

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

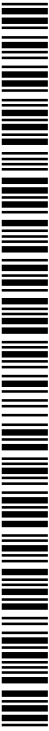
(43) 국제공개일
2014년 7월 17일 (17.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/109593 A1

- (51) 국제특허분류: H01B 5/14 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000311
- (22) 국제출원일: 2014년 1월 10일 (10.01.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0002958 2013년 1월 10일 (10.01.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION) [KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275 (을지로 6가), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이현진 (LEE, Hyunjin); 448-795 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 두산기술원, Gyeonggi-do (KR). 남동기 (NAM, Dongki); 448-795 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 두산기술원, Gyeonggi-do (KR). 박한성 (PARK, han sung); 448-795 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 두산기술원, Gyeonggi-do (KR). 유의덕 (RYU, eui dock); 448-795 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 두산기술원, Gyeonggi-do (KR). 김우정 (KIM, Woojeong); 448-795 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 두산기술원, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, Seoul (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.
- (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).

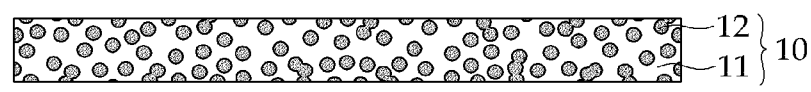
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2014/109593 A1

(54) Title: INSULATION RESIN FILM, SUBSTRATE WITH THIN METAL LAYER AND PRINTED CIRCUIT BOARD INCLUDING INSULATION RESIN FILM, AND METHOD FOR FABRICATING CIRCUIT BOARD INCLUDING INSULATION RESIN FILM

(54) 발명의 명칭: 절연수지 필름, 상기 필름을 포함하는 금속박 적층판 및 인쇄회로기판, 및 상기 필름을 포함하는 회로기판의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an insulation film for improving the strength of adhering to the plated layer in a printed circuit board, a thin metal layer and a printed circuit board including the insulation resin film, and a method for fabricating a printed circuit board using the insulation resin film.

(57) 요약서: 본 발명은 인쇄회로기판에서 도금층과의 접착 강도를 향상시킬 수 있는 절연수지 필름, 상기 절연수지 필름을 포함하는 금속박 적층판 및 인쇄회로기판, 그리고 상기 절연수지 필름을 이용하는 인쇄회로기판의 제조방법에 대한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 절연수지 필름, 상기 필름을 포함하는 금속박 적층판 및 인쇄회로기판, 및 상기 필름을 포함하는 회로기판의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 인쇄회로기판에서 도금층과의 접착 강도를 향상시킬 수 있는 절연수지 필름, 상기 절연수지 필름을 포함하는 금속박 적층판 및 인쇄회로기판, 그리고 상기 절연수지 필름을 이용하는 인쇄회로기판의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전자기기의 소형화, 고기능화 추세에 따라, 다양한 전자기기의 기판에서도 고 기능화, 미세 배선화와 더불어 박형화에 대한 요구가 한층 증가하고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위해 플렉시블 인쇄회로기판의 수요가 증가하고 있다.
- [3] 일반적으로 인쇄회로기판의 제조방법으로는 에칭에 의해 금속박 적층판(copper clad laminated: CCL)의 금속박 일부를 식각하여 회로를 형성하는 서브트랙티브법(Subtractive process)이 알려져 있다. 이러한 서브트랙티브법은 큰 면적을 일괄 처리할 수 있고 에칭액의 관리도 비교적 쉽고 저렴하기 때문에, 널리 사용되고 있다. 다만, 서브트랙티브법의 경우, 에칭을 통해 패턴 형성시 에칭이 두께 방향뿐 아니라 폭방향(lateral direction)으로도 진행되기 때문에, 얻어지는 회로 단면이, 아래가 넓은 사다리꼴이 되어 공정이 끝난 후 에칭 resist 폭과 실제 패턴의 폭이 차이가 난다. 또한, 이와 같은 사다리꼴의 회로로 인하여 실장 면적이 좁아지고, 이에 따라 실장시 신뢰성이 떨어지고 접합 불량 등의 문제가 발생하고 있다. 따라서, 서브트랙티브법을 통해 미세 회로를 형성하는 데 한계가 있다.
- [4] 이에, 서브트랙티브법 대신 세미-에디티브법(semi-additive process)이 미세 회로 형성 방법으로 주목을 받고 있다.
- [5] 세미-에디티브법은 에칭을 통해 회로 패턴을 형성하는 서브트랙티브법(Subtractive)과 패턴 부분만 도금하여 회로를 형성하는 에디티브법(Additive)을 조합한 배선 형성 방법으로, 얻어지는 회로의 단면이 대략 직사각형으로 되기 때문에 미세한 회로를 정밀하게 형성할 수 있다.
- [6] 구체적으로 세미-에디티브법에 의해 미세 회로를 형성하는 과정은 도 1에 도시된 바와 같다. 먼저, 프리프레그(pregreg)(1), 프라이머(primer)(2) 및 동박(3)이 순차적으로 적층된 금속박 적층판(CCL)을 준비한다. 준비된 금속박 적층판의 동박 전면에 에칭을 하여 동박(3)을 제거하면, 프라이머(2) 표면에 조도가 형성된다. 상기 프라이머(2)의 조도 표면(2A) 상에 무전해 동도금을 하여 동 시드층(4)을 형성한 후, 여기에 포토레지스트(5)를 적층한 다음, 상기

포토레지스트(5)의 일부를 선택적으로 제거하여 동 시드층(4)의 일부를 노출한다. 이후, 상기 노출된 금속 시드층(4)의 일부에 전해 동도금을 하여 전해 동도금층(6)을 형성한 다음, 상기 포토레지스트(5)를 제거하여 노출된 동 시드층(5)을 에칭을 통해 제거함으로써, 인쇄회로기판을 제조할 수 있다.

- [7] 이러한 세미-에디티브법은 동 시드층 위에 전기 도금에 의해 전해 동도금층을 형성하기 때문에, 회로의 접착 강도가 동 시드층과 프라이머(절연층) 간의 접착 강도에 크게 좌우된다. 그런데, 세미-에디티브법은 전해 동도금층 형성 후 포토레지스트의 제거에 의해 노출되는 동 시드층을 에칭을 통해 제거할 때 프라이머의 조도면 부분의 동 시드층이 제대로 제거되지 않을 수 있고, 또 조도면 부분의 동 시드층을 충분히 제거할 수 있는 조건하에서의 에칭이 전해 동도금층을 용해시켜 미세 회로화하기 어려울 뿐만 아니라, 동도금층이 형성된 부분의 동 시드층도 용해(Under-cut)시켜 동 시드층과 절연층 간의 접착 강도를 저하시켜 전해 동도금층과 절연층 간의 접착 강도가 저하되는 문제가 있다.
- [8] 한편, 종래에는 상기에서 언급한 절연층과 금속층간의 접착력을 향상시키면서, 미세 회로 패턴을 형성함과 동시에, 양면 연성인쇄회로기판 또는 다층 연성인쇄회로기판의 내층에도 이용 가능하도록 비아홀(Via hole)이 형성되어 있는 연성 인쇄회로기판을 시트 또는 롤투롤(Roll to Roll) 방식으로 제조하는 등, 다양한 방법이 개발되고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2011-0026128호에는 스퍼터링 공법을 이용하여 연성 인쇄회로기판을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이러한 스퍼터링 공법은 미세 회로 패턴 구현 및 비아홀 형성에 유리하나, 기존의 서브트랙티브법이나 세미-에디티브법에 비해 접착 신뢰성이 떨어지는 경향이 있다. 특히, 고온 접착 신뢰성에 취약하다.
- [9] 따라서, 절연 신뢰성을 유지함과 더불어 도금층과 절연층 간의 접착 강도를 향상시키면서 미세 회로 패턴을 형성시킬 수 있는 새로운 절연층 재료 및 이를 이용한 인쇄회로기판의 제조방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 높은 전기 절연성 및 내열성을 유지하면서 디스미어 처리에 의해 조도 형성이 가능하여 도금층과의 접착 강도를 향상시킬 수 있는 절연수지 필름 및 상기 절연수지 필름을 포함하는 금속박 적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 절연수지 필름을 이용하여 형성된 절연층을 포함함으로써, 전기 절연성 및 내열성이 우수함과 더불어 절연층과 도금층 간의 접착 강도가 향상되면서 미세 회로 패턴이 구현된 인쇄회로기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 인쇄회로기판에서 도금층과의 접착 강도를 향상시킬 수 있는

절연수지 필름을 제공한다.

- [13] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 절연수지 필름은 폴리이미드 수지; 및 상기 폴리이미드 수지에 균일하게 분산되어 있고, 디스미어(desmear) 처리에 의해 제거 가능한 복수의 고무 입자를 함유하는 절연수지층을 포함한다.
- [14] 여기서, 상기 절연수지층의 일면에는 폴리이미드 수지층이 적층되어 있을 수 있다.
- [15] 이러한 절연수지 필름의 일면에는 박리 가능한 이형 라이너층이 적층되어 있을 수 있다.
- [16] 또, 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 절연수지 필름은 폴리이미드 수지; 및 상기 폴리이미드 수지에 균일하게 분산되어 있고, 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 복수의 실리카 입자를 함유하는 절연수지층을 포함한다.
- [17] 여기서, 상기 절연수지층의 일면에는 폴리이미드 수지층이 적층되어 있을 수 있다.
- [18] 이러한 절연수지 필름의 일면에는 박리 가능한 이형 라이너층이 적층되어 있을 수 있다.
- [19] 또, 본 발명은 금속박; 및 상기 금속박의 일면에 전술한 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층을 포함하는 금속박 적층판을 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명은 전술한 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층을 포함하는 인쇄회로기판을 제공한다.
- [21] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 인쇄회로기판은 상기 절연수지 필름이 하나 이상 적층되어 형성되되, 하나 이상의 홀이 형성되어 있는 절연층으로서, 표면과 홀의 내벽 표면에 고무 입자들 또는 실리카 입자들이 제거되어 형성된 조도면을 포함하는 절연층; 상기 조도면에 형성된 금속 시드층; 및 상기 금속 시드층 상에 형성된 도금층을 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 인쇄회로기판은 금속박; 상기 금속박의 일면에 상기 절연수지 필름이 하나 이상 적층되어 형성되되, 하나 이상의 제1 홀이 형성되어 있는 절연층으로서, 표면과 제1 홀의 내벽 표면에 고무 입자들 또는 실리카 입자들이 제거되어 형성된 조도면을 포함하는 절연층; 상기 조도면에 형성된 금속 시드층; 및 상기 금속 시드층 상에 형성된 도금층을 포함할 수 있다.
- [23] 아울러, 본 발명은 상기 인쇄회로기판을 제조하는 방법을 제공한다.
- [24] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 제조방법은 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계; 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 고무 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계; 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [25] 또, 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 제조방법은 금속박에 상기 절연수지

필름을 하나 이상 적층하여 절연층을 형성하는 단계; 상기 절연층 내에 하나 이상의 제1 홀을 형성하는 단계; 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 고무 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계; 상기 절연층이 적층된 금속박의 반대면에 보호 필름층을 적층시키는 단계; 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함한다.

[26] 또한, 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 제조방법은 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계; 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 실리카 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계; 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함한다.

[27] 그리고, 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 제조방법은 금속박에 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층을 형성하는 단계; 상기 절연층 내에 하나 이상의 제1 홀을 형성하는 단계; 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 실리카 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계; 상기 절연층이 적층된 금속박의 반대면에 보호 필름층을 적층시키는 단계; 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함한다.

[28] 여기서, 상기 각 제조방법의 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[29] 본 발명에서는 디스미어 처리에 의해 고무 입자들이 제거되거나 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 실리카 입자가 제거되어 조도 형성이 가능한 절연수지 필름을 인쇄회로기판의 절연층으로 사용함으로써, 높은 전기 절연성 및 내열성이 유지됨은 물론 도금층과의 접착 강도가 향상되면서 정밀한 회로 패턴이 구현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 일반적인 세미-에디티브법을 통해 인쇄회로기판의 미세 회로 패턴을 형성하는 공정을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[31] 도 2 내지 도 4는 본 발명의 일례에 따른 다양한 구조의 절연수지 필름을 나타낸 단면도이다.

[32] 도 5 내지 7은 본 발명의 다른 일례에 따른 다양한 구조의 절연수지 필름을 나타낸 단면도이다.

[33] 도 8 및 도 9는 본 발명의 일례에 따른 다양한 구조의 금속박 적층판을 나타낸 단면도이다.

[34] 도 10 및 도 11은 본 발명의 다른 일례에 따른 다양한 구조의 금속박 적층판을

나타낸 단면도이다.

[35] 도 12 내지 도 14는 본 발명에 따른 다양한 구조의 절연수지 필름을 포함하는 인쇄회로기판을 나타낸 단면도이다.

[36] 도 15 내지 도 18은 본 발명에 따른 다양한 구조의 절연수지 필름을 절연층으로 사용하여 인쇄회로기판의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[37] 도 19는 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 각각 제조된 절연수지 필름을 디스미어 처리한 후의 조도면을 나타낸 SEM 사진이다.

[38] ** 부호의 간단한 설명 **

[39] 1: 프리프레그, 2: 프라이머,

[40] 2A: 프라이머의 조도 표면, 3: 동박,

[41] 4: 동 시드층, 5: 포토레지스트,

[42] 6: 전해 동도금층,

[43] 10: 절연수지층, 11: 폴리이미드 수지,

[44] 12: 고무 입자, 13: 실리카 입자,

[45] 20: 폴리이미드 수지층, 30: 이형 라이너층,

[46] 40: 금속박,

[47] 100: 절연층, 100A: 조도면,

[48] 110: 홀, 제1 홀, 200: 금속 시드층,

[49] 300: 도금층, 400: 보호 필름층

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[51] 본 발명은 인쇄회로기판의 제조시 절연층을 형성할 수 있는 절연수지 필름으로서, 폴리이미드 수지 내에 디스미어 처리에 의해 제거 가능한 고무 입자들이 균일하게 분산되어 있거나, 또는 폴리이미드 수지 내에 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 실리카 입자들이 균일하게 분산되어 있는 절연수지층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 절연수지 필름이 인쇄회로기판의 절연층으로 사용시, 디스미어 처리에 의해 필름 표면의 고무 입자들이 용이하게 제거되거나 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 실리카 입자들이 용이하게 제거되어 미세 조도가 절연층에 형성됨으로써, 높은 전기 절연성 및 내열성을 가질 뿐만 아니라 도금층의 접착 강도가 향상되면서 고밀도 회로 패턴이 구현될 수 있다.

