



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001264  
(43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.

C25D 3/38 (2006.01) C25F 3/14 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0061968

(22) 출원일자 2010년06월29일

심사청구일자 2010년06월29일

(71) 출원인

한국기계연구원

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동, 한국해사연구소(한국기계연구원))

(72) 발명자

이주열

경상남도 김해시 장유면 장유로288번길 15, 104동 1102호 (장유 the# 아파트)

권식철

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 216동 1301호 (반림동, 트리비앙아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김기문

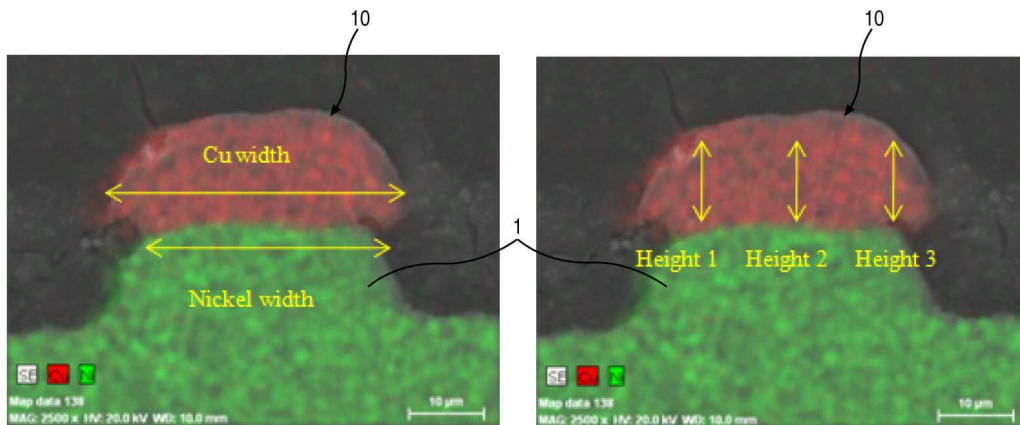
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 고정밀 패턴 구리도금 구조물, 구리도금액 및 이를 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성방법

(57) 요약

본 발명에 의한 고정밀 패턴 구리도금 구조물은, 0.26M ~ 1M의 CuSO<sub>4</sub>와, 0.5M ~ 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와, TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) 및 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 구리도금액 및 패턴을 가지는 마스터에 펄스 전류를 인가하여 형성된다. 또한, 본 발명에 의한 구리도금액은, 0.26M ~ 1M의 CuSO<sub>4</sub>와, 0.5M ~ 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와, TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) 및 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)를 포함하는 유기물첨가제로 이루어지며, 상기 유기물첨가제는 100~300ppm의 TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)와 200ppm 이하의 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)가 첨가되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**김만**

경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 406호  
(가음동, KIMS재료연구소아파트)

**이상열**

경상남도 김해시 장유면 덕정로 108, 101동 1205호  
(팔판마을1단지부영이그린타운)

**임성봉**

경상남도 창원시 의창구 사림로45번길 56-8 (사림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 F0003043-2009-33

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 21세기프론티어기술개발사업

연구과제명 전자파 차폐용 초정밀 극박 메쉬 고품질화 기술 개발

기여율

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2009년 07월 01일 ~ 2010년 06월 30일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

0.26M ~ 1M의  $\text{CuSO}_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와,  $\text{TU}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$  및  $\text{SVH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S})$ 를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 구리도금액 및 패턴을 구비한 마스터에 펄스 전류를 인가하여 형성된 것임을 특징으로 하는 고정밀 패턴 구리도금 구조물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 구리도금 구조물의 선폭은 마스터의 폭의 1.3배 이하인 것을 특징으로 하는 고정밀 패턴 구리도금 구조물.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 구리도금 구조물은 펄스전류 1cycle 수행시에 폭방향 도금 성장 속도보다 높이방향 도금 적층속도가 더 큰 것을 특징으로 하는 고정밀 패턴 구리도금 구조물.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 구리도금 구조물은  $20\mu\text{m}$  이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 고정밀 패턴 구리도금 구조물.

### 청구항 5

0.26M ~ 1M의  $\text{CuSO}_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와,  $\text{TU}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$  및  $\text{SVH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S})$ 를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 것을 특징으로 하는 구리도금액.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 100~300ppm의  $\text{TU}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ 와 200ppm 이하의  $\text{SVH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S})$ 가 첨가되는 것을 특징으로 하는 구리도금액.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기  $\text{TU}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ 는 구리 이온의 환원반응을 억제하며,  $\text{SVH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S})$ 는 구리 이온의 환원반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 구리도금액.

