



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월18일  
(11) 등록번호 10-1154203  
(24) 등록일자 2012년06월01일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C25D 1/04* (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7027252
- (22) 출원일자(국제) 2007년04월26일  
심사청구일자 2008년12월23일
- (85) 번역문제출일자 2008년11월06일
- (65) 공개번호 10-2009-0026128
- (43) 공개일자 2009년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/059056
- (87) 국제공개번호 WO 2007/125994  
국제공개일자 2007년11월08일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2006-126720 2006년04월28일 일본(JP)  
JP-P-2006-252595 2006년09월19일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현  
WO1997043466 A1

전체 청구항 수 : 총 21 항

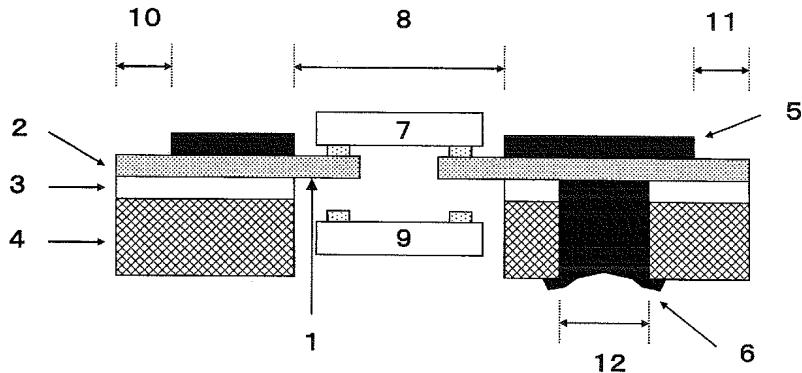
심사관 : 노대현

(54) 발명의 명칭 전해 동박, 그 전해 동박을 이용한 표면 처리 동박 및 그 표면 처리 동박을 이용한 동박 적층판 및 그 전해 동박의 제조 방법

### (57) 요 약

종래의 저프로파일 전해 동박과 동등한 저프로파일의 표면을 가지고, 또한 매우 큰 기계적 강도를 가지는 전해 동박 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이 목적을 달성하기 위해, 동의 석출 결정 입자가 미세하고, 그 입자 지름의 편차를 종래에 존재하지 않았을 정도로 작게 한 전해 동박이다. 이 전해 동박은, 저프로파일이고 광택을 가지는 표면을 가지며, 또한 정상 상태 인장 강도의 값이  $70\text{kgf}/\text{mm}^2$  ~  $100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 으로 매우 큰 기계적 강도를 가지고, 가열( $180^\circ\text{C}$  × 60분간) 후에도 정상 상태 인장 강도 값의 85% 이상의 인장 강도의 값을 가진다. 이 전해 동박은, 벤젠고리에 술폰기가 결합된 구조를 가지는 화합물, 활성 황 화합물의 술폰산염, 환상(環狀) 구조를 가지는 4급 암모늄염 중합체를 포함한 황산계 동전해액을 이용하고, 전해법에 의해 제조한다. 그리고 이 전해 동박은, 도면에 나타내는 바와 같이 플라잉 리드를 가지는 TAB의 제조에 적합하다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

**마쓰다, 미쓰요시**

일본국 362-0021 사이타마 아게오시 하라이치  
1333-2 미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤 코포  
레이트 알앤디 센터 나이

---

**도바시, 마코토**

일본국 362-0021 사이타마 아게오시 하라이치  
1333-2 미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤 코포  
레이트 알앤디 센터 나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

동전해액을 전해함으로써 얻어지는 전해 동박에 있어서,

정상 상태에 있어서의 인장 강도(이하, ‘정상 상태 인장 강도’라고 칭한다.)의 값이  $70\text{kgf}/\text{mm}^2$  ~  $100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 이고,

$180^\circ\text{C}$ 에서 60분간 가열한 후의 신장률(이하, ‘가열 후 신장률’이라고 칭한다.)의 값이 정상 상태 신장률의 값 이하인 전해 동박.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

$180^\circ\text{C}$ 에서 60분간 가열한 후의 인장 강도(이하, ‘가열 후 인장 강도’라고 칭한다.)의 값이 정상 상태 인장 강도 값의 85% 이상인 전해 동박.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서,

정상 상태에 있어서의 신장률(이하, ‘정상 상태 신장률’이라고 칭한다.)의 값이 3% ~ 15%인 전해 동박.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

제1항에 있어서,

석출면의 폭방향에 대하여  $60^\circ$ 의 반사각으로 측정한 광택도(이하, ‘광택도 [Gs( $60^\circ$ )]’라고 칭한다.)의 값이 80 내지 530인 전해 동박.

### 청구항 7

제1항에 따른 전해 동박의 표면에 조화(粗化) 처리, 녹 방지 처리, 실란 커플링제 처리 중 어느 1종 또는 2종 이상을 행한 것을 특징으로 하는 표면 처리 전해 동박.

### 청구항 8

황산계 동전해액을 이용한 전해법에 의해 전해 동박을 제조하는 방법에 있어서,

당해 황산계 동전해액은, 하기 첨가제 A 내지 첨가제 C를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항, 제2항, 제4항, 또는 제6항 중 어느 한 항의 전해 동박의 제조 방법.

첨가제 A: 벤젠고리와 N를 포함한 헤테로고리를 가지고, 이 헤테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조를 가지는 화합물 또는 티오효소계 화합물.

첨가제 B: 활성 황 화합물의 술풀산염.

첨가제 C: 환상(環狀) 구조를 가지는 4급 암모늄염 중합체.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 첨가제 A는 이미다졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 테트라졸계 화합물 또는 양단에 가지는 알칸기의 탄소

수가 2 이상인 티오요소계 화합물 중 어느 1종 또는 2종 이상인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 첨가제 A는 그 벤젠고리에 술폰기가 결합되어 있는 것인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 11

제8항에 있어서,

상기 첨가제 A는 2-머캅토-5-벤즈이미다졸술폰산, 3(5-머캅토-1H-테트라졸일)벤젠술포네이트, 2-머캅토벤조티아졸 또는 N-N디에틸티오요소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 12

제8항에 있어서,

상기 첨가제 A의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 합산 농도는 1ppm ~ 50ppm인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 13

제8항에 있어서,

상기 첨가제 B는 3-머캅토-1-프로판술폰산 또는 비스(3-술포프로필)디설파이드 중 어느 하나 또는 혼합물인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 14

제8항에 있어서,

상기 첨가제 B의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 농도는 1ppm ~ 80ppm인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 15

제8항에 있어서,

상기 첨가제 C는 염화디알릴디메틸암모늄 중합체인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 16

제8항에 있어서,

상기 첨가제 C의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 농도는 0.5ppm ~ 100ppm인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 17

제8항에 있어서,

상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 상기 첨가제 B의 농도와 상기 첨가제 C의 농도의 비 [(B 농도)/(C 농도)]의 값이 0.07 ~ 1.4인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 18

제8항에 있어서,

상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 염소 농도는 5ppm ~ 100ppm인 전해 동박의 제조 방법.

#### 청구항 19

제7항에 기재된 표면 처리 전해 동박을 절연층 구성 재료와 접합하여 이루어지는 동박 적층판.

#### 청구항 20

제19항에 있어서,

상기 절연층 구성 재료는 골격재를 함유하는 것인 것을 특징으로 하는 강성 동박 적층판.

### 청구항 21

제20항에 기재된 강성(rigid) 동박 적층판을 이용하여 얻은 강성 프린트 배선판.

### 청구항 22

제19항에 있어서,

상기 절연층 구성 재료는 유연성을 가지는 플렉서블 소재로 구성한 것인 것을 특징으로 하는 플렉서블 동박 적층판.

### 청구항 23

제22항에 기재된 플렉서블 동박 적층판을 이용하여 얻은 플렉서블 프린트 배선판.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 전해 동박, 그 전해 동박을 이용한 표면 처리 동박 및 그 표면 처리 동박을 이용한 동박 적층판 및 그 전해 동박의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 석출면이 저프로파일이고, 또한 기계적 강도가 큰 전해 동박 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

전자 및 전기기기의 소형화, 경량화 등의 소위 경박단소화(輕薄短小化)에 대한 요구에 아울러, 최근의 프린트 배선판에도 마찬가지 요구를 하고 있다. 이 프린트 배선판에는 한정된 탑재 스페이스 안에 소형화와 고기능화에 대응한 회로 형성이 요구되기 때문에, 회로의 미세 피치화를 행하여 고밀도화된 회로로 하는 것이 필요해진다. 그리고 이와 같은 미세 피치 회로를 얻기 위해서는, 보다 얇은 동박을 채용하고, 또한 당해 동박의 기재 밀착면의 조도(粗度)를 낮추어 오버 에칭 시간을 단축함으로써 대응하여 왔다.

[0003]

이러한 목적으로는 일반적으로 저프로파일 전해 동박을 사용하고 있다. 또한, 박박화(薄箔化)하더라도 동박이나 동박 적층판의 핸들링성을 양호하게 하기 위해, 기계 강도를 보다 크게 하는 것에도 주력하여 왔다. 이와 같은 저프로파일이고, 또한 기계적 강도에도 뛰어난 전해 동박은 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2에 개시되어 있다. 이하, 이것들을 간단히 설명한다.

[0004]

특허 문헌 1에는, 프린트 배선판 용도나 리튬 2차 전지용 음극 집전체 용도로 실용가능한 저조면(低粗面)을 가짐과 함께 피로율곡성도 우수한 저조면 전해 동박, 구체적으로 조면 거칠기  $Rz$ 가  $2.0\mu\text{m}$  이하로 이 조면에 요철의 기복이 없어 균일하게 저조도화된 조면을 가지고, 또한  $180^\circ\text{C}$ 에 있어서의 신장률이 10.0% 이상인 저조면 전해 동박을 제공하는 것을 목적으로 하여, 황산-황산동 수용액을 전해액으로 하고, 백금속(白金屬) 원소 또는 그 산화물 원소로 피복한 티타늄판으로 이루어지는 불용성(不溶性) 양극과 이 양극에 대향하는 음극에 티타늄제 드럼을 이용하고, 당해 양극(兩極)간에 직류 전류가 통하는 전해 동박의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 제조 방법에 있어서, 상기 전해액에 옥시에틸렌계 계면활성제, 폴리에틸렌이민 또는 그 유도체, 활성 유기 황화합물의 술폰산염 및 염소 이온을 존재시킴으로써, 조면 거칠기  $Rz$ 가  $2.0\mu\text{m}$  이하로 이 조면에 요철의 기복이 없어 균일하게 저조도화된 조면을 가지고, 또한  $180^\circ\text{C}$ 에 있어서의 신장률이 10.0% 이상인 저조면 전해 동박을 얻을 수 있다고 하고 있다. 이 특허 문헌 1의 실시예로는, 얻어진 전해 동박의 석출면의 표면 거칠기( $Rz$ )가  $0.9\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ , 정상 상태(常態) 신장률의 값이 10% ~ 18%,  $180^\circ\text{C}$ 에 있어서의 신장률의 값이 10% ~ 20%, 정상 상태 인장 강도의 값이  $340\text{MPa} \sim 500\text{MPa}$ ,  $180^\circ\text{C}$ 에 있어서의 인장 강도의 값이  $180\text{MPa} \sim 280\text{MPa}$ 였음이 개시되어 있다. 또한, 이 전해 동박의 석출면의, 폭방향에 대한 광택도 [ $Gs(85^\circ)$ ]는 120 ~ 132였음이 개시되어 있다.

