

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H05K 3/46

H05K 1/02

(45) 공고일자 1992년04월30일

(11) 공고번호 92-003400

(21) 출원번호	특 1984-0008470	(65) 공개번호	특 1985-0005223
(22) 출원일자	1984년12월28일	(43) 공개일자	1985년08월21일
(30) 우선권주장	83-247980-1 1983년12월29일 일본(JP) 84-216211 1984년10월17일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시기가이샤 히다찌세이사꾸쇼 미다 가쓰시게 일본국 도오교오도 지요다구 간다 스루가다이 4쵸메 6반지		

(72) 발명자	스즈끼 요시히로 일본국 이바라기켄 히다찌시 이시나자카쵸 1405-1 사또오 노부히로 일본국 이바라기켄 미도시 센바쵸 2059-65 와지마 모도요 일본국 이바라기켄 히다찌시 히가시오오누마쵸 1-8-8 나라하라 도시가즈 일본국 이바라기켄 나카군 도오카이무라 무라마쓰 409-5 시마자끼 다께시 일본국 가나가와켄 하다노시 시부사와 1159
(74) 대리인	김서일

심사관 : 심사례 (책자공보 제2752호)(54) 금속과 수지와의 복합체 및 그 제조방법**요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

[발명의 명칭]

금속과 수지와의 복합체 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본원 발명의 일 실시예에 의한 금속과 수지와의 복합체의 단면모식도.

제2도는 전해 환원장치의 원리설명도.

제3도는 전해 환원법에 의한 금속석출의 설명도.

제4도는 컬러아날라이저의 광학계통도.

제5도는 전해 환원막의 접착특성도.

제6도는 전해 환원막과 그 이전의 화학적 산화처리막과의 내염산 특성도.

제7도는 표면반사 특성도.

제8도는 프린트판 형성의 공정도.

제9도는 다층판 형성의 공정도.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 본바탕 금속층

2 : 전해 환원 금속층

- |             |                |
|-------------|----------------|
| 3 : 수지층     | 4 : 제1의 요철부    |
| 5 : 제2의 요철부 | 6 : 시료편        |
| 7 : 대향극     | 8 : 전해액        |
| 10 : 전해조    | 28 : 유리섬유강화수지판 |
| 29 : 동박     | 30, 33 : 동산화막  |
| 31 : 드라이필름  | 32 : 동         |
| 34 : 프리프레그  |                |

#### [발명의 상세한 설명]

본원 발명은 금속과 수지와의 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이며, 특히 프린트판용 기판에의 적용에 적합한 금속과 수지와의 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

종래, 금속과 수지와의 접착에 관해, 수지와의 접착력을 높이기 위해 금속의 표면처리법으로서, 여러가지 방법이 검토되어 왔다. 예를 들어 기계적 또는 산성액중에 있어서, 산화제에 의해 금속의 표면을 에칭하고, 산화한 다음, 자주 알칼리성의 액중에서 또는 액이 산성일지라도, 금속의 표면이 반응에 의해 pH가 높아지는 것을 이용하여, 금속표면상에 산화막을 형성하고, 그 산화막을 통해, 금속과 수지를 접착시키는 방법이 있다. 구체적으로는 예를 들어 동에 대해서는 산성액으로서 염화제 2와 염산을 포함하는 수용액을 사용하여, 에칭에 의해 금속동 표면을 조화(粗化)한 다음, 아염소산, 인산, 가성소오다를 포함하는 알칼리성의 액에 의해, 동표면에 동의 산화막을 형성하고, 이 산화막을 통해 수지와 실온하에서, 또는 가열하며, 다시 가열, 가압에 의해 접착한다. 또, 금속표면상에 산화막을 형성하는 방법으로서 과망산칼리와 가성소오다를 포함하는 액에 의해, 산화처리하는 방법도 있다. 또한 산화막을 형성하는 방법으로서 자외선조사에 의해, 또는 화염처리 등이 있다. 또, 철을 인산중에 담그면, 철은 인산에 의해 산화되며, 그때 철 표면의 pH는 수소발생에 의해 상승하고, 철의 표면에 안정된 철의 인산염이 생긴다. 수지는 이들 금속산화물 또는 금속염을 통해, 고온도의 접착력을 갖게끔 된다. 그러나, 이들 금속산화물 또는 금속염은 산에 대해 약하다고 하는 결점을 가지고 있다. 금속-수지복합체는 때때로 산과 접하는 분위기하에서 사용될 경우가 있다. 이때문에 금속-수지복합체는 기계적인 접착강도뿐만 아니라, 화학적으로 안정된 것이 요망되고 있다.

그런데 동피막의 밀착성 향상방법으로서 일본국 특개소 56-35497호 공보, 동 57-177593호 공보의 기술이 있다. 모두 동피막을 일단 산화한 후, 고온환원성 분위기하에서 순동의 광택이 나올때까지 산화동을 환원하여 순수한 금속표면을 얻는 기술을 개시하고 있으며, 특히 후자에서는 다결정 미립자를 배제하여, 이 입자에 의한 취약성을 해소하는 것을 개시하고 있다. 즉 미립자가 없는 광택 표면에까지 입힌 동이 적층체로 하면 박리강도를 강하게 하는 것으로 되어 있다. 그러나 어느 인례의 기술도 본원 발명자의 검토에 의하면 아직 밀착력은 충분하다고는 할 수 없다. 또 본원 발명자가 알고 있는 한 아직 금속-수지계면의 내산처리에 관한 유효한 기술은 제안되어 있지 않다.

본원 발명의 목적은 수지-금속간의 밀착력에 뛰어나며, 그 계면(즉 금속층)이 내산성이 강한 금속과 수지와의 복합체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

본원 첫번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 외관상 무광택이며, 흑갈색(黑褐色) 내지 흑색의 색상을 나타낼 정도의 표면조도를 갖는 금속층이 이 표면에서 수지층에 밀착하고 있는 것을 특징으로 한다.

본원 두번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 본바탕 금속표면에 형성된 제1의 요철부와, 이 제1의 요철부 표면을 그 요철면에 연해 이 제1의 요철부보다도 얇고 또한 미세한 요철표면으로 덮는 환원금속으로 이루어진 제2의 요철부와, 제2의 요철부의 표면에 밀착하는 수지층을 갖는 것을 특징으로 한다.

본원 세번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 전해 환원에 의해 얻어진 금속층이 이 수지층에 밀착하고 있는 것을 특징으로 한다.

본원 네번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 본바탕 금속층과 이 본바탕 금속층상에 설치되는 것으로서 금속산화막의 전해 환원으로 얻어지는 환원 금속층과, 이 환원 금속층상에 밀착하는 수지층을 갖는 것을 특징으로 한다.

본원 다섯번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 금속산화막 표면에 전기적으로 환원해서 얻어지는 환원금속층을 수지층에 밀착시키는 공정을 포함하는 제법으로 얻어지는 것을 특징으로 한다.

본원 여섯번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 얇은 금속동층을 표면에 갖는 절연판의 금속동층의 표면을 산화처리하여 이 표면에 동산화막을 형성하는 제1공정, 레지스트와의 밀착성이 저하하지 않을 정도로 동산화막을 전해 환원하는 제2공정, 이 전해 환원된 동산화막을 비회로부분에 대해서만 레지스트로 덮는 제3공정, 전해 환원된 동산화막의 레지스트로 덮혀 있지 않은 회로부분에 회로도체로서 필요로 하는 두께로 동을 화학도금에 의해 부착시키는 제4공정, 그런 연후에 레지스트를 제거하여 비회로부분의 금속동층 및 전해 환원된 동산화막을 에칭에 의해 제거하는 제5공정을 포함하는 제법으로 얻어진 절연회로판임을 특징으로 한다.

본원 일곱번째의 발명에 의한 금속과 수지와의 복합체는 양면에 금속동층이 설치된 각 절연시이트에 복수의 구멍을 뚫고, 이 구멍의 내벽을 도금하는 제1의 공정, 이 금속동층표면을 산화하여 금속산화막을 형성하는 제2의 공정, 그런 연후에 이 금속산화막을 전해 환원하는 제3의 공정, 이어서 회로패

터언 형성을 위해 레지스트를 라미네이트하여 가열압착하고 다시 현상하는 제4의 공정, 이어서 전공정에서 레지스트가 설치된 각 시이트를 에칭처리하는 제5의 공정, 이리하여 회로로서 남겨진 금속동층의 부분의 측면을 산화하며 금속산화막을 형성하는 제6의 공정, 이어서 레지스트를 박리하여 세정하는 제7의 공정, 그리고 상기 각 공정을 통해 얻어진 시이트를 프리프레그시이트를 통해 적층접착하는 제8의 공정을 포함하는 제법으로 얻어지는 다층프린트판임을 특징으로 한다.

[금속과 수지와의 계면상태; 광택 및 색깔의 정도]

이 계면은 외관상 무광택이며, 흑갈색 내지 흑색을 나타내는 것이 바람직하다. 이 정도는 직접반사율로서 적합하게는 600~700nm의 파장영역에서 50%이하, 더욱 바람직하게는 20%이하이다. 또 먼셀색표에 의거하면 바람직한 색상은 7.5RP~7.5Y의 범위, 더욱 바람직하게는 10RP~2.5Y의 범위, 바람직한 명도는 7이하, 더욱 바람직하게는 6이하, 바람직한 채도(彩度)는 12이하, 더욱 바람직하게는 8이하이다.

따라서, 예를 들어 금속이 동일지라도 이 금속면은 이른바 동의 금속광택 즉 이른바 동색을 나타내지 않는다. 그러나 이것은 마스 등의 오염이나 다른 물질로 흑색이나 흑갈색을 나타내고 있는 것이 아니며, 하물며 산화동은 아니고, 순수한 금속인 것이다. 즉 이 금속표면은 상당히 미세하고 치밀한 또는 다공성이나 스폰지상의 표면형상을 형성하고 있으며, 이때문에 빛이 산란해서 외관상 흑갈색 내지 흑색으로 보이는 것이다. 본원 발명은 이 정도로 매우 미세하고 치밀한 표면상태를 가지므로 수지와 압착접합하면 이 표면의 미세다공부에 수지가 들어가, 밀착력이 상승한다. 더구나 이 계면은 산화막이 아니라 금속막으로 되어있으므로 내산성이 있다. 그리고 이와 같은 표면상태에서의 금속은 금속산화막의 고온가소화 환원으로는 얻어지지 않는다.

