



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월15일
(11) 등록번호 10-0795309
(24) 등록일자 2008년01월09일

(51) Int. Cl.

C08K 3/04 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0113223

(22) 출원일자 2006년11월16일
심사청구일자 2006년11월16일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006040546 A
KR10200690058856 A
US20060113511 A1

(73) 특허권자

성균관대학교산학협력단

경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교내

(72) 발명자

남재도

서울 강남구 개포동 185 주공아파트 609-202

이준호

경기 수원시 권선구 구운동 LD코오롱아파트 107동 803호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남상선

전체 청구항 수 : 총 12 항

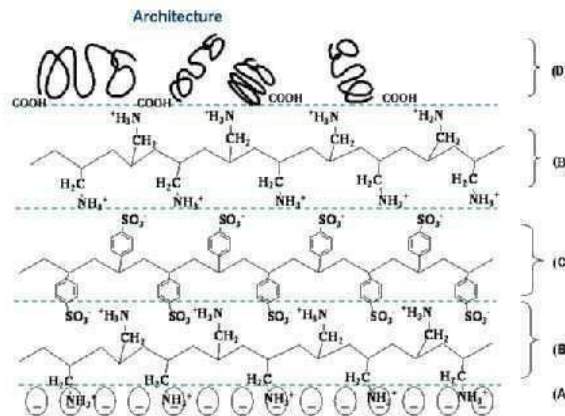
심사관 : 최차희

(54) 탄소나노튜브를 이용한 도전성 볼의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 도전성 볼의 제조 방법에 관한 것으로, 중합체 비드에 직접 술폰화 과정을 통해 표면을 술폰기로 개질시키고, 개질된 표면에 반복적 자기집합 단층막을 통해 아민기가 노출된 다층막을 형성시키고, 다층막 표면에 카르복실기로 개질된 탄소나노튜브를 적층시켜 도전성 볼을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 의해 제조된 도전성 볼은 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 표면에 코팅시킴으로써, 도전성 볼의 전기전도성을 향상시킬 수 있어 미세패턴 응용에 유리하며, 또한 반복적 자기집합 단층막에 의해 이온결합된 다층막으로 형성시킴으로써, 중합체와 금속간의 특성차이로 인해 발생하는 도전막의 균열을 방지할 수 있으며, 제조 공정 또한 단순화할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김동욱

경기 수원시 팔달구 화서동 주공 4단지 아파트
411-1805

정승부

서울 서초구 반포2동 한신3차아파트 35동 902호

특허청구의 범위

청구항 1

중합체 비드(bead) 표면을 직접 술폰화(direct sulfonation)시켜 중합체 비드의 표면을 술폰기로 개질시키는 단계(단계 1);

개질된 중합체 비드와, 양이온 전해액 및 용매의 혼합물을 혼합시켜 개질된 중합체 비드의 표면에 양이온을 적층시키는 단계(단계 2);

양이온이 적층된 중합체 비드와, 음이온 전해액 및 용매의 혼합물을 혼합시켜 양이온 적층된 중합체 비드의 표면에 음이온을 적층시키는 단계(단계 3);

원하는 층을 형성하기 위하여 단계 2 및 단계 3으로 이루어진 반복적 자기집합 단층막(self assembled monolayer)을 통하여 음이온/양이온 층을 교대로 결합시켜 중합체 비드의 표면에 최종 양이온으로 적층된 다층막을 형성시키는 단계(단계 4); 및

