



- (51) 국제특허분류:
B32B 15/08 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004372
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 1일 (01.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0053678 2011년 6월 3일 (03.06.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 태성포리테크 (TAESUNG POLITECH CO.,LTD.) [KR/KR]; 부산광역시 사상구 모라동 657-11, 617-808 Busan (KR). 한국기초과학지원연구원 (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 과학로 113 (52 어은동), 305-333 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 정의덕 (JEONG, Euh-Duck) [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 상남동 성원아파트 304동 610호, 642-780 Gyeongsangnam-do (KR). 한현주 (HAN, Hyun-Ju) [KR/KR]; 부산광역시 사하구 다대2동 현대아파트 113동 1901호, 604-756 Busan (KR). 황보람 (HWANG, Bo-Ram) [KR/KR]; 경상남도

창원시 성산구 반지동 71-23, 642-820 Gyeongsangnam-do (KR). 진중성 (JIN, Jong-Sung) [KR/KR]; 경상남도 김해시 장유면 율하리 중앙하이츠아파트 811-701, 621-796 Gyeongsangnam-do (KR). 하명규 (HA, Myoung-Gyu) [KR/KR]; 부산광역시 해운대구 반여1동 센텀피오레아파트 102-902, 612-871 Busan (KR). 김현규 (KIM, Hyun-Gyu) [KR/KR]; 부산광역시 수영구 망미동 파크리치아파트 108-102, 613-130 Busan (KR). 홍태은 (HONG, Tae-Eun) [KR/KR]; 부산광역시 연제구 거제동 현대홈타운아파트 212-1303, 611-766 Busan (KR). 홍경수 (HONG, Kyong-Soo) [KR/KR]; 부산광역시 금정구 장전2동 금정산 SK뷰아파트 104-1201, 611-766 Busan (KR). 김종필 (KIM, Jong-Pil) [KR/KR]; 부산광역시 동래구 안락동 472-57 SK아파트 115-702, 607-772 Busan (KR). 배중성 (BAE, Jong-Seong) [KR/KR]; 부산광역시 해운대구 중1동 금호여울림아파트 103-1401, 612-886 Busan (KR). 정홍대 (JUNG, Hong-Dae) [KR/KR]; 부산광역시 북구 화명3동 대림쌍용강변타운 706-2001, 616-735 Busan (KR). 이수종 (LEE, Su-Jong) [KR/KR]; 부산광역시 북구 화명2동 경남아파트 101-703, 616-792 Busan (KR).

(74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 부산광역시 연제구 거제1동 223-6 함조빌딩 2층, 611-803 Busan (KR).

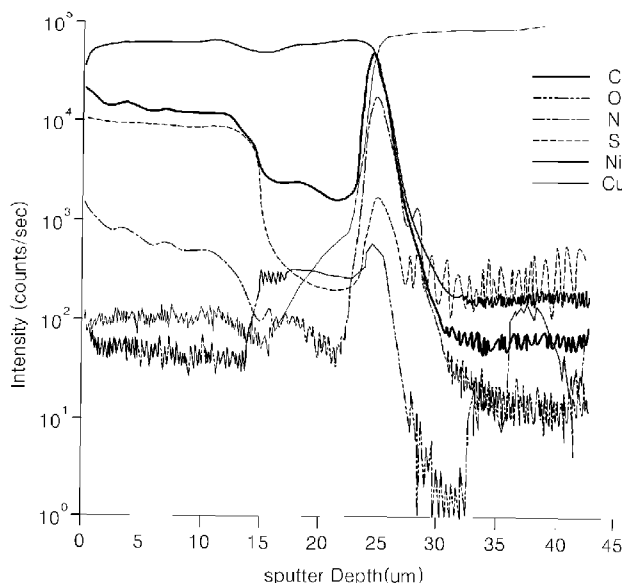
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER RESIN-COPPER COMPLEX, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고분자 수지-구리 결합체 및 이의 제조방법

[Fig. 7b]



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer resin-copper complex which comprises i) copper, ii) nickel formed on the copper, and iii) a polymer resin which is treated with a triazine thiol-based derivative and then coupled to the nickel; and the result of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the complex is that Ni content is less than 5% of the total content, which includes NiO and Ni₂O₃. According to the present invention, the complex improves the adhesive force between a metal and a resin, and as for tensile strength, even after thermal shock tensile strength is maintained. In addition, by using nickel and a triazine thiol-based derivative and utilizing methods, such as pretreatment, appropriate surface roughening, heat treatment, surface coating and the like, to increase binding force to a resin, it is possible to provide a metal-resin complex with excellent binding force between a metal and a resin.

(57) 요약서: 본 발명은 i) 구리; ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및 iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서, 상기 결합체의 X선 광전자 분광기(XPS)의 분석결과 Ni, NiO 및 Ni₂O₃를 포함한 전체 함량 중에서 Ni 함량이 5% 미만인 고분자 수지-구리 결합체를 개시한다. 본 발명에 따른 결합체는 금속과 수지 간의 접착력을 개선시키고, 인장강도, 열충격 후에도 인장강도가 유지되는 효과가 있다. 또한 수지와 결합력을 증대시키기 위하여 전처리, 적절한 표면 거칠기, 열처리, 표면코팅 등의 방법을 사용하고 니켈과 트리아진 티올계 유도체를 이용함으로써 금속과 수지와의 결합력이 우수한 금속-수지 결합체를 제공할 수 있다.



CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 고분자 수지-구리 결합체 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고분자 수지-구리 결합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구리 위에 형성된 니켈 산화물층을 통하여 점착력 및 인장강도가 개선된 고분자 수지-구리 결합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로, 금속표면에 플라스틱을 부착 또는 점착하기 위한 방법으로는 금속 표면에 Si, Ti 등의 금속을 코팅하고 산소와의 결합력을 이용하여 알루미늄, 구리, 마그네슘 및 철 금속 표면 위에 열가소성 수지계를 점착하거나 에폭시 기능성 실란화합물수지 같은 점착제를 사용하기도 한다.
- [4] 일본특허번호 제1993-51671호에서는 전착(electrodeposition)을 통해 금속표면에 트리아진 티올의 코팅필름을 형성시키는 전기화학적 표면 처리과정을 개시하고 있다. 일본특허번호 제2001-200374호에서는 금속 표면 위에 트리아진 티올 금속염을 형성시켜 흡착되거나 또는 (-) charged 반응(reacts)으로 금속의 표면에 반응성을 유지시킨 예도 있다. 이러한 연구에서는 구리 성분과 수지 성분 간에 충분한 결합 계면에 충분한 세기(strength)를 가지고 있지 못하였다.
- [5] 부식저해 또는 방지를 위해 구리 표면에 트리아진 티올 유도체를 도입하고 이를 열, 광화학적(photochemical), UV조사, 전기화학적 방법 등의 여러 방법으로 고분자화하는 연구 논문도 공지되어 있다(K. Mori et al., Langmuir, 7, 1161-1166, 1991년; H. Baba et al., Corrossion Science, 39, 3, 555-564, 1997년; Baba et al., Corrossion Science, 41, 1898-2000, 1999년).
- [6] 마그네슘 합금 표면에 트리아진 티올 유도체 효과도 공지되어 있고(K. Mori et al., Materials Science Forum, 350-351, 223-234, 2000년), 트리아진 티올 유도체를 코팅하여 PPS와 결합시킨 논문도 발표된 바 있다(Z. Kang et al, Surface & Coating Technology, 195, 162-167, 2005년).
- [7] 최근 공개된 미국공개특허 제2011-0033711호에서는 구리 성분과 PPS 또는 PBT 수지 사이의 점착(adhesion)을 개선시키는 기술이 알려져 있고, 상기 특허문헌에서는 구리 금속을 구리산화물 성분을 특정한 수치로 한정하고, 트리아진 티올 유도체를 여러 가지 방법으로 도입하여 결합력을 개선시키고자 하였다.
- [8] 그러나 구리 산화물은 CuO (Cu^{2+}) 및 Cu_2O (Cu^+)가 혼재되어 있으며, Cu^{2+} 및 Cu^+ 성분의 구성비, 즉 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ 에 따른 구리금속성분과 PPS 사이에 인장강도의 세기가 불규칙하고, 또한 구리금속 자체의 과산화수소수 처리에

의한 것과 큰 차이를 보이지 않고 있다.

