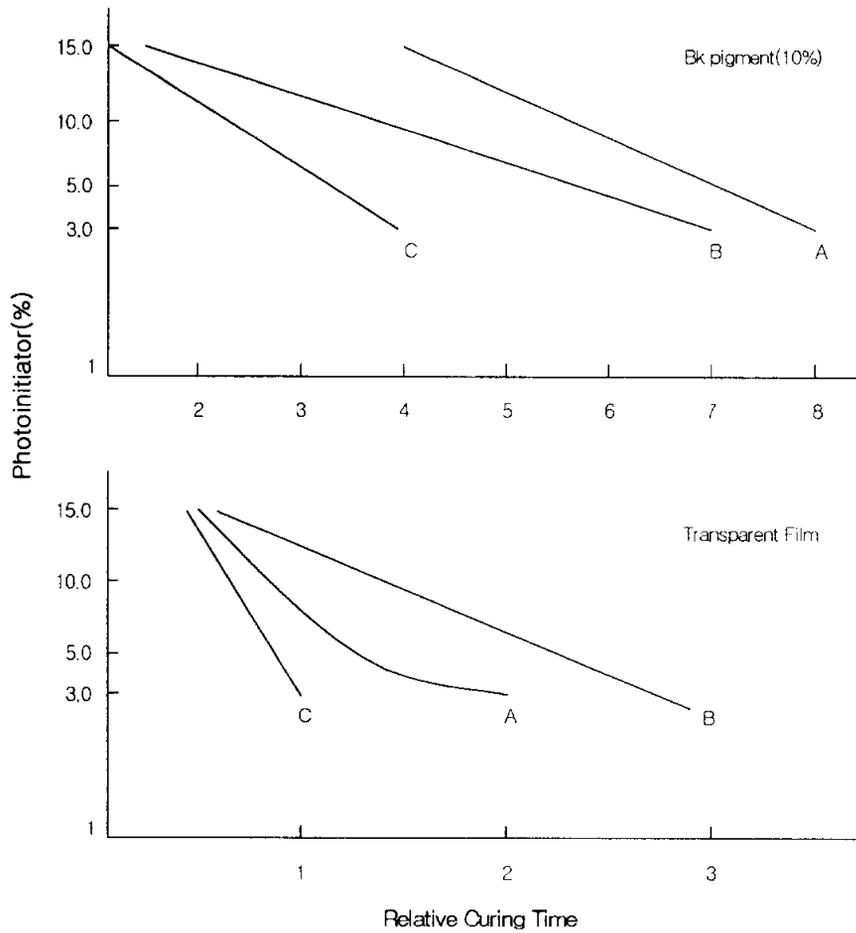


Fig. 7. The relation of photoinitiator percentage with relative curing time.

2-6. 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.

2-6-1. 화학적 증감법

화학적 증감법은 화학증폭(chemical amplification)에 의한 감도 증진 방법이다. 화학증폭이란 광자 1개의 작용으로 생성된 활성종이 연쇄적 화학반응을 일으켜 양자수율이 대폭적으로 증폭되는 현상을 말한다 [50].

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 유기 술폰산 에스테르가 사용된다. 이들은 원자외선 조사에 의해 광분해 되면서 유기 술폰산 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/메트릭스 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. 8에 CAP를 이용한 미세화상 형성의 기본 개념도를 그렸다 [51]. 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. 8에서와 같이 노광에 의하여 산 반응성 고분자 또는 화합물이 직접적으로 반응하지 않고 노광된 부분의 PAG에서 산이 발생되어 잠상(latent image)만이 생긴다. 발생된 산은 다음 단계인 노광 후 가열(PEB; post-exposure 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, PEB 과정에서 열에 의한 산 촉매반응이 일어나 노광부와 비 노광부분의 포토레지스트 영역에 큰 용해도 변화를 가져와 감도의 향상이 이루어진다. 따라서 PEB 과정은 CAP에 추가된 특별한 공정이 되었고, 적절한 PEB 공정 조건의 확립이 원자외선 미세가공 기술의 실용화에 중요한 공정요소로 대두되었다.

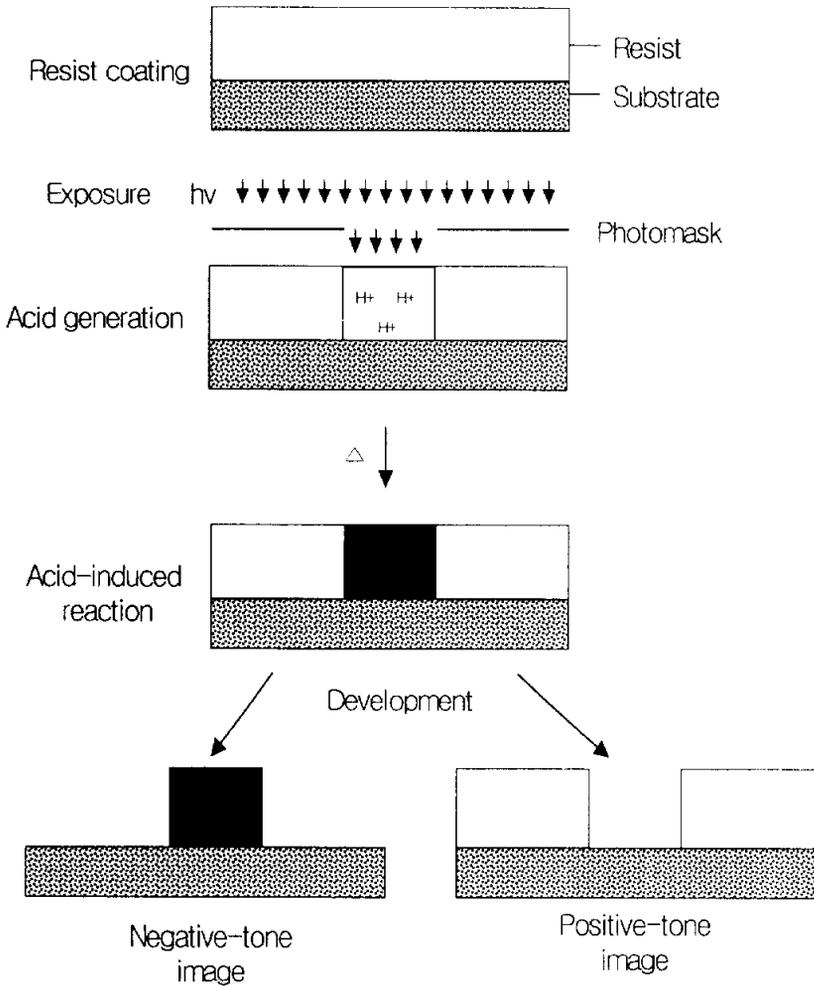


Fig. 8. Schematic representation of the photolithographic process.

2-6-2. 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 [52]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 산증식형 포토레지스트(acid proliferation type photoresist)가 출현하게 되었다. 산증식형 포토레지스트는 광감도(photosensitivity)와 패턴 형상(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 PEB하는 동안에 산증식제로부터 부가적인 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 PEB하는 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.

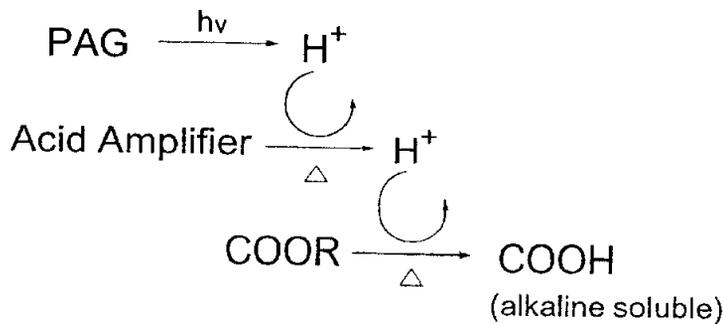
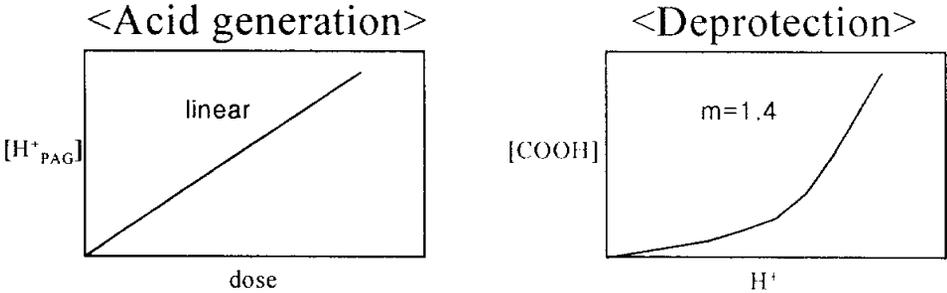


Fig. 9. Expected reaction scheme of acid amplified resist system.

Fig. 9에 산증식형 레지스트계에서 일어날 것으로 예상되는 반응을 나타내었다. PGA가 노광을 받아 먼저 산을 생성하며, 이 산이 PEB동안에 다시 산증식제를 분해시켜 또 산을

생성시킨다. 산증식제로부터 생성된 산이 또 다시 산증식제를 분해시키는 작용을 함으로써 산의 비선형적인 증식이 일어나게 된다(Fig. 10). 이렇게 AA로부터 생성된 산도 PAG로부터 생성된 산과 마찬가지로 고분자의 탈보호화(deprotection) 반응에 기여함으로써 산증식형 레지스트의 감도가 증진된다.

Chemical amplification



Acid amplification

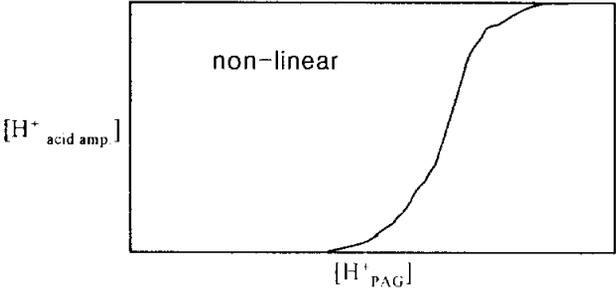


Fig. 10. Reaction comparison of chemical amplification with acid amplification.

이것을 본 연구의 반응 메카니즘에 적용하면 Fig. 11과 같다. 따라서 본 연구에서는 지금까지의 이론과 Fig. 11의 반응 메카니즘을 바탕으로 앞의 연구 개요에서 기술한 바와 같이 여러 가지 산증식제를 합성하고, 이를 vehicle과 UV 잉크에 일정량으로 혼합한 각각의 시료에 UV를 조사하면서 변화하는 전류를 측정하였고, 이의 비교·분석을 통하여 UV 잉크에 이온 중합형 산증식제의 적용 가능성을 알아보려고 하였다.

그리고 경화 정도를 평가하는 방법 중에 전통적인 NMR, IR, 질분율법과는 다르게 모노머와 폴리머의 전기저항이 다른 것에 착안하여 UV 조사에 따른 경화량을 진류치로 검출하

이 UV 잉크의 광 경화 정도를 실시간으로 측정하고자 하였다.

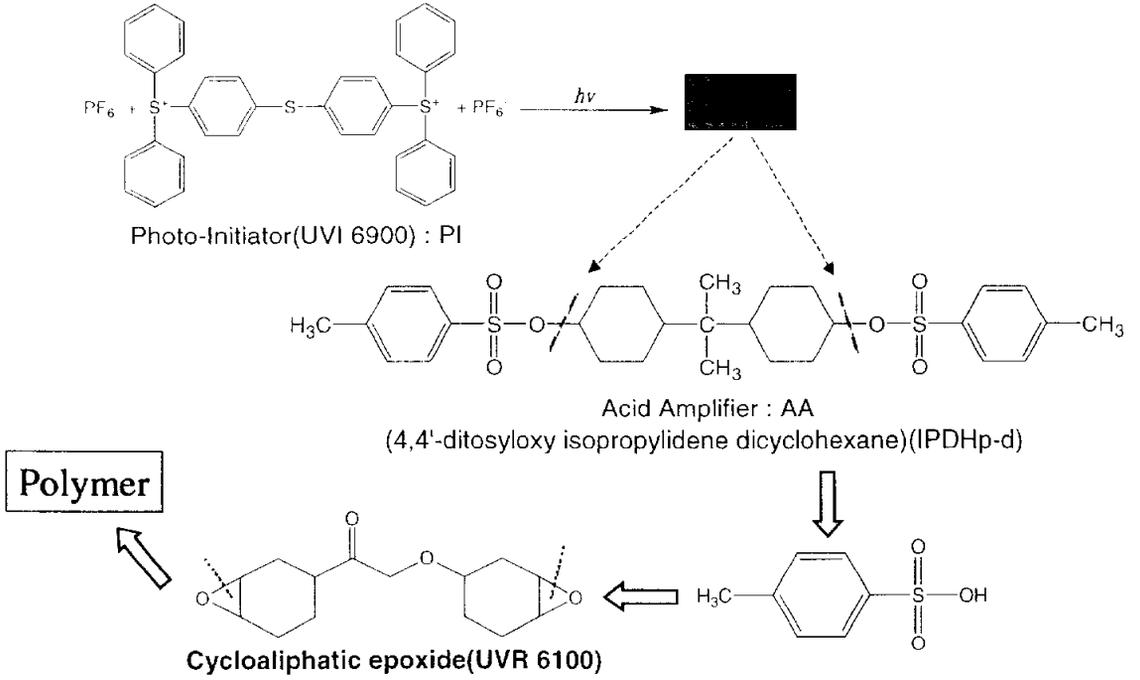


Fig. 11. Reaction mechanism in this paper.

제3장 실험

3-1. 산증식제의 합성

3-1-1. 합성 시약

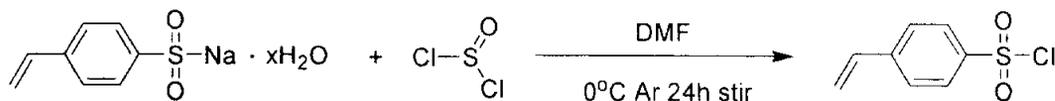
합성에 사용된 시약은 1,4-cyclohexanediol(CHD), 4,4'-bicyclohexyldiol(BCD), 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(IPDH)(이상, Aldrich Chem. Co., 95.0%)과 4-stylenesulfonicacid sodium salt hydrate, p-toluenesulfonyl chloride(pTSC, Aldrich Chem. Co., 98%), thionyl chloride(Fluka, 98.0%)를 정제 없이 사용하였으며, 용매로는 pyridine과 dimethylformamide(DMF, Junsei Chem. Co) 특급시약을 사용하였다.

3-1-2. 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 합성

250 mL 3구 둥근 플라스크에 4-stylenesulfonicacid sodium salt hydrate 0.2 mol(41.24 g)을 넣고, 용매로 DMF 150 mL을 넣어 교반시키면서 용해한 후, 아이스 배트(ice bath)를 이용하여 반응조의 온도를 0 °C 이하로 내린다. 여기에 thionyl chloride 1 mol(120 g)을 천천히 주입시키고 0 °C 이하의 상태에서 24 시간동안 교반하면서 반응시킨다. 이때 빛에 의한 비닐기의 부가반응을 막기 위해 빛을 차단하였다. 반응이 끝나면 물과 dichloromethane으로 4~5 번 추출한 뒤 5% 염산 수용액으로 수회 세척하고 소금물로 한 번 더 세척하여 남아 있는 DMF와 불순물을 제거한다. 그리고 남아있는 수분을 제거하기 위한 건조제로 $MgSO_4$ 를 넣어 여과(filter)하고, 여과 후 감압 증류로 용매를 제거하여 황색 액상의 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride를 얻었다 [Scheme 1, Yield : 50.1 %].

1H NMR($CDCl_3$, ppm): 5.4931 5.5240(d, 1H, $J=0.0309$), 5.9185 5.9621(d, 1H, $J=0.0456$), 6.7114-6.7826(dd, 2H, $J=0.0275$), 7.5634-7.5843(d, 2H, $J=0.0209$),

7.9364-7.9579(d, 2H, J=0.0215)



Scheme 1. Synthesis of 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride.

3-1-3. 4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (CHDv-m) 합성

250 mL 3구 둥근 플라스크에 CHD 0.04 mol(4.65 g)을 넣고, 용매로 피리딘 150 mL를 넣어 교반시키면서 용해한 후, ice bath를 이용하여 반응조의 온도를 0 °C 이하로 내린다. 반응의 안정화를 위해 아르곤(Ar) 가스 분위기를 만들어 주고 여기에 위의 3-1-2에서 합성한 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 0.04 mol(8.2 g)을 넣고, 0 °C 이하에서 24 시간동안 교반하면서 반응시킨다. 이때 빛에 의한 부가 반응을 줄이기 위해 빛을 차단한다. 반응이 끝나면 물과 chloroform(CHCl₃)으로 4~5번 추출한 뒤 5% 염산 수용액으로 수회 세척하고 소금물로 한 번 세척하여 남아있는 pyridine을 제거하는데, 이때 pH를 측정하여 pyridine의 잔존 여부를 확인한다. pyridine을 완전 제거한 후 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고, 감압 증류하여 용매를 날린다. 그 후 에탄올과 물을 이용 재결정하여 흰색 분말의 산중식제 4-hydroxycyclohexyl 4-vinylbenzene sulfonate(CHDv-m)를 얻었다 [Scheme 2. m.p: 120 °C, Yield: 48%].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.6214-1.6954(m, 4H), 1.8124 1.8632(m, 4H), 3.0197(m, 1H), 4.0100(s, 1H), 4.7163(m, 1H), 5.4323-5.4593(d, 2H, J=0.0270), 5.8434 5.9074(d, 2H, J=0.0440), 6.6932-6.7372(dd, 1H, J=0.0274), 7.5113 7.4324(d, 2H, J=0.0211), 7.8028 7.8234(d, 2H, J=0.0206)

3-1-4. 4-(4-hydroxycyclohexyl)cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (BCDv-m) 합성

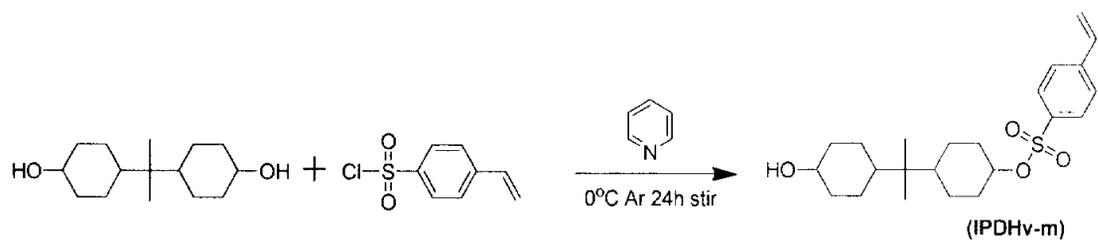
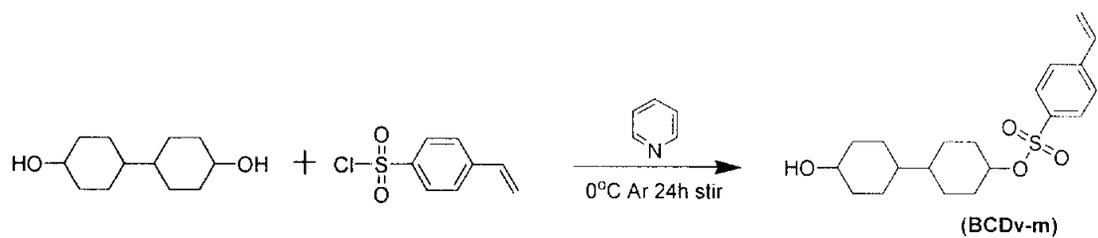
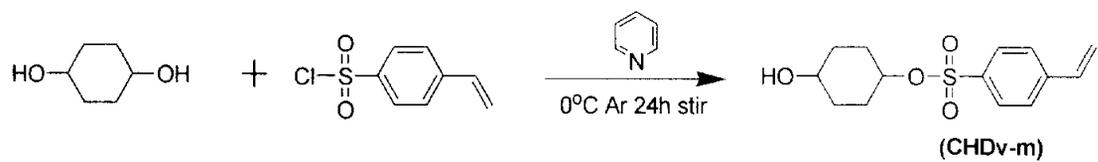
위의 3-1-3과 동일한 방법으로 4,4'-bicyclohexyldiol(BCD) 0.04 mol(8.1 g)과 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 0.04 mol(8.2 g)을 합성하여 흰색 분말의 산증식제 4-(4-hydroxycyclohexyl)cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate(BCDv-m)를 얻었다 [Scheme 2, m.p: 136 °C, Yield: 56 %].

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) : 0.9060-0.9674(m, 6H), 1.3588-1.4382(m, 4H), 1.6534-1.6807(m, 4H), 1.9214-1.9465(m, 4H), 3.1240-3.2145(m, 1H), 4.0128(s, 1H), 4.3271-4.3359(m, 1H), 5.4326-5.4600(d, 1H, $J=0.0274$), 5.8691-5.9130(d, 1H, $J=0.0436$), 6.6974-6.7414(dd, 1H, $J=0.0274$), 7.5097-7.5312(d, 2H, $J=0.0225$), 7.8177-7.8384(d, 2H, $J=0.0207$)

3-1-5. 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (IPDHv-m) 합성

위의 3-1-3과 동일한 방법으로 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(IPDH) 0.04 mol(9.62 g)과 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 0.04 mol(8.2 g)을 합성하여 흰색 분말의 산증식제 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-vinylbenzenesulfonate (IPDHv-m)를 얻었다 [Scheme 2, m.p: 138 °C, Yield: 52 %].

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) : 0.6568-0.69521(m, 6H), 0.9851-1.0604(m, 4H), 1.1452-1.1720(m, 2H), 1.3274-1.4374(m, 4H), 1.6327-1.6512(m, 4H), 1.9543-1.9987(m, 4H), 3.1332-3.2100(m, 1H), 4.001(s, 1H), 4.3211-4.3641(m, 1H), 5.4320-5.4594(d, 2H, $J=0.0274$), 5.8689-5.9129(d, 2H, $J=0.0440$), 6.7050-6.7490(dd, 1H, $J=0.0274$), 7.5155-7.5362(d, 2H, $J=0.0207$), 7.8276-7.8483(d, 2H, $J=0.0207$)



Scheme 2. Synthesis of mono-type acid amplifiers.

3-1-6. 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (CHDp-m) 합성

250 mL 3구 둥근 플라스크에 1,4-cyclohexanediol(CHD) 0.04 mol(4.65 g)을 넣고, 용매로 pyridine 150 mL을 넣어 교반시키면서 용해한 후, ice bath를 이용하여 반응조의 온도를 0 °C 이하로 냉각시키고 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.04 mol(7.62 g)을 넣어 0 °C 이하에서 24 시간동안 교반하면서 반응시킨다. 이때 빛에 의한 부가 반응을 줄이기 위해 빛을 차단하였다. 반응이 끝나면 물과 chloroform(CHCl₃)으로 4~5 번 추출한 뒤 5% 염산 수용액으로 수회 세척하고 소금물로 한 번 더 세척하여 남아 있는 pyridine을 완전 제거하는 데, 이때 pH를 측정하여 pyridine의 잔존 여부를 확인하였다. pyridine의 완전 제거 후 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고, 감압 증류하여 용매를 날린다. 그 후 에탄올과 물로 재결정하여 흰색 분말의 산중식제 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate(CHDp-m)를 얻었다 [Scheme 3, m.p : 134 °C, Yield : 50.1 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.50-1.53(m, 4H), 1.77-1.92(m, 4H), 2.32(s, 6H), 3.55-3.56(m, 1H), 4.37-4.47(m, 1H), 7.22(d, 4H, J=0.0207), 7.65(d, 4H, J=0.0206)

3-1-7. 4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate (BCDp-m) 합성

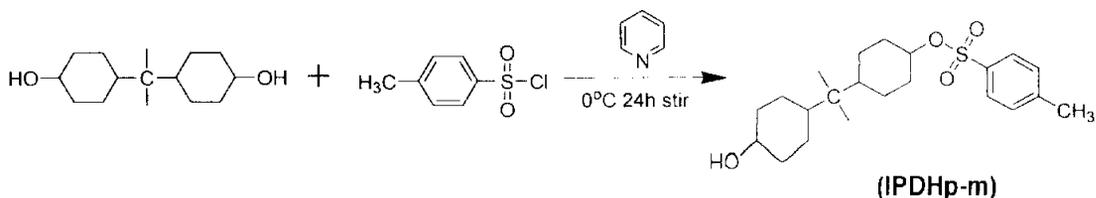
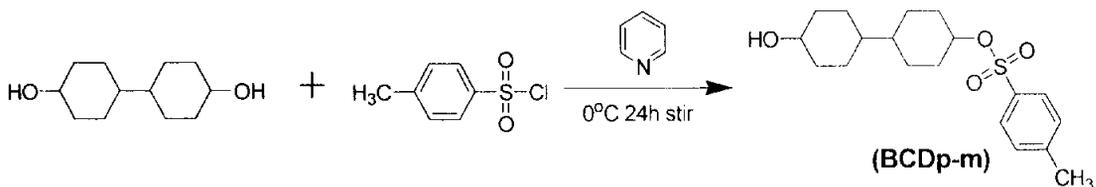
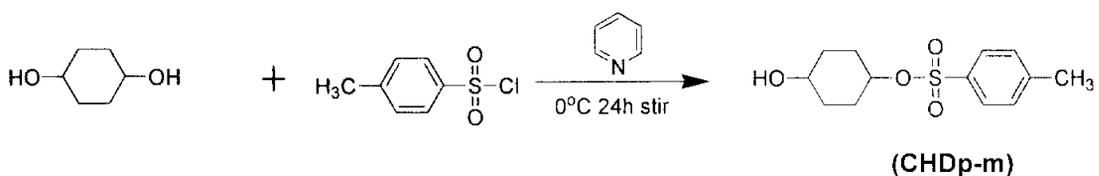
위와 같은 방법으로 4,4'-bicyclohexyldiol(BCD) 0.04 mol(8.1 g)과 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.04 mol(7.62 g)을 합성하여 흰색 분말의 산중식제 4-(4-hydroxycyclohexyl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate(BCDp-m)를 얻었다 [Scheme 3, m.p : 149 °C, Yield : 57.5 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.95-1.18(m, 10H), 1.70-1.72(m, 8H), 2.42(s, 3H), 3.46-3.50(m, 1H), 4.30-4.34(m, 1H), 7.29(d, 2H, J=0.0207), 7.75(d, 2H, J=0.0207)

3-1-8. 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (IPDHp-m) 합성

위와 동일한 방법으로 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(IPDH) 0.04 mol(9.62 g)과 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.04 mol(7.62 g)을 합성하여 흰색 분말의 산중식제 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl)propan-2-yl)-cyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate(IPDHp-m)를 얻었다 [Scheme 3, m.p : 175 °C. Yield : 43.8 %].

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 1.013-1.04(m, 8H), 1.18-1.21(m, 5H), 1.22-1.43(m, 7H), 1.68(d, 2H, $J=0.0257$), 1.98(d, 2H, $J=0.0257$), 2.43(s, 3H), 3.49-3.51(m, 1H), 4.02(s, 1H), 4.07-4.39(m, 1H), 7.30(d, 2H, $J=0.0207$), 7.76(d, 2H, $J=0.0206$)



Scheme 3. Synthesis of mono-type acid amplifiers.

3-1-9. 4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl)-cyclohexane (CHDv-d) 합성

250 mL 3구 둥근 플라스크에 1,4-cyclohexanediol(CHD) 0.04 mol(4.65 g)을 넣고, 용매로 pyridine 150 mL을 넣어 교반시키면서 용해한 후, ice bath를 이용하여 반응조의 온도를 0 °C 이하로 냉각시키고 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 3-1-2에서 합성한 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 0.08 mol(16.4 g)을 넣어 0 °C ~5 °C에서 24 시간동안 교반하면서 반응시킨다. 이때 빛에 의한 부가 반응을 줄이기 위해 빛을 차단하였다. 반응이 끝나면 물과 chloroform(CHCl₃)으로 4~5번 추출한 뒤 5% 염산수용액으로 수회 세척하고 소금물로 한 번 더 세척하여 남아 있는 pyridine을 완전 제거하는데, 이때 pH를 측정하여 pyridine의 잔존 여부를 확인하였다. pyridine의 완전 제거 후 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고, 감압 증류하여 용매를 날린다. 그런 다음 에탄올과 물을 이용 재결정하여 흰색 분말의 산증식제 4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl)-cyclohexane (CHDv-d)를 얻었다 [Scheme 4, m.p : 126 °C, Yield : 45.0 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.6186-1.6474(m, 4H), 1.8422-1.8656(m, 4H), 4.6163(m, 2H), 5.4452-5.4726(d, 2H, J=0.0274), 5.8741-5.9176(d, 2H, J=0.0435), 6.7048-6.7488(dd, 2H, J=0.0440), 7.5198-7.409(d, 4H, J=0.0211), 7.8107-7.8318(d, 4H, J=0.0211)

3-1-10. 4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl) 1,1'-bicyclohexane (BCDv-d) 합성

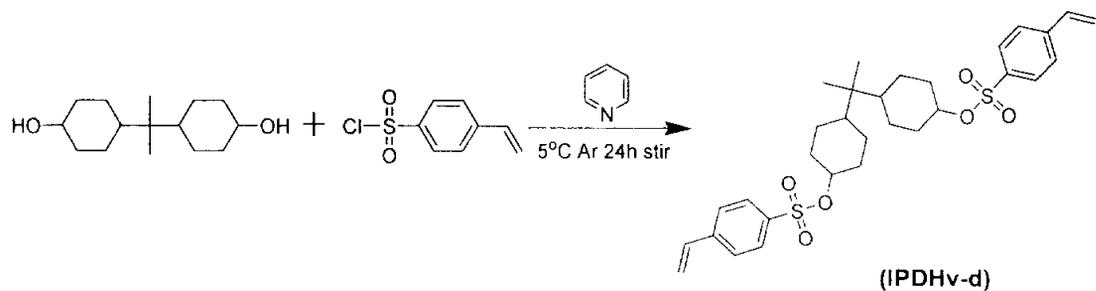
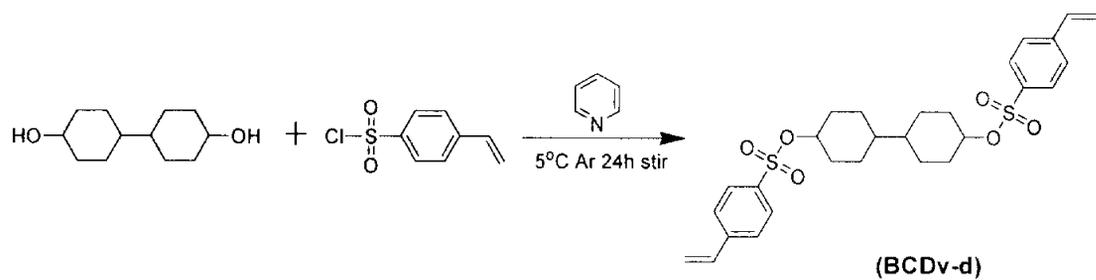
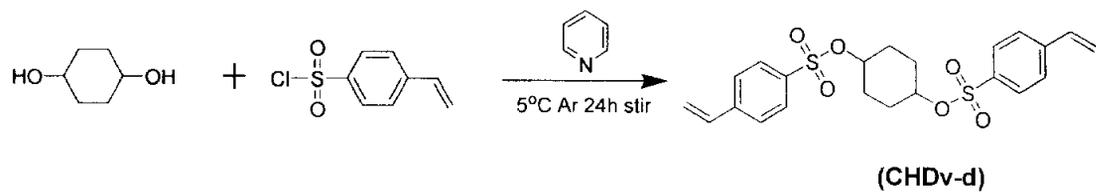
위와 같은 방법으로 4, 4'-bicyclohexyldiol(BCD) 0.04 mol(8.1 g)과 중간체 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride 0.08 mol(16.4 g)를 합성하여 흰색 분말의 산증식제 4,4'-di(vinylbenzenesulfonatyl)-1,1'-bicyclohexane(BCDv-d)를 얻었다 [Scheme 4, m.p : 205 °C, Yield : 43.0 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.9076-0.9574(m, 6H), 1.3597-1.4482(m, 4H), 1.6534-1.6808(m, 4H), 1.9215-1.9454(m, 4H), 4.3280-4.3409(m, 2H), 5.4329-5.4603(d, 2H, J=0.0274), 5.8695-5.9134(d, 2H, J=0.0436), 6.7046-6.7486(dd, 2H, J=0.0269), 7.5146-7.5357(d, 4H, J=0.0211), 7.8234-7.8442(d, 4H, J=0.0211)

3-1-11. 4,4'-di(vinylbenzene sulfonatyl)-isopropylidene dicyclohexane (IPDHv-d) 합성

위와 같은 방법으로 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(IPDH) 0.04 mol(9.62 g)과 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride(중간체) 0.08 mol(16.4 g)을 합성하여 흰색 분말의 산증 식제 4,4'-di(vinylbenzene sulfonatyl)-isopropylidene-dicyclohexane(IPDHv-d)를 얻었다 [Scheme 4, m.p: 141 °C, Yield: 49.5 %].

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 0.6225-0.6836(m, 6H), 0.9494-1.0096(m, 4H), 1.0940-1.1533 (m, 2H), 1.3365-1.4285(m, 4H), 1.6153-1.6472(m, 4H), 1.9463-1.9683(m, 4H), 4.3181-4.3414(m, 2H), 5.4339-5.4613(d, 2H, $J=0.0274$), 5.8713-5.9153(d, 2H, $J=0.0440$), 6.7060-6.7770(dd, 2H, $J=0.0440$, 0.0274), 7.5170-7.5381(d, 4H, $J=0.0211$), 7.8286-7.8493(d, 4H, $J=0.0207$)



Scheme 4. Synthesis of di-type acid amplifiers.

3-1-12. 1,4-ditosyloxy cyclohexane (CHDp-d) 합성

250 mL 3구 둥근 플라스크에 1,4-cyclohexanediol(CHD) 0.04 mol(4.65 g)을 넣고, 용매로 pyridine 150 mL을 넣어 교반시키면서 용해한 후, ice bath를 이용하여 0 °C 이하로 냉각시키고, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.08 mol(15.24 g)을 넣어 실온에서 24 시간동안 교반하면서 반응시킨다. 이때 빛에 의한 부가 반응을 줄이기 위해 빛을 차단하였다. 반응이 끝나면 물과 chloroform(CHCl₃)으로 4~5번 추출한 뒤 5% 염산수용액으로 수회 세척하고 소금물로 한 번 더 세척하여 남아 있는 pyridine을 제거하는데, 이때 pH를 측정하여 pyridine의 잔존 여부를 확인하였다. pyridine의 완전 제거 후 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고, 감압 증류하여 용매를 날린다. 그런 다음 에탄올과 물로 재결정하여 흰색 분말의 산중식제 1,4-ditosyloxy cyclohexane(CHDp-d)를 얻었다 [Scheme 5, m.p: 158 °C, Yield: 40.0 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.5962-1.6347(m, 4H), 1.8304-1.8570(m, 4H), 2.4405(s, 6H), 4.5908(m, 2H), 7.3132-7.3346(d, 4H, J=0.0214), 7.7479-7.7689(d, 4H, J=0.0210)

3-1-13. 4,4'-ditosyloxy-1,1'-bicyclohexane (BCDp-d) 합성

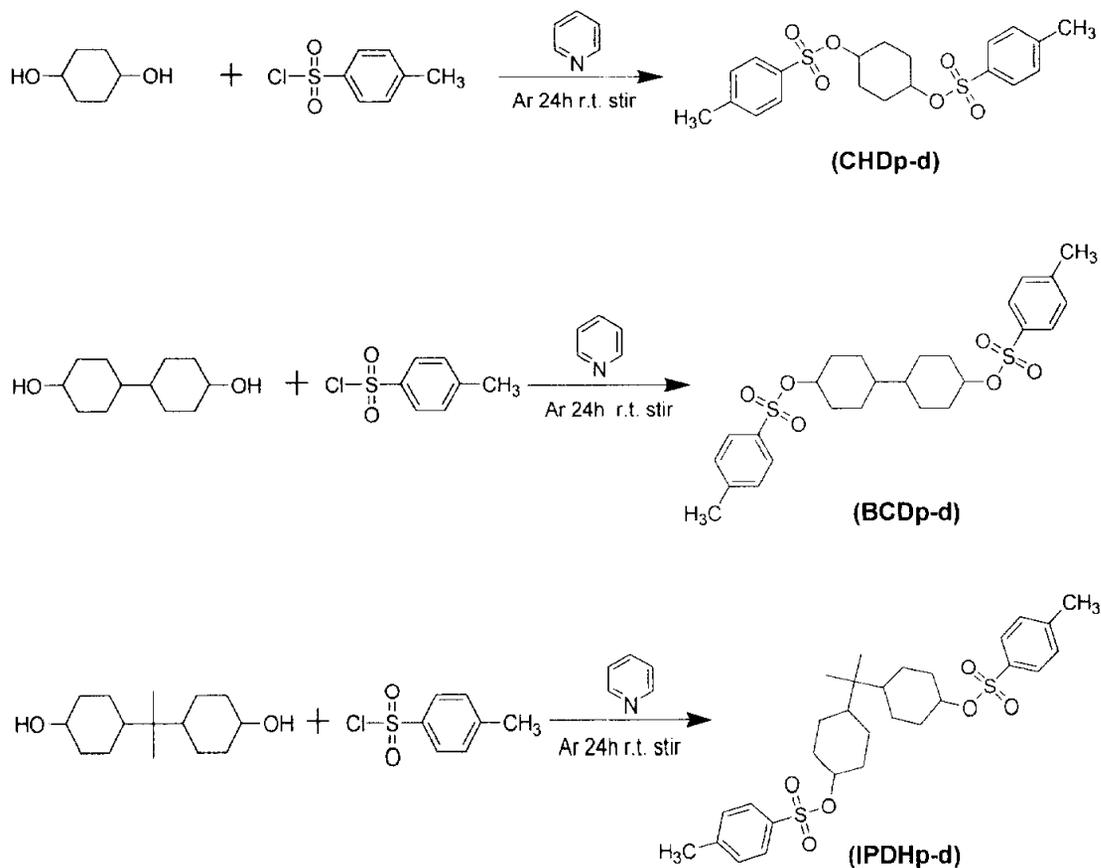
위와 같은 방법으로 4,4'-bicyclohexyldiol(BCD) 0.04 mol(8.1 g)과 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.08 mol(15.24 g)을 합성하여 흰색 분말의 산중식제 4,4'-ditosyloxy-1,1'-bicyclohexane(BCDp-d)을 얻었다 [Scheme 5, m.p: 143 °C, Yield: 44.3 %].