단계 4에서 얻어진 개질된 중합체 비드를, 용매에 분산되어 있는 표면 개질된 탄소나노튜브와 혼합시켜 탄소나노튜브가 코팅된 중합체 비드를 형성시키는 단계(단계 5)를 포함하여 도전성 볼을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 1이, 중합체 비드를 클로로술폰산, 술폰산, 또는 아세트릭 술폰과이드 중에서 1 내지 24 시간 동안 반응시켜 표면이 술폰기로 개질된 중합체 비드를 형성시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 1이 중합체 비드로서 폴리스티렌을 사용하여 클로로술폰산 중에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 양이온 전해액이 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드), 아크릴아미드, 폴리(에틸렌아민), 폴리(알릴아민 히드로클로라이드), 폴리(메틸-비닐피리디움), 폴리(부탄닐비올로겐), 또는 폴리(비닐벤젠닐트리메틸암모늄클로라이드)임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 음이온 전해액이 폴리(아크릴산), 또는 폴리(나트륨 스티렌)임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 단계 2 내지 4에서 사용되는 용매가 C₂ 내지 C₆의 알코올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 단계 5에서 사용되는 용매가 증류수, 이소프로필알코올, 에탄올, 메탄올, 부틸알코올, 클로로포름, 디에틸에테르, 헥산, 시클로헥산, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 시클로테트라히드로푸란, 메틸에틸케톤으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 또는 이의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 표면 개질된 탄소나노튜브가, 카복실기로 표면개질된 탄소나노튜브 또는 부틸기로 표면개질된 탄소나노튜브임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 각 적층이 표면에 형성된 양이온-음이온에 의한 이온결합으로 형성됨을 특징으로 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 양이온의 말단이 아민기(NH³⁺)로 이루어지고, 음이온의 말단이 COOH⁻, OH⁻ 또는 SO³⁻로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 양이온 적층이 pH 7.5 내지 11에서 수행되고, 음이온 적층이 pH 1.0 내지 7.5에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 중합체 비드에 탄소나노튜브가 코팅된 도전성 볼.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 주로 전자기기의 패키징 공정 접속재료로서 사용되는 이방성 도전필름의 구성요소인 도전성 볼을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 일반적으로 전자 패키징(Packaging) 기술은 반도체 소자에서부터 최종제품까지의 모든 단계를 포함하는 매우 광범위하고 다양한 시스템 제조 기술이며, 최종 전자 제품의 성능, 크기, 가격, 신뢰성 등을 결정하는 매우 중요한 기술이다.
- <9> 최근 전자 패키징에서는 회로의 미세 간극화와 접속 밀도의 증가에 따라 많은 수의 좁은 간격을 가진 전극을 한번에 접속시킬 필요성이 증가하고 있다. 이에 따라 액정디스플레이(LCD)의 패키징에서는 다중 접속회로라인(FPC; Flexible Printed Circuit)과 글래스 디스플레이(glass display)와의 기계적, 전기적 접속용으로 전도성 접착제가 이용되고 있으며, 그 중에서도 특히 이방성 도전 필름 (Anisotropic Conductive Film)이 주로 사용되고 있다.
- <10> 상기의 전도성 접착제는 크게 이방성 도전 필름, 등방성 도전 접착제 (Isotropic Conductive Adhesive) 등의 제품형태가 있으며, 기본적으로 니켈(Ni), 니켈/폴리머(Ni/Polymer), 은(Ag) 등의 도전성 입자와 열경화성, 열가소성의 절연성 수지(insulating resin)로 구성되어 있다.
- <11> 상기 이방성 도전 필름은 도전입자와 절연성 접착제로 구성되어 있는데, 전기적 전도 역할을 하는 도전입자로서는 초기에 카본파이버를 사용하였고, 그 후 솔더볼(solder ball)이 쓰였으며, 그 뒤를 이어 니켈볼이나 은볼이 현재까지 사용되고 있다.
- <12> 상기 이방성 도전 필름의 도전입자로서 은이 사용되고 있는 이유는 가격이 적당하고, 전기전도도가 높으며, 화학안정성이 좋아 도전입자로 사용하기 용이한 점이 많으나, 전기적 이온 이동의 문제를 수반하고 있다. 또한 니켈은 저렴한 가격과 비교적 좋은 전기전도도를 가지고는 있으나, 고온 다습한 상태에 노출될 경우, 표면에서 부식 또는 산화가 되는 등의 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 표면에 금을 코팅하여 전도입자의 특성을 향상시키기도 한다. 그러나 상술한 금이 코팅된 니켈입자는 디비닐벤젠(divinylbenzene) 형태의 폴리스티렌(polystyrene)볼에 니켈을 코팅하고 그 외면에 다시 금을 코팅한 형태로 발전되었으나, 이와 같이 제조할 경우에는 도전입자의 탄성력이 너무 높아져서 이방성 도전 필름용 도전성 볼로서의 특성에 좋지 않은 영향을 끼치게 되는 문제가 있다.
