



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010785
(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 1/04 (2006.01) C25D 1/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 1/04 (2013.01)
C25D 1/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0090820
(22) 출원일자 2023년07월13일
심사청구일자 2023년07월13일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
김정한
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18, 107동 1003호
이효중
부산광역시 해운대구 해운대로 428, 110동 404호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용철

전체 청구항 수 : 총 5 항

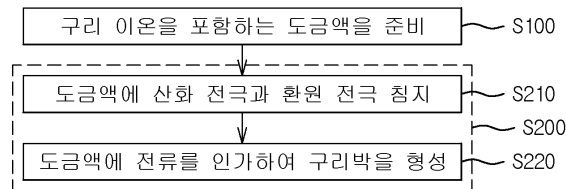
(54) 발명의 명칭 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법에 관한 것이다.

이러한 본 발명의 일면에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계; 상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온이 환원되도록 함으로써 구리박을 제조하되, 상기 구리 이온의 환원시 새로운 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시키는 것을 통해 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송유진

부산광역시 북구 모분재로105번길 53, 101동 1105호

신한균

경상남도 창원시 의창구 명지로10번길 6

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711179108

과제번호 (2023)ERIC06_01

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 과학기술일자리진흥원

연구사업명 미래선도연구장비핵심기술개발

연구과제명 전기화학응용 이차원 나노소재 분석용 주사전기 화학현미경핵심기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 동아대학교 산학협력단

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

염소 이온과 SPS 중 적어도 하나, 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계;

상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및

상기 도금액에 전류를 인가하여 구리박을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 제조하는 단계에서 상기 구리 이온이 환원되도록 함으로써 상기 구리박을 제조하되, 상기 도금액이 상기 염소 이온과 상기 SPS 중 적어도 하나를 포함함에 따라 상기 구리 이온이 환원될 때 핵 생성에 필요한 구동력이 감소되는 것을 통해 다공성 구조를 갖는 상기 구리박을 제조하는 것

인 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 50mA/cm² 이하가 되도록 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리박을 제조하는 것

인 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 도금액을 준비하는 단계는

상기 구리박을 제조하는 단계에서 전류 인가시 측정되는 과전압이 보다 감소되도록 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나를 포함하는 도금액을 준비하는 것

인 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 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, 황산 0.1 내지 2M, 20 내지 40ppm인 상기 도금액을 준비하는 것

인 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 도금액을 준비하는 단계는

상기 SPS를 더 혼합하여 상기 SPS 농도가 50 내지 200μM인 상기 도금액을 준비하는 것

인 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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 clad 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 구조를 갖는 구리박에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 일반적으로 다공성 구조를 갖는 구리박은 초음파 충격 처리(Ultrasonic peening), 레이저 가공(Laser processing), 탈성분부식(dealloying) 등을 통해 제조하였으나, 전술한 공정을 이용해 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조하는 경우 구리박을 제조한 다음, 2차 가공하는 공정을 수반해야 함에 따라 공정이 번거로워 생산성이 떨어지거나 비용이 과하게 들어 경제성이 떨어지는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-1809985 B1

(특허문헌 0002) KR 10-1246584 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 구리박을 제조한 다음 2차 가공할 필요없이 간편하게 다공성 구리박을 제공할 수 있도록 하는 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 전술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일면에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비하는 단계; 상기 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하는 단계; 및 상기 도금액에 전류를 인가하여 상기 구리 이온이 환원되도록 함으로써 구리박을 제조하되, 상기 구리 이온의 환원시 새로운 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시키는 것을 통해 다공성 구조를 갖는 구리박을 제조하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0009] 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.

[0010] 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

- [0011] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법의 순서를 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 3은 비교예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 4는 비교예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 6은 비교예 1에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 7은 비교예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 1에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 9는 실시예 3에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 10은 실시예 4에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 11은 실시예 5에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 12는 실시예 2에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 13은 실시예 3에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 14는 실시예 4에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 15는 실시예 5에 따라 제조된 구리박을 시험예 2에 따라 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 16은 비교예 3에 따라 제조된 구리박을 나타낸 사진이다.
- 도 17은 참조예에 따른 과전압 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0014] 이하, 도면들을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조를 갖는 구리박의 제조방법은 도금액 준비단계(S100)와 도금 단계(S200)를 포함한다.
- [0017] 먼저, 구리 이온을 포함하는 도금액을 준비한다(S100).
- [0018] 도금액 준비단계(S100)는 구리박(10) 제조시 사용되는 도금액을 준비하는 단계로, NaCl과 HCl 중 적어도 하나, 물, 황산, 황산구리를 혼합하여 도금액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [0019] 도금액 준비단계(S100)는 NaCl과 HCl 중 적어도 하나, 물, 황산 및 황산구리 혼합함으로써 구리 이온(Cu^{2+}), 염소 이온 및 황산을 포함하는 도금액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [0020] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 황산 이온은 도금액의 전도성을 높이기 위한 것으로, 황산 및 황산구리의 혼합에 따른 도금액 내 황산 농도는 0.1 내지 2M일 수 있다.

