



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0051600  
(43) 공개일자 2018년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 9/04 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)  
B32B 7/06 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)  
H05K 3/10 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B32B 9/041 (2013.01)  
B32B 15/20 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7009978  
(22) 출원일자(국제) 2016년09월23일  
심사청구일자 2018년04월09일  
(85) 번역문제출일자 2018년04월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/078117  
(87) 국제공개번호 WO 2017/051905  
국제공개일자 2017년03월30일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2015-187537 2015년09월25일 일본(JP)

(71) 출원인  
제이엑스금속주식회사  
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 1방 2고  
(72) 발명자  
모리야마 데루마사  
일본국 3170056 이바라키현 히타치시 시로가네초  
3초메 3반 1고 제이엑스금속주식회사 히타치사업  
소 동박제조부 내  
이시이 마사후미  
일본국 3170056 이바라키현 히타치시 시로가네초  
3초메 3반 1고 제이엑스금속주식회사 히타치사업  
소 동박제조부 내  
(74) 대리인  
특허법인 대아

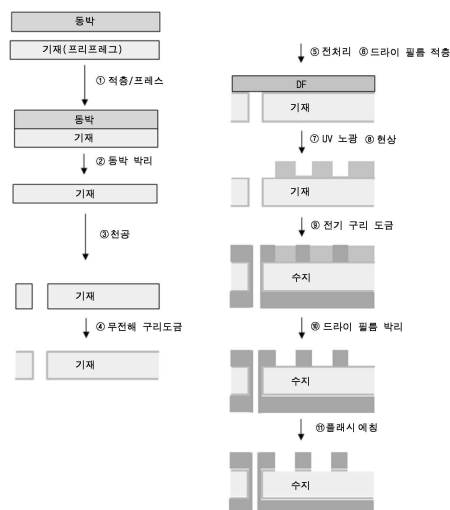
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리 금속박, 적층체, 프린트 배선판, 반도체 패키지, 전자기기 및 프린트 배선판의 제조 방법

(57) 요약

금속박에 이형층을 마련하고, 상기 금속박을 수지 기재에 접합하였을 때의 수지 기재의 물리적인 박리를 가능하게 함으로써, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서, 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키지 않고 양호한 비용으로 금속박을 제거하며, 또 수지 성분이 상이한 수지끼리 양호한 밀착성으로 접합시키는 것이 가능한 금속박을 제공한다. 적어도 일방의 표면에 표면 처리층을 가지는 표면 처리 금속박으로서, 표면 처리층측 표면의 물접촉각이 90도 이상인 표면 처리 금속박.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 7/06* (2013.01)  
*B32B 9/045* (2013.01)  
*C25D 1/04* (2013.01)  
*H05K 3/108* (2013.01)  
*H05K 3/381* (2013.01)  
*B32B 2305/076* (2013.01)  
*B32B 2307/73* (2013.01)  
*B32B 2457/08* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 일방의 표면에 표면 처리층을 가지는 표면 처리 금속박으로서,  
상기 표면 처리층측 표면의 물접촉각이 90도 이상인 표면 처리 금속박.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 표면 처리층측 표면의 JIS B 0601으로 정의되는 첨도(Rku)가 2.0~4.0인 표면 처리 금속박.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 표면 처리층이 이형층을 구비하고, 상기 이형층은 상기 이형층측으로부터 상기 금속박으로 수지 기재를 접합시켰을 때의 상기 수지 기재를 박리 가능하도록 하는 표면 처리 금속박.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 이형층이 다음 식 :

[화학식 1]



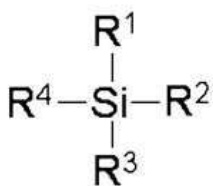
(식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며, M은 Al, Ti, Zr 중 어느 1개, n은 0 또는 1 또는 2, m은 1 이상 M의 가수 이하의 정수이고,  $R^1$ 의 적어도 1개는 알콕시기이다. 또, m+n은 M의 가수 즉 Al의 경우 3, Ti, Zr의 경우 4이다.)

로 나타내는 알루미늄에이트 화합물, 티타네이트 화합물, 지르코늄염 화합물, 이들의 가수분해 생성물, 상기 가수분해 생성물의 축합체를 단독으로 또는 복수 조합해서 이용하여 이루어지는 표면 처리 금속박.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  
상기 이형층이 다음 식 :

[화학식 2]



(식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터

선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 알콕시기, 또는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이다.)

로 나타내는 실란 화합물, 그 가수분해 생성물, 상기 가수분해 생성물의 축합체를 단독으로 또는 복수 조합해서 이용하여 이루어지는 표면 처리 금속박.

#### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 이형층이 분자 내에 2개 이하의 메르캡토기를 가지는 화합물을 이용하여 이루어지는 표면 처리 금속박.

#### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 금속박과 상기 이형층의 사이에, 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층 및 실란커플링 처리층으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 층을 마련한 표면 처리 금속박.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층 및 실란커플링 처리층으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 층의 표면에 수지층을 마련한 표면 처리 금속박.

#### 청구항 9

제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이형층측 표면에 수지층을 마련한 표면 처리 금속박.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 수지층이 접착용 수지, 프라이머 또는 반경화 상태의 수지인, 표면 처리 금속박.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

두께가 5~210 $\mu$ m인 표면 처리 금속박.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속박이 동박인 표면 처리 금속박.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 금속박과, 상기 표면 처리 금속박의 이형층 측에 마련된 수지 기재를 구비한 적층체.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수지 기재가 프리프레그이거나, 또는 열경화성 수지를 포함하는 적층체.

#### 청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 금속박을 구비한 프린트 배선판.

#### 청구항 16

제15항에 기재된 프린트 배선판을 구비한 반도체 패키지.

#### 청구항 17

제15항에 기재된 프린트 배선판 또는 제16항에 기재된 반도체 패키지를 구비한 전자기기.

#### 청구항 18

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 금속박에, 상기 표면 처리층측으로부터 수지 기재를 접합시키는 공정과,

상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박을 에칭하지 않고 떼어냄으로써, 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과,

상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 회로를 형성하는 공정,

을 구비한 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 형성하는 회로가 도금 패턴 또는 인쇄 패턴인, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 20

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 금속박에 상기 표면 처리층측으로부터 수지 기재를 접합시키는 공정과,

상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박을 에칭하지 않고 떼어냄으로써, 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과,

상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 빌드업층을 마련하는 공정,

을 구비한 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 빌드업층을 구성하는 수지가 액정 폴리머 또는 폴리 테트라 플루오로 에틸렌을 포함하는 프린트 배선판의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 처리 금속박, 적층체, 프린트 배선판, 반도체 패키지, 전자기기 및 프린트 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 프린트 배선 기판 및 반도체 패키지 기판의 회로 형성 공법은 서브트랙티브 공법이 주류이지만, 최근 더욱 미세 배선화됨에 따라, M-SAP(Modified Semi-Additive Process)이나, 금속박 표면 프로파일을 사용한 세미 애디티브 공법과 같은 새로운 공법이 대두되고 있다.

[0003] 이들 새로운 회로 형성 공법 중에서, 후자인 금속박 표면 프로파일을 사용한 세미 애디티브 공법의 일례로서 다음을 들 수 있다. 즉, 우선, 수지 기재에 적층한 금속박을 전면 에칭하고, 금속박 표면 프로파일이 전사한 에칭

기재면을 레이저 등으로 천공하여, 천공부를 도통시키기 위한 무전해 구리 도금층을 마련하며, 무전해 구리 도금 표면을 드라이 필름으로 피복하여, UV 노광 및 현상에 의해 회로 형성부의 드라이 필름을 제거하고, 드라이 필름에 피복되어 있지 않은 무전해 구리 도금면에 전기 구리 도금을 실시하여, 드라이 필름을 박리하며, 마지막에 황산, 과산화수소수를 함유하는 에칭액 등에 의해 무전해 구리 도금층을 에칭(플래시 에칭, 킥 에칭) 함으로써 미세한 회로를 형성한다(특허문헌 1, 특허문헌 2).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2006-196863호  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2007-242975호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0005] 그러나 종래의 금속박 표면의 프로파일을 이용한 세미 애디티브 공법에서는, 금속박 표면의 프로파일을 손상시키는 일 없이 수지 기재의 표면에 잘 전사하는 것, 및 양호한 비용으로 이 금속박을 제거하는 것에 대해서, 아직도 검토의 여지가 있다.
- [0006] 또, 최근, 수지에 회로나 수지 등의 빌드업층을 적층해서 적층체를 제조하는 기술이 연구·개발되고 있다. 이때, 회로나 수지 등의 빌드업층과 수지 사이에 충분한 밀착성을 얻을 수 없는 경우가 있고, 한쪽의 수지에 요철을 갖도록 하여 투묘효과(anchoring effect)에 의한 밀착성 향상을 꾀할 필요가 있다. 경화한 수지 표면에 요철을 부착하는 방법은 물리적인 가공, 화학적인 가공 등이 있지만, 수지의 물리적 성질이나 화학적 성질에 의해 이것들이 적합하지 않은 경우가 있다. 여기서, 수지에 회로나 수지 등의 빌드업층을 양호한 밀착성으로 마련하는 기술에 대해서도, 한층 더 개발이 요구되고 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이형층 등의 표면 처리층을 금속박 표면에 마련함으로써 금속박이 소정의 발수 표면을 가지도록 하여, 상기 금속박을 수지 기재에 접합시켰을 때, 수지 기재로부터 금속박의 물리적인 박리를 가능하도록 했다. 그리고 상술한 바와 같이 수지 기재로부터 금속박의 물리적인 박리를 가능하게 함으로써, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서, 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키는 일 없이 양호한 비용으로 금속박을 제거할 수 있다는 것을 발견했다. 또한, 소정의 발수 표면을 갖는 금속박을 수지 기재와 접합하여 경화시키고, 그 후, 금속박을 제거하여 수지 기재 표면에 프로파일을 전사시켜서, 이에 따라, 수지 기재와 빌드업층을 양호한 밀착성으로 적층할 수 있다는 것을 알아냈다.
- [0008] 이상의 지견을 기초로 하여 완성된 본 발명은, 일측면에 있어서, 적어도 일방의 표면에 표면 처리층을 가지는 표면 처리 금속박으로, 상기 표면 처리층측 표면의 물접촉각이 90도 이상인 표면 처리 금속박이다.
- [0009] 본 발명의 금속박은 일 실시형태에 있어서, 상기 표면 처리층측 표면의 JIS B 0601으로 정의되는 첨도(Kurtosis, Rku)가 2.0~4.0이다.
- [0010] 본 발명의 금속박은 다른 일 실시형태에 있어서, 상기 표면 처리층이 상기 이형층을 구비하고, 상기 이형층은 상기 이형층측으로부터 상기 금속박에 수지 기재를 접합하였을 때의 상기 수지 기재를 박리 가능하도록 한다.
- [0011] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 이형층이 다음 식:
- [0012] [화학식 1]



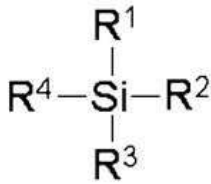
[0013]

[0014] (식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며, M은 Al, Ti, Zr 중 어느 1개, n은 0 또는 1 또는 2, m은 1 이상 M의 가수 이하의 정수이고,  $R^1$ 의 적어도 1개는 알콕시기이다. 또는,  $m+n$ 은 M의 가수 즉 Al의 경우 3, Ti, Zr의 경우 4이다.)

[0015] 으로 나타내는 알루미늄에이트 화합물, 티타네이트 화합물, 지르코늄염 화합물, 이러한 가수분해 생성물, 상기 가수분해 생성물의 축합체를 단독으로 또는 복수 조합해서 이용하여 이루어진다.

[0016] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 이형층이 다음 식 :

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] (식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 알콕시기, 또는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이다.)

[0020] 로 나타내는 실란 화합물, 그 가수분해 생성물, 상기 가수분해 생성물의 축합체를 단독으로 또는 복수 조합하여 이용함으로써 이루어진다.

[0021] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 이형층이 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물을 이용해서 이루어진다.

[0022] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 금속박과 상기 이형층의 사이에, 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층 및 실란커플링 처리층으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 층이 마련되어 있다.

[0023] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층 및 실란커플링 처리층으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 층의 표면에 수지층이 마련되어 있다.

