

광개시제 종류 및 함량에 따른 광경화형 잉크의 광경화 특성과 인쇄회로기판용 에칭 레지스트 소재로의 적용성 연구

김보영* · 조수빈* · 정과정* · 박성대* · 김지훈** · 최의근***,**** · 유명재* · 양현승*,†

*한국전자기술연구원 융복합전자소재연구센터, **공주대학교 신소재공학부,
주식회사 프로텍, *로스알라모스연구소-전북대학교 한국공학연구소 유연인쇄전자전문대학원
(2023년 5월 24일 접수, 2023년 7월 5일 수정, 2023년 7월 9일 채택)

Investigating the Effect of Photoinitiator Types and Contents on the Photocuring Behavior of Photocurable Inks and Their Applications for Etching Resist Inks

Bo-Young Kim*, Subin Jo*, Gwajeong Jeong*, Seong Dae Park*, Jihoon Kim**, Eui-Keun Choi***,****, Myong Jae Yoo* and Hyunseung Yang*,†

*Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

**Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

***R&D Center, PROTECH Co., LTD., Anyang 14055, Korea

****Department of Flexible and Printable Electronics, LANL-JBNU Engineering Institute-Korea, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received May 24, 2023; Revised July 5, 2023; Accepted July 9, 2023)

초 록

전자 기기의 소형화, 집적화 및 박형화에 따라 인쇄회로기판 제조 시 미세한 회로 패턴이 요구되고 있다. 기존의 인쇄회로기판은 dry film resist를 이용한 photolithography 법을 적용하여 주로 제조하지만, 미세 회로 패턴 구현을 위해서는 정밀한 마스크 설계 및 고가의 노광장비 등이 필요하다는 한계점이 있다. 이에 따라서 최근에는 dry film resist를 대체하여 미세 회로 패턴 형성에 유리한 광경화형 잉크를 직접인쇄 공정을 통해 인쇄회로기판의 회로 패턴을 형성하는 연구들이 관심받고 있다. 광경화형 잉크를 통한 회로 패턴 형성을 위해서는 동박과의 밀착성, 패턴 형성 과정에서의 에칭 저항성, 박리 특성의 제어가 필수적이다. 본 연구에서는 광개시제 종류 및 함량이 다른 여러 광경화형 잉크를 제조하고 이들의 광경화 거동을 분석하였다. 또한, 광경화형 에칭 레지스트 잉크로의 적용성 평가를 위해 에칭 저항성, 박리성, 밀착성 등을 분석하였다.

Abstract

As electronic devices become smaller and more integrated, the demand for manufacturing thin, flexible printed circuit boards (FPCBs) has increased. Although FPCBs are conventionally manufactured by a photolithography method using dry film resist, this process is complicated, and the mask is specifically designed to obtain the precision of the desired circuit line width. In this regard, manufacturing FPCBs with fine patterns through the direct printing method of photocurable inks has gained growing attention. Since the manufacturing process of FPCBs is based on the direct printing method that includes etching and stripping processes utilizing acid and basic chemicals, controlling the adhesion strength, the etching resistance, and the strippability of photocured inks has drawn a lot of attention for the fabrication of fine patterns through photocurable inks. In this study, acrylic ink with various types and contents of the photoinitiator was prepared, and the curing behavior was analyzed. Also, the adhesion strength, etching resistance, and strippability were analyzed to evaluate the applicability of developed photocurable etching resist inks.

Keywords: Photocurable ink, Photoinitiator, Etching resistance ink, Printed circuit board, Direct printing method

† Corresponding Author: Korea Electronics Technology Institute
Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Seongnam 13509,
Korea
Tel: +82-31-789-7165 e-mail: hsyang@keti.re.kr

1. 서 론

최근 스마트폰, 태블릿 PC 등과 같은 전자 기기의 소형화 및 집적화에 따라 미세한 선폭을 갖는 인쇄회로기판이 요구되고 있다. 일반적으로 인쇄회로기판은 photolithography 법으로 dry film resist를 이용한 공정으로 제조되고 있다. 그러나 이와 같은 공정은 공정 시간이 길거나, 원하는 회로 선폭의 정밀도를 얻기 위해 마스크의 재질 및 설계를 달리해야 하고, 고가의 노광 장비를 이용한다는 점에서 여러 한계점이 있다[1]. 이러한 한계를 극복하고 공정 시간을 줄이기 위하여 광경화형 잉크를 이용한 잉크젯 프린팅과 같이 직접인쇄 방법을 적용한 인쇄회로기판 제작 방법에 대한 연구가 관심받고 있다[2-6]. 잉크젯 프린팅법을 이용하여 회로를 제작할 때 광경화형 잉크를 이용하게 되면 다양한 파장대의 빛 에너지에 의하여 광가교 반응이 일어나기 때문에 열경화 방법에 비하여 경화 속도가 빠르며 용매를 사용하지 않고, 상온에서 중합이 가능하다는 장점이 있다[7-10].