### 청구항 8

0.26M ~ 1M의  $\text{CuSO}_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와, 구리이온환원촉진제 및 구리이온환원억제제를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 구리도금액을 증류수에 용해하여 도금액을 준비하는 도금액준비단계와, 상기 도금액 내부에 패턴을 가지는 마스터를 구비한 전극을 세팅하는 전극세팅단계와, 상기 도금액 및 전극에 펄스 전류를 인가하여 고정밀 패턴 구리도금 구조물을 형성하는 도금층형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 도금액준비단계는, 100~300ppm의  $\text{TU}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ 와 200ppm 이하의  $\text{SVH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S})$ 가 첨가되는 것을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 도금층형성단계는,

상기 마스터 일측에 구리도금 구조물을 형성하는 도금층형성과정과,

상기 구리도금 구조물의 일부를 에칭하여 폭 및 두께를 감소시키는 도금층에칭과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 도금층형성과정은, 상기 마스터 일측에 산화 전류를 인가하는 과정임을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 상기 도금층형성과정은, 600~680mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위가 적용됨을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 도금층에칭과정은, 상기 마스터 일측에 환원 전류를 인가하는 과정임을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 제조방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 상기 도금층에칭과정은, -150 ~ -190mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위가 적용됨을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 제조방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 상기 도금층형성과정과 도금층에칭과정은 1:2 ~ 1:4 시간비로 실시됨을 특징으로 하는 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 구리도금액에 첨가되는 유기물의 함량 및 전류밀도를 제어하여 일정한 선폭을 갖는 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 제조방법과, 이러한 제조방법에 따라 제조되는 고정밀 패턴 구리도금 구조물 및 이를 제조하기 위한 구리도금액에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 구리(Cu)는 전자파차폐 재료로서 우수한 성능을 가지고 있으며, 휴대폰 및 피디에이(PDA), 노트북 같은 휴대용 통신설비와 같이 인체에 근접 사용되는 아이티(IT)제품의 전자파차폐에 효과적인 것으로 알려져 있어 박판이나 메쉬(Mesh)의 형태로 다양하게 사용되고 있다.

[0003] 현재까지 금속메쉬의 제작은 독일 등지에서 적용되고 있는 금속와이어의 직조방식과 일본에서 개발된 방법인 폴리에스테르(Polyester) 등을 이용하여 메쉬를 제작하고 무전해 도금법을 이용하여 금속메쉬를 제조하는 방법이 있는데, 이러한 직조형태의 메쉬의 경우 홀(Hole)의 크기가 크고 와이어(Wire)가 차지하는 부분이 작으며 박막의 형태로 제조하는 것이 어렵다는 단점이 있다.

[0004] 이를 보완하기 위하여 대한민국 개발된 방법이 메쉬형 음극드럼을 이용한 전기도금방법이다. 전기도금방법은 음극드럼의 외주면에 에칭(Etching)을 실시하여 패턴을 형성하고, 에칭에 의해 함몰된 함몰부에 고분자수지를 충전하여 고분자수지가 존재하지 않는 곳에만 도금되도록 함으로써, 이렇게 형성된 도금층을 음극드럼으로부터 분리시키게 되면 메쉬형 금속 박판을 얻을 수 있게 된다.

[0005] 모니터 및 PDP 제품에 차용되고 있는 전자파 차폐 필터의 핵심 부품인 구리 메쉬는 상기와 같은 에칭 방식에 의해 제조되어 왔다.

[0006] 그러나 디스플레이 제품의 대형화·고품질화로 인해 해상도가 높은 HD급과 Full HD급 PDP패널에 대한 산업적 수

요가 증대됨에 따라 제품의 우수한 광학적 특성과 전기적 특성의 확보가 요구된다.

