(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 7 월 25 일 (25.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/155152 A1

(51) 국제특허분류:
B22F 1/16 (2022.01) *B22D 21/02* (2006.01)
B22F 1/05 (2022.01) *C22C 9/00* (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01) *C25D 3/38* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/000974

(22) 국제출원일: 2024 년 1 월 19 일 (19.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0007795 2023 년 1 월 19 일 (19.01.2023) KR
10-2024-0008315 2024 년 1 월 18 일 (18.01.2024) KR

(71) 출원인: 엘에스전선 주식회사 (**LS CABLE & SYSTEM LTD.**) [KR/KR]; 14119 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동, LS 타워), Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 강민수 (**KANG, Min Su**); 15812 경기도 군포시 금정로 23, 506호, Gyeonggi-do (KR). 임수정 (**YIM, Soo Jung**); 15515 경기도 안산시 상록구 실록1길 32, 304호, Gyeonggi-do (KR). 김상겸 (**KIM, Sangyum**); 14102 경기도 안양시 동안구 부림로 13, 603동 603호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 서현 등 (**SUH, Hyun** et al.); 16827 경기도 용인시 수지구 신수로 767, 지식산업센터 407호 (동천동, U-TOWER), Gyeonggi-do (KR).

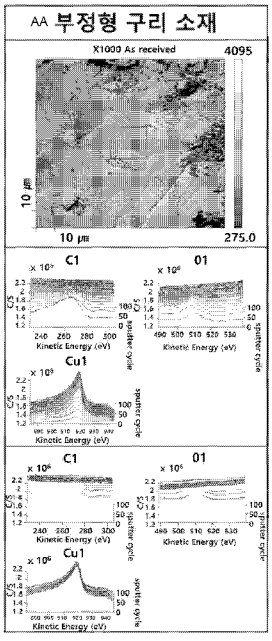
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, 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, 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).

(54) **Title:** AMORPHOUS COPPER MATERIAL FOR ELECTROLYTIC COPPER FOIL, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법

[도 8]



AA ... Amorphous copper material

(57) **Abstract:** The present invention relates to an amorphous copper material for an electrolytic copper foil, and a manufacturing method therefor. Specifically, the present invention relates to an amorphous copper material for an electrolytic copper foil, and a manufacturing method therefor, the material having excellent dissolution performance when dissolved in an electrolyte for the manufacture of an electrolytic copper foil, and also having ensured work stability during the manufacture of the electrolytic copper foil and having a simple manufacturing process, thereby enabling costs to be reduced.

(57) **요약서:** 본 발명은 전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 전해동박 제조를 위해 전해액에 용해시 용해성능이 우수할 뿐만 아니라 전해동박 제조시 작업안정성이 확보되고 제조공정이 단순하여 원가 절감이 가능한 전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2024/155152 A1

[다음 쪽 계속]

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

【명세서】

【발명의 명칭】

전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법

【기술분야】

본 발명은 전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 전해동박 제조를 위해 전해액에 용해시 용해성능이 우수할 뿐만 아니라 전해동박 제조시 작업안정성이 확보되고 제조공정이 단순하여 원가 절감이 가능한 전해동박용 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

전해동박은 커다란 티타늄 드럼을 음극으로 하여 전해액, 예를 들어 황산구리 용액 내에서 천천히 회전시키면서 상기한 티타늄 드럼에 전기적으로 양극을 띠는 구리(Cu)가 달라붙어 석출되는 석출동(析出銅)을 동박(銅箔)으로 얻는 연속도금 방식에 의해 제조되는 것으로 프린트배선 기판용 동부착 적층판이나 건재, 특히 2차 전지 음극판 등에 사용되고 있다.

이 때, 황산구리 용액은 구리 선재(線材)를 일정한 크기로 절단하여 전해액인 황산 용액에 넣어 용해시켜 제조되어 왔다. 여기서 황산용액은 '전해액'이라 하고, 이러한 전해액에 용해시키기 위해 투입되는 구리는 '전해동박용 구리 소재' 라고 한다. 종래에는 이 전해동박용 구리 소재로서 단면 형상이 원형이고 일정한 길이로 절단한 선형 구리 소재를 사용하여 왔다.

도 1은 종래 전해동박용 선형 구리 소재의 원재료 제조공정의 순서도이고, 도 2는 종래 전해동박용 선형 구리 소재로서 일정한 길이로 절단된 구리 선재의

외형(a) 및 미세 조직(b) 사진이다.

도 1에 도시된 바와 같이, 전해동박용 선형 구리 소재는 전기동(cathode)이나 구리 스크랩(scrap) 등의 원재료 수급 단계, 원재료를 주조, 주조+압연 또는 주조+압연+신선을 통해 선재로 제조하는 단계, 제조한 선재를 세척 및 절단하는 단계 등을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 한편, 전해동박은 전해동박용 원재료인 절단된 선형 구리 소재를 전해액인 황산 용액에 용해시킴으로써 제조될 수 있다.

종래 전해동박의 제조방법은 전해동박용 재료로서 도 2에 도시된 바와 같은 절단된 구리 선재인 선형 구리 소재를 사용하고, 절단된 선형 구리 소재는 압연, 신선, 절단 공정에 의해 제조될 때, 압연 및 신선시에 압연유 및 신선유 등의 기름 성분이 묻게 되어, 전해동박용 재료로 사용될 때에는 이러한 기름 성분을 제거하기 위한 탈지 세척 공정이 필수적으로 필요하게 되는 등 공정이 복잡하여 전해동박의 비용이 증가하는 문제가 있다.

또한, 절단된 선형 구리 소재는 전해액에 대한 용해성능을 향상시키기 위해 작은 사이즈로 제조되어 통상 직경 2 내지 4 ㎜ 및 길이 30 내지 100 ㎜의 형상으로 제조되는데, 이러한 경우 전해질 용해 공정시 전해액 순환 및 에어(air) 공급을 위해 용해조 수조 하부에 구비된 직경 10 ㎜로 타공된 플레이트 하부로 절단된 선형 구리 소재가 빠져 작업성이 저하되는 문제가 있다.

나아가, 선형 구리 소재의 내부 결정립 구조는 연속주조, 압연, 신선 공정을 거치면서 도 2b에 도시된 바와 같이 결정립 미세화에 의해 평균 결정립 크기가 5 ㎛ 수준으로 형성된다. 따라서, 이러한 선형 구리 소재는 상대적으로 높은

결정립계 밀도를 갖게 됨으로써 선형 구리 소재 표면의 부동태화가 가속화되어 결과적으로 전해액에 대한 선형 구리 소재의 용해성능이 저하되는 문제가 있다.

또한, 단면이 원형으로 일정한 형상인, 일정한 길이로 절단된 다량의 선형 구리 소재는 황산용액에 넣어졌을 때, 서로 중첩되어 쌓이게 됨으로써 선형 구리 소재들 간의 공간이 여의치 않아, 황산이 각 선형 구리 소재 표면에 침투해 들어가는 것을 어렵게 하여, 선형 구리 소재의 용해성능이 저하되는 원인이 되기도 한다.

그러므로, 구리 소재를 전해동박 제조를 위해 전해액에 용해시 용해성능이 우수할 뿐만 아니라 전해동박 제조시 작업안정성이 확보되고 제조공정이 단순하여 원가 절감이 가능한 구리 소재 및 이의 제조방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 전해동박 제조를 위한 전해액에 용해시 용해성능이 우수한 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 전해동박 제조시 작업안정성이 확보되고 제조공정이 단순하여 전해동박의 원가 절감이 가능한 부정형 구리 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

전해동박용 부정형 구리 소재로서, 형상이 일정하지 않은 부정형이며, 상기 부정형 구리 소재의 표면에 형성된 산화층의 평균 두께가 10 내지 500 nm인 표면을

포함하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재를 제공한다.

여기서, 상기 산화층의 평균 두께가 30 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재를 제공한다.

그리고, 아래 수학식 1로 정의되는 벌크밀도가 1.0 내지 3.0 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재를 제공한다.

[수학식 1]

벌크밀도(g/cm^3)= 부정형 구리 소재의 총 질량 / 125 (g/cm^3)

여기서, 상기 부정형 구리 소재의 총 질량은 가로×세로×높이가 5 cm ×5 cm ×5 cm 크기의 큐빅 형상 박스 내에 채워진 상기 부정형 구리 소재의 총 질량을 의미한다.

한편, 산소함량이 20 내지 1,000 ppm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재를 제공한다.

또한, Cu 함량이 99.7내지 99.99%이며, 불순물 함량이 100 내지 3,000ppm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재를 제공한다.