[52] <절연수지 필름 및 이의 제조방법>

[53] 도 2 내지 4는 본 발명의 일례에 따른 절연수지 필름의 단면도로, 상기 절연수지 필름은 폴리이미드 수지(11); 및 디스미어(desmear) 처리에 의해 제거 가능한 복수의 고무 입자(12)를 함유하는 절연수지층(10)을 포함한다.

[54] 또, 도 5 내지 7은 본 발명의 다른 일례에 따른 절연수지 필름의 단면도로, 상기 절연수지 필름은 폴리이미드 수지(11); 및 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액

처리에 의해 제거 가능한 복수의 실리카 입자(13)를 함유하는 절연수지층(10)을 포함한다.

- [55] 상기 절연수지층(10)은 폴리이미드 수지(11) 내에 디스미어 처리에 의해 제거 가능한 고무 입자들(12)이 균일하게 분산되어 있거나, 폴리이미드 수지(11) 내에 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 실리카 입자들(13)이 균일하게 분산되어 있다. 이러한 절연수지 필름을 인쇄회로기판의 제조시 절연층으로 사용할 경우, 디스미어 처리에 의해 절연수지층의 표면에 존재하는 고무 입자들이 제거될 수 있거나, 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 절연수지층의 표면에 존재하는 실리카 입자들이 용이하게 제거될 수 있고, 이로 인해 고무 입자들 또는 실리카 입자들이 제거된 부분에는 미세한 홈이 형성되어 절연층의 표면에 조도가 형성된다. 이러한 조도를 갖는 표면에 무전해 화학동이나 스퍼터링 등을 통해 금속 시드층이 형성되면서, 금속 시드층의 금속 성분이 상기 조도면의 홈을 채워 절연층의 표면에 금속 시드층이 형성된다. 이때, 금속 성분을 충전된 홈 부분이 금속 시드층과 절연층의 접착 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라, 앵커 효과(anchor effect)를 발휘하기 때문에, 금속 시드층과 절연층 간의 접착 강도가 현저하게 증가될 수 있다. 따라서, 절연층과 도금층 간의 접착 강도가 향상되면서 미세 회로 패턴이 용이하게 구현될 수 있다.
- [56] 상기 폴리이미드 수지(11)는 이미드(imide) 고리를 가지는 고분자 물질로서, 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내열성, 내화학적, 내마모성과 내후성 등을 발휘하며, 그 외에도 낮은 열팽창율, 낮은 통기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다. 상기 폴리이미드는 일반적으로 방향족 이무수물 및 방향족 디아민을 축중합하여 합성되는데, 당 업계에서 알려진 폴리이미드라면 특별히 제한없이 사용될 수 있다.
- [57] 이러한 절연수지층(10)의 폴리이미드 수지(11) 전체에는 균일하게 복수의 고무 입자들(12) 또는 실리카 입자들(13)이 분산되어 있다. 상기 고무 입자(12)는 디스미어 처리에 의해 용해되어 제거될 수 있고, 상기 실리카 입자(13)는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 용해되어 제거될 수 있다. 따라서, 인쇄회로기판의 제조시 절연수지층(10)의 표면에 존재하는 고무 입자(12)가 디스미어 처리에 의해 제거되거나, 또는 실리카 입자(13)가 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거됨으로써, 도 15 내지 18의 (c)에 도시된 바와 같이 절연수지층의 표면에 미세한 홈이 형성되고, 이러한 미세한 홈이 무전해 화학동이나 스퍼터링 등에 의해 금속 시드층의 금속 성분으로 충전되어 앵커 역할을 함으로써, 절연수지층과 금속 시드층이 화학적으로 결합할 뿐만 아니라 물리적으로도 결합되어 접착 강도가 현저하게 향상될 수 있다.
- [58] 본 발명에서 사용 가능한 고무 입자(12)는 당 업계에 알려진 고무로서 입자 형태라면 특별히 제한되지 않으며, 입자 형태의 천연 고무와 입자 형태의 합성 고무가 있다.

- [59] 상기 합성 고무의 예로는 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무, 스티렌-아크릴로니트릴 고무, 클로로프렌 고무, 이소프렌 고무, 이소부틸렌-이소프렌 고무, 이소부틸렌-이소프렌 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 에틸렌 비닐 아세테이트 고무, 염소화 폴리에틸렌 고무, 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무, 아크릴 고무, 에틸렌 아크릴레이트 고무, 불소 고무, 실리콘 고무, 폴리우레탄 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [60] 이러한 고무 입자의 구조는 고무 입자 자체로만 이루어진 구조일 수 있고, 또는 고무 입자 코어, 상기 코어 표면에 내열성 고분자로 된 셸층을 포함하는 코어-셸(core-shell) 구조일 수 있다. 다만, 상기 고무 입자가 코어-셸 구조일 경우, 350 °C 이상의 고온에서 절연수지 필름의 제조시 내열성이 우수하여 바람직하다.
- [61] 상기 내열성 고분자로는 당 업계에서 약 200 ~ 350 °C 이상의 고온에서 장시간 견딜 수 있는 수지로 알려진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예로는 폴리메타크릴이미드(Polymethacrylimide, PMI), 아크릴수지, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르 이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴 등이 있다.
- [62] 상기 고무 입자의 크기는 특별히 제한되지 않으나, 고무 입자의 크기에 따라 절연층의 조도가 달라질 수 있으며, 이는 결국 절연층과 도금층 간의 접착 강도 및 미세회로 패턴 구현에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 상기 고무 입자의 크기(입경)가 수나노 내지 수마이크로 범위, 바람직하게는 약 10 nm 내지 3 μ m 범위 내로 조절될 경우, 절연층의 조도(Ra)가 약 10 내지 1000 nm, 바람직하게 약 100 내지 500 nm, 더 바람직하게 약 200 내지 400 nm가 되어, 절연층과 도금층 간의 접착 강도가 향상되면서, 미세 회로 패턴이 구현될 수 있다.
- [63] 이러한 고무 입자(12)의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 회로 간의 단락(short) 발생을 방지하면서, 미세회로 패턴을 구현하기 위해 회로의 폭이나, 필름의 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있는 고무 입자들 간의 간격, 고무 입자의 크기를 고려하여, 각각 폴리이미드 수지 100 중량부를 기준으로 5 중량부 초과, 40 중량부 미만 범위, 바람직하게 7 중량부 이상, 35 중량부 이하 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다. 만약, 고무 입자의 함량이 40 중량부 이상일 경우, 폴리이미드의 열적, 기계적 특성의 저하를 초래하며, 특히 내열성이 저하될 수 있으며, 드릴 공정 후 버(Burr)가 발생할 수 있다. 한편, 고무 입자의 함량이 5 중량부 이하로 낮을 경우, 인쇄회로기판의 제조시 조도를 제대로 형성하지 못하여 도금 밀착력 및 고온 밀착력의 저하를 초래할 수 있다.
- [64] 한편, 본 발명에서 사용 가능한 실리카 입자(13)는 당 업계에 알려진

실리카(SiO_2)로 입자 형태라면 특별히 제한되지 않는다.

- [65] 이러한 실리카 입자의 크기(입경)는 전술한 고무 입자와 같이, 특별히 제한되지 않으나, 실리카 입자의 크기가 절연층의 조도에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 상기 실리카 입자의 크기(입경)가 수나노 내지 수마이크로 범위, 바람직하게는 약 10 nm 내지 3 μm 범위 내로 조절될 경우, 절연층의 조도(Ra)가 약 10 내지 1000 nm, 바람직하게 약 100 내지 500 nm, 더 바람직하게 약 200 내지 400 nm가 이 되어, 절연층과 도금층 간의 접착 강도가 향상되면서, 미세 회로 패턴이 구현될 수 있다.
- [66] 상기 실리카 입자의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 회로 간의 단락(short) 발생을 방지하면서, 미세회로를 구현하기 위해 회로의 폭이나, 필름의 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있는 입자들 간의 간격, 입자의 크기를 고려하여, 각각 폴리이미드 수지 100 중량부를 기준으로 5 중량부 초과, 40 중량부 미만 범위, 바람직하게 7 중량부 이상, 35 중량부 이하 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다. 만약, 실리카 입자의 함량이 40 중량부 이상으로 고함량일 경우, 마이크로 크랙(micro crack)이 발생할 수 있을 뿐만 아니라, 드릴 공정 중에 폴리이미드 수지 내에 분포하고 있는 실리카 입자의 더스트가 발생하여 PCB 불량률을 증가시킬 수 있다. 한편, 실리카 입자의 함량이 5 중량부 이하로 낮을 경우, 인쇄회로기판의 제조시 조도를 제대로 형성하지 못하여 도금 밀착력 및 고온 밀착력의 저하를 초래할 수 있다.
- [67] 상기 절연수지층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 약 1 내지 30 μm 범위일 수 있다.
- [68] 선택적으로, 본 발명에 따른 절연수지 필름은 상기 절연수지층(10)에 폴리이미드 수지 및 고무입자(또는 실리카 입자) 이외에, 무기 충전제, 가소제, 산화방지제, 난연화제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 폴리이미드 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.001 내지 10 중량부 정도일 수 있다.
- [69] 특히, 상기 무기 충전제는 절연수지 필름으로 형성된 절연층과 도금층의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion: CTE) 차이나 상기 절연층과 금속박 간의 열팽창계수 차이를 감소시키는 역할을 한다.
- [70] 이러한 무기 충전제의 비제한적인 예로는 활석(talc), 운모(mica), 실리카(silica), 탄산 칼슘(calcium carbonate), 탄산 마그네슘, 클레이, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [71] 상기 무기 충전제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리이미드 수지 100 중량부를 기준으로 약 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게 약 0.1 내지 5 중량부일 수 있다. 다만, 상기 절연수지 조성물이 실리카를 포함하는 경우, 무기 충전제로 실리카와 상이한 물질을 사용하는 것이 적절하다.
- [72] 한편, 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 도 3 및 6에 도시된 바와 같이, 상기 절연수지층(10)의 일면에는 폴리이미드 수지층(20)이 적층되어 있을 수 있다.

상기 폴리이미드 수지층(20)을 포함함으로써, 상기 폴리이미드 수지층에 의해 절연수지층의 기계적 강도가 보완될 수 있으므로, 인쇄회로기판의 절연층과 도금층 간의 우수한 접착성이 유지되면서 기계적 강도가 더 향상될 수 있다.

- [73] 한편, 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 도 4 및 7에 도시된 바와 같이, 상기 절연수지 필름의 일면에는 박리 가능한 이형 라이너층(30)이 적층되어 있을 수 있다. 이와 같이 이형 라이너층(30)을 포함함으로써, 외부의 오염으로부터 절연수지 필름을 보호할 수 있다. 다만, 인쇄회로기판에 상기 절연수지 필름을 적용시, 이형 라이너층은 제거된다.
- [74] 상기 이형 라이너층(30)은 표면이 이형 처리되거나 낮은 표면 에너지를 가져 박리 가능한 플라스틱 필름 등일 수 있고, 바람직하게는 박리 가능하면서 내열성 플라스틱 필름인 것이 바람직하다. 예를 들어, 플라스틱의 일종인 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.
- [75] 한편, 본 발명의 절연수지 필름은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 다만, 하기 방법에 한정되는 것은 아니다.
- [76] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 절연수지 필름은 폴리아믹산 용액 또는 액상의 폴리이미드 수지와; 디스미어 처리에 의해 제거 가능한 고무 입자 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 실리카 입자를 포함하는 절연수지 조성물을 박리 가능한 이형 라이너층 상에 도포한 다음 경화시켜 절연수지층을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이때, 상기 박리 가능한 이형 라이너층은 사용시 제거된다.
- [77] 또, 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 절연수지 필름의 제조방법은 상기 형성된 절연수지층 상에, 상기 폴리아믹산 용액 또는 액상의 폴리이미드 수지를 도포한 다음 경화시켜 폴리이미드 수지층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [78] 이하, 본 발명의 절연수지 필름을 제조하는 과정을 설명하면, 다음과 같다. 다만, 하기 예시된 공정만으로 한정되지 않는다.
- [79] 먼저, 박리 가능한 이형 라이너층에 절연수지층을 형성한다(이하, 'S10 단계'). 예를 들어, 방향족 디무수물과 방향족 디아민을 극성 용매에 용해시켜 제조된 폴리아믹산 용액이나 액상의 폴리이미드 수지를 고무 입자 또는 실리카 입자와 혼합하여 절연수지 조성물을 제조한 다음, 상기 절연수지 조성물을 이형 라이너 상에 도포한 후 열을 가하여 경화함으로써 이형 라이너 위에 절연수지층이 형성될 수 있다.
- [80] 본 발명에서 사용되는 절연수지 조성물은 (a) 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액, 및 (b) 디스미어 처리에 의해 제거 가능한 고무 입자, 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 실리카 입자를 포함한다.
- [81] 상기 폴리아믹산 용액은 디안하이드라이드와 디아민의 이미드화 반응을 통하여 얻어지는 것으로서, 폴리이미드 수지를 제조할 수 있다.
- [82] 상기 폴리아믹산의 제조에 사용되는 방향족 이무수물(aromatic dianhydride)의

비제한적인 예로는 피로멜리트릭 디안하이드라이드 (PMDA: pyromellitic dianhydride), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA:3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭디안하이드라이드 (BTDA: 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride), 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드 (ODPA : 4,4'-oxydiphthalic anhydride), 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)-비스-(프탈릭 안하이드라이드) (BPADA : 4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride), 2,2'-비스-(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 (6FDA : 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride), 에틸렌글리콜 비스 (안하이드로-트리멜리테이트) (TMEG : ethylene glycol bis (anhydro-trimellitate)), 하이드로퀴논 디프탈릭 안하이드라이드 (HQDEA : Hydroquinone diphthalic anhydride), 3,4,3',4'-디페닐술폰 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (DSDA : 3,4,3',4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride) 등이 있는데, 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

- [83] 또, 상기 디아민의 비제한적인 예로는 p-페닐렌 디아민(p-PDA:p-phenylene diamine), m-페닐렌 디아민(m-PDA:m-phenylene diamine), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA:3,4'-oxydianiline), 2,2-비스(4-4[아미노페녹시]-페닐)프로판(BAPP:2,2-bis(4-[4-aminophenoxy]-phenyl)propane), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노 비페닐(m-TB-HG:2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPER:1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene), 2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)술폰(m-BAPS:2,2-bis(4-[3-aminophenoxy]phenyl) sulfone), 4,4'-디아미노 벤즈아닐라이드(DABA:4,4'-diamino benzanilide), 또는 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐(4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl) 등이 있는데, 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

- [84] 상기 폴리아믹산 용액의 제조에 사용되는 용매의 비제한적인 예로는 N-메틸피롤리디논(NMP:N-methylpyrrolidinone), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc:N,N-dimethylacetamide), 테트라하이드로퓨란 (THF:tetrahydrofuran), N,N-디메틸포름아미드 (DMF:N,N-dimethylformamide), 디메틸설폭사이드 (DMSO:dimethylsulfoxide), 시클로헥산 (cyclohexane), 아세토니트릴 (acetonitrile) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용될 수 있다.

