



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0077943  
(43) 공개일자 2015년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 15/04 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0166914  
(22) 출원일자 2013년12월30일  
심사청구일자 2015년01월06일

(71) 출원인  
일진머티리얼즈 주식회사  
전라북도 익산시 석암로3길 63-25 (팔봉동)  
(72) 발명자  
범원진  
광주 북구 반룡로28번길 16, 1108호 (용봉동, 우  
미아파트)  
최은실  
전북 전주시 완산구 호암로 88, 606동 2005호 (효  
자동2가, 효자휴먼시아6단지)  
송기덕  
경기 수원시 권선구 세류로40번길 28, (세류동)  
(74) 대리인  
특허법인 정안

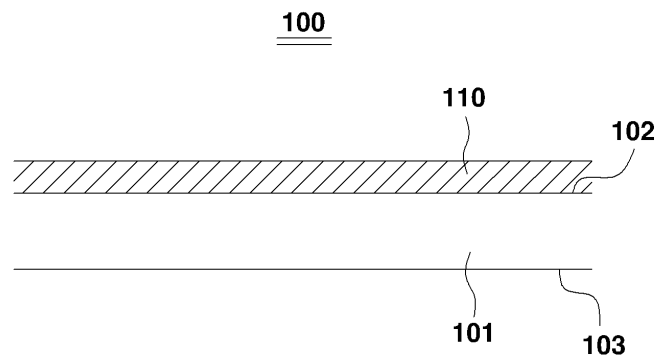
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 동박, 이를 포함하는 전기부품 및 전지

(57) 요약

내열성과 에칭성이 우수하면서도 고광투과율을 나타내는 동박이 제안된다. 제안된 동박은 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 포함한다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층;을 포함하는 동박.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속산화물은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 하나의 금속을 포함하는 동박.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속산화물은 Co-O, Ni-O, Co-Ni-O, 및 Cu-Co-Ni-O 중 적어도 하나의 금속산화물을 포함하는 동박.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 표면처리층은 금속피막량이 500 내지 20,000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 인 동박.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 표면처리층은 산소함량이 1 내지 40wt%인 동박.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 표면처리층은 산소함량이 동박과 접하는 면에서 가장 크고, 외부에 노출된 면에서 가장 작은 동박.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 동박에서 표면처리층과 접촉하는 면을 표면처리면이라 하면, 상기 표면처리면의 표면조도 Rz는 0.1 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 인 동박.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

박리강도가 0.4 내지 0.6 kgf/cm인 동박.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

광투과도가 65%이상인 동박.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 동박에서 표면처리층과 접촉하는 면을 표면처리면이라 하면, 상기 표면처리면에는 구리입자를 포함하는 미

세조화입자층이 형성되어 있는 동박.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 구리입자의 입경은 0.01 내지 2 $\mu$ m인 동박.

**청구항 12**

청구항 10에 있어서,

상기 미세조화입자층의 두께는 0.01 내지 2 $\mu$ m인 동박.

**청구항 13**

절연성 기재; 및

상기 절연성 기재의 일 표면에 부착된 상기 청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 따른 동박;을 포함하는 전기부품.

**청구항 14**

상기 청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 따른 동박을 포함하는 전지.

**청구항 15**

동박을 준비하는 단계; 및

상기 동박의 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계;를 포함하는 동박의 표면처리방법.

**청구항 16**

청구항 15에 있어서,

상기 표면처리층을 형성하는 단계는,

상기 동박을 금속, 암모늄화합물 및 착화제를 포함하는 표면처리액에 침지하고 전해하는 단계인 동박의 표면처리방법.

**청구항 17**

청구항 16에 있어서,

상기 금속은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 어느 하나인 동박의 표면처리방법.

**청구항 18**

청구항 16에 있어서,

상기 암모늄 화합물은 황산암모늄인 동박의 표면처리방법.

**청구항 19**

청구항 16에 있어서,

상기 착화제는 구연산, 글리신 및 피로인산 중 적어도 어느 하나인 동박의 표면처리방법.

**청구항 20**

청구항 16에 있어서,

상기 금속은 1 내지 50 g/l의 함량으로 포함되는 것인 동박의 표면처리방법.

## 청구항 21

청구항 16에 있어서,

상기 암모늄 화합물은 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함되는 것인 동박의 표면처리방법.

## 청구항 22

청구항 16에 있어서,

상기 착화제는 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함되는 것인 동박의 표면처리방법.

## 청구항 23

청구항 16에 있어서,

상기 표면처리층을 형성하는 단계 전에, 상기 표면처리층이 형성되는 면에 구리입자를 포함하는 미세조화입자층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 동박의 표면처리방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 동박, 동박을 포함하는 전기부품 및 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내열성과 에칭성이 우수하면서도 고광투과율을 나타내는 동박에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 전자 산업에서 사용되는 프린트 배선판(printed circuit board)용 적층판은 유리 직포(cloth), 크래프트지, 유리섬유 부직포 등에 페놀성 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 함침시키고, 상기 수지를 반경화시켜 프리프레그를 준비하고, 상기 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층시켜 제조된다. 또한, 다층 프린트 배선판은 상기 동부착적층판(copper-clad laminate)의 양면에 회로를 형성시켜 내층 재료를 형성하고, 프리프레그를 매개로 동박을 내층재 양면에 적층하여 제조된다.

