(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 1 월 16 일 (16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/014267 A1

(51) 국제특허분류:
C25D 1/04 (2006.01) *C25D 1/20* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/009822

(22) 국제출원일: 2024 년 7 월 10 일 (10.07.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0090820 2023 년 7 월 13 일 (13.07.2023) KR

(71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (**DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION**) [KR/KR]; 49315 부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, Busan (KR).

(72) 발명자: **김정한 (KIM, Jung Han)**; 51507 경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18, 107동 1003호, Gyeongsangnam-do (KR). **이효종 (LEE, Hyo Jong)**; 48089 부산광역시 해운대구 해운대로 428, 110동 404호, Busan (KR). **송유진 (SONG, Yu Jin)**; 46627 부산광역시 북구 모분재로105번길 53, 101동 1105호, Busan (KR). **신한균 (SHIN, Han Kyun)**; 51169 경상남도 창원시 의창구 명지로10번길 6, Gyeongsangnam-do (KR).

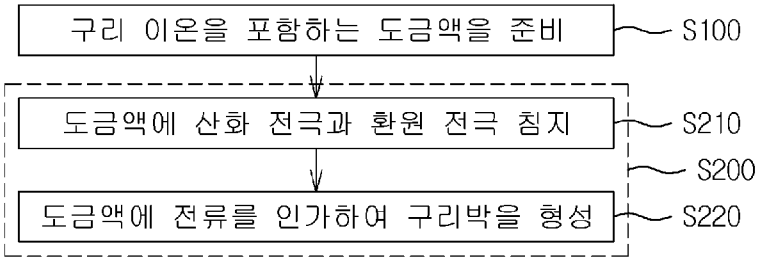
(74) 대리인: **전용철 (JUN, Yong Cheul)**; 47823 부산광역시 동래구 충렬대로 134-1 2층, 마이스타 24특허법률사무소, Busan (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING COPPER FOIL HAVING POROUS STRUCTURE

(54) **발명의 명칭:** 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법



S100 ... Prepare plating solution containing copper ions
S210 ... Dip oxidation electrode and reduction electrode in plating solution
S220 ... Form copper foil by applying current to plating solution

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacturing a copper foil having a porous structure. A method for manufacturing a copper foil having a porous structure according to one aspect of the present invention may comprise the steps of: preparing a plating solution containing copper ions and at least one of chlorine ions or SPS; dipping an oxidation electrode and a reduction electrode in the plating solution; and manufacturing a copper foil by reducing the copper ions by applying a current to the plating solution, wherein the driving force required for the nucleation of the copper ions is reduced by at least one of the chlorine ions or the SPS contained in the plating solution.

(57) **요약서:** 본 발명은 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 일면에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나와 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계; 상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온을 환원시켜 구리박을 제조하되, 상기 도금액에 포함된 상기 염소 이온과 상기 SPS 중 적어도 하나에 의해 상기 구리 이온의 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 다공성 구조를 갖는 상기 구리박을 제조하는 단계;로 구성될 수 있다.

WO 2025/014267 A1

[다음 쪽 계속]

ME, 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 금속 전기도금 기술을 이용하여 제조되는 금속박(metal foil)은 Si 웨이퍼 반도체 및 PCB(printed circuit board)에서의 금속 배선을 제작하는데 사용되고 있고, 특히, 최근 전기차의 수요 증가로 인해 이차전지용 음극 집전체로서 사용하기 위해 구리박(copper foil) 중에서도 전해구리박의 수요가 급증하고 있다.

[3] 구리박은 크게 압연구리박과 전해구리박으로 나뉘고, 전해구리박은 도금액 으로 기판상에 전기도금하는 것을 통해 금속 구리박을 제조되는 것으로, PCB 등의 전자회로 배선을 제작하는데 사용하거나 FCCL(flexible Cu cladded layer)의 유연성 기판을 제조하는 데 널리 사용되고 있다. 최근 이차전지용 음극 집전체를 연결하는데 전해구리박이 활용되며, 최근 이차전지의 용량, 수명 및 에너지 밀도 등을 향상시키기 위해 다공성 구리박에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[4] 다공성 구리박은 초음파 충격 처리(Ultrasonic peening), 레이저 가공(Laser processing), 탈성분부식(dealloying) 등을 포함하는 제조 공정을 통해 제조되고 있다.

[5] 그러나 상기한 제조 공정을 통해 다공성 구리박을 제조하는 경우 구리박 제조한 후 구리박에 다공성을 부여하기 위한 2차 가공 공정이 수반되어야 함에 따라 공정이 복잡하여 생산성이 떨어지고 제조 비용이 과하게 들어 경제적으로 비효율적인 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 다공성 구리박을 간단한 제조 공정을 통해 제조 가능하여 공정의 간소화, 생산성 향상, 제조 비용 절감의 목적을 달성할 수 있도록, 구리박에 다공성을 부여하는 2차 가공 공정 없이도 다공성 구리박을 제조할 수 있는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[7] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[8] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일면에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나와 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계; 상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온을 환원시켜 구리박을 제조하되,

상기 도금액에 포함된 상기 염소 이온과 상기 SPS 중 적어도 하나에 의해 상기 구리 이온의 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 다공성 구조를 갖는 상기 구리박을 제조하는 단계;로 구성될 수 있다.

발명의 효과

[9] 상기한 구성에 의한 본 발명의 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 전기도금을 이용하여 구리박을 제조할 때 다공성 구조로 형성되도록 함으로써, 구리박을 제조한 후 다공성 구조 형성을 하기 위해 별도의 2차 가공을 수반할 필요없이 간편하게 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조할 수 있다.

[10] 보다 자세하게, 구리 이온의 환원시 새로운 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 새로운 핵 생성이 발생하는 것보다 이미 생성된 핵의 성장이 이루어지도록 함으로써 간편하게 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[11] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법의 순서를 나타낸 순서도이다.

[12] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[13] 도 3은 비교예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[14] 도 4는 비교예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[15] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[16] 도 6은 비교예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[17] 도 7은 비교예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[18] 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[19] 도 9는 실시예 3에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[20] 도 10은 실시예 4에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[21] 도 11은 실시예 5에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[22] 도 12는 실시예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[23] 도 13은 실시예 3에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[24] 도 14는 실시예 4에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[25] 도 15는 실시예 5에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[26] 도 16은 비교예 3에 따라 제조된 구리박을 나타낸 사진이다.

[27] 도 17은 참조예에 따른 과전압 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일면에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나와 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계; 상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온을 환원시켜 구리박을 제조하되, 상기 도금액에 포함된 상기 염소 이온과 상기 SPS 중 적어도 하나에 의해 상기 구리 이온의 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 다공성 구조를 갖는 상기 구리박을 제조하는 단계;로 구성될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[29] 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법을 첨부한 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 도금액 준비단계(S100)와 도금 단계(S200)로 구성될 수 있다.

[31]

[32] 먼저, 상기 도금액 준비단계(S100)는 구리박(10) 제조시 사용되는 도금액을 준비하는 단계로, NaCl과 HCl 중 적어도 하나와 물과 황산 및 황산구리를 혼합하여 도금액을 준비할 수 있다.

[33] 즉, 도금액 준비단계(S100)에서는 NaCl과 HCl 중 적어도 하나와 물과 황산 및 황산구리를 혼합함에 따라 도금액에 구리 이온(Cu2+)과 염소 이온 및 황산 이온이 포함될 수 있다.

[34] 여기서 황산 이온은 도금액의 전도성을 높이기 위한 것으로 황산과 황산구리의 혼합에 따른 도금액 내에서 0.1 내지 2M의 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[35] 즉, 황산 이온의 농도가 0.1M 미만이면 도금액의 전기 전도도가 떨어져 후술할 도금 단계(S200)에서 도금이 원활하게 이루어지지 않고 황산 이온의 농도가 2M을 초과하면 분극화 현상 또는 산화전극의 부동태를 일으킬 수 있다.

[36] 그리고 구리 이온은 후술할 도금 단계(S200)에서 환원되면서 구리박(10)을 형성하기 위한 것으로 황산구리의 혼합에 따라 도금액 내에서 0.1 내지 1M의 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[37] 또한 염소 이온(Cl-)은 후술할 도금 단계(S200)에서 구리 이온의 환원반응에 의한 도금 과정에서 중간 전도체 역할을 하는 것으로 NaCl 및 HCl 중 적어도 하나와의 혼합에 따라 도금액 내에서 20 내지 40ppm의 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[38] 한편 도금액 준비단계(S100)에서는 도금액에 SPS(bis-(3-Sulfopropyl)disulfide)가 포함되도록 도금액을 제조할 때 SPS가 혼합할 수 있다.

