(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C23F 1/18

(45) 공고일자 2005년04월28일
(11) 등록번호 10-0470812
(24) 등록일자 2005년01월31일

(21) 출원번호 10-1997-0006755
(22) 출원일자 1997년02월28일
(65) 공개번호 10-1997-0065773
(43) 공개일자 1997년10월13일

(30) 우선권주장 47585/1996 1996년03월05일 일본(JP)

(73) 특허권자 멧쿠 가부시키가이샤
일본국 효고켄 아마가사키시 히가시하츠시마쵸 1

(72) 발명자 홍영구
일본국 효고켄 아마가사키시 히가시하츠시마쵸 1 멧쿠 가부시키 가이샤 내

나카자와 도시코
일본국 효고켄 아마가사키시 히가시하츠시마쵸 1 멧쿠 가부시키 가이샤 내

(74) 대리인 신용길

심사관 : 김성곤

(54) 구리또는구리합금의마이크로에칭용조성물

요약

본 발명은 (a) 질산 또는 황산, 또는 양자, (b) 질산 제 2철 또는 황산 제 2철, 또는 양자, (c) 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 염 및 불포화 카르복실산의 무수물로 이루어진 그룹으로 부터 선택된 1종 이상의 성분 및 (d) 물을 포함하는, 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 프리프레그 또는 레지스트와 같은 수지에 대한 접착력이 우수하고, 납땜성이 우수한 구리 또는 구리합금 표면을 제조할 수 있다. 상기 조성물은 고도로 집적된 미세 라인 패턴을 갖는 프린트-배선 기판을 제작하는데 적합하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 구리 또는 구리합금(이하, 구리 또는 구리합금은 "구리"로 칭하기도 한다) 표면을 처리하는데 유용한 마이크로에칭 조성물에 관한 것이다.

프린트-배선 기판의 제작에 있어서, 구리표면은 에칭 레지스트(resist) 및 납땜(solder) 레지스트를 갖는 상기 표면을 피복하기에 앞서 구리표면에 대한 상기 레지스트의 접착력을 개선시키기 위해 연마한다. 구리표면을 조면화 하기 위해 마이크로에칭으로 알려진 버핑(buffing) 또는 스크루빙(scrubbing) 기계를 이용한 기계적 클리닝 또는 화학적 클리닝이 이용된다. 마이크로에칭은 세선 패턴의 기판을 처리하는데 보다 일반적으로 이용된다. 구리표면은 마이크로에칭 처리에 의해 1~5㎛의 깊이로 에칭된다. 이러한 에칭 깊이는 에칭에 의해 감소된 구리의 중량, 비중 및 구리의 표면적으로부터 계산된다.

또한, 마이크로에칭은 납땜 레벨링 공정 또는 전자부품 설치에 앞서 납땜성을 개선시키기 위해 구리표면으로부터 산화된 필름을 제거하는데 적용된다. 마이크로에칭을 위해 황산 및 과산화수소를 주성분으로 함유하는 수용액 또는 과황산염을 주성분으로 함유하는 수용액이 사용된다.

프린트 배선 기판의 회로 밀도가 높을수록 통상의 열경화성 납땜 레지스트가 세선 패턴을 형성하는데 우수한 UV 경화성 납땜 레지스트로 대체되고 있다. 그러나, UV 경화성 납땜 레지스트의 구리표면에 대한 접착성은 통상의 납땜 레지스트의 접착성보다 약하다. 따라서, 통상의 마이크로에칭에 의해 얻어지는 구리 표면은 UV 경화성 납땜 레지스트에 대한 접착성이 불충분하다. 레지스트 필름은 금 플레팅, 납땜 레벨링 또는 전자부품 설치의 후속 단계동안에 박리되거나, 팽윤된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

통상의 마이크로에칭에 의해 얻어지는 구리표면의 납땜성 또한 표면 설치 장치에 증가된 다수의 패드를 갖는 프린트 배선 기판에 대한 납땜 레벨링 공정에 불충분하다. 납땜이 성공적이지 못한 경우가 있을 수 있다.

따라서, 납땜 레지스트 등에 우수한 접착성을 나타내는 적절하게 불규칙적인 깊이를 갖는 구리 또는 구리합금상에 조면을 만들 수 있는 마이크로에칭제의 개발이 요구된다.

본 발명의 발명자들은 예의 연구한 결과, 불포화 카르복실산, 그 염 또는 그 무수물을 질산 또는 황산 및 질산 제 2철 또는 황산 제 2철을 함유하는 마이크로에칭제에 첨가함으로써 상기 목적을 달성시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명의 목적은 하기 성분을 함유하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물을 제공하는데 있다:

(a) 질산 또는 황산, 또는 양자,

(b) 질산 제 2철 또는 황산 제 2철, 또는 양자,

(c) 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 염 및 불포화 카르복실산의 무수물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분 및

(d) 물.

이하, 본 발명의 다른 목적, 양상 및 이점이 보다 상세히 설명될 것이다.

