

인쇄회로기판용 solder resist의 해상성과 밀착력

최성호 · 황성진 · 김형순[†]
인하대학교 신소재공학부

Resolution and Adhesion Properties of Solder Resist for Printed Circuit Board

Sunggho Chol, Seongjin Hwang and Hyungsun Kim[†]

School of Materials Engineering, Inha University 253, Yunghyun-dong, Nam-gu Incheon, 402-751, Korea

(2007년 11월 20일 접수 : 2007년 12월 11일 채택)

Abstract According to progress rapidly digitalization, networked and mobilization of electronics industry, there are demands for being smaller, thinner, more light, and more efficient complex functions of electronic devices which are wireless devices, semi-conductors, packages and mobile devices. Therefore, the solder resist on a printed circuit board have been required with the high resolution and the eco-friendly materials in the surface treatments such as high heating process and coating process with electrolysis. In this study, the photoinitiator initiator and monomers of the solder resist were prepared with their contents for reducing the occurrence of the under-cut. We investigated the sample surface by UV/VIS spectrometer, FT-IR, OM after HASL and ENIG process. From our results, it is possible to get a high adhesion of resist with optimal contents between the photoinitiator initiator and monomers after surface treatments.

Key words Solder resist, PCB, Photo polymerization, FT-IR.

1. 서 론

전자산업의 급속한 디지털화, 네트워크화, 모바일화 등이 진행됨에 따라 통신기기, 반도체, 패키지, 모바일기기 등 전자제품의 소형화, 박형화, 경량화 및 고성능화와 함께 복합적인 기능이 끝없이 계속 요구되어 부품의 파인 피치, 고집적, 고밀도 고실장화 요구는 더욱 더 가속되고 있다. 따라서 모든 전자제품의 기초가 되는 프린트 배선기판도 고속화 및 고집적화에 대응하기 위한 새로운 기술개발이 진행되고 있다.¹⁻³⁾ PCB(printed circuit board)는 반도체와는 달리 수동부품이다. 따라서 주로 능동소자인 반도체와 경,박,단,소화가 특징인 전자제품의 기술발전예 따라 그것을 수용하는 방향으로 발전해 왔다. 반도체의 집적도가 증가함에 따라 PCB의 집적도가 올라가고 HDI (high density interconnection) technology라는 말이 첨단 PCB를 일컫는 대명사가 되었다. 이러한 집적도는 PCB에서 회로의 세선화, 소경화, 고 다층화 그리고 최근에는 레지스터를 이용하여 홀을 가공하고 층을 연속적으로 형성시켜 PCB를 제조하는 micro via와 build up technology로 인해 가능하게 되었다.⁴⁾

현재 양산되고 있는 PCB들은 '배선폭/간격'이 50/50 μm

정도로 가공된 것이다. 나아가 25/25 μm 의 값을 갖는 PCB도 시도되고 있다. 이에 비례하여 동박의 두께도 감소하여 18 μm 의 동박에서 12, 6, 3, 1 μm 급의 동박이 개발되어 있다. PCB에서 solder resist의 기능 역시 회로의 미세화, 소형화에 따라 보완해야할 문제점들이 생기게 되었다. 미세회로에 대응하여 발생할 수 있는 under-cut 발생을 줄이고 고해상성을 갖추어야 한다. 그리고 부품 실장을 위한 표면처리 시 근래 환경적으로 대두되는 무연 soldering으로 인한 고온조건에서도 들뜸 없이 밀착력을 갖추어야 하고 무전해 및 전해금도금 등의 다양한 표면처리 공정에서도 문제가 없어야 한다.⁵⁾

따라서 이 연구의 목적은 HASL(hot air solder levelling) 및 무전해 금도금 공정에서 발생하는 solder resist의 들뜸 문제에 관해 노광량에 따른 해상성이 표면처리 후 밀착력에 미치는 영향을 평가하였다. 해상성을 높이고 under-cut 발생을 줄이기 위해 광중합 개시제와 보조제 및 단량체량을 변경하여 제조하였다. 제조된 각 solder resist의 광개시제 조합에 따른 UV 흡수파장을 알아보기 위해 UV/VIS spectrometer를 통해 분석하였다. HASL 및 ENIG(electroless Ni, Immersion Au) 공정을 거친 시편에 대하여 tape test에 후 육안검사 및 광학 현미경을 통하여 resist의 들뜸 여부로 밀착력을 확인하였고, 노광량별 resist의 특성을 평가하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : kimhs@inha.ac.kr (H. S. Kim)

