

수성 PSR 잉크를 이용한 패턴 형성

이명수, 김영배, 남수용

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

Pattern Formation by the watersoluble PSR ink

Myung-Su Lee, Young-Bea Kim, Su-Yong Nam

Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University

Abstract

PSR ink is used to insulation coating material that heat resistance is. The use purpose is used for bridge prevention, circuit protection, stabilization of insulation. Heat-cured resin was used mainly on the materials of PSR inks. But, UV-curing type resin in used. Also, because of recently environmental problem, ink is going to water type. Purpose of this study is to develop PSR ink that can develop in pure water. an experiment did that do from that find suitable oligomer and monomer and does brand ratio differ. Specially Knew that is extent water soluble UV resin develop possible is DPHA 10~50% that A/A1924 is 50~90wt %, monomer. As a result, when ratio of A/A1924 and DPHA low viscosity epoxy resin is 5:1.5:1.5, could get high sensibility pattern repeatability , tack and alkali-resistance.

1. 서 론

PCB란 Printing Circuit Board의 약자로 인쇄회로기판을 말한다. 현재 산업구조가 정보화 위주로 바뀌어 가며 전자정보 통신산업이 급성장하고 있는 가운데 PCB는 제품 고집적화·패키지화의 중요핵심 부품으로 그 중요성이 증대되고 있다. 이러한 PCB의 레지스트 패턴(resist pattern)을 형성하는데는 종래부터 인쇄기법이 사용되었으나 낮은 해상도(resolution) 등으로 인하여 UV 또는 IR 등의 빛 에너지에 의해 경화되는 감광성 레지스트 잉크가 제안되었다. 특히 감광성 솔더 레지스트 잉크는 속경화성, 경화 후 3차원

적 망목구조로 이루어진다. UV경화형 솔더 레지스트 피막은 내열성 및 절연성 등이 솔더 레지스트로서의 특성은 충분히 갖추고 있다. 특히 내전압, 내용제성, 납땀시의 표면백화에 대한 내성은 에폭시계 열경화형 솔더 레지스트 보다도 우수한 특성을 나타내는 경우가 많다. 반면 내약품성, 특히 알칼리에 대해서는 약하다는 결점이 있다. 최근 환경에 따른 문제가 민감해지면서 일렉트로닉스 분야에서도 현상 문제에 관한 수성화의 움직임이 진행되고 있다. 기존의 솔더 레지스트 잉크는 패턴을 형성하기 위해서 UV 노광 후 탄산 나트륨이나 탄산 칼슘과 같은 알칼리 수용액 현상액을 사용하므로 물로 세척하는 공정이 필요하며 이는 알칼리 용액을 사용함에 따른 과도한 약품비 및 대기오염을 비롯한 환경 문제를 발생시키는 문제점이 있다. 그러므로 환경 친화적인 현상 방법이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 상기 문제점을 해결하기 위해서 순수한 물로 현상 가능한 솔더 레지스트 잉크를 개발하는 것을 목적으로 한다. 즉 순수한 물로 현상이 가능한 솔더 레지스트를 개발함으로써 알칼리 수용액 사용에 따른 문제점을 근본적으로 해결하려는 것이 본 연구의 목적이다. 또한 본 연구는 기본 수지의 함량비 조절, 경화의 가교제 역할을 하는 모너머의 종류, 수현상의 과제인 내알칼리성 강화를 위한 에폭시 수지의 종류별 첨가에 따른 미세 패턴 형성과 페이스트의 물성에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시료

2-1-1. UV 경화형 수지

UV 경화형 수지 중 프리폴리머로서는 수용성 아크릴계 수지인 A/A1924(SK-UCB)를 사용하였으며 이 수지는 1관능 폴리머, 무관능 폴리머 1관능모노머가 혼합된 것이다. 또한 가교제로서 6관능 모노머인 DPHA 및 DPCA-60, 3관능 모노머인 TMPTA와 TMPEOTA를 사용하였다. DPHA와 DPCA-60은 속경화성, 고가교 밀도, 고경도, 고풍택, 내후성, 내수성, 내약품성, 저취성이 특징이며 내 알칼리성을 위해 2관능 bisphenol A epoxy diacrylate(EB-600)과 EB-2881, EB-9526을 사용하였고 EB-600은 경화물에 대해 광택, 경도, 내수성, 내용제성, 내약품성을 부가하는 특징을 가지고 있다.¹⁾ 실험에 사용한 UV 경화형 수지는 Fig. 1.에 나타내었다.

