

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09J 9/02

(11) 공개번호 특2002 - 0008010
(43) 공개일자 2002년01월29일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0042234
(22) 출원일자 2001년07월13일

(30) 우선권주장 JP - P - 2000 - 0021 2000년07월13일 일본(JP)
3358

(71) 출원인 미츠이 다께다 케미칼 가부시기가이샤
추후보정
일본 도쿄도 치요다쿠 가스미가세키 3 - 2 - 5

(72) 발명자 사사키이치로
일본효고산다후치가오카3 - 5 - 703
후지타츄오
일본오오사카도요나카혼마치5 - 6 - 7 - 106
다치바나신지
일본오오사카슈이타츄쿠오다이5 - 18 - 1773 - 306

(74) 대리인 김태홍
김승호
김진희

심사청구 : 없음

(54) 도전성 다층 구조 수지 입자 및 그것을 이용한 이방도전성 접착제

요약

본 발명의 목적은 ITO 전극의 크랙 발생을 억제하는 작은 압력으로 접속할 수 있고, 또한 높은 접속 안정성, 특히, 장기
간에 걸친 접속 안정성을 발현시키는 이방 도전성 접착제용 도전성 다층 구조 수지 입자 및 그 입자를 함유하는 이방 도
전성 접착제를 제공하는 데에 있다.

본 발명은 내층의 적어도 1층이 최외층보다 유연하고, 인접하는 2층간의 적어도 하나가 화학적으로 결합되며, 또한, 최
외층의 표면이 금속으로 피복된 도전성 다층 구조 수지 입자 및 그것을 함유하는 이방 도전성 접착제에 관한 것이다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 관한 이방 도전성 접착제에 의한 접착전의 미시적 구조를 도시한 도면이고,
 도 2는 본 발명에 관한 이방 도전성 접착제에 의한 접착후의 접착부의 미시적 구조를 도시한 도면이며,
 도 3은 복원율을 산출할 때에 이용하는 도면이다.

〈도면의 주요부분에 대한 부호의 설명〉

- 1 : TCP, FPC 또는 반도체 칩 등
- 2 : 유리 또는 수지 기판 등
- 3 : 이방 도전성 접착제
- 4 : 접속 부위(2가 유리인 경우에는 ITO 전극)
- 5 : 도전성 다층 구조 수지 입자
- 20 : 도전성 다층 구조 수지 입자
- 21 : 접착제의 수축 응력
- 22 : 도전성 다층 구조 수지 입자의 반발력
- 23 : 도전 방향
- 24 : 접속 부위
- 25 : 고무 탄성을 갖는 입자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다층 구조를 갖는 도전성 수지 입자 및 그것을 이용한 ① LCD(Liquid Crystal Display)와 그 구동 회로 기판인 TCP(Tape Carrier Package)나 FPC(Flexible Printed Circuit) 등과의 접속, ② COG(Chip On Glass)라고 불리는 LCD 유리 기판상으로의 반도체 칩의 접속, ③ COF(Chip On Flexible printed circuit) 및 COB(Chip On Board)에 있어서의 반도체 칩과 회로 기판과의 접속, ④ FCA(Flip Chip Attachment)라고 불리는 반도체 칩과 반도체 기판과의 접속 등에 사용되는 이방 도전성 접착제에 관한 것이다.

이방 도전성 접착제(Anisotropic Conductive Adhesives)의 기본적인 구성은 접착제 수지 및 그것에 분산된 도전성 입자로 이루어진다. 이방 도전성 접착제의 접속상의 특징은 도전성 입자를 사용함으로써 전류가 접속하고 싶은 부위 사이, 즉, Z축 방향으로만 도통(道通)하고, XY 방향으로로는 도통하지 않도록, 접속을 이방성으로 제조하는데 있으며, 또한 사용상의 특징으로는 아주 많은 접속 부위를 동시에 접속할 수 있는 데에 있다.

이러한 이방 도전성 접착제는 ACF(Anisotropic Conductive Film)로서 1970년대에 전자계산기의 액정 패널에의 접속에 처음으로 사용된 후, 액정 관련 업계에서는 높은 신뢰성을 갖는 접속 재료로서 널리 사용되고 있고, 또한 최근에는 반도체 제조 용도에도 사용되기 시작하고 있다.

이방 도전성 접착제는 액정 유리 기판상의 ITO(Indium Tin Oxide) 전극과 그 구동 회로 기판간의 다극 일괄 접속에 널리 사용되면서 액정과 함께 발전하였고, 또한 고성능화를 이루어 왔다. 그 동안, ① 전자부품의 소형화, ② 액정 디스플레이 스크린의 컬러화 나아가서는 대형화에 따른 접속 부위의 다수화에 의해 접속 부위의 소형화 또한 접속 부위 사이의 협소화(=파인 피치)가 진행되었지만, 이방 도전성 접착제에서는 일관하여 ① 파인 피치(fine pitch) 대응 ② 접속 신뢰성의 향상을 요구하였다.

한편, 반도체 실장(packaging)의 분야에서는, 반도체의 고속 작동을 목적으로 하여, 실리콘 칩을 페이스 다운(face down)으로 배치한 플립 칩 접속에 의한 실장 방법이 개발되었다. 특히, 플립 칩 접속법 중 ACF를 이용한 수법은 실리콘 칩과 반도체 기판의 선팽창율의 차이에 기인한 접속 부위에서의 응력 집중을 억제하는 언더 필(under-fill) 공정의 생략을 가능하게 하여 최근 주목을 받고 있다. 또한, ACF는 같은 플립 칩 접속의 C4 접속(Controlled Collapse Chip Connection)과는 달리 납이 없는 환경에도 알맞은 재료이다.

이상의 특징으로부터, 액정 접속용 부재료밖에 알려져 있지 않은 이방 도전성 접착제는 최근 반도체 업계에 있어서의 CSP(Chip Size Package, Chip Scale Package), BGA(Ball Grid Array)를 비롯한 소형·고성능화의 흐름을 타고 반도체 실장 분야에서도 널리 알려지게 되었다.

이방 도전성 접착제는 액정 사용량의 증가와 함께 현재에는 대량으로 사용되고 있고, 또한 최근에는 액정 패널의 수지 필름 제조 및 전술한 반도체 실장 분야에서의 응용 등 새로운 용도로 개척되고 있다. 즉, 이방 도전성 접착제는 양과 질에 있어서 모두 변화를 이루고는 있지만, ① 파인 피치 대응, ② 접속 신뢰성의 향상에 대한 강력한 요구는 여전히 변화되지 않고 있다. 그 요구에 어떻게 대처할 것인가는 이방 도전성 접착제의 접속 메카니즘, 특히, 접속 신뢰성 발현의 메카니즘의 견지에서 볼때 도전성 미립자의 설계에 크게 좌우된다. 즉, 이방 도전성 접착제의 금후의 전개는 그 기본 재료인 도전성 입자에 의해 많은 영향을 받는다.

접속 신뢰성에 대해서는 우선 이방 도전성 접착제의 도전 메카니즘을 이해할 필요가 있다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 가열하여 압착함으로써 접속 부위 사이에 도전성 입자가 위치하여 전기적으로 접속된다.

여기서, 안정된 전기적 접속을 얻기 위해서는 접속 부위 사이를 도전성 입자에 계속해서 밀어붙일 필요가 있다. 그 계속해서 밀어붙이는 힘은 첫째로 접착제의 경화 수축에 따르지만, 이 응력은 ① 접착제의 탄성율, ② ΔT (경화 온도와 사용 온도의 차), ③ $\Delta \alpha$ (접착제와 피접착 부재의 선팽창율의 차)에 비례한다. 그 힘이 지나치게 크면 후술하는 바와 같이 휘어짐이 발생하여, 접속 재료의 장기 신뢰성 등이 저하한다. 반대로 지나치게 작으면 도전성 입자를 크게 변형시키기에 충분한 하는 힘이 될 수 없고, 결과적으로 접속 저항이 높아져서 바람직하지 못하다.

두 번째로는 도전성 입자의 변형에 대한 반발력이다. 따라서 니켈 분말 등의 금속 입자보다는 수지 입자가 바람직하다. 또한, 이 변형에 의해 접촉 부위와 도전성 입자와의 접촉 면적이 커짐으로써 접촉 저항은 작아지고, 접촉 신뢰성은 향상된다. 이러한 도전성 입자로서, 예컨대 카본 블랙이나 흑연 등의 카본 입자, 알루미늄, 니켈, 구리, 은, 금 등의 금속 입자, 나아가서는 금속을 표면에 피복한 수지 입자가 지금까지 검토되어 오고 있다.

더욱이 금속을 표면에 피복한 수지 입자에서, 그 수지로는, 폴리디비닐벤젠, 가교 폴리스티렌, 가교 아크릴 수지, 벤조 구아나민 수지, 멜라닌 수지 등의 절연성 수지 입자가 검토되고, 또한 사용되고 있다. 그러나, 수지 입자를 이용한 경우에는, 이하에 후술되는 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

즉, 도전성 입자는 접착제가 가열되고, 압착된 상태로 접촉 부위와 면접촉하는데, 이 접촉 면적이 넓을수록 접촉 저항이 낮아 바람직하다. 또한, 도전성 입자의 복원율이 높을수록 접촉 부위에 높은 접촉압으로 접촉하기 때문에 접촉 저항을 장기간에 걸쳐 일정하게 유지하기 쉽다.

그런데, 접촉 면적은 도전성 입자가 유연할수록 넓어지고, 복원율은 도전성 입자가 딱딱할수록 높아진다고 하는 모순이 일어난다. 즉, 접촉 저항을 작게 하기 위해서 도전성 입자를 유연하게 하면 도전성 입자는 쉽게 소성 변형되고, 탄성이 뒤떨어져 복원율이 작아지는 결과, 접촉 저항이 쉽게 안정되지 않는다. 반대로, 도전성 입자를 딱딱하게 하면 복원율이 커지고, 접촉압은 높아지지만 접촉 면적은 작으며, 점접촉에 가까워지기 때문에 접촉 저항이 커진다. 즉, 상술한 어느 쪽의 경우도 전기적 접촉의 신뢰성이 결여되는 문제가 있다.

이 때문에, 중간적인 유연성과 복원율을 갖는 도전성 입자도 생각할 수 있지만, 이 경우에는 유연하기 때문에 쉽게 변형된다고 하는 특징 및 딱딱하기 때문에 복원율이 높다고 하는 특징을 유지하면서 그 서로간의 결점을 보완하는 것은 불가능하고, 정확히 양자의 중간적인 특성을 보이기 때문에, 초기 저항은 낮지 않아 불충분하며, 에이징(aging) 후의 전기적 접촉의 장기 신뢰성도 불충분하다고 하는 문제가 있다.

이들 상반되는 특성을 동시에 만족하는 이방성 도전 접착제용 도전 입자로서, 딱딱하고 복원율이 높은 층을 유연하게 변형시키기 쉬운 층을 갖는 다층 구조 입자가 있다.

구체적으로는, 일본 특허 공개 공보 평성 제11 - 209714에서는, 유연성을 갖는 핵과, 이 핵보다 경질인 외피로 이루어진 아크릴계 수지인 것을 특징으로 한 도전성 입자에 관한 기술이 개시되어 있다. 여기서는 복원율에 영향을 주는 인자로서 외피/핵의 중량비에 관해서만 기재하고 있지만, 그것만으로는 입자의 조성에 따라서는 복원성이 뒤떨어지고, 그 결과 이방 도전성 접착제로서의 장기가 신뢰성이 뒤떨어지는 경우가 있다.

또한, 일본 특허 공개 공보 평성 제8 - 193186호에서는, 일본 특허 공개 공보 평성 제11 - 209714의 반대 구조, 즉, 유연성을 갖는 외층과, 이 외층보다 경질인 내핵으로 이루어지는 것을 특징으로 한 도전성 입자에 관한 기술이 개시되어 있다. 여기서는, 일본 특허 공개 공보 평성 제11 - 209714호와 동일한 탄성율, 즉, 유연성을 가진 도전성 입자와 비교했을 경우에, 외층이 유연성을 갖기 때문에 가소성이 높고, 즉, 탄성이 적기 때문에 복원율이 뒤떨어지는 경우가 많다.

또한, 다층 입자의 제조예로서, 혼화기술(hybridization)을 사용하여 2 종류의 입자를 고속으로 충돌시킴으로써 다층·복합화한 입자를 얻고 있다. 이것은, 층간에는 화학 결합이 존재하지 않고, 단순히 2층이 독립적으로 존재하고 있는 것에 불과하기 때문에 복원율이 뒤떨어지는 경우가 많다.

