

CCL 표면과 포토리지스트와의 접착력 향상 위한 Soft 에칭액의 제조

이 수[†] · 문성진

창원대학교 화공시스템공학과
(2015년 8월 10일 접수; 2015년 8월 24일 수정; 2015년 9월 30일 채택)

Preparation of Soft Etchant to Improve Adhesion Strength between Photoresist and Copper Layer in Copper Clad Laminates

Soo Lee[†] · Sung-Jin Moon

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea
(Received August 10, 2015; Revised August 24, 2015; Accepted September 30, 2015)*

요약 : PCB 제조에서 photoresist와 Copper Clad Laminate(CCL)의 구리표면과의 부착력을 향상시키기 위하여 사용되는 soft etching제를 제조하기 위하여 과산화수소 사용을 배제하고, 유기산과 유기과산화물을 이용하여 산의 종류, 농도, 에칭시간 등에 따른 구리표면의 에칭속도, 표면 조도, 및 오염도 등을 조사하였다. 또한 에칭 후의 표면의 얼룩을 제거하기 위한 안정제의 최적 배합 및 농도도 확립하였다.

본 연구 결과 유기산의 종류 중에서는 아세트산이 초기 구리 에칭속도가 가장 빨랐으며, 농도가 0.04 M이었을 때 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이었다. 유기과산화물인 APS의 농도는 높을수록 에칭속도가 가장 빨랐으나, 표면 오염이 심각하였다. 안정제 용액의 조성도 표면 오염도에 큰 영향을 주었다. 결과적 0.04 M 아세트산, 0.1M APS에 4 g/L의 안정제(ST-1)를 첨가한 에칭액의 경우 0.37 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 에칭속도와 표면 오염이 전혀 없으며, 표면 조도도 가장 우수하였다. 즉, CCL과 photoresist와 접착력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract : In this research, environmental friendly organic acid containing microetching system to improve adhesion strength between photoresist resin and Copper Clad Laminate(CCL) was developed without using strong oxidant H_2O_2 . Etching rate and surface contamination on CCL were examined with various etching conditions with different etchants, organic acids and additives, to develop an optimum microetching condition.

Etching solution with 0.04 M acetic acid showed the highest etching rate 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Etching solution with the higher concentration of APS showed the higher etching rate but surface contamination on CCL is very serious. In addition, stabilizer solution also played an important role to control the surface contamination.

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

As a result of research, the etching solution containing 0.04 M of acetic acid, 0.1 M of APS with 4 g/L of stabilizer solution(ST-1) was best to improve adhesion between CCL and photoresist resin as well as showed the most clean and rough surface with the etching rate of 0.37 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Keywords : soft etchant, copper, APS, photoresist, stabilizer, adhesion strength

1. 서론

전자 산업용 반도체 제품에서 박막화를 통한 고성능화 요구되고 있는 인쇄 회로 기판(printed circuit board, PCB)을 제조하는 프로세스에서, 유기 포토레지스트 재료는 인쇄 회로 기판 재료인 구리에 우수하게 코팅 및 접착되어야 한다. 또한, 유기 포토레지스트 재료는 구리 표면에 코팅된 후 빛에 노출 및 developing이 진행되는 공정과 같은 후속 프로세스 동안 구리 표면에 잘 접착되어 있어야 한다[1-4]. 이러한 목적을 위하여, 구리 표면을 화학적으로 마이크로에칭하여 표면조도(surface roughness)를 높이는 방법에 관한 많은 연구들이 발표되었다. 일반적으로, 구리의 에칭공정의 방식은 에칭액을 이용하는 습식(wet)과 플라즈마 등의 에칭가스를 이용하는 건식(dry)이 있다. 습식공정에서 이용되는 에칭액에 요구되는 성능은, (1) 산화물 반도체층에 대한 손상이 적을 것, (2) 높은 가공정밀도, (3) 에칭 잔사가 적을 것, (4) 에칭 편차가 적을 것 및 (5) 에칭 성능이 안정적인 것 등이 요구된다[5]. 습식공정에 사용되는 대표적인 구리의 에칭액은 과산화수소, 소듐 퍼셀페이트(sodium peroxodisulfate)와 같은 구리용 산화제를 함유하며 부가적으로 질소함유 헤테로고리 화합물을 개질제로 사용하였다[6]. 또한, 과산화수소, 황산, 테트라졸 유도체로 구성된 에칭 용액은, 두께 1~5 μm 정도의 구리 표면에서 깊게 바이팅(biting)된 주름을 구리 합금 표면에 부여하여 인쇄 회로 기판 제조에 적용하였다[7-8]. 황산 대신 질산을 사용한 구리 에칭액도 초발유 구리표면을 형성하는데 사용되었다[9-10]. 표면 조도를 향상시키기 위하여 첨가하는 inhibitor의 경우 1차 아민을 첨가하였으며, 구리 표면의 산화물 제거 및 표면장력을 낮추기 위해 PEG, PEI 등의 계면활성제와 안정제로는 인산, isopropanol, butyl alcohol을 첨가하기도 하였다[11-12]. 과황산나트륨과 인산 및 인산염을 이용한 구리에칭액[13]과 황산구리와 모노에