- <13> 통상적으로 도전성 볼은 Pd, Ni, Au의 순서로 도금된 플라스틱 비드가 본체부 또는 수지부내에 분산 배치되어 있어, 전기적 접속을 행해주는 역할을 한다. 특히 도전성 볼에 가장 중요하게 고려되어지는 특성으로는 접속저항, 신뢰성, 공정성 등이 있는데 지금까지의 연구과정을 통하여 이러한 특성들은 많은 향상을 이룰 수가 있었으나, 공정상 가열 및 가압하여 서로 다른 두 부분을 서로 접촉시켜 접촉된 부분 내에 도전부를 형성시키는 과정 중에 중합체 비드(polymer bead)와 금속층의 모듈러스 차이로 인해 금속층의 균열이 발생되어 전도성이 떨어지는 문제점이 발생되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명의 목적은 상술된 종래 문제점을 해결하기 위한 것으로 표면전도성이 개선된 탄소나노튜브로 코팅된 전도성 볼을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- <15> 또한, 본 발명의 목적은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 표면전도성이 개선된 도전성 볼을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <16> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 탄소나노튜브로 코팅된 도전성 볼을 제조하는 방법을 제공한다.
- <17> 보다 구체적으로, 본 발명은,
- <18> 중합체 비드(bead) 표면을 직접 술폰화(direct sulfonation)시켜 중합체 비드의 표면을 술폰기로 개질시키는 단계(단계 1);
- <19> 개질된 중합체 비드와, 양이온 전해액 및 용매의 혼합물을 혼합시켜 개질된 중합체 비드의 표면에 양이온을 적층시키는 단계(단계 2);
- <20> 양이온이 적층된 중합체 비드와, 음이온 전해액 및 용매의 혼합물을 혼합시켜 양이온 적층된 중합체 비드의 표면에 음이온을 적층시키는 단계(단계 3);
- <21> 원하는 층을 형성하기 위하여 단계 2 및 단계 3으로 이루어진 반복적 자기집합 단층막(self assembled monolayer)을 통하여 음이온/양이온 층을 교대로 결합시켜 중합체 비드의 표면에 최종 양이온으로 적층된 다층막을 형성시키는 단계(단계 4); 및
- <22> 단계 4에서 얻어진 개질된 중합체 비드를, 용매에 분산되어 있는 표면 개질된 탄소나노튜브와 혼합시켜 탄소나노튜브가 코팅된 중합체 비드를 형성시키는 단계(단계 5)를 포함하여 도전성 볼을 제조하는 방법을 제공한다.
- <23> 이하에서는 각 단계에 대해 보다 상세히 기술한다.
- <24> 단계 1에서는 표면이 술폰기로 개질된 중합체 비드를 제조한다.
- <25> 표면이 술폰기로 개질된 중합체 비드는 비드 형태의 중합체 표면에 직접 술폰화 과정을 통하여 형성된다. 보다 구체적으로, 표면 개질된 중합체 비드는, 중합체 비드를 용매 중에서 1 내지 24 시간 동안 반응 시킨 후 원심분리하드로써 얻어진다. 이때, 사용가능한 용매로는 클로로술폰산, 술폰산, 아세트 술폰화이드를 포함하며, 바람직하게는 클로로술폰산을 포함한다. 본 발명에서 사용가능한 비드 형태의 중합체는 당업계에서 사용가능한 모든 중합체를 포함할 수 있으며, 그 크기 또한 통상적으로 사용가능한 모든 크기로 변형가능하다. 바람직하게는, 중합체 비드로 분산중합을 통해 단일 공정으로 수 마이크로크기를 갖는 폴리스티렌 비드를 포함할 수 있다.
- <26> 단계 2에서는 표면 개질된 중합체 비드 상에 양이온을 적층시킨다.
- <27> 보다 구체적으로, 단계 1에서 특정 pH하에서 제조된 표면이 술폰기로 개질된 중합체 비드를 양이온 전해액과 용매의 혼합물과 혼합시켜 표면에 형성된 술폰기와 양이온 전해액으로부터 양이온의 이온결합을 유도한다. 사용가능한 양이온 전해액은 말단기가 양이온인 화합물을 발생시킬 수 있는 것으로, 보다 바람직하게는 말단기가 아민기(NH³⁺)인 화합물을 발생시킬 수 있는 것이며, 일례로 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드), 아크릴아미드, 폴리(에틸렌아민), 폴리(알릴아민 히드로클로라이드), 폴리(메틸-비닐피리디움), 폴리(부탄닐비올로젠), 폴리(비닐벤젠닐트리메틸암모늄클로라이드)등을 포함한다. 또한, 사용가능한 용매로는 C₁ 내지 C₆의 직쇄 또는 측쇄형의 알코올로서, 바람직하게는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올을 포함한다. 특히, 본 단계에서는, 용매에 염기성 용액 등과 혼합하여 pH를 7.5 내지 11 범위로 조정하여 술폰기로 개질된 표면과 양이온의 결합을 더욱 원활하고 강하게 흡착시켜 개질된 표면에 양이온의 적층을 보다 용이하게 할 수 있다. 이 때 개질된 표면에 충분히 결합될 수 있도록 10 분 내지 24시간 동안 반응을 해주는데, 이는 사용되는 양이온 전해액의 종류와 혼합되는 용매의 pH에 따라서도 달라질 수 있다.
- <28> 이후, 과량투입된 양이온 전해액을 제거하고 세척하는데, 일례로 원심분리를 이용하여 분리해낸 후 증류수로 수차례 세척한다.
- <29> 단계 3에서는 양이온이 적층된 중합체 비드의 표면 상에 음이온을 적층시킨다.