- [85] 이렇게 제조된 폴리아믹산 용액이나 액상의 폴리이미드 수지(이하, '폴리이미드 수지액')에, 디스미어 처리에 의해 용해되어 제거 가능한 복수의 고무 입자를 혼합하거나, 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 용해되어 제거 가능한 실리카 입자를 혼합하여 절연수지 조성물을 제조할 수

- 있다. 이때, 상기 고무 입자 또는 실리카 입자가 폴리아믹산 용액 또는 폴리아미드 수지액 전체에 균일하게 분산되도록 교반하는 것이 바람직하다.
- [86] 상기 고무 입자 및 실리카 입자의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 각각 액상의 폴리아미드 수지(또는 폴리아믹산 용액) 100 중량부를 기준으로 5 중량부 초과, 40 중량부 미만, 바람직하게 7 중량부 이상, 35 중량부 이하일 수 있다.
- [87] 필요에 따라, 상기 절연수지 조성물은 본 발명의 목적과 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서 폴리아믹산 용액이나 폴리아미드 수지액, 고무 입자 또는 실리카 입자 이외, 무기 충전제, 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링(leveling)제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [88] 상기 첨가제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 액상의 폴리아미드 수지(또는 폴리아믹산 용액) 100 중량부를 기준으로 약 0.001 내지 10 중량부 정도일 수 있다. 예컨대, 무기 충전제의 함량은 액상의 폴리아미드 수지(또는 폴리아믹산 용액) 100 중량부를 기준으로 약 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게 약 0.1 내지 5 중량부, 더 바람직하게 약 0.1 내지 5 중량부일 수 있다.
- [89] 상기 절연수지 조성물의 점도는 특별히 제한되지 않으나, 약 1,000 내지 50,000 cps 범위이고, 바람직하게는 약 1,000 내지 30,000 cps 범위이며, 더 바람직하게는 약 2,000 내지 30,000 cps 범위이고, 보다 더 바람직하게는 약 10,000 내지 30,000 cps 범위일 수 있다. 이와 같이 제조되는 절연수지 조성물을 이형 라이너나 하기 금속박 상에 도포함에 있어서, 도포되는 절연수지 조성물의 두께는 농도에 따라 달라질 수 있으나, 최종적으로 경화 반응(이미드화 반응)이 끝난 후 절연수지층의 두께가 약 2 내지 30 μm 가 되도록 조절하는 것이 바람직하다. 절연수지층의 두께가 약 30 μm 초과이면 기기의 박막화 목적과 상충되기 때문이다.
- [90] 준비된 절연수지 조성물을 이형 라이너에 도포한 다음 열을 가하면, 방향족 이무수물과 방향족 디아민이 이미드화 반응을 하여 이형 라이너 상에 절연수지층을 형성한다.
- [91] 이때, 상기 가열 온도는 약 150 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 가열 시간은 5분 내지 1시간 범위일 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [92] 이어서, 상기 S10 단계에서 형성된 절연수지층 상에는 폴리아미드 수지층 및 제2 절연수지층이 순차적으로 형성될 수 있다.
- [93] 상기 폴리아미드 수지층은 상기 폴리아믹산 용액 또는 액상의 폴리아미드 수지를 도포한 다음 열을 가하여 경화시킴으로써 형성된다('S20 단계').
- [94] 본 단계에서 사용 가능한 폴리아믹산 용액이나 폴리아미드 수지액은 상기 S10 단계에서 사용되는 폴리아믹산 용액이나 폴리아미드 수지액과 동일할 수 있다.
- [95] 다만, 필요에 따라 상기 폴리아믹산 용액이나 폴리아미드 수지액에 다양한 종류의 첨가제를 첨가할 수 있다. 상기 첨가제의 예로는 무기 충전제, 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링(leveling)제 등이 있다. 여기서, 상기 무기 충전제는 상기 S10 단계에서 절연수지 조성물에 첨가될 수

있는 무기 충전제의 종류와 동일하다. 이러한 무기 충전제의 함량은 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액의 전체 중량을 기준으로 약 10 내지 20 중량부일 수 있다.

- [96] 상기 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액의 점도는 특별히 제한되지 않으나, 약 1,000 내지 50,000 cps 범위일 수 있다. 이러한 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액을 절연수지층 상에 도포함에 있어서, 도포되는 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액의 두께는 농도에 따라 달라질 수 있으나, 최종적으로 경화 반응(이미드화 반응)이 끝난 후 폴리이미드 수지층의 두께가 약 1 내지 30 μm 가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [97] 상기 제2 절연수지층은 상기 S20 단계에서 형성된 폴리이미드 수지층 상에 절연수지 조성물을 도포한 다음 경화시킴으로써 형성된다('S30 단계').
- [98] 상기 절연수지 조성물의 성분은 상기 S10 단계에서 사용된 절연수지 조성물의 성분과 동일하다.
- [99] 한편, 전술한 방법 이외, 상기 절연수지 필름은 상기 절연수지 조성물을 박리 가능한 이형 라이너층 상에 도포한 다음 경화시켜 절연수지층을 형성하는 단계; 상기 폴리아믹산 용액 또는 액상의 폴리이미드 수지를 이형 라이너층 상에 도포한 다음 경화시켜 폴리이미드 수지층을 형성하는 단계; 상기 절연수지층 및 폴리이미드 수지층이 접촉하도록 이들 층을 적층하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [100] 상기 방법에서 사용되는 절연수지 조성물, 폴리아믹산 용액 및 폴리이미드 수지액의 성분 및 점도, 도포 두께, 가열 온도 및 시간 모두 전술한 제조방법에서와 동일하다.
- [101] 상기 절연수지층과 폴리이미드 수지층의 적층 방법은 당 업계에 알려진 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 롤-투-롤(roll-to-roll) 방법을 이용할 경우, 대면적의 절연수지 필름을 간단한 공정을 통해 손쉽게 제조할 수 있어 바람직하다.
- [102]
- [103] <금속박 적층판 및 이의 제조방법>
- [104] 본 발명은 전술한 절연수지 필름을 포함하는 금속박 적층판을 제공한다. 상기 절연수지 필름을 금속박 적층판이 포함함으로써, 인쇄회로기판을 제조시 절연층의 높은 전기 절연성 및 내열성이 유지될 뿐만 아니라, 절연층과 도금층 간의 접착 강도가 향상되면서 미세 회로 패턴이 형성될 수 있다.
- [105] 도 8 내지 11은 본 발명에 따른 다양한 형태의 금속박 적층판을 나타낸 단면도로, 상기 금속박 적층판은 금속박(40); 및 상기 금속박의 일면에 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층(100)을 포함한다.
- [106] 이때, 상기 절연수지 필름은 도 2 내지 7에 도시된 절연수지 필름에서 선택된 것으로, 단독으로 또는 2종 이상의 필름을 사용할 수 있다. 다만, 도 4 및 7과 같이 이형 라이너층(30)이 있는 경우, 이형 라이너층을 제거하고 이용한다. 만약, 도 3

또는 도 6의 절연수지 필름을 이용하는 경우, 도 9 및 11에 도시된 바와 같이, 상기 금속박(40) 상에, 폴리이미드 수지층(20) 및 절연수지층(10)이 차례로 적층된 절연수지 필름으로 된 절연층(100)이 형성될 수 있다.

[107] 상기 금속박(40)은 도전성 및 연성을 띠는 금속이기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 상기 금속박의 일례로, 구리, 주석, 금, 또는 은일 수 있으며, 바람직하게는 구리이다. 만약, 동박인 경우, 압연 동박 또는 전해 동박일 수 있다.

[108] 상기 금속박(40)의 두께는 특별한 제한이 없으나, 약 5 내지 40 μm 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 9 내지 35 μm 범위일 수 있다.

[109] 상기 금속박 적층판의 제조방법은 다음과 같은데, 이에 한정되지 않는다.

[110] 본 발명의 일례에 따르면, 금속박 적층판의 제조방법은 전술한 절연수지 필름의 제조시 S10 단계에서 사용된 절연수지 조성물을 금속박 상에 도포한 다음, 도포된 절연수지 조성물에 열을 가하여 경화시켜 절연층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[111] 또, 본 발명의 다른 일례에 따르면, 금속박 적층판의 제조방법은 전술한 절연수지 필름의 제조시 S20 단계에서 사용된 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액을 금속박 상에 도포한 다음, 도포된 폴리아믹산 용액 또는 폴리이미드 수지액에 열을 가하여 경화시켜 폴리이미드 수지층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리이미드 수지층 상에, 전술한 절연수지 필름의 제조시 S10 단계에서 사용된 절연수지 조성물을 도포한 다음, 도포된 절연수지 조성물에 열을 가하여 경화시켜 절연층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[112] 상기 절연수지 조성물, 폴리아믹산 용액 및 폴리이미드 수지액의 성분 및 점도, 도포 두께, 가열 온도 및 시간 모두 전술한 절연수지 필름의 제조와 동일하다.

[113]

[114] <인쇄회로기판 및 이의 제조방법>

[115] 본 발명은 전술한 절연수지 필름을 포함하는 인쇄회로기판을 제공한다.

[116] 상기 인쇄회로기판은 폴리이미드 수지 내에 디스미어 공정에 의해 제거 가능한 고무 입자가 균일하게 분산되어 있거나, 또는 폴리이미드 수지 내에 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 실리카 입자가 균일하게 분산되어 있는 절연수지층을 포함하는 본 발명에 따른 절연수지 필름을 이용함으로써, 우수한 굴곡성과 더불어 높은 전기 절연성 및 내열성을 유지할 뿐만 아니라, 절연층과 도금층 간의 접착성을 높이면서 고밀도 미세회로 패턴이 구현될 수 있다.

[117] 본 발명에 따른 인쇄회로기판은 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층을 포함한다.

[118] 도 12는 본 발명의 일례에 따른 인쇄회로기판의 단면도로, 상기 인쇄회로기판은 절연층(100), 금속 시드층(200) 및 도금층(300)을 포함한다. 다만, 이에 한정되지 않는다.

[119] 상기 절연층(100)은 도 2 내지 7에 도시된 절연수지 필름 중에서 선택된 것으로

형성된다. 예를 들어, 상기 절연층(100)은 도 12에 도시된 바와 같이 디스미어(desmear) 처리에 의해 제거 가능한 복수의 고무 입자 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 복수의 실리카 입자가 폴리이미드 수지에 균일하게 분산되어 있는 절연수지층(10)을 포함하는 절연수지 필름으로 형성될 수 있다. 경우에 따라, 상기 절연층(10)은 폴리이미드 수지층(20)이 상기 절연수지층(10)의 일면에 적층되어 있는 절연수지 필름을 이용하여 형성될 수 있다(미도시됨).

- [120] 이러한 절연층(100)에는 하나 이상의 홀(110)이 형성되어 있다.
- [121] 다만, 상기 절연층의 표면과 홀의 내벽 표면에는 디스미어 처리에 의해 고무 입자들이 제거되거나 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 실리카 입자들이 제거됨으로써, 미세한 복수의 홈 등이 형성되어 있는데, 이러한 표면을 조도면(100A)이라 한다. 상기 조도면(100A)의 홈은 인쇄회로기판의 무전해 화학동도금법에 의해 금속 시드층 형성시 금속 성분으로 충전되어 앵커로 작용할 수 있다. 이로써, 상기 절연층과 하기 형성되는 금속 시드층의 접착력이 증가될 수 있다.
- [122] 상기 조도면(100A)의 조도(Ra)는 고무 입자의 크기에 따라 달라지는데, 수 nm 내지 수 μm 범위, 바람직하게는 약 10 내지 1000 nm 범위, 더 바람직하게 약 100 내지 500 nm 범위, 보다 더 바람직하게 약 200 내지 400 nm 범위일 경우, 절연층(100)과 금속 시드층 간의 접착 강도가 증가되어 절연층과 도전층 간의 밀착성도 증가될 수 있다.
- [123] 상기 금속 시드층(200)은 상기 절연층(100)의 표면과 홀(110)의 내벽면에 형성된다. 상기 금속 시드층(200)이 스퍼터링법 등에 의해 형성될 때, 상기 조도면(100A)의 홈이 금속 성분으로 충전되면서 금속 시드층(200)이 형성된다. 이때, 상기 금속 성분으로 충전된 홈은 앵커로 작용하고, 이러한 앵커에 의해 금속 시드층(200)이 조도면(100A)과 화학적, 물리적으로 결합되어, 금속 시드층(200)과 절연층(100) 사이, 나아가 도금층(300)과 절연층(100) 사이의 접착성이 향상될 수 있다.
- [124] 상기 금속 시드층(200)의 금속의 예로는 특별히 제한되지 않으며, 구리, 크롬, 니켈, 주석, 금, 은, 백금, 코발트, 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐 등이 있다.
- [125] 이러한 금속 시드층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 약 수 nm 내지 수백 nm 범위, 바람직하게는 약 5 내지 1000 nm 일 수 있다.
- [126] 상기 도금층(300)은 상기 금속 시드층(200) 상에 형성된다. 이러한 도금층(300)은 인쇄회로기판이 도금 스루홀법이나 빌드업법 등에 의해 3층 이상으로 적층될 경우, 다른 기판의 도금층과 홀을 통해 연결되어 새로운 회로층을 형성할 수 있다.
- [127] 상기 도금층(300)의 금속의 예로는 구리, 금, 은, 주석, 니켈 등이 있다.
- [128] 이러한 도금층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 약 1 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는 약 5 내지 12 μm 일 경우, 미세 패턴 구현이 적합하다.