탄올아민[14] 또는 염화구리를 이용한 에칭액도 알려져 있다[15]. 또한, 구리 표면에 40 nm 미만의 R_{max} 값에 의해 반영되는 밝은 외관을 갖는 방향족 술폰산 및 과산화수소를 포함하는 에칭액에 대한 내용도 특허 등록되어 있다[16]. 최근에는 암모늄염을 이용한 전기화학적 방법에 의한 에칭에 관한 내용도 발표된 바가 있다[17].

그러나, 이러한 구리 에칭액은, 최근의 수 μm 의 극미세 인쇄 회로 기판 제조 프로세스에는 적합하지 않다. 극미세 회로를 제조하기 위해 사용되는 CCL의 구리 두께는 무전해 도금에 의하여 제조되어 1 μm 정도이다. 즉 이미 기존의 에칭제를 사용하면, 구리는 적어도 1 μm 정도로 제거될 가능성이 있어 마이크로에칭 단계에서 구리 층이 완전히 제거될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 과산화수소와 황산을 사용하는 에칭액 대신에, 유기산과 유기과산화물을 이용한 마이크로에칭액을 기본 조성으로 하여 각 조건에서의 에칭 속도 및 표면조도 및 표면 오염도에 미치는 영향을 분석하고 원자힘현미경(atomic force microscopy)에 의해 결정되는 표면조도(Ra)가 100 nm를 유지하며 에칭속도 0.3-0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 을 보이는 최적의 CCL용 마이크로에칭액의 배합조건을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시험용 Copper Clad Laminate(CCL) 시편은 양쪽에 30 μm 의 구리층을 가진 에폭시판(총 두께 1300 μm)으로 가로 세로 2 cm \times 5 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

마이크로에칭액 제조를 위하여 구리의 산화제로는 과황산암모늄(APS)과 아세트산, 파라톨루엔 설펜산(PTSA), 글리신 등 3종의 유기산을 기본으로 하고 구리표면의 공극을 낮추는 역할을 하는 thiourea를 사용하였다. 또한, 에칭 후의 구리시

편의 표면 안정성을 위하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 안정제를 제조하여 필요량을 기본 마이크로에칭액에 첨가하였다. 이 때 사용된 모든 시약은 Aldrich Chemical사의 것으로 정제없이 사용하였다.

Table 1. Basic Composition of stabilizer(ST1) for CCL microetchant

Component	Weight(g)
Cyclohexylamine	5.7
PEG 400	1
MEG	2
Citric acid	2
Sulfuric acid	2.85
Benzotriazole	0.2
H ₂ O	89.4
Total	103.15

마이크로에칭액 처리는 상온(25 °C)에서 30-180초 동안 실시하였다. 수세 후 시편을 수직으로 세워서 열풍건조기에서(100 °C) 5시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하고 에칭 두께는 아래의 식에 의해 계산하였다.

$$\text{에칭 두께 } (\mu\text{m}) = \frac{\text{에칭후 시편무게} - \text{에칭전 시편무게}}{\text{시편 가로} \times \text{세로} \times 2 \times \text{구리 비중}}$$