- [0007] 즉, PDF 필터는 반사방지용 AR필름과, 색조질 및 NIR차단을 위한 필름과, 강화유리 및 메쉬를 포함하여 구성되는데, 이중에서 상기 메쉬는 모듈로부터 나오는 유해한 전자파를 차단하고, PDP 모듈의 파손을 방지하며 유리의 비산을 방지하는 역할을 수행하는 것으로, 선명한 화질을 제공하기 위하여 구리 메쉬의 선폭 및 두께 감소가 절대적으로 요구되고 있다.
- [0008] 그러나, 종래의 에칭 방식의 경우 고정밀 패턴을 구현하기 위해서는 높은 공정 비용이 소요될 뿐만 아니라 subtractive법을 활용하는 공정 특성상 선폭이 증가하여 피치가 감소하는 문제점이 있다.
- [0009] 이러한 문제점을 전주 도금 기술을 이용한 정밀 도금에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0010] 그러나, 현재의 전주 도금 기술을 이용한 정밀 도금은 반도체 칩 배선이나 PCB의 via/trench와 같이 닫힌 구조물 내부를 금속으로 채우는 형태 중심으로 이루어졌으며, 전주 도금과 같이 메쉬와 같이 3차원적 열린 도금층의 형상을 형성하는 데에는 어려움이 있다.
- [0011] 이에 따라 대한민국특허청 공개특허 제2006-0018511호에는 포토레지스트를 이용하여 전자파 차폐판을 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 그러나, 상기 공개특허는 에칭방식에 비하여 패턴정밀도가 향상되기는 하나, 도금층이 형성되는 방향으로 패턴의 선폭이 넓어지게 되어 시인성을 저하시키게 되므로, 고해상도 디스플레이에 적용하는 데에는 어려움이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 구리도금액에 유기물을 첨가하되, 첨가된 유기물의 함량 및 전류밀도를 제어하여 두께 방향으로 일정한 선폭을 갖도록 한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 제조방법과, 이러한 제조방법에 따라 제조되는 고정밀 패턴 구리도금 구조물 및 이를 제조하기 위한 구리도금액을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명에 의한 구리도금 구조물은, 0.26M ~ 1M의  $CuSO_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $H_2SO_4$ 와,  $TU(CH_4N_2S)$  및  $SVH(C_{10}H_{13}NO_3S)$ 를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 구리도금액 및 패턴을 구비한 마스터에 펄스 전류를 인가하여 형성된 것임을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 구리도금 구조물의 선폭은 마스터의 폭의 1.3배 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 구리도금 구조물은 펄스전류 1cycle 수행시에 폭방향 도금 성장속도 보다 높이방향 도금 적층속도가 더 큰 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 구리도금 구조물은 20 $\mu m$  이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명에 의한 구리도금액은, 0.26M ~ 1M의  $CuSO_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $H_2SO_4$ 와,  $TU(CH_4N_2S)$  및  $SVH(C_{10}H_{13}NO_3S)$ 를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0019] 100~300ppm의  $TU(CH_4N_2S)$ 와 200ppm 이하의  $SVH(C_{10}H_{13}NO_3S)$ 가 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기  $TU(CH_4N_2S)$ 는 구리 이온의 환원반응을 억제하며,  $SVH(C_{10}H_{13}NO_3S)$ 는 구리 이온의 환원반응을 촉진하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성방법은, 0.26M ~ 1M의  $CuSO_4$ 와, 0.5M ~ 2M의  $H_2SO_4$ 와, 구리이온환원촉진제 및 구리이온환원억제제를 포함하는 유기물첨가제로 이루어진 구리도금액을 증류수에 용해하여 도금액을 준비하는 도금액준비단계와, 상기 도금액 내부에 패턴을 가지는 마스터를 구비한 전극을 세팅하는 전극세팅단계와, 상기 도금액 및 전극에 펄스 전류를 인가하여 고정밀 패턴 구리도금 구조물을 형성하는 도금층형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 도금액준비단계는, 100~300ppm의  $TU(CH_4N_2S)$ 와 200ppm 이하의  $SVH(C_{10}H_{13}NO_3S)$ 가 첨가되는 것을 특징으로 한

다.