- <30> 보다 구체적으로, 단계 2에서 형성된 중합체 비드를 용매와 함께 음이온 전해액과 혼합시켜 표면에 이미 형성된 양이온과 음이온 전해액으로부터 음이온의 이온결합을 유도한다. 사용가능한 음이온 전해액은 말단기가 음이온인 화합물을 발생시킬 수 있는 것으로, 보다 바람직하게는 말단기가 COOH⁻, OH⁻, SO³⁻인 화합물을 발생시킬 수 있는 것이며, 일례로 폴리(아크릴산), 폴리(나트륨 스티렌)등을 포함한다. 또한, 사용가능한 용매로는 C₁ 내지 C₆의 직쇄 또는 측쇄형의 알코올로서, 바람직하게는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올을 포함한다. 특히, 본 단계에서는, 용매에 염산, 황산등과 혼합하여 pH를 1.0 내지 7.5 범위로 조정하여 상기 단계 2에서 수득된 양이온으로 개질된 표면과 음이온의 이온결합을 더욱 원활하고 강하게 흡착시켜 개질된 표면에 음이온의 적층을 보다 용이하게 할 수 있다. 이 때 이온이 개질된 표면에 충분히 흡착 될 수 있도록 10 분 내지 24시간 동안 반응을 해주는데, 이는 사용되는 음이온 전해액의 종류와 혼합되는 용매의 pH에 따라서도 달라질 수 있다.
- <31> 단계 4에서는 반복적 자기집합 단층막(self-assembled monolayer)을 통하여 최종 양이온으로 적층된 다층막을 형성시킨다.
- <32> 자기집합 단층막은 단계 2의 양이온 및 단계 3의 음이온으로 이루어진 단층막으로서, 이는 이온성을 띠고 있어 양이온과 음이온간의 반복적 자기집합을 형성시킬 수 있다. 이를 통하여 단계 2 및 단계 3의 방법을 반복함으로써, 양이온/음이온 층을 교대로 결합시킨다. 구체적인 방법은 상기 단계 2 및 3에 기술된 바와 동일하다. 이때, 다층막의 수는 3층에서 20층까지 적층을 할 수 있으며 이때의 두께는 0.1 내지 1000 nm까지를 포함한다. 단층으로 적층을 할 경우 이온층의 결손층이 발생하여 두께의 균일성을 확보 할 수 없는 반면, 다층으로 적층할 경우 음이온막과 양이온 막의 교대로 적층되는 중간에 중성층이 형성되어 각 막의 결합력을 강하게 한다. 이러한 현상은 단층막을 형성시킬 경우 중성층의 결여로 인해 최종 카본나노튜브 적층 시 문제점이 발생할 수 있다.
- <33> 이렇게 얻어진 다층막의 표면은 최종 양이온, 바람직하게는 아민기(NH³⁺)로 형성되도록 한다.
- <34> 단계 5에서는 다층막의 표면을 갖는 중합체 비드에 탄소나노튜브로 코팅시킨다.
- <35> 보다 구체적으로, 단계 4에서 얻어진 다층막이 형성되고 최종 양이온 표면을 갖는 중합체 비드를 용매에 분산된 표면 개질된 탄소나노튜브와 혼합시켜 탄소나노튜브로 코팅된 중합체 비드를 형성시킨다.
- <36> 탄소나노튜브는 직접적으로 다층막 표면에 코팅시킬 수 없어, 이의 표면 및/또는 말단을 카르복실기 또는 부틸기로 개질시킨다. 본 발명에서 사용가능한 탄소나노튜브는 멀티, 싱글 등 특별히 제한되지 않으며, 시판되는 제품을 구입하여 사용하거나 통상적인 방법에 의해 제조하여 사용할 수 있다. 카르복실기로 개질시키기 위한 방법으로는 당업계에 통상적으로 사용할 수 있는 모든 방법을 사용할 수 있으며, 일례로는 탄소나노튜브를 300 내지 500℃ 이상에서 소결하여 유기물과 무기물을 제거한 후 강산(바람직하게는 질산과 황산의 혼합용액) 용액을 이용하여 20 내지 26 시간, 바람직하게는 24 시간 동안 초음파 처리한 후, 증류수로 희석시키고 원심분리하는 방법을 사용할 수 있다.
- <37> 이렇게 형성된 카르복실기로 개질된 탄소나노튜브는 용매 중에 분산시켜 사용한다. 사용가능한 용매로는 증류수, 이소프로필 알코올, 에탄올, 메탄올, 부틸알콜, 클로로포름, 디에틸에테르, 헥산, 시클로헥산, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 시클로테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤 등으로부터 선택된 용매를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <38> 본 발명의 의해 제조된 도전성 볼은 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 표면에 코팅시킴으로써, 도전성 볼의 전기전도성을 향상시킬 수 있어 미세패턴 응용에 유리하며, 또한 자기집합 단층막에 의해 이온결합된 다층막으로 형성시키므로써, 중합체와 금속간의 특성차이로 인해 발생하는 도전막의 균열을 방지할 수 있으며, 제조 공정 또한 단순화할 수 있다.
- <39> 본 발명의 의해 제조된 도전성 볼은 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 표면에 코팅시킴으로써, 도전성 볼의 전기전도성을 향상시킬 수 있어 미세패턴 응용에 유리하며, 또한 자기집합 단층막에 의해 이온결합된 다층막으로 형성시키므로써, 중합체와 금속간의 특성차이로 인해 발생하는 도전막의 균열을 방지할 수 있으며, 제조 공정 또한 단순화할 수 있다.
- <40> 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하고자 하는 것으로, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 발명에 개시된 모든 문헌은 참조로서 통합된다.
- <41> <실시예>