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.9367-0.9551(m, 6H), 1.3481-1.4072(m, 4H), 1.6394-1.6775(m, 4H), 1.9110-1.9352(m, 4H), 2.4246(s, 6H), 4.2987-4.3213(m, 2H), 7.2977-7.3183(d, 4H, J=0.0207), 7.7514-7.7721(d, 4H, J=0.0207)

3-1-14. 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane (IPDHP-d) 합성

위와 같은 방법으로 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(IPDH) 0.04 mol(9.62 g)과 p-toluenesulfonyl chloride(pTSC) 0.08 mol(15.24 g)을 합성하여 흰색 분말의 산중식제 4,4'-ditosyloxy isopropylidene dicyclohexane(IPDHP-d)를 얻었다 [Scheme 5, m.p: 144 °C. Yield: 41.0 %].

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 0.6300-0.6915(m, 6H), 0.9523-1.0118(m, 4H), 1.1277-1.2659(m, 2H), 1.3616-1.3893(m, 4H), 1.6172-1.6490(m, 4H), 1.9443-1.9665 (m, 4H), 2.4330(s, 6H), 4.3070-4.3296(m, 2H), 7.3052-7.3251(d, 4H, $J=0.0199$), 7.7633-7.7844(d, 4H, $J=0.0207$)



Scheme 5. Synthesis of di-type acid amplifiers.

3-2. 산증식제의 평가

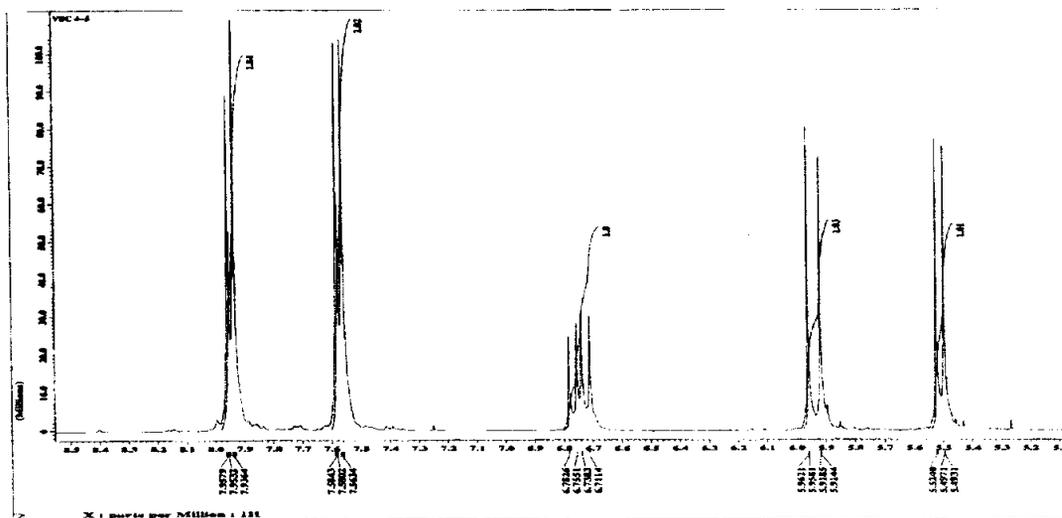
합성한 산증식제의 평가를 위한 ^1H NMR spectrum은 JEOL JNM-ECP 400 MHz (spectrophotometer)를 사용하여 측정하였고, 녹는점(M.P; melting point)은 SHIMADZU DSC-60으로 측정하였다.

3-2-1. ^1H NMR 분석

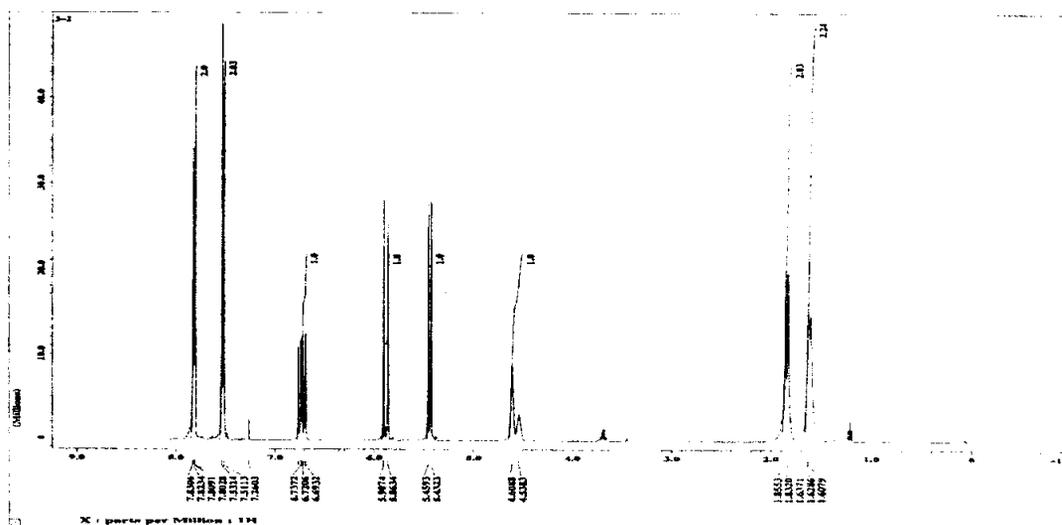
합성한 산증식제의 구조를 ^1H NMR로 확인하였으며, 대표적으로 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride(VSC)와 4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzene sulfonate (CHDv-m)의 spectrum을 Fig. 12에 나타내었다.

3-2-2. 녹는점 측정

합성한 산증식제의 열적 안정성을 알아보기 위해 녹는점을 측정하였으며, 대표적으로 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzene sulfonate(CHDp-m)와 1,4-ditosyloxy cyclohexane (CHDp-d)의 graph를 Fig. 13에 나타내었다.

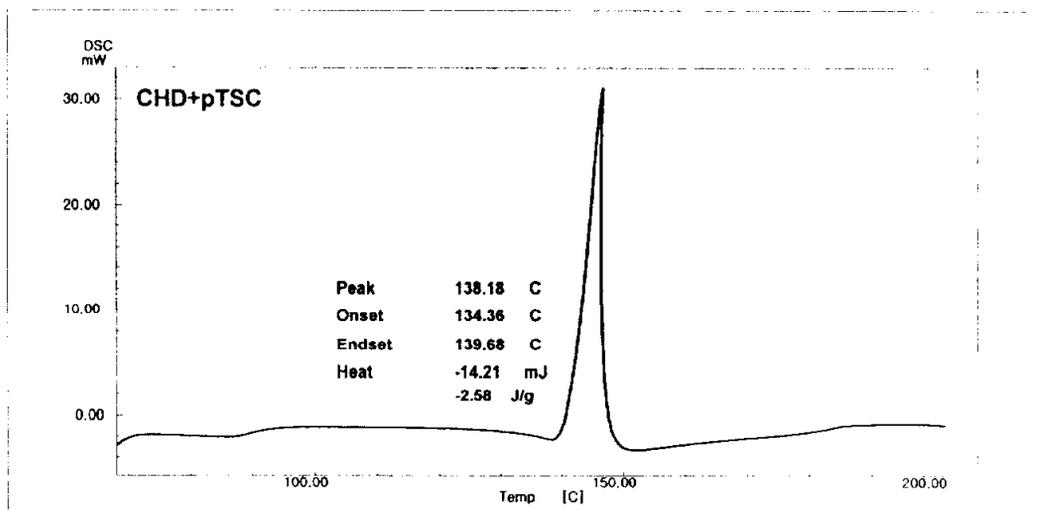


(a) VSC

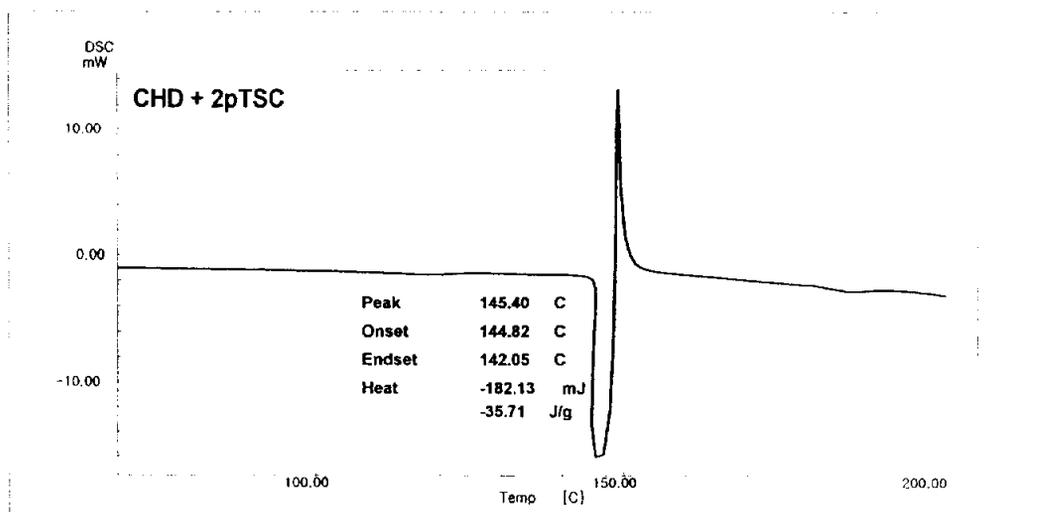


(b) CHDv-m

Fig. 12. ¹H NMR spectrum of 4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride (VSC) and 4-hydroxycyclohexyl-4-vinylbenzene sulfonate (CHDv-m).



(a) (CHDp-m)



(b) (CHDp-d)

Fig. 13. DSC graph of 4-hydroxycyclohexyl-4-methylbenzenesulfonate (CHDp-m) and 1,4-ditosyloxyl cyclohexane (CHDp-d).

3-3. 시료 조성 및 측정 장치

3-3-1. 시료의 조성

UV 광에 의한 monomer, 광개시제, 산중식제, 그리고 여러 가지 안료 등에 대해 각각 또는 일정비율로 혼합한 시료의 전기적 특성을 검토하기 위해서 광중합형 monomer로는 이온 경화형 monomer 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate (UVR-6100) (Aldrich Chem. Co., 98.0%), 광개시제는 Bis[(4-diphenylsulphonio)-phenyl] sulphide bis-hexafluorophosphate(UVI 6900, Union Carbide)을 사용하였다. 이들 시료의 구조식은 Fig. 14에 나타냈으며, UV 광에 의한 이온 경화 메커니즘은 Fig. 15에 나타내었다.

또한 안료는 옥성화학(주) 제품을 사용하였으며 그 제품명은 Table 3에 나타내었다. 그리고 측정용 시료는 Table 4~9와 같이 조성하였다.

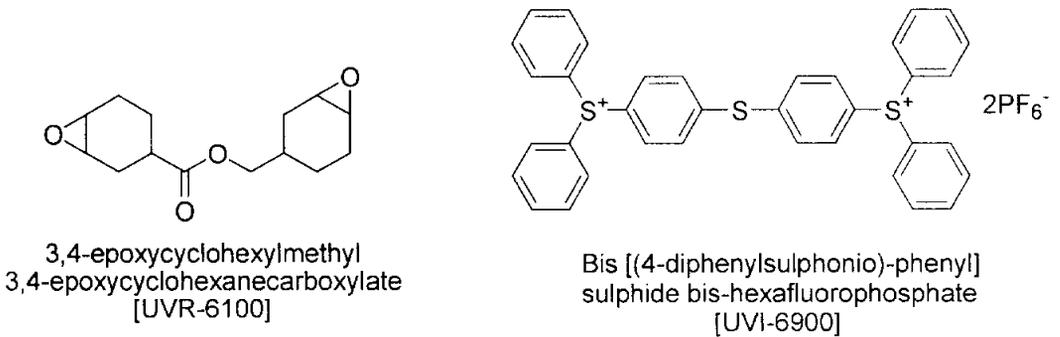
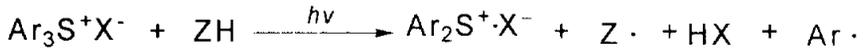


Fig. 14. Structures of compounds used in this paper.



ZH = hydrogen donating agent

M = monomer

Fig. 15. The mechanism for initiation of cationic polymerization.

Table 3. 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

Fig. 16에는 UV/vis spectroscopy(SHIMADZU, UV-2101PC)를 이용하여 이들 시료에 대한 흡수특성을 나타내었다. 산증식제 및 monomer는 300 nm 이상의 파장 영역에서는 흡수가 일어나지 않았으며 양이온형 광개시제는 약 350 nm부터 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용되는 UV 광원의 광 조사(xenon lamp)에서는 monomer와 산증식제가 각각 또는 이들만의 혼합 상태에서는 광 흡수가 일어나지 않아 광 경화 반응에 직접적으로 참여하지 않음을 알 수 있다.

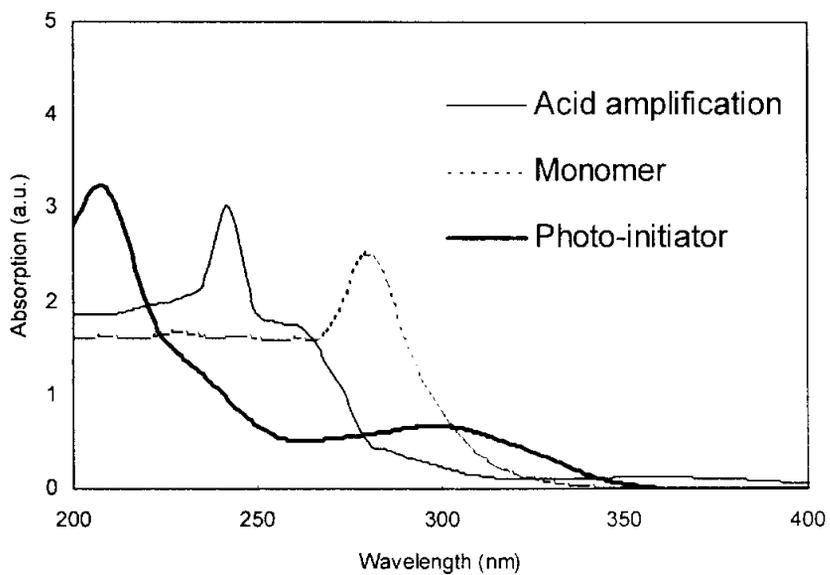


Fig. 16. Absorption spectrum of compounds applied in this paper.

Table 4. The ratio of monomer, PI, AA (CHDv-m, CHDv-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			CHDv-m	CHDv-d			
SM-1	1 g	×	×	×	×	×	×
SM-2	×	0.03 g	×	×	×	×	×
SM-3	1 g	×	0.03 g	×	×	×	×
SM-4	1 g	0.03 g	×	×	×	×	×
SM-5	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	×
SM-6	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	×
SM-7	1 g	0.03 g	×	×	0.03 g	×	×
SM-8	1 g	0.03 g	×	×	×	0.03 g	×
SM-9	1 g	0.03 g	×	×	×	×	0.03 g
SM-10	1 g	0.03 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×
SM-11	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	0.03 g	×
SM-12	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	0.03 g
SM-13	1 g	0.03 g	×	0.03 g	0.03 g	×	×
SM-14	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	0.03 g	×
SM-15	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	0.03 g

Table 5. The ratio of monomer, PI, AA (BCDv-m, BCDv-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			BCDv-m	BCDv-d			
SM-16	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	×
SM-17	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	×
SM-18	1 g	0.03 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×
SM-19	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	0.03 g	×
SM-20	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	0.03 g
SM-21	1 g	0.03 g	×	0.03 g	0.03 g	×	×
SM-22	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	0.03 g	×
SM-23	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	0.03 g

Table 6. The ratio of monomer, PI, AA (IPDHv-m, IPDHv-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			IPDHv-m	IPDHv-d			
SM-24	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	×
SM-25	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	×
SM-26	1 g	0.03 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×
SM-27	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	0.03 g	×
SM-28	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	0.03 g
SM-29	1 g	0.03 g	×	0.03 g	0.03 g	×	×
SM-30	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	0.03 g	×
SM-31	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	0.03 g

Table 7. The ratio of monomer, PI, AA (CHDp-m, CHDp-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			CHDp-m	CHDp-d			
SM-32	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	x	x
SM-33	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x	x
SM-34	1 g	0.03 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x
SM-35	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	0.03 g	x
SM-36	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	x	0.03 g
SM-37	1 g	0.03 g	x	0.03 g	0.03 g	x	x
SM-38	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	0.03 g	x
SM-39	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x	0.03 g

Table 8. The ratio of monomer, PI, AA (BCDp-m, BCDp-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			BCDp-m	BCDp-d			
SM-40	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	x	x
SM-41	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x	x
SM-42	1 g	0.03 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x
SM-43	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	0.03 g	x
SM-44	1 g	0.03 g	0.03 g	x	x	x	0.03 g
SM-45	1 g	0.03 g	x	0.03 g	0.03 g	x	x
SM-46	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	0.03 g	x
SM-47	1 g	0.03 g	x	0.03 g	x	x	0.03 g

Table 9. The ratio of monomer, PI, AA (IPDHP-m, IPDHP-d) and pigment.

Sample	Monomer	PI	Acid amplifier		Cyan	Magenta	Yellow
			IPDHP-m	IPDHP-d			
SM-48	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	×
SM-49	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	×
SM-50	1 g	0.03 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×
SM-51	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	0.03 g	×
SM-52	1 g	0.03 g	0.03 g	×	×	×	0.03 g
SM-53	1 g	0.03 g	×	0.03 g	0.03 g	×	×
SM-54	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	0.03 g	×
SM-55	1 g	0.03 g	×	0.03 g	×	×	0.03 g

이들 시료의 전류값을 측정하기 위하여 Fig. 17과 같이 진공증착기를 이용하여 슬라이드 글라스 위에 전극간의 거리 2mm로 Al 표면 전극을 제작하였다. 그리고 각 전극에 인듐(In)을 이용하여 백금와이어를 고정시켜 전류를 측정할 수 있게 하였으며, 또한 전극간의 sample 도핑 두께를 약 30 μm 정도로 일정한 시편을 제작하였다.

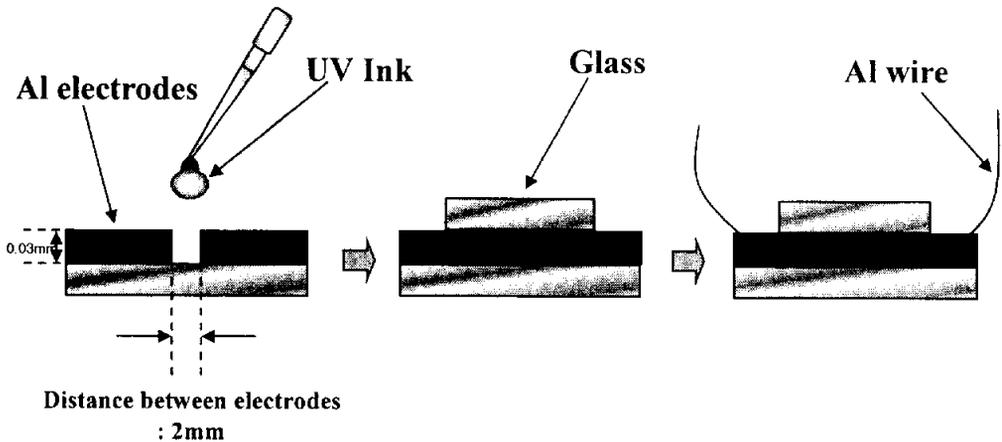


Fig. 17. Sample cell.

3-3-2. 측정 장치

각 시료의 전류를 측정하기 위해 Fig. 18의 (a)와 같이 UV 램프(광원; xenon lamp, 출력: 500 W, 파장 영역: 300 nm 이상, 형식; UXL-500D-O, Ushio Denki, Tokyo, Japan)와 Electrometer(M.617, Keithley Co.), GPIB interfaces card(NI Co.), 그리고 PC(IBM Co.) 등을 이용하여 측정 장치를 구성하였으며, 랩뷰(Labview 6.1 Program, NI Co.)로 직접 측정 프로그램을 설계하여 회로를 제어하였다. 램프의 광원과 측정시료 사이에 L자형 어댑터를 제작(제일광학시스템사) 의뢰하여 연결하였다. 또, 샘플 사이에 열 차단필터를 넣어 열에 의한 경화를 최소화시켰으며, 시편과의 거리는 20 cm로 고정하여 측정하였다. 광량 측정 장비로는 IL390C Light Bug(International Light Co.)를 사용하였다. Fig. 18의 (b)는 이 측정 장치의 측정 회로도를 나타낸 것이다.

측정 프로그램인 랩뷰의 주된 화면을 Fig. 19에 나타내었다. 이 프로그램은 측정 샘플로부터 전류측정기(electrometer)로 들어오는 전류값을 GPIB interfaces card를 이용하여 PC로 읽어 들이는데, 데이터의 입출력 제어가 가능하도록 제작한 것으로 시간의 흐름에 따른 전류값을 그래프 값으로 바꿔 실시간으로 화면에 보이도록 하였으며, 또한 데이터 파일을 실시간으로 저장하여 작업의 능률을 높이도록 하였고, 프로그램의 작동도 간단한 버튼으로 가능하게 설계하였다.

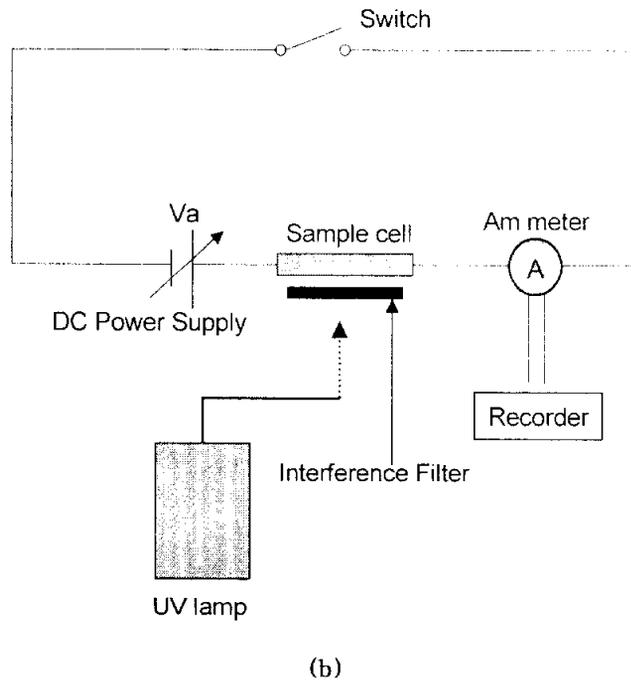
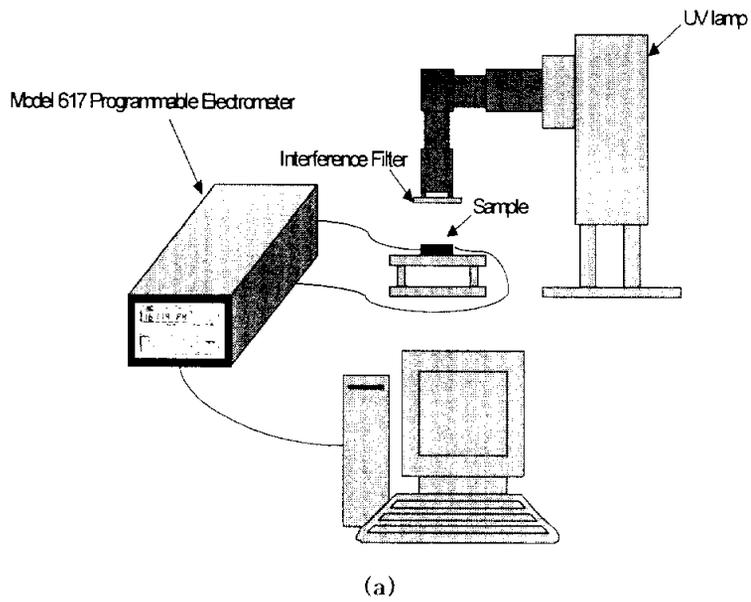


Fig. 18. Apparatus for measurement of conduction current in UV curable layer.

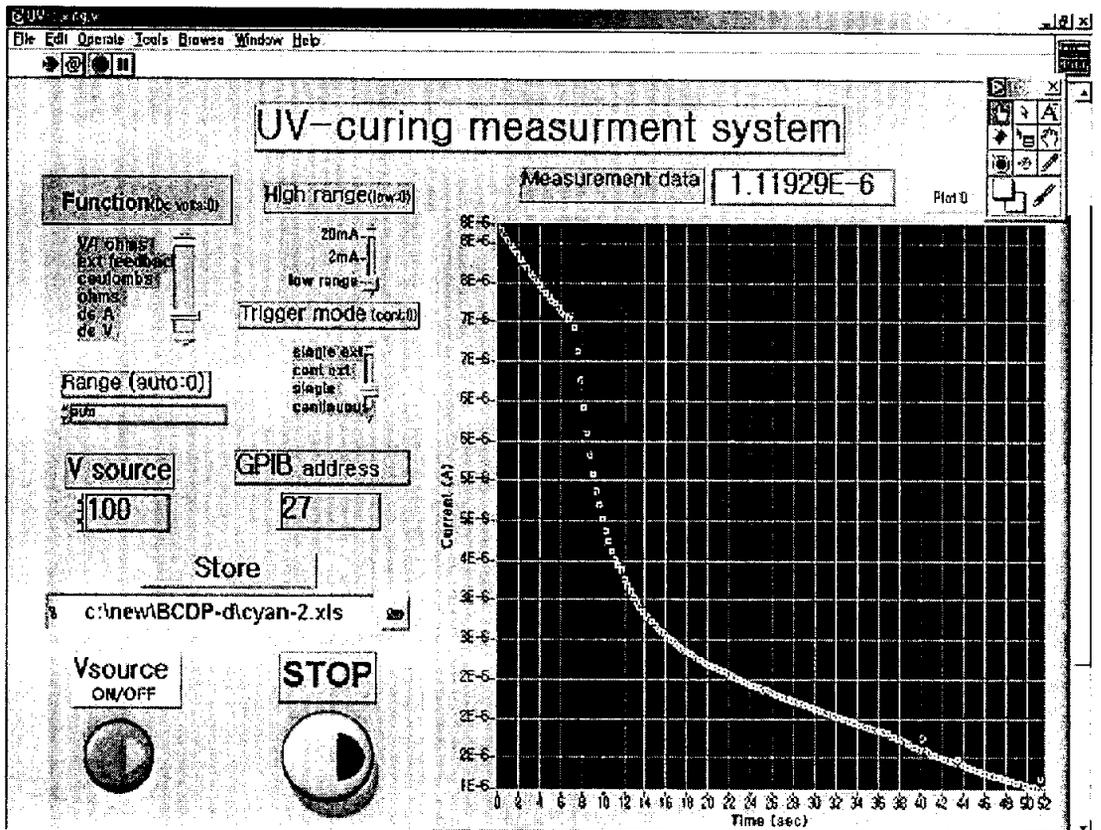


Fig. 19. UV curing measurement program (Labview 6.1 Program).

제4장 결과 및 고찰

4-1. 바이클의 경화거동 고찰

4-1-1. UV 조사 시간에 따른 전류변화

광중합성 monomer와 광개시제, 그리고 본 실험에서 합성한 각각의 산증식제를 혼합한 이온 경화형 UV 미디엄 잉크(vehicle)에 대해서 UV 조사 시간과 광량에 따른 전류 변화를 측정하고, 이 측정 데이터를 여러 수식에 대입하여 경화율 및 경화속도를 알아보았다.

Fig. 20은 Y. Takahashi 등의 문헌 [17-19]에 보고된 라디칼 경화형 잉크의 전기적 특성을 나타낸 그래프로서 전기전도도 변화 측정 시점은 100 V 전압 인가 후 UV가 조사되는 시점부터 180 초동안 측정한 데이터를 사용하였다. 이 그림에서는 전압 인가 후 약 15 μA 의 전류가 흐르다가 UV를 조사하면 전류가 급속히 감소하여 90 초 후에는 초기 전류값의 절반 이하로 감소하고, 180 초 후에는 5 μA 이하로 감소하는 것을 볼 수 있다.

이는 UV 잉크가 광에 의해 경화되는 현상을 전기적 특성으로 설명할 수 있음을 단적으로 보여주는 것이라 할 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 본 연구에서는 이온 경화형 vehicle의 광 경화 특성을 알아보고, 여기에 새로 합성한 각각의 산증식제를 첨가한 시료의 전류변화, 또 안료를 첨가한 UV 잉크에 대해서도 같은 방법으로 전류변화를 알아보고자 하였다.

vehicle의 전기저항이 광 경화에 의해 크게 되는 것을 Fig. 20에 나타내고 있지만, 조성이 일부 불명확한 것도 있고, 광 경화에 따른 전류변화의 주 원인을 명확하게 알기 위해 우선 다음과 같은 시료의 'UV 조사 시간에 따른 전기전도도 변화'를 측정하였다.

- (1) 광중합 monomer(cycloaliphatic epoxide)만 넣은 시료
- (2) 광개시제(UVI 6900)만 넣은 시료
- (3) 광중합 monomer에 산증식제를 혼합한 시료
- (4) 광중합 monomer에 광개시제를 혼합한 시료

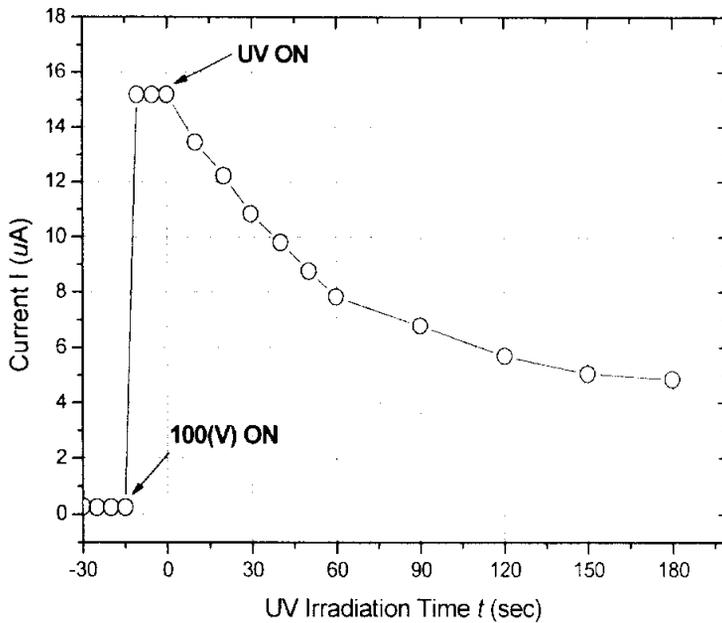


Fig. 20. The change of current with UV irradiation time (DC-Clear 109L).

위 실험 결과를 Fig. 21~24에 나타내었다. Fig. 21의 광중합 monomer(cycloaliphatic epoxide)만의 전기전도도 측정결과는 100 V 전압 인가 후나 UV 조사 후에 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 다만, 초기에 0.02 μA 정도가 감소하는 아주 작은 전류 변화가 있었는데 이것은 monomer끼리의 광중합이 약간 일어난 결과로 생각된다.

Fig. 22는 광개시제(UVI 6900)만을 가지고 측정한 전기전도도 변화로서 UV 조사에 의하여 산이 발생되므로 약간의 전류 변화만 일어난 것을 볼 수 있다. 이는 광개시제의 분극현상과 UV 조사에 의해 이온이 발생하므로 약간의 전류가 증가한 것으로 사료된다.

광 중합성 monomer와 산중식제를 혼합한 시료의 전기전도도 변화를 나타낸 Fig. 23은 광중합성 monomer만의 측정 결과인 Fig. 21과 같이 전류변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 16에서와 같이 조사에 사용된 광원의 파장이 300nm 이상인 반면, 이틀 시료의 흡수 파장 영역은 300nm 이하이기 때문에 광화학 반응이 일어나지 않은 것으로

생각된다.

그러나 광중합성 monomer와 광개시제를 혼합한 시료의 경우인 Fig. 24에서는 UV 조사 시간에 따른 전기전도도의 변화가 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 앞에서 기술된 광개시제가 UV 조사에 의해 광 분해되어 실질적인 광중합을 일으키게 되는 식 13~21과 같은 현상으로 생각할 수 있다.

이들의 결과로부터 UV 조사에 의한 vehicle의 전류 변화는 광개시제에 의한 광중합성 monomer의 고분자화가 주 원인을 예측할 수 있다.

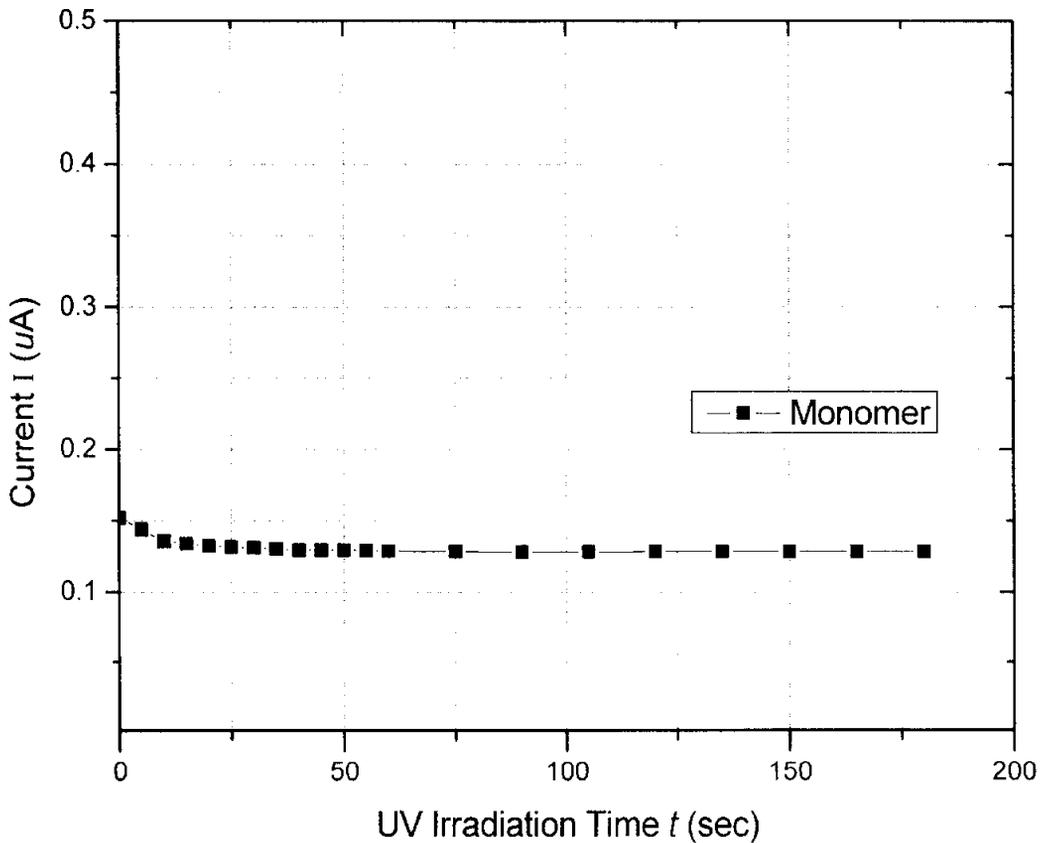


Fig. 21. Current change with UV irradiation time (SM-1).

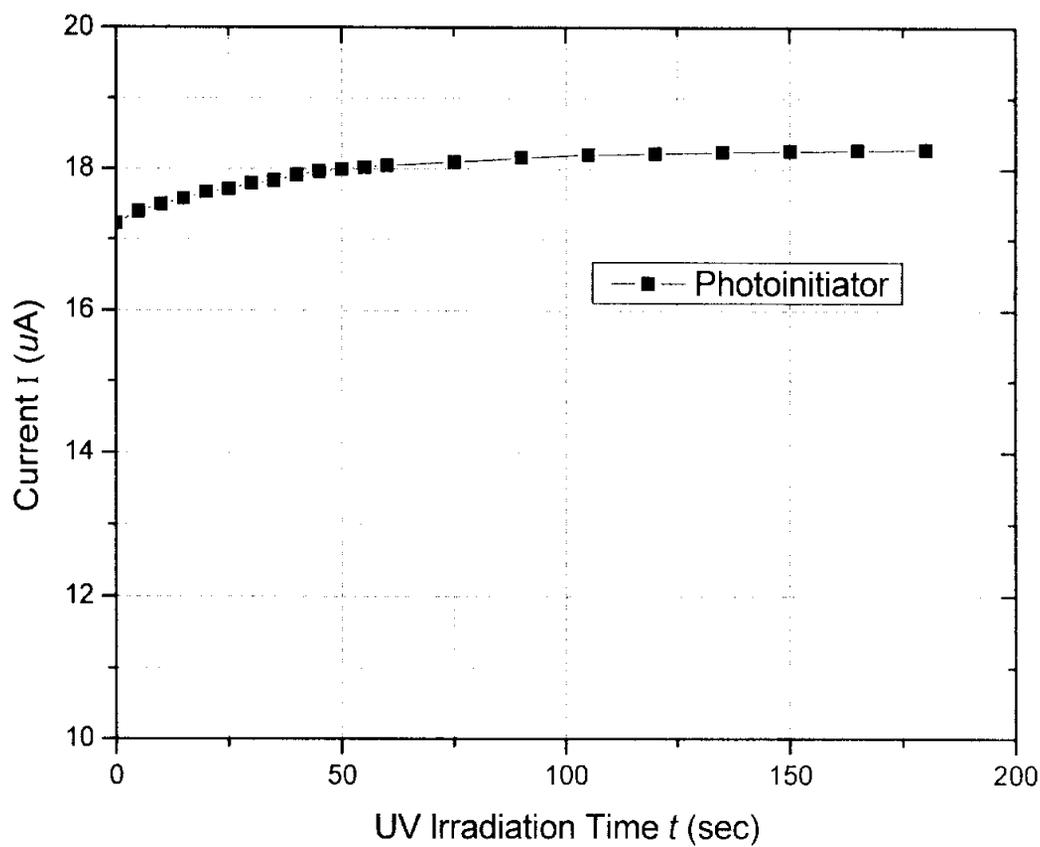


Fig. 22. Current change with UV irradiation time (SM-2).

