(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0087692
(43) 공개일자 2023년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/02 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)
C23C 14/20 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
C23C 14/56 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/022 (2013.01)
C23C 14/086 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0176081
(22) 출원일자 2021년12월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
정성훈
경남 창원시 성산구 상남동 61~80
김도근
서울특별시 송파구 위례성대로6길 44 (방이동, 방이타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

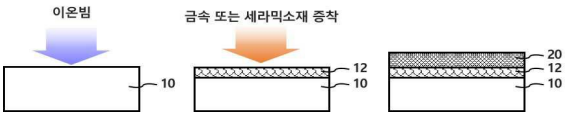
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **저유전율 고분자 기판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 저유전율 고분자 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 고분자 기판을 표면개질하여 별도의 접착층 없이 높은 밀착력으로 금속 또는 세라믹을 증착할 수 있는 저유전율 고분자 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/205 (2013.01)
C23C 14/34 (2013.01)
C23C 14/3442 (2013.01)
C23C 14/562 (2013.01)
H05K 3/381 (2013.01)

(72) 발명자
이승훈
경남 창원시 성산구 가음정로 23번길 10-21
박주영
경상남도 창원시 성산구 창이대로 737 (사파동, 사파동성아파트)
변은연
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
양준영
경상남도 창원시 성산구 상남로 35 (상남동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415175130
과제번호 20015363
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 철강산업재도약기술개발사업
연구과제명 저광택 스테인리스강 국산화를 위한 광택도 400GU-폭 1000㎜급 전사 압연기술 및 승용차용 몰딩 제품 생산기술 개발(1단계)(1/3)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (주)흥아포밍
연구기간 2021.04.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120160
과제번호 PNK6760
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 한국재료연구원 운영비지원사업
연구과제명 (방역 소재) 저온 플라즈마 응용 병원체 제거 소재 및 시스템 개발(3/5)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 국가과학기술연구회
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711130794
과제번호 2020M2D8A1066203
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 방사선고부가신소재개발사업
연구과제명 자동차용 기계금형 부품의 임계성능 돌파용 복합이온빔 표면처리 원천기술 개발(2/3)
기 여 율 30/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

저유전율 고분자층;

상기 고분자층 표면상에 이온빔 전처리하여 형성되는 표면개질층; 및

선택적으로 상기 고분자층 상에 형성되는 금속 또는 세라믹 코팅층;을 포함하고,

상기 표면개질층의 물과의 접촉각이 90° 이하인 것을 특징으로 하는, 저유전율 고분자 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 저유전율 고분자층은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함하는, 저유전율 고분자 기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 저유전율 고분자층의 유전율은 4 이하인, 저유전율 고분자 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저유전율 고분자층의 두께가 0.01 이상 2㎜ 미만인, 저유전율 고분자 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이온빔 전처리는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스;가 사용된 이온빔 전처리인, 저유전율 고분자 기판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속은 Cu, Ni, Cr 및 Ti 중 1종 이상인, 저유전율 고분자 기판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세라믹은 ZnO 및 ITO(Indium tin oxide) 중 1종 이상인, 저유전율 고분자 기판.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 저유전율 고분자 기판을 포함하는, 제품.

청구항 9

저유전율 고분자층 표면에 표면개질을 위한 이온빔 전처리하는 단계; 및

선택적으로 상기 고분자층 상에 금속 또는 세라믹 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 이온빔 전처리 시 이온빔 에너지는 50 내지 2000eV인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 저유전율 고분자층은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함하는, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

이온빔 전처리에 사용되는 가스는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스;인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 이온빔 전처리 시 사용되는 가스가 수소인 경우, 이온빔의 속도당 인가 전력량은 2kW/mpm 이하인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 저유전율 고분자층의 두께가 0.01 이상 2mm 미만인 경우, 상기 이온빔 전처리 시 인가 전압은 0.5 이상 2kV 미만인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 금속 또는 세라믹 코팅층은 스퍼터링 증착 또는 이온빔 보조 스퍼터링 증착으로 형성되는, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 단계들은 롤투롤 공정으로 진행되는, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 롤투롤 공정의 공정 속도는 0.1 내지 10mpm인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저유전율 고분자 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 고분자 기판을 표면개질하여 별도의 접착층 없이 높은 밀착력으로 금속 또는 세라믹을 증착할 수 있는 저유전율 고분자 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 전자제품에 대한 고성능화, 고속전송화, 소형화, 경량화 및 박형화에 대한 수요가 증가하고 있음에 따라, 주요 부품인 FPCB(Flexible Printed Circuit Board)와 더불어 FPCB의 핵심소재인 연성동박적층판(Flexible Copper Clad Laminated Substrate, FCCL) 등의 소재에 대한 관심도 높아지고 있다.

[0004] 연성동박적층판은 고분자 필름의 한쪽 면 또는 양면에 동박을 적층하여 붙인 것으로, 내굴곡성 등 소재의 유연성 측면에서 우수한 소재이다. 종래의 연성동박적층판은 고분자 기판 상에 금속과의 밀착력을 향상시키기 위해, 니켈, 크롬, 티타늄 등의 금속층을 형성 후 구리를 증착하였다. 이는 추후 패턴 형성 작업시 별도의 에칭 공정 등이 필요하며, 고온 공정 등에서 고분자 필름과 금속층 및 구리 증착층이 박리될 수 있는 문제점이 있었다. 또한, 유연성 및 내굴곡성이 중요한 연성동박적층판의 두께가 증가하는 문제점이 발생할 수 있었다.