[직접반사율]

앞서 기술한 직접반사율에 의한 과가(課價)는 할로겐램프를 총원으로 하고 참조백판으로서 황산바륨을 사용한 컬러아날라이저에 의한다. 이 아날라이저의 동작원리는 주지하는 바와 같으며, 또 후기에 그 조건을 설명하지만, 여기서 약기한다면 백색확산광으로 시료를 조명하고, 그 수직방향의 반사광을 분광측광함으로써, 색물체의 분광반사율(분광래디안스펙터), 및 분광투과율을 측정하는 것이다. 반사시료로서 광택의 것을 사용하면, 광택의 영향이 강해, 라이트트랩을 사용하여 정반사광을 제외한 측정치(확산반사율)와, 라이트디퓨저를 사용하여 정반사광까지 포함한 측광치(전반사율, 직접반사율)에서 상당한 차가 나온다. 반사율은 같은 조건의 참조백판의 반사광강도에 대한 샘플의 반사광강도의 비를 %로 표시한 값(즉 참조백판의 반사광강도를 100으로 한 샘플의 반사광강도의 비율)이다. 즉 직접반사율이란 정반사까지 포함한 이 반사율의 측광치이다.

[먼셀색표]

먼셀색표(Munsell Book of Color)는 본원에서는 JIS규격의 것을 사용한다. 주지하는 바와 같이 이 색표(컬러칭이라고도 함)는 색상(Hue, H), 명도(Value, V), 및 채도(Chroma, C)로 정리되어 있다. 통상은 예를 들어 10RP 7/8처럼 기술하며, 10야아트·피, 7의 8이라고 읽는다. 10RP의 페이지(10RP의 차아트라고도 함. 이것을 색상을 나타냄.)를 열면 색상이 10RP에 속하는 색깔이 모두 수록되어 있다. 다음에 종축상의 7의 점의 황선과, 횡축상의 8의 점의 종선과의 교차점을 구하면, 이것이 주어진 10RP 7/8의 색깔을 갖는 색소로 된다. 즉 종축에는 V 즉 명도가 1단위로, 횡축에는 C 즉 채도가 2단위로 나타나 있다. 다(茶)라고 하는 낱말이 붙는 관용색명을 색표의 대리치로 나타내면, 다색은 5YR 3.5/4, 옅은 다색은 8.5R 3/4.5, 흑갈색은 2YR 2/1.5, 다갈색은 5YR 3.2/2, 다회색(茶灰色)은 6.54YR 6/1, 분홍다색은 5Y 4/3.5이다. 그런데 흑색은 이들 다색계의 색상이 아니라, 무채색이라고 불리며, 흑색은 명도의 속성은 갖지만 채도는 나타낼 수 없으므로 상기 색표의 표현방법을 적용할 수 없다. 흑색은 통상 N1, N1.5로 표시된다. 흑의 V치는 통상 20이하이다.

[금속과 수지와의 계면상태; 요철형상]

본바탕 금속표면에 형성된 제1의 요철부와, 이 제1의 요철부 표면을 그 요철면에 연해서 제1의 요철부보다도 얇고 또한 미세한 요철표면으로 덮는 환원금속으로 이루어진 제2의 요철부와의 관계는 밀착성의 점에서 중요하며, 제1도에 그 모식도를 나타낸다. 제1도에 있어서 (1)은 본바탕 금속층이며, (2)는 전해 환원 금속층이고, (3)은 수지층으로서, 본 바탕금속층(1)의 표면의 요철이 제1의 요철부(4)이며, 전해 환원 금속층(2)의 표면의 요철이 제2의 요철부(5)이다. 즉 전해 환원금속층(2)의 표면의 요철이 제2의 요철부(5)이다. 즉 전해 환원 금속층(2)의 제2의 요철부(5)를 통해 수지층 (3)과 결합하고 있으며, 제2의 요철부(5)는 미세표면이므로 이 계면의 밀착력은 크다. 또 이 전해 환원 금속층(2)은 금속이기는 하지만 그 표면이 도면처럼 미세다공이므로 광산란에 의해 상술한 색상 즉 흑다색 내지 흑색으로 보인다.

제1의 요철부(4)의 표면조도는 JIS B 0601에서 정의되는 기준길이 L가 100 $\mu$ m에 있어서 Rz가 6 $\mu$ m이하, 특히 3 $\mu$ m이하인 것이 바람직하다. 이것은 조화되어 있으며 밀착특성에는 좋지만, 에칭에 의한 패턴 형성이 애를 먹는 점이다.

제2의 요철부(5)의 막두께(최대폭)1은 70Å 이상이며 또한 제1의 요철부(4)의 표면조도 이하일 것이 바람직하다. 이와 같은 막두께는 원칙적으로 대기하방치로 자연히 산화된 금속면을 환원해도 얻어지지 않으며, 본원 발명의 실시태양처럼 굳이 금속산화막을 두꺼운 막으로 형성한 다음, 이것을 전해 환원함으로써 얻어진다. 이 표면은 색상으로는 상술한 바와 같은 외관이 바람직하지만, 또한 광택이 없는 편이 좋다.

[금속]

본원 발명에 사용하는 대표적인 금속은 동 또는 동을 주체로 하는 합금, 확산물이다. 그 밖에 철이나 니켈 등 적절히 채용가능하다.

작업공정면에서 말하면 본바탕 금속층(1)과 전해 환원 금속층(2)과는 같은 종류의 금속으로 되어 있

는 것이 바람직하다. 그리고, 양자는 생성과정이 다르기 때문에 기본적으로는 결정구조 및 형상이 다르다.

전해 환원 금속층(2)은 금속산화물이 잔존하고 있어도 된다. 이 경우에는 금속산화물이 갖는 밀착력도 기대할 수 있다. 단 이 금속산화물량이 많으면 내산성에 문제가 생기므로 조정에 주의를 요한다. 또 불가피하게 산화물이 남는 것은 물론 지장이 없다.

#### [수지]

본원 발명에 사용하는 대표적인 수지는 폴리이미드계이지만, 에폭시계 기타 적절히 채용할 수 있다. 에폭시계 기재에 비해 폴리이미드계 기재는 치수안정성에 뛰어나지만, 반면 특히 동과의 밀착성이 나빠며, 그래서 밀착력향상을 위해 산화동을 사용하면 내산성이 약해진다. 따라서 본원 발명을 적용하면 이 문제를 해결할 수 있으므로, 특히 동-폴리아미드계의 조합이 대표예로 된다. 다층프린트판에 있어서는 폴리이미드는 프리프레그시이트로서 사용된다.

#### [용도]

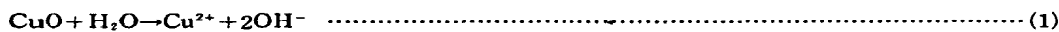
대표적인 용도는 이른바 프린트회로판, 다층프린트판이다. 단 프린트판에의 적용 이외에도, 금속과 수지와의 밀착력을 높이고, 또한 내산성을 갖는 접착법으로서, 예를 들어 도막본바탕용의 금속표면처리법으로서도 유용하다. 즉, 도막중에 핀홀이 있으면, 핀홀을 통해 산성액이 침입하며, 그 때문에 금속과 도막과의 밀착력을 높이기 때문에 산화막을 사용하고 있으면, 산화막이 용출하여 도막이 벗겨지기 쉬워진다. 이와 같은 산성액은 물이 공기에 닿는 것만으로 공기중의 탄산가스가 물에 용해하여 탄산이온을 생성함으로써 용이하게 생성한다. 그러나 상술한 바와 같이 전해 환원막은 내산성을 가지며, 레진과 금속과의 밀착성을 높이는 데도 효과가 있다. 이때문에 도막본바탕용의 금속 표면처리법으로서도 충분히 유용하다.

#### [밀착방법]

환원금속층과 수지와는 100℃ 이상, 5Kg/cm<sup>2</sup> 이상의 조건으로 밀착하는 것이 바람직하다.

#### [전해 환원법]

전해 환원의 방법을 제2도로 설명한다. 도면중(6)은 전해 환원하고자 하는 시료이며, (7)은 대향극이다. 이 대향극(7)은 본원에서는 스테인레스판을 사용하지만, 요컨대 불용성의 도전체이면 되므로, 이외에도 백금, 동, 탄소, 납, 은 등을 적용할 수 있다. (8)은 전해액이지만, pH가 6 이상일 것이 바람직하다. 도면중의 화살표는 전자(e)가 흐르는 방향이다. 시료(6)면에서의 반응은



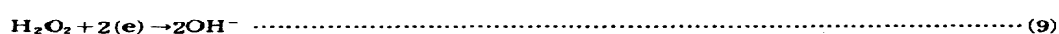
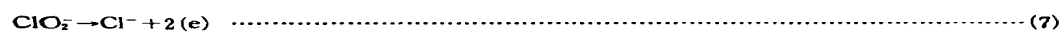
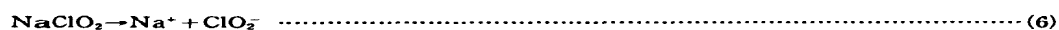
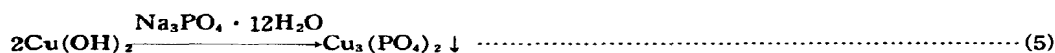
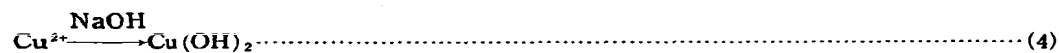
및



이다. CuO가 용해해서 Cu<sup>2+</sup>는 비교적 주위에서 많이 존재한다고 하면, 외부로부터의 전원에 의해, 보급되는 전자의 양에 의해 (2)식의 반응속도가 결정된다.