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 solder resist의 성분 중 에폭시 레진은 Cresol Novolac Type의 알카리 현상형 에폭시를 사용하고 경화제로 dicyan diamide를 사용하였다. 무기안료로 barium sulfate, talc를 사용하고 solvent로 dpropylene glycol mono-methyl ether를 사용했다. 색상안료로는 phthalocynine계 blue pigment를 사용하였고, 광개시제로 Ciba-Geigy사의 2-methyl-1[4-methyl thiophenyl]-2-morphol inopropan-1-one (MMMP) 와 2-benzyl-2-dimethylamino-4-morpholinobutyrophenone (BDMP), 보조제로 Lamson사의 isopropylthioxanthone(IPTX)와 ethyl-1,4-(dimethyl amino) benzoate (DAB)를 사용하였다. 단량체로 Nippon Kayaku의 3관능기의 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)와 6관능기의 dipentaerythritol hexa-acrylate (DPHA)를 사용했다. 광개시제와 단량체의 함량비에 따른 solder resist의 선택은 Table 1 에 나타내었다.

Solder resist는 각 원료를 11 용기에 샘플의 중량이 300g이 되도록 계량 한 후 1,000 rpm, 20분 씩 디졸바로 혼합을 하였다. 각 샘플에 대하여 12bar, 20°C 조건으로 각 2회씩 three-rolls mill로 분산시키고 이를 다시 1000rpm, 10분 동안 교반 후 점도를 측정했다. 측정된 점도를 동일하게 맞추기 위해(15,000 cps) 용매인 dipropylene glycol mono-methyl ether로 희석을 하였다. 점도는 Toki社의Cone-Plate Type의 점도계로 25°C에서 측정하였다.³⁾

기판은 두산전자의 ANSI 등급 FR-4/전해동박의 단면기판을 선정하여 테스트를 진행하였다. 인쇄는 스크린방식으로 120 mesh/inch의 폴리머 망사를 사용하였고, squeeze는 경도 70도의 urethane재질을 사용하였다.⁴⁾ 잉크는 습한상태에서 45~50 μm으로 인쇄하여 건조 후 35~40 μm으로 제작했다. 건조는 80°C, 30분 동안 건조하고, 노광은 접촉식 반자동 노광기(ORC社의 HMW680GW-7KW)로 resist상에 받는 노광량은 300~800 mJ/cm² 으로 설정하였다.⁶⁾ 최종경화는 상자형의 건조기로서 내부에 가열기 및 팬등이 내장되어 열풍을 강제로 순환 시켜서 PCB를 건조하는 방식으로 건조 조건은 150°C, 60분간 모두 동일하게 진행 하였다.

각 잉크별로 Hitachi社의 41단 감도필름을 사용하여 광

량별 감도를 측정하고 step의 no. 상 PSR의 잔존이 80% 이상 남아있는 단을 최종 번호를 선택 하였다. 노광량에 (300~800 mJ) 따라 50 μm 부터 10 μm 단위로 120 μm 까지 10개씩 우측으로 배열되고, 하측으로는 동일하게 5개 배열되어있는 해상성 test Coupon(Fig. 2)에서 80 μm

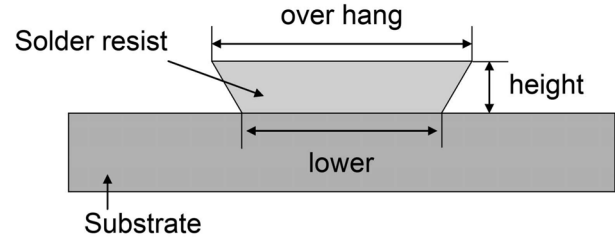


Fig. 1. A diagram showing how to measure the under-cut.