더욱이 액정 패널에 FPC를 접속했을 때의 대응으로서, 일본 특허 공개 공보 평성 제8 - 188760에서는, 10% 압축 변위시에 있어서의 압축 강도가 10 kgf/mm^2 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 입자를 개시하고 있다. 그러나, 압축 강도가 작은 것만으로는 장기적인 신뢰성을 얻을 수 있는 이방 도전성 접착제를 얻을 수 없는 것은 이미 상술한 바와 같다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 문제점을 감안하여 유연성과 복원성이라는 상반되는 성질을 겸비한 도전성 다층 구조 수지 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 ITO 전극의 크랙(crack) 발생을 억제하는 작은 압력으로 접속할 수 있고, 또한 높은 접속 안정성, 특히, 장기간에 걸친 접속 안정성을 발현시키는 도전성 다층 구조 수지 입자 및 그 입자를 함유하는 이방 도전성 접착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 내층의 적어도 1층이 최외층보다 유연한 층으로 이루어지고, 또한 인접하는 2층간의 적어도 하나가 화학적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 구조 수지 입자를 금속 피복함으로써 얻어진 도전성 수지 입자가 유연성과 복원성을 겸비한다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명가들은 이러한 도전성 다층 구조 수지 입자를 접착제 수지 성분에 분산시켜 얻어지는 이방 도전성 접착제가 ITO 전극의 크랙 발생을 억제하는 작은 압력으로 접속할 수 있고, 또한 높은 접속 안정성, 특히, 장기간에 걸친 접속 안정성을 발현하는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 이하에 관한 것이다.

- (1) 내층의 적어도 1층이 최외층보다 유연하고, 인접하는 2층간의 적어도 하나가 화학적으로 결합되며, 또한 최외층의 표면이 금속으로 피복된 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (2) 가장 유연한 층의 유리 전이 온도와 가장 경질인 층의 유리 전이 온도의 차가 20℃ 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (3) 화학적으로 결합되어 있는 인접하는 2층 중, 적어도 1층이 그래프트-중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (4) 중심부의 핵이 경질인 층, 중간층이 중심부보다 유연한 층, 최외층이 중간층보다 경질인 층의 3층으로 이루어지고, 또한 이들 각 층간이 화학적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (3)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (5) 도전성 다층 구조 수지 입자의 10% 변형시에 있어서의 압축 강도가 10 kgf/mm² 이하인 상기 (1) 내지 (4)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (6) 또한 도전성 다층 구조 수지 입자의 복원율이 50~90%인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (5)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자.
- (7) 접착제 수지 성분 및 상기 (1) 내지 (6)에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자를 함유하는 이방 도전성 접착제.
- (8) 접착성 수지 성분이 고무 탄성을 갖는 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (7)에 기재한 이방 도전성 접착제.
- (9) 고무 탄성을 갖는 입자가 2층 이상의 다층 구조 입자인 것을 특징으로 하는 상기 (8)에 기재한 이방 도전성 접착제.
- (10) 상기 (9)에 기재한 고무 탄성을 갖는 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 응력 완화제.

수지의 유연성은 수지의 유리 전이 온도와 매우 깊은 관계가 있고, 일반적으로 유리 전이 온도가 낮을수록 유연성이 높다.

따라서, 본 발명에 관한 내층의 적어도 1층이 최외층보다 유연한 층인 다층 구조 수지 입자를 제조하기 위해서는 가장 유연한 층의 유리 전이 온도와 가장 경질인 층의 유리 전이 온도의 차가 20℃ 이상인 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는, 가장 유연한 층의 유리 전이 온도는 수지층의 충분한 유연성을 얻기 위해 통상 약 -40 ~ 80°C 정도이고, 바람직하게는 약 -20 ~ 80°C 정도, 더욱 바람직하게는 약 0 ~ 75°C 정도이다. 한편, 가장 경질인 층의 유리 전이 온도는 다층 구조 수지 입자에 높은 복원율을 부여하고, 접촉 신뢰성이 높은 이방 도전성 접촉제를 얻기 위해 약 100 ~ 140°C 정도가 바람직하며, 약 105 ~ 130°C 정도가 더욱 바람직하다.

여기서, 유리 전이 온도는 다층 구조 수지 입자의 각 층마다 각 층의 폴리머를 구성하는 각각의 단량체의 단독 중합체인 T_{gn} 으로부터, 하기 수학적 식 1에서 계산에 의해 구해진 값을 사용한다.

수학적 식 1

$$1/T_g = \sum W_n/T_{gn}$$

상기 식에서 T_{gn} 은 각 단량체의 단독 중합체의 절대 온도로 표시한 T_g 이고, W_n 은 각 단량체의 중량 분율이다.

이 수학적 식 1에 있어서 이용되는 각 단량체의 단독 중합체인 T_{gn} 으로서는, 예컨대 부틸아크릴레이트에서는 233K(-40°C), 메틸메타크릴레이트에서는 403K(130°C)이다.

본 발명에 있어서 이용되는 다층 구조 수지 입자는 자체 공지의 방법 또는 그것에 준하는 방법을 이용하여 제조할 수 있지만, 바람직하게는, 중합 반응에 의해 얻어진 내층의 수지층이 되는 중합체의 존재하에 그 외층의 수지층을 형성하는 단량체를 중합시켜, 이것을 순차적으로 반복해 나간다고 하는 연속된 다단계 현탁 중합법에 의해 얻을 수 있다.

보다 구체적으로는, 이러한 다층 구조 수지 입자는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 우선 중합 반응에 의해 중심부의 수지층을 형성시킨다. 여기서, 중심부는 통상 구(球)체이지만, 이것도 층이라 칭한다. 이어서, 바람직하게는 중심부의 수지층을 형성하는 중합 반응의 중합 전환율이 약 90% 이상이 되었을 때에, 제2 층의 수지층을 형성하기 위한 중합성 단량체를 첨가하여 중합 반응을 시킨다. 이것을 순차적으로 반복하여 수행함으로써 다층 구조 수지 입자의 현탁액을 얻을 수 있다.

본 발명에 관한 다층 구조 수지 입자는 내층의 적어도 1층이 최외층보다 유연하기 때문에, 원하는 구조로 하기 위해서는 첨가하는 중합성 단량체를 이하에 기술하는 바와 같이 선택하면 좋다.

여기서, 중합 방법은 자체 공지의 방법을 이용하여도 좋지만, 래디컬 중합이 바람직하다. 래디컬 중합중에서도 현탁 중합이 비용면에서 보아 바람직하다.

더욱이, 현탁 중합에 의해 제조되는 다층 구조 수지 입자는 분산 중합에 의해 얻어지는 다층 구조 수지 입자에 비하여 비용 이외에 이하의 장점을 갖는다.

우선 첫째로, 현탁 중합에서는, 그 다층 구조 수지 입자에 부착된 분산 안정제나 계면 활성제를 용이하게 또한 거의 완전하게 제거할 수 있기 때문에, 이들 오염물에 의한 전기적 특성의 저해가 생기지 않는다. 두 번째로, 무전해 도금에 있어서의 촉매 활성화 처리의 하나인 표면 조화(粗化)를 수행하기 위해 각종 공중합체, 올리고머 및 유기 용매를 최외층에 배합하는 것이 용이하다.

본 발명에 관한 다층 구조 수지 입자는 복원력을 더욱 우수한 것으로 하기 위해 인접하는 2층간의 적어도 하나가 화학적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 한다. 그 중에서도 각 층이 화학적으로 결합되는 것이 바람직하다.

여기서, "화학적으로 결합되어 있다는 것"은 인접하는 층간에 화학 결합이 형성되어 있는 것을 말하고, 더욱 구체적으로는, 화학 결합이 인접하는 2층간 사이의 경계를 통하여 형성되며, 한 층간의 내부와 그 인접층간의 내부 사이에 형성된 화학 결합에 의해 한 층이 그의 인접하는 층에 강하게 또는 단단하게 부착되어 있는 것을 말한다. 내층을 구성하는 수지와 외층을 구성하는 수지는 적어도 일부가 예컨대 탄소-탄소 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 아마이드 결합, 디

설피드 결합 등으로 결합하고 있는 것이 바람직하다.

바꾸어 말하면, 인접하는 2개의 층을 화학적으로 결합하는 것은, 통상은 하나의 층에 있어서의 고분자 또는 단량체와, 그것에 인접하는 다른 층에 있어서의 고분자 화합물 또는 단량체를 2개의 층의 경계면을 관통하여 반응시키고, 2개의 층을 가교하는 예컨대, 탄소 - 탄소 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 아마이드 결합, 디설피드 결합 등을 형성시킴으로써 수행된다.

인접하는 2층간을 화학적으로 결합시키기 위해서는 임의의 공지의 방법을 이용하여도 좋다. 예컨대, 탄소 - 탄소 결합 형성에 대해서 바람직한 형태의 예를 들 수 있다.

즉, 내층의 수지층을 형성할 때에 그래프트 - 중합성 단량체를 첨가해 두는 방법이 바람직하다.

그래프트 - 중합성 단량체는 통상 분자내에 2종 이상의 불포화 이중 결합을 갖는다. 이들 2종 이상의 불포화 이중 결합은 다른 공중합성 단량체와 반응하는 속도에 있어서 다른 것이 바람직하다.

이렇게 함에 따라, 내층을 형성하는 중합 반응일 때에는 그래프트 - 공중합성 단량체 중의 반응 속도가 빠른 불포화 이중 결합은 다른 공중합성 단량체(그래프트 - 중합성 단량체의 다른 분자를 포함함)와 반응하지만, 다른 불포화 이중 결합에 있어서는 반응 속도가 느리기 때문에 다른 공중합성 단량체와 결합하지 않고, 접합성을 남긴 채로 상태가 된다. 여기에, 외층을 형성하기 위한 단량체를 첨가하면, 그 불포화 이중 결합은 외층을 형성하기 위한 공중합성 단량체와 결합하고, 내층을 구성하는 수지와 외층을 구성하는 수지와 결합을 형성할 수 있다.

본 발명에 있어서, 그래프트 - 중합성 단량체로서는, 자체 공지의 화합물을 이용할 수 있지만, 예컨대 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸말레이트, 디알릴이타코네이트 등의 불포화 카르복실산알릴에스테르 등을 들 수 있지만, 특히, 알릴메타크릴레이트가 바람직하다.

이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용하여도 좋다.

다른 공중합성 단량체로서는, 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트, 방향족 비닐 단량체, 가교성 단량체, 기타 공중합성 단량체 등을 들 수 있다.

이들 단량체로서는, 이하의 2층 구조 수지 입자에 대한 기재 중에서 예를 든 것을 이용할 수 있다.

이하, 다층 구조 수지 입자의 제조에 대해서, 주로 중심부가 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 폴리머층이고, 외층이 유리 전이 온도(Tg) 100°C 이상의 폴리머층인 2층 구조 수지 입자를 형성하는 방법에 대해서 상세히 설명한다.

단, 이러한 2층의 다층 구조 수지 입자는 본 발명의 일 형태로서, 이것에 한정되지 않는다.

본 발명에 있어서의 첫 번째 층 반응은 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층을 형성하는 중합성 단량체를 래디컬 중합, 즉, 현탁 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층을 형성시키는 반응이다.

이러한 중합성 단량체로서 바람직한 것은 (a) 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트(이하 "알킬(메타)아크릴레이트"라고 나타냄)가 약 45 ~ 99.8 중량% 정도, (b) 가교성 단량체가 약 0.1 ~ 50 중량% 정도, (c) 인접하는 2층간을 화학적으로 결합시키는 역할의 그래프트 - 중합성 단량체가 약 0.1 ~ 5 중량부 정도 및 (d) 기타 공중합성 단량체가 약 0 ~ 54.8 중량% 정도로 이루어지는 단량체 혼합물이다.

상기 알킬(메타)아크릴레이트로서는, 예컨대 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2 - 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우로일(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트 등 알킬기의 탄소수가 2 ~ 20인 알킬(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

이들 중에서도 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트 등 알킬기의 탄소수가 2 ~ 10인 것이 바람직하고, 특히, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트가 바람직하다.

이 알킬(메타)아크릴레이트는 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 폴리머층을 형성하는 중합성 단량체 중, 통상 약 45 ~ 99.8 중량% 정도, 바람직하게는 약 51 ~ 99 중량% 정도의 범위에서 이용된다.

또, "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 나타낸다. 이하도 마찬가지이다.

이 첫 번째 층 반응에는 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층의 고무 탄성 및 탄성율의 제어, 혹은 내열성, 내용제성 등을 향상시키기 위해서 분자내에 2개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체를 이용하는 것이 바람직하다.

그 가교성 단량체로서는, 예컨대, 디비닐벤젠 등의 방향족 디비닐 단량체; 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 등의 알칸폴리올폴리아크릴레이트 혹은 알칸폴리올폴리메타크릴레이트 등; 또는 우레탄디(메타)아크릴레이트, 폴리부타디엔디(메타)아크릴레이트, 에폭시디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

특히, 에틸렌 글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 우레탄디(메타)아크릴레이트 또는 폴리부타디엔디(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

이러한 가교성 단량체는 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 폴리머층을 형성하는 중합성 단량체 중, 통상 약 0.1 ~ 50 중량% 정도, 바람직하게는 약 0.1 ~ 45 중량% 정도의 범위에서 이용된다.