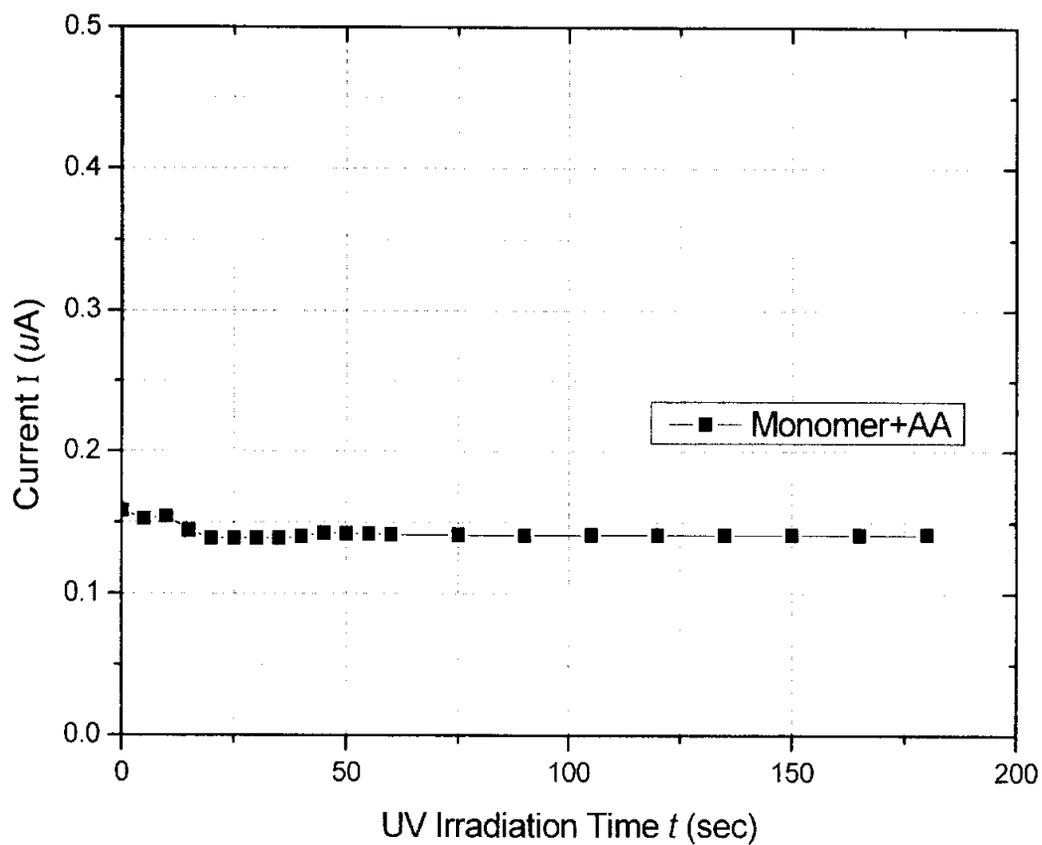


Fig. 23. Current change with UV irradiation time (SM-3).

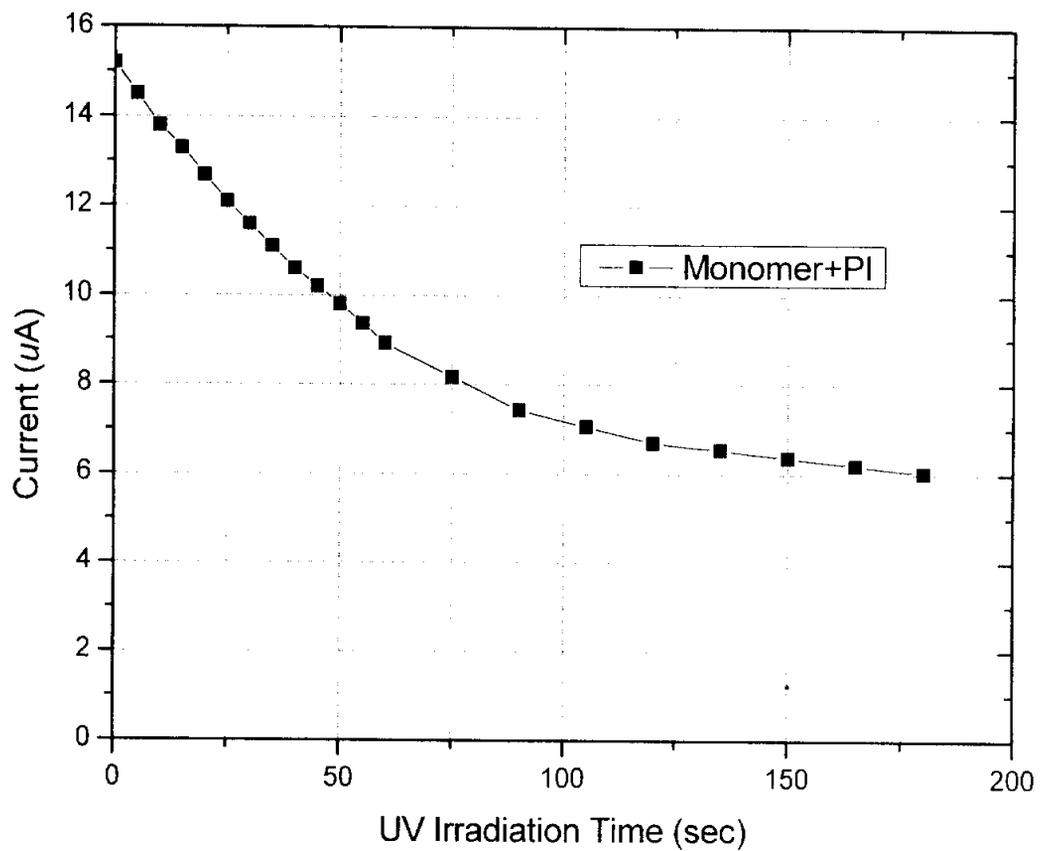


Fig. 24. Current change with UV irradiation time (SM-4).

4-1-2. 산중식제를 첨가한 시료의 전류변화

앞의 실험 결과, 광중합 monomer에 광개시제를 혼합한 시료에서만 광에 의한 경화 과정이 전기적 특성으로 나타남을 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 이번에는 본 연구에서 직접 합성한 산중식제를 혼합하여 전류변화를 알아보았다.

(1) 1,4-cyclohexanediol을 주사슬로 한 첨가한 vehicle의 전류변화

광중합 monomer와 광개시제에 1,4-cyclohexanediol(이하, CHD)을 주사슬로 한 산중식제(CHDv-m, CHDv-d, CHDp-m, CHDp-d)를 혼합한 시료에 180초동안 UV 조사(조사 초기의 광량 0.02 mW/cm^2)하면서 측정된 전류변화를 Fig. 25에 나타내었다.

각 산중식제를 혼합한 시료의 UV 조사 후 초기 전류값은 $15 \mu\text{A}$ 정도로 서로 비슷하게 나타났으나, 시간이 흐르면서 전류변화가 큰 차이로 일어남을 볼 수 있었다. 약 30초 후의 전류값은 $\text{CHDp-m} > \text{CHDp-d} > \text{CHDv-m} > \text{CHDv-d}$ 의 순으로 vinyl기가 치환된 CHDv-m과 CHDv-d의 전류값이 methyl기가 치환된 CHDp-m, CHDp-d의 전류값보다 약 두 배이상 작은 것으로 나타났다. 그리고 180초 후에는 CHDv-d가 들어간 시료의 전류값이 산중식제가 전혀 혼합되지 않은 시료에 비해 약 1/3 정도로 작게 나타났다. 이것은 광에 의해 vinyl기의 이중결합이 라디칼화 되면서 methyl 치환기보다 고분자화가 더욱 촉진되며, 또한 mono-type보다 di-type이 sulfonyl 산의 발생이 배로 증가하기 때문인 것으로 여겨지는데, 이는 앞에서 기술한 Fig. 11과 같은 반응 메커니즘으로도 설명될 수 있다.

결과적으로 CHD 주사슬이 있는 산중식제를 첨가한 시료의 전류변화는 산중식제를 첨가하지 않은 시료의 전류변화보다 크게 나타남을 알 수 있었다.

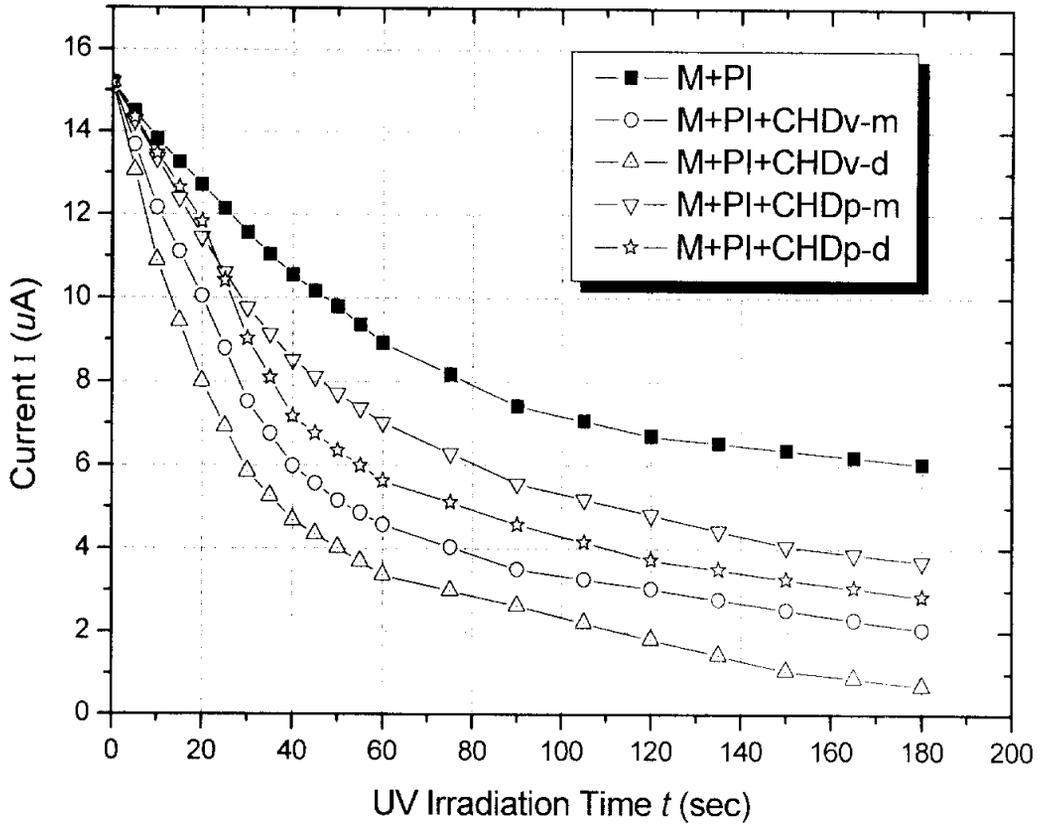


Fig. 25. Current change with UV irradiation time (SM-4, 5, 6, 32, 33).

(2) 4,4'-bicyclohexyldiol을 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 vehicle의 전류변화

광중합 monomer와 광개시제에 4,4'-bicyclohexyldiol(이하, BCD)을 주사슬로 한 산중식제(BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d)를 첨가한 시료들의 UV 조사에 의한 전기전도도 변화를 Fig. 26에 나타내었다. 이 경우도 CHD를 주사슬로 하는 산중식제를 첨가한 시료와 마찬가지로 산중식제를 넣지 않은 vehicle에 비해 산중식제를 첨가함으로써 급격한 전류 변화가 나타남을 볼 수 있었다.

각 시료의 초기 전류값은 약 15 μ A로 나타났으며, vinyl기가 치환된 di-type의 산중식제(BCDv-d)를 첨가한 경우는 약 60 초 후부터 다른 시료들보다 전류치가 급격히 작아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 CHD 주사슬을 가진 산중식제와 같이 BCD를 주사슬로 하는 경우에도 vinyl기가 치환됨으로서 광에 의한 개열이 활발하게 일어났으며, 또한 di-type의 구조를 가지기 때문에 산 발생율도 mono-type에 비해 커서 180 초 후에는 전류치가 크게 작아져 거의 절연체 특성을 갖게 되기 때문인 것으로 사료된다. 반면에 methyl기가 치환된 mono-type의 산중식제(BCDp-m)는 산중식제를 첨가하지 않은 시료와 큰 차이가 없는 것으로 나타났는데, 이는 BCDp-m 산중식제의 경우 monomer에 대한 용해도가 좋지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

(3) 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol을 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 vehicle의 전류변화

광중합 monomer와 광개시제에 4,4'-isopropylidene dicyclohexanol(이하, IPDH)을 주사슬로 한 산중식제(IPDHv-m, IPDHv-d, IPDHp-m, IPDHp-d)를 혼합한 vehicle의 UV 조사에 따른 전류 변화를 Fig. 27에 나타내었다.

이 경우도 위 (1)과 (2)의 결과와 마찬가지로 산중식제 간의 변화율은 약 2 배 정도의 차이로 거의 같은 경향을 보였다.

결국 vehicle의 UV 조사 시간에 따른 전류 변화 측정에서 vinyl기와 methyl기 등의 치환기, mono-type과 di-type 구조의 선택에 따라 vehicle의 전기전도도 제어가 가능하다는 것을 알 수 있는 것이다.

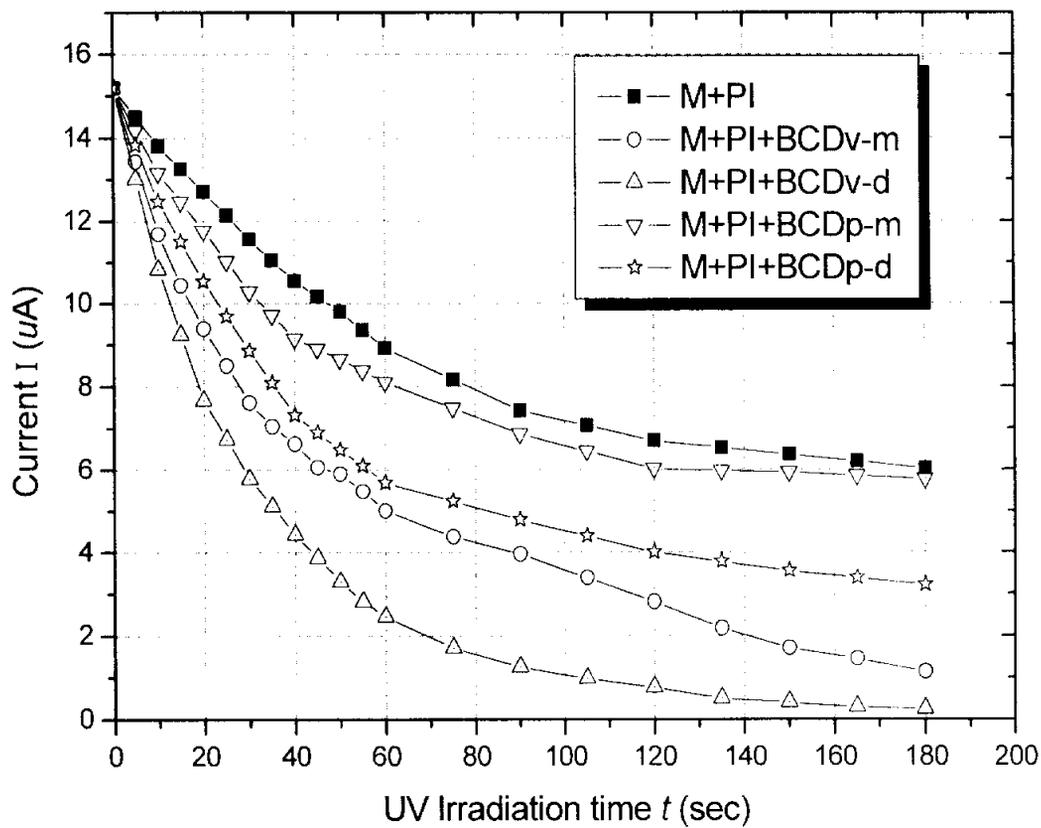


Fig. 26. Current change with UV irradiation time (SM-4, 16, 17, 40, 41).

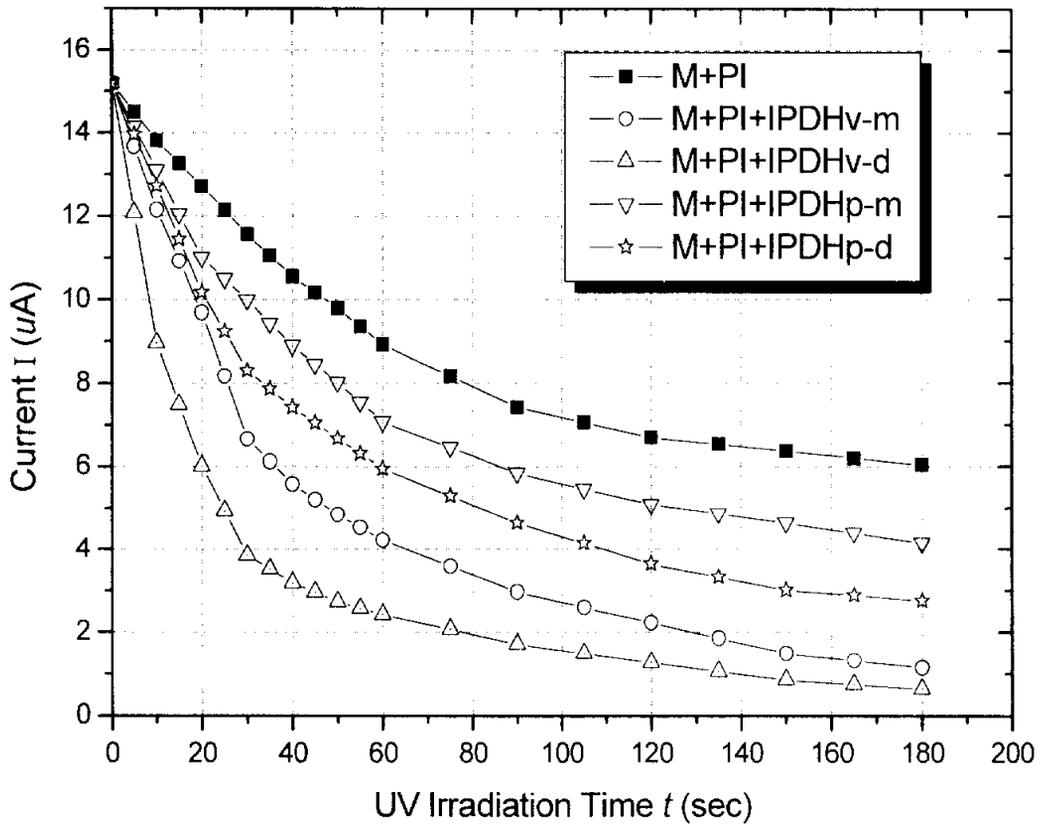


Fig. 27. Current change with UV irradiation time (SM-4, 24, 25, 48, 49).

4-1-3. UV 강도에 따른 전류변화량

UV 강도에 따른 전기전도도 변화를 고찰하기 위하여 다음과 같이 UV 강도 0.02~0.2 mW/cm²를 10 단계로 나누어 각 단계마다 10 초동안 조사한 전류변화량 측정 결과를 Fig. 28~30에 각각 나타내었다.

앞의 4-1-1과 4-1-2의 실험 결과에 의하면 UV 조사시 각각의 산중식제를 혼합한 vehicle의 전기전도도 변화는 산중식제를 혼합하지 않은 vehicle보다 전류 감소가 크다는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 UV 조사 t 초 후의 전류치 I_t와 초기 전류치 I₀와의 차, 즉 I₀ - I_t로 나타낸 전류 변화량 ΔI와 UV 강도와의 관계를 그래프로 나타내었다. 측정 결과 UV 조사 후의 전류변화량 ΔI와 UV 강도 사이의 관계는 거의 직선 관계에 있음을 알 수 있었으며, 광중합에 따른 전류 변화량과 UV 강도 사이에는 다음의 식 22와 같이 비례 관계가 성립됨을 알 수 있었다.

$$\Delta I = \kappa \Phi \text{ ----- (22)}$$

식에서 κ 는 비례상수이다.

Fig. 28~30에서 각각의 산중식제 첨가에 따른 UV 강도와 전류 변화량과의 관계 그래프의 경향이 전체적으로 비슷한 가운데, UV 강도가 작을 때 전류 변화량(ΔI)의 크기는 산중식제가 첨가된 vehicle에서 크게 나타나고, UV 강도가 증가함에 따라 산중식제가 첨가되지 않은 vehicle과 비슷한 경향의 상승곡선을 나타내는 것으로 나타났다. 이는 산중식제를 첨가하면 낮은 광량에서도 광산의 발생을 증폭시켜 vehicle의 monomer가 광에 의해 경화를 촉진시키는 것으로 사료된다. 이것은 또한 산중식제의 선택에 따라 광량조절 및 경화율 제어 가능하다는 것을 의미한다.

(1) CHD를 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 vehicle의 UV 강도에 따른 전류변화량

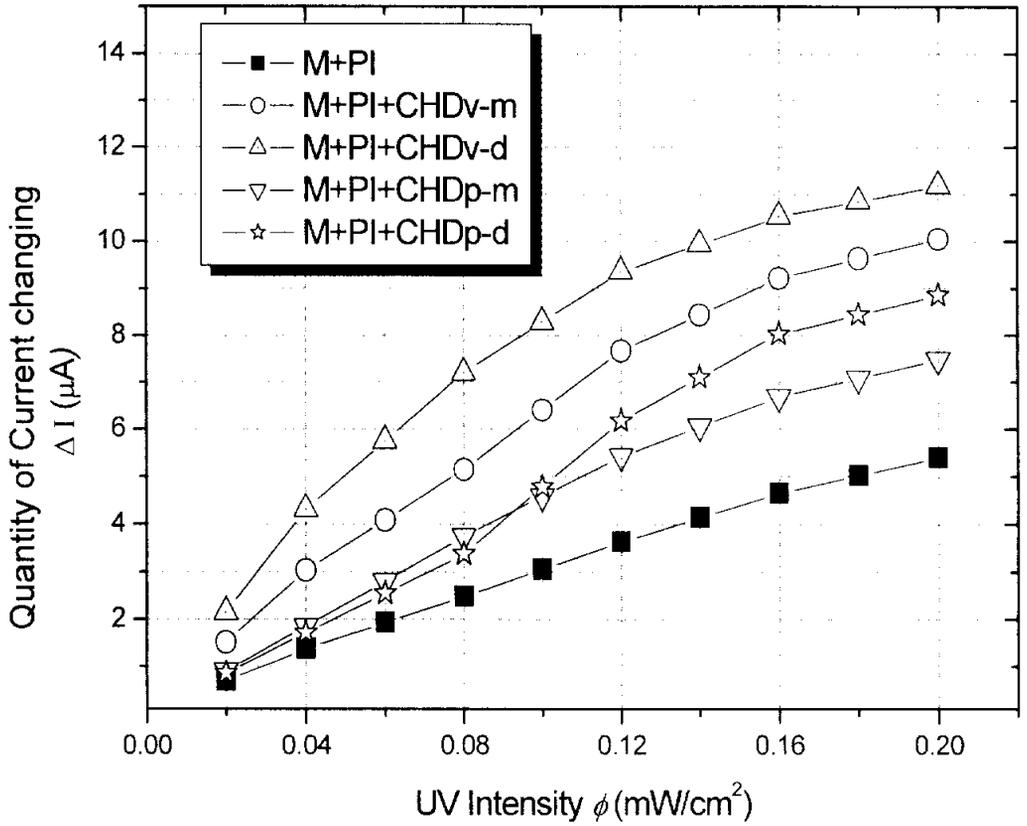


Fig. 28. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with UV intensity (SM-4, 5, 6, 32, 33).

(2) BCD를 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 vehicle의 UV 강도에 따른 전류변화량

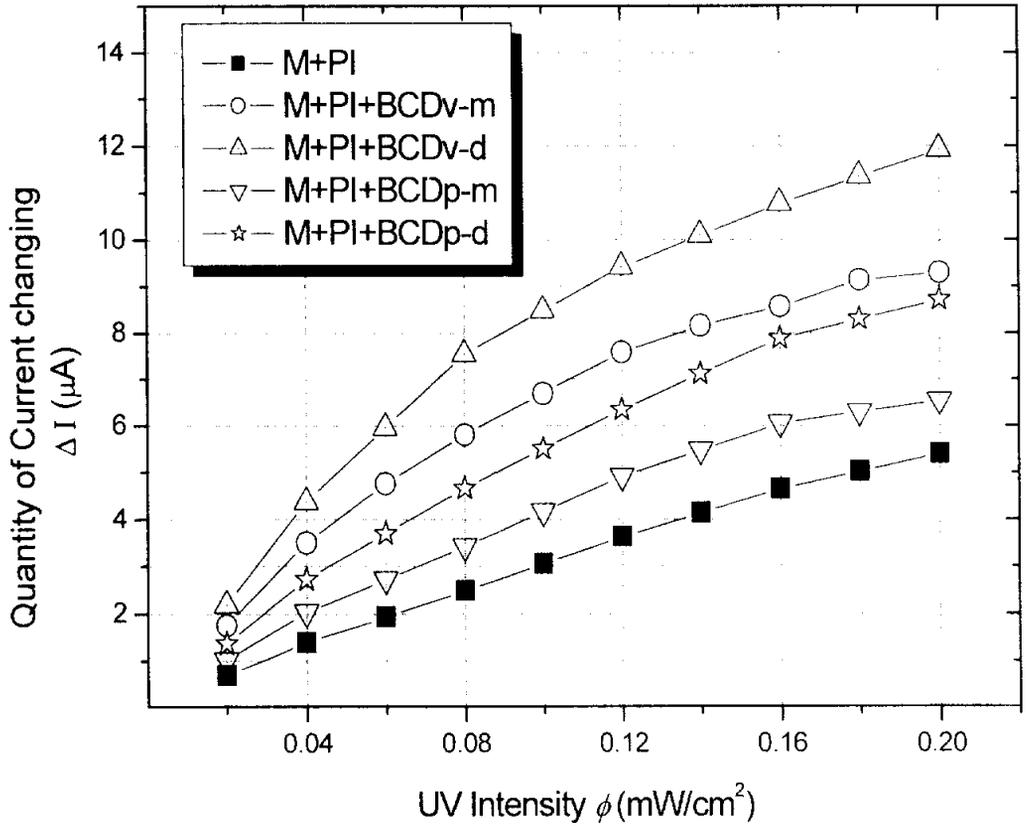


Fig. 29. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with UV intensity (SM-4, 16, 17, 40, 41).

(3) IPDH를 주사슬로 한 산증식체를 첨가한 vehicle의 UV 강도에 따른 전류변화량

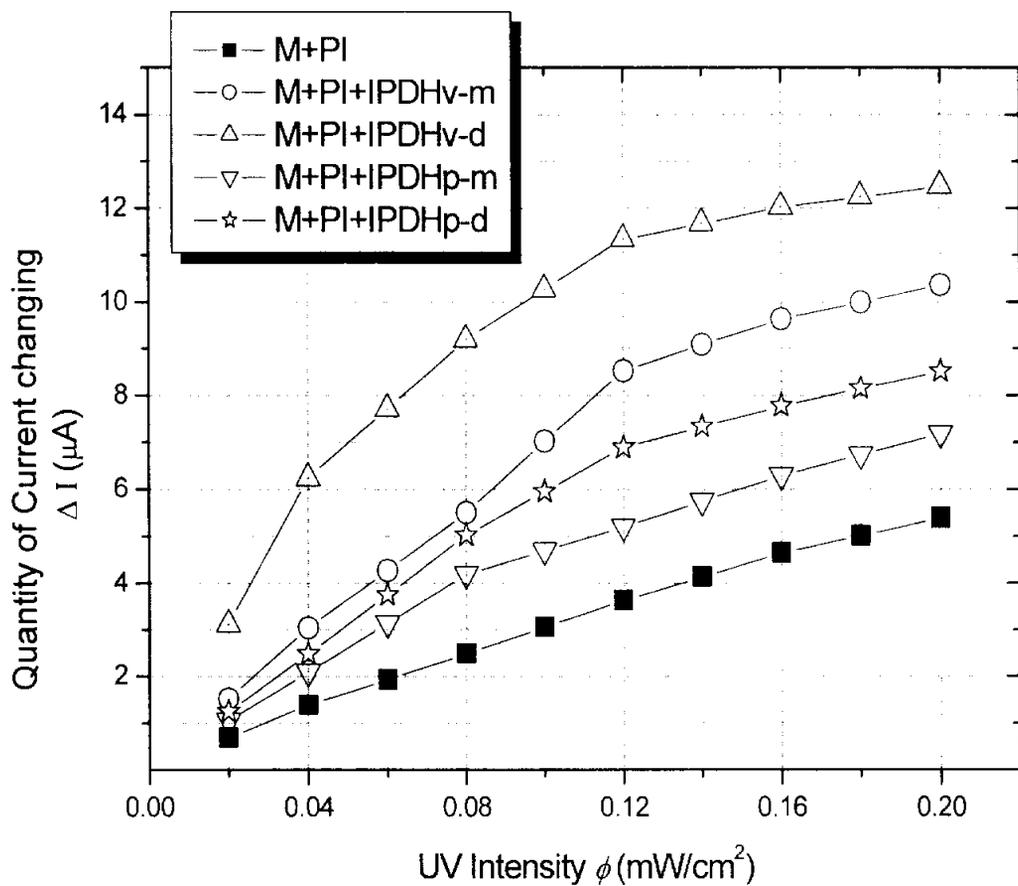


Fig. 30. The logarithmic plots for sample current quantity of changing with UV intensity (SM-4, 24, 25, 48, 49).

4-1-4. UV 조사 시간에 따른 vehicle의 경화율 및 경화속도

앞의 4-1-1과 4-1-2에서 측정한 UV 조사 시간에 대한 vehicle의 전류변화 측정을 통하여 UV 조사에 의한 광산의 발생으로 monomer가 경화되면 절연체 필름 형태로 되면서 전류 감소가 일어나고, 또한 산중식제를 첨가함으로써 전류량이 현저히 감소됨을 알 수 있었는데, 이들에 대한 개략도를 Fig. 31에 나타내었다.

한편, UV 조사 시간에 따른 전류 측정값으로 UV 조사 시간에 따른 UV 잉크의 전류변화량(경화율) 및 경화 속도를 산출하였다. 전류변화량은 식 23, 경화속도는 식 24로 구해지며, 전류변화량은 광 조사 t초 후의 전류치 I_t 와 초기 전류치 I_0 와의 차 $I_0 - I_t = \Delta I$ 를 말하며, 경화 속도 V_t 는 어느 일정한 t시간대의 경화 속도를 나타낸다.

Current Changing Rate ;

$$\begin{aligned} R &= \frac{I_0 - I_t}{I_t} \times 100 \\ &= \frac{\Delta I_t}{I_0} \times 100 (\%) \text{ ----- (23)} \end{aligned}$$

Curing Velocity ;

$$V_t = \frac{R}{t} (\% / \text{sec}) \text{ ----- (24)}$$

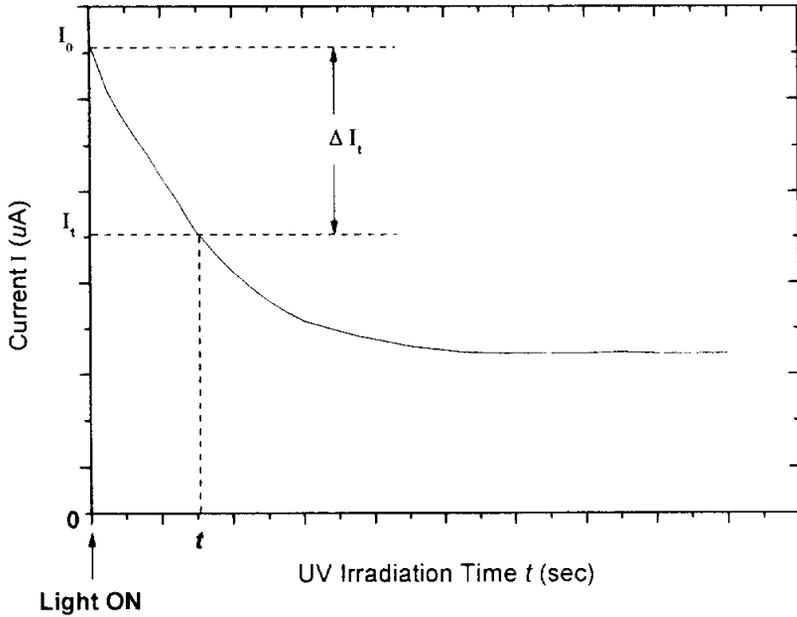


Fig. 31. The definitions of current changing rate and curing velocity.

(1) CHD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화속도

CHD를 주사슬로 하고 있는 산증식제(CHDv-m, CHDv-d, CHDp-m, CHDp-d)를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화속도 측정결과를 Fig. 32~33에 나타내었다. 우선 경화율 변화를 측정한 Fig. 32에서 완전한 경화가 된 상태를 100%라 가정했을 때, 산증식제가 들어있지 않은 vehicle은 UV 조사 180초 후 60% 정도의 경화율을 보였지만, 산증식제를 첨가함으로써 75% 이상의 경화율 증가가 나타났다. 특히 vinyl기가 치환된 di-type의 산증식제(CHDv-d)가 첨가된 vehicle은 약 90% 이상의 경화율을 보였다. 이것은 조사 시간에 대한 전류변화량 그래프 Fig. 25에서 나타난 급격한 전기전도도 감소가 UV 잉크의 경화율에 적용 가능하다는 것과 급격한 전류 감소량을 나타낼수록 경화율이 크다는 것을 의미한다.

이러한 결과를 이용해 단위시간에 대한 경화율(%)을 log-log plot한 경화속도를 유도해 Fig. 33에 나타내었다. 이 그래프에서는 조사시간에 따라 전체적으로 경화속도가 감소하는

것을 볼 수 있으나 어느 지점까지는 일정하게 유지되거나 작은 변화율을 나타냈다. 초기의 경화속도는 경화율이 가장 크게 나왔던 vinyl기가 치환된 di-type의 산중식제(CHDv-d)가 또한 높게 나타났으나, 그 속도는 점점 감소하는 경향을 보였다. 반면에 경화율이 다소 낮은 methyl기가 치환된 mono-type의 산중식제(CHDp-m)의 경화속도 변화는 CHDv-d에 비해 일정시간 일정하다가 차차 증가하는 곡선으로 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 광산이 서서히 발생되면서 monomer의 경화에 영향을 주어 일정 시간 후에 빠르게 경화를 일으키는 것으로 사료된다. 그러므로 CHD를 주사슬로 한 산중식제에서 methyl기를 유도체로 가진 산중식제(CHDp-m, CHDp-d)는 산중식제를 포함하지 않은 vehicle과 거의 비슷한 경화속도를 가지지만 일정한 경화속도를 가지는 범위는 더 오래 지속된다는 것을 확인할 수 있었고, vinyl기를 유도체로 가진 산중식제(CHDv-m, CHDv-d)는 methyl기를 가진 산중식제(CHDp-m, CHDp-d)보다 약 2~3 배 정도의 빠른 경화속도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

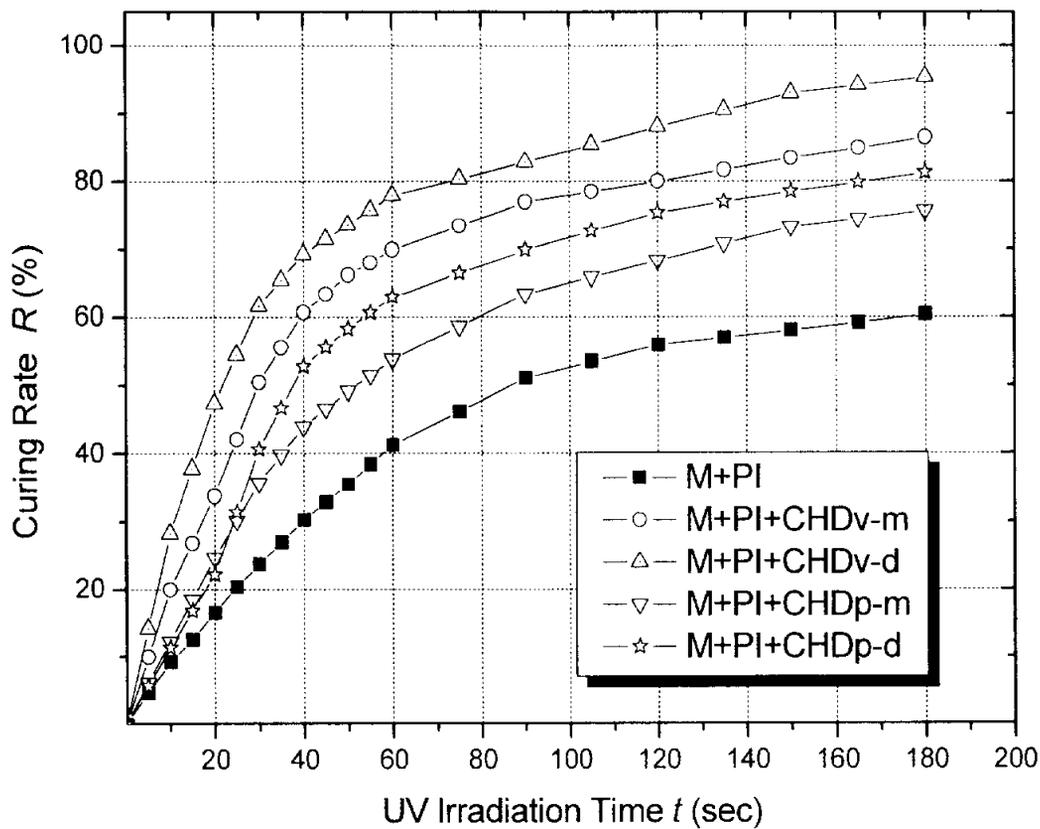


Fig. 32. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-4, 5, 6, 32, 33).