한편, a) 구리 원재료 수급 단계, b) 상기 구리 원재료의 용융 단계, 및 c) 상기 구리 원재료를 용융시켜 용융 구리액으로 만든 후 주조를 통해 부정형 구리 소재를 제조하는 단계를 포함하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

여기서, 상기 c) 단계를 수행하기 전에 용융 구리의 불순물을 제거하기 위한 정련 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의

제조방법을 제공한다.

또한, 상기 용융 구리액의 용탕 온도가 1,090 내지 1,400 ℃인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

나아가, 상기 용융 구리액의 산소함량이 20 내지 1,000 ppm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

또한, 상기 c) 단계는 상기 구리 원재료로부터의 용융 구리액을 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시켜 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

여기서, 상기 c) 단계는 상기 구리 원재료로부터의 용융 구리액을 용탕 노즐로부터 냉각수가 담긴 수조에 인접하게 구비된 충돌판으로 토출시킴으로써 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시켜 상기 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

여기서, 상기 용탕 노즐의 토출구와 상기 충돌판의 상부면 사이의 거리가 50 내지 1500 ㎜인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

또한, 상기 c) 단계는 용탕 노즐을 회전시키면서 용융 구리액을 토출시켜 상기 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을

제공한다.

여기서, 상기 토출된 용융 구리액을 상기 용탕 노즐에 인접하게 설치된 메쉬(mesh) 망에 통과시킴으로써 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시키는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

한편, 상기 복수 개의 미세 노즐 각각으로부터 토출된 용융 구리액이 하나로 합쳐진 후 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산되는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

여기서, 상기 복수 개의 미세 노즐 중 인접한 미세 노즐의 중심축 사이의 간격은 1 내지 50 ㎜이고, 미세 노즐 하나의 토출구 내경은 1 내지 4 ㎜이며, 전체 미세 노즐의 토출구 총 단면적과 동일한 단면적을 갖는 가상의 원의 직경은 10 내지 100 ㎜인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

또한, 상기 용탕 노즐로부터 토출된 용융 구리액이 상기 냉각수에 침지될 때까지의 체류시간은 0.1초 이상인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

그리고, 상기 용탕 노즐의 토출량은 5 내지 50 톤/h이고, 상기 용탕 노즐의 토출구와 냉각수의 수면 사이의 수직 거리는 50 내지 1500 ㎜인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법을 제공한다.

나아가, 상기 용융 구리액이 체류하는 공기는 온도가 30℃ 이상이고, 상대습도가 80% 이상인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재의

제조방법을 제공한다.

한편, 상기 전해동박용 구리 소재로부터 제조되는 전해동박을 제공한다.

또한, 상기 전해동박용 구리 소재를 전해액에 용해시키는 단계, 상기 전해액 내에서 전기적으로 음극이면서 회전하는 드럼에 구리(Cu)가 달라붙는 단계, 및 상기 구리(Cu)가 달라붙은 드럼으로부터 동박을 수득하는 단계를 포함하는, 전해동박의 제조방법을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재는 부정형(不定形)의 형상을 전제로 특정 산화층 두께, 벌크밀도 등을 통해 전해액에 용해시 신속한 용해속도, 다량의 용해함량 등 용해성능이 우수한 효과를 나타낸다.

특히, 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재는 특정 산화층 두께를 확보하여 용해성능이 우수함과 동시에 생산성을 확보할 수 있는 효과를 나타낸다.

또한, 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재는 특정 벌크밀도를 확보하여 용해성능이 우수함과 동시에 생산성을 확보할 수 있는 효과를 나타낸다.

또한, 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재는 전해동박 제조시 작업안정성이 확보되고 선형 구리 소재와 달리 압연, 신선, 탈지를 위한 세척, 절단 등의 공정이 불필요하기 때문에 제조공정이 단순하여 전해동박의 원가 절감이 가능한 우수한 효과를 나타낸다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래 전해동박용 선형 구리 소재 제조공정의 순서도이다.

도 2는 종래 전해동박용 선형 구리 소재의 외형 및 미세 조직 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재 제조공정의 순서도이다.

도 4는 도 3의 제조과정에 따라 제조되는 부정형 구리 소재의 외형 및 미세 조직 사진이다.

도 5는 도 3의 전해동박용 부정형 구리 소재 제조과정에서 사용되는 주조장치의 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 6은 도 3의 전해동박용 부정형 구리 소재 제조과정에서 사용되는 주조장치의 다른 실시예에 관한 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 7은 도 5 및 6의 주조장치에 적용되는 용탕 노즐의 토출면에 관한 하나의 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 8은 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopy; AES)으로 본 발명에 따른 부정형 구리 소재의 임의의 표면에 대해 산화층 두께를 평가한 결과를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재의 비표면적을 3차원 스캐너 장비 및 소프트웨어를 통해 측정한 실시예를 도시한 것이다.

도 10은 본원발명의 부정형 구리 소재를 광학 현미경으로 촬영한 미세 조직 사진 샘플을 도시한 것이다.

도 11은 도 10에서 촬영한 사진 샘플의 이미지를 Image analyzer로 분석한 결과를 나타내는 그림이다.

도 12는 결정립 면적과 동일한 면적을 갖도록 환산된 원의 직경을 통해 결정립 면적을 구하는 예를 도시한 것이다.

도 13은 벌크 밀도를 측정하기 위해 큐빅 형상 아크릴 박스에 구리 소재를

채운 형상을 도시한 것이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록, 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되어지는 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재 제조공정의 순서도이고, 도 4는 도 3의 제조과정에 따라 제조되는 부정형 구리 소재의 외형 및 미세 조직 사진이며, 도 5는 도 3의 전해동박용 부정형 구리 소재 제조과정에서 사용되는 주조장치의 하나의 실시예에 관한 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3에 도시된 바와 같이, 전해동박용 부정형 구리 소재는 아래 a) 내지 c) 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

a) 구리 전기동(cathode) 또는 스크랩(scrap) 등의 원재료 수급 단계,

b) 수급한 원재료를 용융하는 단계, 및

c) 원재료를 용융 후 주조를 통해 부정형 구리 소재를 제조하는 단계.

여기서, 상기 c) 단계를 수행하기 전에 용융된 구리의 순도가 99.9% 이하인 경우 용융 구리의 불순물 제거를 위해 정련 단계를 추가로 수행할 수 있다.

상기 c) 단계는 예를 들어 도 5에 도시된 주조장치를 이용해 수행할 수 있다. 도 5에 도시된 바와 같이 용융된 구리액을 용탕 노즐로부터 물 등의 냉각수가 담긴 수조 인근에 구비된 충돌판에 충돌시키고, 용융 구리액은 충돌판에 충돌시 충격에

의해 형상이 일정하지 않은 부정형의 액적(液滴) 형태로 사방으로 분산되면서 상기 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전하면서 냉각되어 특정 벌크밀도, 비표면적, 결정립 구조 등를 갖는, 형상이 일정하지 않은 부정형 구리 소재가 형성된다. 여기서, "형상이 일정하지 않은 부정형(不定形)"이란, 그 외형을 구형, 가늘고 긴 선형, 원통형 또는 육면체 등의 특정한 형태로 규정할 수 없는 형상을 의미한다.

여기서, 상기 용탕 노즐과 충돌판은 서로 상대적으로 고정될 수도 있고, 서로 상대적으로 움직일 수도 있다. 즉, 용탕 노즐이 회전하면서 용융된 구리액을 토출하여 정지되어 있는 충돌판에 충돌시킬 수도 있고, 정지된 용탕 노즐에서 구리액을 토출하여 회전하는 충돌판에 충돌시켜 부정형 구리 소재를 제조할 수도 있다.

상기 용융 구리액이 담긴 용탕조의 하부에서 용융 구리액이 토출되는 용탕 노즐의 토출구와 상기 충돌판 상부면과의 거리를 50 ㎜ 내지 1500 ㎜로 조절함으로써 생성되는 부정형 구리 소재의 크기를 조절할 수 있다.

여기서, 상기 용탕 노즐의 토출구와 상기 충돌판 상부면과의 거리가 50 ㎜ 미만인 경우 상기 충돌판에서 용융 구리액이 충분히 비산되지 못하여 과도하게 조대한 부정형 구리 소재가 형성될 수 있는 반면, 상기 거리가 1500 ㎜ 초과인 경우 상기 충돌판에서 비산된 용융 구리가 과도하게 너무 미세한 형상으로 비산됨으로써 과도하게 미세한 부정형 구리 소재가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.

