



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월04일
(11) 등록번호 10-2028365
(24) 등록일자 2019년09월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 1/04 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25D 1/04 (2013.01)
C25D 3/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0045043
- (22) 출원일자 2018년04월18일
심사청구일자 2019년03월22일
- (65) 공개번호 10-2018-0117064
- (43) 공개일자 2018년10월26일
- (30) 우선권주장
15/490,608 2017년04월18일 미국(US)
15/626,877 2017년06월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080002651 A
KR101449342 B1
KR1020150014886 A

- (73) 특허권자
장 춘 페트로케미컬 컴퍼니 리미티드
대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지양
로드 넘버 301 7층
- (72) 발명자
라이 야오-셴
대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지양
로드 넘버 301 7층
첵 쿠이-셴
대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지양
로드 넘버 301 7층
후양 지안 밍
대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지양
로드 넘버 301 7층
- (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 18 항

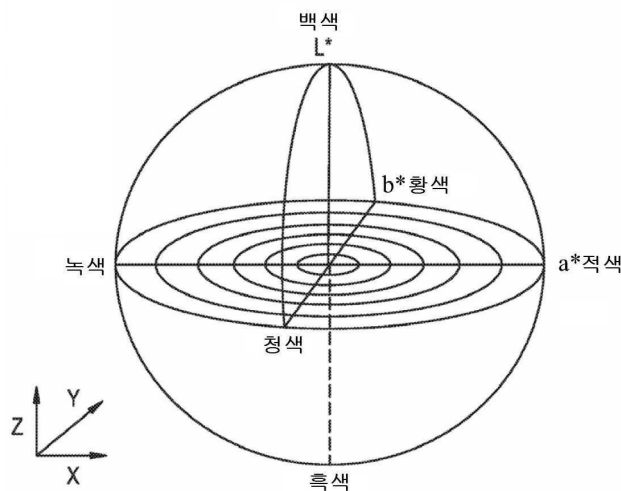
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 저 반발력 전착 구리박 및 그의 제조 방법 및 응용

(57) 요약

본 발명은 놀랍도록 낮은 반발력 특성을 나타내는 구리박 및 그러한 구리박의 제조 방법에 관한 것이다. 전형적으로, 구리박은 (a) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90 범위이고, (b) 표준 인장 강도가 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위이다. 본 발명은 또한 상기 구리박을 사용하여 그 안에 도전선을 형성한 가요성 인쇄 회로 기판 및 전자 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H05K 1/09 (2019.01)

H05K 2201/0355 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90이고;

(b) 인장 강도가 20 kgf/mm² 내지 29 kgf/mm² 범위인 것을 특징으로 하고,

전자 후방산란 회절 (EBSD)을 통해 측정된 저각 입계 (low angle grain boundary, LAGB) 퍼센트가 7.0% 미만인 것을 추가로 특징으로 하는 전착 구리박.

청구항 2

(a) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90이고;

(b) 인장 강도가 20 kgf/mm² 내지 29 kgf/mm² 범위인 것을 특징으로 하고,

입도가 4.5 μm 내지 7.5 μm의 범위인 것을 추가로 특징으로 하는 전착 구리박.

청구항 3

(a) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90이고;

(b) 인장 강도가 20 kgf/mm² 내지 29 kgf/mm² 범위인 것을 특징으로 하고,

적층 킨 시험에 의해 측정된 말림도 (degree of curl)가 0.45 mm 내지 3.0 mm의 범위인 것을 추가로 특징으로 하는 전착 구리박.

청구항 4

제2항에 있어서, 입도 값이 7.0 μm 내지 7.5 μm의 범위이고 적층 킨 시험에 의해 측정된 말림도가 0.45 mm 내지 1.5 mm의 범위인 전착 구리박.

청구항 5

제2항에 있어서, 입도 값이 5.0 μm 내지 5.5 μm의 범위이고 적층 킨 시험에 의해 측정된 말림도가 1.5 mm 내지 2.5 mm의 범위인 전착 구리박.

청구항 6

제2항에 있어서, 입도 값이 4.5 μm 내지 5.0 μm의 범위이고 적층 킨 시험에 의해 측정된 말림도가 2.5 mm 내지 3.0 mm의 범위인 전착 구리박.

청구항 7

제1항에 있어서, 변색 방지층을 추가로 포함하고, 여기서 변색 방지층은 크로메이트, 치환된 트리아졸, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 전착 구리박.

청구항 8

제1항에 있어서, 노들 비처리 면에 대항하는 노들 처리면을 추가로 포함하는 전착 구리박.

청구항 9

제8항에 있어서, 노들 비처리 면 및 노들 처리 면 상에 형성된 부동태화 층을 추가로 포함하는 전착 구리박.

청구항 10

제1항에 있어서, 적층 반발력 시험을 통해 측정된 반발력이 12 내지 14 그램인 것을 추가로 특징으로 하는 전착

구리박.

청구항 11

- (a) 클로라이드 이온 농도가 20 ppm 이하인 황산구리 전해액을 제조하는 단계;
- (b) 80 A/dm² 이하의 전류 밀도를 사용하여 황산구리 전해액에서 전기화학적 반응을 수행하여 베어 구리박을 생성하는 단계; 및
- (c) 상기 베어 구리박을 처리하여
 - (i) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 비처리 면의 명도 L* 값이 75 내지 90이고;
 - (j) 표준 인장 강도 (normal tensile strength)가 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위이고;
 - (k) 적층 쉘 시험에 의해 측정된 말림도가 0.45 mm 내지 3.0 mm의 범위인,
 전착 구리박을 수득하는 단계를 포함하고, 여기서 처리는 표면 처리 공정을 포함하는, 전착 구리박의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 클로라이드 이온 농도는 20 ppm이고, 표준 인장 강도는 40 kgf/mm² 내지 45 kgf/mm²의 범위이며, 적층 쉘 시험에 의해 측정된 말림도는 0.45 mm 내지 1.5 mm의 범위인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 클로라이드 이온 농도는 15 ppm이고, 표준 인장 강도는 45 kgf/mm² 내지 50 kgf/mm²의 범위이며, 적층 쉘 시험에 의해 측정된 말림도는 1.5 mm 내지 2.5 mm의 범위인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 클로라이드 이온 농도는 10 ppm이고, 표준 인장 강도는 50 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm²의 범위이며, 적층 쉘 시험에 의해 측정된 말림도는 2.5 mm 내지 3.0 mm의 범위인 방법.

청구항 15

- (a) 클로라이드 이온 농도가 20 ppm 이하인 황산구리 전해액을 제조하는 단계;
- (b) 80 A/dm² 이하의 전류 밀도를 사용하여 황산구리 전해액에서 전기화학적 반응을 수행하여 베어 구리박을 생성하는 단계; 및
- (c) 상기 베어 구리박을 처리하여
 - (i) L*a*b 표색계를 기준으로 노들 비처리 면의 명도 L* 값이 75 내지 90이고;
 - (j) 표준 인장 강도가 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위이고;
 - (l) 어닐링 후 측정된 저각 입계 (LAGB) 퍼센트가 3.5 내지 7.0%인,
 전착 구리박을 수득하는 단계를 포함하고, 여기서 처리는 표면 처리 공정을 포함하는, 전착 구리박의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 전류 밀도는 60 A/dm²이고, 전착 구리박은 어닐링 후 측정된 저각 입계 (LAGB) 값이 3.5% 내지 3.8%의 범위이며, 노들 비처리 면의 명도 L* 값이 75 내지 80의 범위인 것을 추가로 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 전류 밀도는 70 A/dm²이고, 전착 구리박은 어닐링 후 측정된 LAGB 값이 5.8% 내지 6.0%의 범위이며, 노들 비처리 면의 명도 L* 값이 83 내지 87의 범위인 것을 추가로 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 전류 밀도는 80 A/dm²이고, 전착 구리박은 어닐링 후 측정된 LAGB 값이 6.4% 내지 7.0%의 범위이며, 노들 비처리 면의 명도 L* 값이 87 내지 90의 범위인 것을 추가로 특징으로 하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 낮은 반발력 특성을 나타내는 개선된 구리박; 상기 구리박의 제조 방법; 및 이를 사용한 가요성 인쇄 회로 및 전자 장치에서의 상기 구리박의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 가요성 인쇄 회로 산업에 압연 어닐링된 구리박이 광범위하게 사용되어 왔다. 그 입자 구조와 매끄러운 표면은 동적인 가요성 회로 응용에 이상적이다. 그러나 압연 구리는 전형적으로 조밀한 도체 공간의 에칭에 더 어려울 수 있는 수평 입자 구조를 포함한다. 대조적으로, 전착 구리박은 조밀한 에칭 간격 및 잘 한정된 전도체 벽을 얻는데 유리할 수 있는 수직 결정 구조를 갖는다. 표준 전착 구리박은 전형적으로 결합 강도에 유익할 수 있는 압연 어닐링된 구리박에 비해 상대적으로 높은 프로파일 또는 거친 표면을 갖는다.

