

휴대폰 카메라 렌즈 스페이서 적용을 위한 구리의 흑화

이예지¹, 김용하¹, 김창현², 원용선^{1,*}

¹국립부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
²한울솔루션
13216 경기도 성남시 갈마치로 214

(2020년 12월 1일 접수; 2020년 12월 29일 수정본 접수; 2020년 12월 29일 채택)

Cu Blackening through CuO Oxidation for the Application of Camera Lens Spacers in Mobile Phones

Yeji Lee¹, Yong Ha Kim¹, Chang Hyun Kim², and Yong Sun Won^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea
²Haneul Solution

214, Galmachi-ro, Seongnam-si, Gyeonggi-Do 13216, Republic of Korea

(Received for review December 1, 2020; Revision received December 29, 2020; Accepted December 29, 2020)

요 약

휴대폰의 카메라 모듈 내에 정렬된 카메라 렌즈들은 일반적으로 검은색 폴리머 스페이서(spacer)에 의해서 물리적으로 분리된다. 그러나 카메라 모듈이 계속 얇아지고 삽입되는 렌즈의 수는 계속 증가하는 추세를 고려해볼 때, 렌즈들을 분리해주는 스페이서의 기계적 특성이 점점 중요해지고 있다. 이에 기존 폴리머 스페이서의 대체재로서 우수한 기계적 특성을 가진 구리(Cu) 소재가 고려되고 있는데, 특히 표면에 고유한 흑색 구리(II) 산화물(CuO)을 형성하여 빛의 간섭을 줄이고 플레어(flare) 현상을 억제할 수 있기 때문에 스페이서로 적합하다. 따라서 본 연구에서는 선행 연구들과 특허들을 분석 및 정리하여 표준 구리 흑화 공정과 공정 조건을 제시하였다. 전체 공정은 수세(cleaning), 탈산화(deoxidizing), 활성화(activation), 흑화(blackening), 그리고 안정화(sealing)의 단위 공정들로 구성되는데, 각 단위 공정의 온도 및 활성화 용액의 농도 등의 공정 변수가 구리 시료(strip)의 흑화도에 미치는 영향을 파악하였다. 표준 공정 조건은 색차계로 측정된 구리 시료의 흑화도가 품질 만족(on-spec.) 조건에 부합하는가를 기준으로 결정되었다.

주제어 : 흑화 공정, 흑색산화피막, 구리(II) 산화물(CuO), 스페이서, 카메라 모듈

Abstract : Black polymer spacers are currently used for physically separating aligned camera lenses in camera modules of mobile phones. However, the mechanical properties of polymer spacers have their limits, especially in the current trend of using more lenses in thinner camera modules. Thus, copper (Cu) becomes a good candidate for those polymer spacers because of its superior mechanical properties and its inherent blackness due to its black surfaced oxides, such as copper (II) oxide (cupric oxide, CuO). The latter property is critical in quality control because the closer the color of a spacer is to black, the less light interference and flaring phenomena can occur. A standard Cu blackening process and its operational conditions were proposed in this study through a comprehensive analysis of previous research and patents. The Cu blackening process is composed of cleaning, deoxidizing, activating, blackening and sealing. The effects of operational parameters, such as the temperature of each unit process and the activator concentration, were then investigated by measuring the blackness of the Cu strips with a colorimeter. The proposed operational conditions were determined by whether the blackness of Cu strips was within the on-spec. value used in the field.

Keywords : Blackening process, Black oxide, Cupric oxide (CuO), Spacer, Camera module

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yswon@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6431; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.17 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

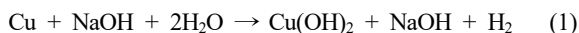
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

뉴 밀레니엄 이후 카메라의 대중화는 성능 발전과 함께 눈부시게 빨랐다. 이에 발맞추어 스마트폰(또는 모바일폰) 카메라 성능과 개수도 함께 개선되고 있는데, 시장조사업체 ‘카운터포인트 리서치’에 따르면 작년 5월에는 전체 스마트폰 판매량 중 싱글 카메라 채택률이 62%였다. 반면 올해 5월 전세계 스마트폰 판매량 중 싱글 카메라를 채택한 기종이 36%, 듀얼 카메라를 채택한 기종이 44%, 트리플 카메라를 채택한 기종이 18%에 달할 정도로 멀티 카메라 채택률이 증가하고 있다[1]. 한편 최근 중화권 스마트폰 제조사들은 아예 카메라에 올인(all-in)하는 전략으로 점유율을 늘리고 있다. 시장조사업체 ‘스트래티지 애널리틱스’는 소비자들이 구매한 스마트폰의 만족도를 결정할 때 가장 중요한 요소로서 처리 속도나 디자인보다 카메라로 분석할 만큼 카메라의 중요성이 점점 더 크게 대두되고 있다[2]. 이렇게 카메라의 사용량과 품질의 중요성이 확대될수록 카메라 부품 시장의 수요도 높아지는데, 본 연구에서는 카메라 부품 중 하나인 스페이서의 소재에 관심을 가졌다. Figure 1과 같이 스마트폰 카메라엔 평균 4~5개의 렌즈가 들어가는데, 이 렌즈들이 맞물려 발생하는 손상을 방지하고 빛이 통과하면서 간섭으로 인해 사진이 흐리게 보이거나 잔상으로 얼룩지는 플레어(flare) 현상을 억제하기 위해 흑색 스페이서(spacer)를 사용한다[3].