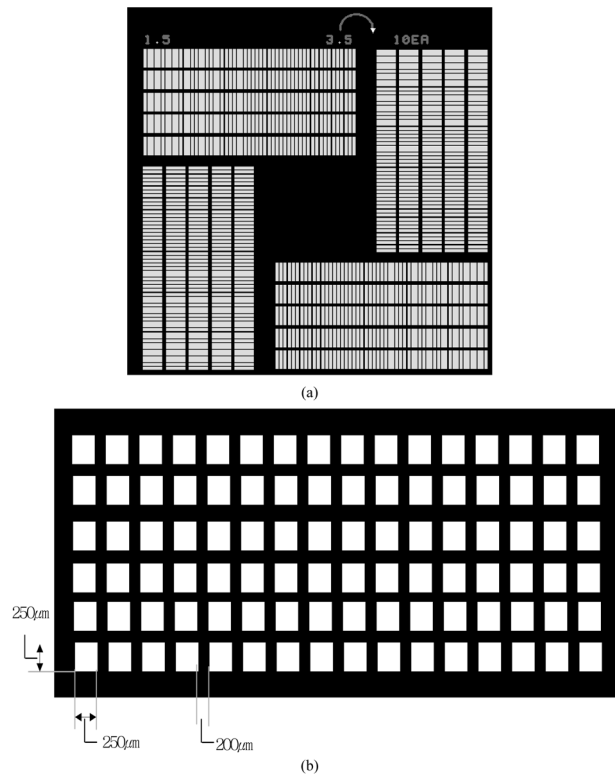


Fig. 2. Resolution(a) and Adhesion(b) test coupon used in this work.

Table 1. Photoinitiator and monomer's Composition of solder resists.

Composition		Resist a	Resist b	Resist c	Resist d	Resist e
Photo-initiator	MMMP	4.5	4.5	-	-	-
	BDMP	-	-	4.5	4.5	4.5
	IPTX	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	DAB	-	1.5	1.5	1.5	1.5
Monomer	DPHA	6.3	6.3	6.3	-	5.2
	TMPTA	-	-	-	6.3	3.6

부분을 micro section 후 현미경으로 확인(100배)하였다. Micro section 후 under-cut 산출방법을 Fig. 1과 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{Under-cut} = (\text{Over hang-lower}) / (\text{height} \times 2) \quad (1)$$

해상성은 coupon (Fig. 2a)에 resist당 10개씩 현상 공정 후 떨어진 점을 현미경으로 확인하여 측정하였다. 밀착력 test coupon (Fig. 2b)에 각 resist를 노광량별로 각 10매씩 코팅하고 최종경화가 끝난 기관에 무전해 금도금과 HASL 공정을 거친 후 밀착력 측정을 실시하여 들뜸 여부를 현미경으로 확인하였다.

3. 결 과

Resist a, b, c를 에타놀에 1/500으로 희석하여 광개시제 조합별 UV흡수파장을 확인하기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 분석을 실시했다. Fig. 3에서 resist a의 흡수파장은 b와 c에 비해 260 nm의 흡수파장이 높고 장파장대인 300 nm이상에서 흡수되는 영역이 좁게 나타났다. Resist c는 b에 비해 300 nm이상의 영역에서 보다 긴 파장을 흡수했다.

각 resist의 노광 전, 후 반응율을 분석한 결과 Fig. 4에서 저관능기의 단량체를 사용한 resist d, e의 반응율이 높게 나타났으며, MMMP와 DAB를 사용한 resist b와 MMMP 대신 BDMP를 사용한 resist c는 resist a보다 반응율이 조금씩 높아졌지만, 크게 차이가 나지는 않았다.

