



- (51) 국제특허분류:
H05K 3/38 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009825
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 1일 (01.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0145504 2012년 12월 13일 (13.12.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

- (72) 발명자: 이호년 (LEE, Ho-Nyun); 402-866 인천시 남구 학익 2동 신동아아파트 29동 1305호, Incheon (KR). 이홍기 (LEE, Hong-Kee); 406-840 인천시 연수구 컨벤시아대로 70 (송도동, 현대힐스테이트) 302동 1804호, Incheon (KR). 한윤성 (HAN, Yoon-Sung); 135-949 서울시 강남구 청담동 삼성청담공원아파트 103동 1102호, Seoul (KR). 허진영 (HUR, Jin-Young); 158-817 서울시 양천구 목4동 764-4 신목아파트 307호, Seoul (KR). 이장훈 (LEE, Jang-Hun); 158-855 서울시 양천구 신정3동 신트리아파트 105동 1304호, Seoul (KR).

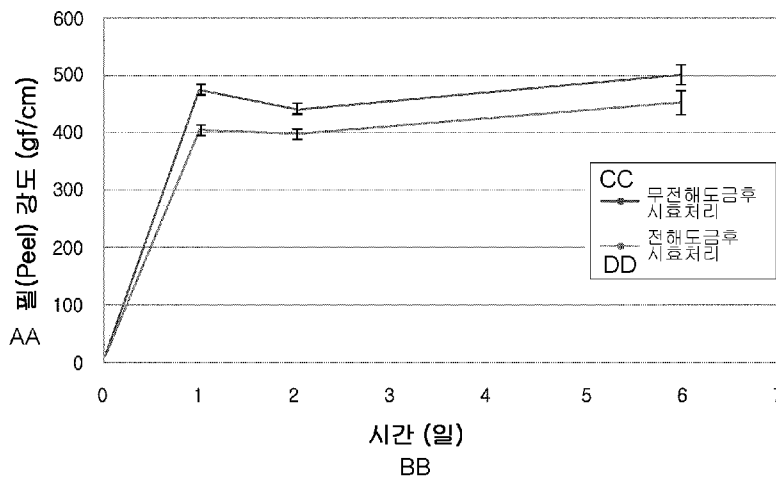
- (74) 대리인: 특허법인아이엠 (IAM PATENT FIRM); 463-824 경기도 성남시 분당구 서현동 249-2 기영프라자 501, Gyeonggi-do (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING ADHESION BETWEEN POLYMER FILM AND METAL LAYER

(54) 발명의 명칭 : 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법



AA ... Peel strength
BB ... Time (day)
CC ... Aging treatment after electroless plating
DD ... Aging treatment after electroplating

(57) Abstract: The present invention relates to a method for improving the adhesion between a polymer substrate and a metal layer formed on said substrate. The method according to the present invention comprises the steps of: (a) conducting surface modification treatment of a polymer film; (b) forming a metal layer on the surface modification treated polymer film; and (c) conducting an aging treatment and/or a current application treatment with respect to the metal layer.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리머 기판과 이 기판상에 형성되는 금속층 간의 접합력을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은, (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계; (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 금속층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함한다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리머 필름과 이 필름상에 형성되는 금속층 간의 접합력을 향상시키는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 폴리머 필름상에 금속층을 형성한 후, 시효 처리, 전류 인가, 특정 분위기 하에서의 시효 처리 등을 단독 또는 복합적으로 실시함으로써, 종래에 비해 향상된 접합력을 얻을 수 있도록 하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 연성회로기관, 패키지용 유전체로 사용되는 폴리머 필름 소재 상에 금속 회로 패턴을 형성하는 기술로는, 얇은 구리 포일(foil)이 적층 혹은 증착된 폴리머의 표면에 포토레지스터 공정을 이용하여 일정한 형태의 회로패턴을 형성하고 구리를 식각(etching) 처리하여 금속회로 패턴을 제조하는 방법이 일반적으로 널리 사용되고 있다.
- [3] 한편, 폴리머 소재 상에 금속층을 형성하는 방법으로는, 접합력을 향상시키기 위하여 플라즈마 이온을 이용하여 폴리머 필름에 대한 표면개질(surface modification) 처리를 실시한 후 스퍼터링 혹은 금속 증착 등 건식 표면처리기술을 이용하여 전도성 금속 접합층을 폴리머 필름의 표면에 형성시키는 방법, 제품조건에 따라 전기도금기술을 이용하여 금속 피막층을 형성하는 방법, 구리 필름을 폴리머 필름의 표면에 직접 결합시키는 라미네이트(Laminate) 방법, 캐스팅(Casting) 방법 등이 사용되고 있다.
- [4] 그런데, 이러한 방법들은 균일한 금속층의 형성이 쉽지 않거나 고가의 공정비용이 요구되는 등의 문제점이 있다.
- [5] 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 습식공정을 통해 폴리머 필름의 금속화 처리에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있으나, 금속층과 폴리머 필름과의 낮은 접합력과 같은 물성 특성이 시장의 요구조건에 부합되지 않아 제품 적용에까지는 이르지 못하고 있는 실정이다.
- [6] 그러나, 습식공정은 단순한 공정과 설비, 낮은 원가, 높은 생산성과 균일한 금속 피막층 형성 등의 장점이 있어, 금속과 폴리머 계면 사이의 접합력 개선과 같은 시장의 요구 조건만 해결된다면, 잠재력이 매우 큰 공정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 전술한 종래의 폴리머 필름의 금속화 처리 시의 문제점을 해결하기 위해 것으로, 습식공정을 통해 폴리머 필름상에 금속층을 형성함에 있어서, 간소한 공정을 통해 폴리머 필름과 이 필름상에 형성되는 금속층 간의 접합력을 현저하게 향상시킬 수 있는 방법을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