분자내에 2개 이상의 다른 종류의 불포화 이중 결합을 갖는 그라프트-중합성 단량체는 다층 구조 수지 입자의 각 층을 서로 관계시킨다. 즉, 예컨대 낮은 탄성율인 유연한 층은 그것만으로는 소성 변형을 일으키게 되지만, 인접하는 층과 화학적으로 결합시킴으로써 소성 변형을 억제하고, 복원율을 높이는 작용을 한다.

그 그라프트-중합성 단량체로서는, 예컨대 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸말레이트, 디알릴이타코네이트 등의 불포화 카르복실산알릴에스테르 등을 들 수 있지만, 특히, 알릴메타크릴레이트가 바람직하다.

그 그라프트-중합성 단량체는 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 폴리머층을 형성하는 중합성 단량체 중 통상 약 0.1 ~ 5 중량% 정도, 바람직하게는 약 0.5 ~ 4 중량% 정도의 범위에서 이용된다.

더욱이, 첫 번째 층 반응에 있어서의 알킬(메타)아크릴레이트, 가교성 단량체 및 그라프트-중합성 단량체와 공중합 가능한 공중합성 단량체로서는, 예컨대 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 단량체 또는 방향족 비닐리덴; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 또는 시안화 비닐리덴; 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 우레탄메타크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트; 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등의 방향족(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트가 적합하게 사용된다.

또한 에폭시기, 카르복실기, 수산기, 아미노기 등의 작용기를 가진 단량체를 공중합시킬 수도 있다. 예컨대 에폭시기를 갖는 단량체로서는, 글리시딜메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 카르복실기를 갖는 단량체로서는, 메타크릴산, 아크릴산, 말레산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 수산기를 갖는 단량체로서는, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기를 갖는 단량체로서는,

디에틸아미노에틸메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

이들 공중합성 단량체는 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층을 형성하는 중합성 단량체 중, 통상 약 0 54.8 중량% 정도, 바람직하게는 약 0 39.5 중량% 정도의 범위에서 이용된다.

이 첫 번째 층 반응은 먼저 기술한 중합에 의해 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층을 형성하는 중합성 단량체, 분산 안정제, 유용성(油溶性) 래디컬 중합 개시제 및 분산매인 물 혹은 유기 용매를 중합 용기에 준비하여 교반하에 래디컬 중합, 즉, 현탁 중합 혹은 분산 중합에 의해 얻어지지만, 앞서 기술한 바와 같이 현탁 중합이 바람직하다.

이하에, 현탁 중합의 공정을 예시한다.

유용성 래디컬 개시제로서는, 예컨대 벤조일퍼옥사이드, 0-메톡시벤조일퍼옥사이드, 0-클로로벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴 등의 아조계 화합물 등을 예로 들 수 있다.

이들 래디컬 중합 개시제 중, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등이 바람직하게 이용된다.

또한 이들 래디컬 중합 개시제는 1종류 또는 2종류 이상 사용할 수 있다.

래디컬 중합 개시제의 사용량은 예컨대 첫 번째 층 반응의 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 약 0.1 5 중량부 정도, 바람직하게는 약 0.1 3 중량부 정도이다.

상기 분산 안정제로서는, 예컨대, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산염, 알긴산나트륨, 폴리비닐알콜 부분 비누화물 등의 수용성 고분자, 인산삼칼슘, 산화티탄, 탄산칼슘, 이산화규소 등의 무기물 등이 예시된다.

이들 분산 안정제 중, 특히, 폴리비닐알콜 부분 비누화물, 히드록시프로필셀룰로오스, 인산삼칼슘이 바람직하게 이용된다.

또한 이들 분산 안정제는 1종류 또는 2종류 이상 사용할 수 있다.

분산 안정제의 사용량은 예컨대 첫 번째 층 반응의 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 약 0.1 30 중량부 정도, 바람직하게는 약 0.5 10 중량부 정도이다.

소망에 따라 단량체 액적의 분산 안정화를 위해 계면 활성제, 예컨대 도데실벤젠설포산나트륨, 디알킬설포숙신산나트륨, 라우릴황산나트륨, 나트륨도데실설포숙시네이트 등의 음이온 계면 활성제나 폴리에틸렌글리콜노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌모노스테아레이트 등의 비이온 계면 활성제 등을 첨가하여도 좋다.

또한 이들 계면 활성제는 1종류 또는 2종류 이상 사용할 수 있다.

계면 활성제의 사용량은 예컨대 첫 번째 층 반응의 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 약 0.05 2 중량부 정도이다. 또한 소망에 따라 수상 중합 억제제, 예컨대 아질산나트륨 등을 첨가하여도 좋다.

상기 중합성 단량체를 현탁 중합하여 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지 입자를 생성시키는 공정에서는, 반응 개시에 앞서 중합성 단량체, 분산 안정제, 유용성 래디컬 중합 개시제 및 탈이온수의 혼합물을 교반에 따른 전단력에 의해 단량체 액적을 원하는 크기로 조정하는 것이 바람직하다.

이 경우, 20 μm 이하의 미소한 단량체 액적을 형성하기 위해서는 호모믹서, 호모디스퍼, 호모게나이저, 클리어믹스(등록상표), 라인믹서(등록상표) 등의 각종 분산 수단을 사용하는 것이 바람직하지만, 보다 뚜렷한 입자 크기 분포를 얻기 위해서는 클리어믹스가 보다 바람직하다.

단량체 액적의 크기 및 그 분포는 이용하는 분산기의 종류 및 그 회전 속도 등에 따른 전단력의 조절에 의해 제어하는 것이 가능하다.

이와 같이 하여 조제된 중합성 단량체 액적을 통상 래디컬 중합 개시제의 10시간 반감기 온도 정도 이상으로 승온하여 중합 반응시킴으로써 첫 번째 층 반응의 유리 전이 온도(T_g) 80°C 이하의 폴리머 입자 현탁액을 얻을 수 있다.

예컨대, 라우로일퍼옥사이드를 이용하는 경우는 55°C 이상으로, 2,2' - 아조비스이소부티로니트릴을 이용하는 경우는 65°C 이상으로 승온하고, 래디컬 중합을 수행함으로써 첫 번째 층 반응의 T_g 80°C 이하의 수지 입자 현탁액을 얻을 수 있다.

다음에 두 번째 층 반응은, 상술한 첫 번째 층 반응으로 얻어진 유리 전이 온도(T_g) 80°C 이하의 수지 입자 현탁액의 존재하에 중합에 의해 유리 전이 온도(T_g) 100°C 이상의 수지층을 형성하는 중합성 단량체를 첨가하고, 래디컬 중합에 의해 유리 전이 온도(T_g) 100°C 이상의 수지층을 형성시켜, 다층 구조 수지 입자 현탁액을 얻는 반응이다.

중합에 의해 유리 전이 온도(T_g) 100°C 이상의 폴리머층을 형성하는 중합성 단량체로서 바람직한 것은, (e) 알킬(메타)아크릴레이트 및 (f) 방향족 비닐 단량체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종류의 단량체, 소망에 따라 또한 (g) 분자내에 2개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체 및 (h) 기타 공중합 가능한 공중합성 단량체로 이루어지는 것이다.

알킬(메타)아크릴레이트로서는, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 등, 탄소수 1 ~ 4의 알킬(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

방향족 비닐 단량체로서는, 예를 들면 스티렌, 비닐톨루엔, α - 메틸스티렌 등을 들 수 있다.

이들 단량체의 합계 사용량은 두 번째 층 반응에 이용되는 중합성 단량체 중, 통상 약 50 ~ 100 중량% 정도, 바람직하게는 약 60 ~ 100 중량% 정도이다.

두 번째 층 반응에 있어서 분자내에 2개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체를 이용하는 것이 바람직하다. 가교성 단량체는 도전성 다층 구조 수지 입자의 가열시에 있어서의 소성 변형을 억제할 수도 있다.

이 분자내에 2개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체로서는, 전술한 것과 같은 것을 사용할 수 있고, 두 번째 층 반응의 중합성 단량체 중, 통상 약 0 ~ 20 중량% 정도, 바람직하게는 약 0 ~ 10 중량% 정도의 범위에서 사용할 수 있다.

이 두 번째 층 반응에 있어서는, 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐 단량체 및 가교성 단량체의 단량체와 함께 이들과 공중합 가능한 기타 공중합성 단량체로서는, 예컨대 (메타)아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 또는 시안화 비닐리덴; 메틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 우레탄(메타)아크릴레이트; 에폭시(메타)크릴레이트; 폴리부타디엔디(메타)크릴레이트; 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸말레이트, 디알릴이타코네이트 등의 불포화 카르복실산알릴에스테르 등을 들 수 있다.

또한, 에폭시기, 카르복실기, 수산기, 아미노기, 아미드기 등의 작용기를 가진 단량체를 공중합시킬 수도 있다. 이에 따라 무전해 도금으로 표면을 금속 피복할 때, 촉매가 되는 Pd 이온을 담지할 수도 있다. 예컨대 에폭시기를 갖는 단량체로서는, 글리시딜메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 카르복실기를 갖는 단량체로서는 메타크릴산, 아크릴산, 말레산, 이

타콘산 등을 들 수 있다. 수산기를 갖는 단량체로서는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다. 아미노기를 갖는 단량체로서는, 디에틸아미노에틸메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 아미드기를 갖는 단량체로서는, (메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

상기 공중합 가능한 공중합성 단량체의 사용량은 두 번째 층 반응에 있어서의 중합성 단량체를 기준으로 할때, 통상 약 0 50 중량% 정도, 바람직하게는 약 0 40 중량% 정도이다.

상기 두 번째 층 반응에 이용되는 중합성 단량체의 첨가 시기는 수지 입자의 탈수시나 건조시에 수지 입자 사이에서 응집, 융착이 발생할 가능성을 낮추기 위해 첫 번째 층 반응의 중합 전화율이 90% 이상이 된 시기가 바람직하다.

두 번째 층 반응에 있어서의 중합성 단량체의 첨가 방법으로서, 앞서 기술한 계면 활성제 혹은 분산 안정제와 함께 미리 유화액, 혹은 현탁액을 조제하고, 일괄 혹은 원하는 시간을 들여 공급하는 방법이 바람직하게 이용된다.

두 번째 층 반응에 있어서 중합 개시제를 더 첨가할 수도 있지만, 유용성 래디컬 중합 개시제의 경우는 두 번째 층 반응의 중합성 단량체에 용해하여 첨가하고, 또한, 수용성 래디컬 중합 개시제의 경우는 수용액의 상태로 별도 첨가할 수 있다.

두 번째 층 반응에 사용되는 중합 개시제로는, 전술한 유용성 래디컬 중합 개시제를 사용할 수 있다.

또한 수용성 래디컬 중합 개시제로는, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염계 중합 개시제, 2,2' - 아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2' - 아조비스[2-메틸 - N - (2-히드록시에틸) - 프로피온아미드], 2,2' - 아조비스(2 - (2-이미다졸린 - 2-일)프로판), 메틸프로판이소부티르산디메틸 등의 아조계 중합 개시제 등을 이용할 수 있다.

또한 이들 래디컬 중합 개시제는 1종류 또는 2종류 이상 사용할 수 있다.

래디컬 중합 개시제의 사용량은 새로운 입자나 이형 입자의 생성을 억제하고, 다층 구조를 유리하게 형성할 수 있도록, 예컨대 두 번째 층 반응의 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 약 0.05 10 중량부 정도, 바람직하게는 약 0.1 3 중량부 정도이다.

중심부의 유리 전이 온도(Tg) 80°C 이하의 수지층과 외층의 유리 전이 온도(Tg) 100°C 이상의 수지층의 중량비는 통상 약 95/5 30/70 정도, 바람직하게는 약 90/10 40/60 정도, 더욱 바람직하게는 약 85/15 50/50 정도의 범위이다.

이 비율을 변경하는 것은 유연성의 조정에 해당하고, 중심부의 비율을 높이는 것은 다층 구조 수지 입자를 유연하게 하는 것이며, 외층의 비율을 높이는 것은 다층 구조 수지 입자의 복원율을 높이는 것이 된다. 이 비율 및 각 층, 특히, 중심부의 유리 전이 온도(Tg)가 낮은 것에 거의 대응하는 유연성이 후술하는 도전성 다층 구조 수지 입자의 10% 압축 강도를 결정한다. 이 10% 압축 강도는 도전성 다층 구조 수지 입자의 접촉 저항이나 접촉 안정성에 매우 깊게 관계된다.