[39] 이때 SPS는 후술할 도금 단계(S200)에서 구리박(10)을 제조할 때 과전압을 저하시켜 구리박(10)에 다공성을 부여할 수 있다.

[40] 즉, SPS는 후술할 도금 단계(S200)에서 과전압의 저하를 통해 구리 이온이 환원되어 핵을 생성하는데 필요한 구동력(driving force)을 감소시켜 새로운 핵을 형성하는 것보다 이미 생성된 핵의 성장을 촉진함으로써 구리박(10)이 조밀하게 형성되지 않게 하여 다공성 구조를 가지도록 할 수 있다.

[41] 여기서 SPS는 도금액 내에서 50 내지 200μM 농도로 혼합되는 것이 바람직하다.

[42] 즉, SPS의 농도가 50 μM 미만이면 도금액 내에 SPS의 농도가 낮아 구리 이온이 환원되어 핵을 생성하는데 필요한 구동력을 감소시키기 어렵고, SPS의 농도가 200 μM 을 초과하면 SPS가 구동력을 감소시키는 작용보다 불순물로 작용하게 되어 구리박(10) 제조시 도금액 내 과전압이 오히려 상승시킬 수 있다.

[43] 따라서 도금액 준비단계(S100)에서는 구리박(10)에 다공성을 부여하기 위해 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나가 포함되게 도금액을 준비할 수 있다.

[44] 즉, 도금액을 준비할 때 도금액에 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나가 혼합되면 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나가 혼합되지 않을 때보다 후술할 도금 단계(S200)에서 도금액에 전류 인가시 측정되는 과전압이 감소될 수 있다.

[45]

[46] 다음으로, 상기 도금 단계(S200)에서는 도금액 준비단계(S100)에서 제조된 도금액을 통해 복수 개의 핀홀(11)이 형성되면서 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 제조할 수 있다.

[47] 즉, 도금 단계(S200)에서는 도금액에 전류를 인가하여 도금액에 포함된 구리 이온을 환원시켜 구리박(10)을 제조하되, 도금액 내의 과전압을 저하시킴에 따라 구리 이온의 환원시 새로운 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 제조할 수 있다.

[48] 이때 도금액에 전류가 안가되어 도금액 내 구리 이온이 환원되면서 새로운 핵의 생성 또는 생성된 핵의 성장을 통해 구리박(10)이 형성되는 과정에서 도금액 내 과전압이 저하되면 핵 생성을 위한 구동력이 충분하지 못하여 새로운 핵이 형성되는 것보다 이미 생성된 핵에 구리 이온이 환원되면서 핵 성장이 우선적으로 일어날 수 있다.

[49] 즉, 도금액 내에 과전압이 저하되면 핵 생성을 위한 구동력이 감소되어 새로운 핵의 생성보다 기존 핵의 성장이 우선적으로 이루어지면 다공성 구조를 갖는 구리박(10)이 제조될 수 있다.

[50] 여기서 도금 단계(S200)는 전극 침지단계(S210)와 구리박 형성단계(S220)로 구성될 수 있다.

[51] 상기 전극 침지단계(S210)에서는 도금액에 산화 전극(Anode)과 환원 전극(Cathode)을 침지할 수 있다.

[52] 단, 환원 전극은 전해 도금을 이용하여 구리박을 형성할 때 일반적으로 사용되는 것이면 제한되지 않는다. 즉, 환원 전극은 스테인리스(Stainless steel, STS)나 티타늄(Ti) 전극으로 구성될 수 있다. 이때 환원 전극이 스테인리스나 티타늄 전극인 경우 후술할 구리박 형성단계(S220)에서 구리박(10)을 원활하게 박리할 수 있는 이점이 있다.

[53] 그리고 산화 전극은 전해 도금을 이용하여 구리박을 형성할 때 일반적으로 사용되는 것이면 제한되지 않는다. 즉, 산화 전극은 함인동 전극, 불용성 이리듐 산화막(IrO_2) 전극, 백금 산화막(PtO_2) 전극 및 납(Pb) 전극 중 어느 하나로 구성될 수 있다.

[54] 이때 환원 전극과 산화 전극에는 도금액 내부에 전류가 인가될 수 있도록 전원을 공급하기 위한 외부 전원이 연결될 수 있다.

[55] 상기 구리박 형성단계(S220)에서는 전극 침지단계(S210)에서 산화 전극과 환원 전극이 침지된 도금액에 전류를 인가하여 구리박(10)을 형성할 수 있다.

[56] 즉, 산화 전극과 환원 전극이 침지된 도금액에 전류를 인가하면 환원 전극에 구리박(10)이 도금되고, 환원 전극으로부터 구리박(10)을 박리하면 구리박(10)을 얻을 수 있다.

[57] 여기서 구리박 형성단계(S220)에서는 다공성 구조를 갖는 구리박(10)이 형성되도록 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 10 초과 50㎃/㎠ 이하가 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것이 바람직하다.

[58] 즉, 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 10 초과 50㎃/㎠ 이하가 되도록 도금액에 전류를 인가하면 구리가 환원되어 핵을 형성할 때 과전압이 저하됨에 따라 핵 생성을 위한 구동력이 충분히 제공되지 못하여 새로운 핵이 생성되는 것보다 생성된 핵에 구리가 환원되어 성장함에 따라 조밀한 구조의 구리박이 형성되는 것 대신 다공성 구조를 갖는 구리박(10)이 형성될 수 있다.

[59] 이때 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 10 ㎃/㎠ 이하가 되도록 도금액에 전류를 인가하면 도금액에 인가되는 전류가 너무 약하여 구리 이온의 환원이 원활하게 이루어지지 않아 구리박(10)의 형성이 원활하게 이루어지지 않고, 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 50㎃/㎠를 초과하도록 도금액에 전류를 인가하면 도금액 내에서 구리 이온의 환원시 과전압이 감소되지 않을 수 있다.

[60]

[61] <실시예 1>

[62] 염화나트륨(NaCl)와 염산 중 적어도 하나, 황산구리 5수화물($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 황산(H_2SO_4) 및 증류수를 혼합하여 도금액을 제조하였다. 이때, 제조되는 도금액 내의 황산, 구리 이온, 염소 이온의 농도가 각각 2M, 1M 및 30 ppm이 되도록 도금액을 제조하였다.

[63] 준비된 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하였다. 산화 전극으로는 불용성 이리듐 산화막(IrO_2) 전극을 이용하였고, 환원 전극으로는 티타늄 기판을 이용하였다. 이때, 산화 전극과 환원 전극은 외부 전원에 연결되었다.

[64] 산화 전극과 환원 전극이 침지된 도금액을 교반하면서 산화 전극과 환원 전극에 연결된 전원을 이용하여 전류를 인가하였다. 이때, 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 50mA/cm^2이 되도록 도금액에 전류를 인가한 후 환원 전극에 도금된 구리박을 환원 전극으로 부터 박리함으로써 두께가 10μm인 구리박(10)을 제조하였다.

[65]

[66] <실시예 2>

[67] 도금액의 제조시 SPS를 더 혼합하여 SPS 농도가 50μM인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[68]

[69] <실시예 3>

[70] 도금액에 전류를 인가할 때 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 50mA/cm^2이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 30mA/cm^2이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리박을 제조하였다.

[71]

[72] <실시예 4>

[73] 도금액의 제조시 SPS를 혼합하여 SPS 농도가 50μM인 도금액을 제조한 것 대신 SPS 농도가 100μM인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[74]

[75] <실시예 5>

[76] 도금액의 제조시 SPS를 혼합하여 SPS 농도가 50μM인 도금액을 제조한 것 대신 SPS 농도가 200μM인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[77]

[78] <비교예 1>

[79] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 50mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 100mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[80]

[81] <비교예 2>

[82] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 50mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 300mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[83]

[84] <비교예 3>

[85] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 50mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 10mA/cm^{2}이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[86]

[87] <시험예 1>

[88] 시험예 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)이 다공성 구조를 갖는지 확인하기 위한 것이다.

[89] 이를 위해 시험예 1에서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박을 분석하였다.

[90] 또한, 구리박(10)이 다공성 구조로 형성되었는지 확인하기 위해 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)의 전면에 각각 소정 직경을 갖는 중공(21)이 형성된 차광막(20)을 적층시켰다. 후면에서 LED 광원을 이용해 빛을 입사시킨 후, 구리박(10)에 형성된 핀홀(11)을 통해 전면으로 투과되는 빛을 관찰하여 분석하였다.