#### [금속표면의 산화]

산화공정에서 반응을 순차 설명하면, Cu가 NaClO<sub>2</sub>에 의해 산화되어, Cu<sup>2+</sup>를 생성하고, 알칼리성액중에서 OH<sup>-</sup>와 반응하여 Cu(OH)<sub>2</sub>를 생성하며, 또 일부의 Cu<sup>2+</sup>는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와 반응하여 Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 같은 침전물을 생성하는 것이라고 생각된다. 즉, 추정되는 반응은



따라서, 전체적으로 (3) 및 (9)의 반응이 진행되므로



과 같은 반응이 아니냐고 생각된다. 이것으로부터도 알 수 있듯이 금속산화물 (Cu(OH)<sub>2</sub>↓ → CuO+H<sub>2</sub>O)는 동표면(시료 6표면)에 침전한다. Cu(OH)<sub>2</sub>는 외관상 미분상고체이며 입경이 크미(수 100 Å)이므로 상당히 미세한 제2의 요철부(5)가 형성되게 된다.

### [금속의 석출속도와 밀착력의 관계]

이렇게 해서 얻어진 금속산화막은 전기적으로 환원하면 금속동으로서 석출한다. 석출하는 막의 속도가 완만하면 결정핵의 생성밀도가 낮아, 석출하기 쉬운 결함(킵크 또는 스텝)에 선택적으로 석출하며, 결정은 원래의 미세한 요철형을 잃고 큰 결정립으로 성장하며, 그 결과 수지와와의 밀착성은 낮아질 가능성이 있다. 그러나 석출속도를 빨리하면, 원래의 미세한 요철형상을 유지하여 순금속으로서 석출하여, 수지와와의 밀착력은 높아지며 또한 내염산성이 향상된다.

### [액온, 휘저어 섞기와 금속의 석출과의 관계]

전류밀도를 일정하게 했을 경우는 액온이 낮으면 금속이온(예를 들어  $\text{Cu}^{2+}$ )의 확산이 어렵고, 따라서 결정입경이 미세해진다. 한편, 액온이 높으면 금속이온( $\text{Cu}^{2+}$ )의 확산이 용이해져, 결정입경이 커진다. 이 모양을 제3도에 나타낸다. 제3a도는 액온이 낮을 경우를, 제3b도는 액온이 높을 경우를 나타낸다. 또, 제3도의 A는 석출되기 쉬운 장소를, B는 석출되기 어려운 장소를 나타낸다. 또한 액을 휘저어 섞는 강도에 의해서도  $\text{Cu}^{2+}$ 가 움직이기 쉬운 것에 영향을 주어 결정입경의 크기는 달라지게 된다.

### [전류밀도]

전해 환원 직후에는 금속은 먼저 본바탕 금속표면의 우수한 결함에서 석출하기 시작한다. 만약 전류밀도가 낮으면 이 원래의 결함을 중심으로 금속이 결정성장하게 된다. 이것은 제3b도의 모양과 비슷하다. 한편, 전류밀도가 높으면 결함 이외, 즉 본바탕의 평면부분(테라스라고도 함)상에도 자다란 금속결정립이 석출하여 이것이 새로운 결함에 해당하므로 결정성장은 작아도 결정성장개소가 많아진다. 이 모양은 제3a도와 비슷하다. 즉 고전류밀도 환원쪽이 미세한 요철을 갖는 금속표면이 얻어지기 쉬우므로, 본원 발명에 있어서는 특히 바람직하다.

### [수소환원과 차이]

전해 환원과 달리, 수소환원은 고온(650~800℃)조건을 필요로 하기 때문에, 가령 요철면이 있어도 열 때문에 무너져서 평활성이 나와 버린다. 따라서 이 방법에 의한 것은 금속광택이 얻어진다. 금속계면 때문에 내산성은 일단 기대할 수 있으며, 산에 의한 산화막용출에 의한 박리의 불안은 적지만, 밀착성에는 역시 문제가 남는다.

전해 환원에 있어서는 금속산화물의 각 입자는 즉시 환원되며, 만약 온도가 높아지면 결정성장한다. 또 온도가 낮더라도 반드시 대부분이 확산해서 석출한다. 형상은 외관상 유지하고 있지만, 역시 엄밀하게는 변화하고 있으며, 핵을 중심으로 하여 그 위에 석출해서 결정성장한다. 따라서 상당히 미세한 금속막이 얻어진다.

한편, 수소환원은 열처리에 의해 산소가 빠지면 이론상으로는 다공질로 되지만, 이 다공질상태를 유지하는 것이 필요하다. 그러나 500℃ 이상이 되면 국부는 결정성장이 진행되고, 또 먼저처럼 붕괴가 일어나 국부적으로 다공질상태를 잃어버려 평활화가 진행되는 것이라고 예상된다.

### [본바탕 금속의 형성법]

일례이지만, 본바탕 금속의 형성법으로서는 스테인레스판상에 금속을 전해로 석출시켜, 이와 같은 판을 2매 준비하여, 이 석출금속면간에 프리프레그를 끼고 가열·가압하면서 석출금속층은 프리프레그와 접착되며, 스테인레스로부터는 용이하게 벗길 수 있다. 물론 이 스테인레스판상의 석출금속을 본바탕 금속으로서 산화 및 전해 환원 순차행하고, 그런 연후에 프리프레그에 접착시켜도 좋다.

### [기타, 총괄]

종래, 금속과 수지를 높은 강도로 접착코자 할 경우, 금속표면을 조화하고, 다시 조화된 금속표면을 산화함으로써 표면에 산화막을 형성하며, 그 산화막을 통해 금속과 수지를 접착하는 방법이 많이 사용되어 왔다. 그러나 이 방법에 따라 금속-수지복합체를 작성하면, 접착강도에 대해서는 매우 높은 강도의 것이 얻어지지만, 접착계면에 산화막을 사용하기 때문에, 산에 용해하기 쉬워 화학적으로 불안정하다는 결점을 지니고 있다. 이때문에 본원 발명자는 산화막을 사용하지 않고도 산에 대해 안정하고, 또한 수지에 대해 고밀착성을 갖게 하기 위한 처리막에 대해 검토했다. 수지와 금속과의 밀착성을 높은 강도로 하기 위한 산화막의 접착기구에 대해 조사한 결과, 산화막의 표면형상이 복잡하게 조화되어 있으며, 이것이 수지와 금속을 강력하게 접착시키기 위한 주인자이고, 또한 금속에 비해 산화막쪽이 수지와의 수소결합을 용이하게 하며, 이 수소결합도 산화막을 통해 금속과 수지를 강력하게 결합시키기 위한 한 인자로서 생각할 수 있다.

그래서, 산화막의 형상에 근접시키고, 또한 수소결합도 생기기 쉽도록 하기 위해 산화막을 전기적으로 환원하여, 산화물을 불가피하게 포함하는 환원막을 금속상에 형성하며, 이 막을 통해 금속과 수지를 접착시키는 방법을 생각해 내기에 이르렀다. 즉, 이 방법을 사용하면산중의 산화물의 양은 종래의 산화막을 구성하고 있는 산화물량에 비해, 훨씬 적다. 이때문에, 내산성이 향상하는 것을 기대할 수 있다. 이것으로부터도 명백한 것처럼 본원 발명을 프린트판의 제조에 적용할 때에는 최소한 관통구멍과 접하는 부분에는 환원금속이 노출하고 있는 것이 바람직하다. 또 접착성에 대해서도 수소결합 및 표면조화에 의한 투묘효과(投描效果)도 기대할 수 있다.

### [전해 환원법]

전해 환원용의 기판으로서, 양면을 동으로 씌워 에폭시~유리크로스판(동박두께: 35 $\mu\text{m}$ , 에폭시~유리크로스층 0.2mm)의 동박상에 화학도금액에 의해 동을 35 $\mu\text{m}$  도금하고, 그 후 공기중에서 180℃, 1시간 열처리하며, 다시 화학적인 산화막형성처리한 것을 사용했다. 산화막형성처리조건은 상술한 바와 같다. 기판을 제2도에 나타낸 바와 같은 전해조(10)중에 세트하고, 정전류법에 의해 동박상의 산화막을 전해 환원했다. 전해 환원조건은 액온, 휘저어 섞기, 전류밀도를 바꾸었다. 그리고 전해조(1

0)에는 온도컨트롤러(11) 및 Ar 가스가 나오는 전해액교반용배선(9)를 부설했다. 환원반응의 종점은 환원전압~시간 곡선을 구하고, 환원파가 급상승할 때의 전압을 근거로 판정했다.

#### [접착특성 및 내염산성의 평가법]

접착특성은 비일강도의 측정에 따랐다. 그 시료는 전해 환원 처리한 기판을 프리프레그에 의해 적층 접착한 시료를 사용했다. 프리프레그는 두께 0.05mm를 4매 겹쳐서 사용했다. 또 접착조건은 170℃, 90분, 14Kg/cm<sup>2</sup>로 했다.

내염산성의 시료는 저속커터에 의해 약 10mm<sup>2</sup>로 절단하고, 단면을 에메리지(#1000)에 의해 연마한 다음, (#2000) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연마재를 사용하여 버프연마하고, 염산수용액(17.5%)중에 실온에서 소정시간 담고, 측면에서 침투시켜 변색한 거리를 측정하는 방법에 따랐다.

#### [표면형상의 관찰 및 결정구조의 해석]

화학동도금막, 산화처리막 및 전해 환원막의 표면형상은 주사형전자현미경(SEM)에 의해, 또 결정구조는 반사형전자선회석법에 의해 조사했다. 또한 환원동 표면의 조도가 미세한 일로 해서 광산란을 예상하며 표면반사율의 측정을 했다.

#### [표면반사율의 측정]

이 측정에는 상술한 바와 같은 동작원리의 아날라이저를 사용하여 직접 반사율을 측정했다. 측정장치는주식회사히다찌세이사쿠쇼제의 607형컬러 아날라이저이다. 이 장치의 광학계통도는 제4도와 같다.

