

산화물 형성에 의한 동박과 폴리이미드간의 접착성 향상에 관한 연구

A study on the improvement of adhesion by oxidation in the copper foil and polyimide system

이 창용*, 이재홍*, 최돈현*, 문원철**, 유종호***, 정 승부*

* 성균관대학교 신소재공학과

** 성균관대학교 마이크로전자패키징사업단

*** 일진소재산업(주) 기술연구소

1. 서 론

인쇄회로기판(PCB)은 epoxy와 같은 전기 절연 물질 상에 전도성이 우수한 동이 접착되어 하나의 시스템을 이루는 인쇄회로용 원판(CCLS : Copper Clad Laminate Substrate)을 주재료로 여기에 회로 부품을 접속하는 전기 배선을 회로설계에 따라 인쇄 배선한 것으로서, 동박과 절연층재료가 주요 구성재료이다. 일반적인 PCB는 판상 rigid PCB를 생각하는 경우가 많으나 용도에 따라 flexible PCB가 사용되기도 하며, 배선판 자체가 상당히 얇고 가볍기 때문에 자유롭게 구부러지는 특성이 있어 휴대용 전자 기기, 컴퓨터용 자기디스크장치, 대형 display 기기 등 다양한 곳에 점차 사용이 증가하고 있다. Rigid PCB의 도전층이 주로 전해 동박으로 만들어진데 비해 FPCB는 굴절된 상태로 유지되어 사용되거나 혹은 반복적으로 굽힘이 발생하는 조건에서 사용되는 경우가 많으므로 기판자체의 굴곡특성이 요구된다. 따라서 전해 동박에 비해 우수한 기계적 특성이 요구되고, 이러한 조건을 충족시키기 위해서는 압연 동박의 사용이 필수적이라 할 수 있다. 현재까지 사용되는 연성 CCL 제조방법은 캐스팅법, 스퍼터링법, 라미네이팅법 등 세 가지 종류가 있다. 각각의 방식은 제조의 용이성, 미세선폭 구현성, 치수안정성, 제조 원가 등 다양한 요소와 관련하여

장·단점을 지니고 있으며 나름의 방식에서 발전되고 있다고 말할 수 있다. 하지만 도전층 재료와 절연층 재료간의 접착강도는 이들 세 가지 방법에서 공통적으로 반드시 요구되는 항목이다. CCL에서 동박과 폴리이미드, 폴리에스터, FR4 등의 절연 수지간의 접착강도는 동박의 거칠기, 동박의 조성, 동박의 두께 등에 의해 영향을 받고, 특히 동박의 거칠기가 증가할수록 접착강도도 직선적으로 증가한다는 실험결과가 다른 연구자들에 의해 발표된 바 있다.

본 연구에서는 CCL 제조시 동박과 절연재료의 접착력을 향상시키기 위해 실시되는 산화처리 실험을 압연동박상에 무전해 도금 방법으로 실시하고, 도금 시간에 따라 표면에 형성되는 산화물의 조성과 거칠기의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

일본 Microhard사에서 제조된 두께 10 μ m 압연 동박이 본 실험에 사용되었다. 100mm \times 200mm 크기의 동박을 클로로포름으로 표면오염 물질을 씻어내고, 묽은 염산 용액을 이용하여 표면에 형성된 자연 산화물 제거를 위한 전처리가 실시되었다. 산화물 형성은 참고문헌에 알려진 일반적인 산화처리 용액인 나트륨(sodium)을 주

원소로 하는 알칼리 용액을 이용한 무전해 도금 방식을 사용하였으며, 자세한 조성과 공정조건을 표1에 나타냈다. 공정시간에 따라 표면에 형성된 산화물의 조성과 조도의 변화를 관찰하기 위하여 도금시간을 1분에서 20분까지 변화시켜 실험하였다. 주사 전자 현미경(SEM ; Scanning Electron Microscope)을 이용하여 산화물의 형상을 관찰하였고, EDS (Energy Dispersive Spectrometer)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 산화물의 조성을 분석하였다. 또한 원자간 힘 현미경(AFM:Atomic Force Microscope)을 이용하여 산화물의 표면 조도를 측정하였고, 산화물의 접착정도를 미세 스크래치 시험으로 평가하였다. 절연층 재료는 Dupont 사의 kapton 폴리이미드 필름을 사용하였고, 그 위에 자동 도공기를 사용하여 일정 두께의 접착제를 입힌 후 진공 상태의 열간 프레스 내에서 고온 고압 조건으로 압착하였다. 두 재료 간의 접착강도는 박리시험으로 평가하였다.

