

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09J 5/02

(45) 공고일자 1993년03월27일
(11) 공고번호 특1993-0002220

(21) 출원번호	특1986-0000482	(65) 공개번호	특1986-0005861
(22) 출원일자	1986년01월25일	(43) 공개일자	1986년08월13일
(30) 우선권 주장	16881 1985년01월31일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시기가이샤 히다찌 세이사꾸쇼 미다 가쓰시게		
	일본국 도쿄도 지요다구 간다 스루가다이 4조에 6반찌		
(72) 발명자	아카호시 하루오		
	일본국 이바라기켄 히다찌시 이시나자카쵸 1-19-3-102		
	무라카미 겐지		
	일본국 이바라기켄 마토시 가사하라쵸 498-22		
	와지마 모토요		
	일본국 이바라기켄 히다찌시 히가시우누마쵸 1-8-8		
	후루가와 기요노리		
	일본국 가나가와켄 하다노시 미도리쵸 2-1		
	도베 리쯔지		
	일본국 가나가와켄 하다노시 니시따하라 19-14		
	시마자키 다케시		
	일본국 이바라기켄 히다찌시 히가시쵸 3-4-5		
(74) 대리인	한규환		

심사관 : 장성균 (특자공보 제3186호)

(54) 구리와 수지와의 접착방법

요약

내용 없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

구리와 수지와의 접착방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 각종 환원제의 구리 전극상의 분극특성도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 접착력과 내산성과를 양립시킨 구리와 수지와의 접착방법에 관한 것으로, 특히 구리회로층(copper wiring layer)과 수지층을 적층 접착하여 만드는 다층인쇄배선판(multilayer printed wiring board)의 제조에 적합한 구리와 수지와의 접착방법에 관한 것이다.

종래, 금속과 수지의 접착에 있어서 직접 평활한 금속 표면을 접착하면 충분한 접착력을 얻을 수가 없기때문에 "Plating and Surface Finishing Vol. 69, No.6, P. 96~99(1982.6)"에 기재된 바와같이 금속표면에 접착력을 향상시키기 위해서 산화물층을 형성시키는 방법이 알려져 있다. 그러나, 일반적으로 많은 금속의 산화물은 산성수용액에 접촉하면 용이하게 가수분해하여 금속이온으로서 용해한다는 문제가 있었다.

종래부터, 구리와 수지와의 접착을 위한 구리의 표면처리법으로서 여러 종류의 방법이 검토되어 왔다. 그러나, 구리표면에 그냥 그대로 수지를 접착하여 충분한 접착력을 얻는 것은 곤란하였다. 이 때문에 접착력을 향상시킬 목적으로 구리의 표면 처리법으로서 여러가지 방법으로 구리표면에 산화제1구리, 산화제2구리 등의 산화물층을 형성시키는 방법이 검토되어 왔다. 예를들면, 과황산 칼륨을 함유하는 알칼리성수용액 또는 아염소산나트륨을 함유하는 알칼리성수용액을 사용해서 접착시킬 구

리표면을 처리하여 산화물층을 형성시키는 방법이 알려져 있다.

이와같은 구리산화물층을 형성시키는 방법은 접착력의 향상에는 매우 유효한 방법이지만 일반적으로 구리의 산화물은 산과 접촉하면 가수분해에 의해 용이하게 용해되기 때문에 처리후 접착할때까지 산과의 접촉을 피할 필요가 있다. 또한 접착후에 있어서도, 산처리를 행하는 경우, 접착면을 관통하는 구멍의 내면이나 절단면단부에 노출한 접착계면의 산화물층이 용해하여 계면에 산이 스며들어 접착계면의 산화물층이 상실되는 것과 같은 접착상 바람직하지 않은 현상이 일어나는 것이 지적되었다. 이 현상은 특히 접착후의 접착계면을 관통하는 스루홀(through hole)의 구멍 뚫는 공정과 스루홀 도금을 위한 각종 산처리 공정을 갖는, 다층인쇄배선판의 적층 접착공정에 있어서의 구리회로층과 프리프레그(prepreg)수지의 접착이 큰 문제이었다.

일본국 공개 특허공보 특개소 56-153797호에는 구리표면에 산화 제2구리를 형성시킨 후, 이 산화 제2구리를 산화 제1구리로 환원시키는 방법에 의해 이 내산성의 문제를 개선한 요지가 기재되어 있다. 일반적으로 산화 제1구리는 산화 제2구리에 비하면 산에 대하여 용해하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 산화 제1구리도 산에 불용은 아니며 내산성의 향상 역시 극히 불충분하다.