[0003] 전착된 구리박을 제조하기 위한 전형적인 장치는 금속 캐소드 드럼 및 불용성 금속 애노드를 포함하며, 여기서 금속 캐소드 드럼은 회전 가능하고 경면 연마된 표면을 갖는다. 불용성 금속 애노드는 금속 캐소드 드럼의 거의 하부 절반에 배치되고 금속 캐소드 드럼을 둘러싸고 있다. 구리박은 캐소드 드럼과 애노드 사이에 구리 전해액을 흘려보내고, 이들 사이에 직류를 인가하여 구리가 캐소드 드럼에 전착되도록 하고, 소정의 두께가 얻어지면 캐소드 드럼으로부터 전착된 구리박을 분리시킴으로써 장치와 연속적으로 제조된다.

[0004] 이러한 방식으로 제조된 구리박은 가요성 인쇄 회로를 포함한 인쇄 배선판용 전도성 재료로서 종종 사용된다. 가요성 인쇄 회로 (FPC)는 FPC용 전자 부품이 가요성 기판상에 실장 또는 형성되는 인쇄 회로를 지칭한다. 결과적으로, FPC는 원하는 형상 또는 사용 중에 휘어지도록 구성화될 수 있다. FPC는 일반적으로, 예를 들어 접을 수 있는 (폴더형) 휴대 전화기, 디지털 카메라의 가동부, 프린터 헤드 등의 굴곡 부분용 배선이나, HDD (하드 디스크 드라이브), DVD (디지털 다용도 디스크) 및 CD (컴팩트 디스크) 등의 디스크 관련 기기의 가동부로서 사용되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 적어도 FPC가 수반되는 곳에서는 구리박의 가요성이 신뢰성 및 제조 관점 모두에서 중요하다. 구리박의 가요성이 충분히 크지 않으면, 굴곡되거나 변형된 구리박은 스포팅으로서 작용하여 FPC의 가요성 기판에 대해

복원력을 발휘할 것이다. 이것을 구리박의 반발력이라 한다. 반발력이 충분히 높으면, 구리박은 제조 또는 사용 중에 가요성 기관으로부터 박리될 수 있다. 또한, FPC가 다른 장치에 연결되는 경우, 구리박에 의해 가요성 기관에 대해 가해지는 높은 반발력은 FPC와 다른 부품의 적절한 접합을 방해할 수 있다. 더 나쁜 것은 FPC가 이같은 다른 구성 요소로부터 분리될 수 있다는 것이다. 따라서, 구리박의 가요성으로 인해 FPC에서의 신뢰성 문제 및 제조 문제를 해결하는 것은 구리박 산업에서 특히 중요하다.

과제의 해결 수단

[0006]

개요

[0007]

본 발명은 낮은 반발력 특성을 나타내는 개선된 구리박에 관한 것이다. 전술한 바와 같이, 가요성 인쇄 회로에 혼입되는 더 높은 반발력을 갖는 구리박은 제조 및 신뢰성 문제를 야기할 수 있다. 본 발명의 개선된 구리박은 이러한 제조 및 신뢰성 문제를 완화시키는 보다 낮은 반발력을 나타낸다.

[0008]

보다 구체적으로, 하기 특성을 나타내는 구리박은 더 낮은 반발력을 갖는다: (a) L*a*b* 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90 범위; 및 (b) 표준 인장 강도 (normal tensile strength)는 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위. 이들 구리박은 또한 전자 후방산란 회절 (EBSD)을 통해 측정된 것으로, 7.0% 미만의 저각 입계 (LAGB) 퍼센트, 4.5 μm 내지 7.5 μm 범위의 입도 및/또는 적층 킬 시험으로 측정된 것으로, 3 mm 미만의 말림도 (degree of curl)를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0009]

이러한 구리박은 예를 들어 가요성 인쇄 회로, 그러한 가요성 인쇄 회로를 사용하는 전자 부품 및 이러한 전자 부품을 사용하는 전자 장치에 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010]

- 도 1 및 도 2는 L*a*b* 표색계를 묘사한 설명도이다.
- 도 3은 전착 구리박을 제조하기 위한 전형적인 장치를 도시한다.
- 도 4A 및 4B는 베어 구리박의 표면 처리 방법을 도시한다.
- 도 5는 입도의 측정 방법이다.
- 도 6A, 도 6B, 도 6C 및 도 6D는 구리박의 반발력을 측정하는 공정을 도시한다.
- 도 7은 말림도를 측정하는 방법을 도시한다.
- 도 8은 다양한 시험 및 측정에 대한 표이다.
- 도 9는 상이한 양의 클로라이드 이온 농도로 제조된 구리박에 대한 일련의 단면 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

상세한 설명

[0012]

본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 설명되며, 여기서 동일한 참조 번호는 도면 전체에 걸쳐 유사하거나 등가의 요소를 나타내기 위해 사용된다. 도면은 축척 비율이 정확하지 않고 단지 본 발명을 설명하기 위해 제공된다. 본 발명의 여러 측면은 예시를 위한 예시적인 응용을 참조하여 아래에서 설명된다. 본 발명의 완전한 이해를 제공하기 위해 수많은 특정 세부 사항, 관계 및 방법이 제시되어 있음을 이해해야 한다. 그러나, 당업자는 본 발명이 하나 이상의 특정 세부 사항 또는 다른 방법 없이도 실시될 수 있다는 것을 쉽게 인식할 것이다. 다른 예들에서, 공지된 구조들 또는 작업들은 본 발명을 모호하게 하는 것을 피하기 위해 상세하게 도시되지 않았다. 본 발명은 일부 행위가 상이한 순서로 및/또는 다른 행위 또는 사건과 동시에 발생할 수 있으므로, 행위 또는 사건의 제시된 순서에 의해 제한되지 않는다. 또한, 본 발명에 따른 방법론을 구현하기 위해 모든 예시된 행위 또는 이벤트가 요구되는 것은 아니다.

[0013]

본 발명의 구리박은 전형적으로,

[0014]

(a) L*a*b* 표색계를 기준으로 노들 처리되지 않은 면의 명도 L* 값이 75 내지 90 범위이고;