[0024] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 이형층측 표면에 수지층이 마련되어 있다.

[0025] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 수지층이 접착용 수지, 프라이머 또는 반경화 상태의 수지이다.

[0026] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 두께가 5~210 $\mu$ m이다.

[0027] 본 발명의 표면 처리 금속박은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 금속박이 동박이다.

[0028] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박과, 상기 표면 처리 금속박의 이형층측에 마련된 수지 기재를 구비한 적층체이다.

[0029] 본 발명의 적층체는 일 실시형태에서 상기 수지 기재가 프리프레그이거나, 또는 열경화성 수지를 포함한다.

[0030] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박을 구비한 프린트 배선판이다.

[0031] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 프린트 배선판을 구비한 반도체 패키지이다.

[0032] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 프린트 배선판 또는 본 발명의 반도체 패키지를 구비한 전자기기이다.

[0033] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박에 상기 표면 처리층측으로부터 수지 기재를 접합시

키는 공정과, 상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박을 에칭하지 않고 벗김으로써, 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과, 상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 회로를 형성하는 공정을 구비한 프린트 배선판의 제조 방법이다.

[0034] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은 일 실시형태에서, 상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 형성하는 회로가 도금 패턴 또는 인쇄 패턴이다.

[0035] 본 발명은 또 다른 일측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박에 상기 표면 처리층으로부터 수지 기재를 접합시키는 공정과, 상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박을 에칭하지 않고 떼어냄으로써, 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과, 상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 빌드업층을 마련하는 공정을 구비한 프린트 배선판의 제조 방법이다.

[0036] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은 또 다른 일 실시형태에서, 상기 빌드업층을 구성하는 수지가 액정 폴리머 또는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한다.

### 발명의 효과

[0037] 금속박에 이형층을 마련하여, 상기 금속박을 수지 기재에 접합하였을 때의 수지 기재의 물리적인 박리를 가능하게 함으로써, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서, 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키는 일 없고, 양호한 비용으로 금속박을 제거할 수 있다. 또, 수지 기재에 빌드업층을 양호한 밀착성으로 마련할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 동박의 프로파일을 사용한 세미 애디티브 공법의 개략적인 예를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] (표면 처리 금속박)

[0040] 본 발명의 표면 처리 금속박은, 적어도 일방의 표면, 즉, 일방의 표면 또는 양쪽의 표면에 표면 처리층을 가지는 표면 처리 금속박으로서, 상기 표면 처리층 표면의 물접촉각이 90도 이상이다. 또, 본 발명의 표면 처리 금속박은 일 실시형태에서, 상기 표면 처리층이 이형층을 구비하고 상기 이형층은 상기 이형층으로부터 상기 금속박으로 수지 기재를 접합시켰을 때의 상기 수지 기재를 박리 가능하도록 한다. 이와 같이, 이형층 등의 표면 처리층을 금속박 표면에 마련함으로써 금속박은 물접촉각이 90도 이상인 발수 표면을 가지고, 이 결과 상기 금속박을 수지 기재에 접합하였을 때에, 수지 기재로부터 금속박의 물리적인 박리가 가능해진다. 그리고 수지 기재로부터 금속박의 물리적인 박리를 가능하게 하여, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서, 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키지 않고, 양호한 비용으로 금속박을 제거할 수 있게 된다. 또, 물접촉각이 90도 이상인 발수 표면을 가지는 금속박을 수지 기재와 접합하여 경화시키고, 그 후, 금속박을 제거하여 수지 기재 표면에 프로파일을 전사시켜서, 이로 인해 수지 기재에 회로나 수지 등의 빌드업층 등을 양호한 밀착성으로 적층할 수 있게 된다.

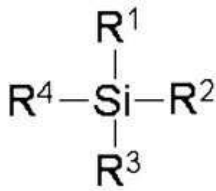
[0041] 표면 처리 금속박이, 물접촉각 90도 이상인 발수 표면을 가지기 때문에, 금속박과 수지 기재를 접합시킨 후의 박리성을 양호하게 유지하면서, 금속박을 박리 한 후의 금속박 표면의 요철 프로파일이 전사한 수지 기재 표면과 회로, 수지 등의 빌드업층을 양호한 밀착성으로 마련하는 것이 가능하게 된다.

[0042] 표면 처리 금속박의 발수 표면의 물접촉각이 90도 미만이면, 금속박을 수지에 접합하였을 때의 박리 강도가 너무 높아지는 문제가 생긴다. 금속박의 발수 표면의 물접촉각은, 90도 이상인 것이 바람직하고, 110도 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 표면 처리 금속박의 발수 표면의 물접촉각은, 120도 이하이면 금속박이 자연스럽게 박리되지 않고, 박리성이 적당한 범위로 된다는 점에서 바람직하다.

[0043] 또, 표면 처리 금속박 표면의 요철 형상도 박리 강도를 좌우하는 인자로서 중요하다. 이형층이 설치되는 금속박 표면의 점도(Rku)가 2.0~4.0의 범위이면 금속박의 양호한 이형성과, 금속박을 박리한 후에 마련한 회로나 수지 등의 빌드업층의 양호한 밀착성을 양립시킬 수 있다.

[0044] 또한, 본 명세서에서 「표면」, 「금속박의 표면」 및 「금속박 표면」이란, 금속박 표면에 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층, 실란커플링 처리층, 이형층 등의 표면 처리층이 마련되어 있는 경우에는, 상기 표면 처리층을 마련한 후의 표면(최외층 표면)을 말한다.

- [0045] 또한, 이형층은 금속박의 양면에 마련해도 좋다. 또, 접합은 압착해서 맞붙여도 좋다. 또, 이형층은 금속박의 양면에 마련해도 좋다.
- [0046] 금속박(생박(生箔)이라고도 한다)은 특별히 한정되지는 않지만, 동박, 알루미늄박, 니켈박, 구리 합금박, 니켈 합금박, 알루미늄 합금박, 스테인리스박, 철박, 철합금박 등을 이용할 수 있다.
- [0047] 금속박(생박)의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5~105 $\mu$ m로 할 수 있다. 또, 수지 기재로부터 쉽게 벗길 수 있는 점에서, 금속박의 두께는 9~70 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 12~35 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하며, 18~35 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 이하, 금속박(생박)의 예로서 동박에 대해 설명한다. 동박(생박)의 제조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 전해 조건에 따라서 전해 동박을 제작할 수 있다.
- [0049] 전해 생박의 전해 조건 :
- [0050] Cu : 30~190g/L
- [0051] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100~400g/L
- [0052] 염화물 이온(Cl<sup>-</sup>) : 60~200 질량ppm
- [0053] 아교 : 1~10 ppm
- [0054] 전해액 온도 : 25~80℃
- [0055] 전해 시간 : 10~300초(석출시키는 구리 두께, 전류 밀도로 조정)
- [0056] 전류 밀도 : 50~150 A/dm<sup>2</sup>
- [0057] 전해액 선속 : 1.5~5m/sec
- [0058] 본 발명에서 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 것은, 에칭 등에 의한 화학적인 처리에 의해 수지 기재로부터 금속박을 제거하거나, 또는 떼어내는 등으로 금속박으로부터 수지 기재를 물리적으로 박리하는 것을 의미한다. 수지 기재를 상술한 바와 같이 본 발명의 표면 처리 금속박과 접합시킨 후에 제거했을 때, 수지 기재와 표면 처리 금속박은 이형층에서 떨어진다. 이 때 수지 기재의 박리면에, 박리층, 후술하는 금속박의 조화 입자, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층, 실란커플링 처리층 등의 일부가 잔류하고 있어도 좋지만, 잔류물이 존재하지 않는 것이 바람직하다.
- [0059] 본 발명과 관련되는 표면 처리 금속박은, 이형층측으로부터 금속박으로 수지 기재를 접합하였을 때, 수지 기재를 박리할 때의 박리 강도가 200gf/cm 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 제어되어 있으면, 수지 기재의 물리적 박리가 쉬워지고, 금속박 표면의 프로파일이 보다 양호하게 수지 기재로 전사된다. 상기 박리 강도는, 보다 바람직하게는 150gf/cm 이하이고, 보다 바람직하게는 100gf/cm 이하이며, 더욱 바람직하게는 50gf/cm 이하이고, 전형적으로는 1~200gf/cm이며, 보다 전형적으로는 1~150gf/cm이다.
- [0060] 그 다음, 본 발명에서 이용할 수 있는 이형층에 대해서 설명한다.
- [0061] (1) 실란 화합물
- [0062] 다음 식으로 나타내는 구조를 가지는 실란 화합물, 또는 그 가수분해 생성물, 또는 상기 가수분해 생성물의 축합체(이하, 단순히 실란 화합물이라고 기술한다)를 단독으로 또는 복수 혼합해서 사용하여 이형층을 형성함으로써, 표면 처리 금속박과 수지 기재를 접합했을 때에, 적당히 밀착성이 저하하고, 박리 강도를 상술한 범위로 조절할 수 있다.
- [0063] 식 :
- [0064] [화학식 3]



[0065]

[0066]

(식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 알콕시기, 또는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이다.)

[0067]

상기 실란 화합물은 알콕시기를 적어도 1개 가지고 있을 필요가 있다. 알콕시기가 존재하지 않고, 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기만으로 치환기가 구성되는 경우, 수지 기재와 금속박의 밀착성이 너무 저하하는 경향이 있다. 또, 상기 실란 화합물은 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기를 적어도 1개 가지고 있을 필요가 있다. 상기 탄화수소기가 존재하지 않는 경우, 수지 기재와 금속박의 밀착성이 상승하는 경향이 있기 때문이다. 또는, 알콕시기에는 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 알콕시기도 포함되는 것으로 한다.

[0068]

수지 기재와 금속박의 박리 강도를 상술한 범위로 조절하는 데에는, 상기 실란 화합물은 알콕시기를 3개, 상기 탄화수소기(1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 탄화수소기를 포함한다)를 1개 가지고 있는 것이 바람직하다. 이것을 위의 식으로 말하자면,  $R^3$  및  $R^4$ 의 양쪽 모두가 알콕시기가 된다.

[0069]

알콕시기로서는, 한정적이지는 않지만, 메톡시기, 에톡시기, n- 또는 iso-프로폭시기, n-, iso- 또는 tert-부톡시기, n-, iso- 또는 neo-펜톡시기, n-헥소시기, 시클로헥소시기, n-헵톡시기, 및 n-옥톡시기 등의 직쇄상, 분지상, 또는 환상의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 알콕시기를 들 수 있다.

[0070]

할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0071]

알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 메틸기, 에틸기, n- 또는 iso-프로필기, n-, iso- 또는 tert-부틸기, n-, iso- 또는 neo-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기 등의 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기를 들 수 있다.

[0072]

시클로 알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 시클로 프로필기, 시클로 부틸기, 시클로 펜틸기, 시클로 헥실기, 시클로 헵틸기, 시클로 옥틸기 등의 탄소수 3~10, 바람직하게는 탄소수 5~7의 시클로 알킬기를 들 수 있다.

[0073]

아릴기로서는, 페닐기, 알킬기로 치환된 페닐기(예: 트릴기, 크실릴기), 1- 또는 2-나프틸기, 안트릴기 등의 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~14의 아릴기를 들 수 있다.

[0074]

이들 탄화수소기는 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환되어도 좋고, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 또는 브롬 원자로 치환될 수 있다.

[0075]

바람직한 실란 화합물의 예로서는, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, n- 또는 iso-프로필트리메톡시실란, n-, iso- 또는 tert-부틸트리메톡시실란, n-, iso- 또는 neo-펜틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란; 알킬 치환 페닐트리메톡시실란(예를 들면, p-(메틸)페닐트리메톡시실란), 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n- 또는 iso-프로필트리에톡시실란, n-, iso- 또는 tert-부틸트리에톡시실란, 펜틸트리에톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 알킬 치환 페닐트리에톡시실란(예를 들면, p-(메틸)페닐트리에톡시실란), (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 및 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 페닐트리클로로실란, 트리메틸플루오로실란, 디메틸디브로모실란, 디페닐디브로모실란, 이들의 가수분해 생성물, 및 이들의 가수분해 생성물의 축합체 등을 들 수

있다. 이것들 중에서도, 입수의 용이성의 관점에서, 프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란이 바람직하다.