또한, 중심부와 외층과의 비율은 폴리머 입자의 탈수시나 건조시에 생기는 폴리머 입자 사이에서의 응집 혹은 융착에도 관계하며, 또한 중심부의 비율이 너무 높으면 블로킹 등에 의해 작업성의 악화 혹은 금속 도금을 입힐 때의 분산성에 문제가 생기는 경우가 있다.

이와 같이 하여 제조되는 다층 구조 수지 입자의 중량 평균 입자 크기는 통상 약 2 μm를 초과하여 100 μm 정도까지 이고, 바람직하게는 약 2.5 20 μm 정도, 더욱 바람직하게는 약 3 15 μm 정도의 범위가 바람직하다.

중량 평균 입자 크기는 입자 크기 분포를 뚜렷하게 조제하고, 또한, 분산 안정제 양의 증가를 막는 관점에서 상술한 범위가 바람직하다.

또, 입자 크기 분포를 뚜렷하게 조정하기 위해서 중심부의 중합성 단량체 성분에 전하 제어제로서의 각종 금속 착체나 4급 암모늄염, 또는 또한 중합성 단량체 가용의 중합체로서, 예컨대 변성 아크릴 수지나 아크릴 - 스티렌계 올리고머를 함유하는 것이 가능하다.

입자 크기 분포, 즉, 입자 크기의 균일함은 가능한 한 뚜렷한 것이 바람직하지만, 그 때문에 비용 상승이 되므로, dw/dn 값이 1.3 이하인 것이 바람직하다.

또, 본 발명에서 규정하는 " dw/dn " 이란 전기 저항법에 의한 입자 크기 측정기 코울터 카운터(베크만·코울터사에서 제조)에 의한 측정 중량 평균 입자 크기 dw 를 평균 입자 크기 dn 으로 나눈 값을 말한다.

또한 최외층을 형성하는 수지에는 약 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 사이즈의 1차 입자 크기인 고무 성분을 가진 다층 구조 입자 혹은 부타디엔디아크릴레이트를 함유시킬 수 있다.

이렇게 함으로써, 입자 표면에 과망간산염에 의한 에칭으로 입자 표면을 약 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 사이즈로 조화하는 것이 가능하게 되고, 그 결과 무전해에 있어서의 촉매 Pd의 부여를 충분하게 또한 균질하게 얻을 수 있기 때문에, 고품위의 도금을 입힐 수 있다고 하는 이점이 있다.

반응 종료 후에 얻어진 다층 구조 수지 입자의 단리 방법으로서, 예컨대 원심 분리기나 감압 여과기에 의해 탈수하고, 감압 건조기 등에 의해 건조하는 방법이나, 분무 건조 등을 들 수 있다.

또한 단리 전에, 다층 구조 수지 입자에 부착된 분산 안정제나 계면 활성제 나아가서는 부생성물인 유화 중합 입자를 제거하기 위해서 각각 적당한 세정을 수행하는 것이 바람직하다.

다층 구조 수지 입자의 건조는 상압 또는 감압하에 약 70°C 정도 이하의 저온으로 수행하는 것이 바람직하다. 건조 온도를 저온으로 수행하는 것은 일부 폴리머 입자가 용착하는 것을 막기 위함이다.

얻어진 다층 구조 수지 입자는 해쇄기(解碎機)에서 응집이 있으면 풀어주고, 예컨대, 100 400 메쉬 정도의 체에 내려 최종 제품으로 만들 수 있다.

또한 이들 다층 구조 수지 입자는 더욱이 소망에 따라 미립자형 실리카 등의 무기 미립자, 윤활제, 산화방지제, 내열 안정제, 자외선 흡수제, 실란 커플링제, 다른 폴리머 미립자 등과 혼합하여도 좋다.

본 발명의 도전성 다층 구조 수지 입자는 상기 다층 구조 수지 입자에 금속 피복함으로써 얻어진다.

그 금속 피복의 수법에는 ① 금속 입자와의 혼화, 또는 ② 무전해 도금 등을 들 수 있지만, 변형에 대하여 유연성을 갖도록 얇으면서도 입자와의 밀착성을 충분히 얻기 위해서는 후자가 바람직하다.

적용되는 도금 금속으로서는, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag 또는 Au 등을 들 수 있지만, 경제적인 면에서 Ni가 가장 대표적인 물질이 된다. Zn이나 Mn은 단독으로는 적용할 수 없지만, 합금으로서 적용 가능하다.

본 발명에 관한 무전해 도금 분말은 동종 금속의 단층 도금이어도 좋고, 2종 이상의 이종 금속에 의한 다층 도금이어도 좋다. 본 발명에 있어서는, 높은 도전성과 신뢰성을 얻기 위해서 첫 번째 층에 무전해 니켈 도금, 계속해서 두 번째 층으로서 무전해 금도금을 수행하는 것이 바람직하다.

또한, 미세한 도금 금속 입자는 그 종류나 도금 방법에 의해 결정질 또는 비정질 중 어느 것이어도 좋다. 더욱이, 같은 이유에서, 이 도금 금속 입자는 자성 또는 비자성을 나타내는 것일 수 있다.

무전해 금속 도금은 자체 공지의 방법 또는 그것에 준하는 방법으로 수행하여도 좋다.

예컨대, 구체적으로는, 우선 촉매인 Pd를 다층 구조 수지 입자 표면에 얇게 또한 균질하게 부여한 후, 무전해 금속 도금을 수행하는 방법 등을 들 수 있다. 이렇게 함에 따라, Pd로 이루어지는 촉매핵을 중심으로 하여 무전해 도금중의 금속 이온이 석출되고, 성장하기 때문에, 균질한 도금을 할 수 있다.

촉매인 Pd를 다층 구조 수지 입자 표면에 얇게 또한 균질하게 부여하는 활성화 처리 방법은 자체 공지의 방법 또는 그것에 준하는 방법으로 수행하여도 좋다.

구체적으로는, 예컨대, 미리 다층 구조 수지 입자의 표면을 크롬산, 과망간산으로 에칭하거나, 기계적으로 다층 구조 수지 입자의 표면을 거칠게 해준다. 에칭은 예컨대 약 50 ~ 70°C 정도의 크롬산 - 황산 혼합 용액에 수십 분 침지시킴으로써 수행할 수 있다.

이어서, (1) 가용성 제1주석염(예컨대, 염화제1주석 또는 플루오르화제1주석 등)의 약 1 ~ 10 g/L 정도의 염산 산성 수용액에 상온에서 수분 침지하거나 또는 그 수용액을 분무 처리하고, 염화팔라듐의 약 0.1 ~ 1 g/L 정도의 염산 산성 수용액에 상온에서 수분 침지하거나 또는 그 수용액을 분무 처리하는 방법, 또는 (2) 약 0.1 g/L 정도의 염화팔라듐 및 약 1 ~ 5 g/L 정도의 염화제1주석의 염산 산성 콜로이드 수용액에 상온에서 수분 침지시키고, 염산 혹은 황산, 또는 수산화나트륨의 10 ~ 20% 수용액에 상온에서 수분 침지시키는 방법을 들 수 있다.

이들 방법으로 금속 팔라듐이 생성되고, 다층 구조 수지 입자 표면에 금속 팔라듐이 부여된다.

상기 활성화 처리는 2가의 팔라듐 화합물과 아미노실란을 반응시킨 착화합물을 이용하여도 좋다. 즉, 그 착화합물은 가열함으로써 금속 팔라듐을 생성하고, 다층 구조 수지 입자 표면에 금속 팔라듐이 부여된다.

2가의 팔라듐 화합물로서는, 예컨대, 염화팔라듐(II), 플루오르화팔라듐(II), 브롬화팔라듐(II), 요드화팔라듐(II), 황산팔라듐(II), 질산팔라듐(II), 산화팔라듐(II) 또는 황화팔라듐(II) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

그 중에서도 할로젠화물이 바람직하며, 염화팔라듐(II)이 보다 바람직하다.

아미노실란으로서, 상기 2가의 팔라듐 화합물과 착체를 형성하는 아미노기 또는 이미노기를 가지며, 또한 2가의 팔라듐을 금속 팔라듐으로 환원할 수 있는 아미노실릴기를 갖는 것이 바람직하다.

이러한 아미노실란으로서, 예컨대 3 - (2 - 아미노에틸아미노프로필)디메톡시에틸실란, 3 - (2 - 아미노에틸아미노프로필)메톡시디에틸실란, 3 - (2 - 아미노에틸아미노프로필)트리에틸실란, 비스(에틸아미노)디메틸실란, 비스(부틸아미노)디메틸실란, 헥사메틸디실라잔, N,N' - 비스트리메틸실릴우레아, 1,1,3,3,5,5 - 헥사메틸시클로트리실라잔, 1,1,3,3,5,5,7,7 - 옥타메틸시클로테트라실라잔, 아미노메틸트리메틸실란, 부틸아미노메틸트리메틸실란, 이소프로필아미노메틸트리메틸실란, 2 - 아미노에틸아미노메틸디메틸페닐실란, 1,3 - 비스(2 - 아미노에틸아미노메틸) - 1,1,3,3 - 테트라메틸디실록산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

2가의 팔라듐 화합물과 아미노실란을 반응시킨 착화합물을 얻기 위해서는 공지의 방법을 이용하여도 좋으며, 예컨대, 3 - (2 - 아미노에틸아미노프로필)디메톡시에틸실란 5 ml에 메탄올 5 ml를 첨가하거나 또한 염화팔라듐(II) 20분간 진탕(振蕩)함으로써 제조할 수 있다.

얻어진 화합물에서는, 팔라듐 화합물이 아미노실란의 아미노기에 배위하고 있고, 가열하면 규소에 근접하는 메틸기의 수소에 의해 2가의 팔라듐은 환원되어 금속 팔라듐을 생성한다.

가열 온도는 약 50 ~ 200°C가 바람직하다.

또한, 다층 구조 수지 입자에 금속 이온과 킬레이트 또는 염을 형성할 수 있는 표면 처리를 행한 후, 팔라듐 이온을 담지시킨다고 하는 방법 등을 들 수 있다.

다층 구조 수지 입자에 금속 이온과 킬레이트 또는 염을 형성할 수 있도록 처리하는 방법으로서, 비폴리머성 표면 처리제로써 처리하는 방법을 들 수 있다.

본 발명에 있어서 비폴리머성 표면 처리제로는, 카르복실기, 에스테르기, 아미노기, 수산기, 니트릴기, 할로젠기, 실리콘 또는 티탄과 결합하는 알콕시기 등의 작용기를 적어도 1개 이상 갖는 유기 화합물로서 팔라듐 이온과 킬레이트 또는 염을 형성할 수 있는 것을 말한다.

이러한 표면 처리제의 구체적으로는 예로는 γ - 아미노프로필트리에톡시실란, N - β - 아미노에틸 - γ - 아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노실란 화합물; 헥사메틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 디아미노도데칸 등의 아미노 화합물; 말레산, 세바신산, 아디프산 등의 디카르복실산; 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디글리콜아민 등의 글리콜 화합물; 마론니트릴 등의 니트릴 화합물; 이소프로필트리(디옥틸피로포스페이트)티타네이트, 티타늄디(디옥틸피로포스페이트)옥시아세테이트, 이소프로필트리아소스테아로일티타네이트 등의 티타네이트 화합물; 리놀산, 리놀렌산 등의 불포화 지방산이 이용된다.

다층 구조 수지 입자에 팔라듐 이온을 상기 표면 처리제로써 담지시키기 위해서는 이 표면 처리제를 적당한 용매, 예컨대 물, 에틸알코올, 아세톤, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 디옥산 등의 유기 용매에 용해시켜 용액으로 만들고, 이 용액에 다층 구조 수지 입자를 침지 등의 방법에 의해 상온 또는 가열하에 접촉시킨 후 용매를 휘산(揮散)시키는 온식법이나, 헨셀믹서 등을 이용하여 기계적으로 용액을 피복시키는 건식법 등이 있다.

용액중의 표면 처리제의 농도 및 사용량은 다층 구조 수지 입자의 표면적 혹은 물성 등, 또는 표면 처리제나 용매 등의 종류에 따라 다르며, 특별히 정한 한도는 없지만, 적어도 다층 구조 수지 입자에 그 표면 처리제의 단분자층을 형성할 수 있는 양을 필요로 한다. 바람직한 형태의 하나로서는, 다층 구조 수지 입자의 비표면적 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 대해 약 0.3 ~ 100 mg 정도이다.

상기 표면 처리제로써 다층 구조 수지 입자의 표면에 팔라듐 이온을 담지시키는 방법으로는, 상기 표면 처리제와 팔라듐 이온과의 혼합 용액을 미리 조정하여 상기와 같은 처리를 수행하는 경우나, 미리 상기와 같은 표면 처리 후, 계속해서 팔라듐염 수용액으로 침지나 분무 혹은 침윤 혼합 조작으로써 수행하는 경우를 들 수 있다.