[0005] 상기한 전자제품의 대한 수요 및 추세에 더하여, 고주파수 대역으로 대규모 데이터를 고속전송해야 하는 5G 및 5G 이후의 통신시장에서는 신호 손실률이 적은 저유전율 소재가 중요하다. 이에 따라 연성동박적층판, 초고속 통신용 안테나 등 통신장비 및 서버보드 등에 적용될 수 있는 저유전율을 갖는 고분자 기판에 대한 개발이 지속되고 있다.

[0006] 특히, 저유전율을 갖는 고분자 중 불소를 포함하는 고분자의 경우 소수성 성질로 인해 고분자 기판 상에 금속 박막을 형성하여도 고분자 기판과의 접착력이 낮은 것이 일반적이다. 따라서, 고분자 기판 상에 형성되는 박막과의 접착력을 형성하기 위해, 자외선 등으로 고분자 기판의 표면을 전처리 하는 방법들이 시도되고 있으나, 현저한 접착력 향상 효과를 얻는 것이 어려워 활용성에 대한 제한이 있는 문제점이 있었다.

[0007] 따라서, 저유전율을 가지면서 더욱 얇은 두께를 갖는, 코팅층과의 밀착력 또한 우수한 저유전율 고분자 기판의 개발이 필요하다.

[0009] 본 발명의 배경기술로 일본 등록특허 제6076844호에 불소 함유 수지의 표면 처리 방법 및 불소 함유 수지의 표면 처리 장치가 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층 간의 밀착력이 향상된 저유전율 고분자 기판을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 고분자층과 금속층 간의 밀착력이 향상된 저유전율 고분자 기판을 효율적으로 제조할 수 있는 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 제조공정이 단축된 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0016] 일 측면에 따르면, 저유전율 고분자층; 상기 고분자층 표면상에 이온빔 전처리하여 형성되는 표면개질층; 및 선택적으로 상기 고분자층 상에 형성되는 금속 또는 세라믹 코팅층;을 포함하고, 상기 표면개질층의 물과의 접촉각이 90° 이하인 것을 특징으로 하는, 저유전율 고분자 기판이 제공된다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 저유전율 고분자층은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide,

PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 저유전율 고분자층의 유전율은 4 이하일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 저유전율 고분자층의 두께가 0.01 이상 2mm 미만일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 이온빔 전처리는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스;가 사용되는 이온빔 전처리일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 Cu, Ni, Cr 및 Ti 중 1종 이상일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 세라믹은 ZnO 및 ITO(Indium tin oxide) 중 1종 이상일 수 있다.

[0024] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 저유전율 고분자 기판을 포함하는, 제품이 제공된다.

[0026] 또 다른 측면에 따르면, 저유전율 고분자층 표면에 표면개질을 위한 이온빔 전처리하는 단계; 및 선택적으로 상기 고분자층 상에 금속 또는 세라믹 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 이온빔 전처리 시 이온빔 에너지는 50 내지 2000eV인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법이 제공된다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 저유전율 고분자층은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 이온빔 전처리에 사용되는 가스는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스; 일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 이온빔 전처리 시 사용되는 가스가 수소인 경우, 이온빔의 속도당 인가 전력량은 2kW/mpm 이하일 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 저유전율 고분자층의 두께가 0.01 이상 2mm 미만인 경우, 상기 이온빔 전처리 시 인가 전압은 0.5 이상 2kV 미만일 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 또는 세라믹 코팅층은 스퍼터링 증착 또는 이온빔 보조 스퍼터링 증착으로 형성될 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 상기 단계들은 롤투롤 공정으로 진행될 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 상기 롤투롤 공정의 공정 속도는 0.1 내지 10mpm일 수 있다.

발명의 효과

[0035] 일 실시예에 의하면, 이온빔 전처리 조건을 조절하여 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층 간의 밀착력이 우수한 저유전율 고분자 기판을 제공할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 의하면, 이온빔 전처리 조건을 조절하여 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층 간의 밀착력이 우수한 저유전율 고분자 기판을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 의하면, 별도의 접착층 형성 공정이 필요하지 않고 이온빔 전처리로 제조공정이 단축된 저유전율 고분자 기판을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 실시예 1의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이

다.

도 3은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 비교예 4의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 표면개질층이 형성된 저유전율 고분자 기판의 물접촉각을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 수소 가스 이온빔의 속도당 인가 전력량에 따른 표면 형상을 나타내는 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 표면개질층이 형성된 저유전율 고분자 기판의 표면 성분분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 금속층의 표면구조를 나타내는 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 밀착력 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 크로스 컷(Cross cut) 테스트 결과를 나타내는 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 90도 필링 테스트(90° peeling test) 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 90도 필링 테스트(90° peeling test) 결과를 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다.