- [0023] 상기 도금층형성단계는, 상기 마스터 일측에 구리도금 구조물을 형성하는 도금층형성과정과, 상기 구리도금 구조물의 일부를 에칭하여 폭 및 두께를 감소시키는 도금층에칭과정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 도금층형성과정은, 상기 마스터 일측에 산화 전류를 인가하는 과정임을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 도금층형성과정은, 600~680mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위가 적용됨을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 도금층에칭과정은, 상기 마스터 일측에 환원 전류를 인가하는 과정임을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 도금층에칭과정은, -150 ~ -190mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위가 적용됨을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 도금층형성과정과 도금층에칭과정은 1:2 ~ 1:4 시간비로 실시됨을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명에 의한 고정밀 패턴 구리도금 구조물은, 얇고 일정한 선폭을 갖도록 구성되어 전자과 차단 역할은 물론, 선명한 화질의 구현이 가능한 이점이 있다.
- [0030] 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성방법은, 구리도금액에 유기물을 첨가 하되, 첨가된 유기물의 함량 및 전류밀도를 제어하여 구리도금 구조물의 급격한 선폭 증가를 제어할 수 있게 되므로, 고정밀 패턴을 가지는 3차원 구리도금 구조물의 제조가 가능하며, 형상 제어가 가능한 이점이 다.
- [0031] 또한, 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 선폭 및 두께를 인위적으로 제어할 수 있게 되므로 사용편의성이 향상되며, 제조 원가가 현저히 절감되는 이점이 있다.
- [0032] 또한, 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 속도가 현격하게 향상되는 이점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0033] 도 1 은 본 발명에 의한 고정밀 패턴 구리도금 구조물이 형성된 마스터의 측면 확대 사진.
- 도 2 는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법을 나타낸 공정 순서도.
- 도 3 은 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법에서 일 단계인 도금층 형성단계를 세부적으로 나타낸 공정 순서도.
- 도 4 는 비교예의 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형상을 보인 확대 사진.
- 도 5 는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 도금 과정에서 SVH와 TU의 영향을 관찰하기 위한 그래프.
- 도 6 은 본 발명에 의한 구리도금액에서 SVH와 TU의 농도 변화에 따른 구리도금 구조물의 표면 및 단면 형상 변화를 나타낸 주사 전자 현미경 사진.
- 도 7 은 본 발명에 의한 구리도금액에서 SVH와 TU의 농도 변화에 따른 구리도금 구조물의 표면 및 단면 사진.
- 도 8 은 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 구리도금 구조물의 형성 방법에서 전류밀도 변화에 따른 구리도금 구조물의 형상 변화를 나타낸 실험 결과.
- 도 9 는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 구리도금 구조물의 형성 방법에서 도금층에칭과정의 실시 시간 변화에 따른 구리도금 구조물의 형상 변화를 나타낸 실험 결과.
- 도 10 은 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법에서 전류밀도 변화에 따른 구리도금 구조물의 형상 변화를 나타낸 실험 결과.
- 도 11 은 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 고정밀 패턴 구리도금 구조물의 형성 방법에서 전류밀도를 미세하게 변화시켜 구리도금 구조물의 형상 변화를 살펴본 실험 결과.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 이하에서는 본 발명에 의한 구리도금 구조물에 관하여 첨부된 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0035] 도 1에는 본 발명에 의한 고정밀 패턴 구리도금 구조물(이하 '구리도금 구조물(10)'이라 칭함)이 형성된 마스터