- [0021] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 황산의 농도가 0.1M 미만이면 도금액의 전기 전도도가 떨어져 도금 단계(S200)에서 원활한 도금이 이루어지지 않을 수 있으며, 2M을 초과하면 분극화 현상 또는 산화 전극의 부동태를 일으킬 수 있다.
- [0022] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 구리 이온은 도금 단계(S200)에서 환원되는 것을 통해 구리박을 제조하기 위한 것으로, 도금액 준비단계(S100)에서 혼합되는 황산구리에 의해 도금액 내의 구리 이온의 농도는 0.1 내지 1M일 수 있다.
- [0023] 도금액 내의 염소 이온(Cl⁻)은 도금 단계(S200)에서 구리 이온의 환원반응에 의한 도금 과정에서 중간 전도체 역할을 하는 것으로, NaCl 및 HCl 중 적어도 하나와의 혼합에 의해 도금액 내에 20 내지 40ppm의 농도로 포함될 수 있다.
- [0024] 도금액 준비단계(S100)에서 도금액의 제조시 SPS(bis-(3-Sulfopropyl)disulfide)를 더 혼합하여 도금액을 제조할 수 있고, 이에 따라, 제조되는 도금액에는 SPS가 더 포함될 수 있다.
- [0025] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 SPS는 도금 단계(S200)에서 구리박(10) 제조시 과전압을 저하시킴으로써 제조되는 구리박(10)이 다공성 구조를 갖도록 할 수 있다.
- [0026] 보다 자세하게, 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 SPS는 도금 단계(S200)에서 구리박(10) 제조시 도금액 내 과전압을 저하시킴에 따라 구리 이온이 환원되어 핵을 생성하는데 필요한 구동력(driving force)을 저하시킴으로써, 새로운 핵이 형성되는 것보다 이미 생성된 핵의 성장을 촉진함으로써, 구리박(10)이 조밀하게 형성되는 것을 방해하여 제조되는 구리박(10)이 다공성 구조를 갖도록 할 수 있다.
- [0027] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 SPS는 50 내지 200 μ M 농도로 포함될 수 있다.
- [0028] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 SPS의 농도가 50 μ M 미만이면 도금액 내에 SPS의 농도가 낮아 구리 이온이 환원되어 핵을 생성하는데 필요한 구동력을 저하시키기 어려울 수 있고, 이에 따라, 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 형성하기 어려울 수 있다.
- [0029] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액에 포함되는 SPS의 농도가 200 μ M 을 초과하면 SPS가 구동력을 저하시키는 작용보다 불순물로 작용하게 되어 구리박(10) 제조시 도금액 내 과전압이 오히려 상승하여 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 형성하기 어려울 수 있다.
- [0030] 즉, 도금액 준비단계(S100)는 염소 이온과 SPS(bis-(3-Sulfopropyl)disulfide) 중 적어도 하나를 포함하는 도금액을 준비하는 단계일 수 있다.
- [0031] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액이 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나를 포함하면 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나를 도금액이 포함하지 않을 때 보다 도금 단계(S200)에서 도금액에 전류 인가시 측정되는 과전압이 감소될 수 있다.
- [0032] 도금액 준비단계(S100)에서 준비되는 도금액이 염소 이온과 SPS 중 적어도 하나를 포함하면 도금 단계(S200)에서 전류 인가시 측정되는 과전압이 저하됨에 따라, 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 제조할 수 있다.
- [0034] 도금액 준비단계(S100)에서 제조된 도금액을 이용해 구리박(10)을 제조한다(S200).
- [0035] 도금 단계(S200)에서 제조되는 구리박(10)은 복수 개의 핀홀(11)이 형성되어 다공성 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0036] 도금 단계(S200)는 도금액 준비단계(S100)에서 제조된 도금액에 전류를 인가하여 도금액에 포함된 구리 이온이 환원되도록 함으로써 구리박(10)을 제조하되, 구리 이온의 환원시 새로운 핵 생성에 필요한 구동력을 감소시키는 것을 통해 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0037] 도금 단계(S200)는 도금액 준비단계(S100)에서 제조된 도금액에 전류를 인가하여 구리박을 제조하되, 도금액 내 과전압을 감소시킴으로써 다공성 구조를 갖는 구리박(10)을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0039] 도금 단계(S200)에서 도금액에 전류를 인가하면 도금액 내 구리 이온이 환원되어 새로운 핵의 생성 또는 생성된 핵의 성장을 통해 구리박(10)의 형성이 이루어지게 되는데, 이때, 도금액 내 과전압이 감소하면 핵 생성을 위한 구동력을 충분히 제공하지 못하게 됨에 따라, 새로운 핵이 형성되기 보다 이미 생성된 핵에 구리가 환원되어 핵

성장이 우선적으로 일어날 수 있다.