나아가, 상기 용융 구리액의 용탕은 산소함량이 20 내지 1,000 ppm으로 조절될 수 있다. 여기서, 상기 용탕의 산소함량이 20 ppm 미만인 경우 용탕 내

수소가 다량 유입되어 비산된 용융 구리액으로부터 형성되는 부정형 구리 소재의 형상을 제어하기 어려운 반면, 산소함량이 1,000 ppm 초과인 경우 냉각에 의한 부정형 구리 소재의 응고시 산화물이 다량 발생하여 부정형 구리 소재의 형상을 제어하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

위와 같은 용융 구리액의 용탕의 산소함량 조절로 인해, 상기 전해동박용 부정형 구리 소재는 산소함량이 20 내지 1,000 ppm일 수 있다.

한편, 상기 b) 단계에서 용융된 구리액의 용탕 온도는 정련된 후 1,090℃ 이상, 바람직하게는 1,090 내지 1,400℃일 수 있다. 여기서, 용융된 구리액의 용탕 온도가 1,090℃ 미만인 경우 용탕이 미리 응고하여 용탕 노즐의 토출구가 막히거나 충돌판 위로 낙하한 용융 구리액이 상기 충돌판에 융착되는 문제가 발생할 수 있는 반면, 용탕 온도가 1,400℃ 초과인 경우 충돌판 위로 낙하함으로써 사방으로 분산된 부정형의 용융 구리액적이 다시 융착하여 과도하게 조대한 형상의 구리 소재가 형성되는 문제가 있다.

다만, 상기 충돌판에 충돌한 충격에 의해 사방으로 분산된 용융 구리 액적은 부정형의 형태로 냉각수에 침지할 수 있다면 부정형의 용융 구리 액적을 사방으로 분산시키는 방법은 충돌판에 충돌시키는 것에 한정하지 않는다.

도 6은 도 3의 전해동박용 부정형 구리 소재 제조과정에서 사용되는 주조장치의 다른 실시예에 관한 모습을 개략적으로 도시한 것이다.

즉, 도 6에 도시된 바와 같이, 용탕 노즐 자체를 360° 회전시키면서 용융된

구리를 토출하여 용융 구리가 냉각수에 침지될 수 있다, 여기서, 상기 용탕 노즐 주변에 메쉬(mesh) 망을 추가로 설치하여 토출된 용융 구리가 메쉬(mesh) 망을 통과하면서 크기가 조절되어 냉각수에 침지할 수 있다.

또한, 상기 용탕 노즐 아래에 추가로 충돌판을 구비하여 상기 충돌판을 회전시킴으로써 충돌판에 충돌하여 사방으로 분산되는 부정형의 용융 구리 액적의 크기 및 형상을 더욱 용이하게 조절할 수도 있다.

상기와 같은 제조 방법 실시예에 따라 제조된 본 발명의 전해동박용 부정형 구리 소재는 그 외형을 구형, 가늘고 긴 선형, 원통형 또는 육면체 등의 특정한 형태로 규정할 수 없는 형상, 즉, 형상이 일정하지 않은 부정형(不定形, indeterminate)의 형상을 갖는 구리 소재를 의미한다.

한편, 상기와 같이 제조된 부정형 구리 소재를 황산 전해액에 용해시켜 전해동박을 제조할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 부정형 구리 소재는 제조시 종래 선형 구리 소재와 달리 압연, 신선 및 절단 공정이 불필요하고, 특히 압연 및 신선시 사용되는 압연유 및 신선유가 사용되지 않아 탈지를 위한 세척 공정 역시 불필요하여 제조공정이 매우 간소화됨으로써 전해동박의 제조원가를 크게 절감시킬 수 있다.

도 7은 도 5 및 6의 주조장치에 적용되는 용탕 노즐의 토출면에 관한 하나의 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 7에 도시된 바와 같이, 도 5 및 6의 주조장치에 적용되는 용탕 노즐의 토출면은 복수 개의 미세 노즐을 포함할 수 있다. 이로써, 복수 개의 미세 노즐 각각을 통해 토출되는 용융 구리가 하나로 합쳐진 후 액적 형태로 사방으로

분산되고 냉각수에 침지됨으로써 제조되는 부정형 구리 소재는 특정한 두께의 산화층을 보유할 수 있고, 이렇게 조절된 두께의 산화층은 부정형 구리 소재의 전해액에 대한 용해능을 극대화할 수 있다.

구체적으로, 인접한 미세 노즐의 중심축 사이의 간격(INT)은 1 내지 50 mm이고, 미세 노즐 하나의 토출구 내경(D)은 1 내지 4mm이며, 전체 미세 노즐의 토출구 총 단면적과 동일한 단면적을 갖는 가상의 원의 직경은 10 내지 100 mm일 수 있다.

나아가, 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재는 도 7에 도시된 용탕 노즐이 구비된 도 5 또는 6의 주조장치를 이용해 제조하는 과정에서 토출된 용융 구리 액적이 용탕 노즐로부터 토출된 후 냉각수에 침지할 때까지의 공기 중 체류시간을 조절함으로써 제조되는 부정형 구리 소재의 표면에 형성되는 산화층의 두께를 추가로 조절할 수 있다. 즉, 상기 체류시간이 증가할수록 구리 소재에서 표면에 형성되는 산화층의 두께가 증가한다.

상기 체류시간은 0.1초 이상, 예를 들어, 0.1초 내지 1초일 수 있다. 이러한 체류시간을 구현하기 위해 용탕 노즐의 토출량은 5 내지 50 톤/hr이고, 용탕 노즐의 토출구와 냉각수의 수면 사이의 수직 거리는 50 내지 1500 mm일 수 있다. 또한, 도 5 및 6에 따른 주조 장치 내부의 공기는 온도가 30℃ 이상이고, 상대습도가 80% 이상일 때 부정형 구리 소재의 산화층 형성을 더욱 촉진할 수 있다.

도 8은 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopy; AES)으로 본 발명에 따른 부정형 구리 소재의 임의의 표면에 대해 산화층 두께를 평가한 결과를 도시한

것이다.

구체적으로, 상기 산화층은 오제 전자 분광법(Auger electron spectroscopy; AES)으로 측정 가능하고, 예를 들어, 전자 분광기기를 이용해 부정형 구리 소재 10개를 선택하여 표면 중 임의의 위치에서 산화층의 두께를 측정한 후 최대값과 최소값을 제외한 8개의 값의 평균값을 계산함으로써 산화층의 평균 두께를 산정할 수 있다.

상기 산화층의 평균 두께는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 30 내지 400 nm일 수 있다. 여기서, 상기 산화층의 평균 두께가 10 nm 미만인 경우 부정형 구리 소재의 용해능이 저하될 수 있는 반면, 상기 산화층의 평균 두께가 500 nm 초과인 경우 과도한 산화층으로 상대적으로 구리의 중량이 저하됨으로써 전해동박의 생산성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 부정형 구리 소재는 도 4a 및 도 9에 도시된 바와 같이 형상이 특정되지 않고 단면 형상이 일정하지 않은 부정형 형태로 비표면적이 30 내지 400 ㎡/g, 바람직하게는 50 내지 300 ㎡/g일 수 있다. 여기서, 상기 부정형 구리 소재의 비표면적이 30 ㎡/g 미만인 경우 전해액에 대한 용해능이 크게 저하될 수 있는 반면, 비표면적이 400 ㎡/g 초과인 경우 부정형 구리 소재의 표면에 이물질이 투입될 수 있어 동박 품질을 유지하기 어려울 수 있으며, 부정형 구리 소재의 국소적인 강도가 크게 감소하여 크기 및 형상을 유지하기 어려울 수 있다.

도 9는 본 발명에 따른 전해동박용 부정형 구리 소재의 비표면적을 3차원 스캐너 장비 및 소프트웨어를 통해 측정한 실시예를 도시한 것이다.

도 9에 도시된 바와 같이, 상기 부정형 구리 소재의 비표면적은 3차원

스캐너 장비 및 소프트웨어를 통해 측정 가능하다. 예를 들어, 상기 3차원 스캐너 장비는 MetraSCAN BLACK Elite(제조사: CREAFORM), HandySCAN BLACK Elite(제조사: CREAFORM) 등을 이용할 수 있고, 소프트웨어는 3D SYSTEM, GEOMAGIC DesignX 등을 이용할 수 있다.

