

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C25D 7/12	(45) 공고일자 2001년11월22일	(11) 등록번호 10-0304855
(21) 출원번호 10-1998-0050211	(24) 등록일자 2001년07월25일	(65) 공개번호 특2000-0033370
(22) 출원일자 1998년11월23일	(43) 공개일자 2000년06월15일	

(73) 특허권자	태양금속공업주식회사 한우삼
(72) 발명자	경기 안산시 성곡동 595 이 지 영 경기도 안산시 사동 1345-1 요진아파트 214-501 김 영 준
(74) 대리인	경기도 안산시 본오동 773-10(202호) 강일우, 강동수, 홍기천

심사관 : 강구환

(54) 인쇄회로기판용동박

요약

본 발명은, 과황산암모늄 및 알카리 에칭액에 잘 에칭이 되지 않는 결점을 가지고 있는 니켈층에 망간과 몰리브덴을 첨가함으로써 에칭성을 개선하고, 갈색얼룩의 발생을 방지하여 깨끗한 기판표면을 얻을 수 있으며, 에칭시 언더컷 현상이 없고, 염산 함유 용액에 침적시 동박-수지층 사이에 염산침투에 의한 밀착력 감소를 방지하며, 내열성, 내염산성, 내비등성 등의 물성이 매우 우수하며, 특히 내열성 측면을 더욱 강화함으로써 가열 전후에 있어서도 강한 접착력을 그대로 유지할 수 있는 인쇄회로기판용동박을 제공함을 목적으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 인쇄회로기판용 동박에 관한 것으로, 보다 상세하게는 동층(재료동박) 상에 망간 및 몰리브덴을 함유하는 니켈층을 갖고, 니켈층 표면이 크롬산을 함유하는 용액 중에서 크로메이트 처리된 인쇄회로기판용 동박에 관한 것이다.
- <2> 인쇄회로기판은 반도체, 전자기기의 발전과 동시에 전자부품의 하나로서 그 지위를 굳히고 있으며, 라디오, 텔레비전, PCS 등의 각종 전기, 전자제품에서부터 컴퓨터 및 최첨단 전자장비에 이르기까지 모든 전기, 전자기기등의 회로를 구현하는 부품으로서 널리 사용되고 있다.
- <3> 최근 이 분야의 기술상의 진보가 현저해짐에 따라서 인쇄회로기판에 있어서 고도의 품질이 요구되고 있으며 이에 의해 급속히 고밀도화하는 현상을 나타내고 있다.
- <4> 인쇄회로용 적층판은 동박의 피접합면에 밀착력을 증대시키기 위한 조면화 처리를 실시하여 수지 기판용 프리프레그에 가열가압에 의해 적층한 다음 동박의 불필요한 부분을 에칭 제거함으로써 회로 동박만을 기판상에 남게 하여 인쇄회로기판으로 사용하는 것이다.
- <5> 최근의 인쇄회로기판 제조공정에 있어서는 고온 처리공정이 점차 증가하는 추세에 있으며, 이로 인한 내열성 악화에 의하여 동박-수지층간의 밀착력이 저하되는 현상이 발생하는데 이것이 실용상 큰 문제점으로 되고 있다.
- <6> 인쇄회로기판(PCB : Printed Circuit Board)은, 동박(Copper Foil)제조 → 동접합라미네이트(Copper Clad Laminate) 공정을 거친 후 제작되는데, 동접합라미네이트 공정은 180℃에서 1시간 정도 25 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에 이루어지므로, 특히 내열성이 요구되며, 인쇄회로기판 공정은 얼룩의 제거를 위해 염산으로 산세하고, 도금공정이 많으며, 짧고 균일한 에칭이 이루어지는 공정으로서, 내염산성, 내열성 및 내비등성(내boiling성)등의 물성이 요구된다.
- <7> 인쇄회로기판(PCB)의 제조 공정을 살펴보면, 외형가공 단계, 다층기판 형성 단계, 외층노광 단계, 동도금 단계, 주석과 납의 합금으로 이루어지는 솔다도금 단계, 표면처리 단계, 제 1차 PSR(Photo Solder Resist) 단계, 제 2차 PSR 단계, 마야킹(Marking) 인쇄 단계, 단자도금 단계 및 수평식 HASL(Hot air solder leveling) 단계 등으로 구성되어 있다.
- <8> 상기 공정에 있어서, 다층기판 형성 단계 중 프리프레그의 접착이 용이하도록 산화피막처리를

하는 공정 및 레이업된 제품을 온도와 압력을 가하여 성형하는 핫-프레스 공정과, 동도금 공정, 표면처리 공정, 제 1, 2차 PSR 공정 및 마아킹 인쇄 공정 중에 이루어지는 건조과정은 모두 고온에서 실시되기 때문에 특히 내열성이 우수한 인쇄회로기판용 동박을 제조하는 것이 요구된다.