본 발명의 목적은 내산성이 양호하고 또한 충분히 높은 접착력을 부여하는 구리와 수지와의 접착방법을 제공함에 있으며, 특히 높은 신뢰성이 요구되는 다층 인쇄배선판의 적층접착에 적합한 구리와 수지와의 접착 방법을 제공하는데 있다.

상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 구리와 수지와의 접착방법은 구리표면에 산화에 의해 구리산화물층을 형성시키는 공정, 형성된 구리산화물층을 환원성용액(reducing solution)에 의해 금속구리로 환원시키는 공정 및 환원에 의해 형성된 상기 금속구리의 표면과 수지와를, 예를들면, 가열압착에 의해 접착시키는 공정으로 되어있다.

상기 환원성용액은 일반식 $BH_3 \cdot NHRR'$ (단, R 및 R'은 각각 H, CH_3 및 CH_2CH_3 로 이루어진 군에서 선택된 하나의 기를 나타낸다)로 표시되는 적어도 하나의 환원제로 함유하는 것이 양호한 결과를 가져온다.

일반적으로, 산화물층의 형성에 의한 접착력의 향상은 구리산화물과 수지와의 화학적 친화성이 금속구리와 수지와의 화학적 친화성 보다 높다는데서 기인하는 것으로 생각된다. 한편, 예를들면, 인쇄배선판에 사용되고 있는 구리피복 적층간(copper clad laminate)에 있어서는 접착면(소위 매트층)은 커다란 요철이 있는 거친 면으로 되어있고, 이 투착효과(interlock effect)에 의해 충분한 접착력을 부여한다. 이에 대해, 연마한 구리표면, 통상의 도금표면, 애칭면 등 평탄한 표면을 가진 구리표면에서는 그대로 수지를 접착하면 충분한 접착력을 얻기가 곤란하였다. 그런데, 전술한 바와같은 처리에 의해 형성된 산화물층은 미세한 요철을 가진 표면으로 되어있다. 이 미세한 요철에 의한 기계적 투착효과가 접착력의 향상의 주요원인이라고 한다면, 반드시 산화물층을 형성시키지 않아도 충분한 접착력을 얻는 것은 가능하다. 예를들면, 산에 의해 용해하지 않는, 금속구리로된 표면에 이와같은 미세한 요철을 실현시켜 충분한 접착력을 얻는 것이 가능하다면 전술한 내산성의 문제를 고려하지 않아도 되는 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 여러가지 검토를 행한 결과 발명자들은 구리표면에 일단 산화물층을 형성시킨 후에 이 산화물층을 환원시켜 금속화함으로써 양호한 내산성과, 산화물층을 매개로 하여 접착한 경우와 동등한 접착력을 실현시킬 수 있다는 것을 알았다. 이 사실은 산화물층의 형성에 의한 접착력 향상의 주요인이 산화물층의 형성에 수반해서 생긴 표면의 미세한 요철에 의한 기계적 투착효과에 있다고 하는 상기한 추론을 뒷받침 하는 것이다.

이 경우에 먼저 구리 산화물층을 형성시키는 방법으로서 산화제를 함유하는 중성 내지는 알칼리성의 수용액을 적용하는 것이 바람직하다. 예를들면, 아염소산나트륨, 과황산칼륨 등의 산화제를 함유하는 알칼리성 수용액으로 처리하는 방법이 접착력의 점에서 양호한 결과를 얻게한다. 또한, 형성되는 산화물층은 산화제1구리, 산화제2구리 어느것이나 좋다. 형성되는 구리산화물층의 두께는, 양호한 접착강도를 얻기 위해서 100 내지 50000 Å로 하는 것이 좋으며, 500 내지 1500 Å의 경우에는 특히 양호한 결과를 기대할 수 있다. 또한 구리산화물층의 두께는 구리 산화물층을 전해질 수용액(예를들면, 농도 1몰/1의 KCl 수용액)중에서 전기화학적으로 환원시켜 단위 면적당의 환원전기량을 구하고, 이 수치를 파라데이정수, 분자량, 및 비중으로부터 산출하여 얻는다. 예비실험에 의해 목적한 두께의 구리산화물층이 형성되는 조건을 결정하고, 이 조건에 따라서 산화물층을 형성시키는 것이 좋다. 또한 구리 산화물층의 두께가 상기 범위외로 되면 양호한 접착강도는 기대할 수 없게 된다.

구리산화물층 형성법의 2가지 구체적인 예를 이하에 기술한다.

(1) 아염소산나트륨등의 아염소산염 또는 과황산칼륨 등의 과황산염을 2 내지 200g/ℓ 및 pH 8이상의 알칼리성으로 하기 위해 NaOH을 0.1 내지 50g/ℓ의 농도로 함유하는, 40 내지 95℃(보다 바람직하기는 60 내지 95℃)온도의 수용액에 10초 내지 10분(보다 바람직하기는 60 내지 180초)간 구리를 침지한다.