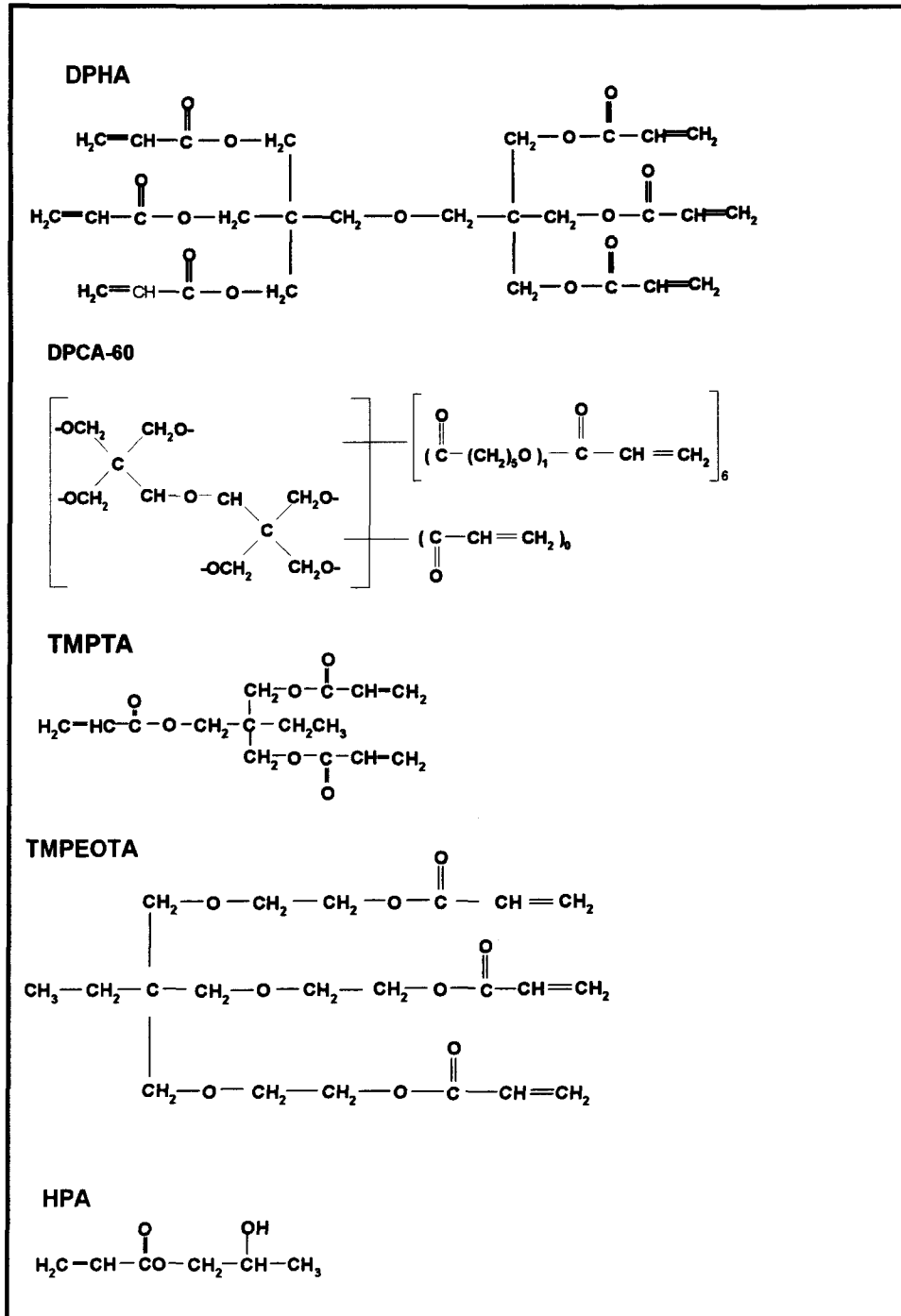


Fig. 1. Chemical structures of Monomers and oligomers.

