



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0007845
(43) 공개일자 2021년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 9/00 (2013.01)
H05K 1/09 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2020-0076302
(22) 출원일자 2020년06월23일
심사청구일자 2020년06월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-128145 2019년07월10일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엑스금속주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 도라노몬 2초메 10방 4고
(72) 발명자
반도 신스케
일본 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1초메 1-2
제이엑스금속주식회사 기주즈 카이하츠 센터 내
이시노 유지
일본 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1초메 1-2
제이엑스금속주식회사 기주즈 카이하츠 센터 내
(74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 4 항

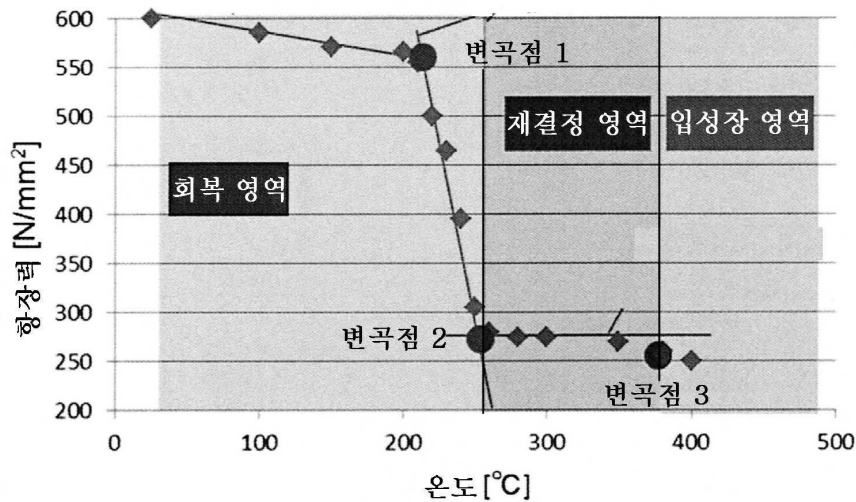
(54) 발명의 명칭 **플렉시블 프린트 기판용 구리박**

(57) 요약

[과제] CCL의 절곡성을 향상시킨 플렉시블 프린트 기판용 구리박을 제공한다.

[해결수단] 99.9질량% 이상의 Cu와, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유하고, 잔부 불가피적 불순물을 포함하는 압연 구리박이며, Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 미만이고, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 미만인 플렉시블 프린트 기판용 구리박이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

99.9질량% 이상의 Cu와, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유하고, 잔부 불가피적 불순물을 포함하는 압연 구리박이며,

Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 미만이고, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 미만인 플렉시블 프린트 기판용 구리박.

청구항 2

제1항에 있어서, JIS-H3100(C1100)에 규격하는 터프 피치 구리 또는 JIS-H3100(C1020)의 무산소 구리에, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유하여 이루어지는 플렉시블 프린트 기판용 구리박.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 표면 조도 Sa가 0.2 μ m 미만인 플렉시블 프린트 기판용 구리박.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 두께가 12 μ m 이하인 플렉시블 프린트 기판용 구리박.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 플렉시블 프린트 기판 등의 배선 부재에 사용하기에 적합한 구리박에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 기기의 소형, 박형, 고성능화에 수반하여, 플렉시블 프린트 기판(플렉시블 배선판, 이하, 「FPC」라고 칭함)이 널리 사용되고 있다.

[0003] FPC는 구리박과 수지를 적층한 Copper Clad Laminate(동장 적층체, 이하 CCL이라고 칭함)를 에칭함으로써 배선을 형성하고, 그 위를 커버 레이라고 불리는 수지층에 의해 피복한 것이다.

[0004] 그런데, FPC의 도체인 구리박에는, 굴곡성과 함께, 절곡을 반복해도 파단하기 어려운 내절곡 특성이 요구되고, 또한 고속 전송 특성도 요구되고 있다.

