



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0049614
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01) C08L 33/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/22 (2013.01)
C08J 3/12 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2024-7010420
(22) 출원일자(국제) 2021년10월08일
심사청구일자 2024년03월27일
(85) 번역문제출일자 2024년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2021/013906
(87) 국제공개번호 WO 2023/058796
국제공개일자 2023년04월13일

(71) 출원인
주식회사 씨앤씨머티리얼즈
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 85504호(천
천동산학협력센터)
(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

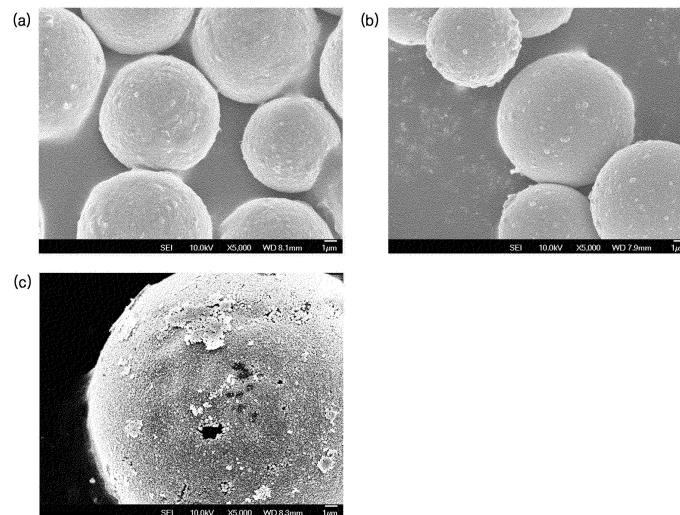
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 내식성이 우수한 전도성 폴리머 입자

(57) 요약

본 발명은 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 폴리머 입자와의 결합력이 우수한 금속층이 형성된 전도성 폴리머 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 폴리머 입자 표면에 형성되는 산화층을 포함하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 형성되면서 구리를 포함하는 제 2 층 및 상기 제 2 층 위에 형성되며 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층을 포함하는 전도성 폴리머 입자를 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08K 3/08 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08L 25/12 (2013.01)

C08L 33/20 (2013.01)

(72) 발명자

조형근

인천시 서구 이음5로 65, 2413동 101호

최윤희

서울특별시 금천구 독산로14길 11, 501호

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머 입자 표면에 형성되는 산화층을 포함하는 제 1 층과,
상기 제 1 층 위에 형성되면서 구리를 포함하는 제 2 층; 및
상기 제 2 층 위에 형성되며 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층을 포함하는, 전도성 폴리머 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 폴리머 입자는, 아크릴계 수지, 아크릴로니트릴계 수지 및 스티렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 일종 이상이고, 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50} 이 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 범위의 구상인, 전도성 폴리머 입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 층은 금속 은을 더 포함하고, 상기 금속 은에서 은 원소에 대한 상기 산화층에서 은 원소의 몰 비율 ($\text{Ag}^{x+}/\text{Ag}^0$ ($0 < x \leq 3$))이 $1 \sim 20$ 범위인, 전도성 폴리머 입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 층은 주석을 더 포함하는, 전도성 폴리머 입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 층에 포함되는 은의 함량은, 상기 전도성 폴리머 입자 전체 중량의 $10 \sim 1,000$ ppm인, 전도성 폴리머 입자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 제 3 층은 상기 니켈과 함께 인을 더 포함하는, 전도성 폴리머 입자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 제 3 층은 $0.1 \sim 13.0$ 중량%의 인을 포함하는, 전도성 폴리머 입자.

청구항 8

- (a) 폴리머 입자의 표면을 친수화 시키는 친수화 단계;
- (b) 상기 표면이 친수화된 폴리머 입자에 산화층을 코팅하는 제 1 층 형성 단계;
- (c) 상기 제 1 층 위에 구리를 무전해 도금하는 제 2 층 형성단계; 및
- (d) 상기 제 2 층 위에 니켈 또는 은을 무전해 도금하는 제 3 층 형성단계를 포함하는, 전도성 폴리머 입자 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (a)단계와 (b)단계 사이에, 주석층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 전도성 폴리머 입자 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 (b)단계 후 상기 (c)단계 전에, pH 8~14이고, 온도 20~80℃인 수용액에서 상기 제 1 층이 형성된 폴리머 입자를 교반하여 상기 산화은 양을 조절하는 후처리 단계를 더 포함하는, 전도성 폴리머 입자 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 금속 코팅층을 가지는 전도성 폴리머 입자에 관한 것으로, 특히 고가의 팔라듐 촉매층 없이 구리 금속층이 표면에 형성되고 다시 구리 금속층의 보호를 위해 니켈 또는 은 코팅층이 추가로 형성되는 다층 구조의 내식성이 우수한 전도성 폴리머 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전도성 입자는 전자재료에서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 그중 구리 또는 니켈과 같은 금속 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 금속 입자는 합성 과정에서 다양한 크기의 입자를 제조하기 어렵고, 입자 간의 입도 균일성과 구형의 형상을 유지하기 어려워 전도성 필름이나 접착제를 제조할 때 균일한 두께의 필름 또는 접착층을 만들기 어렵게 되고, 접착 특성도 균일하게 유지하기 어렵게 된다. 또한, 좋지 않은 접착 특성을 보상하기 위해 금속 입자를 많은 부피로 필름 또는 접착제에 투입하게 되는데, 이러한 금속 입자에 의한 높은 부피 비율은 필름 또는 접착층을 무겁게 하고 접착력을 약화시키는 문제를 일으킬 수 있다.