- [129] 한편, 본 발명의 다른 일례에 따르면, 도 13 및 14에 도시된 바와 같이, 상기 인쇄회로기판은 금속박(40), 절연층(100), 금속 시드층(200) 및 도금층(300)을 포함하는데, 이에 한정되지 않는다.
- [130] 상기 절연층(100)은 금속박의 일면에 형성된 것으로, 도 2 내지 7에 도시된 절연수지 필름 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 3 또는 6의 절연수지 필름을 이용하는 인쇄회로기판의 경우, 상기 절연층(100)은 금속박(40) 위에 폴리이미드 수지층(20) 및 절연수지층(10)이 차례로 적층되어 형성된다(도 14 참조).
- [131] 이러한 절연층(100)에는 하나 이상의 홀(이하, '제1 홀')(110)이 형성되어 있다. 상기 절연층(100)의 표면과 제1 홀의 내벽 표면에는 전술한 바와 같이, 디스미어 처리에 의해 고무 입자들이 제거되거나, 또는 디스미어 처리나 알칼리 수용액 처리에 의해 실리카 입자들이 제거되어 형성된 조도면(100A)이 있다. 이러한 조도면(100A)은 절연층의 표면과 제1 홀의 내벽면에 형성되는 금속 시드층과 화학적, 물리적으로 결합되어 접착 특성이 향상될 수 있다.
- [132] 상기 금속박(40)에는 상기 제1 홀의 위치에 대응하여 홀(이하, '제2 홀')(미도시됨)이 형성되어 있을 수 있다. 이 경우, 상기 제2 홀의 내벽면 상에도 금속 시드층 및 도금층이 순차적으로 형성되어 있다.
- [133] 또, 상기 도금층(300)과 금속 시드층(200)의 두께 합은 일반적으로 외층 및 내층으로 사용할 때 금속박이 대칭적으로 사용되기 때문에, 상기 금속박(40)의 두께 합과 동일한 것이 바람직하다.
- [134] 본 발명의 인쇄회로기판은 전술한 절연수지 필름을 이용하여 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [135] 본 발명의 제1 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 도 15에 도시된 바와 같이, 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층(100)에 하나 이상의 홀(110)을 형성하는 단계; 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 고무 입자들(12)을 제거하여 조도면(100A)을 형성하는 단계; 상기 조도면(100A) 상에 금속 시드층(200)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층(200) 상에 도금층(300)을 형성하는 단계를 포함하는데, 이에 한정되지 않는다. 이때, 상기 각 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식에 의한 연속공정으로 수행될 수 있다.
- [136] 또, 본 발명의 제2 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 도 16에 도시된 바와 같이, 금속박(40)에 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층(100)을 형성하는 단계; 상기 절연층(100) 내에 하나 이상의 제1 홀(110)을 형성하는 단계; 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 고무 입자들(12)을 제거하여 조도면(100A)을 형성하는 단계; 상기 절연층(100)이 적층된 금속박(40)의 반대 면에 보호 필름층(400)을 적층시키는 단계; 상기 조도면(100A) 상에 금속 시드층(200)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층(200) 상에 도금층(300)을 형성하는 단계를 포함하는데, 이에 제한되지 않는다. 이때, 상기 각 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 방식에 의한 연속공정으로 수행될 수 있다.

- [137] 또한, 본 발명의 제3 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 도 17에 도시된 바와 같이, 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층(100)에 하나 이상의 홀(110)을 형성하는 단계; 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 실리카 입자들(13)을 제거하여 조도면(100A)을 형성하는 단계; 상기 조도면(100A) 상에 금속 시드층(200)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층(200) 상에 도금층(300)을 형성하는 단계를 포함하는데, 이에 제한되지 않는다. 이때, 상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행될 수 있다.
- [138] 그리고, 본 발명의 제4 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 도 18에 도시된 바와 같이, 상기 금속박(40)에 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층(100)을 형성하는 단계; 상기 절연층(100) 내에 하나 이상의 제1 홀(110)을 형성하는 단계; 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 실리카 입자들(13)을 제거하여 조도면(100A)을 형성하는 단계; 상기 절연층(100)이 적층된 금속박(40)의 반대 면에 보호 필름층(400)을 적층시키는 단계; 상기 조도면(100A) 상에 금속 시드층(200)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층(200) 상에 도금층(300)을 형성하는 단계를 포함하는데, 이에 제한되지 않는다. 이때, 상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행될 수 있다.
- [139] 이하, 본 발명에 따른 인쇄회로기판의 제조공정에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 하기 예시된 공정으로만 한정되지 않는다.
- [140] 먼저, 도 15 내지 17의 (b)에 각각 도시된 바와 같이, 전술한 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층(100)에 하나 이상의 홀(110)을 형성한다(이하, 'S100 단계').
- [141] 상기 S100 단계는 롤투롤 방식에 의해 수행될 수 있는데, 구체적으로 하나의 롤러에 감겨진 절연층을 풀면서 절연층에 하나 이상의 홀을 형성한 후 다른 롤러에 다시 되감는 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 롤투롤 방식에 의해 각 단계가 수행될 때, 연속적으로 수행되어 수율 향상 및 경제적 이익이 상승할 수 있으며, 또한 대면적의 기판을 제조할 수 있어 바람직하다.
- [142] 상기 절연층(100)에 드릴이나 레이저 조사 등의 기계적 가공 방법을 이용하거나 또는 화학적 에칭 방법에 의해 홀(110)을 형성하는데, 이 중에서 레이저를 조사하여 홀을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 레이저는 엑시머 레이저, UV 레이저 및 탄산가스(CO₂) 레이저 등을 사용할 수 있다.
- [143] 경우에 따라, 금속박(40)에 상기 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층(100)을 형성한 다음, 상기 절연층(100)에 하나 이상의 홀('제1 홀')(110)을 형성할 수 있다(도 16(b) 및 도 18(b) 참조). 이렇게 제1 홀의 형성시, 형성되는 제1 홀의 위치에 대응하는 금속박 부분에 홀('제2 홀')(미도시됨)을 함께 형성할 수 있다. 상기 제2 홀을 형성함으로써, 금속박에 잔여하는 절연층 물질을 제거할 수 있다.

- [144] 이 경우, 하기 금속 시드층(200) 및 도금층(300)이 각각 형성될 때, 상기 제2 홀(미도시됨)의 내벽면에 금속 시드층 및 도금층이 순차적으로 형성된다.
- [145] 이후, 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면을 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리를 하여 조도면을 형성한다('S200 단계').
- [146] 상기 S200 단계는 롤투롤 방식에 의해 수행될 수 있는데, 구체적으로 상기 S100 단계에서 하나 이상의 홀이 형성된 후 다시 롤러 권취된 절연층을 풀면서 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면을 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리하여 조도면을 형성한 다음, 다른 롤러에 다시 되감는 방식으로 수행될 수 있다.
- [147] 디스미어(desmear) 공정은 과망간산염, 중크롬산염 등의 산화제 등에 의해 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면에 존재하는 고무 입자를 제거하는 공정으로서, 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면의 고무 입자(12)가 도 15(c) 및 도 16(c)에 도시된 바와 같이 제거됨으로써 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면에 미세한 홈이 형성된 조도면(100A)이 형성된다. 이러한 조도면(100A)의 미세한 홈이 금속 시드층의 형성시 금속 성분으로 충전되어 앵커(anchor)로 작용하기 때문에, 상기 조도면(100A)은 하기 금속 시드층과 화학적, 물리적으로 결합될 수 있고, 따라서 이러한 조도면으로 인해 절연층과 도금층의 접착 강도가 향상될 수 있다.
- [148] 이러한 디스미어 공정은 당 업계에 알려진 바와 같이, 스웰러, Oxidizer 및 중화 순서로 진행되며, 이때 사용되는 용액은 당 업계에 알려진 것이라면 특별히 한정되지 않고 사용될 수 있다.
- [149] 알칼리 수용액 처리는 수산화칼륨(KOH) 수용액 등의 알칼리 수용액에 의해 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면에 존재하는 실리카 입자를 제거하는 공정으로서, 상기 디스미어 공정과 마찬가지로, 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면의 실리카 입자(13)가 도 17(c) 및 도 18(c)에 도시된 바와 같이 제거됨으로써 절연층의 표면 및 홀 내벽 표면에 미세한 홈이 형성된 조도면(100A)이 형성되고, 이러한 조도면(100A)에 의해 절연층과 도금층의 접착 강도가 향상될 수 있다.
- [150] 상기 알칼리 수용액은 알칼리 금속의 수산화물을 포함하는 수용액이나 알칼리 토금속의 수산화물을 포함하는 수용액 등으로서, 예를 들어 수산화 나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [151] 경우에 따라, 상기 금속박(40)에 절연층(100)을 적층시킨 도 16 및 18의 인쇄회로기판을 제조함에 있어, 하기 금속 시드층(200) 및 도금층(300)을 형성하기 전에, 상기 절연층(100)이 적층된 금속박(40)의 반대 표면에 보호 필름층(400)을 적층시키는 단계를 더 포함할 수 있다(도 16(d) 및 도 18(d) 참조). 상기 보호 필름층(400)을 더 적층시킴으로써, 금속 시드층(200) 및 도금층(300)을 한쪽 표면에만 형성할 수 있다. 상기 보호 필름층(400)은 하기 도금층을 형성한 다음 제거한다. 상기 보호 필름층의 적층 단계도 롤투롤 방식에 의해 수행될 수 있는데, 이때 금속박과 절연층의 적층체의 권취 단부와 보호 필름층의 권취 단부를 상기 절연층이 적층된 금속박의 반대 표면이 보호 필름층과 맞닿도록 한 상태에서 상기 금속박과 절연층의 적층체와 보호 필름층을 함께 롤투롤

방식으로 감는다.

- [152] 상기 보호 필름층으로는 당 업계에 알려진 박리 가능한 플라스틱 필름 동일 수 있고, 예컨대 폴리설틱의 일종인 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.
- [153] 이어서, 상기 절연층의 표면과 홀의 내벽면에 금속 시드층(200)을 형성한다('S300 단계'). 이때, 형성되는 금속 시드층(200)은 상기 S200 단계에서 형성된 조도면과 화학적, 물리적으로 결합되어 형성된다.
- [154] 상기 S300 단계는 상기 S200 단계에서 디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리 후에 권취된 롤러를 다시 롤투롤 방식으로 감으면서, 금속 시드층을 형성할 수 있다.
- [155] 도 15(d), 도 16(e), 도 17(d) 및 18(e)에 도시된 바와 같이, 상기 절연층의 표면과 홀의 내벽면에 무전해 도금 또는 스퍼터링 등을 수행하여 비교적 얇은 금속 시드층(200)을 형성한다. 이러한 금속 시드층(200)은 위에 미세 회로 패턴층을 올리기 위해서 절연층(100)에 미리 접착 강도를 확보하기 위한 것이다. 이때, 절연층의 조도면과 홀 내벽의 조도면에 존재하는 미세한 홈이 금속 성분으로 충전되어 금속 시드층의 앵커로 형성됨으로써, 금속 시드층(200)이 절연층(100)에 화학적으로 결합할 뿐만 아니라, 물리적으로도 결합될 수 있어, 금속 시드층(200)과 절연층(100) 간의 접착 강도가 향상될 수 있다.
- [156] 상기 금속 시드층(200)의 형성 방법으로는 무전해 도금법, 금속 스퍼터링법 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [157] 이때, 상기 금속 시드층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 수 nm 내지 수백 nm 범위일 수 있다.
- [158] 이후, 도 15(e), 도 16(f), 도 17(e) 및 도 18(f)에 도시된 바와 같이, 상기 금속 시드층(200) 상에 도금층(300)을 형성한다('S400 단계'). 형성된 도금층은 전술한 공정들을 반복하여 3층 이상의 인쇄회로기판이 형성될 때, 다른 기판의 도금층과 홀을 통해 연결됨으로써, 새로운 회로층을 형성한다.
- [159] 상기 S400 단계는 상기 S300 단계에서 절연층과 금속 시드층(또는 금속박, 절연층과 금속 시드층)이 함께 권취된 롤러를 다시 롤투롤 방식으로 감으면서, 도금층을 형성할 수 있다.
- [160] 상기 도금층(300)의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 전해 도금법, 무전해 도금법 등이 있는데, 전해 도금법이 바람직하다.
- [161] 여기서, 상기 금속 시드층 위에 회로패턴을 형성하고자 할 경우, 리소그래피 공정으로 포토레지스트를 금속 시드층 위에 적층한 다음, 패턴 형성을 위한 개구부를 형성하여 미세 회로 패턴을 형성한 후, 상기 개구부에 미세 회로 패턴을 형성하기 위한 도금층을 전해 도금법 등에 의해 형성한다. 이후, 불필요한 포토레지스트를 제거하고 노출된 금속 시드층을 제거하여 회로 패턴을 형성한다.
- [162] 상기 포토레지스트의 예로는 드라이 필름(dry film) 등이 있는데, 이에 한정되지

않는다.

[163] 상기 도금층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 약 1 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는 약 5 내지 12 μm 일 경우, 미세 패턴 구현이 적합하다.

[164] 다만, 도 16 및 18에 도시된 인쇄회로기판을 제조하는 경우, 도금층의 형성시 상기 도금층(300)의 두께를 상기 금속 시드층(200) 두께와의 합이 금속박(40)의 두께와 동일하게 되도록 조절하는 것이 바람직하다.