[0005] 통상, FPC용 구리박에는 표면에 조화 입자라고 칭해지는 미세한 금속 입자를 형성시키는 조화 처리가 실시되고, 또한 내열성이나 내약품성, 접착성을 부여하기 위하여 각종 표면 처리가 실시된다. 그리고, 이 구리박을, 필름상의 절연성 수지 기재와 가압 라미네이트하는 공법이나, 절연성 수지 기재를 구리박에 도포 후, 건조 또는 고온 처리하는 공법 등에 의해, CCL이 형성되고, 마지막으로 구리박 부분을 에칭하여 회로 형성하여 FPC가 제조된다.

[0006] 그리고, 압연 구리박의 절곡성을 향상시키는 방법으로서, 최종 압하율을 높게 하여 재결정 집합 조직의 Cube(큐브) 방위인 입방체 집합 조직을 발달시키는 것이 알려져 있지만, 최종 압하율이 높으면, 변형이 축적되어서 연화 온도가 낮아진다는 문제가 있다.

[0007] 그래서, 최종 압하율을 높게 하지 않아도, 압연 구리박의 절곡성을 향상시키는 방책으로서, Copper(구리) 방위의 결정 방위 밀도를 10 이상으로 하고, Brass(황동) 방위의 결정 방위 밀도를 20 이상으로 하는 기술이 개발되어 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허6442020호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그런데, 단체의 구리박을 한번 절곡하면, 절곡 개소가 가공 경화하고, 다음번의 절곡 시에 가공 경화한 개소를 피하여 절곡된다. 이에 비해, 구리박을 지지체(수지)과 적층시킨 CCL을 절곡하면, 절곡 개소가 수지에 의해 구속되기 때문에, 동일 개소가 절곡되어, 구리박 단체보다도 엄격한 절곡 시험이 된다.
- [0010] 그리고, 특허문헌 1에 기재된 기술과 같이, Copper 방위의 결정 방위 밀도를 높게 하면, 재결정 집합 조직에 있어서 Cube 방위가 발달하고, 재결정 입경이 커지기 때문에, CCL의 절곡성이 저하되는 것이 판명되었다.
- [0011] 또한, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 높으면, 재결정 집합 조직에 있어서 Brass 방위로 이루어지는 집합 조직이 발달한다. Brass 방위는 변형을 갖기 쉬운 방위이고, 절곡 시에 변형이 해방되어서 크랙이 발생하기 쉬워, CCL의 절곡성이 떨어진다.
- [0012] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것이고, CCL의 절곡성을 향상시킨 플렉시블 프린트 기관용 구리박의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 여러가지 검토한 결과, CCL의 절곡성을 향상시키기 위해서는, 재결정 후의 Cube 방위의 발달을 억제하는, 즉 압연 조직의 단계에서 Copper 방위의 존재 비율을 억제할 필요가 있는 것을 발견하였다. 또한, CCL의 절곡성을 열화시키는 Brass 방위의 결정 방위 밀도도 저감하기로 하였다.
- [0014] 즉, 본 발명의 플렉시블 프린트 기관용 구리박은, 99.9질량% 이상의 Cu와, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220 질량%의 P를 함유하고, 잔부 불가피적 불순물을 포함하는 압연 구리박이며, Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 미만이고, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 미만이다.
- [0015] Copper 방위와 Brass 방위는 각각, {112} <111>, {110} <112>로 정의된다.
- [0016] 본 발명의 플렉시블 프린트 기관용 구리박은, JIS-H3100(C1100)에 규격하는 터프 피치 구리 또는 JIS-H3100(C1020)의 무산소 구리에, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유해도 된다.
- [0017] 본 발명의 플렉시블 프린트 기관용 구리박은, 표면 조도 Sa가 0.2 μ m 미만이면 된다.
- [0018] 본 발명의 플렉시블 프린트 기관용 구리박은, 두께가 12 μ m 이하이면 된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, CCL의 절곡성을 향상시킨 플렉시블 프린트 기관용 구리박이 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은, 구리조를 최종 어닐링하기 위한 열처리 온도를 구하는 방법을 도시하는 도면이다.
- 도 2는, 절곡 시험을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명에 따른 구리박의 실시 형태에 대하여 설명한다. 또한, 본 발명에 있어서 %는 특별히 언급하지 않는 한, 질량%를 나타내는 것으로 한다.
- [0022] <조성>
- [0023] 본 발명에 따른 구리박은, 99.9질량% 이상의 Cu와, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유하고, 잔부 불가피적 불순물을 포함한다. Cu가 99.96질량% 이상이면 바람직하다.