[91] 분석 결과를 도 2 내지 4, 도 5 내지 7에 나타내었다.

[92] 도 2 내지 4는 각각 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2에 따라 제조된 구리박(10)을 각각 주사전자현미경을 이용해 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[93] 도 5 내지 7 각각 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2에 따라 제조된 구리박(10)의 전면에 차광막(20)을 적층시켜 다음 후면으로 LED 광원을 이용해 빛을 투과시켰을 때 각각 주사전자현미경을 이용해 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[94] 도 2 내지 4를 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 구리박(10)이 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)보다 더 많은 핀홀(11)이 형성된 것을 확인할 수 있고, 이는 실시예 1에 따라 제조된 구리박(10)이 다공성 구조를 갖는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[95] 또한, 도 5 내지 7을 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 구리박(10)이 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)보다 후면에 입사되는 빛이 전면으로 많이 투과되는 것을 확인할 수 있고, 이는 실시예 1에 따라 제조된 구리박(10)이 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)보다 핀홀(11)이 더 많이 형성된 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[96]

[97] <시험예 2>

[98] 시험예 2는 실시예 2 내지 5 및 비교예 3에 따라 제조된 구리박(10)이 다공성 구조를 갖는지 확인하기 위한 것이다.

[99] 이를 위해 시험예 2에서는 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 구리박(10)을 주사전자현미경을 이용해 분석하였다.

[100] 또한, 구리박(10)이 다공성 구조로 형성되었는지 확인하기 위해 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 구리박(10)의 전면에 각각 소정 직경을 갖는 중공이 형성된 차광막(20)을 적층시켰다. 후면에서 LED 광원(30)을 이용해 빛을 입사시킨 후, 구리박(10)에 형성된 핀홀(11)을 통해 전면으로 투과되는 빛을 관찰하여 분석하였다.

[101] 다만, 비교예 3에 따라 구리박(10)을 제조하였을 때 구리박(10)의 제조가 원활하게 이루어지지 않아 비교예 3에 따라 제조된 구리박(10)의 경우 주사전자현미경과, 구리박(10)의 후면에 LED 광원(30)을 이용해 빛을 입사시킨 후 전면으로 투과되는 빛을 관찰하는 분석을 수행하지 못하였다.

[102] 분석 결과를 도 8 내지 11, 도 12 내지 15에 나타내었고, 도 16에는 비교예 3에 따라 제조된 구리박(10)의 사진을 나타내었다.

[103] 도 8 내지 11은 각각 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에 따라 제조된 구리박(10)을 각각 주사전자현미경을 이용해 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[104] 도 12 내지 15는 각각 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에 따라 제조된 구리박(10)의 전면에 차광막(20)을 적층시켜 다음 후면으로 LED 광원(30)을 이용해 빛을 투과시켰을 때 각각 주사전자현미경을 이용해 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

[105] 도 8 내지 11과 12 내지 15를 참조하면 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에 따라 제조된 구리박(10)에 다수의 핀홀(11)이 형성된 것을 확인할 수 있고, 이는 본 발명의 일 실시예에 따라 다공성 구조를 갖는 구리박(10)의 제조가 원활하게 이루어지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[106] 보다 자세하게, 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 구리박(10)이 실시예 5에 따라 제조된 구리박(10)보다 많은 핀홀(11)이 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구리박(10)의 제조시 사용되는 도금액에 SPS의 농도가 과하게 높아지면 구리박(10)의 제조시 핀홀(11) 형성이 저해되는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[107]

[108] <참조예>

[109] 참조예에서는 구리 도금액에 염소 이온 및 SPS를 첨가하였을 때 과전압이 저하되는 것을 확인하기 위한 시험이다.

[110]

[111] 1. 실험 방법

[112] 참조예에서는 황산구리 5수화물($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 황산(H_2SO_4) 및 증류수를 혼합한 용액을 제조하였다.

[113] 제조된 구리 도금액에 작동 전극(working electrode), 상대 전극(Counter electrode) 및 기준 전극(Reference electrode)를 침지하였다. 작동 전극과 상대 전극 및 기준 전극으로는 각각 Cu 회전 원반 전극(Rotating Disk Electrode), Pt 상대 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하였다.

[114] 작동 전극과 상대 전극 및 기준 전극을 침지한 구리 도금액을 300초 동안 300rpm으로 교반함과 동시에 구리 도금액과 작동 전극 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2가 되도록 구리 도금액에 전류를 인가하여 구리 도금액을 안정화하였다.

[115] 이후 구리 도금액에 전류를 1200 초 동안 인가하면서 과전압을 측정하였다.

[116] 구리 도금액에 전류를 인가할 때 구리 도금액의 온도는 25 ℃가 되도록 하였고, 구리 도금액과 작동 전극 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2가 하였으며, 구리 도금액에 전류를 인가하는 도중 200rpm의 속도로 구리 도금액을 교반하였다.

[117] 또한, 참조예에서는 구리 도금액에 전류를 1200 초 동안 인가하는 도중에 0 초로부터 200 초에 도달하는 시점에 구리 도금액의 염소 이온 농도가 30 ppm이 되도록 염화나트륨과 염산 중 적어도 하나를 첨가하였다. 아울러, 0초로부터 400 초, 600 초, 800 초 및 1000 초에 도달하는 시점에 각각 SPS를 투입하여 구리 도금액의 농도가 50, 100, 150 및 200 μM이 되도록 하였다.

[118]

[119] 전술한 실험 방법을 3번 반복하여 과전압을 측정하였다.

[120]

[121]

[122] 2. 실험 결과

[123] 참조예에 따른 과전압 측정 결과를 도 17에 나타내었고, 200, 400, 600, 800 및 1000 초에서의 과전압 평균감소량을 표 1에 나타내었다.

[124] 도 17은 참조예에 따른 과전압 측정 결과를 나타낸 그래프이고, 보다 자세하게, 참조예에 따른 실험시 시간 경과에 따른 과전압 측정 결과를 나타낸 것이며, 도면 부호 51, 53 및 55는 각각 1, 2, 3번째 실험시 과전압 측정 결과를 나타낸 그래프를 의미하는 것일 수 있다.

[125] [표1]

시점(초)	투입된 첨가제	평균 감소량(mv)

200	염화나트륨과 염산 중 적어도 하나	10.3
400	SPS	11.3
600	SPS	5
800	SPS	3.7
1000	SPS	3

[126] 도 17과 표 1을 참조하면 전류를 인가한지 200 초가 경과한 시점에서 구리 도금액의 염소 이온 농도가 30ppm이 되도록 염화나트륨과 염소 중 적어도 하나를 첨가하였을 때와, 400, 600, 800, 1000 초가 경과된 시점에서 구리 도금액의 SPS 농도가 50, 100, 150, 200 μM이 되도록 SPS를 첨가하였을 때 과전압이 감소하는 것을 확인할 수 있다.또한, SPS를 첨가하면 첨가할수록 과전압 감소량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구리 도금액 내에서 SPS가 일정 농도 이상이 되면 과전압 감소량이 점차 감소함에 따라, 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조하는데 도금액 내의 SPS 농도를 계속해서 증가시키는 것이 큰 효과를 갖지 못한다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[127]

[128] 상기한 실시예는 예시적인 것에 불과한 것으로, 당해 기술분야에 대한 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형된 다른 실시예가 가능하다.

[129] 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위에는 하기의 특허청구범위에 기재된 발명의 기술적 사상에 의해 상기의 실시예뿐만 아니라 다양하게 변형된 다른 실시예가 포함되어야 한다.

산업상 이용가능성

[130] 본 발명은 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법에 관한 것이다.