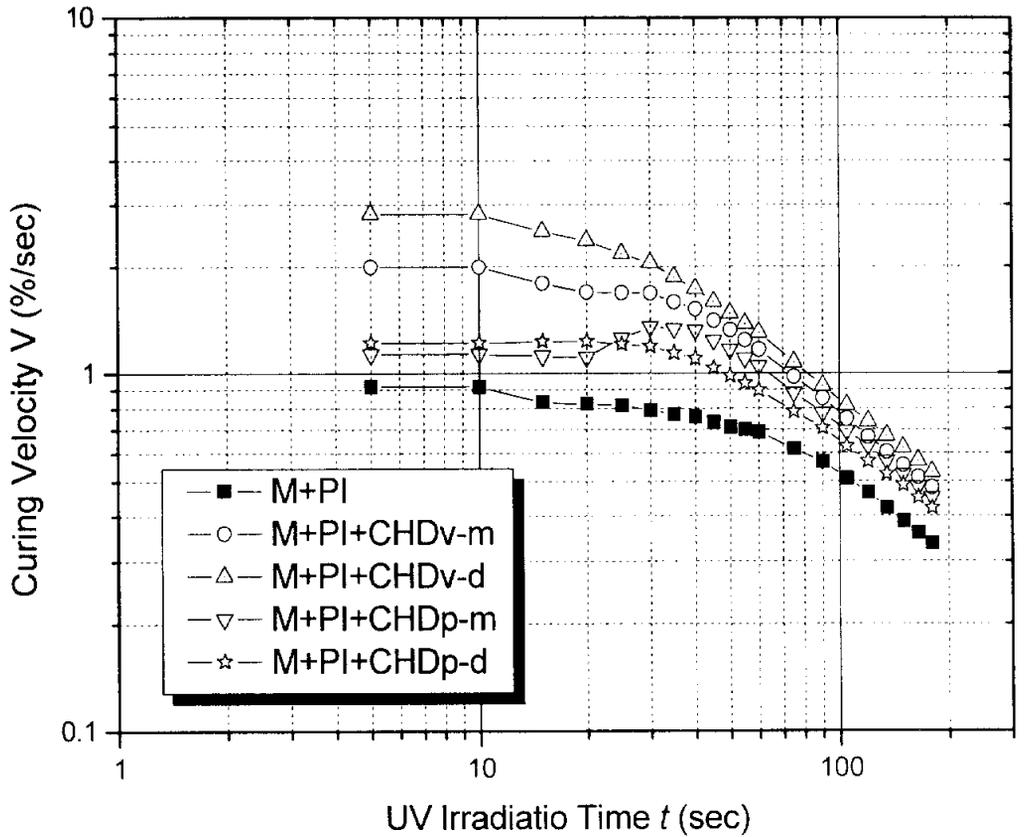


Fig. 33. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-4, 5, 6, 32, 33).

(2) BCD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화속도

BCD를 주사슬로 하고 있는 산증식제(BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d)를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화 속도를 Fig. 34~35에 나타내었다. 경화율 변화를 측정한 그래프인 Fig. 34에서 완전한 경화가 된 상태를 100%라 가정했을 때, 산증식제가 첨가되지 않은 vehicle은 UV 조사 180 초 후의 경화율이 60% 정도로 나타났지만 산증식제를 첨가함으로써 60~95% 이상의 경화율 증가가 나타났다.

methyl기 유도체를 가진 mono-type 산증식제(BCDp-m)를 첨가한 경우는 초기시간에 산증식제가 포함되지 않은 vehicle보다 약간의 경화율 증가를 보이지만 150 초 후부터는 거의 같은 경화율을 보이고 있다. 반면에 vinyl기가 치환된 di-type 산증식제(BCDv-d)는 산증식제가 첨가되지 않은 vehicle보다 초기시간부터 2 배 이상의 높은 경화율을 보이며 180 초 때에는 100%에 가까운 경화율 증가를 나타냈다. 이것은 앞의 결과에서와 마찬가지로 UV 조사에 의한 광개시제의 분해로 인해 광산이 발생하고, 이 광산이 산증식제에서 술폰산을 발생시켜 광중합 monomer의 고분자화를 촉진시키는 것으로 생각되며, 이 산증식제들은 단순히 고분자화를 촉진시키기보다는 경화율 제어는 물론 경화속도까지 제어할 수 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 34에 나타난 결과를 이용해 단위시간에 대한 경화율(%)을 log-log plot하여 경화속도를 유도한 결과를 Fig. 35에 나타내었다. 전체적으로 조사시간에 따라 경화속도가 감소하는 것을 볼 수 있으나 어느 점까지는 일정하게 유지되다가 점점 변화율이 감소되었다. 그러나 CHD 주사슬을 가진 산증식제에서 methyl기를 유도체로 가진 산증식제(CHDp-m, CHDp-d)를 첨가한 경우 산증식제가 첨가되지 않은 vehicle과 비슷한 경화속도를 나타냈던 것에 비해, 여기서는 각 산증식제 사이에 일정한 비율의 경화율 감소를 볼 수 있었다. 이것은 BCD를 주사슬로 하는 산증식제가 다른 주사슬을 가진 산증식제보다 이온적 특성(식 13~21, Fig. 11)이 가장 잘 나타난 것으로 광산의 발생율도 일정하게 $BCDv-d > BCDv-m > BCDp-d > BCDp-m$ 의 순으로 증가됨을 예측할 수 있는 것이다.

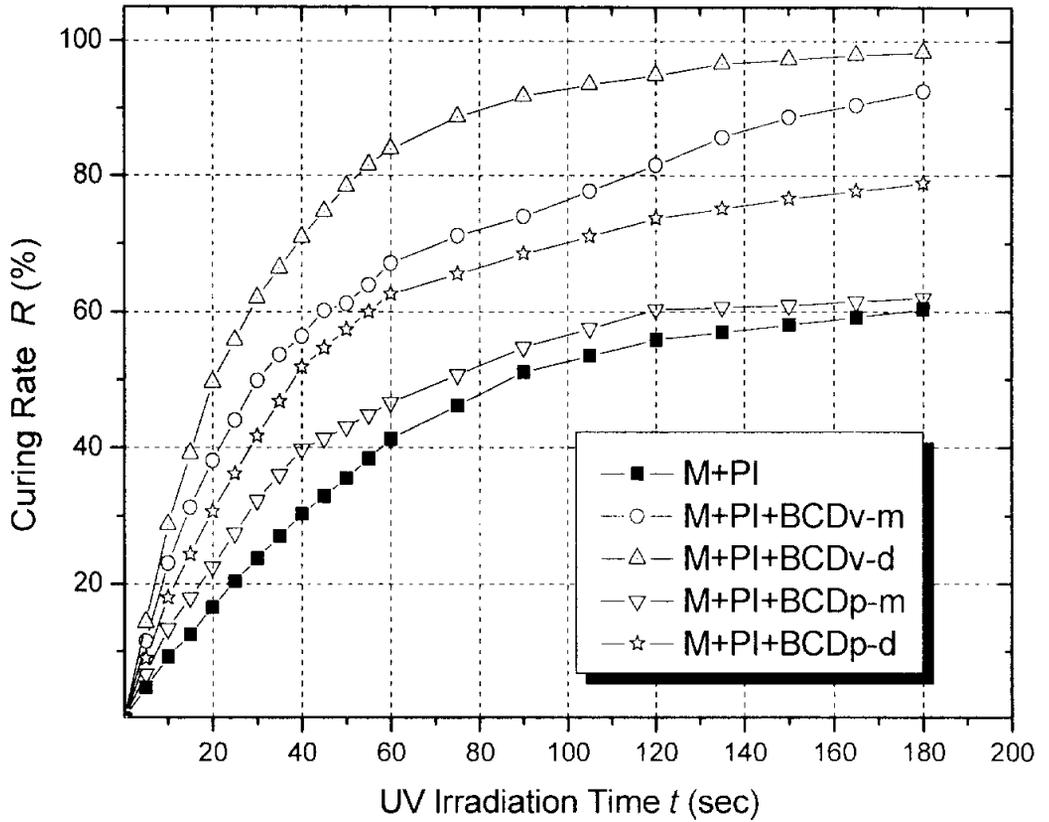


Fig. 34. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-4, 16, 17, 40, 41).

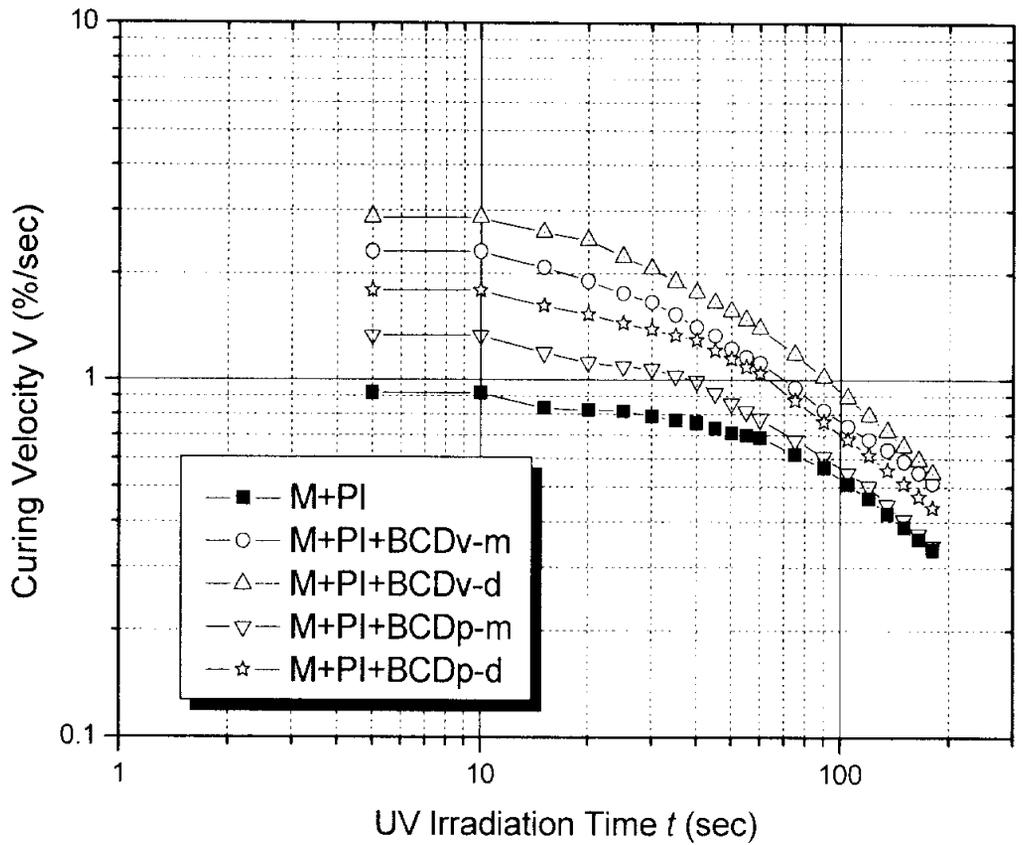


Fig. 35. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-4, 16, 17, 40, 41).

(3) IPDH를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화속도

IPDH를 주사슬로 하고 있는 산증식제(IPDHv-m, IPDHv-d, IPDHp-m, IPDHp-d)를 첨가한 vehicle의 경화율 및 경화속도를 Fig. 36~37에 나타내었다. Fig. 36에서는 앞의 다른 주사슬을 가진 산증식제를 첨가한 vehicle과 마찬가지로 vehicle에 산증식제를 첨가함으로써 경화율 증가를 가져왔으며, 특히 vinyl기를 유도체로 하는 di-type의 산증식제(IPDHv-d) 경우는 다른 산증식제보다 초기시간 약 20 초 전후에서 급격하게 경화율이 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 이 산증식제가 광개시제로부터 발생한 광산에 의해 분해 속도가 가장 빠르다는 것을 예측할 수 있는 것이며, 이것으로 인하여 전류변화 및 경화율 또한 다른 산증식제보다 좋다는 것을 알 수 있는 것이다. 또한 경화속도와 UV 조사 시간과의 관계 그래프 Fig. 37에서도 이와 같은 특성을 확인할 수 있는데 여기서도 vinyl기를 유도체로 하는 di-type의 산증식제(IPDHv-d)가 다른 산증식제에 비해 초기 경화 속도가 가장 높게 나타났다.

이러한 결과도 vehicle의 경화율 및 경화속도 효과를 조정할 수 있음을 의미하는 것이다.

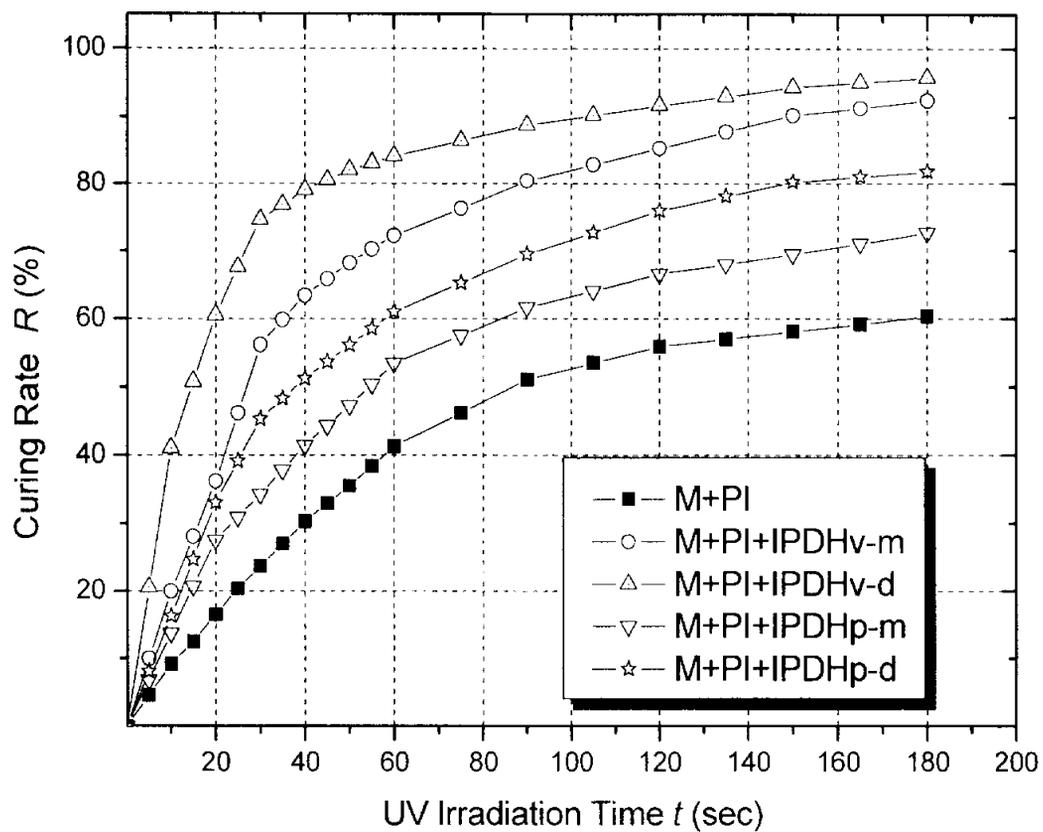


Fig. 36. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-4, 24, 25, 48, 49).

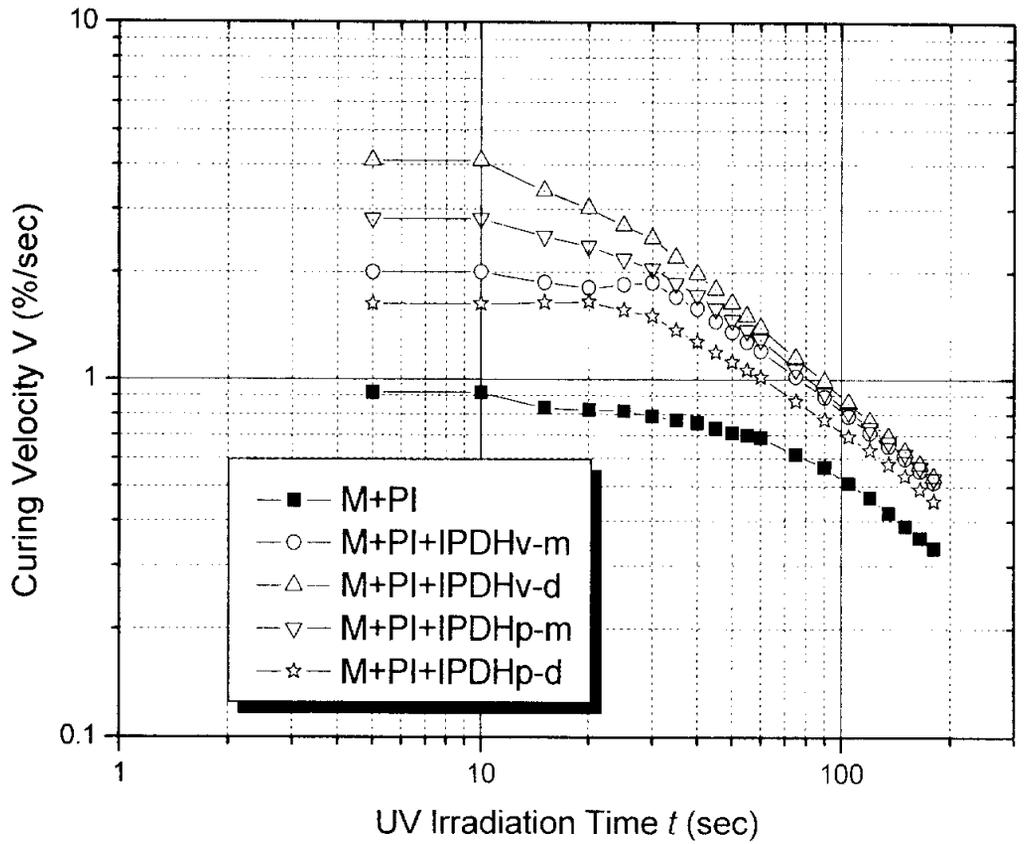


Fig. 37. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-4, 24, 25, 48, 49).

4-2. UV 잉크의 경화거동 고찰

4-2-1. 산증식제를 첨가하지 않은 UV 잉크의 전류변화

vehicle에 대한 경화 거동 검토에 이어 이번에는 vehicle에 여러 안료(cyan, magenta, yellow)를 첨가하여 실제 UV 경화 잉크와 흡사하게 혼합한 시료들에 대하여 전류변화를 측정하였다.

Fig. 38은 vehicle에 산증식제를 포함하지 않은 잉크의 전류변화를 측정한 그래프이다. 그림을 보면 안료를 첨가한 시료들이 안료를 첨가하지 않은 시료보다 완만하게 전류값이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 첨가한 안료의 색에 따라서도 그 전류값의 차이가 나타났다. 이는 앞에서 나타낸 Fig. 2, 3, 6, 7의 이론과도 일치한다.

전류값이 서서히 감소한다는 것은 경화 속도가 그만큼 느리다는 것인데, 이 실험의 경우에서도 vehicle에 첨가된 안료입자가 어느 정도 광을 흡수하여 상대적으로 잉크의 경화를 지연시키기 때문에 경화 속도가 느려지는 것으로 사료되며, 또 안료에 따라 UV 광이 시료 내부까지 흡수되는 정도가 다르기 때문에 안료에 따른 전류값의 차이가 나는 것으로 생각된다.

단위 시간에 대한 전류값의 변화는 magenta > yellow > cyan의 순으로 나타났다.

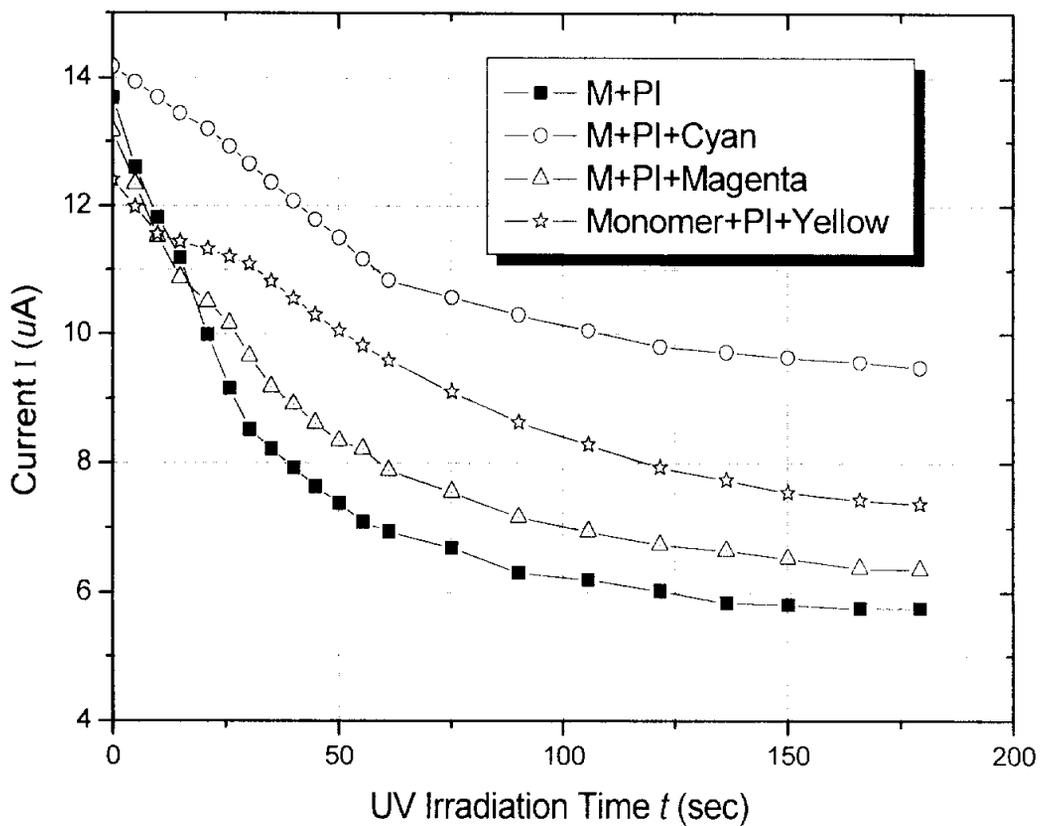


Fig. 38. Current change with UV irradiation time (SM-4, 7, 8, 9).

4-2-2. 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화

(1) CHD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화

광중합 monomer에 광개시제와 각각의 안료를 첨가한 UV 잉크에 CHD를 주사슬로 한 산증식제(CHDv-m, CHDv-d, CHDp-m, CHDp-d)를 각각 첨가하여 100 V 전압 인가 하에 UV 조사한 전류변화 결과를 Fig. 39~41에 나타내었다. Fig. 38에서 UV 잉크의 전기전도도는 vehicle에 비해 조사시간에 대한 전류 변화가 적은 것을 알 수 있었는데, 여기에 여러 가지 산증식제를 첨가하여 측정된 값을 비교하여 UV 잉크에 대한 각각의 산증식제 특성을 알아보려고 한 것이다.

실험 결과는 앞에서 기술한 식 13~21과 Fig. 11 그리고 4-1-2의 vehicle에 산증식제를 첨가한 시료의 전류변화에 대한 실험 결과와도 일치됨을 알 수 있는데, Fig. 39는 cyan 잉크에 CHD 형의 산증식제를 각각 혼합하여 측정된 결과를 나타낸 그래프로서 산증식제를 포함하지 않고 cyan 안료만을 첨가한 UV 잉크의 전류값은 초기 약 $14 \mu\text{A}$ 에서 180 초 후 $9.5 \mu\text{A}$ 정도로 그 차이가 약 $4.5 \mu\text{A}$ 정도였으나, 산증식제를 첨가한 UV 잉크는 최소 $6.3 \sim 13 \mu\text{A}$ 의 차이가 나타남을 알 수 있다.

magenta 잉크에 각각의 산증식제를 첨가한 경우의 전기전도도 변화 결과는 Fig. 40에 나타내었다. 광조사 후 180 초 때의 전류치는 $1 \sim 5 \mu\text{A}$ 정도로 나타났으며 초기전류에 대한 차이는 약 $8 \sim 12 \mu\text{A}$ 정도로 cyan 잉크의 결과치보다는 작게 나왔다. 그러나 vinyl기가 치환된 di-type 산증식제의 경우는 Fig. 39에서와 같이 초기 전류치보다 급격하게 감소하였음을 보여주고 있다.

yellow 잉크에 각각의 산증식제를 첨가한 시료의 측정 결과는 Fig. 41에 나타내었다. 산증식제가 첨가되지 않은 yellow 잉크의 광조사시 초기 전류에 대한 180 초 후의 전류차는 약 $5.5 \mu\text{A}$ 정도로 나타났으며, 산증식제를 첨가한 시료의 초기 전류값에 대한 180 초 후의 차이값은 CHDp-m: $7.5 \mu\text{A}$, CHDp-d: $8.7 \mu\text{A}$, CHDv-m: $9.5 \mu\text{A}$, CHDv-d: $11.2 \mu\text{A}$ 순으로 다른 잉크에서와 마찬가지로 vinyl기가 치환된 di-type의 산증식제가 첨가된 시료에서 전류 변화의 차이가 크게 나타났다.

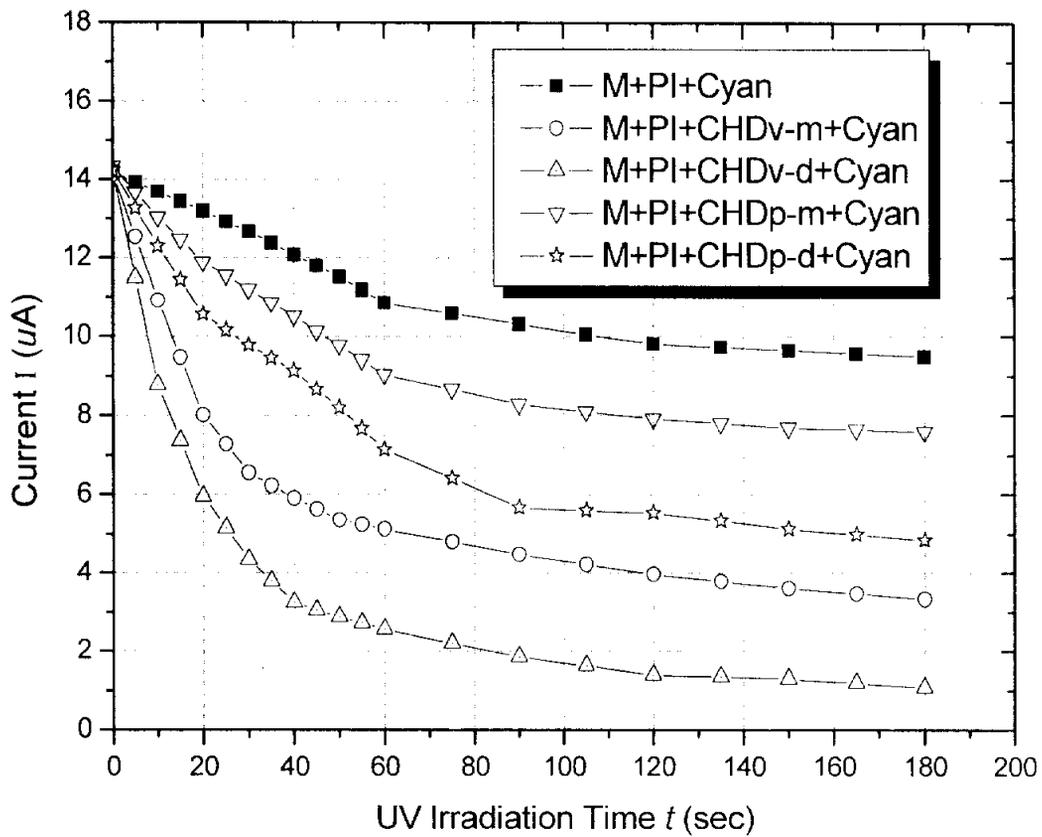


Fig. 39. Current change with UV irradiation time (SM-7, 10, 13, 34, 37).

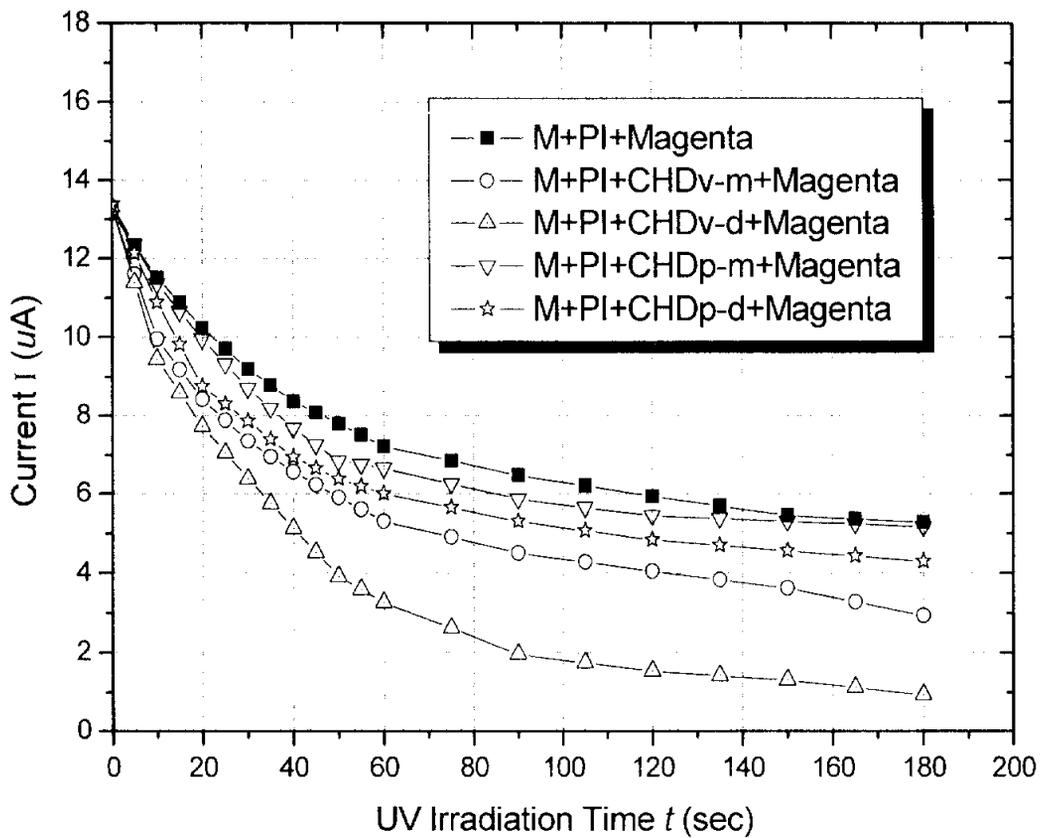


Fig. 40. Current change with UV irradiation time (SM-7, 11, 14, 35, 38).

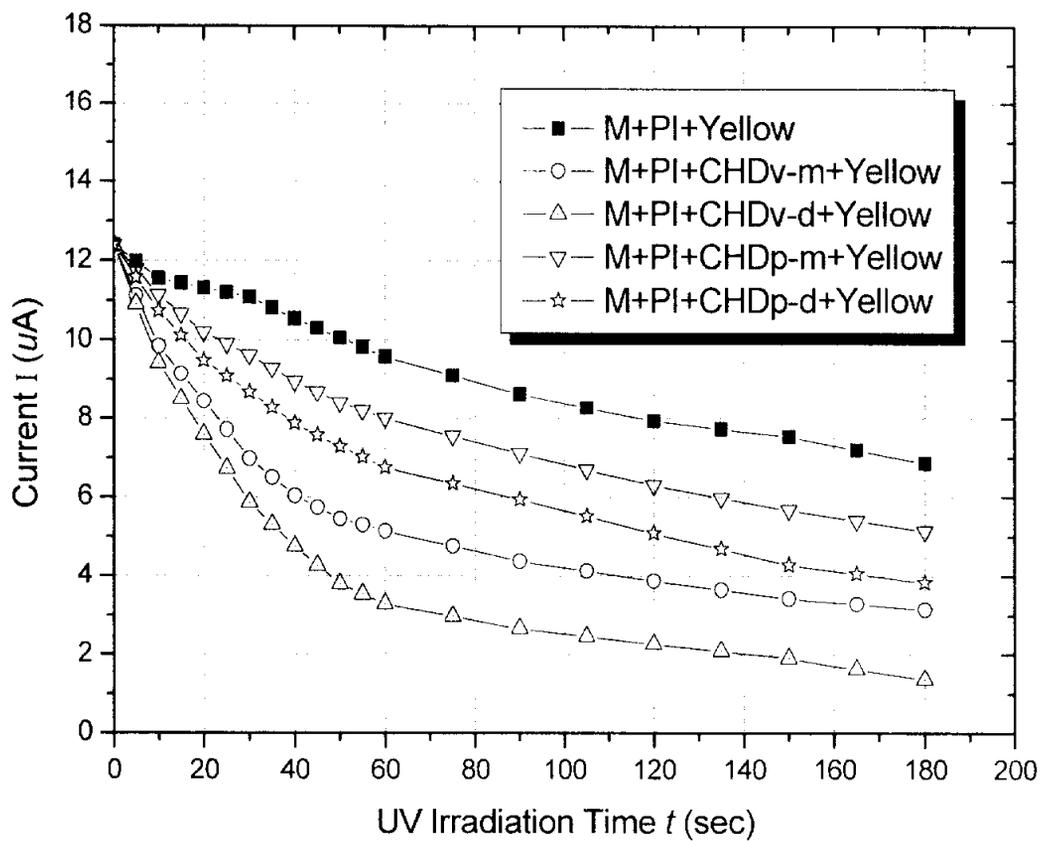


Fig. 41. Current change with UV irradiation time (SM-7, 12, 15, 36, 39).

(2) BCD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화

광중합 monomer에 광개시제와 각각의 안료를 첨가한 UV 잉크에 BCD를 주사슬로 한 산증식제(BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d)를 각각 첨가하여 100 V 전압 인가 하에 UV 광을 조사하여 측정된 결과를 Fig. 42~44에 나타내었다.

Fig. 42는 cyan 잉크를 측정된 것으로 초기 전류값은 $14 \mu\text{A}$ 이고 시간이 지날수록 전류값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 vinyl기 유도체를 가지고 있는 BCDv-m, BCDv-d의 산증식제를 첨가한 시료의 전류 감소는 산증식제가 들어 있지 않은 잉크의 전류치보다 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있는데, BCDv-d가 혼합된 시료의 경우 UV 조사 180 초 후의 전류치가 초기의 약 1/4로 감소한 것으로 나타났다. 그리고 methyl기가 치환된 산증식제 BCDp-m, BCDp-d가 혼합된 시료의 전류치는 광 조사 후 60 초까지는 산증식제가 들어 있지 않은 UV 잉크와 비슷한 경향을 보이다가 이후에는 급격히 감소하는 모습을 보여주고 있다.

Fig. 43은 magenta 잉크의 경우이다. 산증식제가 첨가되지 않은 UV 잉크의 전류변화는 조사 초기에 대해 180 초 후의 차이가 $8 \mu\text{A}$ 정도였으나 산증식제를 첨가한 잉크의 전류값의 차이는 각각 BCDp-m: $9 \mu\text{A}$, BCDp-d: $9.3 \mu\text{A}$, BCDv-m: $11 \mu\text{A}$, BCDv-d: $12.2 \mu\text{A}$ 로 나타났다. 특히 vinyl기가 치환된 di-type의 산증식제(BCDv-d)가 들어간 시료에서 가장 큰 전류값의 변화가 나타났다. 이것은 vehicle에서와 같은 결과로 UV 광에 의한 광산의 발생이 산증식제에 의해 급격히 증가되어 monomer의 고분자화를 촉진시켜 경화막이 절연 필름과 같은 상태가 되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 44는 yellow 안료가 첨가된 경우의 전류변화를 나타낸 그림이다. 이 그림에서도 앞의 측정 결과와 마찬가지로 산증식제가 첨가되지 않은 잉크에 비해 산증식제가 첨가된 잉크의 전류치는 시간이 지남에 따라 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있으며, 특히 산증식제(BCDv-d)가 혼합된 시료에서 30 초 전후에 매우 급격한 전류의 변화를 볼 수 있었다. 이는 앞에서 살펴본 것과 마찬가지로 광산에 의한 산증식제의 술폰산 생성이 mono-type보다 di-type이 2 배 이상 증가하기 때문이며, 또한 광에 의해 쉽게 분해되는 vinyl기 치환으로 monomer의 고분자화가 더 빨리 진행되는 것으로 사료된다.

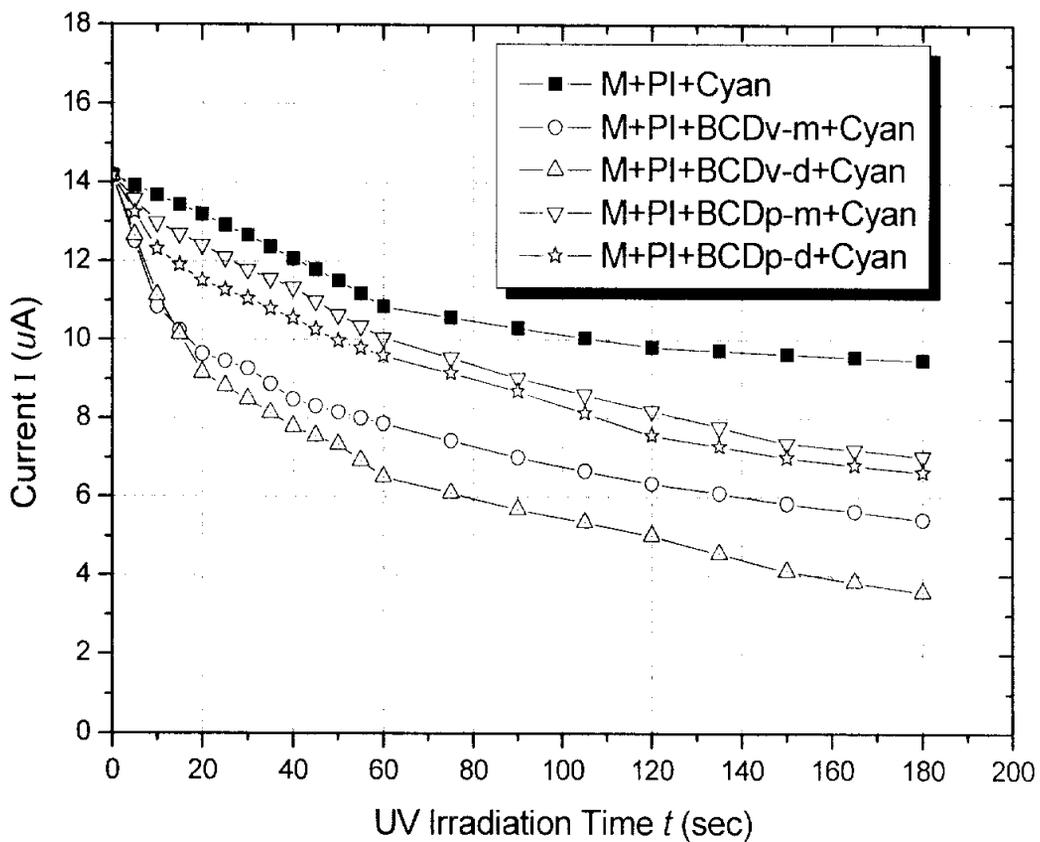


Fig. 42. Current change with UV irradiation time (SM-8, 18, 21, 42, 45).