각 조성별 solder resist의 노광량에 따른 감도 측정 결과, 전체적으로 모든 resist는 노광량이 증가함에 따라 감도가 상승하는 것을 볼 수 있었다 (Fig. 5). 광개시제로 DAB를 사용한 resist b가 resist a보다 1~1.5단 정도의 높은 감도였다. 이는 DAB 구조 내에 Tertiary Amine

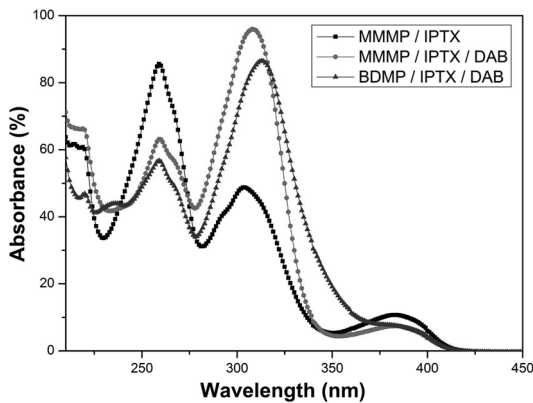


Fig. 3. The optical absorbance of photoinitiator composition in resist a (MMMP/IPTX), resist b (MMMP/IPTX/DAB) and resist c(BDMP/IPTX/DAB).

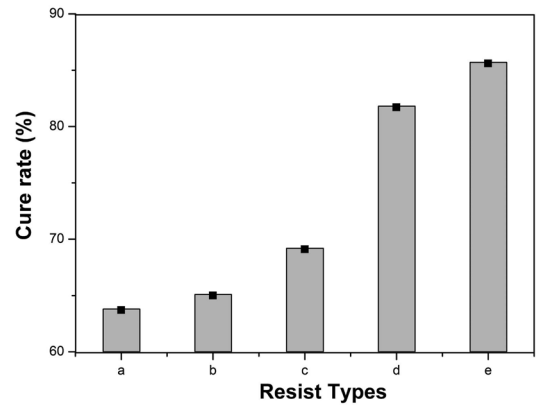


Fig. 4. Cure rate of solder resists before exposure process and after exposure process.

이 산소에 의해 미 반응된 라디칼들을 활성화하면서 반응속도가 어느 정도 빨라져서 나타난 것으로 본다.⁷⁻⁸⁾ Resist c의 경우 resist b와 비교해 광개시제인 MMMP가 BDMP로 대체되어 보다 장파장 영역의 에너지를 받아 내부 경화에 영향을 준 것으로 나타났다. Resisi d, e는 resist c와 동일한 광개시제 조합을 가지며 저관능기 단량체인 TMPTA를 도입함에 따라 반응의 수율과 관능기 수가 높아져 resist c보다 감도가 각각 2~4단 씩 증가하였다.

노광필름의 회로 폭 80 μm 부분의 under-cut을 측정 한 결과 전체적으로 모든 resist는 노광량이 증가하면서 under-cut이 줄어 드는 것이 관찰되었다 (Fig. 6). 그러나 under-cut의 비율이 큰 폭의 변화를 갖지 않는 것은 하변의 길이가 늘어남에 따라 over-hang의 길이도 같이 늘어나 under-cut의 비율이 크게 차이가 나지 않는 것으로 보인다. Resist b를 a와 비교했을 때 광개시제 DAB를 같이 사용함에 따라 감도의 증감을 확인할 수 있었고, MMMP보다 BDMP를 사용했을 때 보다 감도가 상승했다. 저관능기의 단량체를 도입하여 다관능기 단량체

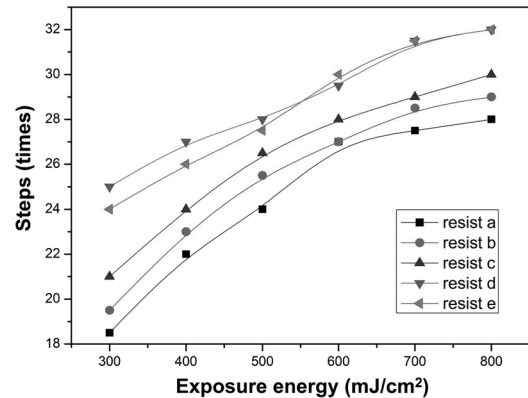
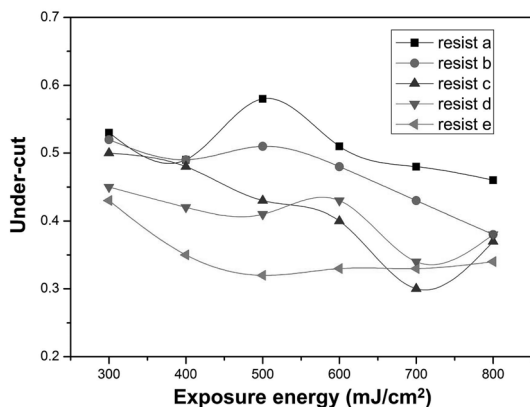