가장 먼저 에칭 속도의 값이 0.3-0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 정도인 마이크로에칭액을 제조하기 위하여 1차적으로 유기산의 종류와 농도 및 유기과산화물의 농도를 변화시키며 에칭 속도를 측정하였으며, 2차적으로 inhibitor와 계면활성제, 첨가제를 포함하는 안정제의 농도를 변화시키면서 표면오염도의 영향을 주사전자현미경(SEM, 일본 Jeol사, model JSM-5610)을 이용하여 30 kV, Resolution 3.5 nm의 조건으로 측정하여 확인하였으며, 표면조도는 원자력현미경(AFM, 한국 Park systems, model XE-100)을 이용하여 크기 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, Resolution 0.15 nm의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산의 종류에 따른 에칭

먼저 구리시편용 마이크로에칭액을 Table 2에 나타낸 바와 같이 황산과 같은 강한 무기산이 아닌 유기산들을 이용하여 제조하였다. 제조된 각 에칭액을 상온에서 60초에서 180초까지 처리한 결과 초기 에칭속도는 아세트산(A1)과 글리신(G1)의 경우 각각 0.25-0.26 $\mu\text{m}/\text{min}$ 정도였으며, PTSA의 경우(P1) 비교적 강한 유기산임에도 불구하고 에칭속도는 0.17 $\mu\text{m}/\text{min}$ 정도로 낮았다. 그러나 Fig. 2에 나타낸 AFM 사진을 통한 표면조도(Ra)는 에칭전의 구리 시편의 값이 59.1 nm이었으며, G1으로 에칭한 경우 58.8 nm로 거의 변화가 없었으나, P1의 경우 122.2 nm로 최대였으며, A1인 경우 96.1 nm로 50% 정도 증가하였다. 그러나 모든 경우 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 구리 시편 표면에 상당한 얼룩이 발생하여 이의 제거 조건의 설정이 필요하였다.

Table 2. Etchant Compositions with various organic acids

Component	G1	P1	A1
Organic acid	0.02 M Glycine	0.02 M PTSA	0.02 M AA
APS	0.1 M		
Thiourea	1 g/L		
PEG 200	1 g/L		
etching rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.26	0.17	0.25
Roughness Ra (nm)	58.8	122.2	96.1

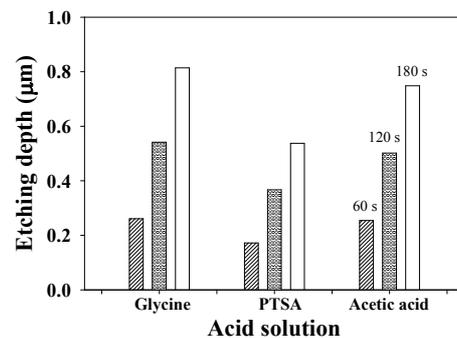


Fig. 1. Etching rate of CCLs with various microetchants.

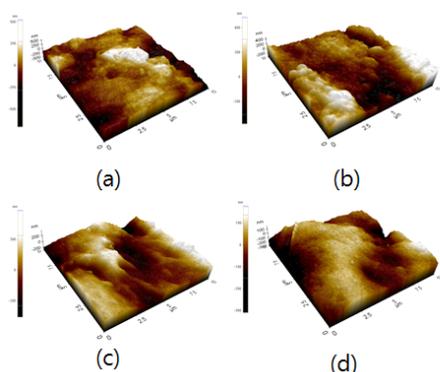


Fig. 2. AFM photos of CCLs before (a) and after treating with various microetchants: (b) P1, (c) A1, and (d) G1 for 1 min.

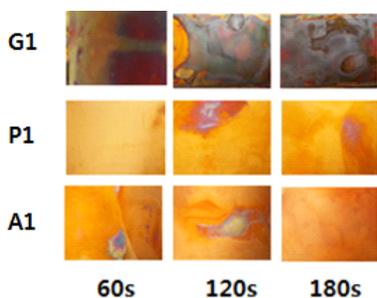


Fig. 3. Photographs of CCLs after etching with various microetchants.

3.2. 산의 농도에 따른 구리 에칭

아세트산의 농도에 따른 구리 에칭속도와 표면 오염을 확인하기 위해 Table 3에 나와 있는 바와 같이 에칭액을 제조하여 시간에 따른 에칭을 실시한 결과 Table 4에 나타난 바와 같이 아세트산의 농도가 변하더라도 시간에 대한 에칭속도는 크게 변하지 않았다. 또한, 아세트산의 농도를 2

배로 증가시킨 A3인 경우 표면조도가 139.3 nm로 A1인 경우보다 40% 정도 증가하였다.