- <9> 인쇄회로기판용동박은 통상 이하와 같이 제조된다. 우선, 용해 공정에 있어서 식 (1) 과 같이 동(Cu)을 용해하고, 동이온을 포함하는 전해액, 즉 황산구리나 황산을 주성분으로 하는 전해액에서 전기 도금을 하는 공정을 거치고, 수지층과의 접착력을 우수하게 하기 위하여 조면화처리를 하는 후처리공정을 거치게 된다.
- <10> 
$$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (1)$$
- <11> 상기와 같이 제조된 동박은 적층시 가열가압에 의한 얼룩 및 산화 방지를 위하여, 이면(Shiny 면)에 아연도금을 하게 되고, 다음에 그 표면(Matte면)상에 이종금속 또는 다양한 합금의 도금에 의한 배리어(barrier)처리를 실시하며, 방청효과를 위하여 양면 또는 편면에 크로메이트(chromate) 처리를 하게 된다. 이후에 적층공정을 거쳐서 제품을 완성하게 된다. 여기에서 배리어처리를 하지 않게 되면 동이 에폭시 수지와 직접 접촉하고, 특히 고온 가열되면 에칭 후 기판 표면에 갈색의 얼룩이 나타나고, 이것은 회로의 외관을 망침과 동시에 동박-수지층 간의 밀착력을 현저히 감소시키는 원인이 되는데, 이와 같은 불량 현상을 갈색얼룩(Brownstain) 현상이라 부르고 있다.
- <12> 상술한 갈색얼룩현상과 같은 문제점들의 주원인은 동과 수지와의 직접 접촉에 의한 화학반응에 기인한다고 알려져 있으며, 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해 동과 수지와의 직접적인 접촉을 피하고 내열, 내약품성이 우수한 도금층을 동박의 표면(Matte면)에 처리하는 기술(일명, 배리어처리기술이라고 한다)이 활발히 연구개발되어 현재 다양한 배리어층이 제품에 적용되고 있다.
- <13> 동박의 피접합면에 형성되는 많은 배리어층 중에서 니켈층은 수지와의 접합면에서의 얼룩발생을 방지하고, 적층된 기판 수지와 동박 사이에 내열성 접착을 가져오며, 한편으로는 에칭에 의한 회로 성형시에 언더컷 현상이 나타나지 않고, 또 염산 함유 용액을 사용하는 공정에서 기판 수지와 동박간에 상기 용액이 침입하지 못하게 하는 장점을 가지고 있으나, 현재 에칭액으로 널리 사용하고 있는 과황산암모늄 및 알카리 용액을 사용하여 동박을 에칭, 제거하는 경우에는 에칭성이 매우 저하되기 때문에 전기절연성을 손상하는 동잔(銅殘)이 생기게 되는 점 등의 중대한 결점을 지니고 있다. 또한, 니켈도금층상에 크로메이트처리를 실시하게 되면, 과황산암모늄에칭액에는 가용이지만 알카리에칭액에는 불용인 얼룩을 발생한다.
- <14> 언더컷 현상이란, 에칭액에 침적시 산 또는 알카리 수용액 중에서 동박과 수지층간에 좁은 틈새가 형성됨으로서, 배리어층이 부식되는 것을 말한다.
- <15> 상기 니켈을 도금하는 방법에 있어서, 니켈층은 과황산암모늄용액에 의해서도 에칭할 수 있도록 개선하는 작업도 시험되고 있고, 영국 특허공보 GB2010910A 호에는 니켈층을 과황산암모늄 용액에 의해서도 에칭될 수 있도록 개선하는 방안으로 니켈층에 유황을 0.05~10.0% 함유시키는 방법이 개시되어 있다.
- <16> 그러나, 이 니켈도금동박은 상기 영국특허공보명세서에 기재된 실시예에 있어서도, 과황산암모늄 용액에 의한 에칭성이 충분한 정도로 개선되고 있지 않고, 염화제이구리용액에 의한 에칭성은 반대로 손상되는 문제점이 있다.
- <17> 상기와 같은 종래 배리어층의 문제점을 해결하기 위한 발명중 하나인, 일본특허공개공보 소62-142389호는 동박의 적어도 한면에 몰리브덴을 함유하는 니켈층을 가지는 것을 특징으로 하는 인쇄회로용 동박 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 니켈-몰리브덴층중 몰리브덴의 함유량은 21 중량% 이상, 바람직하게는 27 중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하고 있다. 상기 인용발명은, 각종 에칭액 특히 알카리에칭액에도 가용이며 유해한 얼룩을 발생하지 않고, 에칭액에 의한 언더컷도 없고, 에칭후 기판에 갈색얼룩이 발생하지 않으며, 화로형성후의 내약품성, 내열성이 우수한 동박의 배리어층을 형성하는 것을 과제로 하고 있다.
- <18> 또한, 미국특허 제 4,311,768 호는 상호간에 에칭가능한 동 및 니켈층을 가지는 인쇄회로기판(PCB)으로서, 대부분의 에칭액에 의해 쉽게 에칭되는 니켈배리어층 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 이를 위해 니켈층에 황을 0.05 중량% 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 인쇄회로기판을 개시하고 있다.
- <19> 그러나, 상술한 바와 같이, 종래에 개발된 인쇄회로용동박은, 니켈을 도금하는 방법에 있어서, 영국 특허공보GB2010910A 호는 검증 결과 에칭성이 충분히 개선되지는 않았고 또한, 상기의 일본특허공개공보 소62-142389호 및 미국특허 제 4,311,768 호에 개시된 발명은, 동접합라미네이트나 인쇄회로기판 공정에서 필수적으로 요구되는 내열성 측면에 있어서는 아직까지 만족할 만한 수준에 있는 것은 아니다.

