



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일  
(11) 등록번호 10-2356179  
(24) 등록일자 2022년01월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 15/20 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)  
C25D 3/12 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)  
C25D 5/12 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)  
H05K 1/09 (2006.01) H05K 3/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B32B 15/20 (2013.01)  
C25D 1/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7009146(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월21일  
심사청구일자 2021년03월26일
- (85) 번역문제출일자 2021년03월26일
- (65) 공개번호 10-2021-0037020
- (43) 공개일자 2021년04월05일
- (62) 원출원 특허 10-2016-7013705  
원출원일자(국제) 2014년11월21일  
심사청구일자 2019년06월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/080921
- (87) 국제공개번호 WO 2015/080052  
국제공개일자 2015년06월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2013-245256 2013년11월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2008255462 A\*  
JP2009221592 A\*  
JP2010222657 A\*  
KR1020010089706 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
미쓰이금속광업주식회사  
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
- (72) 발명자  
마츠나가 데츠히로  
일본 3620017 사이타마켄 아게오시 후타츠미야  
656-2 미쓰이금속광업주식회사 전자재료사업본부  
내  
마츠다 미츠요시  
일본 3620017 사이타마켄 아게오시 후타츠미야  
656-2 미쓰이금속광업주식회사 전자재료사업본부  
내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 캐리어박이 부착된 구리박, 동장 적층판 및 프린트 배선판

(57) 요약

250℃ 이상의 온도가 부하되는 동장 적층판 제조에 사용해도, 구리박층으로부터 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능한 캐리어박이 부착된 구리박의 제공을 목적으로 한다. 이 목적을 달성하기 위해, 캐리어박/접합 계면층/구리박층의 층 구성을 구비하는 캐리어박이 부착된 구리박이며, 당해 캐리어박으로서, 250℃×60분의 가열 처

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용한 것을 특징으로 하는 캐리어박이 부착된 구리박 등을 채용한다.

(52) CPC특허분류

*C25D 3/12* (2020.08)

*C25D 3/38* (2013.01)

*C25D 5/12* (2020.08)

*C25D 7/0614* (2013.01)

*H05K 1/09* (2019.01)

*H05K 3/025* (2013.01)

*B32B 2307/54* (2013.01)

*B32B 2311/24* (2013.01)

*B32B 2457/08* (2013.01)

(72) 발명자

**다카나시 아키토시**

일본 3620017 사이타마켄 아게오시 후타즈미야  
656-2 미쓰이금속광업주식회사 전자재료사업본부  
내

**가와이 노부유키**

일본 3620017 사이타마켄 아게오시 후타즈미야  
656-2 미쓰이금속광업주식회사 전자재료사업본부  
내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

캐리어박/접합 계면층/구리박층의 층 구성을 구비하는 캐리어박이 부착된 구리박이며,

상기 캐리어박으로서, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용하고,

상기 가열 처리를 행한 후에 상기 접합 계면층 내에 존재하는 상기 캐리어박과 상기 구리박층과의 연결부의 최대 연결부 직경이 200nm 이하인 것을 특징으로 하는, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 캐리어박이 부착된 구리박의 두께 방향에 직교하는 방향을 길이 방향으로 하였을 때, 길이 2000nm의 접합 계면층 내에 존재하는 연결부의 총 길이가 500nm 이하인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 접합 계면층은 두께가 5nm~60nm인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 접합 계면층은 유기 성분을 사용하여 형성한 것인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 접합 계면층의 유기 성분은, 질소 함유 화합물, 황 함유 화합물 및 카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물 중 적어도 1개 이상을 포함하는 것인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 접합 계면층은 무기 성분을 사용하여 형성한 것인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 접합 계면층의 무기 성분은, Ni, Mo, Co, Cr, Fe, Ti, W, P 중 적어도 1종인, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

캐리어박이 부착된 구리박을 구성하는 상기 캐리어박과 상기 구리박층 사이에 내열 금속층을 구비하는, 캐리어박이 부착된 구리박.

**청구항 9**

제1항에 기재된 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는, 동장 적층판.

**청구항 10**

제1항에 기재된 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는, 프린트 배선판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본건 출원은, 캐리어박이 부착된 구리박에 관한 것이다. 특히, 고온 부하를 받은 후라도, 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능한 필러블 타입의 캐리어박이 부착된 구리박에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터 본건 출원인은, 파인 피치 회로를 구비하는 프린트 배선판의 제조 원료로서 특허문헌 1 등에 개시된 캐리어박이 부착된 구리박을 제안해 왔다. 특허문헌 1에 개시된 캐리어박이 부착된 구리박은, 이른바 필러블 타입의 캐리어박이 부착된 구리박이며, 캐리어박의 표면 상에, 유기계제를 사용하여 형성한 접합 계면층을 형성하고, 그 접합 계면층 상에 전해 구리박층을 석출 형성시킨 것을 특징으로 하고 있다. 당해 캐리어박이 부착된 구리박에 의하면, 접합 계면층의 박리 강도를 낮게 유지하고, 게다가 안정화시킬 수 있으므로, 프레스 성형한 후의 캐리어박의 박리 강도의 불안정성을 해소하고, 작은 힘으로 안정된 캐리어박의 박리를 하는 것이 가능해진다.

[0003] 그러나, 최근, 프린트 배선판 제조 프로세스에 있어서, 캐리어박이 부착된 구리박과 절연층 구성재를 접합할 때의 프레스 온도가 더욱 높아지는 경향이 있다. 특히, 300℃를 초과하는 온도가 부하되는 경우도 있다. 이러한 경우에는, 특허문헌 1에 개시된 캐리어박이 부착된 구리박에서는, 고온 부하에 의해 캐리어박과 전해 구리박의 금속끼리가 서로 확산됨으로써, 캐리어박과 전해 구리박이 연결되어, 전해 구리박으로부터 캐리어박을 박리할 수 없게 된다.

