



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0141704  
(43) 공개일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 7/06 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7030582  
(22) 출원일자(국제) 2013년02월28일  
심사청구일자 2014년10월30일  
(85) 번역문제출일자 2014년10월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/055572  
(87) 국제공개번호 WO 2013/146088  
국제공개일자 2013년10월03일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-083265 2012년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인  
제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시기가이샤  
일본국 도쿄도 치요다구 오테마치 2초메 6반 3고  
(72) 발명자  
모리야마 데루마사  
일본 이바라키켄 히타치시 시로가네쵸 3쵸메 3방  
1고 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시기가이샤  
히타치지교쇼 도하쿠세이조우부 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

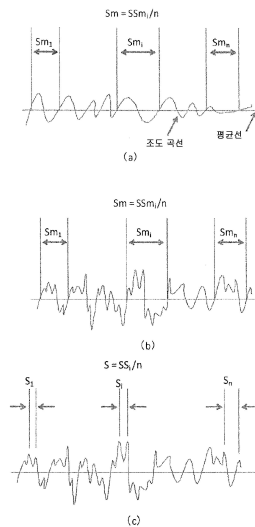
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 금속박

(57) 요약

접착제와의 밀착성이 우수한 금속박을 제공한다. 적어도 일방의 면에 있어서, 10 점 평균 조도  $R_z$  가  $2.0 \mu\text{m}$  이상  $6.0 \mu\text{m}$  이하이고, 또한 이것과 국부 산정의 평균 간격  $S$  의 비 ( $R_z/S$ ) 가 2.0 이상 6.0 이하인 금속박.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 일방의 면에 있어서, 10 점 평균 조도  $R_z$  가  $2.0\ \mu\text{m}$  이상  $6.0\ \mu\text{m}$  이하이고, 또한 이것과 국부 산정의 평균 간격  $S$  의 비 ( $R_z/S$ ) 가 2.0 이상 6.0 이하인 금속박.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
금속박이 동박인 금속박.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
국부 산정의 평균 간격  $S$  가  $0.5\ \mu\text{m}$  이상  $3.0\ \mu\text{m}$  이하인 금속박.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
요철의 평균 간격  $S_m$  에 대한 10 점 평균 조도  $R_z$  의 비 ( $R_z/S_m$ ) 가 0.5 이상 4.0 이하인 금속박.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
요철의 평균 간격  $S_m$  이  $1.0\ \mu\text{m}$  이상  $4.0\ \mu\text{m}$  이하인 금속박.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 적어도 일방의 면에 있어서, Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층이 형성되어 있는 금속박.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,  
표면 피복층 상에 실란 커플링제 처리층이 형성되어 있는 금속박.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
금속박이 전해 동박인 금속박.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 금속박과 수지를 접착제를 개재하여 접합한 적층판.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서,  
수지가 플라스틱 필름인 적층판.

### 청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 적층판의 금속박이 부분적으로 에칭되어 회로를 형성하고 있는 배선판.

#### 청구항 12

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 적층판을 가공하여 얻은 태양 전지 이면 보호 시트 또는 태양 전지 이면 배선 시트.

#### 청구항 13

구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/ℓ 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/ℓ 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/ℓ 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시키는 공정을 포함하는 동박의 제조 방법.

#### 청구항 14

구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/ℓ 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/ℓ 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/ℓ 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시켜 미처리 동박을 얻는 제박 공정과, 상기 미처리 동박의 적어도 일방의 면에 Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층을 형성한 후, 상기 표면 피복층 상에 실란 커플링제층을 형성하는 표면 처리 공정을 포함하는 동박의 제조 방법.

#### 청구항 15

구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/ℓ 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/ℓ 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/ℓ 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시켜 미처리 동박을 얻는 제박 공정과, 상기 미처리 동박의 적어도 일방의 면에 조화 처리를 실시한 후에 Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층을 형성하고, 이어서 상기 표면 피복층 상에 실란 커플링제층을 형성하는 표면 처리 공정을 포함하는 동박의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 동박과 수지를 접착제를 개재하여 접합하는 공정을 포함하는 적층판의 제조 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 프린트 배선판용 금속박에 관한 것이다. 또, 본 발명은 금속박과 수지의 적층체, 특히 태양 전지 이면 보호 시트 및 태양 전지 이면 배선 시트로서 바람직한 적층체에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 종래, 금속박과 수지를 붙인 적층체의 공업적 용도로서 대표적인 것에 플렉시블 프린트 배선판용 구리 피복 적층판이 있고, 수지로는 폴리이미드계 재료가, 금속박으로는 동박이 주로 사용되고 있었다. 이러한 기술에 더하여 최근에는, 동박의 양호한 전기 전도성·열전도성을 이용한 새로운 공업적 용도로서, 동박과 폴리이미드 이외의 여러가지 수지를 접착제를 개재하여 접착하여, 시트상의 구조 재료, 회로 재료 또는 방열 재료로서 사용하는 기술이 연구·개발되고 있다.

[0003] 이와 같은 기술로서, 예를 들어 특허문헌 1 (일본 공개특허공보 2009-170771호) 에 개시된 바와 같이, 태양 전지 이면 보호 시트의 열전도성을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 동박의 양면에 플라스틱 필름을 적층한 구조의 태양 전지 이면 보호 시트가 제안되어 있다.

[0004] 또, 예를 들어 특허문헌 2 (일본 공개특허공보 2011-061151호) 에 개시된 바와 같이, 태양 전지 이면 보호 시트

중의 동박이 회로상으로 패턴 가공되어 있고, 그 패턴부와 태양 전지 셀 이면에 형성된 단자부가 접속됨으로써 배선재로서도 기능하는 태양 전지 이면 배선 시트가 개발되고 있다.