[0076] 이형층의 형성 공정에서, 실란 화합물은 수용액의 형태로 사용할 수 있다. 물에 대한 용해성을 높이기 위해서 메탄올이나 에탄올 등의 알코올을 첨가할 수도 있다. 알코올의 첨가는 특히 소수성이 높은 실란 화합물을 사용할 때에 유효하다. 실란 화합물의 수용액은 교반함에 따라서 알콕시기의 가수분해가 촉진되고, 교반시간이 길면 가수분해 생성물의 축합이 촉진된다. 일반적으로는, 충분한 교반시간을 거쳐서 가수분해 및 축합이 진행된 실란 화합물을 이용한 것이 수지 기재와 금속박의 박리 강도가 저하하는 경향에 있다. 따라서, 교반 시간을 조정하여 박리 강도를 조절할 수 있다. 한정적이지는 않지만, 실란 화합물을 물에 용해시킨 후의 교반 시간으로는, 예를 들면 1~100시간으로 할 수 있고, 전형적으로는 1~30시간으로 할 수 있다. 당연히 교반하지 않고 이용하는 방법도 있다.

[0077] 실란 화합물의 수용액 중의 실란 화합물 농도가 높은 편이 금속박과 판 모양 캐리어의 박리 강도는 저하하는 경향에 있고, 실란 화합물의 농도 조정에 의해 박리 강도를 조절할 수 있다.

[0078] 또, 실란 화합물의 수용액 중의 실란 화합물의 농도를 높게 함으로써, 종래보다도 더욱 발수성을 향상시킬 수 있다. 실란 화합물의 수용액 중의 실란 화합물의 농도는 8~15부피%로 할 수 있다. 상기 농도가 8부피% 미만이면, 발수성 부족이 발생하고(구체적으로는 물접촉각이 90도 미만이 되는 경우가 있고), 15부피% 초과인 경우는 실란 화합물의 용해 불량이 발생하여, 상기 금속박을 수지 기재와 적층시켰을 때, 미반응 실란 화합물에 기인하는 기포가 발생할 우려가 있다.

[0079] 또, 금속박의 처리 표면에 실란 화합물을 도포하고 나서, 2회의 건조 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 1회째 건조는 실란 화합물의 수용액을 말릴 목적으로 실시한다. 2회째 건조는 축합 반응을 다 하지 않은 실란 화합물 내의 수산기에 대해서, 축합반응을 전부 끝내고, 잔존하는 OH기(수산기)를 없앴으로써, 발수성을 향상시키는 효과가 있다. 1회째 건조는 80~120℃×10초~2분간 실시할 수 있고, 2회째 건조는 120~200℃×30초~5분간 실시할 수 있다.

[0080] 또, 실란 화합물의 물-알코올 혼합 용액을 이용하는 경우, 상기 용액 중의 알코올 농도는 물에 잘 녹지 않는 실란 화합물을 균일하게 용해시키기 때문에, 20~80부피%가 바람직하다. 상기 용액 중의 알코올 농도가 20부피% 미만이면, 실란 화합물이 녹지 않는 경우가 있으며, 80부피% 초과인 경우는 가수분해 반응이 불완전하기 때문에, 실란 화합물이 가수분해되지 않고 그대로 잔존하여, 발수성이 저하하며, 물의 접촉각이 작아질 우려가 있다.

[0081] 실란 화합물의 수용액의 pH는 특별히 제한은 없으며, 산성측에서도 알칼리성측에서도 이용할 수 있다. 예를 들면 3.0~10.0 범위의 pH로 사용할 수 있다. 특별한 pH 조정이 불필요하다고 말하는 관점에서 중성 부근인 5.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 바람직하고, 7.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0082] (2) 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물

[0083] 이형층은 분자 내에 2개 이상의 메르캅토기를 가지는 화합물을 이용하여 구성하고, 상기 이형층을 통해서 수지 기재와 금속박을 접합시킴으로써 적당히 밀착성이 저하하여, 박리 강도를 조절할 수 있다.

[0084] 단, 분자 내에 3개 이상의 메르캅토기를 가지는 화합물 또는 그 염을 수지 기재와 금속박 사이에 개재시켜서 접합한 경우, 박리 강도 저감의 목적으로는 적합하지 않다. 이것은, 분자 내에 메르캅토기가 과잉으로 존재하면 메르캅토기끼리, 또는 메르캅토기와 판 모양 캐리어, 또는 메르캅토기와 금속박의 화학반응에 의해 술폰드 결합, 디술폰드 결합 또는 폴리술폰드 결합이 과잉 생성되어, 수지 기재와 금속박 사이에 강고한 3차원 가교 구조가 형성됨으로써 박리 강도가 상승하는 경우가 있다고 생각할 수 있기 때문이다. 이러한 사례는 일본 공개특허공보 2000-196207호에 개시되어 있다.

[0085] 이 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물로서는, 티올, 디티올, 티오카르본산 또는 그 염, 디티오카르본산 또는 그 염, 티오술폰산 또는 그 염, 및 디티오술폰 또는 그 염을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다.

[0086] 티올은 분자 내에 하나의 메르캅토기를 가지는 것으로서, 예를 들면 R-SH로 나타낸다. 여기서, R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다.

[0087] 디티올은 분자 내에 2개의 메르캅토기를 가지는 것으로서, 예를 들면 R(SH)<sub>2</sub>로 나타낸다. R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 또, 2개의

메르캅토기는, 각각 동일한 탄소에 결합해도 좋고, 서로 다른 탄소 또는 질소에 결합해도 좋다.

- [0088] 티오퀴르본산은 유기 카르본산의 수산기가 메르캅토기로 치환된 것으로서, 예를 들면  $R-CO-SH$ 로 나타낸다. R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 또, 티오퀴르본산은 염의 형태에서도 사용할 수 있다. 또는, 티오퀴르본산기를 2개 가지는 화합물도 사용 가능하다.
- [0089] 디티오퀴르본산은 유기 카르본산의 카르복시기 중 2개의 산소 원자가 유황 원자로 치환된 것으로서, 예를 들면  $R-(CS)-SH$ 로 나타낸다. R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 또, 디티오퀴르본산은 염의 형태로도 사용할 수 있다. 또는, 디티오퀴르본 산기를 2개 가지는 화합물도 사용 가능하다.
- [0090] 티오 술폰산은, 유기 술폰산의 수산기가 메르캅토기로 치환된 것으로서, 예를 들면  $R(SO_2)-SH$ 로 나타낸다. R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 또, 티오 술폰산은 염의 형태로도 사용 가능하다.
- [0091] 디티오술폰산은, 유기 디술폰산의 2개의 수산기가 각각 메르캅토기로 치환된 것으로서, 예를 들면  $R-((SO_2)-SH)_2$ 로 나타낸다. R은 수산기 또는 아미노기를 포함해도 좋은, 지방족계 또는 방향족계 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 또, 2개의 티오술폰산기는, 각각 동일한 탄소에 결합해도 좋고, 서로 다른 탄소에 결합해도 좋다. 또, 디티오술폰산은 염의 형태로도 사용 가능하다.
- [0092] 여기서, R로서 바람직한 지방족계 탄화수소기로서는, 알킬기, 시클로 알킬기를 들 수 있고, 이들 탄화수소기는 수산기와 아미노기의 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하고 있어도 좋다.
- [0093] 또, 알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 메틸기, 에틸기, n- 또는 iso-프로필기, n-, iso- 또는 tert-부틸기, n-, iso- 또는 neo-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기 등의 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기를 들 수 있다.
- [0094] 또, 시클로 알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 시클로프로필기, 시클로 부틸기, 시클로 펜틸기, 시클로 헥실기, 시클로 헵틸기, 시클로 옥틸기 등의 탄소수 3~10, 바람직하게는 탄소수 5~7의 시클로 알킬기를 들 수 있다.
- [0095] 또, R로서 바람직한 방향족계 탄화수소기로서는, 페닐기, 알킬기로 치환된 페닐기(예: 트릴기, 크실릴기), 1- 또는 2-나프틸기, 안트릴기 등의 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~14의 아릴기를 들 수 있고, 이들 탄화수소기는 수산기와 아미노기의 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하고 있어도 좋다.
- [0096] 또, R로서 바람직한 복소환기로서는, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조이미다졸, 벤조트리아졸, 티아졸, 벤조티아졸을 들 수 있고, 수산기와 아미노기의 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하고 있어도 좋다.
- [0097] 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 바람직한 예로서는, 3-메르캅토-1,2 프로판디올, 2-메르캅토에탄올, 1,2-에탄디티올, 6-메르캅토-1-헥사놀, 1-옥탄티올, 1-도데칸티올, 10-히드록시-1-도데칸티올, 10-카르복시-1-도데칸티올, 10-아미노-1-도데칸티올, 1-도데칸티올술폰산나트륨, 티오펜올, 티오 안식향산, 4-아미노-티오펜올, p-톨루엔티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 3-메르캅토-1,2,4 트리아졸, 2-메르캅토벤조티아졸을 들 수 있다. 이것들 중에서도 수용성과 폐기물 처리상의 관점에서, 3-메르캅토-1,2 프로판디올이 바람직하다.
- [0098] 이형층의 형성 공정에 있어서, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물은 수용액의 형태로 사용할 수 있다. 물에 대한 용해성을 높이기 위해서 메탄올이나 에탄올 등의 알코올을 첨가할 수도 있다. 알코올의 첨가는 특히 소수성이 높은 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물을 사용할 때에 유효하다.
- [0099] 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 수용액 중의 농도가 높은 것이 수지 기재와 금속박의 박리 강도는 저하하는 경향에 있고, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 농도 조정에 의해 박리 강도를 조정할 수 있다.
- [0100] 또, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 수용액 중의 농도를 높게 함으로써, 종래보다 더욱 발수성을 향상시킬 수 있다. 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 수용액 중의 농도는, 8~15부피%로 할 수 있다. 상기 농도가 8부피% 미만이면, 발수성 부족이 생기고(구체적으로는 물접촉각이 90도 미만이 되는 경우가 있고), 15부피% 초과인 경우는 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 용해 불량이 생겨서, 상기 금속박을 수지 기판과 적층시켰을 때, 미반응 화합물에 기인하는 팽창이 발생할 우려가 있다.

[0101] 또, 금속박의 처리 표면에, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물을 도포하고 나서, 2회의 건조 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 1회째의 건조는, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 수용액을 건조할 목적으로만 실시한다. 2회째 건조는, 금속박 표면에 배위한 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 배열을 조정함에 따라서 발수성을 향상시키는 효과가 있다. 1회째 건조는, 80~120℃×10초~2분간 실시할 수 있고, 2회째 건조는, 120~200℃×30초~5분간 실시할 수 있다.

[0102] 또, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 물-알코올 혼합 용액을 이용하는 경우, 상기 용액 중의 알코올 농도는, 물에 잘 녹지 않는 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물을 균일하게 용해시키기 위해서, 20~80부피%가 바람직하다. 상기 용액 중의 알코올 농도가 20부피% 미만이면, 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물이 녹지 않게 되는 경우가 있고, 80부피% 초과인 경우, 금속박 표면에 치밀하게 배위한 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 배열이 흐트러져서 발수성이 저하하여, 물의 접촉각이 작아질 우려가 있다.

[0103] 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물의 수용액의 pH는 특히 제한되지 않고, 산성측에서도 알칼리성측에서도 이용할 수 있다. 예를 들면 3.0~10.0의 범위의 pH로 사용할 수 있다. 특별한 pH 조정이 불필요하다고 말하는 관점에서 중성 부근인 5.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 바람직하고, 7.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0104] (3) 금속 알콕시드

[0105] 이형층을, 다음 식으로 나타내는 구조를 가지는 알루미늄에이트 화합물, 티타네이트 화합물, 지르코늄염 화합물, 또는 그 가수분해 생성물, 또는 상기 가수분해 생성물의 축합체(이하, 단순히 금속 알콕시드라고 기술한다)를 단독으로 또는 복수 혼합해서 구성해도 좋다. 상기 이형층을 통해서 수지 기재와 금속박을 접합시킴에 따라 적당히 밀착성이 저하되어, 박리 강도를 조절할 수 있다.