[0003] 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층시킬 때 재료간의 상이함에 따라 접착률이 충분하지 않아 후속공정에서 동박이 프리프레그로부터 분리되어 제품에 불량률이 발생할 수 있다. 따라서, 동박에 프리프레그와 같이 수지와 접착성을 높이기 위한 표면처리가 수행된다.

[0004] 상기 프린트 배선판의 제조에 사용되는 동박은 일면에 미세한 구리 입자를 부착시키는 등에 의해 요철을 형성시키는 조화처리가 행해지고 있다. 프리프레그 등의 수지와 접합을 수행하는 경우에, 조화처리된 동박의 요철형상이 기재수지 내에 매몰되어 앵커효과(anchoring effect)를 제공함에 의하여, 동박과 기재수지의 밀착성이 향상된다.

[0005] 또한, 최근에는 프린트 배선판을 내장하는 전자 장치의 경박단소화, 고기능화의 영향으로 인하여, 프린트 배선판의 배선밀도에 대한 요구도 해마다 높아지고 있다. 제품 품질의 향상이 요구되고, 에칭에 의해 형성되는 회로의 형상도 고도화되어, 임피던스 컨트롤을 완전히 행할 수 있는 수준의 회로 에칭 팩터가 요구되게 되었다.

[0006] 상기과 같은 동박의 표면처리가 수행되면, 동박과 기재수지와의 밀착성은 향상되나 미세회로에 대한 에칭성이 낮아질 수 있다. 따라서, 이러한 회로의 에칭 팩터 문제를 해결하기 위하여, 조화처리를 행하지 않은 동박의 표면에, 기재수지와 접착성을 확보하기 위한 에폭시 수지를 포함하는 수지층을 사용하여, 조화처리 없이도 동박과 기재수지 사이에 양호한 접착성 등을 제공하려고 시도한 경우가 있다.

[0007] 그러나, 에폭시 수지는 양호한 접착성을 제공하나 열안정성 및 내화학성이 부족하여 프린트 배선판의 제조 과정에서 동박과의 접착성이 저하되는 문제가 있었다.

[0008] 또한, 동박의 표면처리에 따라 PCB(Printed Circuit Board) 공정과 같은 후속공정에서 시인성이 약화되어 광학정렬(optical alignment)공정과 같이 일정 수준의 광투명도가 요구되는 공정에서 제품불량률이나 공정효율이 낮아지는 문제점이 있었다.

[0009] 따라서, 기재 수지와 높은 접착성을 나타내면서도 우수한 에칭성 및 높은 광투과도를 나타내는 동박이 요구된

다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은, 내열성과 예칭성이 우수하면서도 고광투과율을 나타내는 동박을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 동박은, 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 포함한다.

[0012] 금속산화물은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있고, 금속산화물은 Co-O, Ni-O, Co-Ni-O, 및 Cu-Co-Ni-O 중 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 표면처리층은 금속피막량이 500 내지 20,000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 일 수 있고, 표면처리층은 산소함량이 1 내지 40wt%일 수 있는데, 표면처리층은 산소함량이 동박과 접하는 면에서 가장 크고, 외부에 노출된 면에서 가장 작을 수 있다.

[0014] 동박에서 표면처리층과 접촉하는 면을 표면처리면이라 하면, 표면처리면의 표면조도 Rz는 0.1 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 동박은 박리강도가 0.4 내지 0.6 kgf/cm일 수 있고, 광투과도가 65%이상일 수 있다.

[0016] 동박에서 표면처리층과 접촉하는 면을 표면처리면이라 하면, 표면처리면에는 구리입자를 포함하는 미세조화입자층이 형성되어 있을 수 있다. 이 때, 구리입자의 입경은 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 미세조화입자층의 두께는 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 절연성 기재; 및 절연성 기재의 일 표면에 부착된 상기와 같은 동박;을 포함하는 전기부품이 제안된다.

[0018] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 상기와 같은 동박을 포함하는 전지가 제공된다.

[0019] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 동박을 준비하는 단계; 및 동박의 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계;를 포함하는 동박의 표면처리방법이 제공된다.

[0020] 표면처리층을 형성하는 단계는, 동박을 금속, 암모늄화합물 및 착화제를 포함하는 표면처리액에 침지하고 전해하여 수행될 수 있다.

[0021] 여기서, 금속은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0022] 표면처리액에 포함되는 암모늄 화합물은 황산암모늄일 수 있고, 착화제는 구연산, 글리신 및 피로인산 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0023] 금속은 1 내지 50 g/l의 함량으로 포함되고, 암모늄 화합물은 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함되며, 착화제는 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함될 수 있다.

