(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0050418
(43) 공개일자 2024년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/02 (2006.01) *B22F 1/17* (2022.01)
B22F 9/16 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
H01B 13/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/026 (2013.01)
B22F 1/17 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2024-7010422
(22) 출원일자(국제) 2021년10월08일
심사청구일자 2024년03월27일
(85) 번역문제출일자 2024년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2021/013909
(87) 국제공개번호 WO 2023/058798
국제공개일자 2023년04월13일

(71) 출원인
주식회사 씨앤씨머티리얼즈
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 ,85504호(천천동산학협력센터)
(72) 발명자
김상호
인천광역시 미추홀구 경원대로 884, 114동 601호
최성웅
경기도 용인시 기흥구 구교동로 119번길 7, 103동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

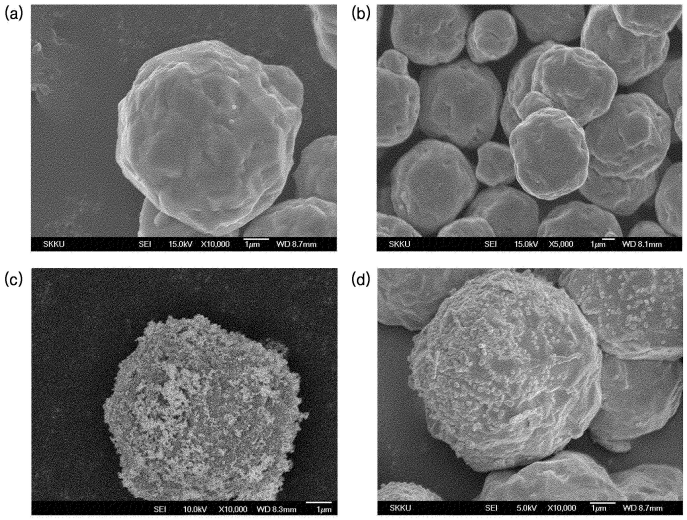
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **내식성이 우수한 다층 구조의 구리 입자**

(57) 요 약

본 발명은 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 구리 입자와의 결합력이 우수한 니켈 금속층이 형성된 구리 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 상기 제 1 층 위에 형성되면서 니켈을 포함하는 제 2 층을 포함하는 다층 구조의 구리 입자를 제공할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B22F 9/16 (2013.01)
H01B 1/12 (2013.01)
H01B 13/222 (2013.01)
B22F 2301/10 (2013.01)
B22F 2301/15 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)
(72) 발명자
조형근
인천시 서구 이음5로 65, 2413동 101호
최윤호
서울특별시 금천구 독산로14길 11, 501호

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 입자 표면에 형성되는 산화은을 포함하는 제 1 층과,

상기 제 1 층 위에 형성되면서 니켈을 포함하는 제 2 층을 포함하는, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구리 입자의 형상은, 구상, 판상, 덴드라이트상 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 구리 입자의 입도는 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50}이 0.1~100㎛ 범위인, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층은 금속 은을 더 포함하고, 상기 금속 은에서 은 원소에 대한 상기 산화은에서 은 원소의 몰 비율(Ag^{x+}/Ag^{0} ($0< x \leq 3$))이 10 ~ 100범위인, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층은 주석을 더 포함하는, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층에 포함되는 은의 함량은, 상기 내산화 구리 입자 전체 중량의 10~1,000 ppm인, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층은 상기 니켈과 함께 인을 더 포함하는, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 2 층에서 상기 인은 0.1~13 중량%인, 다층 구조의 구리 입자.