[165] 이후 필요한 경우, 당업계에 알려진 통상적인 인쇄회로기판의 제조 공정, 예컨대 전자소자 실장 공정 등을 더 수행함으로써 인쇄회로기판 제작이 완료된다.

[166] 전술한 다층 인쇄회로기판의 제조방법은 상기 설명된 각 단계를 순차적으로 수행하여 제조되어야 하는 것이 아니라, 설계 사양에 따라 각 공정의 단계가 변형되거나 선택적으로 혼용되어 수행될 수 있다.

[167]

[168] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[169] <실시예 1>

[170] 1-1. 절연수지 필름의 제조

[171] 100 중량부의 액상 폴리이미드 수지(DIC社의 UNIDIC-V800), 10 중량부의 고무[나가세社의 TEISAN Rubber(SG-P3)] 및 1 중량부의 Talc(Nippon Talc社의 SG-95)를 혼합하여 절연수지 조성물(점도: 1,100 cps)을 제조하였다. 상기 절연수지 조성물을 4 μm 의 두께로 이형 라이너에 도포한 다음, 160 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 이형 라이너 위에 절연 수지층이 형성된 절연수지 필름을 제조하였다.

[172] 1-2. 연성 인쇄회로기판의 제조

[173] 실시예 1-1에서 제조된 절연수지 필름에서 이형 라이너를 제거한 다음, 필름에 레이저를 조사하여 홀을 형성한 후, 통상적인 방법에 따라 스웰러(Atotech, Sweller-p, 40%), Oxidizer(KMnO_4 9%, NaOH, 6%) 및 중화(H_2SO_4 9%) 순서로 디스미어 처리하여 고무를 제거하였다. 이후, 스퍼터링 공정을 통해 절연수지 필름 표면에 시드층을 형성한 후, 전해 동도금을 행하여 동도금층을 형성하였다. 상기 동도금층 위에 드라이 필름(dry film, Hitach사의 RD-2050)을 적층한 후, 에칭 공정을 실시하여 금속 회로 패턴(100mm \times 10mm)을 형성하였다.

[174]

[175] <실시예 2>

[176] 실시예 1-1에서 사용된 고무입자를 10 중량부 대신 20 중량부 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 절연수지 필름 및 연성 인쇄회로기판을 제조하였다.

[177]

[178] <실시예 3>

[179] 실시예 1-1에서 사용된 고무입자를 10 중량부 대신 30 중량부 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 절연수지 필름 및 연성 인쇄회로기판을 제조하였다.

[180]

[181] <실시예 4>

[182] 4-1. 절연수지 필름의 제조

[183] 100 중량부의 액상의 폴리이미드 수지(DIC社의 UNIDIC-V800), 10 중량부의 실리카 입자(SC-2050), 및 1 중량부의 Talc(Nippon Talc社의 SG-95)를 혼합하여 절연수지 조성물(점도: 1,000 cps)을 제조하였다. 이후, 상기 절연수지 조성물을 4 μm 의 두께로 이형 라이너에 도포한 다음, 160 °C로 가열하여 이형 라이너 위에 절연 수지층이 형성된 절연수지 필름을 제조하였다.

[184] 4-2. 연성 인쇄회로기판의 제조

[185] 실시예 4-1에서 제조된 절연수지 필름에서 이형 라이너를 제거한 다음, 필름에 레이저를 조사하여 홀을 형성한 후, 통상적인 방법에 따라 스웰러(Atotech, Sweller-p, 40%), Oxidizer(KMnO₄ 9%, NaOH, 6%) 및 중화(H₂SO₄ 9%) 순서로 디스미어 처리하여 실리카를 제거하였다. 이후, 스퍼터링 공정을 통해 절연수지 필름 표면에 시드층을 형성한 후, 전해 동도금을 행하여 동도금층을 형성하였다. 상기 동도금층 위에 드라이 필름(dry film, Hitach사의 RD-2050)을 적층한 후, 에칭 공정을 실시하여 금속 회로 패턴(100mm×10mm)을 형성하였다.

[186]

[187] <실시예 5>

[188] 실시예 4-1에서 사용된 실리카 입자를 10 중량부 대신 20 중량부 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일하게 수행하여 절연수지 필름 및 연성 인쇄회로기판을 제조하였다.

[189]

[190] <실시예 6>

[191] 실시예 4-1에서 사용된 실리카 입자를 10 중량부 대신 30 중량부 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일하게 수행하여 절연수지 필름 및 연성 인쇄회로기판을 제조하였다.

[192]

[193] <비교예 1>

[194] 실시예 1-1에서 사용된 액상 폴리이미드 수지 대신 폴리이미드 필름(Kaneka사의 APICAL® 12.5NPI, 두께: 12.5 μm)를 사용하고, 고무입자를 사용하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 연성 인쇄회로기판을 제조하였다.

[195]

[196] <실험예 1> - 인쇄회로기판의 물성 평가

[197] 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1에서 각각 제조된 인쇄회로기판의 물성에 대하여,

하기와 같이 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [198] 1) 표면 조도(Ra): 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 각각 제조된 절연수지 필름(이형 라이너 제거된 상태임)을 디스미어 처리하여 조도면을 형성한 다음, 각 조도면의 표면 거칠기를 측정하기 위하여, 비접촉식 3D Optical Profiler(Bruker사 Contour GT)를 이용하여 Ra 값을 측정하였다. 여기서, Ra 값은 전 측정 영역에 걸쳐 계산되는 높이의 평균치로서, 측정 영역 내에서 변화하는 높이의 절대치를 평균 라인(Line)인 표면으로부터 측정한 다음 산술 평균한 것으로, 여기에서는 10점의 평균 거칠기를 구한 것에 따라 측정한 값이다. 또한, 각 조도면의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진을 도 19에 나타내었다.
- [199] 2) 도금 접착력(Peel Strength): IPC-TM-650 2.4.8의 시험 규격에 따라 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 연성 인쇄회로기판의 도금층과 절연수지 필름 사이의 접착 강도를 측정하였다.
- [200] 3) 고온 접착력(Peel Strength): 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 연성 인쇄회로기판을 150 °C의 오븐에서 168 시간 동안 방치한 다음, IPC-TM-650 2.4.8의 시험 규격에 따라 고온 열 충격에 따른 각 인쇄회로기판 내 도금층과 절연체 사이의 접착강도를 측정하였다.
- [201] 4) 외관: 코팅 샘플을 160 °C에서 5분간 건조한 후 광학현미경을 사용하여 이형 라이너 상에 코팅된 절연 수지층의 표면 외관을 관찰하였다. 이때, 하기와 같이 외관을 평가하였다.
- [202] - ○: Fish Eye 없음
- [203] - x: Fish Eye 혹은 미충진 있음
- [204] - Micro Crack: 마이크로 크랙 발생함
- [205] 5) 납내열성: 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 각각 제조된 절연수지 필름(이형 라이너 제거된 상태임)을 디스미어 처리하여 고무(또는 실리카)를 제거한 다음, 전해 동도금을 행하여 동도금층을 형성한 다음, 절단하여 시편(크기: 5cm×5cm)을 각각 제조하였다. 이후, 시편을 288 °C의 납조에 띄워 1분간 방치한 다음, 절연수지 필름과 동박층 간의 분리 및 오염 여부를 육안으로 관찰하였다. 이때, 하기와 같이 납내열성을 평가하였다.
- [206] - ○: 도금층과 절연수지 필름 간의 박리 없음
- [207] - △: 도금층과 절연수지 필름 간의 박리 면적이 10 % 이하
- [208] - x: 도금층과 절연수지 필름 간의 박리 면적이 10 % 초과
- [209] 6) 내약품성: 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 각각 제조된 절연수지 필름(이형 라이너 제거된 상태임)을 디스미어 처리하여 고무 입자(또는 실리카 입자)를 제거한 후, 전해 동도금을 행하여 동도금층을 형성한 다음, 상기 동도금층 위에 드라이 필름(dry film, Hitach사의 RD-2050)을 적층한 후, 에칭 공정을 실시하여 금속 회로 패턴(100mm×10mm)이 형성된 시편을 각각 제조하였다. 이후, 각 시편을 2N 황산, 70% IPA 및 순수 MEK에 각 1분씩 적신 다음, 시편을 꺼내 건조하고 DI

water에서 1분 간 침지시켜 세척하였다. 세척이 완료된 시편을 15분간 건조한 후, Bubble, 박리 유무, 절연층의 색 변화 등을 관찰하였다.

[210] - ○: Bubble, 박리, 절연층의 색 변화 없음

[211] - △: Bubble, 박리, 절연층의 색 변화 10% 이하

[212] - ×: Bubble, 박리, 절연층의 색 변화 10% 초과

[213] 7) 드릴 Dust: 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 절연수지 필름(이형 라이너 제거된 상태임)을 디스미어 처리하여 고무 입자(또는 실리카 입자)가 제거된 시편을 각각 제조하였다. 이후, 각 시편을 Mechanical Drill을 이용하여 드릴링[Hole Size: 0.15 mm, Pitch(Hole 간 거리): 0.335 mm]한 후, 드릴된 표면을 광학현미경을 이용하여 Dust 유무를 관찰하였다. 이때, 하기와 같이 평가하였다.

[214] - ○: Dust 및 Burr 없음

[215] - △: Air Gun 처리 후, Dust 및 Burr 없음

[216] - ×: Air Gun 처리 후, Dust 및 Burr 있음

[217] 표 1

[Table 1]

	실시예						비교예
	1	2	3	4	5	6	1
Ra(nm)	236	287	329	247	315	355	47
P/S(kgf/cm)	0.7	0.8	0.9	0.8	0.9	1.15	0.04
고온 P/S(kgf/cm)	0.56	0.68	0.85	0.66	0.8	1.07	0.04
외관	○	○	○	○	○	○	×
내열성	○	○	△	○	○	○	×
내약품성	○	○	○	○	○	○	○
드릴 Dust	○	○	○	○	○	△	○

[218] 실험 결과, 실시예 1 내지 6은 비교예 1에 비해 표면 조도 값(Ra)이 높았고, 이는 도 19에 나타낸 SEM 사진에서도 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 ~ 6은 비교예 1에 비해 도금 접착력 및 고온 접착력이 더 높았다.

[219] 이와 같이, 본 발명에 따른 절연수지 필름을 이용하여 제조된 인쇄회로기판은 종래 범용 PI를 이용하여 제조된 인쇄회로기판에 비해 도금층과 절연층 간의 상온/고온 접착성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[220]

[221] <실험예 2> - 고무입자 함량 변화에 따른 인쇄회로기판의 물성 평가

[222] 본 발명에 따른 절연수지 필름 내 고무 입자의 함량 변화에 따른 인쇄회로기판의 물성 변화를 확인하기 위하여, 하기와 같이 평가하였고, 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[223] 먼저, 고무의 함량을 각각 3 중량부, 10 중량부, 20 중량부, 30 중량부 및 40 중량부를 변화시켜 절연수지 필름을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 인쇄회로기판을 각각 제조하였다. 이후, 각 인쇄회로기판(샘플 1~5)에 대하여 실험예 1에서와 같이 표면 조도(Ra), 도금 접착력(P/S), 고온 접착력(고온 P/S), 외관, 납내열성, 내약품성 및 드릴 Dust를 측정하였다.

[224] 표 2

[Table 2]

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5
Ra(nm)	78	236	287	329	566
P/S(kgf/cm)	0.16	0.7	0.8	0.9	0.3
고온 P/S (kgf/cm)	0.1	0.56	0.68	0.85	0.04
외관	○	○	○	○	○
내열성	○	○	○	△	×
내약품성	○	○	○	○	○
드릴 Dust	○	○	○	○	×

[225] 실험 결과, 고무 입자의 함량이 증가할수록 디스미어 처리로 형성된 조도면의 표면 조도 값(Ra)이 높아졌다. 또한, 샘플 2 내지 4의 경우, 고무 입자의 함량이 증가할수록 표면 조도 값이 증가하면서, 도금 접착력 및 고온 접착력이 높아졌고, 외관 및 내약품성이 우수하였으며, 드릴 Dust가 발생하지 않았다. 다만, 고무 입자가 너무 고함량으로 사용된 샘플 5의 경우, 도금 접착력 및 고온 접착력이 샘플 2~4에 비해 낮을 뿐만 아니라, 내열성도 낮았으며, 드릴 공정 중에 Burr가 발생하였다. 이와 달리, 고무 입자의 함량이 작은 샘플 1의 경우, 표면 조도 값이 낮아 샘플 2 내지 4에 비해 도금 접착력 및 고온 접착력이 낮았다.

[226] 이와 같이, 고무 입자의 함량이 5 중량부 초과, 40 중량부 미만일 경우, 절연수지 필름의 우수한 열적, 기계적 특성을 유지하면서, 절연층과 도금층 간의 상온/고온 접착성을 향상시킬 수 있다는 것을 알았다.

[227]

[228] <실험예 3> - 실리카 입자 함량 변화에 따른 인쇄회로기판의 물성 평가

[229] 본 발명에 따른 절연수지 필름 내 실리카 입자의 함량 변화에 따른 인쇄회로기판의 물성 변화를 확인하기 위하여, 하기와 같이 평가하였고, 평가 결과를 표 3에 나타내었다.

[230] 먼저, 실리카 입자의 함량을 각각 3 중량부, 10 중량부, 20 중량부, 30 중량부 및 40 중량부를 변화시켜 절연수지 필름을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일하게 수행하여 인쇄회로기판을 각각 제조하였다. 이후, 각

인쇄회로기판(샘플 6~10)에 대하여 실험예 1에서와 같이 표면 조도(Ra), 도금 접착력(P/S), 고온 접착력(고온 P/S), 외관, 납내열성, 내약품성 및 드릴 Dust를 측정하였다.