현재 스페이서의 소재로는 폴리머(polymer)를 사용하는데, 폴리에틸렌(PE) 필름 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름과 같은 시트(sheet)에 의해서 형성되고 그 표면에는 블랙 카본 코팅 등과 같은 코팅층이 형성된다. 그런데 폴리머 소재가 충격에 의해 눌리거나 손상되면 기존의 가지런한 렌즈의 배열을 흐트러뜨리게 되고 그로 인해 사진의 화질이 저하되거나 이물질이 보이는 문제가 생길 수 있다. 결국 카메라 모듈 자체를 교체해야 하는데 이를 방지하고자 본 연구에서는 기계적 성질(mechanical property)이 폴리머보다 우수하면서도 표면이 산화되면 쉽게 검은색으로 변하여[5] 빛의 반사에 의한 플레어 현상을 방지할 수 있는 구리를 폴리머의 대체 소재로 고려해 보았다.

구리 흑화 중 흑색 산화피막(CuO) 형성과 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



흑화 피막은 일반적으로 Cu_2O (붉은색)와 CuO (검은색)가 혼재되어 있으며 용액의 농도, 온도, 시간 등의 조절을 통해 Cu_2O 와 CuO 의 비율, 색상, 결정구조 등을 조절하는 것이 가능하다[6,7]. 흑화된 구리를 카메라 스페이서로 사용하기 위해서는 높은 흑화도와 최소화된 산화피막의 두께가 중요한데, 흑화가 잘 될수록 필요하지 않은 빛을 흡수하여 카메라의 화질이 더욱 선명해지고 산화피막의 두께가 얇을수록 더욱 많은 렌즈와 스페이서의 중첩을 시도할 수 있기 때문이다.

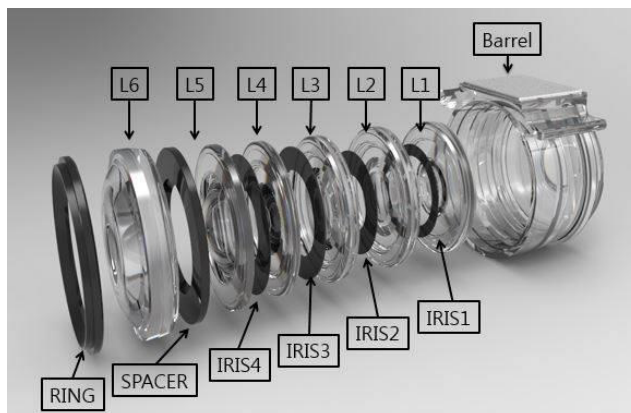


Figure 1. A lens module in a mobile phone [4].

이에 본 연구에서는 선행연구[8-10]와 여러 공개된 특허[11-18]를 분석 및 정리하여 구리의 표준 흑화 공정을 구성하였고 주요 반응조건(온도, 농도, 안정제의 양)에 대해 흑화도가 어떻게 변하는지 관찰하여 구리 흑화 공정의 표준 공정 조건을 제시하였다. 흑화도는 색차계를 이용하여 측정하였고 현장에서 사용되는 품질만족(on-spec.) 조건의 만족 여부를 통해 공정 조건을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 제시하는 표준 흑화 공정은 선행연구[8-10]와 특허[11-18]로부터 조합해 구성한 공정이며 수세(cleaning), 탈산화(deoxidizing), 활성화(activation), 흑화(blackening), 안정화(sealing)의 총 다섯 단계를 거친다. Table 1에 흑화 공정조건에 대한 특허 분석 결과를 정리하였고 Figure 2에 전체 공정도와 공정 조건을 나타내었다. 한편 수세 공정은 구리의 표면을 깨끗하게 세척하는 탈지과정(degreasing)으로 전체 공정 중 가장 많은 시간을 차지한다. 탈산화 공정은 구리 시료 표면에 형성되어 있는 자연산화막(native oxide layer, Cu_2O)을 제거하는 과정이고, 활성화 공정은 탈산화 공정에 사용된 용액에 의한 오염방지 및 후공정인 흑화 공정의 표면반응을 위해 시드(seed)를 형성하는 과정이다. 흑화 공정은 전체 공정의 핵심으로 흑색 산화층(CuO)을 형성하는 과정이고 마지막으로 안정화 공정에서 형성된 산화층을 전기화학적으로 보호(passivation)하면서 공정이 마무리된다.