- [0015] (b) 표준 인장 강도가 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위이다.
- [0016] 일부 경우, 구리박은 구리박을 사용하여 어닐링 처리가 수행된 후 전자 후방산란 회절 (EBSD)에 의해 측정된 경우 저각 입계 (LAGB)가 3.5% 내지 7% 범위에서 7% 미만, 예컨대 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 또는 6.5% 내지 7% 사이; 또는 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0% 내지 6.5% 사이; 또는 3.5% 내지 4.0% 사이이다.
- [0017] 상술한 바와 같이, 구리박은 특정 색을 갖는다. 물체의 색상은 일반적으로 밝기 (명도), 색조 (색의 농담) 및 채도 (선명함)의 세 가지 인자와 관련이 있다. 이러한 인자를 정확하게 측정하고 표현하기 위해, 이들을 객관적으로 값으로서 표현하기 위해서 표색계가 사용된다. 도 1 및 도 2는 L*a*b* 표색계를 묘사한 설명도이다. L*a*b* 표색계는 JIS Z 8729에 기술된 표색계이고, 도 1에 도시된 바와 같이 구형 색 공간의 위치에 각 색을 부여한다. 이 색 공간에서, 밝기는 세로 좌표 (z 축) 방향의 위치로 표시되고, 색조는 원주 방향의 위치로 표시되며, 채도는 중심축으로부터의 거리로 표시된다.
- [0018] 밝기를 나타내는 세로 좌표 (z 축) 상의 위치는 L*로 지정되고, L* 값은 흑색에 대응하는 0에서 백색에 대응하는 100으로 변화한다. 도 2에 도시된 바와 같이, L*=50의 평면을 따라 수평적으로 취한 구형 색 공간의 횡단면도에서, x 축의 양의 방향은 적색 방향에 대응하고, y 축의 양의 방향은 황색에 대응하며, x 축의 음의 방향은 녹색 방향에 대응하고, y 축의 음의 방향은 청색 방향에 대응하고, x 축상의 위치는 a*로 지정되고, 그 값은 -60에서 +60까지 값이 변하고, y-축상의 위치는 b*로 지정되며, 그 값은 -60에서 +60까지 값이 변한다. 색조 및 채도는 각각 a* 값 및 b* 값에 의해 표시된다.
- [0019] 상기 언급한 바와 같이, L* 값은 75 내지 90의 범위일 수 있다. L* 값은 이하에 더 상세하게 설명되는 비어닐링 구리박을 사용하여 측정된다. 그러나, 일부 경우, 구리박은 75 내지 80, 예컨대 약 75.0, 75.5, 76.0, 76.5, 및 77.0에서부터 77.5, 78.0, 78.5, 79.0, 79.5, 및 80까지의 범위; 또는 80 내지 85, 예컨대 약 80.0, 80.5, 81.0, 81.5, 및 82.0에서부터 82.5, 83.0, 83.5, 84.0, 84.5, 및 85까지의 범위; 또는 85 내지 90, 예컨대 약 85.0, 85.5, 86.0, 86.5, 및 87.0에서부터 87.5, 88.0, 88.5, 89.0, 89.5, 및 90까지의 범위로 명도 L* 값을 갖는다.
- [0020] 상기한 바와 같이, 구리박의 표준 인장 강도는 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위일 수 있다. 본원에 사용된 표준 인장 강도는 후술되는 어닐링 공정 이전에 측정된 구리박의 인장 강도를 지칭한다. 그러나 몇몇 경우에, 구리박의 표준 인장 강도는 약 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 또는 47.5 kgf/mm²에서부터 약 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 또는 55 kgf/mm²까지일 수 있다.
- [0021] 본원에 사용된 인장 강도는 재료가 파괴되거나 파괴되기 전에 신장 또는 당겨지는 동안 견딜 수 있는 최대 응력을 가리킨다. 인장 강도는 압축 강도와 같지 않으며 그 값은 상당히 다를 수 있다. 신장, 인장 강도 및 조도는 IPC-TM650을 사용하여 측정된다.
- [0022] 생성된 구리박은 전통적인 구리박처럼 말리지 않는다는 점에서 독특하다. 본원에서 사용된, 생성된 구리박은 어닐링 공정 및 임의의 다른 제조 후 공정을 거친 구리박을 지칭한다. 본 발명의 구리박의 제조에 대한 보다 상세한 설명이 아래에 제공된다. 얻어진 구리박의 말림 성질에 관해서, 적층 컵 시험에 의해 측정된 말림도는 3 mm 미만일 수 있다.
- [0023] 그러나, 적층 컵 시험에 의해 측정된 말림도는 2 mm 이하, 1.5 mm 이하, 또는 1 mm 이하일 수 있다. 예를 들어, 일부 경우, 말림도는 약 2.5 mm 내지 3.0 mm, 약 1.5 mm 내지 2.5 mm, 또는 약 0.5 mm 내지 1.5 mm일 수 있다. 적층 컵 시험에 대한 더 자세한 설명은 아래에 제공된다.
- [0024] 생성된 구리박은 폴리이미드와 가압되고 열처리된 후에 약 12 내지 14 그램, 예컨대 약 12.0, 12.1, 12.2, 12.3, 12.4, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8, 및 12.9 그램에서부터 약 13.0, 13.1, 13.2, 13.3, 13.4, 13.5, 13.6, 13.7, 13.8, 13.9, 및 14.0 그램까지의 반발력을 가지며, 반발력은 아래에 설명된 바와 같이 측정된다. 상기 특성 이외에, 구리박은 어닐링 공정 (200 °C에서 1시간 가열) 후에 20 kgf/mm² 내지 36 kgf/mm² 범위, 예컨대 약 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 또는 28 kgf/mm²에서부터 약 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, or 또는 36 kgf/mm²까지의 인장 강도를 가질 수 있다. 200 °C에서 1시간 동안의 가열은 전형적인 제조 공정의 가압 공정 동안의 구리박의 가열을 시뮬레이션한다.
- [0025] 또한, 구리박은 어닐링 공정 (200 °C에서 1시간 가열) 수행 후에 4.5 내지 7.5 μm, 예컨대 약 4.5, 4.6, 4.7,

4.8, 4.9, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 및 5.9 μm 에서부터 약 6.0, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 및 7.5 μm 까지의 입도를 가질 수 있다.