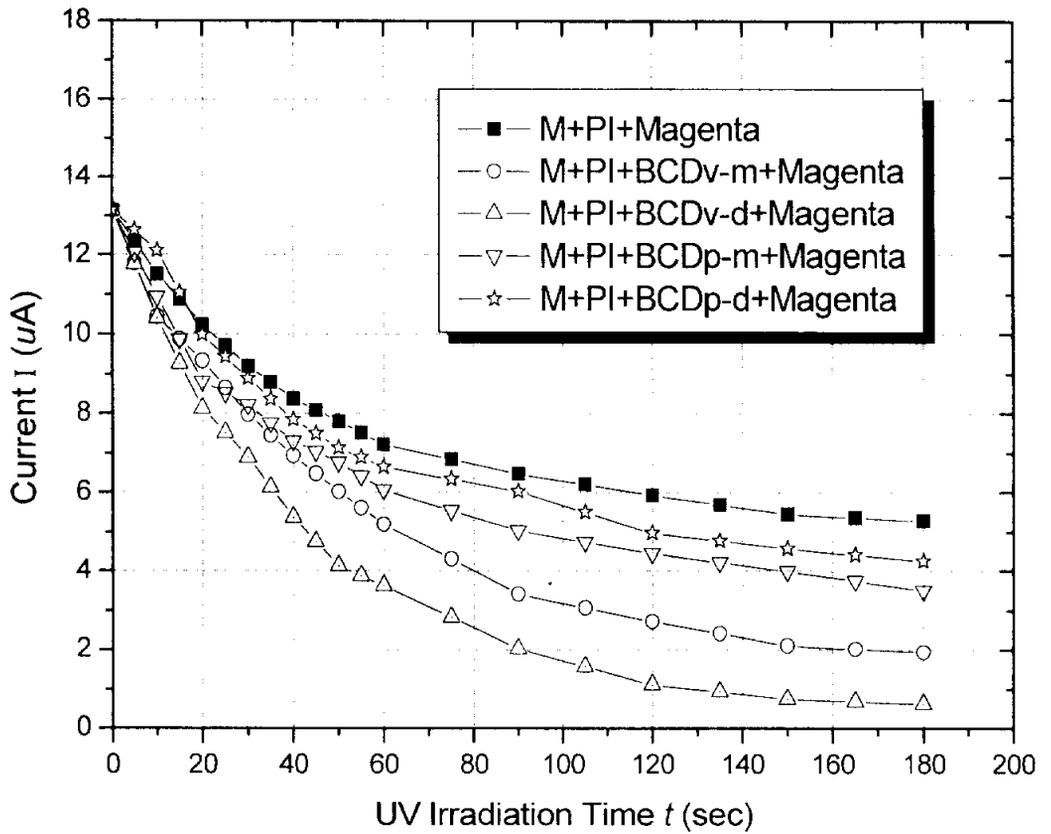


Fig. 43. Current change with UV irradiation time (SM-8, 19, 22, 43, 46).

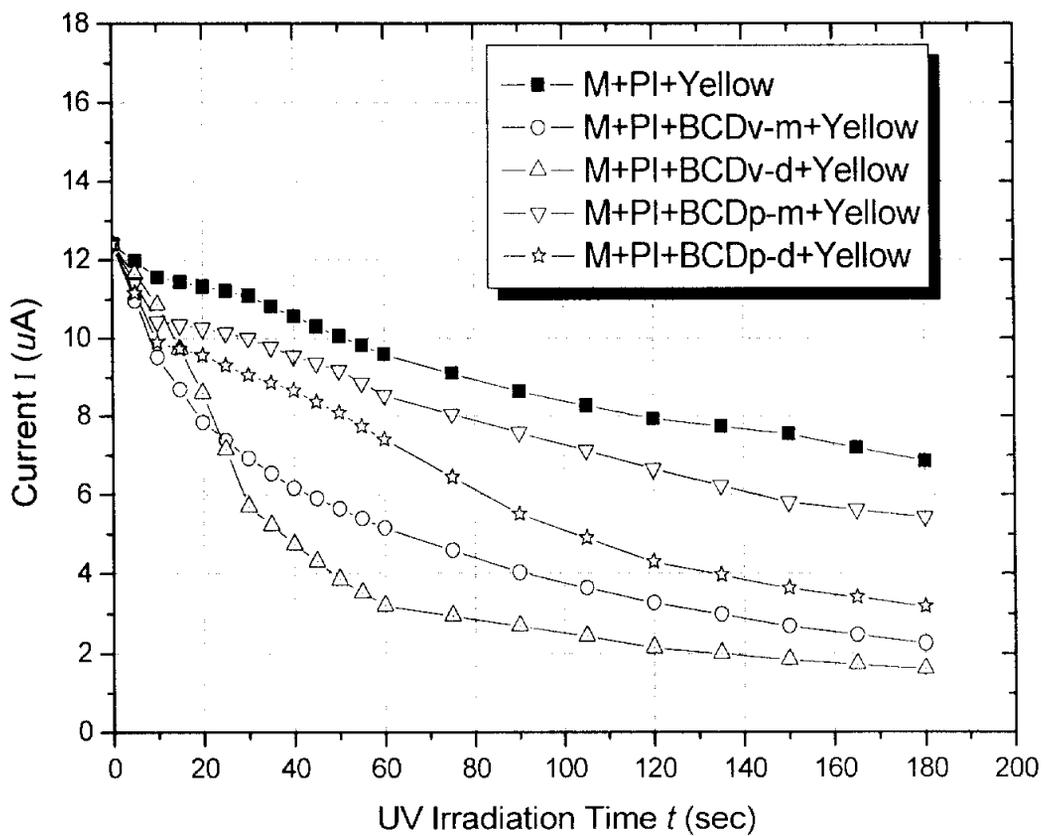


Fig. 44. Current change UV irradiation time (SM-8, 20, 23, 44, 47).

(3) IPDH를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화

vehicle에 각각의 안료를 첨가한 UV 잉크에 IPDH를 주사슬로 한 산증식제(IPDHv-m, IPDHv-d, IPDHp-m, IPDHp-d)를 각각 첨가하여 100 V 전압 인가 하에 UV 광을 조사한 측정결과를 Fig. 45~47에 나타내었다. 각 그래프를 보면 cyan, magenta, yellow 잉크에서 모두 앞의 Fig. 39~44와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이것은 각각의 산증식제가 vehicle이나 UV 잉크에서 모두 monomer의 경화에 같은 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

(4) UV 잉크에 따른 여러 가지 산증식제의 전류변화 비교

Fig. 48~50에 UV 잉크에 따른 각각의 산증식제 모두의 전류변화를 한 눈으로 비교할 수 있게 나타내었다. 앞의 Fig. 25~27에서 vehicle에 산증식제를 첨가하여 전류변화를 알아본 결과 산증식제를 혼합하지 않았을 때보다 매우 급격한 전류 감소를 볼 수 있었는데, UV 잉크에 여러 가지 산증식제를 첨가한 경우도 이와 마찬가지로 같은 경향을 보여, 산증식제를 첨가하지 않았을 때보다 산증식제를 첨가함으로써 전류변화가 크게 나타남을 볼 수 있다.

(5) 산증식제 첨가에 따른 vehicle과 UV 잉크의 전류변화 비교

산증식제 첨가에 따른 vehicle과 UV 잉크의 전류변화를 비교하여 Fig. 51에 나타내었다. 여러 가지 주사슬 중에서 CHD를 주사슬로 하는 산증식제를 첨가한 vehicle과 UV cyan 잉크의 UV 조사 시간에 따른 전류변화를 비교하여 나타내었다. 안료만 첨가했을 경우 안료를 첨가하지 않은 경우에 비해 전류변화가 작음을 볼 수 있으며, UV 잉크에 산증식제를 첨가함으로써 다시 전류변화가 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 vehicle의 경우에는 각 산증식제 사이에 비슷한 비율로 전류변화의 차이가 있으나 cyan 잉크의 경우는 산증식제간의 차이가 불균일하게 나타남을 볼 수 있다. 이는 Fig. 7에서 설명한 바와 같이 안료와 산증식제간에 상관관계가 있는 것으로 사료된다.

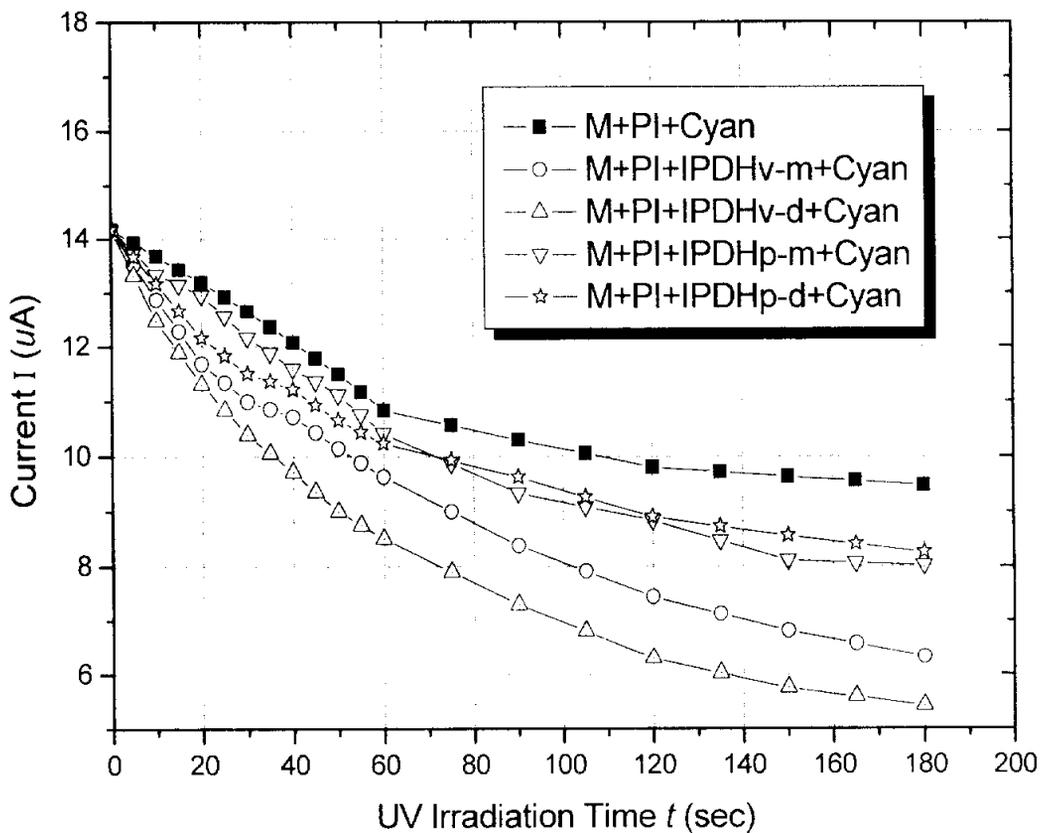


Fig. 45. Current change with UV irradiation time (SM-9, 26, 29, 50, 53).

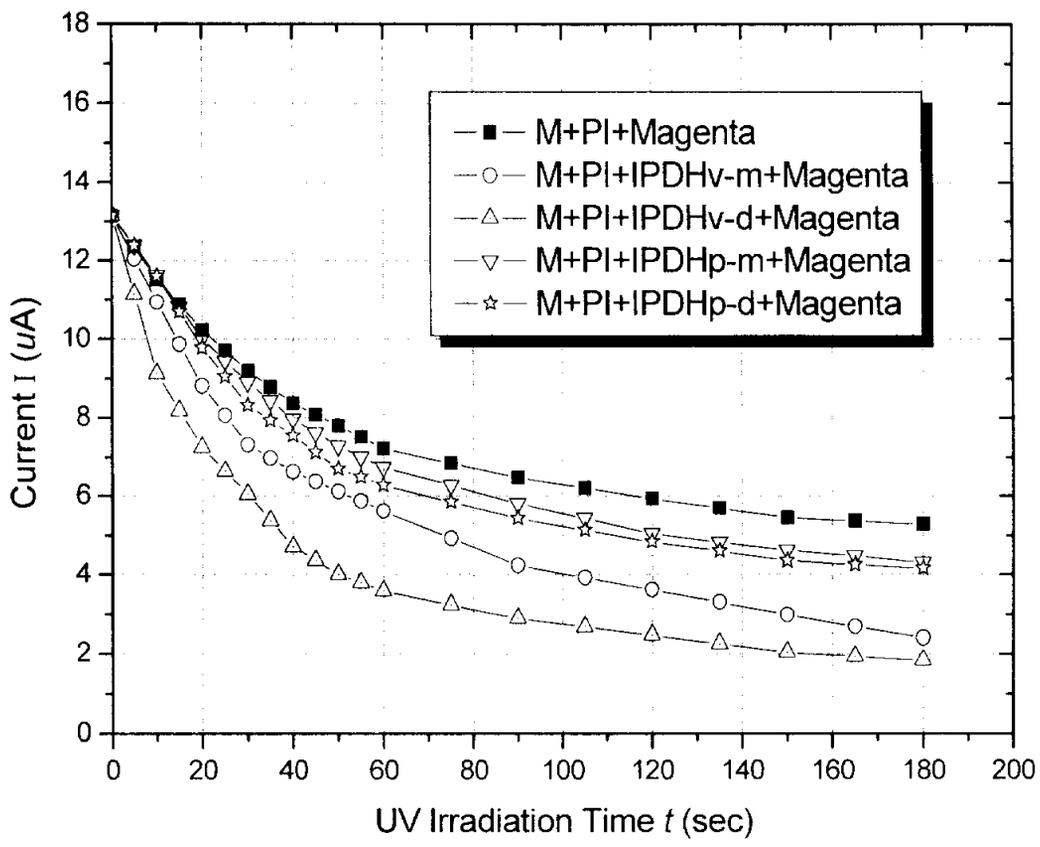


Fig. 46. Current change with UV irradiation time (SM-9, 27, 30, 51, 54).

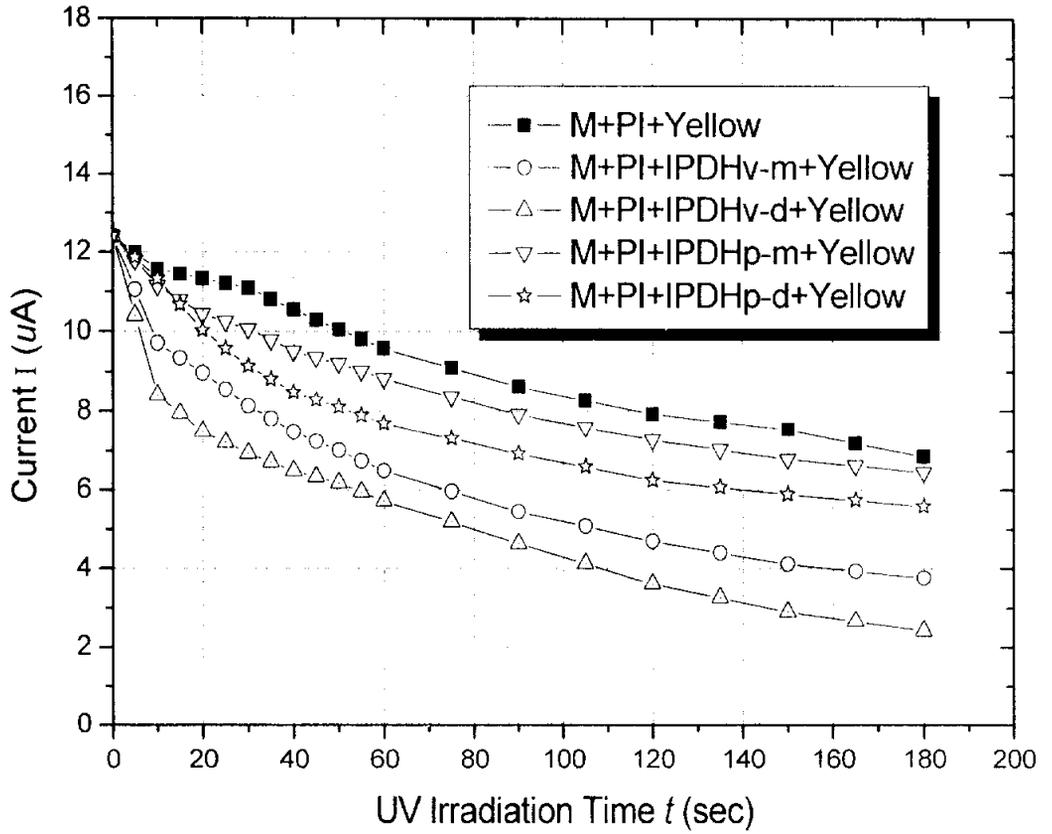


Fig. 47. Current change with UV irradiation time (SM-9, 28, 31, 52, 55).

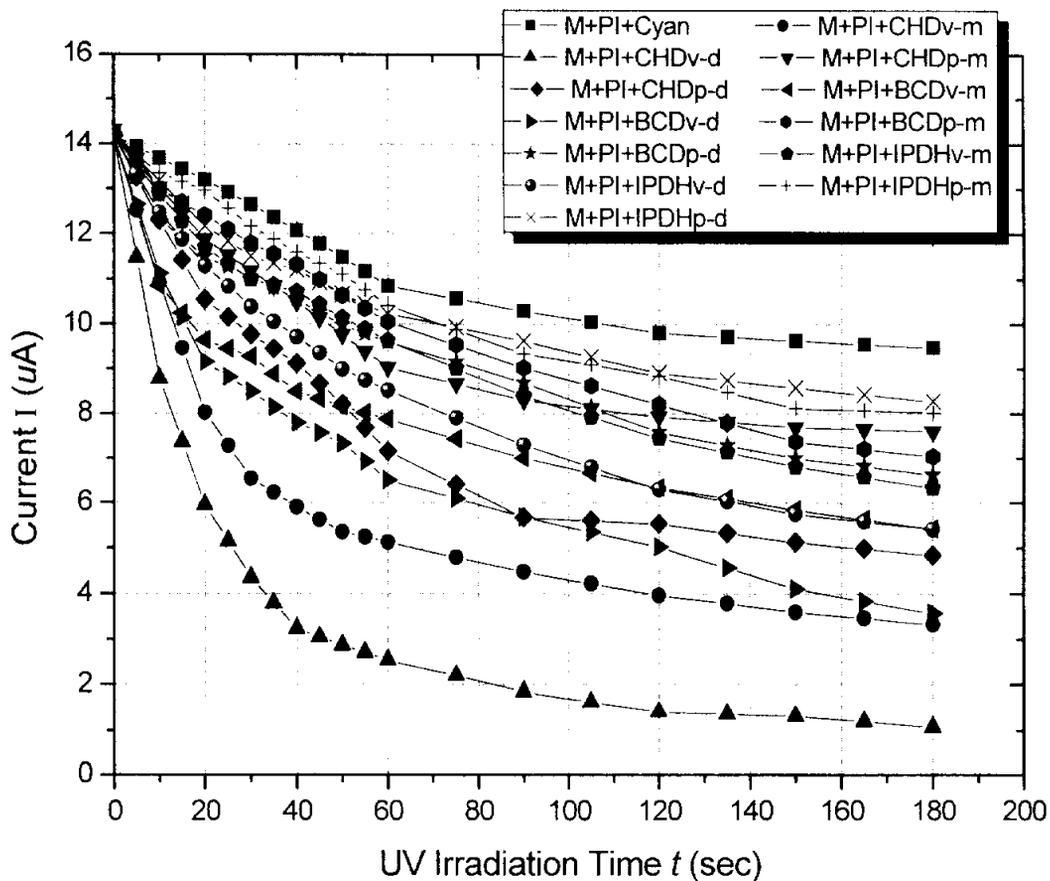


Fig. 48. Current change with UV irradiation time (cyan ink).

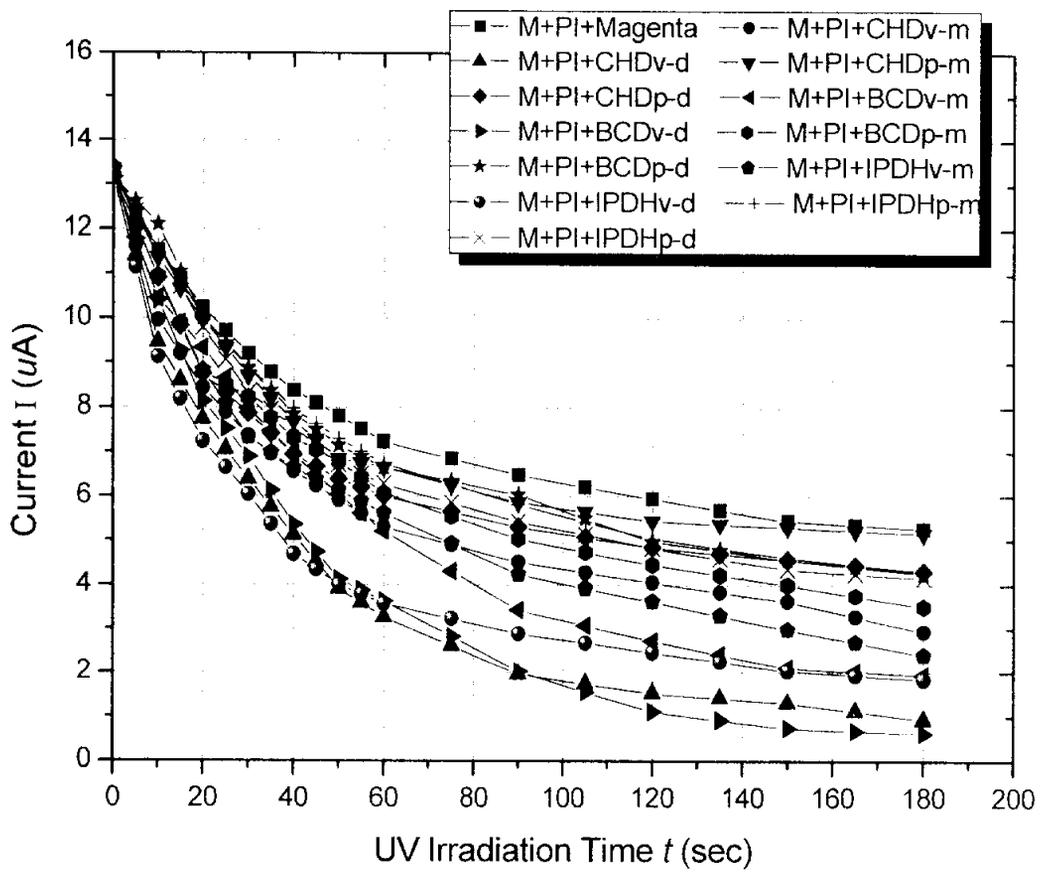


Fig. 49. Current change with UV irradiation time (magenta ink).

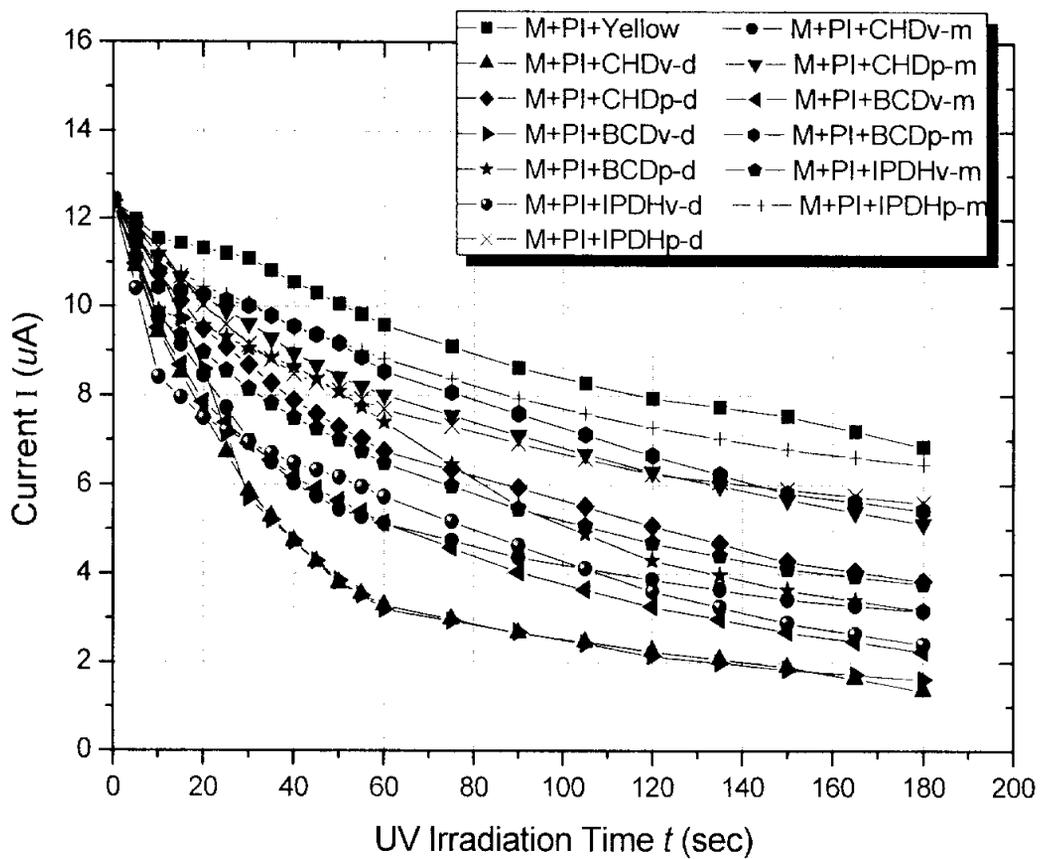


Fig. 50. Current change with UV irradiation time (yellow ink).

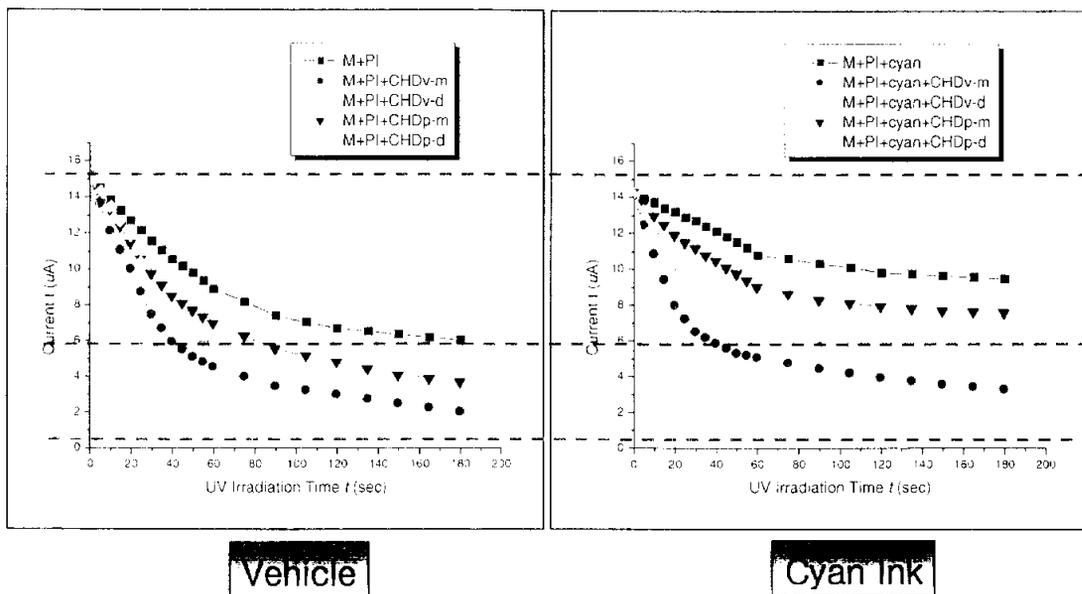


Fig. 51. The comparison of current change between ink and vehicle (CHD).

4-2-3. UV 강도에 따른 UV 잉크의 전류변화량

UV 강도에 따른 전기전도도의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같이 안료(cyan, magenta, yellow), 광중합 monomer, 광개시제, 그리고 여러 가지 산증식제를 첨가한 UV 잉크에 UV 강도 0.02~0.2 mW/cm² 사이에서 측정된 결과를 Fig. 52~60에 각각 나타내었다.

4-2-2에서 UV 잉크에 각각의 산증식제를 혼합하여 측정된 전기전도도는 산증식제가 첨가되지 않은 UV 잉크보다 전류 감소가 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 4-1-3의 vehicle의 UV 강도에 따른 전류변화 결과에서 UV 강도와 전류변화량(ΔI)는 비례관계에 있음을 알 수 있었다.

이 결과를 바탕으로 산증식제가 첨가된 vehicle에 안료를 첨가하여 광 조사 (초 후의 전류치 I_t 와 초기 전류치 I_0 와의 차, 즉 $I_0 - I_t = \Delta I$ 로서 나타낸 전류 변화량과 UV 강도와의 관계를 그래프로 나타내었다. 측정 결과 광 조사 후의 전류변화량 ΔI 와 UV 강도 사이의 관계는 거의 직선 관계임을 알 수 있었으며, 광중합에 따른 전류 변화량과 UV 강도 사이에는 vehicle에서와 마찬가지로 다음 식 25와 같이 비례 관계가 성립함을 예측할 수 있다.

$$\Delta I = \kappa \Phi \text{ ----- (25)}$$

각각의 산증식제를 첨가한 vehicle에서 UV 강도에 따른 전류 변화량의 관계는 광량이 증가할수록 산증식제가 첨가되지 않은 미디엄 잉크와 비슷한 경향의 증가 곡선을 나타내었는데, 이 vehicle에 안료를 첨가하여 측정된 결과도 어느 일정 구간까지는 전체적으로 증가곡선이 나타나 광 강도와 전류변화량이 비례관계에 있음을 알 수 있다.

광 강도가 작을 때의 전류 변화량(ΔI) 크기는 산증식제가 첨가된 UV 잉크가 높게 나타남을 알 수 있으며, 특히 BCD 주사술에 vinyl기 유도체를 가진 di-type의 산증식제 (BCDv-d)의 경우는 yellow 잉크에의 낮은 광 강도에서도 산증식제의 첨가로 인해 급속한 전류변화량이 발생함을 알 수 있다. 이것은 UV가 광산의 발생을 증폭시켜 잉크의 monomer가 광에 의해 매우 빠르게 경화반응을 촉진시킨 결과로 사료된다.

이는 또한 안료가 첨가된 UV 잉크의 광 강도에 의한 전류변화 측정결과를 이용하여 산증식제의 선택에 따라 광량 조절 및 경화율 제어가 가능하다는 것을 의미하는 것이다.

(1) CHD를 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화량

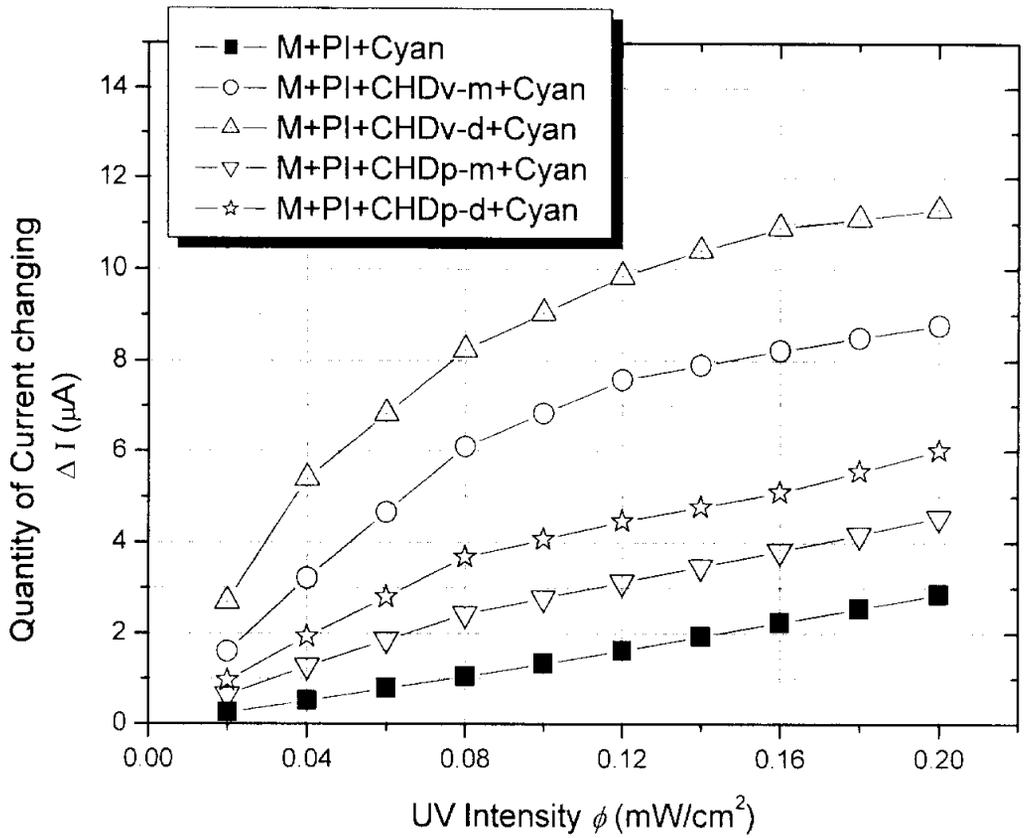


Fig. 52. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 10, 13, 34, 37).

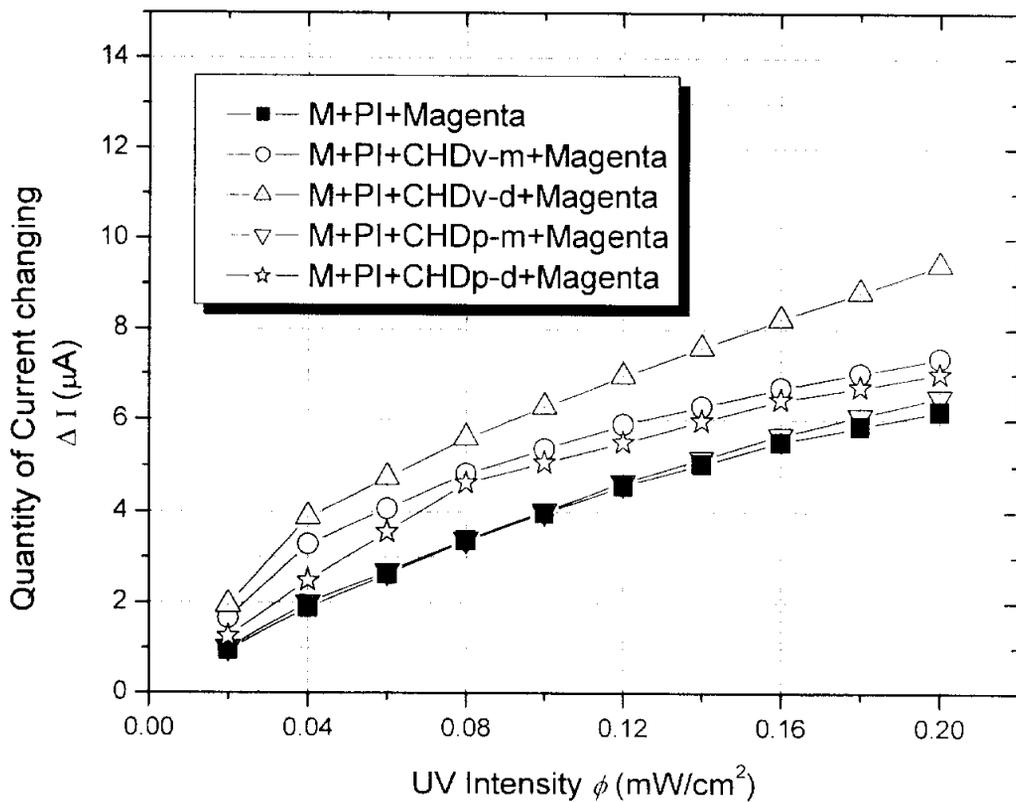


Fig. 53. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 11, 14, 35, 38).

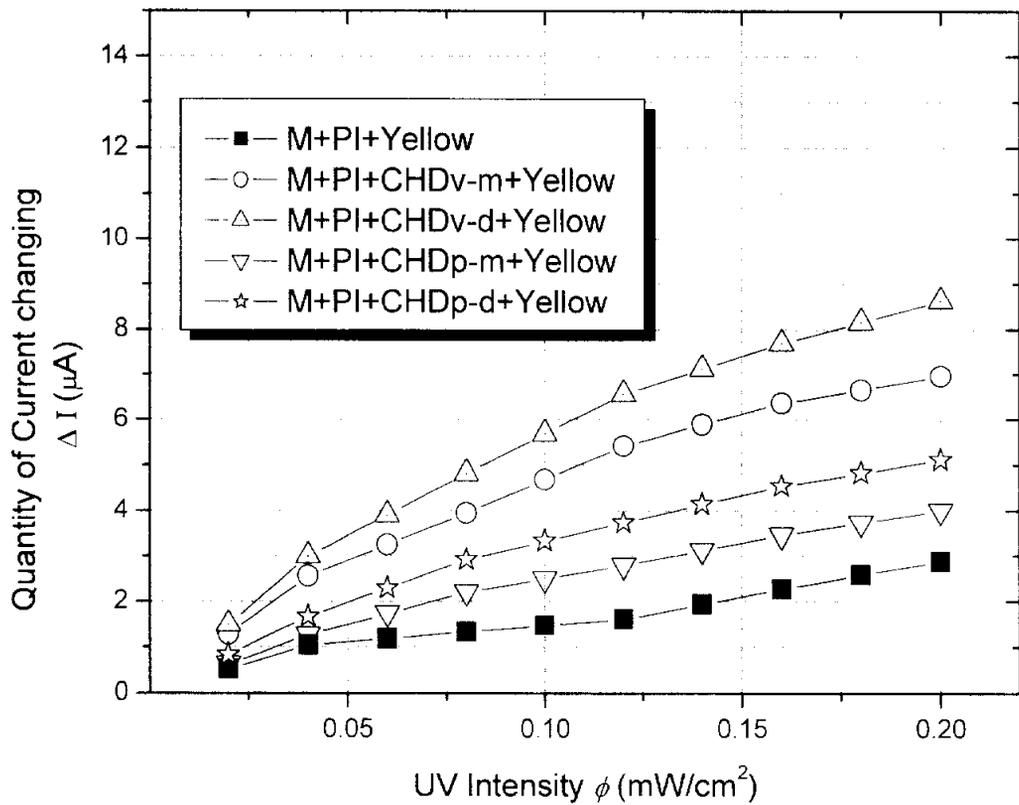


Fig. 54. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-7, 12, 15, 36, 39).