<42> 실시예 1: 본 발명의 도전성 볼의 제조

<43> 먼저, 중합체 비드는 하기와 같이 제조하였다.

<44> 중합체 제조방법은 크게 분산중합, 유화중합, 현탁중합으로 제조 할 수 있다. 현탁중합의 경우 균일한 크기의 중합체 비드를 제조할 수 없으며, 유화중합의 경우 매우 균일한 크기의 비드를 만들 수 있으나 수 마이크로크기의 비드를 제조에 있어서는 여러 가지 단계적 방법을 통해서 제조되어진다. 따라서 본 실험에서는 분산중합을 통해 단일 공정으로 수 마이크로크기를 갖는 균일한 중합체 비드를 제조하였다.

<45> 중합체 비드로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 등의 중합체를 만들 수 있으나 본 실험에서는 폴리스티렌의 중합체 비드를 합성하였다. 에탄올, 이소프로필알코올, 증류수, 톨루엔, 메탄올 등 용매에 개시제(벤조일페록사이드, AIBN), 분산제(폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 히드록시프로필-셀룰로즈 부틸 아크릴레이트), 스티렌 단량체, 디비닐벤젠을 일정한 비율로 개별적으로 혼합하여 녹인 후 반응온도 50 내지 70℃에서 12 내지 24 시간 동안 반응시켰다. 이렇게 제조된 폴리스티렌 비드는 500 nm 내지 10 μm의 균일한 크기를 갖았다. 이렇게 얻어진 폴리스티렌 비드를 수차례 에탄올, 메탄올, 증류수로 세척하고, 원심분리기, 동결건조기를 이용하여 건조시켜 폴리스티렌 비드를 수득하였다.