- [9] 그리고 과산화수소수 등의 산화제를 사용하여 트리아진 티올이 코팅된 표면에 약간의 거칠기(roughness)를 주어 인장강도를 높이하고자 하였으나, 거칠기가 미약하고 Cu^{2+} 및 Cu^+ 의 두 성분의 조절이 어려운 문제점도 있었다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 구리 표면상에 니켈 산화물 형태의 결합이 형성되어 금속-수지 간의 점착력 및 인장강도가 개선되고, 열충격 후에도 인장강도가 유지되는 고분자 수지-구리 결합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 또한 본 발명은 상기 니켈 산화물 형태의 결합이 니켈 도금층 상부만이 아니라 구리와 니켈 금속의 사이에도 존재하여 금속-수지 간의 점착력 및 인장강도가 개선되고 열충격 후에도 인장강도가 유지되는 고분자 수지-구리 결합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 또한 본 발명은 점착력 및 인장강도가 개선되고 열충격 후에도 인장강도가 유지되는 고분자 수지-구리 결합체 제조방법을 제공한다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [16] i) 구리;
- [17] ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및
- [18] iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서,
- [19] 상기 결합체의 X선 광전자 분광기(XPS)의 분석결과 Ni, NiO 및 Ni_2O_3 를 포함한 전체함량 중에서 Ni 함량이 5 % 미만인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체를 제공한다.
- [20] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [21] i) 구리;
- [22] ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및
- [23] iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서,
- [24] 상기 결합체의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석결과 Ni 및 Cu 성분이 검출되고,
- [25] O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 intensity ratio가 13 내지 $25\mu\text{m}$ 의 깊이에서 1.00×10^{-3} 내지 5.00×10^{-3} 인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체를 제공한다.
- [26] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [27] 구리 기재에 탈지 공정 및 블라스팅을 통하여 표면 거칠기를 확보하는 단계;

- [28] 상기 구리 상에 니켈을 형성하는 단계;
 [29] 상기 니켈이 도포된 구리에 트리아진 티올계 유도체를 도포하는 단계; 및
 [30] 상기 트리아진 티올계 유도체가 도포된 니켈 구리 표면에 고분자 수지를 사출하는 단계를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체의 제조방법을 제공한다.

[31]

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 결합체는 금속과 수지 간의 점착력을 개선시키고, 인장강도, 열충격 후에도 인장강도가 유지되는 효과가 있다. 또한 수지와 결합력을 증대시키기 위하여 전처리, 적절한 표면 거칠기, 열처리, 표면코팅 등의 방법을 사용하고 니켈과 트리아진 티올계 유도체를 이용함으로써 금속과 수지와의 결합력이 우수한 금속-수지 결합체를 제공할 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 인장강도 측정용 설계모형을 도시한다.
 [35] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시료를 블라스팅한 SEM EDS 사진을 도시한다.
 [36] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시료를 블라스팅한 표면사진을 도시한다.
 [37] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 막 제조를 위한 순환전압전류 곡선 자료를 도시한다.
 [38] 도 5a 내지 도 5c는 본 발명의 일 실시예의 방법으로 제조된 구리 상에 니켈이 도금된 시료와 6-디부틸렌-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB)을 코팅한 시료의 에너지분산 형광분석기(ED XRF) 측정결과를 비교한다.
 [39] 도 6a 내지 도 6d는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 방법으로 제조된 니켈이 도금된 시료와 DB를 코팅한 시료의 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과를 도시한다.
 [40] 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 방법으로 제조된 구리 위에 니켈이 도금된 시료와 DB를 코팅한 시료의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석 결과를 나타낸다.

[41]

발명의 실시를 위한 형태

- [42] 본 발명은, i) 구리; ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및 iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서, 상기 결합체의 X선 광전자 분광기의 분석결과 Ni, NiO 및 Ni₂O₃를 포함한 전체함량 중에서 Ni 함량이 5 % 미만인 고분자 수지-구리 결합체를 제공한다.
 [43] 본 발명의 고분자 수지-구리 간 결합체는 X선 광전자 분광기의 분석결과 Ni,

NiO 및 Ni_2O_3 를 포함한 전체함량 중에서 Ni 함량이 5 % 미만이고, 5%를 초과하는 경우에는 니켈산화물의 함량이 부족하기 때문에 고분자 수지면과 구리 간의 결합력이 약하여 바람직하지 못하다. 여기서 Ni은 Ni, NiO 및 Ni_2O_3 의 다양한 형태로 존재하나 니켈산화물에 해당하는 NiO 및 Ni_2O_3 를 제외한 Ni만의 함량을 의미한다. Ni 함량보다 NiO 및 Ni_2O_3 의 함량이 상당히 많은 것은 Ni 단독으로 존재하는 것이 아니라 Ni가 산소와 결합된 형태로 존재하고 이는 수지와 금속 간의 강한 결합력을 나타낸다고 볼 수 있다.

- [44] 본 발명은, i) 구리; ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및 iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서, 상기 결합체의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석결과 Ni 및 Cu 성분이 검출되고, O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 강도비(intensity ratio)가 13 내지 $25\mu\text{m}$ 의 깊이에서 1.00×10^{-3} 내지 5.00×10^{-3} 인 고분자 수지-구리 결합체를 제공한다.
- [45] 고분자 수지와 구리의 결합체는 먼저 구리 기재에 니켈이 형성된 다음 트리아진 티올계 유도체가 처리된다. 이러한 트리아진 티올계 유도체는 구리 및 니켈 금속의 상부에 도포되지만, 결합체의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석결과를 살펴보면 니켈과 구리의 사이에도 검출이 된다. 분석결과 Ni은 $25\mu\text{m}$ 까지 나타나고, 그 이후로는 Cu 성분이 검출되기 시작한다. 트리아진 티올 유도체를 도포한 본 발명의 결합체는 니켈 산화물층 위에 S, N, C가 확산된 혼합물의 형태를 나타내고 있다. 특히 이차이온질량분석기의 분석결과, O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 강도비(intensity ratio)는 13 내지 $25\mu\text{m}$ 의 깊이에서 1.00×10^{-3} 내지 5.00×10^{-3} 를 나타내고, 이러한 수치는 결합체의 상당한 깊이(depth)에서도 S, N, O, C가 적절한 수치범위로 존재한다는 것을 의미한다.
- [46] 일반적으로 이차이온질량분석기의 결과에서 C/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 강도비 값은 깊이 0 ~ $13\mu\text{m}$ 에서 13 ~ $25\mu\text{m}$ 보다 더 큰 값을 나타낸다. 이는 니켈이 도포된 상부에 트리아진 티올 유도체가 형성되기 때문에 깊이가 깊은 곳보다는 얇은 곳에서 상기 강도비가 더 큰 값을 나타내는 것이 바람직하기 때문이다. 다만, O/Ni의 강도비 값은 깊이 13 ~ $25\mu\text{m}$ 가 0 ~ $13\mu\text{m}$ 보다 더 큰 값을 나타낸다. 이러한 결과는 O/Ni의 경우에는 구리에 좀 더 가까운 쪽으로 O/Ni가 존재하는 것을 의미한다.
- [47] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 구리 기재에 탈지 공정 및 블라스팅을 통하여 표면 거칠기를 확보하는 단계; 상기 구리 상에 니켈을 형성하는 단계; 상기 니켈이 도포된 구리에 트리아진 티올계 유도체를 도포하는 단계; 및 상기 트리아진 티올계 유도체가 도포된 니켈 구리 표면에 고분자 수지를 사출하는 단계를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체의 제조방법을 제공한다.
- [48] 구리 금속은 산 염기처리를 통한 탈지 과정을 거친 표면 위에 알루미늄나 블라스팅(blasting)을 통해 적절한 표면 거칠기를 확보한다. 다음으로 구리 금속 위에 니켈 (Ni)을 도금 또는 코팅하여 형성한다. 니켈의 형성방법으로는 도금