[0005]

또한, 특허 문헌 2에는, 조면이 저조도화되고, 시간 경과 또는 가열 처리에 수반되는 항장력의 저하율이 낮으며, 또한 고온에서의 신장률이 우수한 저조면 전해 동박 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하여, 황산-황산동 수용액으로 이루어지는 전해액에 하이드록시에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌이민, 아세틸렌글리콜, 활

성 유기 황화합물의 술폰산염 및 염소 이온의 5개의 첨가제를 존재시킴으로써, 전해 동박의 조면 거칠기 Rz 가  $2.5\mu\text{m}$  이하이고, 전착(電着) 완료 시점으로부터 20분 이내에 측정한 25°C에서의 항장력이 500MPa 이상임과 함께, 전착 완료 시점으로부터 300분 경과시에 측정한 25°C에서의 항장력의 저하율이 10% 이하이고, 또는 전착 완료 시점으로부터 100°C에서 10분간 가열 처리를 가한 후에 측정한 25°C에서의 항장력의 저하율이 10% 이하이며, 또한 180°C에서의 신장률이 6% 이상인 저조면 전해 동박을 얻는 기술이 개시되어 있다.

[0006] 이 특허 문헌 2의 실시예에는, 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 100g/L, 황산동 5수화물( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ): 280g/L의 황산-황산동 수용액으로 이루어지는 전해액을 기본 용액으로 하고, 첨가제로서 하이드록시에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌이민, 3-머캅토-1-프로판술폰산나트륨, 아세틸렌글리콜 및 염산을 첨가하고, 이 전해액을 백금속 산화물로 꾀복한 티타늄으로 이루어지는 불용성 양극과 음극인 티타늄제 음극 드럼과의 사이에 충전하고, 전해 전류 밀도: 40A/d $\text{m}^2$ , 전해 액온: 40°C에서 전해석출하여 얻은 두께  $18\mu\text{m}$ 의 전해 동박은, 석출면의 표면 거칠기(Rz)가  $1.5\mu\text{m} \sim 2.3\mu\text{m}$ 이고, 정상 상태의 항장력이 650MPa ~ 900MPa, 100°C에서 10분간 가열 후의 항장력 저하율이 0% ~ 7.7%였음이 개시되어 있다.

[0007] 상기와 같이 각각의 실시예에 따르면, 이를 제조 방법을 이용하여 제조된 전해 동박의 석출면은 저프로파일이다. 그 레벨은 종래의 저프로파일 전해 동박으로서는 뛰어나며, 미세 피치 회로의 형성에는 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 종래의 전해 동박보다 뛰어난 기계적 강도를 얻는 것이 가능한 것도 개시되어 있다. 또한, 만약을 위해 기재하는데, 프린트 배선판용 동박에 있어서의 저프로파일이란, 동박의 절연층 구성 재료와의 접합계면에 있어서의 요철이 낫다는 의미로 이용하고 있다.

[0008] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2004-263289호 공보

[0009] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2004-339558호 공보

### 발명의 상세한 설명

[0010] [발명이 해결하고자 하는 과제]

[0011] 전술한 바와 같이, 프린트 배선판용 전해 동박에는, 다양한 품질을 가지는 많은 제품 및 품종이 존재하고 있다. 특히, IC 칩 등의 디바이스 실장을 직접 행하는 테이프 오토메이티드 본딩(TAB) 기판에는 강성 프린트 배선판(Rigid Printed Circuit Board)을 훨씬 넘는 미세 피치 회로의 형성이 행해지고, 저프로파일 전해 동박에 대한 요구가 현저하였다. 그런데, TAB 기판은 도 1에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 플라잉 리드(1)를 가지고 있으며, 이 부분에 직접 디바이스를 실장한다. 이 때문에, 이용한 전해 동박의 기계적 강도가 작으면, 본딩시의 압력에 의해 플라잉 리드(1)가 들어나는 결점이 나타난다. 또한, 도 1에는, 플라잉 리드(1) 외에, 동박으로 형성된 회로(2), 접합제(3), 베이스 필름(폴리이미드 필름)(4), 솔더 레지스트(5), 내측 솔더 레지스트(6), 디바이스(IC 칩)(7), IC 접속부(디바이스 홀)(8), 갱 본딩용 지지대(9), 액정 디스플레이 패널 등과의 접속부가 되는 제1 단자부(10), 프린트 배선판과의 접속부가 되는 제2 단자부(11), 절곡부(12)로 이루어지는 구성의 TAB의 디바이스 홀 부분을 포함한 단면을 모식적으로 나타냈다.

[0012] 이에 대해, 전해 동박의 기계적 강도의 증대에는 한계가 있다고 판단하고, TAB 기판으로부터 도 2에 모식적으로 나타낸 플라잉 리드가 없는 COF 기판(칩 온 필름 기판)으로 제조 제품이 쉬프트되는 움직임이 있다. COF 기판으로의 디바이스 실장이 주류가 되면, 당업자가 보유해 온 TAB 기판용 본딩 머신이 효과적으로 활용되지 않아, 사회 자본의 손실이라고도 말할 수 있는 상태가 된다. 이 문제를 해결하기 위해, TAB 기판에서의 세션 회로의 형성이 가능하다고 생각되는 인장 강도가  $70\text{kgf/mm}^2$ 를 넘는, 인(鱗)청동의 하드재와 동등한 기계적 강도가 전해 동박에 요구되어 왔다. 또한, 도 2에는, 본딩 리드(1) 외에, 동박으로 형성된 회로(2'), 베이스 필름(폴리이미드 필름)(4'), 솔더 레지스트(5'), 디바이스(IC 칩)(7'), IC 접속부(8'), 액정 디바이스 패널 등과의 접속부가 되는 제1 단자부(10'), 프린트 배선판과의 접속부가 되는 제2 단자부(11'), 절곡부(12')로 이루어지는 구성의 COF의 단면을 모식적으로 나타내었다.

[0013] 상기  $70\text{kgf/mm}^2$ 를 넘는 인장 강도의 값을 나타내는 전해 동박은, 특허 문헌 2에 개시되어 있다. 그런데, 이후에 비교예로서 나타내는 트레이스 실험을 실시해도 특허 문헌 2에 기재한 레벨에서의 고강도는 얻어지지 않으며, 인장 강도의 값은  $58\text{kgf/mm}^2$  정도에 머문다. 따라서, 전해 동박에서는, 인장 강도의 값이  $70\text{kgf/mm}^2$ 를 넘는 인청동과 동등한 기계적 강도를 가지는 제품을 안정적으로 생산하는 것은 곤란하다고 말할 수 있다.

[0014] 이상으로부터 프린트 배선판 업계에서는 저프로파일의 표면을 가지고, 또한 기계적 강도가 종래에 존재하지 않을 정도로 매우 큰 전해 동박 및 그 안정된 제조 방법이 요구되어 왔다.

[0015] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0016] 여기서, 본 발명자들은 연구를 거듭한 결과, 동의 석출 결정 입자가 미세하고, 그 입자 지름의 편차를 종래에 존재하지 않는 레벨로 작게 함으로써, 저프로파일이고 광택을 가지는 석출면을 가지며, 기계적 강도가 매우 크고, 또한 그 기계적 특성의 경시 변화가 작은 전해 동박, 및 그 제조 방법에 이른 것이다.

[0017] 본 발명에 따른 전해 동박: 본 발명에 따른 전해 동박은, 동전해액을 전해함으로써 얻어지는 전해 동박에 있어서, 정상 상태 인장 강도의 값이  $70\text{kgf/mm}^2$  ~  $100\text{kgf/mm}^2$ 인 것을 특징으로 한다.

[0018] 그리고 본 발명에 따른 전해 동박은,  $180^\circ \times 60$ 분간의 가열 후 인장 강도의 값이, 정상 상태 인장 강도 값의 85% 이상인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은, 제조 후 30일 경과 후의 정상 상태 인장 강도의 값이  $65\text{kgf/mm}^2$  이상인 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은, 정상 상태 신장률의 값이 3% ~ 15%인 것이 바람직하다.

[0021] 그리고 본 발명에 따른 전해 동박은,  $180^\circ \times 60$ 분간의 가열 후 신장률의 값이, 정상 상태 신장률의 값보다 낮은 것도 특징이다.

[0022] 또한, 상기 본 발명에 따른 전해 동박은, 석출면의 폭방향에 대하여  $60^\circ$  의 입반사각으로 측정한 광택도 [ $\text{Gs}(60^\circ)$ ]의 값이, 80 이상인 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박: 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박은 상기 전해 동박의 표면에 조화(粗化) 처리, 녹 방지 처리, 실란 커플링제 처리 중 어느 1종 또는 2종 이상을 행한 것을 특징으로 하고 있다.

[0024] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법: 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법은, 황산계 동전해액을 이용한 전해법에 의해 전해 동박을 제조하는 방법에 있어서, 당해 황산계 동전해액은 하기 첨가제 A 내지 첨가제 C를 포함하는 것을 이용하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0025] 첨가제 A: 벤젠고리와 질소 원자(N)를 포함한 혼테로고리를 가지고, 이 혼테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조를 가지는 화합물, 또는 티오요소계 화합물.

[0026] 첨가제 B: 활성 황 화합물의 술폰산염.

[0027] 첨가제 C: 환상(環狀) 구조를 가지는 4급 암모늄염 중합체.