[0004] 따라서, 본건 출원인은, 300℃를 초과하는 온도가 부하되는 경우에도, 작은 힘으로 안정된 캐리어박의 박리를 하는 것이 가능한 캐리어박이 부착된 구리박으로서, 특허문헌 2에 기재된 캐리어박이 부착된 구리박을 제안해 왔다. 이 특허문헌 2에 개시된 캐리어 부착 구리박은, 티오시아누르산을 사용하여 접합 계면층을 형성함으로써, 가열 전 및 225~360℃의 범위에서의 가열 후에 있어서, 캐리어박과 전해 구리박의 접합 계면에서의 박리 강도가 200gf/cm 이하인 레벨을 실현하고 있다. 당해 캐리어박이 부착된 구리박에 의하면, 종래의 필러블 타입의 캐리어박이 부착된 구리박에 비해 극히 작고, 게다가 안정된 캐리어박의 제거가 가능해진다.

[0005] 또한, 본건 출원인은, 특허문헌 3에 있어서, 캐리어박의 표면에 유기계를 사용하여 유기 접합 계면층을 형성하고, 그 유기 접합 계면층 상에 니켈, 니켈 합금, 코발트, 코발트 합금 중 어느 하나를 사용한 이중 금속층을 형성하고, 그 이중 금속층 상에 전해 구리박층을 구비하는 캐리어박이 부착된 구리박의 제조 방법 등을 제안해 왔다. 이 제조 방법에 의해 얻어지는 캐리어박이 부착된 구리박은, 「캐리어박/유기 접합 계면층/니켈, 코발트 등의 이중 금속층/전해 구리박층」의 층 구성을 구비한다. 당해 캐리어박이 부착된 구리박은, 이중 금속층을 구비함으로써, 300℃를 초과하는 온도가 부하되는 경우에 캐리어박과 전해 구리박이 연결되는 것을 더욱 안정적으로 방지할 수 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2000-309898호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-068804호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2003-328178호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 그러나, 250℃ 이상의 온도가 부하된 경우에는, 특허문헌 2 및 특허문헌 3에 개시된 캐리어박이 부착된 구리박이라도, 캐리어박이 부착된 구리박의 캐리어박을 전해 구리박으로부터 박리할 때의 박리 강도(이하, 단순히 「캐리어박 박리 강도」라고 칭함)에 큰 로트 내 편차가 발생하고 있었다. 그리고, 이와 같이 캐리어박이 부착된 구리박의 캐리어박 박리 강도가 커질 때에는, 상술한 바와 같이 캐리어박과 전해 구리박이 연결되어, 전해 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리할 수 없게 된다고 하는 현상을 확인할 수 있었다.

[0008] 이 상태를 나타내는 것이 도 2이다. 이 도 2는, 종래의 캐리어박이 부착된 구리박에 대해 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후, 그 단면을 관찰한 것이다. 이 도 2의 하단의 확대된 접합 계면층 중에는, 고온 부하에 의해 형성된, 비교적 큰 상호 확산 부위를 확인할 수 있다. 이때의 상태를 모식적으로 알기 쉽게 나타낸 것이 도 3이다. 이 도 3 중에는, 캐리어박(2)과 구리박(3) 사이의 접합 계면층(4)을 관통하여, 고온 부하에 의해 형성된 상호 확산 부위(이하, 단순히 「연결부(5)」라고 칭함)를 나타내고 있다. 이 연결부(5)가 크고, 또한 많아지면, 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리할 수 없게 되는 것이 판명되어 왔다.

[0009] 이상의 점으로부터, 본건 발명은, 250℃ 이상의 온도가 부하되는 동장 적층판 제조에 사용해도, 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능하고, 로트 내 편차가 적은 캐리어박이 부착된 구리박의 제공을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 따라서, 본건 발명자들의 예의 연구 결과, 250℃ 이상의 온도로 가열 처리를 행한 후의 캐리어박이 부착된 구리박에 있어서, 캐리어박이 이하에 서술하는 일정 조건을 구비함으로써, 캐리어박과 구리박 사이의 접합 계면층에 연결부가 형성되는 것이 억제되어, 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능한 것에 상도하였다. 이하, 이 기술 사상에 대해 설명한다.

[0011] 캐리어박이 부착된 구리박: 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 캐리어박/접합 계면층/구리박층의 층 구성을 구비하고, 당해 캐리어박으로서, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용한 것을 특징으로 한다.

[0012] 동장 적층판: 본건 출원에 관한 동장 적층판은, 상술한 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 프린트 배선판: 본건 출원에 관한 프린트 배선판은, 상술한 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0014] 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 250℃ 이상의 온도가 부하되어도, 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능하고, 로트 내 편차를 적게 할 수 있다. 따라서, 250℃ 이상의 온도가 부하되는 동장 적층판 제조에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1은 실시예 2에 있어서, 캐리어박으로서 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상」의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용한 캐리어박이 부착된 구리박의 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 단면 관찰 사진이다.

도 2는 비교예에 있어서, 캐리어박으로서 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 미만」의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용한 캐리어박이 부착된 구리박의 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 단면 관찰 사진이다.