광경화형 잉크를 직접인쇄 방법 공정에 적용하기 위해서는 광경화형 잉크가 미세한 노즐에서 토출되어 기판 위에 탄착 후 패턴을 형성해야 하므로, 10~20 cPs의 낮은 점도를 갖는 광경화형 잉크가 요구된다[11]. 또한 잉크젯 프린팅 후의 잉크 물성 변화를 방지하기 위해서 광경화형 잉크 내에 유기 용매가 포함되지 않아야 한다. 그리고 광경화된 코팅층과 CCL (copper clad laminate) 및 FCCL (flexible copper clad laminate)용 동박과의 밀착성이 우수해야 한다. 동박과의 밀착성이 좋지 못하면 인쇄 후공정인 에칭 공정에서 동박과 경화된 코팅층의 계면으로 에칭액이 침투하여 경화된 코팅층이 박리되어 원하는 패턴 형성이 어렵기 때문이다[5]. 또한 패턴 형성을 위한 에칭 공정 중 광경화된 코팅층이 손상되지 않는 에칭 저항성과 더불어, 알칼리 용액에 의해 광경화된 코팅층의 박리성이 확보되어야 한다. 이처럼 경화된 코팅층의 물성을 제어하기 위해서는 광경화성 잉크에 포함되는 모노머 및 올리고머의 화학 구조뿐만 아니라 이들의 광경화 거동 제어가 필요하다[12-14]. 광경화 거동을 조절할 수 있는 인자로는 광개시제, 모노머 및 올리고머의 함량, 광조사 시간 및 광경화 세기 등이 있고, 그중에서도 광개시제의 종류와 함량은 광경화 거동에 직접적인 영향을 주는 주요 인자로 알려져 있다[15-18]. 본 연구에서는 직접인쇄 공정에 적용할 수 있는 광경화형 잉크를 제조하였고, 사용되는 광개시제의 종류, 함량에 따른 잉크의 광경화 거동을 분석하였다. 또한 개발된 광경화형 잉크의 에칭 레지스트로의 적용 가능성 평가를 위해서 광경화된 코팅층의 에칭 저항성, 밀착성, 박리성에 대해서도 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

관능기 수가 한 개인 단량체 ACOMO (acryloyl morpholine, KJ Chemical Corporation), 관능기 수가 두 개인 단량체인 NPGDA (neopentyl glycol diacrylate, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd), Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd) 그리고 광경화된 코팅층에 박리성을 부여하기 위해서, acid group을 포함하고 있는 단관능 단량체 MAA (methacrylic acid, Sigma-Aldrich)를 이용하였다. 광개시제로는 Omirad TPO-L (Ethyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl, IGM resins)과 ITX (2-Isopropylthioxanthone, IGM resins)를 이용하였으며 광개시제의 효율을 증가시키기 위한 촉진제로 EDMAB (ethyl-4-(dimethylamino)benzoate, Sigma-Aldrich)를

Table 1. Composition of Photocurable Inks Used in This Study

Inks	Monomer mixture (wt%)	Photoinitiator		Co-initiator
		TPO-L (wt%)	ITX (wt%)	EDMAB (wt%)
A	87.7	12.3		
B	87.7		12.3	
C	87.7	6.15	6.15	
D	87.7	6.15		6.15
E	87.7		6.15	6.15
F	87.7	4.10	4.10	4.10

이용하였다. 에칭 저항성 평가 실험에 사용한 에칭액은 35% HCl (hydrochloric acid, 주식회사 상우케미칼)과 SAFE-100 (주식회사 상우케미칼)이고 박리성 평가 실험에 사용한 박리액은 수산화칼륨 30~34%, 물 66~70%로 구성되어있는 BS-120K (주식회사 상우케미칼)를 이용하였다. 본 연구에 사용한 모든 시약은 정제 없이 화합물을 구입한 그대로 사용하였다.