#### **발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <20> 본 발명은, 이러한 당해 기술분야의 종래기술의 문제점을 해결하고 개선하기 위한 것으로, 그의 목적은 과황산암모늄 및 알카리 에칭액에 잘 에칭이 되지 않는 결점을 가지고 있는 니켈층에 망간(Mn)과 몰리브덴(Mo)을 첨가함으로써 에칭성을 개선하고, 갈색얼룩의 발생을 방지하여 깨끗한 기판표면을 얻을 수 있으며, 에칭시 언더컷 현상이 없고, 염산 함유 용액에 침적시 동박-수지층 사이에 염산침투에 의한 밀착력 감소를 방지하며, 내열성, 내염산성, 내비등성 등의 물성이 매우 우수하고, 특히 내열성 측면을 더욱 강화함으로써 가열 전후에 있어서도 강한 접착력을 그대로 유지할 수 있는 인쇄회로기판용동박을 제공함에 있다.

#### **발명의 구성 및 작용**

- <21> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 니켈도금층 중의 니켈에 대한 망간 및 몰리브덴의 함유량은 각각 1.5~7.0 중량%와 0.05~1.0 중량% 범위에서 가장 양호한

물성치를 나타내며, 배리어층(니켈-망간-몰리브덴도금층)의 두께는 0.005~0.5 $\mu\text{m}$ 이다. 0.005 $\mu\text{m}$  이하에서는 내열성, 내염산성, 내비등성과 같은 물성이 저하되는 현상이 발생하고, 0.5 $\mu\text{m}$  이상에서는 구리의 순도가 감소할 뿐만 아니라 균일한 도금층을 얻기 힘들며, 에칭성이 다소 떨어진다. 또한, 약품비의 상승으로 비경제적이다.

<22> 이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.