광원(12)은 할로겐램프 120W이며, 여기로부터의 백색광은 내경 200mm의 적분구(13)내에서 확산반사하여, 시료(14) 및 참조백판(15)를 조명한다. 시료(14) 및 백판(15)에 의한 반사광은 투과시료실(16)을 투과한 다음, 미러(17)을 구비한 섹터실로 입사하며, 회전미러(18)에 의해 선택되어서, 교대로 분광기입사슬릿(19)을 조명하는 분광기에 입사한 빛은 회절격자상에 시료상을 결상한 다음, 분산되어서 출사슬릿(20)을 조명하며, 파장폭 5nm의 단색광만이 출사슬릿(20) 및 필터(21)를 거쳐, 광전자배증관에 입사한다. 그리고, (22)는 입사렌즈, (23)은 섹터모우터, (24)는 그레이팅, (25)는 삼각미러, (26)은 라이트디퓨저, (27)은 포토마루이다.

#### [전해 환원막의 접착특성]

산화막중의 동이온이 환원석출하는 반응으로서는 동이온이 수화한 다음 액중에 해난(解難)하고, 그 후 환원석출하는 경로를 생각할 수 있다. 환원막의 접착특성을 높이기 위해서는 산화막의 표면형상을 환원한 후에도 그대로 유지할 필요가 있으며, 그러기 위해서는 해난한 동이온이 액중 또는 환원막표면을 확산시키지 않고 그 자리에서 즉시 석출할 필요가 있다. 동이온의 확산을 율속(律速)으로 하기 위해서는 환원조건으로서 전류밀도를 낮게 하고, 욱온을 낮게 하며, 또한 액교반을 없게 하는 것이 바람직하다. 또, 그 반대의 경우로서, 전류밀도를 낮게 하고, 욱온을 높여 액교반을 있게 하는 조건하에서 환원했을 경우에는 결정핵으로의 석출이온의 보급이 용이해지기 때문에, 결정이 크게 성장하며, 원래의 산화막의 표면형상과는 달리, 환원막이 평활성을 띠기 쉽게 된다.

그래서, 전해 환원막의 표면형상과 접착강도와와의 관계에 대해 조사하기 위해, 25℃, 교반 없음, 및 50℃, 교반 있음의 두 조건을 선정하여 검토했다. 그 결과를 제5도에 나타낸다. 전해 환원 직후의 환원막의 접착특성을 i 및 ii에 나타낸다. 액교반 없음(곡선 i)에서 전류밀도를 낮게 하면 피일강도가 높고, 한편 액교반 있음(곡선 ii)에서 전류밀도를 낮게 하고 욱온을 높였더니 피일강도가 낮아졌다.

#### [전해 환원막의 내염산성]

전해 환원막의 내염산성(17.5% HCl)에 대해 조사하기 위해, 염산침투거리와 담그는 시간과의 관계를 구했다. 그 결과를 제6도에 나타낸다. 전해 환원조건은 25℃, 교반없음, 0.025, 0.062 5, 0.125, 1.25mA/cm<sup>2</sup> 50℃, 교반있음, 0.025, 0.062 5, 0.125, 1.25mA/cm<sup>2</sup>이다. 그리고, 전해 환원의 조건에 따라서는 염산이 침투해도, 침투부가 변색하지 않으며, 침투거리의 판정이 곤란한 점이 있다. 이 때문에, 현미경에 의해 주의 깊게 관찰하기로 했다. 제6도에는 비교를 위해 전해 환원하지 않는 산화처리한 그대로의 시료의 내염산성에 대해 조사한 결과도 병기했다. 산화처리했을 경우(곡선 iii)에는 1시간으로 이미 200μm정도의 염산침투를 볼 수 있으며, 담그는 시간의 증가와 함께 염산침투량은 단조롭게 증가한다. 이것에 대해, 전해 환원했을 경우, (곡선 iv)은 어떤 조건으로 작성한 막도 염산 침투는 6시간 경과해도 발생하지 않는다. 그리고 제6도에는 15시간 담근 후의 결과도 병기했지만, 이 결과로부터 전해 환원이 불충분한 (0.025mA/cm<sup>2</sup>)계에서는 약간 염산침투가 발생했지만, 이 이외의 전해 환원한 시료에는 염산의 침투는 없었다. 여하튼간에 전해 환원막은 단지 산화막을 형성한 것에 비해 대폭 내염산성을 향상시킬 수 있다는 것이 명백하다.

욕온 25℃, 교반 없음의 조건에서 환원석출시켰을 때의 시료의 외관은 1.25mA/cm<sup>2</sup>로 환원시켰을 경우, 환원막의 외관은 흑갈색이다. 0.125mA/cm<sup>2</sup>에서 환원시켰을 경우에는 외관은 다색이며, 산화처리만의 시료의 외관에 가깝다. 0.0625mA/cm<sup>2</sup>로 환원시켰을 경우에는 외관은 산화전단계의 처리에 의해 얻어지는 처리막의 색조에 가까워진다. 그리고, 전류밀도를 0.025mA/cm<sup>2</sup>로 했을 경우, 외관은 흑갈색으로 되지만, 이것은 통전시간이 10시간을 초과해도 환원반응이 종점에 달하지 않고 중단되었기 때문이다. 각각의 환원막에 대해 주사형전자현미경으로 관찰한 결과 전류밀도가 0.25mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료는 전해 환원전의 산화처리한 시료의 표면형상에 가깝다. 0.125mA/cm<sup>2</sup>의 경우에도, 미립자가 약간이기는 하지만, 크게 성장한다. 0.062mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우에는 외관은 산화전단계의 처리에 의해 얻어지는 처리막의 색조에 가까워진다. 그리고, 전류밀도를 0.025mA/cm<sup>2</sup>로 했을 경우, 외관은 흑갈색으로 되지만, 이것은 통전시간이 10시간을 초과해도 환원반응이 종점에 달하지 않고 중단되었기 때문이다. 각각의 환원막에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과 전류밀도가 1.25mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료는 전해 환원전의 산화처리한 시료의 표면형상에 가깝다. 0.125mA/cm<sup>2</sup>의 경우에

비해 미립자가 약간이기는 하지만 크게 성장한다. 0.062 5 mA/cm<sup>2</sup>에서는 산화처리의 전단계의 처리한 다음의 표면형상에 가까워진다. 또한 0.025mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우에는 0.062mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 경우보다도 0.125mA/cm<sup>2</sup>와 1.25mA/cm<sup>2</sup> 사이의 조건으로 얻어지는 환원막의 표면형상에 가깝고, 이것은 상술한 0.025mA/cm<sup>2</sup>에서 작성한 시료는 전해 환원을 중단했기 때문이다.

액온 50℃, 교반 있음의 조건에서 환원석출시켰을 때의 시료의 외관은 1.25mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우, 외관은 흑갈색과 갈색이 범벅으로 분포한 색조를 나타내고 있다. 0.125mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우는 외관은 다색으로 된다. 0.0625mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우는 적갈색으로 되며, 산화처리의 전반처리로 얻어지는 처리막의 색조에 가깝다. 또한, 0.025mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우, 더욱 동색에 가까워지는 것이라고 생각되었지만 휘저어 섞지 않은 0.025mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료와 같이, 전해 환원이 불충분하며, 황적색으로 되었다. 여기서 사용한 시료의 표면형상에 대해 주사형전자현미경에 의해 조사한 결과, 1.25mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료의 표면형상은 산화처리한 시료의 표면형상과 비슷하다. 0.125mA/cm<sup>2</sup>에서는 0.1μm 이하의 자다란 환원동의 결정립을 볼 수 있지만, 1.25mA/cm<sup>2</sup>에서 환원했을 경우에 비해 결정립의 수가 적고, 평활성을 띠게 된다. 0.062 5mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료는 환원동의 결정립이 크게 성장하며, 0.1~0.5μm의 결정립에 섞여, 1μm 정도의 큰 결정립도 볼 수 있다. 0.025mA/cm<sup>2</sup>에서 환원한 시료는 표면형상이 0.062 5mA/cm<sup>2</sup>에서 환원처리해서 얻어지는 막의 경우와 대충 같은 정도이다. 그리고, 표면이 미세한 결정으로 덮여 있는 시료는 피일강도가 높은 값을 나타내며, 접촉 특성이 환원막의 표면형상에 강하게 의존하고 있는 것을 볼 수 있다.

다음에 액온 25℃, 교반없음의 조건에서, 각 전류밀도에 있어서 얻어진 환원막의 반사형전자선회절상과 액온 50℃, 교반있음의 경우에 대해 마찬가지로 관찰한 결과, 및 화학산화처리막의 반사형전자선회절상을 검토해 보는 회절선의 패턴을 해석하기 위해, 먼저 ASTM 카아드 및 Au의 표준시료를 근거로 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO 및 Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 각 회절선의 직경을 구했다. 그 결과, 산화처리막 및 환원막의 어떤 시료에도 Cu 및 Cu<sub>2</sub>O가 약간이지만 볼 수 있다. 본래, 환원막의 완전금속동화를 노린 것이지만, 그처럼은 되지 않고 불가피하게 남았다. 그리고 이상은 본원발명의 일태양에 지나지 않으며 물론 이들 여러 조건으로는 한정되지 않는다.

#### [직접반사율의 측정결과]

표면반사율은 1.25mA/cm<sup>2</sup>, 액온 25℃, 휘저어 섞지 않은 조건하에서 상기 방법에 의한 전해 환원을 행한것을 본원발명의 시료로 했다. 이 시료의 외관은 흑갈색무광택이다. 비교예로서 본 바탕동편(자연산화의 부분 있음, 동색), 비교예 2로서 고온수소환원에 의한 동편(동색, 광택 있음)을 사용한다. 측정결과는 제7도와 같았다. 제7도에 있어서 곡선 iv는 본원발명시료의 직접반사율을, 곡선 V는 역시 확산반사율을 나타낸다. 또 곡선 Vi는 비교예 1의 시료의 직접반사율을, 곡선 Vii는 역시 확산반사율을 나타낸다. 또한 곡선 Viii은 비교예 2의 시료의 직접반사율을, 곡선 V i V은 역시 확산반사율을 나타낸다. 그리고, 확산반사율은 제4도의 라이트디퓨저(22)를 트랩대신 측정했다.

제7도에서 명백한 것처럼 본원발명시료는 이른바 금속동 표면에 볼 수 있어야 할 높은 직접반사율은 보이지 않는다.

다음에 본원발명의 더욱 구체적인 응용예를 기술한다.