구체적으로, 3m 수준의 3차원 공간에서 3차원 스캐너 장비의 홀더에 측정하고자 하는 부정형 구리 소재를 올려놓고 레이저로 부정형 구리 소재 주위를 둘러가며 3차원 스캔을 수행하고, 스캔된 부정형 구리 소재의 형상은 실시간으로 디스플레이되며, 소프트웨어를 통해 3차원 스캔된 이미지로부터 부정형 구리 소재의 전체 비표면적을 자동으로 측정할 수 있다.

또한, 상기 부정형 구리 소재는 도 4b에 도시된 바와 같이 결정립 크기가 평균 50 내지 300 ㎛, 바람직하게는 60 내지 150 ㎛로 상대적으로 낮은 결정립계 밀도를 보유함으로써 표면의 부동태화가 지연되어 전해액에 대한 충분한 용해성능을 확보할 수 있다.

반면, 도 2에 도시된 종래 선형 구리 소재와 같이 평균 결정립 크기가 30 ㎛ 미만으로 미세한 경우, 상대적으로 높은 결정립계 밀도를 보유함으로써 표면의 부동태화가 가속되어 전해액에 대한 용해 성능이 저하되는 문제가 있다.

상기 부정형 구리 소재의 비표면적 및 결정립 크기는 종래 선형 구리 소재와 같이 압연 및 신선 공정을 거치지 않고 도 5에 도시된 바와 같이 용융 구리액이 충돌판에 충돌되어 비산되거나, 도 6에 도시된 바와 같이 회전하는 노즐에서 토출된 용융 구리액이 비산된 후에 냉각수 속에서 냉각됨으로써 구현되는 것이다.

여기서, 평균 결정립 크기는 규격 ASTM E 1382의 표준 측정방법 및 기준에

따라 측정할 수 있다. 구체적으로, 규격 ASTM E 1382의 표준 측정방법 및 기준에 따르면, 부정형 구리 소재 표면의 스크래치를 제거하기 위해 크기가 약 1 ㎛ 이상인 연마제로 연마(polishing)를 진행하고(ASTM E 1382 10.2), 연마가 완료된 표면을 부식액으로 평평하게 에칭하며(ASTM E 1382 10.6), 광학 현미경으로 연마 및 에칭 처리한 표면의 서로 다른 위치의 미세조직을 5장 이상 촬영하는데 사진당 결정립이 약 50개 이상 포함되도록 촬영한다(ASTM E 1382 12.1). 여기서, 본원발명의 부정형 구리 소재는 열처리 등에 의해 변형되지 않아 결정 구조가 등축정(equiaxed grain, 等軸晶)이어서 형상 및 단면 위치에 무관하게 결정 구조가 동일하기 때문에 어떤 형상 및 어떤 단면을 선택하여 촬영해도 결과에 크게 차이가 없을 것이다(ASTM E 1382 9.1).

그리고, 범용 소프트웨어인 Image Analyzer를 이용해 광학 현미경으로 촬영한 미세조직 사진 각각을 분석하여 "평균 결정립 크기"를 측정한다.

참고로, 범용 소프트웨어인 Image Analyzer는 이미지에 있는 의미있는 정보를 추출하는 소프트웨어로 다수의 광학 현미경, 실체 현미경, 의료기기 업체 등에서 개발하여 공급하고 있고, 본원발명의 부정형 구리 소재의 평균 결정립 크기는 광학 현미경으로 Nikon ECLIPSE MA200을 이용했고 Image analyzer는 Nikon NIS-Elements D를 이용했으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

도 10은 본원발명의 부정형 구리 소재를 광학 현미경으로 촬영한 미세 조직 사진 샘플을 도시한 것이고, 도 11은 도 10에서 촬영한 사진 샘플의 이미지를 Image analyzer로 분석한 결과를 나타내는 그림이다.

규격 ASTM E 1382 중 13.9.1~13.9.3에 따르면, 샘플 사진으로부터 "평균 결정립 크기"를 측정하는 방법은 사진에 포함된 모든 결정립의 면적의 합을 사진에 포함된 모든 결정립의 개수로 나누면 평균 결정립 면적을 구할 수 있고, 규격 ISO 13383-1 3.3(equivalent circle grain diameter)에 따라 도 12에 도시한 바와 같이 평균 결정립 면적과 동일한 면적을 갖도록 환산된 원의 직경을 구하면 평균 결정립 크기를 구할 수 있다.

또한, 샘플 사진이 5장 이상이니 각각의 샘플 사진으로부터 측정한 평균 결정립 크기들의 평균값을 구하면 최종적인 평균 결정립 크기를 구할 수 있다.

한편, 상기 부정형 구리 소재는 밀도가 8.88 내지 8.96g/㎤ 이고, 구리(Cu)의 함량이 99.7 내지 99.99% 이며, 불순물의 총 함량이 100 내지 3,000 ppm일 수 있다.

구리의 함량이 99.7% 미만으로 낮을 경우 또는 불순물의 총 함량이 3,000 ppm 초과로 높을 경우에는, 전해 동박 생산시 전해액에서 이물질이 구리 이온의 이동을 간섭하게 되고, 티타늄 드럼에 구리 이온이 불균일하게 증착되어 제품에 불량이 발생할 수 있다. 반면, 구리의 함량은 높을수록 좋지만, 99,99%를 초과하는 경우에는 과도한 사양으로 생산성이 저하되고 원가 상승을 야기하는 문제가 있다.

여기서, 상기 불순물은 예를 들면 Pb(납), Ag(은), Ni(니켈), Fe(철), Sn(주석), As(비소), Al(알루미늄), Cd(카드뮴), P(인), Sb(안티몬) 등의 금속이나 기름 등이 있을 수 있으나, 열거한 예에 한정되지 아니한다. 여기서, 상기 각 불순물의 함량은 100 ppm 이하인 것이 바람직하다.

상기 부정형 구리 소재는 벌크밀도가 1.0 내지 3.0 g/cm^3 일 수 있다. 상기 부정형 구리 소재가 일정 수준의 벌크밀도를 보유함으로써 전해액에 용해시 신속한 용해속도, 다량의 용해함량 등 용해성능이 향상될 수 있다.

도 13은 벌크 밀도를 측정하기 위해 큐빅 형상 아크릴 박스에 구리 소재를 채운 형상을 도시한 것이다.

여기서, 상기 벌크밀도는 가로×세로×높이가 5 cm ×5 cm ×5 cm 크기의 큐빅 부피에 대한 구리 소재의 총 질량을 의미할 수 있으며, 아래와 같은 수학식 1로 정의할 수 있다.

[수학식 1]

벌크밀도(g/cm^3) = 구리 소재의 총 질량(g) / 125(cm^3) (g/cm^3)

여기서, 구리 소재의 총 질량은 가로×세로×높이가 5 cm ×5 cm ×5 cm 크기의 큐빅 형상 박스 내에 채워진 구리 소재의 총 질량을 의미한다.

상기 구리 소재의 총 질량은 가로×세로×높이가 5×5×5 cm 크기의 큐빅 형상 아크릴 박스 최상단에서 5 cm 떨어진 높이에서 상기 구리 소재를 상기 큐빅 형상 아크릴 박스 내부로 낙하시켜 상기 큐빅 형상 아크릴 박스의 커버가 완전히 닫힐 수 있는 정도로 상기 큐빅 형상 아크릴 박스 내부의 최상단까지 가득 채워진 구리 소재의 총 질량을 측정함으로써 계산할 수 있다. 상기 큐빅 형상 아크릴 박스의 가로, 세로, 높이는 박스 안쪽의 치수를 기준으로 하며, 본 발명의 실시예에서는 두께가 5 ㎜ 인 아크릴 박스를 사용하였으나, 박스의 소재 및 두께는 큐빅 형상을 유지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

특히, 상기 부정형 구리 소재의 벌크밀도가 1.0 g/cm^3 미만인 경우 전해액과 접촉하는 상기 부정형 구리 소재의 표면적은 증가하지만 실제로 일정 부피의 용해조 내에 장입 가능한 구리의 양이 불충분하여 생산성이 저하되는 문제가 있는 반면, 벌크밀도가 3.0 g/cm^3 초과인 경우 일정 부피의 용해조 내에 장입 가능한 구리의 양은 충분하지만 용해속도가 크게 저하될 수 있다. 전해액에 용해되는 구리의 함량은 충분하지만 전해액에 접촉하는 부정형 구리 소재의 표면적이 기준 미달로 용해속도가 크게 저하될 수 있다.

또한, 상기 부정형 구리 소재는 임의의 단면들에서의 장축 중 가장 긴 장축인 최장축이 10 ㎜ 이상, 바람직하게는 10 내지 75 ㎜이고, 상기 최장축을 포함한 단면과 수직한 임의의 단면들에서의 단축 중 가장 짧은 단축인 최단축이 5 ㎜ 이하, 바람직하게는 1 내지 5 ㎜일 수 있다.