- [0026] 또한, 구리박은 어닐링 공정 (200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열) 후에 35% 내지 50%, 예컨대 약 34%, 35%, 36%, 37%, 38%, 39%, 40%, 41%에서부터 약 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 및 50%까지의 인장 강도 감소를 가질 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한 전착 구리박의 제조 방법에 관한 것이다. 전착 구리박을 제조하기 위한 이 공정은 도 3과 관련하여 아래에서 설명된다.
- [0028] 제조 방법은 구리 와이어를 50 중량% 황산 수용액에 용해시켜 320 g/L의 황산구리 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 100 g/L 황산을 함유하는 황산구리 전해질을 제조하는 것을 포함한다. 황산구리 전해질 1 리터당 10 ppm 내지 20 ppm, 예컨대 10 ppm, 15 ppm, 또는 20 ppm의 클로라이드 이온 농도를 제공하도록 클로라이드 이온을 첨가한다. 클로라이드 이온의 적용은 염산 또는 수용성 염소 함유 화합물을 첨가함으로써 수행된다. 수용성 염소-함유 화합물은 예를 들어, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄 등이다. 그 후, 액체 온도 45 $^{\circ}\text{C}$, 전류 밀도 60 A/dm²로 두께 12 μm 의 전착 구리박을 제조하였다.
- [0029] 통상적인 실시에서, 베어 구리박의 제조를 위한 도금 용액은 촉진제, 억제제 및 레벨러를 포함한 다수의 첨가제를 함유할 수 있다. 달리는 광택제라고도 불리는 촉진제는 도금 반응의 속도를 증가시키는 첨가제이다. 촉진제는 금속 표면에 흡착되어 주어진 인가 전압에서 국부적인 전류 밀도를 증가시키는 분자이다. 촉진제는 구리 이온 감소 반응에 참여함으로써 금속 막의 핵 생성 및 표면 성장에 크게 영향을 미치는 것으로 이해되는 펜던트 황 원자를 포함할 수 있다. 촉진제는 일반적으로 머캅토프로판설폰산 (MPS), 디머캅토프로판설폰산 (DPS) 또는 비스(3-설포프로필)디설파이드 (SPS)의 유도체이지만, 다른 화합물도 사용될 수 있다. 달리는 담체 (carrier)라고도 불리는 억제제 (suppressor)는 금속 표면에 흡착된 후 전류를 억제하는 경향이 있는 폴리머이다. 억제제는 동물성 젤라틴, 하이드록시에틸 셀룰로스 (HEC), 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리프로필렌 글리콜 (PPG), 폴리에틸렌 옥사이드, 또는 이들의 유도체 또는 코폴리머로부터 유도될 수 있다. 레벨러는 일반적으로 물질 전달 속도가 가장 빠른 위치에서 전류를 억제하는 양이온성 계면 활성제 및 염료이다.
- [0030] 통상, 유기 첨가제는 결정의 성장을 억제하는 효과를 가지며, 입계로 혼입되는 것으로 생각된다. 이 경우, 입계로 혼입되는 유기 첨가제의 양이 많을수록 입도가 작아진다. 클로라이드 이온을 제외한 첨가제의 간섭을 피하기 위해 황산구리 전해질에 의도적으로 첨가된 유기 또는 금속 화합물은 없다.
- [0031] 도 3은 전착 구리박을 제조하기 위한 전형적인 장치 (300)를 도시하며, 상기 장치 (300)는 금속 캐소드 드럼 (302) 및 치수적으로 안정한 애노드 (DSA) (304)를 포함한다. 금속 캐소드 드럼 (302)은 회전 가능하고 경면 연마된 표면을 가진다. 치수적으로 안정한 애노드 (DSA) (304)는 도 3에 도시된 바와 같이 금속 캐소드 드럼 (302)에 대해 금속 캐소드 드럼 (302)의 거의 하부 절반을 둘러싸도록 배열된다. 구리 호일은 금속 캐소드 드럼 (302)과 치수적으로 안정한 애노드 (DSA) (304) 사이에 구리 전해액을 흘려보내고 이들 두 구성 요소 사이에 전류를 인가하여 구리 이온이 구리 전해액으로부터 금속 캐소드 드럼 (302) 상에 전착되도록 함으로써 장치 (300)와 연속적으로 제조된다. 그 다음, 초기 전착된 ("베어") 구리 포일 (306)은 소정의 두께가 얻어지면 금속 캐소드 드럼 (302)으로부터 분리된다.
- [0032] 베어 구리박 (306)은 드럼면 (306A) (금속 캐소드 드럼 (302) 상에 형성된 구리박의 표면)과 드럼면 (306A)에 대향하는 베어 구리박 (306)의 표면에 있는 침착 면 (306B) (구리박의 표면이 금속 캐소드 드럼 (302)과 치수적으로 안정한 애노드 (DSA) (304) 사이의 구리 전해액과 접촉하여 있는)을 가지도록 제조된다.
- [0033] 베어 구리박의 제조 후에, 베어 구리박은 전착후 표면 처리 공정을 거칠 수 있다. 이러한 처리는 일련의 처리 베슬 (전극이 있거나 없는) 및/또는 오븐을 사용하여 베어 구리박을 유도하는 것을 포함할 수 있다. 예시적인 전착후 표면 처리 공정 (400)이 도 4A 및 4B와 관련하여 아래에서 설명되는데, 도 4A는 전착 표면상의 처리 공정에서 각 처리 유닛의 구성 요소를 도시하고, 산 세척/세정 공정 (402)을 예로 들어 설명하면, 처리 유닛은 베슬 (401a), 베슬 (401a)을 채우기 위한 용액 (401b), 베슬 (401a) 내에 배치된 전극 (401c), 및 베어 구리박 (306)을 이송하기 위한 복수의 롤러 (401d)를 포함한다.
- [0034] 공정 (400)의 시작시, 베어 구리박 (306)은 일련의 롤러를 통해 산 세척/세정 공정 (402)으로 유도될 수 있다. 산 세척 공정에서, 산 세척 베슬의 내부는 황산구리 130 g/L 및 황산 50 g/L 등의 구리 전해액으로 충전될 수 있고, 전해액의 온도는 27 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되었다. 베어 구리박 (306)을 구리 전해액에 30초 동안 침지시켜 표면상의

오일, 지방 및 산화물을 제거한 다음, 베어 구리박 (306)을 물로 세척하였다.

- [0035] 그 다음, 베어 구리박을 조면화 공정 (404)에 의해 구리 노들층을 형성하도록 조면화할 수 있다. 구리 노들층은, 베어 구리박을 전기도금조 내로 유도하고 추가의 구리를 베어 구리박의 드럼면 또는 침착면의 표면에 전기도금함으로써 형성시킬 수 있다. 구리 노들층의 형성을 위해, 황산구리 및 황산 용액이 전기도금에 사용될 수 있다. 하나의 예시적인 구성에서, 용액 중의 황산구리 및 황산의 농도는 각각 70 g/L 및 100 g/L이고, 용액 온도는 25 °C에서 유지되었다. 전착 자체를 위해, 10 A/dm²의 전류 밀도에서 10초 동안 전기분해를 수행하였다.
- [0036] 조면화 후에, 구리 노들층의 박리를 방지하기 위해 커버 도금 공정 (406)이 수행될 수 있다. 커버 도금 공정은 전기도금에 황산구리 및 황산 용액의 사용을 포함할 수 있다. 하나의 예시적인 구성에서, 황산구리 및 황산의 농도는 각각 320 g/L 및 100 g/L이고, 전해액의 온도는 40 °C로 유지되었다. 도금에는 15 A/dm²의 전류 밀도가 제공되었다.
- [0037] 이어서, 커버 도금 공정은 조면화된 구리박에 부동태화 층을 형성하기 위해 합금 공정 (408)을 수반할 수 있다. 부동태화 층은 조면화된 구리박의 양면에 형성된다. 하나의 예시적인 구성에서, 아연이 부동태화 요소로서 사용될 수 있으며, 도금 공정이 조면화된 구리박의 양면을 동시에 합금하는데 사용될 수 있다. 아연 첨가를 위해, 황산아연 용액을 전해질로 사용할 수 있다. 이러한 황산아연 용액은 100 g/L의 황산아연 농도 및 3.4의 pH를 가질 수 있고, 용액 온도는 50 °C로 설정될 수 있다. 그런 다음, 합금화 공정에 4 A/dm²의 전류 밀도를 사용할 수 있다. 이어서, 수세척 공정이 수행될 수 있다 (도 4B에 도시되지 않음).
- [0038] 합금화 공정 후에, 변색 방지 공정 (anti-tarnish process) (410)을 수행하여 방청을 제공할 수 있다. 아연 기반 부동태화의 경우, 후속 크로메이트 부동태화가 수행될 수 있다. 즉, 아연 부동태화층 상에 크로메이트 층을 전해식으로 형성할 수 있다. 하나의 예시적인 구성에서, 이는 5 g/L의 농도 및 pH 11.5를 갖는 크롬산 용액을 사용하여 수행될 수 있으며, 이동안 온도는 35 °C로 유지된다. 이어서 전기분해를 10 A/dm²의 전류 밀도를 사용하여 수행할 수 있다. 아연 부동태화와 마찬가지로, 전해 크로메이트 부동태화가 또한 구리박의 양면에 적용된다.
- [0039] 크롬 변색 방지에도 불구하고, 유기 용액이 또한 방청에 적합하다. 유기 변색 방지층은 구리와 결합능을 위해 선택되는 트리아졸, 티아졸 및 이미다졸 또는 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함할 수 있다. 트리아졸기는 오르토티리아졸 (1,2,3-트리아졸) 및 이의 이성질체 또는 이의 유도체를 포함한다. 오르토티리아졸 유도체는 벤조트리아졸, 툴릴트리아졸, 카복시벤조트리아졸, 염소 치환된 벤조트리아졸, 아미노트리아졸 및 이의 이성질체, 또는 알칼리 금속염 또는 아민 염과 같은 유도체 등을 포함한다. 아미노트리아졸의 이성질체로서는 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 2-아미노-1,3,4-트리아졸, 4-아미노-1,2,4-트리아졸 및 1-아미노-1,3,4-트리아졸이 사용될 수 있다. 아미노트리아졸 유도체의 예로는 예를 들어 모노에탄올아민 염, 사이클로헥실아민 염, 디소프로필아민 염, 모르폴린 염 등을 비롯한 나트륨 염 또는 아민 염이 포함된다.
- [0040] 변색 방지 처리가 완료되면, 부동태화된 구리박을 물로 세척할 수 있고 (도 4B에 미도시), 즉시 부동태화된 구리박 표면의 건조없이 실란 처리 (412)를 제공할 수 있다. 특히, 부동태화된 구리박은 실란 커플링제 처리 베슬에서 구리 노들층의 Zn/Cr 부동층 상에만 실란 커플링제의 흡착이 이루어지도록 처리된다. 하나의 예시적인 구성에서, 실란 처리는 0.25% 농도의 3-아미노프로필트리에톡시실란을 갖는 용액을 사용하여 구리박 표면의 구리 노들 측에 대해 용액을 분무하여 수행된다.
- [0041] 또한, 실란 커플링제 층은 에폭시실란, 아미노실란, 메타크릴옥시실란, 비닐실란, 머캅토형 실란과 같은 실란 커플링제를 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 이러한 실란 커플링제는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도, 아미노-기반 실란 커플링제 또는 에폭시형 실란 커플링제를 사용하여 형성하는 것이 바람직하다.
- [0042] 본원에서 말하는 아미노 실란 커플링제는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필 트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, N-메틸아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 4-아미노부틸트리에톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)헩에틸 트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리스(2-에틸헥속시)실란, 6-(아미노헥실아미노프로필)트리에톡시실란, 아미노페닐트리에톡시실란, 3-(1-아미노프로폭시)-3,3-디메틸-1-프로페닐트리에톡시실란, 3-아미