- [0024] 첨가 원소로서 P를 함유하면, Copper 방위의 결정 방위 밀도를 10 미만으로 할 수 있다.
- [0025] P의 함유량이 0.0005질량%(5질량ppm) 미만이면, Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 이상으로 되고, CCL의 절곡성이 저하된다. P의 함유량이 0.0220질량%(220질량ppm)를 초과하면, 도전율이 저하되어, 플렉시블 프린트 기판에 적합하지 않다.
- [0026] 본 발명에 따른 구리박을, JIS-H3100(C1100)에 규격하는 터프 피치 구리 또는 JIS-H3100(C1020)의 무산소 구리에, 첨가 원소로서 0.0005 내지 0.0220질량%의 P를 함유하여 이루어지는 조성으로 해도 된다.
- [0027] <결정 방위 밀도>
- [0028] 구리박의 Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 미만이다. 상술한 바와 같이, CCL의 절곡성을 향상시키기 위해서는, 재결정 후의 Cube 방위의 발달을 억제하는, 즉 압연 조직의 단계에서 Copper 방위의 존재 비율을 억제할 필요가 있다.
- [0029] Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 이상이 되면, 재결정 후에 Cube 방위가 발달하고, 재결정 입경이 커져서 CCL의 절곡성이 저하된다.
- [0030] 구리박의 Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 미만이다. Brass 방위는 변형을 갖기 쉽고, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 이상이면, 절곡 시에 변형이 해방되어서 크랙이 발생하기 쉬워, CCL의 절곡성이 저하된다.
- [0031] 결정 방위 밀도는, 완전 극점도를 사용하여 산출하였다. 완전 극점도는, 불완전 극점도를 사용하여 산출하였다. 불완전 극점도는, 압연 집합 조직의 X선 극도형 측정에 의해 얻을 수 있다. X선 극도형 측정에는 리가쿠제 RINT2500(상품명)을 사용하고, 구리박의 (111), (200), (220)의 면에 대해서, Schultz의 반사법의 조건으로 X선 극도형 측정을 행하였다. 측정 조건은, 입사 X선원: Co, 관전압: 30kV, 관전류: 100mA, 발산 슬릿: 1°, 산란 슬릿: 0.05mm, 수광 슬릿: 0.05mm, 발산 세로 제한 슬릿: 1.2mm, 주사 속도: 360° /min, 스텝 폭: 5° 의 조건에서 행한다. 각 면에 있어서 회절 강도를 측정한 2θ의 범위(θ는 회절 각도)는, (111): 48.0 내지 54.0°, (200): 56.5 내지 62.5°, (220): 86.0 내지 92.0° 이다.
- [0032] X선 극도형 측정으로 얻어진 불완전 극점도의 데이터 처리에는, 리가쿠제 RINT2500 부속 정극 점 데이터 처리 소프트웨어를 사용하였다. 처리 조건은, RD 보정, 스무싱, 백그라운드 처리, random 규격화이다. 처리한 데이터는 리가쿠제 ASC 변환 소프트웨어를 사용하여 텍스트 변환하였다.
- [0033] 텍스트 데이터화한 불완전 극점도로부터 완전 극점도로의 변환과 결정 방위 분포 함수의 추출에는 Standard ODF Ver2.4를 사용하였다. 또한, Copper 방위 및 Brass 방위는 오일러각 공간 상에 복수 개소 나타나기 때문에, 본 발명에서는 결정 방위 밀도 함수 f(gCopper) 및 f(gBrass)의 오일러각은, gCopper=(90°, 35°, 45°) 및 gBrass=(35°, 45°, 90°)를 채용하였다.
- [0034] 구리박의 표면 조도 Sa가 0.2μm 미만인 것이 바람직하다. 표면 조도 Sa가 0.2μm 미만이면, 구리박을 FPC로 했을 때의 전송 손실을 억제할 수 있다.
- [0035] 표면 조도 Sa는 ISO25178로 규정된다.
- [0036] 구리박의 두께는, JISC6515에 규정되는 공칭 두께로 12μm 이하가 바람직하다. 두께가 얇을수록, 구리박에 가하는 응력이 작아지기 때문에 절곡성의 향상에 이바지함과 함께 포터블 기기의 소형화, 박형화, 경량화에도 이바지한다.
- [0037] 본 발명의 구리박은, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 먼저, 구리 잉곳에 P를 첨가하여 용해, 주조한 후, 열간 압연하고, 냉간 압연과 어닐링을 반복하여 행함으로써 박을 제조할 수 있다. 또한, 어닐링은 1회여도 된다.
- [0038] 여기서, 어닐링 중 마지막으로 행하는 것을 최종 어닐링이라고 칭하고, 최종 어닐링 전후의 냉간 압연을 각각 최종 어닐링 전 냉간 압연, 최종 어닐링 후 냉간 압연이라고 칭한다.
- [0039] 여기서, 최종 어닐링 전 냉간 압연의 압하율은, 80% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 구리조에 충분한 변형을 축적시키기 위해서이다.
- [0040] 최종 어닐링 후 냉간 압연의 압하율(최종 압하율)은 95% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 99% 이상이다. 압하율이 95% 이하이면, 구리박에 축적되는 변형이 불균일하기 때문에, 압연 조직이 불균일해진다.