Fig. 5. Sensitivity test result for the solder resists for the exposure energy.

Table 2. Resolution test result (%) of solder resist for the exposure energy.

Exposure energy	line width (μm)	Resist a	Resist b	Resist c	Resist d	Resist e
300 mJ/cm^2	50	96.5	74.5	31.75	4.5	0
	60	52.75	46.75	0	0	0
400 mJ/cm^2	50	37	31.5	0	0	0
	60	13	6	0	0	0
500 mJ/cm^2	50	3	1.5	0	0	0
	60	0.75	0	0	0	0

**Fig. 6.** Under-cut pattern of cured solder resist for the exposure energy.

와 함께 사용 시 경화의 수율이 올라가 반응속도가 증가하게 되었다.⁸⁾

각 resist의 해상성 측정 결과는 노광량 별 감도측정 결과와 동일한 경향으로 나타났다 (Table 2). Resist a와 b는 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 부터 $50\mu\text{m}$ 의 해상도가 가능한 반면, resist c는 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 $50\mu\text{m}$ 의 해상도가 측정되었고, resist d는 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 $60\mu\text{m}$, resist e는 $50\mu\text{m}$ 까지 측정되었다. 광개시제의 조합으로 볼 때 MMMP를 사용한 resist 보다 BDMB를 사용했을 때 광량이 증가할수록 장파장 영역의 에너지를 흡수하면서 하변의 길이가 증가하였고, 저관능기 단량체를 도입한 resist d, e는 하변의 길이가 더 증가하면서 기재와 밀착되는 면적이 증가되어 밀착력이 좋아졌다.

4. 고 찰

각 resist의 광개시제 조합별로 UV/VIS spectrophotometer 분석 결과 광개시제인 DAB를 사용하면서 장파장대 영역의 흡수율이 높아졌고, BDMB를 사용한 조합의 resist는 보다 넓은 파장의 흡수가 가능했다. 노광 전, 후의 각 resist의 반응수율을 알아보기 위해 FT-IR 분석 결과 관능기수가 적은 단량체를 사용한 resist d와 e의 반응율이 높게 나타 났으나 광개시제 차이로 인한 반응

율의 증가는 크지 않았다.

모든 resist의 회로 폭은 필름상의 회로 폭 보다 크게 나타나며 resist의 성분에 따라 약간의 차이를 가지고 있으나, 이는 다음과 같은 몇 가지 이유에 기인하는 것으로 보인다. 첫째 Fig. 7(b)와 같이 로광 시 발생하는 광은 완전한 직진광이 아니며 필름에 수직인 광이 아니다. 일반적으로 PCB 제조에 사용되는 로광기에서 발생하는 광에는 약 15% 내외의 산란광을 가지며 Mylar 필름 또는 negative 필름을 거쳐 나온 광은 필름에 굴절 또는 회절되기 때문에 Fig. 7(c)와 같이 실질적으로 현상된 resist는 필름 상의 회로 폭 보다 두껍게 나타난다.

둘째, 필름에서 볼 때 유제 아래 부분에는 유제를 보호하기 위한 막이 있는데, 이 때 이 막의 두께에 의한 영향으로 under-cut이 발생한다. 앞서 첫째 이유에서 밝혔듯이 로광기에서 발생된 자외선은 필름에 수직으로 작용하지 않기 때문에 하부 보호 필름의 두께가 클수록 필름에 밀착된 부분의 resist의 폭은 두껍게 나타나게 된다. 따라서 하부 보호 필름의 두께를 최대한 얇게 관리하며 굴절되는 광을 최대한 줄이기 위해 전체 필름의 두께를 얇게 관리할수록 필름과 resist 간의 회로 폭의 차이를 줄일 수 있을 것이다.

