

구리 표면과 Solder Resist Ink 사이의 밀착력 향상 위한 Soft Etching제 개발을 위한 연구

강윤재 · 홍민의* · 김덕현[†]

한국산업기술대학교 생명화학공학과, *(주)ITMC
(2009년 1월 8일 접수, 2009년 2월 4일 채택)

Study on Soft Etching Material Development to Improve Peel Strength between Surface of Copper and Solder Resist Ink

Yun-Jae Kang, Min-Eui Hong*, and Duk-Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea polytechnic University, Shihung, Kyonggi 429-793, Korea

*ITMC, InCheon, Kyonggi 450-846, Korea

(Received January 8, 2009; accepted February 4, 2009)

Solder resist ink와 회로표면과의 밀착력 향상을 위해 사용되는 soft etching 제의 기본 조성으로 과산화수소와 황산을 선정하고 inhibitor, 계면활성제, 안정제를 첨가하여 에칭 속도 0.7~1 $\mu\text{m}/\text{min}$, 표면조도(Ra)값 0.5~0.6 μm 을 만족시키는 soft etching 제 개발을 위한 연구를 하였다. Inhibitor로는 butyl amine, cyclohexyl amine, 5-aminotetrazole (5-Azol)을 첨가하였으며 계면활성제로는 polyethylene glycol (PEG), polyethylene imine (PEI), piperidine을 안정제로는 butyl alcohol, isopropanol, 인산을 첨가하여 각각의 첨가제가 에칭 속도 및 표면조도에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 본 연구 결과 과산화수소 3% 황산 4%에 5-Azol 500 ppm, PEI 600 ppm, 인산 10 ppm 첨가 시 0.7~1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 을 만족시키는 에칭속도와 가장 좋은 표면조도를 갖는 것을 확인하였으며 solder test 결과 solder resist ink의 들뜸 현상이 발생하지 않는 것을 확인하였다.

In this research, we defined the basic structure of soft etching material as $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, and used additives as inhibitor, surfactant, and stabilizer. By analyzing influence to surface roughness and change of etching rate related to type and density of additives, we research to develop soft etching material having the same adhesiveness as existing etching material. As a result of research, it is estimated that after densities of H_2O_2 and H_2SO_4 are 3%, 4% respectively, 500 ppm of amine type 5-Azol, as inhibitor, and 600 ppm of PEI, as surfactant, and 10 ppm of phosphoric acid, as stabilizer, are added, is the most reasonable surface roughness and etching rate. As result of solder test, it is estimated that solder resist ink did not peel away or curl up and have reliable adhesiveness.

Keywords: soft etching, inhibitor, surfactant, solder resist ink, peel strength

1. 서 론

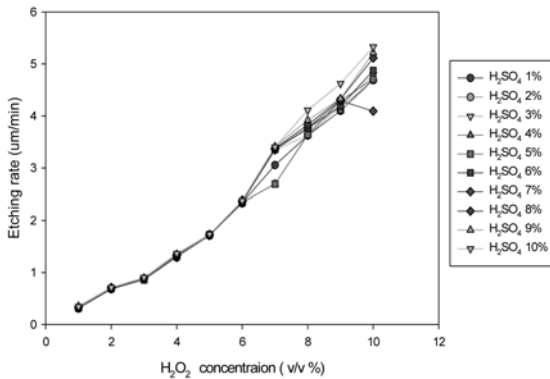
전자산업의 급속한 디지털화, 네트워크화 등이 진행됨에 따라 모바일제품과 IC 패키지, 반도체 등 전자제품의 소형화, 박막화, 경량화 및 고성능화와 함께 복합적인 기능이 끊임없이 요구되어 부품의 fine pitch, 고집적, 고밀도 고실장화 요구가 더욱더 가속화되고 있으며[1-3], 모든 전자제품의 기초가 되는 printed circuit board (PCB)의 고속화 및 고집적화에 대응하여, 마이크로 비아, 빌드 업 등의 기술에 의해 단면 PCB에서 양면 PCB로 그리고 다층 PCB로 발전하면서 다층화가 이루어지고 있다[4-6]. 이에 따라 PCB 회로의 폭 및 간격이 좁아지는 fine pattern화가 이루어지고 있으며 PCB 제조 시 사용되는 organic solderability preservative (OSP), 에칭제 등의 약품 성능들이 중요시 하게 되