#### [실시예 1]

본원발명의 일실시예를 제8도에 의거하여 다음에 설명한다. 유리섬유 강화에폭시수지판(28)의 양면에 동박(29)을 열압착한 것(제8a도)의 표면을 다음에 나타낸 바와 같은 조성

NaOH	5g/ℓ
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	10g/ℓ
NaClO <sub>2</sub>	30g/ℓ

을 갖는 인산계의 수용액에 의해 처리하여 동박(29) 표면에 동산화막(30)을 형성했다(제8b도). 이어서 수세후, 후기 레지스트와의 밀착성을 해치지 않을 정도로 동산화막(30)을 전해 환원하고, 전해 환원금속층(2)을 얻었다(제8c도).

이 전해 환원은 전해 환원용의 액으로서 NaOH에 의해 pH 120으로 조정한 액을 사용하여, 액온을 25℃로 하고, 환원전류밀도를 1.25mA/cm<sup>2</sup>로 하며, 대극에는 스테인레스판을 사용하여, 상기 동의 표면에 형성한 산화막을 환원처리했다.

다음에, 이 환원처리막에 부착한 전해액을 수세한 다음, 충분히 건조하여, 그 위에 드라이필름(31)에 의해 레지스트패터언을 형성하고(제8d도), 다음에 이하에 나타낸 바와 같은 성분

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	7g
에틸렌디아민 4초산	30g
37% HCHO	3ml
NaOH	pH가 12.5로 되도록 첨가
폴리에틸렌글리콜	20ml
(평균분자량 450)	30mg
2,2' 디필리딘	30mg

을 1ℓ의 물에 용해해서 얻어지는 농도로 조정한 도금액을 사용하여 회로부상에 동(32)을 회로도체

로서 필요한 두께로 화학도금했다(제8e도). 그 결과 화학도금액의 침투에 의거한 비회로부예의 동의 석출은 없었다.

다음에 드라이필름(31)의 레지스트패터언을 제거하고(제8f도), 그 후, 다음에 나타낸 바와 같은 조성

$\text{FeCl}_3$  400g/ℓ

Conc · HCl 20ml/ℓ

을 갖는 에칭액에 의해, 비회로부의 동박(29)을 에칭제거하여 유리섬유 강화에폭시수지기판(28)상에 동(32)을 남기고 동배선을 완성했다(G).

얻어진 동배선의 패터언은 동도체폭(μm)/도체간격(μm)이 49/51이며, 이것은 사용한 레지스트패터언형상의 이것에 대응하는 비 50/50에 가깝고 양호한 소망의 패터언정도를 갖는 것을 알았다.

[실시예 2]

실시예 1에 있어서의 유리섬유강화에폭시수지판(28) 대신 폴리이미드판을 사용한 이외는 실시예 1과 같은 방법, 조건에 의해 실시했다. 그 결과, 얻어진 동배선의 패터언의 상기 비는 49/51이며, 이것은 사용한 레지스트패터언형상의 그것에 대응하는 비 50/50에 가깝고, 양호한 패터언정도를 갖는 것을 알았다.

[실시예 3]

실시예 1에 있어서 드라이필름의 레지스트 대신 액상의 레지스트를 사용하며 또한 전해액의 pH를 6.0으로 하고, 그 이외는 실시예 1과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과 얻어진 동배선의 패터언의 상기 비는 48/52이며, 이것은 사용한 레지스트패터언형상의 이것에 대응하는 비 50/50에 가깝고, 양호한 패터언정도를 갖는 것을 알았다.

[실시예 4]

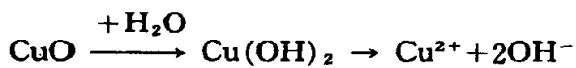
실시예 1에 있어서 동박 표면의 산화처리용의 액으로서, 인산계의 수용액 대신

$\text{KMnO}_4$  10g/ℓ

NaOH 10g/ℓ

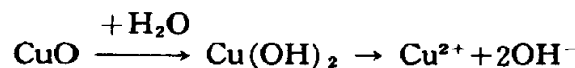
이라는 조성을 갖는 수용액을 사용하여 동박 표면을 처리한 이외는 실시예 1과 같은 방법, 조건에 의해 실시했다. 그 결과, 얻어진 동배선의 패터언의 상기 비는 49/51이며, 이것은 사용한 레지스트패터언형상의 이것에 대응하는 비 50/50에 가깝고, 양호한 패터언정도를 갖는 것을 알았다.

전해 환원시에 있어서의 동산화물의 전해 환원반응은 다음과 같다. 즉 주반응으로서 다음의 반응기구를 생각할 수 있다.



### 환원 반응

전해 환원액의 pH로서는 pH 6이상이 바람직하다. 그 이유는 pH가 약 5.5 이하에서는



와 같은 반응이 조속히 진행하며, 동박상에 산화막을 형성한 기판을 전해액에 담그었을 경우, 소망의 형상의 전해 환원막이 얻어지기 어렵기 때문이다.

그리고, 이상의 각 실시예의 의해 얻어진 동배선판은 전해 환원된 다음의 막중에, 그 형성시에 사용한 상기 산화처리용액에 응해 인, 망간 또는 염소나 산소를 포함하고 있는 것이 발견되었다.

상기 각 실시예는 절연성기판(28)의 양면에 회로를 형성하는 것으로서 설명했지만, 한쪽면에만 회로를 형성할 경우에도 본원발명은 적용가능한 것은 물론이다. 또 기판(28)은 동박(29)을 열압착한 것으로서 설명했지만 이 대신 화학도금에 의해 동의 박층을 표면에 실시한 절연기판을 사용할 수도 있다.

[비교예 3]

비교를 위해, 실시예 1의 전해 환원의 프로세스(C)를 하지 않은 이외는 실시예 1과 같은 조건으로 선행예의 프로세스에 의해, 유리섬유이며시수지판상에 동배선을 형성했더니, 화학도금시에 동박상에 형성한 산화막중의 동이온의 일부가 환원되며, 이후 계속해서 비회로부상에 도금액중의 동이온이 환원석출하게끔 되었다. 그 결과, 동배선의 패터언의 상기 비는 43/57이며, 이것은 사용한 레지스트패터언형상의 이것에 대응하는 비 50/50와는 크게 상이하며, 패터언정도가 불량했었다.

[실시예 5]

본원발명의 일실시예를 제9도에 의거하여 설명한다. 양면에 동박(29)을 열압착한 유리섬유강화에폭시수지판(28)의 동박(29)상에 동(32)을 화학도금에 의해 회로도체로서 필요한 두께로 부착시킨



다음, 동(32)의 표면을 다음에 나타낸 바와같은 조성

NaOH 5g/ℓ

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 10g/ℓ

NaClO<sub>2</sub> 30g/ℓ

을 갖는 인산계의 수용액으로 처리하여, 동(32)의 표면에 동산화막(30)을 형성하고 (제9a도), 수세 후, 동산화막(30)을 후술하는 프리프레그와의 밀착성을 손상시키지 않을 정도로 전해 환원했다(제9b도). 전해 환원은 NaOH 5g/ℓ 수용액(pH 12)을 사용하여, 2mA/cm<sup>2</sup>로 실시했다. 대극에는 스테인레스 판을 사용했다.

다음에, 상기 전해 환원금속층(2)상에 드라이필름(31)에 의해 레지스트패터언을 형성하고(제9c도), 이어서 염화제2철계의 수용액

FeCl<sub>3</sub> 400g/ℓ

Conc · HCl 20ml/ℓ

에 의해 비회로부의 동(29 및 32)을 에칭제거하고(제9c도), 다음에 드라이필름(31)을 부착한 채의 상태에서, 다시 상기과 같은 인산계의 수용액을 사용하여 동배선의 측면에 동산화막(33)을 형성하고(제9e도), 다음에 드라이필름(31)을 예를 들어 염화메틸렌등에 의해 제거했다(제9f도).

이와 같이해서 동배선이 이루어진 단판을 유리성유로 강화된 에폭시수지계의 프리프레그(34)를 개재 시켜서 겹쳐 쌓아, 핫프레스를 사용하여 가열·가압접착하여 (단, 최외층의 단판으로서는 최외면 측에 동배선이 이루어져 있지 않는 동박 29 그대로의 것을 사용함), 소정의 회로도체 부분을 관통하는 관통공 H를 뚫었다(제9g도). 이 상태에 있어서는 동배선(32)의 측면에 형성된 동산화막(33)은 관통공 내면에 노출하지 않으며, 그 곳에서 격리된 위치에 있다. 그 후, 관통공 내면에 화학도금을 위한 촉매를 부여하고, 다음에 화학도금에 의해 관통공 내면 및 최외층 전면에 동(32)을 회로도체로서 필요한 두께로 도금하고, 이어서 드라이필름에 의해 최외층에 레지스트패터언을 형성한 다음 에칭에 의해 비회로부의 동을 제거하고, 그 후, 드라이필름을 제거하여 다층배선판을 완성했다(제9h도).

이와 같이해서 완성된 다층배선판의 구조는 제9h에 나타낸 바와 같이, 동도체의 평면부는 동의 산화물로 피복되어 있지 않으며 그 측면부만이 동의 산화물로 피복되어 있는 것으로 되어 있다.

상기 프로세스에 있어서는 다층배선판은 관통공 및 최외층에의 화학도금전처리공정시, 관공내에 있어서 산성액에 동산화막층이 직접 닿는 일은 없다. 이 때문에 상기 프로세스에 따라 작성한 다층배선판은 내염산성에 뛰어나며, 또한 프리프레그와 동배선이 고밀착성을 가지며, 나아가서는 배선밀도도 높은 것으로 할 수 있었다. 실측에 의하면 내염산강도는 전해 환원하지 않는 시료에 비해 48배로 되며, 피일강도는 1.1Kg/cm였다.

#### [실시에 6]

실시에 5에 있어서의 기판 및 프리프레그용 유기수지로서 에폭시 대신 폴리이미드를 사용하며, 또한 전해액의 pH를 6.0으로 하고, 그 이외는 실시예 5와 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 전해 환원하지 않는 시료에 비해, 내염산성이 50배이며, 또 유기수지에 대한 동배선의 피일강도는 1.2Kg/cm이고, 어떤 정도 뛰어난 특성을 나타내는 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시에 7]

실시에 5에 있어서, 드라이필름 대신 액상의 레지스트를 사용하며, 또한 전해액의 pH를 6.0으로 하고, 그 이외는 실시예 5와 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다. 내염산성은 45배, 피일강도는 1.2Kg/cm였다.