상기 최장축이 10 ㎜ 미만인 경우 전해질 용해 공정시 전해액 순환 및 에어(air) 공급을 위해 전해질 수조 하부에 구비된 직경 10 ㎜로 타공된 플레이트 하부로 구리 소재가 빠져 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수 있는 반면, 75 ㎜ 초과인 경우 구리 소재의 비표면적이 불충분하여 전해액에 대한 용해성능이 크게 저하될 수 있다. 한편, 상기 최단축이 5 ㎜ 초과인 경우 구리 소재의 비표면적이 불충분하여 전해액에 대한 용해성능이 크게 저하될 수 있다.

여기서, 상기 부정형 구리 소재의 최장축 및 최단축은 버니어 캘리퍼스와 같은 기구를 사용하여 측정할 수 있으며, 길이를 측정할 수 있는 기구라면 특별히 한정되지 않는다.

또한, 본 발명은 앞서 기술한 전해동박용 부정형 구리 소재로부터 제조된

전해동박 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 전해동박의 제조방법은 전해액에 상기 전해동박용 부정형 구리 소재를 용해시키는 단계, 상기 전해액 내에서 전기적으로 음극이면서 회전하는 드럼에 구리(Cu)가 달라붙는 단계, 및 상기 구리(Cu)가 달라붙은 드럼으로부터 동박을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[실시예]

1. 부정형 구리 소재의 산화층 및 벌크밀도 평가

도 6에 도시되고 도 7의 용탕 노즐이 구비된 주조장치를 이용하여 제조한 부정형 구리 소재의 산화층 두께 및 벌크밀도를 측정하고, 부정형 구리 소재의 표면조도(Ra)에 따른 용해능, 동박품질 및 생산성을 평가했다. 평가 결과는 아래 표 1 및 2에 기재된 바와 같다.

부정형 구리 소재의 용해능은 실시예 및 비교예에 따른 부정형 구리 소재를 Air blowing 조건에서 온도 50℃ 및 농도 30%의 황산 용액 4L에 24시간 동안 침전한 후, 용해에 의해 감소된 중량을 측정하여, 용해량(g/L)을 계산했다.

그리고, 생산성은 총 1 kg의 부정형 구리 소재를 가득 채울 수 있는 1 L의 모의 용해조(직경 11.3 cm, 높이가 10 cm인 원통형 용해조)의 개수를 측정했고, 모의 용해조의 개수가 1개인 경우 '상', 2개인 경우 '중', 3개 이상인 경우 '하'로 평가했다. 여기서, 부정형 구리 소재를 가득 채운다는 것은 모의 용해조의 상부

개방면으로부터 돌출되지 않도록 부정형 구리 소재를 채우는 것을 의미한다. 단, 마지막 용해조는 가득 채우지 않아도 무방하다.

【표 1】

		형상	산화층	벌크밀도	용해능
			nm	g/㎤	g/L
실시예	1	부정형	12	2.1	10.4
	2		24	2.2	11.7
	3		33	2.3	12.5
	4		205	2.2	13.2
	5		397	2.3	13.9
	6		405	2.1	14.4
	7		497	2.2	14.7
비교예	1		4	2.1	4.9
	2		1	2.3	3.8

【표 2】

		형상	벌크밀도	산화층	용해능	생산성
			g/㎤	nm	g/L	
실시예	8	부정형	0.7	381	15.9	중
	9		0.8	394	15.1	중
	10		1.2	377	14.3	상
	11		2.1	386	12.6	상
	12		2.8	396	11.3	상

	13		3.2	372	10.2	상
	14		3.3	392	9.6	상

상기 표 1에 기재된 바와 같이, 부정형 구리 소재의 산화층 두께가 10 내지 500 nm로 조절된 실시예 1 내지 7의 부정형 구리 소재는 용해능이 우수한 것으로 확인되었다.

반면, 비교예 1 및 2의 부정형 구리 소재는 산화층 두께가 기준 미달로 용해능이 크게 저하되는 문제가 확인되었다.

또한, 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 적절한 산화층 두께를 만족함을 전제로 벌크밀도가 1.0 내지 3.0 g/㎤로 조절되는 실시예 10 내지 12의 부정형 구리 소재는 용해능과 생산성이 특히 우수한 것으로 확인되었고, 반면 벌크밀도가 기준 미달인 실시예 8 및 9의 부정형 구리 소재는 상대적으로 생산성이 저하되었고, 벌크밀도가 기준 초과인 실시예 13 및 14의 부정형 구리 소재는 상대적으로 용해능이 저하된 것으로 확인되었다.

본 명세서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 당업자는 이하에서 서술하는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경 실시할 수 있을 것이다. 그러므로 변형된 실시가 기본적으로 본 발명의 특허청구범위의 구성요소를 포함한다면 모두 본 발명의 기술적 범주에 포함된다고 보아야 한다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

전해동박용 부정형 구리 소재로서,

형상이 일정하지 않은 부정형이며,

상기 부정형 구리 소재의 표면에 형성된 산화층의 평균 두께가 10 내지 500 nm인 표면을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 산화층의 평균 두께가 30 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서,

아래 수학식 1로 정의되는 벌크밀도가 1.0 내지 3.0 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재.

[수학식 1]

벌크밀도(g/cm^3)= 부정형 구리 소재의 총 질량 / 125 (g/cm^3)

여기서, 상기 부정형 구리 소재의 총 질량은 가로×세로×높이가 5 cm ×5 cm ×5 cm 크기의 큐빅 형상 박스 내에 채워진 상기 부정형 구리 소재의 총 질량을 의미한다.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서,

산소함량이 20 내지 1,000 ppm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서,

Cu 함량이 99.7내지 99.99%이며, 불순물 함량이 100 내지 3,000ppm인 것을 특징으로 하는, 전해동박용 부정형 구리 소재.

【청구항 6】

a) 구리 원재료 수급 단계,

b) 상기 구리 원재료의 용융 단계, 및

c) 상기 구리 원재료를 용융시켜 용융 구리액으로 만든 후 주조를 통해 부정형 구리 소재를 제조하는 단계를 포함하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 c) 단계를 수행하기 전에 용융 구리의 불순물을 제거하기 위한 정련 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 용융 구리액의 용탕 온도가 1,090 내지 1,400 ℃인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 용융 구리액의 산소함량이 20 내지 1,000 ppm인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 10】

제6항에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 구리 원재료로부터의 용융 구리액을 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시켜 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 구리 원재료로부터의 용융 구리액을 용탕 노즐로부터 냉각수가 담긴 수조에 인접하게 구비된 충돌판으로 토출시킴으로써 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시켜 상기 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 용탕 노즐의 토출구와 상기 충돌판의 상부면 사이의 거리가 50 내지 1500 ㎜인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서,

상기 c) 단계는 용탕 노즐을 회전시키면서 용융 구리액을 토출시켜 상기 수조에 담긴 냉각수 속으로 침전시키면서 냉각하여 부정형 구리 소재를 제조하는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 토출된 용융 구리액을 상기 용탕 노즐에 인접하게 설치된 메쉬(mesh) 망에 통과시킴으로써 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산시키는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 15】

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수 개의 미세 노즐 각각으로부터 토출된 용융 구리액이 하나로 합쳐진 후 부정형의 용융 구리 액적 형태로 분산되는 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 복수 개의 미세 노즐 중 인접한 미세 노즐의 중심축 사이의 간격은 1

내지 50 ㎜이고, 미세 노즐 하나의 토출구 내경은 1 내지 4 ㎜이며, 전체 미세 노즐의 토출구 총 단면적과 동일한 단면적을 갖는 가상의 원의 직경은 10 내지 100 ㎜인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 용탕 노즐로부터 토출된 용융 구리액이 상기 냉각수에 침지될 때까지의 체류시간은 0.1초 이상인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서,

상기 용탕 노즐의 토출량은 5 내지 50 톤/h이고, 상기 용탕 노즐의 토출구와 냉각수의 수면 사이의 수직 거리는 50 내지 1500 ㎜인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 19】

제18항에 있어서,

상기 용융 구리액이 체류하는 공기는 온도가 30℃ 이상이고, 상대습도가 80% 이상인 것을 특징으로 하는, 제1항의 전해동박용 부정형 구리 소재의 제조방법.

【청구항 20】

제1항 또는 제2항의 전해동박용 구리 소재로부터 제조되는 전해동박.