도 3은 캐리어박이 부착된 구리박에 대해 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에, 소정의 접합 계면층 중에 존재하는 연결부가 6개인 경우를 상정한 단면 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 본건 출원에 관한 「캐리어박이 부착된 구리박」, 「동장 적층판」 및 「프린트 배선판」의 형태에 관하여 설명한다.

- [0017] 캐리어박이 부착된 구리박의 형태: 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 캐리어박/접합 계면층/구리 박층의 층 구성을 구비하고 있다. 그리고, 이 캐리어박으로서, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박을 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 또한, 「250℃×60분」이라고 하는 가열 조건은, 프린트 배선판용 구리박과 프리프레그 등의 절연층 구성재를 적층하여 동장 적층판을 제조할 때에 일반적으로 채용되는 가열 조건에 상당한다.
- [0018] 캐리어박으로서 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도가 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상」의 전해 구리박을 채용하면, 가열 공정에 있어서의 캐리어박의 결정 성장을 저해함으로써 가열 공정에 있어서의 캐리어박 층의 구리의 확산을 느리게 할 수 있어, 연결부가 형성되는 것을 방지할 수 있다. 그 결과, 로트 내 편차 없이 가열 후에 구리박층으로부터 캐리어박을 박리할 때의 박리 강도가 안정되어 200gf/cm 이하로 되고, 바람직하게는 50gf/cm 이하로 억제할 수 있다. 한편, 캐리어박으로서, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도가 40kgf/mm<sup>2</sup> 미만인 전해 구리박을 사용하면, 로트에 따라서는, 상기 연결부가 형성되어, 가열 후에 구리박층으로부터 캐리어박을 박리할 때의 박리 강도가 200gf/cm를 초과하는 경우가 있다. 또한, 연결부가 형성된 개소에 있어서는, 구리박층이 파열되어, 캐리어박의 표면에 잔류하는 경우도 있다. 이들의 점으로부터, 상기 가열 조건에서 가열 처리를 행한 후의 인장 강도가 40kgf/mm<sup>2</sup> 미만인 전해 구리박을 캐리어박으로서 사용하는 것은, 박리 작업이 곤란해지는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.
- [0019] 본건 출원에 관한 캐리어박은, 상기 가열 조건에서의 가열 후의 인장 강도가 상기 특정한 범위에 있으면 되고, 당해 캐리어박의 가열 전의 인장 강도는 특별히 한정되는 것은 아니다. 당해 캐리어박으로서, 가열 전의 상태에 있어서, 아연이나 주석 등의 금속 성분에 의해 피복된 전해 구리박도 사용 가능하다. 아연이나 주석 등의 금속 성분에 의해 피복된 전해 구리박을 250~400℃ 정도로 가열하면, 피복 금속 성분이 전해 구리박 내로 확산되어, 가열 공정에 있어서의 캐리어박의 결정 성장이 저해되므로, 가열 전의 기계적 강도를 유지할 수 있다. 따라서, 이러한 전해 구리박도 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박의 캐리어박으로서 적합하다.
- [0020] 또한, 당해 전해 구리박은, 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 평균 결정 입경이 1.0μm 미만」인 것이 바람직하다. 전해 구리박의 결정 조직과, 인장 강도의 사이에는 일정한 상관 관계가 있어, 결정 조직을 구성하는 결정립이 미세하면, 그 전해 구리박의 인장 강도는 비교적 높은 값을 나타낸다. 평균 결정 입경이 1.0μm 미만이라고 하는 미세한 결정립에 의해 구성되는 전해 구리박은, 대략 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 높은 인장 강도를 나타낸다. 또한, 본건 출원에 있어서의 평균 결정 입경이라 함은, EBSD법에 준하여, 전해 구리박의 단면의 결정 상태를 나타내는 화상 데이터를 EBSD 해석함으로써 행한다. 또한, 구체적인 측정 방법의 일례에 대해서는, 실시예 중에서 설명한다.
- [0021] 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 당해 접합 계면층 내에 캐리어박과 구리박층을 연결하는 연결부를 구비하고, 그 최대 연결부 직경이 200nm 이하인 것이 바람직하다. 이 최대 연결부 직경이 200nm를 초과한 부위가 존재하면, 그 부위에서 캐리어박을 박리하는 것이 곤란해지는 경우가 있고, 캐리어박을 무리하게 박리하면, 200nm를 초과한 연결부에서 구리박층이 파열되어, 캐리어박의 표면에 잔류하는 경향이 높아진다. 단, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박에 있어서 연결부라 함은, 상기 가열 조건 등에 의해 가열되었을 때, 캐리어박과 구리박층의 사이에서 구리가 서로 확산됨으로써, 당해 접합 계면층을 관통하여, 당해 캐리어박과 당해 구리박층을 연결하는 상호 확산 부위를 나타내고 있다.
- [0022] 또한, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 당해 캐리어박이 부착된 구리박의 두께 방향에 직교하는 방향을 길이 방향으로 하였을 때, 2000nm에 상당하는 접합 계면층 내에 존재하는 연결부의 총 길이가 500nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 연결부의 총 길이는, 2000nm의 길이의 접합 계면층 내에 존재하는 각 연결부의 각 연결부 직경의 합계 길이에 상당한다. 이 연결부의 총 길이가 500nm를 초과하면, 가열에 의한 상호 확산이 과잉으로 일어나 있는 것으로 되어, 캐리어박의 박리가 곤란해지는 경우가 있어 바람직하지 않다.
- [0023] 그리고, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 상기 캐리어박이 부착된 구리박에 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 당해 접합 계면층의 단면에 있어서, 길이 2000nm에 상당하는 당해 접합 계면층 내에 존재하는 평균 연결부 직경이 50nm 이하인 것이 바람직하다. 이 평균 연결부 직경이 50nm를 초과하면, 구리박층으로부터 캐리어박을 박리할 때의 박리 강도가 200gf/cm를 초과하는 경우가 있고, 구리박층이 파열되어 캐리어박의 표면에 잔류하게 되므로 바람직하지 않다. 여기서, 도 3의 부호 5로 나타낸 것이, 가열에 의해 캐리어박(2)과 구리박층(3) 사이에서 일어난 구리의 확산에 의해 형성된 「연결부」이고, 도 3에 부호 「R1, R2, R3, R4, R5, R6」으로 나타낸 것이 「연결부 직경」이다. 그리고, 도 3의 경우 「평균 연결부 직경」이라 함은, 6개의 연결부 직경 R1, R2, R3, R4, R5, R6을 더한 합의 값을, 6으로 나눈 값이 된다.