2-1-2. 광개시제

Irgacure 907(2-methyl-1(4-methylthio phenol)2-morpholinopropane-1-on,aminoketone)은 고반응성, 탁막 경화성 및 표면 경화성이 우수하므로 UV 옵셋 용 잉크, 스크린 잉크, 레지스트잉크에 가장 적합하다. 그리고 Irgacure 819 [Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide, 일본화학]은 안료고농도 타입의 코팅, 도료, 잉크에 사용되며, 후막 또는 입체성형물에 가장 적합하다. 그리고, ITX는 (Isopropyl thioxthanthone, 미원)는 장파장(440nm) 영역까지 흡수하므로 후막 또는 고반사성 물질을 경화시키는데 적합한 광개시제이므로 이 둘을 적당한 비율로 혼합하여 사용하였으며 또 다른 광개시제로서 광개시제의 흡수 스펙트럼 조사에서 UV 고압 수은램프의 주파장인 254nm, 312nm, 365nm에서 높은 투과율을 보인 혼합광개시제 HSP-188을 사용하였다.²⁾

2-2. 실험 방법

Fig. 2에 미세패턴 형성을 위한 페이스트 제조법을 나타내었다. 수용성 올리고머는 고점도이므로 여기에 안료를 분산시켰다. 광개시제의 경우 UV 램프의 주파장인 200~400 nm 사이에 280~300nm의 피크를 보이는 I-907과 240nm, 360~370nm에서 피크를 보이는 ITX를 혼용하여 쓸 경우, 두가지 다 고체이므로 가열하여 용해시켜야 하며 모노머에 하이드로퀴논(hydroquinone)과 같은 반응억제제를 용해한 후 광개시제를 용해시켜야 교반 시 발생 할 우려가 있는 반응을 억제 할 수 있다. 또한 HSP-188의 경우 단파장부터 장파장까지의 흡수피크를 갖춘 혼합광개시제이며 액체형태이므로 교반 시 첨가하였다. 본 실험에서 조합한 프리폴리머, 모노머, 광개시제의 혼합 비율을 Table 1, 2, 3에 나타내었다.

Table 1. Brand System of Monomer and Pigment I

NO	A/A1924	DPHA	Pigment(2y301)	Photoinitiator		Coupling	소포제	분산제
				I-907	ITX			
1(wt%)	80	10	10	1.5phr	0.5phr	.	.	.
2(wt%)	80	15	5	3phr	1phr	3phr	.	.
3(wt%)	80	15	5	3phr	1phr	1phr	.	.
4(wt%)	80	15	5	3phr	1phr	1phr	1phr	1phr

Table 2. Brand System of Monomer and Pigment II

NO	A/A1924	DPHA	Pigment(G950)	Photoinitiator		Coupling	소포제	분산제
				I-819	ITX			
5(wt%)	82	17	1	3phr	1phr	1phr	1phr	1phr
6(wt%)	82	17	1	3phr	1phr	1phr	1phr	1phr
7(wt%)	60	40	1	3phr	1phr	1phr	1phr	1phr

Table 3. Brand System of Oligomer and Monomer

Material		Weight(%)										
NO		8	9	10	11	12	13	14	15			
Pigment(G950, CaCO ₃)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Oligomer	A/A1924	60	.	.	60	60	55	55	55	50	50	50
	TX-1	.	60
	TX-36N	.	.	60
Monomer	DPHA	10	10	10	.	.	10	10	10	10	15	15
	TMPEOTA	.	.	.	10
	TMPPTA	10
Epoxy	EB-600	5*	10*	5*
	EB-2881
	EB-9526
HPA		10								10	15	15
Coupling		2										
BYK-028		2										
BYK-191		1										
Aerosil		.	.	2phr
Photoinitiator(HSP-188)		5										

2-3. 측정

현상 된 패턴을 광학현미경(Olympus BX60, Japan)으로 관찰하였다. 그리고 접착성 실험은 KS M 5981에 의거한 도료의 밀착성 시험방법에 의거하여 linch Tape로부터 PSR 잉크가 박리가 되지 않을 조건으로 하였다. 내약품성 실험은 NaOH 5%에 60분 침적 후 잉크의 변색 및 경화부분 박리가 발생되면 않는 것으로 하였다.