- [0040] 즉, 도금 단계(S200)에서 도금액 내 과전압이 감소하면 핵 생성을 위한 구동력이 저하되어 새로운 핵의 생성보다 기존 핵의 성장이 우선적으로 이루어져 다공성 구조를 갖는 구리박(10)의 제조가 이루어질 수 있다.
- [0041] 도금 단계(S200)는 전극 침지단계(S210) 및 구리박 형성단계(S220)를 포함할 수 있다.
- [0042] 전극 침지단계(S210)는 도금액 제조단계(S100)에서 제조된 도금액에 산화 전극(Anode)과 환원 전극(Cathode)을 침지하는 단계일 수 있다.
- [0043] 전극 침지단계(S210)에서 도금액에 침지되는 환원 전극은 전해 도금을 이용하여 구리박을 형성시 일반적으로 사용되는 환원 전극이면 제한되지 않고, 예를 들어, 스테인리스(Stainless steel, STS) 및 티타늄(Ti) 전극 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0044] 전극 침지단계(S210)에서 사용되는 환원 전극이 스테인리스 및 티타늄 전극 중 어느 하나이면 구리박 형성단계(S220)에서 환원 전극()으로부터 구리박(10)을 원활하게 박리할 수 있는 이점이 있다.
- [0045] 전극 침지단계(S210)에서 도금액에 침지되는 산화 전극은 전해 도금을 이용하여 구리박을 형성시 일반적으로 사용되는 산화 전극이면 제한되지 않고, 예를 들어, 함인동 전극, 불용성 이리듐 산화막(IrO_2) 전극, 백금 산화막(PtO_2) 전극 및 납(Pb) 전극 중 어느 하나일 수 있다.
- [0046] 전극 침지단계(S210)에서 도금액에 침지되는 환원 전극과 산화 전극에는 도금액 내부에 전류가 인가될 수 있도록 전원을 공급하기 위한 외부 전원이 연결될 수 있다.
- [0048] 구리박 형성단계(S220)는 전극 침지단계(S210)에서 산화 전극과 환원 전극이 침지된 도금액에 전류를 인가하여 구리박(10)을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0049] 구리박 형성단계(S220)에서 산화 전극과 환원 전극이 침지된 도금액에 전류를 인가하면 환원 전극에 구리박(10)이 도금될 수 있고, 구리박 형성단계(S220)는 환원 전극으로부터 구리박(10)을 박리함으로써 구리박(10)을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0050] 구리박 형성단계(S220)는 다공성 구조를 갖는 구리박(10)이 형성되도록 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 10 초과 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하가 되도록 전극 침지단계(S210)에서 얻어지는 도금액에 전류를 인가하는 단계일 수 있다.
- [0051] 구리박 형성단계(S220)에서 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 10 초과 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하가 되도록 도금액에 전류를 인가하면 구리가 환원되어 핵을 형성할 때 과전압이 감소함에 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.
- [0052] 구리박 형성단계(S220)에서 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하가 되도록 도금액에 전류를 인가하면 도금액에 인가되는 전류가 너무 약하여 구리 이온의 환원이 원활하게 이루어지지 않아 구리박(10)의 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.
- [0053] 구리박 형성단계(S220)에서 도금액과 환원 전극 간의 반응면적에 따라 산출 가능한 전류밀도값이 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 를 초과하도록 도금액에 전류를 인가하면 도금액 내에서 구리 이온의 환원시 과전압이 감소되지 않을 수 있고, 이에 따라, 다공성 구조를 갖는 구리박(10)이 아닌 조밀한 구조를 갖는 구리박(10)의 제조가 이루어질 수 있다.
- [0055] <실시예 1>
- [0056] 염화나트륨(NaCl)와 염산 중 적어도 하나, 황산구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 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.
- [0057] 준비된 도금액에 산화 전극과 환원 전극을 침지하였다. 산화 전극으로는 불용성 이리듐 산화막(IrO_2) 전극을 이

용하였고, 환원 전극으로는 티타늄 기판을 이용하였다. 이때, 산화 전극과 환원 전극은 외부 전원에 연결되었다.

[0058] 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 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가한 후 환원 전극에 도금된 구리박을 환원 전극으로 부터 박리함으로써 두께가 $10\mu\text{m}$ 인 구리박(10)을 제조하였다.

[0060] <실시예 2>

[0061] 도금액의 제조시 SPS를 더 혼합하여 SPS 농도가 $50\mu\text{M}$ 인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[0063] <실시예 3>

[0064] 도금액에 전류를 인가할 때 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리박을 제조하였다.

[0066] <실시예 4>

[0067] 도금액의 제조시 SPS를 혼합하여 SPS 농도가 $50\mu\text{M}$ 인 도금액을 제조한 것 대신 SPS 농도가 $100\mu\text{M}$ 인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[0069] <실시예 5>

[0070] 도금액의 제조시 SPS를 혼합하여 SPS 농도가 $50\mu\text{M}$ 인 도금액을 제조한 것 대신 SPS 농도가 $200\mu\text{M}$ 인 도금액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[0072] <비교예 1>

[0073] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[0075] <비교예 2>

[0076] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

[0078] <비교예 3>

[0079] 환원 전극과 도금액 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것 대신 전류밀도가 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도금액에 전류를 인가하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리박(10)을 제조하였다.

- [0081] <시험예 1>
- [0082] 시험예 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박(10)이 다공성 구조를 갖는지 확인하기 위한 것이다.
- [0083] 이를 위해 시험예 1에서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 구리박을 분석하였다.
- [0084] 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.
- [0085] 분석 결과를 도 2 내지 4, 도 5 내지 7에 나타내었다.
- [0086] 도 2 내지 4는 각각 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2에 따라 제조된 구리박(10)을 각각 주사전자현미경을 이용해 분석한 결과를 나타낸 사진이다.
- [0087] 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.
- [0088] 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.
- [0089] 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.
- [0091] <시험예 2>
- [0092] 시험예 2는 실시예 2 내지 5 및 비교예 3에 따라 제조된 구리박(10)이 다공성 구조를 갖는지 확인하기 위한 것이다.
- [0093] 이를 위해 시험예 2에서는 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 구리박(10)을 주사전자현미경을 이용해 분석하였다.
- [0094] 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.
- [0095] 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.
- [0096] 분석 결과를 도 8 내지 11, 도 12 내지 15에 나타내었고, 도 16에는 비교예 3에 따라 제조된 구리박(10)의 사진을 나타내었다.
- [0097] 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.
- [0098] 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.
- [0099] 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.

[0100] 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.

[0102] <참조예>

[0103] 참조예에서는 구리 도금액에 염소 이온 및 SPS를 첨가하였을 때 과전압이 저하되는 것을 확인하기 위한 시험이다.

[0105] 1. 실험 방법

[0106] 참조예에서는 황산구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 황산(H_2SO_4) 및 증류수를 혼합한 용액을 제조하였다.

[0107] 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.

[0108] 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^2 가 되도록 구리 도금액에 전류를 인가하여 구리 도금액을 안정화하였다.

[0109] 이후 구리 도금액에 전류를 1200 초 동안 인가하면서 과전압을 측정하였다.