실험에 사용된 구리는 주석과의 합금($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) 형태로 순도 99.98%, 0.02 mm (20 μm)두께의 시트(Nilaco Corp., Tokyo)이며 1 cm × 1 cm 크기로 잘라서 사용하였다. 한편 Table 2에는 Figure 2에 나와 있는 원액(crude solution)의 제조에 사용된 물질들의 조성을 정리하였다. 원액 제조에 사용된 물질들은 모두 동일한 회사(Nilaco Corp.)에서 구매하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 참고로 탈산화 공정에는 10 wt.%의 황산이나 25 wt.%의 염산이 대신 사용될 수 있으며, 안정화 공정의 원액 중 나프텐산망간(manganese naphthenate) 대신에 동일한 양의 나프텐산바륨(barium naphthenate, $2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ba}$)을 사용할 수 있다.

Table 1. Summary of patent analysis on the Cu blackening process conditions

	Process	Temp. (°C)	Duration	Solution
[11]	Blacken	70 ~ 80	2 ~ 3 min	48-52% NaCl + 40-50% NaOH + Na ₂ PO ₄ (handful)
[13]	Pre-dip	Room	1 min	30 wt.% BF300A (Kensco, surface activator) + 70 wt.% DW (deionized water)
	Blacken	80	1 min	55 wt.% BF400A (Kensco, oxidant) + 25 wt.% BF400B (Kensco, base) + 20 wt.% DW
	Post-dip	45	1 min	20 wt.% BF300A (Kensco, reducing agent) + 10 wt.% BF500B (Kensco, base) + 70 wt.% DW
[14]	Blacken	55	2 min	40 g sodium persulfate + 90 g NaOH + 1 g p-phenolsulfonic acid + 1 g koremul-LB (nonionic surfactant) + 1 L DW
[15]	Blacken	40 ~ 90	0.5 ~ 10 min	30-100 g chlorite + 10-30 g NaOH + 0.1-10 g H ₂ NaPO ₄ + 0.01-10 g HCl + 0.2-10 g amino acid + 0.1-0.4 g ethylene glycol + 0.1-10 g Cu ₂ P ₂ O ₇
[18]	Deoxidize	20 ~ 50	10 ~ 60 s	10-50% dilute solution of crude solution
	Blacken	70 ~ 90	3 ~ 15 min	NaOH + NaClO ₂

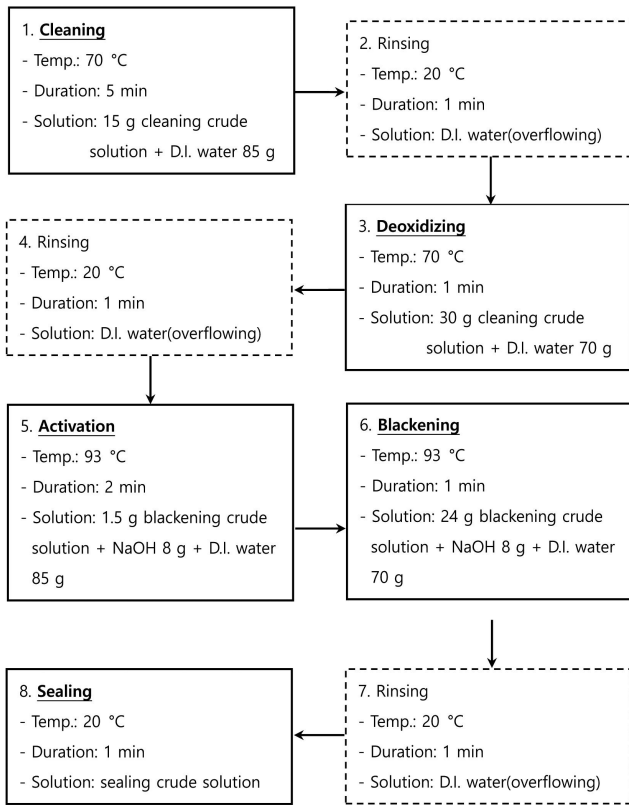


Figure 2. Standard Cu blackening process and its process conditions proposed in this study.

사전 실험을 통해 구리의 흑화도에 영향을 미치는 요인을 도출해 본 결과 각 단위공정의 온도와 활성화 공정의 원액 농도, 그리고 안정제의 첨가 유무였다. 따라서 수세와 탈산화 공정의 온도(T1)와 활성화와 흑화 공정의 온도(T2)를 각각 연동시켜 변화시키며 구리의 흑화도를 관찰하였고, 활성화 공정의 원액 농도 증가에 따라 구리의 흑화도가 어떻게 변화하는지 확인하였다. 그리고 안정제로 인산나트륨(Na₃PO₄)[18]을 흑화공정에 첨가해서 구리의 흑화도에 미치는 영향을 고찰하였다.