[0028] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법에 있어서, 상기 첨가제 A는, 이미다졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 테트라졸계 화합물, 또는 양단에 가지는 알칸기의 탄소수가 2 이상인 티오요소계 화합물 중 어느 1종 또는 2종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법에서 이용하는 상기 첨가제 A는, 그 벤젠고리에 술폰기가 결합되어 있는 것인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 그리고 상기 첨가제 A는, 2-머캅토-5-벤즈이미다졸술폰산, 3(5-머캅토-1H-테트라졸일)벤젠술포네이트, 2-머캅토벤조티아졸 또는 N-N디에틸티오요소 중 어느 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 첨가제 A의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 합산 농도는,  $1\text{ppm}$  ~  $50\text{ppm}$ 인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법에 있어서의 상기 첨가제 B는, 3-머캅토-1-프로판술폰산 또는 비스(3-술포프로필)디설파이드 중 어느 하나 또는 혼합물인 것이 바람직하다.

[0033] 그리고 상기 첨가제 B의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 농도는,  $1\text{ppm}$  ~  $80\text{ppm}$ 인 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법에 있어서의 상기 첨가제 C는, 염화디알릴디메틸암모늄 중합체인 것이 바람직하다.

[0035] 그리고 상기 첨가제 C의 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 농도는,  $0.5\text{ppm}$  ~  $100\text{ppm}$ 인 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의, 상기 첨가제 B의 농도와 상기 첨가제 C의 농도의 비 [(B 농도)/(C 농도)]의 값이 0.07 ~ 1.4인 것이 바람직하다.

[0037] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법에 있어서의 상기 황산계 동전해액 중의 염소 농도는,  $5\text{ppm}$  ~  $100\text{ppm}$ 인

것이 바람직하다.

[0038] 본 발명에 따른 동박 적층판: 본 발명에 따른 동박 적층판은, 상기 표면 처리 전해 동박과 절연층 구성 재료를 접합하여 얻는 것이다. 그리고 본 발명에 따른 동박 적층판을 구성하는 상기 절연층 구성 재료가, 골격재를 함유하는 경우에는 강성 동박 적층판이 된다. 한편, 본 발명에 따른 동박 적층판을 구성하는 상기 절연층 구성 재료가, 유연성을 가지는 플렉서블 소재인 경우에는 플렉서블 동박 적층판이 된다.

[0039] 본 발명에 따른 프린트 배선판: 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박을 이용하여 얻은 동박 적층판에 배선을 형성하기 위한 애칭 가공을 가함으로써, 본 발명에 따른 프린트 배선판이 얻어진다. 즉, 상술한 강성 동박 적층판을 이용함으로써 강성 프린트 배선판이 얻어진다. 그리고 상술한 플렉서블 동박 적층판을 이용함으로써 플렉서블 프린트 배선판이 얻어진다.

#### [발명의 효과]

[0041] 본 발명에 따른 전해 동박은, 동의 석출 결정 입자가 미세하고, 그 입자 지름의 편차가 종래에 존재하지 않았을 정도로 작다는 특징을 가진다. 그 결과, 종래의 저프로파일 전해 동박과 동등한 저프로파일이고 광택을 가지는 석출면을 가지고, 또한 매우 큰 기계적 강도를 가진다. 또한, 그 기계적 강도는 가열해도 크게 저하되지 않고, 제조 후의 경시 변화도 작다. 따라서, 당해 전해 동박을 이용하여 얻는 표면 처리 전해 동박도, 마찬가지의 큰 기계적 강도와 저프로파일의 표면을 가지는 것이 된다. 이 표면 처리 전해 동박을 이용하면, 기관 강도의 확보를 우선한 결과 동박층을 얇게 할 수 없었던 프린트 배선판이라도, 요구 레벨에 맞춘 기관 강도를 확보하면서 동박층을 얇게 할 수 있다. 따라서, 미세 퍼치 회로의 형성과 동시에 기관 중량의 경량화가 가능해진다.

[0042] 그리고 이 전해 동박 및 표면 처리 동박의 제조 방법은, 사용하는 동전해액의 조성에 특징을 가지고 있다. 따라서, 새로운 설비를 필요로 하지 않아 종래 설비의 사용이 가능하며, 생산성 저하도 일으키지 않는다. 또한, 이 동전해액은, 용액 안정성이 뛰어나 장기간의 연속 사용에 견딜 수 있기 때문에, 경제적으로도 우수하다.

[0043] 또한, 당해 표면 처리 전해 동박을 이용하여 얻어지는 동박 적층판은, 판 두께가 얇더라도 전해 동박의 매우 큰 기계적 강도에 의해 취급시의 휨, 변형이 작아져 취급하기 쉬워진다. 특히, 당해 전해 동박을 절연층 형성 재인 필름과 접합하여 플렉서블 동박 적층판으로 하고, 이것을 미세 퍼치 요구가 현저한 TAB 기관 용도로 이용하면, 전해 동박의 기계적 강도가 매우 크기 때문에 종래에는 실용화가 불가능했던 세선의 플라잉 리드를 가지는 TAB 기관의 제조가 가능해진다.

#### 실시예

[0059] 본 발명에 따른 전해 동박의 형태: 이하, 본 발명에 따른 전해 동박의 설명을 행하기 전에 설명의 이해가 용이하도록 일반적인 전해 동박의 제조 방법에 관하여 기술한다. 본 발명에 따른 ‘전해 동박’ 이란, 아무런 표면 처리를 행하지 않은 상태의 것으로 ‘미처리 동박’, ‘석출 박리박’ 등으로 칭해지는 경우가 있다. 본 명세서에서는 이것을 간단히 ‘전해 동박’이라고 칭한다. 이 전해 동박의 제조에는 일반적으로 연속 생산법이 채용되고 있으며, 드럼 형상을 한 회전 음극과, 그 회전 음극의 형상에 따라 대향배치된 납계 양극 또는 치수 안정성 양극(Dimension Stable Anode: DSA)과의 사이에 황산계 동전해액을 흘리고, 전해 반응을 이용하여 동을 회전 음극의 표면에 석출시키고, 박막상으로 석출된 동을 박으로 하여 회전 음극으로부터 연속해서 박리하여 권취하고 있다.

[0060] 이 전해 동박의 회전 음극과 접촉한 상태에서 박리된 쪽의 표면 형상은, 연마처리된 회전 음극 표면의 형상이 전사된 것이고 광택을 가지므로 이 면을 ‘광택면’이라고 칭한다. 이에 대해, 석출면이었던 쪽의 표면 형상은, 석출되는 동의 결정 성장 속도가 결정면마다 다르기 때문에, 통상은 산형(山形)의 요철 형상을 나타내어 ‘조면’이라고 칭하는 경우가 많다. 그러나 본 발명에서는 평활한 형상이 되기 때문에, 이 쪽을 ‘석출면’이라고 칭한다.

[0061] 이와 같이 하여 얻어진 전해 동박에는 절연층 구성 재료와의 접합력을 기계적인 앵커 효과로 보강하기 위한 조화 처리나, 산화 방지를 위한 녹 방지 처리 등의 표면 처리가 가해져 시장에 유통되는 표면 처리 전해 동박이 된다. 한편, 용도에 따라서는 조화 처리를 가하지 않고 사용하는 경우도 있다.

[0062] 본 발명에 따른 전해 동박은, 정상 상태 인장 강도의 값이  $70\text{kgf/mm}^2 \sim 100\text{kgf/mm}^2$ 라는 종래에 존재하지 않던 매우 큰 기계적 강도를 가진다. 이 정상 상태 인장 강도란, 실온에서 일정 속도에서의 인장 시험을 행하여 파단에 이를 때까지의 하중의 추이를 측정하고, 최대 하중으로부터 계산하여 얻어지는 기계적인 특성이다. 그리

고 상기 인장 강도의 값은, 회전 음극으로부터 박리된 전해 동박에 대하여 아무런 처리를 가하지 않은 채 측정하여 얻어진 값이다. 이 측정에 의해, 동시에 정상 상태 신장률의 측정 결과도 얻어진다. 종래의 전해 동박의 경우, 정상 상태 인장 강도의 값이  $60\text{kgf}/\text{mm}^2$  이하(일반적으로,  $30\text{kgf}/\text{mm}^2 \sim 45\text{kgf}/\text{mm}^2$ 의 범위에 있다)라고 하는 것이 통상적이며,  $70\text{kgf}/\text{mm}^2$ 를 넘는 정상 상태 인장 강도의 값을 나타내는 제품은 존재하지 않았다. 즉, 본 발명에 따른 전해 동박은, 정상 상태 인장 강도의 값이  $70\text{kgf}/\text{mm}^2 \sim 100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 이고, 인청동의 하드재(질별(質別): EH)와 동등 또는 넘는 레벨의 높은 인장 강도를 가지고 있다. 또한, 후술하는 바와 같이, 동박을 가열해도 이 인장 강도 값의 저하가 적은 점에도 특징을 가지고 있다.

[0063] 그리고 본 발명에 따른 전해 동박은 매우 미세하고 균일한 결정립을 가진다. 따라서, 결정립이 미세하기 때문에 석출면은 평탄화되고 고광택의 표면이 된다. 또한, 에칭은 결정립계를 우선적으로 용해시키기 때문에, 결정립이 미세해질수록 배선의 사이드 에칭성이 향상되고, 형성되는 배선의 직선성이 향상된다.

[0064] 또한, 금속박을 내절(耐折) 성능의 측정이나 인장 시험에 제공한 경우의 과단 메커니즘을 고려해본다. 과단은 시험 중에 시편이나 회로의 연단부(緣端部)에 마이크로 크랙이 발생하고, 이 마이크로 크랙에 내절 응력 또는 인장 응력이 집중되어, 크랙의 전파가 일어나 발생한다고 생각된다. 이때의 크랙 전파는 결정립계에 따른 전파가 주가 된다. 따라서, 미세한 결정립을 가지고 있으면 크랙의 전파 경로가 되는 입계(粒界) 거리가 길어, 크랙의 전파 즉 과단에 대한 저항력이 커진다. 이 결과,  $70\text{kgf}/\text{mm}^2$ 를 넘는 높은 인장 강도의 값을 나타내는 것이다. 그리고 보다 바람직한 실시 양태에 따르면,  $80\text{kgf}/\text{mm}^2$ 를 넘는 인장 강도의 값을 얻을 수 있다.