[0110] 구리 도금액에 전류를 인가할 때 구리 도금액의 온도는 25°C 가 되도록 하였고, 구리 도금액과 작동 전극 사이의 반응 면적에 따라 산출되는 전류밀도가 30 mA/cm^2 가 하였으며, 구리 도금액에 전류를 인가하는 도중 200rpm의 속도로 구리 도금액을 교반하였다.

[0111] 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, 0 초로부터 400 초, 600 초, 800 초 및 1000 초에 도달하는 시점에 각각 SPS를 투입하여 구리 도금액의 농도가 50, 100, 150 및 $200 \mu\text{M}$ 이 되도록 하였다.

[0113] 전술한 실험 방법을 3번 반복하여 과전압을 측정하였다.

[0116] 2. 실험 결과

[0117] 참조예에 따른 과전압 측정 결과를 도 17에 나타내었고, 200, 400, 600, 800 및 1000 초에서의 과전압 평균감소량을 표 1에 나타내었다.

[0118] 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.

표 1

[0119]

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
------	-----	---

[0120] 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 μM 이 되도록 SPS를 첨가하였을 때 과전압이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 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.

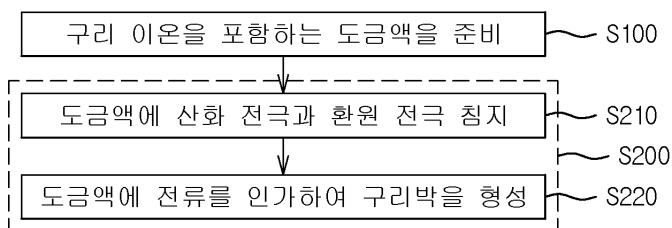
[0123] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

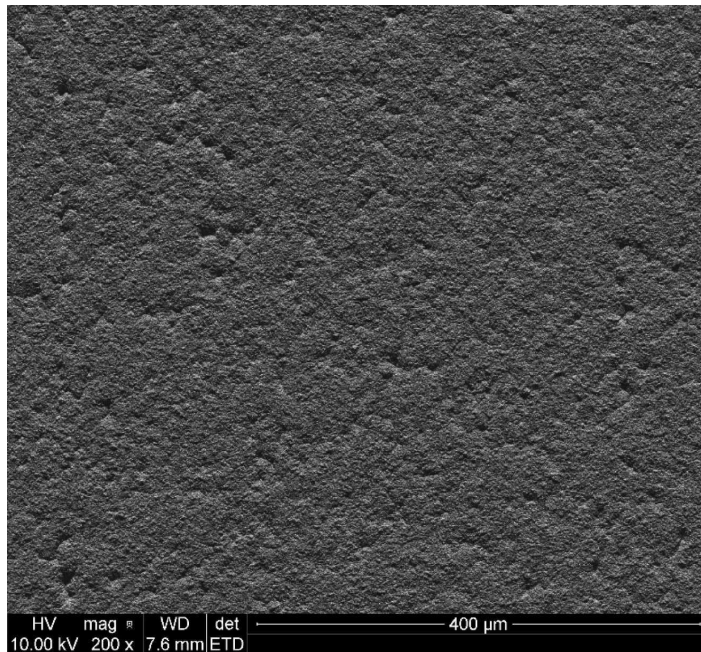
[0124] 10: 구리박, 11: 핀홀,
20: 차광막, 21: 중공, 30: 광원,
S100: 도금액 준비단계,
S200: 도금 단계,
S210: 전극 침지단계, S220: 구리박 형성단계.