었다[7,8]. PCB 제조 시 회로를 형성 시키는 공정 후에 구리 회로 표면의 산화 방지 및 배선의 단락을 방지하기 위해 solder resist라는 현상형 ink를 적용하는데 PCB 회로가 미세화, 소형화에 됨에 따라서 이 ink의 신뢰성 역시 중요 시 되고 있으며 solder resist ink와 회로표면과의 밀착력을 향상시키기 위한 다양한 soft etching제 개발이 이루어지고 있다[9,10]. 현재 사용되는 soft etching제의 경우 신뢰성 있는 표면조도 및 밀착력을 얻기 위해서 1 μm 이상의 표면조도가 필요하며 따라서 초 미세회로 제품에 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 과산화수소와 황산을 soft etching제의 기본 조성으로 하여 inhibitor, 계면활성제, 안정제를 첨가하여 각각의 첨가제가 에칭 속도 및 표면조도 형성에 미치는 영향을 분석하고 이를 바탕으로 에칭 속도 0.7~1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 범위에서 표면조도 0.5 μm 를 형성시키며 solder test 및 boiling test 시 들뜸 현상이 발생하지 않는 밀착력을 갖는 solder resist ink 전처리용 soft etching제를 개발하기 위한 연구를 하였다.

[†] 교신저자 (e-mail: dhkim@kpu.ac.kr)

Table 1. Wet Analysis of Cu²⁺

Solution	Analysis method
PH = 10 buffer solution PAN indicator 0.05 M EDTA-2Na standard solution	1. take 100 mL beaker solution into 250 mL conical flask
	2. fill DI water 75 mL and PH = 10 buffer solution 25 mL
	3. add 5~6 drops PAN indicator use 0.05 M EDTA-2Na standard solution titrate to yellow green color
	4. Calculation Cu ²⁺ (g/L) = 6.354 × EDTA consumption (mL)

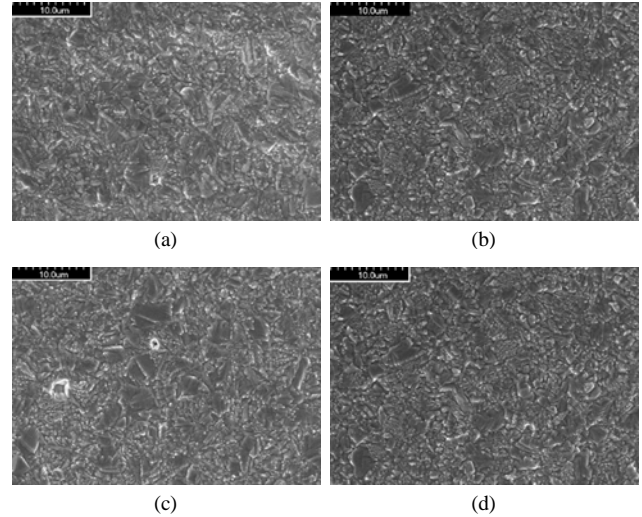
**Figure 1. Etching rate by H₂O₂/H₂SO₄.**

2. 실험

본 연구에 사용된 시험용 Copper Clad Laminate (CCL) 시편은 King Board (중국)에서 생산 중인 ICF-STD (model명 : KB-6160) 1/2 oz 제품을 사용하였으며 가로 세로 5 cm × 5 cm 크기로 절단하여 사용하였다. 또한 CCL 표면의 산화를 방지하기 위하여 실험 전후로 petridish에 보관하였다. soft etching제의 건욕은 증류수를 사용하여 상온 (25 °C)에서 실시하였으며 비커 500 mL를 기준으로 하여 액을 제조하였다[11]. 구리의 산화제로는 과산화수소와 황산을 사용하였고[12], 표면 조도를 향상시키기 위하여 첨가하는 inhibitor의 경우 butyl amine, cyclohexyl amine과 흡착성이 강한 물질인 5-Azol을 첨가하였으며 구리 표면의 산화물 제거 및 액의 표면장력을 저하시키는 역할을 하는 계면활성제의 경우 PEG, PEI, piperidine, 안정제로는 인산, isopropanol, butyl alcohol를 첨가하였다[13,14]. 에칭은 1 min 동안 실시하였다. 수세 후 시편의 수분 제거를 위하여 드라이기를 사용하였으며 마지막으로 건조기에서(100 °C) 1 h 동안 건조 시킨 후 시편의 무게를 측정하고 에칭량 계산 및 SEM, AFM 촬영을 하였다. 에칭량은 식 (1)에 의해 계산되었다[15].