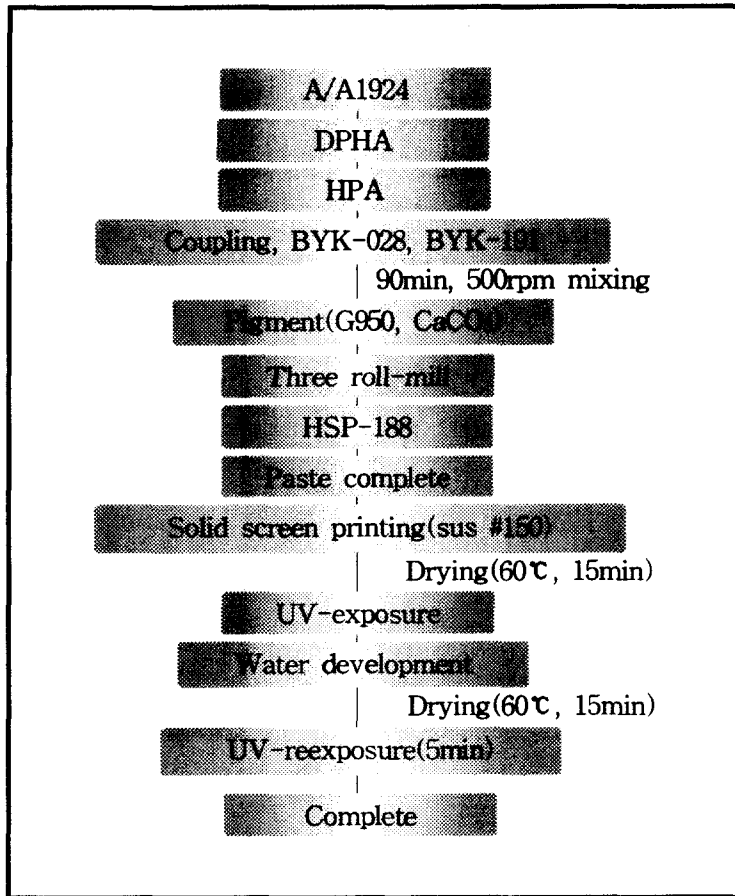


Fig. 2. Manufacture process of paste for watersoluble PSR ink.

3. 결과 및 고찰

3-1. 모노머와 안료의 함량에 따른 패턴 형성 분석

먼저 잉크피막의 경화특성을 6관능 모노머의 첨가량에 따라서 패턴형성 특성을 검토하기 위하여 여러 가지 혼합비로 조성하였다. Table 1의 1)에서 4)까지의 formulation에서는 Pigment 2y301과 광개시제 I-907과 ITX의 혼용 시의 경우에서 올리고머와 모노머의 함유량을 조절한 것이며 페이스트 교반 시 따르는 기포 발생과 분산 특성을 위해 소포제(BYK-028)과 분산제(BYK-192)를 첨가하였다. 광개시제가 전체 포블레이션의 2%에서는 경화도가 부족함을 알았으며 이에 4%로 비율을 높였다. 또한 무기물과 유기물의 혼합을 촉진하는 실란계 커플링제의 비율이 지나치면 수현상에 어려움이 있었다. Table 2는 안료를 2y301에서 G950으로 바꾸었으며 광개시제를 I-907에서 단과장대의 흡수 파

장대가 비교적 안정적인 I-819로 바꾼 조건으로 올리고머와 모노머의 첨가량을 다양하게 조성해본 결과 A/A1924 : DPHA의 비율이 6 : 4 일 때 정밀한 패턴의 수현상이 가능함을 확인하였다. 또한 기관의 표면이 산화되었을 때 현상 시 많은 광량을 요구하였다.(5,000mJ/cm²) 구리표면을 황산으로 표면처리함으로써 적은 광량으로도 접착력이 양호해졌다.(40sec~260sec:211mJ/cm²~1,526mJ/cm²) 위의 결과를 바탕으로 올리고머와 모노머의 비율을 6 : 4로하여 이 후 조성에서부터는 I-819와 ITX의 혼합사용시보다 상용성이 좋은 HSP-188 혼합광개시제를 사용하였다. HSP-188은I-819 와ITX와 달리 액상이기 때문에 분산성 측면에서도 좋을 것이라고 기대했다. Fig. 2에 4)의 패턴형성 결과를 나타내었으며 Fig. 4는 페이스트 6)과 7)의 패턴 형성 결과를 각각 나타내었다.

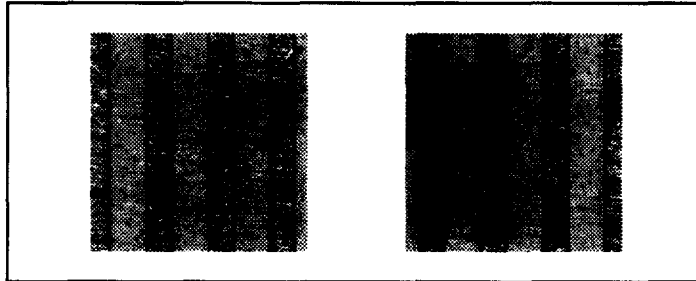


Fig. 3. Pattern Developed No. 4.