(2) BCD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 전류변화량

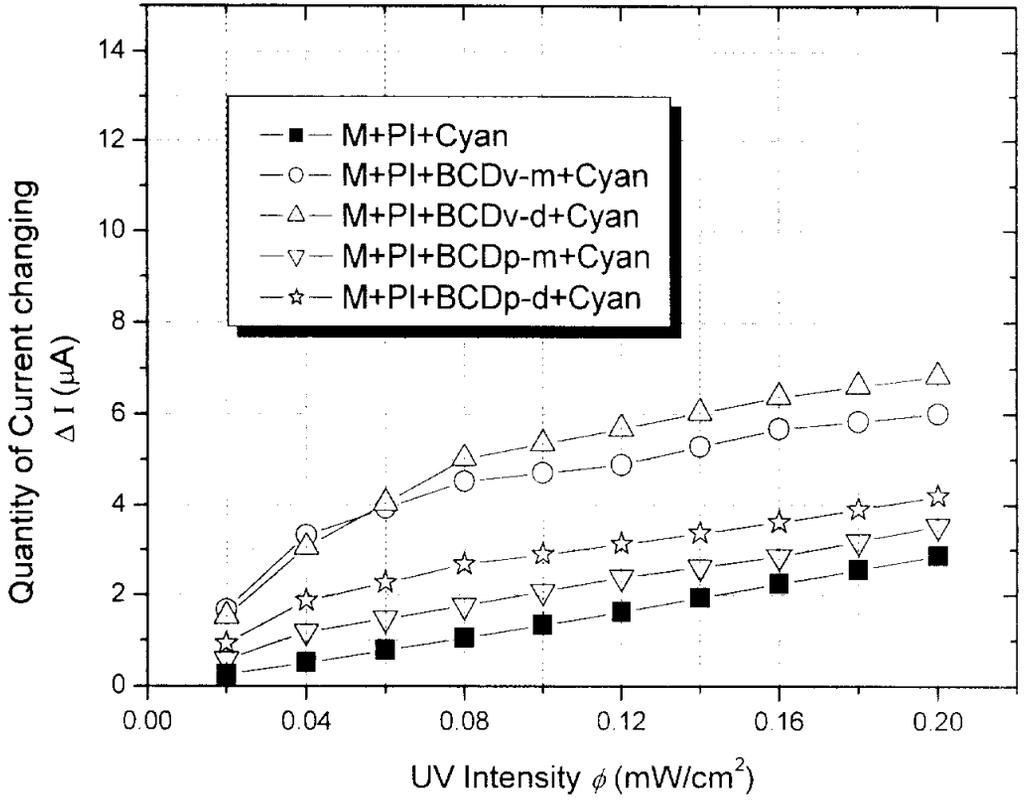


Fig. 55. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-8, 18, 21, 42, 45).

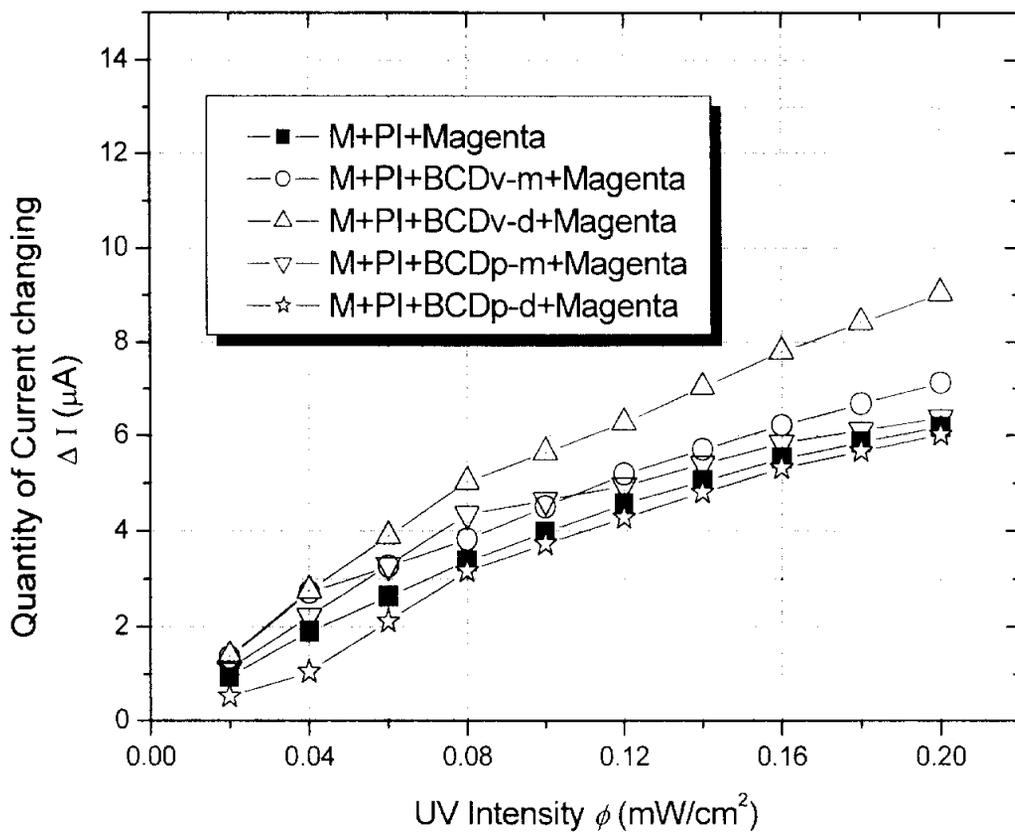


Fig. 56. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-8, 19, 22, 43, 46).

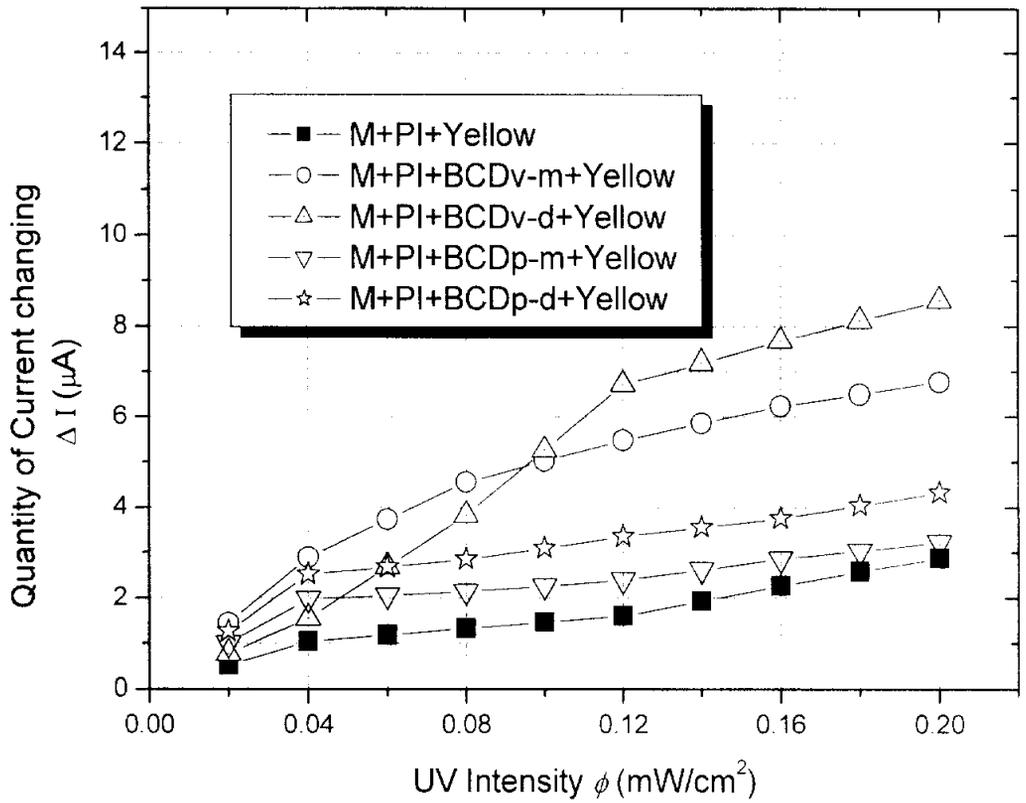


Fig. 57. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-8, 20, 23, 44, 47).

(3) IPDH를 주사슬로 한 산중식체를 첨가한 UV 잉크의 전류변화량

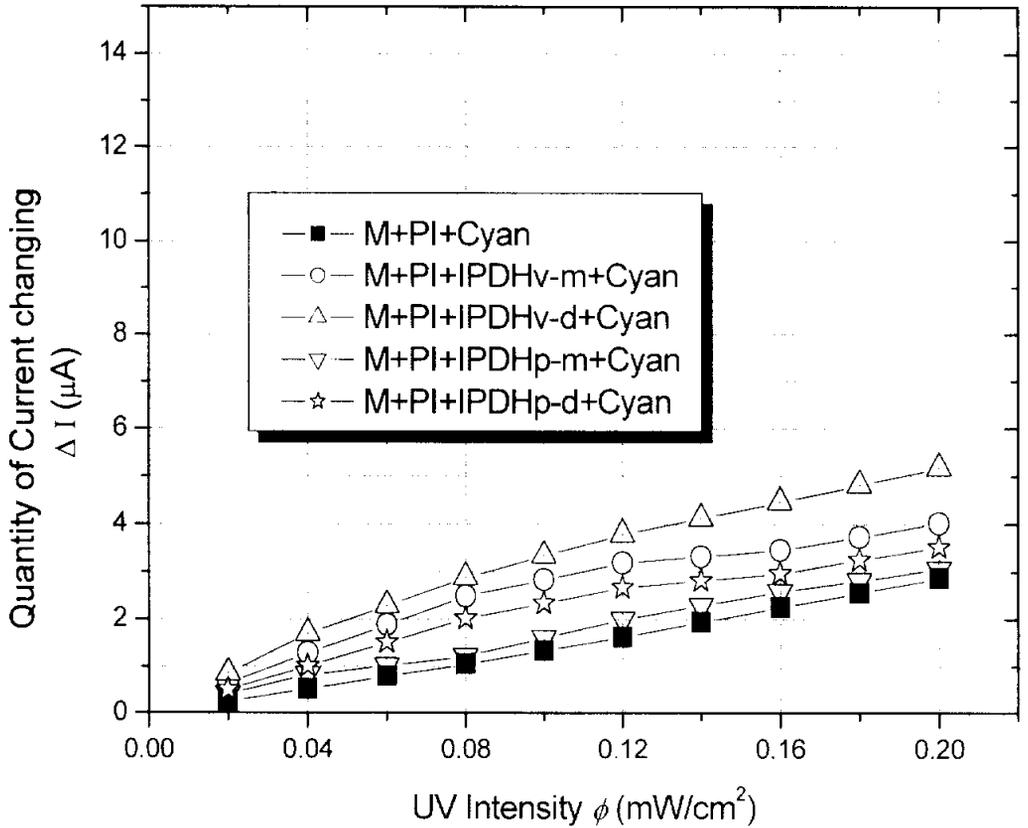


Fig. 58. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 26, 29, 50, 53).

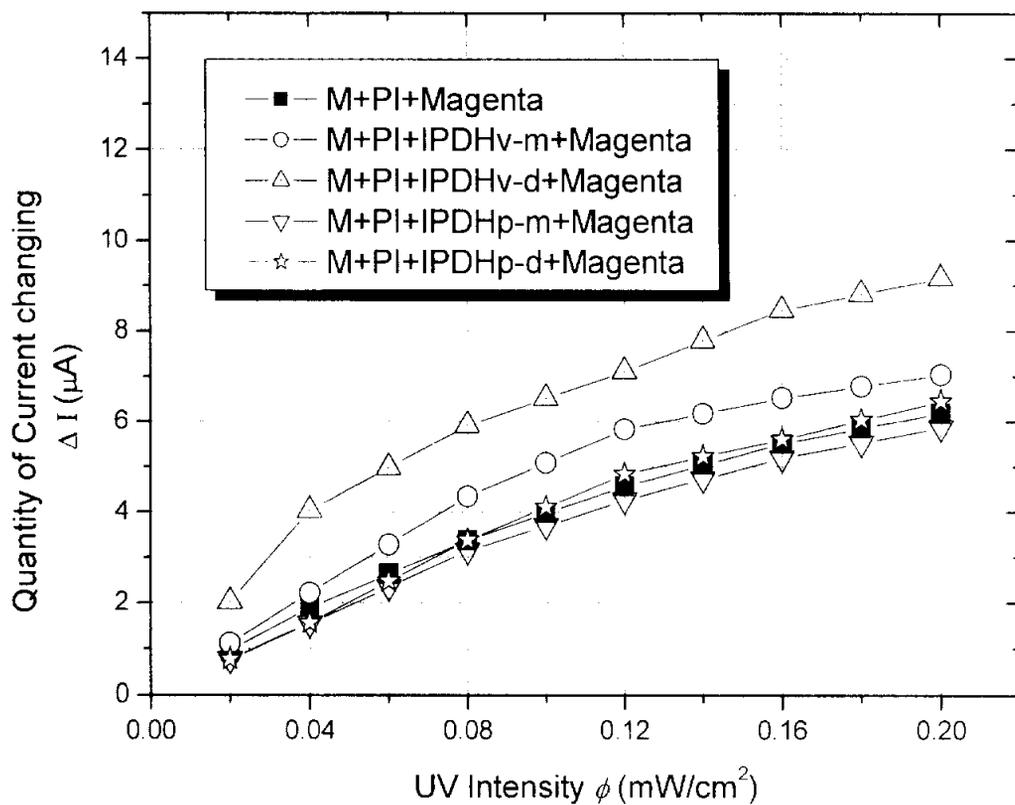


Fig. 59. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 27, 30, 51, 54).

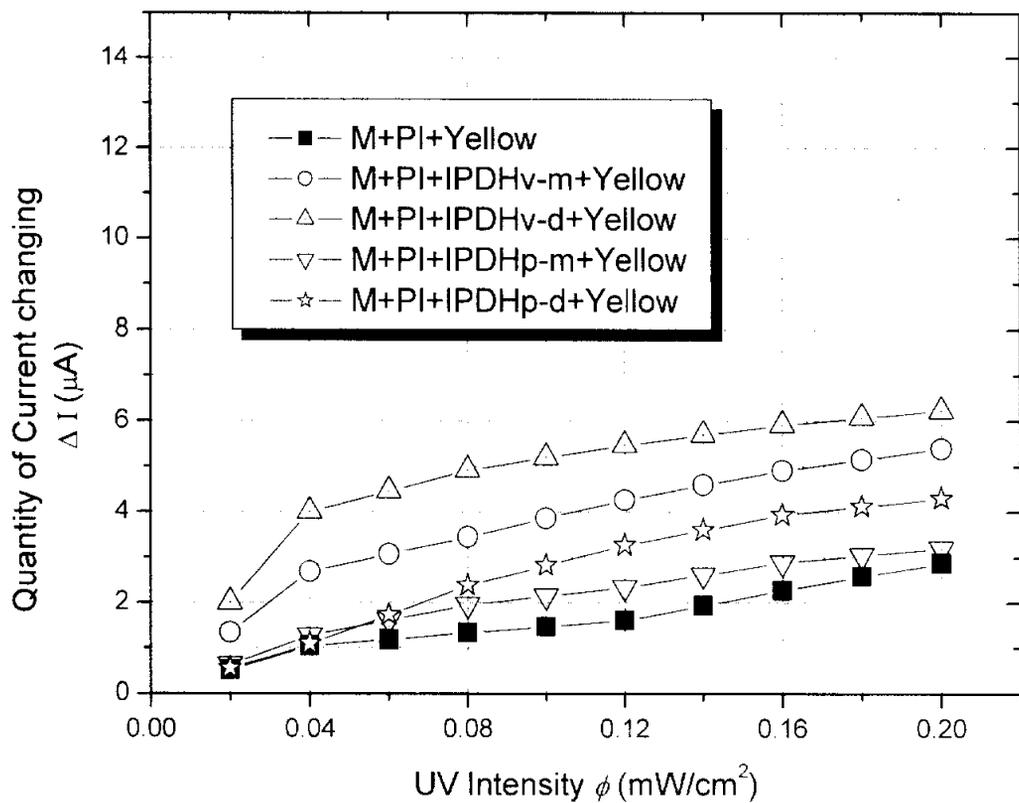


Fig. 60. The logarithmic plots for quantity of current changing with UV intensity (SM-9, 28, 31, 52, 55).

(4) vehicle과 UV 잉크의 UV 강도에 따른 전류변화량 비교

Fig. 61에는 여러 가지 주사술 중에서 CHD를 주사술로 하는 산증식제를 첨가한 vehicle과 UV 잉크의 UV 강도에 따른 전류변화량을 비교하여 나타내었다. 안료만 첨가했을 경우 안료를 첨가하지 않은 경우에 비해 전류변화량이 작음을 볼 수 있으며, UV 잉크에 산증식제를 첨가함으로써 다시 전류변화량이 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 vehicle의 경우에는 각 산증식제 사이에 비슷한 비율로 전류변화량의 차이가 있으나 cyan 잉크의 경우는 산증식제간의 차이가 불균일하게 나타남을 볼 수 있다. 이는 UV 조사시간에 따른 전류변화의 결과 비교와 마찬가지로 안료와 산증식제간에 상관관계가 있는 것으로 사료된다.

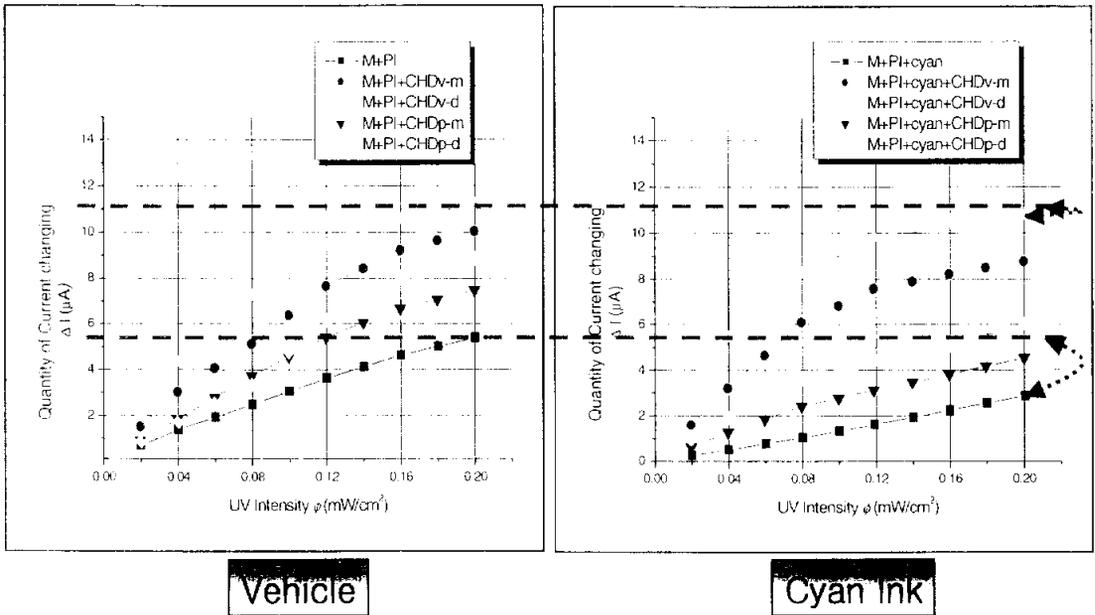


Fig. 61. The comparison of quantity of current changing as the change of UV intensity between UV ink and vehicle (CHD).

4-2-4. UV 조사 시간에 따른 UV 잉크의 경화율 및 경화속도

앞 절에서 광중합 monomer와 광개시제, 그리고 여러 가지 산증식제를 혼합한 시료에 cyan, magenta, yellow 안료를 첨가하여 실질적으로 UV 잉크에 가까운 시료를 제작하여 UV 경화 시간에 대한 전류 변화 및 UV 광 강도에 따른 전류변화율을 측정하였다.

측정 결과는 vehicle의 측정값과 비슷한 경향으로 나타났으며, 특히 yellow 잉크에 산증식제를 첨가한 시료는 다른 시료들보다 전류변화 및 광 강도 의존성에 있어 우수한 결과를 볼 수 있었다. 이와 같은 결과를 이용하여 앞의 식, 23, 24에 대입하여 UV 경화 잉크에서 중요한 요소 중의 하나인 UV 광 조사시간에 대한 UV 잉크의 경화율 및 경화 속도를 유추하였다.

(1) CHD를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도

CHD를 주사슬로 하고 있는 산증식제(CHDv-m, CHDv-d, CHDp-m, CHDp-d)에 각각의 안료를 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도를 측정하여 Fig. 62~67에 나타내었다.

우선 vehicle의 경화율 그래프 Fig. 32에서 광조사 180 초 후 약 60%의 경화율을 나타냈었지만, Fig. 62에서 UV cyan 잉크의 경화율은 약 35%로 감소한 것으로 나타났다. 이것은 앞에서 설명한 것처럼 안료의 첨가로 인하여 UV 광이 잉크 내부까지 침투하지 못하고 반사가 일어나 경화율이 감소되는 것이라 예측할 수 있다. 그러나 산증식제를 혼합하여 측정 한 결과 최고 3 배 이상(90%)으로 경화율이 증가한 것을 볼 수 있다. 특히 cyan 잉크에서 이와 같은 결과를 볼 수 있는데, 산증식제를 첨가하지 않은 시료에서는 조사 시간에 따라 20~35% 정도의 경화율 변화를 볼 수 있지만 산증식제(CHDv-m, CHDv-d, CHDp-m, CHDp-d)를 첨가함으로써 2 배 이상의 경화율 증가를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 경화속도에서도 확인할 수 있는데 경화 초기에 산증식제를 첨가하지 않은 잉크보다 3 배 이상 빠른 경화속도를 볼 수 있었다. 또한 각 산증식제 첨가시 경화율 상승 순서는 CHDv-d < CHDv-m < CHDp-m < CHDp-d 순이었다.

상승폭 또한 일정하게 나타남을 확인할 수 있었는데, magenta 안료가 첨가된 잉크의 경우에는 vinyl기가 치환된 di-type의 산증식제를 첨가한 잉크의 경화율만 배 이상 증가함을 볼 수 있었고, 나머지 산증식제에서는 큰 차이가 나지 않았으며 경화속도도 마찬가지로 큰 차이를 볼 수 없었다.

이와 같은 결과는 안료가 UV를 흡수하는 정도에 따라 경화속도가 달라지고, 이로 인해 경화율 변화가 나타나는 것을 알 수 있다. yellow 잉크의 경화율은 cyan 잉크와 비슷한 경향을 나타냈는데, 산중식제를 넣지 않은 yellow 잉크의 180 초 후의 경화율은 약 43 %였으나, 산중식제(CHDv-d)를 첨가함으로써 90% 이상의 경화율을 보였다.

이와 같은 결과는 색료에 따른 일반적인 경화속도(magenta > yellow > cyan)의 의존성을 어느 정도 제어할 수 있음을 의미하는 것이다.

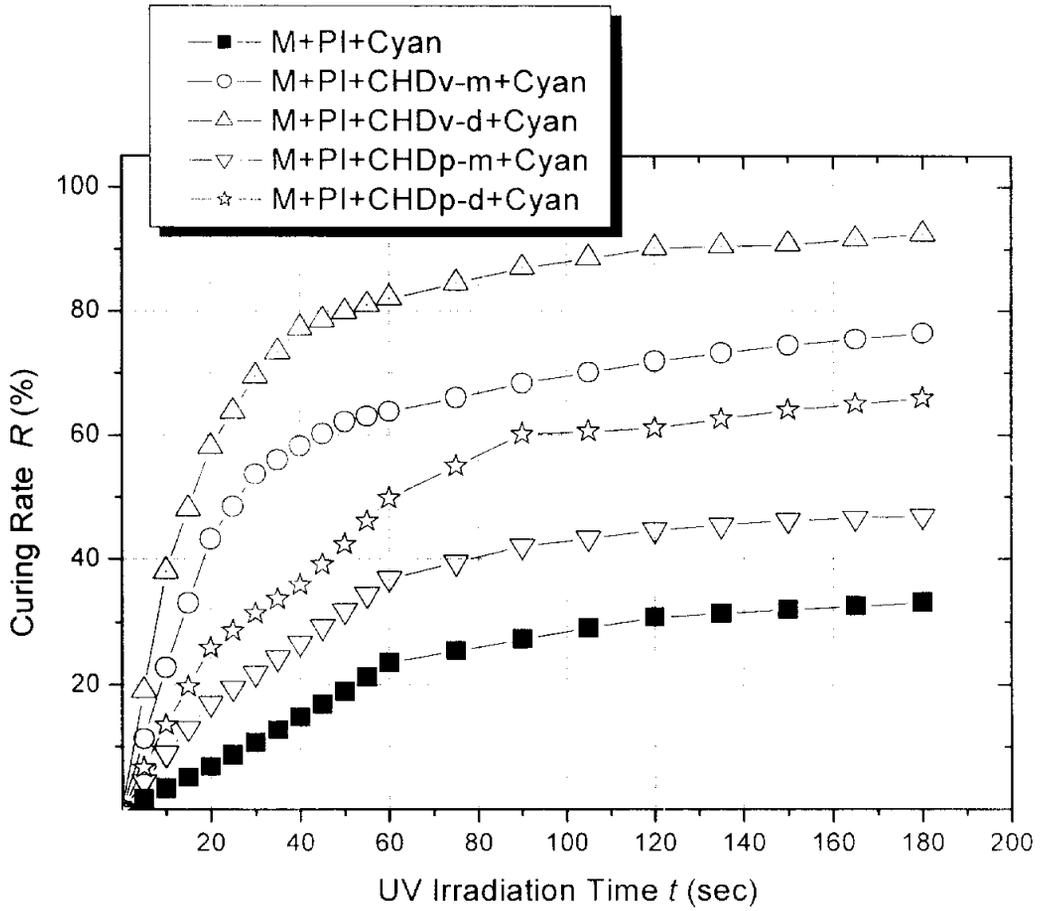


Fig. 62. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 10, 13, 34, 37).

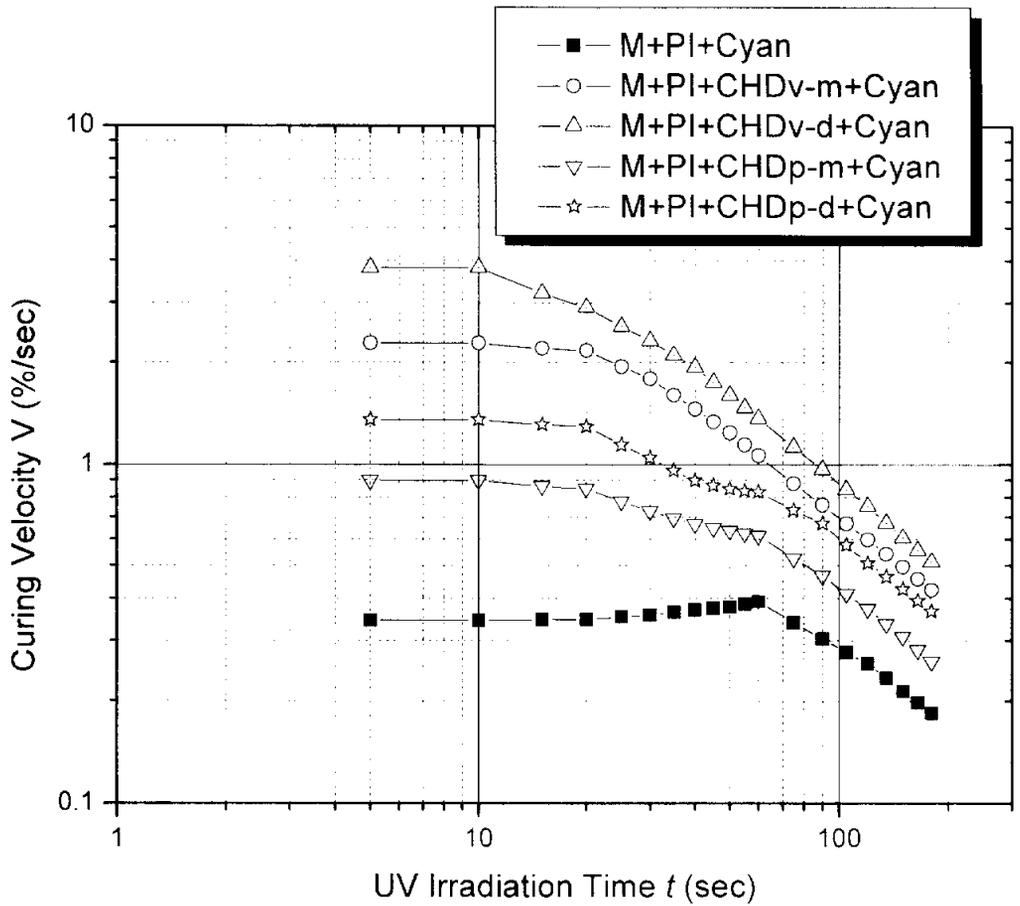


Fig. 63. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 10, 13, 34, 37).

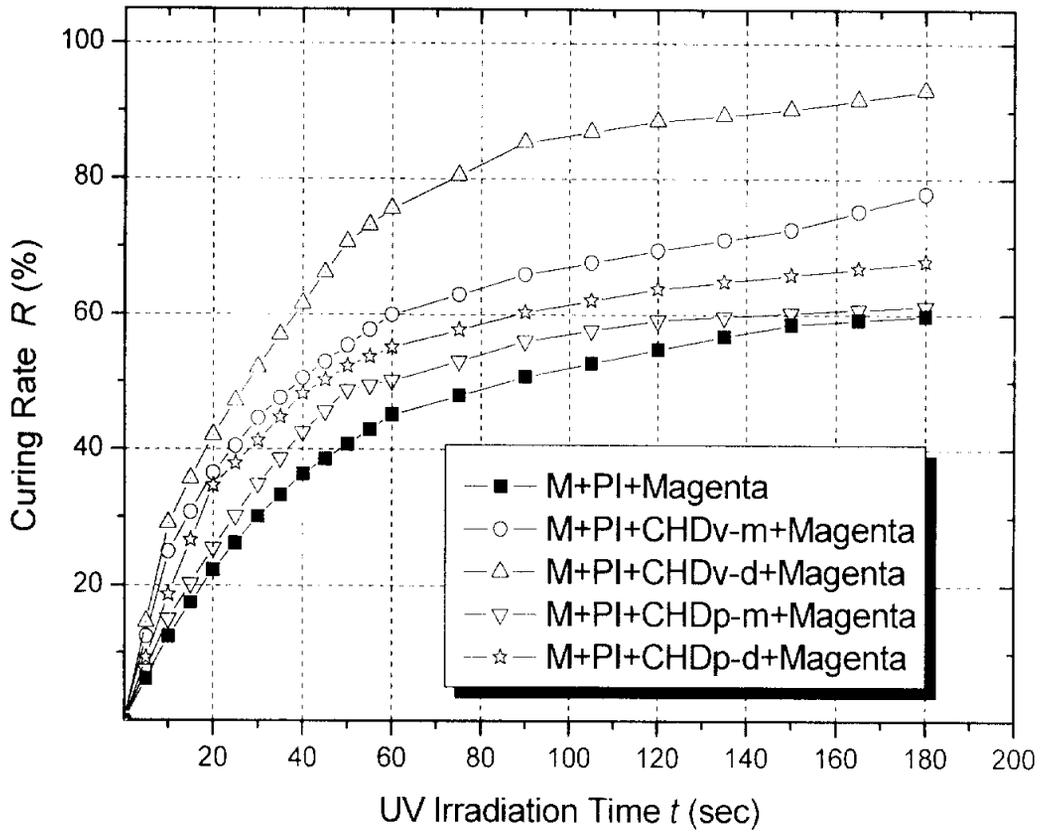


Fig. 64. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 11, 14, 35, 38).

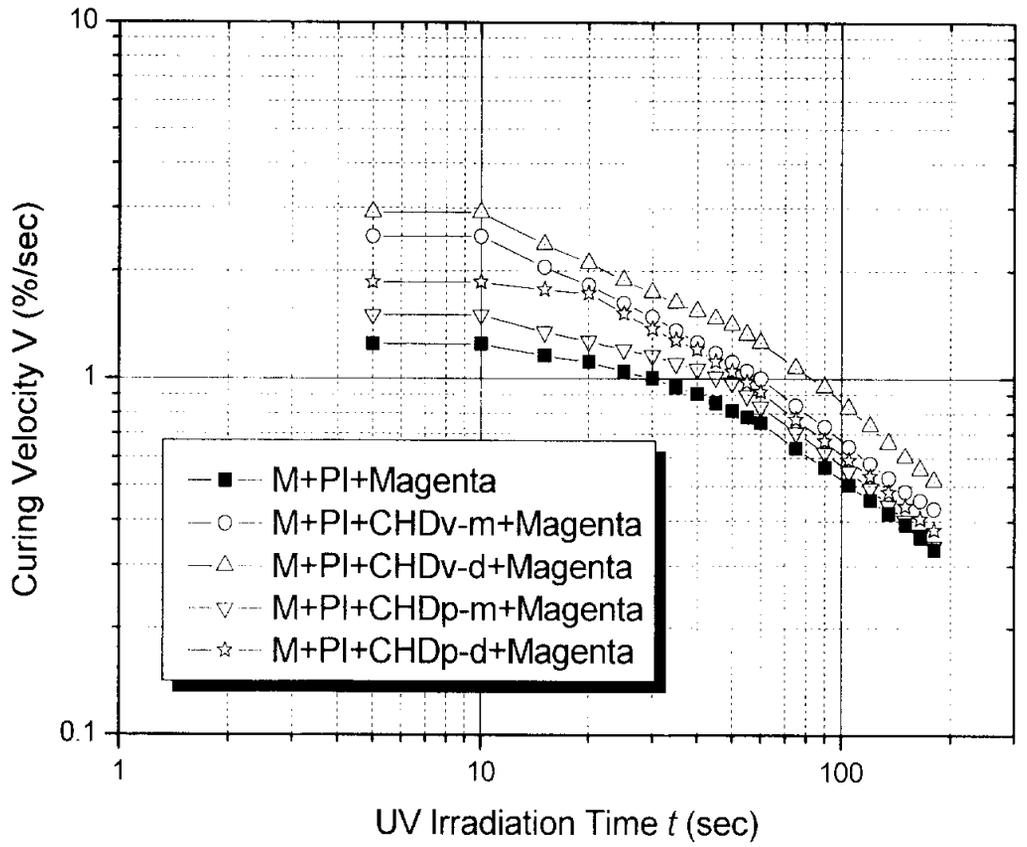


Fig. 65. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 11, 14, 35, 38).

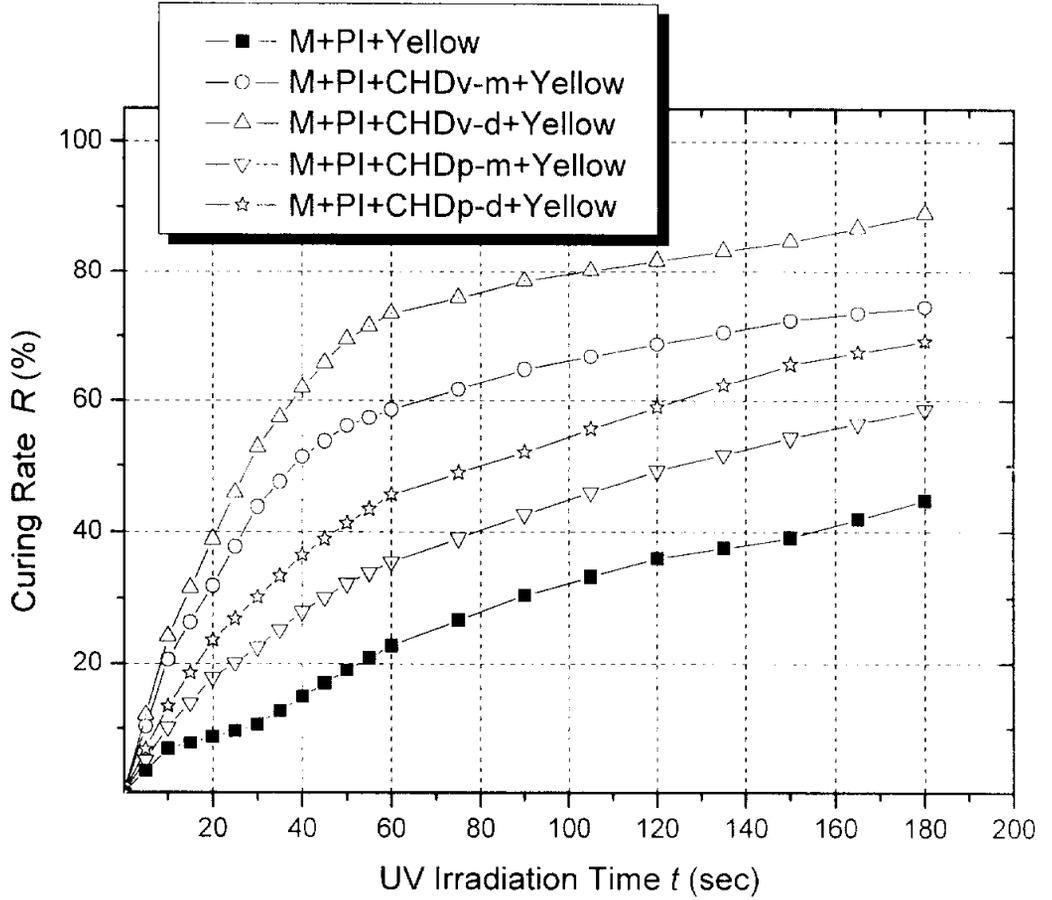


Fig. 66. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-7, 12, 15, 36, 39).