청구범위

[청구항 1] 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나와 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계;
상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및
상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온을 환원시켜 구리박을 제조하되, 상기 도금액에 포함된 상기 염소 이온과 상기 SPS 중 적어도 하나에 의해 상기 구리 이온의 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시켜 다공성 구조를 갖는 상기 구리박을 제조하는 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

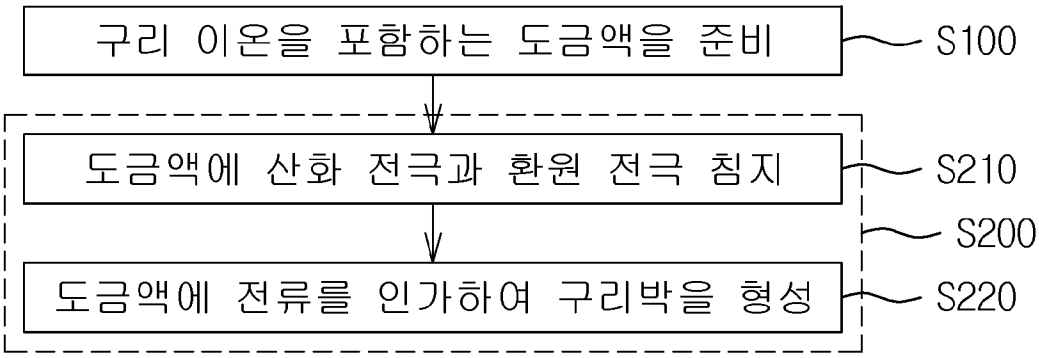
[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 구리박을 제조하는 단계는
상기 도금액과 상기 환원 전극 사이의 반응면적에 따라 산출되는 전류밀도가 10 초과 50㎃/㎠ 이하가 되도록 상기 도금액에 전류를 인가하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

[청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 도금액을 준비하는 단계는
황산구리, NaCl과 HCl 중 적어도 하나, 황산 및 증류수를 혼합하여 구리 이온, 황산 및 상기 염소 이온 농도가 각각 0.1 내지 1M, 0.1 내지 2M 및 20 내지 40ppm인 상기 도금액을 준비하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

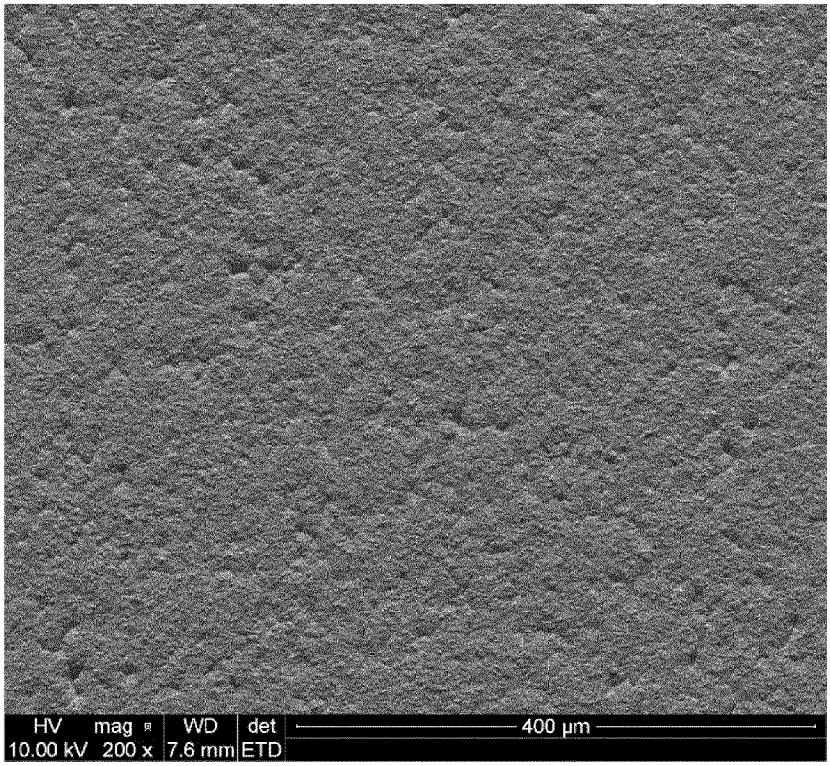
[청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 도금액을 준비하는 단계는
상기 SPS 농도가 50 내지 200μM인 상기 도금액을 준비하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

[청구항 5] 제4항에 잇어서,
상기 환원 전극은
스테인리스 전극 또는 티타늄 전극으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

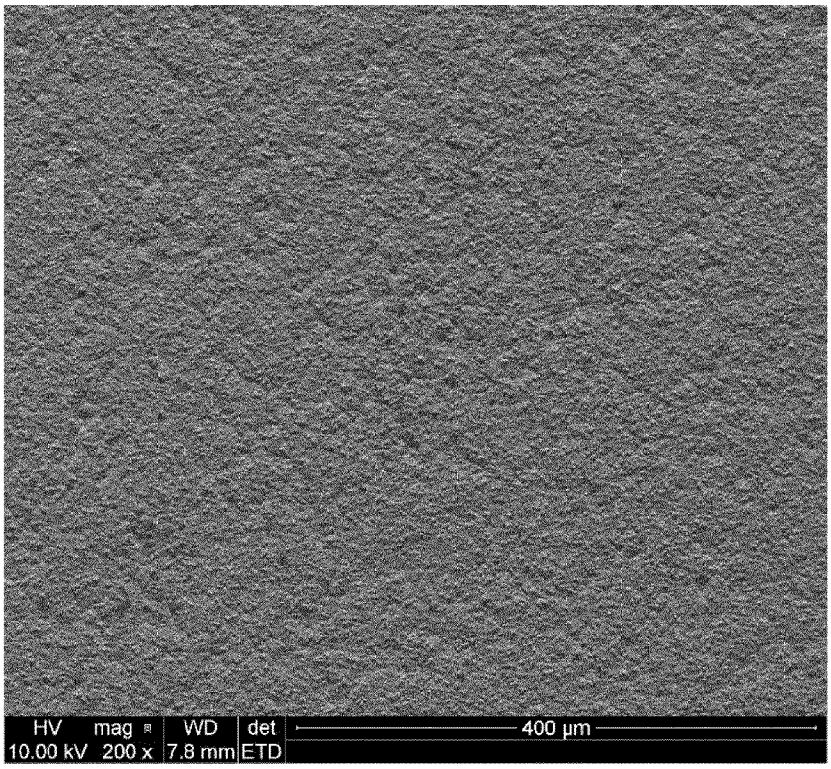
[도1]


구리 이온을 포함하는 도금액을 준비
S100
도금액에 산화 전극과 환원 전극 침지
S210
S200
도금액에 전류를 인가하여 구리박을 형성
S220

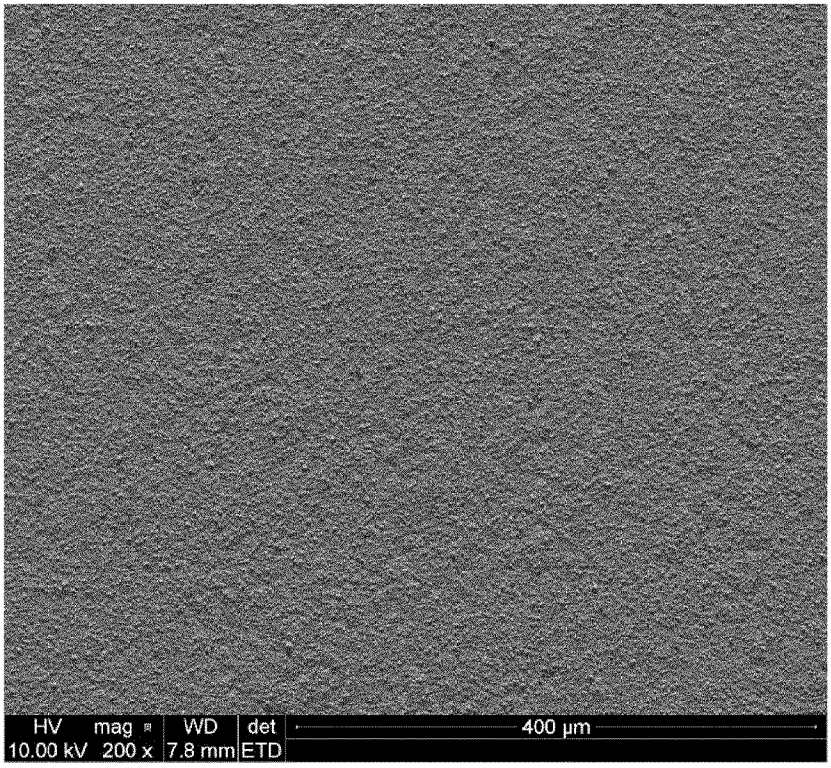
[도2]