Table 4. Etching depth of CCL with various etchants

Echant	Etching depth (μm)		
	30 s	60 s	120 s
A1	0.1517	0.2545	0.5018
A2	0.1772	0.2919	0.5520
A3	0.1494	0.2740	0.5748
A4	0.1505	0.2500	0.5945

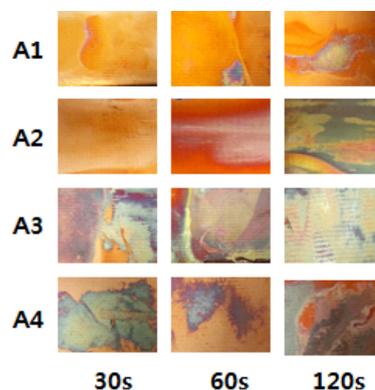


Fig. 4. Photographs of CCLs after etching with microetchants containing various amounts of acetic acid.

Fig. 3에서도 이미 보였듯이, 아세트산 농도에 따른 에칭 후의 구리 시편의 오염 정도는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 모든 구리 표면에 얼룩이 생겼으며, 산의 농도가 늘어남에 따라 표면 오염이 더욱 심하게 졌다.

Table 3. Compositions of A series microetchants

Component	A1	A2	A3	A4
Acetic acid	0.02 M	0.03 M	0.04 M	0.05 M
APS	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M
Thiourea	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
PEG 200	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L

3.3 안정제의 영향

뒤의 3.5.의 Table 8의 조성으로 제조한 안정제(ST1)의 영향을 알기 위하여 아세트산을 0.04 M, APS의 농도를 0.1 M로 고정하고, Table 5에 나타난 바와 같이 안정제의 양을 0에서 6 g/L까지 변화하여 에칭제를 제조한 후, 이를 이용하여 CCL을 마이크로에칭한 경우 에칭속도는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 0.33에서 0.40 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 변화가 크지 않았으며, Fig. 6에 나타난 바와 같이 안정제의 농도가 4 g/L인 경우 표면 오염도가 최소였다. 즉 안정제의 농도가 높아질수록 표면오염이 줄어드나, 6 g/L와 같이 안정제가 과다한 경우에도 오히려 오염이 심하게 발생하였다. 즉 적절한 안정제의 농도 설정이 표면 오염 방지에 매우 중요함을 알 수 있었다.

Table 5. Composition of AS series etchants

	AS1	AS2	AS3	AS4
Acetic acid	0.04 M	0.04 M	0.04 M	0.04 M
APS	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M
Thiourea	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
Stabilizer (ST1)	0 g/L	2 g/L	4 g/L	6 g/L

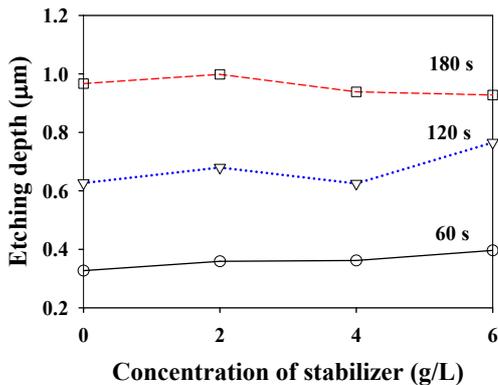


Fig. 5. Etching rates of A series etchants with different amounts of stabilizer.

또한, 고농도(0.3 M) APS로 제조된 마이크로에칭액에서의 안정제의 농도에 따른 에칭 효과도 확인하기 위하여 Table 6에 나타난 바와 같이 AA4의 조성으로 제조된 에칭액을 기준으로 안정제인 ST1의 농도를 2배, 3배 증가시키면서 구리시편의 표면을 180 초간 마이크로에칭하여 에칭

속도와 표면의 형상도 비교하였다.

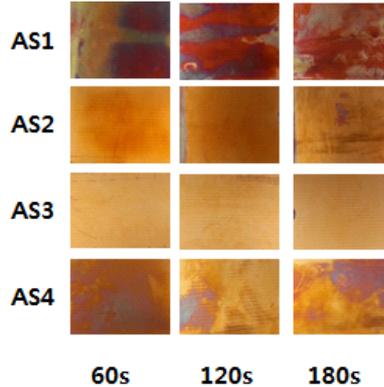


Fig. 6. Photographs of CCLs after etching with microetchants containing various amounts of stabilizer.