[0024] 본 방법에서는 표면처리층을 형성하는 단계 전에, 표면처리층이 형성되는 면에 구리입자를 포함하는 미세조화입자층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 동박은 내열성과 예칭성이 우수하면서도 고광투과율을 나타내어 시인성이 개선된다. 따라서, 이후 공정에서 특히 광학정렬공정과 같은 공정에서 불량률이 저하되고 공정능률이 향상되는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 또다른 실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 또다른 실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 또다른 실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 또다른 실시예에 따른 동박의 단면도이다.
- 도 7은 수치 투명성 평가에 따라 우수, 양호 및 불량으로 평가된 수치이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 바람직한 실시예들에 따른 동박, 상기 동박을 포함하는 전기부품 및 전지, 및 동박의 표면처리방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명에 따른 동박은 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 포함한다. 표면처리층은 동박이 전해동박인 경우, 동박 제조시 전해드럼의 표면특성이 부여되는 광택면(Shiny side, S면) 및 타면인 석출면(Matte side, M면) 중 적어도 일면에 위치할 수 있다. 즉 표면처리층은 광택면 상에 위치하거나 석출면상에 위치하거나 또는 광택면 및 석출면 모두에 위치할 수 있다.
- [0029] 금속산화물을 포함하는 표면처리층이 형성된 동박은 금속산화물의 특성상 내열성 및 내약품성이 우수하고, 광투과비율이 높아 동박을 에칭하여 회로를 형성한 경우 에칭성도 우수하다.
- [0030] 회로패턴에 부품을 실장하는 방법으로는 회로패턴이 형성된 면에서 빛을 쬌어 반대 면의 필름의 투과광을 확인하여 회로패턴형상을 확인한 후 정확한 위치에 부품을 실장하게 된다. 따라서, 광투과율이 낮은 동박의 경우 부품실장 시 정확한 위치를 찾기 어려울 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 동박은 표면처리층에 금속산화물을 포함하여 광투과도가 높아 회로패턴에의 부품실장효율이 높아진다.
- [0032] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 실시예들에 따른 동박의 단면도들이다. 도 1에서의 동박(100)은 표면처리가 수행되지 않은 미처리동박(101)의 석출면(102)에 표면처리층(110)이 형성되어 있고, 광택면(103)에는 표면처리층이 형성되어 있지 않다. 도 2에서의 동박(200)은 미처리동박(201)의 석출면(202)에 표면처리층이 형성되어 있지 않고, 광택면(203)에는 표면처리층(210)이 형성되어 있다. 이와 달리 도 3에서의 동박(300)은 미처리동박(301)의 석출면(302)에 제1표면처리층(310) 및 광택면(303)에 제2표면처리층(311)이 위치한다.
- [0033] 표면처리층은 금속산화물을 포함하여 광투과비율이 높으므로 부품실장위치에 따라 광택면, 석출면 및 양면 모두에 표면처리층을 형성할 것인지가 적절히 선택될 수 있다.
- [0034] 표면처리층에 포함되는 금속산화물은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속산화물은 Co-O, Ni-O, Co-Ni-O, 및 Cu-Co-Ni-O 중 적어도 하나의 금속산화물일 수 있다.
- [0035] 표면처리층은 금속피막량이 500 내지 20,000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  일 수 있는데, 500  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  미만인 경우에는 광투과도가 부품실장효율을 높일 정도로 높지 않고, 20,000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 를 초과하는 경우에는 포함되는 금속의 함량이 너무 높아져 제조원가가 지나치게 상승할 수 있고, 잔사가 분리되는 문제가 있을 수 있다.
- [0036] 또한, 표면처리층에 포함되는 산소함량은 금속의 함량에 따라 달라지나, 예를 들면, 산소함량이 1 내지 40wt%일 수 있다. 산소함량이 지나치게 작으면 광투과율이 저하될 수 있으며, 산소함량이 지나치게 높으면 잔사가 분리될 수 있다.
- [0037] 표면처리층은 산소에 대한 농도구배를 가질 수 있다. 즉, 표면처리층내에서, 산소는 표면처리층의 외부표면에서 함량이 가장 낮으며 동박의 표면에서 산소의 함량이 가장 높을 수 있다. 즉 표면처리층 내에서 산소는 동박으로부터의 거리가 길어지면 산소의 함량이 감소한다. 동박이 산소농도구배를 가짐에 의하여 표면처리층의 외부표면

의 광투과율을 높일 수 있어 동박의 전체 광투과율이 증가하며, 동박과 인접한 곳에서는 산소함량이 비교적 높아 잔사의 분리를 억제할 수 있다.