도면

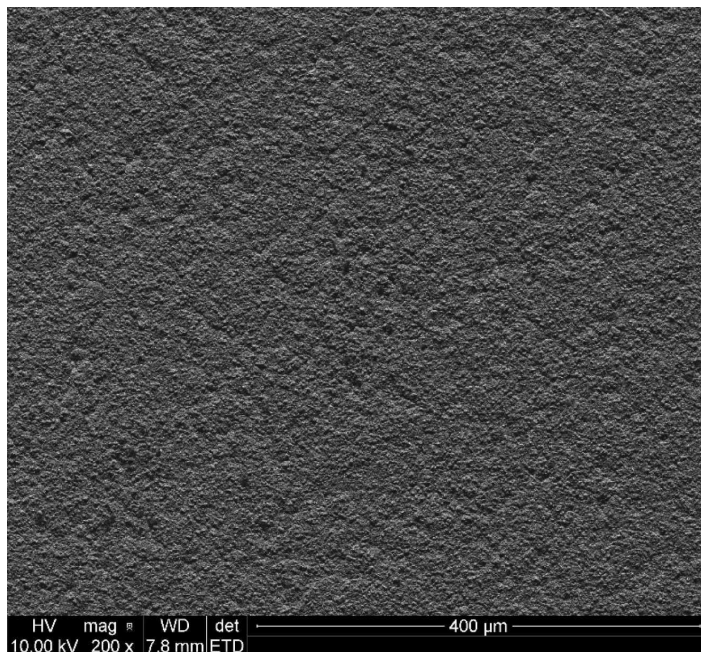
도면1



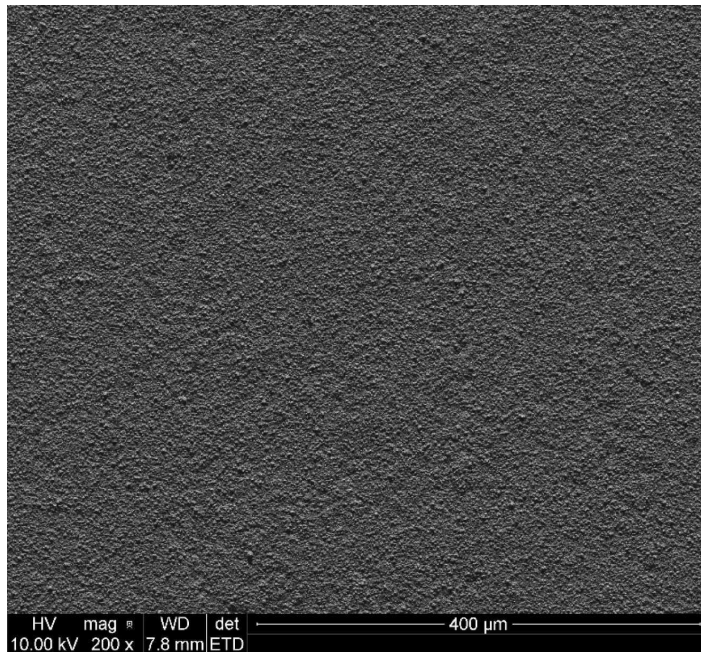
도면2



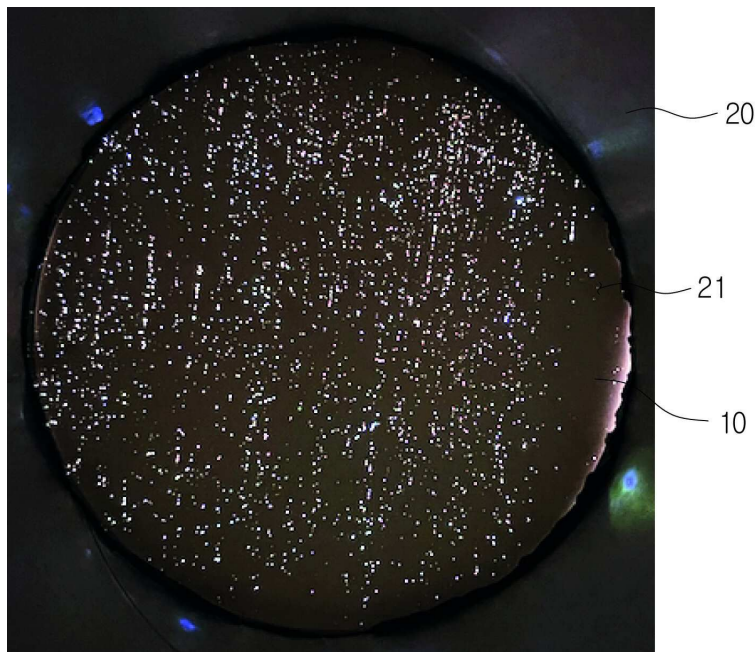
도면3



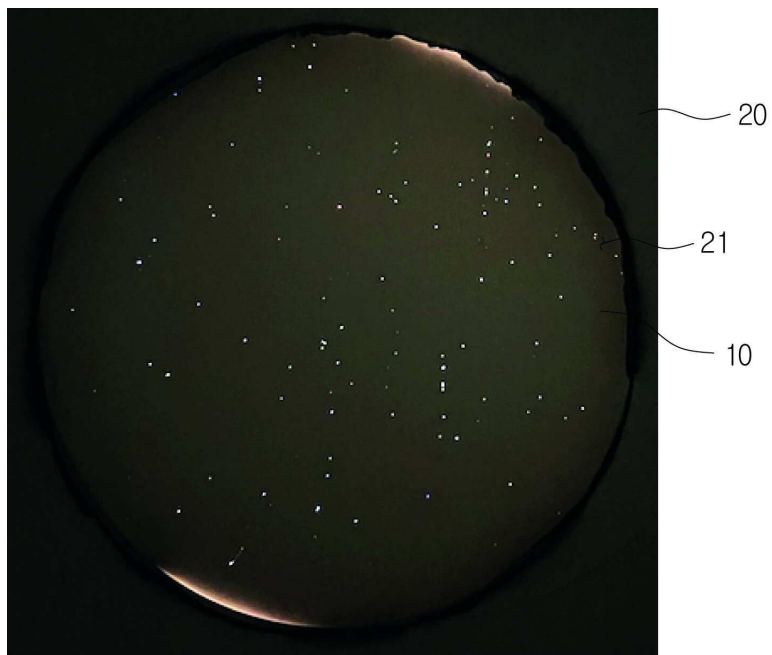