용매가 물인 경우에는 전자의 방법으로 미리 팔라듐 이온을 표면 처리제에 보충시킨 용액으로 처리하는 편이 조작상 바람직하다.

또, 어느 쪽의 경우에도, 가용성 팔라듐염의 농도는, 바람직하게는 약 0.05 ~ 1.0 g/L 정도, 보다 바람직하게는 약 0.05 ~ 0.5 g/L 정도이다.

여기서, 가용성 팔라듐염으로서, 예컨대, 전술한 2가의 팔라듐염을 들 수 있다.

이렇게 다층 구조 수지 입자의 표면에 팔라듐 이온을 담지시킨 후에는 용매를 가열 또는 풍건(風乾) 등 원하는 방법으로 제거하여 건조시킨다.

또, 표면 처리제가 가열에 있어서 탈수 축합하는 것에 대해서는 단순히 용매의 휘산뿐만 아니라, 약 0.5 ~ 3시간 정도, 약 110 ~ 130°C에서 가열 처리를 더 실시하여 경화시키는 것이 바람직하다.

다층 구조 수지 입자에 대한 팔라듐 이온의 담지량은 이들의 종류나 표면 처리제의 종류 또는 사용 목적에 따라 똑같지는 않지만, 대부분의 경우 팔라듐 금속으로서 약 0.001 ~ 0.1 중량% 정도, 바람직하게는 약 0.01% ~ 0.05 중량%의 범위가 적당하다.

다층 구조 수지 입자가 팔라듐 이온을 킬레이트 또는 염으로서 보충할 수 있는 경우에는 상기 표면 처리가 필요없다.

그와 같은 다층 구조 수지 입자로서는, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 시아노기, 수산기, 니트릴기 또는 카르복실기의 1종 또는 2종 이상을 최외층의 표면에 갖는 것을 들 수 있다.

이러한 다층 구조 수지 입자에 팔라듐 이온을 담지시키기 위해서는 전술한 방법과 동일한 방법을 이용하여도 좋다.

통상은 계속해서 무전해 도금 처리를 수행하지만, 다층 구조 수지 입자에 포착된 팔라듐 이온을 이하에 기술하는 도금액으로 이용하는 환원제에 의해 환원시키는 조작을 미리 수행해 두어도 좋다.

이 환원 처리는 팔라듐 이온의 포착 처리 후에 환원제를 첨가하여도 좋지만, 바람직하게는 포착 처리후, 분리 및 수세한 후에 다음 도금 공정으로 이행시키기 위해서 조제한 수성 현탁체에 환원제를 용액으로서 또는 그 자체를 첨가하여 활성화 처리를 완결시킨다.

환원제의 첨가량은 다층 구조 수지 입자의 비표면적에 따라 다르기 때문에 똑같지는 않지만, 현탁체에 대하여 약 0.01 10 g/L 정도가 적당하다. 이 경우, 착화제가 존재하고 있는 편이 바람직하지만, 반드시 필수 불가결한 것은 아니다. 착화제로서는, 이하에 기술하는 도금액으로 이용하는 착화제를 이용하여도 좋다.

또한, 온도는 상온이어도 좋고, 가온시켜도 좋으며, 특별히 한정되지는 않는다.

이러한 조작을 수행하면 균일한 촉매핵이 형성되기 때문에, 이것은 다음 무전해 도금 공정의 작용과 함께 강고한 연속성 도금 금속 피막을 형성할 수 있다.

상기와 같은 예비 공정을 거친 후, 무전해 도금을 수행한다.

무전해 도금하는 것에 대해, 응집한 다층 구조 수지 입자에 실시된 도금 피막은 마찰하에 사용시 미처리면의 노출이 생기는 경우가 있기 때문에, 이것을 피하기 위해 다층 구조 수지 입자를 충분히 분산시켜 두는 것이 바람직하다. 또, 동일한 이유로 전공정에서도, 충분한 분산 처리가 실시되는 편이 좋다.

수성 현탁체의 분산성은 다층 구조 수지 입자의 물성에 따라 다르기 때문에, 분산 방법은 적절하게 원하는 수단, 예컨대, 통상 교반에서 고속 교반, 혹은 호모믹서 또는 호모디스퍼와 같은 각종 분산기를 이용하여 다층 구조 수지 입자의 집괴를 가능한 한 제거한 1차 입자에 가까운 분산 상태의 현탁체를 조제하는 것이 바람직하다.

또, 다층 구조 수지 입자를 분산시키는 데 있어서, 예컨대 계면 활성제 등의 분산제를 소망에 따라 이용할 수 있다. 그 계면 활성제는 당업계에서 이용되고 있는 자체 공지된 것을 이용하여도 좋다.

현탁체의 농도는 특별히 한정할 이유는 없지만, 슬러리 농도가 낮으면 도금 농도가 저하하기 때문에 처리 용량이 커지므로 경제적이지 못하고, 또한, 반대의 그 농도가 진해지면 다층 구조 수지 입자의 분산성이 나빠지기 때문에 다층 구조 수지 입자의 물성에 따라 적절하게 원하는 슬러리 농도로 설정하면 좋다.

대부분의 경우 슬러리의 농도는 약 1 500 g/L 정도, 바람직하게는 약 5 300 g/L 정도의 범위에 있다.

또한, 이 현탁체내의 다층 구조 수지 입자를 도금하는 것에 대해, 도금이 효과적으로 실시되도록 현탁체의 온도를 도금 가능 온도, 대부분의 경우, 약 55℃ 정도 이상으로 미리 조절해 두는 것이 바람직하다.

다음에, 다층 구조 수지 입자의 수성 현탁체의 조제는 무전해 도금액을 구성하는 적어도 1종의 약제를 함유하는 수성 매체, 특히, 착화제의 수용액을 분산매로서 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 제1 공정의 환원 처리 후에는 특별히 분리 조작을 필요로 하지 않기 때문에, 수소 가스의 발생이 종료된 후 그대로 제2 공정의 조작으로 연속적으로 이행하면 좋다.

상기에 있어서, 무전해 도금액을 구성하는 성분의 적어도 1종은 착화제, 산 또는 알칼리제, 계면 활성제를 주로 의미하고, 소망에 따라 도금 노화액을 이용할 수 있다.

그 착화제는 통상 도금 금속 이온에 대하여 착화 작용이 있는 화합물을 말하고, 예컨대 시트르산, 히드록시아세트산, 타르타르산, 말산, 젖산, 글루콘산 등의 카르복실산 또는 그 알칼리 금속염이나 암모늄염 등의 카르복실산염, 글리신 등의 아미노산, 에틸렌디아민, 알킬아민 등의 아민류, 기타 암모늄, EDTA, 피로인산(염) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 사용하여도 좋다.

착화제의 현탁체에 있어서의 함유량은 약 1 100 g/L 정도, 바람직하게는 약 5 50 g/L 정도의 범위로 한다.

또한, 산 혹은 알칼리제, 또는 계면 활성제는 당업계에서 사용되고 있는 공지의 물질을 공지의 비율로 이용하여도 좋다.

또한, 다층 구조 수지 입자의 수성 현탁체의 pH는 4 14의 범위에 있지만, 이 범위의 설정은 도금 금속 및 이용하는 환원제의 종류에 따라 다르다. 일례를 들면 표 1과 같다.

[표 1]

피복 금속	환원제	적정 범위 (pH)
니켈	차아인산Na	4 10
니켈	수소화붕소Na 또는 K	7 14
니켈	히드라진	9 13
구리	포르말린	8 12
은	수소화붕소Na 또는 K	8 14
금	수산화붕소Na 또는 K	8 14

주: 표중 Na는 나트륨을 나타내고, K는 칼륨을 나타낸다.

이와 같이 하여 조제한 다층 구조 수지 입자의 수성 현탁체에 무전해 도금 반응을 시키기 위해서 미리 조제된 도금액을 서서히 첨가한다. 이 경우, 그 현탁체에 무전해 도금 구성액을 적어도 2개의 분액으로 나누어 각각 개별 또한 동시에 첨가하여 도금 반응을 시키는 것이 바람직하다.

무전해 도금 구성액으로서, 금속염, 환원제, 기타 상기한 착화제, pH 조정제 혹은 소망에 따라 첨가할 수 있는 광택 부여제 등을 들 수 있다.

적용되는 금속염으로서, 예컨대, 황산니켈 혹은 염화니켈 등의 니켈염, 황산구리 혹은 질산구리 등의 구리염, 황산코발트, 염화철 혹은 황산철 등의 철염, 질산은 혹은 시안화 은 등의 은염, 시안화 금 혹은 염화금산 등의 금염, 염화팔라듐 등의 팔라듐염, 또한, 소망에 따라 아연 혹은 망간 등의 가용성염도 합금 성분으로서 이용할 수 있다.

이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여도 좋다.

다음에 환원제로서는, 예컨대 차아인산나트륨, 수소화붕소나트륨, 수소화붕소칼륨, 디메틸아민보란, 히드라진 또는 포르말린 등이 이용된다.

이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 혼합하여도 좋다.

금속염과 환원제의 첨가해야 할 배합 비율은 이들의 조합에 따라 다르기 때문에 똑같지는 않지만, 대부분의 경우 이들의 조합과 적절한 배합 비율은 대략 표 2와 같은 관계에 있는 것이 바람직하다.

[표 2]

금속염	환원제	배합비(몰비)
니켈	차아인산Na	1:2 3
니켈	수소화붕소Na 또는 K	1:1.5 2.5
니켈	히드라진	1:3 5
구리	포르말린	1:3 5
은	수소화붕소Na 또는 K	1:1.1 1.5
금	수산화붕소Na 또는 K	1:1.1 1.5

주: 표 중, Na는 나트륨을 나타내고, K는 칼륨을 나타낸다.

약제 농도는 각 약제의 포화 농도까지로 좋고 특별히 한정하지 않지만, 얇은 경우는 경제적이지 않기 때문에 실용적인 면에서 이 농도의 하한 값이 자연히 한정된다.

약제 용액의 첨가 속도는 도금 반응에 직접적으로 영향을 미치고, 다층 구조 수지 입자의 표면적 또는 물성 등에 현저히 관계하기 때문에, 이들을 고려하여 도금 피막의 얼룩이 생기지 않도록 균일 또한 강고한 피막을 형성시키도록 제어하여 첨가할 필요가 있으며, 서서히 정량적으로 첨가하는 편이 바람직하다.

또, 당연한 일이지만, 소망에 따라 교반, 초음파 분산 처리 등을 부여해 두는 것이 바람직하고, 또한, 온도도 제어할 수 있도록 설정해 두는 것이 바람직하다.

무전해 도금액은 수성 현탁체에 첨가하여 그 용량의 대소에 따라 희석되기 때문에, 통상의 도금액 농도의 도금조(bath)에 피도금 기재인 다층 구조 수지 입자를 침지 처리하여 도금 조작을 수행하는 것과 달리 통상의 도금액 농도보다 진한 상태로 사용할 수 있다.

도금액을 첨가함으로써 신속하게 도금 반응이 시작되지만, 각 약제가 적절한 비율로 첨가되면 첨가한 금속염은 전부 환원되고, 다층 구조 수지 입자 표면에 석출되기 때문에, 첨가량에 따라 도금 피막의 막 두께를 임의로 조절할 수 있다.

이와 같이 하여 얻은 금속 피복 다층 구조 수지 입자는 그 위에 이종 금속을 몇 층이나 더 피복할 수 있다.

이 경우, 상기한 도금 반응 종료후, 이종 금속 도금액을 동일한 조작으로 첨가하여도 좋고, 또는 한번 반응액을 분별하고, 새로운 현탁액을 조제하여 새롭게 이종 금속 도금액을 첨가하여도 좋다.

본 발명에 있어서는, 첫 번째 층에 니켈 도금, 계속해서 두 번째 층에 금도금을 수행하는 것이 바람직하고, 첫 번째 층의 니켈 도금의 두께는 약 0.05 ~ 0.3 μm 정도, 두 번째 층의 금도금의 두께는 그것보다 얇게 약 0.005 ~ 0.05 μm 정도의 범위에서 수행된다.

도금액의 첨가 종료후, 수소 가스의 발생이 완전히 인지되지 않게 되기 때문에, 바람직하게는 또 잠시 교반을 계속하여 숙성시키고, 도금 반응 조작을 종료한다.

계속해서 통상적인 방법에 의해 분리, 세정 및 건조한 후, 소망에 따라 해쇄하여 도전성 다층 구조 수지 입자를 얻는다.

도전성 다층 구조 수지 입자의 10% 압축 강도는 약 0.2 ~ 5.0 kg/mm^2 정도, 바람직하게는 약 0.5 ~ 3.5 kg/mm^2 정도로 하는 것이 바람직하다.