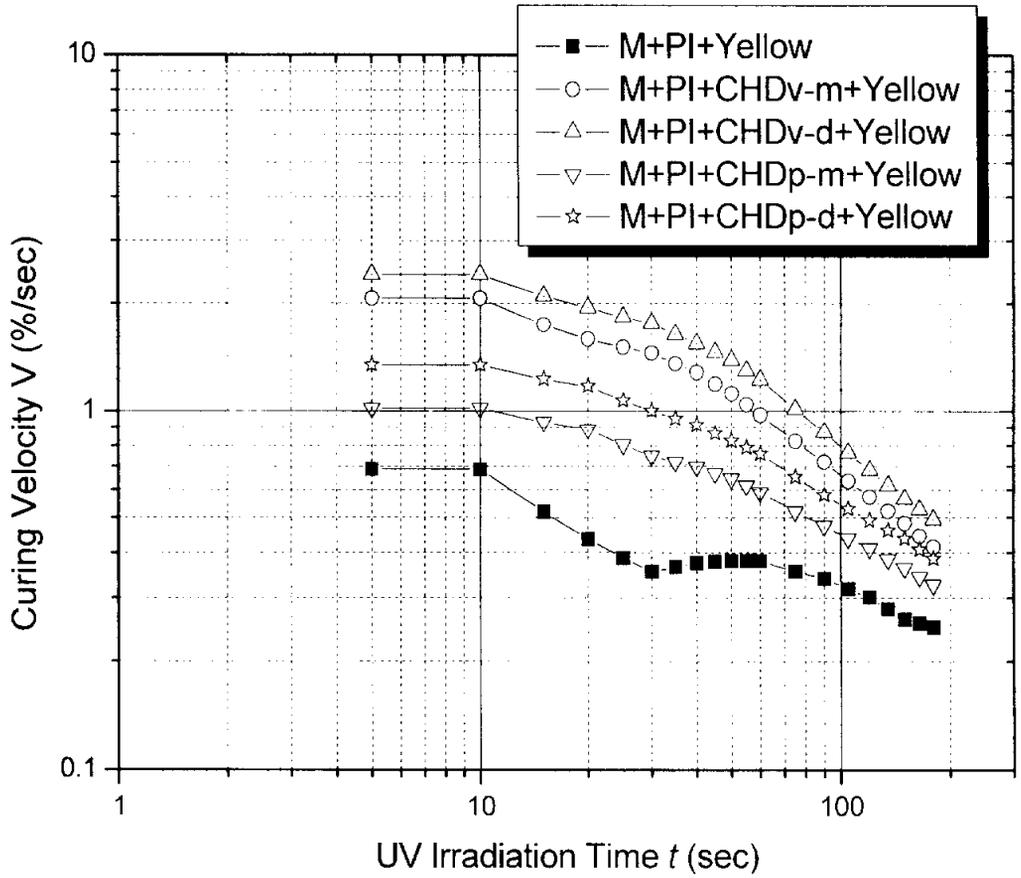


Fig. 67. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-7, 12, 15, 36, 39).

(2) BCD를 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도

BCD를 주사슬로 하는 산중식제(BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d)에 cyan, magenta, yellow 안료를 각각 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도를 측정하여 Fig. 68, 70, 72에 나타내었다. Fig. 68의 cyan 잉크에 산중식제(BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d)를 첨가한 잉크의 경화율은 광 조사 180 초 후 산중식제가 혼합되지 않은 잉크의 경화율에 비해 최고 78%의 경화율, 즉 40% 이상의 경화율 증가를 볼 수 있었으며, Fig. 70의 magenta 잉크의 경우에는 38%, Fig. 72의 yellow 잉크는 42% 정도의 경화율 상승을 볼 수 있었다. 즉 전체적으로 최고 40% 정도의 경화율 상승효과를 볼 수 있었다.

경화속도 결과 값을 나타낸 그래프인 Fig. 69, 71, 73에서는 조사시간의 흐름에 따른 경화율을 비교할 수 있는데, Fig. 68의 cyan 잉크의 경화율은 vinyl기가 치환된 BCDv-m, BCDv-d의 산중식제 첨가시 조사 시간 20 초 이내에 2 배 이상의 경화율이 순간적으로 증가됨을 볼 수 있다. 이를 경화속도 값과 비교하면 methyl기가 치환된 산중식제(BCDp-d, BCDp-m)에 비해 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 70의 magenta 잉크의 경화율 결과를 보면, 산중식제가 첨가되지 않은 잉크의 경화율은 광조사 180 초 후 60% 정도로 다른 안료가 들어간 UV 잉크에 비해 경화율이 높은 결과를 확인할 수 있는데, 산중식제 BCDv-m, BCDv-d, BCDp-m, BCDp-d를 혼합하여 BCDp-m : 68 < BCDp-d : 75 < BCDv-m : 84 < BCDv-d : 98%의 순서로 경화율이 증가됨을 볼 수 있다. 그리고 광조사 60 초 전에는 다른 산중식제에 비해 BCDv-d를 첨가한 잉크의 경화율이 가장 우수하다는 결과를 알 수 있었다. 경화속도 결과에 대해 살펴보면 cyan 잉크나 yellow 잉크와 다른 특성을 볼 수 있는데, 특히 methyl기가 치환된 mono-type의 산중식제(BCDp-m)의 경화 속도는 산중식제가 들어있지 않은 잉크의 경화 속도보다 감소한 것을 볼 수 있다. 이것은 이 산중식제가 monomer에 대한 용해도가 좋지 않은 결과라고 예측할 수 있으며, 경화율 그래프와 비교하여 20 초 후의 급격한 경화율 증가에 영향을 주는 것으로 보아 monomer에 대한 적은 용해도는 초기의 경화 속도는 낮지만 시간이 지남수록 광산의 급격한 생성으로 잉크 경화에 관여하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 그 외의 다른 산중식제 첨가시 각각의 특성은 그리 큰 차이를 보이지 않았다.

yellow 잉크에 산중식제를 첨가한 시료의 경화율 결과인 Fig. 72에서는 광조사 20 초까지는 산중식제 간의 경화 상승률은 큰 차이를 볼 수 없었으나 시간이 지남에 따라 급격히 증가하는 경향을 볼 수 있었으며 특히 산중식제(BCDv-d)를 첨가한 경우는 20 초 후 매우 급

적히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 180 초 후 경화율은 BCDp-m: 58 < BCDp-d: 72 < BCDv-m: 82 < BCDv-d: 85 %의 순으로 나타났으며 산중식제가 들어있지 않은 잉크 경화율과 비교하여 증가폭은 16, 30, 40, 43 % 순의 결과가 나타났다. 경화 속도 결과를 나타낸 Fig. 73을 보면 cyan, magenta 잉크와 마찬가지로 각 산중식제 간에는 그다지 큰 차이를 볼 수 없었으나, 산중식제(BCDv-d) 경우는 급격한 경화율 증가 경향을 볼 수 있었다. 이것은 경화율 증가를 경화속도 증가율로 설명할 수 있다는 것을 의미하는 것이다.

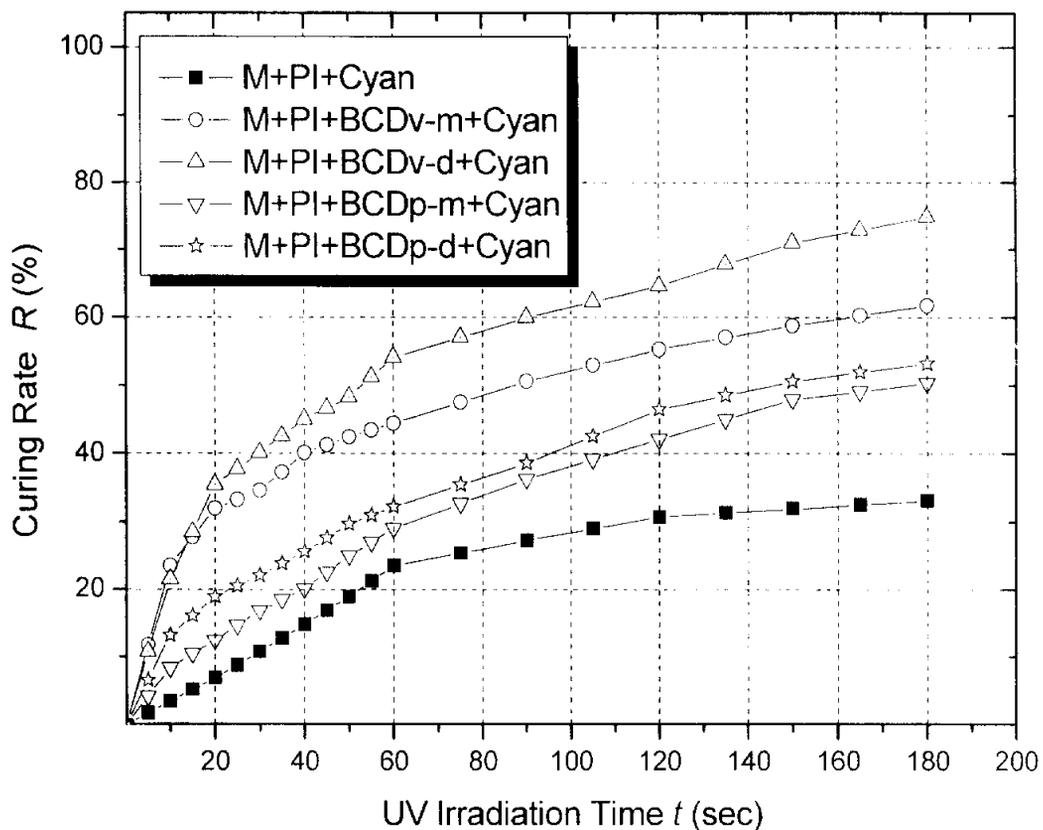


Fig. 68. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 18, 21, 42, 45).

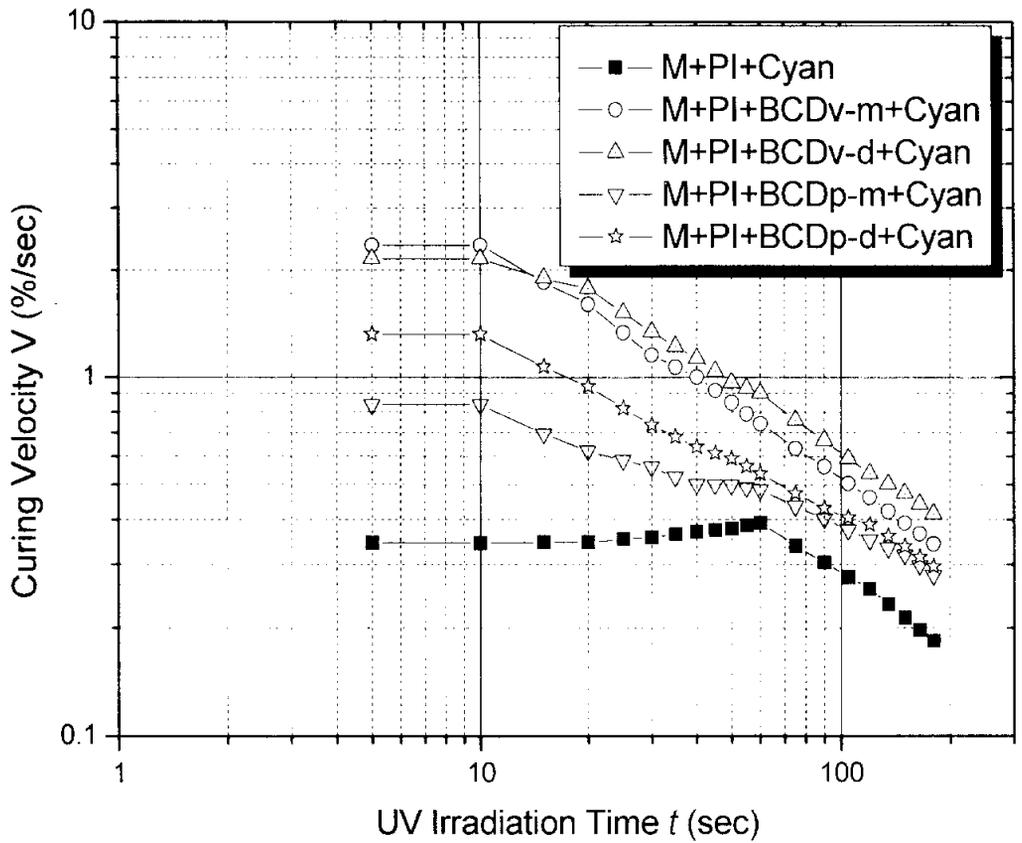


Fig. 69. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 18, 21, 42, 45).

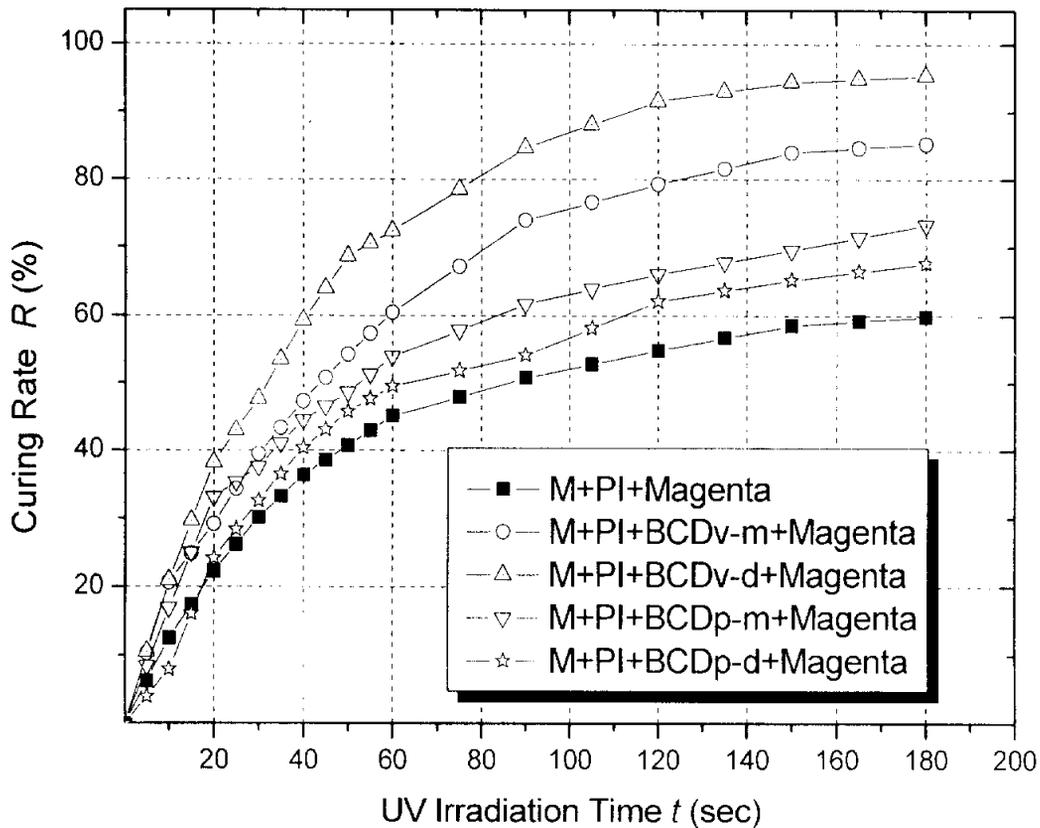


Fig. 70. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 19, 22, 43, 46).

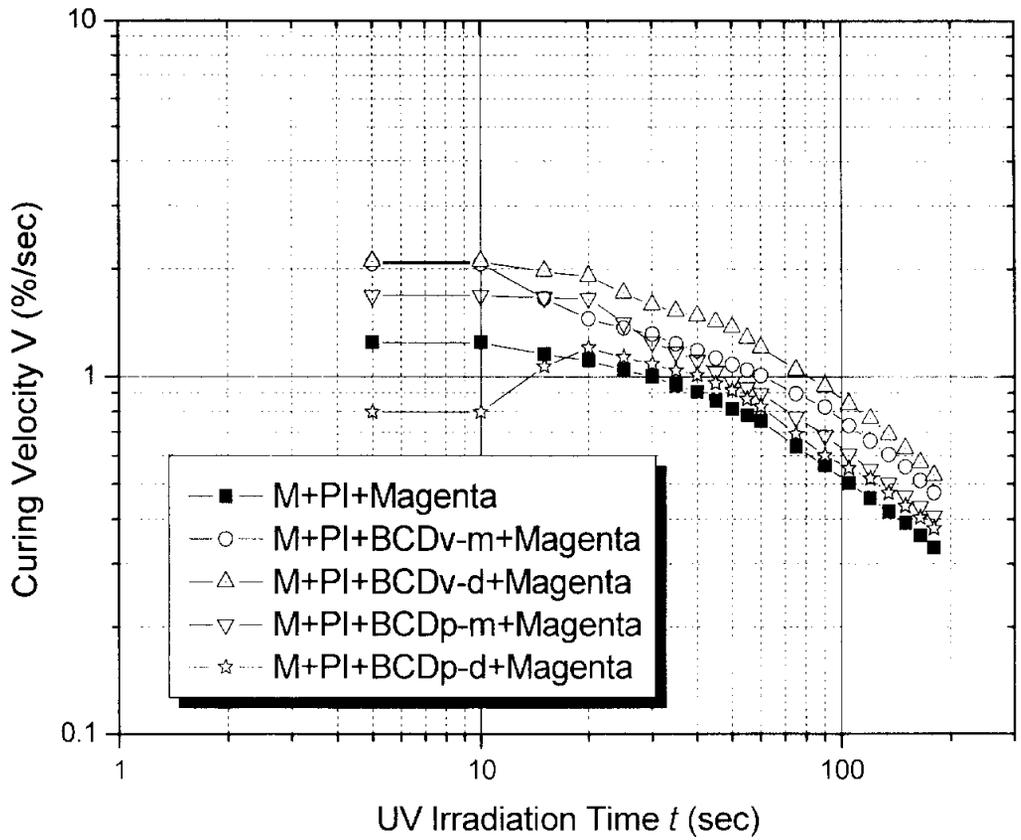


Fig. 71. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 19, 22, 43, 46).

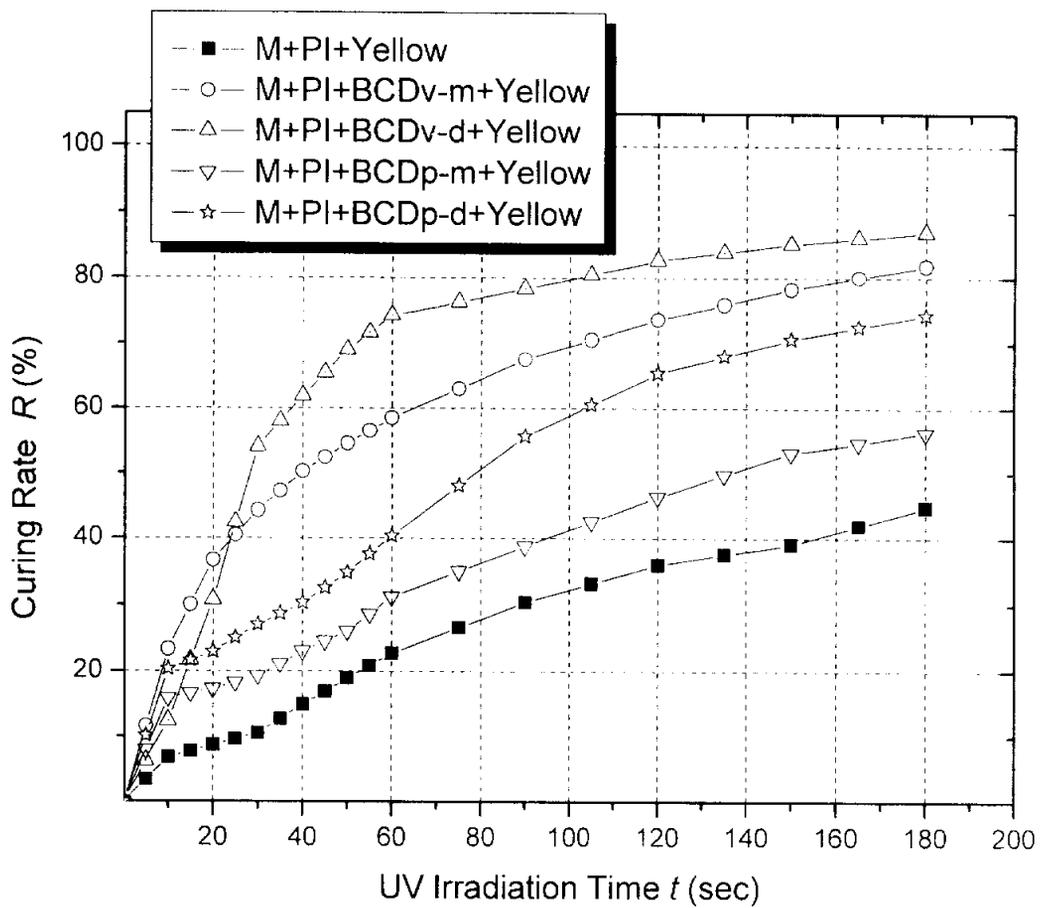


Fig. 72. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-8, 20, 23, 44, 47).

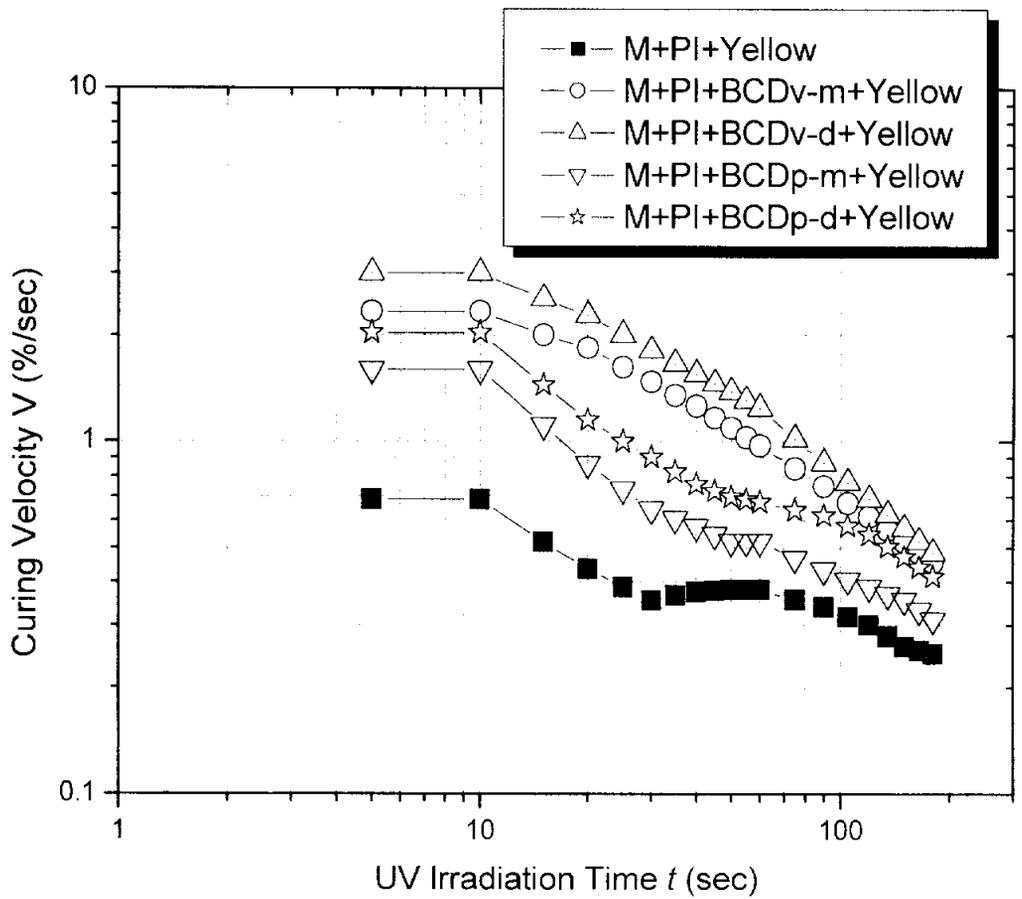


Fig. 73. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-8, 20, 23, 44, 47).

(3) IPDH를 주사슬로 한 산증식제를 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도

IPDH를 주사슬로 하는 산증식제(IPDHv-m, IPDHv-d, IPDHp-m, IPDHp-d)에 각각의 안료를 첨가한 UV 잉크의 경화율 및 경화속도를 측정하여 Fig. 74~79에 나타내었다.

cyan 잉크의 경화율 결과인 Fig. 74를 보면 산증식제가 첨가되지 않은 잉크의 광 조사 180초 후의 경화율은 약 32%로 나타났으나 산증식제를 첨가함으로써 IPDHp-d < IPDHp-m < IPDHv-m < IPDHv-d의 순서로 최고 30% 이상의 경화율이 증가한 것을 볼 수 있었다. 또한 Fig. 70에 나타낸 경화 속도 결과에서도 이와 비슷한 경향을 볼 수 있는데, 전체적으로 일정한 비율로 경화율과 경화속도가 증가하는 곡선을 나타내었다.

magenta 잉크의 경화율 변화 결과는 Fig. 76에 나타내었다. 광 조사 후 40초 전후로 급격한 증가를 보이다가 그 이후로는 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 77에 나타낸 경화속도 결과에서도 잘 나타나는데, IPDHv-m와 IPDHv-d 산증식제를 첨가한 잉크만 초기시간에서 경화속도 차이를 보이고 그 이후에는 산증식제가 첨가되지 않은 잉크와 비슷한 경향을 나타내었다.

yellow 잉크의 경화율 결과는 Fig. 78에 나타내었다. 각 산증식제 간의 경화율 변화는 비슷한 경향으로 나타남을 볼 수 있으며 IPDHv-m와 IPDHv-d 산증식제만이 UV 조사 10초 전후에서 급격한 상승이 나타났다. 이 결과 또한 Fig. 79에 나타낸 경화속도와 비교하여 광 조사 초기시간에 대해 매우 빠른 경화 속도 차이를 확인할 수 있었다. 결론적으로 단위시간에 대한 경화 속도는 경화율 변화와 상관관계가 있음을 예측할 수 있을 것이라 사료된다.

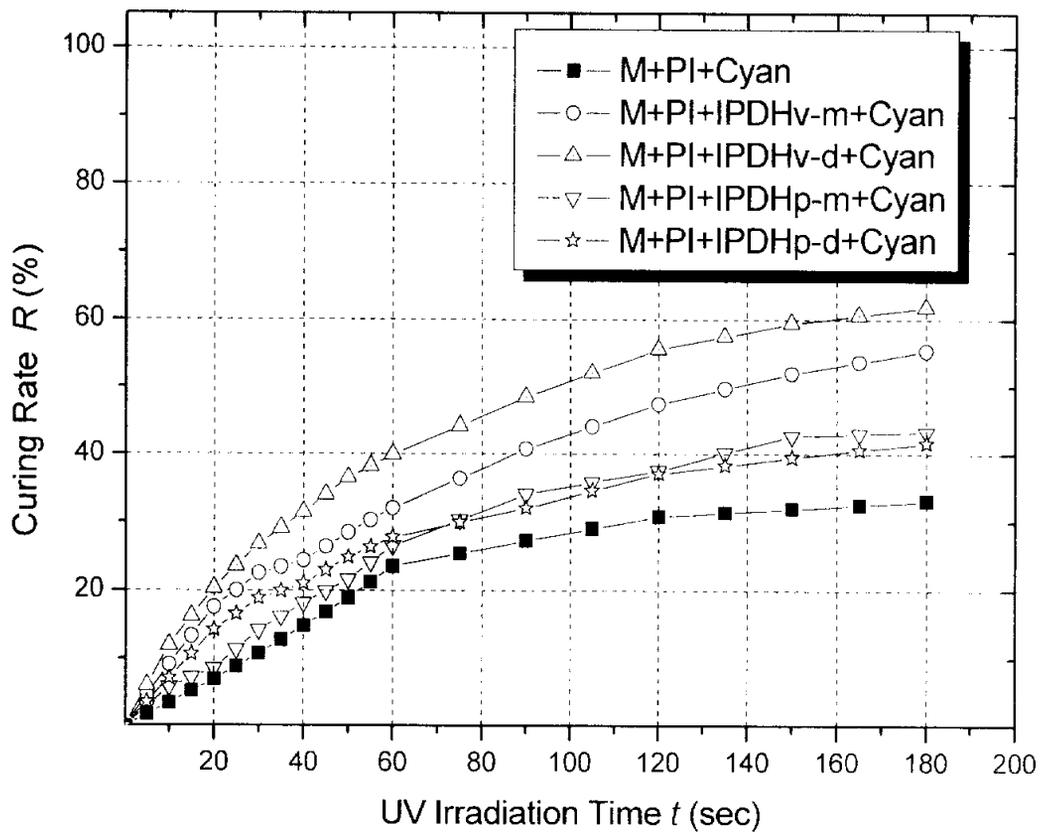


Fig. 74. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 26, 29, 50, 53).

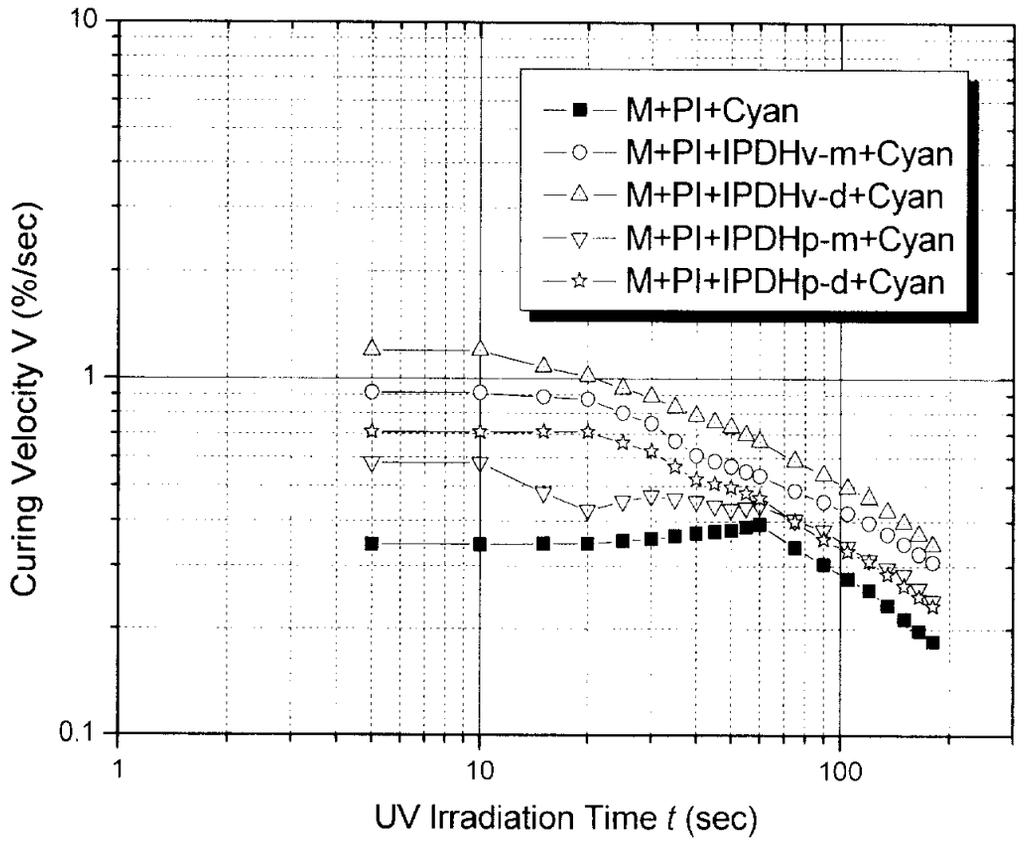


Fig. 75. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 26, 29, 50, 53).

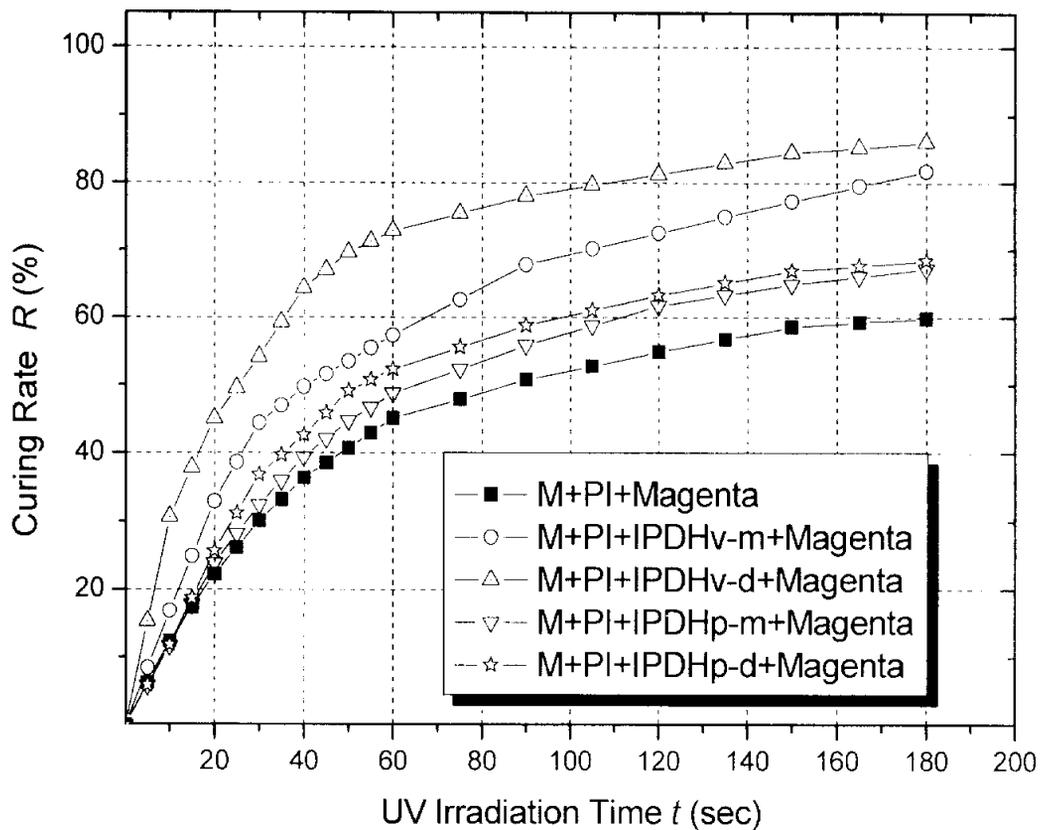


Fig. 76. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 27, 30, 51, 54).

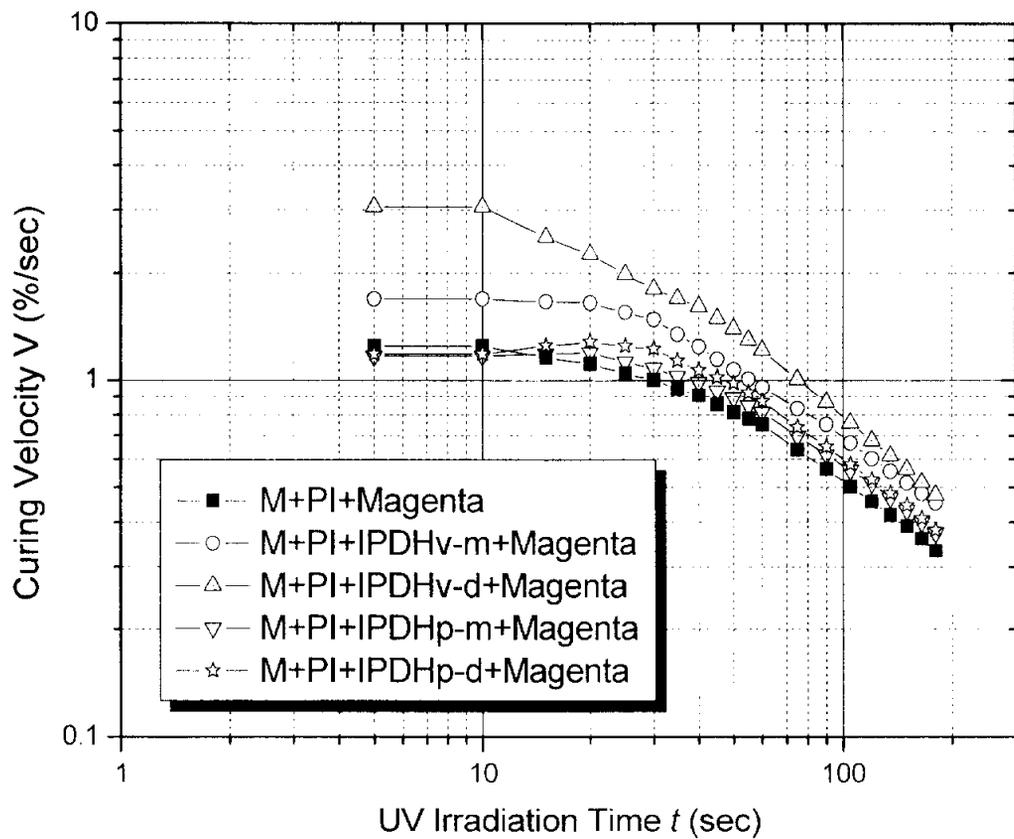


Fig. 77. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 27, 30, 51, 54).

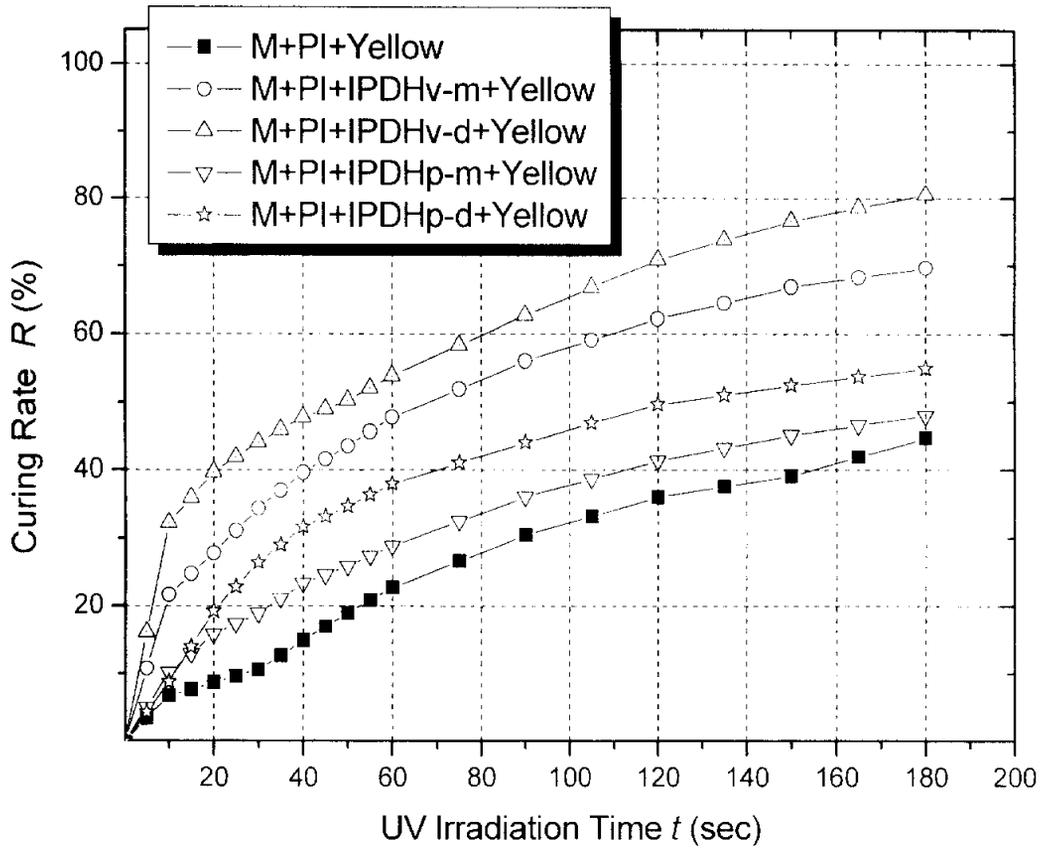


Fig. 78. The relation of curing rate with UV irradiation time (SM-9, 28, 31, 52, 55).