- [0024] 이상에 서술해 온 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박의 상기 접합 계면층은, 두께 5nm~60nm인 것이 바람직하다. 이 접합 계면층이 두께 5nm 미만으로 되면, 캐리어박과 구리박층의 거리가 지나치게 가까워져, 캐리어박과 구리박층 사이에서 일어나는 구리의 확산이 용이해지므로 바람직하지 않다. 한편, 접합 계면층이 두께 60nm를 초과하면, 캐리어박이 구리박층을 보유 지지하는 것이 불안정해지므로 바람직하지 않다. 그리고, 당해 접합 계면층은, 두께 5nm~30nm인 것이 더욱 바람직하다. 당해 접합 계면층이 두께 30nm 이하인 경우, 접합 계면층의 두께의 편차가 적어져, 가열에 의해 접합 계면 내에 형성되는 연결부의 분포가 극히 균일해지므로, 구리박층으로부터 캐리어박을 박리할 때의 박리 강도가 안정되기 때문이다.
- [0025] 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박의 상기 접합 계면층은, 유기 성분을 사용하여 형성하는 「유기계 접합 계면층」과, 무기 성분을 사용하여 형성하는 「무기계 접합 계면층」이 있다.
- [0026] 그리고, 「유기계 접합 계면층」을 채용하는 경우는, 유기 성분으로서, 질소 함유 유기 화합물, 황 함유 유기 화합물 및 카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물 중 적어도 1개 이상을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 질소 함유 유기 화합물에는, 치환기를 갖는 질소 함유 유기 화합물을 포함하고 있다. 구체적으로는, 질소 함유 유기 화합물로서는, 치환기를 갖는 트리아졸 화합물인 1,2,3-벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸, N',N'-비스(벤조트리아졸릴메틸)우레아, 1H-1,2,4-트리아졸 및 3-아미노-1H-1,2,4-트리아졸 등을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 황 함유 유기 화합물로서는, 머캅토벤조티아졸, 티오시아누르산 및 2-벤즈이미다졸티올 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 카르복실산으로서는, 모노카르복실산을 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 올레산, 리놀산 및 리놀렌산 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 유기 성분은, 고온 내열성이 우수하고, 캐리어박의 표면에 두께 5nm~60nm의 접합 계면층을 형성하는 것이 용이하기 때문이다.
- [0027] 그리고, 「무기계 접합 계면층」을 채용하는 경우에는, 무기 성분으로서 Ni, Mo, Co, Cr, Fe, Ti, W, P, 또는 이들을 주성분으로 하는 합금 또는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 가능하다. 이들 무기계 접합 계면층의 경우, 전해 도금법, 무전해 도금법 등의 습식 성막법이나 스퍼터링법, 증착법 등의 건식 성막법 등의 공지의 방법을 사용하여 형성하는 것이 가능하다.
- [0028] 이상에 서술해 온 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 캐리어박/접합 계면층/구리박층의 층 구성을 구비한다. 가열 후에 구리박층으로부터 캐리어박을 안정적으로 박리 가능하게 하기 위해서는, 상술한 바와 같이, 접합 계면층을 개재하여 캐리어박과 구리박층 사이에 있어서의 구리의 확산을 억제할 필요가 있다. 이 구리의 확산 거동을 더욱 효과적으로 억제하기 위해, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 캐리어박과 구리박층 사이에, 가열에 의한 구리의 확산을 억제하기 위해 내열 금속층을 형성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 「캐리어박/접합 계면층/내열 금속층/구리박층」, 「캐리어박/내열 금속층/접합 계면층/구리박층」 등의 층 구성을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0029] 그리고, 이 내열 금속층은, 내열 안정성을 고려하여, 니켈이나, 니켈-인, 니켈-크롬, 니켈-몰리브덴, 니켈-몰리브덴-코발트, 니켈-코발트, 니켈-텅스텐, 니켈-주석-인 등의 니켈 합금, 코발트, 코발트-인, 코발트-몰리브덴, 코발트-텅스텐, 코발트-구리, 코발트-니켈-인, 코발트-주석-인 등의 코발트 합금 중 어느 하나로 구성된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이 내열 금속층은, 전해 도금법, 무전해 도금법 등의 습식 성막법이나 스퍼터링법, 증착법 등의 건식 성막법 등의 공지의 방법을 사용하여 형성하는 것이 가능하다. 그리고, 내열 금속층의 두께는, 1nm~50nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박에 있어서, 캐리어박의 두께에 관하여, 특별한 한정은 없고, 캐리어박으로서의 기능 가능한 9 $\mu$ m~200 $\mu$ m의 두께로 생각하면 충분하다. 또한, 구리박층의 두께에 관해서도, 특별한 한정은 없지만, 캐리어박을 필요로 하는 얇은 구리박이라고 생각하고, 0.1 $\mu$ m~18 $\mu$ m 정도의 두께로 생각하면 된다.
- [0031] 이상에 서술해 온 캐리어박이 부착된 구리박은, 캐리어박으로서 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박」을 사용하여, 캐리어박/접합 계면층/구리박층의 층 구성을 구비하면 되고, 구리박층을 구성하는 구리박에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 제법에 대해서도 한정은 없다. 예를 들어, 구리박층은, 전해 도금법, 혹은 무전해 도금법 등의 습식 성막법에 의해 형성된 구리층이어도 되고, 스퍼터링법, 증착법 등의 건식 성막법에 의해 형성된 구리층이어도 되고, 이들 제법을 적절하게 병용하여, 구리박층을 제법이 상이한 복수의 구리층에 의해 형성해도 된다. 그러나, 건식 성막법과 비교하면 제조 비용이 저렴한 것 등으로부터, 습식 성막법에 의해 형성된 구리층인 것이 바람직하다. 또한, 무전해 도금법과 비교하면, 소정의 두께의 구리층을 공업적 제조 속도에 알맞은 속도로 성막할 수 있다고 하는 관점에서, 전해