또한, 압하율이 95% 이상이면 Copper 방위의 성장이 억제되기 때문이다.

- [0041] 압하율(R)은, 압연 전의 박 두께를 T_0 , 압연 후의 박 두께 T_1 로 하고, 압하율 $R = \{(T_0 - T_1) / T_0\} \times 100$ 으로 표시된다.
- [0042] 최종 어닐링의 열처리 조건을 제어함으로써, Copper 방위 및 Brass 방위를 억제할 수 있다.
- [0043] 여기서, 최종 어닐링의 열처리 온도로서는, 「재결정」 영역의 온도로 한다. 최종 어닐링의 열처리 온도를 「회복」 상태의 온도로 하면, 최종 어닐링 후 냉간 압연에 의해 Brass 방위가 발달해 버린다. 「회복」 상태보다도 고온이 되도록, 최종 어닐링의 열처리 온도를 「입성장」 상태의 온도로 하면, 최종 어닐링 후 냉간 압연에 의해 Copper 방위가 발달해 버린다. 이 때문에, 최종 어닐링의 열처리 온도를 「재결정」 영역이 되도록 설정한다.
- [0044] 「재결정」 영역 온도는, 이하의 방법에 의해 결정할 수 있다.
- [0045] 먼저, 최종 어닐링 전 냉간 압연 후에 최종 어닐링 전의 구리조를, 25, 100, 150℃, 200 내지 260℃까지 10℃ 간격, 280, 300, 350, 380, 400℃까지 온도를 변화시키고, 30분간, 질소 분위기 하에서 열처리를 행했을 때의 항장력(N/mm²)을 JISZ2241에 준거하여 각각 측정한다.
- [0046] 이어서, 도 1에 도시한 바와 같이, 열처리 온도를 X축, 항장력을 Y축으로 한 그래프에 측정 데이터를 플롯한다. 저온측(25℃)으로부터 고온측을 향하여, 인접하는 플롯 간에서 항장력이 10MPa/10℃ 이상으로 급격하게 저하되는 점을 변곡점 1이라 한다. 변곡점 1로부터 고온측을 향하여, 인접하는 플롯 간에서 항장력이 10MPa/10℃ 미만인 점을 변곡점 2라 한다. 변곡점 2로부터 고온측을 향하여, 인접하는 플롯 간에서 항장력이 5% 이상으로 저하된 점을 변곡점 3이라 한다.
- [0047] 변곡점 2보다 저온을 「회복 영역」, 변곡점 2 이상 또한 변곡점 3 미만의 온도를 「재결정 영역」, 변곡점 3 이상의 고온을 「입성장 영역」이라 한다.
- [0048] 이와 같이, 최종 어닐링의 열처리 온도를 「재결정 영역」이 되도록 설정하고, 최종 어닐링을 질소 분위기 하에서, 유지 시간이 1분 내지 30분으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 작용 효과를 발휘하는 한, 상기 실시 형태에 있어서의 구리 합금이 그 밖의 성분을 함유해도 된다.
- [0050] 예를 들어, 구리박의 표면에, 조화 처리, 방청 처리, 내열 처리 또는 이들의 조합에 의한 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0051] [실시예]
- [0052] 이어서, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 무산소 구리(JIS-H3100C1020)에 대하여, 표 1에 기재된 원소를 첨가한 잉곳을 제작하였다. 이 잉곳을 900℃ 전후에서 열간 압연, 냉간 압연이 가해진 후에, 어닐링을 가하여 표면의 산화 스케일 제거를 위한 면삭을 행하였다. 그 후에, 다단식의 냉간 압연기에 의해 압연 구리조의 두께가 2.0mm가 될 때까지 최종 어닐링 전 냉간 압연하였다. 그 후, 상기한 방법으로 결정한 최종 어닐링의 열처리 온도(도 1의 재결정 영역의 최저 온도인 변곡점 2의 온도)에서, 질소 분위기 하에서 30분간의 최종 어닐링을 행하였다. 그 후, 최종 구리박 두께인 12 μ m까지 압하율 99.4%로 최종 어닐링 후 냉간 압연을 행하였다.
- [0054] <구리박 샘플의 평가>
- [0055] 1. 도전율
- [0056] 상기 최종 냉간 압연 후의 각 구리박 샘플에 대해서, JIS H 0505에 기초하여 4단자법에 의해, 20℃의 도전율(% IACS)을 측정하였다.
- [0057] 도전율이 80% IACS보다 크면 도전성이 양호하다.
- [0058] 2. 구리박의 표면 조도 Sa
- [0059] 상기 최종 냉간 압연 후의 각 구리박 샘플에 대해서, 표면 조도 S_a 를 ISO25178을 따라서 측정하였다.
- [0060] 각 실시예 및 비교예의 구리박의 표면 조도 S_a 는 0.1이었다.