- [0038] 동박에 미세회로패턴을 형성하기 위하여는 에칭성이 높아야 하는데, 동박의 표면조도가 높은 경우 에칭성이 낮아진다. 반면, 동박의 표면조도가 낮은 경우 에칭성이 높아진다. 그러나, 동박의 표면조도가 낮아지면 수지와 밀착성이 낮아져 접착력이 떨어진다. 따라서, 동박의 표면조도는 에칭성 및 수지와의 접착성을 모두 고려하여 조절된다.
- [0039] 동박에서 표면처리층과 접촉하는 면을 표면처리면이라 하면, 표면처리면의 표면조도 Rz는 0.1 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 표면처리면의 표면조도 Rz가 0.1  $\mu\text{m}$  미만이면, 에칭성은 좋아지나 수지와의 접착성이 너무 낮고, 표면처리면의 표면조도 Rz가 1.5  $\mu\text{m}$  초과이면 수지와의 접착성이 좋아지나 에칭성이 낮아져 미세회로패턴 형성에 어려움이 있다.
- [0040] 표면처리면의 표면조도를 조절하는 방법으로는 표면처리면에 구리입자를 포함하는 미세조화입자층이 형성할 수 있다. 구리입자의 입경은 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 미세입자로 형성될 수 있다. 또한, 미세조화입자층의 두께는 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0041] 도 4 내지 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 동박의 단면도들이다. 도 4에서의 동박(400)은 미처리동박(401)의 석출면(402)에 미세조화입자층(420)이 먼저 형성된 후, 미세조화입자층(420) 상부에 표면처리층(410)이 형성되어 있다. 도 4의 동박(400)의 광택면(403)에는 표면처리층이 형성되어 있지 않다. 도 5에서의 동박(500)은 미처리동박(501)의 석출면(502)에 미세조화입자층이나 표면처리층이 형성되어 있지 않고, 광택면(503)에 미세조화입자층(520)이 형성되어 있고, 그 상부에 표면처리층(510)이 형성되어 있다. 이와 달리 도 6에서의 동박(600)은 미처리동박(601)의 석출면(602)에 제1미세조화입자층(620) 및 제1표면처리층(610)이, 광택면(603)에는 제2미세조화입자층(621) 및 그 상부에 제2표면처리층(611)이 위치한다.
- [0042] 미세조화입자층 및 표면처리층은 부품실장위치, 수지의 종류 및 에칭성 등을 고려하여 광택면, 석출면 및 양면 모두에 표면처리층을 형성할 것인가가 적절히 선택될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 동박은 박리강도가 0.4 내지 0.6 kgf/cm일 수 있고, 광투과도가 65%이상일 수 있다. 동박의 광투과도는 65%이상인 것이 바람직한데, 광투과도는 높을수록 바람직하나 95%이상으로 높이고자 하는 경우, 금속산화물을 포함하는 표면처리층이 너무 두꺼워져 수지와 밀착성이 낮아질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 절연성 기재; 및 절연성 기재의 일 표면에 부착된 동박;을 포함하는 전기부품이 제안된다. 전기부품에 포함되는 동박은 동박을 에칭하여 형성된 회로를 포함한다.
- [0045] 이러한 전기부품으로는 예를 들어, TAB 테이프, 프린트배선판(PCB), 연성프린트배선판(FPC, Flexible PCB) 등이거나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 상기 동박을 절연성 기재상에 부착시켜 사용하는 것으로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0046] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 절연한 동박을 포함하는 전지가 제공된다. 동박은 전지의 음극집전체로 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 전지에 사용되는 다른 구성요소로도 사용될 수 있다. 전지는 특별히 한정되지 않으며 1차 전지, 2차 전지를 모두 포함하며, 리튬이온전지, 리튬폴리머 전지, 리튬공기전지 등 동박을 집전체로 사용하는 전지로서 당해기술분야에서 사용할 수 있는 전지라면 모두 가능하다.
- [0047] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 동박을 준비하는 단계; 및 동박의 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계;를 포함하는 동박의 표면처리방법이 제공된다. 즉 본 실시예에서는 표면이 미처리된 미처리 동박의 적어도 일면에 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성하여 표면처리된 동박을 제조한다. 표면처리층을 형성하는 단계는, 동박을 금속, 암모늄화합물 및 착화제를 포함하는 표면처리액에 침지하고 전해하여 수행될 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 동박의 표면처리방법에서는, 동박을 금속; 암모늄화합물; 및 착화제를 포함하는 표면처리액에 침지하고 전해하여 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성한다. 금속산화물로 형성되는 금속은 Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Zn, In 및 W 중 적어도 어느 하나가 사용된다.
- [0049] 표면처리액에는 암모늄 화합물 및 착화제가 포함되는데, 암모늄 화합물은 황산암모늄일 수 있고, 착화제는 구연산, 글리신, 피로인산, 및 붕산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 착화제로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 구연산은 금속염 형태일 수 있다. 예를 들어, 구연산의 금속염은 구연산칼륨, 구연산나트륨, 구연산철, 구연산칼슘, 구연산삼나트륨, 구연산철암



모늄 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구연산의 금속염은 도금욕에 첨가되면 시트레이트(citrate) 이온이 된다. 시트레이트 이온은 도금액에 포함된 금속이 금속산화물 형태로 도금되는 것을 도와주는 역할을 하며 도금욕의 전압을 낮춰주는 역할을 한다.