흑화된 구리표면의 미세구조와 결정구조를 확인하기 위하여

주사전자현미경(MIRA3 FE-SEM, TESCAN)과 X선 회절 분석법(X'Pert MPD, Philips)을 사용하였다. 그리고 가장 중요한 지표인 흑화도는 색차계(colorimeter, RTC-21, Ikegami)를 사용하여 측정하였는데 자세한 내용은 결과 및 고찰에서 설명한다.

3. 결과 및 고찰

정상적으로 흑화가 이루어진 시료는 Figure 3(a)과 같이 육안으로 보기에 매우 고르게 짙은 검은색을 띠는 것을 알 수 있다. 이렇게 흑화된 표면을 주사전자현미경으로 관찰하면 (Figure 3(b)와 3(c)) 산화구리(CuO)의 특징적인 뾰족한 가지 (spike) 형태[19]를 확인할 수 있으며 대략 ~0.5 μm 두께를 이루고 있다.

한편 X선 회절 분석법에 의해서도 Figure 4에 나와 있듯이 시료로 사용된 주석과 구리의 합금(Cu₄₁Sn₁₁, JCPDS#: 03-065-7047)이 확인되며 표면에 얇게 형성된 관계로 강도(intensity)는 작지만 산화구리(CuO, JCPDS#: 01-080-0076)의 피크도 명확하게 관찰할 수 있다. 앞서 서론에서 언급한 바와 같이 산화층의 두께도 구리를 스페이서로 사용하기 위한 중요한 요소이나 Figure 3에서 보듯이 두께가 ~0.5 μm로 시료로 사용된 구리 시트가 20 μm 두께인 점을 고려하면 양쪽 면(앞, 뒤)을 합해도 약 5% 수준이다. 따라서 여기서 더 줄이기 위한 노력은 실용적으로 큰 의미가 없는 것으로 판단하였다.

흑화 정도를 평가할 때는 일반적으로 CIE (International Commission on Illumination, 국제조명위원회) LAB을 사용하는데 CIE LAB 색 공간은 균일한 색 공간 좌표로써 눈과 매우 근사한 차이를 보여주기 때문에 현재 세계적으로 표준화되어 있는 색 공간이다. CIE LAB에서의 색 좌표는 L*, a*, b* 로 표시하게 되며 L*는 명도, a*는 붉은색(red)과 녹색(green)의 정도, b*는 노란색(yellow)와 파란색(blue)의 정도를 나타내는 입체 좌표이다. 명도를 나타내는 수치는 L이며 L* = 100은 흰색에 가깝고 L* = 0은 검은색이다. 이 공간에서 색의 차이란 구에 가까운 색 공간에서의 두 색의 위치 간의 입체적인 거리이다. 따라서 입체적 거리 차이가 많이 나면 색 차이가 많은 것이고

Table 2. Compositions of crude solutions

Crude solution	Ingredients	Chemical formula	Amount
Cleaning	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium hydroxide	NaOH	357 g
	Sodium gluconate	C ₆ H ₁₁ NaO ₇	71 g
Deoxidizing	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium bisulfate	NaHSO ₄	76 g
	Sodium fluoride	NaF	20 g
Blackening	Water	H ₂ O	1 L
	Sodium chlorite	NaClO ₂	467 g
Sealing	Manganese Naphthenate	(C ₁₁ H ₇ O ₂) ₂ Mn	15 g
	Xylene	C ₈ H ₁₀	5 g
	Solvent naphtha	-	80 g