도면4



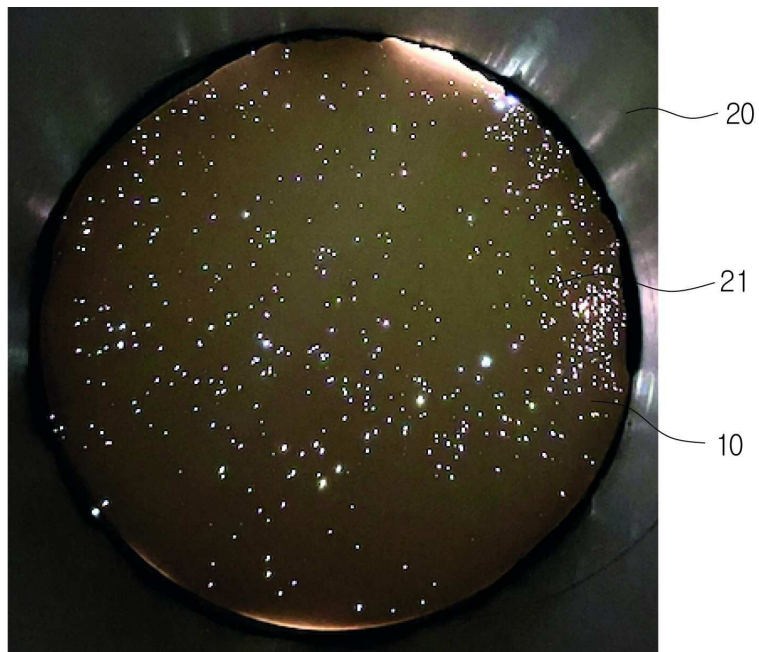
도면5



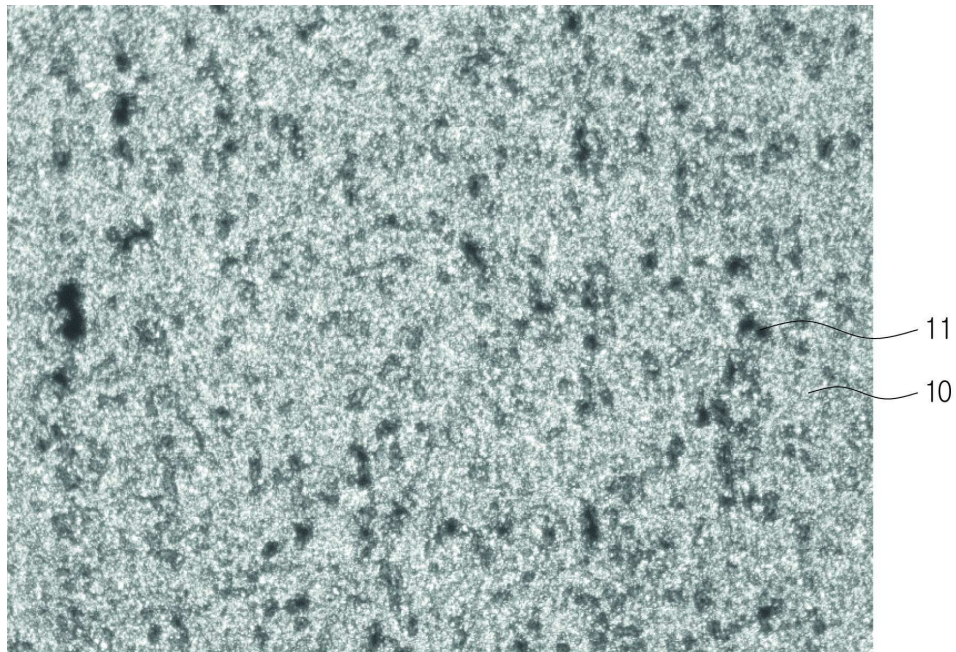
도면6



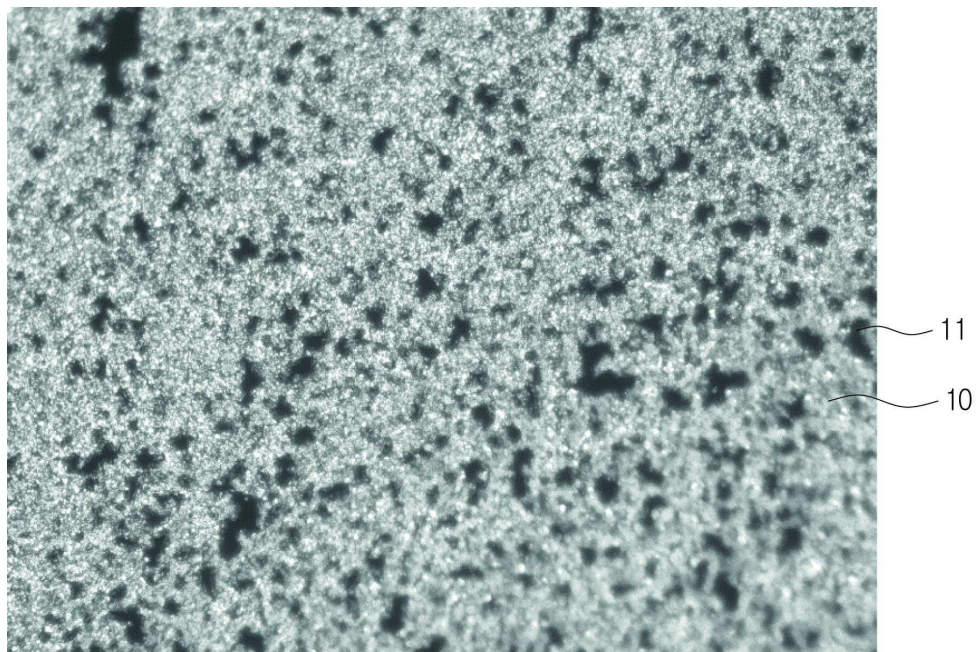
도면7