도금법에 의해 형성한 전해 구리박층인 것이 바람직하다. 전해 구리박은, 그 결정 조직이 에칭 가공에 적합한 것으로 되어, 프린트 배선판 등의 회로 형성층으로서 사용하는 것에 적합하다. 구리박층을 전해 도금법에 의해 성막하는 경우, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 예를 들어 상술한 특허문헌 1에 개시된 제조 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 캐리어박 표면을 산세 처리 등에 의해 청정화하고, 청정화한 캐리어박의 표면에 접합 계면층을 형성하고, 그 접합 계면층 상에 구리박층을 형성하고, 필요에 따라서 당해 구리박층의 표면에 조화 처리, 방청 처리, 실란 커플링제 처리 등을 실시하고, 건조 처리하여 제조할 수 있다.

[0032] 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 후술하는 동장 적층판, 프린트 배선판을 제조할 때 사용할 수 있다. 또한, 코어리스 빌드 업 다층 프린트 배선판을 제조할 때, 당해 캐리어박이 부착된 구리박을 지지 기관으로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 당해 캐리어박이 부착된 구리박과 프리프레그 등을 적층한 지지 기관의 표면에, 빌드 업법에 의해 필요한 층수의 빌드 업층을 형성한다. 그 후, 당해 캐리어박이 부착된 구리박의 접합 계면층에서 캐리어박과 구리박층을 박리하여, 빌드 업층을 분리한다. 이러한 공정에 의해, 코어리스 빌드 업 다층 프린트 배선판을 얻을 수 있다. 당해 캐리어박이 부착된 구리박을 지지 기관으로서 사용하면, 당해 캐리어박이 부착된 구리박 상에 절연층을 적층할 때 등에, 250℃ 이상의 온도로 가열되어도, 전술한 바와 같이, 캐리어박으로부터 구리박층으로의 구리의 확산이 느려, 상기 연결부가 형성되는 것을 억제할 수 있다. 이로 인해, 캐리어박과 구리박층을 박리할 때, 캐리어박을 안정적으로 박리할 수 있다. 따라서, 빌드 업층을 형성한 후, 캐리어박과 구리박층을 박리할 때, 구리박층이 캐리어박 측에 잔류하는 등의 문제가 발생하지 않아, 수율의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 전술한 바와 같이, 캐리어박의 인장 강도가 높기 때문에, 지지 기관에 요구되는 기계적 강도를 만족시킬 수 있고, 지지 기관의 휨 등을 방지하여 핸들링을 용이하게 할 수 있다. 또한, 당해 캐리어박이 부착된 구리박의 캐리어박의 두께가 얇아도, 지지 기관에 요구되는 기계적 강도를 만족시킬 수 있으므로, 지지 기관의 휨 등을 방지하기 위해 캐리어박의 두께를 두껍게 할 필요가 없어, 자원의 불필요한 소비를 억제할 수 있다.

[0033] 동장 적층판: 본건 출원에 관한 동장 적층판은, 상술한 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박과 절연층 구성재를 접합한 것이며, 리지드 동장 적층판, 플렉시블 동장 적층판 모두를 포함한다. 즉, 여기서 말하는 절연층 구성재의 종류에 관해서는, 특별한 한정은 없다. 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하면, 절연층 구성재에 접합할 때, 250℃ 이상의 온도로 가열되어도, 상술한 바와 같이, 연결부가 형성되기 어렵기 때문에, 캐리어박을 안정적으로 박리할 수 있다. 또한, 캐리어박의 두께가 얇아도, 충분한 기계적 강도를 가지므로, 당해 동장 적층판을 핸들링할 때, 동장 적층판의 휨 등의 문제가 발생하기 어려워, 핸들링이 용이해진다.

[0034] 프린트 배선판: 본건 출원에 관한 프린트 배선판은, 상술한 본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하여 얻어진 것이며, 리지드 타입의 프린트 배선판, 플렉시블 타입의 프린트 배선판 모두를 포함한다. 또한, 본건 출원에 관한 프린트 배선판은, 편면 프린트 배선판, 양면 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판 등, 모든 프린트 배선판을 포함한다.