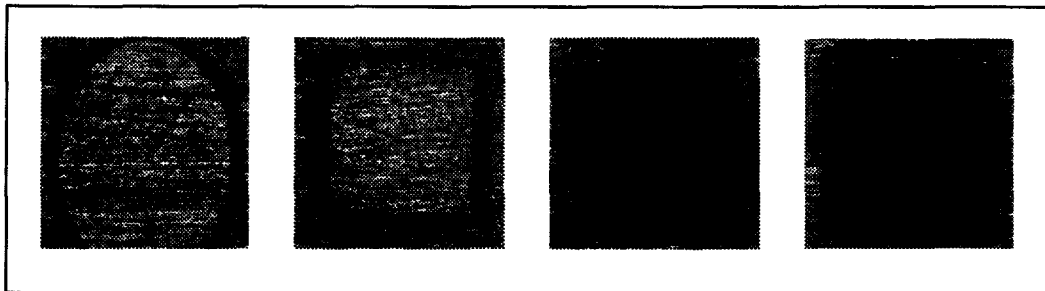


Fig. 4. paste 6. A/A1924 : DPHA 82 : 17, paste 7. A/A1924 : DPHA 60 : 40.

3-2. PSR 잉크의 접착성 테스트

접착성 test는 같은 도막으로 linch tape를 이용하여 도막의 접착성을 분석하는 방법과 KS M 5981에서 명시된 '도료의 밀착성 시험 방법'에 의거해 테스트하였다. linch tape를 이용하여 도막의 접착성을 분석하는 방법의 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 opp tape를 수차례 붙였다 떼었다를 반복했음에도 도막에 뜰감이 발생하지 않았으며 피막에 전혀 손색이 없었던 것을 보아 우수한 접착력을 지녔다고 볼 수 있다. Fig. 6에는 1cm²안에 KS D 3751(탄소 공구강재)에 규정한 강도의 절단용 칼로 1mm간격의 선을 가로 세로 직교 하도록 11개를 그어서 100개의 네모난 눈금이 되도록 한 것을 분석한 것이다.

평가 기준은 0~10까지 6단계의 점수가 있는데 미세한 눈금에도 전혀 벗겨짐이 없으므로 평가점수 10에 해당하는 접착력을 가졌다고 할 수 있다.

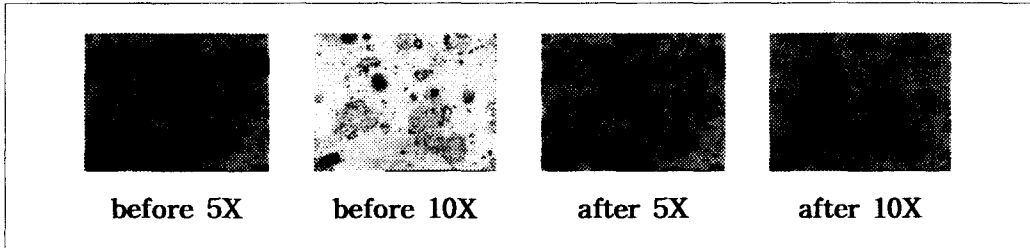


Fig. 5. Tack test of PSR paste.

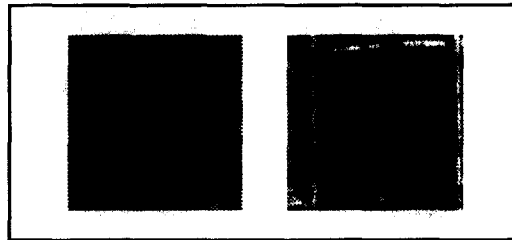
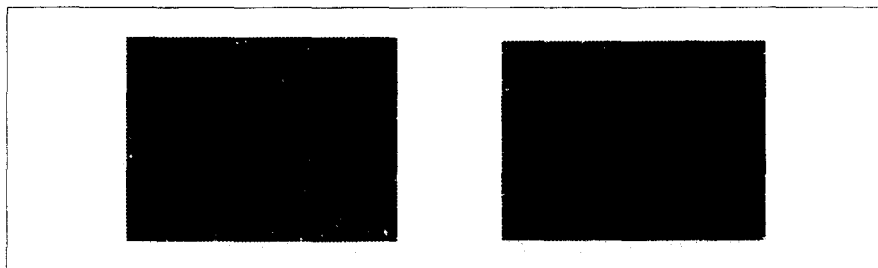


Fig. 6. Testing Method for Cross Cut of Film of Paints.