2.2. 광경화형 잉크 제조

ACMO, NPGDA, MAA, Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate가 혼합된 용액을 상온에서 30분간 교반하였다. 혼합된 용액에 광개시제 및 중합반응 촉진제인 TPO-L, ITX, EDMAB를 용해시킴으로써 잉크를 제조하였고, 조성에 따라 A, B, C, D, E, F로 명명하였다(Table 1). 제조된 잉크는 상온에서 빛을 차단한 상태로 16시간 동안 추가로 교반한 뒤, 빛이 차단된 상태에서 보관하여 후속 실험에 사용하였다.

2.3. 특성 평가

제조된 잉크의 점도는 용액 상태의 잉크를 점도계 (SV-10 viscometer, A&D Co., Ltd)를 이용하여 25 °C에서 측정하였다. 광경화 공정 후 잉크의 전환율은 FT-IR (Fourier transform infrared) (ALPHA II, Bruker)로 측정된 결과와 수식 (1)을 이용하여 평가하였다 [19].

$$\text{Conversion degree (\%)} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

A₀ : 광경화 전 CH₂=CH 이중결합(810 cm⁻¹) 피크 흡수 세기

A_t : 광경화 후 CH₂=CH 이중결합(810 cm⁻¹) 피크 흡수 세기

광경화된 코팅층의 물성 평가를 위한 시편 제작은 다음과 같다. 가로 30 mm, 세로 30 mm로 절단한 두께 50 μm 양면 2층 구조 FCCL 기판(Enflex®E1220D250RF, Nexflex Co., Ltd)의 동박면 위에 경화 후 두께가 70~80 μm가 되도록 잉크를 도포한 후 UV-LED Lamp (λ = 365 nm)를 이용하여 20 mW/cm²에서 180초간 광경화 반응을 진행한 다음 80 °C 오븐에서 10분간 추가로 건조하여 평가용 샘플을 제조하였다. 특히, 본 연구에서는 광에너지 세기를 달리하여 광경화된 코팅층을 Photo DSC를 측정함으로써 충분한 광경화를 유도할 수 있는 광경화 조건을 도출하였고, 20 mW/cm², 180초의 광경화 조건보다 높은 에너지의 광경화 조건부터는 추가적인 광경화 과정에 해당하는 peak가 나타나지 않았다. 따라서 20 mW/cm², 180초를 충분한 광경화를 발생시킬 수 있는 조건으로 판단하였고 이를 본 연구에서 기본 광경화 조건으로 삼았다. 광경화된 코팅층의 tackiness 특성은 FCCL 동박 부분 위에 코팅된 경화층에 가로 5 mm, 세로 5 mm의 부직포 조각을 붙인 뒤 부착되는 부직포 조각 비율 관찰을 통해 분석하였다. FCCL 동박 부분과 광경화된 코팅층의 밀착성 평가를 위해서, 커터칼

을 이용하여 1.5 mm 간격으로 가로, 세로 교차하여 각각 11줄이 되도록 절단하여 전체 100개의 정사각형 위에 접착테이프(3M #610)를 부착한 후 180°의 각도로 벗겨낸 후 ASTM D3359 Method B로 평가하였다[20]. 광경화된 코팅층의 에칭 저항성 평가 방법은 다음과 같다. 가로 5 mm, 세로 25 mm 크기의 광경화된 코팅층을 50 °C의 에칭액에 5분간 침지함으로써 FCCL의 동박 부분을 모두 제거 후, 남아있는 경화된 코팅층 면적을 100등분하여 경화된 코팅층이 손상되지 않은 부분의 면적을 백분율로 나타내어 에칭 저항성을 평가하였다. 에칭 저항성 평가가 완료된 샘플은 50 °C의 박리액에 침지하여 경화된 코팅층이 모두 박리되는 시간을 측정하여 박리성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광개시제 조성비에 따른 잉크의 광경화 거동 변화