(2) 아세트산구리를 2 내지 50g/ℓ, 아세트산암모늄을 3 내지 120g/ℓ, 황산구리를 0.5 내지 10g/ℓ, 염화암모늄을 0.5 내지 20g/ℓ 및 28중량% 농도의 암모니아수를 1 내지 20ml/ℓ의 농도로 함유하는, 50 내지 90℃온도의 수용액에 10초 내지 10분간 구리를 침지한다.

한편, 성형한 산화물층을 환원시키는 방법으로서 전해질 용액중에서 외부로부터 전류를 통해 전기화학적으로 환원시키는 방법을 고려할 수 있다. 그러나 전기화학적 환원방법을 적용하기 위해서는 환원처리부분 전부가 전기적으로 접속되어 있을 것이 필요하며 전기적으로 독립한 부분이 있는 경우에는 적용할 수 없다. 예로서 인쇄배선판을 예로들면, 배선패턴(wiring conductor pattern)을 형성한 후에는 대부분의 경우 외부와는 전기적으로 접속되어 있지 않은 도상부분(島狀部分)이 존재하기 때문에 전기 화학적인 환원방법을 전면에서 걸쳐서 적용하는 것은 곤란하다. 이들의 경우에는, 화학적인약품처리에 의해 산화물층을 금속구리로 환원시키는 것이 바람직하다. 일반적으로 수용액으로 사용되는 환원제로서는 포름알데히드, 하이포아민산염, 히드라진 등이있고, 포름알데히드는 무전해구리도금환원제로서 유효하다. 그러나 본 발명자들이 검토한 결과에 의하면 이들 환원제에 의하여 는 상기 산화물층을 금속구리로 환원하는 것은 통상의 조건하에서는 곤란하였다. 구리박의 표면은

산화물층의 형성에 의해 흑갈색을 나타냈으나, 예컨대 포르마린 처리후도 같은 흑갈색의 그 상태이었다.

그러나, 이것을 1 : 1염산(36중량% 농도의 염산과 물과의 동용량 혼합물, 이하동일)에 침지하면 흑갈색은 용이하게 소실되고 금속구리 특유의 밝은 적동색으로 변화하였다. 이것은 산화물층이 금속화되지 않고 산과 접촉하여 용해하였기 때문이다, 하이포아인산염, 또는 히드라진에 있어서도 같은 결과이었다. 이들 환원제에 있어서는, 농도, pH치 및 처리온도를 달리한 경우에는 산화물층의 금속화는 달성되지 않았다.

본 발명자들이 검토한 범위에서는, 구리표면에 형성된 산화물층을 금속구리로 환원할 수 있는 환원제는 극히 한정되어있고, 일반식 $BH_3 \cdot NHRR'$ (만, R 및 R'는 각각 H, CH_3 및 CH_2CH_3 로 이루어진 군에서 선택된 하나의 기를 나타낸다)로 표시되는 한정된 아민보란류, 예컨대 디메틸아민보란, 암모니아보란 등 뿐이었다. 따라서 본 발명의 구리와 수지와와의 접촉방법에 사용되는 환원성 용액으로서 아민보란류의 수용액이 적합하다. 이 경우의 아민보란류의 바람직한 농도는 0.1g/l 이상, 더욱 바람직한 농도는 1 내지 10g/l 이고 수용액의 pH치는 바람직하기는 7이상, 더욱 바람직하기는 12 내지 13이나, 약산성이어도 좋고, 수용액의 온도는 실온 내지 70°C, 바람직하기는 40 내지 50°C로 한다. 구리산화물층을 가진 구리를 상기 환원성용액에 침지하면 산화물이 용액과 반응하는 동안 산화물 표면으로부터 격렬히 기포가 발생한다. 상기한 침지는 환원반응이 종료될때까지 필요하며, 구체적으로는 상기 기포의 발생이 정지할때까지 침지할 필요가 있다. 상기 수용액의 농도, pH치 및/또는 액온이 상기에서 보다 낮으면 산화물의 환원에 요하는 시간이 길어진다. 또한 액온이 높아지게 되면 아민보란류가 자체분해하기 때문에 그 상한은 약 70°C가 된다.

상기 아민보란류의 적어도 한 종류를 함유하는 수용액을 사용해서 미리 산화물층을 형성시킨 구리표면을 처리하면 1:1 염산에 직접 침지하여도 변색과 용해를 볼 수 없었다. 이것은 산화물층이 디메틸아민보란을함유하는 용액을 사용한 환원처리에 의해 산에 불용인 금속구리로 환원되었기 때문이다. 상기 구리산화물층 형성 처리후의 구리박을 X선 회절에 의해 분석한 결과 CuO 특유의 회절선이 관측되고 구리표면에 산화 제2구리의 피막이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 한편, 디메틸아민보란 용액에 의한 환원처리후의 구리박 표면으로부터는 CuO에 대응하는 회절선은 검출되지 않았다.