- [8] 또한, 본 발명의 다른 과제는, 상기 방법에 의하여 금속층과의 접합력이 향상된 폴리머 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제 1 측면은, 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 방법으로서, (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계; (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 금속층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함하는 방법을 제공하는 것이다.
- [10] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제 2 측면은, 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 방법으로서, (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계; (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속 시드층을 형성하는 단계; (c) 상기 금속 시드층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계; 및 (d) 상기 금속 시드층 상에 금속층을 형성하는 단계;를 포함하는 방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 폴리머 필름은, 열 경화성 수지, 열 가소성 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 축중합체 또는 이들로부터 선택된 적어도 2 이상의 혼합물 중 적어도 하나로 이루어진 단일층 또는 복합층의 필름일 수 있다.
- [12] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 금속층은, Cu, Ni, Co, Ti, Al, Cr, Mo 또는 이들의 합금 중에서 선택된 하나 이상으로 이루어질 수 있다.
- [13] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 시드층을 형성하기 전에, 상기 폴리머 필름상에 타이코트층을 형성할 수 있다.
- [14] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 시효 처리는 12 시간 이상, 바람직하게는 24시간 이상, 보다 바람직하게는 48시간 이상 수행할 수 있다.
- [15] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 시효 처리는, 0 ~ 100°C의 상대습도가 10% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상인 분위기에서 수행할 수 있다.
- [16] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 전류 인가 처리는 금속층 표면에 cm^2 당 0.005mA ~ 1A로 인가할 수 있다.
- [17] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 금속층은, 도금법 또는 PVD법에서 선택된 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [18] 본 발명의 제 2 측면에 있어서, 상기 금속 시드층은, 무전해 도금법, 무전해 도금법 및 전해 도금법, PVD법 중에서 선택된 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [19] 본 발명의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 있어서, 상기 표면 개질 처리는, 산 또는 알칼리 용액에의 침지, UV 처리, 또는 플라즈마 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따라 금속 시드층 또는 금속층에 대한 시효 처리, 전류 인가 처리, 특정 분위기 하에서의 시효 처리 등을 단독 또는 복합하여 수행하면, 폴리머 필름상에 형성된 금속층의 접합력이 상당히 향상된다.
- [21] 또한, 본 발명에 따른 접합력 향상 방법은 금속 시드층 및/또는 금속층에 대한 시효 처리, 단시간의 전류인가, 또는 분위기 중에서의 시효 처리와 같은 간소한 공정을 통해 수행되므로, 저비용으로 접합력을 향상시킬 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따른 접합력 향상 방법은, 습식공정에 한하지 않고, 건식 공정에도 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 시효 처리에 따른 접합력 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [24] 도 2는 전류 인가 처리에 따른 접합력 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [25] 도 3은 분위기하의 시효 처리에 따른 접합력 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [26] 도 4는 분위기하의 시효 처리 후 대기 방치에 따른 접합력 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하, 실시예들을 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예들은 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것으로서 본 발명을 이에 제한하고자 함이 아니다.
- [28] 본 발명자들은 폴리머 필름상에 금속층을 형성할 때, 특히 저비용으로 금속층의 형성이 가능한 습식공정을 통해 금속층을 형성할 때, 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력을 향상시키기 위해 연구하였다.
- [29] 그 결과, 폴리머 필름상에 금속층(금속 시드층)을 형성한 후, 금속층에 대한 시효 처리(특히, 수분 분위기 또는 수증 분위기 하에서의 시효) 또는 전류 인가 처리와 같은 소정의 처리를 수행하면, 폴리머와 금속층 간의 접합력이 현저하게 향상됨을 밝혀내었다.
- [30] 본 발명에 따른 폴리머와 금속층 간의 접합력 향상 방법은, (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계; (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 금속층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함한다.
- [31] 이때, 상기 금속층을 형성함에 있어서, 금속 시드층을 형성한 후 금속층을 형성하는 경우, 예를 들면 폴리머 필름상에 무전해 도금으로 시드층을 형성한 후 전해도금을 통해 금속층을 형성하는 경우에는, 상기 금속 시드층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행한 후 금속층을 형성할 수 있다.
- [32] 또한, 상기 금속층 또는 금속 시드층을 형성하기 전에, 폴리머 필름상에 타이코트층을 형성할 수 있다.