[0004] 이러한 문제를 극복하기 위해, 전도성 필름 중 한 종류인 이방성 전도 필름에는 크기를 다양하게 제어할 수 있고, 입도가 균일하게 유지될 수 있는 폴리머 입자의 표면에 구리, 니켈, 은, 금과 같은 전도성 금속층을 형성한 전도성 폴리머 입자를 적용하고 있다.

[0005] 이방성 전도 필름은 디스플레이의 구동을 위한 DDI 칩과 여러 형태의 디스플레이간 안정적인 접속을 이루게 하는 것으로서, 여기에 사용되는 전도성 폴리머 입자인 도전볼은 kg당 2~3천만원의 가격을 형성하고 있으며, 이의 원인중의 하나는 고가의 팔라듐(Pd)이 사용되기 때문이다. 이는 폴리머 입자에 전도성을 부여하기 위한 금속 코팅 시 폴리머 입자와 금속층의 견고한 결합을 위하여 촉매층을 형성하기 위한 팔라듐의 사용이 불가피하기 하기 때문이다. 따라서 이러한 도전볼은 고가인 이방성 전도 필름 외에는 사용되기 어렵다.

[0006] 한편, 폴리머 입자의 표면에 코팅되는 금속층은 다양한 금속으로 이루어질 수 있는데, 구리는 전도성이 은에 가까울 정도로 우수하지만, 쉽게 산화되는 문제가 있고, 니켈은 내식성은 우수하기 때문에 장기 신뢰성 등에서 장점이 있지만 전기 전도도가 낮은 문제가 있다. 또 다른 금속인 은(Ag)은 전도성과 내식성이 모두 우수하지만 가격이 너무 높다는 문제가 있다.

[0007] 이처럼 폴리머 입자의 표면에 형성되는 금속층 또한 원하는 품질을 모두 만족하기 어려운 점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 폴리머 입자와의 결합력이 우수한 금속층이 형성된 전도성 폴리머 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 전도성 폴리머 입자 표면에 전기 전도성이 우수하면서 동시에 내식성과 폴리머 입자와의 결합력이 우수한 금속층을 저가에 형성할 수 있는 전도성 폴리머 입자 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 폴리머 입자 표면에 형성되는 산화은을 포함하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 형성되면서 구리를 포함하는 제 2 층 및 상기 제 2 층 위에 형성되며 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층을 포함하는 전도성 폴리머 입자를 제공할 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서 상기 폴리머 입자는, 아크릴계 수지, 아크릴로니트릴계 수지 및 스티렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 일종 이상이고, 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50} 이 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 범위의 구상일 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서 상기 제 1 층은 금속 은을 더 포함하고, 상기 금속 은에서 은 원소에 대한 상기 산화은에서 은 원소의 몰 비율($\text{Ag}^{x+}/\text{Ag}^0$ ($0 < x \leq 3$))이 $1 \sim 20$ 범위일 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서 상기 제 1 층은 주석을 더 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 폴리머 입자 표면에 형성되는 주석층과 상기 주석층 위에 형성된 산화은층을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 제 1 층에 포함되는 은의 함량은, 상기 전도성 폴리머 입자 전체 중량의 $10 \sim 1,000$ ppm일 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 제 1 층은, 상기 폴리머 입자 표면에서 불연속적인 아일랜드 형태일 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 제 2 층에서 구리의 함량은 90 중량% 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 제 3 층은 상기 니켈과 함께 인을 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 입자에서, 상기 제 3 층은 니켈과 함께 $0.1 \sim 13.0$ 중량%의 인을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서, (a) 폴리머 입자의 표면을 친수화 시키는 친수화 단계, (b) 상기 표면이 친수화된 폴리머 입자에 산화은을 코팅하는 제 1 층 형성 단계, (c) 상기 제 1 층 위에 구리를 무전해 도금하는 제 2 층 형성단계 및 (d) 상기 제 2 층 위에 니켈 또는 은을 무전해 도금하는 제 3 층 형성단계를 포함하는 전도성 폴리머 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 제 1 층 형성단계에서 상기 산화은과 함께 주석을 코팅하는 전도성 폴리머 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르는 전도성 폴리머 제조 방법은, 상기 (a)단계와 (b)단계 사이에, 주석층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따르는 전도성 폴리머 제조 방법은, 상기 (b)단계 후 상기 (c)단계 전에, pH $8 \sim 14$ 이고, 온도 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 인 수용액에서 상기 제 1 층이 형성된 폴리머 입자를 교반하여 상기 산화은 양을 조절하는 후처리 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 전도성 폴리머 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.
- [0025] 또한, 본 발명에서 제공하는 전도성 폴리머 입자 제조 방법을 통해 저가의 공정을 통해 전도성과 신뢰성이 우수한 전도성 폴리머 입자의 대량 생산이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 전도성 폴리머 입자의 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 일 실시예에서의 전도성 폴리머 입자에 대한 X-선 광전자분광법(X-ray Photoelectron

Spectroscopy, XPS)에 따른 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0028] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에 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.