HV
10.00 kV
mag
200 x
WD
7.6 mm
det
ETD
400 µm

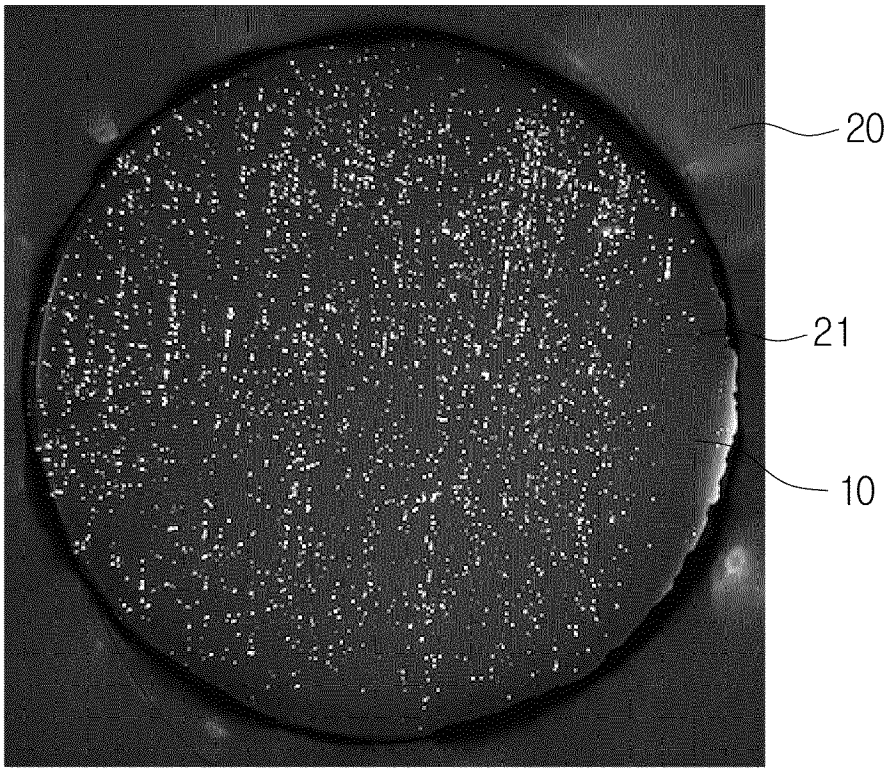
[도3]


HV mag WD det
10.00 kV 200 x 7.8 mm ETD
400 µm

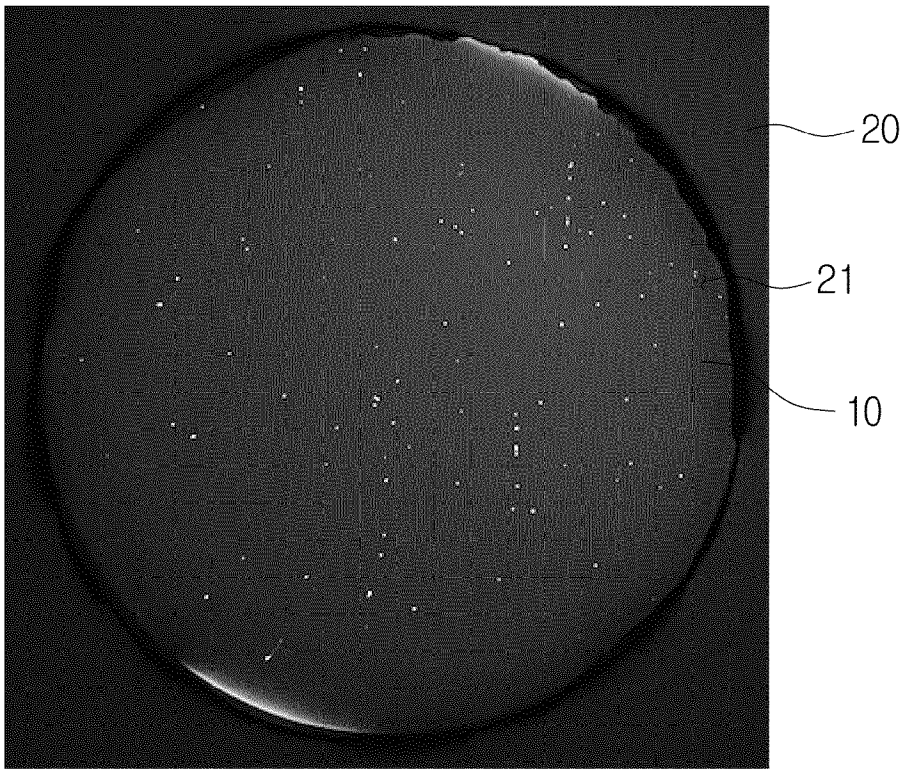
[도4]


HV mag WD det
10.00 kV 200 x 7.8 mm ETD
400 µm

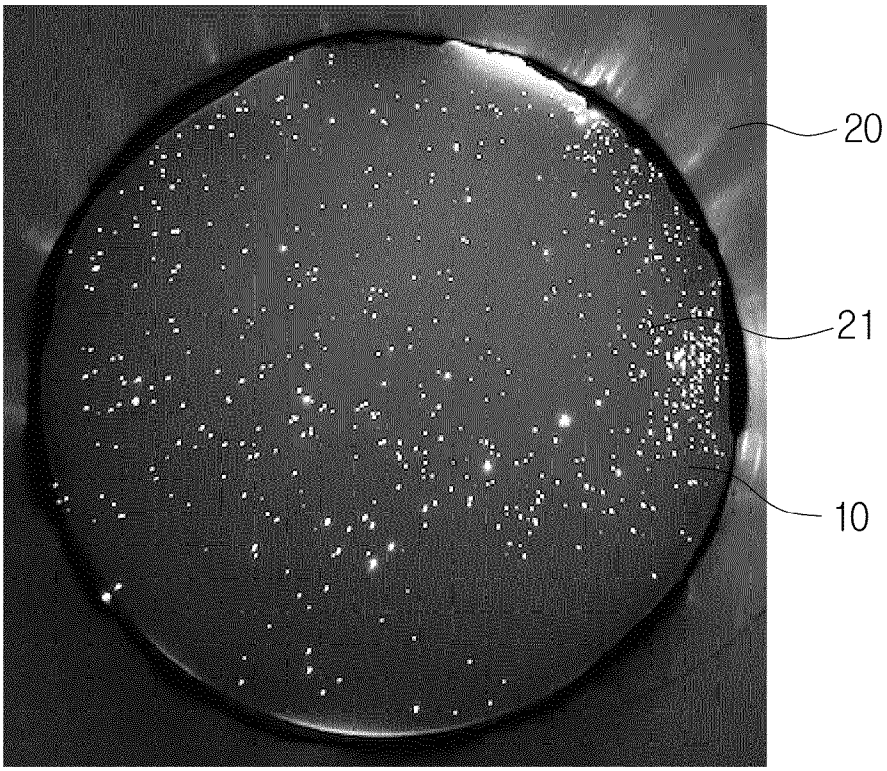
[도5]



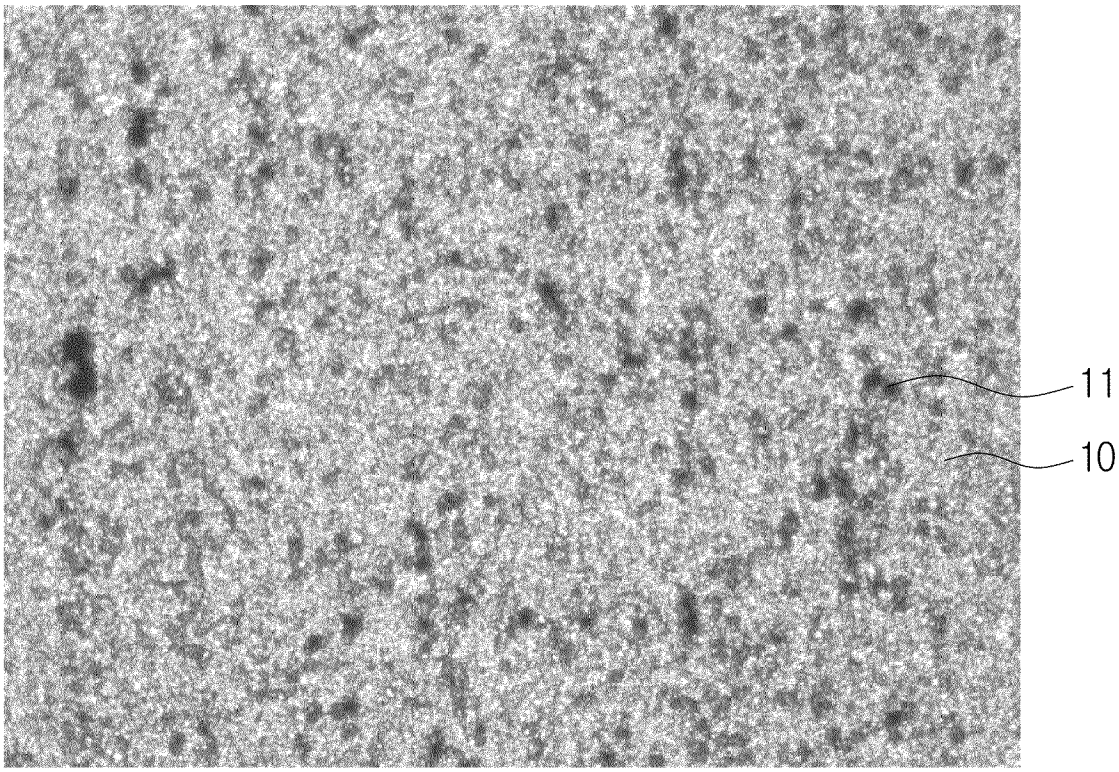
[도6]