노프로필 트리스(메톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, ω-아미노 운데실트리메톡시실란, 3-(2-N-벤질아미노에틸아미노프로필)트리메톡시 실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노 프로필트리메톡시실란, (N,N-디에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, (N,N-디메틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필 트리메톡시실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이다.

[0043] 마지막으로, 구리박은 건조되고, 임의로 오븐에서 어닐링될 수 있다 (414). 그 후, 표면 처리된 구리박 (416)은 포장 및 선적 목적으로 필요에 따라 절단되고 권취될 수 있다.

[0044] 본 개시는 전술한 공정 및 조건이 예시 및 설명을 용이하게 하기 위한 것임을 유의해야 한다. 또한 위에 언급된 값은 근사치이다. 즉, 본 개시는 상기 지정된 값들 중 임의의 값이 상태 값으로부터 변할 수 있다는 것을 고려한다. 예를 들어 특정 값은 명시된 값에서 ±5%, ±10%, ±15% 또는 심지어 ±20%까지 다양할 수 있다.

[0045] **실시예**

[0046] 본원에 예시된 실시예는 다양한 구체예들을 제한하려는 것이 아니다. 오히려 이것들은 단지 설명을 목적으로 제시된 것이다.

[0047] **제조**

[0048] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 9는 본 발명에 의해 개시된 구리박이고, 비교예 1 내지 6은 종래 구리 박 제조 방법에 의해 제조된 구리박이다.

[0049] 종래 구리박의 제조 방법에서, 초기 구리 도금 공정은 0 ppm 내지 5 ppm의 클로라이드 이온 농도를 갖는 도금 용액 및 70 A/dm²의 전류 밀도를 사용하거나, 또는 0 ppm 내지 20 ppm의 클로라이드 이온 농도를 갖는 도금 용액 및 85 A/dm²의 전류 밀도를 사용하여 수행되었다. 본 발명에 따라 제조된 구리박의 경우, 초기 구리 도금 공정은 10 ppm, 15 ppm 또는 20 ppm의 클로라이드 이온 농도를 갖는 도금 용액 및 60 A/dm², 70 A/dm² 또는 80 A/dm²의 전류 밀도를 사용하여 수행되었다.

표 1

구리 도금 공정 조건

[0050]

샘플	[Cl ⁻]	전류 밀도
	ppm	A/dm ²
실시예 1	10	60
실시예 2	10	70
실시예 3	10	80
실시예 4	15	60
실시예 5	15	70
실시예 6	15	80
실시예 7	20	60
실시예 8	20	70
실시예 9	20	80
비교예 1	0	70
비교예 2	5	70
비교예 3	10	85
비교예 4	20	85
비교예 5	0	85
비교예 6	5	85

[0051] **측정**

[0052] 다음으로, 제조된 각각의 구리박에 대해 다음 측정을 수행하였다.

[0053] 표준 인장 강도. 인장 강도는 IPC-TM-650에 따라 측정되었다. 구리박을 임의의 어닐링 또는 가압 처리없이 표면 처리한 후 절단하여 100 mm×12.7 mm (길이×폭) 크기의 시험 샘플을 얻었다. 시험 샘플을 시마즈 코포레이션 (Shimadzu Corporation)의 모델 AG-1 시험기를 사용하여 척 거리 50 mm, 크로스헤드 속도 50 mm/분의 조건으로

실온 (약 25 °C)에서 측정하였다.

- [0054] 어닐링 후 인장 강도. 구리박을 임의의 어닐링 또는 가압 처리없이 표면 처리한 후 절단하여 100 mm×12.7 mm (길이×폭) 크기의 시험 샘플을 얻었다. 그런 다음 시험 샘플을 퍼징없이 오븐에 넣었다. 어닐링 조건은 200 °C에서 1시간으로 설정하였다. 어닐링 후, 시험 샘플을 시마즈 코포레이션 (Shimadzu Corporation)의 모델 AG-1 시험기를 사용하여 척 거리 50 mm, 크로스헤드 속도 50 mm/분의 조건으로 실온 (약 25 °C)에서 측정하였다. 또한, 표준 인장 강도에 대한 인장 강도의 감소를 계산하였다.
- [0055] 어닐링 후 입도. 에미터 (501) 및 검출기 (502)를 갖는 전자 후방산란 회절 (EBSD) 방법을 사용하여 어닐링된 (1시간 동안 200 °C 어닐링) 구리박 샘플 (504)의 입도를 측정하였다. 특히, 어닐링된 구리박 샘플 (504)의 단면을 EBSD를 사용하여 분석하여 구리박 샘플 (504) 내 입자들의 표면적, 즉 경계를 얻었다. 그 후, 이 정보를 구리박 샘플 (504)에 대한 최대 입도값을 계산하는데 사용할 수 있다. 15 kV에서 작동하는 전계 방출 총과 옥스포드 인스트루먼트 (Oxford Instruments) NordlyNano 주사 전자 현미경을 사용하여 EBSD를 행하여 입계 및 입도를 특성화하였다. EBSD 샘플 (504)은 전자빔 (503)의 수직 입사에 대해 약 70 °로 기울어진다. 이 구성은 도 5에 개략적으로 도시되었다.
- [0056] 저각 입계 (LAGB). EBSD 데이터를 또한 상기 어닐링된 구리박 샘플에 대한 LAGB 값을 확인하는데 사용하였다. 특히, EBSD 데이터는 2도에서 15도 사이의 각도로 입계를 확인하는 데에도 사용되었다. 그 후, 얻어진 LAGB 값은 어닐링된 샘플에서의 입계 퍼센트를 나타낸다.
- [0057] 색상 L*. 분광광도계 (Konica Minolta; CM500c) ("색상 측정 방법-물체의 반사 및 투과")를 사용하여, JIS Z 8722 (2000)의 방법에 기초해 구리박의 비어닐링 샘플에 대한 L*a*b* 색상 측정을 수행하였다. 반사에 영향을 미칠 수 있는 노들층 처리면에 많은 노들이 있기 때문에, 색 측정은 노들 처리되지 않은 면을 기준으로 한다.
- [0058] 반발력. 반발력 측정은 적층 반발력 시험에 따라 반발력을 측정하는 것을 포함한다. 본원에 사용된 "적층 반발력 시험"이란 용어는 적층된 샘플 제조 및 후속한 하기 측정을 위한 공정을 가리킨다.
- [0059] 적층된 샘플 제조는 각각 10 mm×70 mm 초과, 예컨대 20 cm×20 cm로 측정된 비어닐링 구리박 (601)의 제1 및 제2 섹션과, 두께가 약 25 μm이고, 또한 10 mm×70 mm 초과, 예컨대 20 cm×20 cm로 측정된 폴리이미드 (602) (KANEKA FRS-142#SW)의 섹션을 얻는 것을 포함한다. 구리박 (601)의 섹션들은 실질적으로 동일한, 즉 두께 간 10% 미만의 차이가 나는 두께를 가진다. 구리 섹션의 두께는 약 9 μm 내지 30 μm, 예컨대 약 12 μm 내지 25 μm, 또는 약 12 μm 내지 18 μm일 수 있다. 그 다음, 이들 섹션을 도 6A에 도시된 바와 같이 구리박 (601)/폴리이미드 (602)/구리박 (601)을 포함하는 스택 (603)을 형성하도록 배열한다. 이어 스택 (603)을 함께 가압한다. 가압 공정은 3 °C/분의 속도로 150 °C에서 330 °C까지 온도를 조정하면서 재료를 600 psi의 압력에 적용하는 것으로 구성된다. 가압 공정은 구리박에 대해 다른 측정을 위한 어닐링 공정과 실질적으로 동일한 효과를 갖는다는 것을 주목해야 한다.
- [0060] 그 후, 도 6B에 도시된 바와 같이, 구리박 섹션 (601) 중 하나를 FeCl₃, HCl 및 물의 용액을 사용하여 완전히 에칭시켜 구리박 (601) 및 폴리이미드 (602) 한 층의 스택 (603')만을 남긴다. 에칭 용액은 FeCl₃:HCl:H₂O (1:1:1의 중량비)로 이루어졌다. 에칭 공정 자체에서, 용액은 스택 (603')의 한면에 4분 동안 분무되는데 이때 온도는 25 °C로 유지된다. 그 후, 생성된 재료 스택 (603')을 10 mm×70 mm 섹션으로 절단한다. 이 시점의 샘플로 측정을 수행한다.
- [0061] 측정 공정은 먼저 루프 또는 원으로 샘플 (604)을 배열하고 양 에지는 양면 테이프로 접촉하는 단계를 포함한다. 그런 다음 루프를 저울 또는 스케일 (605)의 플레이트 (605a) 상에 위치시키고 무게를 0에 맞춘다. 이어, 도 6C에 도시된 바와 같이, 캡 (606)을 스케일 (605) 위에 위치시켜 원형 샘플 (604)에 힘을 인가한다. 캡 (606)을 바닥에 도달할 때까지 밀어서 누른다. 그 순간에, 캡 (606)의 바닥과 플레이트 (605a)의 상부 사이의 공간은 도 6D에 도시된 바와 같이 10 mm이다. 측정을 위해, 스케일 (605) 및 캡 (606)은 캡 (606)의 바닥이 측정 플레이트 (605a) 이외의 영역에 위치하도록 구성되어야 한다. 이러한 방식으로, 캡 (606)의 중량은 측정에 포함되지 않는다. 따라서, 스케일 또는 저울 (605)에 의해 표시된 값은 푸시된 후 루프로 인한 반발력만을 포함한다. 그 후, 스케일 또는 저울 (605)에 의해 보고된 값을 기록하고 반발력 값으로 사용한다.
- [0062] 말림 (curl). 말림도의 결정은 적층 쉘 시험에 따라 말림을 측정하는 것을 포함한다. 본원에 사용된 "적층 쉘 시험"이란 용어는 후술하는 적층된 샘플 제조 및 후속 측정을 위한 공정을 가리킨다
- [0063] 적층 쉘 시험을 위한 적층 샘플 제조는 반발력 측정과 실질적으로 동일한 방식으로 샘플을 제조하는 것을 포함