[0029] 폴리머 입자는 다양한 형상과 크기의 입자를 만들 수 있다. 하지만, 재료의 특성상 전기전도성은 없거나 매우 낮기 때문에 이를 극복하기 위해 표면에 전도성 금속층을 형성하면 다양한 형상과 크기의 폴리머 입자에 전도성을 부여할 수 있게 된다.

[0030] 그러나 폴리머와 금속은 이종재료로서 그 접착력이 매우 낮기 때문에 금속층이 폴리머 표면에 형성되기는 매우 어렵다. 이를 극복하기 위해서 종래에는 전도성을 부여하는 금속층과 폴리머 사이에 접착을 원활하게 할 수 있는 중간층을 형성하는 방법을 사용하는데, 이러한 중간층으로서 팔라듐을 포함하는 촉매층을 형성시켰다. 이러한 팔라듐 촉매층은 금속층인 구리, 니켈, 은 등의 원활한 형성을 유도하였다. 하지만, 잘 알려진 바와 같이 팔라듐은 고가의 귀금속으로서 최근에는 금보다도 비싸기 때문에 이를 사용하여 만들어지는 전도성 폴리머 입자는 매우 고가일 수밖에 없는 문제가 있었다.

[0031] 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 발명의 발명자들은 팔라듐 보다 저가이면서 폴리머 표면과 충분한 결합력을 제공할 수 있는 중간층을 검토하였다. 산화은은 산화물로서 폴리머의 표면에 원활하게 접착이 가능하면서 동시에 금속과의 결합력도 우수한 것으로 알려져 있기 때문에 이를 중간층으로 형성한 후 금속 코팅층을 형성하는 개발을 진행하였다.

[0032] 그 결과 산화은 단독 또는 산화은과 금속 은이 복합화된 중간층이 형성된 경우 이후 형성되는 금속층인 니켈층이 폴리머 입자와 강하게 결합될 수 있어서, 종래의 팔라듐을 포함하는 층을 이용한 경우와 비교해 동등하거나 그 이상의 결합력을 나타낼 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0033] 한편, 폴리머 입자의 표면에 형성되는 금속층의 종류에 따라 전도성 폴리머 입자의 특성이 결정되는데, 구리는 전기 전도성이 우수한 반면에 산화가 쉽게 되어 신뢰성이 문제가 된다. 니켈은 반대로 내식성이 우수하지만 전기 전도성은 구리보다 낮은 문제가 있다. 은은 내식성과 전기 전도도가 모두 우수하지만 가격이 높은 문제가 있다. 이처럼 어느 한 종류만으로는 산업에서 요구하는 특성을 모두 만족시키기 어려운 점이 있다.

[0034] 이러한 문제를 극복하기 위해 본 발명의 발명자들은 금속층을 다층 구조로 하여 우선 구리 금속층을 형성하고 이러한 구리 금속층을 보호하기 위해 니켈 또는 은 금속층을 구리 금속층 위에 형성한 다층 구조의 금속층이 표면에 형성된 전도성 폴리머 입자를 발명하게 되었다.

[0035] 이에 따라, 본 발명에서는 폴리머 입자 표면에 형성되는 산화은을 포함하는 제 1 층과, 상기 제 1 층 위에 형성되면서 구리를 포함하는 제 2 층 및 상기 제 2 층 위에 형성되며 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층을 포함하는 전도성 폴리머 입자를 제공할 수 있다.

[0036] 전도성 폴리머 입자의 코어를 이루는 폴리머 입자는 아크릴계 수지, 아크릴로니트릴계 수지 및 스티렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 일종 이상이고, 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 D_{50} 이 0.1~100 μm 범위의 구상일 수 있다.

[0037] 전도성 폴리머 입자는 밀도가 낮으면서 다양한 입도의 구 형상이 가능할 수록 다양한 전자 부품에 적용되기에 유리하다. 이를 위해 코어를 이루는 폴리머 입자는 아크릴계 수지, 아크릴로니트릴계 수지 또는 스티렌계 수지인 것이 바람직한데, 이들은 모두 다양한 입도의 구상 제품이 상용화되어 있어서 이들을 이용하면 다양한 구상의 전도성 폴리머 입자의 제품을 만들 수 있게 된다. 구상의 폴리머는 충전성이나 흐름성이 좋고 여러 방향으로 전기 전도성을 동일하게 유지할 수 있는 장점이 있게 된다. 또한, 아크릴계, 아크릴로니트릴계 또는 스티렌계 수지는 내화학성이 우수하여 전도성 코팅층을 형성하는 공정에서 변형이 없고 적용되는 부품의 환경에 상관없이 사용이 가능하게 된다.