[0106] [화학식 4]



[0107]

[0108] 식 중,  $R^1$ 는 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,  $R^2$ 는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기이며, M은 Al, Ti, Zr 중 어느 1개, n은 0 또는 1 또는 2, m은 1 이상 M의 가수 이하의 정수이고,  $R^1$ 의 적어도 1개는 알콕시기이다. 또는, m+n은 M의 가수, 즉 Al의 경우 3, Ti, Zr의 경우 4이다.

[0109] 상기 금속 알콕시드는 알콕시기를 적어도 1개 가지고 있을 필요가 있다. 알콕시기가 존재하지 않고, 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기만으로 치환기가 구성되는 경우, 수지 기재와 금속박의 밀착성이 너무 저하하는 경향이 있다. 또, 상기 금속 알콕시드는 알킬기, 시클로 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄화수소기이거나, 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 것들 중 어느 하나의 탄화수소기를 0~2개 가지고 있을 필요가 있다. 상기 탄화수소기를 3개 이상 가지는 경우, 수지 기재와 금속박의 밀착성이 너무 저하하는 경향이 있기 때문이다. 또한, 알콕시기에는 1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 알콕시기도 포함되는 것으로 한다. 수지 기재와 금속박의 박리 강도를 상술한 범위로 조절하는 데에는, 상기 금속 알콕시드는 알콕시기를 2개 이상, 상기 탄화수소기(1개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 탄화수소기를 포함한다)를 1개나 2개 가지고 있는 것이 바람직하다.

[0110] 또, 알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 메틸기, 에틸기, n- 또는 iso-프로필기, n-, iso- 또는 tert-부틸기, n-, iso- 또는 neo-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기 등의 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기를 들 수 있다.

[0111] 또, 시클로 알킬기로서는, 한정적이지는 않지만, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~10, 바람직하게는 탄소수 5~7의 시클로 알킬기를 들 수 있다.

[0112] 또,  $R^2$ 로서 바람직한 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 알킬기로 치환된 페닐기(예: 트릴기, 크실릴기), 1- 또는

는 2-나프틸기, 안트릴기 등의 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~14의 아릴기를 들 수 있고, 이들 탄화수소기는 수 산기와 아미노기의 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함해도 좋다. 이들 탄화수소기는 1개 이상의 수소 원자가 할 로젠 원자로 치환되어도 좋고, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 또는 브롬 원자로 치환될 수 있다.

[0113] 바람직한 알루미늄에이트 화합물의 예로서는, 트리 메톡시 알루미늄, 메틸 디메톡시 알루미늄, 에틸 디메톡시 알루미늄, n- 또는 iso-프로필 디메톡시 알루미늄, n-, iso- 또는 tert-부틸 디메톡시 알루미늄, n-, iso- 또는 neo-펜틸 디메톡시 알루미늄, 헥실 디메톡시 알루미늄, 옥틸 디메톡시 알루미늄, 데실 디메톡시 알루미늄, 페닐 디메톡시 알루미늄; 알킬 치환 페닐 디메톡시 알루미늄(예를 들면, p-(메틸)페닐 디메톡시 알루미늄), 디메틸 메톡시 알루미늄, 트리 에톡시 알루미늄, 메틸디에톡시알루미늄, 에틸디에톡시알루미늄, n- 또는 iso-프로필디에톡시알루미늄, n-, iso- 또는 tert-부틸디에톡시알루미늄, 펜틸디에톡시알루미늄, 헥실 디에톡시알루미늄, 옥틸디에톡시알루미늄, 데실디에톡시알루미늄, 페닐디에톡시알루미늄, 알킬 치환 페닐디에톡시알루미늄(예를 들면, p-(메틸)페닐디에톡시알루미늄), 디메틸 에톡시 알루미늄, 트리아이소프로폭시알루미늄, 메틸다이소프로폭시알루미늄, 에틸다이소프로폭시알루미늄, n- 또는 iso-프로필디에톡시알루미늄, n-, iso- 또는 tert-부틸다이소프로폭시알루미늄, 펜틸다이소프로폭시알루미늄, 헥실다이소프로폭시알루미늄, 옥틸다이소프로폭시알루미늄, 데실다이소프로폭시알루미늄, 페닐다이소프로폭시알루미늄, 알킬 치환 페닐다이소프로폭시알루미늄(예를 들면, p-(메틸)페닐다이소프로폭시알루미늄), 디메틸이소프로폭시알루미늄, (3,3,3-트리플루오로프로필)디메톡시 알루미늄, 및 트리데카플루오로옥틸디에톡시알루미늄, 메틸 디클로로 알루미늄, 디메틸 클로로 알루미늄, 디메틸 클로로 알루미늄, 페닐 디클로로 알루미늄, 디메틸 플루오로 알루미늄, 디메틸 브로모 알루미늄, 디페닐 브로모 알루미늄, 이들의 가수분해 생성물, 및 이들의 가수분해 생성물의 축합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수의 용이성의 관점에서, 트리 메톡시 알루미늄, 트리 에톡시 알루미늄, 트리 이소프로폭시 알루미늄이 바람직하다.

[0114] 바람직한 티타네이트 화합물의 예로서는, 테트라 메톡시 티탄, 메틸 트리 메톡시 티탄, 에틸 트리 메톡시 티탄, n- 또는 iso-프로필 트리 메톡시 티탄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 메톡시 티탄, n-, iso- 또는 neo-펜틸 트리 메톡시 티탄, 헥실 트리 메톡시 티탄, 옥틸 트리 메톡시 티탄, 데실 트리 메톡시 티탄, 페닐 트리 메톡시 티탄; 알킬 치환 페닐 트리 메톡시 티탄(예를 들면, p-(메틸)페닐 트리 메톡시 티탄), 디메틸 디메톡시 티탄, 테트라 에톡시 티탄, 메틸 트리 에톡시 티탄, 에틸 트리 에톡시 티탄, n- 또는 iso-프로필 트리 에톡시 티탄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 에톡시 티탄, 펜틸 트리 에톡시 티탄, 헥실 트리 에톡시 티탄, 옥틸 트리 에톡시 티탄, 데실 트리 에톡시 티탄, 페닐 트리 에톡시 티탄, 알킬 치환 페닐 트리 에톡시 티탄(예를 들면, p-(메틸)페닐 트리 에톡시 티탄), 디메틸 디에톡시 티탄, 테트라 이소프로폭시 티탄, 메틸 트리아이소프로폭시 티탄, 에틸 트리 이소프로폭시 티탄, n- 또는 iso-프로필 트리 에톡시 티탄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 이소프로폭시 티탄, 펜틸 트리 이소프로폭시 티탄, 헥실 트리 이소프로폭시 티탄, 옥틸 트리 이소프로폭시 티탄, 데실 트리 이소프로폭시 티탄, 페닐 트리 이소프로폭시 티탄, 알킬 치환 페닐 트리 이소프로폭시 티탄(예를 들면, p-(메틸)페닐트리아이소프로폭시티탄), 디메틸 다이이소프로폭시 티탄, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리 메톡시 티탄, 및 트리 데카 플루오로 옥틸 트리 에톡시 티탄, 메틸 트리 클로로 티탄, 디메틸 디클로로 티탄, 트리 메틸 클로로 티탄, 페닐 트리 클로로 티탄, 디메틸 디플루오로 티탄, 디메틸 디브로모 티탄, 디페닐 디브로모 티탄, 이들의 가수분해 생성물, 및 이들의 가수분해 생성물의 축합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수의 용이성의 관점에서, 테트라 메톡시 티탄, 테트라 에톡시 티탄, 테트라 이소프로폭시 티탄이 바람직하다.

[0115] 바람직한 지르코늄염 화합물의 예로서는, 테트라 메톡시 지르코늄, 메틸 트리 메톡시 지르코늄, 에틸 트리 메톡시 지르코늄, n- 또는 iso-프로필 트리 메톡시 지르코늄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 메톡시 지르코늄, n-, iso- 또는 neo-펜틸 트리 메톡시 지르코늄, 헥실 트리 메톡시 지르코늄, 옥틸 트리 메톡시 지르코늄, 데실 트리 메톡시 지르코늄, 페닐 트리 메톡시 지르코늄; 알킬 치환 페닐 트리 메톡시 지르코늄(예를 들면, p-(메틸)페닐 트리 메톡시 지르코늄), 디메틸 디메톡시 지르코늄, 테트라 에톡시 지르코늄, 메틸 트리 에톡시 지르코늄, 에틸 트리 에톡시 지르코늄, n- 또는 iso-프로필 트리 에톡시 지르코늄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 에톡시 지르코늄, 펜틸 트리 에톡시 지르코늄, 헥실 트리 에톡시 지르코늄, 옥틸 트리 에톡시 지르코늄, 데실 트리 에톡시 지르코늄, 페닐 트리 에톡시 지르코늄, 알킬 치환 페닐 트리 에톡시 지르코늄(예를 들면, p-(메틸)페닐 트리 에톡시 지르코늄), 디메틸 디에톡시 지르코늄, 테트라 이소프로폭시 지르코늄, 메틸 트리 이소프로폭시 지르코늄, 에틸 트리 이소프로폭시 지르코늄, n- 또는 iso-프로필 트리 에톡시 지르코늄, n-, iso- 또는 tert-부틸 트리 이소프로폭시 지르코늄, 펜틸 트리 이소프로폭시 지르코늄, 헥실 트리 이소프로폭시 지르코늄, 옥틸 트리 이소프로폭시 지르코늄, 데실 트리 이소프로폭시 지르코늄, 페닐 트리 이소프로폭시 지르코늄, 알킬 치환 페닐 트리 이소프로폭시 지르코늄(예를 들면, p-(메틸)페닐트리아이소프로폭시티탄), 디메틸 디

이소프로폭시 지르코늄, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리 메톡시 지르코늄, 및 트리 데카 플루오로 옥틸 트리 에톡시 지르코늄, 메틸 트리 클로로 지르코늄, 디메틸 디클로로 지르코늄, 트리 메틸 클로로 지르코늄, 페닐 트리 클로로 지르코늄, 디메틸 디플루오로 지르코늄, 디메틸 디브로모 지르코늄, 디페닐 디브로모 지르코늄, 이들의 가수분해 생성물, 및 이들의 가수분해 생성물의 축합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수의 용이성의 관점에서, 테트라 메톡시 지르코늄, 테트라 에톡시 지르코늄, 테트라 이소프로폭시 지르코늄이 바람직하다.

[0116] 이형층의 형성 공정에 있어서, 금속 알콕시드는 수용액의 형태로 사용할 수 있다. 물에 대한 용해성을 높이기 위해서 메탄올이나 에탄올 등의 알코올을 첨가할 수도 있다. 알코올의 첨가는 특히 소수성이 높은 금속 알콕시드를 사용할 때에 유효하다.

[0117] 금속 알콕시드의 수용액 중의 농도는, 높은 쪽이 수지 기재와 금속박의 박리 강도가 저하하는 경향이 있어서, 금속 알콕시드 농도 조절에 의해 박리 강도를 조정할 수 있다.

[0118] 또, 금속 알콕시드의 수용액 중의 농도를 높게 함으로써, 종래보다 더욱 발수성을 향상시킬 수 있다. 금속 알콕시드의 수용액 중의 농도는, 8~15부피%로 할 수 있다. 상기 농도가 8부피% 미만이면 발수성이 부족해지고(구체적으로는 물접촉각이 90도 미만이 되는 경우가 있음), 15부피% 초과인 경우는, 금속 알콕시드의 용해 불량이 생겨서, 상기 금속박을 수지 기재와 적층시켰을 때, 미반응 화합물에 기인하는 팽창이 발생할 우려가 있다.

[0119] 또, 금속박의 처리 표면에 금속 알콕시드를 도포하고 나서 2회의 건조 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 1회째 건조는 금속 알콕시드의 수용액을 말릴 목적으로만 실시한다. 2회째 건조는 축합 반응을 다 하지 않은 금속 알콕시드 내의 수산기에 대해서, 축합 반응을 모두 끝내고 잔존하는 OH기(수산기)를 잃어버림으로써, 발수성을 향상시키는 효과가 있다. 1회째 건조는 80~120℃×10초~2분간 실시할 수 있고, 2회째 건조는 120~200℃×30초~5분간 실시할 수 있다.