한다. 그러나, 적층 쉘 시험의 경우, 구리박 및 폴리이미드의 섹션은 가압 전에 절단되고, 100 mm×100 mm보다 크며, 가압 후, 생성된 스택은 구리박의 에칭 전에 100 mm×100 mm 섹션으로 절단된다. 그 후, 스택을 구리박을 위로 향하게 하여 단단한 플라스틱 보드에 놓는다. 10 cm×10 cm X 표시된 종이 시트를 구리박 상부에 놓는다. 그런 다음 칼을 사용하여 종이 위에 10 cm×10 cm의 X 선을 따라 종이와 밑에 있는 스택을 자른다. 자를 사용하여 절단 과정에서 칼을 안정화시키고 절단이 직선이 되도록 도왔다. 이어서, 종이를 스택에서 들어올리고 절단으로 생성된 구리박의 모서리가 자유로이 위로 휘게 한다. 자를 사용하여 네 모퉁이 각각의 말린 높이를 측정하였다. 4개의 말린 높이 중 최대 또는 최고치가 샘플의 말림도 척도로 사용된다.

[0064] 도 7은 구리박 (758)에서 X형 슬릿 (703)에 의해 생성된 개구에 위치한 자 (707)를 도시한 개략도이다. 자 (707)는 모서리 (705)에서 말림의 최대 높이를 측정하는데 사용된다. 말림 정도가 3 mm 미만인 경우, 구리박은 말림에 상당히 저항성이 있다고 하겠다. 이것은 낮은 반발력을 나타낸다. 말림 정도가 3 mm를 초과하는 경우, 구리박은 말리기 쉽고, 즉 높은 반발력을 나타낸다고 하겠다.

[0065] 다양한 측정 및 시험 결과가 도 8에서 제공되는 표 2에 제시되어 있다. 표 2의 데이터는 본 발명에 따라 제조된 구리박이 종래 제조된 구리박에 비해 예상 밖으로 낮은 반발력을 나타냄을 보여준다.

[0066] 입도와 관련하여, 표 1 및 표 2의 데이터는 또한 클로라이드 이온의 양이 증가함에 따라 어닐링 후에 입도가 커지고 표준 인장 강도가 감소한다는 것을 보여준다. 어닐링 후 입도의 경향은 또한 도 9에 도시되어 있다. 도 9는 0 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm 및 25 ppm의 클로라이드 이온 농도에 대해, 상술한 바와 같이 200 °C에서 1시간 어닐링 처리 후 구리박 샘플 단면의 일련의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 도시한다. 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 클로라이드 이온 농도가 증가함에 따라, 어닐링 도중에 입도가 또한 증가한다. 따라서 입도의 증가는 반발력을 낮추는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 0 ppm에서, 구리박 샘플은 18 g의 반발력을 갖는 것으로 밝혀졌다. 그러나 20 ppm에서 반발력은 12 g으로 감소한다.

[0067] 표 1 및 표 2에 따르면, 전류 밀도를 증가시키면 LAGB가 높아지고 L*가 높아진다. 전류 밀도가 너무 높으면 반발력이 너무 커서 큰 말림도를 유도할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에 따라 제조된 구리박은 일반적으로 다음을 나타낸다:

[0069] (a) L*a*b 표색계를 기준으로 한 노들 비처리된 층의 명도 L* 값은 75 내지 90;

[0070] (b) 표준 인장 강도는 40 kgf/mm² 내지 55 kgf/mm² 범위.

[0071] (c) 전자 후방산란 회절 (EBSD)을 통해 측정된, 저각 입계 (LAGB) 퍼센트는 7.0% 미만.

[0072] (d) 입도는 4.5 μm 내지 7.5 μm 범위; 및

[0073] (e) 말림도는 3 mm 미만.

[0074] 본 발명의 다양한 구체예가 상술되었지만, 이들 구체예는 단지 예시로서 제시된 것이지 제한하고자 하는 것은 아니라는 것을 이해해야 한다. 개시된 구체예에 대한 다수의 변경이 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않으면서 본 명세서의 개시에 따라 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 범주 및 범위는 전술한 구체예들 중 어느 것으로 제한되어서는 안된다. 오히려, 본 발명의 범위는 이하의 청구범위 및 그 등가물에 따라 정의되어야 한다.