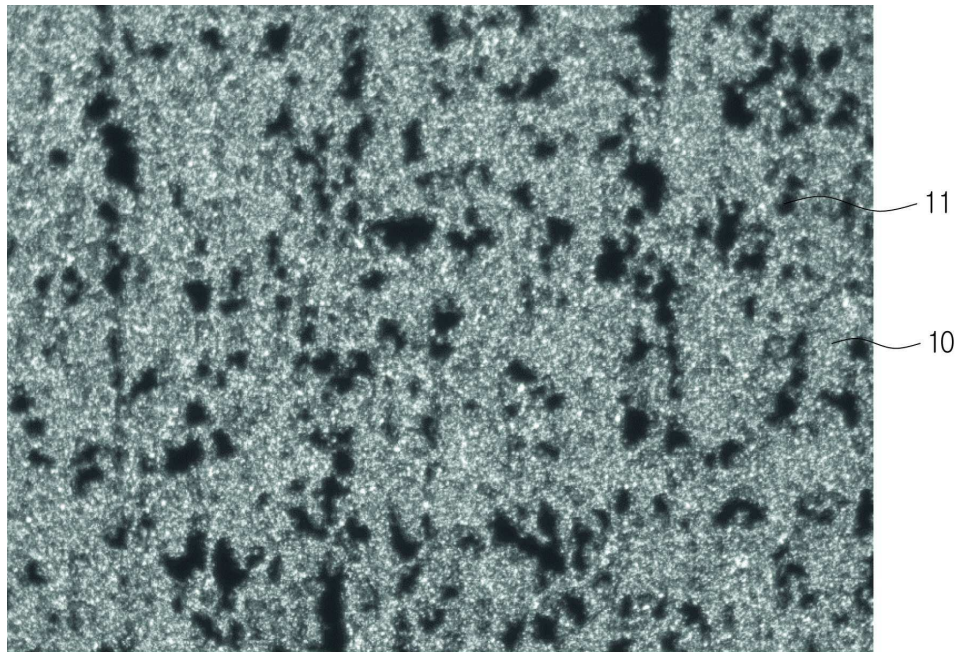
도면8



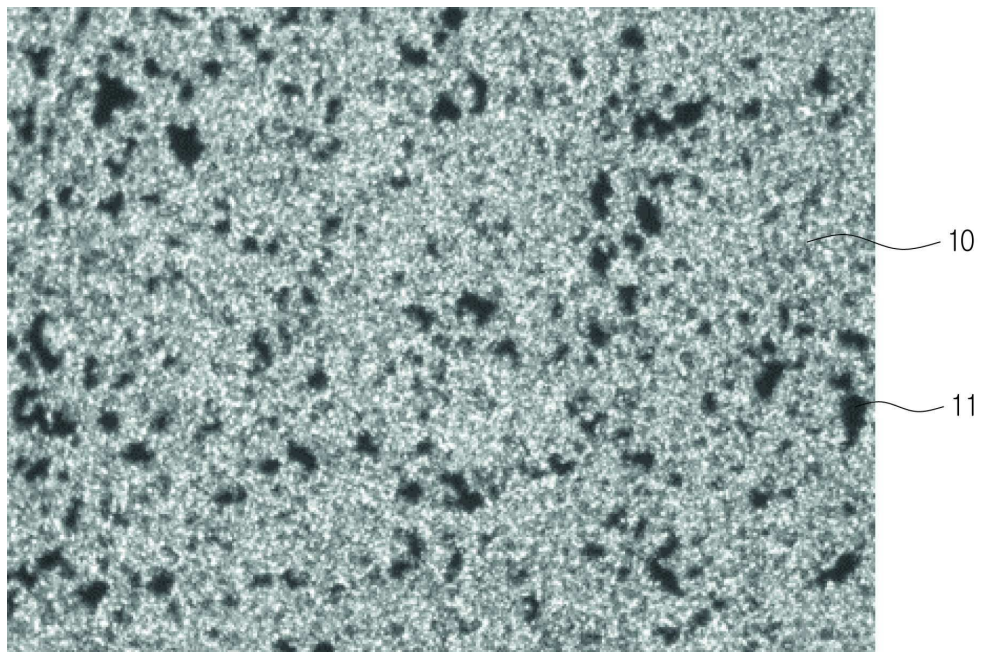
도면9



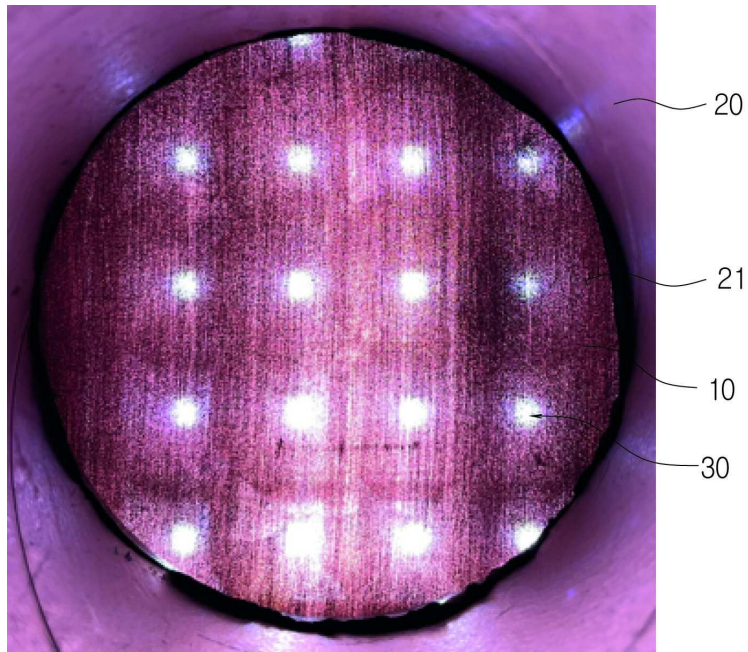
도면10



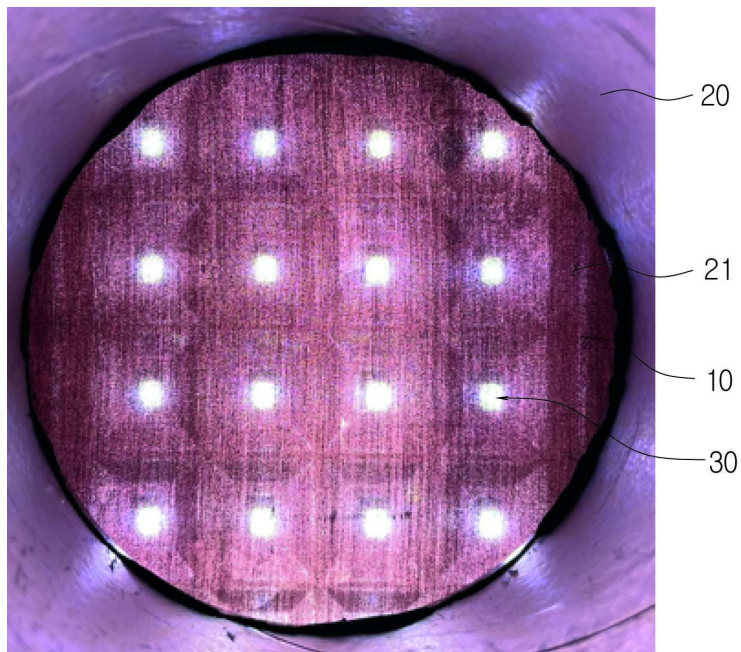