<46> 단계 1: 술폰화 단계

<47> 세 개의 반응조에 각각 클로로술폰산, 술폰산, 아세트릭 술폰화이드 용액을 첨가한 후 각각의 반응조에 폴리스티렌 비드를 첨가하고, 10 내지 150 rpm의 교반속도로 반응시켰다. 이때의 반응온도를 0 내지 90℃로 유지하였다. 5시간 동안 반응시킨 후 에탄올, 메탄올, 증류수로 중화시켜 비드의 표면을 술폰기로 개질시킨 폴리스티렌 비드를 수득하였다.

<48> 아세트릭 술폰화이드 용액과 및 술폰산을 이용하여 술폰화시킨 경우, 폴리스티렌 비드의 변형을 관찰되었으며, 클로로술폰산을 이용한 경우, 폴리스티렌 비드의 모양이 변하지 않고 술폰화가 성공적으로 되었음을 확인할 수 있었다.

<49> 단계 2 내지 4 : 양이온 및 음이온 적층 단계

<50> 반응조에 표면 개질된 폴리스티렌 비드를 0.5M NaCl 수용액에 분산시키고 양이온전해액인 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 0.05M)과 음이온 전해액 폴리(나트륨 스티렌, 0.05M) 첨가하여 24시간 동안 교대로 함침시켰다. 양이온 적층시 수산화나트륨용액을 이용하여 pH를 7.5 내지 11로 조정을 하고 반응온도를 20 내지 75℃로 유지시켜 표면에 양이온전해액을 적층시켰다. 또한, 음이온 적층시 황산, 염산으로 pH를 1.0 내지 7.5로 조정하여 음이온전해액을 적층시켰으며 이때 반응온도는 20내지 75℃로 조정하여 24 시간동안 함침시켰다.

<51> 탄소나노튜브 개질 및 분산 공정

<52> - 카르복실기로 표면 개질된 탄소나노튜브 제조

<53> 탄소나노튜브를 소결로에 넣고 300 내지 500℃ 이상에서 소결하여 유기물과 무기물을 제거하였다. 얻어진 탄소나노튜브를 질산(HNO₃):황산(H₂SO₄)용액의 비율을 3:1로 하여 24시간 동안 초음파 처리를 한 후 증류수로 수차례 세척한 후 0.2 μm 필터를 이용하여 탄소나노튜브를 수득하였다. 증류수와 에탄올이 80:20의 비율로 혼합된 용액(70ml)에 1 내지 2.5 중량% 탄소나노튜브를 초음파기기를 이용하여 24시간 동안 분산시켰다.

<54> - 부틸기로 표면개질된 탄소나노튜브 제조

<55> 부틸기의 개질방법으로는 MWNT (Multi-Wall Nanotube) 20mg을 DMF(30ml)에 녹이고 3시간동안 초음파기로 분산시켰다. 이에 요오도-부탄(Iodo-butane;4mmol)과 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide; 1.6mmol)를 첨가하고 아르곤 분위기 하에서 75℃ 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 마친 물질을 100ml DMF에 넣고 희석시킨후 여과하고, 동일한 양의 DMF에 넣고 20분 동안 초음파처리하였다. 상기 과정을 2회 반복한 후 아세톤과 메탄올을 이용하여 세척하고, 80℃의 진공오븐에서 12시간동안 건조하여 부틸기로 표면개질된 탄소나노튜브를 수득하였다. 증류수와 에탄올이 80:20의 비율로 혼합된 용액(70ml)에 1 내지 2.5 중량% 탄소나노튜브를 초음파기기를 이용하여 24시간 동안 분산시켰다.

<56> 단계 5 : 탄소나노튜브 적층 단계

<57> 음이온/양이온층이 적층된 폴리스티렌 비드(1g)를 표면개질된 탄소나노튜브가 분산된 용매에 첨가한 후 10 rpm의 교반속도로 24시간 동안 적층을 수행하였다.