3-3. PSR 잉크의 분산성 테스트

Grindometer cat-No.1510(Germany)을 사용하여 에폭시 수지를 사용한 PSR 잉크의 분산성(연화도)을 검토하여 얻어진 결과를 광학현미경으로 촬영하여 아래에 나타내었다. 실험은 KS M 5463(도료의 연화도 시험 방법)에 의거하여 측정하였다. 여기서 분산은 분산이 양호하게 이뤄진 것을 말하고 비분산은 분산이 제대로 이뤄지지 않아서 줄무늬가 나타난 것을 의미하고 있다. 분산성은 주로 사용한 주 안료인 2y301보다 안료의 입상도가 더 큰 BaSO₄와관련이 있다고 할 수 있으며 측정 결과 11~12 μ m에서부터 줄무늬가 생겼으므로 분산성이 좋은 편이라고는 할 수 없다. 이는 내알칼리성을 위하여 첨가한 에폭시 수지의 상용성이 좋지 않다는 것에 원인이 있다고 사료되었다. Fig. 7에 Grindometer를 사용한 분산성측정 결과를 나타내었다.



3-4. 내알칼리성 부여를 위한 모노머 및 올리고머 조성 변화

Table 3. 에서 8)의 포물레이션에서 A/A1924와 DPHA의 6 : 4 비율에서 정밀한 패턴을 얻을수 있었으며 분산제를 첨가하지 않은 경우보다 분산제를 첨가한 경우 패턴의 정밀 재현성이 좋았다. 하지만 수성UV 형 현상type의 단점인 내알칼리성에서 문제점이 남았다. 패턴재현성이 우수한 8)의 formulation을 기본으로 formulation조성에서 모노머와 올리고머의 조성과 함량을 변화시켰다. A/A1924를 우레탄수지로 바꾼(9), 10)의 경우 교반 시 gel화가 일어났으며 4관능이상의 관능성이 큰 것에서 수지의 유동성이 없어 gel화가 발생한 것으로 보인다. 우레탄수지인 TX-1과 TX-36N은 자연건조와 열풍건조 모두가 힘들었으며 열풍건조 시 48시간 이후노광 후 현상하였지만 현상 시 물과 반응할 때 신장력이 커서 기판과 접촉이 되지 않았다.수성 모노머인 DPHA를 TMPTA와 TMPEOTA로 바꾼 11)와 12)의 조성에서는 인쇄 후 구리표면과의 접촉성이 좋지 않아 현상 시 인쇄면이 도막에서 분리되었는데 그 이유는 가교제 역할을 하는 DPHA 대신 TMPEOTA를 첨가한 경우, 고분자 사슬 내에 에테르결합이 많고 산소원자를 많이 함유함으로써 경화가 되더라도 현상 시 패턴부착력이 부족하고 경화가 단단하게 되지 않게 된 것이라고 사료된다.³⁾ 13)에서 15)까지의 페이스트에서는 bisphenol계의 에폭시 수지를 사용하였다. 주요수지인 아크릴계의 A/A1924와 혼용 시에 상용성이 안 좋은 점과 에폭시 수지의 견고한 구조로 인하여 현상에 어려움이 있었다. 16)에서 18)의 페이스트에서는 pigment를 G950에서 입자가 미세한 2Y301로 바꾸었으며 점도가 낮은 K사의 에폭시 수지를 사용하였는데 16)의 조성에서는 NaOH 5% 수용액에 패턴이 뭉개지는 현상을 보였으며 17)의 조성에서는 에폭시 수지의 낮은 점도로 인해 도막이 얇고 현상에 어려움이 있었으나 18)의 조성에서 현상한 결과 70 μ m까지 현상되는 미세한 패턴재현력과 동시에 내산성 테스트에서도 Fig. 11.에서 보듯 양호한 결과를 보였다. 또한 이 에폭시 수지가 첨가된 타입의 올리고머와 모노머의 조성비는 A/A1924와 DPHA, HPA의 함유량이 각각 50 : 15 : 15일 때 에폭시 수지 5~10의 비율이 적정한 것으로 생각되며 특히 HPA의 양을 늘림으로서 도막에 유연성을 부여하여 현상력을 좋게 한 것으로 사료된다.