[0005] 한편으로, 동박은 종래, 주로 프린트 배선판의 회로 재료로서 사용되어 왔다. 동박과 열경화성 절연 수지를 당해 수지의 유리 전이 온도 이상의 고온에서 열 압착시켜 구리 피복 적층판으로 한 후에, 에칭에 의해 동박면에 도체 패턴을 형성한다는 공정을 거쳐 제조되는 것이 일반적이다. 동박과 열경화성 절연 수지의 밀착성을 향상시키는 기술로서, 조화(粗化) 처리로 불리는 동박 표면에 요철을 형성하는 표면 처리를 실시하는 것이 일반적으로 실시되고 있다. 예를 들어 전해 동박의 조면(석출면)에 황산구리 산성 도금욕을 사용하여, 나뭇가지 형상 또는 작은 구형상으로 구리 입자를 다수 전착시켜 미세한 요철을 형성하고, 투모 효과(앵커 효과라고도 한다)에 의해 밀착성을 개선시키는 방법이 있다. 조화 처리 후에는 밀착 강도를 더욱 향상시키기 위해서 크로메이트 처리에 의한 Cr 산화물 피막 형성이나 실란 커플링제에 의한 표면 처리 등이 일반적으로 실시되고 있다.

[0006] 종래의 프린트 배선판용 동박에 있어서, 표면 조도에 주목하여 동박과 수지의 접착성을 향상시키는 것을 꾀한 기술은 많은데, 동박의 표면 조도를 나타내는 지표는 종래, JIS B0601-1994 에서 규정되는 10 점 평균 조도 Rz로, 열경화성 수지와 접착면의 Rz 를 제어함으로써 당해 수지와 밀착성을 얻는 기술이 다수 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 3 (일본 공개특허공보 2005-48269호) 등이 해당된다.

[0007] 그러나, 투모 효과에 의한 접착의 본질을 생각했을 경우, 동박의 표면적을 대상 접착물에 대해 최적화하는 것이야말로 가장 중요하다. 이 점에서, 동박과 접착제의 밀착성을 논의하기 위해서는 동박의 표면 요철의 높이를 나타내는 Rz 를 제어하는 것만으로는 불충분하여, 요철의 간격도 함께 고려할 필요가 있다. 일반적으로, 요철의 높낮이 차가 클수록, 요컨대 Rz 가 클수록, 또 요철의 간격이 작을수록 표면적은 커진다. 요철의 간격을 나타내는 지표로서 대표적인 것으로서, JIS B0601-1994 에서 규정되는 요철의 평균 간격 Sm 과 국부 산정의 평균 간격 S 가 있다.

[0008] 예를 들어, 특허문헌 4 (일본 공개특허공보 2011-216598호) 에는, Rz 에 더하여 Sm 을 제어하고, Rz 와 Sm 의 비(Rz/Sm)가 1.5 ~ 3.5 의 범위에 있는 금속박과 열가소성 액정 폴리머 필름을 적층하여 얻은 고주파 회로 기판이 제안되어 있고, 이로써 금속박(실시예에 있어서는 시판되는 동박)과 액정 폴리머의 높은 밀착성을 얻을 수 있다고 되어 있다. 특허문헌 5 (일본 공개특허공보 2011-219790호) 에는, Rz 와 S 의 범위가 규정된 구리 피복 적층판용 동박이 제안되어 있고, 파장 408 nm 의 바이올렛 레이저를 사용하여 측정된 동박 조화 입자의 S 가 210 nm 이하라고 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2009-170771호  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-061151호  
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-48269호  
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2011-216598호  
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2011-219790호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 이와 같이, 프린트 배선판용 동박에 대해서는, 수지와 접착성을 높이기 위해서 표면 조도의 최적화가 모색되어 왔다. 그러나, 종래 프린트 배선판용으로 사용되어 온 조화 처리 동박을 접착제를 개재하여 수지와 적층하는 경우, 동박과 접착제의 사이에 충분한 밀착성이 얻어지지 않을 뿐만 아니라, 당해 적층 시트가 고온·고습 조건하에 장시간 놓여지면, 그 밀착성이 크게 저하된다는 문제가 있었다. 또한 접착제의 두께가 불필요하게 두꺼워져 비경제적이라는 문제도 있다.

[0011] 이러한 문제가 일어나는 원인으로는, 미세한 요철을 갖는 동박 표면과 접착제가 충분한 접촉 면적에서 밀착되어

있지 않은 것을 생각할 수 있다. 특허문헌 4 (일본 공개특허공보 2005-48269호) 에서는 Rz 에 대하여 Sm 을 제어하고 있는데, Rz 에 대하여 Sm 을 제어하는 것은 동박과 접착제 및 수지와와의 접착의 본질을 완전히 설명했다고는 할 수 없다. 왜냐하면, Sm 이란 요철의 산곡 (山谷) 주기의 평균치를 나타내는 데에 지나지 않아, 그 주기 중에 다수 존재하는 미세한 요철의 존재가 고려되어 있지 않기 때문이다.

[0012] 이는 도 1 에 의해 이해된다. 도 1 의 (a) 와 (b) 는 동일한 Sm 을 갖는 표면 조도 곡선의 모식도이지만, (b) 에서는 요철의 산곡 주기 중에 더욱 미세한 요철이 존재한다. (b) 쪽이 (a) 보다 표면적이 크기 때문에, 보다 큰 투모 효과를 얻을 수 있음을 용이하게 알 수 있다. 미세한 요철 하나 하나의 간격을 나타내는 표면 조도의 지표는 전술한 국부 산정의 평균 간격 S 이다. S 란, 도 1 의 (c) 에 모식적으로 나타내는 표면 조도 곡선의 개개의 산의 정점 간격의 평균이다. 따라서, Rz 와 S 를 적절히 제어하는 것이 보다 중요하다.

[0013] 이 점, 특허문헌 5 (일본 공개특허공보 2011-219790호) 에는, Rz 와 S 의 범위가 규정된 구리 피복 적층판용 동박이 제안되어 있고, 파장 408 nm 의 바이올렛 레이저를 사용하여 측정된 동박 조화 입자의 S 를 210 nm 이하로 제어하고 있다. 그리고, 조화 입자의 간격이 조밀하기 때문에 단위 면적당의 조화 입자가 많고, 이 때문에, 수지 기판과의 접착 표면적이 증가하여 효율적인 투모 효과가 얻어지므로, S 는 작을수록 바람직하다고 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 5 에서는, 접착제를 개재한 동박과 수지의 접착성을 논의하고 있는 것이 아니라, 당해 문헌에 기재되는 동박의 Rz 및 S 의 범위는, 접착제와의 접착을 생각할 때에는 S 가 지나치게 작아 충분한 밀착성이 얻어지지 않는다는 문제를 본 발명자는 알아내었다.