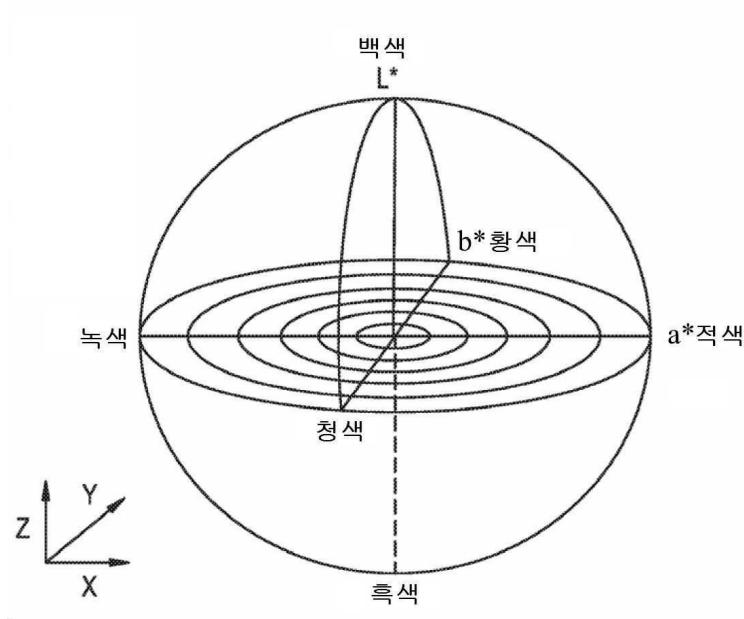
[0075] 본 발명이 하나 이상의 구현과 관련하여 도시되고 설명되었지만, 본 명세서 및 첨부된 도면을 읽고 이해하면 당업자는 균등한 변경 및 변형을 이루어낼 것이다. 또한, 본 발명의 특정 특징이 다수의 구현 중에서 단 하나와 관련하여 개시되었을 수 있지만, 그러한 특징은 임의의 주어진 또는 특정 응용에 대해 바람직하고 유리할 수 있는 다른 구현의 하나 이상의 다른 특징들과 결합될 수 있다.

[0076] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 구체예만을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 다르게 지시하지 않는 한 복수 형태를 포함하고자 한다. 또한, 용어 "포함하는", "포함한다", "가지는", "가지다", "함께" 또는 그 변형된 용어가 상세한 설명 및/또는 청구범위에서 사용되는 한, 그러한 용어는 용어 "포함하는"과 유사한 방식으로 포함하고자 한다.

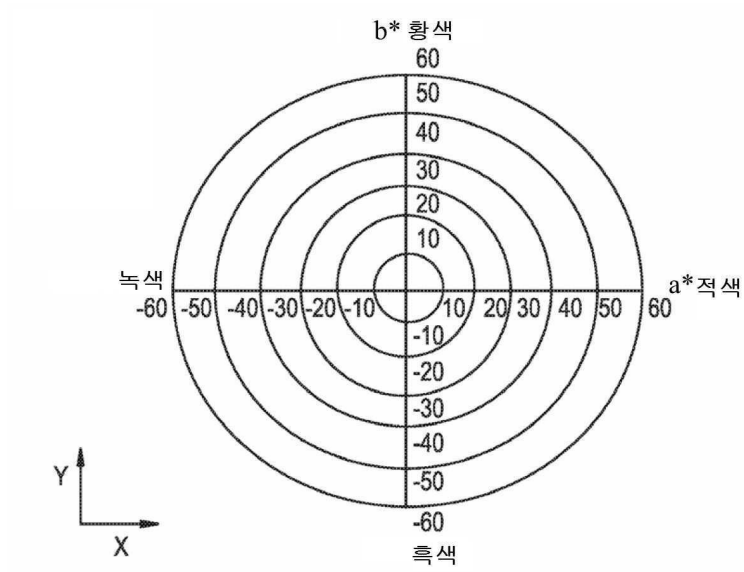
[0077] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 용어 (기술 및 과학 용어 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 용어와 같은 용어는 관련 기술의 맥락에서 그의 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 명시적으로 정의되지 않는 한, 이상적이거나 지나치게 형식적으로 해석되지 않아야 할 것이다.