$$\text{에칭량}(\mu\text{m}) = \frac{\text{에칭전 시편무게}(g) - \text{에칭후 시편무게}(g) \times 10,000}{\text{시편의 가로}(cm) \times \text{세로}(cm) \times 2(\text{양면}) \times \text{구리의 비중}} \quad (1)$$

가장 먼저 에칭 속도의 값이 0.7~1 μm/min이 되는 과산화수소와 황산의 농도를 찾아내기 위하여 과산화수소와 황산의 농도를 각각 1~10% 변갈아 가면서 액을 조성하여 에칭을 실시하였고 다음 inhibitor, 계면활성제, 안정제를 1~1000 ppm 단위로 농도별로 첨가하여 가장 이상적인 에칭 속도 및 표면조도 0.5 μm 값을 갖는 첨가제

**Figure 2. SEM view of CCL surface after etching (H₂O₂ 2%). (a) H₂SO₄ 2%, (b) H₂SO₄ 4%, (c) H₂SO₄ 8%, (d) H₂SO₄ 10%.**

및 농도를 선정하였다. 마지막으로 Cu²⁺를 액 중에 1 g 단위로 첨가하고 Table 1과 같은 습식분석법으로 Cu²⁺의 정확한 양을 분석한 후 에칭 시켜 에칭 속도 및 표면조도 변화를 분석하였다. Cu²⁺의 공급원은 황산구리(CuSO₄)를 사용하였다[16].

3. 결과 및 고찰

황산의 농도를 1%로 고정시켜 놓고 과산화수소의 농도를 1%에서 10%까지 차례로 액을 조성하여 에칭을 실시하고 황산의 농도가 10%가 될 때까지 계속 반복 실험한 결과 Figure 1에서 보는바와 같이 황산의 농도보다는 과산화수소의 농도에 의해서 에칭 속도의 변화가 심하게 일어났으며 과산화수소 농도가 증가할수록 에칭속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 과산화수소의 농도가 1%일 때의 에칭 속도는 0.5 μm/min 이하로 너무 적은 양이 에칭 되었고 4%를 넘어서면서 1 μm/min 이상이 되었으며 과산화수소의 농도가 2~3%일 때 목표료한 0.7~1 μm/min의 에칭 속도를 갖는 것을 확인하였다.

다음 위의 시편들을 FE-SEM 장비를 이용하여 표면조도를 분석하였다. 과산화수소가 2%일 때 황산 농도에 따른 표면조도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 황산의 농도가 1~2%인 경우 표면 알갱이가 매우 크고 매우 불규칙한 표면을 나타내었다. 황산의 농도가 증가할수록 조금씩 표면의 알갱이들이 작아지고 표면조도가 향상되었으나 8% 넘어서면서 표면입자가 다시 커지는 것을 확인하였다. 또한 Figure 3에서와 같이 과산화수소가 3%일 때 황산 농도에 따른 표면조도 변화를 비교해 본 결과 황산을 1~2% 첨가한 경우보다 4~8%로 액 조성 시 더욱 조밀한 표면을 얻을 수 있었으며 8%를 넘어서면서 표면조도가 다시 저하되는 것을 확인하였다. 위 결과를 토대로 과산화수소 농도에 따른 SEM 사진 비교 결과 3%를 첨가한 경우가 입자가 좀 더 작고 표면조도가 좋은 것을 확인하였다.