【청구항 21】

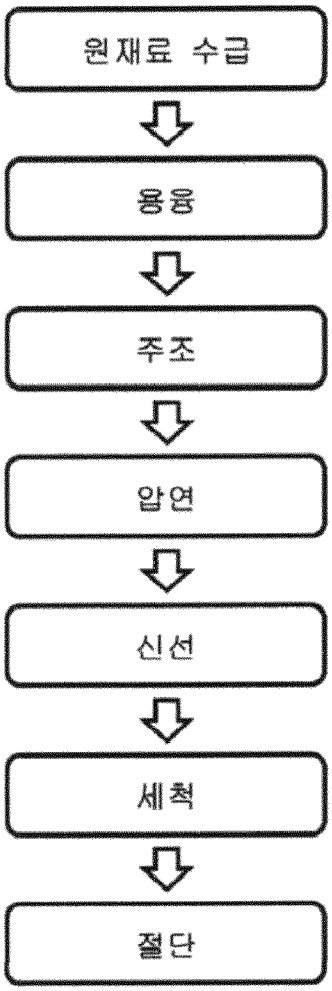
제1항 또는 제2항의 전해동박용 구리 소재를 전해액에 용해시키는 단계,

상기 전해액 내에서 전기적으로 음극이면서 회전하는 드럼에 구리(Cu)가 달라붙는 단계, 및

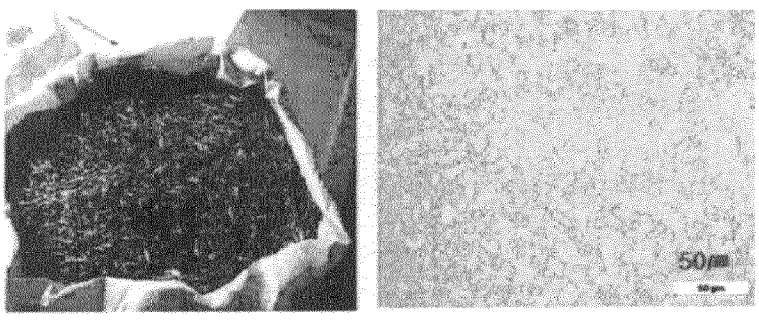
상기 구리(Cu)가 달라붙은 드럼으로부터 동박을 수득하는 단계를 포함하는, 전해동박의 제조방법.

【도면】

【도 1】

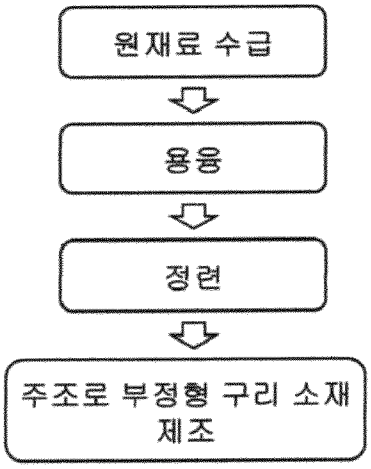


【도 2】

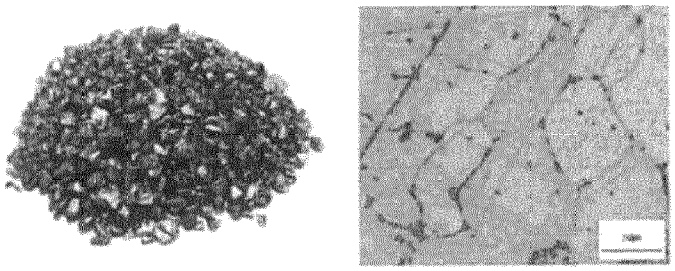


(a) (b)