[0120] 또, 금속 알콕시드의 물-알코올 혼합 용액을 이용하는 경우, 상기 용액 중의 알코올 농도는, 물에 잘 녹지 않는 금속 알콕시드를 균일하게 용해시키기 위해서 20~80부피%가 바람직하다. 상기 용액 중의 알코올 농도가 20부피% 미만이면 금속 알콕시드가 녹지 않는 경우가 있고, 80부피% 초과인 경우, 가수분해 반응이 불완전하기 때문에, 금속 알콕시드가 가수분해되지 않고 그대로 잔존하여 발수성이 저하되며, 물의 접촉각이 작아질 우려가 있다.

[0121] 금속 알콕시드 수용액의 pH는 특히 제한되지는 않고, 산성측에서도 알칼리성측에서도 이용할 수 있다. 예를 들면 3.0~10.0 범위의 pH로 사용할 수 있다. 특별히 pH 조절이 불필요하다고 말하는 관점에서 중성 부근인 5.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 바람직하고, 7.0~9.0 범위의 pH로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0122] (4) 그 외

[0123] 실리콘계의 이형제, 이형성을 가지는 수지 피막 등, 공지의 이형성을 가지는 물질을 이형층에 이용할 수 있다.

[0124] 본 발명과 관련된 표면 처리 금속박은, 금속박과 이형층의 사이에 조화 처리층, 내열층, 방청층, 크로메이트 처리층 및 실란커플링 처리층으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 층이 마련되어 있어도 좋다. 여기서 크로메이트 처리층이란 무수 크롬산, 크롬산, 중크롬산, 크롬산염 또는 중크롬산염을 포함하는 액으로 처리된 층을 말한다. 크로메이트 처리층은 코발트, 철, 니켈, 몰리브덴, 아연, 탄탈, 구리, 알루미늄, 인, 텅스텐, 주석, 비소 및 티탄 등의 원소(금속, 합금, 산화물, 질화물, 황화물 등 어떠한 형태라도 좋다)를 포함해도 좋다. 크로메이트 처리층의 구체적인 예로는, 무수 크롬산 또는 중크롬산칼륨 수용액으로 처리한 크로메이트 처리층이나, 무수 크롬산 또는 중크롬산칼륨 및 아연을 포함하는 처리액으로 처리한 크로메이트 처리층 등을 들 수 있다.

[0125] 조화 처리층은 예를 들면 이하의 처리에 의해 형성할 수 있다.

[0126] [구상 조화(粗化)]

[0127] Cu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, As로 이루어지는, 이하에 기재하는 구리 조화 도금욕을 이용해서 구상 조화 입자를 형성한다.

[0128] ·액 조성 1

[0129] CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 78~196g/L

[0130] Cu 20~50g/L

[0131] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50~200g/L

- [0132] 비소 0.7~3.0g/L
- [0133] (전기 도금 온도 1) 30~76℃
- [0134] (전류 조건 1) 전류 밀도 35~105 A/dm<sup>2</sup> (욕의 한계 전류 밀도 이상)
- [0135] (도금 시간 1) 1~240초
- [0136] 계속해서, 조화 입자의 탈락 방지와 박리 강도 향상을 위해서, 황산·황산구리로 이루어지는 구리 전해욕으로 피복 도금을 실시한다. 피복 도금 조건을 이하에 기재한다.
- [0137] ·액 조성 2
- [0138] CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 88~352g/L
- [0139] Cu 22~90g/L
- [0140] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50~200g/L
- [0141] (전기 도금 온도 2) 25~80℃
- [0142] (전류 조건 2) 전류 밀도 : 15~32A/dm<sup>2</sup> (욕의 한계 전류 밀도 미만)
- [0143] (도금 시간 1) 1~240초
- [0144] 또, 내열층, 방청층으로서는 공지의 내열층, 방청층을 이용할 수 있다. 예를 들면, 내열층 및/또는 방청층은 니켈, 아연, 주석, 코발트, 몰리브덴, 구리, 텅스텐, 인, 비소, 크롬, 바나듐, 티탄, 알루미늄, 금, 은, 백금족 원소, 철, 탄탈의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 층이어도 좋고, 니켈, 아연, 주석, 코발트, 몰리브덴, 구리, 텅스텐, 인, 비소, 크롬, 바나듐, 티탄, 알루미늄, 금, 은, 백금족 원소, 철, 탄탈의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소로 이루어지는 금속층 또는 합금층이어도 좋다. 또, 내열층 및/또는 방청층은 니켈, 아연, 주석, 코발트, 몰리브덴, 구리, 텅스텐, 인, 비소, 크롬, 바나듐, 티탄, 알루미늄, 금, 은, 백금족 원소, 철, 탄탈의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물, 규화물을 포함해도 좋다. 또, 내열층 및/또는 방청층은 니켈-아연 합금을 포함하는 층이어도 좋다. 또, 내열층 및/또는 방청층은 니켈-아연 합금층이어도 좋다. 상기 니켈-아연 합금층은, 불가피 불순물을 제외하고 니켈을 50wt%~99wt%, 아연을 50wt%~1wt% 함유하는 것이어도 좋다. 상기 니켈-아연 합금층의 아연 및 니켈의 합계 부착량이 5~1000mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 10~500mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 20~100mg/m<sup>2</sup>여도 좋다. 또, 상기 니켈-아연 합금을 포함하는 층 또는 상기 니켈-아연 합금층의 니켈의 부착량과 아연의 부착량의 비(=니켈의 부착량/아연의 부착량)가 1.5~10인 것이 바람직하다. 또, 상기 니켈-아연 합금을 포함하는 층 또는 상기 니켈-아연 합금층의 니켈 부착량은 0.5mg/m<sup>2</sup>~500mg/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 1mg/m<sup>2</sup>~50mg/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0145] 예를 들면, 내열층 및/또는 방청층은, 부착량이 1mg/m<sup>2</sup>~100mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 5mg/m<sup>2</sup>~50mg/m<sup>2</sup>의 니켈 또는 니켈 합금층과, 부착량이 1mg/m<sup>2</sup>~80mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 5mg/m<sup>2</sup>~40mg/m<sup>2</sup>의 주석층을 차례대로 적층한 것이어도 좋고, 상기 니켈 합금층은 니켈-몰리브덴, 니켈-아연, 니켈-몰리브덴-코발트의 어느 1종으로 구성되어도 좋다. 또, 내열층 및/또는 방청층은 니켈 또는 니켈 합금과 주석의 합계 부착량이 2mg/m<sup>2</sup>~150mg/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 10mg/m<sup>2</sup>~70mg/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 또, 내열층 및/또는 방청층은 [니켈 또는 니켈 합금층의 니켈 부착량] / [주석 부착량] = 0.25~10인 것이 바람직하고, 0.33~3인 것이 보다 바람직하다.
- [0146] 또는, 실란커플링 처리에 이용되는 실란커플링제는 공지의 실란커플링제를 이용해도 좋고, 예를 들면, 아미노계 실란커플링제 또는 에폭시계 실란커플링제, 메르캅토계 실란커플링제를 이용해도 좋다. 또, 실란커플링제는 비닐트리메톡시실란, 비닐페닐트리메톡시실란, γ-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, 4-글리시딜부틸트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β(아미노에틸) γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)프로키)프로필-3-아미노프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란, γ-메르캅토프로필트리메톡시실란 등을 이용해도 좋다.
- [0147] 상기 실란커플링 처리층은, 에폭시계 실란, 아미노계 실란, 메타크릴록시계 실란, 메르캅토계 실란 등의 실란커플링제 등을 사용해서 형성해도 좋다. 또한, 이러한 실란커플링제는 2종 이상 혼합해서 사용해도 좋다. 그 중에서도, 아미노계 실란커플링제 또는 에폭시계 실란커플링제를 이용해서 형성한 것이 바람직하다.
- [0148] 여기서 말하는 아미노계 실란커플링제란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-스티릴메틸)-2-

아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리메톡시실란, (아미노에틸 아미노메틸)페닐트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리스(2-에틸헥소시)실란, 6-(아미노헥실 아미노프로필)트리메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 3-(1-아미노프로폭시)-3,3-디메틸-1-프로페닐트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란,  $\omega$ -아미노운데실트리메톡시실란, 3-(2-N-벤질아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, (N,N-디에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, (N,N-디메틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)프로키)프로필-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이어도 좋다.

[0149] 실란커플링 처리층은 규소 원자 환산으로 0.05mg/m<sup>2</sup>~200mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.15mg/m<sup>2</sup>~20mg/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.3mg/m<sup>2</sup>~2.0mg/m<sup>2</sup>의 범위에서 마련되어 있는 것이 바람직하다. 상술의 범위의 경우, 수지 기재와 금속박의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0150] 또, 금속박, 조화 입자층, 내열층, 방청층, 실란커플링 처리층, 크로메이트 처리층 또는 이형층의 표면에, 국제 공개 번호 W02008/053878, 일본 공개특허공보2008-111169호, 일본 특허 제5024930호, 국제 공개 번호 W02006/028207, 일본 특허 제4828427호, 국제 공개 번호 W02006/134868, 일본 특허 제5046927호, 국제 공개 번호 W02007/105635, 일본 특허 제5180815호, 일본 공개특허공보 2013-19056호에 기재된 표면 처리를 실시할 수 있다.

[0151] 본 발명과 관련된 표면 처리 금속박의 표면에는 수지층이 마련되어 있어도 좋다. 수지층은 통상, 이형층상에 마련된다.

[0152] 상기 표면 처리 금속박의 표면의 수지층은 접착용 수지, 즉 접착제여도 좋고, 프라이머여도 좋으며, 접착용 반경화 상태(B 스테이지 상태)의 절연 수지층이어도 좋다. 반경화 상태(B 스테이지 상태)란, 그 표면에 손가락이 닿아도 점착감이 없고, 상기 절연 수지층을 중첩하여 보관할 수 있으며, 추가로 가열 처리를 받으면 경화 반응이 일어나는 상태를 포함한다. 상기 표면 처리 금속박 표면의 수지층은 이형층과 접촉했을 때에 적당한 박리 강도(예를 들면 2gf/cm~200gf/cm)를 발현하는 수지층인 것이 바람직하다. 또, 금속박 표면의 요철에 추종하여, 팽창의 원인이 될 수 있는 공극이나 기포의 혼입이 잘 생기지 않는 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 금속박 표면에 상기 수지층을 마련할 때, 수지의 점도가 10000 mPa·s(25℃) 이하, 보다 바람직하게는, 수지의 점도가 5000mPa·s(25℃) 이하 등 점도가 낮은 수지를 이용해서 수지층을 마련하는 것이 바람직하다. 표면 처리 금속박에 적층하는 절연 기판과 표면 처리 금속박의 사이에 상술한 수지층을 마련함으로써, 금속박 표면의 요철에 잘 추종하지 않는 절연 기판을 이용한 경우에도, 수지층이 금속박 표면에 추종하기 때문에, 표면 처리 금속박과 절연 기판 사이에서 공극이나 기포가 잘 생기지 않도록 하기 때문에 유효하다.