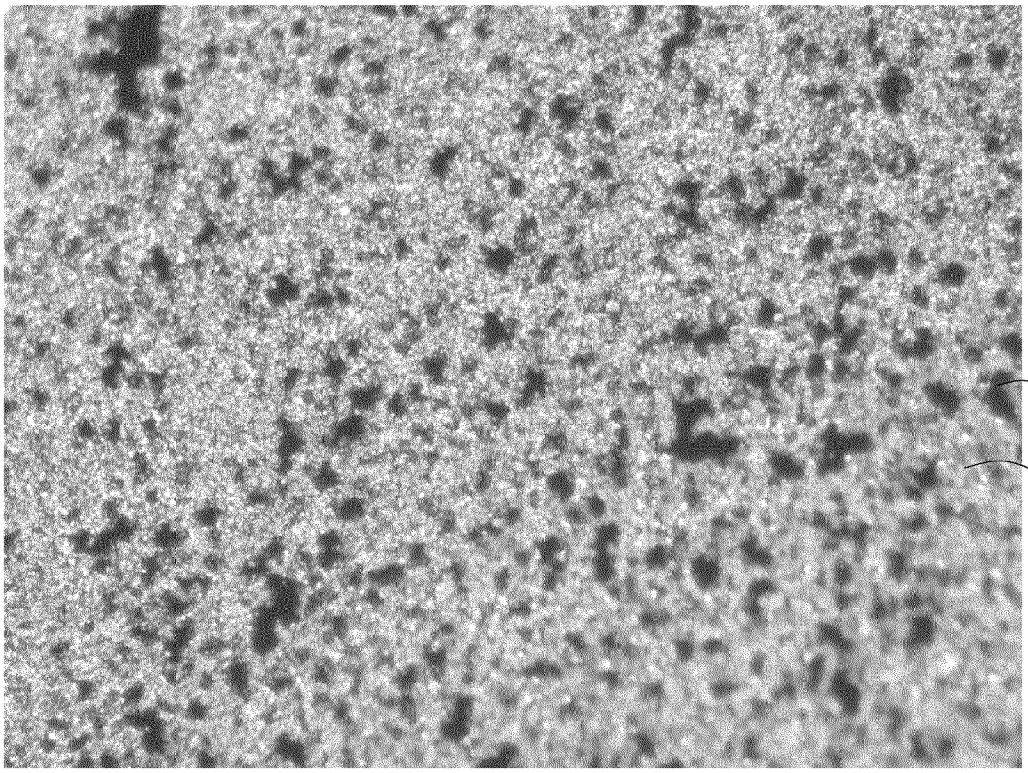
[도7]



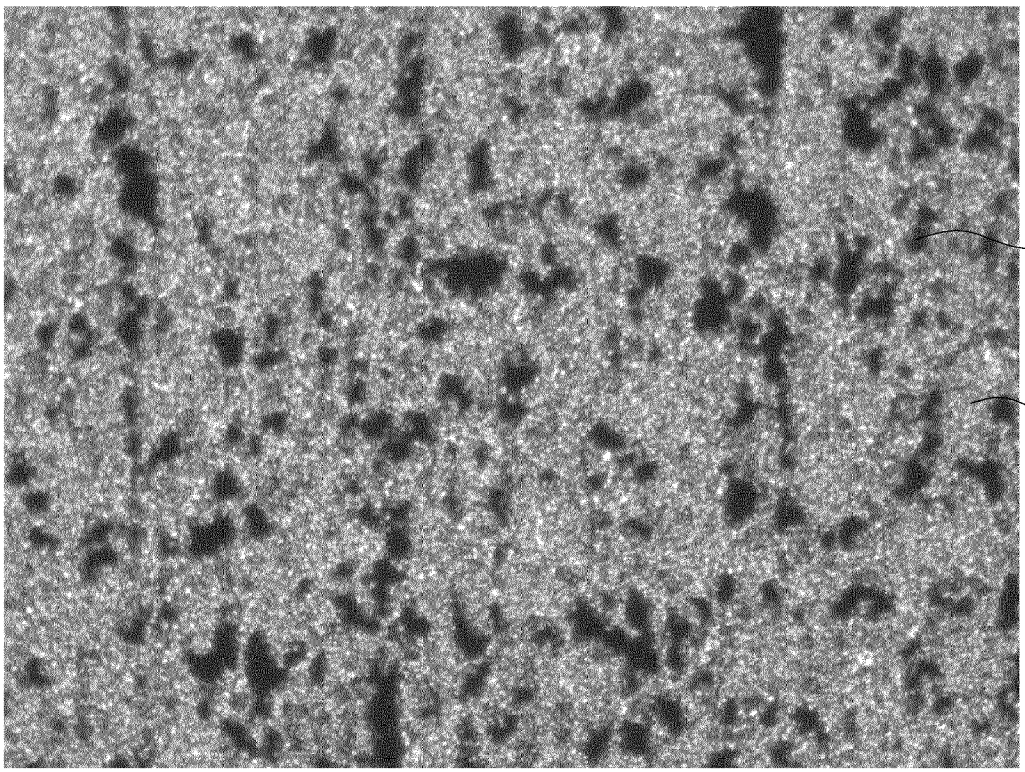
[도8]



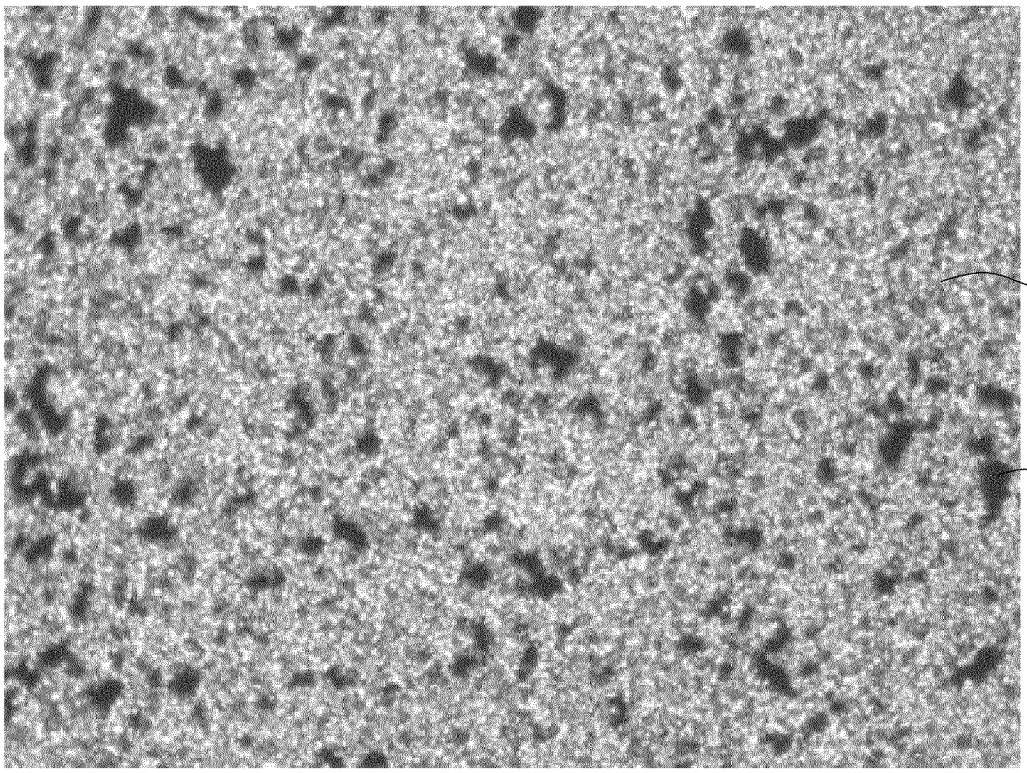
[도9]