[0041] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0042] 본 출원에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0043] 본 출원에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0044] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0045] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0047] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0049] 도 1은 본 발명의 저유전율 고분자 기판을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0050] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따라, 저유전율 고분자층(10); 상기 고분자층(10) 표면상에 이온빔 전처리하여 형성되는 표면개질층(12); 및 선택적으로 상기 고분자층(10) 상에 형성되는 금속 또는 세라믹 코팅층(20);을 포함하고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 90° 이하인 것을 특징으로 하는, 저유전율 고분자 기판이 제공된다.

[0052] 상기 저유전율 고분자층(10)은 공지의 다양한 소재로 구성될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 저유전율 고분자층(10)은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0053] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 저유전율 고분자층(10)의 유전율은 4 이하일 수 있다. 상기 구성에 의하면, 내구성도 우수하며 신호 손실률이 최소화되어 초고속 통신용 안테나 등 통신장비, 서버보드, 디스플레이 등에 유용하게 적용될 수 있다.

[0055] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 저유전율 고분자층(10)의 두께가 0.01 이상 2㎜ 미만일 수 있다. 상기와 같은 구성에 의하면, 유연성 및 내굴곡성이 우수한 동시에 내구성이 우수하여 연성동박적층판, 초고속 통신용 안테나 등 통신장비, 서버보드, 디스플레이 등에 유용하게 적용될 수 있다.

[0057] 상기 표면개질층(12)은 이온빔 전처리에 의해 형성된 것이다. 상기 이온빔 전처리에 의해 고분자층(10)의 표면이 개질되어 별도의 접착층 없이도 금속 또는 세라믹 코팅층(20)과의 밀착력이 향상될 수 있다. 상기 이온빔 전처리에 의하여 표면개질되면 표면에너지가 증가하고 물과의 접촉각이 낮은 특성을 가질 수 있다.

[0058] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 90° 이하인 것이 고분자층(10)과 금속 또는 세라믹 코팅층(20)과의 접착면에서 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 80° 이하인 것이 더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 70° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 60° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 50° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 40° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 30° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 20° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 10° 이하인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 상기 표면개질층(12)의 물과의 접촉각이 10° 미만인 것이 더욱더 적합할 수 있다.

[0060] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이온빔 전처리는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스;가 사용되는 이온빔 전처리일 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 고분자층(10)과 금속 또는 세라믹 코팅층(20) 간의 밀착력 향상에 적합할 수 있고, 아르곤 가스와 수소 가스가 사용되는 이온빔 전처리가 더 적합할 수 있다.

[0062] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속은 Cu, Ni, Cr 및 Ti 중 1종 이상일 수 있다.

[0064] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 세라믹은 ZnO 및 ITO(Indium tin oxide) 중 1종 이상일 수 있다.

[0065] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속 또는 세라믹 코팅층(20)은 고분자층(10)의 양면에 형성될 수 있다.

[0066] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속 또는 세라믹 코팅층(20)은 단일층 또는 복수층일 수 있다.

[0068] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 저유전율 고분자 기판을 포함하는, 제품이 제공된다.

[0069] 상기 제품은 유연성, 내굴곡성, 및 저유전율 등이 요구되는 제품일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 제품은 연성동박적층판, 통신용 안테나, 통신장비, 서버보드, 및 디스플레이 중 1종일 수 있다.

[0071] 또 다른 측면에 따르면, 저유전율 고분자층 표면에 표면개질을 위한 이온빔 전처리하는 단계; 및 선택적으로 상기 고분자층 상에 금속 또는 세라믹 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 이온빔 전처리 시 이온빔 에너지는 50 내지 2000eV인, 저유전율 고분자 기판의 제조방법이 제공된다.

[0073] 상기 이온빔 전처리하는 단계는 코팅층과의 밀착력을 높이기 위해 저유전율 고분자층 표면을 개질하는 단계이다. 이때 이온빔 에너지는 50 내지 2000eV인 것이 표면에너지가 증가하여, 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층과의 밀착력을 높이는 데 적합할 수 있고, 50 내지 1500eV인 것이 더 적합할 수 있고, 50 내지 1000eV인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 50 내지 500eV인 것이 더 적합할 수 있다.

[0074] 이에 한정되는 것은 아니나, 이온빔 에너지는 50eV 미만인 경우, 표면개질 효과가 미흡할 수 있고, 2000eV를 초과하는 경우 고분자층이 변형되어 오히려 금속 또는 세라믹 코팅층과의 밀착력이 낮아질 수 있다.

[0076] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 저유전율 고분자층은 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시(Perfluoroalkoxy, PFA), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(Ethylene tetrafluoroethylene, ETFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene, FEP), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 변성 폴리이미드(Modified polyimide, MPI), 폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 올레핀(Olefin) 및 액정 폴리머(Liquid crystal polymer, LCP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0078] 이에 한정되는 것은 아니나, 이온빔 전처리에 사용되는 가스는 수소 가스; 헬륨 가스; 또는 아르곤 가스와 수소 가스;일 수 있다. 상기한 구성에 의하면, 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층 간의 밀착력 향상에 적합할 수 있고, 아르곤 가스와 수소 가스를 사용하는 것이 더 적합할 수 있고, 아르곤 가스로 이온빔 처리 후 수소 가스로 이온빔 처리하는 것이 더욱더 적합할 수 있다.