#### [실시에 8]

실시에 5에 있어서의 동박(29) 표면의 산화처리용의 액으로서 인산계의 수용액 대신

KMnO<sub>4</sub> 10g/ℓ

NaOH 10g/ℓ

라는 조성의 수용액을 사용하여 동박 표면을 처리한 것 이외는 실시예 5와 같은 방법, 조건에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다. 내염산성은 47배, 피일강도는 1.1Kg/cm였다.

그리고, 상기에 있어서 내염산성 및 피일강도는 다음의 평가법으로 평가한 것이다.

내염산성 :

각각의 샘플을(1+1) 염산수용액중에 1시간 담그고, 염산중에 동산화막이 용해한 폭을 비교하여, 폭이 넓을수록 불량한 것으로 했다.

피일강도 :

일반적으로 사용되고 있는 주지의 평가법을 사용했다. 즉 동박의 폭이 10mm로 되도록 에칭하고, 동박의 일부를 벗겨, 벗긴 부분 및 기판의 수지부를 각기 인장시험기의 지그(Jig)에 고정시켜, 10cm/분의 속도로 수지판에서 동박을 수직방향으로 벗기고, 막이 벗겨질 때의 응력 P(Kg)를 단위폭(cm)당으로 나타낸 것(PKg/cm)으로 표시했다.

이상의 각 실시예에 있어서의 제9a도의 공정에 있어서, 회로로 되어야 할 동층 (32)은 화학도금 대신 전기도금에 의해 동박(29)에 붙여도 좋다. 또 동박(29)을 열압착한 절연기판(28)을 사용하는 것으로서 설명했지만, 동박(29) 대신 동의 박층을 화학도금에 의해 표면에 실시한 절연기판을 사용해도 좋다.

또 이상의 각 실시예에서는 적층되어야 할 각 단판에는 그 양면에 회로를 형성하는 것으로서 설명했지만 소망에 따라, 모든 또는 일부의 단판에는 한쪽면에만 회로를 형성해도 된다.

그리고, 회로설계의 필요에 따라서는 최외면에는 동배선을 형성하지 않아도 된다.

#### [실시예 8]

양면에 동을 바른 유리에폭시수지판(28)상에 동(32)을 화학도금에 의해 두껍게 붙인 다음, 동(32)의 표면을 다음에 나타낸 바와 같은 벤조트리아졸 및 인산계수용액에 의해 동 표면에 산화막 및 금속보호막을 형성하고, 수세후, 산화막을 전해 환원한다.

벤조트리아졸 100ppm

NaOH 5g/ℓ

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 10g/ℓ

NaClO<sub>2</sub> 30g/ℓ

다음에 드라이필름(31)에 의해 레지스트패터언을 형성하고, 이어서 염화제2철계의 수용액

FeCl<sub>3</sub> 350g/ℓ

Cone, HCl 20mℓ/ℓ

에 의해, 비회로부의 동을 에칭제거하고, 다음에 드라이필름(31)을 입힌 채의 상태에서, 다시 인산계의 수용액을 사용하여 동배선의 측면에 산화막을 형성하며, 다음에 드라이필름을 박리한다. 다음에 양측을 동으로 입힌 판의 한쪽은 동박인 채의 상태로 하고, 즉 한쪽면은 드라이필름에 의해 전면 마스크하고, 다음에 나머지 한쪽면은 화학도금한 다음, 제9b~f도의 공정에 따라 처리한 기판을 작성한다. 전해 환원조건은 NaOH 5g/ℓ 수용액을 사용하여, 0.2mA/dm<sup>2</sup>에서 실시했다.

#### [실시예 9]

실시예 8에 있어서, 기판 및 프리프레그용의 유기수지로서 에폭시수지 대신 폴리이미드수지를 사용하며, 그 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성이 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시예 10]

실시예 8에 있어서, 최외층에는 한쪽면을 동으로 바른 판을 사용했다. 그 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시예 11]

실시예 8에 있어서, 드라이필름 대신, 액상레지스트를 사용하며, 그 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시예 12]

실시예 8에 있어서, 동박 표면의 산화처리용의 액으로서 인산계액 대신

KMnO<sub>4</sub> 15g/ℓ

NaOH 15g/ℓ

을 사용하여, 동박 표면을 처리했다. 그 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시예 13]

실시예 8에 있어서, 인산계의 수용액에 벤조트리아졸 1,000ppm을 첨가하여 동 표면에 산화막을 형성했다. 그 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시예 14]

실시예 8에 있어서, 인산계의 수용액에 벤조트리아졸 대신 티오디에틸렌 글리코올을 100ppm 첨가한 이외는 실시예 8과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성이 모두 특성이 양호했었다.

#### [실시예 15]

양면을 동으로 바른 유리에폭시 수지판에 동(32)을 화학도금에 의해 두껍게 붙인 다음, 동 표면을 다음에 나타낸 바와같은 인산계의 수용액

NaOH 5g/ℓ

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 10g/ℓ

NaClO<sub>2</sub> 30g/ℓ

에 의해, 동 표면에 산화막을 형성하고, 수세후, 산화막을 전해 환원한다. 전해 환원 조건은 NaOH 5g/ℓ 수용액을 사용하여, 전류밀도 0.2mA/dm<sup>2</sup>로 행한다. 다음에 환원막 표면에 다음에 나타낸 바와 같은 인산계의 수용액

NaOH 0.5g/ℓ

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1.0g/ℓ

NaClO<sub>2</sub> 3.0g/ℓ

에 의해, 산화막층을 형성한다. 그때의 막두께를 100Å로 했다.

다음에 드라이필름(31)에 의해 레지스트패터언을 형성하고, 이어서 염화제2철계의 수용액

FeCl<sub>3</sub> 40g/ℓ

Cone, HCl 20mℓ/ℓ

에 의해 비회로부의동(32)을 에칭제거하고, 다음에 드라이필름(31)을 붙인 채의 상태에서, 다시 인산계의 수용액을 사용하여 동배선의 측면에 산화막을 형성하며, 다음에 드라이필름을 박리한다. 그런 연후에 이것을 프리프레그와 함께 호트프레스에 의해 가온가압해서 프리프레그를 경화시킨다. 그리고 양측 동으로 바른 판의 한쪽은 동박의 상태로 하고, 즉 한쪽면은 드라이필름에 의해 전면마스크로 하고, 다음에 나머지 한쪽면은 화학도금한 다음, 제9b~f도의 공정에 따라 처리한 기판을 작성한다.

#### [실시에 16]

실시에 15에 있어서, 기판 및 프리프레그용의 유기수지로서 에폭시수지 대신 폴리이미드수지를 사용하며, 그 이외는 실시예 15와 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과 내염산성 및 밀착성이 뛰어난 고밀도배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시에 17]

실시에 15에 있어서, 최외층에는 한쪽면을 동으로 바른 판을 사용했다. 그 이외는 실시예 15와 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성이 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시에 18]

실시에 15에 있어서, 드라이필름 대신, 액상레지스트를 사용하며, 그 이외는 실시예 15와 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성이 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시에 19]

실시에 15에 있어서, 동박 표면의 산화처리용의 액으로서 인산계의 액 대신

KMnO<sub>4</sub> 15g/ℓ

NaOH 15g/ℓ

을 사용하여 동박 표면을 처리했다. 그 이외는 실시예 1과 같은 방법에 의해 실시했다. 그 결과, 내염산성 및 밀착성에 뛰어난 고밀도 배선패터언을 갖는 다층배선판이 얻어졌다.

#### [실시에 20]

금속동박(막두께 50μm)의 한쪽면을 증류수 1ℓ 당

CuCl<sub>2</sub> 40g

HCl(35%) 300ml

을 포함하는 액에 의해, 30℃로 50초동안 담그고, 동박 표면을 조화한 다음, 증류수 1ℓ 당

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 15g

NaClO<sub>2</sub> 25g

NaOH 10g

을 포함하는 액에 의해 70℃에서 120초 담그고, 동박 표면에 동화합물층을 형성한다. 다음에, 증류수 1ℓ 당

NaOH 10g

을 포함하는 액을 사용프리, 액온 25℃에 있어서, 전류밀도 0.5mA/cm<sup>2</sup>에서 전기적으로 환원했다. 다

음에, 유리크로스로 보강된 폴리이미드계 프리프레그를 사용하여, 동화합물층을 환원처리한 동박을 사용하고, 환원처리면을 프리프레그층을 향해 접착했다. 접착은 170℃로 가열하여, 25Kg/cm<sup>2</sup>의 하중을 60분가하는 조건으로 실시했다. 접착후, 실온에 있어서의 폴리이미드수지에 대한 동박의 밀착성은 1.1Kg/cm이며, 양호했었다. 또, 내염산성에 대해 조사하기 위해, 접착후 일부를 절단하고, 단면을 연마지(#1000)으로 연마한 다음, 실온에서 17.5% 염산액중에 담그고, 3시간 경과후, 동박을 박리하여 염산 침투에 의한 변색을 조사했더니, 변색은 없고 내염산성이 양호했었다. 17.5% 염산 1ℓ 중에 아르곤가스를 1ℓ/분의 유속으로 1시간 불어넣고, 그후 환원 처리한 동박을 담그었더니 환원 처리막은 30초 경과해도 완전히 소실하지 않았다. 반사형전자선회절법에 의한 회전패터언은 금속동박에 대해서는 주배 방향이 (100)면이며, 환원막의 주배향면은 (100)면이었다. 또, 금속동박에는 동산화물의 확인은 곤란했지만, 환원막에서 동산화물의 확인은 용이했었다.

환원막의 표면의 조도에 대해 조사했더니 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L<sub>2</sub>가 100μm에 있어서, R<sub>2</sub> 2μm였다.

