



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년12월07일  
 (11) 등록번호 10-1090106  
 (24) 등록일자 2011년11월30일

(51) Int. Cl.  
*H01B 1/04* (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0046071  
 (22) 출원일자 2009년05월26일  
 심사청구일자 2009년05월26일  
 (65) 공개번호 10-2010-0127575  
 (43) 공개일자 2010년12월06일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090027433 A\*  
 KR1020090039229 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국과학기술연구원  
 서울 성북구 하월곡동 39-1  
 (72) 발명자  
 이상수  
 서울특별시 서초구 방배동 현대2차 아파트 202동 1801호  
 김희숙  
 서울특별시 송파구 방이1동 대림아파트 5동 1001호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 22 항

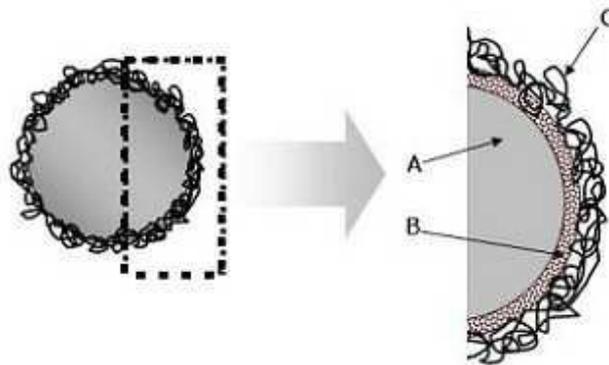
심사관 : 김준규

**(54) 전기 전도성 입자 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 전기 전도성 입자 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전기 전도성 입자는 장기적인 도전 안정성, 표면 전도성, 내구성 및 내열성이 우수하여, 전자 기기의 패키징에 사용되는 이방성 도전 필름의 제조에 유용하게 적용될 수 있으며, 또한 우수한 전기 전도성을 가져 각종 모바일 기기, 액정 디스플레이, 전자 종이 시스템 등의 다양한 디스플레이 기기 제조에 필수적인 미세패턴 형성 공정에 용이하게 적용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**이현정**

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1번지 한국과학기술  
연구원 과학자아파트 A동 303호

**박민**

서울특별시 노원구 월계동 한화그랑빌 아파트 104  
동 2303호

**김준경**

서울특별시 동대문구 회기1동 65번지 신현대아파트  
3동 805호

**임순호**

서울특별시 송파구 잠실동 22 리센츠 228동 2202호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

표면에 촉합 반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자, 및

상기 고분자 미립자 표면에 상기 촉합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기를 가진 그래펜이 공유결합에 의해 부착되어 있는 그래펜 코팅층

을 포함하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉합반응성 관능기가 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에스테르기(-COOR, 이때, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 페닐, 또는 벤질기이다), 아민기(-NH<sub>2</sub>) 및 티올기(-SH)로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기가 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에스테르기(-COOR, 이때, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 페닐, 또는 벤질기이다), 아민기(-NH<sub>2</sub>) 및 티올기(-SH)로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공유결합이 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-CONH-) 또는 이황화결합(-S-S-)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 미립자와 그래펜이 20:80 내지 85:15이 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 미립자가 폴리스티렌계, 폴리메타크릴레이트계 또는 폴리아크릴레이트계 고분자 미립자인 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전기 전도성 입자가 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 평균입자직경을 갖는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자.

### 청구항 8

(1) 표면에 촉합반응성 관능기를 갖도록 개질된 고분자 미립자를 제조하는 단계,

(2) 그래펜의 표면에, 상기 고분자 미립자 표면의 촉합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계, 및