상기 10% 압축 강도의 범위가 바람직한 이유가 도전성 다층 구조 수지 입자가 용이하게 지나치게 변형되어 도전성 다층 구조 수지 입자의 주위에 존재하는 접착제 수지를 밀어내어 접속 부위에 접촉할 수 없어서 접속이 불안정하게 되거나, 도전 입자 사이가 단락되어 선간 절연 저항을 유지할 수 없게 되는 등의 문제를 일으키는 것을 방지하기 위해 ITO 전극의 크랙 발생을 억제하기 때문에, 또, 약간의 힘으로는 접속 부위에 충분히 면접촉하기 어렵게 되므로써 장기간에

걸친 접속 신뢰성이 결여되는 것을 막기 위해서이다.

또, 본 발명에서 규정하는 " 10% 압축 강도" 는 통상 사용되는 미소 압축시험기(시마쯔세이사꾸쇼 가부시기가이샤에서 제조한 상품명: MCTM - 500)를 이용한 경우의 도전성 다층 구조 수지 입자의 입자 크기가 10% 변위했을 때의 강도를 나타내는 것이다.

도전성 다층 구조 수지 입자의 복원율은 약 5 ~ 90% 정도, 바람직하게는 약 10 ~ 60% 정도인 것이 바람직하다. 접속에 필요한 접착압을 높게 유지하는 한편, 압축 강도가 높아지고, 이방 도전성 접착제의 접속에 매우 큰 힘이 필요하게 되는 것을 피하기 위해서 상기 범위가 바람직하다.

또, 본 발명에서 규정하는 " 복원율" 이란 상기한 미소 압축시험기에 의해 측정된 것으로, 하중을 1 g중 건 후에 하중을 제거하고, 변위가 원래로 되돌아가는 비율을 "%" 로 나타낸 것이다. 상세히 설명하면, 도전성 다층 구조 수지 입자에 미소 압축시험기로 하중을 걸게 되면 하중 - 압축 변위의 관계는 도 3에 도시된 바와 같이, 하중의 증가와 함께 압축 변위가 증가하고, 1 g중이 된 도면 중 A 점에서 하중을 제거하면 변위가 되돌아간다. 이 때의 압축 변위 a에 대한 복원량 b의 비율, 즉, $(b/a) \times 100$ 이 복원율(%)이다.

본 발명의 이방 도전성 접착제는 접착제를 구성하는 접착 수지, 전술한 도전성 다층 구조 수지 입자 및 각종 첨가제로 이루어진 것으로서, 도전성 다층 구조 수지 입자의 사용량은 접착제 수지 성분 100 중량부에 대하여 통상 약 0.1 ~ 20 중량부 정도, 바람직하게는 약 0.5 ~ 15 중량부 정도, 보다 바람직하게는 약 1 ~ 10 중량부 정도이다.

접속 저항이 높아지는 것을 피하고, 접속 신뢰성을 향상시키기 위해서, 또한 추가로 용융 점도가 상승하여 접속하기 때문에 매우 높은 압력이 필요하게 되는 것을 피하고, 접속의 이방성을 충분히 확보하기 위해서는 상기 범위내인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 이용되는 이방 도전성 접착제의 접착 수지 성분은 통상 접착제로서 이용되고 있는 것이라면 사용될 수 있다. 즉, 열가소성 수지, 열경화성 모두 가열에 의해 접착 성능이 발현되는 것이면 좋다.

구체적으로는, 에틸렌 - 아세트산비닐 공중합체, 카르복실 변성 에틸렌 - 아세트산비닐 공중합체, 에틸렌 - 이소부틸아크릴레이트 공중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리비닐에테르, 폴리비닐부티랄, 폴리우레탄, SBS 블록 공중합체, 카르복실 변성 SBS 공중합체, SIS 공중합체, SEBS 공중합체, 말레산 변성 SEBS 공중합체, 폴리부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 카르복실 변성 클로로프렌 고무, 스티렌 - 부타디엔 고무, 이소부틸렌 - 이소프렌 공중합체, 아크릴로니트릴 - 부타디엔 고무(이하, NBR이라 나타냄), 카르복실 변성 NBR, 아민 변성 NBR, 에폭시 수지, 에폭시에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지 또는 실리콘 수지 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합에 의해 얻어지는 것을 수지의 주성분으로서 조정된 것을 들 수 있다.

그 중에서 바람직하게는 열가소성 수지로서는 스티렌 - 부타디엔 고무나 SEBS 등이 재생성이 우수하다. 열경화성 수지로서는 에폭시 수지가 바람직하다. 이들 중 접착력이 높고, 내열성, 전기 절연성이 우수하며, 또한 용융 점도가 낮고, 저압력으로 접속할 수 있다고 하는 이점에서 에폭시 수지가 가장 바람직하다.

본 발명에 있어서 이용되는 이방 도전성 접착제에는 응력 완화제로서 고무 탄성을 갖는 입자를 첨가하는 것이 바람직하다.

응력 완화제로서의 고무 탄성을 갖는 입자는 접착 수지 경화물과 피접착 부재의 선팽창율의 차에 의해 생기는 휘어짐을 억제하고, 결과적으로 이방 도전성 접착제의 신뢰성을 높이는 것이다.

고무 탄성이란 통상은 작은 탄성을 또한 큰 파단 연신율을 가지며, 크게 변성했을 때에 그 외력을 제거하면 원래의 크기로 되돌아가는, 즉, 복원력을 갖는 재료가 지닌 성질이다.

고무 탄성을 갖는 입자로서는 예컨대 실리콘 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 부타디엔 함유 고무 등을 이용할 수 있다.

또한, 고무형 폴리머로 이루어지는 층을 포함한 다층 구조 입자가 취급성, 나아가서는 1차 입자로서의 분산성이 우수한 것에 따른 제조 재현성·안정성, 비용, 응력 완화 효과를 비롯한 종합적인 관점에서 바람직하다.

본 발명에 관한 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자는 적어도 1층이 고무 탄성을 갖는 고무형 폴리머로 이루어지는 다층 구조 입자로서, 예컨대, 톨루엔 가용분이 5% 이하이고, 또한 톨루엔 팽윤도가 50 500%인 것을 특징으로 하는 다층 구조 입자가 바람직하다.

본 발명에 있어서의 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자는 예컨대 이전의 단계의 중합체의 존재하에 이후의 단계의 중합체가 순차적으로 시드 중합하는 연속된 다단계 유화 중합법에 의해 얻을 수 있다.

구체적으로는, 우선 유화 중합에 의해 시드 라텍스를 조제하고, 계속해서, 시드 중합에 의해 첫 번째 층을 합성하며, 또한 시드 중합을 반복함으로써 두 번째 층 이후를 형성하여 다층 구조 입자를 얻을 수 있다.

이하 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자의 제조에 대해서 상세히 기술한다. 단, 이하의 구조의 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자는 본 발명의 하나의 형태이며, 이것에 한정되지는 않는다.

우선, 실온 25°C에 있어서, 첫 번째 층이 고무형 폴리머이고, 두 번째 층이 유리형 폴리머로 이루어지는 2층 구조 입자의 제조에 대해서 기술한다. 처음에 시드 입자의 중합은 요구 특성에 따른 단량체를 일괄 첨가하여 유화 중합함으로써 수행된다. 단량체로서는 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트가 바람직하다.

첫 번째 층의 중합은 시드 라텍스의 존재하에 고무형 폴리머를 형성하는 단량체를 유화 중합시킨다.

고무 탄성을 갖는 입자로서의 특성을 보다 발휘하기 위해 첫 번째 층을 구성하는 폴리머의 유리 전이 온도는 약 25°C 이하, 그 중에서도 -10°C 이하가 바람직하다.

여기서 유리 전이 온도란 동적인 점탄성 측정에 있어서의 $\tan \delta$ 의 피크값의 온도를 말한다.

이 첫 번째 층의 유화 중합에 있어서 이용하는 고무형 폴리머를 형성하는 단량체의 주요 성분으로서의 공역 디엔 또는 알킬기의 탄소수가 2 8인 알킬아크릴레이트 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

공역 디엔으로서, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등을 들 수 있지만, 특히, 부타디엔이 바람직하다.

알킬기의 탄소수가 2 8인 상기 알킬아크릴레이트로서는, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특히, 부틸아크릴레이트가 바람직하다.

이 첫 번째 층의 중합에 있어서는, 상기 공역 디엔 혹은 알킬아크릴레이트 또는 이들의 혼합물과 함께 이들에 공중합 가능한 단량체, 예컨대 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 또는 방향족 비닐리덴; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 또는 시안화 비닐리덴; 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 벤질아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등의 방향족(메타)아크릴레이트 등을 공중합시킬 수도 있다.

또한, 에폭시기, 카르복실기, 수산기, 아미노기 등의 작용기를 가진 단량체를 공중합시킬 수도 있다. 예를 들면 에폭시기를 갖는 단량체로서는, 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있고, 카르복실기를 갖는 단량체로서는, 메타크릴산, 아크릴산, 말레산 혹은 이타콘산을 들 수 있다. 또한, 수산기를 갖는 단량체로서는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 혹은 2-히드록시에틸아크릴레이트를 들 수 있다.

본 발명에 있어서는, 첫 번째 층의 중합에서의 공역 디엔의 사용에 관계없이 공중합성 단량체로서, 가교성 단량체 및 그라프트-중합성 단량체의 사용은 특히 바람직하고, 이에 따라 유기 용매, 고분자 중합체 용액 및 액상 수지 중에서의 보다 양호한 분산을 얻을 수 있다.

가교성 단량체는, 통상은 비닐기 등의 복수의 동종 중합성기를 가지며, 이들이 반응에 관여하는 단량체를 가리키며, 그라프트-중합성 단량체는 통상은 알릴기와 아크릴로일기의 조합과 같이 반응성이 다른 복수의 중합성기를 가지며, 이들이 반응에 관여하는 단량체를 가리킨다.

상기 가교성 단량체로서는, 디비닐벤젠 등의 방향족 디비닐 화합물, 에틸렌 글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 헥산디올디메타크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜디아크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 트리메틸올프로판디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등의 알칸폴리올폴리아크릴레이트 또는 알칸폴리올폴리메타크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특히, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트가 바람직하게 이용된다.

이러한 가교성 단량체는 첫 번째 층의 중합에 있어서 이용하는 전단량체 양의 약 0.2 ~ 10.0 중량% 정도, 바람직하게는 약 0.2 ~ 4.0 중량% 정도의 범위에서 이용할 수 있다.

그라프트-중합성 단량체로서, 예컨대 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴푸말레이트, 디알릴이타코네이트 등의 불포화 카르복실산알릴에스테르 등을 들 수 있지만, 특히, 알릴메타크릴레이트가 바람직하게 이용된다.

이러한 그라프트-중합성 단량체는 첫 번째 층의 중합에 있어서 이용하는 전단량체 양의 약 0.2 ~ 10.0 중량% 정도, 바람직하게는 약 0.2 ~ 4.0 중량% 정도의 범위에서 이용할 수 있다.

다음에 두 번째 층의 중합은 상술한 바와 같이 첫 번째 층의 고무형 폴리머 라텍스를 조제한 후, 그 존재하에 유리형 폴리머를 형성하는 단량체를 이용하여 수행되고, 유리 전이 온도 약 40°C 이상, 바람직하게는 약 60°C 이상을 갖는 유리형 폴리머를 최외층에 형성할 수 있다.

유리형 폴리머를 형성하는 단량체로서는 메틸메타크릴레이트 또는 스티렌과, 이들과 공중합 가능한 단량체가 바람직하게 이용된다.

메틸메타크릴레이트 또는 스티렌과 공중합 가능한 단량체로서, 에틸아크릴레이트 혹은 부틸아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 에틸메타크릴레이트 혹은 부틸메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트; 비닐톨루엔 혹은 α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 또는 방향족 비닐리덴; 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 또는 시안화 비닐리덴 등의 비닐 중합성 단량체를 들 수 있지만, 특히, 에틸아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴이 바람직하게 이용된다.

또한, 에폭시기, 카르복실기, 수산기, 아미노기 등의 작용기를 가진 단량체를 공중합시킬 수 있다. 예를 들면 에폭시기를 갖는 단량체로서는, 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있고, 카르복실기를 갖는 단량체로서는, 메타크릴산, 아크릴산, 말레산 혹은 이타콘산을 들 수 있다. 또한, 수산기를 갖는 단량체로서는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 혹은 2-히드록시에틸아크릴레이트를 들 수 있다.

두 번째 층의 중합에 있어서도, 공중합성 단량체로서, 가교성 단량체를 소량 이용함으로써, 보다 높은 분산성을 갖는 다층 구조 입자를 얻을 수 있다. 가교성 단량체를 이용하는 경우는, 전술한 가교성 단량체를 두 번째 층의 중합에 이용하는 전단량체 양의 약 5.0 중량% 정도 이하, 특히, 약 0.1 ~ 2.0 중량% 정도 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 다층 구조 입자에 있어서, 고무형 폴리머로 이루어지는 첫 번째 층은 다층 구조 입자 전체에 대하여 40 중량% ~ 90 중량%가 바람직하다.