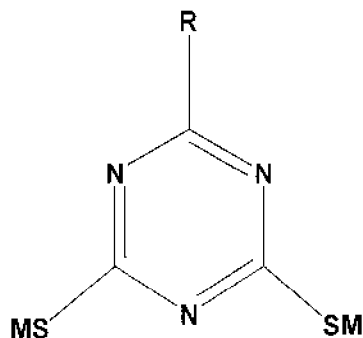
(electroplating), 펄스 레이저 증착법(PLD), 플라즈마 코팅, 스프레이 코팅, 딥 (immersion) 코팅, 플로우 코팅, 스핀코팅법으로 막을 제조한다. 니켈의 형성 두께는 10nm - 30 μm 인 것이 바람직하다. 니켈이 형성된 막에 고분자 수지를 그대로 점착할 수도 있고, 다른 한편으로는 니켈이 형성된 상부에 블라스팅 공정을 추가적으로 진행하여 적절한 거칠기를 확보할 수도 있다. 블라스팅시 도금 표면에 적절한 거칠기를 위해 알루미늄 입자 크기는 50 내지 250 μm 크기를 이용하고 5초에서 1분까지 실시할 수 있다.

- [49] 이어서 니켈이 도금 처리된 구리에 대하여 표면 점착 가능성을 높이기 위해 선택적으로 열처리할 수 있다. 여기서 열처리는 반드시 거쳐야 하는 공정이 아니라 선택적으로 이용될 수 있다. 열처리의 온도는 100 내지 500°C 온도로 10초 내지 30분간 실시할 수 있고, 바람직하게는 열처리의 온도가 150 내지 450°C이다. 열처리의 온도가 100°C 미만인 경우에는 구리의 산화상태가 덜 진행되어 바람직하지 못하고, 500°C를 초과하는 경우에는 구리 산화막의 두께가 너무 두꺼워져서 바람직하지 못하다.

- [50] 다음으로 구리 상에 니켈이 처리된 금속 표면에 트리아진 티올(triazine thiol)계 유도체 등을 도포한다. 트리아진 티올계 유도체는 다음 화학식 1로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

- [51] [화학식 1]

- [52]



- [53] 상기 식에서,

- [54] M은 H, Na, Li, K, 지방족 1차, 2차, 3차 아민, 4차 암모늄이고,

- [55] R은 -SM, -OR¹, -SR¹, -NHR¹, -N(R¹)₂로서 R¹은 알킬그룹, 알켄닐그룹, 페닐그룹, 페닐알킬그룹, 알킬페닐그룹, 및 시클로알킬그룹으로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

- [56] 여기서, 상기 트리아진 티올계 유도체는 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올(TT), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 모노소듐 (TTN), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 트리에탄올 아민(FTEA), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(AF), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(AFN), 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB), 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DBN),

6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DA),
 6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DAN),
 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 디(테트라부틸 암모늄염)(F2A),
 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 테트라부틸 암모늄염(DBA),
 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DO),
 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노소듐(DON),
 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL),
 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DLN),
 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(ST),
 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노포타슘(STK),
 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL) 및
 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노포타슘(OLK)로 이루어진
 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이 바람직하다.

- [57] 상기 트리아진 티올계 유도체를 이용하여 표면처리하는 방법은 화학적 방법과 전기화학적 방법으로 나눌 수 있다. 화학적 방법은 트리아진 티올계 유도체들을 일정한 농도로 물을 포함한 유기 용매에 용해하여 스프레이 코팅, 딥코팅, 플로우 코팅, 스핀 코팅 등의 방법을 통하여 코팅한다. 바람직한 두께는 10nm 내지 15 μ m이다. 트리아진 티올은 니켈의 상부에도 형성되지만, 니켈의 하부와 구리의 상부까지 침투하기 때문에 여기서 언급되는 바람직한 두께는 니켈 상부의 두께를 의미하는 것이다.
- [58] 전기화학적 방법은 순환전압전류법 (CV, cyclic voltametry)으로 -0.5V 내지 2.0V vs. SCE 범위로 여러 번 순환하는 방법, 3V 내지 50V 사이를 가해주는 정전압 방법, 0.1mA - 30mA의 전류밀도를 주사하는 정전류 방법 등으로 코팅할 수 있다.
- [59] 트리아진 티올계 유도체 이외의 다른 코팅 시약으로는 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 디티오 피페라진, 2,4-디티오피리미딘, 테트라티오 에틸렌디아민, 폴리에틸렌 이민 유도체, 디메틸 에틸렌디아민 등을 예로 들 수 있다. 이러한 코팅 시약들도 트리아진티올계 유도체와 동일한 수준의 농도 및 온도 하에서 니켈 표면 상에서 처리할 수 있다.
- [60] 용매로서는 메탄올, 에탄올, 물 또는 다양한 다른 용매 시스템 및 혼합용매도 사용 가능하다. 유기물이 코팅된 막은 고분자화되어 수지와의 결합을 용이하게 하기 위하여 벤조일퍼옥사이드(BPO) 또는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)와 같은 개시제를 용매에 적절한 농도로 녹여 첨가하고, UV 조사, 광경화(photo-curing), 열적 (thermal), 전기화학적인 방법 등으로 처리할 수 있다.
- [61] 이 표면 위에 고분자 수지를 적절한 온도와 압력으로 원하는 여러 모형의 부품으로 금형 사출한다. 고분자 수지는 이에 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리이미드(PI), 액정폴리머(LCP), 폴리에테르에테르케톤(PEEK),

폴리에테르케톤(PEK), 에틸렌프로필렌 디엔메틸렌고무(EPDM), 아크릴고무(ACM), 폴리프로필렌과 에틸렌/프로필렌디엔메틸렌 고무(PP + EPDM)를 예로 들 수 있다. 상기 수지를 적절한 온도와 압력으로 원하는 여러 모형의 부품으로 금형 사출하여 고강도의 점착이 가능하게 된다.

[62] 또한 수지와의 결합력을 증대시키기 위하여 전처리, 적절한 표면 거칠기, 열처리, 표면코팅 등의 방법을 사용함으로써 종래의 기술과 차별화하여 수지와의 결합력이 우수한 금속-수지 제조 방법으로 기존 방법을 대체할 수 있다.

[63] 이하에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나 본 발명의 범위가 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[64]

[65] 실시예

[66]

[67] 실시예 1

[68] 구리 (Good Fellow, LS372436 S J P, 99.99+%)를 0.1M HNO₃ 용액 속에 3분간 처리 후 증류수로 세척하고, 알칼리 침지제에 5분간 처리하여 통한 탈지 과정을 거쳤다. 탈지된 구리는 전기적인 방법으로 25 μ m 두께로 니켈 전기도금 처리하였다. 도금 처리된 구리는 블라스팅을 30초간 실시하여 일정 수준의 표면 거칠기를 시행한 다음 증류수 속에서 초음파 세척을 거친 다음 에탄올 용액에서 세척하고 증류수로 세척 건조하였다. 도 2는 실시예 1에 따른 블라스팅한 SEM EDS 사진을 도시하고, 도 3은 실시예 1에 따라 블라스팅한 표면사진을 도시하고 있다.

[69] 금속 표면 처리 후 0.1M NaOH 수용액 속에 1 mM 농도로 6-디부틸렌-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB)를 습식법으로 30초간 디핑하여 막을 제조하고 증류수로 세척 후 건조하였다.