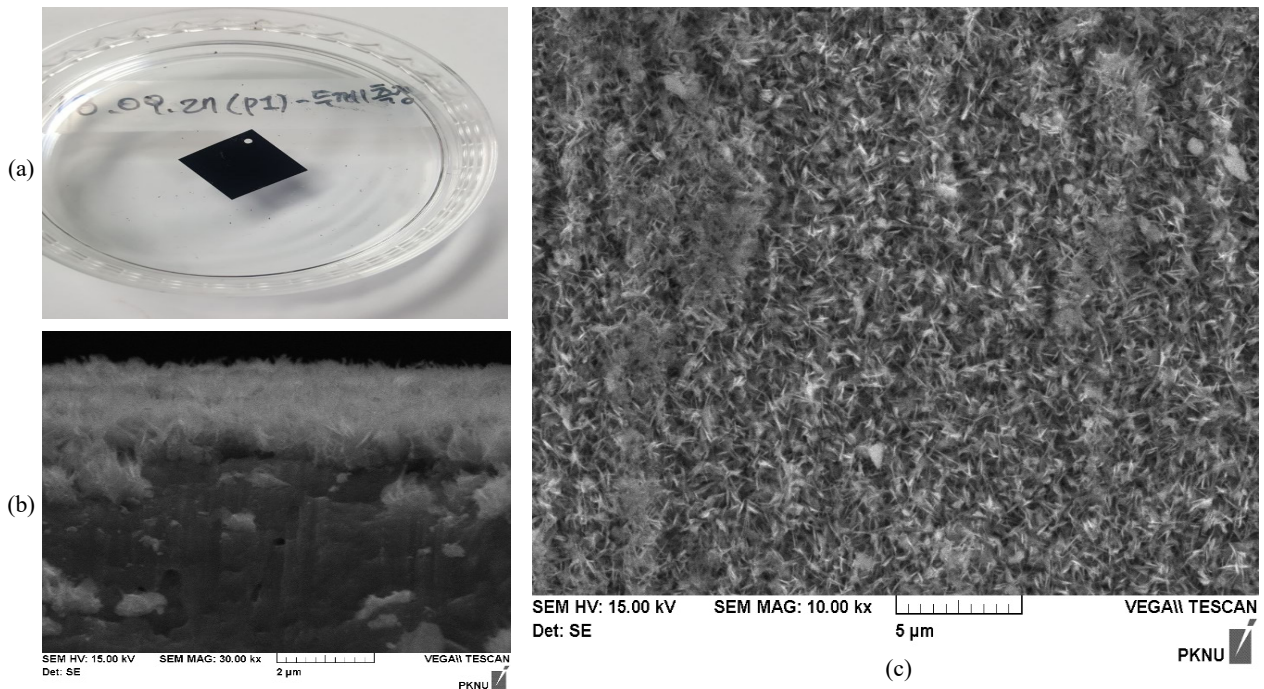


Figure 3. Blackened Cu strip (a) and its microscopic surface morphologies with top (b) and side (c) views.

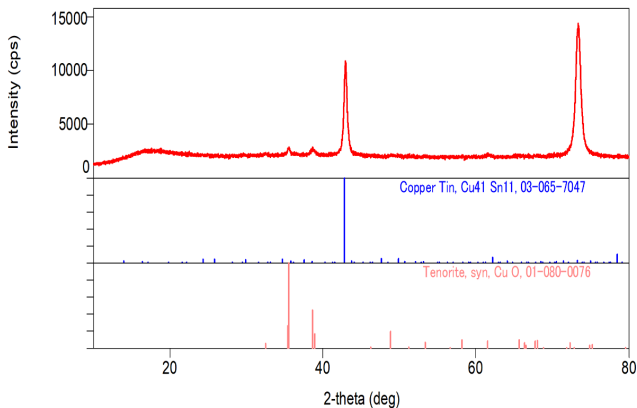


Figure 4. XRD patterns of blackened Cu strip with distinctive peaks of Cu₄₁Sn₁₁ and CuO.

차이가 적으면 비슷한 색으로 본다. 이러한 색 차이(색차)를 $DE = (DL^*2 + Da^*2 + Db^*2)^{1/2}$ 로 표시하나 이번 연구에선 흑화 정도가 중요하므로 색차를 목표로 하지 않았고 대신 L* 값을 현장에서 품질만족(on-spec.) 기준으로 제시한 < 10로 두고 분석하였다. 하지만 데이터는 a*와 b*가 각각 ± 2.5 안에 드는 신뢰성이 있다고 판단되는 것만 채택하였는데 이해를 돕기 위해 Figure 5에 그림을 추가하였으며 빨간색 점선 사각형 (Figure 5(b)) 내부의 값들이 분석에 사용된 유효한 값들이다. 그림에서 L*는 (a* × b*) 도메인에 수직인 방향으로 앞쪽이 L* = 100 (흰색)을 향하고 뒤쪽이 L* = 0 (검은색)을 향한다.

공정 조건이 구리의 흑화도에 미치는 영향을 알아보기 위해 첫 단계로 공정온도를 변화시켜 보았다. Figure 6에 나와 있듯이 수세와 탈산화 공정의 온도를 T1, 활성화와 흑화 공정의 온