직접인쇄에 적용이 되는 잉크는 약 10~20 cPs의 점도가 권장된다 [11]. 본 연구에서는 광경화성 잉크를 분자량이 낮은 단량체로 구성함으로써, 용매가 첨가되지 않았음에도 상온에서 13.4 cPs의 낮은 점도를 나타내었고, 이를 조성물 모델로 선정하였다. 광경화형 잉크의 핵심 성분 중 하나인 광개시제가 잉크의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 개시제의 종류 및 조성을 달리하여 물성 평가를 진행하였다. 광개시제는 라디칼을 형성시키는데 type I 개시제와 type II 개시제가 있다. Type I 개시제는 일반적으로 높은 에너지의 광원을 α - 또는 β -의 쪼개짐에 의해 광분해를 하여 직접적으로 광중합에 참여하고, type II 개시제는 광개시제 외에 수소 공여체가 필요하며 케톤 그룹을 포함하고 있어 3차 아민, 티올과 같은 중합반응 촉진제와 함께 사용할 때 더욱 효과적으로 개시가 가능하여 단독으로 사용하지 않고 type I 과 함께 사용한다[21-27]. 본 연구에서는 365 nm 파장에서 광경화가 가능한 type I 개시제인 TPO-L과 type II 개시제인 ITX를 선정하였고, 중합반응 촉진제로는 EDMAB를 이용하였다(Table 1). 잉크 조성물 내 광개시제의 함량을 12.3 wt%로 고정하고, type I 개시제인 TPO-L, type II 개시제인 ITX와 중합반응 촉진제인 EDMAB의 조성비에 따른 잉크 조성물의 전환율을 FT-IR 분석을 통해서 평가하였다(Figure 1a). 특히, 반응에 참여하지 않아 광경화 전, 후에도 변화가 없는 C=O 결합(1720 cm^{-1})에서 나타나는 흡수 세기를 기준으로 하여 관찰하였다. 자외선을 이용한 광경화 과정 중에 잉크 조성물 내의 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합은 광경화 과정에 참여함에 따라 810 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수 세기가 점차 줄어들게 된다. 따라서 광경화 공정 전후 C=O 결합(1720 cm^{-1})과 C=C 결합(810 cm^{-1}) 흡수 세기 비교를 통해서 잉크 조성물의 경화 전환율을 정성적으로 비교할 수 있다[19,28]. 수식 (1)을 이용하여 잉크 조성별 아크릴레이트 이중결합 전환율을 계산하여 비교하였다. TPO-L만 첨가된 A 잉크의 전환율은 66.1%로 계산되었고, TPO-L과 중합반응 촉진제인 EDMAB를 동시에 첨가한 B 잉크의 전환율은 58.9%로 계산되었다. Type II 개시제인 ITX만을 첨가한 잉크인 C의 전환율은 0%로 확인되었지만, EDMAB와 함께 첨가한 잉크 D의 전환율은 89.5%로 증가하였다. TPO-L, ITX를 동시에 첨가한 잉크인 E의 전환율은 85.9%, TPO-L, ITX, EDMAB를 동시에 첨가한 잉크 F의 전환율을 92.8%로 가장 높은 전환율을 나타냈다(Figure 1b). TPO-L의 경우 주개시제로 단독 사용이 가능하기 때문에 아크릴레이트 내 C=C 결합에서 반응이 일어나지만, EDMAB가 중합반응 촉진제의 역할을 하지 못하기 때문에 EDMAB를 첨가하는 경우 불순물로 작용하여 반대로 아크릴레이트 이중결합의 반응이 감소하는 것으로 보인다. ITX 광개시제를 단독 사용할 경우 광경화가

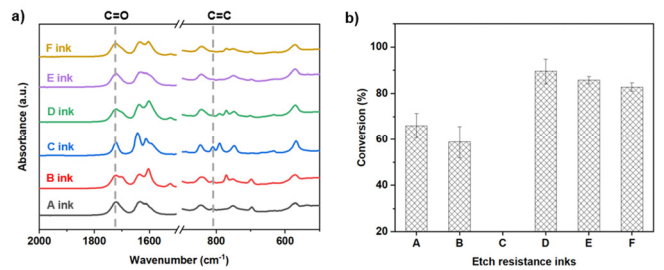


Figure 1. a) FT-IR spectra of photocured various acrylate inks with different photoinitiator compositions; b) Degree of conversion of various acrylic inks.

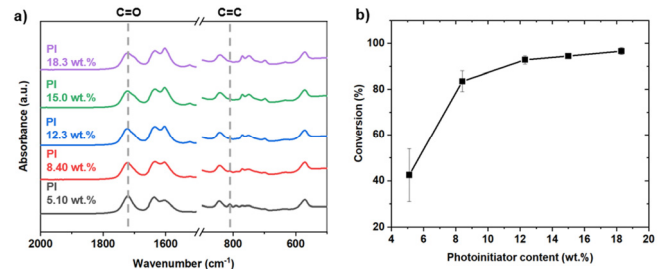


Figure 2. a) FT-IR spectra of acrylate inks; b) Conversion degree of double bonds in terms of photoinitiator contents.