[70] 유기물이 코팅된 막은 고분자화되어 수지와의 결합을 용이하게 하기 위해 0.1M 벤조일퍼옥사이드를 증류수를 용매로 녹여 10초간 처리한 다음 증류수로 세척하였다. 수지와의 결합으로 코팅 표면 위에 PPS (SK chemical, Ecotran SPA 2130G NC 또는 TORAY TORELINA) 수지를 금형온도 100°C, 단자온도 250°C, 사출온도 350°C와 50Kg 압력으로 금형 사출하였다. 인장강도 측정결과 37.4 MPa 특성을 나타내었다.

[71]

[72] 실시예 2

[73] 구리 (Good Fellow, LS372436 S J P, 99.99+%)를 젖은 사포(# 1200)로 처리한 다음, 아세톤으로 세척하고, 증류수로 세척하였다. 그 후 0.1M HNO₃ 용액 속에 3분간 처리 후 증류수로 세척하고, 알칼리 침지제에 5분간 처리를 하여 탈지 과정을 거쳤다. 탈지된 구리는 블라스팅 처리를 한 후 에탄올 용액 속에서 초음파 세척기로 세척한 후 증류수로 2차 세척을 하였다. 이후 전기적인

방법으로 25 μ m 두께로 전기도금 처리를 하였다. 도금 처리된 구리는 200°C 온도로 15분간 열처리하였다.

- [74] 금속 표면 처리 후 0.1M NaOH 수용액 속에 1 mM 농도로 6-디부틸렌-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 (DB) 막을 전위범위 -0.5V 내지 1.50V vs. SCE, 구리를 작업전극 (working electrode)으로 SUS 304를 지시전극 (counter electrode) 하여 순환전압전류법으로 10회 순환하여 막을 제조하고 증류수로 세척 후 건조하였다. 도 4는 5회 순환시킨 순환전압전류 곡선에 대한 그림을 나타낸다. 도 4를 참조하면, 실시예 2에 따라 전압에 따라 일정한 면적을 그리면서 순환하는 전류밀도를 나타내고 있다.
- [75] 유기물이 코팅된 막은 고분자화되어 수지와의 결합을 용이하게 하기 위해 5wt% 과산화수소수에 5분간 처리한 다음 증류수로 세척하였다. 수지와의 결합으로는 코팅 표면 위에 PPS (SK chemical, Ecotran SPA 2130G NC 또는 TORAY TORELINA) 수지를 금형온도 100°C, 단자온도 250°C, 사출온도 350°C와 50 Kg 압력으로 금형 사출하였다. 인장강도 측정결과 25 MPa 특성을 나타내었다.
- [76]
- [77] 비교예 1
- [78] 구리 (Good Fellow, LS372436 S J P, 99.99+%)를 0.1M HNO₃ 용액 속에 3분간 처리 후 증류수로 세척하고, 알카리 침지제에 5분간 처리하여 통한 탈지 과정을 거쳤다. 탈지된 구리는 전기적인 방법으로 25 μ m 두께로 니켈 전기도금 처리하였다. 도금 처리된 구리는 블라스팅을 30초간 실시하여 일정 수준의 표면 거칠기를 시행한 다음 증류수 속에서 초음파 세척을 거친 다음 에탄올 용액에서 세척하고 증류수로 세척 건조하였다.
- [79] 유기물이 코팅된 막은 고분자화되어 수지와의 결합을 용이하게 하기 위해 0.1M 벤조일퍼옥사이드를 증류수를 용매로 녹여 10초간 처리한 다음 증류수로 세척하였다. 수지와의 결합으로는 코팅 표면 위에 PPS (SK chemical, Ecotran SPA 2130G NC 또는 TORAY TORELINA) 수지를 금형온도 100°C, 단자온도 250°C, 사출온도 350°C와 50Kg 압력으로 금형 사출하였다. 인장강도 측정결과 13.2 MPa 특성을 나타내었다.
- [80]
- [81] 비교예 2
- [82] 구리 (Good Fellow, LS372436 S J P, 99.99+%)를 젖은 사포(# 1200)로 처리한 다음, 아세톤으로 세척하고, 증류수로 세척하였다. 그 후 0.1M HNO₃ 용액 속에 3분간 처리 후 증류수로 세척하고, 알카리 침지제에 5분간 처리를 하여 탈지 과정을 거쳤다. 탈지된 구리는 블라스팅 처리를 한 후 에탄올 용액 속에서 초음파 세척기로 세척한 후 증류수로 2차 세척을 하였다. 이후 전기적인 방법으로 25 μ m 두께로 전기도금 처리를 하였다. 도금 처리된 구리는 200°C 온도로 15분간 열처리하였다.

[83] 수지와와의 결합을 용이하게 하기 위해 5wt% 과산화수소수에 5분간 처리한 다음 증류수로 세척하였다. 수지와와의 결합으로는 코팅 표면 위에 PPS (SK chemical, Ecotran SPA 2130G NC 또는 TORAY TORELINA) 수지를 금형온도 100°C, 단자온도 250°C, 사출온도 350°C와 50 Kg 압력으로 금형 사출하였다. 인장강도 측정결과 35 MPa 특성을 나타내었다. 인장강도 측정결과 15.6 MPa 특성을 나타내었다.

[84]

[85] 이하에서는 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 따른 에너지분산 형광분석기 측정, X-선 광전자 분광기 분석, 이차이온질량분석기(SIMS) 및 인장강도에 대한 분석 및 실험자료를 나타내고 그 특성을 살펴보고자 한다.

[86]

[87] 에너지분산 형광분석기 (ED XRF) 측정 결과

[88] 도 5a 내지 도 5c는 본 발명의 방법으로 제조된 구리 위에 니켈이 도금된 비교예 1과 실시예 1의 에너지분산 형광분석기(ED XRF) 측정 결과 비교하여 나타내었다. 비교예 1 및 실시예 1의 결과를 각각 아래의 표 1에 도시하였다.

[89] 표 1

[Table 1]

비교예 1		실시예 1	
Fe	0.04	Co	0.10
Co	0.12	Ni	62.85
Ni	73.99	Cu	36.52
Cu	25.34	Y	0.01
Zn	0.13	Rh	0.39
Y	0.01	S	0.13
Rh	0.37		

[90] 표 1을 참조하면, 비교예 1은 Ni 73.99, Cu 25.34를 나타내었으나, 실시예 1은 Ni 62.85, Cu 36.52를 나타내었다. 실시예 1은 비교예 1과 비교하여 Ni값이 적은 비율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[91]

[92] X-선 광전자 분광기 분석결과

[93] 도 6a 내지 도 6d에 본 발명 비교예 1의 방법으로 제조된 구리 위에 니켈이 도금된 시료와 DB를 코팅한 실시예 1의 X-선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 나타내었다. 이 분석을 위해서 장비는 영국의 Thermo Electronic Corporation사의 Theta probe XPS를 사용하였다. X-선 소스는 AlKa(hv=1486.6eV)를 사용하였으며, X-선 에너지는 15 kV, 400 μ m의

분석면적으로 분석하였다.

- [94] 도 6a를 참조하면, 구리에 니켈을 도금한 비교예 1의 경우 survey scan에서 Ni, C, O가 검출되었다. 또한 도 6c를 참조하면, Ni의 피크 fitting 결과 산소와 결합하지 않은 니켈 금속 상이 84.89%, 산소와 결합한 NiO 상이 15.11% 정도 나타났다.
- [95] 이와 비교하여, 도 6b를 참조하면, 니켈을 도금층 위에 트리아진 티티올을 코팅한 실시예 1의 경우 survey scan에서 Ni, O, C, N, S, Na가 검출되었다. 도 6d를 참조하면, Ni의 피크 fitting 결과 Ni 금속 상이 3.7%, 산소와 결합한 NiO 상이 44.76%, 그리고 Ni₂O₃ 상이 51.54% 정도 나타나 비교예와는 확연한 차이를 나타내었다. 도 6a 내지 도 6d를 참조하면, PPS와의 결합력이 우수한 NiO와 Ni₂O₃에 의하여 실시예 결합체의 결합력이 우수해 짐을 알 수 있었다.