- [33] 상기 폴리머 필름은, 열 경화성 수지, 열 가소성 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 축중합체 또는 이들로부터 선택된 2 이상의 혼합물 중 적어도 하나로 이루어진 단일층 또는 복합층의 필름일 수 있다.
- [34] 또한, 상기 열 경화성 수지로는 페놀 수지, 페놀알데하이드 수지, 푸란 수지, 아미노플라스틱 수지, 알키드 수지, 알릴 수지, 에폭시 수지, 에폭시 프리프레그(prepreg), 폴리우레탄 수지, 열 경화성 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지 등이 사용될 수 있다.
- [35] 또한, 상기 열 가소성 수지로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/비닐 공중합체, 에틸렌 아크릴산 공중합체 등이 사용될 수 있다.
- [36] 또한, 상기 폴리에스테르 수지로는 2가 지방족과 방향족 카르복실산과 디올 또는 트리올로 제조된 것들이 사용될 수 있다.
- [37] 상기 축중합체로는 폴리아미드, 폴리에테르 이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리벤즈아졸, 방향족 폴리술폰 등이 사용될 수 있다.
- [38] 상기 금속층과 금속 시드층은, 통상 구리(Cu), 니켈(Ni) 또는 이의 합금과 같은 재질이 사용되고 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [39] 또한, 상기 금속 시드층의 경우, 그 두께가 너무 얇으면 그 위에 형성할 금속층을 균일한 두께로 형성하기 어렵기 때문에, 적어도 100nm 이상이 되도록 형성하는 것이 바람직하다.
- [40] 상기 타이코트(tiecoat)층으로는, 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co) 또는 이들의 합금으로 형성될 수 있다.
- [41] 상기 타이코트(tiecoat)층은 1nm ~ 40nm 의 두께로 형성되는 것이 바람직하다.
- [42] 이는, 두께가 1nm 미만일 경우 접합력 향상에 충분하지 않고, 40nm를 초과할 경우 후속되는 에칭 공정이 용이하지 않을 수 있기 때문이다.
- [43] 상기 표면 개질 처리는, 폴리머의 종류에 따른 산 또는 알칼리 용액에의 침지, UV 처리, 또는 플라즈마 처리와 같은 다양한 표면 처리가 수행될 수 있다.
- [44] 이러한 표면 개질 처리는 1차적인 표면 처리를 수행한 후 촉매와 활성화 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다.
- [45] 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속층 또는 금속 시드층을 형성함에 있어서는, 무전해 도금 후 전해도금을 행하는 방법, 스퍼터링, 진공증착법, 이온플레이팅과 같은 공지의 성막법이 사용될 수 있다.
- [46] 상기 금속층 또는 금속 시드층에 대한 시효 처리는, 금속층 또는 금속 시드층을 형성한 후, 적어도 12시간, 바람직하게는 24시간, 가장 바람직하게는 48시간 동안 상기 금속층 또는 금속 시드층에 후속 공정을 수행하지 않고 방치하는 처리를 의미한다.
- [47] 이때, 상기 시효 처리의 분위기는 대기 분위기도 가능하지만, 일반적인 대기 분위기보다 수분이 리치(rich)한 상태에서 수행하는, 소위 '분위기 처리'를 병행하여 행해지는 것이 보다 바람직하다.
- [48] 분위기 처리 시에는, 0 ~ 100°C의 상대습도가 적어도 10% 이상이어야 하고,

50% 이상이 바람직하며, 80% 이상이 가장 바람직하다.

[49] 상기 금속층 또는 금속 시드층에 대한 전류 인가 처리는, 금속층 또는 금속 시드층, 특히 습식공정으로 무전해 도금으로 금속 시드층을 형성한 후 금속 시드층 상에 전해도금으로 금속층을 형성할 경우에 상기 금속 시드층에, 순간적으로 금속층 표면에 제곱센티미터당 0.005mA ~ 1A의 전류를 0.1초 ~ 1시간 동안 인가하는 공정이다.

[50] 이러한 공정을 통해 금속층과 폴리머 간의 접합력을 크게 높일 수 있다.

[51] 상기 전류 인가 처리 시간은 최소 0.1초 이상으로 실시하는 것이 바람직하며, 1시간 이상 실시하더라도 그 효과가 포화되므로 1시간 이상 전류 인가 처리를 하는 것은 바람직하지 않기 때문이다.

[52] 이와 같은 전류 인가 처리는 상기 시효 처리에 비해 단시간의 처리로 향상된 접합력을 얻을 수 있는 점에서 시효 처리에 비해 유리한 방법이라고 할 수 있다.