일어나지 않지만 3차 아민인 중합반응 촉진제를 이용하면 광개시제의 효율이 향상된다. 따라서 ITX와 EDMAB를 함께하였을 때 전환율이 많이 증가한 것으로 보인다. 마지막으로 TPO-L과 ITX를 함께 사용하였을 경우에는 ITX가 TPO-L의 광경화를 촉진하고 여기에 EDMAB를 첨가하게 되면 광개시제의 효율이 극대화됨으로써, 전환율이 92.81%까지 증가되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 여러 잉크 조성물 중에서 전환율이 가장 우수하였던 잉크 조성물 F에 사용된 광개시제 및 중합반응 촉진제의 비율을 기준으로, 광개시제 및 촉진제의 함량에 따른 중합 속도 및 단량체 전환율에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위해서 광개시제 및 촉진제의 함량이 잉크 조성물 내 5.10 wt%, 8.40 wt%, 12.3 wt%, 15.0 wt%, 18.3 wt% 가 되도록 첨가하여 총 5종류의 잉크를 제조하고, 광경화 전후의 잉크 조성물 내 아크릴레이트 이중결합의 변화를 FT-IR 분석을 통해 확인하였다(Figure 2a). 앞서 이용한 식 (1)을 통해서 잉크 조성물 내 광개시제 함량에 따른 810 cm^{-1} C=C 이중결합의 흡수 세기 피크로부터 전환율을 계산하여 비교하였다. 광개시제 함량이 5.10 wt%일 경우에는 42.1%, 8.40 wt%일 경우에는 83.5%, 12.3 wt%일 경우에는 92.8%, 15.0 wt%일 경우에는 94.5%이고 18.3 wt%로 증가하면 전환율이 96.6%로써, 광개시제 함량이 증가함에 따라 아크릴레이트 이중결합 전환율도 마찬가지로 증가하는 것을 알 수 있었다. 광개시제 함량에 따른 경화된 코팅층의 tackiness 관찰을 통해서 광경화 특성을 분석하였다(Figure 3). 광개시제의 함량이 5.10 wt%일 때에는 다량의 부직포가 경화된 코팅층에 부착된 것을 확인하였다. 이는 경화된 코팅층이 부분적으로 경화가 되고, 미반응한 단량체의 비율이 높아서 생긴 결과로 판단된다. 광개시제의 함량이 8.40 wt%인 경우에도 일부 부직포가 코팅층에 부착되어있지만, 광개시제 함량이 12.3 wt% 이상으로 증가할 경우에는 코팅층이 끈적임이 없는 상태로 경화가 진행되어 부착되는 부직포가 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 FT-IR 측정을 통해 관찰한 아크릴레이트 이중결합 전환율과 동일한 경향으로써, 아크릴레이트 이중결합 전환율이 증가

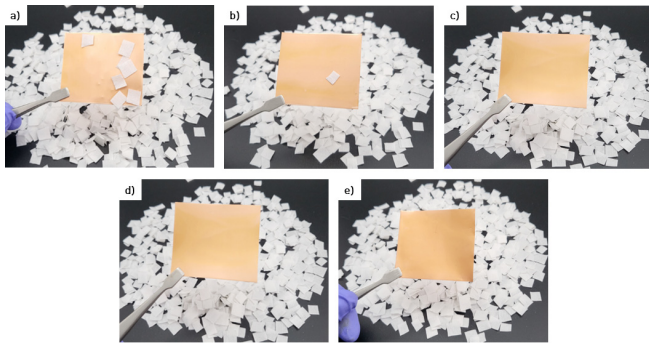


Figure 3. Measurements of the tackiness of various photocured layers on Cu foil. a) PI 5.10 wt%, b) PI 8.40 wt%, c) PI 12.3 wt%, d) PI 15.0 wt%, e) PI 18.3 wt%.

함에 따라 미반응한 단량체의 비율이 낮아짐에 따라 광경화도가 증가하기 때문으로 생각된다.