- [0061] 3. 결정 방위 밀도(Copper 방위 및 Brass 방위)
- [0062] 상술한 바와 같이 하여 측정하였다.
- [0063] 4. 내절곡 특성
- [0064] 상기 최종 냉간 압연 후의 각 구리박 샘플로부터 플렉시블 프린트 배선판을 제작하고, 절곡 시험하여 내절곡 특성을 평가하였다.
- [0065] 플렉시블 프린트 배선판은 하기와 같이 제작하였다. 폴리이미드 수지 필름(가부시키키가이샤 가네카제 FRS-142#SW; 두께 25um)의 양면에 각각 구리박 샘플을 적층하고, 진공 열 프레스로 360℃에서 5분간 가열하여 동장 적층판을 제작하였다. 이 동장 적층판의 편측의 구리박을 전체면 에칭으로 제거하고, 다른 측의 구리박에는, MD(압연 평행 방향)에 평행해지도록 L(라인)/S(스페이스)=300 μ m/300 μ m의 회로를 8개 형성하여 플렉시블 프린트 배선판으로 하였다.
- [0066] 도 2에 도시하는 바와 같이 하여 절곡 시험을 행하였다. 먼저, (A)에 도시하는 바와 같이, 플렉시블 프린트 배선판 F를 절곡하여 지그에 의해 구리층이 외측이 되도록 하고, (B)와 같이 절곡하였다. 계속해서, 절곡한 플렉시블 프린트 배선판 F를 되돌려 지그를 사용하여 개방하고(C), 개방한 굽힘부를 평탄하게 되돌렸다(D). (A) 내지 (D)를 1회의 180° 밀착 굽힘으로 하고, 이것을 반복하였다.
- [0067] 절곡 횟수는 이하와 같이 판정하였다. 즉, 1회의 180° 밀착 굽힘마다, 플렉시블 프린트 배선판의 구리박 회로에 일정 전류를 흘리고, 당해 전류를 흘리기 위하여 필요한 전압값을 측정하고, 측정된 전압값으로부터 플렉시블 프린트 배선판의 구리박 회로의 저항값을 산출하였다. 산출한 저항값이 초기값(상기 절곡 전의 저항값)의 120% 이상으로 되었을 때에, 과단이 발생했다고 판정하였다.
- [0068] 절곡 횟수는, 과단한 직전까지의 180° 밀착 굽힘의 횟수로 하였다.
- [0069] 또한, 절곡 시험은, 각 구리박 샘플에 대해서, 플렉시블 프린트 배선판을 5매 제작해서 n=5로 행하고, 각 시험에서의 절곡 횟수의 평균값을 채용하였다. 절곡 횟수가 5회 이상이면 양호하다.
- [0070] 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	P농도 [wt%]	최종 열처리 온도 [°C]	도전율 [%IACS]	결정 방위 밀도		내절곡 특성
				Copper	Brass	
실시예 1	0.0005	280(재결정)	100	9.9	3.0	5
실시예 2	0.0025	280(재결정)	98	6.0	9.3	11
실시예 3	0.0050	280(재결정)	96	4.8	11.3	11
실시예 4	0.0075	260(재결정)	94	4.2	13.9	11
실시예 5	0.0100	300(재결정)	93	3.9	15.1	10
실시예 6	0.0150	350(재결정)	89	3.4	16.8	9
실시예 7	0.0185	380(재결정)	87	3.2	17.7	8
실시예 8	0.0220	280(재결정)	85	3.0	19.0	7
비교예 1	0.0000	240(회복)	100	11.7	26.9	2
비교예 2	0.0050	240(회복)	96	4.2	37.0	1
비교예 3	0.0000	280(재결정)	100	14.5	8.2	4
비교예 4	0.0000	380(입성장)	100	18.0	2.0	3
비교예 5	0.0050	380(입성장)	96	13.0	5.5	4