Table 6. Composition and etching rates of A series etchants with different amounts of stabilizer

	ASL1	ASL2	ASL3
Acetic acid	0.04 M	0.04 M	0.04 M
APS	0.3 M	0.3 M	0.3 M
Thiourea	1 g/L	1 g/L	1 g/L
Stabilizer(ST1)	4 g/L	8 g/L	12 g/L
etching rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	1.04	0.96	0.75

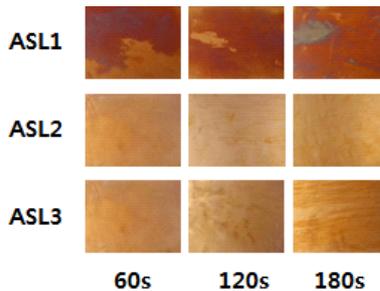


Fig. 7. Photographs of CCLs after etching with microetchants containing different amounts of stabilizer.

그 결과 Fig. 7에 나타난 바와 같이 안정제의 농도가 8 g/L가 함유된 마이크로에칭액의 경우 표면의 오염은 발생하지 않았다. 그러나, Fig. 8

에서 보는 바와 같이 마이크로에칭 후의 CCL 표면은 일부 홀이 발생하는 현상을 보였다. 저농도 APS로 제조된 경우와 마찬가지로 표면 오염을 줄일 수 있었으며, 안정제의 양을 조절함으로써 에칭속도를 30% 범위에서 조절이 가능하였다.

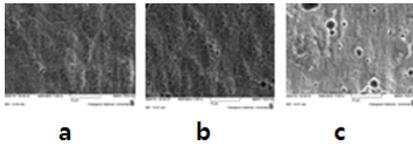


Fig. 8. SEM photographs of CCLs after etching with microetchants containing various amounts of stabilizer: a; ASL1(AA4), b; ASL2, c; ASL3.

3.4. 유기과산화물 농도의 영향

유기과산화물인 APS의 영향을 알기 위하여 Table 7에 나타낸 바와 같이 아세트산을 0.04 M, thiourea 1 g/L, 안정제의 농도를 0.4 g/L로 고정하고 APS의 양을 0.05에서 0.3 M까지 변화시킨 경우 에칭속도는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 0.20에서 1.04 $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 직선적으로 증가하였다. 앞에서 밝힌 바와 같이 구리 에칭속도는 유기산의 농도에는 크게 영향을 받지 않았으나, 유기과산화물의 농도에는 상당히 크게 의존함을 알 수 있었다.

또한, Fig. 10에서 보는 바와 같이 APS의 농도가 0.2 M 이상인 경우, 구리표면에 심각한 오염이 발생하였다. 또한, 앞의 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 APS 농도가 0.1 M 인 경우 안정제의 농도가 높아질수록 구리표면이 깨끗해지나, 6 g/L의 과다한 경우에는 오염이 생기는 것을 볼 수 있었다. APS의 농도를 증가시켜 에칭속도를 높인 AA3의 경우도 안정제의 양을 8 g/L 정도로 늘여 주면, 구리표면 오염을 피할 수 있었다.

Table 7. Composition of A series etchants with different amounts of APS

	AA1	AA2	AA3	AA4
Acetic acid	0.04 M	0.04 M	0.04 M	0.04 M
APS	0.05 M	0.1 M	0.2 M	0.3 M
Thiourea	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
Stabilizer (ST1)	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L

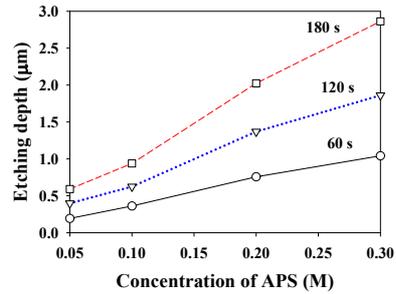


Fig. 9. Etching rates of A series etchants with different amounts of APS.