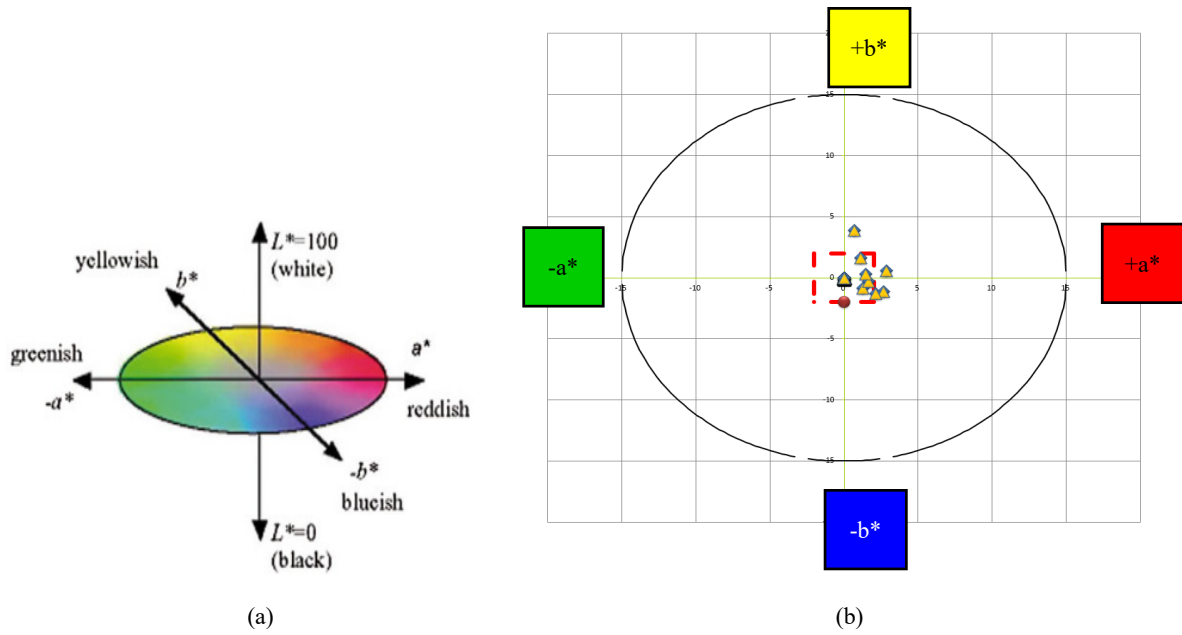


Figure 5. (a) 3D CIE LAB color space [20] and (b) $(a^* \times b^*)$ domain in CIE LAB color space with a rectangular inset of data selection range.

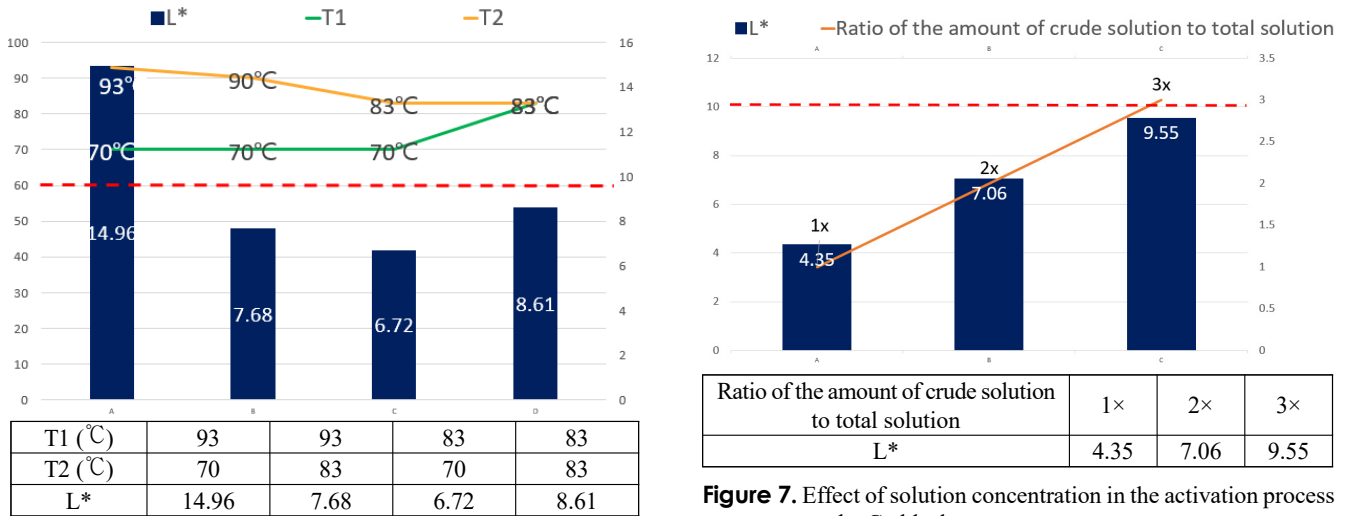


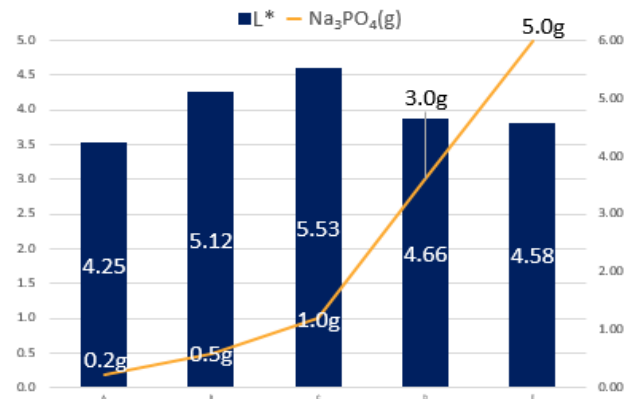
Figure 6. Effect of process temperatures on the Cu blackness (T1: the temperature of cleaning & deoxidizing processes, T2: the temperature of activation & blackening processes).

Figure 7. Effect of solution concentration in the activation process on the Cu blackness.