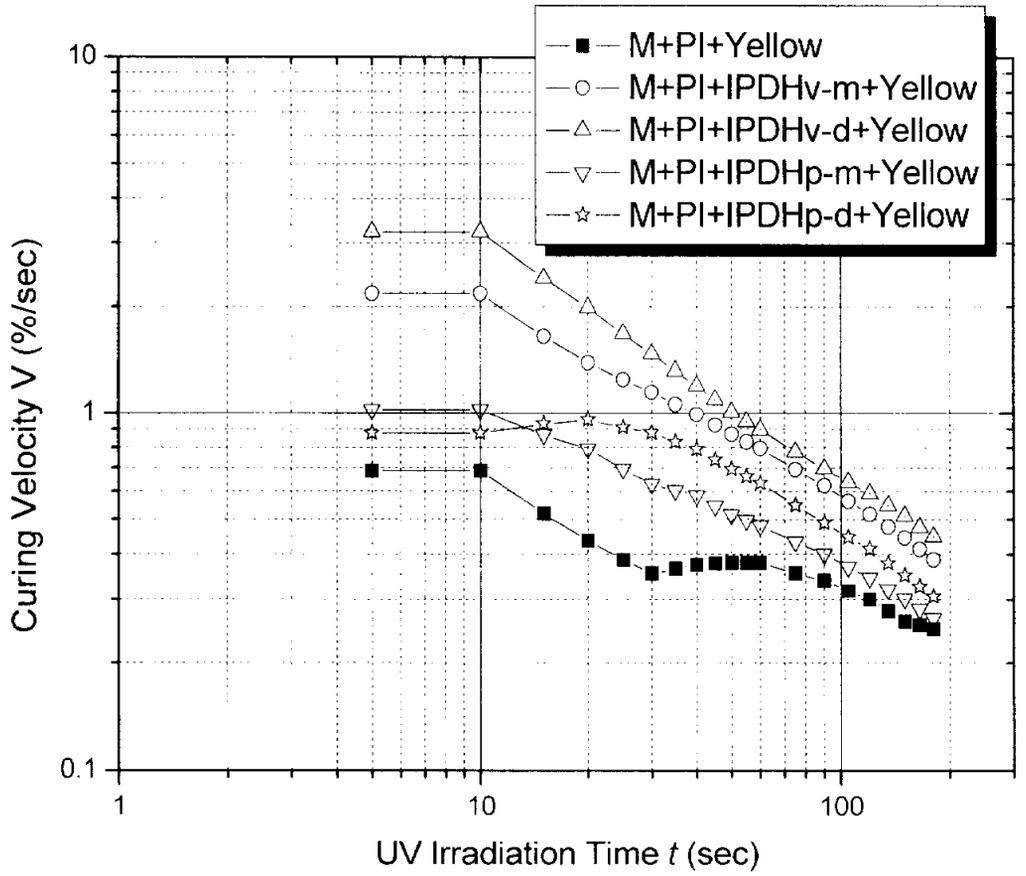


Fig. 79. The relation of curing velocity with UV irradiation time by log-log plot (SM-9, 28, 31, 52, 55).

(4) vehicle과 UV 잉크의 경화율 및 경화 속도 비교

Fig. 80과 81에 vehicle과 UV 잉크의 경화율 및 경화 속도를 비교하였다.

Fig. 80은 UV 조사 시간에 따른 vehicle의 경화율 그래프인 Fig. 32와 UV cyan 잉크의 경화율 그래프 Fig. 62를 비교한 그림이다. vehicle에서 산중식제를 첨가함으로써 UV 조사 180초 후의 경화율이 최고 100% 정도인 것을 볼 수 있고, 잉크의 경우도 같은 시간에서 최고의 경화율이 100%에 가까운 것을 볼 수 있다. CHDp-m의 경우 현저하게 경화율이 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 역시 monomer에 희석되는 정도가 낮기 때문이고, CHDv-d의 경우는 잉크에서 경화율 증가 정도가 훨씬 높아지는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 81은 vehicle의 경화속도 그래프인 Fig. 33과 CHD를 주사슬로 한 산중식제를 첨가한 UV cyan 잉크의 경화속도 그래프 Fig. 63을 비교한 그림으로 UV 잉크에 산중식제를 첨가함으로써 vehicle과 거의 비슷하게 경화속도가 향상되는 것을 볼 수 있다.

이는 앞의 전류변화량의 비교에서와 마찬가지로 안료의 첨가에 따른 영향을 산중식제 첨가로 해결할 수 있음을 의미한다.

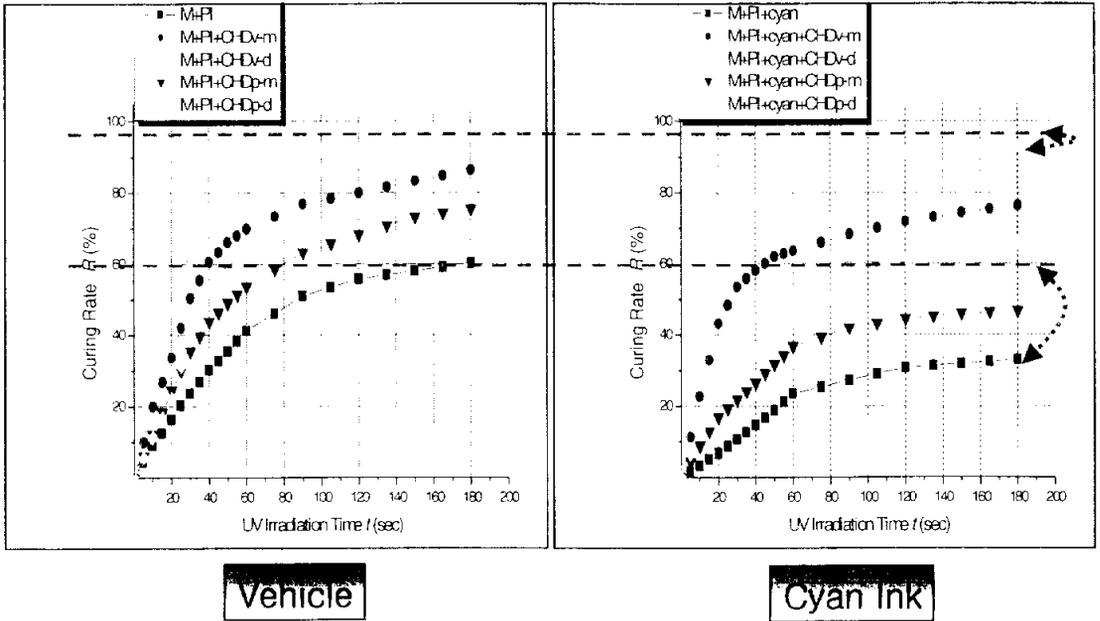


Fig. 80. The comparison of the curing rate between UV ink and vehicle (CHD).

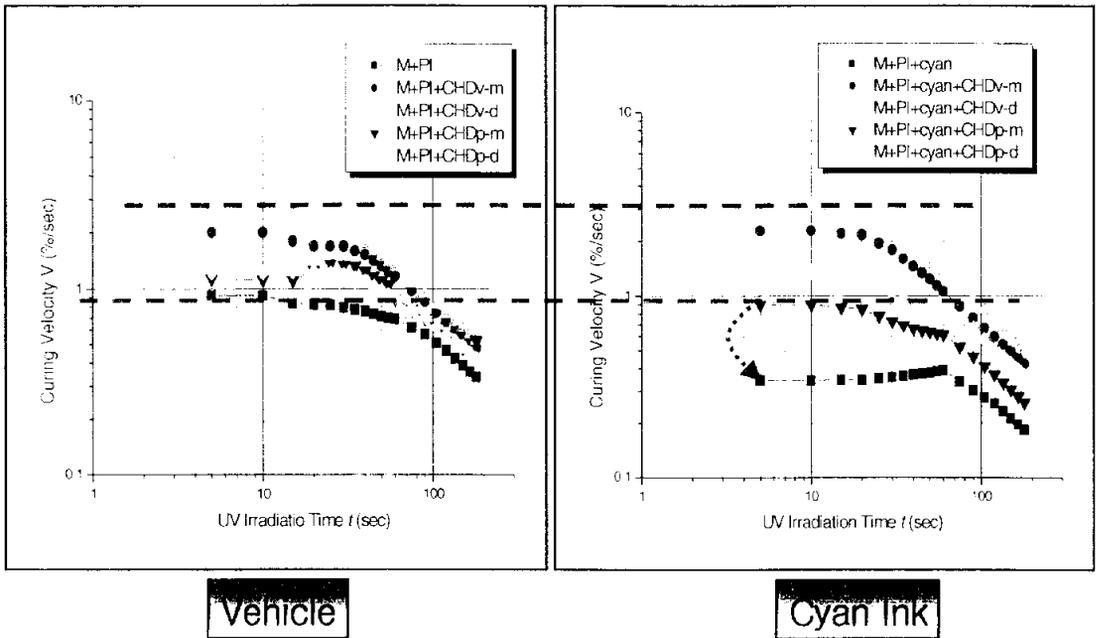


Fig. 81. The comparison of the curing velocity between UV ink and vehicle (CHD).

4-2-5. UV 잉크에 따른 산증식제의 효과

각각의 잉크에 따른 산증식제의 효과를 종합적으로 검토하기 위하여 Fig. 82, 83, 84와 같이 각각의 잉크에 합성한 모든 산증식제의 효과를 한 눈에 비교할 수 있게 하였다.

Fig. 82는 cyan 잉크의 경우로서 산증식제를 첨가하지 않은 경우에 경화율이 가장 낮은 가운데, CHDv-d > BCDv-d > CHDv-m > IPDHv-d > BCDv-m > IPDHv-m > CHDp-d > BCDp-d > BCDp-m > CHDp-m > IPDHp-d > IPDHp-m의 순으로 경화 효과가 높은 것으로 나타났다.

Fig. 83은 magenta 잉크의 경우로서 cyan 잉크와 마찬가지로 산증식제를 첨가하지 않은 경우에 경화율이 가장 낮은 가운데, BCDv-d, CHDv-d, IPDHv-d의 순으로 경화 효과가 높았고, CHDp-m, IPDHp-m, CHDp-d의 순으로 경화 효과가 낮게 나타났다.

Fig. 84는 yellow 잉크의 경우로서 cyan 잉크와 magenta 잉크에서와 마찬가지로 산증식제를 첨가하지 않은 경우에 역시 경화율이 가장 낮은 가운데, CHDv-d, BCDv-d가 경화 효과가 높았고, IPDHp-m, IPDHp-d, BCDp-m의 순으로 경화 효과가 낮게 나타났다.

(1) UV cyan 잉크에서 산중식제의 효과

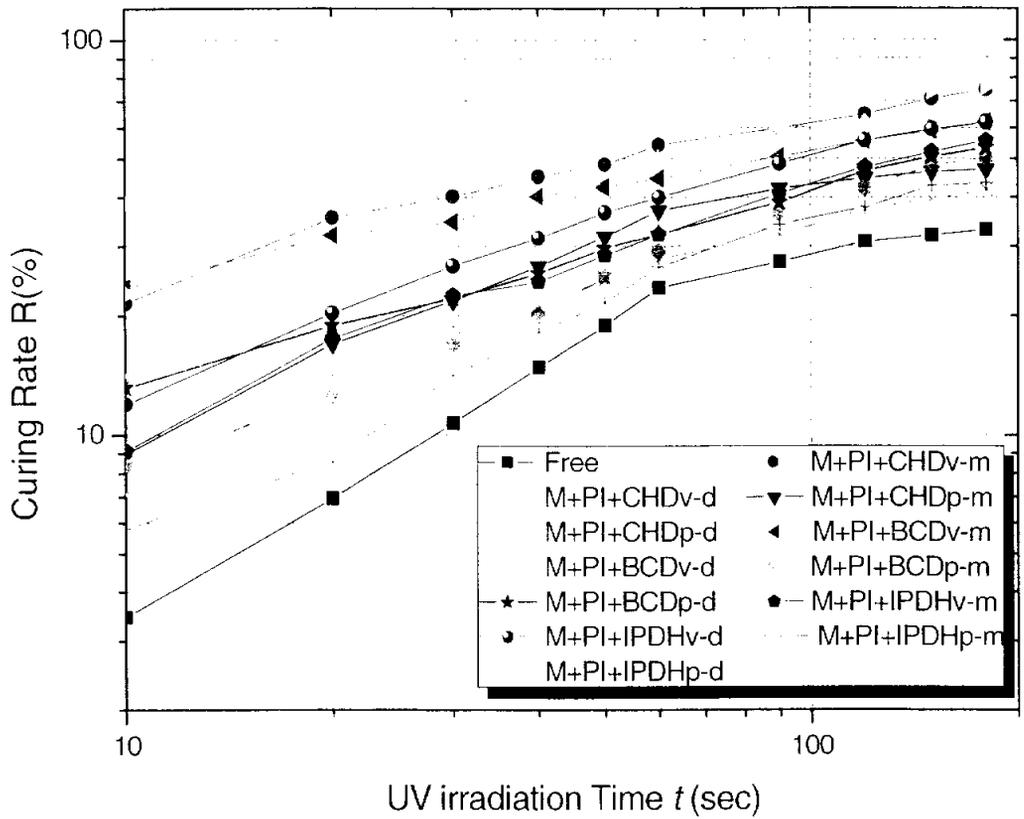


Fig. 82. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV cyan Ink).

(2) UV magenta 잉크에서 산중식제의 효과

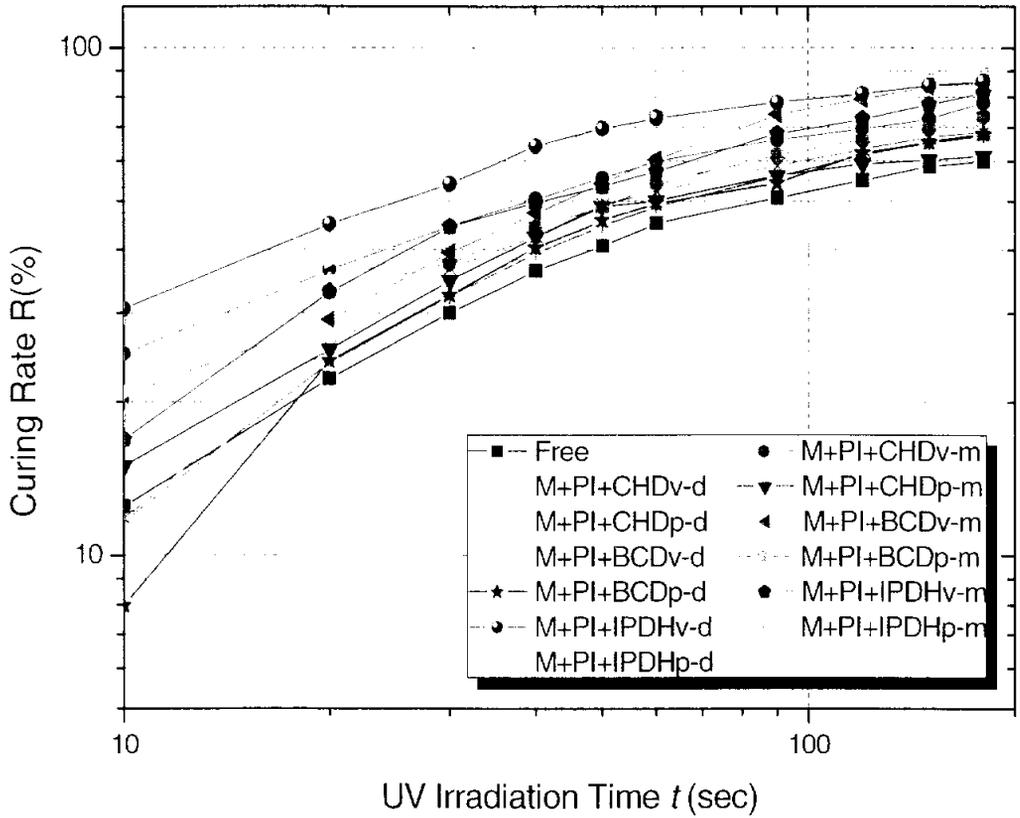


Fig. 83. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV magenta Ink).

(3) UV yellow 잉크에서 산중식제의 효과

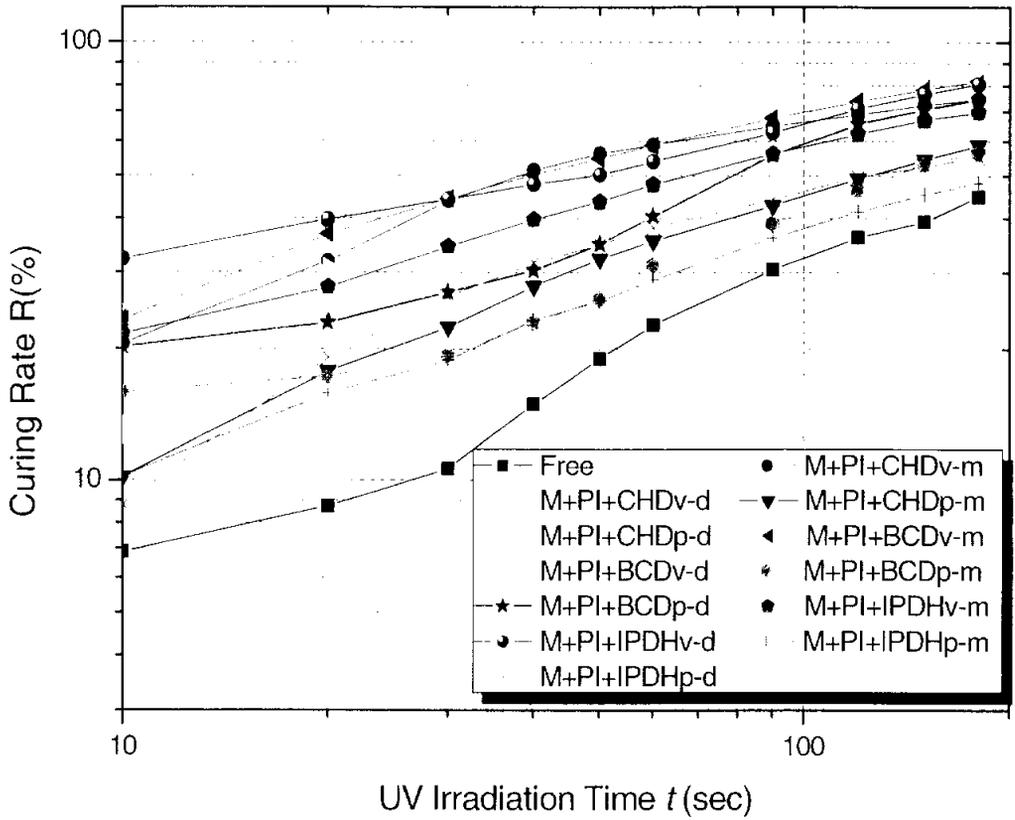


Fig. 84. The relation of curing rate with UV irradiation time by log-log plot (UV yellow Ink).

4-2-6. UV 잉크에 따른 산증식제의 경화감도 비교

여러 UV 잉크에 따른 각각의 산증식제의 경화 감도를 비교하기 위해 Fig. 85에 각각의 UV 잉크와 여러 산증식제를 한번에 나타내 비교하였다. 경화 감도(cure sensitivity)는 다음의 식 26에 의해 구해진다.

$$S_{t10} = \frac{R_{t10}}{t \cdot \phi} \quad (\%/sec \cdot mW/cm^2) \text{ ----- (26)}$$

산증식제를 첨가하지 않은 경우 각 잉크에서 모두 경화 감도가 가장 낮게 나타났으며, cyan과 magenta 잉크에서는 CHDv-d가 yellow 잉크에서는 BCDv-d가 가장 경화 감도가 가장 높게 나타났다. 각 잉크에서 CHDv-d, BCDv-d, IPDHv-d가 전체적으로 경화 감도가 우수한 것으로 나타났다. 결론적으로 주사슬에 따라서는 CHD > BCD > IPDH의 순으로, 유도체에 따라서는 methyl기보다는 vinyl기가, 작용기에 따라서는 mono-type에 비해 di-type의 산증식제가 경화 감도가 좋은 것을 볼 수 있다.

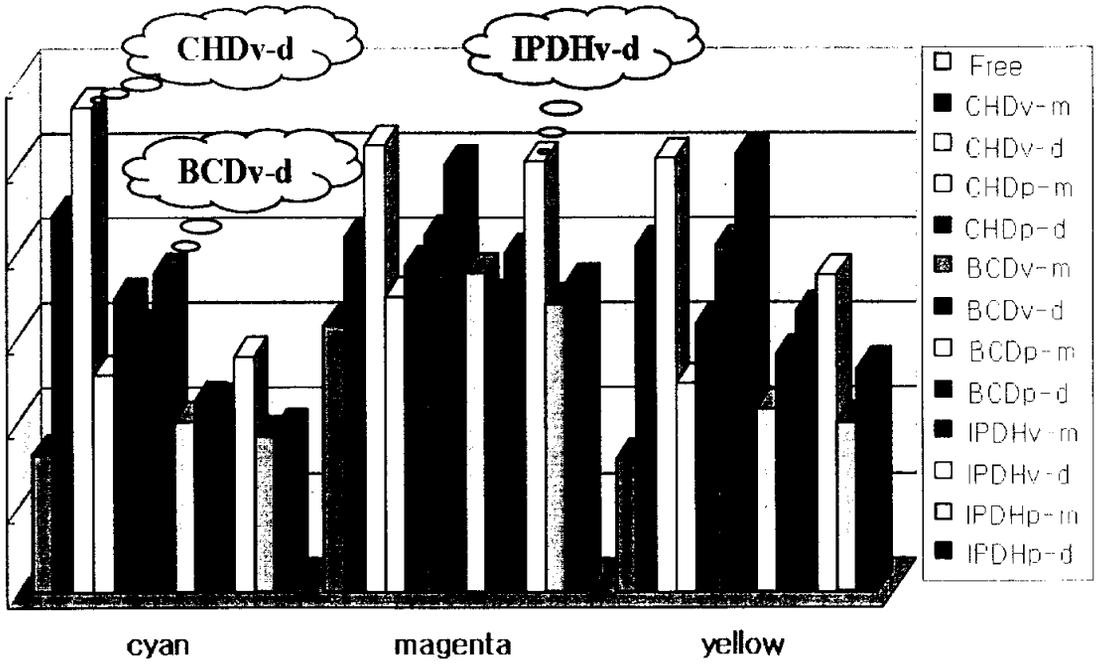


Fig. 85. The comparison of curing sensitivity.

제5장 결 론

1995년 Y. Takahasi 등에 의해 제시된 '전기적 특성을 이용한 UV 경화 측정 방법'은 라디칼 형의 광경화 UV 잉크로 한정되어 왔다. 본 연구자는 이를 이온형 UV 잉크 경화 시스템에 적용하여 경화율 및 경화속도에 대하여 검토하였다. 또한 광산에 의해 술폰산을 생성하는 여러 가지 산중식제를 합성하여, 이를 UV 경화 시스템에 적용, 산중식제의 특성 및 응용 가능성에 대해서도 고찰하였다.

이를 위해 직접 UV 경화 측정 시스템을 설계하였고, 단분자 타입의 mono, di-type의 산중식제 12가지를 합성하였다. 이 산중식제를 광중합 monomer, 광개시제 그리고 각 안료(cyan, magenta, yellow)에 일정한 비율로 혼합하여 실제 인쇄용의 UV 잉크와 비슷하게 시료를 제작하였다. 그리고 이들 시료에 대하여 UV 조사 시간 및 강도에 따른 전류변화를 측정하였고, 이 측정값을 기초로 경화율과 경화속도를 산출하여 비교 분석하였다.

이러한 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기존의 여러 가지 UV 경화 측정법에서 나타난 사용상의 어려움, 시간 및 장소의 제약, 측정범위 제약 등 여러 문제점에 대해 본 연구에서 직접 구축한 'UV 경화 측정 시스템'은 실시간 측정이 가능하며, 또한 간단한 측정 프로그램 설계로 PC상에서 간단히 제어할 수 있어 기존의 문제점을 보완할 수 있는 것으로 사료되었다.

(2) 여러 가지 diol compound와 vinyl기, methyl기를 가진 술폰닐계 화합물을 mono, di-type으로 합성한 산중식제를 DSC를 이용하여 측정한 결과 각각의 녹는점이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있었는데, 이것은 산중식제의 열적 특성을 이용하여 다른 분야에도 응용 가능성이 있음을 알 수 있었다.

(3) 안료가 들어있지 않은 잉크(vehicle)에 산중식제를 첨가하여 전기적 특성을 측정한 결과 광중합 monomer, 광개시제, 그리고 산중식제 중에서 경화에 직접적으로 영향을 주는 요소는 광개시제임을 알 수 있었고, 산중식제의 첨가로 인하여 급격한 전류의 변화가 나타남을 볼 수 있었는데, 그 이유는 산중식제의 분해로 인한 술폰산의 기하급수적인 발생으로

광중합 monomer의 고분자화가 절연체화 되면서 나타난 결과라고 사료되었다.

(4) UV 경화 반응에서 중요한 광강도에 따른 전류 변화량을 비교한 결과 일정 시간의 흐름에 비례해서 상승하는 곡선 형태를 볼 수 있었다. 이는 광강도에 의한 일정 구간에서의 경화반응 측정가능 여부를 유추할 수 있으며, 산중식제 첨가시에 따른 효과를 예측할 수 있을 것으로 사료되었다.

(5) UV 경화 잉크와 비슷하게 조성된 시료의 산중식제 첨가에 따른 전기적 특성 측정 결과, vehicle과 비슷한 경향을 볼 수 있었다. 이는 안료의 첨가에 따른 경화율 감소를 산중식제 첨가로 보완할 수 있음을 의미하는 것으로, 산중식제의 선택에 따라서 실제 UV 경화 프로세스에서 경화 속도 및 경화율 제어가 가능할 것으로 사료되었다.

References

1. D. Fishman, "UV/EB Ink & Coatings", *American Ink Maker* (1993).
2. K. Tai, *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **31**, 116 (1994).
3. S. Tada, I. Serisawa, N. adachi and Y. Takahashi, *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **32-1**, 28 (1995).
4. S. Tada, Y. Takahashi, I. Serisawa and N. adachi, *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **33**, 307 (1996).
5. M. H. Lee, T. H. Lee, S. B. Kim and S. M. Son, *J. Korean Printing Society*, **21-3**, 55 (2003).
6. D. R. McKean, U. P. Schaedeli and S. A. J. MacDonald, *Polym. Sci., Polym. Chem.* (1989).
7. D. R. McKean, U. P. Schaedeli, P. H. Kasai and S. A. J. MacDonald, *Polym. Sci., Polym. Chem.* (1991).
8. General Technology Center, *UV · EB Curing Technology*, General Technology Center, Tokyo (1982).
9. K. Kato and S. Nakahara, *Entrance of UV Curing Technology*, Polymer Publishing Soc., Kyoto (1983).
10. S. P. Pappas, R. Phillips, Z. W. Wicks, L. W. Hill, B. Martin, R. S. Tu, W. R. Watt and L. R. Gatechair, *UV Curing : Science and Technology*(Vol. II), Technology marketing Co., Norwalk (1985).
11. C. Lowe, T. Berejka, G. Webster, K. Dietliker, A. Carroy, R. S. Davidson, D. C. Necker, J. Bentley, P. Oldring, M. Jackson and D. Bates, *Test Methods for UV & EB Curable System*, SITA Technology Ltd. Nelson House, London (1997).
12. R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe and A. Berejka, *UV & EB Curing Technology & Equipment*, John Wiley & Sons Ltd. London (1998).
13. Techno-net Co., *Data Book of Photo-Curing Technology*(Material-Monomer, Oligomer,

- Photoinitiator*), Techno-net Co., Tokyo (2000).
14. D. C. Neckers and W. Jager, *Photoinitiation for Polymerization : UV & EB at the Millennium*, SITA Technology Limited Nelson House, London (2000).
 15. Techno-net Co., *Using Guide of Photo-Curing Technology*, Techno-net Co., Tokyo (2001).
 16. K. D. An, E. Y. Kim and N. K. Park, "Photoinitiators", *Polymer (Korea)*, **6-6**, (1982).
 17. S. Tada, I. Serizawa, N. Adachi and Y. Takahashi, "New evaluation of UV curing process by change electric conduction", *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **32-1**, 28 (1995).
 18. S. Tada, Y. Takahashi, I. Serizawa and N. Adachi, "Direct evaluation method of UV curing process on the basis of conductivity change of polymerization materials(II)", *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **33-5**, 16 (1996).
 19. Y. Takahashi, S. Tada and S. Yamada, "Direct Evaluation Method of UV Curing Process on the Basis of Conductivity Change of Polymerization Materials", *IS & T's 50th Annual Conference*, 559.
 20. S. W. Kim, S. Yamada, Y. Takahashi, S. Nisibu and N. Adachi, "Evaluation photosensitivity of Cationic polymerization by conductivity change", *Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology*, **36-1**, 37 (1999).
 21. K. Ichimura, "Development of acid proliferation type photoresists", *J. Functional Material(Japan)*, **20-6** (2000).
 22. H. S. Kwak, 'A study on UV curing of epoxy resin mixtures', Dept. of Chem. Eng., Graduate School of Dongguk Univ. (1998).
 23. S. W. Park. 'Photosensitive polymer systems based on acid proliferation reaction', Dept. of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Tech. (2000).
 24. K. K. Kuen, 'Preparation and characterization of acid amplifiers based on cyclohexanediol', Div. of Imaging Information Eng., Graduate School of Bukyong Nat. Univ. (2002).
 25. J. Y. Park, 'Preparation and characterization of acid amplifiers based on isopropylidene dicyclohexanol', Div. of Imaging Information Eng., Graduate School of Bukyong Nat. Univ. (2002).

26. E. J. Lee, 'Synthesis and characterization of various sulfonate esters of isopropylidene dicyclohexanol as acid amplifiers', Dept. of Photographic Science and Information Technology, Graduate School of Bukyong Nat. Univ. (2003).
27. K. Kato and S. Nakahara, *Entrance of UV Curing Technology*, p. 5, Polymer Publishing Soc., Kyoto (1983).
28. K. Kato and S. Nakahara, *ibid.*, p. 7.
29. H. S. Kwak, *op. cit.*, p. 1.
30. K. D. An, *op. cit.*, p. 370.
31. K. Kato, *et. al.*, *op. cit.*, pp. 9~10.
32. K. Kato, *et. al.*, *ibid.*, p. 8.
33. J. B. Choi, 'A study on curing properties and structures of phase separation for the UV-curable resin and alkyd blends', Dept. of Chem. Eng., Graduate School of Kyung-hee Univ. (1999).
34. K. Kato *et. al.*, *op. cit.*, pp. 11~12.
35. H. S. Kwak, *op. cit.*, p. 3.
36. K. D. An, E. Y. Kim and N. K. Park, "Photoinitiators", *Polymer(Korea)*, **6-6**, 380 (1982).
37. K. D. An, E. Y. Kim and N. K. Park, *ibid.*, p. 380.
38. J. B. Choi, *op. cit.*, pp. 13.
39. K. Kato, *et. al.*, *op. cit.*, pp. 12~13.
40. K. Kato, *et. al.*, *ibid.*, pp. 60~61.
41. N. Allen(ed.), *Photopolymerisation and photoimaging science and technology*, pp. 57~66. Elsevier Science Publishers LTD., New York (1989).
42. H. S. Kwak, *op. cit.*, pp. 4~5.
43. H. S. Kwak, *ibid.*, pp. 5~6.
44. K. D. An, *et. al.*, *op. cit.*, p. 370.
45. K. D. An, *et. al.*, *ibid.*, p. 372.
46. K. Kato, *et. al.*, *op. cit.*, pp. 15~16.
47. K. Kato, *et. al.*, *ibid.*, pp. 16~17.
48. K. Kato, *et. al.*, *ibid.*, pp. 17~18.

49. 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).
50. L. F. Thompson, C. G. Willson and M. J. Bowden(edit.), *Introduction to Microlithography*, 2nd. ed. (1994)
51. E. J. Lee, 'Synthesis and characterization of various sulfonate esters of isopropylidene dicyclohexanol as acid amplifiers', Dept. of Photographic Science and Information Technology, Graduate School of Bukyong Nat. Univ, (2003).
52. E. J. Lee, *ibid*, p. 6.

<감사의 글>

SKY PASS BK446225666, BAROTA 회원카드 0150636889, 비즈니스 KTX 카드 2040044748, K&B 카드 4579055550169012, 이것들은 일주일에 한번꼴로 부산과 서울을 오가면서 자연스럽게 머릿속에 각인된 '다남' 과 관련된 번호들이다. 수업 시간을 맞추기 위해 공항과 연결되는 taxi도 수 없이 탔다. 간밤에 눈이 많이 내려 버스가 멎은 아침, 역으로 가는 눈길을 걸으면서 철도청에 전화를 걸어 예약시간을 연기하고, 미끄러워 넘어지면서도 노트북이 들어있는 가방은 놓치지 않았다. 그렇게 하루를 모두 등교에 허비한 날도 있었다. 이제 그러한 날들을 기억 속에서 되찾으며 조그만 결실을 맺으려 합니다.

우선 그동안 부족한 저를 마다치 않으시고 자식처럼 지도해 오늘의 영광이 있게 해주신 김성빈 지도교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

부족한 논문의 심사를 맡아서 좋은 논문으로 거듭나게 해주신 심사위원장 구철회 교수님, 심사위원 화학공학과 천재기 교수님, 중부대학 인쇄정보미디어학과 신종순 교수님, 윤종태 교수님 감사합니다.

실험에서 합성과 장치를 갖추는데 진력을 다해주신 손세모 교수님 진심으로 감사합니다. 그리고 안석출 교수님, 이상남 교수님, 강상훈 교수님, 남수용 교수님의 지도편달에 감사드립니다.

석사학위를 지도해 주셨던 중앙대학교 이정춘 교수님의 격려에 감사드립니다. 인천 선문대학의 은사님이신 정진성 교수님, 최정병 교수님, 김종원 교수님의 후원에 감사드립니다.

수업을 잘 들을 수 있도록 시간적 배려와 함께 격려를 아끼지 않으신 한국전자출판협회의 김경희 회장님께 감사드립니다.

도서출판 범우사를 운영하시면서 '범우출판장학회' 를 운영, 후학의 육성에 여념이 없으신 윤희두 사장님께 감사드립니다. 그리고 큰 관심과 많은 격려를 해주신 동양인쇄잉크 부산지점 이병환 사장님께도 감사드립니다.

공개발표날 햄버거와 콜라로 아침을 챙겨주고 심사 내내 많은 걱정을 해 준 우진호 학형, 생활정보지 '인천알림방' 을 경영하면서 만학에 열심인 이규일 학형의 많은 도움에 감사드립니다.

누구보다도 오늘의 영광을 가족과 함께 하고 싶습니다. 불심양면으로 지원해주신 존경하는 아버님, 어머님께는 그 동안 감사하다는 말씀도 제대로 드리지 못했는데 오늘에서야 감사하다는 말씀을 드립니다. 못한 남편의 내조는 물론 자식들 교육에 밤잠을 설치는 사랑하는 아내에게는 앞으로의 행복을 약속합니다. 딸 용선이와 아들 용우에게는 앞으로 많은 시간을 같이하겠다고 약속합니다.

형님과 누님 그리고 동생네 가족의 성원에 감사드립니다. 박사학위를 따면 소를 잡겠다던 형님의 말씀 고맙습니다. 고 3학년으로서 알찬 하루를 보내고 있는 용휘 조카의 좋은 결과를 기대합니다. 고 1학년인 용일이도 공부를 잘했다면 좋겠습니다. 얼마 전 입내해 훈련소에서 땀 흘리고 있는 경일이 조카가 건강한 모습으로 제대하는 날이 빨리 왔으면 좋겠습니다. 늘 부지런하고 착한 경원이가 좋은 아르바이트 자리를 구하면 좋겠습니다. 학교의 설문조사에서 세상의 제일 존경하는 사람으로 이 외삼촌을 적어낸 현준 조카가 너무 귀엽습니다. 이 삼촌을 제일 좋아한다던 현진이 조카의 마음이 끝까지 변하지 않았으면 좋겠습니다.

실험실에서 동고동락하던 여러 학형들의 고마움도 잊지 못할 것입니다. 집에도 제대로 들어가지 못하면서 충혈된 눈으로 실험을 도와준 이태훈, 누구보다도 실험과 화학적 지식이 많으면서 겸손했던 유정이, 성공률은 높지 않지만 족구의 스파이크맨 김진우, 자타가 인정하는 매력적인 힘을 가진 김태환, 얼굴의 점만큼이나 정이 많으면서 실력파인 김태훈, 해군 취사병 출신으로 늦은 밤 야참 준비를 마다않던 김호건, 그리고 다들 실험 가운이 잘 어울리는 조한규, 황혜연, 고지혜, 이태경, 정헌진, 김상영, 이재혁에게도 감사드립니다.

끝으로, 저를 아는 모든 분들과 오늘의 영광을 함께 하고 싶습니다.

2004. 7. 7.

인쇄재료 실험실에서李文學