청구항 8

(a) 구리 입자 표면에 산화은을 코팅하는 제 1 층 형성 단계; 및

(b) 상기 제 1 층 위에 니켈을 무전해 도금하여 니켈을 포함하는 제 2 층을 형성하는 단계를 포함하는, 다층 구조의 구리 입자 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (a)단계 전에, 주석층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 다층 구조의 구리 입자 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면에 니켈 코팅층을 가지는 다층 구조의 구리 입자에 관한 것으로, 특히 구리 입자 표면에 먼저 산화은을 포함하는 결합층을 형성하고 이후 치밀성과 결합성이 향상된 니켈 금속층이 표면에 형성됨으로써 전기 전도성과 내산화성이 향상된 다층 구조의 구리 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전도성 입자는 전자재료에서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 그중 구리 입자는 높은 전도성을 가지고 있으며, 가격 경쟁력 또한 높기 때문에 많은 전자부품의 전기 전도성이 필요한 필름, 접착제, 코팅 슬러리 등에 다양하게 활용이 되고 있다.

[0003] 그런데, 이러한 구리 입자는 은에 근접하는 높은 전기 전도도를 가지고 있고, 가격은 은과 비교할 때 매우 낮지만 내산화성이 떨어지는 문제가 있다. 이러한 낮은 내산화성으로 인한 신뢰성이 떨어지는 문제로 구리 입자가 적용될 수 있는 분야는 매우 제한적이다.

[0004] 따라서, 표면에 내산화성이 높으면서 전기 전도성을 가지는 보호 코팅층을 형성할 수 있으면 이러한 낮은 신뢰성 문제를 해결할 수 있게 된다. 이러한 보호 코팅층으로는 니켈 또는 은으로 이루어지는 코팅층이 적용된다.

[0005] 이러한 코팅층에 있어서 관건은 핀홀이나 낮은 밀도의 보호 코팅층이 형성되지 않아야 하는 것인데, 보호 코팅층에 핀홀이 있거나 밀도가 낮으면 이로 인해 코어인 구리 입자의 급속한 산화가 일어날 수 있기 때문이다.

[0006] 따라서, 보호 코팅층이 있는 구리 입자에서 중요한 점은 치밀한 밀도의 결함이 없는 보호 코팅층의 형성에 있게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 구리 입자와의 결합력이 우수한 니켈 금속층이 형성된 구리 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 구리 입자 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 구리 입자와의 결합력이 우수한 니켈 금속층을 저가에 형성할 수 있는 복합 구리 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 구리 입자 표면에 형성되는 산화은을 포함하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 형성되면서 니켈을 포함하는 제 2 층을 포함하는 다층 구조의 구리 입자를 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 구리 입자의 형상은, 구상, 판상, 덴드라이트상 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 구리 입자의 입도는 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50}이 0.1~100㎛ 범위일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 층은 금속 은을 더 포함하고, 상기 금속 은에서 은 원소에 대한 상기 산화은에서 은 원소의 몰 비율(Ag^{x+}/Ag^{0} ($0< x \leq 3$))이 10~100범위일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 층은 주석을 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 층은 상기 구리 입자 표면에 형성되는 주석층과 상기 주석층 위에 형성된 산화은층을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 층에 포함되는 은의 함량은 상기 내산화 구리 입자 전체 중량의 10~1,000 ppm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 층은 상기 구리 입자 표면에서 불연속적인 아일랜드 형태일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 층은 상기 니켈과 함께 인을 더 포함할 수 있고, 상기 제 2 층에서 상기

인은 0.1~13 중량%일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 다층 구조의 구리 입자 제조 방법은, (a) 구리 입자 표면에 산화은을 코팅하는 제 1 층 형성 단계 및 (b) 상기 제 1 층 위에 니켈을 무전해 도금하여 니켈을 포함하는 제 2 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, (a)단계에서 상시 산화은과 함께 주석을 코팅할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 (a)단계 전에, 주석층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 다층 구조의 구리 입자는 저가이면서 전기 전도도와 내식성이 우수하여 전기 전도도가 필요한 다양한 전자부품에 적용이 가능하고, 표면 금속층의 결합력이 우수하여 적용되는 부품의 경량화와 전도성 및 신뢰성 향상을 이룰 수 있게 된다.