[0050] 표면처리액에 포함되는 금속은 1 내지 50 g/l의 함량으로 포함된다. 표면처리액에 포함되는 금속의 함량이 너무 작으면 금속산화물이 충분히 형성되지 않아 높은 광투과도를 얻을 수 없고, 금속의 함량이 너무 높으면 표면처리층이 너무 두껍게 형성되어 수지와와의 밀착성이 낮아질 수 있다.

[0051] 암모늄 화합물은 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함되며, 착화제는 1 내지 100 g/l의 함량으로 포함될 수 있다. 암모늄화합물은 암모니아수, 황산암모늄, 염화암모늄 및 아세트산암모늄 중 적어도 어느 하나일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0052] 금속산화물을 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계 전에는, 표면처리층이 형성되는 면에 구리입자를 포함하는 미세조화입자층을 형성하여 표면처리층이 형성되는 면의 표면조도를 조절할 수 있다. 미세조화입자층은 표면처리되지 않은 동박의 일면 또는 양면에 구리를 포함하는 전해액을 이용하여 전해도금하여 형성될 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 동박은 추가적으로 표면처리될 수 있다. 전해동박의 경우, 석출면 또는 광택면 또는 광택면과 석출면 모두(수지와 접합하는 면)에는, 금속박과 절연 수지와와의 밀착성을 실용 수준 또는 그 이상으로 만들기 위해서 표면 처리가 실시될 수 있다.

[0054] 추가적인 처리로는 예를 들면 내열 및 내화학적 처리, 크로메이트 처리, 실란 커플링 처리 중 어느 하나 또는 이들의 조합 등을 들 수 있고, 어떤 표면 처리를 실시하는가는 이후 공정에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0055] 내열 및 내화학적 처리는, 예를 들면 니켈, 주석, 아연, 크롬, 몰리브덴 및 코발트 등의 금속 중 어느 하나 또는 이들의 합금을 스퍼터링 또는 전기 도금, 무전해 도금에 의해 금속박 상에 박막 형성함으로써 실시할 수 있다. 비용면에서는 전기 도금이 바람직하다. 금속 이온의 석출을 쉽게 하기 위해서 시트르산염, 타르타르산염, 술파민산 등의 착화제를 필요량 첨가할 수 있다.

[0056] 크로메이트 처리로는, 6가 내지 3가 크롬 이온을 포함하는 수용액을 이용한다. 크로메이트 처리는 단순한 침지 처리이어도 가능하지만, 바람직하게는 음극 처리로 행한다. 중크롬산 나트륨 0.1 내지 70 g/L, pH 1 내지 13, 욕온도 15 내지 60 ℃, 전류 밀도 0.1 내지 5 A/dm<sup>2</sup>, 전해 시간 0.1 내지 100 초의 조건에서 행하는 것이 바람직하다. 중크롬산 나트륨 대신에 크롬산 또는 중크롬산 칼륨을 이용하여 행할 수도 있다. 또한, 크로메이트 처리는 방청 처리 상에 실시하는 것이 바람직하고, 이에 의해 내습 및 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0057] 실란 커플링 처리에 사용되는 실란 커플링제로서는, 예를 들면 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시 관능성 실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸 디메톡시실란 등의 아미노 관능성 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐페닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란 등의 올레핀 관능성 실란, 3-아크릴록시프로필 트리메톡시실란 등의 아크릴 관능성 실란, 3-메타크릴록시프로필 트리메톡시실란 등의 메타크릴 관능성 실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등의 머캅토 관능성 실란 등이 이용된다. 이들은 단독으로 이용할 수도 있고, 복수개를 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0058] 이러한 커플링제는 물 등의 용매에 0.1 내지 15 g/L의 농도로 용해시켜 실온 내지 70 ℃의 온도에서 금속박에 도포하거나, 전착시켜 흡착시킨다. 이들 실란 커플링제는 금속박 표면의 방청 처리 금속의 수산기와 축합 결합함으로써 피막을 형성한다. 실란 커플링 처리 후에는 가열, 자외선 조사 등에 의해서 안정적 결합을 형성한다. 가열은 100 내지 200 ℃의 온도에서 2 내지 60 초 건조시킨다. 자외선 조사는 200 내지 400 nm, 200 내지 2500 mJ/cm<sup>2</sup>의 범위에서 행한다. 또한, 실란커플링 처리는 동박의 최외층에 행하는 것이 바람직하고, 이에 의해 내습 및 절연수지 조성물층과 금속박과의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0059] 이하 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] <실시예 1>

[0061] 1. 동박의 준비

[0062] 석출면(M면)의 표면조도(Rz) 1.5 $\mu$ m 이하, 두께 12 $\mu$ m의 전해 동박을 100g/L의 황산에서 5초 동안 침지하여 산세



처리 후 순수로 세척하였다.

## 2. 미세조화입자층의 형성

준비된 동박의 표면에, 하기 조건의 도금욕에서 Cu 도금에 의한 미세조화입자층을 형성하였다.

Cu 농도: 20 g/L

황산농도 : 100 g/L

도금욕 온도: 30℃

전류 밀도: 15 A/dm<sup>2</sup>

통전 시간: 3초

형성된 구리 미세조화입자층의 두께는 0.5μm 이었다.