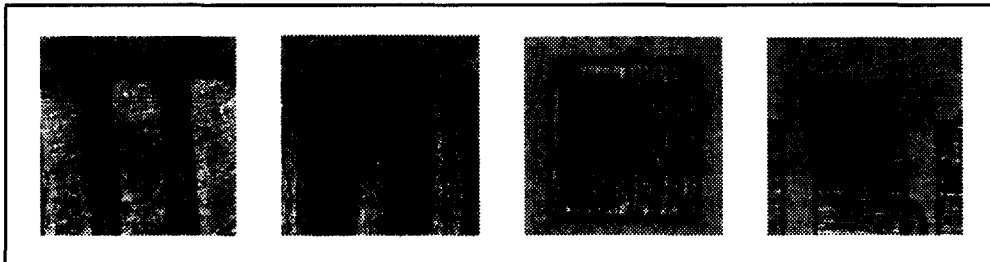


Fig. 8. pattern and dispersion state.

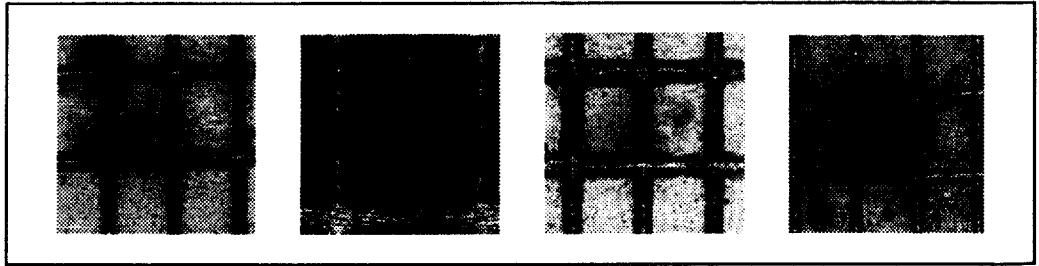


Fig. 9. Added epoxy.

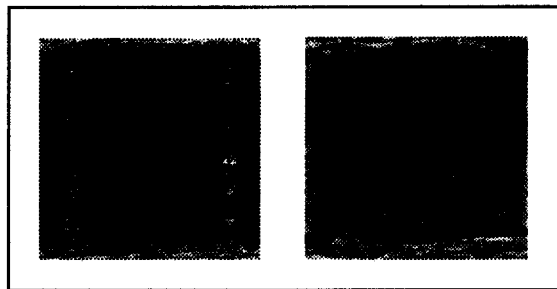


Fig. 10. Alkaly- Resistant Test for PCB Board.

3-5. PSR 잉크의 점도 측정

본 실험에서는 PCB기판인 구리 표면에 수용성 UV형 PSR잉크를 스크린 인쇄하여 현상하기 때문에 KS M 3825(액상 수지의 회전 점도계에 의한 점도 시험 방법)에 의하여 페이스트의 점탄성을 측정하였다. UV경화성 수지와 모노머의 혼합으로 이루어진 비뉴턴성 물질의 페이스트임으로 이중 원통 회전 점도계의 한 종류인 Brook Fird DV-I Viscometer(USA)의 점도계를 이용하여 동적 점탄성을 측정하였으며 사용한 스펀들은 S15다. 측정에 의하여 얻어진 결과를 모노머의 종류로 구분하여 전단속도 변화에 따른 점도로 Fig. 11에 나타내었다. 위로부터 스크린 인쇄시 페이스트에 가해지는 전단 속도에 따라서 변화되는 유동성을 알 수 있었고, 또한 최적 시료의 레올로지 특성을 측정해 놓으면 이후 실험에서 만들어지는 페이스트에 대하여 여러 물성을 비교 할 필요 없이 레올로지 데이터만으로 물성을 파악 할 수 있다는 장점이 있다.⁴⁾ acrylate수지인 A/A1924의 경우 전단 속도의 증가에 따라 일정하게 점도가 떨어졌으며 반면 우레탄수지인 TX-36N의 경우 저전단 속도에서 오히려 점도가 약간 상승하였다. 이는 우레탄수지의 gel화와 수지자체의 특성 때문이라고 생각된다. 이로써 UV PSR잉크의 페이스트의 점도를 알 수 있었다.