도를 T2로 표기하여 연동시켰고 각각 두 가지 온도(T1 = 83 & 93 °C, T2 = 70 & 83 °C)에 대해 L* 값을 측정해 보았다. Figure 2의 표준 조건에서 T1, T2는 각각 70, 93 °C인데, T1의 온도는 올려보고 T2의 온도는 내려보며 어떻게 구리의 흑화도가 달라지는지 관찰했다. 흑화도와 L*값은 서로 반비례의 관계를 가지므로 데이터 상으로는 T1, T2가 각각 83, 70 °C일 때 상대적으로 흑화도가 높았지만 한 조건을 제외하고는 전반적으로 품질만족 기준인 < 10을 만족하였다. 좀 더 극적인 비교를 위해 상온에서 반응을 진행해 보았는데 거의 흑화가 이루어지지 않았고, 100 °C 이상에서도 상온과 마찬가지로 흑화도가 낮았다. 상온과 같이 낮은 온도에서는 반응을 개시하기 위한 에너지가 충분하지 않고, 100 °C 이상의 고온에서는 용액 중의

물의 상변화(기화)가 반응을 방해한 것으로 보인다. 요약하면 실험에서 고려한 70 ~ 93 °C 반응 온도 범위에서는 큰 무리 없이 흑화가 잘 이루어졌다.

다음은 Figure 7과 같이 활성화 공정의 원액(crude solution)의 농도(또는 양)를 증가시켜 가며 흑화도에 미치는 영향을 파악해 보았다. 활성화 공정에 사용되는 전체 용액 중에 원액의 양을 Figure 2에 표시된 표준량에서 각각 2배(2x), 3배(3x) 증가시켰는데, L* 값이 같이 증가하는 양상을 확인하였다. 활성화 공정에서 사용하는 원액은 흑화 공정에서 사용하는 원액과 동일한 용액이나 흑화 공정에 비해 그 양을 매우 작게(< 0.1%) 첨가한다. 일반적인 기관공정에서 활성화 공정은 본격적인 피막 형성 공정에 앞서 시드를 형성시켜 주는 역할을 하는데, 이 시드를 중심으로 피막 형성 공정에서 빠른 속도로 피막이 형성된다. 마찬가지로 흑화에서도 저농도의 활성화 공정에서 적절



Amount of Na ₃ PO ₄ (g)	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
L*	4.25	5.12	5.53	4.66	4.69

Figure 8. Effect of the addition of Na₃PO₄ as a stabilizer in the blackening process on Cu the blackness.

한 분포로 표면에 산화구리(CuO) 시드가 형성되고, 고농도의 흑화 공정에서 뾰족한 형태의 산화구리(CuO) 결정이 시드를 중심으로 종방향(vertical)과 표면의 횡방향(lateral)으로 빠르게 성장한다. 따라서 활성화 공정의 용액 농도가 증가할수록 산화구리(CuO) 시드가 더 많이 촘촘하게 표면에 분포하게 되고 흑화 공정에서 산화구리 결정이 표면을 빠르게 덮어버리면서 오히려 적절한 두께(혹은 높이)의 산화층 형성을 방해하는 것으로 판단된다. 한편 흑화 공정의 원액의 농도도 증가시켜 보았으나 L* 값이 6.7 ~ 7.7 사이로 큰 차이를 보이지 않았다. 이로 부터 활성화 공정이 전체 공정에서 가장 중요한 공정(key process)임을 알 수 있다.

특허[18]에 ‘인산나트륨(Na₃PO₄)을 안정제로 첨가하여 아염소산나트륨(NaClO₂)과 수산화나트륨(NaOH) 간에서의 완충작용으로 산화 반응을 촉진하면 더 효과적이다’라는 설명에 따라 흑화 공정에 인산나트륨을 첨가하면서 구리의 흑화도 변화를 관찰하였다. 전반적으로 L* 값이 < 5.6으로 품질 만족 기준을 충족하였기 때문에 안정제가 큰 영향을 주었다고 판단할 수 없었으며 따라서 최소의 양(예, 0.2 g)을 첨가하여 공정을 운전하는 것이 경제적인 것이다. 활성화 공정에도 인산나트륨을 안정제로 첨가해 보았는데 Figure 8과 같이 큰 차이를 보이지 않았다.

4. 결론

본 연구는 선행연구와 특허분석을 통해 카메라 렌즈 모듈의 스페이서로 사용 가능한 소재로서 흑화된 구리를 제조하는 표준 공정과 표준 운전조건을 제시하였다는데 가장 큰 의미가 있다. 표준 조건에서 뾰족한 가시(spike)형태의 산화구리(CuO)층이 표면에 ~5 μm 두께로 잘 형성된 것을 확인하였으며 X선 회절 분석법으로도 산화구리(CuO) 결정을 확인하였다. 그리고 아래와 같이 공정 운전조건이 구리의 흑화도에 미치는 영향을 분석해 보았다.

(1) 공정 온도가 구리의 흑화도에 미치는 영향을 관찰한 결

과 70 ~ 90 °C 범위에서는 구리의 흑화가 무리없이 이루어짐을 알 수 있었다. 거의 모든 온도의 조합에서 흑화도 L* < 10의 품질만족(on-spec.) 조건을 달성하였다.