[53]

[54] [실시에 1]

[55] 본 발명의 실시예 1은 폴리머 필름상에 무전해도금과 전해도금을 통해 구리 도금막을 형성함에 있어서, 무전해도금층 형성 후 또는 전해도금층 형성 후에 대기 중에 소정 시간 유지하는, 시효 처리(aging treatment)를 실시하는 것이다.

[56] 구체적으로, 폴리머 필름으로 미국 듀폰사의 캡톤(Kapton) 25 μ m 폴리이미드 필름을 사용하였다.

[57] 먼저, 상기 폴리이미드 필름에 대한 전처리로서, 표면 개질 처리, 수세 처리, 중성화 처리, 수세 처리, 촉매 처리, 수세 처리 및 활성화 처리의 순서로 실시하였다.

[58] 상기 표면 개질 처리는, 1M KOH와 0.9M EDA 혼합용액을 사용하여 50°C에서 5분간 폴리이미드 필름을 침지하는 방식으로 수행하였고, 상기 중성화 처리는 0.2M HCl 용액에 5분간 침지하는 방식으로 수행하였다. 또한, 촉매와 활성화 공정은 SnCl₂와 PdCl₂를 이용하여 실온에서 각각 4분과 2분씩 처리하였다.

[59] 이와 같이 전처리가 수행된 폴리이미드 필름을, 황산구리 용액 (10g/L)에 포름알데히드(20mL/L)를 환원제로, 루셀염(50g/L)을 착화제로, 수산화나트륨을 pH 조절제로 첨가한 무전해 구리 도금액을 사용하여 pH 12.5에서 10분간 도금을 수행하였다. 이를 통해 형성된 무전해 구리 도금층의 두께는 대략 100nm였다.

[60] 이어서, 상기 무전해 구리 도금층에 구리 전해도금을 실시하여, 두께 약 10 μ m의 도금층을 형성하였다.

[61] 그리고, 전해 구리도금층은 무전해 구리도금을 마친 샘플을 곧바로 전해 도금을 한 후 전해 구리도금층이 형성된 샘플을 각각 0시간, 12시간, 24시간, 48시간 동안 유지한 후, 접합력을 평가하였다.

[62] 또한, 무전해 구리도금층을 각각 0시간, 12시간, 24시간, 48시간 동안 대기 중에 유지한 후 곧바로 전해 구리도금층을 형성한 것에 대한 구리 도금층의 접합력도 평가하였다.

- [63] 즉, 무전해 구리도금과 전해 구리도금을 연속적으로 한 후에 시효처리를 실시하는 경우와, 무전해 도금(즉, 시드층)을 한 후 중간에 시효처리를 하고 전해 구리도금을 실시한 경우, 폴리이미드 필름과 구리 도금층 간의 접합력의 차이에 어떠한 차이가 있는지를 평가하였다.
- [64] 접합력 측정은 인스트론 3344(Universal Testing Machine)로 T-Peel 테스트(180° peel) 방법으로 크로스헤드(crosshead) 속도 50.8 mm/min에서 폴리머 필름과 구리 도금층 간의 접합력을 측정하였으며, 도 1은 그 결과를 나타낸 것이다.
- [65] 도 1에서 확인되는 바와 같이, 무전해 도금과 전해 도금을 연속적으로 수행한 후에 시효 처리를 한 샘플과, 무전해 도금 후 시효처리를 한 후에 전해 도금을 한 경우 모두 동일하게, 시효처리를 수행하면 접합력이 24시간까지는 급격하게 증가한 후, 포화되는 경향을 보인다.
- [66] 그런데, 무전해 도금층(시드층)에 대한 시효처리를 실시한 후에 전해도금층을 형성한 경우가, 무전해 도금과 전해 도금을 연속적으로 실시한 경우에 비해, 약 20% 이상 접합력이 높음을 알 수 있다.
- [67] 즉, 시드층에 대한 시효처리가 금속층을 완성한 후에 시효처리를 하는 것에 비해, 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력을 향상시키는데 보다 유리하다.
- [68]
- [69] [실시예 2]
- [70] 본 발명의 실시예 2는, 폴리머 필름상에 무전해도금과 전해도금을 통해 구리 도금막을 형성함에 있어서, 무전해 도금층 및/또는 전해도금층에 소정의 전류를 인가하는 전류 인가 처리를 하는 것이다.
- [71] 상기 실시예 1과 동일한 무전해 구리도금 및 전해 구리도금 공정 조건을 통해, 무전해 구리도금과 전해 구리도금을 연속적으로 수행한 후, 2일간 대기 중에서 시효처리를 한 후 2가지 조건으로 전류인가처리를 한 경우와, 전류 인가 처리의 영향을 비교하기 위한 2일간 시효처리만 한 경우의 샘플을 각 경우당 3개씩 제조하였다.
- [72] 전류 인가 처리는, 2일간의 시효처리를 한 후 1초간 1mA의 전류를 인가한 경우와, 2일간의 시효처리를 한 후 20분간 1mA의 전류를 인가한 경우의 2가지로 수행하였다. 이때, 상기 샘플에 형성된 도금층의 면적은 60cm^2 이다.
- [73] 이와 같이 제작한 샘플에 대한 접합력을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [74] 도 2에서 확인되는 바와 같이, 전류 인가 처리를 하지 않고 2일간의 시효처리만을 한 경우에는 약 397gf/cm 정도의 평균 필(Peel) 강도를 나타내었으나, 전류를 인가한 2가지의 경우에는, 각각 454gf/cm , 471gf/cm 의 평균 필(Peel) 강도를 나타내었다.
- [75] 이러한 결과는 금속층에 대한 전류 인가 처리가 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상에 효과적임을 의미한다.