다층 구조 입자의 제조에 있어서, 상기 단량체의 유화 중합에 이용하는 중합 개시제로서는, 예컨대 과황산나트륨 혹은 과황산칼륨 등의 과황산염계 중합 개시제; 아조비스이소부티로니트릴, 2,2' - 아조비스(2 - 아미디노프로판)이염산염, 2,2' - 아조비스((2 - (2 - 이미다졸린 - 2 - 일)프로판) 혹은 메틸프로판이소부티르산디메틸 등의 아조계 중합 개시제; 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물계 개시제를 들 수 있다.

또한, 중합에 이용하는 계면 활성제로서는, 도데실벤젠설포산나트륨 혹은 나트륨디옥틸설포속시네이트 등의 음이온성 계면 활성제; 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 혹은 폴리옥시에틸렌 모노 스테아레이트 등의 비이온성 계면 활성제를 들 수 있다.

다음에, 첫 번째 층이 유리형 폴리머, 두 번째 층이 고무형 폴리머, 세 번째 층이 유리형 폴리머로 이루어지는 3층 구조 입자의 제조에 대해서 기술한다.

여기서, 유리형 폴리머의 조성 또는 고무형 폴리머의 조성은 전술한 각각의 폴리머의 조성과 동일한 것을 이용할 수 있다.

우선 첫 번째 층의 중합은 전술한 시드 라텍스의 존재하에 유리형 폴리머를 형성하는 단량체를 이용하여 수행되고, 유리 전이 온도가 약 40°C 이상, 바람직하게는 약 60°C 이상을 갖는 유리형 폴리머를 첫 번째 층에 형성하는 것이 바람직하다.

계속해서 두 번째 층의 중합은 첫 번째 층 유리형 폴리머 라텍스의 존재하에 고무형 폴리머를 형성하는 단량체를 유화 중합시킨다. 두 번째 층을 구성하는 폴리머로서의 유리 전이 온도는 약 25°C 이하, 바람직하게는 약 -10°C 이하이다.

마지막으로 세 번째 층의 중합은 상술한 바와 같이 2층 라텍스의 존재하에 유리형 폴리머를 형성하는 단량체를 이용하여 수행되고, 유리 전이 온도 약 40°C 이상, 바람직하게는 약 60°C 이상을 갖는 유리형 폴리머를 최외층에 형성하는 것이 바람직하다.

이와 같이 제조된 3층 구조 입자에 있어서, 고무형 폴리머로 이루어지는 두 번째 층이 3층 구조 입자 전체에 대하여 약 30 중량% ~ 80 중량% 정도인 것이 바람직하고, 첫 번째 층:두 번째 층:세 번째 층=10 : 50:30 : 80:10 : 60(중량비) 정도가 바람직하다.

본 발명에 관한 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자는 4층 이상이어도 좋다. 단, 고무형 폴리머로 이루어지는 층이 적어도 1층 이상 존재해야만 하고, 최외층은 유리형 폴리머로 이루어지는 것이 바람직하다.

또한 고무형 폴리머로 이루어지는 층의 중량 비율이 다층 구조 입자 전체에 대하여 약 30 중량% ~ 80 중량% 정도인 것이 바람직하다.

이와 같이 하여 제조된 다층 구조 입자의 입자 크기는 특별히 제한하지 않지만, 통상 약 100 ~ 1000 nm 정도, 바람직하게는 약 120 ~ 750 nm 정도이다.

본 발명에 관한 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자는 톨루엔 가용분이 5% 이하이고, 또한 톨루엔 팽윤도가 50 ~ 500% 인 것이 바람직하다.

여기서 톨루엔 가용분이란 일정량의 다층 구조 입자를 20배량의 톨루엔에 침지시켰을 때에 톨루엔중에 용출된 성분의 원래의 다층 구조 입자에 대한 중량비를 말한다. 또한 톨루엔 팽윤도란 일정량의 다층 구조 입자를 10배량의 톨루엔에 침지하여 일정시간 경과후의 팽윤에 의한 체적 증가량을 나타낸다.

유화 중합 종료후, 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자에 윤활제 및/또는 무기입자의 유화액, 혹은 현탁액을 첨가하여도 좋다.

본 발명에 있어서의 다층 구조 입자와 윤활제 및/또는 무기 입자와의 혼합 비율은 다층 구조 입자 100 중량부에 대하여, 윤활제 및/또는 무기 입자 약 0.3 ~ 10 중량부 정도가 바람직하다.

윤활제로서는, 유동 파라핀, 파라핀 왁스, 마이크로 왁스 혹은 폴리에틸렌 왁스 등의 탄화수소계 왁스; 스테아린산, 12-히드록시스테아린산 혹은 스테아릴알콜 등의 지방산 고급 알콜계 왁스; 스테아린산아미드, 올레산아미드, 에루크산아미드, 메틸렌비스스테아린산아미드, 에틸렌비스스테아린산아미드 혹은 에틸렌비스올레산아미드 등의 아미드계 왁스; 스테아린산부틸, 스테아린산모노글리세리드, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트, 경화 파마자유 혹은 스테아릴스테아레이트 등의 에스테르계 왁스; 스테아린산칼슘, 스테아린산아연, 스테아린산마그네슘 혹은 스테아린산납 등의 금속 비누 등이 이용된다.

무기 입자로서는, 알루미늄 등의 알루미늄 화합물, 탄산칼슘 등의 칼슘 화합물, 산화티탄 등의 티탄 화합물, 또는 콜로이드성 실리카 등의 실리콘 화합물 등이 이용된다.

본 발명의 다층 구조 입자는 상기한 바와 같이 제조하고, 이것을 동결 용해하여 입자를 분리한 후, 원심 탈수, 건조하여 입상, 후레이크형 또는 분체로서 추출할 수 있다.

분무기·드라이어에 의한 분무 건조나 염색에 의한 다층 구조 입자의 추출 방법도 있지만, 불순물의 혼입을 허용하지 않는 전기·전자 재료 등에 사용하는 경우는 동결 용해를 거치는 방법이 바람직하다.

본 발명에 관한 이방 도전성 접착제에는, 그 외에 점착 부여제, 반응성 조제, 금속 산화물, 광 개시제, 증감제, 경화제, 가황제, 열화 방지제, 내열 첨가제, 열전도 향상제, 연화제, 착색제, 각종 커플링제 또는 금속 불활성제 등을 적절히 첨가하여도 좋다.

점착 부여제로서는, 예컨대 로진, 로진 유도체, 테르펜 수지, 테르펜페놀 수지, 석유 수지, 쿠마론-인덴 수지, 스티렌계 수지, 이소프렌계 수지, 알킬페놀 수지, 크실렌 수지 등을 들 수 있다.

반응성 조제 즉, 가교제로서는, 예컨대 폴리올, 이소시아네이트류, 멜라민 수지, 요소 수지, 유트로핀류, 아민류, 산무수물, 과산화물 등을 들 수 있다.

본 발명의 이방 도전성 접착제는 통상 당업자 사이에서 널리 사용되고 있는 제조 장치를 이용하고, 본 발명의 도전성 다층 구조 수지 입자, 접착제 수지 성분, 경화제, 또한 소망에 따라 각종 첨가제를 배합하며, 점착성 수지 성분이 열경화성 수지인 경우는 유기 용매 중에서 혼합함으로써 열가소성 수지의 경우는 접착제 수지 성분의 연화점 이상의 온도, 구체적으로는 약 50 ~ 130°C 정도, 바람직하게는 약 60 ~ 110°C 정도에서 용융 혼련함으로써 제조된다.

실시에 :실시에 및 비교예중에 사용되는 약어는 하기와 같다.

단량체

n-부틸아크릴레이트BA

메틸메타크릴레이트MMA

에틸아크릴레이트EA

스티렌SM

가교성 단량체

1,4 - 부틸렌글리콜디아크릴레이트BGA

디비닐벤젠DVB

그래프트 - 중합성 단량체

알릴메타크릴레이트ALMA

분산제

비누화도 88% 폴리비닐알콜PVA

인산삼칼슘TCP

기타

디옥틸설포숙신산나트륨염SSS

탈이온수DIW

탄산수소나트륨SHC

과황산나트륨SPS

라우로일퍼옥사이드LPO

2,2' - 아조비스이소부티로니트릴AIBN

전하 제어제P - 53

(오리엔트카가꾸고교 가부시키가이샤에서 제조한 제4급 암모늄염)

변성 아크릴 수지BR - 77

(미쓰비시레이온 가부시키가이샤에서 제조한 카르복실기 변성 아크릴 수지)

또한, 수학적 1에 의해 각 층의 Tg를 계산할 때, 각 성분의 단독 중합체의 Tg로서, 이하의 값을 이용하고 있다.

BA - 40°C

MMA130°C

EA - 24°C

SM105°C

BGA100°C

DVB100°C

ALMA100°C

중량 평균 입자 크기의 측정 방법

현탁 중합 또는 분산 중합에 의해 합성한 다층 구조 수지 입자에 대해서는, 코울터 멀티사이저 II(베크만·코울터 가부시킴이사에서 제조한 상품명)를 이용하여 전기 저항법에 의해 측정하였다. 또한, 유화 중합에 의해 합성한 다층 구조 입자에 대해서는 오오쓰카덴시(가부시킴이사에서 제조한 동적 광산란 측정 장치(LPA - 3000/LPA - 3100))를 이용하여 동적 광산란법에 의해 측정하였다.

10% 압축 강도, 복원율의 측정

미소 압축시험기 MCTM - 500(시마즈세이사쿠쇼 가부시킴이사에서 제조한 상품명)을 이용하여 10% 압축 강도는 시험 모드; 1(압축 시험), 시험 하중; 50 g중, 변위 풀 스케일; 50 μ m, 압자; 평면 50 μ m ϕ , 부하 속도 1.975 g중/sec이라는 조건으로 측정하였다.

복원율은 시험 모드; 2(부하·제하 시험), 반전 하중; 1.00 g중, 부하 속도; 0.455 g중/sec, 변위 풀 스케일; 50 μ m, 압자; 평면 50 μ m ϕ , 원점용 하중; 0.1 g중이라는 조건으로 측정하였다.

실시에 1

도전성 다층 구조 수지 입자 A의 제조

7 리터 중합 용기내에 DIW 2870 g 및 5% PVA 수용액 430 g을 첨가하여 TK 호모믹서(도꾸슈기카고교 가부시킴이사에서 제조한 상품명)에 의해 11000 rpm에서 교반을 수행하면서 미리 중합 개시제로 LPO 14.6 g이 용해된 MM A 595 g, BA 341 g, BGA 19.5 g, ALMA 19.5 g으로 이루어지는 단량체 혼합액을 일괄 첨가하였다. 또한 1시간 분산 처리를 수행하여 단량체 액적을 얻었다.

이 용기에 교반기 및 환류 냉각기를 부착하고, 질소 기류하에서 교반하면서 55°C로 승온하였다. 그대로 2시간 반응시킨 후, 60°C로 승온하고, 이하에 나타내는 두 번째 층을 형성하는 단량체 유화액을 10분에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다.

두 번째 층을 형성하는 단량체 유화액

MMA451.5 g

EA52.5 g

BGA10.5 g

AIBN10.5 g

1% SSS 수용액210.0 g

1% SHC 수용액52.5 g

DIW105.0 g

중합이 시작되고 발열 피크가 관측된 시점에서 80°C까지 승온하여 2시간 숙성 반응시켰다.

얻어진 현탁액으로부터 25% 수산화나트륨 수용액 및 35% 과산화수소수에 의해 PVA를 제거하고, 실온까지 냉각시킨 후 원심기를 이용하여 탈수 세정하고, γ -아미노프로필트리메톡시실란 1.5 g을 메탄올 13.5 g에 용해한 것을 균질하게 뿌려 충분히 혼합하였다.

더욱이, 60°C에서 하룻동안 송풍 건조시키고, 200 메쉬의 체에 내림으로써 다층 구조 수지 입자 1350 g을 얻었다. 계속해서, 분급기 터보플렉스 50 ATP(호소카와 미크론 가부시키키가이샤에서 제조한 상품명)에 의해 공기 분급을 행하고, 무전해 니켈 도금을 0.1 μm 두께, 무전해 금도금을 0.02 μm 두께로 실시하여 금속 피복 다층 구조 수지 입자 A를 얻었다.

이 금속 피복 다층 구조 수지 입자 A의 중량 평균 입자 크기는 4.9 μm 이고, 입자 크기 분포 dw/dn 는 1.14였다. 또한, 금속 피복 다층 구조 수지 입자 A의 (1)식에 의해 구해지는 T_g 는 제1 층이 47°C, 제2 층이 105°C이다.

실시예 2

도전성 다층 구조 수지 입자 B의 제조

분산 중합에 의해 조제한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 금속 피복 다층 구조 수지 입자 B를 얻었다.