[0021] 또한, 본 발명에서 제공하는 다층 구조의 구리 입자 제조 방법을 통해 저가의 공정을 통해 전도성과 신뢰성이 우수한 다층 구조의 구리 입자의 대량 생산이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 다층 구조 구리 입자의 주사전자현미경 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 일 실시예에서의 다층 구조 구리 입자에 대한 X-선 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)에 따른 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0024] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 구리 입자는 다양한 형상과 크기의 입자를 만들 수 있다. 하지만, 재료의 특성상 내산화성, 내식성, 내화학성 등은 매우 낮기 때문에 사용환경과 시간의 경과에 따라 빠르게 전기 전도성이 낮아지는 것을 막을 수 없다. 이를 극복하기 위해 표면에 보호층으로 전도성 금속층을 형성하면 다양한 형상과 크기의 구리 입자에 높은 수준의 내산화성 등을 부여할 수 있게 된다. 이러한 보호층으로 니켈이나 은이 많이 사용되는데, 은은 귀금속으로 가격이 높은 문제가 있어 니켈을 보호층으로 형성하고자 하는 시도가 많이 있다.

[0026] 한편, 보호층으로 니켈이 적용되는 경우에는 니켈 보호층이 핀홀과 같은 결함이 없이 치밀하게 형성되는 것이 중요한데 핀홀과 같은 결함이 있게 되면 이를 중심으로 급속도로 부식이 진행되기 때문이다.

[0027] 이를 위해 본 발명에서는, 구리 입자 표면에 형성되는 산화은을 포함하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 형성되면서 니켈을 포함하는 제 2 층을 포함하는 다층 구조의 구리 입자를 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명의 발명자들은 니켈 보호층의 형성 전에 산화은을 포함하는 결합층이 형성되면 최종 니켈 보호층의 치밀성 향상되고 구리 입자와의 결합력도 증가하는 것을 알게 되었고, 이로부터 구리 입자의 표면에 직접 니켈을 포함하는 보호층을 형성하기 보다는 중간에 산화은을 포함하는 결합층을 형성함으로써 니켈 보호층이 핀홀 없이 치밀하게 형성되는 다층 구조의 구리 입자를 개발할 수 있게 되었다.

[0029] 본 발명에서 코어가 되는 구리 입자는 다양한 형상의 입자가 될 수 있는데, 구상, 판상, 덴드라이트상 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 다양한 산업 분야에 사용되는 구리 입자는 그 적용되는 분야에 따라 구상, 판상, 덴드라이트상 등이 사용될 수 있고 이들을 서로 혼합하여 사용할 수도 있다. 한편, 이들 입자의 크기는 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50}이 0.1~100㎛ 범위일 수 있는데, 여기서 D_{50}은 입자들의 누적 백분율이 50%에 도달할 때의 해당 입도를 의미한다. D_{50} 기준으로 구리 입자의 입도가 0.1 ㎛미만이면 입자 간의 응집이 심하여 취급이 어렵고 증가하는 비표면적으로 인해 표면 니켈층 형성에 어려

움이 있게 된다. 한편 100 ㎛을 초과하면 입자의 무게가 증가하여 전자부품 등에 원활하게 적용하기 어려울 수 있다.

[0030] 본 발명에서, 산화은을 포함하는 제 1 층은 주석을 더 포함할 수 있는데, 주석은 산화은이 원활하게 구리 입자 표면에 부착되도록 유도하기 위해 사용되는 원소로 수용액에서 코팅 작업을 진행하는 경우 은 원소의 구리 입자 표면으로의 부착을 돕게 된다. 이러한 주석은 산화은과 함께 제 1 층을 이룰 수도 있고, 산화은을 포함하는 제 1 층과 구리 입자 표면 사이에 형성될 수도 있다.

[0031] 본 발명에서 산화은을 포함하는 제 1 층은 산화은과 함께 금속 은을 더 포함할 수 있는데, 금속 은이 더 포함되면 제 2 층에 포함되는 금속인 니켈과의 결합을 보다 더 강하게 할 수 있다. 산화은은 구리와의 결합을 강하게 하고, 금속 은은 이러한 산화은과의 강하게 결합되면서 동시에 같은 금속인 니켈과의 강한 결합을 제공함으로써 결과적으로 니켈을 포함하는 제 2 층과 구리 입자와의 결합력을 더 강화시키게 된다.