다음으로 선정된 inhibitor를 100 ppm단위로 첨가하여 에칭 속도 및 표면조도 변화를 분석한 결과 Figure 4와 같이 공통적으로 에칭 속도가 조금씩 감소하며 첨가되는 농도가 증가할수록 더욱 감소되는 것을 확인하였다. 5-Azol 첨가 시 가장 낮은 에칭 속도를 나타내었고 다음 결과로 보아 5-Azol이 가장 많은 에칭 억제 작용을 한다는 것을 알 수

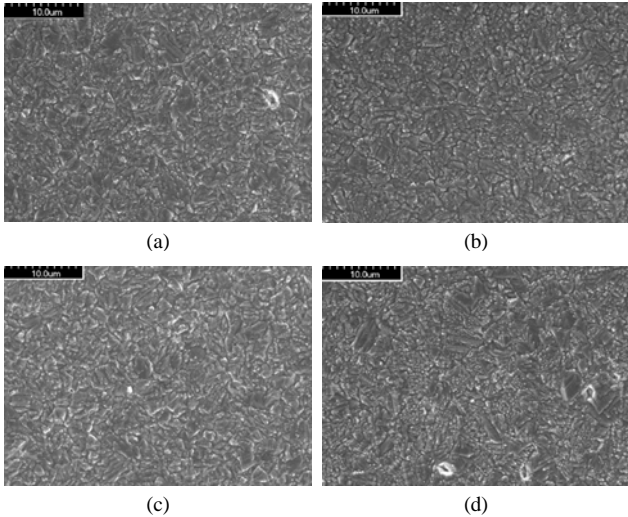


Figure 3. SEM view of CCL surface after etching (H_2O_2 3%). (a) H_2SO_4 2%, (b) H_2SO_4 4%, (c) H_2SO_4 8%, (d) H_2SO_4 10%.

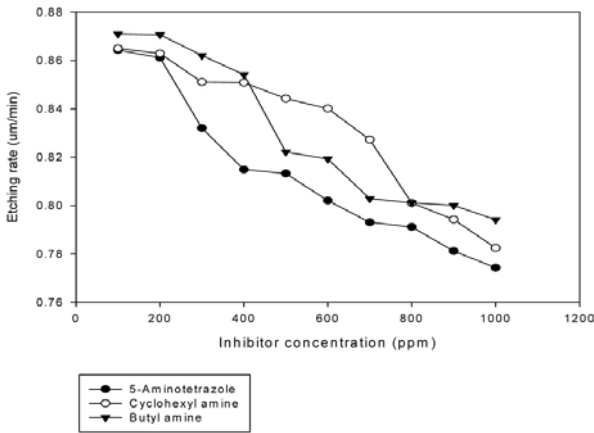


Figure 4. Etching rate by inhibitor.

있었다. 또한 SEM촬영을 통하여 inhibitor의 농도별, 종류별로 비교해 본 결과 Figure 5에서와 같이 5-Azol과 cyclohexyl amine은 500 ppm 첨가 시 butyl amine은 700 ppm 첨가 시 구리 결정과 결정 사이의 경계가 확연히 구분이 되고 가장 조밀하고 거친 표면을 얻었으며 그 이상 첨가 시 점차 표면의 결정들이 커지는 것으로 보아 과산화수소와 황산에 의한 에칭 작용을 필요 이상으로 억제하여 에칭이 잘 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있었다. 다음 위 시편들을 AFM 촬영을 하였고 그 결과 Figure 6과 같이 5-Azol 500 ppm 첨가 시 표면조도 값은 0.5121 μm , butyl amine 700 ppm 첨가 시 표면조도 값은 0.3517 μm , cyclohexyl amine 첨가 시 표면조도 값은 0.3992 μm 로 5-Azol 500 ppm 첨가 시 가장 높은 표면조도 값을 나타내었다.