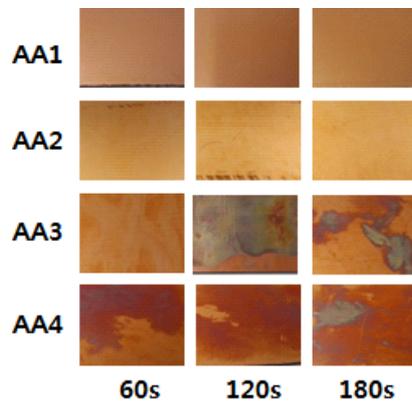


Fig. 10. Photographs of CCLs after etching with microetchants containing different amounts of APS.

또한, Fig. 11에 나타낸 CCL의 표면의 SEM 사진을 보면, 어느 경우도 홀의 형성은 없었으며, 표면의 형상은 뚜렷한 차이가 없는 마이크로에칭된 표면을 보여 주고 있다.

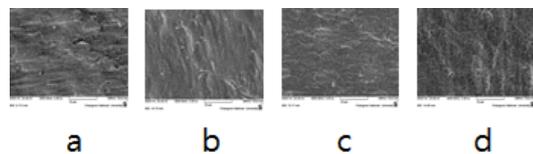


Fig. 11. SEM photographs of CCLs treated with various microetchants: a; AA1, b; AA2, c; AA3, d; AA4.

3.5. 안정제의 조성 변화

1) Cyclohexylamine의 농도

안정제의 조성에서 cyclohexylamine의 역할에 대해 알아보기 위해 Table 8에 나타난 바와 같이 cyclohexylamine의 농도를 변화시켜 제조한 안정제를 기존의 0.04 M 아세트산 에칭액(AA4)에 4 g/L 씩 첨가하여 에칭 실험한 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

시간에 대한 에칭속도를 나타낸 Fig. 12에서 보는 바와 같이 일반적으로 아민류는 구리 에칭을 억제하는 물질로 알려져 있으나, 본 실험에 사용한 농도와 같이 적은 농도 변화에서는 에칭 속도에 큰 영향을 미치지 않았다.

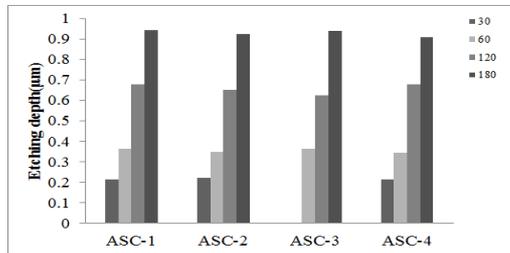


Fig. 12. Etching depth of CCLs after microetching with AA4 and ASC series stabilizers.

Fig. 13는 안정제의 cyclohexylamine 농도 변화에 따라 제조된 에칭액으로 에칭하고 건조한 후의 표면모습을 나타낸 것이다. 여기서 보는 바와 같이 안정제 중 cyclohexylamine 농도가 낮으면 표면에 오염이 많이 발생하며, 농도가 높은 경우에는 오염이 발생하지 않는 깨끗한 구리 표면을 얻을 수 있었다. 따라서 cyclohexylamine은

에칭속도에는 큰 영향을 끼치지 않으나 표면 오염을 제거하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다고 판단된다.

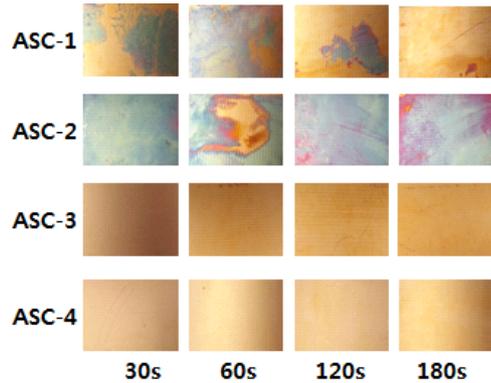


Fig. 13. Photographs of CCLs after microetching with AA4 and ASC series stabilizers.

2) BTA의 농도

안정제의 조성에서 BTA의 역할에 대해 알아보기 위해 BTA의 농도를 변화시킨 안정제를 제조하여 0.04 M 아세트산 에칭액(AA4)에 첨가하여 마이크로에칭을 실시하였다. BTA의 농도를 변화시킨 안정제의 조성은 Table 9에 나타내었다.