의 측면 확대 사진이 도시되어 있으며, 본 발명의 실시예에서 상기 구리도금 구조물(10)은 격자 패턴을 가지는 메쉬를 채용하여 설명한다.

- [0036] 도면과 같이, 상기 구리도금 구조물(10)은 메쉬형 마스터(1)와 구리도금액에 펄스 전류를 인가하여 90% 이상의 개구율을 갖도록 형성된 것으로, +(산화)전류와 -(환원)전류를 교번하여 인가함으로써 메쉬형 마스터(1)의 상면에 대하여 수직 방향으로 형성되도록 구성된다.
- [0037] 보다 구체적으로는, 상기 구리도금 구조물(10)은 마스터(1)의 폭과 대비할 때 1.3배 이하의 폭을 갖도록 구성되고, 상기 구리도금 구조물(10)의 두께는 20 $\mu$ m이하로 제한되도록 형성된다.
- [0038] 따라서, 상기 구리도금 구조물(10)은 마스터(1)의 폭을 기준으로 급격하게 넓어지지 않게 되어 큰 개구율을 가질 수 있게 되며, 시인성이 향상되어 고해상도 디스플레이에 적용이 가능하다.
- [0039] 상기 구리도금 구조물(10)을 형성하기 위한 도금액은 본 발명에 의한 구리도금액은 0.26M ~ 1M의 CuSO<sub>4</sub>와, 0.5M ~ 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와, TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) 및 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)를 포함하는 유기물첨가제로 이루어지며, 상기 유기물첨가제는 특정 전류 조건에서 특정 시간동안 인가됨으로써 구리도금 구조물(10)의 수직 형성을 돕게 된다.
- [0040] 상기 유기물첨가제 중 TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)는 100~300ppm 첨가되어 구리 이온의 환원반응을 억제하며, SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)는 200ppm 이하로 첨가되어 구리 이온의 환원 반응을 촉진하게 된다.
- [0041] 이하 첨부된 도 2 및 도 3을 참조하여 구리도금액을 이용한 메쉬형 구리도금 구조물(10)의 형성 방법을 설명한다.
- [0042] 도 2에는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 메쉬형 구리도금 구조물(10)의 형성 방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있고, 도 3에는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 메쉬형 구리도금 구조물(10)의 형성 방법에서 일 단계인 도금층형성단계를 세부적으로 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있다.
- [0043] 먼저, 도 2와 같이 상기 구리도금액을 이용하여 메쉬형 구리도금 구조물(10)을 형성하는 방법을 살펴보면, 상기 구리도금액을 증류수에 용해하여 도금액을 준비하는 도금액준비단계(S100)와, 상기 도금액 내부에 메쉬형 마스터(1)를 구비한 전극을 세팅하는 전극세팅단계(S200)와, 상기 도금액 및 전극에 펄스 전류를 인가하여 메쉬형 구리도금 구조물(10)을 형성하는 도금층형성단계(S300)로 이루어진다.
- [0044] 상기 도금액준비단계(S100)에서 상기 구리도금액에는, 100~300ppm의 TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)와 200ppm 이하의 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)가 첨가되며, 보다 바람직하게는 200ppm의 TU(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)와 100ppm의 SVH(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S)가 첨가된다.
- [0045] 상기 구리도금액이 준비되면 이후 상기 전극세팅단계(S200)가 실시된다. 상기 전극세팅단계(S200)는 도금액 내부에 마스터(1)를 담근 후 마스터(1)에 +전류와 -전류가 선택적으로 교번하여 인가될 수 있도록 연결하게 된다.
- [0046] 상기 전극세팅단계(S200) 이후에는 도금층형성단계(S300)가 실시된다. 상기 도금층형성단계(S300)는 가장 중요한 단계로서, 상기 메쉬형 마스터(1)의 일측에 구리도금 구조물(10)을 형성하는 과정과, 형성된 구리도금 구조물(10)의 폭 가장자리를 선택적으로 에칭하여 마스터(1)와 유사한 폭을 갖도록 하는 과정이다.
- [0047] 보다 구체적으로는, 상기 도금층형성단계(S300)는 메쉬형 마스터(1) 일측에 산화 전류를 인가하여 메쉬형 구리도금 구조물(10)을 형성하는 도금층형성과정(S320)과, 상기 메쉬형 구리도금 구조물(10)에 환원 전류를 인가하여 일부를 에칭함으로써 폭 및 두께를 감소시키는 도금층에칭과정(S340)으로 이루어진다.
- [0048] 상기 도금층형성과정(S320)은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 600 ~ 680 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위 내에서 인가되며, 상기 도금층에칭과정(S340)은, -150~-190mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위 내에서 인가되어 4:1의 비로 인가된다.
- [0049] 그리고, 상기 도금층형성과정(S320)과 도금층에칭과정(S340)은 1:2 ~ 1:4의 시간 비로 실시된다.
- [0050] 즉, 상기 도금층에칭과정(S340)은 도금층형성과정(S320)의 실시 시간보다 2배 내지 4배 정도 길게 실시된다.
- [0051] 이하 첨부된 도 4를 참조하여 상기 유기물첨가제가 첨가되지 않은 비교예의 구리도금액을 이용한 실험 결과를 설명한다.
- [0052] 도 4는 비교예의 구리도금액을 이용한 메쉬형 구리도금 구조물(10)의 형상을 보인 확대 사진실험 결과와 같이, 도금면이 균일하지 못하며, 부스러기 도금이 형성되었으며, 도금된 두께 역시 얇았다.
- [0053] 이에 따라 본 발명의 실시예에서는 유기물첨가제의 첨가 여부 및 첨가량 변화에 따른 다양한 실험을