계면활성제도 마찬가지로 100 ppm 단위로 첨가하였으며 Figure 7에서 보는바와 같이 첨가량이 증가할수록 에칭 속도가 증가하는 것을 확인하였다. 다음 결과로 보아 위의 3가지 계면활성제 모두 구리 표면으로의 액의 침투를 돕고 구리 표면의 산화물 제거 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. Piperidine 첨가 시 가장 높은 에칭 속도를 나타냈으며 첨가량이 증가할수록 가파르게 증가하였다. PEI 첨가 시에 가장 완만한 증가를 나타냈으며 PEG 첨가 시에는 400 ppm의 경우를 제외하

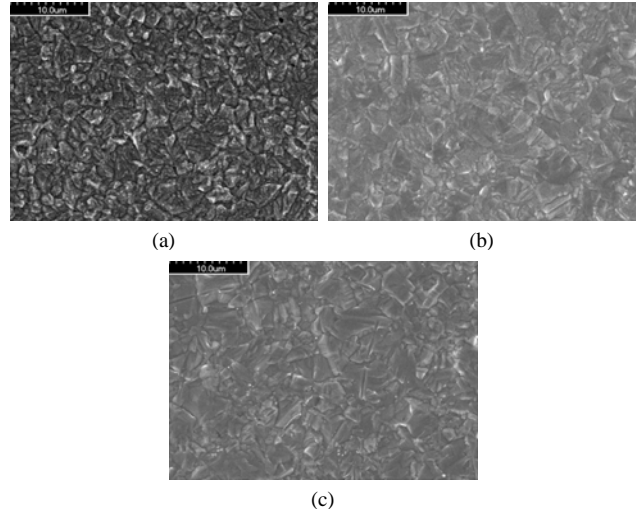


Figure 5. SEM view of etching surface by inhibitor: (a) 5-aminotetrazole 500 ppm, (b) butyl amine 700 ppm, (c) cyclohexyl amine 500 ppm.

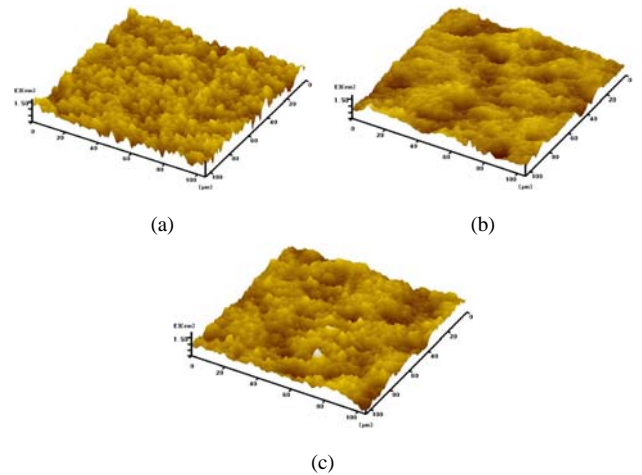


Figure 6. AFM view of etching surface by inhibitor: (a) 5-aminotetrazole 500 ppm, (b) butyl amine 700 ppm, (c) cyclohexyl amine 500 ppm.

고는 모든 농도분포에서 가장 낮은 에칭 속도를 나타냈다. 다음 위의 시편들을 SEM 촬영 하였고 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Piperidine 경우 200 ppm 이상 첨가 시 표면의 결정들이 커지며 시편의 외관이 뿌옇게 변하는 것을 확인하였다. PEG과 PEI의 경우 600 ppm 첨가 시 가장 조밀한 표면을 나타냈으며 그 이상의 농도로 첨가 시에는 표면조도 상태가 저하되었다. SEM 촬영 결과 가장 조밀한 표면을 나타내는 각 시편을 AFM 으로 분석하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Inhibitor 첨가 시보다 조금씩 표면조도 값이 증가하였으며 PEG 600 ppm 첨가 시 0.5221 μm , piperidine 200 ppm 첨가 시 0.5312 μm , PEI 600 ppm 첨가 시 0.5523 μm 의 값을 각각 나타냈고 PEI 600 ppm 첨가 시 가장 표면조도가 좋은 것을 확인하였다.