[0032] 이때, 제 1 층에서 금속 은의 은 원소에 대한 산화은에서의 은 원소의 몰 비율(Ag^{x+}/Ag^{0} ($0< x \leq 3$))이 10~100 범위인 것이 바람직하다.

[0033] 상술한 바와 같이 금속 은을 포함하는 것이 산화은을 포함하는 제 1 층과 니켈을 포함하는 제 2 층의 결합을 강하게 하지만, 산화은에서의 은 원소에 비해 금속 은에서의 은 원소의 비율이 너무 높으면 그만큼 산화은을 통한 제 1 층의 구리 입자 표면과의 결합력이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 산화은의 은 원소에 대한 금속 은에서의 은 원소의 몰 비율은 산화은에서의 은 원소의 비율이 더 높도록 10~100인 것이 바람직하다. 이러한 몰 비율의 측정은 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)으로 측정될 수 있다.

[0034] 여기서, 산화은에서 은의 산화수는 +1 ~ +3까지 가능하고, 비정질상에서는 산화수가 정수가 아닐 수도 있기 때문에 산화은에서 은의 산화수는 0을 초과하면서 3이하일 수 있게 된다.

[0035] 또한, 제 1 층에 포함되는 은의 함량은 상기 다층 구조 구리 입자 전체 중량의 10~1,000 ppm 일 수 있다.

[0036] 제 1 층에 형성되는 금속 은 또는 산화은은 일정 함량 이상이어야 제 2 층에 만족할 만한 결합력을 제공할 수 있고, 너무 많으면 공정 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않기 때문이다. 보다 바람직하게는 10~500 ppm일 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에서 제 1 층은 구리 입자 표면에 불연속적으로 형성되는 아일랜드 형태일 수 있다. 제 1 층은 내산화성을 부여하는 제 2 층에 코어인 구리 입자와의 결합력을 강화시키는 층으로서 불연속적인 아일랜드 형태이어도 충분히 제 2 층에 결합력을 제공할 수 있다.

[0038] 한편, 제 1 층은 연속적인 필름 형태일 수도 있는데, 이 경우 제 1 층은 구리 입자 표면적의 최소 50% 이상을 차지하게 된다. 연속적 필름 형태인 경우에도 적어도 입자 표면적의 50%이상이어야 충분한 결합력을 제 2 층에 제공할 수 있기 때문이다.

[0039] 산화은을 포함하는 제 1 층 위에는 내산화성이 우수한 금속인 니켈을 포함하는 제 2 층이 형성된다. 니켈을 내산화성, 내화학성이 우수하면서 동시에 비교적 높은 전기 전도성을 가지기 때문에 다층 구조의 구리 입자가 우수한 전기 전도성과 신뢰성을 동시에 가지도록 한다.

[0040] 이러한 니켈을 포함하는 제 2 층은 니켈뿐만 아니라 인을 더 포함할 수 있는데, 인이 포함됨으로써 전기 전도도는 다소 낮아지지만 내화학성과 내산화성의 향상이 이루어지기 때문에 신뢰성이 중요한 부품에 사용되는 경우에는 제 2 층에 니켈과 함께 인을 포함하는 것이 바람직하다. 인을 포함하는 경우, 제 2 층에서 인의 함량은 0.1~13.0 중량%인 것이 바람직한데, 너무 낮으면 원하는 내화학성과 내산화성의 향상이 이루어지지 않고, 13 중량%를 넘는 인을 포함하면 충분한 전기 전도성을 얻을 수 없기 때문이다.