#### [실시에 21]

실시에 20에 있어서, 유리크로스로 보강된 폴리이미드계 프리프레그 대신 유리크로스로 보강된 에폭시계 프리프레그를 사용하여, 가열온도를 170℃, 하중을 25Kg/cm<sup>2</sup>로 하고, 가열시간을 80분으로 하여 접착했다. 기타는 실시에 20과 동일조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 에폭시판의 에폭시수지에 대한 동박의 피일강도는 1.3Kg/cm<sup>2</sup>이며, 염산에 의한 침투는 볼 수 없었다.

환원막의 표면의 조도는 실시에 20과 같았다. 실시에 20과 마찬가지로 염산에 대한 용해성을 조사했더니, 실시에 20과 같은 정도였다.

#### [실시에 22]

실시에 21에 있어서, 동화합물을 환원할 때, 전류밀도를 0.5mA/cm<sup>2</sup> 대신, 2.5mA/cm<sup>2</sup>로 실시했다. 기타는 실시에 20과 동일조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 에폭시판의 에폭시수지에 대한 동박의 피일강도는 1.2kg/cm<sup>2</sup>이며, 염산에 의한 침투는 없고, 피일강도 및 내염산성은 모두 양호했었다. 환원막의 표면조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가 100μm에 있어서, R<sub>2</sub>가 1.5μm였다. 또 염산에 대한 용해성 시험의 결과는 실시에 20과 같았다.

#### [실시에 23]

실시에 20에 있어서, 동박의 에칭액으로서 CuCl<sub>2</sub>-HCl 계에 칭액 대신 증류수 1ℓ 당

FeCl<sub>3</sub> 350g

HCl(35%) 20ml

을 포함하는 액에 의해 동박 표면을 조화했다. 기타는 실시에 20과 동일조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 에폭시판의 에폭시수지에 대한 동박의 피일강도는 1.0kg/cm<sup>2</sup>이며, 염산에 의한 침투는 없었으며, 피일강도 및 내염산성은 모두 양호했었다. 환원막 표면의 조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가 100μm에 있어서, R<sub>2</sub>가 2.5μm였다. 내염산성은 실시에 20과 같았다.

#### [실시에 24]

실시에 21에 있어서, 동박 표면에 동화합물층을 형성할 때, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-NaClO<sub>2</sub>-NaOH계액을 사용하는 대신, 증류수 1ℓ 에

Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 50g

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 100g

NH<sub>4</sub>Cl 10g

CuSO<sub>4</sub> 5g

NH<sub>4</sub>OH(28%) 10ml

를 포함하는 액에 의해 95℃에서 50초 담그고, 동박 표면에 동화합물층을 형성한다. 기타는 실시에 21과 동일 조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 에폭시판의 에폭시수지에 대한 동박의 피일강도는 1.2kg/cm<sup>2</sup>이며, 염산에 의한 침투는 없었으며, 피일강도 및 내염산성은 모두 양호했었다. 환원막의 표면조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가 100μm에 있어서, R<sub>2</sub>가 1.5μm였다. 내염산성은 실시에 20과 같았다.

#### [실시에 25]

실시에 21에 있어서, 동박 표면에 동화합물층을 형성할 때, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-NaClO<sub>2</sub>-NaOH계액을 사용하는 대신 자외선을 5000mJ/cm<sup>2</sup> 조사함으로써, 동박 표면에 동화합물층을 형성한다. 기타는 실시에 21과 동일 조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 에폭시판의 에폭시수지에 대한 동박의 피일강도는 1.1kg/cm<sup>2</sup>이며, 염산 침투는 없었고, 피일강도 및 내염산성은 모두 양호했었다. 환원막의 표면조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가 100μm에 있어서, R<sub>2</sub>가 1.8μm였다. 내염산성은 실시에 20과 마찬가지로였다.

## [비교예 4]

실시에 20에 있어서, 동박 표면에 동화합물층을 형성한 다음, 유리 크로스로 보강된 폴리이미드계 프리프레그를 사용하며, 동화합물층을 프리프레그측을 향해 접착했다. 기타는 실시예 20과 동일 조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 폴리이미드판의 폴리이미드수지에 대한 동박의 피일강도는  $1.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 이며, 피일강도특성은 뛰어났지만, 염산에 의한 측면으로부터의 침투량은  $120\mu\text{m}$ 이며, 내염 산성은 불량했었다. 환원막의 표면조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가  $100\mu\text{m}$ 에 있어서,  $R_z$ 가  $1.5\mu\text{m}$ 였다.

실시에 20과 마찬가지로 염산에 대한 용해성에 대해 조사했더니 동화합물층은 5초로 완전히 용해했다.

## [비교예 5]

실시에 20에 있어서 동화합물층을 전기적으로 환원하는 방법 대신 1ℓ 당

HCHO(37%) 200ml

을 포함하는 액에 의해 화학적으로 환원했다. 기타는 실시예 20과 동일조건으로 실시했다. 접착한 동으로 바른 폴리이미드판의 폴리이미드수지에 대한 동박의 피일강도는  $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$  이하이며, 피일강도의 특성은 불량했었다. 단 염산에 의한 측면으로부터의 침투는 없었다. 환원막의 표면조도는 JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준길이 L가  $100\mu\text{m}$ 에 있어서,  $R_z$ 가  $0.5\mu\text{m}$ 였다.

또, 실시예 20과 마찬가지로 염산에 대한 용해성에 대해 조사했던 바, 실시예 20과 같은 정도였다.

본원발명에 의하면 동박과 수지와의 접착에 대해, 동박 표면의 요철을 낮게 억제(JIS B 0601의 표면조도로 정의되는 단면의 기준높이 L가  $100\mu\text{m}$ 에 있어서  $R_z$ 가  $6\mu\text{m}$ 이하)해도, 피일강도가  $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$  이상이며, 또한 내염산성에 뛰어난 특성을 갖게 할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

외관상 무광택이며 흑갈색 내지 흑색의 색상을 띠는 정도의 표면조도를 갖는 금속동층이, 이 표면에 수지층에 밀착되어 있는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 2

상기 무광택 및 색상의 정도는 직접 반사율이 600~700nm의 파장 영역에서 50%이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 1기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 3

상기 무광택 및 색상의 정도는 직접 반사율이 600~700nm의 파장 영역에서 20%이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 2기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 4

상기 색상은 먼셀색표의 7.5RP~7.5Y의 범위이며, 명도는 7이하이고, 채도는 12이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 1기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 5

상기 색상은 먼셀색표의 10RP~2.5Y의 범위이며, 명도는 6이하이고, 채도는 8이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 4기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 6

상기 금속은 동을 주체로 하는 합금 또는 다른 원소를 동에 확산한 것임을 특징으로 하는 특허청구의 범위 1기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 7

본바탕 금속표면에 형성된 제1의 요철부와, 이 제1의 요철부 표면을 그 요철면에 연해서 이 제1의 요철부 보다도 얇고 또한 미세한 요철 표면으로 덮는 환원금속으로 이루어진 제2의 요철부와, 이 제2의 요철부 표면에 밀착하는 수지층을 갖는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 8

상기 제1의 요철부의 표면조도는 JIS B 0601에서 정의되는 기준길이 L가  $100\mu\text{m}$ 에 있어서  $R_z$ 가  $6\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 7기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 9

상기 제2의 요철부의 막두께(최소폭)는  $70\text{\AA}$  이상이며 또한 상기 제1의 요철부의 표면조도 이하인 것을 특징으로 하는 특허청구의 범위 7기재의 금속과 수지와의 복합체.

## 청구항 10

상기 제2의 요철부 표면은 외관상 무광택이며 흑갈색 내지 흑색을 나타내는 것을 특징으로 하는 특

허청구의 범위 7기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 11

상기 금속은 동 내지 동을 주체로 하는 합금임을 특징으로 하는 특허청구의 범위 7기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 12

상기 수지는 폴리이미드계임을 특징으로 하는 특허청구의 범위 7기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 13

전해 환원에 의해 얻어지는 금속층이 수지층에 밀착하고 있는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 14

상기 금속층은 동 내지 동을 주체로 하는것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 13기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 15

상기 금속층은 금속산화물을 포함하는 환원금속층임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 13기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 16

상기 금속층은 배선부로 되며, 상기 수지층은 이 배선부를 배선하고, 또한 절연하는 프린트판용 기재로 되는 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 13기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 17

상기 수지는 폴리이미드계임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 13기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 18

본바탕 금속층과 이 층상에 설치되는 것으로서 금속 산화막의 전해 환원으로 얻어지는 환원 금속층과, 이 환원 금속층상에 밀착하는 수지층을 갖는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 19

상기 본 바탕 금속층과 상기 환원 금속층과는 서로 같은 종류의 금속으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 18기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 20

상기 본 바탕 금속층과 상기 환원 금속층과는 결정 구조 및 형상이 다른 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 18기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 21

상기 환원금속층은 금속 산화물이 남아 있는 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 18기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 22

상기 본 바탕 금속층 및 상기 환원 금속층이 일체화되어 배선을 형성하고, 수지에 의해 적층접착 되어 있는 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 18기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 23

상기 금속은 동 내지 동을 주체로 하는 것임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 19기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 24

상기 수지는 폴리이미드계임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 23기재의 금속과 수지와의 복합체.