[0014] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 창작된 것으로, 접착제와의 밀착성이 우수한 금속박을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 본 발명은 접착제를 개재하여 접착된, 밀착성이 높은 상기 금속박과 수지의 적층체를 제공하는 것을 다른 과제의 하나로 한다. 또한, 본 발명은 상기 적층체를 구비한 태양 전지 이면 보호 시트 또는 태양 전지 이면 배선 시트를 제공하는 것을 또 다른 과제의 하나로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자는, 예의 연구한 결과, 접착제와의 접착면에 있어서의 10 점 평균 조도 Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  이상 6.0  $\mu\text{m}$  이하의 범위 내에 있고, 또한, 국부 산정의 평균 간격 S 와의 비 (Rz/S) 가 2.0 이상 6.0 이하의 범위 내에 있는 금속박이 접착제와의 밀착성이 우수한 것을 알아내었다.

[0016] 본 발명은 상기 지견에 기초하여 완성된 것으로, 일 측면에 있어서, 적어도 일방의 면에 있어서, 10 점 평균 조도 Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  이상 6.0  $\mu\text{m}$  이하이고, 또한 이것과 국부 산정의 평균 간격 S 의 비 (Rz/S) 가 2.0 이상 6.0 이하인 금속박이다.

[0017] 본 발명에 관련된 금속박의 일 실시형태에 있어서는, 금속박이 동박이다.

[0018] 본 발명에 관련된 금속박의 다른 일 실시형태에 있어서는, 국부 산정의 평균 간격 S 가 0.5  $\mu\text{m}$  이상 3.0  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0019] 본 발명에 관련된 금속박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 요철의 평균 간격 Sm 에 대한 10 점 평균 조도 Rz 의 비 (Rz/Sm) 가 0.5 이상 4.0 이하이다.

[0020] 본 발명에 관련된 금속박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 요철의 평균 간격 Sm 이 1.0  $\mu\text{m}$  이상 4.0  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0021] 본 발명에 관련된 금속박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 상기 적어도 일방의 면에 있어서, Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층이 형성되어 있다.

[0022] 본 발명에 관련된 금속박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 표면 피복층 상에 실란 커플링제 처리층이 형성되어 있다.

[0023] 본 발명에 관련된 금속박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 금속박이 전해 동박이다.

[0024] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 금속박과 수지를 접착제를 개재하여 첩합 (貼合) 한 적층판이다.

- [0025] 본 발명에 관련된 적층판의 일 실시형태에 있어서는, 수지가 플라스틱 필름이다.
- [0026] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 적층판의 금속박이 부분적으로 에칭되어 회로를 형성하고 있는 배선판이다.
- [0027] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 적층판을 가공하여 얻은 태양 전지 이면 보호 시트 또는 태양 전지 이면 배선 시트이다.
- [0028] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/l 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/l 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/l 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시키는 공정을 포함하는 동박의 제조 방법이다.
- [0029] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/l 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/l 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/l 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시켜 미처리 동박을 얻는 제박(製箔) 공정과, 상기 미처리 동박의 적어도 일방의 면에 Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층을 형성한 후, 상기 표면 피복층 상에 실란 커플링제층을 형성하는 표면 처리 공정을 포함하는 동박의 제조 방법이다.
- [0030] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 구리 및 황산을 함유하는 전해액에 염화물 이온 20 ~ 100 mg/l 와, 젤라틴 0.2 ~ 6.0 mg/l 와, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 0.01 ~ 2.0 mg/l 를 첨가하고, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 구리를 전착시켜 미처리 동박을 얻는 제박 공정과, 상기 미처리 동박의 적어도 일방의 면에 조화 처리를 실시한 후에 Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cu-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Co-Ni 합금으로 이루어지는 피복층, Ni-Zn 합금으로 이루어지는 피복층, Cr 산화물로 이루어지는 방청 피복층 중 어느 하나 또는 복수의 표면 피복층을 형성하고, 이어서 상기 표면 피복층 상에 실란 커플링제층을 형성하는 표면 처리 공정을 포함하는 동박의 제조 방법이다.
- [0031] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 동박의 제조 방법에 의해 제조된 동박과 수지를 접착제를 개재하여 접합하는 공정을 포함하는 적층판의 제조 방법이다.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명에 관련된 금속박은 접착제와의 밀착성이 높기 때문에, 접착제를 개재하여 수지와 접착시켰을 때에 우수한 밀착성을 나타낸다. 그 때문에, 본 발명에 관련된 금속박과 수지의 적층체는 예를 들어 태양 전지 이면 보호 시트 및 태양 전지 이면 배선 시트로서 바람직하게 사용 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1 은, 요철의 평균 간격  $S_m$  과 국부 산정의 평균 간격  $S$  의 차이를 설명하기 위한 모식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명에 있어서 사용되는 금속박으로는 특별히 한정되지 않지만, 전형적으로는 동박을 사용할 수 있다. 단, Rz, 및 Rz 와 S 의 비 (Rz/S) 가 본 발명에서 나타내는 범위 내에 있다면, 동박 이외의 금속박을 사용할 수 있는 것은 말할 필요도 없다. 예를 들어, 니켈박, 알루미늄박을 사용할 수 있다. 또, 합금박을 사용할 수도 있다.
- [0035] 동박은, 그 제조 방법의 차이에 따라 전해 동박과 압연 동박으로 크게 구별된다. 어느 쪽도 프린트 배선판의 회로 재료로서 사용되는 경우가 많다. 일반적으로는, 전해 동박은 제박 공정에 있어서 황산구리 도금욕으로부터 티탄 혹은 스테인리스강제의 회전 드럼 상에 구리를 전해 석출하여 제조된다. 이 때, 회전 드럼측의 면을 샤이니면(또는 드럼면), 그 반대측의 전해액에 접하고 있던 면을 매트면(또는 석출면, 조면)으로 호칭하는 것이 일반적이다. 그 후, 수지와의 밀착 강도를 향상시키기 위해서, 표면 처리 공정에 있어서 일반적으로는 어느 일방 혹은 양방의 면에 조화 처리, 방청 처리, 실란 커플링제 처리가 실시된다.
- [0036] 압연 동박은 압연 롤에 의한 소성 가공과 열처리를 반복하여 제조된다(압연 공정). 그 후, 일반적으로는 전해 동박과 마찬가지로 표면 처리 공정에서 조화 처리, 방청 처리, 실란 커플링제 처리가 실시된다.