[96]

[97] 이차이온질량분석기(SIMS) 분석 결과

- [98] 도 7a 및 도 7b는 각각 본 발명의 구리 위에 니켈이 도금된 비교예 1과 DB를 코팅한 실시예 1의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석 결과를 나타낸다. 이차이온질량분석장비는 프랑스의 CAMECA IMS-6f Magnetic Sector SIMS, 분석 조건은 Cs⁺ Gun, Impact Energy: 15.0keV, Current: 100nA, Raster Size: 200 μ m x 200 μ m, 분석 area 30 μ m, Detected Ion: ¹²C⁺, ¹⁶O⁺, ¹⁶O⁻, ¹²C ¹⁴N⁻, ³²S⁻, ⁵⁸Ni⁻, ⁶³Cu⁻였다.

- [99] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 비교예 1과 실시예 1의 경우 Ni, 산소는 25 μ m까지 나타나지만, 그 이후에는 Cu가 검출되기 시작하였다. 니켈 도금층 위에 트리아진 티티올(triazine thithiol)을 코팅한 실시예 1의 경우 S, N, C 원소가 스며들어가서 혼합물로 13 μ m까지 검출된 후, 니켈 필름의 두께는 25 μ m인 것으로 나타났다.

- [100] DB를 코팅한 시료는 깊이에 따라서 표 2와 같은 원소별 비율을 갖는 것으로 나타났다.

- [101] 표 2

[Table 2]

	Intensity Ratio	
	Depth (0 ~ 13 μ m)	Depth (13 ~ 25 μ m)
C/Ni	2.03 x 10 ⁻¹	3.60 x 10 ⁻²
O/Ni	7.22 x 10 ⁻⁴	4.93 x 10 ⁻³
CN/Ni	9.02 x 10 ⁻³	1.25 x 10 ⁻³
S/Ni	7.79 x 10 ⁻²	3.90 x 10 ⁻³

- [102] 표 2를 참조하면, 비율에서도 Ni 산화층 위에 S, N, C가 확산된 혼합물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 여기서 O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 intensity ratio가 13 내지 25 μ m의 깊이에서 1.25 x 10⁻³ 내지 4.93 x 10⁻³인 것을 나타내고 있다. 특히, O/Ni 강도비 값은 O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni와 달리 깊이 13 ~ 25 μ m에서 4.93 x 10⁻³

로서 0 ~ 13 μ m에서 7.22 x 10⁻⁴보다 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[103]

[104] 인장강도 측정 및 결과

[105] 실시예 1 및 실시예 2의 시료를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 인장강도 측정용 설계모형을 도시한다. 구리(1)와 고분자 수지(3)가 결합되어 있고, 접합면(2)에서의 인장강도를 측정하였다. 23°C에서 0.1mm/min의 속도로 측정하였다. 측정결과를 다음의 표 3에 도시하였다.

[106] 표 3

[Table 3]

	Maximum Load(N)	nsile stress at Maximum Load(MPa)
실시예 1	1,348	37.4
실시예 2	899	25
비교예 1	476	13.2
비교예 2	560	15.6

[107] 표 3을 참조하면, 인장강도의 실험결과 실시예 1, 2는 비교예 1, 2에 비하여 인장강도가 우수하게 나타난다. 따라서 본 발명에 따른 고분자 수지-구리 결합체는 종래기술에 비하여 인장강도가 개선되는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

- i) 구리;
- ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및
- iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서, 상기 결합체의 X선 광전자 분광기(XPS)의 분석결과 Ni, NiO 및 Ni₂O₃를 포함한 전체함량 중에서 Ni 함량이 5 % 미만인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.

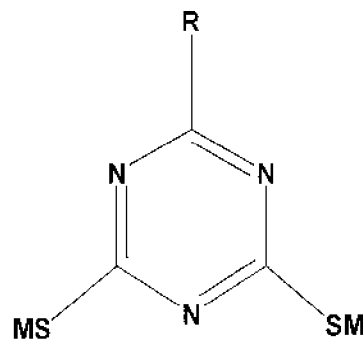
[청구항 2]

제1항에 있어서,
상기 고분자 수지는 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리이미드(PI), 액정폴리머(LCP), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤(PEK), 에틸렌프로필렌 디엔메틸렌고무(EPDM), 아크릴고무(ACM), 폴리프로필렌과 에틸렌/프로필렌디엔메틸렌고무(PP + EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.

[청구항 3]

제1항에 있어서,
상기 트리아진 티올계 유도체는 다음 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.

[화학식 1]



상기 식에서,

M은 H, Na, Li, K, 지방족 1차, 2차, 3차 아민, 4차 암모늄이고,
R은 R은 -SM, -OR¹, -SR¹, -NHR¹, -N(R¹)₂로서 R¹은 알킬그룹, 알켄닐그룹, 페닐그룹, 페닐알킬그룹, 알킬페닐그룹, 및 시클로알킬그룹으로이루어진 군에서 선택된 하나로이루어진 군에서 선택된 하나이다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,
상기 트리아진 티올계 유도체는
1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올(TT), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 모노소듐 (TTN), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 트리에탄올

아민(FTEA), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(AF),
 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(AFN),
 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB),
 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DBN),
 6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DA),
 6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DAN),
 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 디(테트라부틸 암모늄염)(F2A),
 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 테트라부틸
 암모늄염(DBA),
 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DO),
 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노소듐(DON),
 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL),
 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DLN),
 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(ST),
 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노포타슘(STK),
 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL) 및
 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노포타슘(OLK)로
 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로
 하는 고분자 수지-구리 결합체.

[청구항 5]

i) 구리;
 ii) 상기 구리 위에 형성된 니켈; 및
 iii) 상기 니켈 상에 트리아진 티올계 유도체 처리 이후 결합된
 고분자 수지를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체로서,
 상기 결합체의 이차이온질량분석기(SIMS) 분석결과 Ni 및 Cu
 성분이 검출되고,
 O/Ni, CN/Ni, 및 S/Ni의 intensity ratio가 13 내지 $25\mu\text{m}$ 의 깊이에서
 1.00×10^{-3} 내지 5.00×10^{-3} 인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리
 결합체.

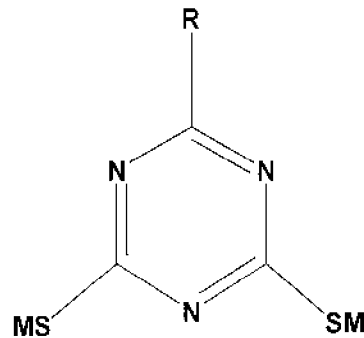
[청구항 6]

제5항에 있어서,
 상기 고분자 수지는 폴리페닐렌설파이드(PPS),
 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리이미드(PI),
 액정폴리머(LCP), 폴리에테르에테르케톤(PEEK),
 폴리에테르케톤(PEK), 에틸렌프로필렌 디엔메틸렌고무(EPDM),
 아크릴고무(ACM), 폴리프로필렌과 에틸렌/프로필렌디엔메틸렌
 고무(PP + EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인
 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.