[0035] 실시예 1

[0036] 캐리어박의 제조: 구리 농도 80g/L, 프리 황산 농도 250g/L, 염소 농도 2mg/L, 젤라틴 농도 2mg/L, 액온 50℃의 황산계 구리 전해액을 사용하고, 전류 밀도 60A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 두께 18μm의 전해 구리박을 제조하고, 이것을 캐리어박으로서 사용하였다. 이때의 전해 구리박의 상태의 인장 강도가 43.8kgf/mm<sup>2</sup>, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도는 42.2kgf/mm<sup>2</sup>였다. 또한, 캐리어박의 상태 및 가열 후의 인장 강도의 측정은, IPC-TM-650에 준거하여 행하였다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서도 마찬가지이다.

[0037] 접합 계면층의 형성: 상기 캐리어박의 표면에 접합 계면층을 다음과 같이 하여 형성하였다. 황산 농도 150g/L, 구리 농도 10g/L, 카르복시벤조트리아졸(CBTA) 농도 800mg/L, 액온 30℃의 유기제 함유 회황산 수용액에 캐리어박을 30초간 침지하고, 캐리어박에 부착된 오염 성분을 산세 제거함과 함께, 캐리어박의 표면에 CBTA를 흡착시켜, 캐리어박의 표면에 CBTA로 이루어지는 접합 계면층을 형성하고, 「접합 계면층을 구비하는 캐리어박」으로 하였다.

[0038] 구리박층의 형성: 다음으로, 황산계 구리 전해액 중에서, 「접합 계면층을 구비하는 캐리어박」을 캐소드 분극하고, 접합 계면층의 표면에, 구리박층을 형성하여 캐리어박이 부착된 구리박을 얻었다. 이 구리박층의 형성은, 구리 농도 70g/L, 프리 황산 농도 150g/L, 액온 45℃의 황산계 구리 전해액을 사용하고, 전류 밀도 30A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 두께 3μm의 구리박층을 형성하였다.



- [0039] 구리박층의 표면 처리: 상기에서 얻어진 캐리어박이 부착된 구리박의 구리박층의 표면에, 조화 처리를 행하지 않고, 아연-니켈 합금 방청층을 형성하고, 전해 크로메이트 처리, 아미노계 실란 커플링제 처리를 실시하여, 표면 처리한 캐리어박이 부착된 구리박을 얻었다.
- [0040] 평균 결정 입경의 측정: 캐리어박의 결정 입경의 측정에는, EBSD 평가 장치(OIM Analysis, 가부시키가이샤 TSL 솔루션즈제)를 탑재한 FE 총형의 주사형 전자 현미경(SUPRA 55VP, 칼자이스 가부시키가이샤제) 및 부속의 EBSD 해석 장치를 사용하였다. 이 장치를 사용하여, 적절하게 단면 가공된 당해 샘플에 대해, EBSD법에 준하여, 캐리어박의 단면의 결정 상태의 화상 데이터를 얻어, 이 화상 데이터를, EBSD 해석 프로그램(OIM Analysis, 가부시키가이샤 TSL 솔루션즈제)의 분석 메뉴에 의해, 평균 결정 입경의 수치화를 행하였다. 본 평가에 있어서는, 방위차 5° 이상을, 결정 입계로 간주하였다. 또한, 관찰 시의 주사형 전자 현미경의 조건은, 가속 전압: 20kV, 애퍼처 직경: 60mm, High Current mode, 시료 경사 각도: 70° 로 하였다. 이 측정 결과를 표 1에 통합하여 나타낸다.
- [0041] 박리 강도의 측정: 상태 및 가열 후의 캐리어박의 박리 강도를, IPC-TM-650에 준거하여 행하였다. 측정 시에는, 다음의 방법으로 제작한 판형 시험편을 사용하였다. 먼저, 상술한 캐리어박이 부착된 구리박의 구리박층의 표면에, 접착제를 사용하여 절연 수지층 구성제를 접합하여, 동장 적층판을 제작하였다. 이때, 절연층 구성재로서, 두께 100 $\mu$ m의 경화된 프리프레그를 사용하였다. 그리고, 이 동장 적층판의 표면에 있는 캐리어박을 커팅하여, 폭 10mm×길이 10cm의 판형 시험편을 제작하였다. 또한, 상태 박리 강도 측정용의 시료를 제작하는 경우에는, 가열 처리 전의 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하고, 가열 후의 박리 강도 측정용의 시료를 제작하는 경우는, 미리 250℃×60분의 가열 처리를 행한 캐리어박이 부착된 구리박을 사용하였다. 또한, 가열 후의 캐리어박의 박리 강도에 관해서는, 캐리어박이 부착된 구리박의 서로 다른 5개소에서 채취하여 각각 측정을 행하고, 5회의 측정값의 범위를 나타냈다. 이 측정 결과를 표 1에 통합하여 나타낸다.
- [0042] 연결부 직경의 측정: 평균 결정 입경의 측정에 사용한 상기 캐리어박이 부착된 구리박의 단면의 화상 데이터에 기초하여, 상기에서 얻어진 캐리어박이 부착된 구리박에 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 접합 계면층의 단면에 있어서, 도 3에 모식적으로 도시한 방법과 마찬가지로 하여, 길이 2000nm에 상당하는 접합 계면층 내에 존재하는 연결부 직경을 구하여, 평균 연결부 직경, 연결부의 총 길이, 최대 연결부 직경을 구하였다. 이 측정 결과를 표 1에 통합하여 나타낸다.
- [0043] 실시예 2
- [0044] 실시예 2는, 실시예 1의 「접합 계면층의 형성」과 「구리박층의 형성」의 사이에, 「내열 금속층의 형성」의 공정을 마련한 점이 상이할 뿐이다. 따라서, 「내열 금속층의 형성」에 관해서만 서술한다.
- [0045] 내열 금속층의 형성: 접합 계면층의 표면에 내열 금속층으로서 니켈층을 형성하였다. 이 내열 금속층의 형성은, 니켈 전해액으로서, 황산니켈(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) 330g/L, 염화니켈(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 45g/L, 붕산 35g/L, 액온 45℃, pH3의 와트욕을 사용하고, 전류 밀도 2.5A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 환산 두께 10nm의 니켈층을 형성하였다.
- [0046] 이하, 실시예 1과 마찬가지로, 「내열 금속층 및 접합 계면층을 구비하는 캐리어박」의 내열 금속층 및 접합 계면층이 존재하는 표면에 구리박층을 형성하고, 그 구리박층의 표면에 표면 처리를 실시하여 캐리어박이 부착된 구리박을 얻었다. 실시예 2에서 얻은 캐리어박이 부착된 전해 구리박의 단면 관찰 사진을 도 1에 나타낸다.
- [0047] 실시예 3
- [0048] 실시예 3은, 실시예 1과 캐리어박이 상이할 뿐이다. 따라서, 실시예 1과 상이한 캐리어박의 제조에 관해서만 서술한다.
- [0049] 캐리어박의 제조: 구리 농도 80g/L, 프리 황산 농도 140g/L, 염소 농도 0.25mg/L, 요오드화칼륨(KI)을 사용한 요오드 농도 5.0mg/L, 용액 온도 50℃의 황산계 구리 전해액을 사용하고, 전류 밀도 75A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 두께 18 $\mu$ m의 전해 구리박을 제조하고, 이것을 캐리어박으로서 사용하였다. 이때의 전해 구리박의 상태의 인장 강도는 48.7kgf/mm<sup>2</sup>, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도는 45.0kgf/mm<sup>2</sup>였다.
- [0050] 실시예 4
- [0051] 실시예 4는, 실시예 1과 캐리어박이 상이할 뿐이다. 따라서, 실시예 1과 상이한 캐리어박의 제조에 관해서만 서술한다.