3.2. 광경화형 잉크의 에칭 레지스트로의 적용성 평가

광경화형 잉크가 에칭 레지스트로 적용되기 위해서는 광경화된 코팅층의 밀착성과 에칭 저항성 그리고 박리성이 우수해야 한다. 광개시제 함량에 따른 광경화된 코팅층의 밀착성에 대한 영향을 확인하기 위해서, 광경화된 잉크와 동박 표면과의 밀착성을 ASTM D3359 평가법을 이용하여 평가하였다(Table 2). 잉크 내 광개시제 함량이 5.10 wt%일 경우에는 0B, 8.30 wt%에서는 3B, 12.3 wt%에서는 5B, 15.0 wt%에서는 5B, 18.3 wt%에서는 4B로 밀착성이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 광개시제가 너무 높은 함량(18.3 wt%)의 경우에는, 많은 양의 광개시제로부터 생성되는 라디칼에 의해 광경화 속도가 증가하게 되지만 초기 광중합속도의 증가가 수축 현상을 일으켜서 광경화된 코팅층의 밀착성을 감소시키는 결과를 야기하는 것으로 생각된다. 광경화된 잉크의 에칭 저항성을 평가하기 위해서 동박 위에 광경화된 코팅층의 염화동 에칭액 공정 전후 광경화된 코팅층의 면적을 백분율로 비교 평가하였다. Figure 4 (a)에서 보이는 것처럼 에칭 후 일부 코팅층이 손상된 것을 알 수 있다. 광개시제 함량이 5.10 wt%인 경우에는 에칭 후 남아있는 광경화된 코팅층의 면적이 71%로 가장 적었는데 아크릴레이트의 가교가 충분히 일어나지 않아 경화되지 않은 미반응된 코팅층이 손상되고 손상된 코팅층 사이로 에칭액이 침투하여 경화된 코팅층이 에칭액에 의해 박리된 것으로 판단된다. 광개시제 함량이 8.40 wt%, 12.3 wt%, 15.0 wt%, 18.3 wt%인 경우 남아있는 코팅층의 면적이 86%, 90%, 78%, 73%로 나타났다(Figure 4b). 광개시제가 너무 높은 함량(18.3 wt%)의 경우에는 동박과 경화된 코팅층의 계면 간의 밀착력이 저하되어 에칭액이 동박과 코팅층의 계면으로 쉽게 침투, 내부로 빠르게 확산하여 코팅층의 박리가 발생한 것으로 판단된다. 일반적으로 박리 소요 시간이 짧으면 공정을 제어하기가 어렵지만, 반대로 공정시간이 너무 길어지게 되면 고온의 알칼리 용액에서 구리가 산화되어 패터닝한 회로 부분이 손상될 수 있기 때문에 적절한 박리 특성이 요구된다. 광개시제의 함량에 따른 박리 특성 평가를 위해서 박리액의 온도를 50 °C로 유지하고 광경화된 코팅층 샘플을 침지시켜 에칭 후 남아있는 코팅층이 100% 박리 될 때까지의 시간을 측정하였다. Figure 5에서 확인할 수 있듯이, 잉크 조성물 내 광개시제 함량이 증가함에 따라 박리에 소요되는 시간이 증가하다가 감소하는 것을 알 수 있고, 특히 광개시제 함량이 12.3 wt% 이후에는 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 광개시제 함량이 8.40 wt%,

Table 2. Evaluation of Physical Properties According to Photoinitiator Addition

Inks	Photoinitiator content (wt%)	Monomer mixture (wt%)	Viscosity (cPs)	Cross-cut test (B)
F	5.10	94.9	13.2	0
	8.40	91.6	13.4	3
	12.3	87.7	13.4	5
	15.0	85.0	15.0	5
	18.3	81.7	15.1	4

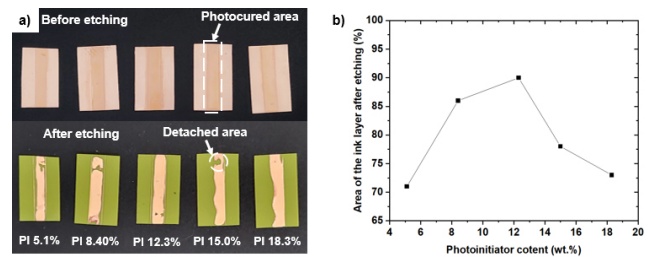


Figure 4. Evaluation of etching resistance properties according to photoinitiator addition; a) Top: before etching, bottom: after etching, and b) Area of the ink layer after etching.

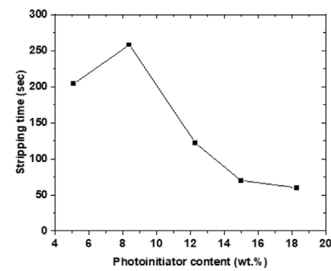


Figure 5. Stripping time of acrylate ink layer according to photoinitiator addition.