[청구항 7]

제5항에 있어서,
 상기 트리아진 티올계 유도체는 다음 화학식 1로 표시되는

화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.
[화학식 1]



상기 식에서,

M은 H, Na, Li, K, 지방족 1차, 2차, 3차 아민, 4차 암모늄이고,

R은 -SM, -OR¹, -SR¹, -NHR¹, -N(R¹)₂로서 R¹은 알킬그룹,

알켄닐그룹, 페닐그룹, 페닐알킬그룹, 알킬페닐그룹, 및

시클로알킬그룹으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

[청구항 8]

제5항에 있어서,

상기 트리아진 티올계 유도체는

1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올(TT), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올

모노소듐 (TTN), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 트리에탄올

아민(FTEA), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(AF),

6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐 (AFN),

6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB),

6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐 (DBN),

6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DA),

6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐 (DAN),

1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 디(테트라부틸 암모늄염)(F2A),

6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 테트라부틸

암모늄염 (DBA),

6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 (DO),

6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노소듐 (DON),

6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 (DL),

6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐 (DLN),

6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 (ST),

6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노포타슘 (STK),

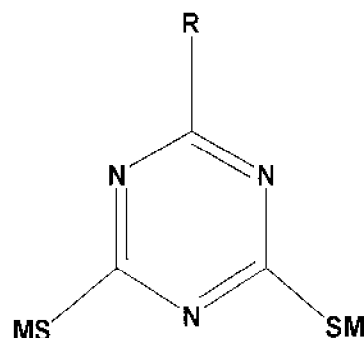
6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 (OL) 및

6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노포타슘 (OLK)로

이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로

- 하는 고분자 수지-구리 결합체.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 O/Ni 강도비 값은 값이 $0 \sim 13\mu\text{m}$ 보다 $13 \sim 25\mu\text{m}$ 에서 더 큰 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.
- [청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 Ni의 두께가 $25\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.
- [청구항 11] 구리 기재에 탈지 공정 및 블라스팅을 통하여 표면 거칠기를 확보하는 단계;
상기 구리 상에 니켈을 형성하는 단계;
상기 니켈이 도포된 구리에 트리아진 티올계 유도체를 도포하는 단계; 및
상기 트리아진 티올계 유도체가 도포된 니켈 구리 표면에 고분자 수지를 사출하는 단계를 포함하는 고분자 수지-구리 결합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 고분자 수지는 폴리페닐렌설파이드(PPS),
폴리뷰틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리이미드(PI),
액정폴리머(LCP), 폴리에테르에테르케톤(PEEK),
폴리에테르케톤(PEK), 에틸렌프로필렌 디엔메틸렌고무(EPDM),
아크릴고무(ACM), 폴리프로필렌과 에틸렌/프로필렌디엔메틸렌
고무(PP + EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인
것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 트리아진 티올계 유도체는 다음 화학식 1로 표시되는
화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체의
제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서,

M은 H, Na, Li, K, 지방족 1 내지 3차 아민, 4차 암모늄이고,

R은 -SM, -OR¹, -SR¹, -NHR¹, -N(R¹)₂로서 R¹은 알킬그룹, 알켄닐그룹, 페닐그룹, 페닐알킬그룹, 알킬페닐그룹, 및 시클로알킬그룹으로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

[청구항 14]

제11항에 있어서,

상기 트리아진 티올계 유도체는

1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올(TT), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 모노소듐 (TTN), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 트리에탄올 아민(FTEA), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(AF), 6-아닐리노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(AFN), 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DB), 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DBN), 6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DA), 6-디아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DAN), 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 디(테트라부틸 암모늄염)(F2A), 6-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 테트라부틸 암모늄염(DBA), 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DO), 6-디티오옥틸아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노소듐(DON), 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL), 6-디라우릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노소듐(DLN), 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(ST), 6-스테아릴아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올 모노포타슘(STK), 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올(DL) 및 6-올레일아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디티올모노포타슘(OLK)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체.

[청구항 15]

제11항에 있어서,

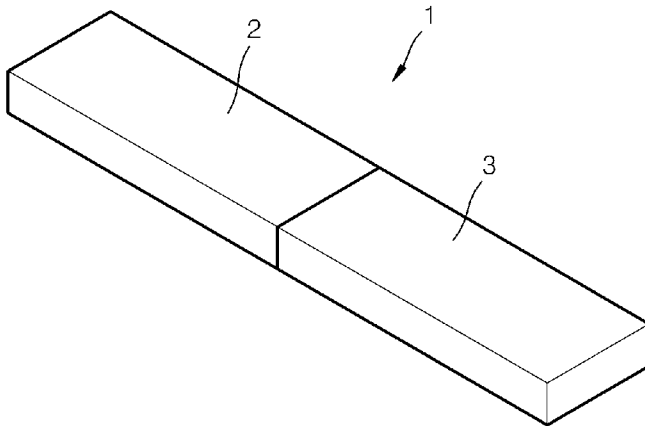
상기 니켈 형성된 구리 표면을 블라스팅 처리하여 거칠기를 확보하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체의 제조방법.

[청구항 16]

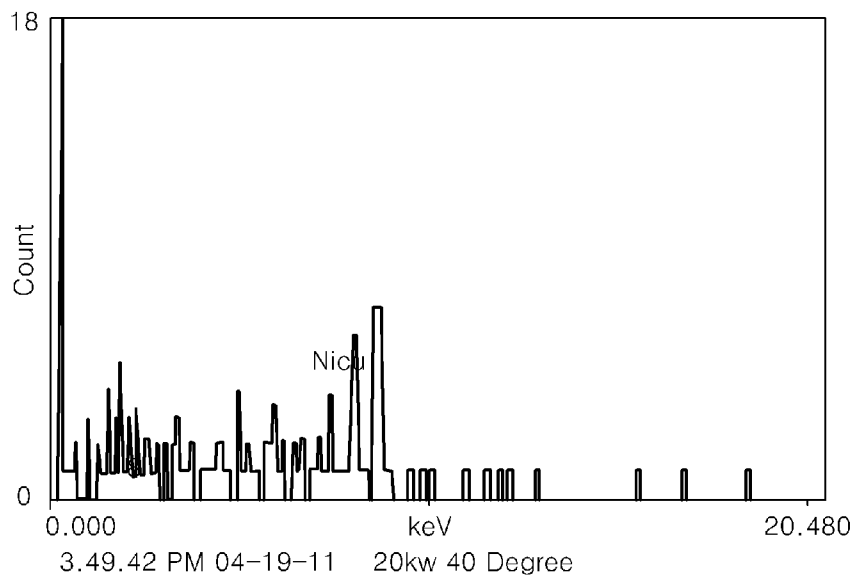
제11항에 있어서,

상기 니켈을 형성한 다음 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 수지-구리 결합체 제조방법.

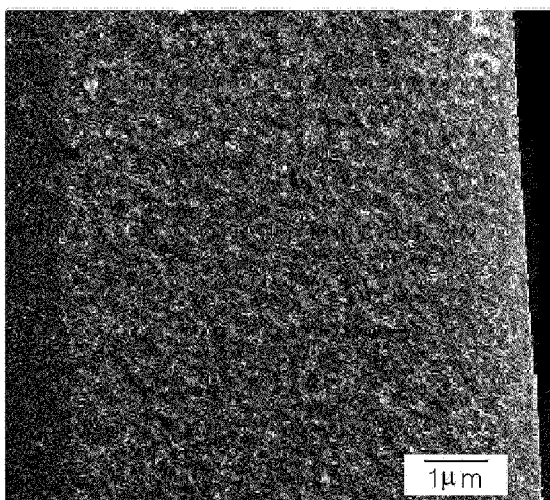
[Fig. 1]