다음 과산화수소의 분해를 최대한 억제하는 물질 및 그 농도를 선정하기 위하여 선정안정제를 첨가 하였으며 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 3가지 안정제 모두 첨가되는 농도가 높아질수록 대체적으로 에칭양이 증가하였으며 인산 첨가 시 에칭 속도가 가장 높고 안정적으로 유지되었다. SEM 분석 결과 Figure 11에서와 같이 인산 1~

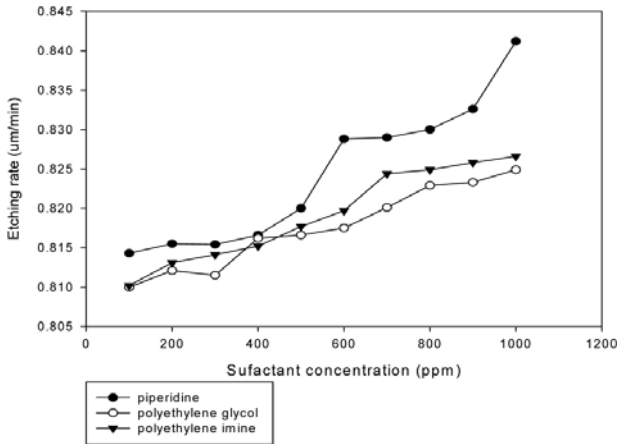


Figure 7. Etching rate by surfactant.

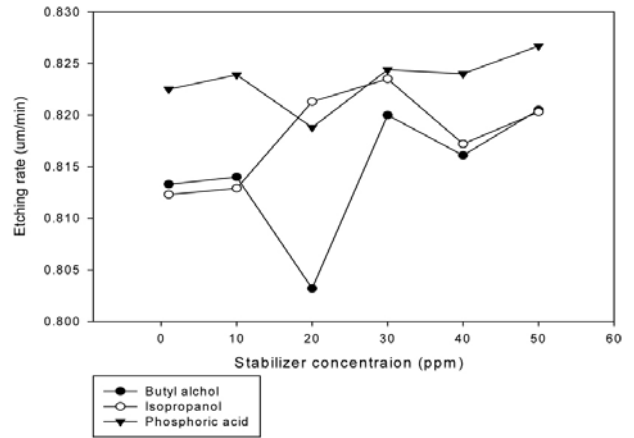


Figure 10. Etching rate by stabilizer.

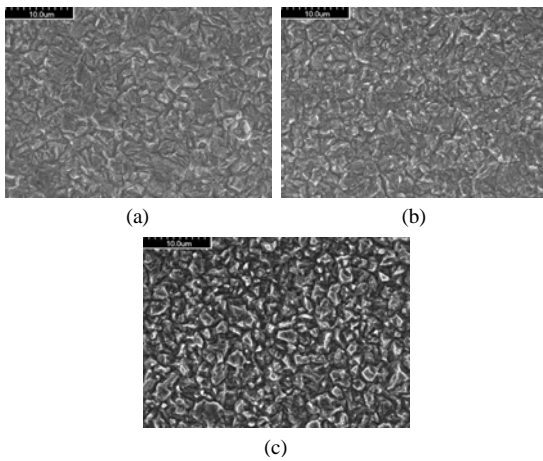


Figure 8. SEM view of etching surface by surfactant. (a) piperidine 200 ppm, (b) PEG 600 ppm, (c) PEI 600 ppm.

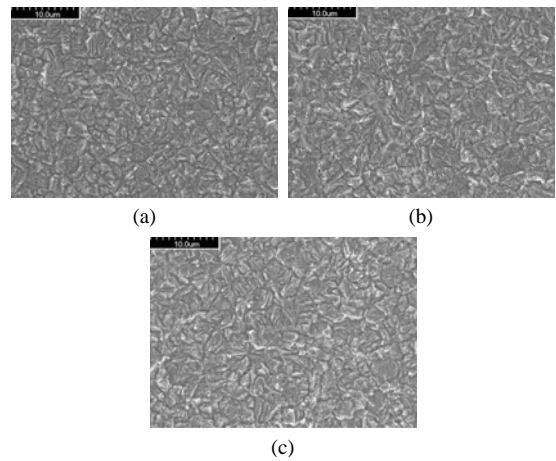


Figure 11. SEM view of etching surface by stabilizer. (a) isopropanol 10 ppm, (b) butyl alcohol 30 ppm, (c) phosphoric acid 10 ppm.