12.3 wt%일 경우에는 동박과의 밀착성이 우수하여 에칭 후에도 85% 이상의 광경화된 코팅층이 잔존하고 있었으며 박리 시간이 2분 이상인 것으로 확인되었다. 특히, 광개시제 함량이 18.3 wt%인 경우에는 빠른 속도로 코팅층이 박리되는 것을 관찰하였는데, 이는 동박과 코팅층 간의 밀착력 저하로 인한 결과로 설명할 수 있다. 낮은 밀착력을 갖는 코팅층은 에칭 저항성 테스트 과정에서 에칭액에 의해 경화된 코팅층이 손상되고, 이후 진행되는 박리성 평가 실험 중 손상된 코팅층 사이로 박리액이 빠르게 침투하였기 때문에 박리 소요 시간이 단축된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 광경화형 잉크 조성물 내 광개시제 및 촉진제의 함량에 따른 광경화 거동과 광경화된 코팅층의 밀착 특성, 에칭 저항성 및 박리 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 잉크 조성물 내 광개시제 함량이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 경향을 나타냈다. 광개시제의 함량이 증가할수록 초기에는 아크릴레이트 전환율 증가에 따라서 광경화된 코팅층과 동박과의 밀착력과 에칭 저항성, 박리

성도 증가하는 경향이 있었지만, 광개시제 함량이 너무 높을 경우에는 광경화된 코팅층의 수축 현상에 의해서 밀착력과 에칭 저항성, 박리성이 다소 감소하는 경향이 나타났다. 광경화 특성, 밀착성, 에칭 저항성 및 박리성을 종합적으로 고려하였을 때 잉크 조성물 내 광개시제 함량이 12.3 wt%인 잉크가 인쇄전자회로 제작에 사용할 수 있는 최적의 잉크라고 판단하였다. 저점도 특성, 동박과의 밀착성, 에칭 저항성 및 박리성이 확보된 잉크는 잉크젯 프린팅 공정 이외에도 잉크를 기화시켜 노즐을 통해 토출시키는 에어로졸 젯 인쇄방식에도 적용이 가능할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 차세대 하이브리드 PCB 기술개발사업 (Grant No. 20006472)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Y. Ding, Y. Xin, Q. Zhang, and Y. Zou, Acrylic resins with oxetane pendant groups for free radical and cationic dual-curing photoresists, *Mater. Des.*, **213**, 110370 (2022).
2. M. Sato, S. Suzuki, S. Sugita, K. Kaneda, and S. Kobayashi, Ink-jet ink composition for etching resist, *JP Patent PCT/JP2009/000309* (2009).
3. W. K. Hsiao, S. D. Hoath, G. D. Martin, and I. M. Hutching, Ink jet printing for direct mask deposition in printed circuit board fabrication, *J. Imaging. Sci. Technol.*, **53**, 050304-050304-8 (2009).
4. S. J. Park, R. W. Lee, and J. Joung, Fabrication of the printed circuit board by direct photosensitive etch resist patterning, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **24**, 97-103 (2007).
5. M. J. Yoo and S. D. Park, Etching-resistant ink composition, photocurable film prepared therefrom, and method of manufacturing printed circuit board using same, *KR Patent* 1020210168865 (2020).
6. F. H. Mostegel, M. Roth, M. Gassner, A. Oeterrichter, R. Piock, M. Edler, and T. Griesser, Vinylcarbonates as low-toxic monomers for digital ink-jet inks : Promising alternatives to acrylate based systems, *Prog. Org. Coat.*, **94**, 116-123 (2016).
7. S. Kim, S.-W. Lee, D.-H. Lim, J.-W. Park, C.-H. Park, and H.-J. Kim, Fabrication of optically clear acrylic pressure-sensitive adhesive by photo-polymerization : UV-curing behavior, adhesion performance, and optical properties, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 2177-2190 (2015).
8. J. W. Bae, J. H. Jung, H. S. Wang, S. H. Kim, I. J. Kim, I. J. Kim, and K. Song, Dual curing characteristics of photo-curable acrylate monomers, *Polym. Korea*, **41**, 361-366 (2017).
9. A. Ribas-Massonis, M. Cicujano, J. Duran, E. Besalú, and A. Poater, Free-radical photopolymerization for curing products for re-finish coatings market, *Polymers*, **14**, 2856 (2022).
10. J. Z. Shao, Y. Huang, and Q. U. Fan, Visible light initiating systems for photopolymerization : status, development and challenge, *Polym. Chem.*, **5**, 4195-4210 (2014).
11. S. J. Park, R.-W. Lee, and J. Joung, Fabrication of the printed circuit board by direct photosensitive etch resist patterning, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **24**, 97-103 (2007).
12. J. Wang, J. Li, X. Wang, Q. Cheng, Y. Weng, and J. Ren, Synthesis and properties of UV-curable polyester acrylate resins from biodegradable poly (L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone), *React. Funct. Polym.*, **155**, 104695-104704 (2020)
13. F. Wang, J. Q. Hy, and W. P. Tu, Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 245-250 (2008).
14. S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albin, Photochemistry in synthesis : Where, when, and why, *Pure Appl. Chem.*, **79**, 1929-1938 (2007).