- [76] 특히, 전류 인가 처리는 단시간에 이루어지고, 공정 비용도 거의 들지 않기 때문에, 가장 효율적인 금속층 접합력 향상 방법으로 사용될 수 있다.
- [77]
- [78] [실시예 3]
- [79] 본 발명의 실시예 3은 폴리머 필름상에 무전해도금과 전해도금을 통해 구리도금막을 형성함에 있어서, 무전해도금층 형성 후 또는 전해도금층 형성 후에 시효처리를 함에 있어서, 시효처리를 하는 분위기를 조절하는 것이다.
- [80] 상기 실시예 1과 동일한 무전해 구리도금 및 전해 구리도금 공정 조건을 통해, 무전해 구리도금과 전해 구리도금을 연속적으로 수행한 후, 각각 25°C 상대습도 95%의 분위기와, 질소 가스 분위기, 진공 분위기, 수증 분위기에 방치한 후, 시간에 따른 접합력을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [81] 상기 분위기 하에서 1일 이상 시효처리를 할 경우, 수증 분위기에서 처리한 경우와, 25°C 상대습도 95%에서 처리를 한 경우가, 가장 높은 필(Peel) 강도를 나타내었다.
- [82] 그 다음으로는 대기 중, 질소 분위기, 진공 분위기 순으로 접합력을 나타내었다.
- [83] 이로부터, 폴리이미드 필름과 구리도금층의 접합력을 향상시키는데는 대기 분위기보다는 수증 또는 습도가 높아 수분이 많은 분위기에서 시효처리를 수행하는 것이 유리함을 알 수 있다.
- [84] 또한, 도 3으로부터 시효처리가 수행되는 분위기에 따라 폴리이미드 필름과 구리층 간의 접합력이 약 2배까지 차이가 발생하며, 충분한 접합력 향상을 위해서는 적어도 1일 이상의 분위기 하에서의 시효처리가 필요함을 알 수 있다.
- [85] 또한, 도 4는 25°C에서 상대습도 95% 분위기 하에서 시효처리를 한 후 대기 중에 방치할 경우 증가된 필(Peel) 강도가 대기 중에 방치한 상태로 회귀하는지 확인하기 위하여 5일간 25°C에서 95% 분위기 하에 방치하고 4일간 대기 중에 방치한 샘플과, 25°C에서 95% 분위기 하에서 9일간 방치한 샘플의 접합력을 비교하였다.
- [86] 도 4에서 확인되는 바와 같이, 분위기를 대기 중으로 바꾼 뒤 4일간 방치한 경우에도 오히려 다소 높은 필(Peel) 강도를 나타내었다.
- [87] 같은 조건에서 대기 중에 6일간 방치되어 있는 샘플의 필(Peel) 강도가 약 450gf/cm인 점을 고려할 때, 분위기 중에서 시효처리를 통해 증가된 접합력은 그 분위기가 바뀌어도 그대로 유지됨을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계;
 (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속층을 형성하는 단계; 및
 (c) 상기 금속층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계;를 포함하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 2] (a) 폴리머 필름의 표면 개질 처리를 수행하는 단계;
 (b) 표면 개질 처리된 폴리머 필름상에 금속 시드층을 형성하는 단계;
 (c) 상기 금속 시드층에 대한, 시효 처리 또는 전류 인가 처리 중에서 선택된 하나 이상을 수행하는 단계; 및
 (d) 상기 금속 시드층 상에 금속층을 형성하는 단계;를 포함하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 3] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 폴리머 필름은, 열 경화성 수지, 열 가소성 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 축중합체 또는 이들로부터 선택된 적어도 2 이상의 혼합물 중 적어도 하나로 이루어진 단일층 또는 복합층의 필름인 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 4] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 금속층은, Cu, Ni, Co, Ti, Al, Cr, Mo 또는 이들의 합금으로 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 5] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 금속층 또는 금속 시드층을 형성하기 전에, 상기 폴리머 필름상에 타이코트층을 형성하는 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 6] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 시효 처리는 12 시간 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
 상기 시효 처리는, 0 ~ 100°C의 상대습도가 10% 이상인 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.
- [청구항 8] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 전류 인가 처리는 금속층 표면에 cm^2 당 0.1mA ~ 1A로 인가하는 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력

향상 방법.