- [0037] 동박의 조성으로는 프린트 배선판의 도체 패턴으로서 통상 사용되는 전해동, 무전해동, 터프 피치동나 무산소동과 같은 고순도의 구리 외, 예를 들어 Sn 함유 구리, Ag 함유 구리, Cr, Zr 또는 Mg 등을 첨가한 구리 합금, Ni 및 Si 등을 첨가한 콜슨계 구리 합금과 같은 구리 합금도 사용 가능하다. 또한, 본 명세서에 있어서 용어 「동박」을 단독으로 사용했을 때에는 구리 합금박도 포함하는 것으로 한다.
- [0038] 본 발명에 사용할 수 있는 동박의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없고, 실용에 적절한 두께로 적절히 조절하면 된다. 예를 들어, 2 ~ 300  $\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다. 단, 본 발명의 동박을 회로 재료로서도 사용하는 경우에는 동박 두께는 5 ~ 105  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 12 ~ 70  $\mu\text{m}$  이고, 전형적으로는 18 ~ 35  $\mu\text{m}$  정도이다.
- [0039] 본 발명에 관련된 금속박은, 적어도 일방의 면의 Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  이상 6.0  $\mu\text{m}$  이하이고, 또한 Rz 와 S 의 비 (Rz/S) 가 2.0 이상 6.0 이하인 것을 특징의 하나로 한다. 본 발명에 있어서, Rz 는 JIS B0601-1994 에서 규정되는 10 점 평균 조도를 나타내고, S 는 JIS B0601-1994 에서 규정되는 국부 산정의 평균 간격 S 를 나타낸다.
- [0040] Rz 가 6.0  $\mu\text{m}$  보다 크면, 동박 표면 요철의 곡부로 접착제가 들어가지 않아, 밀착 강도가 저하되는 경우가 있다. 또, 요철부에 보다 많은 접착제를 충전할 필요가 있기 때문에, 사용하는 접착제의 도포량이 불필요하게 증가하여 비경제적이라는 문제도 있다. 그래서, Rz 는 6.0  $\mu\text{m}$  이하로 규정하였다. Rz 는 바람직하게는 5.5  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0041] Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  보다 작은 경우에도, 필요 충분한 접착제와의 밀착 강도가 얻어지지 않는다. 이것은, 금속박과 접착제의 접촉 면적이 적기 때문에, 투묘 효과 (앵커 효과) 에 의한 밀착이 충분히 얻어지지 않기 때문이다. 그래서, Rz 는 2.0  $\mu\text{m}$  이상으로 규정하였다. Rz 는 바람직하게는 2.5  $\mu\text{m}$  이상이고, 보다 바람직하게는 3.0  $\mu\text{m}$  이상이다.
- [0042] 금속박과 접착제의 밀착 강도를 더욱 높이기 위해서는, Rz 의 범위뿐만 아니라, Rz 와 S 의 비 (Rz/S) 도 함께 고려할 필요가 있다. 종래 프린트 배선판 용도에 사용되어 온 동박은 Rz/S 가 6.0 보다 높은 경향이 있다. 이것은, 표면의 수평 방향의 요철 간격이 요철의 높이에 대해 지나치게 작은 것을 의미한다. 이 경우에도, 접착제가 요철부로 들어가지 않아, 밀착 강도가 충분히 얻어지지 않는다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 요철의 수평 방향의 간격을 나타내는 지표인 국부 산정 평균 간격 S 의 비 (Rz/S) 를 6.0 이하로 규정하였다. Rz/S 는 바람직하게는 5.5 이하이다.
- [0043] 또, 회로 폭이 특별히 좁은 프린트 배선판 용도에 사용되는 저프로파일 동박 또는 리튬 이온 전지 부극 집전체 용의 양면 평활박에서는, Rz/S 가 2.0 보다 작은 경향이 있고, 이 경우에도 접착제와의 밀착 강도는 낮다. 이것은, 요철의 높이가 요철의 간격에 비해 지나치게 작기 때문에, 투묘 효과 (앵커 효과) 에 의한 밀착이 충분히 얻어지지 않기 때문이다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 요철의 수평 방향의 간격을 나타내는 지표인 국부 산정 평균 간격 S 와의 비 (Rz/S) 를 2.0 이상으로 규정하였다. Rz/S 는 바람직하게는 2.2 이상이고, 보다 바람직하게는 3.5 이상이다.
- [0044] 또, 국부 산정 평균 간격 S 자체에 대해서는, Rz 및 Rz/S 를 규정함으로써 간접적으로 규정되지만, S 가 지나치게 작으면 접착제가 요철부로 들어갈 수 없으므로, S 는 0.5  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 1.0  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하다. S 의 상한에 대해서도 동일하게 Rz 및 Rz/S 를 규정함으로써 간접적으로 규정되지만, 3.0  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 2.5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. S 가 이 범위보다 크면 접착제와의 밀착 강도가 저하된다.
- [0045] 금속박과 접착제의 밀착 강도를 높이는 데에 있어서는, 요철의 평균 간격 Sm 에 대한 10 점 평균 조도 Rz 의 비 (Rz/Sm) 가 0.5 이상 4.0 이하인 것이 바람직하고, 1.0 이상 2.0 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 요철의 평균 간격 Sm 이 1.0  $\mu\text{m}$  이상 4.0  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 2.0  $\mu\text{m}$  이상 3.5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. 단, 전제된 바와 같이 이들을 규정하는 것만으로는 충분한 밀착 강도는 얻을 수 없어, Rz 및 Rz/S 의 양방을 적절한 범위로 조절할 필요가 있다. Sm 은 JIS B0601-1994 에서 규정되는 요철의 평균 간격을 나타낸다.
- [0046] 본 발명의 Rz 및 Rz/S 의 최적 범위를 갖는 금속박을 제조하는 방법으로는, 전해 또는 압연에 의해 얻어진 Cu, Ni, Fe, Al 등으로 이루어지는 금속박의 표면에 여러 가지 조화 처리를 실시하는 것을 생각할 수 있다. 조화 처리로는 구체적으로, 미세 입자의 전착에 의한 조화 처리, 약제에 의한 화학적 에칭, 양극 산화법을 사용할 수 있다.