15. J. Kajtna, B. Likozar, J. Golob, and M. Krajnc, The influence of the polymerization on properties of an ethylacrylate/2-ethyl hexylacrylate pressure-sensitive adhesive suspension, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 382-390 (2008).
16. D. Kunwong, N. Sumanochitraporn, and S. Kaewpirom, Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer : the influence of reactive monomers, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, **33**, 201-207 (2011).
17. L. Macarie and G. Ilia, The influence of temperature and photo-initiator concentration on photoinitiated polymerization of diacrylate monomer, *Cent. Eur. J. Chem.*, **3**, 721-730 (2005).
18. S. W. Lee, T. H. Lee, J. W. Park, C. H. Park, and H. J. Kim, Properties and curing behaviors of UV curable adhesives with different coating thickness in temporary bonding and debonding process, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **31**, 873-879 (2014).
19. S. H. Kim, H. S. Chang, S. Park, and K. Song, Study on the curing properties of photo-curable acrylate resins, *Polym. Korea.*, **34**, 469-473 (2010).
20. S. Kwon, B. Kim, and H. Noh, Study of physical properties of UV protective film with acrylate polymers, *Polym. Korea.*, **41**, 295-300 (2017).
21. J. Oh, S. H. Kim, K. I. Jung, J. Huh, H. W. Jung, and J. Bang, Effect of photo-initiators on the crosslinking behavior of organic thin films and their applicability to flexible display encapsulation Layer, *Polym. Korea.*, **44**, 841-847 (2020).
22. K. Viswanthan, C. E. Holye, E. S. Jönsson, Charles Nason, and Karin Lindgren, Effect of amine structure on photoreduction of hydrogen abstraction initiators, *Macromolecules*, **35**, 7963-7967 (2002).
23. C. Dietlin, T. T. Trinh, S. Schweizer, B. Graff, F. Morlet-Savary, P.-A. Noirot, and J. Lalevée, New phosphine oxides as high performance near-UV type I photoinitiators of radical polymerization, *Molecules*, **25**, 1671 (2020).
24. H.-G. Kim and K.-E. Min, Effect of photoinitiator system on mechanical properties and water sorption behavior of urethane acrylate/MMT nanocomposite by UV radiation curing, *Polym. Korea.*, **39**, 256-260 (2015).
25. J. Segurolo, N. Allen, M. Edge, and I. Roberts, Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of acrylated pre-polymers by several commercial type I far UV photoinitiators, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 153-160 (1999).
26. A. Allushi, C. Kutahya, C. Aydogan, J. Kreutzer, G. Yilmaz, and Y. Yagci, Conventional type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization, *Polym. Chem.*, **8**, 1972-1977 (2017).
27. J. G. Leprince, M. Hadis, A. C. Shortall, J. L. Ferracane, J. Devaux, G. Leloup, and W. M. Palin, Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photo-active resins, *Dent. Mater. J.*, **27**, 157-164 (2009).

28. Benkhelifa, K. E. Boudraa, and T. Bouchaour, Enhancement of shape memory properties of thermos-responsive copolymers-based 2-hydroxy propyl methacrylate and n-isobornyl acrylate, *J. Therm. Anal.*, **147**, 13313-13328 (2022).

Authors

Bo-Young Kim; M.Sc., Researcher, Electronics Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; kby0827@keti.re.kr
 Subin Jo; B.Sc., Researcher, Electronics Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; sbjo@keti.re.kr
 Gwajeong Jeong; B.Sc., Researcher, Electronics Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; gjj@keti.re.kr
 Seong Dae Park; Ph.D., Chief Researcher, Electronics Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; sdpark@keti.re.kr
 Jihoon Kim; Ph.D., Professor, Dept. of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; jihoon.kim@kongju.ac.kr
 Eui-Keun Choi; M.Sc., Research Engineer, R&D Center, PROTECH Co. LTD., Anyang 14055, Korea; ekchoi@protech.co.kr
 Myong Jae Yoo; Ph.D., Chief Researcher, Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; jsayoo10@keti.re.kr
 Hyunseung Yang; Ph.D., Senior Researcher, Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea; hsyang@keti.re.kr