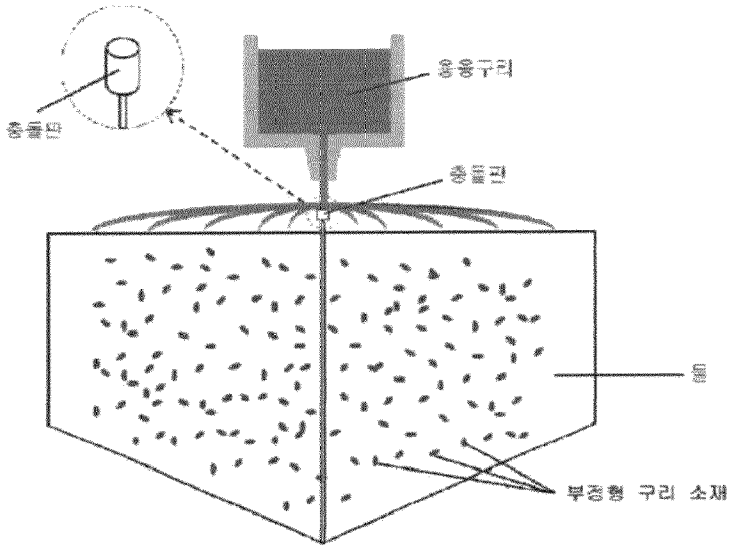
【도 3】



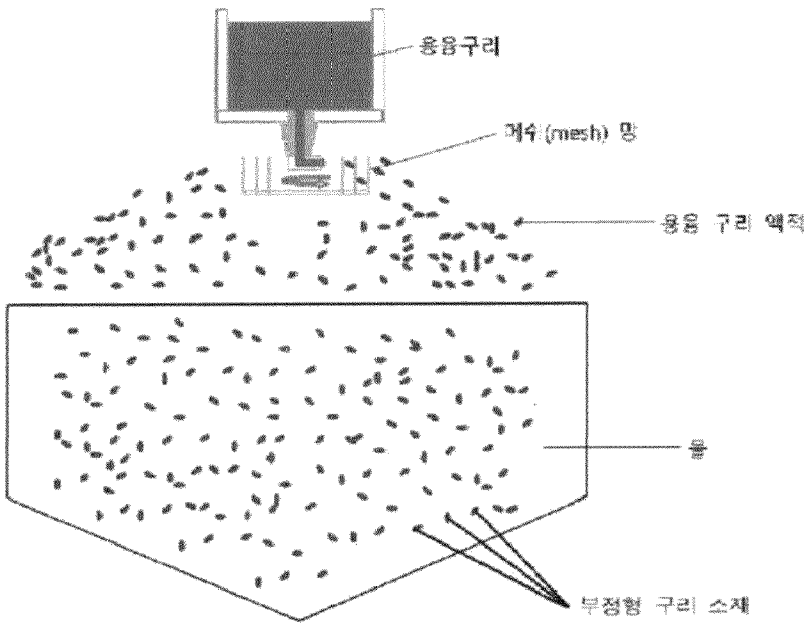
【도 4】



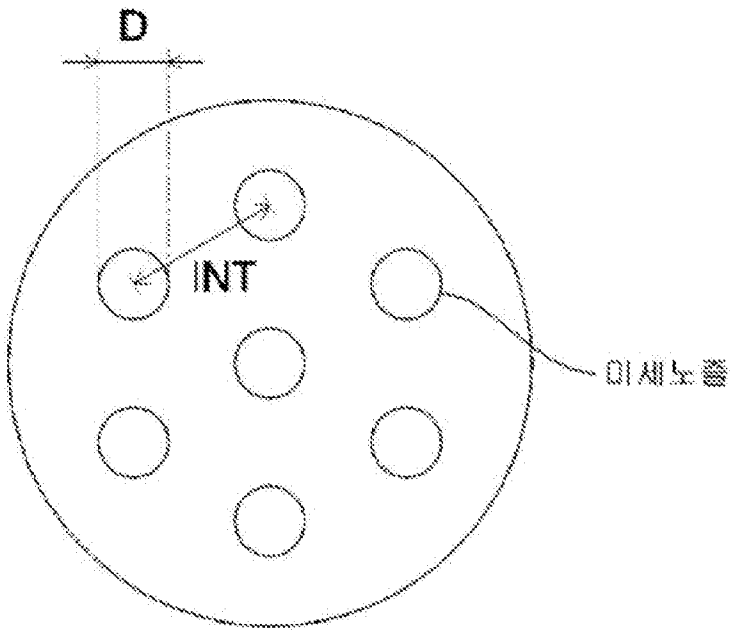
【도 5】



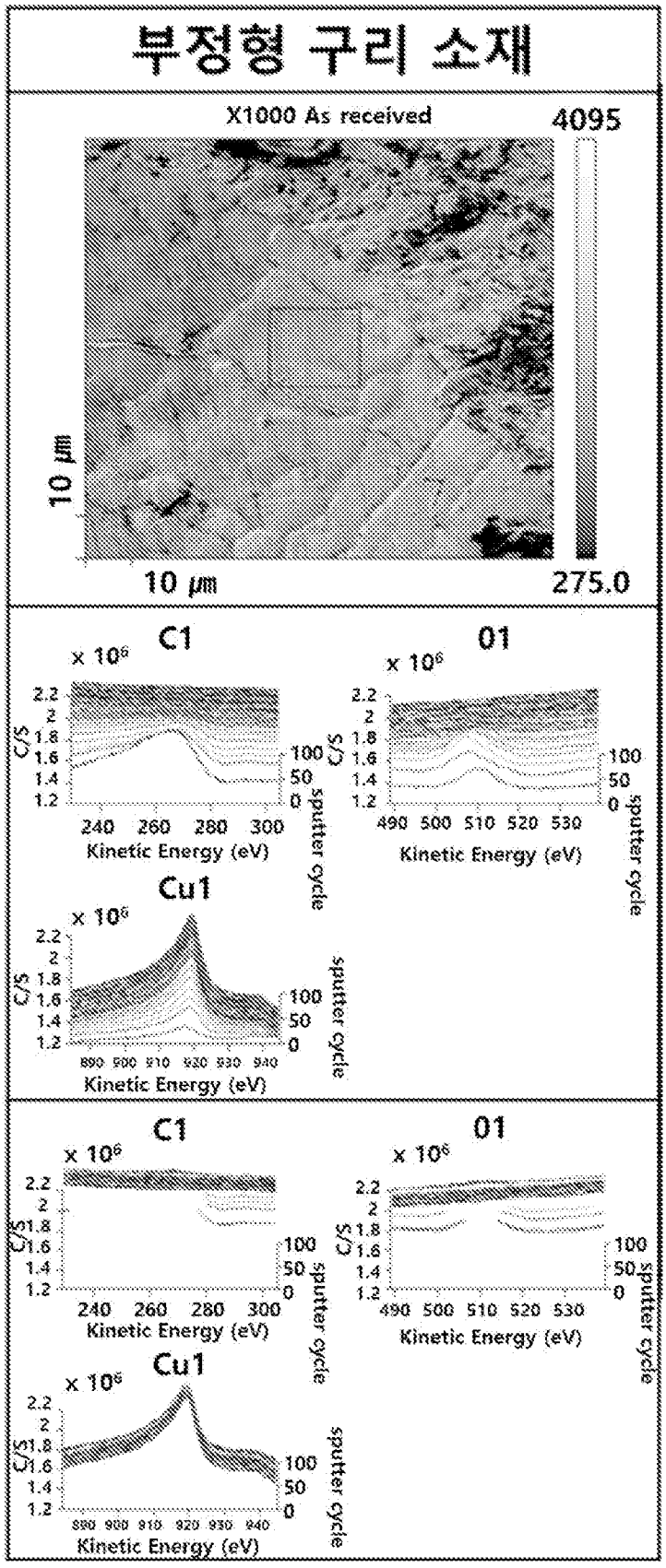
【도 6】



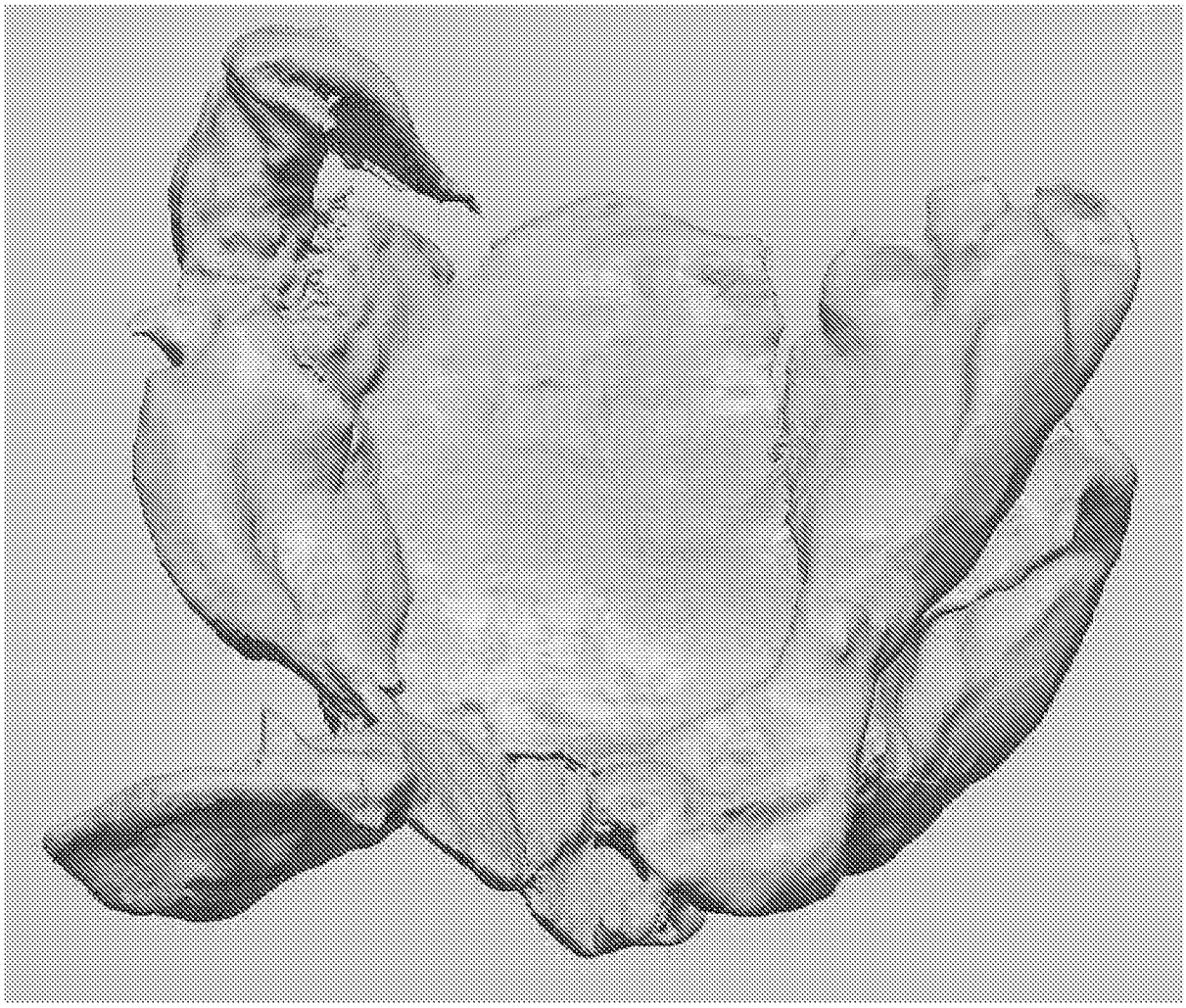
【도 7】



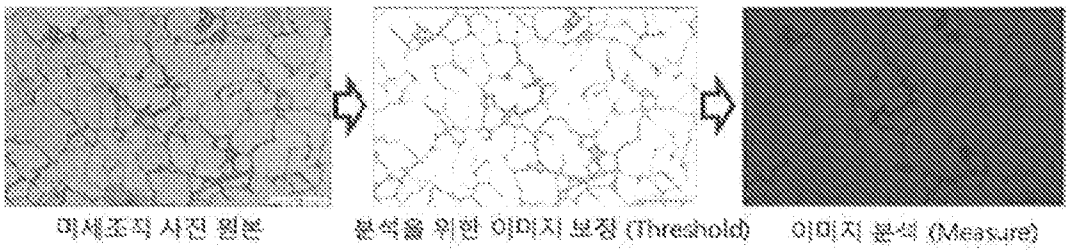
【도 8】


부정형 구리 소재
X1000 As received
4095
10 μm
10 μm
275.0
C1
O1
Cu1
x 10^6
C/S
sputter cycle
Kinetic Energy (eV)