- [0038] 특히 아크릴계 수지인 PMMA(Poly(methyl methacrylate))는 구상이면서 매우
- [0039] 다양한 입도의 제품이 이미 상용화되어 입수가 용이하고, 많은 분야에서 이미 검증이 되어 다양한 전도성 폴리머 입자로 제품화할 수 있게 된다. PS(Polystyrene)와 PAN(Polyacrylonitrile)도 마찬가지로 다양한 입도의 제품과 안정된 내화화성을 가지고 있어 다양한 전도성 폴리머 입자화가 가능하다.
- [0040] 또한, 본 발명에서 이러한 폴리머 입자는 레이저 산란 방식의 입도분석기로 분석할 때 입도가 D_{50} 기준으로 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 인데, 여기서 D_{50} 은 입자들의 누적 백분율이 50%에 도달할 때의 해당 입도를 의미한다. D_{50} 기준으로 폴리머 입자의 입도가 $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 폴리머 입자 간의 응집이 심하여 취급이 어렵고 증가하는 비표면적으로 인해 표면 금속층 형성에 어려움이 있게 된다. 한편 $100 \mu\text{m}$ 을 초과하면 비표면적이 줄어들어 표면에 형성되는 금속층이 차지하는 함량이 줄어들게 되어 원하는 전기 전도도를 얻지 못할 수 있다.
- [0041] 상술한 바와 같이 폴리머 입자의 표면은 재료의 특성상 쉽게 금속층과 결합하기 어렵다. 이러한 표면 특성을 개선하기 위해서 촉매층의 형성이 필요한데, 본 발명에서는 종래의 팔라듐을 포함하는 촉매층이 아니라 산화은을 포함하는 촉매층인 제 1 층을 먼저 형성하게 된다. 산화은은 폴리머뿐만 아니라 금속과의 결합도 우수하기 때문에 코어를 이루는 폴리머와 표면의 금속층간의 결합이 강하게 유지되도록 할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서, 산화은을 포함하는 제 1 층은 주석을 더 포함할 수 있는데, 주석은 산화은이 원활하게 폴리머 입자 표면에 부착되도록 유도하기 위해 사용되는 원소로 수용액에서 코팅 작업을 진행하는 경우 폴리머 입자 표면의 친수화를 더해 주고 은 원소의 폴리머 입자 표면으로의 부착을 돕게 된다. 이러한 주석은 산화은과 함께 제 1 층을 이룰 수도 있고, 산화은을 포함하는 제 1 층과 폴리머 입자 표면 사이에 형성될 수도 있다.
- [0043] 본 발명에서 산화은을 포함하는 제 1 층은 산화은과 함께 금속 은을 더 포함할 수 있는데, 금속 은이 더 포함되면 제 2 층에 포함되는 금속인 구리와 결합을 보다 더 강하게 할 수 있다. 산화은은 폴리머와의 결합을 강하게 하고, 금속 은은 이러한 산화은과의 강하게 결합되면서 동시에 같은 금속인 구리와 강한 결합을 제공함으로써 결과적으로 구리를 포함하는 제 2 층과 폴리머 입자와의 결합력을 더 강화시키게 된다.
- [0044] 이때, 제 1 층에서 금속 은의 은 원소에 대한 산화은에서의 은 원소의 몰 비율($\text{Ag}^{x+}/\text{Ag}^0$ ($0 < x \leq 3$))이 1~20범위인 것이 바람직하다.
- [0045] 상술한 바와 같이 금속 은을 포함하는 것이 산화은을 포함하는 제 1 층과 구리를 포함하는 제 2 층의 결합을 강하게 하지만, 산화은에서의 은 원소에 비해 금속 은에서의 은 원소의 비율이 너무 높으면 그만큼 산화은을 통한 제 1 층의 폴리머 입자 표면과의 결합력이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 산화은의 은 원소에 대한 금속 은에서의 은 원소의 몰 비율은 산화은에서의 은 원소의 비율이 더 높도록 1~20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~10이며, 더 바람직하게는 2~5이다. 이러한 몰 비율의 측정은 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)으로 측정될 수 있다.
- [0046] 여기서, 산화은에서 은의 산화수는 +1 ~ +3까지 가능하고, 비정질상에서는 산화수가 정수가 아닐 수도 있기 때문에 산화은에서 은의 산화수는 0을 초과하면서 3이하일 수 있게 된다.
- [0047] 또한, 제 1 층은 팔라듐을 더 포함할 수 있는데, 팔라듐을 포함함으로써 폴리머 입자 표면과 산화은의 결합 및 제 2 층의 결합을 더 강하게 할 수 있다. 이때 포함되는 팔라듐은 산화은이 없는 종래의 전도성 폴리머 입자에 포함되는 양 보다 훨씬 적게 될 수 있다. 예를 들어 종래에는 전도성 폴리머 입자에 제조 공정에서 사용되는 팔라듐의 양은 전도성 폴리머 입자 기준으로 일반적으로 $100 \sim 1,000 \text{ ppm}$ 범위이지만 본 발명에 따르는 전도성 폴리머 입자에는 0을 초과하면서 50 ppm 이하로 사용될 수 있다.
- [0048] 또한, 제 1 층에 포함되는 은의 함량은 상기 전도성 폴리머 입자 전체 중량의 $10 \sim 1,000 \text{ ppm}$ 일 수 있다.
- [0049] 제 1 층에 형성되는 금속 은 또는 산화은은 일정 함량 이상이어야 제 2 층에만족할 만한 결합력을 제공할 수 있고, 너무 많으면 공정 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않기 때문이다. 보다 바람직하게는 $10 \sim 500 \text{ ppm}$ 일 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에서 제 1 층은 폴리머 입자 표면에 불연속적으로 형성되는 아일랜드 형태일 수 있다. 제 1 층은 전기 전도성을 부여하는 제 2 층에 폴리머 입자와의 결합력을 강화시키는 층으로서 불연속적인 아일랜드 형태이어도 충분히 제 2 층에 결합력을 제공할 수 있다.
- [0051] 한편, 제 1 층은 연속적인 필름 형태일 수도 있는데, 이 경우 제 1 층은 폴리머 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.