[0065] 이와 같은 큰 정상 상태 인장 강도의 값을 나타내는 동박으로서는, 가공도를 높게 한 압연 동박이 존재한다. 그러나 압연 동박은 가열에 의한 소둔(燒鈍) 효과가 발휘되기 쉬워 기계적 강도가 쉽게 저하되어 버린다. 이에 대해, 본 발명에 따른 전해 동박의 경우, 가열해도 인장 강도 값의 저하가 적다. 즉, 본 발명에 따른 전해 동박은,  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 후 인장 강도의 값이, 정상 상태 인장 강도 값의 85% 이상, 보다 바람직하게 90% 이상을 유지할 수 있다. 여기서, 가열 후 인장 강도란, 본 발명에 따른 전해 동박을  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 대기 분위기 중에서 가열하고, 그 후 실온에 방랭(放冷)하여 측정한 인장 강도를 말한다. 종래의 전해 동박의 경우,  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 후의 가열 후 인장 강도의 값은, 정상 상태 인장 강도 값의 60% 이하가 되는 것이 통상적이었다. 본 발명에 따른 전해 동박의 가열 후 인장 강도 값의 저하가 적은 것은, 본 발명에 따른 전해 동박의 결정립이 미세함과 동시에 결정 입경의 편차가 작아서, 전해시에 내포되는 첨가제 성분의 결정립계로의 분포가 균일해져 있기 때문이라고 생각된다. 이 첨가제 성분은 가열시에는 금속동의 확산 배리어로서 기능하여 결정립의 비대화를 억제하기 때문에, 결정립 미세화의 효과를 가열 후에도 유지할 수 있다고 생각된다. 한편, 여기서  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 조건을 선택한 것은, 가장 일반적인 동박 적층판의 제조에 채용되고 있는 핫 프레스의 온도 조건에 가깝기 때문이다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은, 제조 후 30일 경과 후의 정상 상태 인장 강도의 값이  $65\text{kgf}/\text{mm}^2$  이상인 것이 바람직하다. 일반적으로, 전해 동박의 품질 보증 기간으로서는 최저 3개월이 요구되기 때문에, 제조 후 3개월 경과 후의 정상 상태 인장 강도로 품질 보증을 행하는 것이 바람직하다. 그러나 전해 동박의 기계적 특성은 실온에서 보관해도 제조 직후부터 경시적으로 변화해가고 제조 후 30일이 경과하면 안정화되며, 그 후 실온에서 보관하는 한 현저한 기계적 특성의 변화가 없어지는 경향이 있다. 따라서, 제조 후 30일이 경과한 정상 상태 인장 강도를 측정하면, 본 발명에 따른 전해 동박의 품질 보증이 사실상 가능해진다. 여기에서는, 제조 후 30일 경과 후의 정상 상태 인장 강도 값의 상한을 나타내고 있지 않지만, 결정립이 미세할수록 경시적인 변화가 작아지므로 정상 상태의 인장 강도의 값과 같은 정도,  $100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 로 생각된다.

[0067] 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은, 정상 상태 신장률의 값이 3% ~ 15%의 범위의 값을 나타낸다. 정상 상태 신장률의 값이 3% 이상이면, 쓰루홀 기판을 제작할 때에 메카니컬 드릴로 동박 적층판에 천공 가공을 행해도 호일 크랙이 발생하지 않는다. 본 발명에 따른 전해 동박의 정상 상태 신장률의 값의 상한은, 결정립이 미세하므로 경험적으로 15% 정도가 된다. 그러나 상기 메카니컬 드릴의 가공성을 고려하면 10% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은,  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 후 신장률의 값이 정상 상태 신장률의 값보다 낮은 것도 특징이다. 여기서 말하는 가열 후 신장률이란, 본 발명에 따른 전해 동박을  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 대기 분위기 중에서 가열하고, 그 후 실온에 방랭하고 나서 측정한 신장률이다. 종래의 전해 동박의 대다수는 가열하면 소둔 효과가 나타난다. 그 중에서도 저온 어닐링성이 좋은 전해 동박에서는  $180^\circ\text{C} \times 5\text{분}$ 간 ~ 15분간 정도의 가열로 신장률값의 저하를 볼 수 있지만 저하율은 5% 미만의 레벨이며,  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열을 행하면, 가열 후 신장률값은 정상 상태 신장률의 값에 비해 커진다. 이에 대해, 본 발명에 따른 전해 동박은  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 후 신장률의 값이, 정상 상태 신장률의 값을 기준으로 하여 비교하면 낮은 값을 나타내므로, 가열에

의한 신장률의 거동은 종래의 전해 동박과는 다르다.

[0069] 보다 구체적으로 말하면, 본 발명에 따른 전해 동박의 가열 후 신장률은, 정상 상태 신장률의 값을 100%로 했을 때 5% ~ 50% 범위에서 신장률의 값이 저하된다. 이와 같은 가열하면 인장 강도의 값과 신장률의 값이 저하하는 현상은, 신동품(伸銅品) 분야에서 말하는 소둔 경화와 마찬가지의 현상으로 파악할 수 있다. 따라서, 더욱 가열을 계속하면, 가열 후 인장 강도의 값은 저하를 계속하고, 가열 후 신장률은 어떤 시점부터 상승하는 방향으로 바뀐다고 생각된다.

[0070] 또한, 상술한 전해 동박의 제조 방법을 고려하는데 있어 얻어지는 결정립이 미세하고 균일하다는 것은, 그 석출면의 요철 형상이 매끄러워지는 효과를 발휘한다. 이 본 발명에 따른 전해 동박의 석출면의 매끄러움을 나타내는 지표로서 광택도를 채용하면, 당해 석출면의 광택도 [Gs(60°)]는 80 이상이 된다. 후술하는 제조 방법을 채용하는 것을 전제로 하여 당해 광택도 [Gs(60°)]가 80 이상인 경우에 있어서, 정상 상태 인장 강도의 값이  $70\text{kgf/mm}^2$  ~  $100\text{kgf/mm}^2$ ,  $180^\circ\text{C} \times 60\text{분}$ 간의 가열 후의 가열 후 인장 강도의 값이 정상 상태 인장 강도 값의 85% 이상, 보다 바람직하게 90% 이상이라는 기계적 특성을 나타낸다.

[0071] 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박: 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박은, 상기 전해 동박의 표면에 조화 처리, 녹 방지 처리, 실란 커플링제 처리 중 어느 1종 또는 2종 이상을 가한 것이다. 본 발명에 따른 표면 처리 전해 동박에 대하여 가하는 각종 표면 처리는, 용도에 따른 요구 특성을 고려하여 접합 강도, 내(耐)약품성이나 내열성 등을 부여할 목적으로 표면에 대한 조화 처리, 녹 방지 처리, 실란 커플링제 처리 등을 행한다.

[0072] 여기서 말하는 조화 처리란, 절연층 구성 재료와의 밀착성을 물리적으로 향상시키기 위한 처리이며, 석출면상에 가해지는 것이 일반적이다. 구체적으로는 전해 동박의 표면에 미세 금속립을 부착형성시키거나, 에칭법으로 조화 표면을 형성하는 방법 중 어느 한 방법이 채용된다. 일반적으로는 전자의 미세 금속립을 부착형성하는 조화 처리 공정이 채용된다. 그리고 이 조화 처리 공정은 전해 동박의 석출면상에 미세동립을 석출부착시키는 그을림 도금 공정과, 이 미세동립의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금 공정으로 구성되는 것이 통상적이다.

[0073] 이어서, 녹 방지 처리에 관하여 설명한다. 이 녹 방지 처리에서는, 동박 적층판 및 프린트 배선판 등의 제조 과정에서 표면 처리 전해 동박의 표면이 산화 부식되는 것을 방지하기 위한 피복층을 마련한다. 녹 방지 처리의 기법은 벤조트리아졸, 이미다졸 등을 이용하는 유기 녹 방지, 또는 아연, 크로메이트, 아연 합금 등을 이용하는 무기 녹 방지 중 어느 것을 채용해도 문제 없으며, 사용 목적에 최적이라고 생각되는 녹 방지 기법을 선택하면 된다. 그리고 녹 방지층의 형성 방법은, 유기 녹 방지의 경우에는 유기 녹 방지제의 침지 도포법, 샤크킹 도포법, 전착법 등의 기법을 채용하는 것이 가능해진다. 무기 녹 방지의 경우에는 전해법, 무전해도금법, 스퍼터링법이나 치환 석출법 등을 이용하여 녹 방지 원소를 전해 동박층의 표면상에 석출시키는 것이 가능하다.

[0074] 그리고 실란 커플링제 처리란, 조화 처리, 녹 방지 처리 등이 종료된 후에, 절연층 구성 재료와의 밀착성을 화학적으로 향상시키기 위한 처리이다. 여기서 말하는 실란 커플링제 처리에 이용하는 실란 커플링제로서는 특별히 한정을 요하는 것은 아니며, 사용하는 절연층 구성 재료, 프린트 배선판 제조 공정에서 사용하는 도금 액 등의 성상을 고려하여, 에폭시계 실란 커플링제, 아미노계 실란 커플링제, 머캅토계 실란 커플링제 등으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 그리고 실란 커플링제층을 형성하기 위하여, 실란 커플링제 용액을 이용한 침지 도포, 샤크킹 도포, 전착 등의 기법을 채용할 수 있다.

[0075] 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 형태: 본 발명에 따른 전해 동박의 제조 방법은, 황산계 동전해액을 이용하여 전해법에 의해 전해 동박을 제조하는 방법으로서, 당해 황산계 동전해액에 하기 첨가제 A ~ 첨가제 C를 포함한 것을 이용하는 점에 특징이 있다. 그리고 여기서 말하는 황산계 동전해액 중의 동 농도는  $50\text{g/L}$  ~  $120\text{g/L}$ , 보다 바람직한 범위는  $50\text{g/L}$  ~  $80\text{g/L}$ 이다. 또한, 자유 황산 농도는  $60\text{g/L}$  ~  $250\text{g/L}$ , 보다 바람직한 범위는  $80\text{g/L}$  ~  $150\text{g/L}$ 의 레벨을 상정하고 있다. 이하, 첨가제를 순서대로 설명한다.