<58> 실험예 1: 본 발명의 도전성 볼의 형태 확인

<59> 전계방출주사전자현미경(Field emission Scanning electron microscope; SEM, JEOL. JSM 890)을 통해 제조된 도전성 비드의 형태를 확인하였다.

<60> 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 최종양이온 막으로 형성된 폴리스티렌 비드에 탄소나노튜브들이 잘 결합되어 있으며, 표면에 적층된 탄소나노튜브들은 서로 잘 결합되어 있어 탄소나노튜브막을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<61> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 의해 제조된 도전성 볼은 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 표면에 코팅시킴으로써, 도전성 볼의 전기전도성을 향상시킬 수 있어 미세패턴 응용에 유리하며, 또한 자기집합 단층막에 의해 이온결합된 다층막으로 형성시키므로써, 중합체와 금속간의 특성차이로 인해 발생하는 도전막의 균열을 방지할 수 있으며, 제조 공정 또한 단순화할 수 있다.

<62> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 제조방법에 따라 형성된 도전성 볼의 각 층들을 도식적으로 나타낸 그림이다:

<2> (A) : 술폰화 과정에 의해 음이온으로 표면 개질된 중합체 비드

<3> (B) : 양이온 전해질액에 의해 적층된 양이온층:

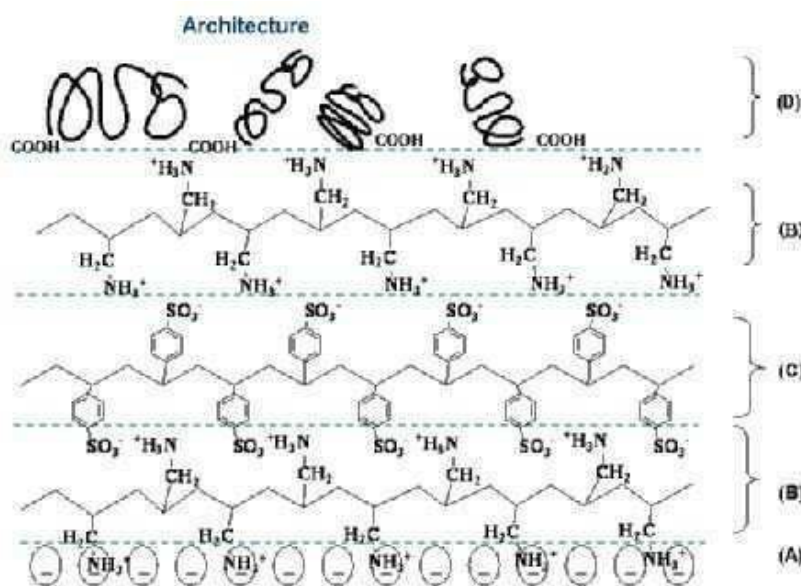
<4> (C) : 음이온 전해액에 의해 적층된 음이온층:

<5> (D) : 개질된 탄소나노튜브(CNT)층

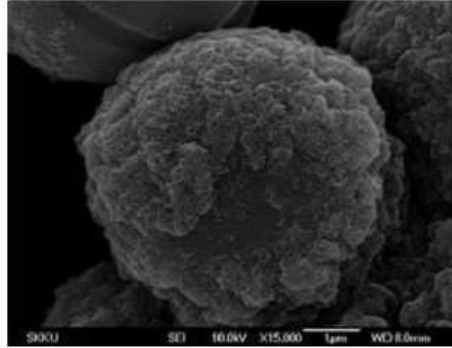
<6> 도 2는 본 발명의 제조방법에 따라 형성된 탄소나노튜브가 코팅된 도전성 볼의 SEM 사진을 나타낸 것이다 ((a)15,000 배율; (b) 100,000 배율).

도면

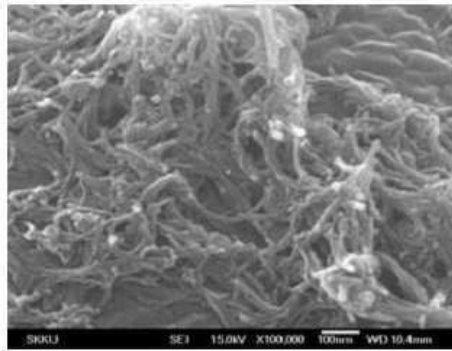
도면1



도면2



(a)



(b)