[0080] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이온빔 전처리 시 사용되는 가스가 수소인 경우, 이온빔의 속도당 인가 전력량은 2kW/mpm 이하인 것이 고분자층과 금속 또는 세라믹 코팅층과의 밀착력을 높이는 데 적합할 수 있고, 이온빔의 속도당 인가 전력량은 1.7kW/mpm 이하인 더 적합할 수 있다.

[0082] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이온빔 전처리 시 사용되는 가스가 아르곤 및 수소인 경우, 아르곤 이온빔 및 수소 이온빔의 속도당 인가 전력량 합이 3kW/mpm 이하인 경우가 저유전율 고분자층의 표면형상 유지 및 코팅층과의 밀착력 향상에 적합할 수 있고, 2.5kW/mpm 이하인 것이 더 적합할 수 있다.

[0084] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 저유전율 고분자층의 두께가 0.01 이상 2㎜ 미만인 경우, 상기 이온빔 전처리 시 인가 전압은 0.5 이상 5kV 미만이 밀착력 개선 및 고분자층의 변형 방지 면에서 적합할 수 있고, 상기 이온빔 전처리 시 인가 전압은 0.5 이상 2kV 미만이 더 적합할 수 있다. 상기 저유전율 고분자층의 두께가 상대적으로 얇은 경우, 인가 전압이 상기 범위를 벗어나면 밀착력 저하 또는 고분자층의 변형이 발생할 수 있다.

[0086] 다음, 상기 고분자층 상에 금속 또는 세라믹 코팅층을 형성하는 단계는, 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 금속 또는 세라믹 코팅층은 스퍼터링 증착 또는 이온빔 보조 스퍼터링 증착으로 형성될 수 있다. 상기 금속 또는 세라믹 코팅층은 이온빔 보조 스퍼터링 증착으로 형성될 경우, 코팅층이 더 치밀하게 형성되어 물성이 향상될 수

있고, 고분자층과 코팅층간의 밀착력 또한 향상될 수 있다.

[0088] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계들은 롤투롤 공정으로 진행될 수 있다. 롤투롤 공정을 이용할 경우, 대면적의 저유전율 고분자 기판을 대량으로 생산할 수 있는 장점이 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 롤투롤 공정의 공정 속도는 0.1 내지 10mpm인 것이 적합할 수 있다.

[0090] **실시예**

[0091] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예, 이들의 특성 평가 결과를 통해서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0093] **1. 이온빔 전처리 여부에 따른 저유전율 고분자층 및 구리 코팅층간의 밀착력 평가**

[0094] **실시예 1**

[0095] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 실시예 1의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0096] 2 mm 두께의 저유전율 고분자인 PTFE 표면 상에 Ar 가스를 이용해 1.2 kV, 1 mm/s 의 속도로 선형이온빔으로 전처리하고, 이온빔 전처리된 PTFE 상에 DC 스퍼터, 400W의 전력으로 300 nm 두께의 Cu 층을 증착하여 실시예 1을 제조하였다.

[0097] 이후 밀착력 평가를 위해 증착된 Cu 층 상에 10㎛의 Cu 층을 도금 한 후, 90도 Peeling Tester를 통해 밀착력을 평가한 결과, PTFE 기판과 Cu 층의 밀착력이 6 N/cm임을 확인하였다.

[0099] **비교예 1 내지 비교예 3**

[0100] 도 3은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0101] 2 mm 두께의 저유전율 고분자인 PTFE 표면 상에 Ar 가스를 이용해 1.2 kV, 1 mm/s 의 속도로 선형이온빔으로 전처리하고, 이온빔 전처리된 PTFE 상에 DC 스퍼터, 300W의 전력으로 접착층인 100 nm 두께의 Ti층(비교예 1), Cr층(비교예 2), NiCr층(비교예 3)을 증착하고, Ti층(비교예 1), Cr층(비교예 2), NiCr층(비교예 3)이 증착된 PTFE 상에 DC 스퍼터, 400W의 전력으로 300 nm 두께의 Cu 층을 증착하여 비교예 1 내지 3을 제조하였다.

[0102] 이후 밀착력 평가를 위해 증착된 Cu 층 상에 10 ㎛의 Cu 층을 도금 한 후, 90도 Peeling Tester를 통해 밀착력을 평가한 결과, 비교예 1은 PTFE 기판과 Cu 층의 밀착력이 0.4 N/cm, 비교예 2는 0.5 N/cm, 비교예 3은 3.6 N/cm임을 확인하였다.

[0104] **비교예 4**

[0105] 도 4는 본 발명의 비교예 4의 저유전율 고분자 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0106] 이온빔 전처리 공정을 수행하지 않고, 2 mm 두께의 저유전율 고분자인 PTFE 표면 상에 DC 스퍼터, 400W의 전력으로 300 nm 두께의 Cu 층을 증착하여 비교예 4를 제조하였다.