[0076] 첨가제 A의 가장 상위 개념은, N와 S을 포함한 화합물이며, 바람직하게 벤젠고리와 N를 포함한 헤테로고리를 가지고, 이 헤테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조를 가지는 화합물이다. 이 첨가제 A는 얻어지는 전해 동박에 높은 인장 강도의 값을 부여하도록 작용한다. 첨가제 A는 전해 동박의 전해석출시에 결정립계에 균일하게 분포하기 쉽고, 석출동의 결정립의 미세화를 촉진하는 효과가 뛰어나, 전해 동박 제조의 안정화에 기여한다. 이에 대해, 첨가제로서 마찬가지의 효과를 나타내는 것이 알려져 있는 티오푀소의 경우에는, 티오푀소의 분해물이 저분자량으로 그 제거가 곤란하며, 전해석출된 전해 동박 중으로의 포함 상태나, 동의 석출 상

태의 안정화가 곤란해지는 결점이 있다. 여기서, 벤젠환이라는 안정된 구조를 기본으로 가지고, N를 포함한 헤테로고리 구조를 가지고 있는 첨가제를 이용하면, 황산동 용액 중에서 분해되기 어렵게 안정 구조를 가지기 때문에 바람직하다. 그리고 머캅토기가 헤테로고리에 결합되고 술폰기가 벤젠고리에 결합된 구조를 가지면, 극성이 커져 수용액계에서 용해가 용이해져 황산계 동전해액에 이용하는 첨가제로서의 효과와 그 안정성을 유지할 수 있다.

[0077] 그리고 상기 첨가제 A에 공통된 구조(벤젠고리와 N를 포함한 헤�테로고리를 가지고, 이 헤�테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조)를 가지지 않는 티오요소계의 화합물에도, 마찬가지의 효과를 볼 수 있는 것이다. 예를 들어, 탄소수가 2 이상인 알칸기를 양단에 가지는 티오요소계 화합물은 티오요소의 극성이 알칸기에 의해 약해진다. 따라서, 동이온과의 반응성은 [=S]의 구조를 가지는 것의 효과를 유지하면서, 전해 반응시에는 티오요소와 같은 분해 거동을 나타내기 어렵다고 생각된다. 따라서, 이들 티오요소계 화합물을 이용하면, 티오요소 그 자체를 이용한 경우와 같은 문제는 발생하기 어려워진다.

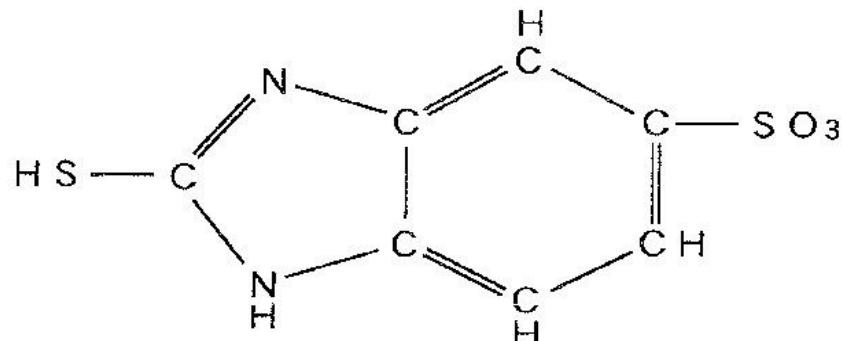
[0078] 그리고 상기 벤젠고리와 N를 포함한 헤�테로고리를 가지고, 이 헤�테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조를 가지는 첨가제 A를 보다 구체적으로 말하면, 이미다졸계 화합물, 티아졸계 화합물 및 테트라졸계 화합물이며, 트리아졸계 화합물 및 옥사졸계 화합물 등도 같은 범주에 속한다. 그리고 티오요소계의 첨가제 A는 탄소수가 2 이상인 관능기를 가지는 티오요소계 화합물이다. 실제 사용시에는 상기 중 어느 1종 또는 2종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.

[0079] 또한, 상기 첨가제 A의 벤젠고리에 술폰기가 결합되어 있는 구조의 것을 이용하는 것도 바람직하다. 벤젠고리에 술폰기가 결합된 구조의 화합물은 황산계 동전해액 중에서 매우 양호한 안정성을 나타내며, 전해 상태가 안정화되고, 용액 수명도 길어진다.

[0080] 이하, 상술한 구조를 가지는 첨가제 A로서의 이미다졸류, 티아졸류나 테트라졸류 등 중에서도, 상기 벤젠고리와 N를 포함한 헤�테로고리를 가지고, 이 헤�테로고리에는 머캅토기가 결합되어 있는 구조를 가지는 것으로서, 2-머캅토-5-벤즈이미다졸술폰산 (이하, ‘2M-5S’라고 칭한다.), 3(5-머캅토-1H-테트라졸일)벤zen술포네이트 (이하, ‘MSPMT-C’라고 칭한다.) 또는 2-머캅토벤조티아졸(이하, ‘WM’이라고 칭한다.)을 이용하는 것이 바람직하다. 이하, 2M-5S의 구조식을 화학식 1에, MSPMT-C의 구조식을 화학식 2에, 그리고 WM의 구조식을 화학식 3에 나타낸다. 그리고 실제 사용시에는 입수가 용이한 이(易)수용성의 염류, 예를 들어 후술하는 실시예와 같은 Na염 등으로서 이용하는 것이 현실적이다.

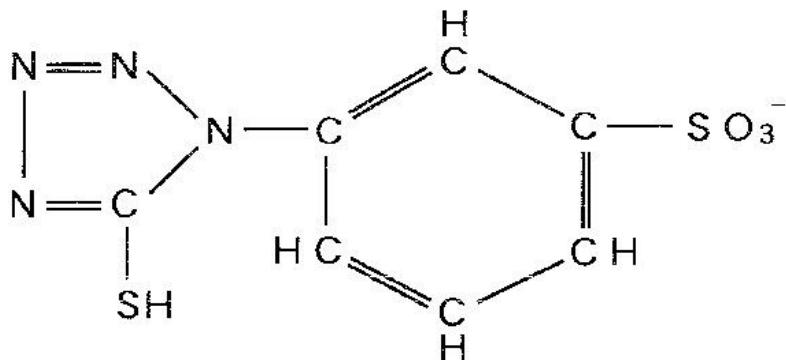
[0081] 그리고 탄소수가 2 이상인 알칸기를 양단에 가지는 티오요소계 화합물은, 그 구조상 안정성을 볼 수 있는 N, N-디에틸티오요소(이하, ‘EUR’이라고 칭한다.)를 이용하는 것이 바람직하다. EUR의 구조식을 이하의 화학식 4에 나타낸다. EUR은 N 및 S이 티오요소와 같은 구조로 포함됨으로써 첨가제로서의 효과는 분명히 가진다. 또한, 에틸기를 양단에 가지고 있음으로써 말단기의 활성이 약하고, 전해액 중에서의 안정성이 양호해져 있는 것으로 생각된다. 한편, 상기의 첨가제는 효과가 확인된 것을 예시하고 있는 것에 지나지 않으며, 같은 구조를 가지고, 효과가 확인가능한 화합물이면 어느 것이든 이용할 수 있음을 명기해 둔다.

### 화학식 1



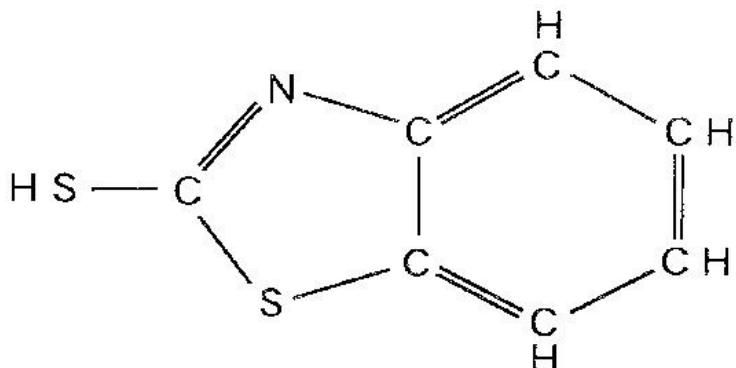
[0082]

## 화학식 2



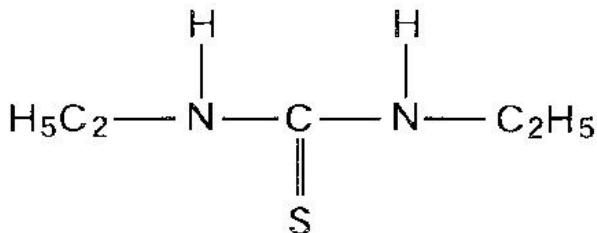
[0083]

## 화학식 3



[0084]

## 화학식 4



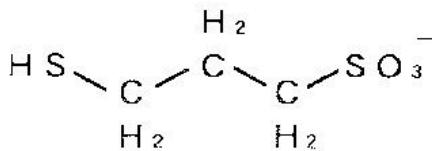
[0085]

[0086] 그리고 당해 첨가제 A의 황산계 동전해액 중의 합산 농도는, 1ppm ~ 50ppm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 3ppm ~ 40ppm이다. 황산계 동전해액 중에서의 당해 첨가제 A의 합산 농도가 1ppm 미만인 경우에는 전해에 의해 석출되는 전해 동박에 취입되는 첨가제 A의 양이 부족하고, 얻어진 전해 동박이 장기간에 걸쳐서 큰 기계적 강도를 유지하는 것이 어려워진다. 한편, 당해 첨가제 A의 합산 농도가 50ppm을 넘으면 전해 동박의 석출면의 매크로파인드가 손상되고, 광택도가 저하하며, 큰 기계적 강도를 얻는 것이 곤란해진다. 이 동전해액 중의 첨가제 A의 함유량은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 확인할 수 있다.

[0087]

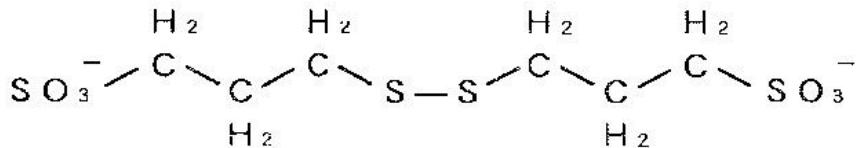
첨가제 B는, 활성 황 화합물의 술폰산염이다. 이 첨가제 B는, 얻어지는 전해 동박의 표면의 광택화를 촉진하도록 작용한다. 그리고 보다 구체적으로 말하면, 첨가제 B는, 3-머캅토-1-프로판술폰산(이하, ‘MPS’라고 칭한다.) 또는 비스(3-술포프로필)디설파이드(이하, ‘SPS’라고 칭한다.) 중 어느 하나 또는 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 당해 전해액 중에서 광택제로서의 효과를 발휘하고 있는 것은 SPS라고 생각된다. 그러나 SPS는 황산계 동전해액 중에 MPS를 첨가하면 당해 용액 중에서 2량체화되어 생성되는 것이기도 하다. 따라서, SPS의 직접 첨가를 행하지 않고 MPS를 첨가해도 무방하다. 여기서, MPS의 구조식을 화학식 5, SPS의 구조식을 화학식 6으로서 이하에 나타낸다. 이들 구조식의 비교로부터, SPS는 MPS의 2량체임을 이해할 수 있다.