2구리의 피막이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 한편, 디메틸아민보란 용액에 의한 환원처리후의 구리박 표면으로부터는 CuO에 대응하는 회절선은 검출되지 않았다.

또한 Cu_2O 에 대응하는 회절선도 관측되지 않고 산화물층이 완전히 금속구리로 환원되어 있는 것이 확인되었다. 환원처리후의 구리표면은 평탄한 금속구리 표면 특유의 밝은 적동색이 아니고 전술한 바와같이 오히려 산화막의 색조에 가까운 흑갈색을 띠고 있었다. 이러한 사실은 산화물층의 형성에 의해 생긴 흑갈색의 색조가 표면의 미세한 요철을 가진 형상에 유래한 것이며, 그 형상이 환원처리후의 금속화된 표면층에서도 보존되어 있는 것을 나타내고 있다.

이와같이 특정의 아민보란류 만이 형성된 산화물층의 환원에 유효한 것은 주로 구리산화물상에서의 각종환원제의 반응활성(reaction activity)의 차에 기인하는 것으로 추정된다. 주지한 바와같이, 포름알데히드는 무전해구리 도금의 환원제로서 널리 사용되고 있으며, 구리표면에서 일어나는 포름알데히드의 산화반응은 열역학적으로 보아 구리산화물을 금속구리로 환원하기에 충분한 표준전극 전위를 갖고 있다.

그러나, 상기에서 기술한 바와같이, 포름알데히드에 의하여서는 구리산화물은 금속구리로 환원될 수 없다. 구리표면에서의 포름알데히드의 산화반응은 금속구리표면의 촉매능(catalyzing power)에 크게 의존하고 있어서 구리산화물상에서는 구리산화물표면이 금속구리표면과 같이 양호한 촉매작용을 가지지 않기 때문에 구리산화물을 환원할 수 없는 것으로 추정된다. 수소화붕소나트륨(Sodium borohydride), 히드라진 등의 경우에 있어서도 마찬가지이다. 이에대해, 상기 특정의 아민보란류의 경우에는 그 산화반응이 표면의 촉매능에 그다지 의존하지 않기 때문에 구리산화물상에서도 빨리 반응이 일어나며, 이것을 금속구리로 환원시킬 수 있는 것으로 생각된다. 이와같이, 표면에서의 촉매활성의 차는 전기화학적인 수법에 의해 명확히 나타낼수가 있다. 포름알데히드, 수소화붕소나트륨, 히드라진등의 구리전극상에서 아노드 분극곡선을 측정하면 전극표면이 금속구리의 영역에서는 전위가 낮아질수록 전류치의 증가가 관측되지만, 다시 낮은 전위의 구리전극표면이 산화되어서 구리산화물층으로 덮여진 영역으로 들어가면 전류치가 급격히 감소하는 것으로 알려져있다. 이러한 사실은 구리산화물상에서의 이들 환원제의 활성이 낮은 것을 나타내고 있다. 이에 대하여 본발명자들이 검토한 결과에 의하면, 상기특정의 아민보란류의 경우, 구리표면에 구리 산화물이 형성되는 전위영역에 있어서도 전류치는 감소함이 없이 전위가 낮아질 수록 증가하는 것을 들 수 있었다. 이것은 상기특정의 아민보란류가 구리산화물상에서도 충분히 양호한 환원력을 가지고 있다는 것을 나타내는 것이다.

제1도에 참고하기 위해 각종 환원제의 구리전극상의 분극 특성도를 표시하였다. 곡선 1은 0.5M의 NaOH에 0.1M의 HCHO를, 곡선 2는 N_2H_4 를, 곡선3은 $NaBH_4$ 를, 곡선 4는 $BH_3 \cdot NH(CH_3)_2$ 를 각각 가한 환원액의 경우이다. 이에 의하면, 곡선 1, 2 및 3의 경우는 -1.0 내지 -0.6V까지는 전극의 전위가 오름에 따라서 전류는 잘 흐르나, 전위가 -0.6V를 넘어면 급격한 전류 강하가 일어난다. 그러나 곡선 4의 경우는 -0.6V를 넘어도 전류가 상승하게 된다. 이것은 곡선 4의 경우의 환원제를 가한 경우에는 -0.5V 부근에서 전극 표면상의 산화구리가 금속구리로 변환하기 때문인 것으로 생각된다.