발명의 구성 및 작용

용해 구리에 대한 카운터 이온으로서 황산 또는 질산, 또는 양자가 사용될 수 있다. 조성물중의 질산과 같은 산의 양은 0.5~30중량%(이하, 중량%는 %로서 약칭한다.), 바람직하게는 3~15%의 범위이다. 상기 양이 0.5%미만에서는 용해 구리의 양에 대한 산의 절대량이 불충분하여, 마이크로에칭 조성물이 구리표면을 산화시킬 수 있을지라도, 제한된 양의 구리만이 용해될 수 있다. 한편, 상기 양이 30%를 초과하면, 증량된 부분의 산에 비례한 어떠한 추가효과도 나타내지 않으므로 비경제적이다.

본 발명에 있어서, 질산 제 2철 또는 황산 제 2철은 에칭 속도를 증가시키기 위해 사용된다. 조성물에 첨가되는 질산 제 2철 또는 황산 제 2철의 양은 0.5~30%, 바람직하게는 3~15%의 범위이다. 만약 상기 양이 0.5% 미만이라면, 요구되는 에칭 속도가 얻어질 수 없으며, 30%이상에서는(질산 제 2철이 사용되는 경우) 산화질소와 같은 유독성 화합물의 제조가 가속화될 수 있다.

본 발명에 있어서, 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 염 또는 불포화카르복실산의 무수물은 구리표면상에 불규칙적인 깊이의 에칭을 제조하기 위해 첨가된다. 불포화 카르복실산으로서, 수용성 불포화 카르복실산, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레인산, 푸말산, 시트라콘산, 이타콘산, 프로피올산, 테트롤산 및 아세틸렌 디카르복실산이 사용될 수 있다. 상기 산의 염으로서, 나트륨염 또는 칼륨염이 사용될 수 있다. 본 발명에 이용된 카르복실산의 무수물의 예로서는 무수말레인산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산 등이 있다.

상기 불포화 카르복실산, 염 또는 무수물은 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 임의의 비율로 배합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 혼합되는 상기 성분의 양은 0.1~20%, 바람직하게는 1~10%의 범위이다. 상기 양이 0.1% 미만이라면, 적당한 조면을 갖는 구리표면을 제조하기에 불충분하다. 반면, 상기 양이 20% 이상이라면, 상기 성분을 물중에 용해시키기 곤란하다. 또한, 20%를 초과하여 사용하면 증가된 양에 비례한 만큼의 효과가 나타나지 않기 때문에, 비경제적이다.

상기 필수 성분외에, 본 발명의 구현예에 있어서의 마이크로에칭 조성물은 필요에 따라 각종 다른 첨가제가 제형될 수 있다.

본 발명의 마이크로에칭 조성물은 상기 언급된 성분을 상기 개시된 비율로 물(d)에 첨가하고, 그 혼합물을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 첨가방법은 특별히 제한되지 않는다. 상기 성분들을 일시에 모두 첨가하거나, 또는 순서에 상관없이 별도로 첨가될 수 있다.

본 발명의 마이크로에칭 조성물의 사용방법은 특별히 제한되지 않는다. 그 방법의 예로는 조성물을 처리할 구리 또는 구리 합금 표면상에 분무하는 방법, 구리 또는 구리합금을 조성물에 침지하는 방법 등을 포함한다.

본 발명의 마이크로에칭 조성물은 구리 또는 구리합금의 화학적 클리닝 등에 광범위하게 사용될 수 있다. 구리 또는 구리 합금으로 제조된 표면은 프리프레그, 납땜 레지스트, 건식 필름 레지스트 및 전착 레지스트와 같은 수지와의 우수한 접착력 뿐만 아니라 우수한 납땜성을 나타낼 수 있도록 적당하게 불규칙적인 깊이의 요철부를 갖는다. 이 때문에, 마이크로에칭 조성물은, 핀 그리드 어레이(PGA) 패키지 또는 볼 그리드 어레이(BGA) 패키지와 같은 반도체 패키지, 뿐만 아니라 각종 프린트-배선 기판의 제작에 특히 유용하다. 추가로, 다중층 프린트-배선 기판의 제작에 있어서, 내부층의 구리표면을 거칠게하기 위해 마이크로에칭 조성물을 사용함으로써, 프리프레그에 대한 우수한 접착성 뿐만 아니라, 핑크 링의 형성을 예방하는데 있어 우수한 효과를 나타내는 표면이 제작된다. 또한, 마이크로에칭 조성물은 집적 회로판에 대해 사용되는 리드 프레임의 표면 처리를 위해 효과적이다.

본 발명의 다른 태양을 이하의 실시예에 의해 보다 상세히 설명하나, 본 발명은 이에 한정되지 않음을 이해해야 할 것이다.