[0041] 한편, 전기 전도성의 측면에서는 인의 함량은 낮은 것이 유리하기 때문에 전기 전도성이 중요한 분야에서는 니켈층에서의 인의 함량은 0.1~6 중량%인 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 본 발명에서는 (a) 구리 입자 표면에 산화은을 코팅하는 제 1 층 형성 단계, (b) 상기 제 1 층 위에 니켈을 무전해 도금하는 제 2 층 형성단계를 포함하는 다층 구조의 구리 입자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0043] 구리 입자 표면에는 산화은을 포함하는 제 1 층을 형성하는데 산화은과 함께 주석을 함께 코팅할 수 있다. 주석은 구리 입자의 표면에서 산화은의 결합력을 높여줄 수 있게 된다.

[0044] 또한, 보다 정밀한 제어를 위해서 구리 입자 표면에 주석층을 먼저 형성한 후 산화은을 포함하는 제 1 층을 형

성할 수 있다.

[0045] 산화은을 포함하는 제 1 층의 형성은 pH 8이상의 알칼리 수용액에서 이루어질 수 있다. 산화은은 pH 8 이상의 알칼리 분위기에서 잘 형성되기 때문이다. 보다 바람직하게는 pH 8~10 범위의 수용액에서 이루어질 수 있다.

[0046] 또한, 다층 구조의 구리 입자 제조 방법에서, (a) 단계 이후 (b) 단계 전에 pH 8~11 이고, 온도 20~80℃인 수용액에서 상기 산화은을 포함하는 제 1 층이 형성된 구리 입자를 교반하여 상기 산화은 양을 조절하는 후처리 단계를 더 포함할 수 있다.

[0047] 수용액 중에서 제 1 층을 형성하는 경우 수용액 중의 은 이온이 환원되어 산화은이 아닌 금속 은으로 구리 입자 표면에 부착될 수 있다. 이러한 금속 은의 비율이 너무 높아지면 구리 입자 및 제 2 층과의 결합력이 낮아질 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 산화은의 함량을 원하는 수준으로 높이기 위해 적절한 온도의 알칼리 수용액에서 처리함으로써 산화은의 양을 조절할 수 있다.

[0048] 이렇게 산화은 양을 조절한 후 내산화성이 우수한 니켈을 포함하는 제 2 층을 형성함으로써 전도성을 부여하는 동시에 신뢰성이 높은 다층 구조의 구리 입자를 제공할 수 있게 된다.

[0049] **발명의 실시를 위한 형태**

[0050] 이하, 본 발명을 충분히 이해하기 위해서 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부

[0051] 도면을 참조하여 설명한다.

[0052] 본 발명의 실시예는 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 아래의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하며 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0053] [실시예 1]

[0054] 탈이온수 100g에 탈지제(제품명 에이스크린, 일본 오쿠노케미컬사) 20g 을 투입하고 60℃로 승온하였다. 여기에 D_{50} 20㎛인 구형의 구리 입자 20g을 투입하고 교반하면서 30분 구리 입자 표면에 부착된 유기물과 불순물을 제거하는 전처리를 실시하였다. 이후 구리 입자를 회수하고 다시 탈이온수 100g에서 교반하여 3회 세정한 후 회수하였다.

[0055] 회수된 구리 입자를 탈이온수 100g에 질산은($AgNO_3$) 0.15g을 용해한 질산은 용액에 투입하고 교반하였다. 이때 28% 농도의 암모니아수를 점적방식으로 투입하여 pH를 9.1로 조절하였다.

[0056] 온도는 40℃로 유지하고 1시간 교반하여 산화은층을 형성하였다. 1시간 후 여과 회수 하고 이후 탈이온수 200g에서 교반하여 3회 세정한 후 회수하였다. 산화은층이 형성된 분말을 일부 채취하여 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 통한 표면분석을 실시하였다.