#### 청구항 25

금속 산화막 표면을 전기적으로 환원해서 얻어지는 환원 금속층을 수지층에 밀착시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체의 제조방법

#### 청구항 26

상기 환원금속층은 금속층표면을 산화하는 공정 및 이 공정에서 얻어진 금속산화막 표면을 전해 환원하는 공정으로 얻어진 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 25기재의 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 27

상기 환원 금속층과 수지층과의 밀착을  $100^{\circ}\text{C}$  이상,  $5\text{Kg}/\text{cm}^2$  이상의 조건으로 행하는 것을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 25기재의 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 28

상기 환원 금속층의 구성 금속은 동 또는 동을 주체로 하는 것이며, 상기 수지는 폴리이미드계임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 25기재의 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 29

얇은 금속동층을 표면에 갖는 절연판의 이 금속동층의 표면을 산화처리하여 이 표면에 동산화막을 형성하는 공정과, 레지스트와의 밀착성이 저하하지 않을 정도로 이 동산화막을 전해 환원하는 공정과, 이 전해 환원된 동산화막을 비회로부분에 대해서만 레지스트로 덮는 공정과, 상기 전해 환원된 동산화막의 레지스트로 덮여 있지 않는 회로 부분에 회로도체로서 필요한 두께로 동을 화학도금에 의해 부착시키는 공정과, 그런 연후에 레지스트를 제거하여 비회로 부분의 상기 금속동층 및 상기 전해 환원된 동산화막을 에칭에 의해 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 30

동산화막의 전해 환원에 사용하는 전해 환원액은 pH가 6이상임을 특징으로 하는 특허 청구의 범위 29기재의 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 31

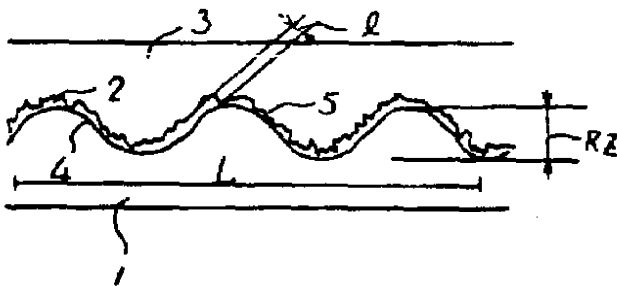
양면에 금속 동층이 설치된 각 절연 시이트에 복수의 구멍을 뚫고, 이 구멍의 내벽을 도금하는 공정과, 이 금속 동층 표면을 산화하여 금속산화막을 형성하는 공정과, 그런 연후에 이 금속산화막을 전해 환원하는 공정과, 이어서 회로 패턴 형성을 위해 레지스트를 라미네이트하여 가열 압착하고, 다시 현상하는 공정과, 이어서 전공정에서 레지스트가 설치된 각 시이트를 에칭처리하는 공정과, 이렇게 해서 회로로서 남겨진 금속 동층 부분의 측면을 산화하여 금속 산화막을 형성하는 공정과, 이어서 레지스트를 박리하여 세정하는 공정과, 그리고 상기 각 공정을 통해 얻어진 시이트를 프리프레그 시이트를 통해 적층 접착하는 공정과, 패드부에 관통공을 형성하는 공정과, 상기 관통공에 도금하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 청구항 32

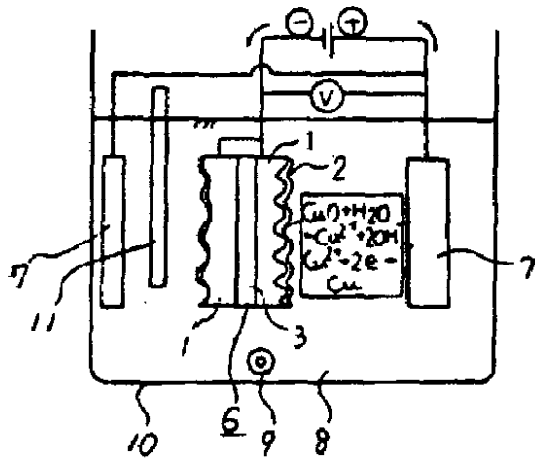
상기 프리프레그 시이트는 폴리이미드계임을 특징으로 하는 특허청구의 범위 31 기재의 금속과 수지와의 복합체의 제조방법.

#### 도면

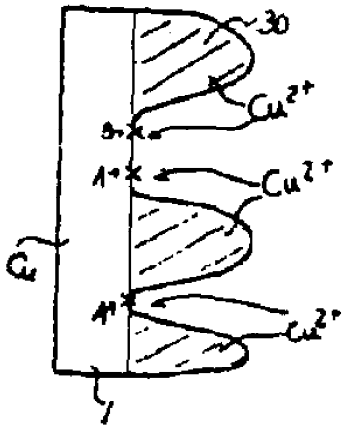
도면1



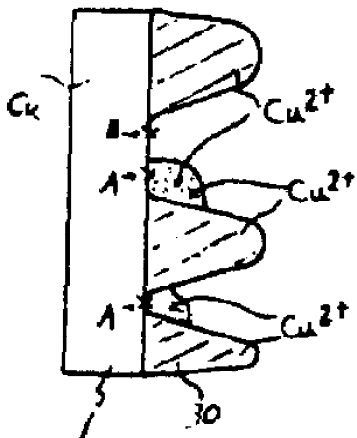
도면2



도면3-가



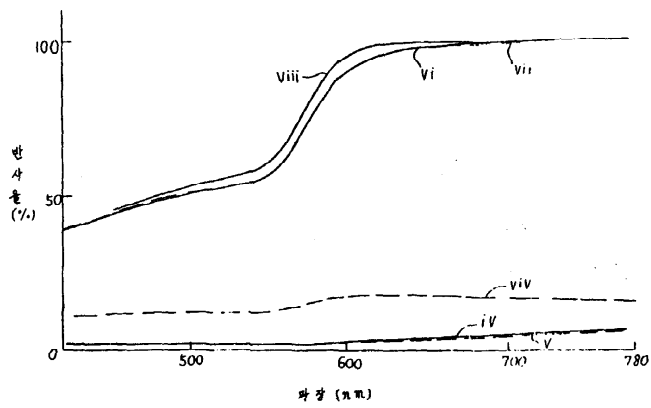
도면3-나



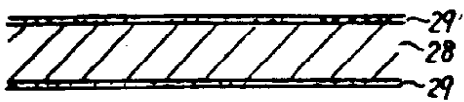




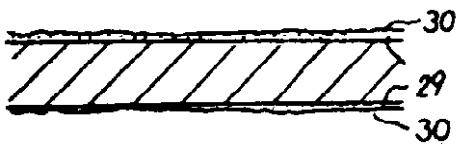
도면7



도면8-A



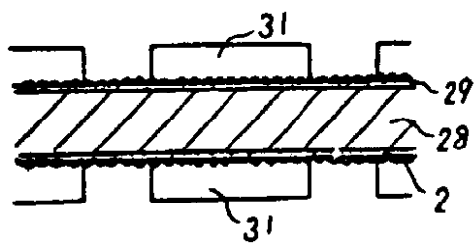
도면 8-B



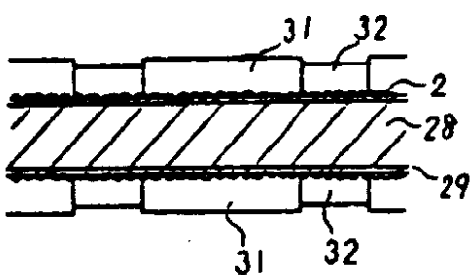
도면8-C



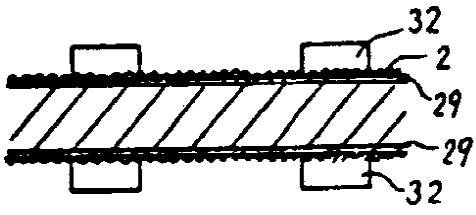
도면8-0



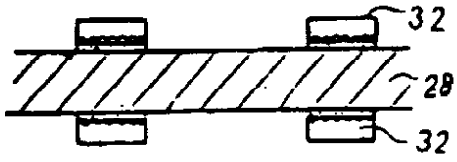
도면8-E



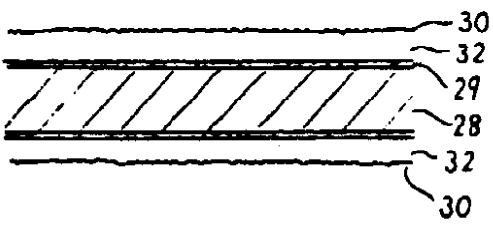
도면8-F



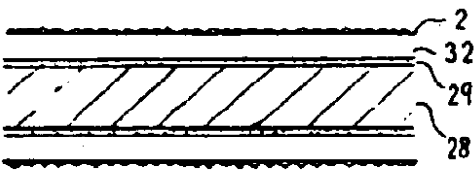
도면8-G



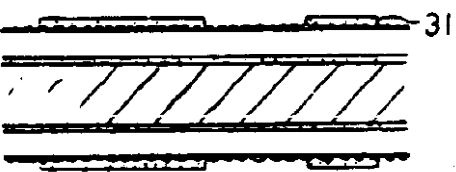
도면9-A



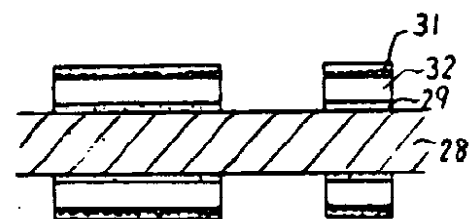
도면9-B



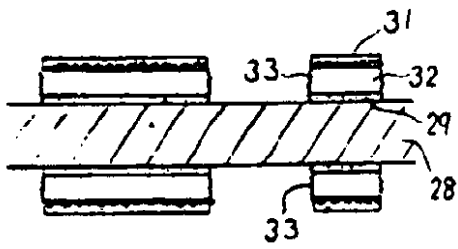
도면9-C



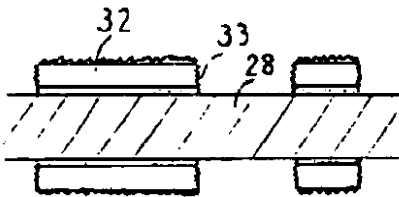
도면9-D



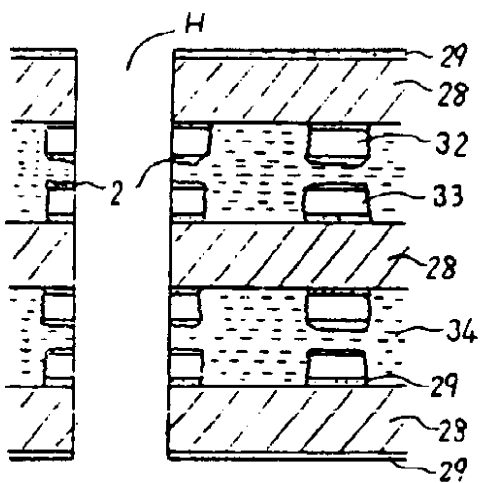
도면9-E



도면9-F



도면9-G



도면9-H