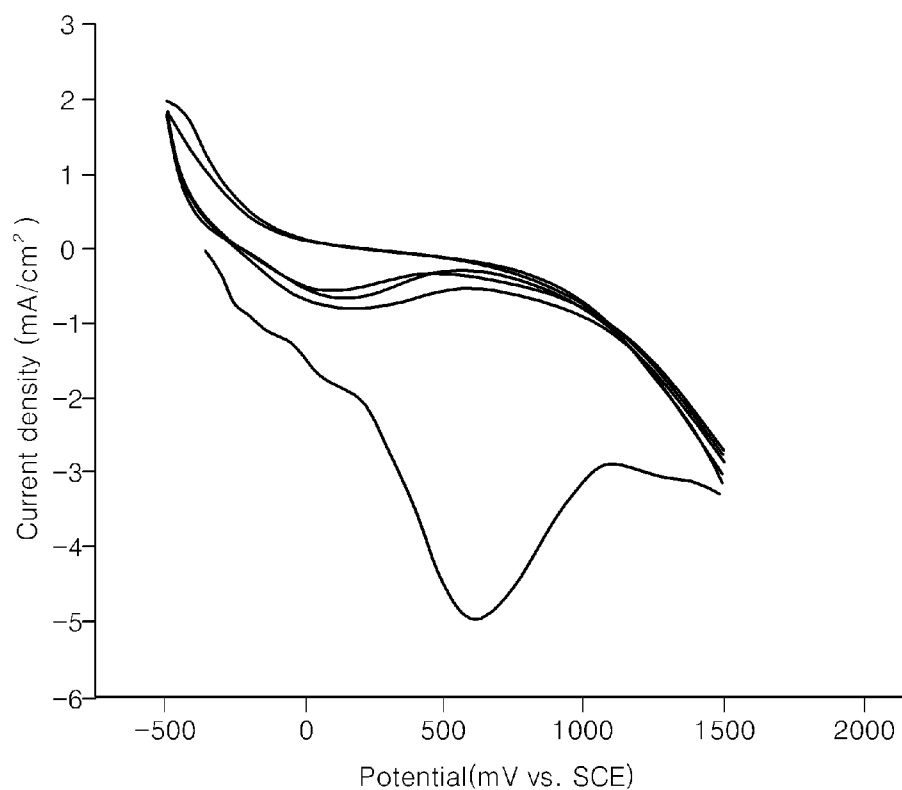
[Fig. 2]



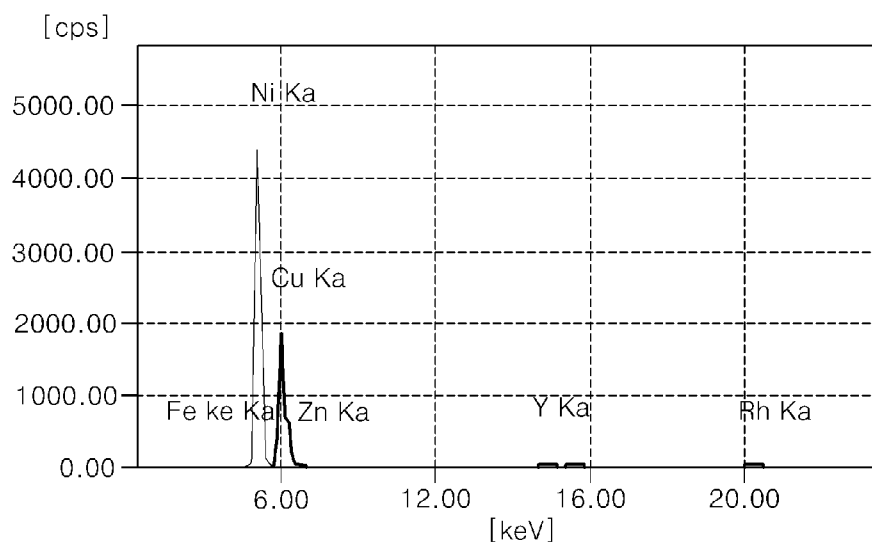
[Fig. 3]



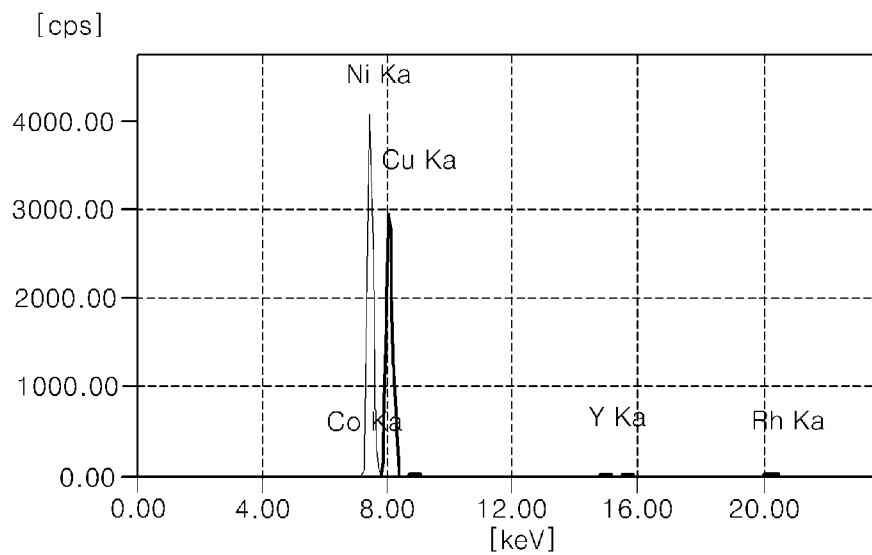
[Fig. 4]



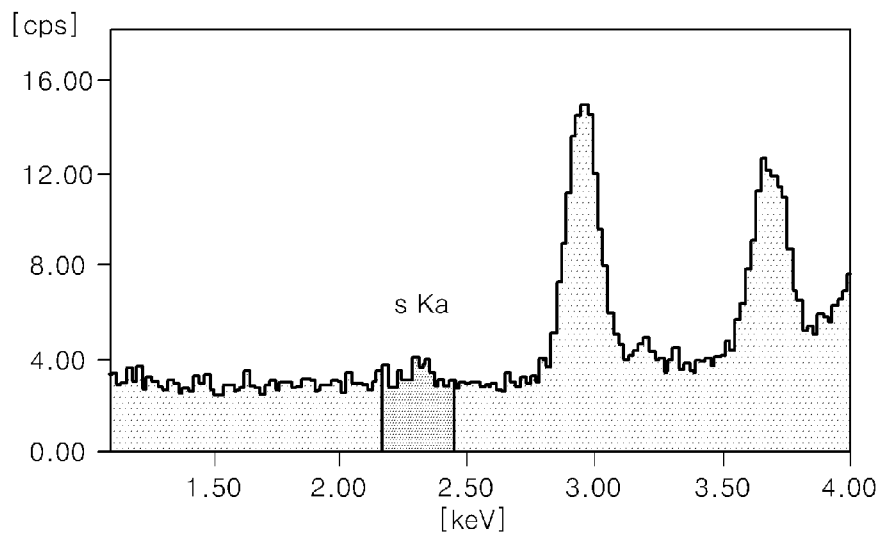
[Fig. 5a]



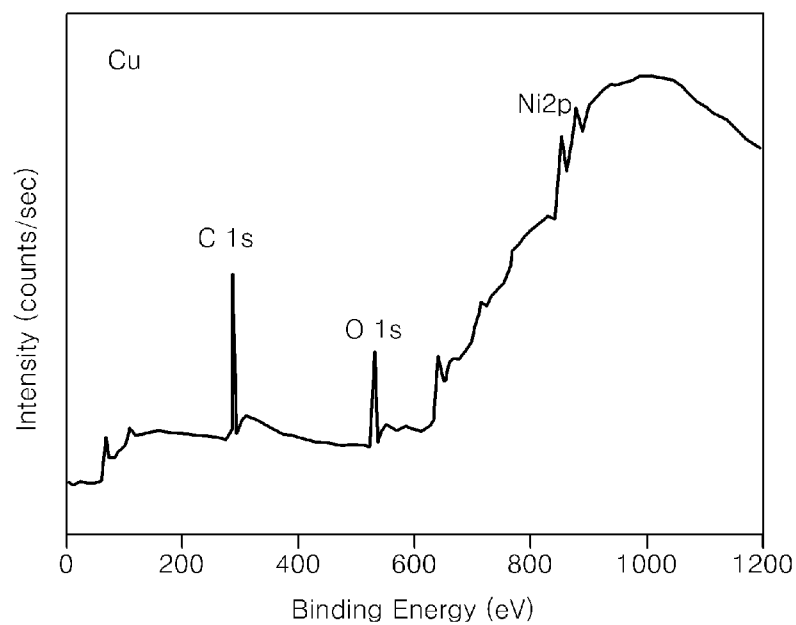
[Fig. 5b]