[231] 표 3

[Table 3]

	샘플 6	샘플 7	샘플 8	샘플 9	샘플 10
Ra(nm)	112	247	315	355	616
P/S(kgf/cm)	0.3	0.8	0.9	1.15	0.3
고온 P/S (kgf/cm)	0.14	0.66	0.8	1.07	0.1
외관	○	○	○	○	Micro Crack
내열성	○	○	○	○	×
내약품성	○	○	○	○	○
드릴 Dust	○	○	○	△	×

[232] 실험 결과, 실리카 입자의 함량이 증가할수록 디스미어 처리로 형성된 조도면의 표면 조도 값(Ra)이 높아졌다. 또한, 샘플 7 내지 9의 경우, 실리카 입자의 함량이 증가할수록 도금 접착력 및 고온 접착력이 높아졌고, 외관, 내열성 및 내약품성이 우수하였으며, 드릴 Dust가 발생하지 않았다. 다만, 실리카 입자가 너무 고함량으로 사용된 샘플 10의 경우, 도금 접착력 및 고온 접착력이 샘플 7~9에 비해 낮을 뿐만 아니라, 마이크로 크랙이 발생하였으며, 드릴 공정 중에 더스트(dust)가 발생하였다. 이와 달리, 실리카 입자의 함량이 작은 샘플 1의 경우, 표면 조도 값이 낮아 샘플 7 내지 9에 비해 도금 접착력 및 고온 접착력이 낮았다.

[233] 이와 같이, 실리카 입자의 함량이 5 중량부 초과, 40 중량부 미만일 경우, 절연수지 필름의 우수한 열적, 기계적 특성을 유지하면서, 절연층과 도금층 간의 상온/고온 접착성을 향상시킬 수 있다는 것을 알았다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리이미드 수지; 및
상기 폴리이미드 수지에 균일하게 분산되어 있고,
디스미어(desmear) 처리에 의해 제거 가능한 복수의 고무 입자
를 함유하는 절연수지층을 포함하는 절연수지 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 절연수지층의 일면에
폴리이미드 수지층이 적층되어 있는 것이 특징인 절연수지 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고무 입자의 함량은 폴리이미드 수지 100 중량부를 기준으로
5 중량부 초과, 40 중량부 미만의 범위인 것이 특징인 절연수지
필름.
- [청구항 4] 폴리이미드 수지; 및
상기 폴리이미드 수지에 균일하게 분산되어 있고, 디스미어 처리
또는 알칼리 수용액 처리에 의해 제거 가능한 복수의 실리카 입자
를 함유하는 절연수지층을 포함하는 절연수지 필름.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 절연수지층의 일면에
폴리이미드 수지층이 적층되어 있는 것이 특징인 절연수지 필름.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 실리카 입자의 함량은 폴리이미드 수지 100 중량부를
기준으로 5 중량부 초과, 40 중량부 미만의 범위인 것이 특징인
절연수지 필름.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
일면에 박리 가능한 이형 라이너층이 더 적층되어 있는 절연수지
필름.
- [청구항 8] 금속박; 및
상기 금속박의 일면에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된
절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층
을 포함하는 금속박 적층판.
- [청구항 9] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 절연수지 필름을 하나
이상 적층하여 형성된 절연층을 포함하는 인쇄회로기판.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 절연수지 필름이 하나 이상 적층되어 형성되되, 하나 이상의
홀이 형성되어 있는 절연층으로서, 표면과 홀의 내벽 표면에 고무
입자들 또는 실리카 입자들이 제거되어 형성된 조도면을 포함하는
절연층;
상기 조도면에 형성된 금속 시드층; 및
상기 금속 시드층 상에 형성된 도금층

- 을 포함하는 인쇄회로기판.
 [청구항 11] 제9항에 있어서,
 금속박;
 상기 금속박의 일면에 상기 절연수지 필름이 하나 이상 적층되어 형성되되, 하나 이상의 제1 홀이 형성되어 있는 절연층으로서, 표면과 제1 홀의 내벽 표면에 고무 입자들 또는 실리카 입자들이 제거되어 형성된 조도면을 포함하는 절연층;
 상기 조도면에 형성된 금속 시드층; 및
 상기 금속 시드층 상에 형성된 도금층
 을 포함하는 인쇄회로기판.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 금속박 내에는 상기 제1 홀의 위치에 대응하여 제2 홀이 형성되어 있고,
 상기 제2 홀의 내벽면 상에는 금속 시드층 및 도금층이 순차적으로 형성되어 있는 것이 특징인 인쇄회로기판.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 상기 도금층의 두께와 금속 시드층의 두께 합은 금속박의 두께와 동일한 것이 특징인 인쇄회로기판.
- [청구항 14] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계; 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 고무 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계; 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행되는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 16] 금속박에, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층을 형성하는 단계;
 상기 절연층 내에 하나 이상의 제1 홀을 형성하는 단계;
 디스미어(desmear) 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 고무 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계;
 상기 절연층이 적층된 금속박의 반대 면에 보호 필름층을 적층시키는 단계;
 상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및
 상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 인쇄회로기판의 제조방법.

- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행되는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 절연층 내에 제1 홀 형성시,
상기 형성되는 제1 홀의 위치에 대응하는 금속박 부분에 제2 홀을 함께 형성하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 금속 시드층 및 도금층을 각각 형성할 때,
상기 제2 홀의 내벽면 상에 금속 시드층 및 도금층을 각각 형성하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 20] 제16항에 있어서, 상기 도금층 형성시,
상기 도금층의 두께를, 금속 시드층 두께와의 합이 금속박의 두께와 동일하게 조절하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 21] 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 형성된 절연층에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계;
디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 홀 내벽면의 실리카 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계;
상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및
상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 22] 제21항에 있어서,
상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행되는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 23] 금속박에, 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 절연수지 필름을 하나 이상 적층하여 절연층을 형성하는 단계;
상기 절연층 내에 하나 이상의 제1 홀을 형성하는 단계;
디스미어 처리 또는 알칼리 수용액 처리에 의해 상기 절연층의 표면 및 제1 홀 내벽면의 실리카 입자들을 제거하여 조도면을 형성하는 단계;
상기 절연층이 적층된 금속박의 반대 면에 보호 필름층을 적층시키는 단계;
상기 조도면 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; 및
상기 금속 시드층 상에 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 24] 제23항에 있어서,
상기 각 단계는 롤투롤 방식에 의한 연속공정으로 수행되는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.
- [청구항 25] 제23항에 있어서, 상기 절연층 내에 제1 홀 형성시,

상기 형성되는 제1 홀의 위치에 대응하는 금속박 부분에 제2 홀을 함께 형성하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.

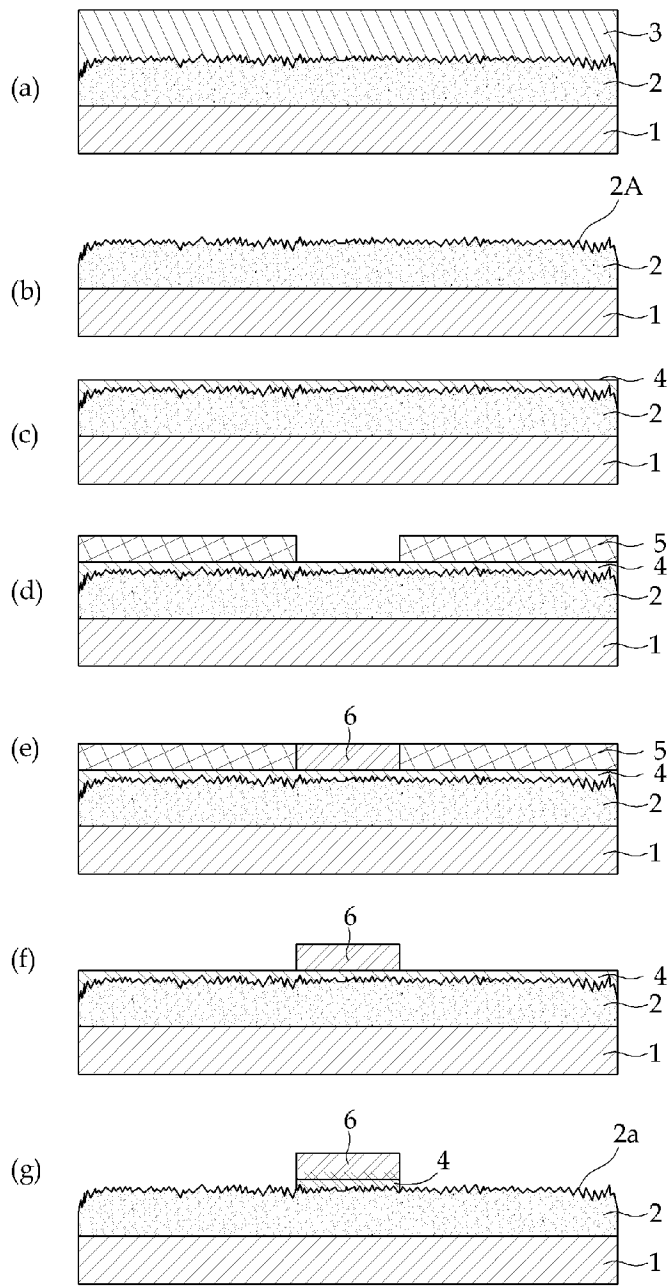
[청구항 26]

제25항에 있어서, 상기 금속 시드층 및 도금층을 각각 형성할 때, 상기 제2 홀의 내벽면 상에 금속 시드층 및 도금층을 각각 형성하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.

[청구항 27]

제23항에 있어서, 상기 도금층 형성시, 상기 도금층의 두께를, 금속 시드층 두께와의 합이 금속박의 두께와 동일하게 조절하는 것이 특징인 인쇄회로기판의 제조방법.

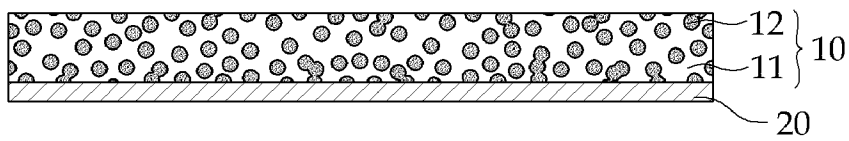
[Fig. 1]



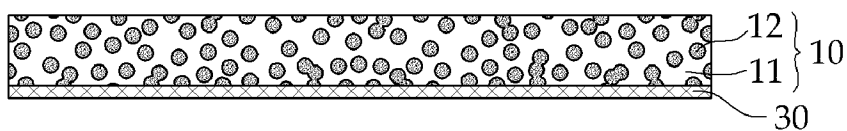
[Fig. 2]



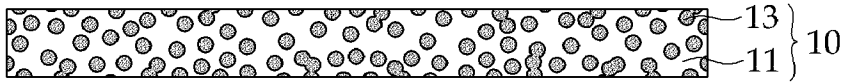
[Fig. 3]



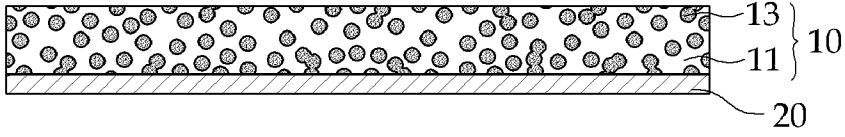
[Fig. 4]



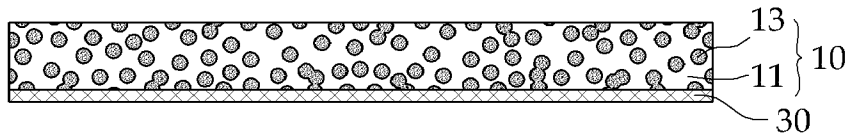
[Fig. 5]



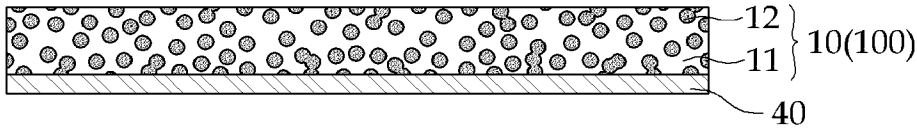
[Fig. 6]



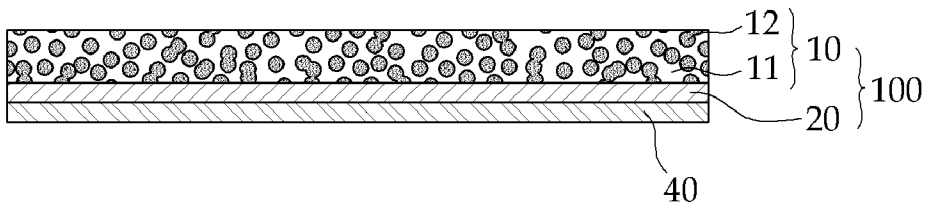
[Fig. 7]



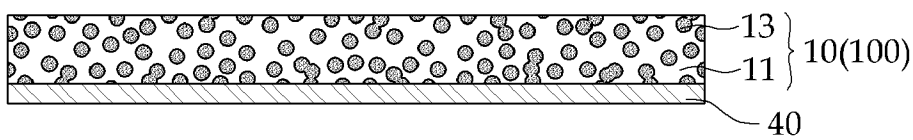
[Fig. 8]



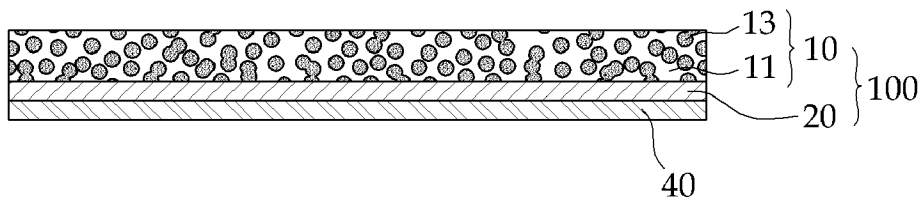
[Fig. 9]



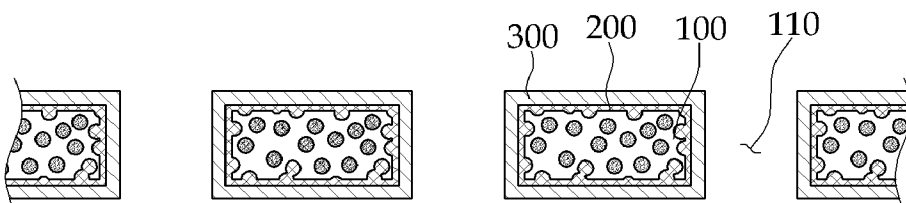
[Fig. 10]