[0107] 이후 밀착력 평가를 위해 증착된 Cu 층 상에 10 ㎛의 Cu 층을 도금 한 후, 90도 Peeling Tester를 통해 밀착력을 평가한 결과, PTFE 기판과 Cu 층의 밀착력이 0.1 N/cm임을 확인하였다.

[0109] 상술한 밀착력 평가 결과에 따르면, 저유전율 고분자층의 표면상에 이온빔 전처리 후 금속 코팅층을 증착할 경우, 이온빔 전처리를 하지 않거나, 접착층이 형성된 후에 금속 코팅층을 증착된 경우보다, 저유전율 고분자층과 금속 코팅층 간의 밀착력이 더 우수함을 확인할 수 있다.

[0110] 따라서, 본원의 저유전율 기판은 별도의 접착층의 형성 없이 저유전율 고분자층과 코팅층 간의 밀착력을 향상시

킬 수 있어, 제조공정 또한 단축될 수 있음을 알 수 있다.

[0112] **2. 가스 종류에 따른 이온빔 전처리된 저유전율 고분자층의 물 접촉각 평가**

[0113] 저유전율 고분자인 PTFE, FEP 및 PFA 기판을 준비하여, 각 고분자 기판의 표면 상에 다른 종류의 가스를 이용하면서 하기와 같은 조건으로 이온빔 전처리를 진행하여 표면개질층을 형성하고, 표면개질층이 형성된 고분자 기판 표면의 물 접촉각을 측정하였다. 표면개질층의 형성에 사용되는 이온빔의 에너지는 이온빔 양극 전압의 30% - 80% 범위에서 분포하기 때문에 Gaussian 분포의 형태를 일반적으로 가지므로, 300 내지 1000 eV 수준의 에너지를 가진 이온빔을 시편에 조사하기 위해 0.6 에서 1.2 kV 수준의 이온빔 양극전압을 사용하였다.

[0114] **1) 아르곤(Ar)**

[0115] - 1 kV, 70 mA, 0.6 mpm, 10회, 1.17 kW/mpm

[0116] **2) 산소(O_2)**

[0117] - 1 kV, 58 mA, 0.1 mpm, 2회, 1.16 kW/mpm

[0118] **3) 수소(H_2)**

[0119] - 1 kV, 80 mA, 0.1 mpm, 2회, 1.6 kW/mpm

[0120] **4) 아르곤(Ar) 및 수소(H_2)**

[0121] - 아르곤(Ar): 0.6 kV, 26 mA, 0.1 mpm, 2회, 0.31 kW/mpm

[0122] - 수소(H_2) : 1.2 kV, 80 mA, 0.1 mpm, 2회, 1.92 kW/mpm

[0123] - 총 2.23 kW/mpm

[0125] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 표면개질층이 형성된 저유전율 고분자 기판의 물 접촉각을 나타내는 그래프이다.

[0126] 도 5를 참조하면, 수소 이온빔 처리된 PTFE, FEP 및 PFA 기판 표면의 물과의 접촉각이 모두 50° 이하이고, 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리된 PTFE, FEP 및 PFA 기판 표면의 물과의 접촉각이 모두 10° 이하로 나타났다. 이는 아르곤 이온빔 처리 또는 산소 이온빔 처리된 경우보다 물과의 접촉각이 현저히 낮음을 알 수 있는 결과이다. 물과의 접촉각이 현저히 낮다는 것은 표면에너지가 높다는 것을 의미하며, 이로 인해 이온빔 전처리된 고분자 층의 표면 형상이 변화가 적을 수 있음을 나타낸다.

[0127] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 수소 가스 이온빔의 속도당 인가 전력량에 따른 표면 형상을 나타내는 이미지이다.

[0128] 도 6을 참조하면, 수소 가스 이온빔의 속도당 인가 전력량이 2.1 kW/mpm 이상일 경우 저유전율 고분자 기판의 표면 형상이 변화함을 알 수 있다. 따라서, 수소 이온빔 전처리 시 이온빔의 속도당 인가 전력량은 2.0 kW/mpm 이하인 것이 적합할 수 있음을 확인하였다.

[0130] 따라서, 연성동박적층판 등에 적용될 수 있는 본원의 저유전율 고분자 기판은 수소 이온빔 처리되는 것이 표면 형상을 평탄하게 유지하는 데에 적합할 수 있고, 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리 하는 것이 표면 형상을 평탄하게 유지하는 데에 더 적합할 수 있음을 확인하였다.

[0132] **3. 가스 종류에 따른 이온빔 전처리된 저유전율 고분자층의 표면 성분분석 결과**

[0133] 저유전율 고분자인 PTFE 기판을 준비하여, 각 PTFE 기판의 표면 상에 다른 종류의 가스를 이용하면서 이온빔 전처리를 진행하여 표면개질층을 형성하였다. 이후 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 활용하여 표면개질층이 형성된 고분자 기판 표면의 성분분석을 진행하였다.