## 3. 표면처리층인 금속산화물층의 형성

하기 조건의 도금욕에서 Ni 도금에 의한 Ni-O 금속산화물층을 형성하였다.

Ni 농도: 2 g/L

구연산나트륨: 35g/L

황산암모늄 농도: 20 g/L

pH : 5.1

도금욕 온도: 30 ℃

전류 밀도: 25 A/dm<sup>2</sup>

통전 시간: 5 초

형성된 금속산화물층의 금속부착량은 2,000μg/dm<sup>2</sup>, 금속산화물층의 전체 조성은 Ni은 60wt% 및 산소는 40wt% 이었다.

## <실시예 2>

### 1. 동박의 준비

석출면(M면)의 표면조도(Rz) 1.5μm 이하, 두께 12μm의 전해 동박을 100g/L의 황산에서 5초 동안 침지하여 산세 처리 후 순수로 세척하였다.

### 2. 미세조화입자층의 형성

준비된 동박의 표면에, 실시예 1과 같은 조건의 도금욕에서 Cu 도금에 의한 미세조화입자층을 형성하였다.

### 3. 금속산화물층의 형성

하기 조건의 도금욕에서 Co 도금에 의한 Co-O 금속산화물층을 형성하였다.

Co 농도: 8g/L

구연산나트륨: 35g/L

- [0090] 황산암모늄 농도: 20 g/L
- [0091] pH :5.0
- [0092] 도금욕 온도: 30 ℃
- [0093] 전류 밀도: 25 A/dm<sup>2</sup>
- [0094] 통전 시간: 5 초
- [0095] 형성된 금속산화물층의 금속부착량은 4,000 $\mu$ g/dm<sup>2</sup>, 금속산화물층의 전체 조성은 Co는 70wt%, 산소는 30wt%이었다.
- [0096] <실시예 3>
- [0097] 1. 동박의 준비
- [0098] 석출면(M면)의 표면조도(Rz) 1.5 $\mu$ m 이하, 두께 12 $\mu$ m의 전해 동박을 100g/L의 황산에서 5초 동안 침지하여 산세 처리 후 순수로 세척하였다.
- [0099] 2. 미세조화입자층의 형성
- [0100] 준비된 동박의 표면에, 실시예 1과 같은 조건의 도금욕에서 Cu 도금에 의한 미세조화입자층을 형성하였다.
- [0101] 3. 금속산화물층의 형성
- [0102] 하기 조건의 도금욕에서 Co-Ni 도금에 의한 Co-Ni-O 금속산화물층을 형성하였다.
- [0103] Co 농도: 8 g/L, Ni 농도: 2 g/L
- [0104] 구연산나트륨: 35g/L
- [0105] 황산암모늄 농도: 20 g/L
- [0106] pH : 4.7
- [0107] 도금욕 온도: 30 ℃
- [0108] 전류 밀도: 25 A/dm<sup>2</sup>
- [0109] 통전 시간: 7 초
- [0110] 형성된 금속산화물층의 금속부착량은 8,000 $\mu$ g/dm<sup>2</sup>, 금속산화물층의 전체 조성은 Co가 55 wt %, Ni이 35 wt %및 산소는 10 wt %이었다.
- [0111] <비교예 1>
- [0112] 1. 동박의 준비
- [0113] 석출면(M면)의 표면조도(Rz) 1.5 $\mu$ m 이하, 두께 12 $\mu$ m의 전해 동박을 100g/L의 황산에서 5초 동안 침지하여 산세 처리 후 순수로 세척하였다.
- [0114] 2. 미세조화입자층의 형성
- [0115] 준비된 동박의 표면에, 실시예 1과 같은 조건의 도금욕에서 Cu 도금에 의한 미세조화입자층을 형성하였다.