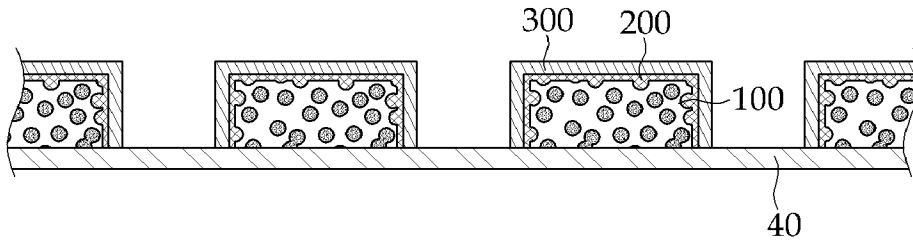
[Fig. 11]



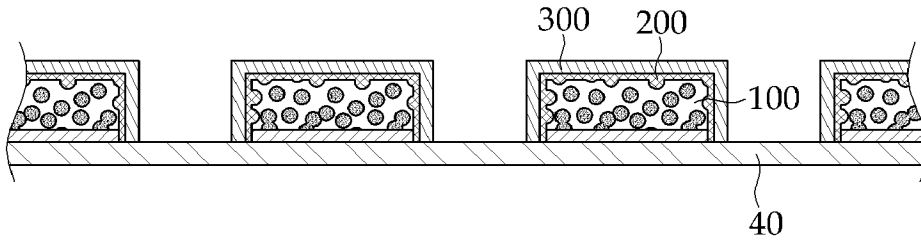
[Fig. 12]



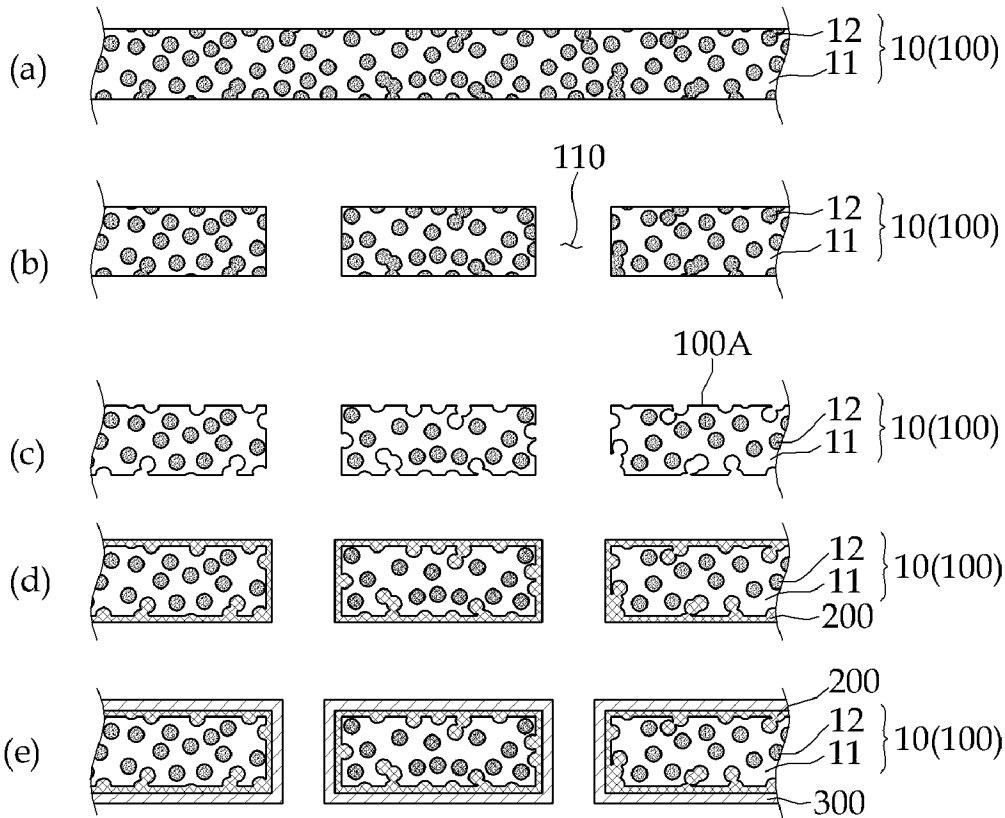
[Fig. 13]



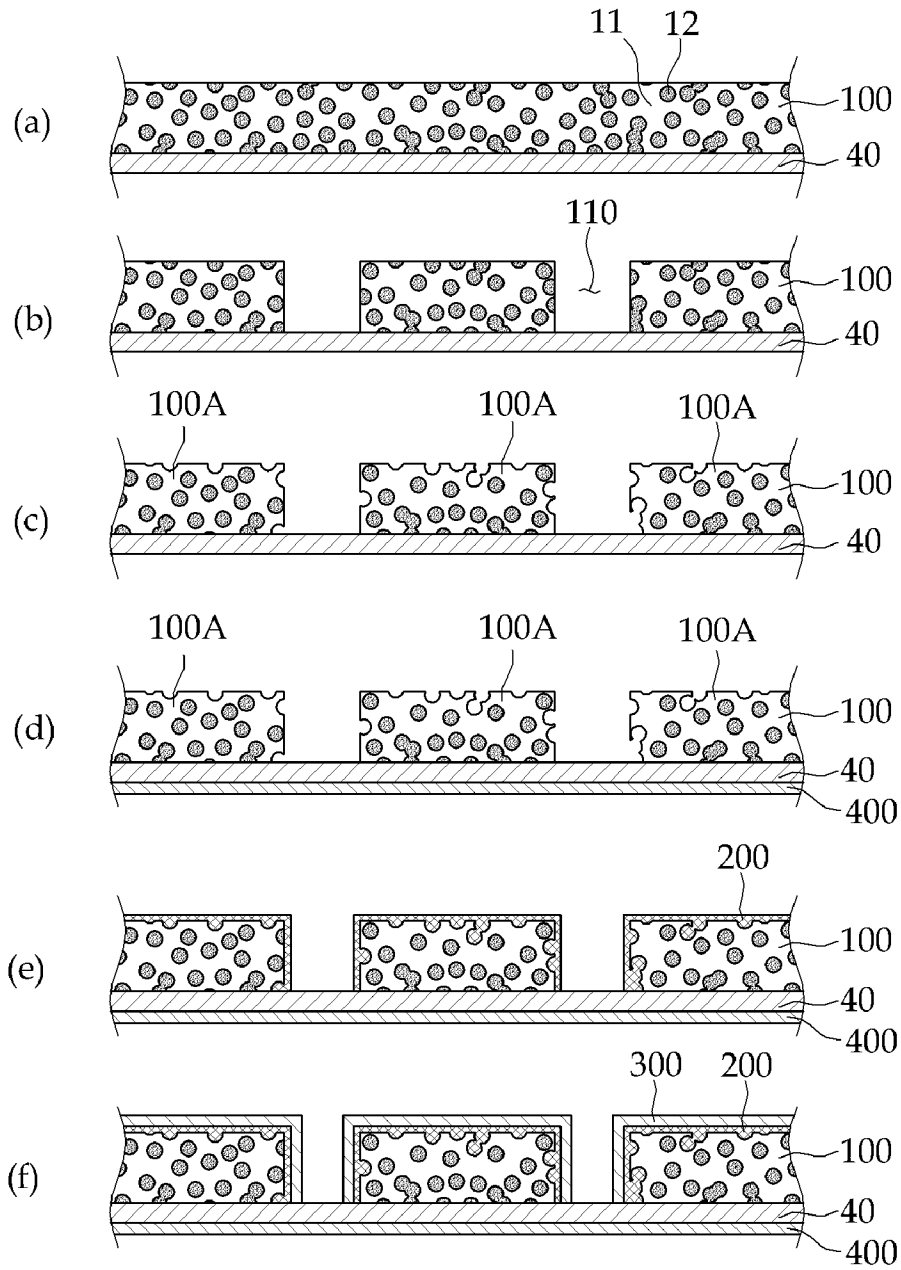
[Fig. 14]



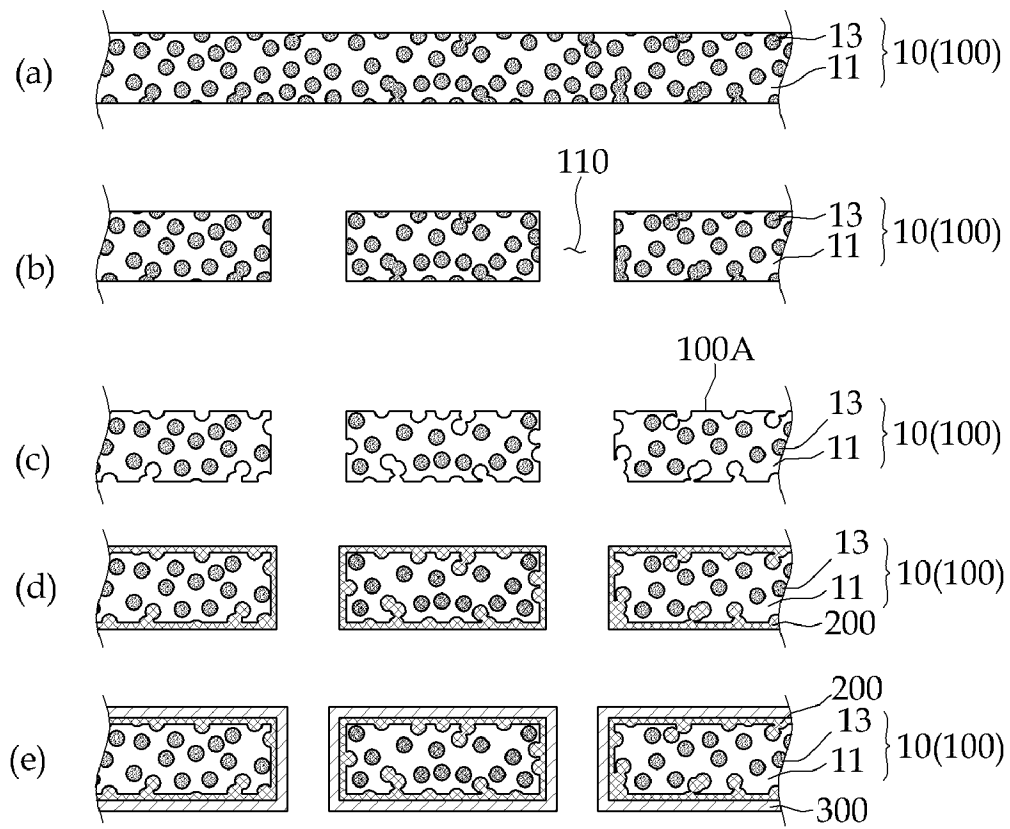
[Fig. 15]



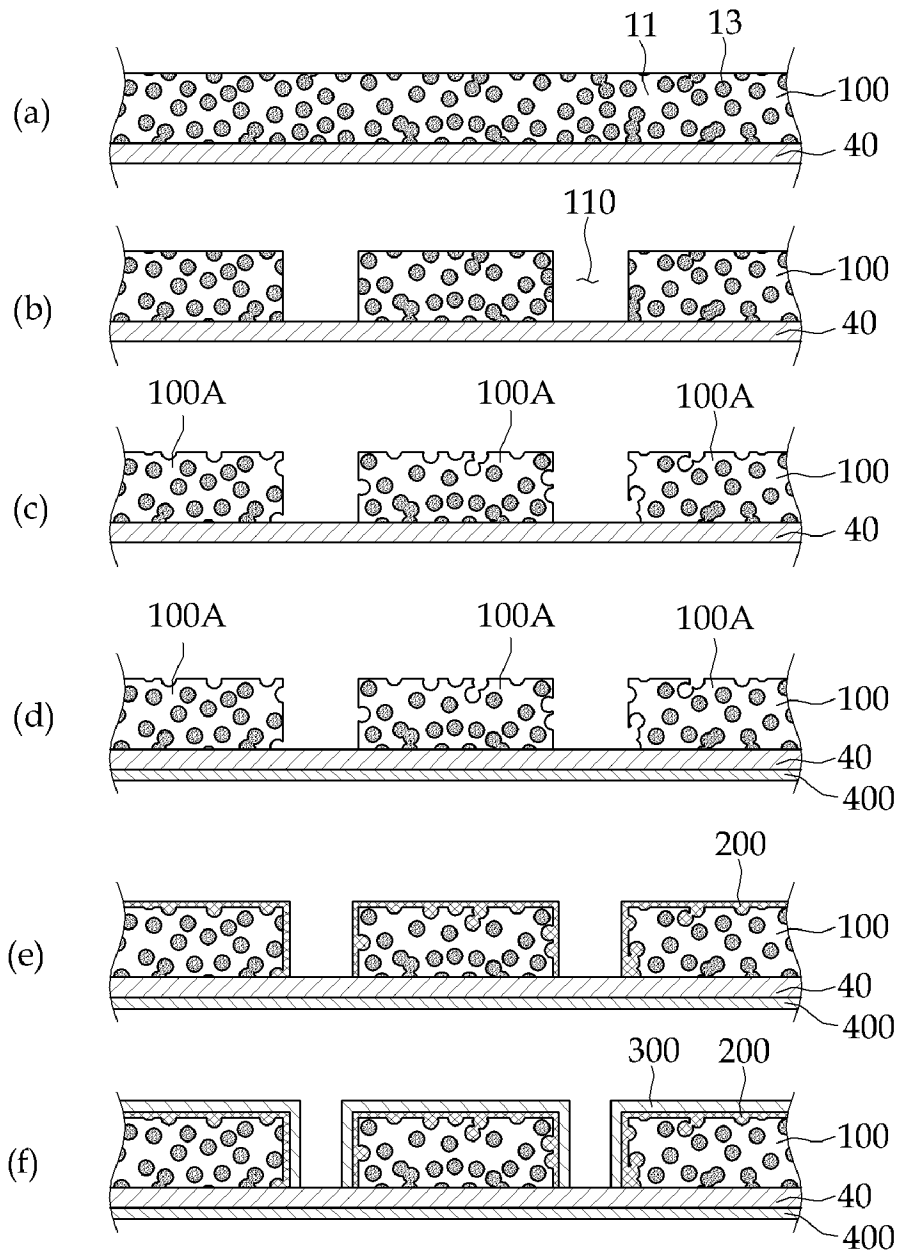
[Fig. 16]