[청구항 9]

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 금속층은, 도금법 또는 PVD법에서 선택된 방법으로
형성되는 것을 특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력
향상 방법.

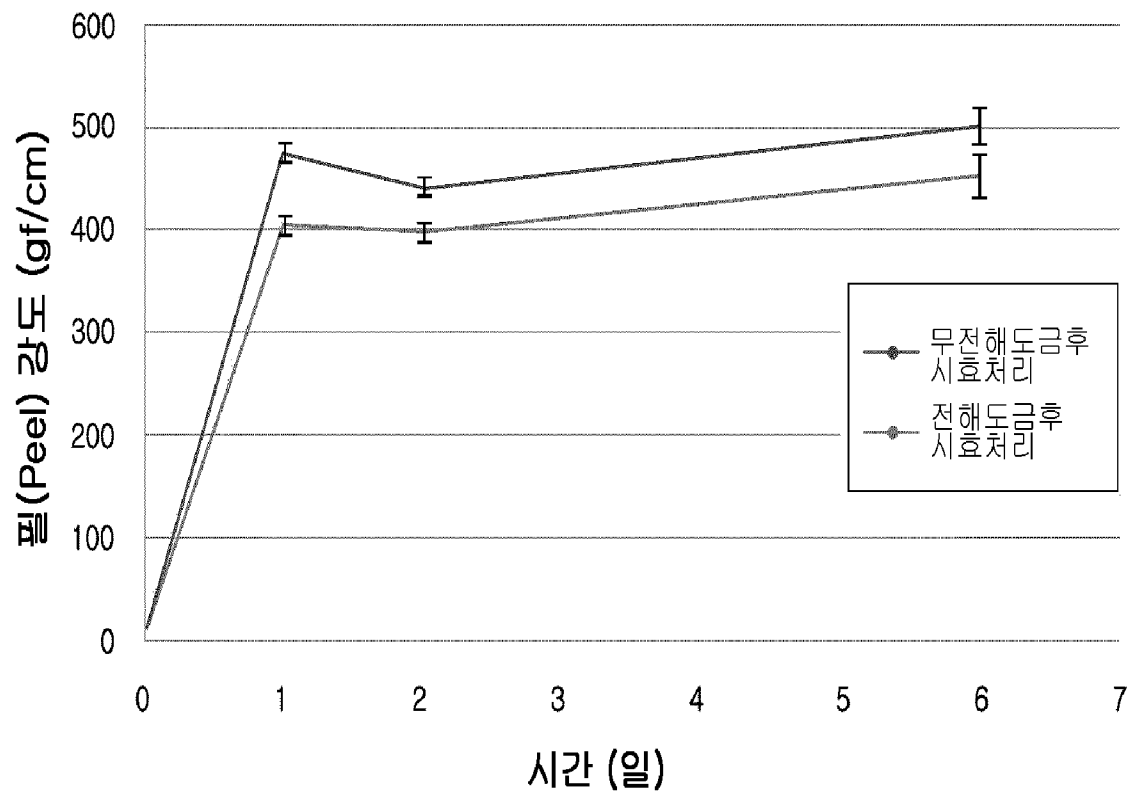
[청구항 10]

제 2 항에 있어서,
상기 금속 시드층은, 무전해 도금, 무전해 도금 및 전해 도금, 또는
PVD법 중에서 선택된 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는
폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.

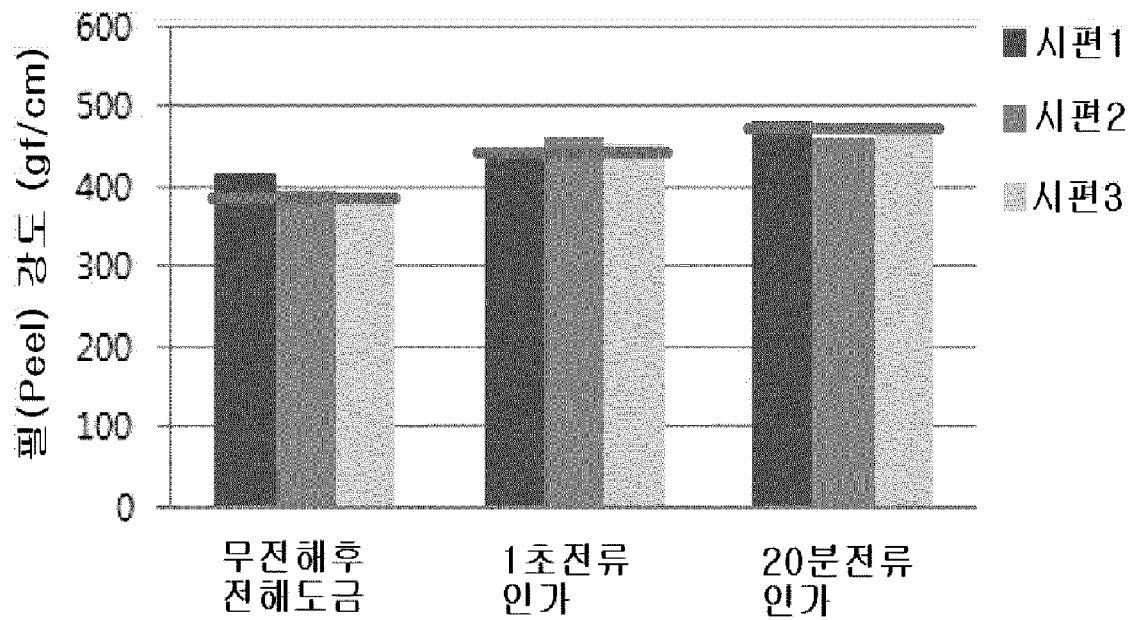
[청구항 11]