(2) 전체 공정에서 활성화 공정이 가장 중요한 공정으로 판단되며 용액의 농도 조정이 중요하다. 용액의 농도를 증가하면 할수록 후공정인 흑화 공정의 산화구리(CuO) 결정 성장에 중심이 되는 시드(seed)가 표면에 높은 밀도로 형성되어 오히려 적절한 두께의 산화구리 피막 성장을 방해하는 것으로 보인다.

(3) 안정제로 인산나트륨(Na₃PO₄)을 흑화 공정에 첨가하였는데, 그 첨가량이 구리의 흑화도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었으므로 최소량(예, 0.2 g)의 사용으로 경제적인 운전이 적절하다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었습니다(C-D-2019-0812).

References

1. Lee, K. T., “The Endless Evolution of Smartphone Cameras… Do Digital Cameras Step on the mp3 Train?,” ChosunBiz (2019. 11. 25).
2. Noh, J. D., “Than Speed and Design… Now the Smartphone is in Camera War,” The Korea Economic Daily (2019. 10. 3).
3. Ko, W. D., “Spacer for camera lens,” K.R. Patent No. 10-2012-0044041 (2012).
4. Song, J. Y., “[34th Anniversary Special Feature] Little Korea Goes to Vietnam <4> Haesung Optics in the Business Transition Point…,” Korea IT News (2016. 9. 21).
5. Hu, Y. Z., Sharangpani, R., and Tay, S.-P., “In Situ Rapid Thermal Oxidation and Reduction of Copper Thin Films and Their Applications in Ultralarge Scale Integration,” *J. Electrochem. Soc.*, **148**(12), G669-G675 (2001).
6. Maruyama, T., “Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmetanate,” *Sol. Energy Mater. Sl. Cells*, **56**(1), 85-92 (1998).
7. Oral, A. Y., Mensur, E., Aslan, M. H., and Basaran, E., “The Preparation of Copper (II) Oxide Thin Films and the Study of Their Microstructures and Optical Properties,” *Mater. Chem. Phys.*, **83**(1), 140-144 (2004).
8. Lebbai, M., Kim, J.-K., Szeto, W. K., Yuen, M. M. F., and Tong, P., “Optimization of Black Oxide Coating Thickness as an Adhesion Promoter for Copper Substrate in Plastic Integrated-circuit Packages,” *J. Electron. Mater.*, **32**(6), 558-563 (2003).
9. Xiang, J. Y., Tu, J. P., Huang, X. H., and Yang, Y. Z., “A Comparison of Anodically Grown CuO Nanotube Film and Cu₂O Film as Anodes for Lithium Ion Batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, **12**(7-8), 941-945 (2008).
10. Miley, H. A., “Copper Oxide Films,” *J. Am. Chem. Soc.*,

- 59(12), 2626-2629 (1937).
11. Hwang, H. I., "Processing method of black oxide of heat sink for semi-conductor," K.R. Patent No. 10-2000-0017462 (2002).
 12. Nam, B. W., and Chang, Y. S., "Alkali etching method and manufacturing method using the same," K.R. Patent No. 10-2009-0006467 (2011).
 13. Ha, H. K., "Printed circuit board and method of the same," K.R. Patent No. 10-2010-0138241 (2012).
 14. Kim, I. B., and Kang, B. G., "Composition for blackening Metal Thin Film," K.R. Patent No. 10-2016-0098017 (2017).
 15. Kim, C. J., Kim, P. S., Lee, D. S., Jeong, U. S., Choi, K. M., and Choi, K. H., "Solution for forming black oxide layer on metal thin film, method for forming black oxide layer on metal thin film of electromagnetic interference filter and metal thin film of electromagnetic interference filter formed by the same method," K.R. Patent No. 100582900B1 (2006).
 16. Kim, S. J., and Cho, W. J., "Semi-additive process with improved contact strength of electroplating copper layer for printed circuit board," K.R. Patent No. 10-2009-0081706 (2011).
 17. Mazda, M., Yoshikawa, M., and Fujimoto, T., "Electrolysis copper alloy foil and electrolysis copper alloy foil with carrier foil," K.R. Patent No. 10-2014-7013943 (2019).
 18. Lee, H. S., Bae, S. R., and Hong, O. W., "Lens spacer for camera and manufacturing method therefor," K.R. Patent No. 10-2016-0184272 (2017).
 19. Krishnan, S., Haseeb, A. S. M. A., and Johan, M. R., "One Dimensional CuO Nanocrystals Synthesis by Electrical Explosion: A Study on Structural, Optical and Electronic Properties," *J. Alloy. Compd.*, **586**, 360-367 (2014).
 20. Ohno, Y., "CIE Fundamentals for Color Measurements," IS&T's NIP16: Int. Conf. Digital Print. Technol., **16**, 540-545 (2000).