- [0052] 산화은을 포함하는 제 1 층 위에는 전기 전도성이 우수한 금속인 구리를 포함하는 제 2 층이 형성된다. 구리는 금속 중 특히 전기 전도성이 우수한 특성을 가지고 있어서 전도성 폴리머 입자가 우수한 전기 전도성을 가지도록 한다.
- [0053] 이러한 구리를 포함하는 제 2 층은 전체 전도성 폴리머 입자에서 5 ~ 40 중량%일 수 있는데 5 중량% 미만이면 전기 전도성이 떨어질 수 있고, 40 중량%를 초과하면 전체 전도성 폴리머 입자의 밀도가 높아지고, 제 2 층의 탈락 위험이 증가하여 바람직하지 않다. 따라서, 전도성 폴리머 입자에서 제 2 층의 함량은 바람직하게는 10~30 중량%, 더 바람직하게는 10~20 중량%이다.
- [0054] 한편, 본 발명에서 구리를 포함하는 제 2 층에서 구리의 함량은 90 중량%이상인데 90 중량% 미만이면 제 2 층의 전기 전도성이 떨어지기 때문이다.
- [0055] 본 발명에서 구리를 포함하는 제 2 층 위에는 다시 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층이 형성될 수 있다.
- [0056] 이러한 니켈 또는 은을 포함하는 제 3 층은 제 2 층에서 형성된 금속 구리의 산화를 방지하면서 동시에 우수한 전기 전도성을 가지게 됨으로써 최종적으로 전도성 폴리머 입자가 전기 전도성과 신뢰성을 모두 확보할 수 있도록 한다.
- [0057] 제 3 층으로 내식성이 우수한 니켈을 포함하는 금속층이 형성되면 제 2 층을 보호하면서 한편으로 금속인 니켈이 형성됨에 따라 일정 수준 이상의 전도도를 확보할 수 있게 된다.
- [0058] 이러한 제 3 층은 니켈뿐만 아니라 인을 포함할 수 있는데, 인이 포함됨으로써 전기 전도도는 다소 낮아지지만 내화특성과 내산화성의 향상이 이루어지기 때문에 신뢰성이 중요한 부품에 사용되는 경우에는 제 3 층에 니켈과 함께 인을 포함하는 것이 바람직하다. 인을 포함하는 경우, 제 3 층에서 인의 함량은 0.1~13.0 중량%인 것이 바람직하는데, 너무 낮으면 원하는 내화특성과 내산화성의 향상이 이루어지지않고, 13 중량%를 넘는 인을 포함하면 충분한 전기 전도성을 얻을 수 없기 때문이다. 보다 바람직하게 인의 함량은 0.5~6 중량%이다.
- [0059] 한편, 제 3 층은 니켈이 아닌 금속 은을 포함할 수 있는데, 은은 내식성과 전기전도성이 모두 우수한 금속으로 특성면에서는 이상적이지만 가격이 높은 단점이 있다. 따라서 전기 전도성 면에서는 은과 동등 수준인 구리로 이루어지는 제 2 층 위에 구리를 보호하면서 우수한 전기 전도성을 가지는 은을 제 3 층으로 형성하면, 값 비싼 은의 사용량을 최소화하면서 신뢰성을 확보할 수 있고 전도성 폴리머 입자의 전도성을 극대화할 수 있게 된다.
- [0060] 또한, 본 발명에서는 (a) 폴리머 입자의 표면을 친수화 시키는 친수화 단계, (b) 상기 표면이 친수화된 폴리머 입자에 산화은을 코팅하는 제 1 층 형성 단계, (c) 상기 제 1 층 위에 구리를 무전해 도금하는 제 2 층 형성단계 및 (d) 상기 제 2 층 위에 니켈 또는 은을 무전해 도금하는 제 3 층 형성단계를 포함하는 전도성 폴리머 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0061] 전도성 폴리머를 제조하기 위해서는 우선 폴리머 입자의 표면을 -OH, -COOH, -NH₂, NH₃등 화학 기능기를 도입하여 친수화 시키는 친수화 단계가 필요하다. 이러한 친수화 단계는 pH 12 이상의 강알칼리 수용액에서 이루어질 수 있다. 강알칼리 용액을 통해 폴리머 표면의 폴리머 결합을 일부 끊어 줌으로써 폴리머 입자 표면에 화학 기능기가 부착이 원활하도록 할 수 있기 때문이다. 따라서 안정된 폴리머 입자의 표면을 처리하기 위해서는 pH 12 이상의 강알칼리 분위기가 바람직하다.
- [0062] 한편, 폴리머 입자의 친수화 처리는 상술한 바와 같이 강알칼리의 수용액 상에서 이루어질 수 있지만, 플라즈마 처리를 통해 폴리머 입자의 표면을 개질함으로써 건식으로 친수화할 수도 있다.
- [0063] 친수화 처리 이후에는 산화은을 포함하는 제 1 층을 형성하는데 산화은과 함께 주석을 함께 코팅할 수 있다. 주석은 친수화된 폴리머 입자의 표면에서 산화은의 결합력을 높여줄 수 있게 된다.
- [0064] 또한, 보다 정밀한 제어를 위해서 친수화된 폴리머 표면에 주석층을 먼저 형성한 후 산화은을 포함하는 제 1 층을 형성할 수 있다.
- [0065] 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 9~11 범위의 수용액에서 이루어질 수 있다.
- [0066] 또한, 전도성 폴리머 제조 방법에서, (b) 단계 이후 (c) 단계 전에 pH 8~14 이고, 온도 20~80℃인 수용액에서