그 결과 Fig. 14에 나타난 바와 같이 안정제중의 BTA 농도도 cyclohexylamine과 같이 에칭속도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

Fig. 15는 stabilizer의 BTA 농도 변화에 따라 etching을 하고 건조한 후의 표면 사진으로 BTA 농도에 따라서 전체적으로 오염은 발생하지 않았

Table 8. Composition of stabilizer with various amounts of cyclohexylamine

Component	ASC-1	ASC-2	ASC-3	ST1	ASC-4
Cyclohexylamine	0	2.85	5.7		11.41
PEG 400	1	1	1		1
MEG	2	2	2		2
Citric acid	2	2	2		2
Sulfuric acid	2.85	2.85	2.85		2.85
BTA	0.2	0.2	0.2		0.2
H ₂ O	95.1	92.25	89.4		83.7
Total	103.15	103.15	103.15		103.15

Table 9. Composition of stabilizer with various amounts of BTA

Component	ASB-1	ASB-2	ASB-3 ST1	ASB-4
Cyclohexylamine	5.7	5.7	5.7	5.7
PEG 400	1	1	1	1
MEG	2	2	2	2
Citric acid	2	2	2	2
Sulfuric acid	2.85	2.85	2.85	2.85
BTA	0	0.1	0.2	0.4
H ₂ O	89.6	89.5	89.4	89.2
Total	103.15	103.15	103.15	103.15

으나, ASB-1과 ASB-2로 제조된 안정제를 첨가한 에칭액의 경우 오염은 없었으나, 표면이 붉은 색으로 변하였다. 결론적으로 BTA 농도는 에칭 속도에는 크게 영향을 끼치지 않으나 구리표면의 색깔에는 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

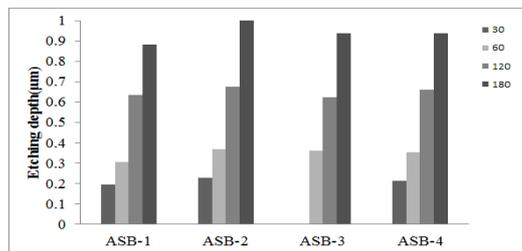


Fig. 14. Etching depth of CCLs after microetching with AA4 and ASB series stabilizers.

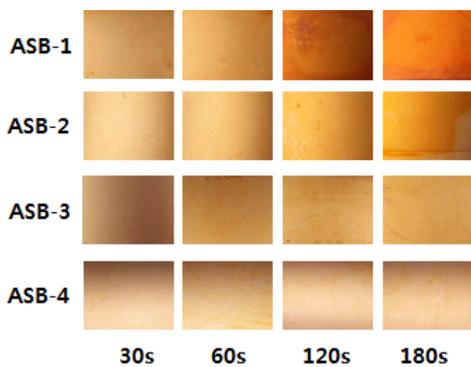


Fig. 15. Photographs of CCLs after microetching with AA4 and ASB series stabilizers.

4. 결론

Photoresist 수지와와의 접착력 향상을 위한 1 µm 이하의 PCB 전처리용 마이크로 에칭액의 개발을 위하여 유기산으로 아세트산과 유기과산화물로 APS 및 thiourea를 기본으로 하고 inhibitor, 계면활성제 및 첨가제를 조합한 안정제를 첨가하여 각 배합 조건이 구리 에칭에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 3종의 0.2 M 유기산 중 아세트산과 glycine의 경우 에칭속도가 0.25~0.27 µm/min 및 표면조도 100 nm을 나타내었으며, PTSA의 경우 0.18 µm/min로 에칭속도가 상대적으로 낮았다. 그러나 모든 경우 심각한 표면의 오염이 발생하였다.
- AFM 측정으로 얻어진 에칭된 구리 시편의 표면조도(R_a)는 미처리 구리 시편의 경우 59.0 nm를 나타내었으며, PTSA, 아세트산, glycine 에칭액 순서로 각각 122.2, 96.1, 58.8 nm를 나타내었다. 즉, PTSA를 적용한 경우 표면조도는 높게 나왔으나 초기 에칭속도가 낮고 glycine의 경우 표면 조도의 개선이 이루어지지 않았다.
- 안정제 양을 변화한 경우 에칭속도는 0.33에서 0.40 µm/min으로 변화가 거의 없었으나, 아세트산을 0.04 M, APS 0.1 M인 에칭액의 경우 안정제의 농도가 4 g/L인 경우 표면 오염이 발생하지 않았으며 이보다 더 많이 첨가될 때는 오히려 표면 오염이 심각하였다. 또한 에칭속도를 높이기 위해 APS 농

도를 높인 경우는 안정제의 양도 상대적으로 높여야만 표면 오염을 막을 수 있었다.