## 화학식 5



[0088]

## 화학식 6



[0089]

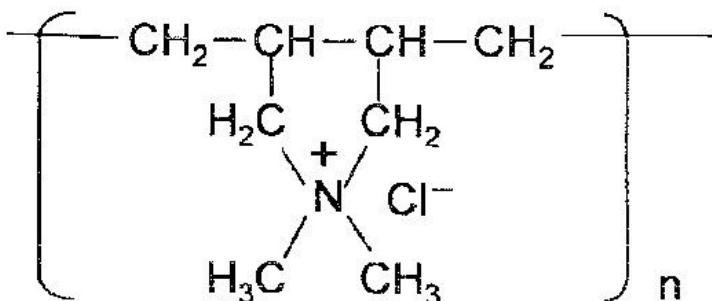
[0090]

그리고 당해 MPS 또는/및 SPS의 황산계 동전해액 중의 농도는 1ppm ~ 80ppm인 것이 바람직하고, 보다 바람직한 범위는 10ppm ~ 70ppm, 더욱 바람직한 범위는 10ppm ~ 60ppm이다. 당해 농도가 1ppm 미만인 경우에는 전해동박의 석출면에 광택을 얻기 어렵고, 큰 기계적 강도의 전해 동박을 안정적으로 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 당해 농도가 80ppm을 넘으면 동의 석출 상태가 불안정해지는 경향이 있고, 큰 기계적 강도의 전해 동박을 안정적으로 얻는 것이 곤란해진다. 한편, SPS의 농도는 농도 계산을 용이하게 하기 위해 현시점에서 가장 입수가 용이한 MPS의 나트륨염(이하, 'MPS-Na' 이라고 칭한다.)으로 환산한 값을 이용하였다.

[0091]

첨가제 C는, 환상 구조를 가지는 4급 암모늄염 중합체다. 그리고 이 첨가제 C는 얻어지는 전해 동박의 표면의 평활화를 촉진하도록 작용한다. 그리고 구체적으로, 첨가제 C로서 염화디알릴디메틸암모늄(이하, 'DDAC'라고 칭한다.) 중합체를 이용하는 것이 바람직하다. DDAC는, 중합체 구조를 가질 때에 환상 구조를 이루는 것으로, 환상 구조의 일부는 4급 암모늄의 질소 원자로 구성되게 된다. 그리고 DDAC 중합체에는 상기 환상 구조가 5원환이나 6원환인 것 등 복수의 형태가 존재하며, 실제의 중합체는 합성 조건에 따라 그것들 중 어느 것 또는 혼합물이라고 생각되고 있다. 따라서, 여기에서는 이들 중합체 중 5원환 구조를 가지고 있는 화합물을 대표로 하여 염소 이온을 쌍이온으로 한 것을 화학식 7로 이하에 나타낸다. 이 DDAC 중합체란, 이하에 나타내는 화학식 7과 같이, DDAC가 2량체 이상의 중합체 구조를 가지고 있는 것이다.

## 화학식 7



[0092]

[0093]

그리고 당해 DDAC 중합체의 황산계 동전해액 중의 농도는 0.5ppm ~ 100ppm이 바람직하고, 보다 바람직한 범위는 10ppm ~ 80ppm, 더욱 바람직하게 20ppm ~ 70ppm이다. 황산계 동전해액 중의 DDAC 중합체의 농도가 0.5ppm 미만인 경우에는 평활화의 효과가 불충분해져 SPS의 농도를 아무리 높여도 전해석출 동의 석출면이 거칠어지며, 큰 기계적 강도를 얻기 위해 필요한 저프로파일 표면을 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 당해 DDAC 중합체의 농도가 100ppm을 넘어도 동의 석출면을 평활화하는 효과는 향상되지 않으며, 오히려 석출 상태가 불안정해져 큰 기계적 강도를 안정적으로 얻는 것이 곤란해진다.

[0094]

또한, 상기 황산계 동전해액 중에 있어서의 상기 첨가제 B의 농도와 상기 첨가제 C의 농도의 비[(B 농도)/(C 농도)]의 값이 0.07 ~ 1.4인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 첨가제 B와 첨가제 C는 모두 고농도가 되면 석출 상태가 불안정해지지만, 이 불안정해지는 경향은 한 쪽 성분만 고농도가 되었을 때에 볼 수 있다. 따라서, 상기 첨가제 B의 농도와 상기 첨가제 C의 농도의 비[(B 농도)/(C 농도)]의 값을 0.07 ~ 1.4로 함으로써, 양 첨가제가 안정된 효과를 발휘할 수 있다. 그리고 [(B 농도)/(C 농도)]의 값이 0.07 ~ 1.4이면, 후술하는 염소 첨가의 효과를 발휘하기 쉽기 때문에 보다 바람직하다.

- [0095] 이와 같은 상기 황산계 동전해액 중의 첨가제 A 내지 첨가제 C의 성분 밸런스가 가장 중요하다. 이것들의 양적 밸런스가 상기 범위를 일탈하면 평활하고 광택이 있는 석출면이 거칠어져 저프로파일을 유지할 수 없게 되고, 결과적으로 큰 기계적 강도를 얻는 것이 곤란해져 버린다. 따라서, 이것들의 밸런스를 양호하게 유지함으로써, 안정적으로 본 발명에 따른 매우 큰 기계적 강도를 가지는 전해 동박의 제조가 가능해진다.
- [0096] 그리고 상기 황산계 동전해액 중의 염소 농도는, 첨가제 A 내지 첨가제 C의 첨가가 끝난 상태에서 5ppm ~ 100ppm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 20ppm ~ 60ppm이다. 이 염소 농도가 5ppm 미만인 경우에는 전해 동박의 기계적 강도가 저하되기 쉬워진다. 한편, 염소 농도가 100ppm을 넘으면 전해 동박의 전해석출 상태가 안정되지 않기 때문에, 큰 기계적 강도를 안정적으로 얻는 것이 곤란해진다. 그리고 이 염소 농도의 조정에는 염산 또는 염화동을 이용하는 것이 바람직하다. 황산계 동전해액의 성상을 변동시키지 않기 때문이다.
- [0097] 본 발명에 따른 동박 적층판 및 프린트 배선판의 형태: 본 발명은 상기 표면 처리 전해 동박을 절연층 구성 재료와 접합하여 이루어지는 동박 적층판을 제공한다. 이들 동박 적층판의 제조 방법에 관해서는, 강성 동박 적층판이면 핫 프레스 방식이나 연속 라미네이트 방식을 이용하여 제조하는 것이 가능하다. 그리고 플렉서블 동박 적층판이면 종래 기술인 롤 라미네이트 방식이나 캐스팅 방식을 이용하는 것이 가능하다.
- [0098] 그리고 상기 절연층 구성 재료는 골격재를 함유한 것을 이용한 강성 동박 적층판의 경우에는 사용하는 동박의 두께에는 특별히 제한은 없으며, 통상적으로 9 $\mu\text{m}$  ~ 300 $\mu\text{m}$  정도 두께의 동박이 사용된다. 이에 대해, 상기 절연층 구성 재료로서 유연성을 가지는 플렉서블 소재로 구성한 플렉서블 동박 적층판에는, 대체로 미세 피치 회로의 형성이 요구되기 때문에, 8 $\mu\text{m}$  ~ 20 $\mu\text{m}$  두께의 동박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 강성 동박 적층판에서는 다층 프린트 배선판 재료로서 절연층 두께를 가능한 한 얇게 하는 방안이 강구되고 있으며. 도체층은 얇고 저프로파일일 것이 요구된다. 하지만 동박에서 절연층을 사이에 둔 구조라도 사용하는 동박의 두께가 12 $\mu\text{m}$  이하와 같이 얇은 경우에는 적층판의 기계적 강도가 부족하여 핸들링시에 절곡이 발생하는 경우가 있다. 그러나 본 발명에 따른 전해 동박을 이용한 동박 적층판에서는 동박의 기계적 강도가 통상적으로 전해 동박의 2배 이상의 레벨이기 때문에, 예를 들어 12 $\mu\text{m}$  동박을 접합하더라도 통상 박인 35 $\mu\text{m}$  동박을 붙인 것과 동등에 가까운 기판 강도가 얻어져 핸들링성이 향상된다.
- [0100] 이상의 본 발명에 따른 상기 강성 동박 적층판을 이용하여 얻은 강성 프린트 배선판은 전해 동박층의 기계적 강도가 매우 크기 때문에, 물리적 외력에 의한 스크래치, 단선 불량 등이 적은 고품질인 미세 피치 회로를 가지게 된다. 한편, 동박 적층판에서 프린트 배선판으로의 가공은, 동박 적층판의 동박 표면에 직접 에칭 레지스트를 형성하여 불필요한 부분의 동을 에칭 제거하는 서브트랙티브법이나, 패턴 도금용 도금 레지스트를 형성한 후 쓰루홀 부분을 포함한 필요 배선 부분에 동도금을 가하고 그 후 불필요한 동을 에칭 제거하는 패턴 도금법 등의 공지된 에칭 가공 기법 모두가 사용가능하다.
- [0101] 또한, 상기 플렉서블 동박 적층판은 그 굴곡성과 경량성이 요구되는 플렉서블 프린트 배선판의 제조에 이용된다. 그리고 굴곡성과 경량성을 동시에 향상시키기 위해 절연층 구성 재료의 박층화가 도모되고 플렉서블 소재의 필름 강도가 작아져, 전해 동박으로 형성한 도체의 기계적 강도가 굴곡성 및 인장 강도를 결정 짓는 요인이 되어 왔다. 따라서, 본 발명에 따른 전해 동박을 이용한 플렉서블 동박 적층판은 형성된 도체의 기계적 강도가 매우 크기 때문에 고굴곡성 및 큰 인장 강도를 나타내게 된다. 또한, 본 발명에 따른 전해 동박은 저프로파일이기 때문에, 플렉서블 프린트 배선판에 요구되는 레벨의 미세 패턴 회로의 형성에도 적합하다.
- [0102] 따라서, 본 발명에 따른 상기 플렉서블 동박 적층판을 이용하여 얻은 플렉서블 프린트 배선판은, 전술한 바와 같이 미세 피치 회로를 가지고 또한 비교적 큰 하중이 부하되는 경우의 배선판으로서 적합하다. 보다 구체적으로 말하면, IC 칩을 본딩할 때의 플라잉 리드의 절곡, IC 등의 본딩 시의 본딩압에 의한 신장이 문제가 되어 만들 수 없었던 미세 피치 TAB 등에 적합하다.
- [0103] 이상, 실시의 형태에 관하여 기술하여 왔지만, 보다 본 발명에 따른 전해 동박 등의 이해를 용이하게 하기 위해 이하에 실시예를 나타낸다.
- [0104] 실시예
- [0105] <실시예 1 내지 실시예 7>
- [0106] 황산계 동전해액으로서, 황산동 용액으로서 동 농도 80g/L, 자유 황산 농도 140g/L로 조정한 기본 용액을 이용하고, 표 1에 나타내는 첨가제 농도가 되도록 조정하였다. 농도 조정에는 MPS-Na, DDAC 중합체(센카(주)제 유니센스 FPA100L), 첨가제 A로서 WM, MSPMT-C, 2M-5S 및 EUR로부터 선택된 1종 및 염산을 이용하였다. 구체

적으로, 실시예 1 내지 실시예 7로서, 첨가제의 배합이 다른 조성의 황산계 동전해액을 이용하여 복수의 전해 동박을 제조하였다. 상기 실시예의 액 조성을 비교예의 액 조성과 합하여 이하의 표 1에 나타낸다.