상기 제 1 층이 형성된 폴리머 입자를 교반하여 상기 산화은 양을 조절하는 후처리 단계를 더 포함할 수 있다.

[0067] 수용액 중에서 제 1 층을 형성하는 경우 수용액 중의 은 이온이 환원되어 산화은이 아닌 금속 은으로 폴리머 표면에 부착될 수 있다. 이러한 금속 은의 비율이 너무 높아지면 폴리머 입자 및 제 1 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.

[0068] 이렇게 산화은 양을 조절한 후 전도성을 가지는 구리를 포함하는 제 2 층을 형성함으로써 전도성을 부여하는 금속 코팅층과 폴리머와의 결합력이 우수한 전도성 폴리머 입자를 제공할 수 있게 된다.

[0069] 발명의 실시를 위한 형태

[0070] 이하, 본 발명을 충분히 이해하기 위해서 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부

[0071] 도면을 참조하여 설명한다.

[0072] 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.

[0073] [실시예 1]

[0074] 탈이온수 100g에 수산화나트륨 50g을 투입하고 60℃로 승온하였다. 여기에 D₅₀ 20μm인 구형의 PMMA(선진케미칼사 제품) 10g을 투입하고 교반하면서 10시간 유지하여 PMMA입자의 표면을 친수화하였다. 이후 친수화된 PMMA입자를 회수하고 다시 탈이온수 100g에서 교반하여 3회 세정한 후 회수하였다.

[0075] 회수된 PMMA입자를 탈이온수 100g에 염화제일주석(SnCl₂ · 2H₂O) 1.5g과 염산(HCl 35% 용액) 6ml 을 녹인 수용액에 투입하고 30분 동안 교반하여 주석층을 형성하였다. 수용액의 온도 35℃로 유지하였다.

[0076] 주석층이 형성된 PMMA 입자를 필터링을 통해 회수한 후, 탈이온수 100g에 질산은(AgNO₃) 0.15g을 용해한 질산은 용액에 투입하고 교반하였다. 이때 28% 농도의 암모니아수를 점적방식으로 투입하여 pH를 9.8로 조절하였다.

[0077] 온도는 40℃로 유지하고 1시간 교반하여 산화은층을 형성하였다. 1시간 후 여과 회수하고 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.

[0078] 산화은층까지 형성된 분말을 회수하고, 무전해도금법을 이용하여 구리 코팅층을 형성하였다. 탈이온수 용액 300g에 착체로서 EDTA(Ethylene-diamine-tetraacetic acid) 40g, NaOH 30g 및 황산구리 20g으로 황산구리 착체 수용액을 제조하고 산화은층이 형성된 폴리머 입자를 투입하여 교반하면서 환원제로 포름알데히드(formaldehyde) 용액을 점적하여 구리를 포함하는 코팅층을 형성하였다.

[0079] 구리 코팅층이 형성된 폴리머 입자 위에 다시 니켈 코팅층을 형성하였는데, 이를 위해 탈이온수 300g에 염화니켈(NiCl₂ · 6H₂O) 20g, 소듐아세테이트(sodium acetate) 10g, 말레인산(Maleic acid) 5g, 환원제인 차아인산나트륨(sodium hypophosphate) 30g, 리드아세테이트(lead acetate) 3ml를 투입하여 조성된 니켈 도금액에 구리 코팅층까지 형성된 분말을 투입하고 교반하면서 70~90℃에서 2시간동안 유지하여 무전해도금하였다.