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 표면 개질 처리는, 산 또는 알칼리 용액에의 침지, UV 처리,
또는 플라즈마 처리 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을
특징으로 하는 폴리머 필름과 금속층 간의 접합력 향상 방법.

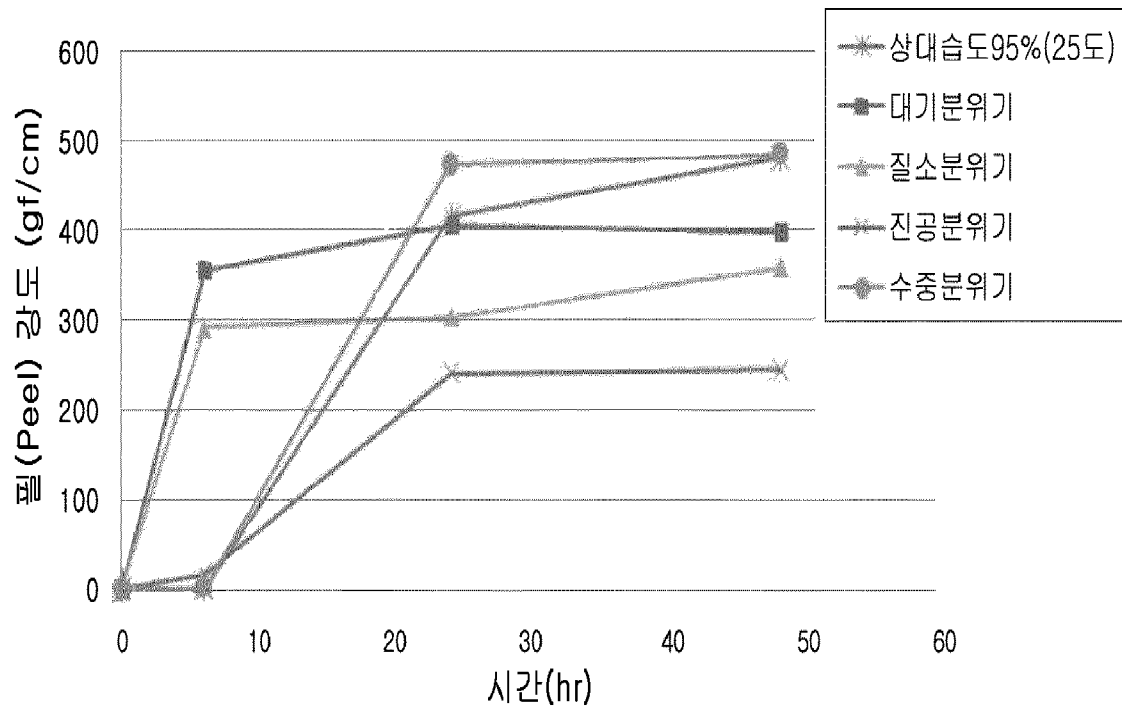
[Fig. 1]