실시하였다.

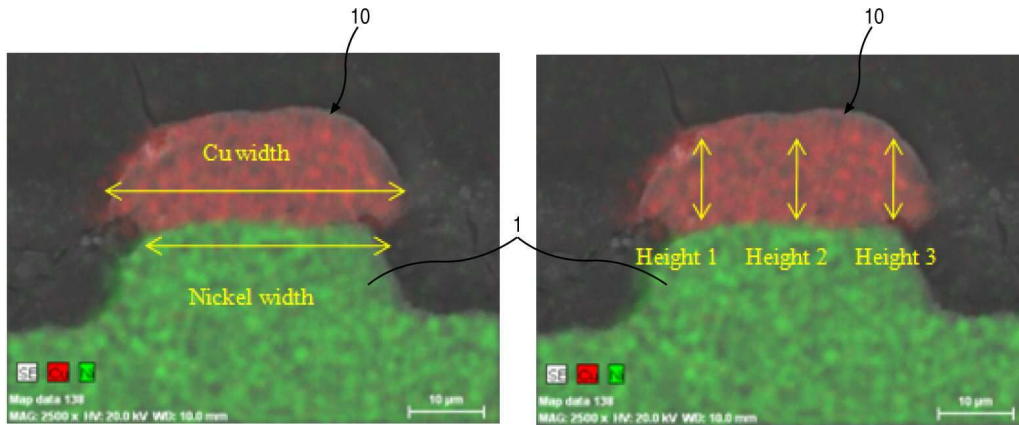
- [0054] [실시예]
- [0055] 구리도금액은 적절한 양의  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Duksan pure chem., +99.0%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Samchun, +95%), 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium hydroxide (SVH, Aldrich, 97%), Thiourea (TU, Aldrich, +99.0%)을 증류수에 용해하여 제조하였다.
- [0056] 상기 구리도금액의 농도는 0.26M  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 ppm SVH 및 0~300 ppm TU이며, 구리 도금은 용액의 교반 없이 실온 조건에서 진행되었다.
- [0057] 유기물첨가제의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 potentiostat/galvanostat (Solatron 1255B)로써 전류 및 전위를 인가하였고, 작업 전극으로는 Ni 평판 전극 (Aldrich, 99.99%+, 직경 6.35mm) 및 미세 격자 전극 (선폭 20  $\mu\text{m}$  피치 300 $\mu\text{m}$ , 직경 12 $\mu\text{m}$ ), 상대 전극 및 기준 전극으로는 Pt 평판 (면적 5 $\text{cm}^2$ ) 과 Ag/AgCl 전극을 각각 사용하였다.
- [0058] 유기물첨가제 농도 변화에 따른 구리 도금층의 구조적 특성을 관찰하기 위해 정전압 분극법 (-0.25V vs. Ag/AgCl, 도금 시간: 40분)으로써 도금층을 제조한 후, X-ray diffractometer (XRD, D/Max-2200, Rigaku)를 사용하여 도금층의 상을 관찰하였다. 한편, 구리 도금층의 표면 및 단면 형상은 scanning electron microscopy(SEM, JSM-5800, Jeol)으로써 관찰하였다.
- [0059] 도 5는 본 발명에 의한 구리도금액을 이용한 메쉬형 구리도금 구조물(10)의 도금 과정에서 SVH와 TU의 영향을 관찰하기 위한 그래프로서, SVH와 TU가 전기 도금 과정에서 미치는 영향을 관찰하기 위해 첨가제의 농도 변화에 따른 동전위 분극 곡선을 측정된 결과이다.
- [0060] 보다 구체적으로 살펴보면, 도 5의 (b)와 같이 구리도금액에 SVH첨가제를 단독 첨가한 경우, SVH는 구리 이온과 상당히 안정한 착화합물을 형성함으로써  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 쌍의 전기화학적 환원 전위를 양의 방향으로 130mV 가량 이동시켜 SVH가 구리 환원 반응의 촉진제 역할을 함을 알 수 있다.
- [0061] 도 5의 (c)~(e)와 같이 구리도금액에 TU가 부가적으로 첨가된 경우, TU의 영향이 SVH보다 현저한 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, TU가 첨가됨으로써 그림 2(b)의 0V 근방에서 나타나는 구리 이온-SVH간 착화합물의 환원 전류 봉우리가 사라지는데, 이는 TU가 구리 이온과 강한 상호 작용을 하거나 혹은 구리 이온-SVH간 착화합물 형성을 저해하는 것으로 판단된다.
- [0062] 뿐만 아니라, TU의 첨가에 의해  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 쌍의 전기화학적 환원 반응이 -130 ~ -180mV 이동하게 되는데, 특히 200 ppm의 TU가 혼입되었을 때  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 쌍의 전기화학적 환원 반응에 대한 저해 효과가 크게 발생하고 있음을 볼 수 있다.
- [0063] 또한 TU 혼입 농도가 300 ppm이상일 경우 전류 봉우리 전위가 양의 방향으로 이동하는 것으로 보면, SVH 100 ppm + TU 200 ppm 농도 조합이 TU첨가제가 전극 흡착 상태가 가장 양호한 임계 농도 조합임을 알 수 있다.
- [0064] 도 6은 본 발명에 의한 구리도금액에서 SVH와 TU의 농도 변화에 따른 구리도금 구조물(10)의 표면 및 단면 형상 변화를 나타낸 주사 전자 현미경 사진으로서, 직류 전류 인가 조건 하에서 Cu 도금액 내 혼입되는 첨가제의 농도에 따른 Cu 도금층의 표면 형상과 단면 형상의 변화를 관찰한 결과이다.
- [0065] 도면과 같이, Cu 도금층의 표면 형상은 SVH 및 TU 첨가제 농도 조합에 따라 크게 변화하지는 않았으나, 전반적으로 첨가제의 혼입으로 도금층 표면 결정이 균질화되고 있음을 볼 수 있다.
- [0066] 첨가제가 포함되지 않은 순수 Cu 도금액에서 얻어진 도금층의 표면 형상은 스폰지와 같은 다공성 형태인 반면, SVH가 단독 첨가되었을 때는 SVH의 도금 촉진 특성으로 인해 도금 입자가 조대화 되는 경향을 나타내었다. 한편, TU 혼입 농도가 증가할수록 도금 입자가 미세하고 공극률도 낮음을 볼 수 있다.
- [0067] 도 7은 본 발명에 의한 구리도금액에서 SVH와 TU의 농도 변화에 따른 구리도금 구조물(10)의 표면 및 단면 사진으로서, 선폭 20 $\mu\text{m}$ 를 갖는 격자 형상의 Ni 전극 위에 펄스 전류를 인가하여 얻은 구리 도금 형상 단면 및 표면 사진이다.
- [0068] 펄스 도금을 5분간 실시한 후 형성된 Cu 도금 형상을 비교해 보면, 도금층 두께는 약 10 $\mu\text{m}$ 로써 SVH 및 TU가 첨가된 Cu 도금액에서 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 가량의 도금 속도를 가지는 것으로 나타났다.