또한, 상기 특정의 아민보란류의 용액을 사용하여 산화물층의 환원처리를 행한 경우, 환원처리후의 구리와 수지와와의 접촉력은 구리표면에 산화물층을 만듦으로써 달성된 수준을 유지하며, 양호한 접촉력과 내산성이 동시에 실현된 것을 확인되었다.

이들 특정의 아민보란을 사용하면, 구리산화물층이 산화제1구리이거나, 산화제2구리이거나 불문하고 금속구리로 환원시킬 수 있으며, 산에 대한 불용화를 달성할 수 있다.

한편 아민보란류 중에서도 트리메틸아민보란, 트리에틸 아민보란과 같이 아민부분의 수소원자의 전부가 알킬기로 치환된 화합물은 물에 대한 용해도가 적어서 수용액으로서 사용하기가 곤란하며 또한 환원력도 충분하지 않고, 양호한 결과를 얻을 수가 없었다. 본 발명에서는 사용하는 상기 아민보란류로는 질소원자에 직접 결합하는 수소원자가 많을수록 환원력이 강한 경향을 나타내었다.

또한 같은 붕소화합물의 환원제로서 알려져 있는 붕소수소화물, 예를들면 수소화붕소나트륨에 있어서도 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 또한 수소화붕소나트륨 용액에의 침지시간이 길어지면 산화물층 형성처리로 형성한 흑갈색의 표면층이 점차로 드문드문 퇴색이 되어 얼룩이 생겼다. 이것은 침지중에 표면상태가 점차로 변화하여 미세한 요철이 없어진 때문이라고 생각된다. 이러한 현상은 균일한 접착력을 확보하는 점에서 바람직하지 않다. 또한 붕소수소화물은 수용액중에서는 점차로 물과 반응하여 분해하여 버림으로 장기간 안정하게 사용하는 것은 어렵다. 액을 안정하게 보존하기 위해서는 고농도의 알칼리로 보존할 필요가 있으며, 취급상의 문제가 생긴다. 또한 분해반응은 온도를 올림에 따라 촉진되기 때문에 온도를 올려서 환원력을 강하게 하기가 어렵다.

본 발명의 특징은 구리와 수지와를 가열압착하여 접착하는 방법으로서, 구리표면에 미리 구리산화물층을 만든 후, 이것에 환원성용액을 사용하여 금속구리로 하는 것에 의해 접착력과 내산성과를 동시에 실현할 수 있다는 점에 있다.

환원에 사용하는 환원제로서는 일반식 $BH_3 \cdot NHRR'(R, R' : H, CH_3, CH_2CH_3)$ 로 표시되는 일군의 특정한 아민보란류가 양호한 결과를 부여한다. 또한 구리산화물층의 형성에는 산화제를 함유하는 중성 또는 알칼리성의 수용액을 적용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 환원성용액으로서는 약산성, 중성 및 알칼리성의 용액을 사용할 수 있다. pH가 낮아지게 되면, 환원반응과 경합하여 산화물층의 용해가 일어나므로 바람직하지 못하다. 환원반응 속도는 환원제의 농도, 액은, pH에 의존한다. 이들을 높임으로써 환원력을 강하게 할 수가 있으며 환원시간을 단축할 수가 있다. 단, 온도에 있어서는 아민보란의 분해가 일어나지 않는 범위로 선택하는 것이 바람직하다. 예를들면, 디메틸아민보란의 경우는 70℃이하에서 사용하는 것이 바람직하며, 또한 이 이하의 온도에서 충분히 환원을 행할 수가 있다.

pH에 있어서는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 인산나트륨 등을 가함으로써 조정할 수가 있다. 앞에서 기술한 바와 같이, 특히 알칼리를 가하지 않아도 빨리 구리산화물을 환원할 수 있지만 알칼리를 가하는 것에 의해 더욱 처리시간을 단축할 수가 있다.

본 발명을 적용하는 구리로서는 전기도금구리, 화학도금구리 및 압연구리(rolled copper)등을 사용할 수가 있으며, 가공법에 따르는 않는다. 구리의 특성개선을 위해 소량의 이종금속(異種金屬)을 첨가해도 좋다.

또한 산화물층을 형성시키기 전에 미리 표면을 연마하던가 에칭하던가 하는 것은 본 발명의 실시상 문제가 되지는 않으며, 표면 청정화의 점에서 이들의 처리를 행하는 것이 바람직하다. 또한 구리 이외로도 구리의 합금 또는 다른 금속, 예컨대, 니켈, 코발트 또는 니켈의 합금, 코발트의 합금등의 경우에도 산화물층을 형성시킨 후, 이것을 환원시킴으로써 본 발명의 적용을 기대할 수 있다.