[0135] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 표면개질층이 형성된 저유전율 고분자 기판의 표면 성분분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[0136] 도 7을 참조하면, PTFE 표면 상에 이온빔 전처리하지 않은 경우 및 산소 이온빔 전처리한 경우 불소계 고분자의 CF 결합에 해당하는 결합 에너지 292eV 에서 피크가 존재하였다. 반면, 수소 이온빔 또는 아르곤과 수소 이온빔 전처리한 경우, CF 결합에 해당하는 결합 에너지 292eV 부근에서 피크가 거의 나타나지 않았다. 즉, 수소 이온빔 또는 아르곤과 수소 이온빔 전처리한 경우, CF 결합에 해당하는 결합 에너지 292eV 부근에서 피크가 $3x10^4$ CPS 이하였다.

[0137] 따라서, 상기 결과를 통해 불소계 고분자 표면에 수소 이온빔 또는 아르곤과 수소 이온빔 전처리하여, 불소를 선택적으로 제거함으로써 물과의 접촉각을 낮출 수 있으며 코팅층과의 밀착력 또한 향상시킬 수 있는 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0139] **4. 가스 종류에 따른 이온빔 전처리 후 금속 코팅층이 증착된 저유전율 고분자 기판**

[0140] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 금속층의 표면구조를 나타내는 이미지이다.

[0141] 도 8을 참조하면, 수소 이온빔 또는 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리된 PTFE, FEP 및 PFA 기판 상에 구리를 증착한 경우, 표면구조가 평탄함을 확인 할 수 있다. 반면, 산소 이온빔 또는 아르곤 이온빔 처리된 PTFE, FEP 및 PFA 기판 상에 구리를 증착한 경우, 돌기 형태의 구조가 형성되어 표면구조가 평탄하지 못함을 확인할 수 있다.

[0143] 따라서, 연성동박적층판 등에 적용될 수 있는 본원의 저유전율 고분자 기판은 수소 이온빔 처리되는 것이 표면 형상을 평탄하게 유지하는데에 적합할 수 있고, 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리 하는 것이 표면 형상을 평탄하게 유지하는데에 더 적합할 수 있음을 확인하였다.

[0145] **5. 가스 종류에 따른 이온빔 전처리 후 금속 코팅층이 증착된 저유전율 고분자 기판의 밀착력 평가**

[0146] 저유전율 고분자인 PTFE 기판의 표면에 각각 다른 종류의 가스를 이용하여 이온빔 처리한 후 구리를 증착하였다.

[0147] 이후, PTFE 기판과 구리 코팅층 간의 밀착력을 평가하기 위해, ASTM D 4541 Pull-off test, Cross cut test 및 90° peeling test를 진행하였다.

[0148] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 밀착력 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

[0149] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 크로스 컷(Cross cut) 테스트 결과를 나타내는 이미지이다.

[0150] 도 9는 ASTM D 4541 Pull-off test를 진행하여 밀착력을 평가한 결과이다. 도 9를 참조하면, PTFE 기판의 표면 상에 이온빔 처리 하지 않은 경우, 아르곤 또는 산소 이온빔 처리한 경우보다 수소 이온빔 처리한 경우에 저유전율 고분자 기판과 구리 코팅층의 밀착력이 가장 높음을 알 수 있다.

[0151] 도 10은 tesa #7475를 활용한 cross cut test를 진행하여 밀착력을 평가한 결과이다. 도 10을 참조하면, PTFE 기판의 표면 상에 이온빔 처리 하지 않은 경우, 아르곤 또는 산소 이온빔 처리한 경우에는 구리 코팅층이 많이 박리되었음을 알 수 있다. 반면, PTFE 기판의 표면 상에 수소 이온빔 처리한 경우와 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리한 경우에는 구리 코팅층이 거의 박리 되지 않음을 확인할 수 있다.

[0153] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 90도 필링 테스트(90° peeling test) 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0154] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 저유전율 고분자 기판의 90도 필링 테스트(90° peeling test) 결과를 나

타내는 이미지이다.

[0155] 수소 이온빔 전처리하여 표면개질한 PTFE 기판과 이온빔 처리 하지 않은 PTFE 기판 상에 300nm 두께의 구리를 스퍼터 코팅하였다. 이후, 밀착력 평가를 위해 10㎛의 두께로 구리를 전해 도금한 후, 90도 필링 테스트를 진행하였다.

[0156] 도 12를 참조하면, 이온빔 전처리 하지 않은 PTFE 기판과 구리 코팅층 간의 접착력은 0.1 N/cm 이하로 거의 평가가 불가능한 결과를 나타내었다. 반면, 수소 이온빔 전처리한 PTFE 기판과 구리 코팅층 간의 접착력은 7 N/cm으로, 이온빔 전처리 하지 않은 경우보다 현저히 높은 접착력을 보이고, 또한 아르곤 이온빔 전처리한 경우보다 더 높은 접착력을 보임을 확인하였다.