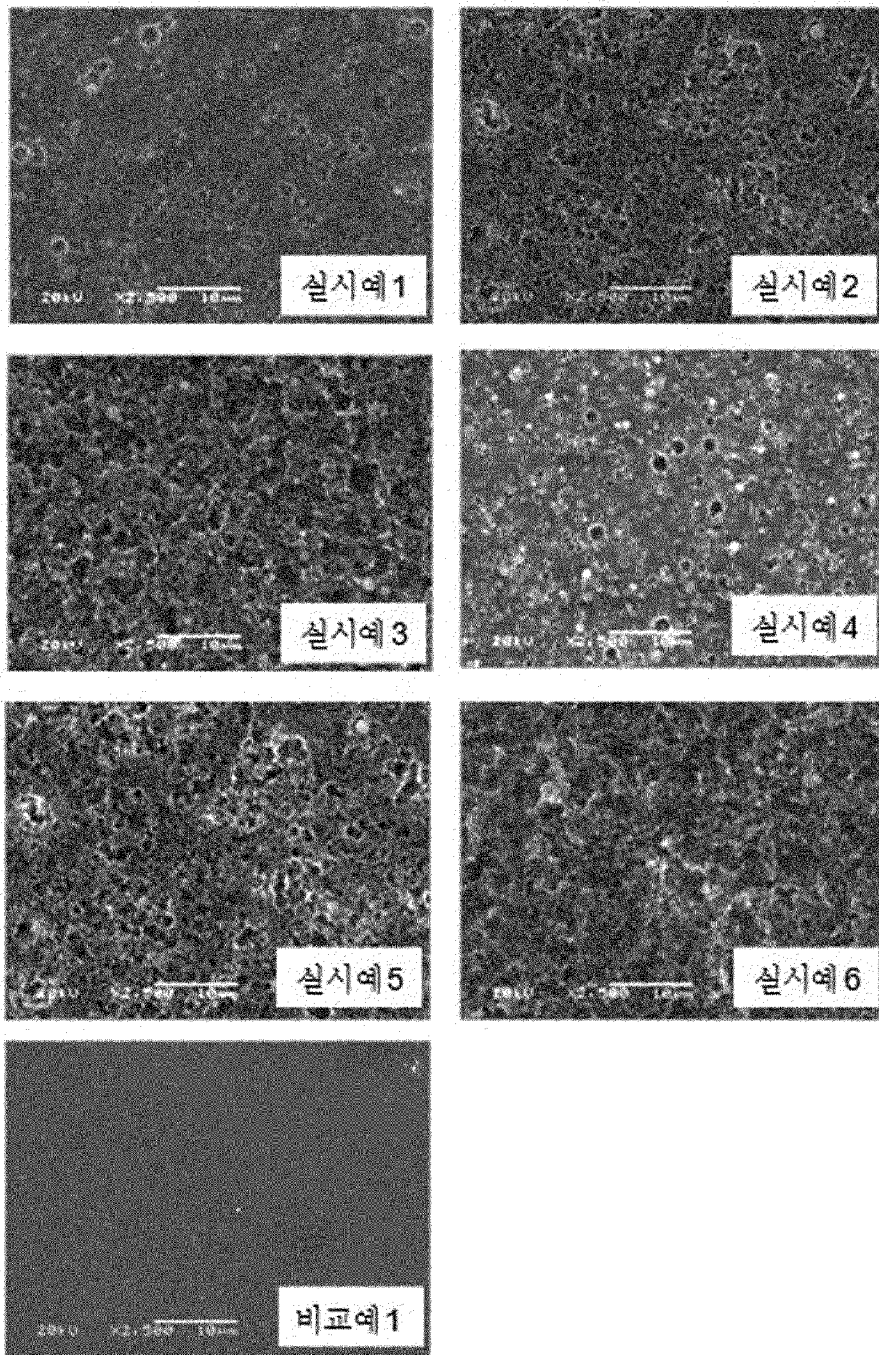
[Fig. 17]



[Fig. 18]



[Fig. 19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 5/14(2006.01)i, H05K 1/03(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)

H01B 5/14; H05K 3/46; C08L 63/00; C08L 83/04; C08K 5/54; C08G 59/44; B08B 3/12; H05K 1/03

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyamide, rubber, desmear, alkali, silica, plating, printed circuit

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0090311 A (IBIDEN CO., LTD.) 10 August 2006 See abstract; pages 25, 39-43, 61; claim 1; and figure 49.	1-6,8,9
Y		7,10-27
Y	KR 10-2009-0074758 A (DOW CORNING CORPORATION et al.) 07 July 2009 See abstract; paragraph [0023]; and claim 1.	7
Y	KR 10-2007-0021631 A (DOOSAN CORPORATION) 23 February 2007 See abstract; page 5; claim 1; and figures 1-3.	10-27
A	JP 2009-079128 A (SEKISUI CHEM CO., LTD.) 16 April 2009 See abstract; paragraphs [0002]-[0006]; and claim 1.	1-27
A	US 2007-0131243 A1 (ASAHI, Yoji et al.) 14 June 2007 See abstract; paragraphs [0043]-[0045]; figure 1; and claims 1, 2.	1-27

 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

24 APRIL 2014 (24.04.2014)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2014 (25.04.2014)

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/KR2014/000311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0090311 A	10/08/2006	EP 1119227 A1	25/07/2001
		EP 1119227 B1	22/11/2006
		EP 1699278 A2	06/09/2006
		EP 1699278 A3	18/04/2007
		EP 1699278 B1	27/04/2011
		EP 1699279 A2	06/09/2006
		EP 1699279 A3	25/04/2007
		EP 1699279 B1	29/06/2011
		EP 1699279 B8	21/09/2011
		EP 1699280 A2	06/09/2006
		EP 1699280 A3	04/04/2007
		EP 1699280 B1	28/05/2008
		EP 1727409 A1	29/11/2006
		EP 1727409 A8	26/03/2008
		EP 1727409 B1	12/11/2008
		EP 1830616 A2	05/09/2007
		EP 1830616 A3	12/12/2007
		EP 1830616 B1	11/07/2012
		EP 1830617 A2	05/09/2007
		EP 1830617 A3	19/12/2007
		EP 1830617 B1	21/11/2012
		EP 1893006 A1	27/02/2008
		EP 1893006 B1	25/04/2012
		EP 1968368 A2	10/09/2008
		EP 1968368 A3	24/11/2010
		EP 1978796 A2	08/10/2008
		EP 1978796 A3	22/10/2008
		EP 1978796 B1	02/06/2010
		EP 1978797 A2	08/10/2008
		EP 1978797 A3	22/10/2008
		EP 1978797 B1	13/01/2010
		JP 03710635 B2	26/10/2005
		JP 04132331 B2	13/08/2008
		JP 04197805 B2	17/12/2008
		JP 2000-114678 A	21/04/2000
		JP 2000-114726 A	21/04/2000
		JP 2000-124601 A	28/04/2000
		JP 2000-138456 A	16/05/2000
		JP 2000-174436 A	23/06/2000
		JP 2000-178754 A	27/06/2000
		JP 2000-183495 A	30/06/2000
		JP 2000-299557 A	24/10/2000
		JP 2001-015931 A	19/01/2001
KR 10-0673910 B1	25/01/2007		
KR 10-0697640 B1	20/03/2007		
KR 10-0776865 B1	16/11/2007		
TW 453141 A	01/09/2001		
US 2005-0258522 A1	24/11/2005		
US 2008-0289176 A1	27/11/2008		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/000311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2008-0289864 A1	27/11/2008
		US 2008-0292852 A1	27/11/2008
		US 2009-0090003 A1	09/04/2009
		US 2009-0183904 A1	23/07/2009
		US 2009-0188708 A1	30/07/2009
		US 2009-0205857 A1	20/08/2009
		US 7504719 B2	17/03/2009
		US 7535095 B1	19/05/2009
		US 7994433 B2	09/08/2011
		US 8006377 B2	30/08/2011
		US 8018045 B2	13/09/2011
		US 8020291 B2	20/09/2011
		US 8030577 B2	04/10/2011
		US 8093507 B2	10/01/2012
		US 8533943 B2	17/09/2013
		WO 00-19789 A1	06/04/2000
KR 10-2009-0074758 A	07/07/2009	CN 101522838 A	02/09/2009
		CN 101522838 B	04/07/2012
		EP 2066757 A1	10/06/2009
		JP 2010-505996 A	25/02/2010
		US 2009-0246499 A1	01/10/2009
		WO 2008-042056 A1	10/04/2008
KR 10-2007-0021631 A	23/02/2007	KR 10-0701353 B1	29/03/2007
JP 2009-079128 A	16/04/2009	NONE	
US 2007-0131243 A1	14/06/2007	JP 04724547 B2	13/07/2011
		JP 2007-158238 A	21/06/2007
		US 8034188 B2	11/10/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01B 5/14(2006.01)i, H05K 1/03(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01B 5/14; H05K 3/46; C08L 63/00; C08L 83/04; C08K 5/54; C08G 59/44; B08B 3/12; H05K 1/03

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: 폴리이미드, 고무, 디스미어, 알칼리, 실리카, 도금, 인쇄회로

C. 관련 문헌

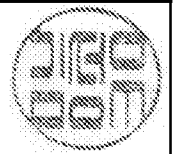
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2006-0090311 A (이비덴 가부시기가이샤) 2006.08.10 요약; 페이지 25, 39-43, 61; 청구항 1; 및 도면 49 참조.	1-6, 8, 9
Y		7, 10-27
Y	KR 10-2009-0074758 A (다우 코닝 코포레이션 외 1) 2009.07.07 요약; 문단번호 [0023]; 및 청구항 1 참조.	7
Y	KR 10-2007-0021631 A (두산 주식회사) 2007.02.23 요약; 페이지 5; 청구항 1; 및 도면 1-3 참조.	10-27
A	JP 2009-079128 A (SEKISUI CHEM CO., LTD.) 2009.04.16 요약; 문단번호 [0002]-[0006]; 및 청구항 1 참조.	1-27
A	US 2007-0131243 A1 (YOJI ASAHI 외 1명) 2007.06.14 요약; 문단번호 [0043]-[0045]; 도면 1; 및 청구항 1, 2 참조.	1-27

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
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 24일 (24.04.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 04월 25일 (25.04.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김성우 전화번호 +82-42-481-3348
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0090311 A	2006/08/10	EP 1119227 A1	2001/07/25
		EP 1119227 B1	2006/11/22
		EP 1699278 A2	2006/09/06
		EP 1699278 A3	2007/04/18
		EP 1699278 B1	2011/04/27
		EP 1699279 A2	2006/09/06
		EP 1699279 A3	2007/04/25
		EP 1699279 B1	2011/06/29
		EP 1699279 B8	2011/09/21
		EP 1699280 A2	2006/09/06
		EP 1699280 A3	2007/04/04
		EP 1699280 B1	2008/05/28
		EP 1727409 A1	2006/11/29
		EP 1727409 A8	2008/03/26
		EP 1727409 B1	2008/11/12
		EP 1830616 A2	2007/09/05
		EP 1830616 A3	2007/12/12
		EP 1830616 B1	2012/07/11
		EP 1830617 A2	2007/09/05
		EP 1830617 A3	2007/12/19
		EP 1830617 B1	2012/11/21
		EP 1893006 A1	2008/02/27
		EP 1893006 B1	2012/04/25
		EP 1968368 A2	2008/09/10
		EP 1968368 A3	2010/11/24
		EP 1978796 A2	2008/10/08
		EP 1978796 A3	2008/10/22
		EP 1978796 B1	2010/06/02
		EP 1978797 A2	2008/10/08
		EP 1978797 A3	2008/10/22
		EP 1978797 B1	2010/01/13
		JP 03710635 B2	2005/10/26
		JP 04132331 B2	2008/08/13
		JP 04197805 B2	2008/12/17
		JP 2000-114678 A	2000/04/21
		JP 2000-114726 A	2000/04/21
		JP 2000-124601 A	2000/04/28
		JP 2000-138456 A	2000/05/16
		JP 2000-174436 A	2000/06/23
		JP 2000-178754 A	2000/06/27
		JP 2000-183495 A	2000/06/30
		JP 2000-299557 A	2000/10/24
		JP 2001-015931 A	2001/01/19
		KR 10-0673910 B1	2007/01/25
		KR 10-0697640 B1	2007/03/20
KR 10-0776865 B1	2007/11/16		
TW 453141 A	2001/09/01		
US 2005-0258522 A1	2005/11/24		
US 2008-0289176 A1	2008/11/27		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2008-0289864 A1	2008/11/27
		US 2008-0292852 A1	2008/11/27
		US 2009-0090003 A1	2009/04/09
		US 2009-0183904 A1	2009/07/23
		US 2009-0188708 A1	2009/07/30
		US 2009-0205857 A1	2009/08/20
		US 7504719 B2	2009/03/17
		US 7535095 B1	2009/05/19
		US 7994433 B2	2011/08/09
		US 8006377 B2	2011/08/30
		US 8018045 B2	2011/09/13
		US 8020291 B2	2011/09/20
		US 8030577 B2	2011/10/04
		US 8093507 B2	2012/01/10
		US 8533943 B2	2013/09/17
		WO 00-19789 A1	2000/04/06
KR 10-2009-0074758 A	2009/07/07	CN 101522838 A	2009/09/02
		CN 101522838 B	2012/07/04
		EP 2066757 A1	2009/06/10
		JP 2010-505996 A	2010/02/25
		US 2009-0246499 A1	2009/10/01
		WO 2008-042056 A1	2008/04/10
KR 10-2007-0021631 A	2007/02/23	KR 10-0701353 B1	2007/03/29
JP 2009-079128 A	2009/04/16	없음	
US 2007-0131243 A1	2007/06/14	JP 04724547 B2	2011/07/13
		JP 2007-158238 A	2007/06/21
		US 8034188 B2	2011/10/11