도면11



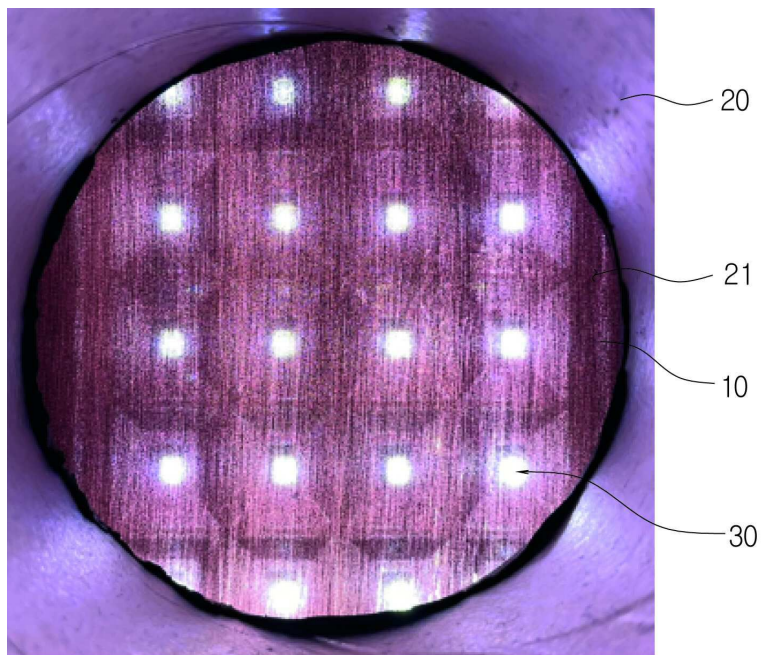
도면12



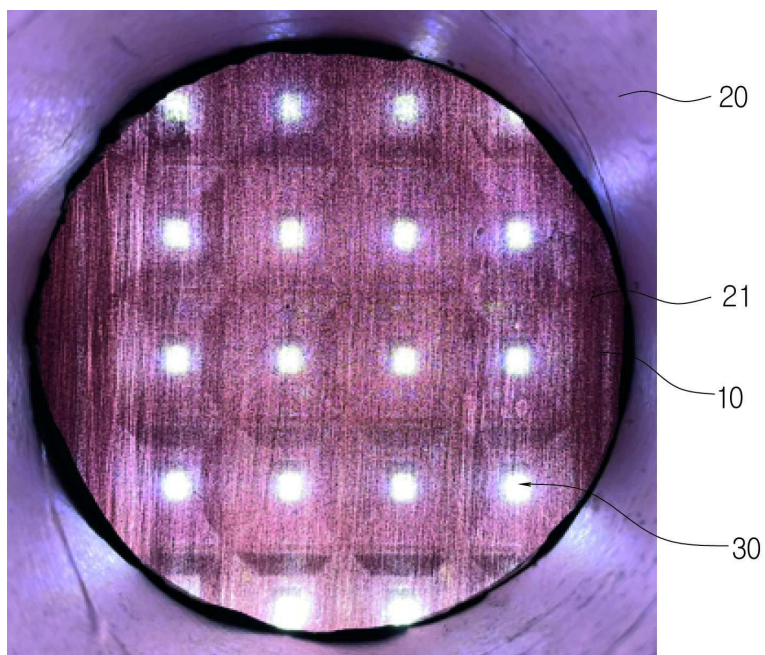
도면13



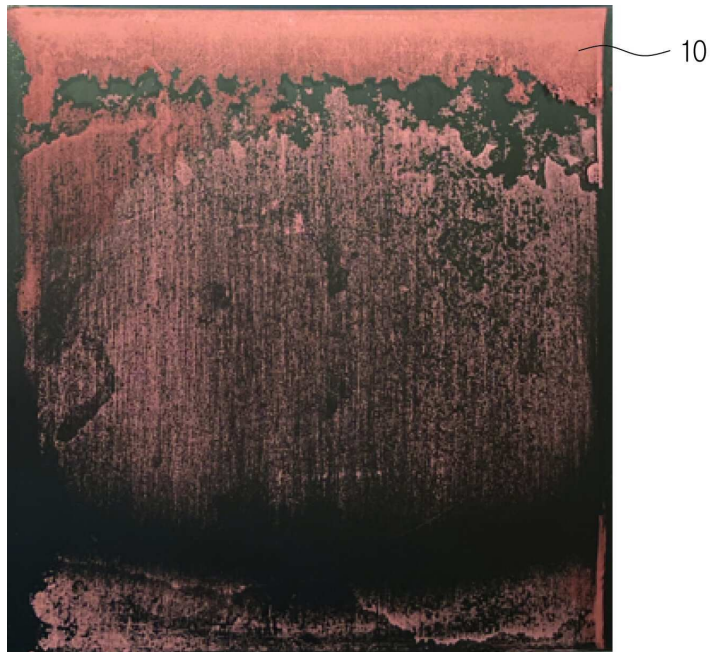
도면14



도면15



도면16



도면17