[0057] 산화은층까지 형성된 분말을 회수하고, 무전해도금법을 이용하여 니켈 코팅층을 형성하였다. 탈이온수 용액 300g에 염화니켈($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 20g, 소듐아세테이트(sodium acetate) 10g, 말레인산(Maleic acid) 5g, 환원제인 차아인산나트륨(sodium hypophosphate) 30g, 리드아세테이트(lead acetate) 3㎖를 포함하여 조성된 니켈 도금액에 산화은층까지 형성된 분말을 투입하고 교반하여 70~90℃로 2시간동안 무전해도금하였다.

[0058] [실시예 2]

[0059] 구리 입자의 표면에 부착된 유기물이나 불순물을 제거하는 전처리는 실시예 1과 동일하게 진행하였고, 이후 주석층을 형성하였다. 주석층은 구리 입자를 탈이온수 100g에 염화제일주석($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 1.5g과 염산(HCl 35% 용액) 1ml를 녹인 수용액에 투입하고 30분 동안 교반하여 형성하였다. 수용액의 온도 35℃로 유지하였다. 이후 산화은을 포함하는 제 1 층과 니켈을 포함하는 제 2 층의 형성은 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0060] [실시예 3]

[0061] 전처리와 제 1 층 형성은 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 이후 니켈층의 형성은 탈이온수 용액 300g에 염화니켈($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 20g, 소듐아세테이트(sodium acetate) 10g, 암모니아수 3g, 환원제인 차아인산나트륨(sodium hypophosphate) 10g과 하이드라진(Hydrazine) 10g, 리드아세테이트(lead acetate) 1㎖를 포함하여 조성된 니켈

도금액에 산화은층까지 형성된 분말을 투입하고 교반하여 40~60℃로 1시간동안 무전해도금하였다.

[0062] [비교예 1]

[0063] 실시예 1과 동일하게 구리 입자를 전처리를 하였다. 이후 산화은층을형성하지 않고 바로 무전해도금을 실시하여 니켈을 포함하는 제 2 층을 형성하였다. 니켈의 무전해도금은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0064] [비교예 2]

[0065] 실시예 1과 동일하게 구리 입자 표면에 산화은을 포함하는 제 1 층까지 형성하였다. 이후 수용액에 아스코르빈산(Ascorbic acid)을 투입하여 표면에 있는 산화은을 금속 은 상태로 만들고, 이후 무전해도금을 실시하여 니켈을 포함하는 제 2 층을 형성하였다. 니켈의 무전해도금은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0066] 이렇게 만들어진 다층 구조의 구리 입자에 대해 제 1 층 형성 후 산화은과 금속은의 은 원소비율 분석, 니켈 함량 및 인 함량 분석 그리고 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 통한 코팅상태 관찰을 진행하였다. 은 원소비율은 제 1 층 형성 후 샘플을 채취하여 XPS를 통해 분석하였다. 니켈 함량 및 인 함량은 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP)를 통해 분석을 진행하였다.

[0067] 신뢰성은 실시예와 비교예를 통해 만들어진 구리 입자를 아크릴 바인더와 일정량 혼합하여 폴리이미드 필름 위에 도포하고 건조한 후 이를 용융된 납 위에서 30초 간 유지한 후 전도도를 측정하는 리플로우(reflow) 테스트를 통해 평가하였다.

[0068] 그 결과는 아래 표 1에서 나타내었다. 여기서 니켈 함량은 전체 다층 구조의 구리 입자를 기준으로 니켈 원소가 차지하는 중량%를 나타낸 것이고, 인 함량은 니켈을 포함하는 제 2 층에서의 함량을 중량%로 나타내었다.

표 1

[0069]

	Ag^{x+}/Ag^{0}	Ni함량(wt%)	P함량(wt%)	코팅상태	내식성(mΩ)
실시예 1	40.5	19.5	9.5	양호	60
실시예 2	92.4	20.1	10.5	양호	45
실시예 3	33.6	19.8	3.1	양호	33
비교예 1	-	-		불량	265
비교예 2	0.10	19.1	9.7	불량	89
구리 입자	-	-		-	측정안됨

[0070] 도 1에서는 실시예에 따른 다층 구조 구리 입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 도 1(a) 및 (b)는 각각 실시예 1과 실시예 2에 따른 샘플의 주사전자현미경 이미지이이고, 도 1(c) 및 (d)는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 샘플의 주사전자현미경 이미지이다.