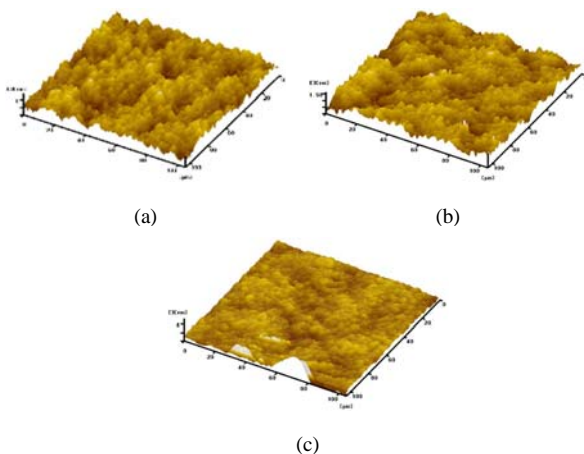


Figure 9. AFM view of etching surface by surfactant. (a) piperidine 200 ppm, (b) polyethylene glycol 600 ppm, (c) polyethylene imine 600 ppm.

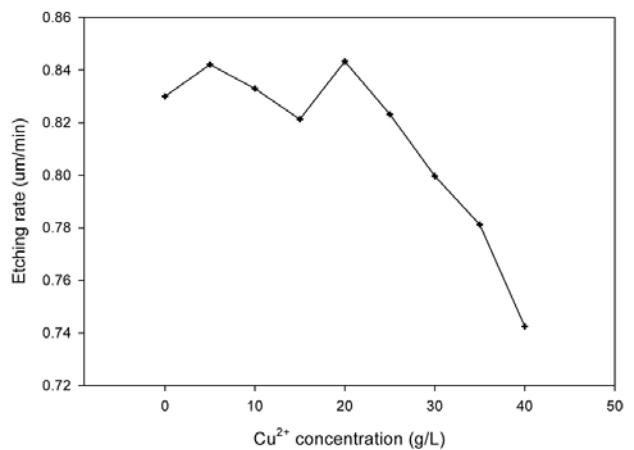


Figure 12. Etching rate by Cu²⁺ concentration.

10 ppm 첨가 시 기존의 표면조도가 유지되었고 30 ppm 이상 첨가 시 에칭 속도는 증가하나 표면조도가 저하되었다. Butyl alcohol의 경우

30 ppm 이상 첨가 시 표면조도가 나빠졌으며 isopropyl alcohol의 경우 10 ppm 첨가 시 가장 좋은 조도를 나타내었다. 또한 구리의 양에 따른 에칭 속도 및 표면조도를 분석한 결과를 Figure 12에 나타냈다. 액 중의 Cu²⁺의 양이 증가할수록 20 g/L까지는 에칭 속도가 0.8329

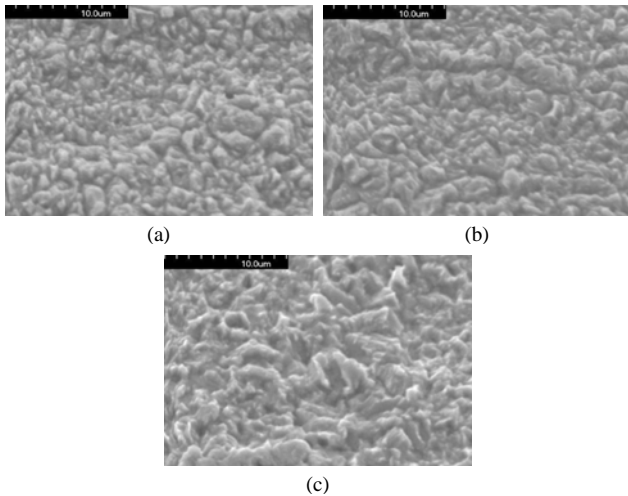


Figure 13. SEM view of etching surface by Cu^{2+} concentration. (a) 15.24 g/L, (b) 21.92 g/L, (c) 33.35 g/L.