이상과 같은 원인들에 의해 resist에 전사되어 경화된 회로 폭은 필름의 유제층에 형성된 회로 폭보다 크게 나타나며, 따라서 필름과 resist간의 밀착을 강화하여 최대한 공기층 형성을 막아주고, 필름 두께를 작게 해줌으로써 위와 같은 현상을 최대한 이상적으로 만들어 줄 수 있을 것이라 판단된다.

노광량에 따른 각 resist의 감도의 결과는 보다 장파장대의 흡수율을 갖는 BDMB를 사용한 resist와 Amine Synergist로써 광중합 시 반응을 저해시키는 산소장해를 차단하는 역할을 하는 DAB를 사용한 resist가 감도가 증가했고, 단량체로 3관능기 단량체인 TMPTA를 단독 사용한 resist d 및 TMPTA와 6관능기 단량체인 DPMA와 혼용 시 감도가 보다 증가하는 경향을 보였다. 노광량별 해상성 결과에서도 감도에서 나타난 결과와 동일한 결과가 나타났다. 그러나 각 resist는 최종 경화까지 거친 후 ENIG와 HASL의 표면처리 공정을 거친 후 밀착력을 실

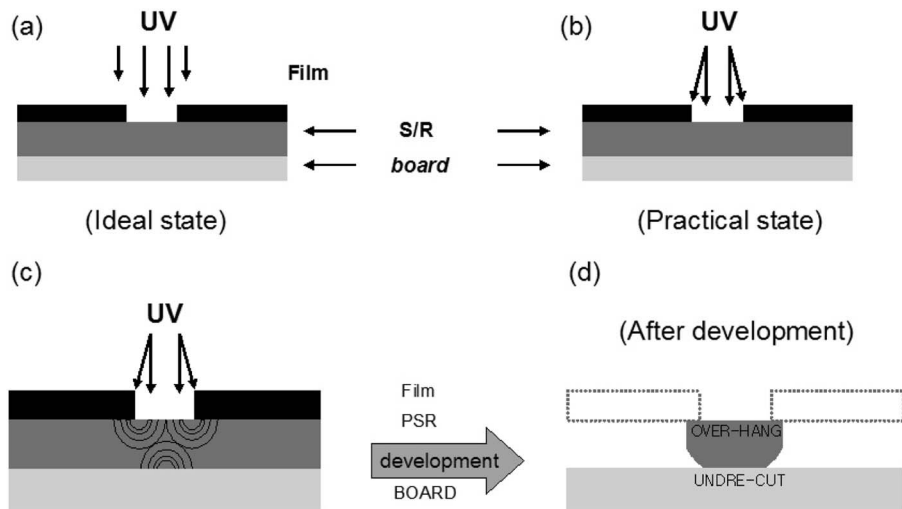


Fig. 7. Shape of under-cut after developing (a) straight exposure light, (b) diffusional exposure light, (c) photo-curing shape of diffusional exposure, and (d) under-cut shape after developing.

험한 결과, resist a의 경우 under-cut이 커져 ENIG 공정 시 resist의 들뜸 현상이 나타났고, under-cut이 좋았던 resist d는 6관능기 단량체를 사용한 다른 resist에 비해 도막 하변의 가교 밀도가 떨어져 ENIG 공정 시 밀착력이 떨어지는 결과가 나타났다.⁹⁾ 그러나 HASL공정의 경우 고온 공정에 따른 resist의 열적인 물성에 대해서는 모두 좋은 결과를 보여 이는 resist의 열반응성 성분의 영향에 기인한 것으로 보인다.⁹⁻¹⁰⁾