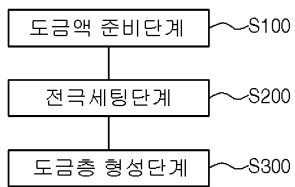


도면

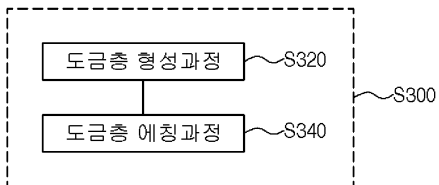
도면1



도면2



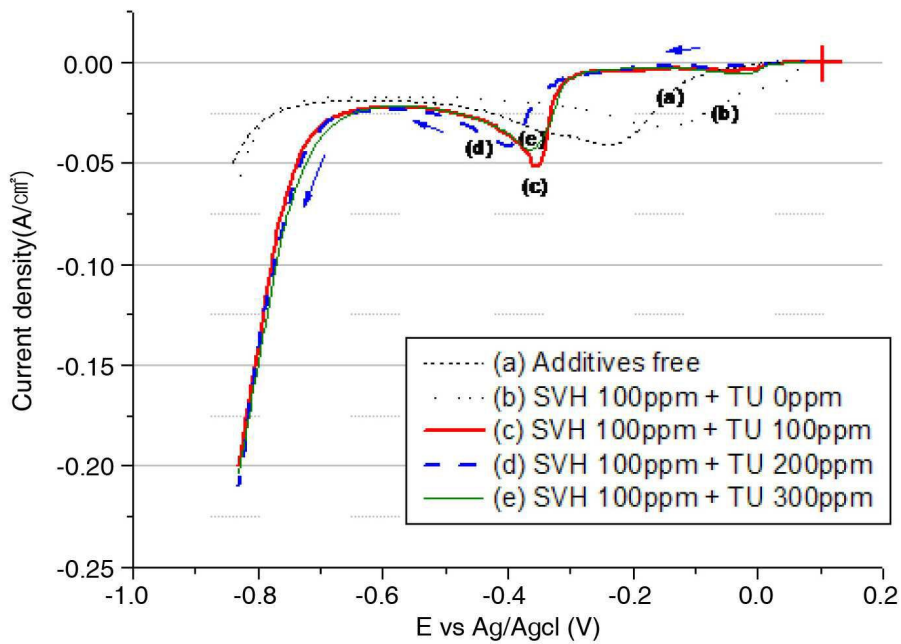
도면3



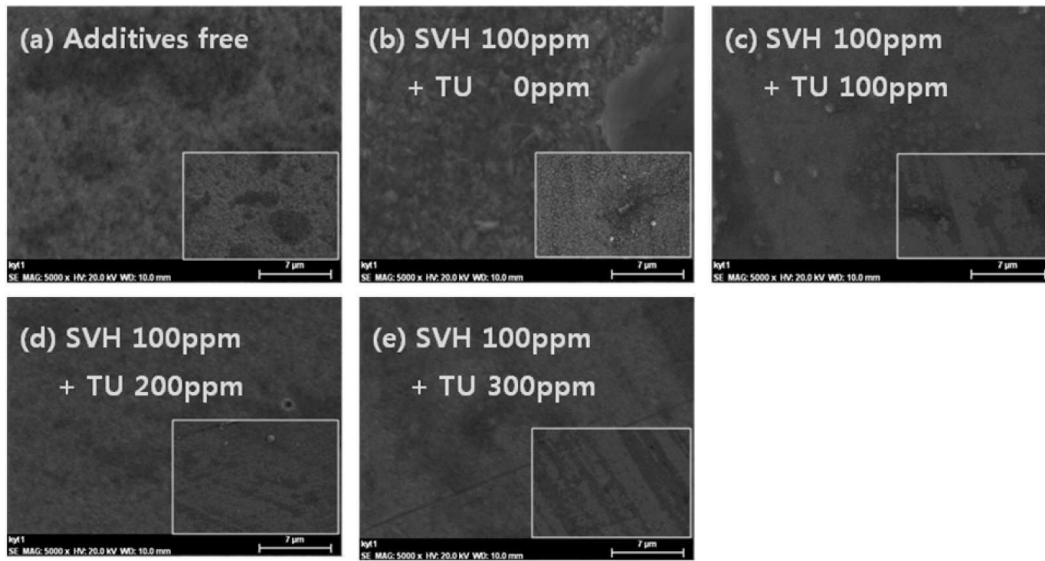
도면4

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
진류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	+600 (1ms) -150 (4ms)	+680 (1ms) -170 (4ms)	+760 (1ms) -190 (4ms)	+840 (1ms) -210 (4ms)	+920 (1ms) 230 (4ms)	+1000 (1ms) 250 (4ms)
단면형상 (mapping)						
Ni width(um)	26.18	25.13	21.72	24.08	28.28	28.29
Cu width(um)	28.82	27.89	25.66	36.71	33.55	33.95
Cu/Ni	1.10	1.11	1.18	1.53	1.19	1.2
Height-1(um)	4.08	5.92	5.80	6.18	5.13	6.97
Height-2(um)	5.39	5.26	6.84	7.89	5.79	7.11
Height-3(um)	3.29	4.21	4.21	6.32	6.18	6.58
Height-AVE(um)	4.25	5.13	5.61	6.80	5.70	6.80