도면

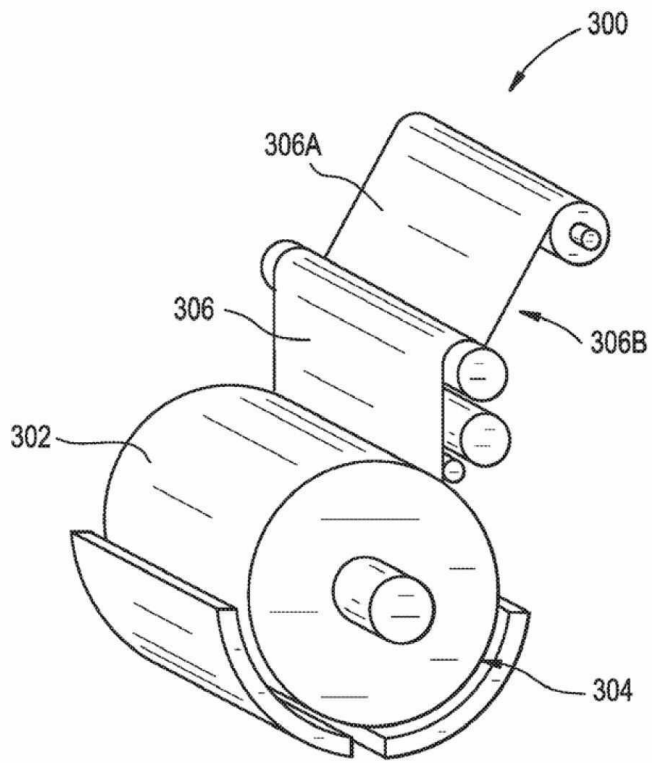
도면1



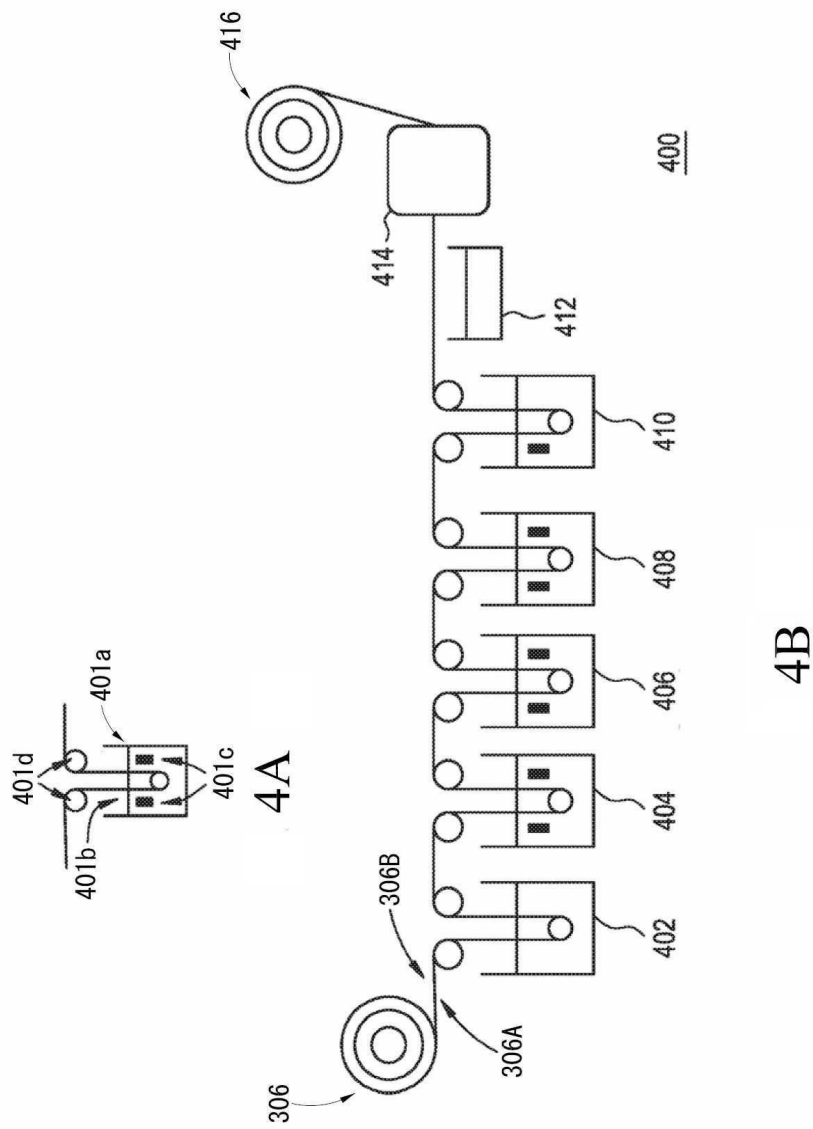
도면2



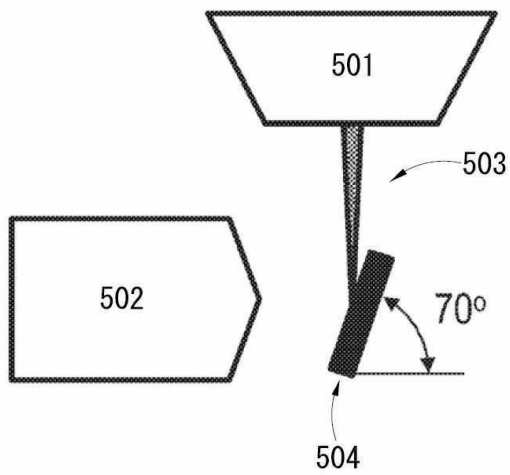
도면3



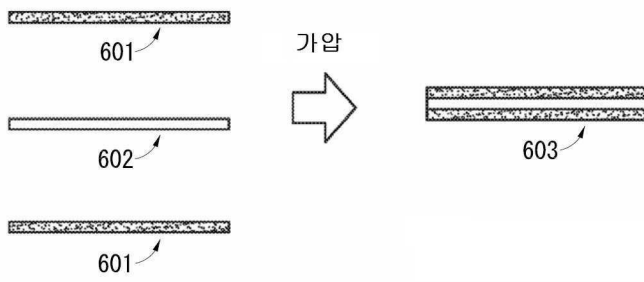
도면4



도면5



도면6a

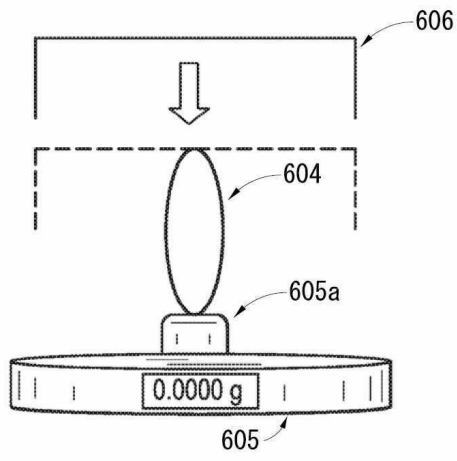


6A

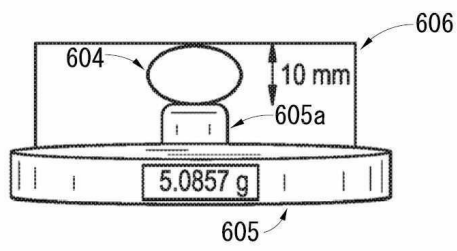


6B

도면6b

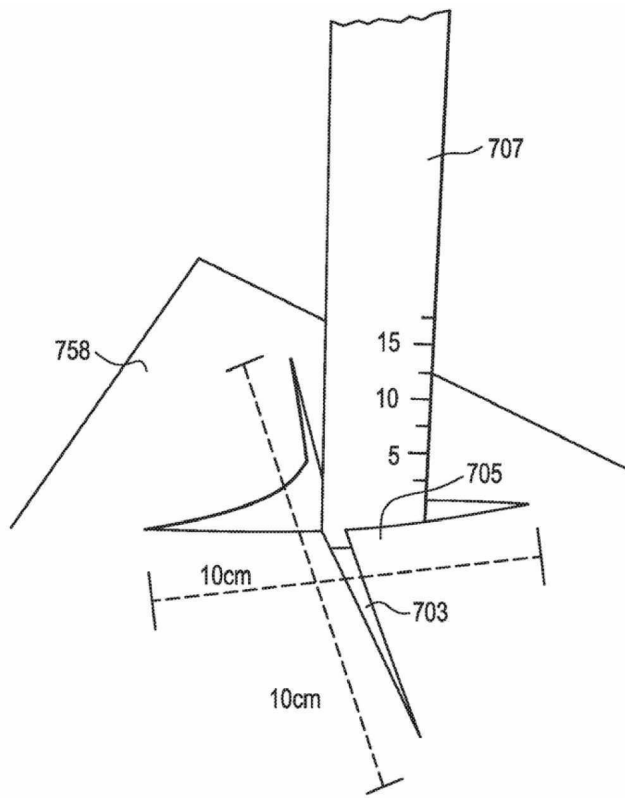


6C



6D

도면7

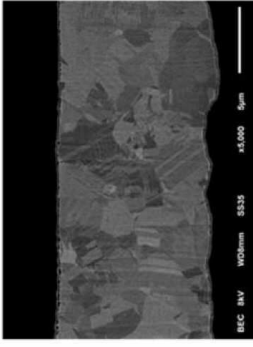
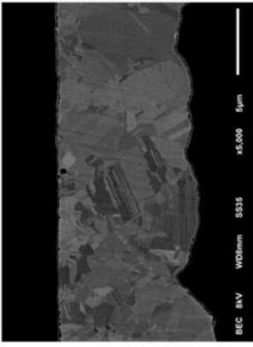
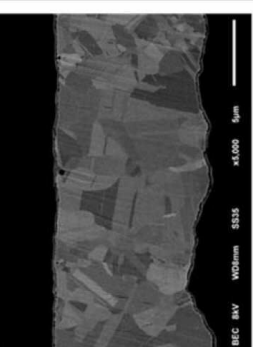


도면8

표 2: 구리박 샘플에서의 측정치

샘플	구리박-비어닐링		구리박-어닐링 후				폴리이미드 상의 구리박		
	표준 인장 강도 kgf/mm ²	색상 L*	인장 강도 kgf/mm ²	인장 강도 감소 %	입도 μm	LAGB %	반발력 g	말림 높이 mm	최대 높이 mm
실시에 1	54.8	75.28	35.6	35.1	4.67	3.73	13.75	2.63/2.67/2.48/2.52	2.67
실시에 2	55.0	83.56	35.0	36.4	4.60	5.93	13.87	2.71/2.75/2.81/2.69	2.81
실시에 3	54.5	87.35	34.7	36.3	4.52	6.48	13.99	2.85/2.90/2.90/2.96	2.96
실시에 4	47.3	76.09	26.6	43.7	5.33	3.56	13.10	1.81/1.77/1.75/1.79	1.81
실시에 5	48.5	84.18	28.0	42.3	5.25	5.89	13.20	1.88/1.93/1.96/1.90	1.96
실시에 6	46.7	88.78	25.9	44.5	5.18	6.91	13.45	2.25/2.18/2.27/2.20	2.27
실시에 7	40.2	78.41	20.9	47.9	7.47	3.80	12.01	0.45/0.51/0.53/0.47	0.53
실시에 8	40.9	86.54	21.0	48.6	7.20	5.87	12.10	0.58/0.66/0.59/0.69	0.69
실시에 9	41.1	89.23	20.6	50.0	7.17	6.98	12.65	1.31/1.35/1.35/1.38	1.38
비교예 1	60.3	81.42	42.8	29.0	3.20	5.62	17.88	7.69/7.65/7.56/7.50	7.69
비교예 2	58.5	82.11	39.5	32.5	4.01	5.49	16.46	5.79/5.86/5.89/5.84	5.89
비교예 3	54.2	91.93	35.0	35.4	4.47	8.47	15.52	4.65/4.71/4.75/4.60	4.75
비교예 4	40.6	93.92	20.4	49.8	7.11	7.56	14.65	3.81/3.69/3.78/3.66	3.81
비교예 5	59.8	92.01	42.5	28.9	2.87	9.44	18.12	7.84/7.91/7.77/7.70	7.91
비교예 6	57.9	94.20	39.8	31.3	3.45	9.20	17.55	7.04/6.95/6.88/7.10	7.10

도면9

[Cl-]	0ppm	2ppm	5ppm
			
[Cl-]	10ppm	15ppm	25ppm
	