본 발명을 적용하는 수지로서는 에폭시수지, 폴리아미드수지, 폴리이미드수지, 폴리에스테르수지, 페놀수지 등을 사용할 수가 있다. 또한 폴리에틸렌, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리에테르이미드수지, 불소계수지 등의 열가소성수지를 사용하여도 좋다. 본 발명을 다층인쇄배선판에 적용하는 경우에는 주지한 바와같이 유리포등의 보강제를 함유하는 이들의 수지판의 양면 또는 편면에 전기도금구리, 화학도금 구리, 압연구리 등의 구리박을 붙여서 목적하는 패턴을 형성한 것을 사용할 수 있으며, 또한 유리포 등의 보강제에 이들의 수지를 함침시킨 주지의 프리프레그를 사이에 두고 적층, 가압 및 가열함으로써 프리프레그의 수지와 구리박을 접착시켜 다층배선판으로 만들 수 있다. 이와 같은 공정 에 의해 접착력, 내산성이 우수한 신뢰성이 높은 2층 이상의 다층인쇄배선판을 얻을 수가 있다.

이상과 같이, 본 발명을 적용함으로써 접착력과 내산성이 우수한 구리와 수지와의 접착을 행할 수 있으며, 또한 접착시에 가압, 가열을 행하지 않은 상온, 상압에서의 접착에 있어서도 본 명세서에 기재된 방법을 적용할 수 있다.

또한 본 발명은 상온의 공기중에서 실시하여도 아무런 문제가 발생되지 않는다. 통상, 금속구리 표면은 공기와 접촉하면 단분자 내지 수분자층 정도의 구리산화물층이 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 발명에 기재한 환원 처리에 의해 미리 형성시킨 두꺼운 산화물층을 금속구리로 환원한 경우에도, 환원 후, 적층접착을 행하기 까지의 사이에 공기와의 접촉에 의해 재차 표면에 매우 얇은 구리산화물 피막이 형성되는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 이 정도의 산화물층의 존재는 표면처리층의 내산성에 있어서는, 접착력에 있어서 특히 문제가 발생되지 않는다. 구리와 수지와의 친화성이라는 관점에서는 수분자층 정도의 산화물층의 존재는 오히려 바람직한 것이라고 생각된다.

이하 다층인쇄배선판의 적층접착을 예를들어 실시예에 의해 본 발명을 설명한다.

[실시예 1]

다음에 기술하는 4개 공정에 의해 유리포 함유 폴리이미드 수지 구리피복 적층판의 구리박과 유리포에 폴리이미드수지를 함침시킨 프리프레그와를 접착해서 구리피복적층판의 적층 접착을 행하였다.

- 1) 유리포가 들어있는 폴리이미드 수지 구리피복적층판의 구리박표면을 $CuCl_2 \cdot H_2O$ 50g/l, HCl(36%)500g/l의 조성으로 온도 40℃의 수용액에 1분간 침지하여 에칭을 행한다.
- 2) 다음에 수세를 행한 후에 $NaClO_4$ 30g/l, NaOH 10g/l 및 $Na_3PO_4 \cdot 2H_2O$ 5g/l의 조성으로 온도 75℃인 수용액에서 2분간 처리하여 표면에 구리산화물층을 1100 Å의 두께로 형성시킨다.
- 3) 다음에 수세를 행한 후, 디메틸아민보란을 10g/l 함유하는 온도 25℃의 수용액에서 2분간 처리하

여 산화물층을 환원시킨다.

4) 이상과 같이 처리한 구리피복적층판을 수세하고, 건조한 후에 유리포에 폴리이미드수지를 함침시킨 프리프레그를 사이에 두고 적층하여 170℃에서 20Kgf/cm²의 압력을 80분간 가하여 접착하였다. 이리하여 산화물층의 환원에 의해 금속구리와 프리프레그의 수지가 접착된다.

이와 같이 함으로써 적층접착한 구리박과 프리프레그층의 폴리이미드수지와 접착은 양호해졌으며, 피일링 강도는 (peeling strength)는 1.2Kgf/cm 이었다. 또한, 3층 이상의 적층판의 적층접착도 가능하였다. 또한 적층 접착에 앞서서, 환원 처리후의 구리피복적층판을 1:1염산에 침지하여도 표면처리층의 변색 및 용해는 볼 수 없었다.

또한, 다층화접착(lamination bonding) 후에 관통스루홀을 뚫고 1:1 염산에 침지했으나 3시간 이상 침지하여도 스루홀 벽으로부터의 산의 스며들기나 접착계면층의 변색은 볼 수 없었다.