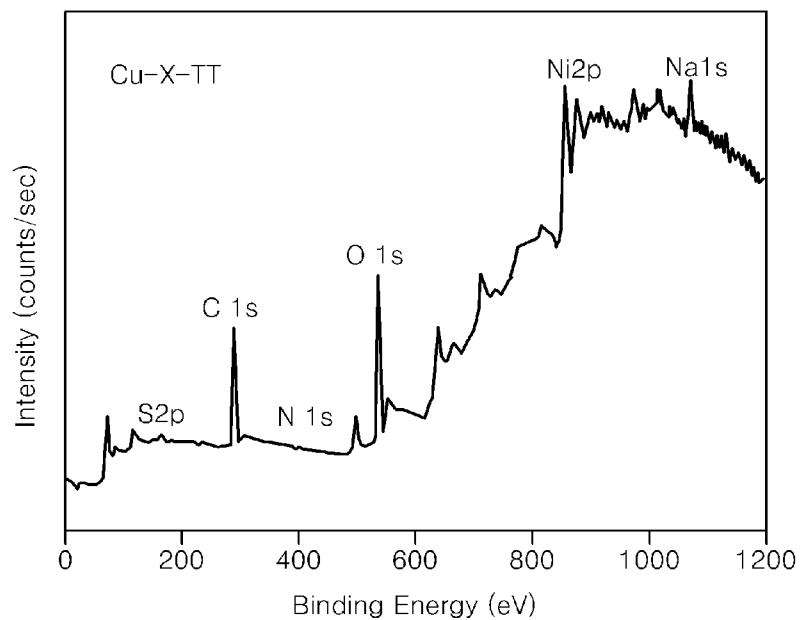
[Fig. 5c]



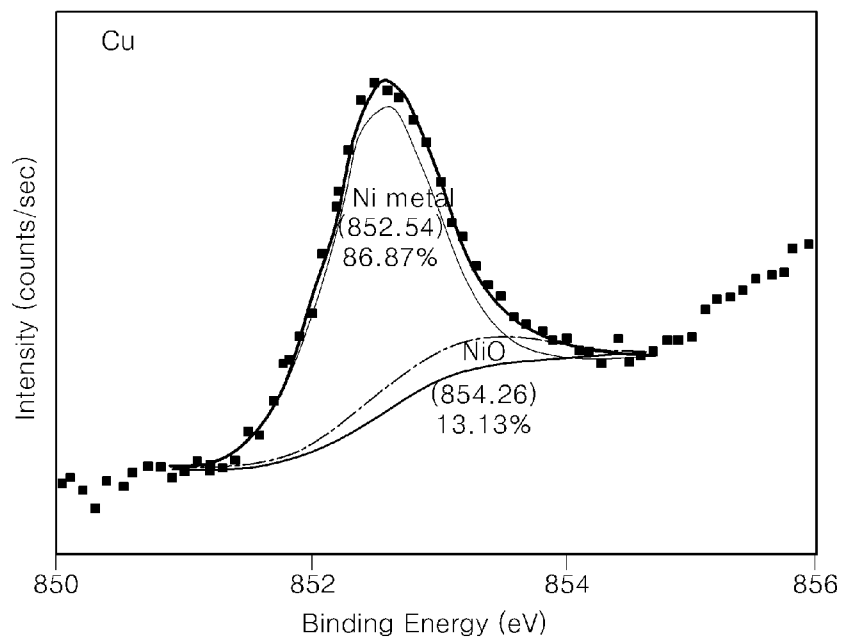
[Fig. 6a]



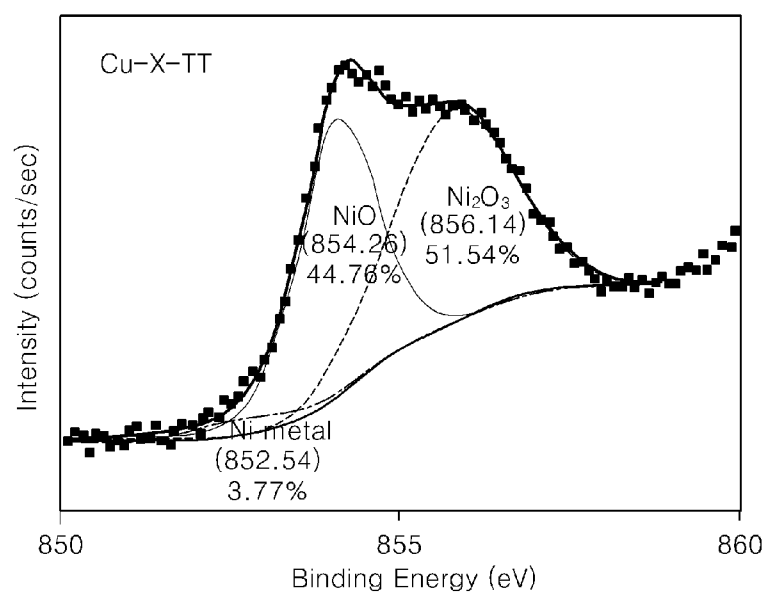
[Fig. 6b]



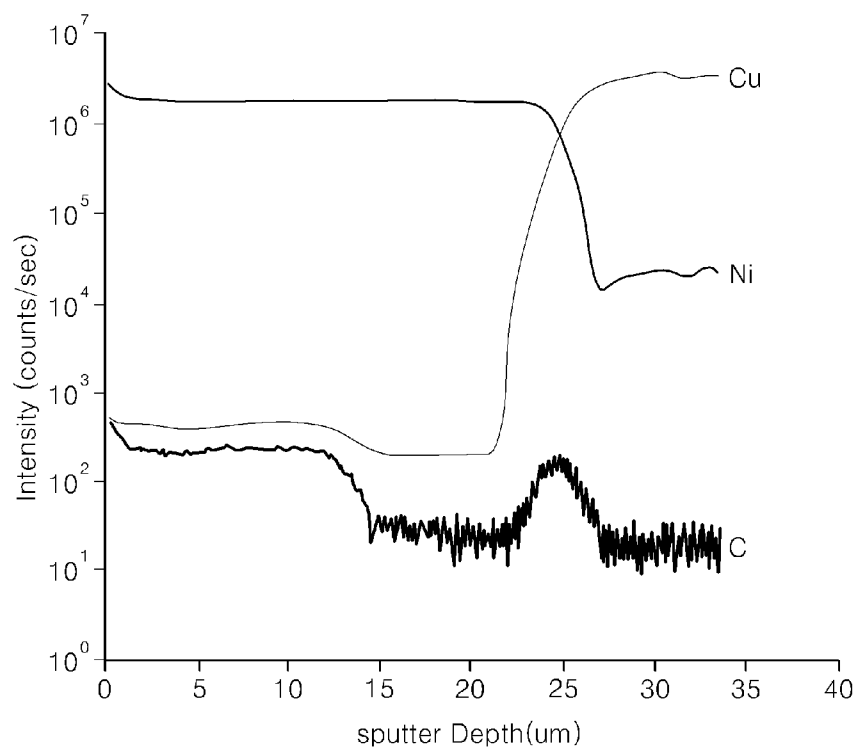
[Fig. 6c]



[Fig. 6d]



[Fig. 7a]



[Fig. 7b]