- [0047] 특히, 본 발명의 Rz 및 Rz/S 의 최적 범위를 갖는 동박을 제조하기 위해서는, 제박 공정의 제조 조건을 최적화 하는 것이 좋다. 구체적으로는, 황산구리의 전해액에 여러 가지 첨가제를 더하여, 소정의 전해 조건에서 제 박을 실시하는 것이 바람직하다. 첨가제로는, 아교를 대표예로 하는 젤라틴을 0.2 ~ 6.0 mg/ℓ, 바람직하 게는 2.0 ~ 5.5 mg/ℓ, 및 염화물 이온을 20 ~ 100 mg/ℓ, 바람직하게는 20 ~ 60 mg/ℓ 의 농도 범위에서 사 용한다. 이것에 더하여, 티오우레아 및 활성 황 함유 물질의 적어도 1 종의 합계 농도를 0.01 ~ 2.0 mg/ℓ, 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 mg/ℓ 로서 첨가함으로써 10 점 평균 조도 Rz 및 국부 산정 평균 간격 S 를 최 적인 범위로 조정할 수 있다. 전해 조건으로는, 액온을 40 ~ 70 ℃, 바람직하게는 50 ~ 65 ℃, 전류 밀도 10 ~ 90 A/dm<sup>2</sup>, 바람직하게는 50 ~ 90 A/dm<sup>2</sup>, 전해액의 선 유속을 1.0 ~ 5.0 m/초, 바람직하게는 3.0 ~ 5.0 m/초의 범위에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0048] 전해액 중의 황산 농도로는 한정적인 것은 아니지만, 전해액의 도전율을 높이고 전해 전압을 낮추어, 소비 전력 을 삭감하기 위해서는 50 ~ 150 g/ℓ 로 하는 것이 바람직하고, 80 ~ 120 g/ℓ 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 전해액 중의 구리 농도로는 한정적인 것은 아니지만, 상업 생산시의 생산성을 향상시키기 위해 50 ~ 150 g/ℓ 로 하는 것이 바람직하고, 80 ~ 120 g/ℓ 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 관련된 금속박의 표면에는, 추가로, 금속박의 산화 변색 방지, 접착제와의 밀착 강도 향상 등의 목적 에서 각종 내열·방청 표면 처리 또는 실란 커플링제 처리를 실시해도 된다. 예를 들어, 본 발명에 관련된 금속박의 일 실시형태에 있어서는, 적어도 상기 서술한 표면 조도의 규정을 만족하는 면에 Cu-Zn 합금, Cu-Ni 합금, Ni-Co 합금, Ni-Zn 합금, Cr 산화물로 이루어지는 피복 처리층의 어느 하나 혹은 복수를 조합하여 적층할 수 있다. 예를 들어, Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복 처리층을 형성하고, 그 위에 Ni-Zn 합금으로 이루어 지는 피복 처리층을 적층하는 경우, Cu-Zn 합금의 피복 처리층을 형성하고, 그 위에 Cr 산화물로 이루어지는 피 복 처리층을 적층하는 경우, Cu-Zn 합금으로 이루어지는 피복 처리층을 형성하고, 그 위에 Ni-Zn 합금으로 이루 어지는 피복 처리층 및 Cr 산화물로 이루어지는 피복 처리층을 순서대로 적층하는 경우, Ni-Zn 합금으로 이루 어지는 피복 처리층을 형성하고, 그 위에 Cr 산화물로 이루어지는 피복 처리층을 형성하는 경우를 들 수 있다.
- [0051] 피복 처리층 전체의 두께는, 제박 공정에서 얻어진 Rz 및 Rz/S 에 변화를 주지 않는 범위가 바람직하고, 피복 처리층 전체의 피복량으로는 0.01 ~ 10 mg/dm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 6.0 mg/dm<sup>2</sup>, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 mg/dm<sup>2</sup> 의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0052] 또, 본 발명에 관련된 동박의 또 다른 일 실시형태에 있어서는, 상기 피복 처리층 상에 실란 커플링제에 의한 표면 피복을 실시해도 된다. 실란 커플링제에 의한 표면 피복층은, 금속(동박) 표면과 유기 재료(접착제) 표면을 가교하여 서로의 밀착력을 향상시키므로 효과적이다.
- [0053] 실란 커플링제층은 통상 수 ~ 수십 원자분의 두께를 가져, 매우 얇기 때문에 동박의 Rz 및 Rz/S 의 값을 크게 변화시키는 경우는 없다.
- [0054] 본 발명에 관련된 금속박은, 상기 서술한 특정한 표면 조도를 가지고 있는 것에 의해, 접착제와 우수한 밀착성 을 나타낸다. 금속박과 수지의 적층에 사용되는 접착제에는 한정적인 것은 아니지만, 예를 들어 에폭시계 수지 접착제, 우레탄계 수지 접착제 및 폴리에스테르계 수지 접착제 등에 대해 그 효과가 높다. 폴리이미드 계 접착제에도 사용 가능하지만, 폴리이미드계 접착제는 접착 강도가 종래의 동박에 있어서도 높은 접착 강도가 얻어지므로, 본 발명의 우수한 접착 강도가 유의하게 발휘되는 것은 폴리이미드계 접착제 이외의 접착제와의 접 합시이다.
- [0055] 본 발명에 관련된 금속박은, 접착제를 개재하여 수지와 접합시킴으로써 적층판을 형성할 수 있다. 금속박으 로서 동박을 사용하여 수지, 특히 절연성 열경화성 수지와 열 압착시켜 구리 피복 적층판으로 할 수도 있다. 수지의 소재로는 한정적인 것은 아니지만, 예를 들어 폴리불화비닐(PVF), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테 트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소 함유 수지, 아세트산비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부 틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리페닐렌술폰아이드(PPS) 등의 폴리올레핀 수지 등을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 절연성 열경화성 수지로는 한정적인 것은 아니지만, 에폭시 수지, 비스말레이미드-트리아진 수지 등을 들 수 있다. 당연히 폴리이미드와 접합시킬 수도 있다.
- [0056] 수지의 두께에는 특별히 제한은 없고, 용도에 따라 적절히 변경하면 되는데, 플라스틱 필름 정도의 유연성이 있 는 두께, 예를 들어 10 ~ 1000 μm 의 두께로 할 수 있다.