- [0052] 캐리어박의 제조: 구리 농도 80g/L, 황산 농도 140g/L, 분자량 10000의 폴리에틸렌이민 농도 53mg/L, 염소 농도 2.2mg/L, 액온 50℃의 황산계 구리 전해액을 사용하고, 전류 밀도 70A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 두께 18μm의 전해 구리박을 제조하고, 이것을 캐리어박으로서 사용하였다. 이때의 전해 구리박의 상태의 인장 강도는 62.2kgf/mm<sup>2</sup>, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도는 48.1kgf/mm<sup>2</sup>였다.
- [0053] 실시예 5
- [0054] 실시예 5는, 실시예 1과 캐리어박이 상이할 뿐이다. 따라서, 실시예 1과 상이한 캐리어박의 제조에 관해서만 서술한다.
- [0055] 캐리어박의 제조: 실시예 5에서는, 구리 농도 80g/L, 황산 농도 140g/L, 분자량 10000의 폴리에틸렌이민 100mg/L, 염소 농도 1.0mg/L, 액온 50℃의 황산 산성 구리 전해액을 사용하고, 전류 밀도 70A/dm<sup>2</sup>로 전해하여, 두께 18μm의 전해 구리박을 제조하고, 이것을 캐리어박으로서 사용하였다. 이때의 전해 구리박의 상태의 인장 강도는 79.0kgf/mm<sup>2</sup>, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도는 55.4kgf/mm<sup>2</sup>였다.
- [0056] 비교예
- [0057] 비교예에서는, 실시예 1에서 캐리어박으로서 사용한 전해 구리박 대신에, 상태의 인장 강도가 40.3kgf/mm<sup>2</sup>, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후의 인장 강도가 35.0kgf/mm<sup>2</sup>인 전해 구리박을 캐리어박으로서 사용하였다. 그 박의 공정에 관해서는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 비교예의 캐리어박이 부착된 구리박을 얻었다. 그리고, 실시예와 마찬가지로 캐리어박의 평균 결정 입경, 캐리어박의 박리 강도, 연결부 직경을 측정하였다. 각 측정 결과를, 표 1에 통합하여 나타낸다. 또한, 비교예에서 얻은 캐리어박이 부착된 전해 구리박의 단면 관찰 사진을 도 1에 나타낸다.
- [0058] [실시예와 비교예의 대비]

표 1

평균 결정 입경	상태	μm	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예
	가열 후*							
인장 강도	상태	kgf/mm <sup>2</sup>	43.8	43.8	48.7	82.2	79	40.3
	가열 후*		42.2	42.2	45.0	48.1	55.4	35.0
평균 연결부 직경		mm	30	30	20	20	20	60
연결부의 총 길이			450	390	300	140	100	600
최대 연결부 직경		50	50	50	30	20	250	
내열 금속층의 유무	무			유		무		유
	유							
캐리어박의 박리 강도	상태	gf/cm	5	5	7	6	5	5
	가열 후*		20~22	18~20	16~18	10~11	8~9	25~210

\*가열 후라 함은, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후를 말한다.