[실시예]

실시예 1～6 및 비교예 1～6

표 1 및 2에 기재된 성분들을 혼합하여 본 발명의 마이크로에칭 조성물 및 비교 마이크로에칭 조성물을 제조하였다. 제조한 마이크로에칭 조성물을 프린트-배선 기판(FR-4)용의 구리-클래딩된 적층체의 표면에 30℃에서 10초간 분무하여 조면화하였다. 처리 표면에 납땜 레지스트, PSR-4000^{TM}(Taiyo Ink Co., Ltd. 제품)를 피복하고, 빛을 조사한 후, 현상하여 사전-경화시켰다.

구리-클래딩된 적층체상의 경화된 납땜 레지스트를 1mm X 1mm의 정사각형으로 잘라서, 3.5% 염산 수용액에 실온(약 20℃)에서 10분간 침지하였다. 물로 세정하고, JIS K 5400 8.5.2.에 따라 건조시켰다. 추가로, 셀로판 테이프를 이용하여 JIS K 5400 8.5.2.에 따라 박피시험을 수행하여, 정사각형 납땜 레지스트가 박피되는 지를 육안으로 관찰함으로써 접착성을 평가하였다. 그 결과를 하기 기준으로 분류하였다.

◎ 납땜 레지스트가 셀로판 테이프에 전혀 부착되지 않음.

○ 소수의 납땜 레지스트가 셀로판 테이프에 부착됨.

× 다수의 납땜 레지스트가 셀로판 테이프 전체면적에 부착됨.

그 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

[표 1]

	성 분	중량 %	결과
실시예 1	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 아크릴산 물	5 15 3 77	○
실시예 2	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 말레인산 물	15 5 10 70	○
실시예 3	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 이타콘산 물	10 12 3 75	◎
실시예 4	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 푸말산 · 2나트륨 물	12 10 5 73	○
실시예 5	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 무수말레인산 물	12 12 5 71	○
실시예 6	H_2SO_4(62.5%) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 무수말레인산 물	8 10 5 77	○

[표 2]

	성분	중량 %	결과
비교예 1	황산 35% H_2O_2 물	10 5 85	×
비교예 2	과황산나트륨 황산 물	10 1 89	×
비교예 3	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 물	15 15 70	×
비교예 4	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 말론산 물	12 12 5 71	×
비교예 5	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 무수숙신산 물	12 12 3 73	×
비교예 6	H_2SO_4(62.5%) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 물	8 10 82	×

발명의 효과

본 발명의 마이크로에칭 조성물로 구리 또는 구리합금의 표면을 처리함으로써, 프리프레그 및 레지스트와 같은 수지와의 접착력 및 납땜성이 우수한 표면을 제조할 수 있다. 형성된 표면이 통상의 마이크로에칭에 의해 제조된 표면보다 광택성이 덜하기 때문에, 상기 표면이 광감성 수지를 위한 기판으로서 사용될 때 분해능을 개선할 수 있으며, 자동 광학 점검기(AOI)를 사용하여 프린트-배선 기판을 점검할 때의 오차를 감소시키는 효과를 갖는다. 따라서, 본 발명의 마이크로에칭 조성물은 더욱 더 소형이면서 회로 밀도가 더 높은 패턴의 프린트-배선 기판을 제작하는데 유용하다.

당해 기술분야에 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 변화가 이루어질 수 있음을 이해해야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

구리 또는 구리합금의 마이크로 에칭용 조성물에 있어서,

(a) 질산 또는 황산, 또는 양자 0.5~30중량%,

(b) 질산 제 2철 또는 황산 제 2철, 또는 양자 0.5~30중량%,

(c) 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 염 및 불포화 카르복실산의 무수물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분 0.5~20중량%, 및

(d) 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 불포화 카르복실산이 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레인산, 푸말산, 시트라콘산, 이타콘산, 프로피올산, 테트롤산 및 아세틸렌 디카르복실산으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 염이 나트륨염 또는 칼륨염인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 불포화 카르복실산 무수물이 무수 말레인산, 무수 이타콘산 또는 무수 시트라콘산인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, (a)성분이 질산이고 (b)성분이 질산 제 2철인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, (a)성분이 황산이고 (b)성분이 황산 제 2철인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭용 조성물.

청구항 7.

(a) 질산 또는 황산, 또는 양자 0.5～30중량%,

(b) 질산 제 2철 또는 황산 제 2철, 또는 양자 0.5～30중량%,

(c) 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산의 염 및 불포화 카르복실산의 무수물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 성분 0.5～20중량%, 및

(d) 물을 포함하는 조성물을 구리 또는 구리합금에 분무하거나, 상기 조성물에 구리 또는 구리합금을 침지하는 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금 마이크로 에칭법.

청구항 8.

제 7항에 잇어서, (a)성분이 질산이고 (b)성분이 질산 제 2철인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭법.

청구항 9.

제 7항에 있어서, (a)성분이 황산이고 (b)성분이 황산 제 2철인 것을 특징으로 하는 구리 또는 구리합금의 마이크로에칭법.