[0158] 따라서, 저유전율 고분자 기판 상에 수소 이온빔 처리 후 코팅층을 형성하는 것이 고분자층과 코팅층과의 밀착력을 향상시킬 수 있음을 확인하였고, 저유전율 고분자 기판 상에 아르곤 이온빔 처리 후 수소 이온빔 처리 후 코팅층을 형성하는 것이 고분자층과 코팅층과의 밀착력을 더욱 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0160] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

부호의 설명

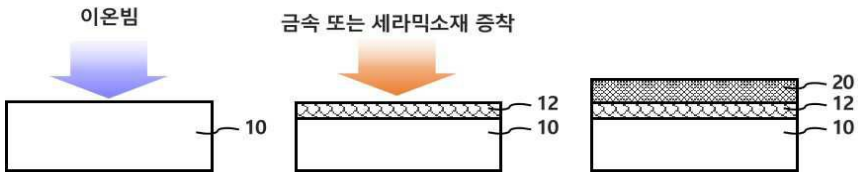
[0162] 10 : 저유전율 고분자층

12 : 표면개질층

20 : 코팅층

도면

도면1



도면2



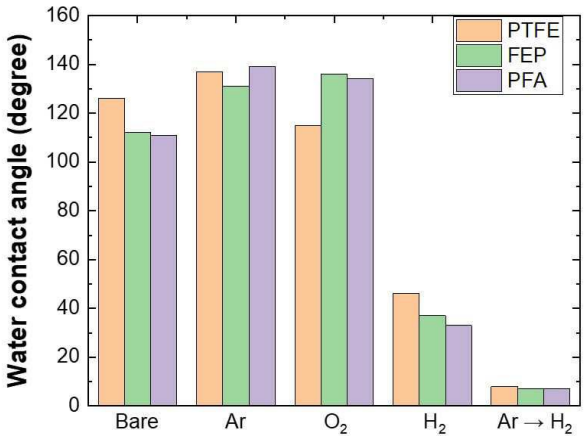
도면3



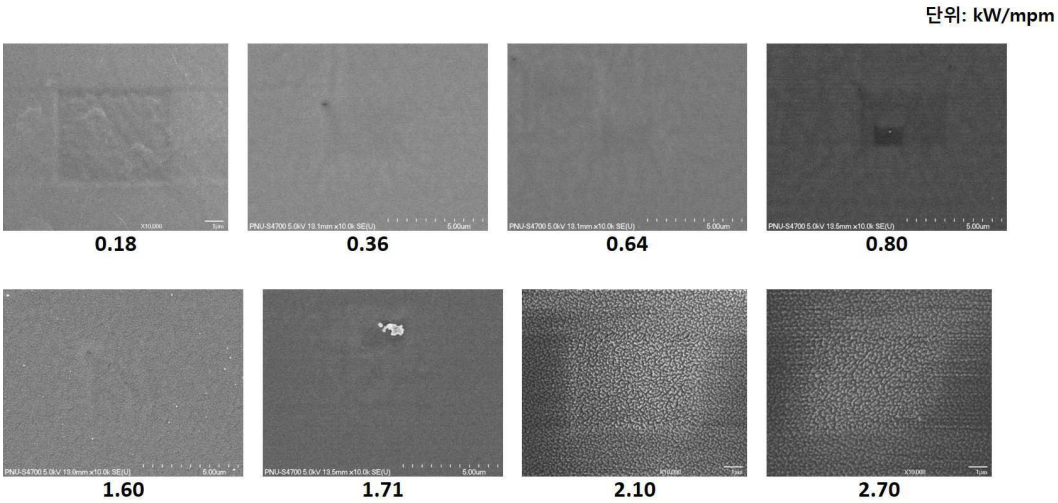
도면4


Cu 증착
Cu
저유전율 고분자

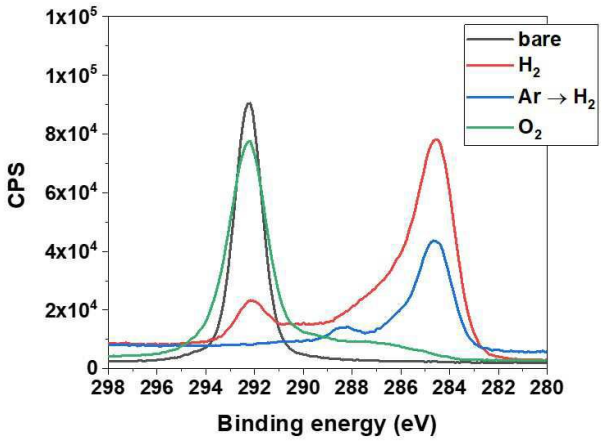
도면5


Water contact angle (degree)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PTFE
FEP
PFA
Bare
Ar
O2
H2
Ar → H2