4. 유기과산화물인 APS의 양을 0.05에서 0.3 M 까지 변화시킨 경우 에칭속도는 0.20에서 1.04 $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 직선적으로 증가하였다. 결론적으로 구리 에칭속도는 유기산의 농도에는 크게 영향을 받지 않았으나, 유기과산화물의 농도에는 상당히 크게 의존함을 알 수 있었다.
5. 0.04 M 아세트산, 0.1M APS에 4 g/L의 안정제(ST-1)를 첨가한 에칭액의 경우 0.37 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 에칭속도와 표면 오염이 전혀 없으며, 표면 조도도 가장 우수하였으며, 이 에칭액으로 처리하였을 경우 CCL과 photoresist와의 접착력이 향상되리라 판단된다.

References

1. T. Sutter, Inkjet-Based Micromanufacturing: Inkjet Fabrication of Printed Circuit Boards, eds J. G. Korvink, P. J. Smith, and D.-Y. Shin, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany. Chap. 16, (2012).
2. Y. J. Park, and G. B. Lee, "Analysis of Energy Efficiency and Productivity in Dry Process in PCB Manufacturing, *Inter. J. Precision Eng. Manuf.*, **14**(7), 1213-1221 (2013).
3. D. Tews, F. Michalik, R. Haidar, M. Thoms, M. Goh, and S. Li, Non-Etching Adhesion Promoter for Dry Film for Semi-additive Manufacturing-Advanced Dry Film Pre-treatment, 2013 8th International IMPACT Conference, IEEE Catalog Number: CFP1359B-ART (2013).
4. Z. Sheng, M. H. Azarian, and M. G. Pecht, Surface Insulation Resistance of Conformally Coated Printed Circuit Boards Processed With No-Clean Flux, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, **29**(3), 217-223 (2006).
5. Mitsubishi Gas Chemical Co., Kor. Pat. Pub. No. 10-2014-0044908 (2014).
6. Atotech Deutschland Gmbh, Method for providing organic resist adhesion to a copper or copper alloy surface, U. S. Pat. 20140141169 A1 (2014).
7. Atotech Deutschland Gmbh, Acidic treatment liquid and method of treating copper surfaces, U. S. Pat. 7,153,449 B2 (2006).
8. Y. -J. Kang, M. -E. Hong, and D.-H. Kim, Study on Soft Etching Material Development to Improve Peel Strength between Surface of Copper and Solder Resist Ink, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(2), 172-176 (2009).
9. J. Ou, W. Hu, S. Liu, M. Xue, F. Wang, and W. Li, Superoleophobic Textured Copper Surfaces Fabricated by Chemical Etching/Oxidation and Surface Fluorination, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 10035-10041 (2013).
10. J. Hernandez, P. Wrschk and G. S. Oehrlein, Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(7), G389-G397 (2001).
11. Toyama Nippon Denki KK, Surface Treating Agent for Copper and Copper Alloy, Japan Patent 02-236289,A (1990).
12. Pennwalt Cor., Etching of copper and copper bearing alloys, US 4,859,281 A (1987).
13. IBM Corporation, Copper cleaning compositions, processes and products derived therefrom, U. S. Pat. 6830627 B1 (2004).
14. MacDermid Inc., Microetchant for copper surfaces and processes for using same, U. S. Patent 5,328,561 (1994).
15. W. Zhou, R. Song, L-L. Jiang, W-P. Xu, G-K. Liang, D-C. Cheng, and L-J. Liu, Chemical etching process of copper electrode for bioelectrical impedance technology, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, 1501-1506 (2012).
16. Atotech Deutschland Gmbh. Solution for etching copper surfaces and method of

- depositing metal on copper surfaces, WO 2004085706 A1 (2004).
17. T. Horiuchi, H. Ishii, Fabrication of precise copper micro-coils using electrolytic etching, *Microelectronic Engineering*, **97**, 212-215 (2012).