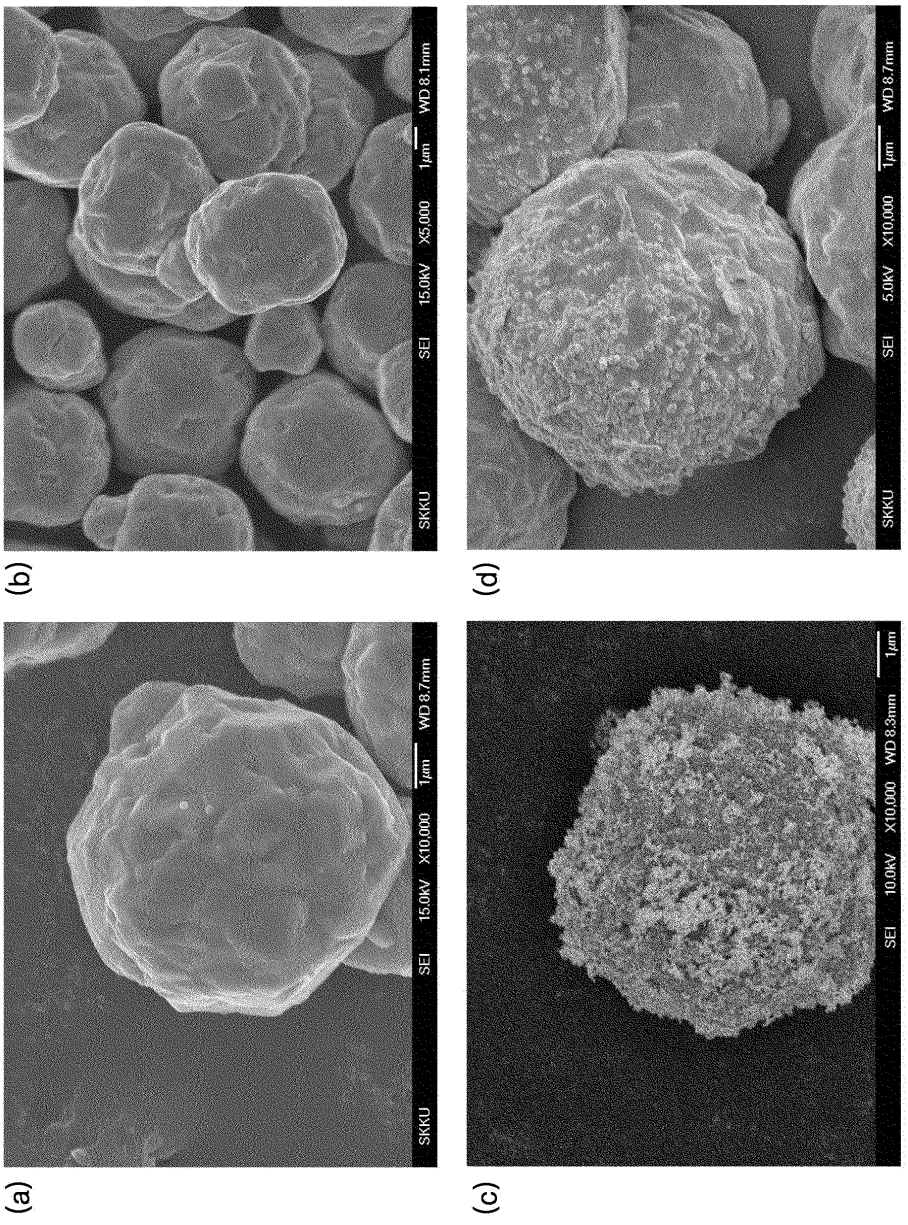
[0071] 실시예 1 및 2에 따른 샘플은 모두 치밀한 코팅층이 형성된 것을 나타내지만, 중간 산화은 층이 없는 비교예 1의 경우 치밀하지 못한 니켈층이 형성된 것을 볼 수 있었다. 또한, 금속은이 대부분인 제 1 층이 형성된 경우 니켈층의 형성이 안정적으로 이루어졌지만 중간에 핀홀이 있는 것을 볼 수 있었다.