<23> <실시예>

<24> 본 발명의 니켈-망간-몰리브덴도금층을 동박상에 형성시키는 방법은 공지의 전기도금법을 사용하며, 도금시 전류밀도 범위는 0.5~5 A/dm<sup>2</sup>이다. 양극은 납(Pb)을 사용하고, 전극간격은 6cm이며, 도금욕은 다양한 니켈 도금욕 중에서 현재 공업적으로 널리 사용되고 있는 황산니켈을 사용하고, 망간이온원로서는 황산망간(MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), 몰리브덴이온원로서는 몰리브덴산의 나트륨염(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)이 바람직하다. 이것들에 암모니아로 pH는 9.0~11.0 범위를 유지하도록 조절하고, 액을 안정시키는 완충작용을 위하여 롯셀염을 첨가한다. 도금이 완료된 후 수세 과정을 거친 다음 중크롬산나트륨(Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) 10g/L 수용액에 10초간 침적 후 수세하여 건조시키는 크로메이트 처리를 행한다. 이러한 크로메이트 처리를 행하면, 수지층과의 접착성이 증가하고, 갈색열록도 방지되며, 또한 내식성도 높아진다.

<25> 이후에 180℃에서 1시간 동안 25Kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에 적층공정을 거친 후 제품을 완성한다.

<26> 먼저, 본 발명의 실시예로서, 표 1에 나타난 바와 같이 각각 도금조건을 달리한 후 내열성, 내염산성 및 내비등성 등의 물성테스트 및 에칭성 테스트를 실시하였다. 또한 미국특허 4311768호에 개시된 동박을 비교실시예 1로 하고, 일본특허공개공보 소62-1423889호에 개시된 동박을 비교실시예 2로 하여, 인용기술상에 기재된 도금조건으로 한 후 상기 테스트를 실시하였다.

<27> 1. 물성 테스트를 위하여, 시편은 폭을 1mm로 하고, 길이는 100 mm 로 하였다.

<28> (1) 내열성 테스트는 시험편 유지부분의 온도를 지정온도(177±2℃)로 올린 후 10일간 유지한 다음, 테시케이터 속에서 실온까지 냉각시킨 후 박리강도를 측정하였다.

<29> (2) 내염산성 테스트는 염산 : 물 = 2 : 1 되는 수용액 속에 상온에서 30분 침적 후 흐르는 물에 세척하여 건조시킨 다음 박리강도를 측정하였다.

<30> (3) 내비등성 테스트는 시험편을 끓는 물(100℃)에 2시간 침적 후 꺼내어 건조시킨 다음, 상온에서 박리강도를 측정하였다.

<31> 2. 에칭성 테스트는 시편을 5cm × 5cm로 하여 다음과 같이 실시하였다.

<32> (1) 에칭조건 A는, 과황산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 250 g/L, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 50 g/L을 함유하는 에칭액을 사용하여 45℃에서 13 분 동안 에칭한 다음 프리프레그 상의 동잔(銅殘)유무를 확인하였다.

<33> (2) 에칭조건 B는, 염화제이구리(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 200 g/L, HCl 150 g/L을 함유하는 에칭액을 사용하여 45℃에서 15분 동안 에칭한 다음 프리프레그 상의 동잔유무를 확인하였다.

<34> (3) 에칭조건 C는, 알카리 에칭액(주성분: NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>Cl)을 사용하여 45℃에서 5분 동안 에칭한 다음 프리프레그 상의 동잔유무를 확인하였다.

<35> [표 1]

<36> 실시예의 도금조건

실시예 No.	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g/l)	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (g/l)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (g/l)	롯셀염 (g/l)	온도 (℃)	pH	전류밀도 (A/dm <sup>2</sup> )	시간 (sec)
1	60	150	50	120	35	10.5	3	10
2	75	120	50	120	35	10.5	0.5	10
3	80	150	50	120	35	10.5	3	10
4	85	120	35	120	35	10.5	3	10
5	85	135	45	120	35	10.6	0.5	10
6	96	150	50	120	35	9.6	0.5	10
7	100	95	50	120	35	9.5	0.5	5
8	115	120	65	120	35	10.2	1	5
9	120	150	40	120	35	10.2	2	5
10	130	150	80	120	35	9.8	1	10
11	135	165	65	120	35	10.8	1	10
12	130	150	80	120	35	9.8	1	8

<38> [표 2]

<39> 비교실시예의 도금조건

비교 실시 예 1		비교 실시 예 2	
도금욕 조성 (g/l)	도금조건	도금욕 조성 (g/l)	도금조건
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O : 240	온도 : 40℃	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O : 17	온도 : 30℃
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O : 45	pH : 2.3	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O : 30	pH : 10.3
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 30	전류밀도 : 2.1A/dm <sup>2</sup>	롯데염 : 200	전류밀도 : 10A/dm <sup>2</sup>
사카린 : 1	시간 : 10초		시간 : 20초