[0153] 또 상기 표면 처리 금속박 표면의 수지층은 열경화성 수지를 포함해도 좋고, 열가소성 수지여도 좋다. 또, 상기 표면 처리 금속박 표면의 수지층은 열가소성 수지를 포함해도 좋다. 상기 표면 처리 금속박 표면의 수지층은 공지의 수지, 수지 경화제, 화합물, 경화촉진제, 유전체, 반응 촉매, 가교제, 폴리머, 프리프로그, 골격제 등을 포함해도 좋다. 또, 상기 표면 처리 금속박 표면의 수지층은, 예를 들면 국제 공개 번호 W02008/004399, 국제 공개 번호 W02008/053878, 국제 공개 번호 W02009/084533, 일본 공개특허 평11-5828호, 일본 공개특허 평11-140281호, 일본 특허 제3184485호, 국제 공개 번호 W0 97/02728, 일본 특허 제3676375호, 일본 공개특허공보 2000-43188호, 일본 특허 제3612594호, 일본 공개특허공보 2002-179772호, 일본 공개특허공보 2002-359444호, 일본 공개특허공보 2003-304068호, 일본 특허 제3992225호, 일본 공개특허공보 2003-249739호, 일본 특허 제4136509호, 일본 공개특허공보 2004-82687호, 일본 특허 제4025177호, 일본 공개특허공보 2004-349654호, 일본 특허 제4286060호, 일본 공개특허공보 2005-262506호, 일본 특허 제4570070호, 일본 공개특허공보 2005-53218호, 일본 특허 제3949676호, 일본 특허 제4178415호, 국제 공개 번호 W02004/005588, 일본 공개특허공보 2006-257153호, 일본 공개특허공보 2007-326923호, 일본 공개특허공보 2008-111169호, 일본 특허 제5024930호, 국제 공개 번호 W02006/028207, 일본 특허 제4828427호, 일본 공개특허공보 2009-67029호, 국제 공개 번호 W02006/134868, 일본 특허 제5046927호, 일본 공개특허공보 2009-173017호, 국제 공개 번호 W02007/105635, 일본 특허 제5180815호, 국제 공개 번호 W02008/114858, 국제 공개 번호 W02009/008471, 일본 공개특허공보 2011-14727호, 국제 공개 번호 W02009/001850, 국제 공개 번호 W02009/145179, 국제 공개 번호

W02011/068157, 일본 공개특허공보 2013-19056호에 기재되어 있는 물질(수지, 수지 경화제, 화합물, 경화촉진제, 유전체, 반응 촉매, 가교제, 폴리머, 프리프레그, 골격제 등) 및/또는 수지층의 형성 방법, 형성 장치를 이용해서 형성해도 좋다.

[0154] (적층체, 반도체 패키지, 전자기기)

[0155] 본 발명과 관련되는 표면 처리 금속박의 이형층 측에 수지 기재를 마련하여 적층체를 제작할 수 있다. 상기 적층체는, 수지 기재를 종이 기재 페놀 수지, 종이 기재 에폭시 수지, 합성 섬유포 기재 에폭시 수지, 유리 섬유·종이 복합기재 에폭시 수지, 유리포·유리 부직포 복합기재 에폭시 수지 및 유리 섬유 기재 에폭시 수지 등으로 형성해도 좋다. 수지 기재는, 프리프레그여도 좋고, 열경화성 수지를 포함해도 좋다. 또, 상기 적층체의 표면 처리 금속박에 회로를 형성하여 프린트 배선판을 제작할 수 있다. 또, 프린트 배선판에 전자 부품류를 탑재하여 프린트 회로판을 제작할 수 있다. 본 발명에 있어서, 「프린트 배선판」에는 이와 같이 전자 부품류가 탑재된 프린트 배선판 및 프린트 회로판 및 프린트 기판도 포함되는 것으로 한다. 또, 상기 프린트 배선판을 이용하여 전자기기를 제작해도 좋고, 상기 전자 부품류가 탑재된 프린트 회로판을 이용하여 전자기기를 제작해도 좋고, 상기 전자 부품류가 탑재된 프린트 기판을 이용하여 전자기기를 제작해도 좋다. 또, 상기 「프린트 회로판」에는, 반도체 패키지용 회로 형성 기판도 포함되는 것으로 한다. 또, 반도체 패키지용 회로 형성 기판에 전자 부품류를 탑재해서 반도체 패키지를 제작할 수 있다. 또, 상기 반도체 패키지를 이용하여 전자기기를 제작해도 좋다.

[0156] (프린트 배선판의 제조 방법)

[0157] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은 일 측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박에, 상기 이형층측으로부터 수지 기재를 접합시키는 공정과, 상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박에 에칭하지 않고 떼어냄으로써 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과, 상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면측에 회로를 형성하는 공정을 구비한다. 이러한 구성에 의해, 금속박에 이형층을 마련하여 상기 금속박을 수지 기재에 접합하였을 때의 수지 기재의 물리적인 박리가 가능해지고, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키지 않으면서, 양호한 비용으로 금속박을 제거할 수 있게 된다. 상기 제조 방법에서는, 회로를 도금 패턴으로 형성해도 좋다. 이 경우, 도금 패턴을 형성한 후, 상기 도금 패턴을 이용해서 원하는 회로를 형성하여 프린트 배선판을 제작할 수 있다. 또, 회로를 인쇄 패턴으로 형성해도 좋다. 이 경우, 예를 들면, 잉크 안에 도전 페이스트 등을 포함한 잉크젯을 이용하여 인쇄 패턴을 형성한 후, 상기 인쇄 패턴을 이용하여 원하는 인쇄 회로를 형성해서 프린트 배선판을 제작할 수 있다.

[0158] 또한, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은 또 다른 일 측면에서, 본 발명의 표면 처리 금속박에 상기 이형층측으로부터 수지 기재를 접합시키는 공정과, 상기 수지 기재로부터 상기 표면 처리 금속박에 에칭하지 않고 떼어냄으로써 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재를 얻는 공정과, 상기 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 상기 박리면 측에 빌드업층을 마련하는 공정을 구비한다. 이러한 구성에 의해, 금속박에 이형층을 마련하고, 상기 금속박을 수지 기재에 접합하였을 때의 수지 기재의 물리적인 박리가 가능해져서, 금속박을 수지 기재로부터 제거하는 공정에서, 수지 기재의 표면에 전사한 금속박 표면의 프로파일을 손상시키지 않고 양호한 비용으로 금속박을 제거할 수 있게 된다. 또, 수지 기재에 전사된 소정의 표면 형상에 의해서, 수지 기재의 수지 성분과 빌드업층의 수지 성분이 상이해도 양자를 양호한 밀착성으로 접합시킬 수 있게 된다.

[0159] 여기서, 수지 기재의 표면에 마련하는 빌드업층을 구성하는 수지는 상기 수지 및 수지 기재를 각각 아무런 처리를 하지 않고 서로 접합시켜서(상기 빌드업층을 구성하는 수지 및 상기 수지 기재의 미처리 표면끼리를 접합시켜서), 잡아당겨 박리 시켰을 때의 강도(풀 강도)가  $500\text{g}/\text{cm}^2$  이하여도 좋다.

[0160] 여기서, 「빌드업층」이란, 도전층, 배선 패턴 또는 회로와 수지를 가지는 층을 말한다. 상기 수지의 형상은 층상이어도 좋다. 또, 상술한 도전층, 배선 패턴 또는 회로와 수지는 어떻게 마련해도 좋다.

[0161] 빌드업층은 박리면에 상기 금속박의 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 박리면측에 도전층, 배선 패턴 또는 회로와 수지를 마련하여 제작할 수 있다. 도전층, 배선 패턴 또는 회로의 형성 방법으로는, 세미 애디티브법, 풀 애디티브법, 서브트랙티브법, 부분적 애디티브법 등 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0162] 빌드업층은 복수의 층을 가져도 좋고, 복수의 도전층, 배선 패턴 또는 회로와 수지(층)를 가져도 좋다.

[0163] 복수의 도전층, 배선 패턴 또는 회로는 수지에 의해 전기적으로 절연되어도 좋다. 전기적으로 절연되어 있는 복수의 도전층, 배선 패턴 또는 회로를 수지에 레이저 및/또는 드릴로 스루홀 및/또는 블라인드 비어를 형성한

후, 상기 스루홀 및/또는 블라인드 비어에 구리 도금 등의 도통 도금을 형성하여 전기적으로 접속해도 좋다.

- [0164] 또, 수지 기재의 양면에, 표면에 이형층이 마련된 표면 처리 금속박을, 상기 이형층측으로부터 접합하고, 그 후에 표면 처리 금속박을 제거하여 수지 기재의 양면에 표면 처리 금속박의 표면 프로파일을 전사하며, 상기 수지 기재의 양면에 회로, 배선 패턴 또는 빌드업층을 마련하여 프린트 배선판을 제조해도 좋다.
- [0165] 이러한 빌드업층을 구성하는 수지는, 본 명세서에 기재한 수지, 수지층, 수지 기재를 이용할 수 있어 공지의 수지, 수지층, 수지 기재, 절연체, 프리프레그, 유리 섬유에 수지를 함침시킨 기재 등을 이용할 수 있다. 수지는 무기물 및/또는 유기물을 포함해도 좋다. 또, 빌드업층을 구성하는 수지는, LCP(액정 폴리머) 또는 폴리 테트라 플루오로 에틸렌 등의 낮은 비유전율을 가지는 재료로 형성되어 있어도 좋다. 최근, 고주파 제품의 확대에 수반하여, LCP(액정 폴리머) 또는 폴리 테트라 플루오로 에틸렌(테플론 : 등록상표)이라고 하는 낮은 비유전율을 갖는 재료를 프린트 기판의 구조에 넣는 움직임이 활발해지고 있다. 그 때, 이들 재료가 열가소성인 점에서 핫 프레스 가공시의 형상 변화를 피하지 못하고, LCP(액정 폴리머) 또는 폴리 테트라 플루오로 에틸렌 단체에서의 기판 구성에서는 생산 수율이 향상하지 않는다는 기본적인 양산상의 과제를 안고 있다. 상술한 본 발명의 제조 방법에서는, 이러한 문제에 대해서도 수지 기판으로서 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지를 이용하여 이것과 접합 시킴으로써, 고주파 특성이 뛰어나고, 또 열을 가했을 때의 형상 변형을 방지할 수 있는 프린트 배선판을 제공할 수 있다.
- [0166] 본 발명의 금속박을 이용해서 세미 애디티브법에 따라 미세 회로를 형성할 수 있다. 도 1에 금속박(예를 들면, 동박)의 프로파일을 사용한 세미 애디티브법의 개략적인 예를 나타낸다. 상기 세미 애디티브법에서는, 금속박의 표면 프로파일을 이용하고 있다. 구체적으로는, 우선, 수지 기재에 본 발명의 표면 처리 금속박을 이형층측으로부터 적층시켜서 적층체를 제작한다. 그 다음, 적층체의 금속박을 에칭으로 제거하거나, 또는 당겨서 벗겨낸다. 그 다음, 금속박 표면 프로파일이 전사 한 수지 기재의 표면을 묶은 황산 등으로 세정한 후, 무전해 구리 도금을 실시한다. 그리고 수지 기재의 회로를 형성하지 않는 부분을 드라이 필름 등으로 피복하고, 드라이 필름에 피복되어 있지 않은 무전해 구리 도금층의 표면에 전기(전해) 구리 도금을 실시한다. 그 후, 드라이 필름을 제거한 후에, 회로를 형성하지 않는 부분에 형성된 무전해 구리 도금층을 제거함으로써 미세한 회로를 형성한다. 본 발명에서 형성되는 미세 회로는, 본 발명의 금속박 표면 프로파일이 전사된 수지 기재의 박리면과 밀착하고 있기 때문에, 그 밀착력(박리 강도)이 양호하다.
- [0167] 또, 세미 애디티브법의 다른 일 실시형태는 이하와 같다.
- [0168] 세미 애디티브법이란, 수지 기재 또는 금속박 상에 얇은 무전해 도금을 실시하여 패턴을 형성한 후, 전기 도금 및 에칭을 이용해서 도체 패턴을 형성하는 방법을 가리킨다. 따라서, 세미 애디티브법을 이용한 본 발명과 관련되는 프린트 배선판 제조 방법의 일 실시형태에서는, 본 발명과 관련되는 표면 처리 금속박과 수지 기재를 준비하는 공정,
- [0169] 상기 표면 처리 금속박에, 이형층측으로부터 수지 기재를 적층하는 공정,
- [0170] 상기 표면 처리 금속박과 수지 기재를 적층한 후에, 상기 표면 처리 금속박을 에칭으로 제거하거나, 또는 잡아당기는 공정,
- [0171] 상기 표면 처리 금속박을 잡아당겨서 생긴 수지 기재의 박리면에 스루홀 또는/및 블라인드 비어를 마련하는 공정,
- [0172] 상기 스루홀 또는/및 블라인드 비어를 포함하는 영역에 대해서 디스미어 처리를 실시하는 공정,
- [0173] 상기 수지 기재 및 상기 스루홀 또는/및 블라인드 비어를 포함하는 영역에 대해서 묶은 황산 등으로 수지 기재 표면을 세정하여, 무전해 도금층(예를 들면, 무전해 구리 도금층)을 마련하는 공정,
- [0174] 상기 무전해 도금층 위에 도금 레지스트를 마련하는 공정,
- [0175] 상기 도금 레지스트에 대해서 노광하고, 그 후, 회로가 형성되는 영역의 도금 레지스트를 제거하는 공정,
- [0176] 상기 도금 레지스트가 제거된 전기 회로가 형성되는 영역에, 전해 도금층(예를 들면, 전해 구리 도금층)을 마련하는 공정,
- [0177] 상기 도금 레지스트를 제거하는 공정,
- [0178] 상기 회로가 형성되는 영역 이외의 영역에 있는 무전해 도금층을 플래시 에칭 등에 의해 제거하는 공정을 포함

한다.