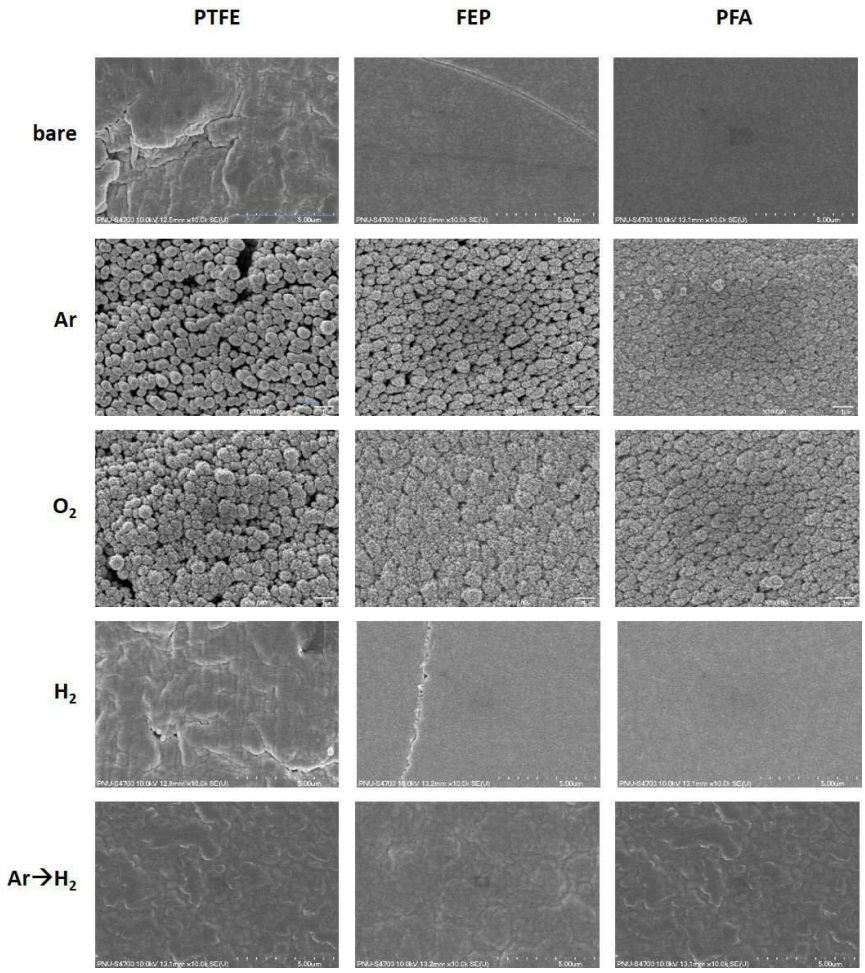
도면6


단위: kW/mpm
0.18
0.36
0.64
0.80
1.60
1.71
2.10
2.70

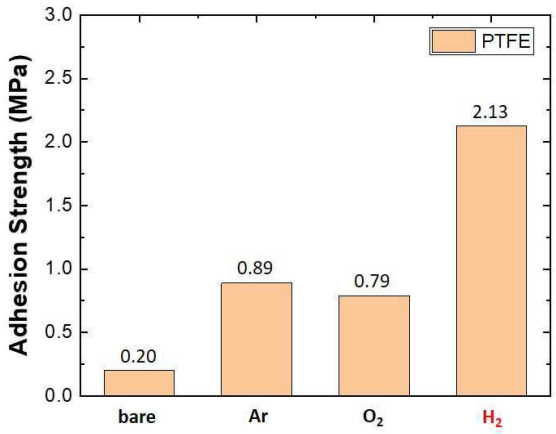
도면7


1x10^5
1x10^5
8x10^4
6x10^4
4x10^4
2x10^4
0
CPS
298 296 294 292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)
bare
H2
Ar → H2
O2

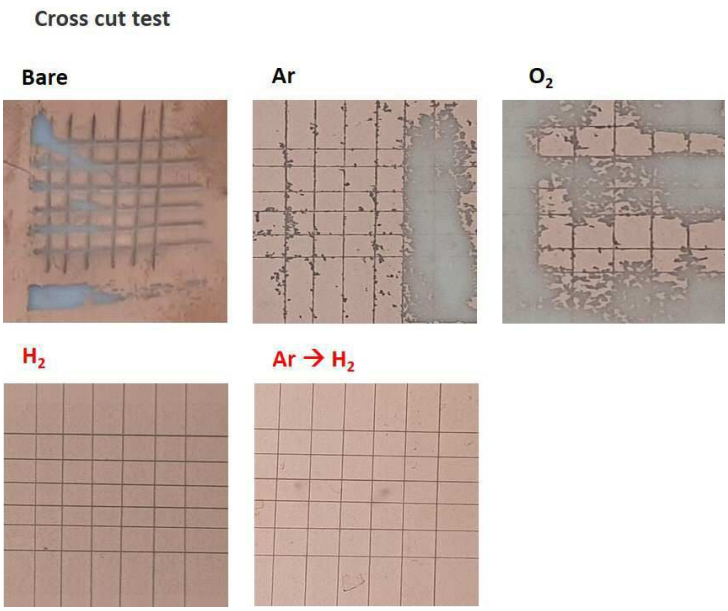
도면8


PTFE
FEP
PFA
bare
Ar
O2
H2
Ar→H2

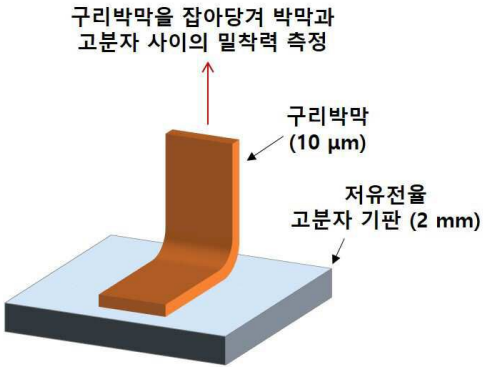
도면9



도면10



도면11



도면12