[0059]

[0060]

이 표 1로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 실시예 1~실시예 5에 관해서는, 캐리어박으로서 「250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 40kgf/mm<sup>2</sup> 이상의 인장 강도를 구비하는 전해 구리박」을 사용하고 있다. 이에 반해, 비교예의 캐리어박은, 250℃×60분의 가열 처리를 행한 후에 35.0kgf/mm<sup>2</sup>의 인장 강도밖에 구비하지 않고 있다. 그 결과, 실시예 1~실시예 5에 관해서는, 「접합 계면층 중에 존재하는 연결부 중, 최대 연결부 직경이 200nm 이하」, 「길이 2000nm에 상당하는 접합 계면층 중에 존재하는 연결부의 총 길이가 500nm 이하」로 되었다. 그런데, 비교예의 경우, 상기 최대 연결부 직경이 200nm를 초과하고, 상기 연결부의 총 길이도 500nm를 초과하고 있다. 따라서, 비교예의 캐리어박의 박리 강도 및 편차가 실시예에 비해 극히 높은 값으로 되어 있는 것을 이해할 수 있다. 이 비교예 레벨의 캐리어박의 박리 강도의 경우, 이들의 편차가 발생하므로 캐리어박의 박리가 곤란해지는 경우가 있다.

**산업상 이용가능성**

[0061]

본건 출원에 관한 캐리어박이 부착된 구리박은, 250℃ 이상의 온도가 부하되어도, 전해 구리박으로부터 캐리어박을 용이하게 박리하는 것이 가능하므로, 250℃ 이상의 온도가 부하되는 동장 적층판 제조에 있어서 적합하게 사용할 수 있다. 구리박층으로부터 캐리어박을 박리할 때의 박리 강도가 낮은 위치에서 안정되므로, 캐리어박의 박리 작업을 용이하게 행할 수 있다.

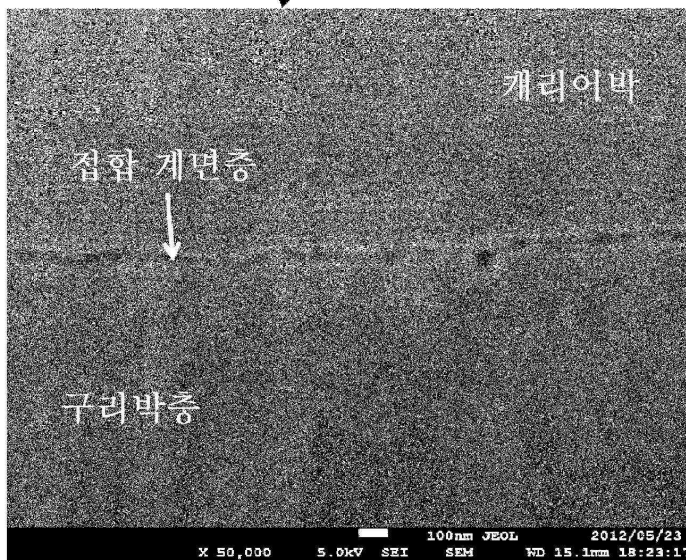
**부호의 설명**

[0062]

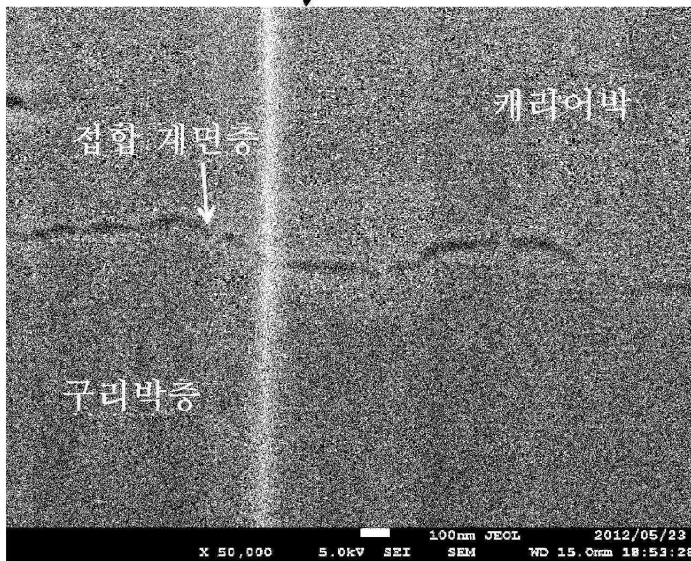
- 1 : 캐리어박이 부착된 구리박
- 2 : 캐리어박
- 3 : 구리박층
- 4 : 접합 계면층
- 5 : 연결부

**도면**

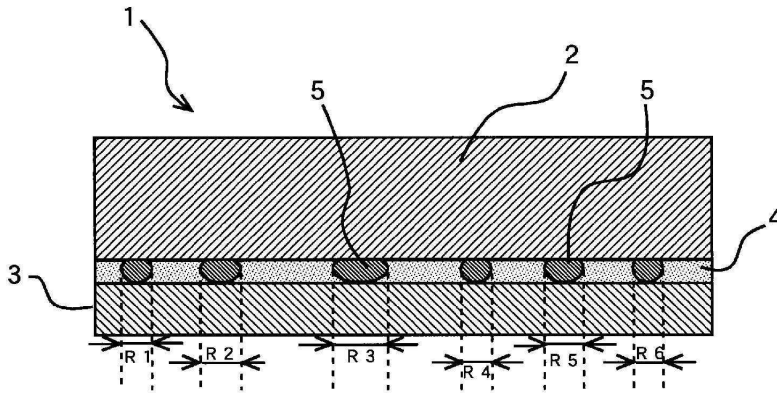
**도면1**



도면2



도면3



[최대 연결부 직경] = R 3

[연결부 총 길이] = R 1 + R 2 + R 3 + R 4 + R 5 + R 6

[평균 연결부 직경] =  $\frac{R 1 + R 2 + R 3 + R 4 + R 5 + R 6}{6}$