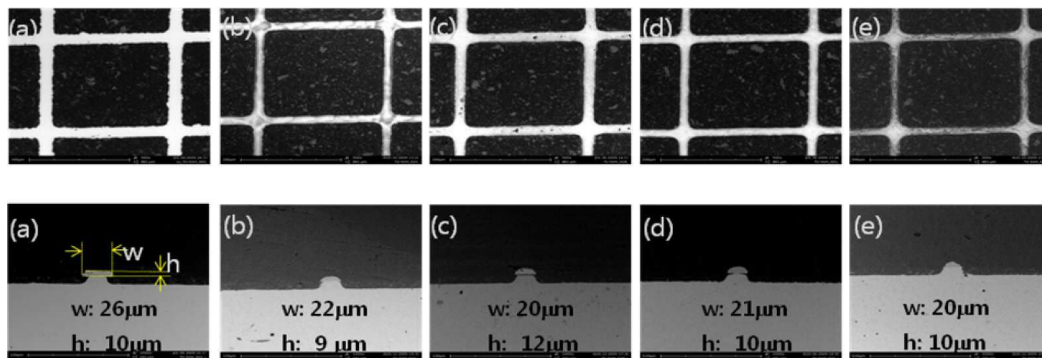
도면5



도면6



도면7



도면8

	실시예1-1	실시예1-2	실시예1-3	실시예1-4	실시예1-5	실시예1-6
전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	+600 (1ms)	+680 (1ms)	+760 (1ms)	+840 (1ms)	+920 (1ms)	+1000 (1ms)
	-150 (4ms)	-170 (4ms)	-190 (4ms)	-210 (4ms)	230 (4ms)	250 (4ms)
단면형상 (mapping)						
Ni width(um)	17.37	26.18	21.45	23.55	23.95	35.53
Cu width(um)	22.11	33.16	33.30	38.03	37.37	63.55
Cu/Ni	1.27	1.27	1.55	1.61	1.56	1.78
Height-1(um)	4.74	6.45	6.97	8.42	4.34	7.63
Height-2(um)	6.58	7.24	7.76	8.04	5.13	7.5
Height-3(um)	6.58	7.23	7.76	8.55	4.87	8.55
Height-AVE(um)	6.00	6.97	7.5	8.33	4.78	7.89

도면9

	실시예2-1	실시예2-2	실시예2-3	실시예2-4	실시예2-5	실시예2-6
전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	+76g (1ms)	+76g (1ms)	+76g (1ms)	+76g (1ms)	+76g (1ms)	+76g (1ms)
	-19g (4ms)	-19g (3.6ms)	-19g (3.2ms)	-19g (2.8ms)	-19g (2.4ms)	-19g (2ms)
단면형상 (mapping)						
Ni width(um)	27.63	27.23	25.26	25.71	27.63	33.16
Cu width(um)	42.24	42.37	28.95	28.03	39.42	46.32
Cu/Ni	1.53	1.56	1.15	1.29	1.42	1.40
Height-1(um)	6.84	8.16	2.63	7.63	7.89	7.37
Height-2(um)	6.84	7.76	3.68	10.65	8.03	8.29
Height-3(um)	6.58	9.47	1.71	9.08	8.03	7.76
Height-AVE(um)	6.75	8.46	2.68	9.12	7.98	7.81

도면10

	실시예3-1	실시예3-1	실시예3-1	실시예3-1
전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	+400 (1.8ms)	+480 (1.8ms)	+560 (1.8ms)	+640 (1.8ms)
	-100 (4ms)	-120 (4ms)	-140 (4ms)	-160 (4ms)
단면형상 (SEM)				
Ni width(um)	32.47	31.43	35.45	29.61
Cu width(um)	35.71	39.48	44.55	37.92
Cu/Ni	1.10	1.26	1.26	1.28
Height-1(um)	3.64	4.94	4.68	13.90
Height-2(um)	4.55	4.42	3.51	14.55
Height-3(um)	5.06	4.94	6.88	15.58
Height-AVE (um)	4.42	4.76	5.02	14.68



도면11

	실시예4-1	실시예4-2	실시예4-3	실시예4-4	실시예4-5
전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	+600(180ms)	+620(180ms)	+640(180ms)	+660(180ms)	+680(180ms)
	-150(400ms)	-155(400ms)	-160(400ms)	-165(400ms)	-170(400ms)
단면형상 (mapping)					
Ni width(um)	32.0	33.0	29.3	30.0	28.7
Cu width(um)	34.3	38.0	34.0	36.0	38.7
Cu/Ni	1.07	1.15	1.16	1.2	1.35
Height-1(um)	8.0	12.0	12.0	13.3	10.0
Height-2(um)	8.3	12.0	11.0	13.3	11.0
Height-3(um)	8.7	10.0	9.0	12.0	12.0
Height-AVE (um)	8.3	11.3	10.7	12.9	11.0