[실시예 2]

실시예1의 유리포가 들어있는 폴리이미드수지 구리피복 적층판 대신에 유리포가 들어있는 에폭시수지 구리피복 적층판을 사용하고, 유리포에 폴리이미드수지를 함침한 프리프레그 대신에 유리포에 에폭시수지를 함침한 프리프레그를 사용하는 것 이외에는 실시예1과 같은 공정으로 적층접착을 하였다.

구리박과 프리프레그층의 에폭시수지와 접착은 양호하였으며, 피일링강도는 2.2Kgf/cm 이었다. 또 내염산성도 양호하고, 관통 스루홀 구멍을 뚫은 다음에 1:1 염산에 3시간 이상 침지하여도 스루홀 벽으로부터의 산의 스며들기나 접착계면의 변색은 볼 수 없었다.

[실시예 3]

실시예1에서, 공정 3)에 기재한 환원처리 용액 대신에 디메틸아민보란 5g/l, NaOH 5g/l의 조성과 온도 50℃인 수용액을 사용하여 환원처리를 행하였다.

이 경우, 환원반응은 30초 이내에 종료되었다. 접착력, 내산성 모두 실시예1과 같이 양호한 결과가 얻어졌다.

[실시예 4]

실시예1에서, 공정 3)에 기재한 환원처리 용액대신에 암모니아보란 3g/l, 수산화나트륨 4g/l의 조성과 온도 25℃인 수용액을 사용하여 산화물층의 환원처리를 행하여서 실시예 1과 같이 적층접착을 행하였다. 산화물층의 환원은 빨리 일어났으며, 접착후의 접착력, 내산성은 실시예1과 같이 양호하였다.

[실시예 5]

실시예1의 공정 1)에 앞서서, 시판의 포토레지스트를 마스크로하여, 구리피복적층판표면의 구리박을 에칭하여 회로 패턴을 형성시키고, 실시예1의 공정 1) 내지 4)를 행하여 적층 접착을 행하였다. 다음에 드릴로필요한 관통 스루홀을 뚫고 시판의 염산형 팔라듐-주석계 촉매수용액을 사용해서 구멍내면을 활성화해서, 무전극 도금에 의한 스루홀의 도금을 행하여 다층인쇄 배선판을 제조하였다.

스루홀 구멍을 뚫은 후 실시예 1과 같이 1:1 염산에 침지하여 내산성의 시험을 행한 결과, 3시간 이상 경과하여도 접착계면의 변색, 산의 스며들기는 볼 수 없었다. 또한 구리박과 프리프레그 수지와 접착도 실시예1과 같이 양호하였다. 또한 스루홀도금 전처리로서 행한 염산형촉매 액으로의 침지에 의해서도 스루홀 벽면으로부터의 접착계면의 산의 스며들기나 변색은 볼 수 없었다.

[실시예 6]

실시예5에서 포토레지스트 마스크 에칭에 의한 패턴형성에 앞서서, 구리피복적층판에 스루홀 구멍을 뚫고 시판의 염산형 팔라듐-주석계 촉매수용액을 사용하여 활성화한 후 구멍안과 표면 구리박상에 에틸렌디아민 4아세트산 35g/l, 황산구리 6g/l, 포르마린(37%) 5mg/l, 폴리에틸렌글리콜 10g/l 및 2-2' 디피리딜 50g/l의 조성 pH 12.5, 온도 75℃의 화학구리도금액을 사용하여 두께 15μm의 구리도금을 행하였다. 이후는 실시예5와 같이 시판의 포토레지스트를 마스크로 하여 에칭에 의한 패턴을 형성시키고 표면의 에칭, 산화물층의 형성 및 이의 환원처리를 행한 후 적층접착을 행하였다.

화학도금된 구리에 대하여도 실시예5와 같은 양호한 접착력과 내산성이 얻어졌다.

[비교예 1]

실시예1에서 공정 3)에 기재된 환원처리공정을 행하지 않고 공정 4)의 적층접착을 행하였다. 구리박과 프리프레그층과의 피일링강도 1.2Kgf/cm로서 양호하였으나 스루홀 구멍을 뚫은 후 1:1 염산에 침지한 결과 약 10분후에 접착계면의 변색 및 용해가 일어나 내산성에 문제가 있었다. 또한 공정 2)로 산화물층을 형성시킨 구리박을 직접 1:1 염산에 침지하면 산화물층은 1초 이내에 용해하여 없어진다.

[비교예 2]

실시예2에서 비교예1과 같이 환원처리를 행하지 않고 적층접착을 행하였다. 구리박과 프리프레그 층간의 피일링 강도는 2.2Kgf/cm 로서, 실시예2와 같은 수치였으나, 비교예1과 같이 내산성의 문제가 있었다.