[0080] [실시예 2]

[0081] 구리 코팅층 형성까지는 실시예 1과 동일하게 진행하였고, 이후 은을 포함하는 코팅층을 무전해도금으로 형성하였다. 이를 위해 탈이온수 300g에 EDTA(Ethylene-diamine-tetraacetic acid) 2g, 28% 농도의 암모니아수 2.5ml, 질산은(AgNO₃) 3g으로 은 코팅액을 제조한 후, 여기에 구리 코팅층까지 형성된 폴리머 입자를 투입하고 교반하면서 탈이온수 50g에 글루코스(glucose) 10g과 수산화나트륨 2g을 녹인 환원 용액을 1시간 동안 점적하여 은을 포함하는 제 3 층을 형성하였다.

[0082] [실시예 3]

[0083] 실시예 1과 동일하게 PMMA입자 표면에 산화은을 포함하는 제 1 층까지 형성한 후, 알칼리 수용액에서 후처리를 실시하였다. 후처리를 위해 탈이온수 100g에 28% 농도의 암모니아수를 투입하고 60℃로 유지한 후 제 1 층까지

형성된 PMMA 입자를 투입하여 교반하였다. PMMA 입자 투입 전 수용액의 pH는 9.5이었다.

[0084] 이후 구리를 포함하는 제 2 층과 니켈을 포함하는 제 3 층의 형성은 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0085] [비교예 1]

[0086] 실시예 1과 동일하게 친수화 처리와 주석층을 형성하였다. 이후 산화은층을 형성하지 않고 바로 무전해도금을 실시하여 구리를 포함하는 제 2 층과 니켈을 포함하는 제 3 층을 차례로 형성하였다. 구리와 니켈의 무전해도금은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0087] [비교예 2]

[0088] 실시예 1과 동일하게 PMMA입자 표면에 산화은을 포함하는 제 1 층까지 형성하였다. 이후 수용액에 아스코르빈산(Ascorbic acid)을 투입하여 표면에 있는 산화은 중 일부를 금속 은 상태로 만들고, 이후 무전해도금을 실시하여 구리를 포함하는 제 2 층과 니켈을 포함하는 제 3 층을 차례로 형성하였다. 구리와 니켈의 무전해도금은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0089] [비교예 3]

[0090] 실시예 1과 동일하게 구리 코팅층까지 형성하고 이후 공정을 실시하지 않았다.

[0091] 이렇게 만들어진 전도성 폴리머 입자에 대해 제 1 층 형성 후 산화은과 금속은의 은 원소비율 분석, 은 원소 함량, 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. 은 원소 함량, 니켈 함량 및 인 함량은 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP)를 통해 분석을 진행하였다.

[0092] 신뢰성은 실시예 1~3과 비교예 1 및 2를 통해 만들어진 전도성 폴리머를 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.

[0093] 그 결과는 아래 표 1에서 나타내었다. 여기서 Cu함량은 전체 전도성 폴리머를 기준으로 구리 원소가 차지하는 중량%를 나타낸 것이다.

표 1

	Ag^{x+}/Ag^0	Cu함량(wt%)	코팅상태	내식성(mΩ)
실시예 1	3.80	15.3	양호	65
실시예 2	2.95	17.5	양호	35
실시예 3	8.91	15.5	양호	55
비교예 1	-	-	코팅안됨	-
비교예 2	0.51		불량	375
비교예 3	1.85	21	양호	측정안됨

[0095] 도 1에서는 실시예에 따른 전도성 폴리머 입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 도 1(a)는 실시예 1, 도 1(b)는 실시예 2 그리고 도 1(c)는 비교예 2에 따른 샘플의 주사전자현미경 이미지이다.

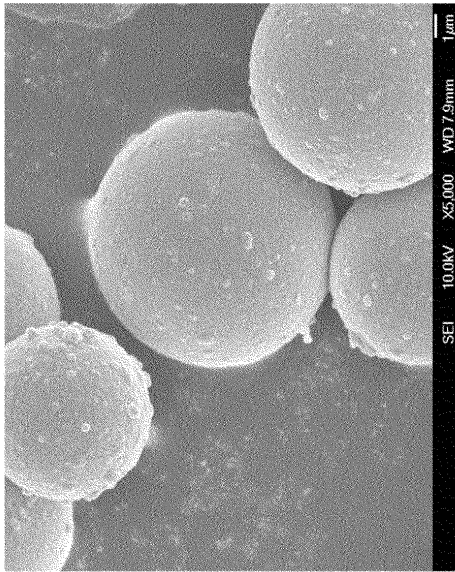
[0096] 실시예 1과 2에 따른 샘플은 모두 치밀한 코팅층이 형성된 것을 나타내는데, 제 1 층에서 금속 은의 함량이 높은 비교예 2에서는 코팅층이 치밀하지 못하고 결합이 강하지 않은 것을 볼 수 있다.