[0107] 전해 동박의 제작은, 음극으로서 표면을 #2000의 연마지를 이용하여 연마를 행한 티타늄판 전극을, 양극에는 DSA를 이용하여, 실시예 1에서는 액온 50°C, 전류 밀도 60A/dm<sup>2</sup>로 전해하고, 두께 15μm의 전해 동박을 제작하였다. 실시예 2 내지 실시예 7에서는 액온 50°C, 전류 밀도 51.5A/dm<sup>2</sup>로 전해하고, 두께 12μm 또는 15μm의 전해 동박을 제작하였다. 특성의 평가에는, 연속 전해하여 3장의 전해 동박을 제작하고, 3장째에 얻어진 전해 동박을 이용하였다. 이 전해 동박의 광택면의 표면 거칠기(Rzjis)는 0.84μm, 석출면의 표면 거칠기(Rzjis)는 0.80μm ~ 1.71μm, 광택도 [Gs(60°)]는 121 ~ 530이었다. 그리고 정상 상태 인장 강도의 값이 80.8kgf/mm<sup>2</sup> ~ 97.1kgf/mm<sup>2</sup>이고, 상태 신장률의 값은 4.0% ~ 6.0%였다. 그리고 이 전해 동박의 가열 후 인장 강도의 값은 78.8kgf/mm<sup>2</sup> ~ 95.7kgf/mm<sup>2</sup>이 되어, 가열 전 인장 강도 값의 89.1% ~ 98.6%로 저하되어 있었다. 또한, 가열 후 신장률의 값은 3.2% ~ 4.5%가 되어, 가열 전 신장률 값의 58.9% ~ 85.0%로 저하되어 있었다. 실시예의 결과의 상세는 비교예 1 내지 비교예 3의 결과와 함께 이하에 표 2에 정리하여 나타낸다. 한편, 표 2에서는, 이들 가열 후의 값의 가열 전의 값에 대한 백분율을 ‘유지율(%)’이라고 표기하고 있다.

[0108] 비교예

[비교예 1]

[0110] 비교예 1에서는 실시예와 동일한 기본 용액으로서, 황산동 용액으로서 동 농도 80g/L, 자유 황산 농도 140g/L로 조정하였다. 첨가제 농도의 조정에는 MPS-Na, DDAC 중합체(센카(주)제 유니센스 FPA100L) 및 염산을 이용하고, 첨가제 A를 포함하지 않은 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 전해액 조성으로 하였다. 상기 액 조성을 실시예의 액 조성과 함께 이하의 표 1에 나타낸다.

[0111] 전해 동박의 제작은, 음극으로서 표면을 #2000의 연마지를 이용하여 연마를 행한 티타늄판 전극을, 양극에는 DSA를 이용하여, 액온 50°C, 전류 밀도 60A/dm<sup>2</sup>로 전해하고, 두께 15μm의 전해 동박을 제작하였다. 특성의 평가에는, 실시예와 마찬가지로 연속 전해하여 3장의 전해 동박을 제작하고, 3장째에 얻어진 전해 동박을 이용하였다. 이 전해 동박의 광택면의 표면 거칠기(Rzjis)는 0.88μm이고, 석출면의 표면 거칠기(Rzjis)는 0.44μm이며, 광택도 [Gs(60°)]는 600을 넘고 있었다. 그리고 정상 상태 인장 강도의 값이 35.4kgf/mm<sup>2</sup>이고, 상태 신장률의 값은 14.3%였다. 또한, 이 전해 동박의 가열 후 인장 강도의 값은 30.7kgf/mm<sup>2</sup>가 되어, 가열 전 인장 강도 값의 86.7%로 저하되어 있었다. 그리고 가열 후 신장률의 값은 14.8%가 되어, 가열 전 신장률 값의 103.5%로 상승하였다. 실시예 및 비교예 2, 비교예 3의 결과와 함께 이하의 표 2에 정리하여 나타낸다

[비교예 2]

[0113] 비교예 2에서는, 특히 문헌 2에 개시된 실시예 2를 트레이스하였다. 구체적으로, 황산 농도를 100g/L, 황산동 5수화물 농도를 280g/L의 황산계 황산동 수용액을 조제하고, 첨가제로서 하이드록시에틸셀룰로오스: 80mg/L, 폴리에틸렌이민: 30mg/L, 3-머캅토-1-프로판술폰산나트륨: 170 μmol/L, 아세틸렌글리콜: 0.7mg/L 및 염소 이온: 80mg/L를 포함한 전해액을 조정하였다.

[0114] 이 전해액의 액온을 40°C로 하고, 실시예와 마찬가지의 장치를 이용하여 전해 전류 밀도 40A/dm<sup>2</sup>로 전해하고, 두께 18μm의 전해 동박을 제작하였다. 특성의 평가에는, 연속 전해하여 3장의 전해 동박을 제작하고, 3장째에 얻어진 전해 동박을 이용하였다. 이 전해 동박의 광택면의 표면 거칠기(Rzjis)는 실시예와 마찬가지로 0.84μm였다. 그리고 석출면의 표면 거칠기(Rzjis)는 1.94μm, 정상 상태 인장 강도의 값이 57.7kgf/mm<sup>2</sup>, 정상 상태 신장률의 값은 6.8%였다. 또한, 이 전해 동박의 가열 후 인장 강도의 값은 54.7kgf/mm<sup>2</sup>가 되어, 가열 전 인장 강도 값의 94.8%로 저하되었다. 또한, 가열 후 신장률의 값은 7.3%가 되어, 가열 전 신장률 값의 107.4%로 상승하였다. 실시예 및 비교예 1, 비교예 3의 결과와 함께 이하 표 2에 정리하여 나타낸다.

[비교예 3]

[0116] 비교예 3에서는, 특히 문헌 2에 개시된 실시예 3을 트레이스하였다. 구체적으로, 황산 농도를 100g/L, 황산동 5수화물 농도를 280g/L의 황산계 황산동 수용액을 조제하고, 첨가제로서 하이드록시에틸셀룰로오스: 6mg/L, 폴리에틸렌이민: 12mg/L, 3-머캅토-1-프로판술폰산나트륨: 60 μmol/L, 아세틸렌글리콜: 0.5mg/L 및 염소 이온: 30mg/L를 포함한 전해액을 조정하였다.

[0117] 이 전해액의 액온을 40°C로 하고, 실시예와 마찬가지의 장치를 이용하여 전해 전류 밀도 40A/dm<sup>2</sup>로 전해하고, 두께 18μm의 전해 동박을 제작하였다. 특성의 평가에는, 연속 전해하여 3장의 전해 동박을 제작하고, 3장째에 얻어진 전해 동박을 이용하였다. 이 전해 동박의 광택면의 표면 거칠기(Rzjis)는 실시예와 마찬가지로 0.84μm

였다. 그리고 석출면의 표면 거칠기( $R_{zjis}$ )는  $1.42\mu\text{m}$ , 정상 상태 인장 강도 값이  $57.8\text{kgf/mm}^2$ , 정상 상태 신장률의 값은 6.4%였다. 또한, 이 전해 동박의 가열 후 인장 강도의 값은  $55.0\text{kgf/mm}^2$ 가 되어, 가열 전 인장 강도 값의 95.2%로 저하되었다. 또한, 가열 후 신장률의 값은 8.4%가 되어, 가열 전 신장률 값의 131.3%로 상승하였다. 실시예 및 비교예 1, 비교예 2의 결과와 함께 이하의 표 2에 정리하여 나타낸다.

표 1

| 전류밀도<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 기본조성(g/L)                                                                                |                                | 첨가제 농도(ppm) |                                                                                          |     |         |    |         |       |     |  |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|----|---------|-------|-----|--|
|                              | Cu                                                                                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Cl          | MPS                                                                                      | SPS | DDAC증합체 | WM | MSPMT-C | 2M-5S | EUR |  |
| 실시예1                         | 60.0                                                                                     | 51.5                           | 30          | 15                                                                                       | -   | 20      | 10 | -       | -     | -   |  |
| 실시예2                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 30  | 70      | -  | 15      | -     | -   |  |
| 실시예3                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 30  | 70      | -  | 20      | -     | -   |  |
| 실시예4                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 60  | 70      | -  | -       | 25    | 20  |  |
| 실시예5                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 45  | 35      | -  | -       | 20    | -   |  |
| 실시예6                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 60  | 86      | -  | -       | 35    | -   |  |
| 실시예7                         |                                                                                          |                                | 45          | -                                                                                        | 60  | 70      | -  | -       | -     | 10  |  |
| 비교예1                         | 60.0                                                                                     | 80                             | 40          | 30                                                                                       | 20  | -       | 15 | -       | -     | -   |  |
| 비교예2                         | 40.0                                                                                     | 특허문헌 2 - 실시 예 2의 트레이스          |             |                                                                                          |     |         |    |         |       |     |  |
| 비교예3                         |                                                                                          | 특허문헌 2 - 실시 예 3의 트레이스          |             |                                                                                          |     |         |    |         |       |     |  |
| 첨가제<br>약호                    | MPS: 3-미 кап토-1-프로판술폰산<br>SPS: 비스(3-술포프로펜)디실파이드<br>DDAC: 디알릴디메틸암모늄염<br>WM: 2-미 кап토벤조티아졸 |                                |             | MSPMT-C: 3(5-미 кап토-1H-테트라졸일)벤젠술포네이트<br>2M-5S: 2-미 кап토-5-벤즈이미다졸술폰산<br>EUR: N, N-디에틸티오요소 |     |         |    |         |       |     |  |