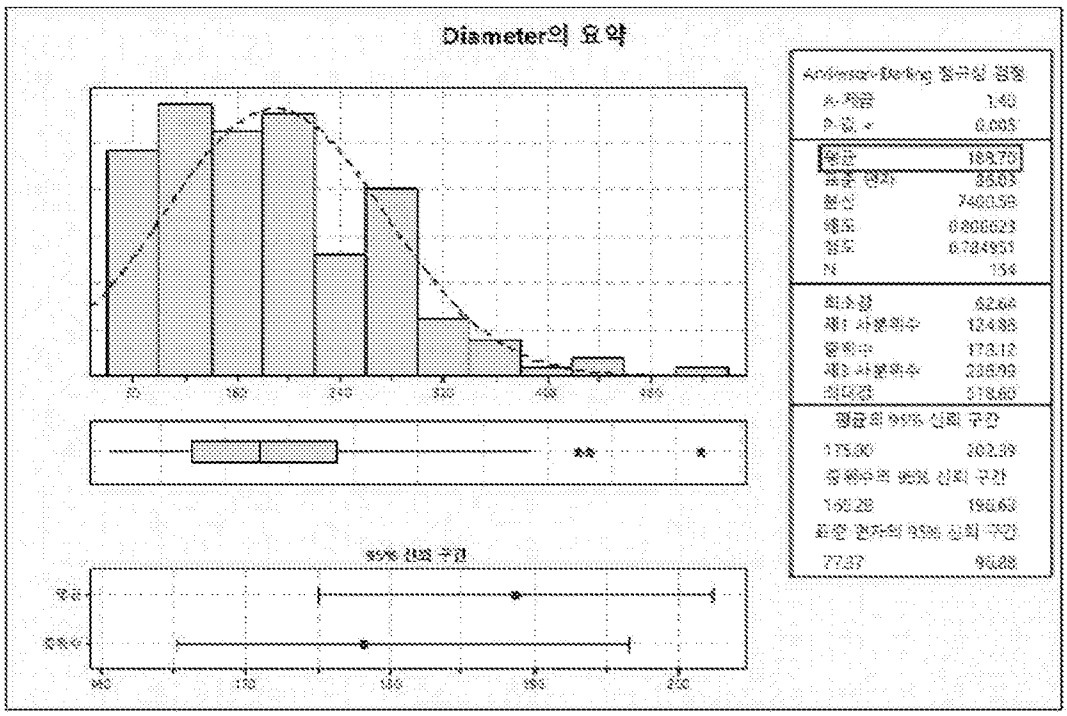
【도 9】



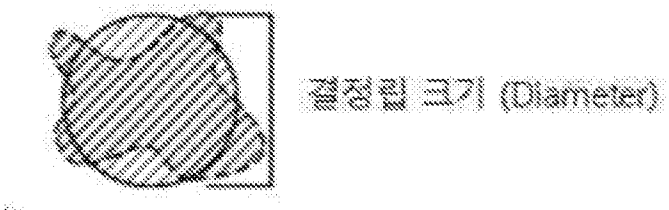
【도 10】



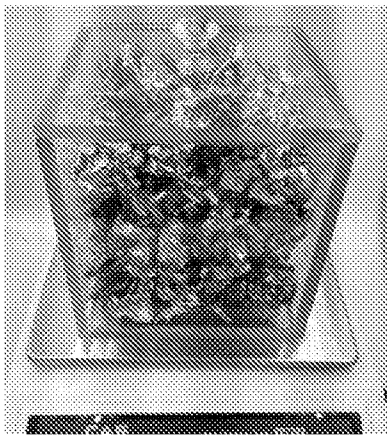
【도 11】



【도 12】



【도 13】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/000974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/16(2022.01)i; **B22F 1/05**(2022.01)i; **B22F 9/08**(2006.01)i; **B22D 21/02**(2006.01)i; **C22C 9/00**(2006.01)i; **C25D 3/38**(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)

B22F 1/16(2022.01); B22F 1/02(2006.01); B22F 7/00(2006.01); B22F 9/04(2006.01); B22F 9/10(2006.01); B22F 9/22(2006.01); B24C 11/00(2006.01); C01G 3/10(2006.01); C25D 3/38(2006.01)

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: 전해 동박(electrolytic copper foil), 부정형(irregular shape), 산화층(oxide layer), 분말(powder), 액적(droplet), 회전 분사(rotary spray)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2476685 B1 (KOREA ZINC CO., LTD. et al.) 13 December 2022 (2022-12-13) See paragraphs [0005]-[0067]; claims 1 and 11; and figure 1.	1-9,20-21
Y		10-19
Y	KR 10-2015-0136069 A (SINTOKOGIO, LTD.) 04 December 2015 (2015-12-04) See paragraphs [0071]-[0073]; claim 1; and figures 1-2.	10-19
Y	JP 62-240703 A (KUBOTA LTD.) 21 October 1987 (1987-10-21) See claim 1; and figure 1.	13-19
A	KR 10-2021-0117254 A (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) 28 September 2021 (2021-09-28) See claim 1; and figure 1.	1-21

☑ 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
30 May 2024	**31 May 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/KR2024/000974

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0014734 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 14 February 2011 (2011-02-14) See claim 1; and figures 1-2.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/000974

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2476685 B1	13 December 2022	CA 3211845 A1	28 December 2023
		WO 2024-005307 A1	04 January 2024
KR 10-2015-0136069 A	04 December 2015	BR 112015024655 A2	18 July 2017
		CN 105050756 A	11 November 2015
		CN 105050756 B	21 July 2017
		JP 6041044 B2	07 December 2016
		KR 10-2144062 B1	12 August 2020
		MX 2015013548 A	05 February 2016
		US 10293408 B2	21 May 2019
		US 2016-0031014 A1	04 February 2016
		WO 2014-155852 A1	02 October 2014
JP 62-240703 A	21 October 1987	None	
KR 10-2021-0117254 A	28 September 2021	CN 113195129 A	30 July 2021
		EP 3871808 A1	01 September 2021
		EP 3871808 A4	27 July 2022
		JP 2020-117753 A	06 August 2020
		JP 7139258 B2	20 September 2022
		SG 11202105700 XA	30 August 2021
		TW 202037429 A	16 October 2020
		US 2022-0139590 A1	05 May 2022
		WO 2020-153065 A1	30 July 2020
KR 10-2011-0014734 A	14 February 2011	KR 10-1071722 B1	11 October 2011

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/000974

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 1/16(2022.01)i; **B22F 1/05**(2022.01)i; **B22F 9/08**(2006.01)i; **B22D 21/02**(2006.01)i; **C22C 9/00**(2006.01)i; **C25D 3/38**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 1/16(2022.01); B22F 1/02(2006.01); B22F 7/00(2006.01); B22F 9/04(2006.01); B22F 9/10(2006.01); B22F 9/22(2006.01); B24C 11/00(2006.01); C01G 3/10(2006.01); C25D 3/38(2006.01)

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: 전해 동박(electrolytic copper foil), 부정형(irregular shape), 산화층(oxide layer), 분말(powder), 액적(droplet), 회전 분사(rotary spray)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2476685 B1 (고려아연 주식회사 등) 2022.12.13 단락 [0005]-[0067]; 청구항 1, 11; 및 도면 1	1-9,20-21
Y		10-19
Y	KR 10-2015-0136069 A (신토고교 가부시키가이샤) 2015.12.04 단락 [0071]-[0073]; 청구항 1; 및 도면 1-2	10-19
Y	JP 62-240703 A (KUBOTA LTD.) 1987.10.21 청구항 1; 및 도면 1	13-19
A	KR 10-2021-0117254 A (다이요 닛산 가부시키가이샤) 2021.09.28 청구항 1; 및 도면 1	1-21
A	KR 10-2011-0014734 A (연세대학교 산학협력단) 2011.02.14 청구항 1; 및 도면 1-2	1-21

☐ 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
2024년05월30일(30.05.2024)	**2024년05월31일(31.05.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

박태욱

전화번호 **+82-42-481-3405**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/000974

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2476685 B1	2022/12/13	CA 3211845 A1	2023/12/28
		WO 2024-005307 A1	2024/01/04
KR 10-2015-0136069 A	2015/12/04	BR 112015024655 A2	2017/07/18
		CN 105050756 A	2015/11/11
		CN 105050756 B	2017/07/21
		JP 6041044 B2	2016/12/07
		KR 10-2144062 B1	2020/08/12
		MX 2015013548 A	2016/02/05
		US 10293408 B2	2019/05/21
		US 2016-0031014 A1	2016/02/04
		WO 2014-155852 A1	2014/10/02
JP 62-240703 A	1987/10/21	없음	
KR 10-2021-0117254 A	2021/09/28	CN 113195129 A	2021/07/30
		EP 3871808 A1	2021/09/01
		EP 3871808 A4	2022/07/27
		JP 2020-117753 A	2020/08/06
		JP 7139258 B2	2022/09/20
		SG 11202105700 XA	2021/08/30
		TW 202037429 A	2020/10/16
		US 2022-0139590 A1	2022/05/05
		WO 2020-153065 A1	2020/07/30
KR 10-2011-0014734 A	2011/02/14	KR 10-1071722 B1	2011/10/11