[0097] 도 2는 실시예 1에 따른 샘플에서 제 1 층의 산화은과 금속은의 은 원소 비율을 측정된 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 3.80이었다.

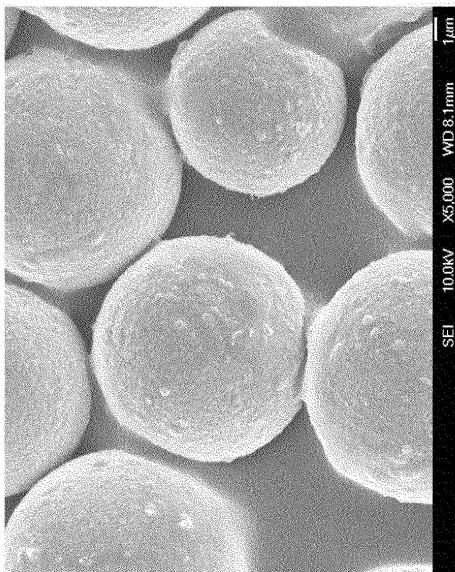
[0098] 한편 표 1에서 나타낸 바와 같이 내식성은 리플로우 테스트를 통해 평가하였는데, 실시예 1 내지 3에서는 리플로우 테스트 후에도 전도성 폴리머 입자를 이용한 필름의 저항은 100 mΩ 이하로 양호하였으나, 코팅층 형성이 불안정한 비교예 2에서는 저항이 크게 증가하였고, 보호층인 제 3 층이 형성되지 않은 비교예 3의 샘플에서는 저항이 너무 높아 측정이 불가능하였다.

도면

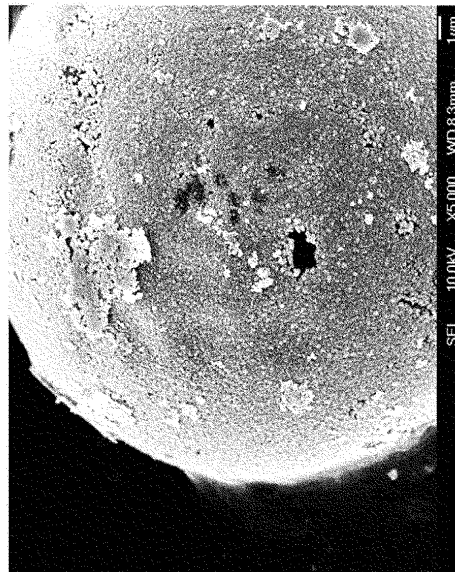
도면1



(b)

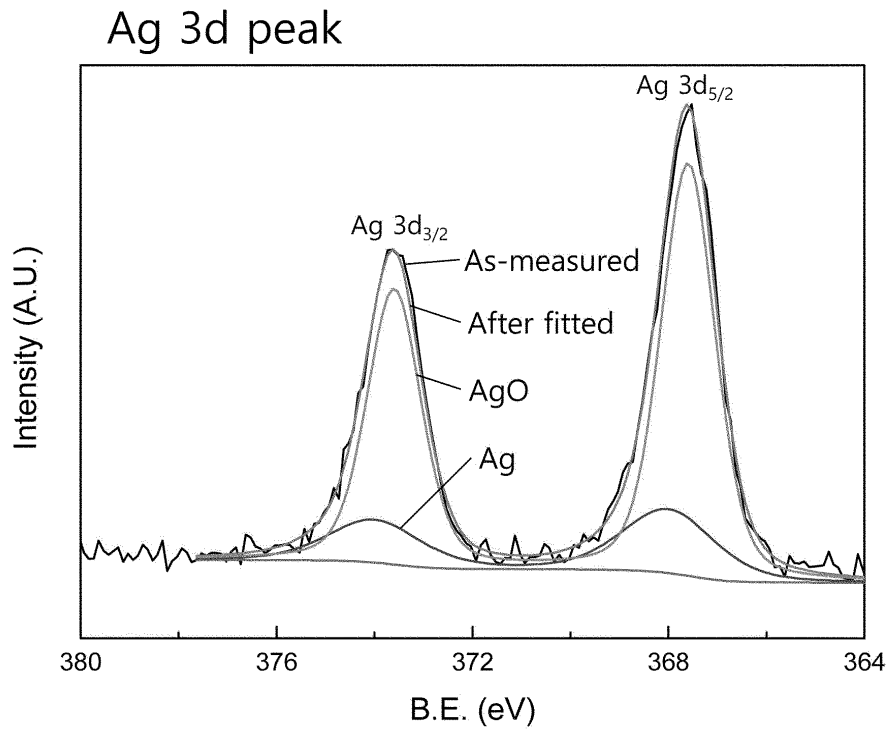


(a)



(c)

도면2



Name	Peak position (eV)	Ratio (%)	FWHM	Gaussian-Lorentzian %	Area
Ag	367.997	20.84	2.227	30	2129.372
AgO	367.595	79.16	1.306	30	8086.140