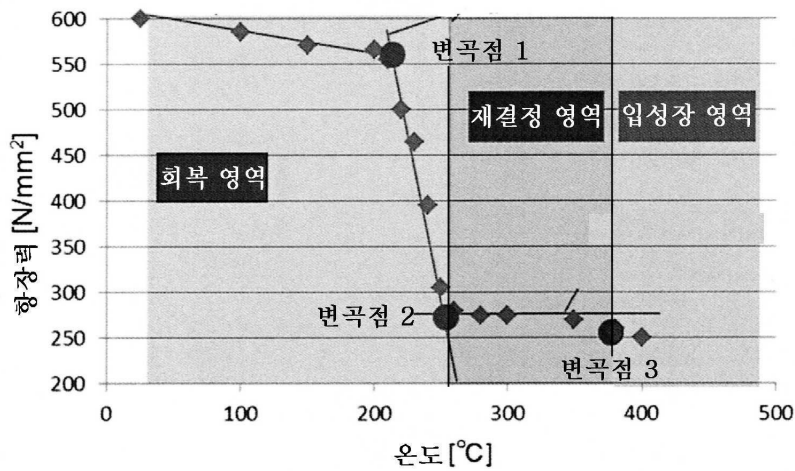
- [0071]
- [0072] 표 1로부터 명백해진 바와 같이, Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 미만, 또한 Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 미만인 각 실시예의 경우, 내절곡 특성이 우수하고, 구리박 단체보다 가혹한 CCL의 절곡성이 향상되었다.
- [0073] 한편, 최종 어닐링 온도를 「회복」 상태의 온도로 한 비교예 1, 2의 경우, 최종 냉간 압연에 의해 Brass 방위가 발달하고, Brass 방위의 결정 방위 밀도가 20 이상으로 되고, 내절곡 특성이 떨어졌다. 또한, 비교예 1의 경우, P가 첨가되어 있지 않으므로 Copper 방위가 성장하기 쉬워지고, 그의 결정 방위 밀도가 10 이상이 되었다.

[0074] P의 함유량이 0.0005질량%(5질량ppm) 미만인 비교예 3의 경우, Copper 방위의 결정 방위 밀도가 10 이상으로 되고, 내절곡 특성이 떨어졌다.

[0075] 최종 어닐링 온도를 「회복」 상태보다도 고온인 「입성장」 상태의 온도로 한 비교예 4, 5의 경우, 최종 냉간 압연에 의해 Copper 방위가 발달하고, 그의 결정 방위 밀도가 10 이상으로 되고, 내절곡 특성이 떨어졌다.

도면

도면1



도면2