이 금속 피복 다층 구조 수지 입자 B의 중량 평균 입자 크기는 4.8 μm 이고, 입자 크기 분포 dw/dn 는 1.07이었다. 또한, 금속 피복 다층 구조 수지 입자 B의 (1)식에 의해 구해지는 T_g 는 제1 층이 47°C, 제2 층이 105°C이다.

실시예 3

도전성 다층 구조 수지 입자 C의 제조

표 1에 나타내는 조성의 3층 다층 구조 수지 입자로 하고, 이하에 기재하는 3가지 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 금속 피복 다층 구조 수지 입자 C를 얻었다.

① 분산 안정제로서는 TCP를 단량체 100 중량부에 대하여 15 중량부, PVA 대신에 이용하였다. ② 첫 번째 층의 중합시에 입자 크기를 뚜렷하게 할 것을 목적으로 단량체 100 중량부에 대하여 BR-77을 1 중량부, 미세화한 P-53을 0.5 중량부 단량체 혼합액에 더 첨가하였다. ③ TCP의 2배량의 35% 염산을 첨가함으로써 TCP를 용해하고, 탈수, 세정하였다.

이 금속 피복 다층 구조 수지 입자 C의 중량 평균 입자 크기는 5.1 μm 이고, 입자 크기 분포 dw/dn 는 1.10이었다. 또한, 이 다층 구조 수지 입자 C의 (1)식에 의해 구해지는 T_g 는 제1 층이 105°C, 제2 층이 36°C, 제3 층이 106°C이다.

실시예 4

고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자의 제조

3리터 중합 용기내에 DIW 121 g, 1% NP 수용액 3.1 g, 1% SHC 수용액 20.5 g을 준비하여 질소 기류하에서 교반하면서 70°C로 승온하였다. EA 10.2 g을 첨가하고, 10분간에 걸쳐 분산시킨 후, 2% SPS 수용액 5.1 g을 첨가하여 1시간 교반하에 반응시켰다. 마지막으로 DIW 561 g으로 희석하여 시드 라텍스로 하였다.

계속해서 70°C에 있어서 2% SPS 수용액 85 g을 첨가하고, 이하의 단량체 유화액 1264.8 g을 240분에 걸쳐 연속 공급한 후, 90°C로 승온하여 1시간 숙성 반응을 행하여 중심 핵을 이루는 입자를 함유하는 라텍스를 얻었다.

[첫 번째 층을 형성하는 단량체 유화액]

BA789.4 g

BGA16.8 g

ALMA33.6 g

1% NP 수용액340.0 g

1% SHC 수용액42.5 g

DIW42.5 g

다음에 70°C로 냉각하여 두 번째 층의 중합을 수행하였다.

2% SPS 수용액 15 g을 첨가하고, 이하의 단량체 유화액 270 g을 180분에 걸쳐 연속 공급한 후, 90°C로 승온하여 1 시간 숙성 반응시켰다.

[두 번째 층을 형성하는 단량체 유화액]

MMA133.5 g

EA15.0 g

BGA1.5 g

1% NP 수용액60.0 g

1% SHC 수용액15.0 g

DIW45.0 g

숙성 종료후, 30°C까지 냉각시키고, 300 메쉬의 스테인레스 철망으로 여과하여 중량 평균 입자 크기 0.57 μm 의 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자를 함유하는 라텍스를 얻었다.

이 라텍스를 -30°C에서 동결시키고, 융해후, 원심기로 탈수, 세정한 후, 60°C에서 하룻동안 송풍 건조시켜 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자 950 g을 얻었다.

실시예 5

이방 도전 접착제 A의 제조

에폭시 수지(에포토토 YD - 128; 도토카세이 가부시킴이샤에서 제조한 상품명) 30 중량부, 페녹시 수지(페노토토 Y P - 50; 도토카세이 가부시킴이샤에서 제조한 상품명) 40 중량부, 경화제(노바큐어 HX3921HP; 아사히카세이 가부시킴이샤에서 제조한 상품명), 실란 커플링제(KBE - 503; 신에츠카가꾸 가부시킴이샤에서 제조한 상품명) 1 중량부, 메틸에틸케톤 18부를 충분히 혼합한 후, 마지막으로 실시예 1에서 얻어진 도전성 다층 구조 수지 입자 A를 5 중량부 균질하게 분산시켜 이방 도전성 접착제 A를 얻었다.

이러한 이방 도전성 접착제 A를 표면 처리한 50 μm 두께의 PET 필름상에 막 두께 15 μm 의 마무리 두께로 도포, 건조시킨 후 2 mm 폭으로 재단함으로써 이방 도전성 접착 필름을 얻었다.

이방 도전성 접착제에 의한 접속

1.1 mm 두께의 전면 ITO 전극(ITO solid electrode)(면적 저항을 30 $\Omega/\square$)을 갖는 유리 기판에 이방 도전성 접착 필름을 붙인 후, PET 필름을 박리하였다. 계속해서, 75 μm 두께의 폴리이미드에 패턴 폭 25 μm , 패턴 피치 75 μm 의 패턴을 형성한 TCP와 가압착시킨 후, 가열 온도 160°C, 가열 시간 15초, 압력 30 kg/cm²로 가열 압착에 의해 접속하였다.

이방 도전성 접착제의 평가

TCP에 있어서 인접하는 2개의 구리 단자 사이의 도통 저항을 측정하였다(초기 저항). 도통 저항이 10 Ω 를 넘으면 실용상 바람직하지 못하다. 접속 신뢰성으로서는, 85°C×30분 - 40°C×30분의 열충격 시험을 1000 사이클 수행한 후의 도통저항 및 80°C, 90% RH에 있어서 1000 시간 방치하는 고온 고습 시험을 수행한 후의 도통 저항을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

실시예 6

이방 도전 접착제 B의 제조

도전성 다층 구조 수지 입자로서, 실시예 2에서 제조한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 이방 도전성 접착제 B를 얻었다. 이들의 이방 도전성 접착제를 이용하여 실시예 5와 마찬가지로 평가를 수행하였다.

실시예 7

이방 도전 접착제 C의 제조

도전성 다층 구조 수지 입자로서 실시예 3에서 제조한 것을 사용하고, 접착제 성분에 실시예 4에서 나타난 고무 탄성을 갖는 다층 구조 입자를 수지 성분 100 중량부에 대하여 5 중량부 첨가하는 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 수행하여 이방 도전성 접착제 C를 얻었다.

이들 이방 도전성 접착제를 이용하여 실시예 5와 마찬가지로 평가를 수행하였다

비교예 1

도전성 다층 구조 수지 입자 D의 제조

제1 층에 있어서의 그라프트-중합성 단량체 ALMA 대신에 MMA를 함유하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 다층 구조 수지 입자 D를 얻었다.

이 도전성 다층 구조 수지 입자 D의 중량 평균 입자 크기는 4.9 μm 이고, 입자 크기 분포 dw/dn 는 1.14였다. 또한, 이 도전성 다층 구조 수지 입자 D의 (1)식에 의해 구해지는 Tg는 제1 층이 48°C, 제2 층이 105°C이다.

비교예 2

도전성 다층 구조 수지 입자 E의 제조

제1 층과 제2 층이 반대의 조성으로 이루어지는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 다층 구조 수지 입자 E를 얻었다.

이 도전성 다층 구조 수지 입자 E의 중량 평균 입자 크기는 4.9 μm 이고, 입자 크기 분포 dw/dn 는 1.14였다. 또한, 이 도전성 다층 구조 수지 입자 E의 (1)식에 의해 구해지는 T_g 는 제1 층이 105°C, 제2 층이 47°C이다.

비교예 3 및 4

이방 도전 접착제 D, E의 제조

도전성 다층 구조 수지 입자로 하고, 비교예 1 또는 2에서 제조한 도전성 다층 구조 수지 입자 D 및 E를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 이방 도전성 접착제 D 및 E를 얻었다.

이들의 이방 도전성 접착제를 이용하여 실시예 5와 마찬가지로 평가를 수행하였다.

[표 3]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
		A	B	C	D	E
제1층	BAMMASMDVBBGAALMA	356122	356122	990.50.5	35632	108622
(제2층)	BAMMABGAALMA			415522		
최외층	MMAEABABGAALMA	861022	861022	88102	861022	613522
제1층/(제2층)/최외층		65/35	65/35	30/45/25	65/35	65/35
제1층(제2층)최외층		47105	47105	10536106	48105	10547
입자 크기 $dw(\mu\text{m})$ 입자지름분포 $dw/dn10\%$ 압축 강도(kgf/cm^2) 복원율(%)		4.91.142.858	4.81.072.551	5.11.102.164	4.91.142.236	4.91.141.816
제1층/(제2층)/최외층)		연질/경질	연질/경질	경질/연질/경질	연질/경질	경질/연질

[표 4]

실시예, 비교예		실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 3	비교예 4
금속피복다층구조수지입자		A	B	C	D	E
도통 저항	초기 저항(Ω) 열충격 시험후 저항(Ω) (1) 고온고습 시험후 저항(Ω) (2)	2.13.93. 2	1.83.25. 1	1.62.32. 1	2.4675 2	2.613851

(1) - 40°C×30분 85°C×30분을 1000 사이클

(2) 80°C, 90% RH에서 1000 시간

발명의 효과

본 발명에 관한 도전성 다층 구조 수지 입자는 유연성과 경질성이라는 상반되는 성질을 겸비하여 작은 압축 강도로 변형하는 한편, 복원율도 우수하다.

본 발명에 관한 이방 도전성 접착제는 상기 도전성 다층 구조 수지 입자를 함유하고 있기 때문에, 접속시키는 데 큰 힘을 필요로 하지 않고, 그 결과 ITO 전극의 크랙 발생을 억제할 수 있다. 또한, 접속 면적도 커지기 때문에 전기적 접속의 신뢰성도 향상된다고 하는 효과도 발휘한다.

또한, 본 발명에 관한 이방 도전성 접착제는 함유되어 있는 도전성 다층 구조 수지 입자는 복원율도 우수하기 때문에, 접속 부위에 높은 접착압으로 접착하기 위해 접착 저항을 장기간에 걸쳐 일정하게 유지하기 쉽다고 하는 효과도 발휘한다.

더욱이, 본 발명에 관한 이방 도전성 접착제는 고무 탄성을 갖는 입자, 특히, 다층 구조 입자를 함유하기 때문에, 접착 수지 경화물과 피접착 부재의 선팽창율의 차에 의해 생기는 휘어짐을 억제함으로써 결과적으로 이방 도전성 접착제의 신뢰성을 높일 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

내층의 적어도 1층 이상이 최외층보다 유연하고, 인접하는 2층의 1층 이상이 화학적으로 결합되며, 또한 최외층의 표면이 금속으로 피복된 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 가장 유연한 층의 유리 전이 온도와 가장 경질인 층의 유리 전이 온도의 차가 20°C 이상인 것을 특징으로 하는 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 화학적으로 결합되어 있는 인접하는 2층 중 1층 이상이 그래프트 - 중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 중심부의 핵이 경질인 층, 중간층이 중심부보다 유연한 층, 최외층이 중간층보다 경질인 층의 3층으로 이루어지고, 또한 각 층간이 서로 화학적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 도전성 다층 구조 수지 입자의 10% 변형시에 있어서의 압축 강도가 10 kgf/mm² 이하인 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 더욱이 도전성 다층 구조 수지 입자의 복원율이 50~90%인 것을 특징으로 하는 도전성 다층 구조 수지 입자.

청구항 7.

접착제 수지 성분 및 제1항에 기재한 도전성 다층 구조 수지 입자를 함유하는 이방 도전성 접착제.

청구항 8.

제7항에 있어서, 접착성 수지 성분이 고무 탄성을 갖는 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방 도전성 접착제.

청구항 9.

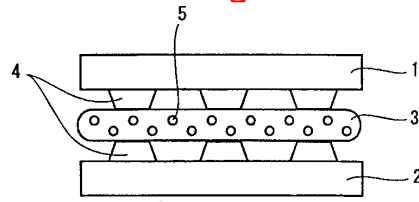
제8항에 있어서, 고무 탄성을 갖는 입자가 2층 이상의 다층 구조 입자인 것을 특징으로 하는 이방 도전성 접착제.

청구항 10.

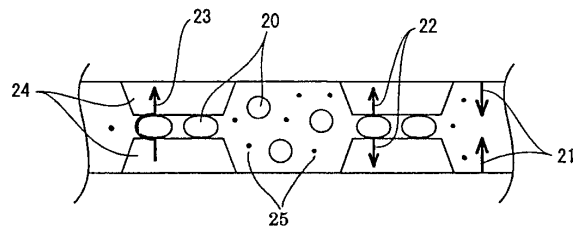
제9항에 기재한 고무 탄성을 갖는 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 응력 완화제.

도면

도면 1



도면 2



도면 3