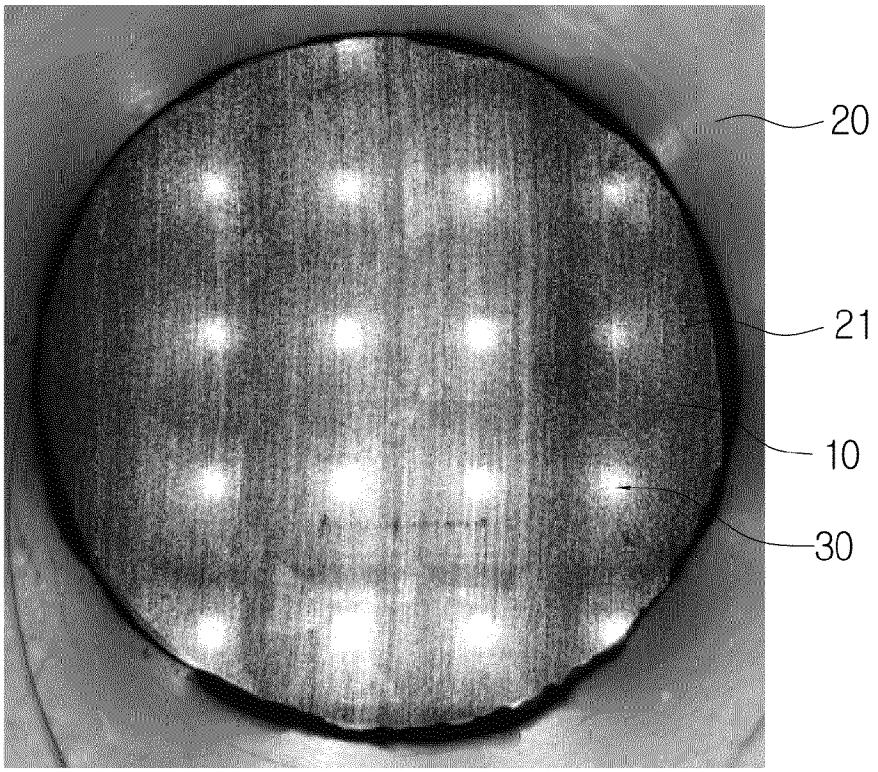
[도10]



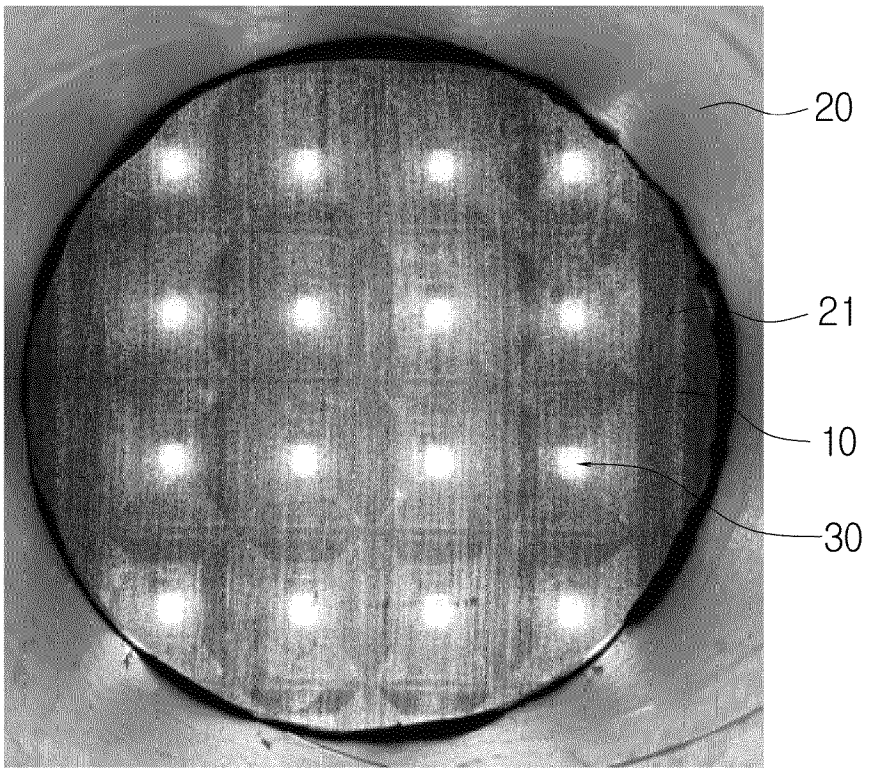
[도11]



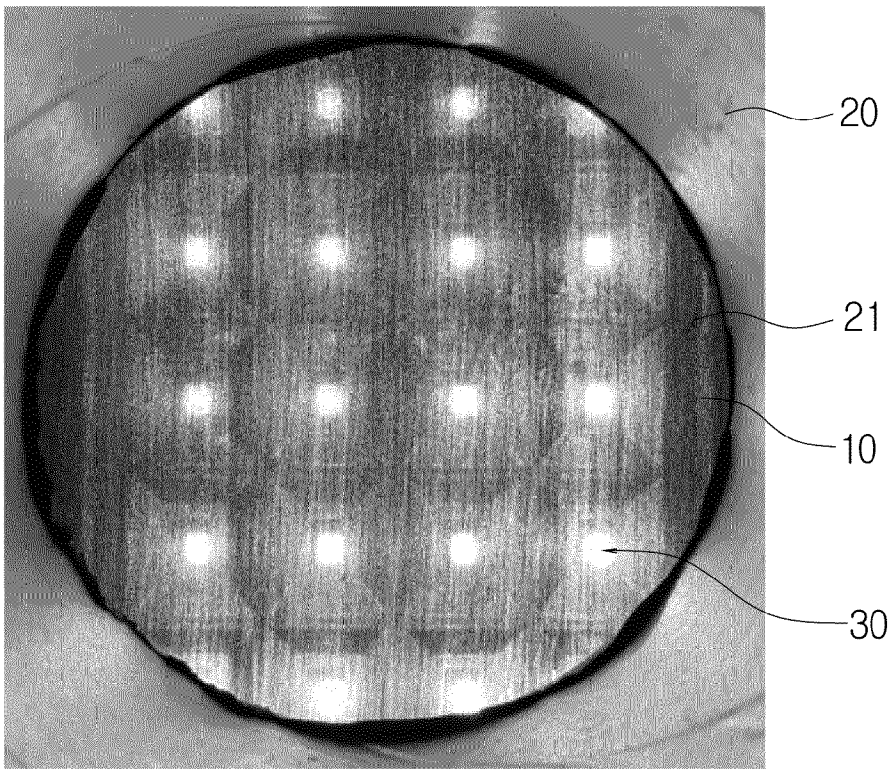
[도12]



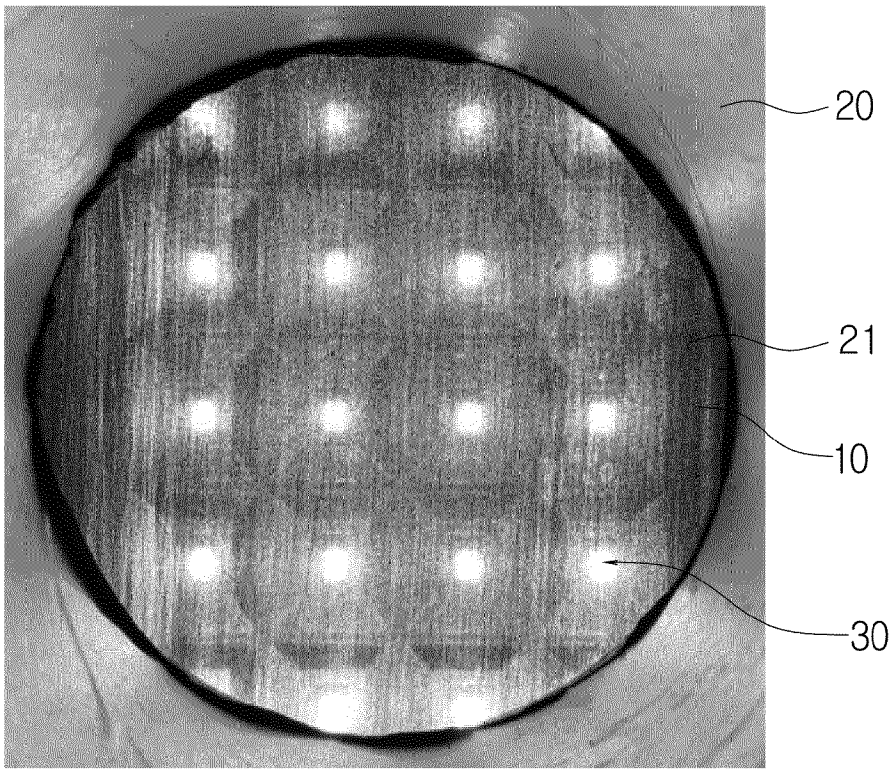
[도13]