- [0179] 세미 애디티브법을 이용한 본 발명과 관련되는 프린트 배선판 제조 방법의 다른 일 실시형태에서는, 본 발명과 관련되는 표면 처리 금속박과 수지 기재를 준비하는 공정,
- [0180] 상기 표면 처리 금속박에, 이형층측으로부터 수지 기재를 적층하는 공정,
- [0181] 상기 표면 처리 금속박과 수지 기재를 적층한 후에, 상기 표면 처리 금속박을 에칭으로 제거하거나, 또는 잡아당기는 공정,
- [0182] 상기 표면 처리 금속박을 잡아당겨서 생긴 수지 기재의 박리면에 대해서, 묽은 황산 등으로 수지 기재 표면을 세정하여, 무전해 도금층(예를 들면, 무전해 구리 도금층)을 마련하는 공정,
- [0183] 상기 무전해 도금층 위에 도금 레지스트를 마련하는 공정,
- [0184] 상기 도금 레지스트에 대해서 노광하고, 그 후, 회로가 형성되는 영역의 도금 레지스트를 제거하는 공정,
- [0185] 상기 도금 레지스트가 제거된 상기 회로가 형성되는 영역에 전해 도금층(예를 들면, 전해 구리 도금층)을 마련하는 공정,
- [0186] 상기 도금 레지스트를 제거하는 공정,
- [0187] 상기 회로가 형성되는 영역 이외의 영역에 있는 무전해 도금층을 플래시 에칭 등으로 제거하는 공정을 포함한다.
- [0188] 이와 같이 하여, 표면 처리 금속박을 박리한 후의 수지 기재의 박리면에 회로를 형성하고, 프린트 회로 형성 기관, 반도체 패키지용 회로 형성 기관을 제작할 수 있다. 또, 상기 회로 형성 기관을 이용하여, 프린트 배선판, 반도체 패키지를 제작할 수 있다. 또, 상기 프린트 배선판, 반도체 패키지를 이용하여 전자기기를 제작할 수 있다.
- [0189] 한편, 풀 애디티브법을 이용한 본 발명에 관련된 프린트 배선판 제조 방법의 다른 일 실시형태에서는, 본 발명과 관련되는 표면 처리 금속박과 수지 기재를 준비하는 공정,
- [0190] 상기 표면 처리 금속박에, 이형층측으로부터 수지 기재를 적층하는 공정,
- [0191] 상기 표면 처리 금속박과 수지 기재를 적층한 후에, 상기 표면 처리 금속박을 에칭으로 제거하거나, 또는 잡아당기는 공정,
- [0192] 상기 표면 처리 금속박을 잡아당겨서 생긴 수지 기재의 박리면에 대해서, 묽은 황산 등으로 수지 기재 표면을 세정하는 공정,
- [0193] 상기 세정한 수지 기재 표면에 도금 레지스트를 마련하는 공정,
- [0194] 상기 도금 레지스트에 대해서 노광하고, 그 후, 회로가 형성되는 영역의 도금 레지스트를 제거하는 공정,
- [0195] 상기 도금 레지스트가 제거된 상기 회로가 형성되는 영역에, 무전해 도금층(예를 들면, 무전해 구리 도금층, 두꺼운 무전해 도금층이어도 좋다)을 마련하는 공정,
- [0196] 상기 도금 레지스트를 제거하는 공정을 포함한다.
- [0197] 또한, 세미 애디티브법 및 풀 애디티브법에 있어서, 상기 수지 기재 표면을 세정함으로써 무전해 도금층을 쉽게 마련하는 효과가 있는 경우가 있다. 특히, 이형층이 수지 기재 표면에 잔존하는 경우에는, 상기 세정에 의해 이형층이 수지 기재 표면으로부터 일부 또는 전부가 제거되기 때문에, 상기 수지 기재 표면의 세정에 의해, 더욱 무전해 도금층을 쉽게 마련하는 효과가 있는 경우가 있다. 상기 세정에는 공지의 세정 방법(사용하는 액의 종류, 온도, 액의 도포 방법 등)에 의한 세정을 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 이형층의 일부 또는 전부를 제거할 수 있는 세정 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0198] 이와 같이 하여, 풀 애디티브 공법에 의해 표면 처리 금속박을 박리한 후의 수지 기재 박리면에 회로를 형성하여, 프린트 회로 형성 기관, 반도체 패키지용 회로 형성 기관을 제작할 수 있다. 또, 상기 회로 형성 기관을 이용하여, 프린트 배선판, 반도체 패키지를 제작할 수 있다. 또, 상기 프린트 배선판, 반도체 패키지를 이용하여 전자기기를 제작할 수 있다.
- [0199] 또한, 표면 처리 금속박의 표면을 XPS(X선 광전자 분광 장치), EPMA(전자선 마이크로 분석기), EDX(에너지 분산

형 X선 분석)를 구비한 주사 전자 현미경 등의 기기로 측정하여, Si가 검출되면 표면 처리 금속박의 표면에 실란 화합물이 존재한다고 추측할 수 있다. 또, 표면 처리 금속박과 수지 기관의 필 강도(박리 강도)가 200gf/cm 이하인 경우는, 본 발명의 이형층에 이용할 수 있는 상기 실란 화합물이 사용되고 있다고 추정할 수 있다.

[0200] 또, 표면 처리 금속박의 표면을 XPS(X선 광전자 분광 장치), EPMA(전자선 마이크로 분석기), EDX(에너지 분산형 X선 분석)를 구비한 주사 전자 현미경 등의 기기로 측정하여, S가 검출되는 동시에 표면 처리 금속박과 수지 기관의 필 강도(박리 강도)가 200gf/cm 이하인 경우는, 표면 처리 금속박의 표면에 본원과 관련된 발명의 이형층에 이용할 수 있는 상기 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물이 존재한다고 추측할 수 있다.

[0201] 또, 표면 처리 금속박의 표면을 XPS(X선 광전자 분광 장치), EPMA(전자선 마이크로 분석기), EDX(에너지 분산형 X선 분석)를 구비한 주사 전자 현미경 등의 기기로 측정하여, Al, Ti, Zr가 검출되는 동시에 표면 처리 금속박과 수지 기관의 필 강도(박리 강도)가 200gf/cm 이하인 경우는, 표면 처리 금속박의 표면에 본원과 관련된 발명의 이형층에 이용할 수 있는 상기 금속 알콕시드가 존재한다고 추측할 수 있다.

[0202] [실시에]

[0203] 이하에 본 발명의 실시예 및 비교예로서 실험예를 제시하지만, 이들 실시예는 본 발명 및 그 이점을 보다 잘 이해하기 위해서 제공하는 것으로, 발명이 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0204] · 생박(표면 처리 전의 금속박(동박))의 제조

[0205] 이하의 전해 조건으로, 표 1에 기재한 두께의 전해 생박을 제작했다.

[0206] (전해액 조성)

[0207] Cu 120g/L

[0208] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g/L

[0209] 염화물 이온(Cl<sup>-</sup>) 70ppm

[0210] 생선 아교 6ppm

[0211] 전해액 온도 60℃

[0212] 전류 밀도 70A/dm<sup>2</sup>

[0213] 전해액 선속 2m/sec

[0214] · 표면 처리

[0215] 그 다음, 표면 처리로써 생박의 M면(매트면)에 이하에 제시하는 각 조건으로, 조화(粗化) 처리, 장벽 처리(내열 처리), 방청 처리, 실란커플링 처리, 수지층 형성 처리의 어느 하나, 혹은 각 처리를 조합해서 실시했다. 계속해서, 이하에 제시하는 조건으로 동박의 상기 처리층 표면에 이형층을 형성했다. 또, 특히 언급이 없는 경우, 각 처리는 이 기재 순서대로 실시했다. 또, 표 1에서 각 처리란에 「없음」이라고 기재되어 있는 것은, 이러한 처리를 하지 않은 것을 나타낸다.

[0216] (1) 조화 처리

[0217] [구상 조화]

[0218] Cu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, As로 이루어지는, 이하에 기재하는 구리 조화 도금욕을 이용하여 구상 조화 입자를 형성했다.

[0219] · 액 조성 1

[0220] CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 78~118g/L

[0221] Cu 20~30g/L

[0222] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12g/L

[0223] 비소 1.0~3.0g/L

[0224] (전기 도금 온도 1) 25~33℃

- [0225] (전류 조건 1) 전류 밀도  $78\text{A/dm}^2$  (욕의 한계 전류 밀도 이상)
- [0226] (도금 시간 1) 1~45초
- [0227] 계속해서, 조화 입자의 탈락 방지와 박리 강도의 향상을 위해서, 황산·황산구리로 이루어지는 구리 전해욕으로 피복 도금을 실시했다. 피복 도금 조건을 이하에 기재한다.
- [0228] ·액 조성 2
- [0229]  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  156g/L
- [0230] Cu 40g/L
- [0231]  $\text{H}_2\text{SO}_4$  120g/L
- [0232] (전기 도금 온도 2) 40
- [0233] (전류 조건 2) 전류 밀도 :  $20\text{A/dm}^2$  (욕의 한계 전류 밀도 미만)
- [0234] (도금 시간 2) 1~60초
- [0235] (2) 배리어 처리(내열 처리)
- [0236] (액 조성)
- [0237] Ni 13g/L
- [0238] Zn 5g/L
- [0239] pH 2
- [0240] (전기 도금 조건)
- [0241] 온도  $40^\circ\text{C}$
- [0242] 전류 밀도  $8\text{A/dm}^2$
- [0243] (3) 방청 처리
- [0244] (액 조성)
- [0245]  $\text{CrO}_3$  2.5g/L
- [0246] Zn 0.7g/L
- [0247]  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10g/L
- [0248] pH 4.8
- [0249] (아연 크로메이트 조건)
- [0250] 온도  $54^\circ\text{C}$
- [0251] 전류 밀도  $0.7\text{As/dm}^2$
- [0252] (4) 실란커플링 처리
- [0253] (액 조성)
- [0254] 테트라에톡시실란 함유량 0.4%
- [0255] pH 7.5
- [0256] 도포 방법 용액의 분무
- [0257] (5) 이형층의 형성
- [0258] [이형층 A]