[0072] 도 2는 실시예 21에 따른 샘플에서 제 1 층의 산화은과 금속은의 은 원소 비율을 측정한 결과이다. XPS결과로 환원된 상태의 은 비율과 산화 상태의 은 비율을 피크 비율을 통해 측정할 수 있게 된다. 실시예 1에서의 이들 몰 비율(Ag^{x+}/Ag^{0})은 92.4이었다.

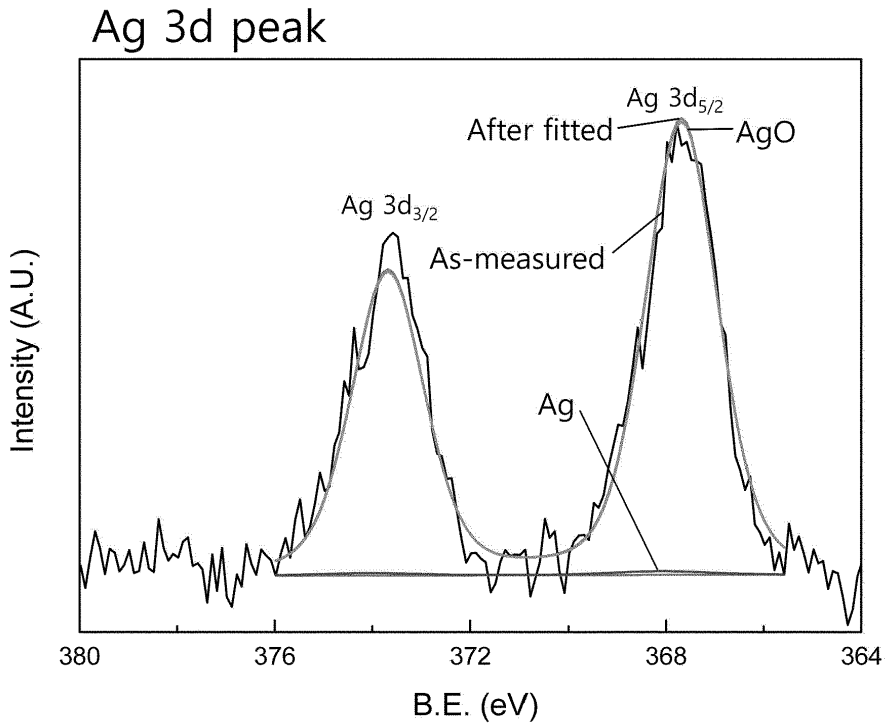
[0073] 한편 표 1에서 나타낸 바와 같이 내식성은 리플로우 테스트를 통해 평가하였는데, 실시예 1 내지 3에서는 리플로우 테스트 후에도 다층 구조의 구리 입자를 이용한 필름의 저항은 양호하였으나, 코팅층 형성이 불안정한 비교예 1 및 2에서는 저항이 크게 증가하였고, 보호층이 없는 일반의 구리 입자를 이용한 필름에서는 저항이 너무 높아 측정이 불가능하였다.

도면

도면1


(a)
SKKU SEI 15.0kV X10,000 1μm WD 8.7mm
(b)
SKKU SEI 15.0kV X5,000 1μm WD 8.1mm
(c)
SEI 10.0kV X10,000 WD 8.3mm 1μm
(d)
SKKU SEI 5.0kV X10,000 1μm WD 8.7mm

도면2



Name	Peak position (eV)	Ratio (%)	FWHM	Gaussian-Lorentzian %	Area
Ag	368.082	1.07	2.350	30	51.671
AgO	367.682	98.93	1.755	30	4762.802