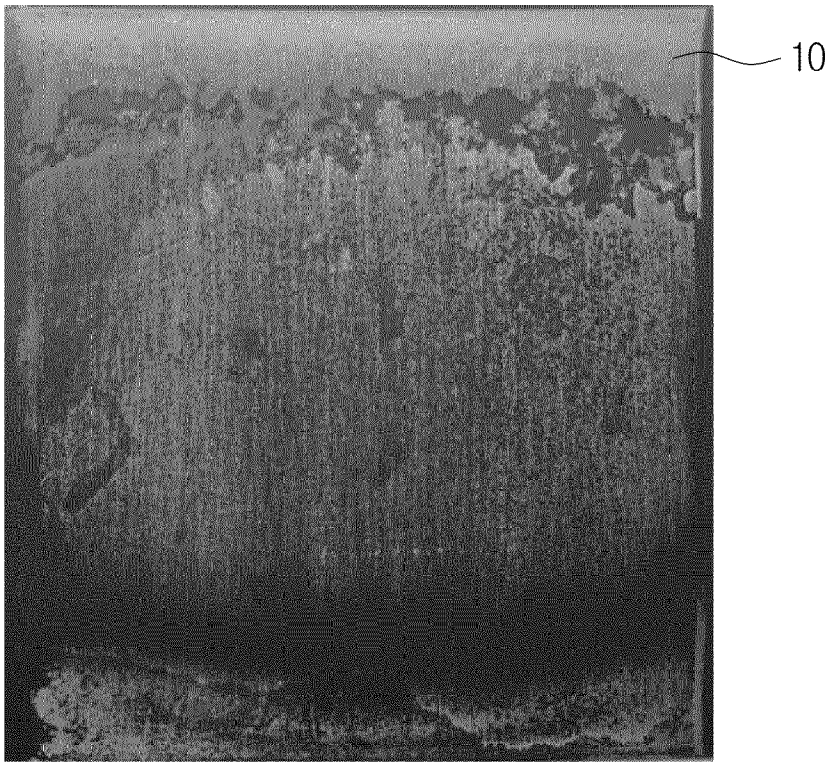
[도14]



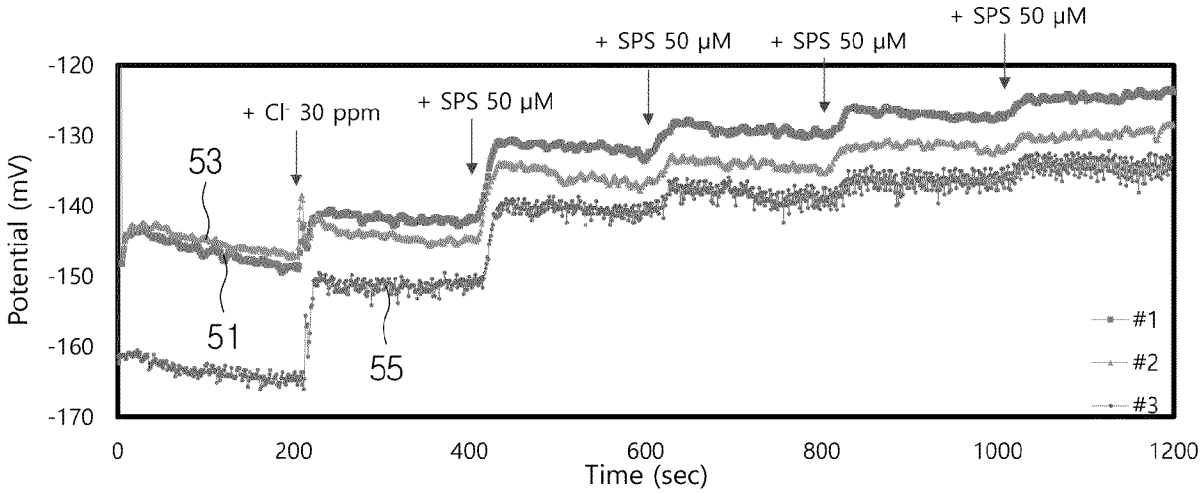
[도15]



[도16]



[도17]


+ SPS 50 μM
+ SPS 50 μM
+ SPS 50 μM
+ Cl⁻ 30 ppm
+ SPS 50 μM
53
51
55
Potential (mV)
-120
-130
-140
-150
-160
-170
0
200
400
600
800
1000
1200
Time (sec)
#1
#2
#3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/009822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 1/04(2006.01)i; **C25D 1/20**(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)

C25D 1/04(2006.01); C25D 1/08(2006.01); C25D 11/34(2006.01); C25D 21/12(2006.01); C25D 3/38(2006.01); C25D 7/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01)

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 다공(porous), 구리(copper), 염소(chlorine), 도금(plating), SPS(bis-(3-Sulfopropyl)disulfide), 핵생성(nucleation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0020776 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 February 2010 (2010-02-23) See paragraphs [0013]-[0015], [0019], [0022] and [0027]-[0028], claims 1, 3, 6 and 8 and figure 1.	1-5
A	KR 10-2013-0096461 A (LS MTRON LTD.) 30 August 2013 (2013-08-30) See claims 1-2 and 5.	1-5
A	KR 10-2085499 B1 (INCHEON NATIONAL UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) 05 March 2020 (2020-03-05) See claim 1.	1-5
A	CN 108796582 B (XINJIANG ZHONGYA NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 January 2020 (2020-01-03) See abstract and claim 1.	1-5

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
26 September 2024	**02 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/009822

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2397790 B1 (KOREA AUTOMOTIVE TECHNOLOGY INSTITUTE) 13 May 2022 (2022-05-13) See claim 1.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/009822

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2010-0020776 A	23 February 2010	KR 10-1045002 B1	29 June 2011
KR 10-2013-0096461 A	30 August 2013	KR 10-1377210 B1	21 March 2014
KR 10-2085499 B1	05 March 2020	KR 10-2019-0108316 A	24 September 2019
		KR 10-2020-0006612 A	20 January 2020
CN 108796582 B	03 January 2020	CN 108796582 A	13 November 2018
KR 10-2397790 B1	13 May 2022	KR 10-2022-0048878 A	20 April 2022

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/009822

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25D 1/04(2006.01)i; **C25D 1/20**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25D 1/04(2006.01); C25D 1/08(2006.01); C25D 11/34(2006.01); C25D 21/12(2006.01); C25D 3/38(2006.01); C25D 7/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01)

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: 다공(porous), 구리(copper), 염소(chlorine), 도금(plating), SPS(bis-(3-Sulfopropyl)disulfide), 핵생성(nucleation)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0020776 A (한국과학기술원) 2010.02.23 단락 [0013]-[0015], [0019], [0022], [0027]-[0028], 청구항 1, 3, 6, 8 및 도면 1	1-5
A	KR 10-2013-0096461 A (엘에스엠트론 주식회사) 2013.08.30 청구항 1-2, 5	1-5
A	KR 10-2085499 B1 (인천대학교 산학협력단) 2020.03.05 청구항 1	1-5
A	CN 108796582 B (XINJIANG ZHONGYA NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020.01.03 요약 및 청구항 1	1-5
A	KR 10-2397790 B1 (한국자동차연구원) 2022.05.13 청구항 1	1-5

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년09월26일(26.09.2024)	**2024년10월02일(02.10.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	이언수
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-8539**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/009822

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0020776 A	2010/02/23	KR 10-1045002 B1	2011/06/29
KR 10-2013-0096461 A	2013/08/30	KR 10-1377210 B1	2014/03/21
KR 10-2085499 B1	2020/03/05	KR 10-2019-0108316 A	2019/09/24
		KR 10-2020-0006612 A	2020/01/20
CN 108796582 B	2020/01/03	CN 108796582 A	2018/11/13
KR 10-2397790 B1	2022/05/13	KR 10-2022-0048878 A	2022/04/20