표 1. 본 실험에 적용된 산화처리액의 조성과 조건

NaClO ₂	37.5 (g)
NaOH	50 (g)
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	100 (g)
H ₂ O	1000 (ml)
Temp.	95 °C
Time	10 ~ 1200 (sec)

3. 실험 결과

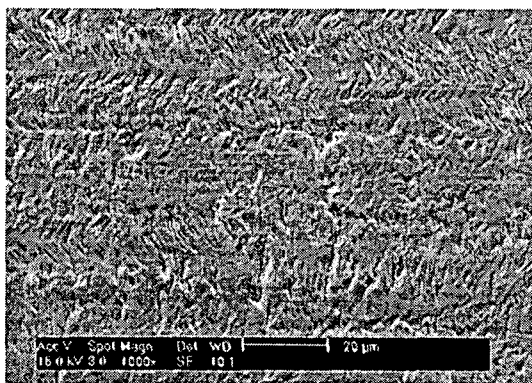


Fig. 1 Surface image of bare Cu

Fig. 1에 산화처리를 하지 않은 전처리 직후의 동박표면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 100mm × 200mm 크기의 시편 전체 표면에서

오염물질 및 자연 산화물은 관찰되지 않았고, 압연 시 발생한 롤러의 압흔이 선명하게 관찰되었다. 전해동박의 경우 동박 제조 과정에서 표면 요철이 발생하여 한쪽 표면에 1μm에 가까운 정도의 평균조도를 나타낸다고 알려져 있으나 본 실험에 사용된 압연 동박의 경우 양면 모두 약 200 nm 정도의 표면 평균 거칠기가 측정되었다.

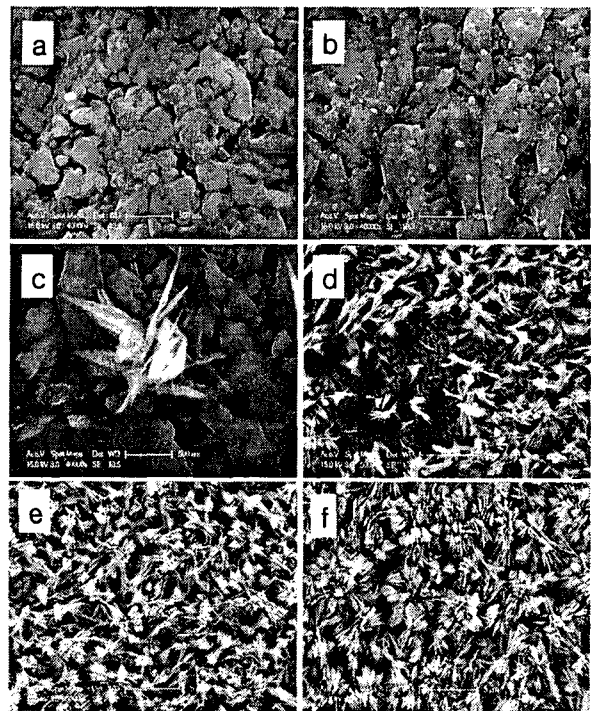


Fig. 2 Surface morphology variations with oxidation time

a)10, b)30 c)60, d)300, e)600, f)1200 (sec)

Fig. 2에 산화처리 시간에 따라 동박 표면에 생성된 산화물의 형상을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 2에서 관찰되는 바와 같이 산화 시간의 증가에 따라 표면 형상의 뚜렷한 변화가 발생하였다. Fig.2-a)는 처리시간 10초의 경우로서 상세한 관찰결과 표면처리를 하지 않은 동박과 비교하여 마치 오염물질이 덮힌 듯한 불규칙한 표면형상이 관찰되었다. 또한 반응시간 30초(c)에서는 그 위로 씨가 놓여진 듯한 흰색 입자가 관찰되었고, 그 입자를 시작점으로 하여 풀잎형상의 새로운 산화물이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 산화 시간이 증가함에 따라 풀잎 형태의 산화물 밀도가 증가하였고, 반응시간 10분(e)에서는 전면을 뒤덮어 하부 영역에 초기 발생

한 산화물은 관찰되지 않았다.