본 실험에서 제조된 solder resist는 BDMB, IPTX, DAB 조합의 흡수파장을 가지는 resist c, d, e가 높은 감도와 해상성의 증가가 측정되었다. 특히 저 관능기의 TMPTA를 사용한 resist d, e는 FT-IR 분석 결과에서 보듯이 높은 반응 수율을 가지며 현상 공정 후 감도의 증가와 함께 under-cut 발생이 줄어드는 결과가 나타났다. 각 resist 도막의 under-cut 발생에 따라 해상성이 떨어지는 결과가 나타났으며, 이는 ENIG공정을 거친 후에도 밀착력이 저하되는 결과로 나타났다. 그러나 관능기 수가 낮은 단량체를 단독으로 사용한 resist d는 감도와 해상성이 증가된 만큼 밀착력에서 좋은 결과를 얻지 못했다. 이는 관능기 수가 낮은 단량체로 인해 반응 수율이 높을지라도 노광공정 시 형성된 도막의 가교 밀도가 낮아서 최종 열경화까지 거친 후에도 금도금 공정의 도금 약품에 대한 내성에 취약한 영향을 미치는 것으로 사료된다. HASL 공정으로 인한 도막의 내열성 측정 시 모든 resist의 밀착력은 양호했으며, 도막의 under-cut 발생이 열 충격으로 인한 밀착력에는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

5. 결 론

표면처리로는 현재 가장 널리 사용되고 있는 표면처리

공정인 HASL과 ENIG공정에 적용하고 도막의 광반응 수율을 높이고 해상성을 증가시킴으로써 under-cut 을 줄인 solder resist을 제조하여 노광량에 따른 밀착력을 평가하였다. 보다 장파장의 영역을 흡수하는 광개시제를 사용하고 광개시 보조제로써 amine synergist를 사용했을 때 main 광개시제의 장파장 영역에서의 흡수효율이 증가했고, 다관능기 단량체에 관능기 수가 낮은 단량체를 함께 사용하면 광경화 수율이 높아지는 것을 확인하였다. 또한 노광량이 증가할수록 under-cut 발생이 감소하고 해상성과 감도가 증가하였고, 도막의 under-cut이 커질수록 표면처리 공정 후에도 밀착력에 영향을 주었다. 따라서 초기 노광, 현상 공정 중 도막의 형성 시 under-cut발생을 줄이고 도막의 가교 밀도를 높인 도막이 형성되면, 표면처리 공정에서 도막에 미치는 밀착력의 영향을 줄일 수 있다. 결국, 도막의 두께 및 안료의 농도에 따라 사용목적에 맞는 관반응성 성분들을 적절히 조합하고 최적의 경화 조건을 찾는다면 높은 해상성과 우수한 밀착력을 갖는 solder resist로써 다양한 표면처리 공정 후에도 적용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. D. J. Lee, K. K. Lee and Y. J. Se, Kor. J. Foundrymen's Soc., 17(3), 245 (1997).
2. H. L. John, W. R. Donald and A. A. Phil, IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, CHMT-10(3), 346 (1987).
3. J. J. Park, J. W. Park, S. H. Park, J.M. Park, T.K. Kuen and S.K. Kim, Kor. J. Academy Conservative Dentistry, 27(2), 158 (2002).
4. C. F. Coombs, Printed circuits handbook, 3rd ed., p. 8, McGraw-Hill, New York, (1979).

5. W. B. Lee, K. S. Bang, Y. M. Yeun, S. B. Jung, Kor. J. Welding & Joining Soc., **20**(5), 87 (2002).
6. F. Williams, in Proceedings of the Radtech Europe conference (Barcelona, Spain, Oct. 2005). ed. F. Williams (Radtech Europe, Hannover, Germany, 2005) p. 531.
7. G. Webster, Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings, inks & paints, Vol II, 2nd ed., p. 276, SITA Technology, Wiley, New York, (1996).
8. G. Webster, Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings, inks & paints, Vol VI, 2nd ed., p. 90, SITA Technology, London, (1991).
9. P. P. Ray, Surface Mount Technology: principles and practice, p. 180, Chapman & Hall, New York, (1997).
10. D. J. Lee, K. K. Lee, J. J. Lee, Kor. J. Institute of Metals, **34**(5), 603 (1996).