- [0116] <비교예 2>
- [0117] 1. 동박의 준비
- [0118] 광택면(S면)의 표면조도(Rz) 1.5 $\mu\text{m}$  이하, 두께 18 $\mu\text{m}$ 의 전해 동박을 100g/L의 황산에서 5초 동안 침지하여 산세 처리 후 순수로 세척하였다.
- [0119] 2. 미세조화입자층의 형성
- [0120] 준비된 동박의 표면에, 하기 조건의 도금욕에서 Cu 도금에 의한 미세조화입자층을 형성하였다.
- [0121] Cu 농도: 20 g/L
- [0122] 황산농도: 100 g/L
- [0123] 도금욕 온도: 30℃
- [0124] 전류 밀도: 15A/dm<sup>2</sup>
- [0125] 통전 시간: 3초
- [0126] 형성된 구리 미세조화입자층의 두께는 0.5 $\mu\text{m}$  이었다.
- [0127] 3. 금속층의 형성
- [0128] 하기 조건의 도금욕에서 Ni 도금에 의한 Ni 금속층을 형성하였다.
- [0129] Ni 농도: 3g/L
- [0130] 차인산나트륨: 15g/L
- [0131] 붕산: 25 g/L
- [0132] pH : 4.5
- [0133] 도금욕 온도: 45 ℃
- [0134] 전류 밀도: 0.5 A/dm<sup>2</sup>
- [0135] 통전 시간: 3 초
- [0136] 형성된 금속산화물층의 금속부착량은 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ , 금속층의 Ni은 100중량% 이었다.
- [0137] 평가예 1: 표면 조성분석
- [0138] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 동박에 대하여 오제이 깊이(Auger depth) 분석을 실시하였다. 오제이 깊이(Auger depth) 분석방법은 수백 Å 크기의 전자빔(Electron beam)을 재료의 표면에 입사하여 방출되는 오제이 전자(Auger electron)의 에너지를 측정하여 재료표면을 구성하고 있는 원소의 종류 및 양을 분석해내는 표면분석 장비이다.
- [0139] 분석결과 실시예 1에서 Ni-O층의 분석결과 금속산화물층의 표면에서 산소의 함량은 40wt%로 측정되었으며, 실시예 2에서 Co-O층의 분석결과, 산소의 함량은 30wt%로 측정되었으며, 실시예 3에서 Co-Ni-O층의 분석결과 금속산화물층의 표면에서 산소의 함량은 10wt%로 측정되었다. 또한 비교예 2의 표면 산소의 함량은 0wt%로 측정되었다.
- [0140] 또한, 실시예 1 및 3에서 금속산화물층의 표면에서 내부로 들어감에 따라 산소의 함량이 감소하였다.
- [0141] 평가예 2: 잔사 분리 여부 평가

[0142] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 동박에 대하여, 육안으로 표면을 관찰하여 잔사의 분리 여부를 관찰하였다.

[0143] 잔사 존재 여부는 하기 기준에 따라 평가되었다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0144] 우수: 동박 표면에서 잔사의 분리가 전혀 없다.

[0145] 양호: 동박 표면에서 잔사가 극히 일부가 분리된다.

[0146] 불량: 동박 표면에서 잔사가 많이 분리된다.

#### [0147] 평가예 3: 내열성 평가

[0148] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 동박에 대하여 내열성 평가는 다음과 같이 실시하였다.

[0149] 동박을 JEIO TECH 사의 OF-12 오븐을 사용하여 210℃의 온도에서 30분동안 열처리를 하여 산화변색 여부로 내열성을 평가하고 평가결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0150] 우수: 동박 표면이 변색되지 않았다.

[0151] 불량: 동박 표면이 변색되었다.

#### [0152] 평가예 4: 수지 투명성 평가

[0153] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 동박에 대하여 수지 투명성 평가를 다음과 같이 실시하였다.

[0154] 동박을 폴리이미드 필름(50 $\mu$ m)의 양면에 중합한 후에 전체를 열압착하여 필름을 열경화시킨 후 동박 부분을 염화 제 2철 수용액으로 에칭하여 샘플을 제작하였다.

[0155] 제작된 샘플의 한면에 글씨가 프린트된 종이를 붙이고 반대쪽을 육안으로 관찰하여 수지 투명성을 관찰하였다.

[0156] 수지투명성은 하기 기준에 따라 평가되었다. 도 7은 수지 투명성 평가에 따라 우수, 양호 및 불량으로 평가된 수지이다. 이러한 평가기준에 따라 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 및 비교예 2의 동박에 대한 수지투명성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0157] 우수: 프린트된 부위가 선명하게 보인다.

[0158] 양호: 프린트된 부위가 불투명하게 보인다.

[0159] 불량: 프린트된 부위가 거의 보이지 않는다.

#### [0160] 평가예 5: 광투과율 평가

[0161] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 동박에 대하여 광투과율 평가를 다음과 같이 실시하였다.

[0162] 동박을 폴리이미드 필름(50 $\mu$ m)의 양면에 중합한 후에 전체를 열압착하여 필름을 열경화시킨 후 동박 부분을 염화 제 2철 수용액으로 에칭하여 샘플을 제작하였다.

[0163] 제작된 샘플을 분광광도계를 이용하여 슬릿 10 mm, 파장 620nm의 조건으로 광투과율을 측정하고 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

	표면처리	잔사	내열성	수지투명성	광투과율
[0164]	실시예 1	니켈산화물	우수	우수	우수
	실시예 2	코발트산화물	양호	불량	우수
	실시예 3	코발트니켈산화물	우수	우수	우수
	비교예 1	미처리	불량	불량	불량
	비교예 2	니켈도금	우수	우수	불량