표 3  
물성 테스트 및 예칭성 테스트 결과

실시 예 No.	내열성		내염산성		내비동성		언더컷 및 동잔 유무			니켈도금층중의 니켈에 대한 Mn 비 (중량%)	니켈도금층중의 니켈에 대한 Mo 비 (중량%)			
	BT	AT	BT	AT	BT	AT	예칭조건A	예칭조건B	예칭조건C					
1	2.3	1.5	34.78	2.2	2.1	4.55	2.3	2.1	8.7	유	무	유	7.22	0.21
2	2.3	1.7	26.09	2.3	2.3	0	2.3	2.3	0	무	무	무	2.76	0.37
3	2.3	1.7	26.09	2.4	2.4	0	2.3	2.3	0	무	무	무	6.78	0.25
4	1.9	1.4	26.32	1.8	1.8	0	1.8	1.8	0	무	무	무	4.83	0.08
5	2.5	1.8	28.00	2.3	2.3	0	2.3	2.3	0	무	무	무	2.35	0.18
6	2.7	1.9	29.63	2.4	2.4	0	2.4	2.4	0	무	무	무	1.96	0.30
7	2.4	1.1	54.17	2.3	1.9	17.39	2.3	2.1	8.7	무	무	무	1.53	0.32
8	2.2	1.7	22.73	2.3	2.3	0	2.3	2.3	0	무	무	무	2.80	0.64
9	2.5	1.4	44.00	2.5	2.5	0	2.4	2.4	0	무	무	무	2.84	0.05
10	2.3	1.5	34.78	2.3	2.3	0	2.3	2.3	0	무	유	유	3.34	1.07
11	2.4	1.8	25.00	2.2	2.2	0	2.1	2.1	0	무	무	무	2.61	0.76
12	2.3	1.7	26.09	2.4	2.4	0	2.4	2.4	0	무	무	무	3.09	0.99
비교 실시 예1	2.7	1.1	59.26	2.8	2.8	0	2.5	2.5	0	무	무	무	-	-
비교 실시 예2	3.3	1.8	45.45	2.8	2.8	0	3.3	3.2	3.03	무	무	무	-	-

※ BT : 물성시험 전의 박리강도 (kg/cm)

AT : 물성시험 후의 박리강도 (kg/cm)

$$\text{열화율} = \frac{\text{물성시험 전의 박리강도} - \text{물성시험 후의 박리강도}}{\text{물성시험 전의 박리강도}} \times 100$$

상기 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 각 실시예에 따르면, 니켈도금층중의 니켈에

대한 망간 및 몰리브덴의 함유량이 각각 1.5~7.0 중량%와 0.05~1.0 중량% 범위일 때, 내염산성, 내비등성 및 에칭성 등의 물성치가 가장 양호함을 알 수 있으며, 비교실시에 1 및 2와 비교할 때, 본 발명의 실시예는 내열성 측면이 특히 월등한 것을 확인할 수 있다.

### **발명의 효과**

<43> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 인쇄회로기판용동박은, 과황산암모늄 및 알카리 에칭액에 잘 에칭이 되지 않는 결점을 가지고 있는 니켈층에 망간과 몰리브덴을 첨가함으로써 에칭성을 개선하고, 갈색얼룩의 발생을 방지하여 깨끗한 기판표면을 얻을 수 있으며, 에칭시 언더컷 현상이 없고, 염산 함유 용액에 침적시 동박-수지층 사이에 염산침투에 의한 밀착력 감소를 방지하며, 내열성, 내염산성 및 내비등성 등의 물성이 매우 우수한 효과를 가진다.

<44> 특히, 종래에 제조된 동박과 비교하여, 내열성이 월등하므로 가열 전후에 있어서도 강한 접착력을 그대로 유지할 수 있다.

### **(57) 청구의 범위**

#### **청구항 1**

동박의 편면에 니켈에 대한 중량%로 망간 1.5~7.0 %, 및 몰리브덴 0.05~1.0 %를 포함하는 니켈-망간-몰리브덴도금층을 가지며, 상기 니켈-망간-몰리브덴도금층의 양면 또는 편면상에 크로메이트처리층을 형성한 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판용동박.