[비교예 3]

실시예1에서 공정 3)의 환원처리 대신에 수소화붕소 나트륨 2g/l, 수산화나트륨 15g/l의 조성

온도 50℃인 수용액에 20분간 침지하였다. 수세후 1:1 염산에 침지하면 표면처리층은 용이하게 용해하며, 변색이 나타났다. 또한 수소화붕소나트륨용액에의 침지 시간이 길어지면 산화물층 형성처리로 형성된 흑갈색의 표면층이 점차로 퇴색하여 얼룩이 생겼다.

[비교예 4]

실시예1에서 공정 3)의 환원처리 대신에 포르마린(37%) 50ml/ℓ, 수산화나트륨 4g/ℓ의 조성으로 온도 70℃인 수용액에 20분간 침지하였다. 수세후 1:1 염산에 침지하면 표면처리층은 용이하게 용해하며 변색이 나타났다.

표면처리층은 실시예1과 비교할때 용이하게 산에 용해 하였다.

[비교예 5]

실시예1에서 공정 2)의 산화물층 형성처리 및 공정 3)의 환원처리 공정을 행하지 않고 적층접착을 행하였다. 구리박과 프리프레그층과의 피일링 강도는 0.2kgf/cm 이하이고 충분한 접착강도는 얻을 수 없었다.

또한, 다층인쇄배선판에서의 내층 접착면이 필요로 하는 피일링 강도는 명확하지는 않으나, 통상은 0.5kgf/cm 이상 있으면 충분하다.

이상 기술한 바와 같이, 본 발명의 구리와 수지와의 접착 방법에 있어서는 산에 용해하기 쉬운 구리 산화물과 수지를 접착하는 것이 아니고, 이것을 환원해서 얻어지는 금속구리의 표면과 수지를 접착하여 높은 접착강도를 얻고 있으므로, 접착 전후에 있어서의 내산성의 문제를 해소하여 양호한 접착을 행할 수 있다.

부수적으로, 구리와 수지를 접착하는 본 발명의 방법에 있어서, 본 명세서에 구체적으로 기술되지 않은 사항에 대해서는 통상적인 지식과 공지 기술을 적용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수지와 접착시킬 구리표면에 산화에 의해 구리산화물층을 형성시키는 공정, 상기 구리산화물층을 환원성 용액에 의해 금속구리로 환원하는 공정 및 환원에 의해 형성된 상기 금속구리의 표면과 수지를 접착하는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 환원성용액이 일반식 $BH_3 \cdot NHRR'$ (단, R과 R'는 각각 H, CH_3 및 CH_2CH_3 로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 기를 나타낸다)로 표시되는 적어도 하나의 아민보란을 함유하는 수용액인 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 3

제2항에 있어서 환원된 상기 금속구리의 표면과 상기 수지와를 가열압착하는 것에 의해 접착하는 것을 특징으로 하는 구리 수지와의 접착방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기한 수지가 폴리이미드수지, 폴리아미드수지, 에폭시수지, 폴리에스테르수지, 페놀수지, 폴리에틸렌수지, 폴리페닐렌술파이드수지, 폴리에테르 이미드 수지 및 불소계수지로 이루어진 군에서 선택된 하나의 수지인 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 산화제를 함유하는 중성 또는 알칼리성의 수용액중에 구리를 침지하는 것에 의해, 상기 구리표면에 상기 구리 산화물층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 산화제가 아염소산염 또는 과황산염인 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 7

(1) 구리피복적층판(복수)의 구리박면에 구리산화물층을 형성시키는 공정, (2) 상기 구리산화물층을 환원성 용액에 의해 금속구리로 환원하는 공정 및 (3) 공정(2)를 종료한 상기 구리피복층판을 수지를 함침시킨 프리프레그를 개재시켜 적층하여 상기 금속구리의 표면과 프리프레그의 수지와를 접착시킨 후, 가열압착하여 상기 금속구리와 프리프레그의 수지와를 접착시키는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 구리박을 소정의 패턴으로 형성시키는 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 환원성용액이 일반식 $BH_3 \cdot NHRR'$ (단, R과 R'는 각각 H, CH_3 및 CH_2CH_3 로 이루어

진 군에서 선택된 하나의 기를 나타낸다)으로 표시되는 적어도 하나의 아민보란을 함유하는 수용액인 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 수지가 폴리아미드수지, 폴리아미드수지, 에폭시수지, 폴리에스테르수지, 페놀수지, 폴리에틸렌수지, 폴리페닐렌술파이드수지, 폴리에테르이미드 수지 및 불소계수지로 이루어진 군에서 선택된 하나의 수지인 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 산화제를 함유하는 중성 또는 알칼리성의 수용액중에 상기 구리박면을 침지하는 것에 의해, 이 구리박면에 상기 구리산화물층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 구리와 수지와의 접착방법.

도면

도면1