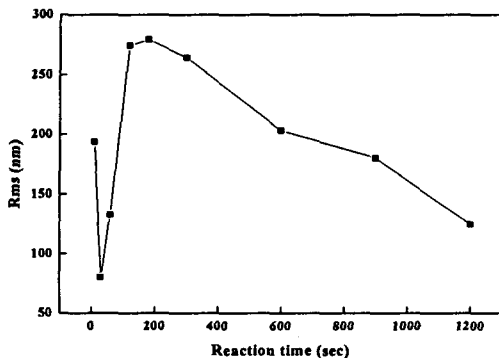


Fig. 3 Roughness variations with oxidation time

Fig. 3에 산화물 처리 시간에 따른 동박 표면의 조도를 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 관찰되었던 바와 같이 표면 조도는 표면에 생성되는 산화물의 형상 및 분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 1차 산화물의 생성 및 밀도 증가는 조도 감소에 영향을 미치고 반응시간 약 3분에서 관찰되는 조도 최대점은 2차산화물이 부분적으로 생성하여 밀도가 증가하는 과정에서 발생한 결과로 추정된다. 하지만 2차산화물의 밀도 증가 역시 조도 감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

4. 결 론

두께 10nm의 동박을 100mm× 200mm 크기로 절단하여 표면에 산화처리를 실시하였다. 반응시간을 10초에서 20분까지 변화시켜 산화물을 형성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 동박 표면에 반응시간 1분 미만에서 발포금속형상의 1차 산화물, 1분 이상 5분 미만에서 풀형상의 2차 산화물, 5분 이상에서 꽃형상의 3차 산화물이 시간 경과에 따라 순차적으로 형성되었다.
- 2) EDS 및 XPS에 의한 표면 생성물의 성분분석 결과 1차 산화물은 Cu₂O, 2차 및 3차 산화물은 CuO 산화물임을 확인할 수 있었다.
- 3) AFM을 이용한 표면 거칠기 측정 결과 산화물의 생성 및 부분적 밀도 증가는 표면 조도를 증가시키는 요인이 되고, 전체적인 밀도 증가로

산화물 조도가 치밀해짐에 따라 표면 조도는 감소하는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI-04-03-04) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 非鐵金屬材料:이지환,이정중,김병일,배차현:원창출판사(1998)pp.69-76
2. 고밀도 플렉서블 기판 입문:沼倉研史:日刊工業新聞社(2004)pp.29-33
3. 신입사원을 위한 프린트 반죽 VII:阿部由貴彦:사단법인 일본 프린트 공업회 (2003)pp.4-22
4. 다층프린트 배선판 제조기술:高木清:日刊工業新聞社 (2004)pp.110-119
5. 이호영, 유진 : 한국재료학회지, Vol.9, No.10 (1999) pp.992-999
6. M.B.Chan-Park, S.S.Tan : International journal of Adhesion & Adhesives, vol.22 (2002) pp.471-475
7. H.K.Yun, K.Cho, J.H.An, C.E.Park : Journal of materials science, vol.27 (1992) pp.5811-5817
8. H.D.Merchant, G.Khatibi, B.Weiss : Journal of materials science, vol.39 (2004) pp.4157-4170
9. H.D.Merchant, W.C.Liu, L.A.Giannuzzi, J.G.Morris : Materials Characterization, vol.53 (2004) pp. 335-360
10. A.K.S.Ang, E.T.Kang, K.G, Neoh, K.L.Tan, C.Q.Cui, T.B.Lim : Polymer, vol.41 (2000) pp. 489-498
11. 양진규, 전상현 : 금속재료학회 2004년도 추계학술대회 개요집,p.75
12. PCB 핵심 기술 핸드북 : 장동규, 최명기, 신영의, 홍태환 : 한국산업기술협회 (2004) pp.377-396