- [0259] 금속박(동박)의 처리 표면에, 실란 화합물(n-프로필트리메톡시실란)을 부피비 8vol% 함유하는 물-메탄올 혼합 용액을 스프레이 코터를 이용하여 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후, 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리를 실시하여 이형층 A를 형성했다. 실란 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 30시간, 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40vol%, 수용액의 pH는 3.8~4.2로 했다.
- [0260] [이형층 B]
- [0261] 금속박(동박)의 처리 표면에, 실란 화합물(n-헥실트리메톡시실란)을 부피비 8vol% 함유하는 물-메탄올 혼합 용액을 스프레이 코터를 이용해서 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 B를 형성했다. 실란 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 30시간, 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40vol%, 수용액의 pH는 3.8~4.2로 했다.
- [0262] [이형층 C]
- [0263] 금속박(동박)의 처리 표면에, 실란 화합물(n-데실트리메톡시실란)을 부피비 8vol% 함유하는 물-메탄올 혼합 용액을 스프레이 코터를 이용하여 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 C를 형성했다. 실란 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 30시간, 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40vol%, 수용액의 pH는 3.8~4.2로 했다.
- [0264] [이형층 D]
- [0265] 금속박(동박)의 처리 표면에, 실란 화합물(디메틸디메톡시실란)을 부피비 8vol% 함유하는 물-메탄올 혼합 용액을 스프레이 코터를 이용하여 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 B를 형성했다. 실란 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 30시간, 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40vol%, 수용액의 pH는 3.8~4.2로 했다.
- [0266] [이형층 E]
- [0267] 금속박(동박)의 처리 표면에, 실란 화합물(트리플루오로프로필 트리메톡시실란)을 부피비 8vol% 함유하는 물-메탄올 혼합 용액을 스프레이 코터를 이용해서 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 B를 형성했다. 실란 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 30시간, 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40 vol%, 수용액의 pH는 3.8~4.2로 했다.
- [0268] [이형층 F]
- [0269] 분자 내에 2개 이하의 메르캅토기를 가지는 화합물로서 1-도데칸 티올 술포산 나트륨을 이용하여, 1-도데칸 티올 술포산 나트륨의 물-메탄올 혼합 용액(1-도데칸 티올 술포산 나트륨 농도 : 8vol%)을 스프레이 코터를 이용하여 금속박(동박)의 처리면에 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 F를 형성했다. 용액 중의 메탄올 농도는 부피비 40vol%, 용액의 pH는 5~9로 했다.
- [0270] [이형층 G]
- [0271] 금속 알콕시드로서 알루미늄에이트 화합물인 트리아이소프로폭시알루미늄을 이용하여 트리아이소프로폭시알루미늄의 물-메탄올 혼합 용액(트리아이소프로폭시알루미늄 농도 : 8vol%)을 스프레이 코터를 이용하여 금속박(동박)의 처리면에 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 G를 형성했다. 알루미늄에이트 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 2시간, 용액 중의 알코올 농도는 부피비 40vol%, 용액의 pH는 5~9로 했다.
- [0272] [이형층 H]
- [0273] 금속 알콕시드로서 티타네이트 화합물인 n-데실-트리아이소프로폭시티탄을 이용하여, n-데실-트리아이소프로폭시티탄의 물-메탄올 혼합 용액(n-데실-트리아이소프로폭시티탄 농도 : 8vol%)을 스프레이 코터를 이용하여 금속박(동박)의 처리면에 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 H를 형성했다. 티타네이트 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 24시간, 용액 중의 알코올 농도는 부피비 40vol%, 수용액의 pH는 5~9로 했다.
- [0274] [이형층 I]
- [0275] 금속 알콕시드로서 지르코늄염 화합물인 n-프로필-트리n-부톡시지르코늄을 이용하여 n-프로필-트리n-부톡시

지르코늄의 물-메탄올 혼합 용액(n-프로필-트리n-부톡시지르코늄 농도 : 8vol%)을 스프레이 코터를 이용하여 금속박(동박)의 처리면에 도포한 후, 100℃의 공기 중에서 1분간 동박 표면을 건조시킨 후에 150℃의 공기 중에서 1분간 가열 처리하여 이형층 I를 형성했다. 티타네이트 화합물을 수중에 용해시키고 나서 도포하기 전까지의 교반 시간은 12시간, 용액 중의 알코올 농도는 부피비 40 vol%, 수용액의 pH는 5~9로 했다.

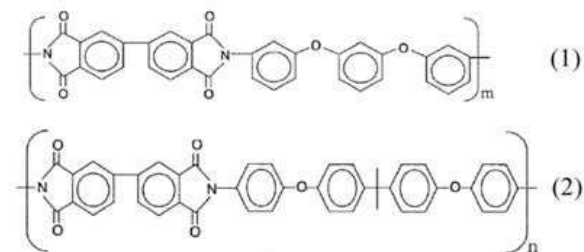
[0276] (6) 수지층 형성 처리

[0277] 실시예 1에 대해서는, 이형층 형성 후, 다시 하기 조건으로 수지층을 형성했다.

[0278] (수지 합성예)

[0279] 스테인리스제의 갈고리형 교반봉, 질소 도입관과 스톱 콕이 부착된 트랩 상에, 구슬 부착 냉각관을 장착한 환류 냉각기를 설치한 2리터의 3구 플라스크에 3,4,3',4'-비페닐테트라카르본산이무수물 117.68g(400mmol), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 87.7g(300mmol), γ-발레롤락톤 4.0g(40mmol), 피리딘 4.8g(60mmol), N-메틸-2-피롤리돈(이하 NMP라고 적는다) 300g, 톨루엔 20g을 더하고, 180℃에서 1시간 가열한 후, 실온 부근까지 냉각한 후, 3,4,3',4'-비페닐테트라카르본산이무수물 29.42g(100mmol), 2,2-비스{4-(4-아미노페녹시)페닐}프로판 82.12g(200mmol), NMP 200g, 톨루엔 40g을 더하여 실온에서 1시간 혼합한 후, 180℃에서 3시간 가열하여 고형분 38%의 블록 공중합 폴리이미드를 얻었다. 이 블록 공중합 폴리이미드는 하기에 나타내는 일반식(1):일반식(2)=3:2이며, 수평균 분자량 : 70000, 중량 평균 분자량 : 150000이었다.

[0280] [화학식 5]



[0281]

[0282] 합성예에서 얻어진 블록 공중합 폴리이미드 용액을 NMP로 추가로 희석하여 고형분 10%의 블록 공중합 폴리이미드 용액으로 했다. 이 블록 공중합 폴리이미드 용액에 비스(4-말레이미드페닐)메탄(BMI-H, 케이·아이 화성)을 고형분 중량 비율 35, 블록 공중합 폴리이미드의 고형분 중량 비율 65로 하여(즉, 수지 용액에 포함되는 비스(4-말레이미드페닐)메탄 고형분 중량 : 수지 용액에 포함되는 블록 공중합 폴리이미드 고형분 중량=35 : 65) 60℃, 20분간 용해 혼합하여 수지 용액으로 했다. 그 후, 이형층의 형성면에 상기 수지 용액을 도공하고, 질소 분위기 하에서, 120℃에서 3분간, 160℃에서 3분간 건조 처리 후, 마지막으로 300℃에서 2분간 가열 처리하여, 수지층을 구비하는 동박을 제작했다. 또한, 수지층의 두께는 2μm로 했다.

[0283] (7) 각종 평가

[0284] · 물접촉각의 평가

[0285] 금속박 표면의 물접촉각은 교와계면과학 주식회사제 FACE CA-D로 측정했다. 측정에 사용한 물은 pH 6~8, 온도 25℃의 이온 교환수이다. 접촉 각위의 측정은 금속박 표면에 액적을 떨어뜨린 후, 1분간 이내에 실시했다.

[0286] · 침도(Rku)의 측정

[0287] 금속박 표면의 침도(Rku)는, 올림푸스 주식회사제 레이저 현미경 OLS 4100을 이용해서 JIS B 0601 2001 준거 모드로 측정했다. 측정 길이는 258μm로 했다. 또, 측정시의 온도는 23~25℃로 했다.

[0288] · 적층체 제조

[0289] 각 표면 처리 금속박의 이형층측 표면에 이하의 수지 기재 1~3 중 어느 하나를 접합하였다.

[0290] 기재 1 : 미쓰비시 가스 화학(주) 제 GHPL-830 MBT

[0291] 기재 2 : 히타치 가세이 공업(주) 제 679-FG

[0292] 기재 3 : 스미토모 베이크라이트(주) 제 EI-6785TS-F

- [0293] 적층 프레스의 온도, 압력, 시간은 각 기재 제조업체의 추천 조건을 이용했다.
- [0294] · 표면 처리 금속박의 박리성 평가
- [0295] 적층체에 대해서, IPC-TM-650에 준거하여 인장 시험기 오토 그래프 100으로 동박에서 수지 기재를 박리할 때의 상태 박리 강도를 측정하여, 이하의 기준으로 표면 처리 금속박의 박리성을 평가했다.
- [0296] A : 2gf/cm 미만이었다.
- [0297] B : 2~200gf/cm의 범위였다.
- [0298] C : 200gf/cm 초과였다.
- [0299] · 수지의 파괴 모드 평가
- [0300] 상기 박리 후의 수지 기재의 박리면을 전자현미경으로 관찰하는데, 수지의 파괴 모드(응집, 계면, 응집과 계면의 혼재)에 대해서 관찰했다. 수지의 파괴 모드에 대해서, 「계면」은 수동박과 수지의 계면에서 박리한 것을 나타내고, 「응집」은 박리 강도가 너무 강해서 수지가 파괴되는 것을 나타내며, 「혼재」는 상기 「계면」과 「응집」이 혼재하는 것을 나타낸다.
- [0301] · 회로 박리, 기관 팽창의 평가
- [0302] 상기 박리 후의 수지 기재 1~3의 박리면에 도금액(액 조성, Cu : 50g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50g/L, Cl : 60ppm)을 이용하여 구리 도금 패턴(라인/스페이스=50 $\mu$ m/50 $\mu$ m)을 형성했다(예 1). 또, 상기 박리 후의 수지 기재의 박리면에, 도전 페이스트를 함유하는 잉크를 이용하여 잉크젯으로 인쇄 패턴(라인/스페이스=50 $\mu$ m/50 $\mu$ m)을 형성했다(예 2). 또, 상기 박리 후의 수지 기재의 박리면에, 액정 폴리머로 구성된 수지층(빌드업층을 구성하는 수지를 상정했다)을 라미네이트 했다(예 3).
- [0303] 그 다음, 각각 신뢰성 시험(250℃ $\pm$ 10℃ $\times$ 1시간의 가열 시험)에 의해, 회로 박리 또는 기관 팽창이 발생하는지 여부를 확인했다. 또, 평가 샘플의 크기는 250 mm $\times$ 250 mm로 하고, 샘플 번호 마다 3샘플에 대해서 측정했다.
- [0304] 회로 박리 및 기관 팽창이 발생하지 않은 것을 「◎」으로 평가했다. 회로 박리 또는 기관 팽창이 조금 발생했지만(1샘플 중 3개소 이하), 사용하는 개소를 선별하면 제품으로 사용할 수 있는 것을 「○」으로 평가했다. 또, 회로 박리 또는 기관 팽창이 다수 발생(1샘플 중 3개소 초과)하여 제품으로서 사용할 수 없는 것을 「×」으로 평가했다.
- [0305] 각 시험 조건 및 평가 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0306] [표 1]

	전해 용액 전해 조건			조화 처리	배리어 처리	방정 처리	실간 처리	이형층	R <sub>hu</sub>	물점 접촉각 (도)	박리 강도	파괴 모드	공가예		
	두께 (μm)	전류밀도 (A/dm <sup>2</sup> )	전해액 선속 (m/sec)										1	2	3
실시예 1	18	100	2	있음	있음	있음	있음	A	3.0	112	B	계면	○	○	○
실시예 2	18	100	2	있음	있음	있음	있음	B	3.0	92	B	계면	○	○	○
실시예 3	18	100	2	있음	있음	있음	있음	C	3.0	106	B	계면	○	○	○
실시예 4	18	100	2	있음	있음	있음	있음	D	3.0	98	B	계면	○	○	○
실시예 5	18	100	2	있음	있음	있음	있음	E	3.0	102	B	계면	○	○	○
실시예 6	18	100	2	있음	있음	있음	있음	F	3.0	94	B	계면	○	○	○
실시예 7	18	100	2	있음	있음	있음	있음	G	3.0	94	B	계면	○	○	○
실시예 8	18	100	2	있음	있음	있음	있음	H	3.0	98	B	계면	○	○	○
실시예 9	18	100	2	있음	있음	있음	있음	I	3.0	96	B	계면	○	○	○
실시예 10	12	100	2	있음	있음	있음	있음	A	2.2	104	B	계면	○	○	○
실시예 11	70	100	2	있음	있음	있음	있음	A	3.9	117	B	계면	○	○	○
실시예 12	5	100	2	있음	있음	있음	있음	A	1.8	112	A	계면	○	○	○
실시예 13	210	100	2	있음	있음	있음	있음	A	4.2	100	C	계면	○	○	○
비교예 1	18	100	2	있음	있음	있음	있음	없음	3.0	48	C	응집	x	x	x

[0307]

[0308]

실시예 1~13은 모두 표면 처리층측 표면의 물점접촉각이 90도 이상으로, 금속박을 수지 기재로부터 물리적으로 박리할 때의 박리성이 양호하여, 회로 박리, 기관 팽창의 발생을 양호하게 억제할 수 있었다.

[0309]

비교예 1은 표면 처리층측 표면의 물점접촉각이 90도 미만으로, 금속박을 수지 기재로부터 물리적으로 박리할 때의 박리성이 불량하여, 회로 박리, 기관 팽창의 발생을 잘 억제할 수 없었다.

도면

도면1