$\mu\text{m}/\text{min}$ 에서 $0.8433 \mu\text{m}/\text{min}$ 까지 높아졌으며 30 g/L을 기준으로 해서 에칭 속도가 떨어지는 것을 알 수 있었다. SEM 촬영 결과 Figure 13에서 보는 바와 같이 Cu^{2+} 의 양이 30 g/L을 넘어서는 순간부터 조도가 저하되었으며 표면 결정이 커지는 것을 확인하였다. 위의 결과를 바탕으로 soft etching제를 formulation 한 후 solder test를 실시하였으며 Figure 14와 같이 solder resist ink의 들뜸 현상이 발생하지 않는 것을 확인 하였다.

4. 결 론

Solder resist ink 전처리용 soft etching제 개발을 위한 연구 결과 과산화수소와 황산의 농도를 각각 4%, 3% 선정 후 inhibitor로는 5-aminotetrazole (500 ppm), 계면활성제로는 polyethylene imine (600 ppm), 안정제로는 phosphoric acid (1~10 ppm) 을 첨가하여 연구 초기 세웠던 에칭 속도 $0.7 \sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$ 및 표면조도 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ (에칭속도 $0.8234 \mu\text{m}/\text{min}$, 표면조도 $0.5523 \mu\text{m}$)을 달성하였으며 solder test 결과 solder resist ink의 들뜸 현상이 발생하지 않는 것으로 보아 회로와의 밀착력에 문제가 없는 것을 확인하였다.

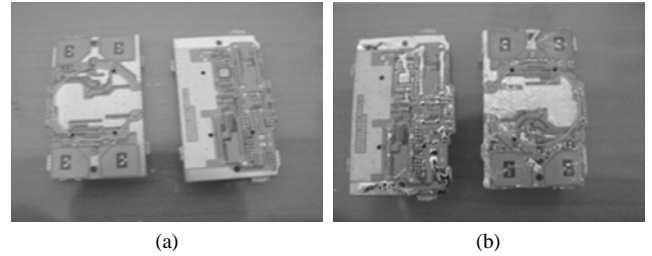


Figure 14. Solder test of PCB. (a) before, (b) after.

감 사

이 논문은 중소기업청 기술혁신개발사업의 연구비지원과 한국산업기술대학교 조립검사장비 센터, (주)ITMC 회사에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

1. H. H. Law, A. Roy, D. Kossives, T. C. Wu, and D. D. Bacon, *IEEE*, **1**, 363 (1994).
2. N. G. Park, *Circuits&Assembly*, **52**, 77 (2008).
3. Z. Sheng, M. H. Azarian, and M. G. Pecht, *IEEE*, **29**, 217 (2006).
4. D. G. Jang, Y. Y. Shin, M. K. Choi, W. K. Nam, and T. H. Hong, PCB core technology hand-book, Gold, Galwol-Dong, Yongsan-Gu, Seoul, Korea (2005).
5. K. Takeshi, K. Junichi, M. Kuniaki, and H. Hideo, *Electrochimica Acta*, **47**, 85 (2001).
6. C. Y. Lee, W.C. Moon, and S.B. Jung, *Materials Science and Engineering*, **483-484**, 723 (2008).
7. U. S. Patent 5,691,130 (1997).
8. U. S. Patent 6,020,029 (2000).
9. T. B. Jeon, *Journal of Korean Institute of Industrial Engineers*, **6**, 133 (1993).
10. J. S. Kim, *Journal of Korean society for Imaging science & Technology*, **4** (1998).
11. C. Jian, M. jusheng, W. Gangqiang, and T. Xiangyun, *IEEE*, 144 (1998).
12. C. Michael, B. Lee, K. Al, and B. Roger, *CircuiTree* (2004).
13. Japan Patent 1990236289 (1999).
14. U. S. Patent 4,859,281 (1987).
15. H. I. Hwang, 표면처리 문제와 해설, **3**, 23, 대광서림, (2006).
16. S. T. Kim, *Journal of the Korean Institute of Metals*, **24**, 1267 (1986).