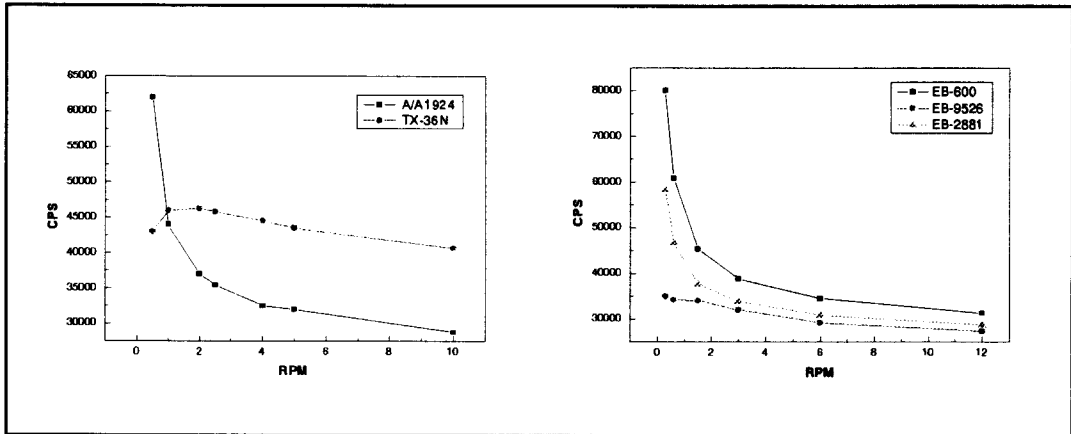


Fig. 11. Viscosity measurement of A/A1924, TX-36N, EB-600, EB-9526, EB-2881.

4. 결론

수용성 UV 경화성 수지를 사용하여 PSR잉크를 제조하여 패턴 재현성, 접착성, 내알칼리성에 대해서 결론을 얻었다.

1)수용성 UV 경화성 수지를 이용하여 PCB용 패턴 형성이 가능함을 알 수 있었다. 이 때 현상이 가능한 수용성 UV 경화형수지의 수현상 가능한 범위로서는 A/A1924가 50~90wt%,모노머인 DPHA10~50%에서는 수현상이 가능하다. 그 이상이 되면 접착성이 현저하게 떨어지고, 그 이하가 되면 현상이 불가능하게 됨을 알 수 있다. 특히 Fig. 10.의 18)의 페이스트의 경우에서 보듯이 수용성수지와 모노머의 비율이 5 : 1.5 : 1.5일 때 고감도의 패턴재현성과 동시에 내알칼리성을 나타냈다. 하지만 올리고머를 A/A1924에서 우레탄 수지인 TX-1, TX-36N로 또 모노머를 TMPTA, TMPEOTA로 바꾼 경우 패턴의 현상에 있어서 접착력이 떨어짐을 알 수 있었다.

2)패턴이 재현되었던 A/A1924와 DPHA를 6 : 4의 페이스트로 KS M 5981에서 명시된 '도료의 밀착성 시험방법으로 테스트한 결과 상당히 우수한 접착력을 나타냄을 알 수 있었다.

3)내알칼리성의 실험은 NaOH용액의 5wt%에 1시간 동안 인쇄·현상된 기판을 담귀 놓았다가 꺼내어 기판의 패턴을 관찰하는 방법으로 하였으며 저점도 에폭시 수지를 사용한 실험 결과 A/A1924, DPHA, 에폭시 수지의 비율에 따라서 미세 패턴형성과 동시에 내알칼리성을 가진 패턴을 얻을 수 있었다. 또한 UV 경화형 수지의 내산성 개량 및 강화를 위하여 미흡한 부분에 대해서는 무기질 첨가제를 넣는 방법과 후노광을 주는 방

법을 고려해야 함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Technonet, 光硬化技術 data book, 6, 38, 68, 98, 124 (2000).
- 2) 大和 眞樹 外, 第 9回 UV/EB 表面加工入門講座 Program. pp. 17~27 (2000).
- 3) 이현철, 남수용, 순수 현상법에 의한 VFD 미세 패턴에 관한 연구, 부경대학교 대학원 인쇄공학과, 공학석사학위논문 (2003).
- 4) 조상훈, 최상국, 남수용, 수용성 UV경화성 수지를 이용한 형광체 미세패턴 연구, 부경 대학교대학원 인쇄공학과, 공학석사학위논문 (2002).