[0118]

표 2

| 동박 두께<br>( $\mu\text{m}$ ) | 인장 강도( $\text{kgf/mm}^2$ ) |      |        | 신장률(%) |      |        | 석출면 표면 조도<br>( $R_{zjis}$ : $\mu\text{m}$ ) | 광택도<br>( $60^\circ$ ) |      |
|----------------------------|----------------------------|------|--------|--------|------|--------|---------------------------------------------|-----------------------|------|
|                            | 정상 상태                      | 가열 후 | 유지율(%) | 정상 상태  | 가열 후 | 유지율(%) |                                             |                       |      |
| 실시 예1                      | 15                         | 80.8 | 78.8   | 97.5   | 4.5  | 3.3    | 73.3                                        | 0.88                  | 244  |
| 실시 예2                      | 12                         | 90.5 | 84.2   | 93.0   | 5.6  | 4.1    | 73.2                                        | 1.71                  | 142  |
| 실시 예3                      | 12                         | 91.2 | 83.6   | 91.7   | 6.0  | 3.5    | 58.9                                        | 1.32                  | 197  |
| 실시 예4                      | 12                         | 91.3 | 87.6   | 95.9   | 4.0  | 3.4    | 85.0                                        | 1.46                  | 181  |
| 실시 예5                      | 12                         | 90.8 | 88.9   | 97.9   | 5.3  | 4.4    | 82.4                                        | 1.50                  | 315  |
| 실시 예6                      | 15                         | 97.1 | 95.7   | 98.6   | 5.6  | 4.5    | 80.6                                        | 0.80                  | 530  |
| 실시 예7                      | 12                         | 88.4 | 78.8   | 89.1   | 4.4  | 3.2    | 71.5                                        | 1.49                  | 121  |
| 비교 예1                      | 15                         | 35.4 | 30.7   | 86.7   | 14.3 | 14.8   | 103.5                                       | 0.44                  | >600 |
| 비교 예2                      | 18                         | 57.7 | 54.7   | 94.8   | 6.8  | 7.3    | 107.4                                       | 1.94                  | 13   |
| 비교 예3                      | 18                         | 57.8 | 55.0   | 95.2   | 6.4  | 8.4    | 131.3                                       | 1.42                  | 78   |

[0119]

&lt;실시 예와 비교 예 1의 대비&gt;

[0120]

실시예와 비교예 1의 차이는 표 1에 나타내는 바와 같이 첨가제 A의 유무이며, 실시예에서 이용한 전해액은 비교예에서 이용한 전해액에 첨가제 A(WM, MSPMT-C, 2M-5S, EUR)를 포함시킨 구성으로 되어 있다. 따라서, 첨가제 A를 포함시킴으로써, 얻어지는 전해 동박의 정상 상태 인장 강도의 값이 커지고, 가열에 의한 값의 저하가 작아져 있다. 또한, 실시예의 정상 상태 신장률이 비교예의 정상 상태 신장률에 비해 작은 값을 나타냄과 동시에, 실시예에서는 가열에 의해 더욱 신장률의 값이 저하되는 경향이 나타나고 있다. 이 현상은, 소둔 경화의 효과가 나타나고 있다고 볼 수도 있다. 즉, 실시예에서 얻어진 전해 동박과, 비교예 1에서 얻어진 전해 동박의 차이는 표면 거칠기, 광택도와 소둔 경화의 발현 여부에서 명확하다.

[0121]

&lt;실시 예와 비교 예 2 및 비교 예 3의 대비&gt;

[0122]

비교예 2 및 비교예 3에서는 특허 문헌 2에 기재된 제조 조건을 트레이스하였다. 그러나 표 2에 나타내는 바와 같이, 특허 문헌 2의 실시예에 개시된 정상 상태 인장 강도는 얻을 수 없었다. 특허 문헌 2의 실시예 2에는 890MPa로 기재되어 있지만, 565MPa(비교예 2의 결과를 단위 환산)밖에 얻어지지 않았다. 또한, 특허 문헌 2의 실시예 3에는 900MPa로 기재되어 있지만, 567MPa(비교예 3의 결과를 단위 환산)밖에 얻어지지 않았다. 그리고 비교예 2 및 비교예 3에서는 가열에 의한 신장률의 상승이 보인다. 이 점에서는 비교예 1에서 얻어진 전해 동박보다 큰 정상 상태 인장 강도의 값은 나타내지만, 기계 특성에 관해서는 비교예 1에서 얻어진 전해 동박과 마찬가지의 특성 경향을 가지는 전해 동박이라고 말할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 전해 동박과 비교하면, 석출면의 표면 거칠기는 동등하지만, 광택도와 소둔 경화의 발현 경향에서 차이가 명확하다. 한편, 비교예 2 및 비교예 3은, 전해 동박 분야에 있어서의 당업자인 본 발명자가 수개월간에 걸쳐 조건을 조정하면서

반복 시험을 실시한 것 중 베스트 데이터이다.

[0124] 한편, 상기 실시예에서는 제작하는 전해 동박의 두께를 2종류로 하고, 전해 조건은 두꺼운  $15\mu\text{m}$  동박에서 고전류 밀도에서의 전해를 실시하고 있다. 그리고 표면 거칠기를 관리하기 위해서는 고전류 밀도로 두께가 두꺼운 동박을 제작하는 편이 곤란하다고 당업자는 인식하고 있지만, 상기에서는  $15\mu\text{m}$  동박에서 표면 거칠기가 작은 데이터가 얻어지고 있다. 따라서,  $12\mu\text{m}$  동박과  $15\mu\text{m}$  동박의 특성에 미치고 있는 전해 조건의 영향은 거의 없다고 생각되어 평가 데이터는 직접 비교할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전해 동박의 제조시, 황산계 동전해액의 동 농도를  $50\text{g/L} \sim 120\text{g/L}$ , 자유 황산 농도를  $60\text{g/L} \sim 250\text{g/L}$  정도로 한 전해액으로 양호한 결과를 얻고 있지만, 실제 조업에서는 설비 사양 등을 고려하여 최적의 범위로 조성 변경을 행하는 것도 가능하다. 그리고 상기 실시예에 기재된 첨가제 A 및 MPS, DDAC 중합체 등의 첨가 방법 또는 첨가 형태에는 구애받지 않으며, MPS-Na 대신에 다른 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속염을 이용해도 무방하나, 가능하면 SPS염을 이용하는 것이 바람직하다.

[0125] 그리고 본 발명에 따른 황산계 동전해액은 그 밖의 첨가제류의 존재를 부정하고 있는 것도 아니며, 상기 첨가제류의 효과를 더욱 두드러지게 하거나, 연속 생산시의 품질 안정화에 기여할 수 있는 것 등이 확인되어 있는 것이면 임의로 첨가해도 상관없다. 또한, 공정 내외에서의 혼입 이물질의 제거를 목적으로 하는 여과 설비는 물론, 첨가제류의 분해 생성물의 영향이 염려되면 활성탄 흡착 등의 수단을 적절히 이용하는 것도 유용하다.

### 산업상 이용 가능성

[0126] 본 발명에 따른 전해 동박은, 동의 석출 결정 입자가 미세하고, 그 입자 지름의 편차가 종래에 존재하지 않았을 정도로 작다는 특징을 가진다. 그 결과, 종래 시장에 공급되어 온 저프로파일 전해 동박과 동등한 저프로파일이고 광택을 가지는 석출면을 가지고, 또한 매우 큰 기계적 강도를 가진다. 따라서, 그 매우 큰 기계적 강도로 인하여, 특히 테이프 오토메이티드 본딩(TAB) 기판의 미세 피치 배선의 형성에 적합하다. 또한, 특히 문헌 1에 나타내는 바와 같은 리튬 이온 전지로 대표되는 비수전해액 2차 전지의 집전체로서도 이용할 수 있다. 특히, 충방전시의 체적 변화가 큰 Si나 Sn을 포함한 활물질을 사용한 음극의 집전체로서 적합하게 이용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 플라잉 리드를 가지는 TAB을 이용한 LCD 패널 구동용 디바이스(IC)의 실장예를 나타내는 모식도이다.

[0045] 도 2는 필름을 이면에 댄 COF를 이용한 LCD 패널 구동용 디바이스(IC)의 실장예를 나타내는 모식도이다.

[0046] 부호의 설명

[0047] 1…플라잉 리드

[0048] 2, 2' …동박으로 형성된 회로

[0049] 3…접합제

[0050] 4, 4' …베이스 필름(폴리이미드 필름)

[0051] 5, 5' …솔더 레지스트

[0052] 6…내측 솔더 레지스트

[0053] 7, 7' …디바이스(IC 칩)

[0054] 8, 8' …IC 접속부(도 1에서는 디바이스 홀이라고도 한다..)

[0055] 9…갱 본딩용 지지대

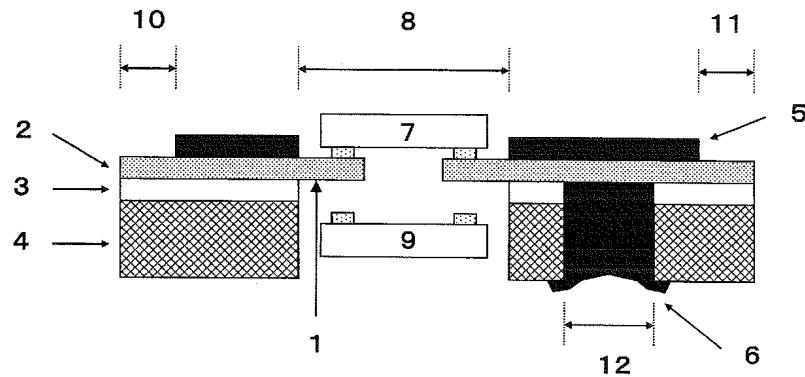
[0056] 10, 10' …제1 단자부(액정 디스플레이 패널과의 접속부)

[0057] 11, 11' …제2 단자부(프린트 배선판과의 접속부)

[0058] 12, 12' …절곡부

도면

도면1



도면2