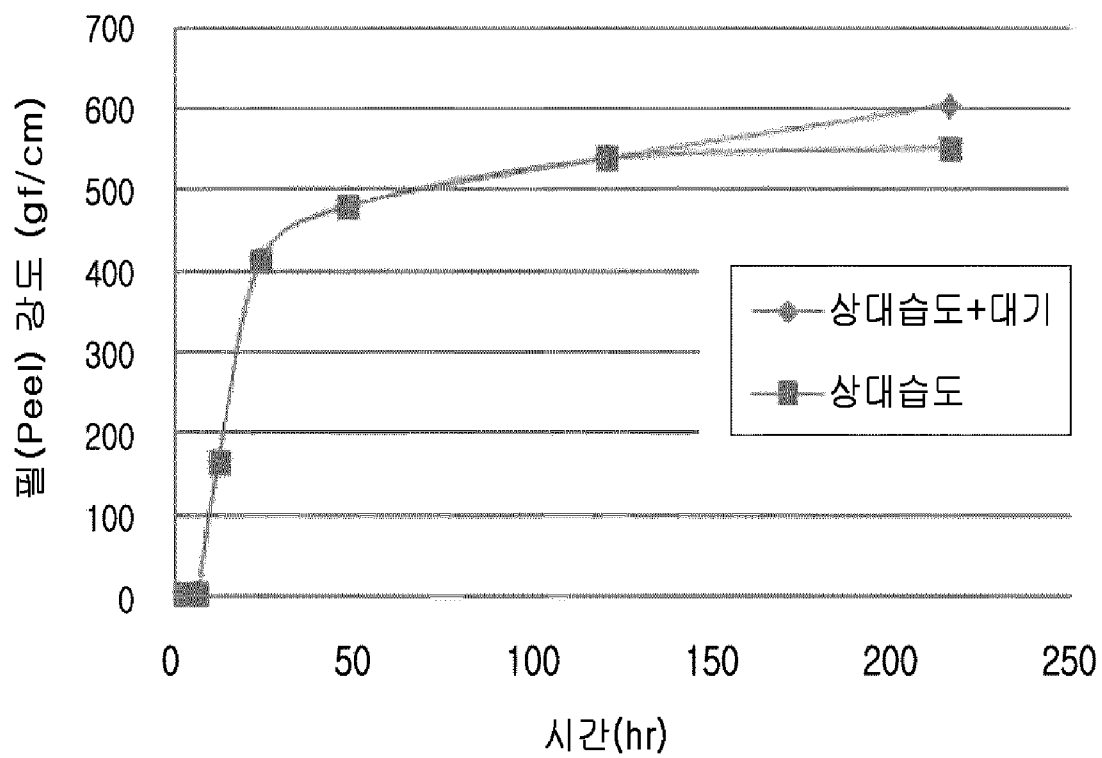
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009825**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H05K 3/38(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K 3/38; H01L 21/302; H05K 3/46; H05K 3/18; B32B 15/088; C23C 28/00; C23C 18/16; C23C 28/02; B32B 15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: film, copper foil, aging, surface modification

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010-098235 A1 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD. et al.) 02 September 2010 See paragraphs [10]-[22]	1-7,9-11
A	KR 10-2008-0030314 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 04 April 2008 See abstract, claims 1, 2	1-11
A	KR 10-2008-0030310 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY et al.) 04 April 2008 See abstract, claim 1	1-11
A	KR 10-1189133 B1 (LS MTRON LTD.) 10 October 2012 See abstract, figures 1, 2	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 FEBRUARY 2014 (04.02.2014)

Date of mailing of the international search report

06 FEBRUARY 2014 (06.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2010-098235 A1	02/09/2010	CN102333908 A EP 2402485 A1 EP 2402485 A4 JP W020-100982 35A1 KR 10-1327618 B1 KR20110110342A SG173595A1 US 2011-0318602 A1	25/01/2012 04/01/2012 19/09/2012 02/09/2010 12/11/2013 06/10/2011 29/09/2011 29/12/2011
KR 10-2008-0030314 A	04/04/2008	NONE	
KR 10-2008-0030310 A	04/04/2008	NONE	
KR 10-1189133 B1	10/10/2012	JP 2013-147016A KR 10-1189131 B1 KR 10-1189132 B1	01/08/2013 10/10/2012 10/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H05K 3/38(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H05K 3/38; H01L 21/302; H05K 3/46; H05K 3/18; B32B 15/088; C23C 28/00; C23C 18/16; C23C 28/02; B32B 15/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 필름, 동박, 에이징, 표면개질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2010-098235 A1 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD. 외 4명) 2010.09.02 [10]-[22]단락 참조	1-7, 9-11
A	KR 10-2008-0030314 A (한국생산기술연구원) 2008.04.04 요약, 청구항1,2	1-11
A	KR 10-2008-0030310 A (한국생산기술연구원 외 2명) 2008.04.04 요약, 청구항1	1-11
A	KR 10-1189133 B1 (엘에스엠트론 주식회사) 2012.10.10 요약, 도면1,2	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 02월 04일 (04.02.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 02월 06일 (06.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최미숙

전화번호 +82-42-481-5290



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2010-098235 A1	2010/09/02	CN102333908 A EP 2402485 A1 EP 2402485 A4 JP WO20-100982 35A1 KR 10-1327618 B1 KR20110110342A SG173595A1 US 2011-0318602 A1	2012/01/25 2012/01/04 2012/09/19 2010/09/02 2013/11/12 2011/10/06 2011/09/29 2011/12/29
KR 10-2008-0030314 A	2008/04/04	없음	
KR 10-2008-0030310 A	2008/04/04	없음	
KR 10-1189133 B1	2012/10/10	JP 2013-147016A KR 10-1189131 B1 KR 10-1189132 B1	2013/08/01 2012/10/10 2012/10/10