- [0057] 적층판은, 금속박을 부분적으로 에칭함으로써 회로를 형성한 배선판에 가공 할 수 있고, 프린트 배선판이나 태양 전지 이면 배선 시트로서 사용할 수 있다. 적층판을 가공하여 태양 전지 이면 보호 시트로 할 수도 있다.
- [0058] 실시예
- [0059] 이하에, 본 발명의 실시예를 나타낸다. 이들은 본 발명을 보다 잘 이해하기 위해서 제공하는 것으로, 본 발명이 후술하는 실시예에 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0060] (제박 공정)
- [0061] 하기에 나타내는 바와 같은 전해액 및 전해 조건에서 스테인리스강제의 원주형 캐소드 상에 전석(電析)시켜, 소정 두께의 동박을 얻었다. 모든 실시예 및 비교예에 있어서, 두께 35  $\mu\text{m}$  의 전해 동박(단, 실시예 11 은 알루미늄박) 으로 하였다.
- [0062] (제박 공정의 전해액 조성)
- [0063] Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  로서) : 100 g/ℓ
- [0064]  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 100 g/ℓ
- [0065] 첨가제로서 Cl (염화물 이온으로서), 아교, 및 티오우레아를 표 1 에 기재된 각 첨가량으로 첨가하였다.
- [0066] (제박 공정의 전해 조건)
- [0067] 액온 : 57  $^{\circ}\text{C}$
- [0068] 전류 밀도 : 40 ~ 80 A/dm<sup>2</sup>
- [0069] 전해액 유속 : 4.0 m/초
- [0070] 실시예 11 에 있어서는, 동박 이외의 금속박으로서 압연에 의해 얻어진 두께 20  $\mu\text{m}$  의 알루미늄박을 사용하였다. 접촉제와의 접촉시키는 면의 Rz 는 고사가 연구소 제조 서프 코더 SE-3C 에 의해 측정하고, 표면 처리 전에 있어서 1.0  $\mu\text{m}$  였다.
- [0071] (조화 처리)
- [0072] 실시예 6 ~ 8 및 11 에 있어서는, 제박 공정에서 얻어진 동박의 매트면 및 알루미늄박의 표면에, 이하에 나타내는 2 단계의 조화 처리를 실시하였다.
- [0073] (1 단계의 조화 처리)
- [0074] 1 단계의 조화 처리의 목적은, 금속박 최표면에 대한 구리 이온 확산의 한계 전류 밀도를 초과하는 전류 밀도로 Cu 미립자를 전착시킴으로써 금속박 표면에 조화 입자의 핵을 생성시키는 것이다.
- [0075] (전해액 조성)
- [0076] Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  로서) : 10 ~ 30 g/ℓ
- [0077]  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 50 ~ 150 g/ℓ
- [0078] As : 1 ~ 2000 mg/ℓ
- [0079] W : 1 ~ 100 mg/ℓ
- [0080] (조화 처리 조건)
- [0081] 액온 : 20 ~ 50  $^{\circ}\text{C}$
- [0082] 전류 밀도 : 20 ~ 100 A/dm<sup>2</sup>
- [0083] 통전 시간 : 1 ~ 10 초
- [0084] (2 단계의 조화 처리)
- [0085] 2 단계의 조화 처리의 목적은, 1 단계의 조화 처리에서 생성된 조화 입자의 핵 위에 평활한 도금을 실시함으로써

써 조화 입자핵을 성장시켜, 소정 크기의 조화 입자로 하는 것이다.

- [0086] (전해액 조성)
- [0087] Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  로서) : 20 ~ 60 g/ℓ
- [0088]  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 50 ~ 150 g/ℓ
- [0089] (조화 처리 조건)
- [0090] 액온 : 30 ~ 60 °C
- [0091] 전류 밀도 : 1 ~ 50 A/dm<sup>2</sup>
- [0092] 통전 시간 : 1 ~ 10 초
- [0093] (표면 처리 공정)
- [0094] 실시예 1 ~ 8 및 10 ~ 11 에 있어서는, 제박 공정에서 얻어진 동박의 매트면 (조면, 석출면) 또는 알루미늄박 (실시예 11) 의 편면 상에, 이하에 나타내는 표면 피복 처리 (a), (b), (c), (d), (e) 중 어느 하나 또는 복수를 선택하여 처리하였다. 각 실시예에서 적용한 표면 처리의 조합을 표 1 에 나타낸다. 각 표면 피복 처리층의 피복량은 표면 피복층을 희질산에 의해 용해한 후, 용해액 중의 피복 처리층 성분 원소의 농도를 ICP-AES 법에 의해 측정하여 산출하였다.
- [0095] (a) Cu-Zn 합금 도금 처리
- [0096] (전해액 조성, pH)
- [0097] NaCN : 10 ~ 30 g/ℓ
- [0098] NaOH : 40 ~ 100 g/ℓ
- [0099]  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  : 60 ~ 120 g/ℓ
- [0100]  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  : 1 ~ 10 g/ℓ
- [0101] pH : 10 ~ 13
- [0102] (전해 조건)
- [0103] 액온 : 50 ~ 80 °C
- [0104] 전류 밀도 : 10 A/dm<sup>2</sup>
- [0105] 도금 시간 : 4 초
- [0106] 피복량 : 5.0 mg/dm<sup>2</sup>
- [0107] (b) Ni-Zn 합금 도금 처리
- [0108] (전해액 조성, pH)
- [0109] Zn ( $\text{Zn}^{2+}$  로서) : 12 ~ 25 g/ℓ
- [0110] Ni ( $\text{Ni}^{2+}$  로서) : 1 ~ 8 g/ℓ
- [0111] pH : 2.0 ~ 4.0
- [0112] (전해 조건)
- [0113] 액온 : 25 ~ 50 °C
- [0114] 전류 밀도 : 10 A/dm<sup>2</sup>
- [0115] 도금 시간 : 2 초
- [0116] 피복량 : 1.5 mg/dm<sup>2</sup>