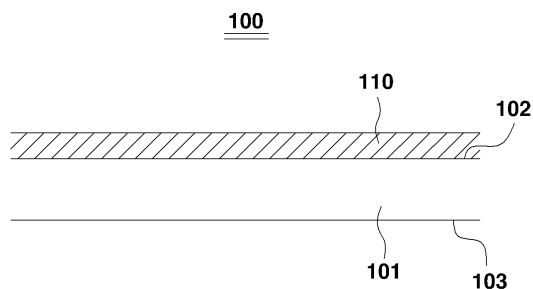
- [0165] 표 1에서 알 수 있듯, 표면처리층에 금속산화물이 포함된 실시예 1 내지 3의 경우 광투과율이 모두 우수한 특성을 나타내었다. 특히, 코발트니켈 복합산화물로 표면처리된 실시예3의 동박의 경우, 잔사여부, 내열성, 수지투명성 및 광투과율 모두에서 우수한 결과를 나타내었다.
- [0166] 그러나, 미세조화입자층만 형성되고, 추가적인 표면처리가 수행되지 않은 비교예 1은 잔사여부 및 내열성과 광투과율에서 낮은 결과를 나타내었다. 금속산화물이 아닌 금속도금처리를 수행한 비교예 2의 경우에는 잔사 여부 및 내열성에서 비교예1보다는 우수한 결과를 나타내었으나 수지투명성 및 광투과율면에서는 불량한 결과가 나타났다.
- [0167] 따라서, 금속산화물로 표면처리된 실시예 1 내지 실시예 3의 경우, PCB 공정의 광학정렬공정과 같이 높은 시인성을 요구하는 공정에서 불량률이 저하되고, 공정능률을 높일 수 있음을 알 수 있었다.
- [0168] 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니라, 첨부된 청구범위에 의해 해석되어야 한다. 또한, 본 발명에 대하여 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

## 부호의 설명

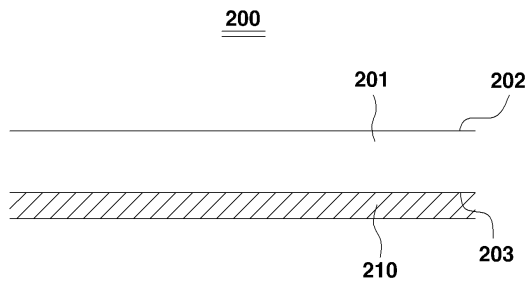
- [0169] 100, 200, 300, 400, 500, 600 동박
- 101, 201, 301, 401, 501, 601 미처리동박
- 102, 202, 302, 402, 502, 602 석출면
- 103, 203, 303, 403, 503, 603 광택면
- 110, 210, 410, 510 표면처리층
- 120, 220, 420, 520 미세조화입자층
- 310, 610 제1표면처리층
- 311, 611 제2표면처리층
- 620 제1미세조화입자층
- 621 제2미세조화입자층

## 도면

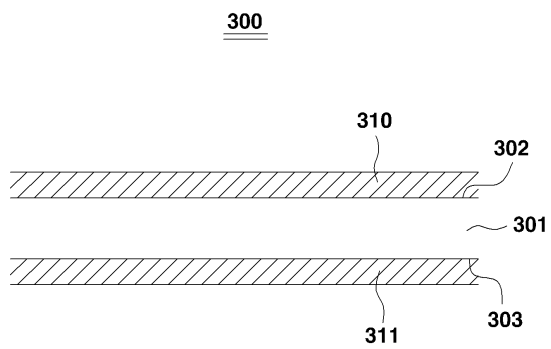
### 도면1



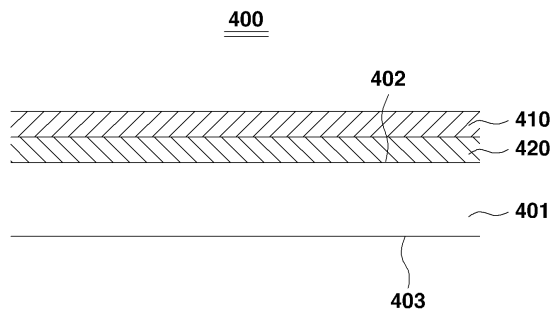
도면2



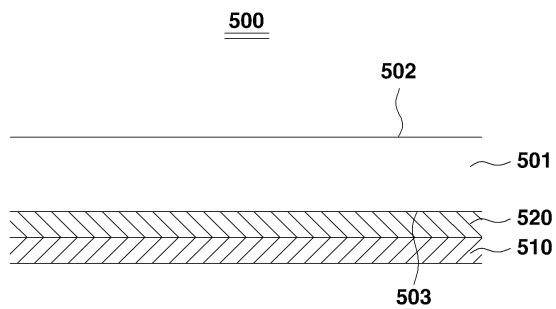
도면3



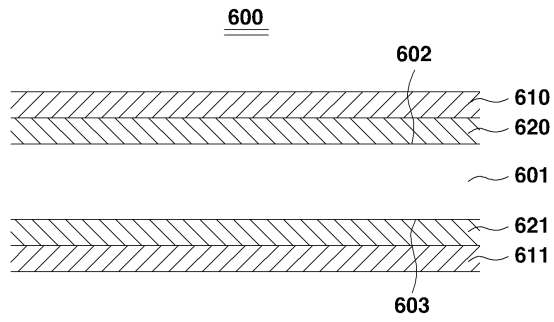
도면4



도면5



도면6



도면7

수지 투명성 불량

수지 투명성 양호

수지 투명성 우수