- [0117] (c) Cu-Ni 합금 도금 처리
- [0118] (전해액 조성, pH)
- [0119] Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  로서) : 0.01 ~ 5.0 g/ℓ
- [0120] Ni ( $\text{Ni}^{2+}$  로서) : 5 ~ 25 g/ℓ
- [0121] pH : 2.0 ~ 4.0
- [0122] (전해 조건)
- [0123] 액온 : 25 ~ 50 °C
- [0124] 전류 밀도 : 5 A/dm<sup>2</sup>
- [0125] 도금 시간 : 2 초
- [0126] 피복량 : 1.0 mg/dm<sup>2</sup>
- [0127] (d) Co-Ni 합금 도금 처리
- [0128] (전해액 조성, pH)
- [0129] Co ( $\text{Co}^{2+}$  로서) : 0.1 ~ 6.0 g/ℓ
- [0130] Ni ( $\text{Ni}^{2+}$  로서) : 5 ~ 20 g/ℓ
- [0131] pH : 2.0 ~ 4.0
- [0132] (전해 조건)
- [0133] 액온 : 25 ~ 50 °C
- [0134] 전류 밀도 : 5 A/dm<sup>2</sup>
- [0135] 도금 시간 : 3 초
- [0136] 피복량 : 3.0 mg/dm<sup>2</sup>
- [0137] (e) 전해 크로메이트 처리
- [0138] (전해액 조성, pH)
- [0139]  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  : 2.0 ~ 6.0 g/ℓ
- [0140] Zn ( $\text{Zn}^{2+}$  로서) : 0 ~ 0.5 g/ℓ
- [0141]  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 5 ~ 15 g/ℓ
- [0142] pH : 3.5 ~ 5.0
- [0143] (전해 조건)
- [0144] 액온 : 20 ~ 60 °C
- [0145] 전류 밀도 : 2.0 A/dm<sup>2</sup>
- [0146] 도금 시간 : 2 초
- [0147] 피복량 : 0.15 mg/dm<sup>2</sup>
- [0148] 마지막으로, 상기 피복 처리층 상에 이하에 나타내는 실란 커플링제 처리를 실시하였다.
- [0149] 실란 커플링제 처리
- [0150] 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 0.2 vol% 용액을 스프레이 도포 후, 기온 100 °C 이상의 공기 중에서 1 ~

10 초간 건조시켰다.

[0151] (표면 조도 측정)

[0152] 이와 같이 하여 제작한 금속박의 매트면의 10 점 평균 조도 Rz, 국부 산정 평균 간격 S 및 요철의 평균 간격 Sm 을 측정하였다. 10 점 평균 조도 Rz 는 고사카 연구소 제조 서프 코더 SE-3C 에 의해 측정하였다. 국부 산정 평균 간격 S 및 요철의 평균 간격 Sm 은 (주) 키엔스 제조 VK-8510 을 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 선 조도-JIS94 모드를 사용하였다. 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0153] (적층 시트의 제조)

[0154] 또한, 제조한 금속박과 접착제의 밀착 강도를 측정하기 위해, 이하의 순서로 금속박과 플라스틱 필름의 적층 시트를 제조하였다.

[0155] (플라스틱 필름)

[0156] 실시예 1 ~ 9 및 11, 비교예 1 ~ 4 에 있어서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 제 필름으로서, 도레이 (주) 제조 루미라 (두께 200  $\mu\text{m}$ ) 를 사용하였다.

[0157] (접착제)

[0158] 접착제는, 토요 모튼 (주) 제조 : 2 액 혼합형 접착제 (주제 : 폴리에스테르계 폴리올 AD-76P1)/(경화제 TCS-4277) 와 아세트산에틸을 혼합하여 사용하였다. 혼합비 (체적 기준) 는, AD-76P1 : TCS-4277 : 아세트산에틸 = 7.5 : 1.0 : 6.5 로 하였다.

[0159] (접착제 도포)

[0160] PET 필름 상에 상기 접착제를 두께가 15  $\mu\text{m}$  가 되도록 균일하게 도포하였다. 접착제가 도포된 PET 필름을 90  $^{\circ}\text{C}$  의 건조 공기 분위기 중에서 3 분간 가열하여 용제를 휘발시켰다.

[0161] (라미네이트법)

[0162] 금속박의 표면 피복 처리면과 PET 필름의 접착제 도포면을 고무제의 롤러를 사용하여 압착하여, 금속박과 PET 필름의 적층 시트를 형성하였다.

[0163] (열 경화법)

[0164] 상기 적층 시트를 100  $^{\circ}\text{C}$  의 건조 공기 분위기 중에서 10 시간 가열하여, 접착제를 경화시켰다.

[0165] 실시예 10 및 비교예 5 에 있어서는, 적층체를 구성하는 수지 및 접착제로서 폴리에미드 수지를 사용하고, 열 프레스기로 적층 온도를 240  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 2.5 Mpa 의 조건에서 열 압착하여 적층 시트를 제조하였다.

[0166] (배선 시트 제조)

[0167] 제조한 적층 시트 상의 금속박을 염화철-염산계 에칭액을 사용하여 에칭하여, 회로 배선 시트로 하였다. 회로폭은 다음에 서술하는 밀착 강도 측정용으로서 10 mm 로 하였다.

[0168] (밀착 강도 측정)

[0169] 금속박과 접착제의 밀착 강도의 측정을 JIS-C6481 에 규정되는 90 도 박리 강도 방법을 사용하여 실시하였다. 측정에는 (주) 시마즈 제작소 제조 오토그래프 AGS-J 를 사용하였다. 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0170] (실시예 1 ~ 11)

[0171] 실시예 1 ~ 11 에 있어서, 10 점 평균 조도는 2.6 ~ 5.6  $\mu\text{m}$ , 국부 산정 평균 간격 S 는 1.0 ~ 1.3  $\mu\text{m}$ , Rz/S 비는 2.2 ~ 5.5 의 범위가 되었다. 동박 및 알루미늄박과 접착제의 밀착 강도는 0.45 ~ 0.72 kN/m 가 되어, 충분한 밀착 강도를 갖는다.

[0172] (비교예 1)

[0173] 비교예 1 은, 제박 공정의 전해액 중에 티오우레아를 첨가하지 않고 제박한 후, 동박의 매트면에 조화 처리, Cu-Zn 합금 도금 처리, 크로메이트 처리 및 실란 커플링제 처리를 순서대로 실시한 것이다. 실시예 1 과의 차이는 제박 공정에서 티오우레아를 첨가하지 않은 것과 조화 처리가 실시되어 있는 것이다. 제박 공정의 전해액에 티오우레아가 첨가되어 있지 않기 때문에, 표면 조도 Rz 가 6.0  $\mu\text{m}$  보다 크고, 또 Rz/S 도 6.0 보다

크다. 동박과 접착제의 밀착 강도는 0.40 kN/m 였다. 또, 동박과 접착제의 계면에는 기포가 많이 존재하였다.

[0174] (비교예 2)

[0175] 비교예 2 는, 제박 공정의 전해액 중에 아교를 첨가하지 않고 제박한 후, 동박의 매트면에 Ni-Zn 합금 도금 처리, 크로메이트 처리 및 실란 커플링제 처리를 순서대로 실시한 것이다. 실시예 5 와의 차이는 제박 공정에서 아교를 첨가하지 않은 것이다. 제박 공정의 전해액에 아교를 첨가하지 않는 경우, Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  보다 작고, 또한 Rz/S 가 2.0 보다 작아졌다. 동박과 접착제의 밀착 강도는 0.20 kN/m 였다.

[0176] (비교예 3)

[0177] 비교예 3 은, 제박 공정의 전해액 중에 염화물 이온을 첨가하지 않고 제박한 후, 동박의 매트면에 Cu-Zn 합금 도금 처리, 크로메이트 처리 및 실란 커플링제 처리를 순서대로 실시한 것이다. 실시예 1 과의 차이는 제박 공정에서 염화물 이온을 첨가하지 않은 것이다. 제박 공정의 전해액에 염화물 이온을 첨가하지 않는 경우, Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  이상 6.0  $\mu\text{m}$  이하의 범위가 되지만, Rz/S 가 2.0 보다 작아져, 충분한 밀착 강도가 얻어지지 않는다. 동박과 접착제의 밀착 강도는 0.35 kN/m 였다.

[0178] (비교예 4)

[0179] 비교예 4 는, 제박 공정에 있어서의 전류 밀도를 110 A/dm<sup>2</sup> 로 하였다. 이외의 제조 조건은 실시예 6 과 동일하다. 제박 공정에 있어서의 전류 밀도를 90 A/dm<sup>2</sup> 보다 높게 하면, 매트면 표면 요철 형상이 변화되어, 전류 밀도 40 ~ 80 A/dm<sup>2</sup> 를 사용한 실시예보다 Rz 가 커지고, S 가 작아진다. 이 결과, Rz 는 2.0 ~ 6.0  $\mu\text{m}$  의 범위가 되지만, Rz/S 는 6.0 보다 커졌다. 이 경우도 비교예 1 과 동일하게, 동박과 접착제의 계면에는 기포가 확인되었다. 동박과 접착제의 밀착 강도는 0.41 kN/m 였다.

[0180] (비교예 5)

[0181] 비교예 5 는, 동박과 접착제를 개재하여 접착하는 수지를 폴리이미드 수지로 한 것으로, 그 이외의 동박의 제조 방법은 비교예 2 와 동일하다. Rz 가 2.0  $\mu\text{m}$  보다 작고, 또한 Rz/S 가 2.0 보다 작아진다. 동박과 접착제의 밀착 강도는 PET 필름을 사용했을 때보다 높아져, 0.40 kN/m 였다.

[0182] 이상에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 11 은 접착제 밀착 강도가 0.45 ~ 0.72 kN/m 인 데에 반해, 비교예 1 ~ 5 는 0.20 ~ 0.41 kN/m 로, 본 발명은 접착제의 밀착성 향상에 효과가 있는 것이 확인되었다.

표 1

제막 공정 합계치				표면 처리 공정											
Cl (mg/L)	이온 (mg/L)	타이오우렌 (mg/L)	조화 처리	Cu-Zn 합금 처리	Cu-Ni 합금 처리	Co-Ni 합금 처리	Na-Zn 합금 처리	크로메이트 처리	실란 카탈리스트	10 점 평균 조도 Rz (μm)	곡면 산정 평균 간격 S (μm)	Sm (μm)	Rz/Sm	Rz/Sm	밀착 강도 (MPa/cm²)
실시예 1	60	2.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.2	1.3	2.2	3.2	1.9	0.51
비교예 1	40	0.3	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	3.3	1.1	2.8	3.0	1.2	0.53
비교예 2	50	3.1	0.2	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.2	1.2	2.5	3.5	1.7	0.45
비교예 3	60	2.6	1.1	있음	있음	있음	있음	있음	있음	3.0	1.1	2.0	2.7	1.5	0.50
비교예 4	80	2.7	1.6	있음	있음	있음	있음	있음	있음	2.6	1.2	1.6	2.2	1.5	0.48
비교예 5	60	5.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	5.5	1.0	3.1	5.5	1.8	0.72
비교예 6	20	3.4	1.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.8	1.2	2.7	4.0	1.8	0.59
비교예 7	40	2.0	1.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.0	1.1	3.1	3.6	1.3	0.58
비교예 8	60	2.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.2	1.3	2.2	3.3	1.9	0.47
비교예 9	80	2.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	4.2	1.3	2.2	3.3	1.9	1.20
비교예 10	60	2.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	2.1	0.7	1.9	3.0	1.1	0.46
비교예 11	-	-	-	있음	있음	있음	있음	있음	있음	7.2	1.1	2.9	6.5	2.5	0.40
비교예 12	80	0	1.6	있음	있음	있음	있음	있음	있음	1.6	1.0	1.1	1.6	1.5	0.20
비교예 13	0	2.5	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	2.7	1.4	1.5	1.9	1.8	0.35
비교예 14	60	3.7	0.5	있음	있음	있음	있음	있음	있음	5.8	0.9	1.3	6.4	3.0	0.41
비교예 15	80	0	1.6	있음	있음	있음	있음	있음	있음	1.6	1.0	1.1	1.6	1.3	0.42

[0183]

# 도면

## 도면1