(3) 상기 단계 (1)에서 제조한 고분자 미립자 표면에 상기 단계 (2)에서 제조한 그래펜을 공유결합으로 부착시켜 그래펜 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 축합반응성 관능기가 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에스테르기(-COOR, 이때, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 페닐, 또는 벤질기이다), 아민기(-NH<sub>2</sub>) 및 티올기(-SH)로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 축합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기가 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에스테르기(-COOR, 이때, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 페닐, 또는 벤질기이다), 아민기(-NH<sub>2</sub>) 및 티올기(-SH)로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 표면에 축합반응성 관능기를 갖도록 개질된 고분자 미립자의 제조 단계가, 고분자 미립자 형성용 단량체 및 선택적으로, 하나 이상의 축합반응성 관능기를 갖는 보조 단량체를 가교제, 중합 개시제 및 분산제의 존재하에 용매중에서 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합시킴으로써 실시되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 고분자 미립자 형성용 단량체가, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복시산 에스테르 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 하나 이상의 축합반응성 관능기를 갖는 보조 단량체가 p-히드록시스티렌, p-아세톡시스티렌, p-카르복실스티렌, 메타아크릴옥시에틸 트리메틸암모늄클로라이드, 폴리에틸렌글라이콜 메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜 메틸에테르메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜 메타아크릴레이트 및 폴리프로필렌글라이콜 디메타아크릴레이트로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 하나 이상의 축합반응성 관능기를 갖는 보조 단량체가 고분자 미립자 형성용 단량체 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 15**

제8항에 있어서,

상기 그래펜의 표면에 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계가, 히드라진과 암모니아의 혼합 용액 중에서 산화 그래펜을 환원시켜 카르복실기 및 히드록실기가 도입된 그래펜을 얻는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 히드라진과 암모니아의 혼합 비율이 중량비로 1:1 내지 1:20인 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 17**

제15항에 있어서,

상기 그래펜의 표면에 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계가, 그래펜의 표면에 카르복실기 및 히드록실기의 도입 후, 지방족 알코올 또는 방향족 알코올과 반응시켜 에스테르기가 도입된 그래펜을 얻는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 18**

제15항에 있어서,

상기 그래펜의 표면에 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계가, 그래펜의 표면에 카르복실기 및 히드록실기의 도입 후, 2관능성 아민 화합물과 반응시켜 아민기가 도입된 그래펜을 얻는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 19**

제8항에 있어서,

상기 그래펜의 표면에 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계가, 산화 그래펜을 H<sub>2</sub>S와 반응시켜 티올기가 도입된 그래펜을 얻는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 20**

제8항에 있어서,

상기 그래펜 코팅층을 형성하는 단계가, 축합반응성 관능기를 갖도록 표면이 개질된 고분자 미립자가 분산된 분산액과, 상기 고분자 미립자 표면의 축합반응성 관능기와 공유결합을 형성할 수 있는 관능기가 도입된 그래펜의 분산액을 혼합하여 고분자 미립자와 그래펜을 공유결합시킴으로써 실시되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

상기 고분자 미립자 분산액과 그래펜의 분산액은 최종 제조되는 전기 전도성 입자에서의 고분자 미립자와 그래펜의 중량비가 20:80 내지 85:15가 되도록 하는 양으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전기 전도성 입자의 제조 방법.

**청구항 22**

제1항에 따른 전기 전도성 입자를 포함하는 이방성 도전 필름.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

본 발명은 우수한 전기 전도성과 함께 개선된 장기적인 도전 안정성, 표면 전도성, 내구성 및 내열성을 가져 전자 기기의 패키징시 접속 재료로서 사용되는 이방성 도전 필름의 제조에 용이한 접속 전자 전도성 입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0001]

- [0002] 일반적으로 전자 패키징(packaging) 기술은, 반도체 소자에서부터 최종 제품까지의 모든 제조 단계를 포함하는 매우 광범위하고 다양한 시스템 제조 기술이며, 최종 전자 제품의 성능, 크기, 가격, 신뢰성 등을 결정하는 매우 중요한 기술이다.
- [0003] 최근 회로의 미세 간극화와 접속 밀도의 증가에 따라, 반도체 패키징 혹은 디스플레이 패키징시 좁은 간격으로 형성된 다수의 전극을 한 번에 접속시키는 것이 요구된다. 이에 따라 액정 디스플레이(LCD)의 패키징에서는 주로 다중 접속 회로 기판(printed circuit board)과 투명 전극(transparent electrode) 사이의 기계적, 전기적 접속을 위한 전도성 접착제가 사용되고 있다.
- [0004] 상기 전도성 접착제는 이방성 도전 필름(anisotropic conductive film, ACF), 등방성 도전 접착제(isotropic conductive adhesive, ICA) 등의 다양한 형태로 사용되고 있으며, 이중에서도 전기 전도성 입자가 열경화성 또는 열가소성의 절연성 수지(insulating resin)에 분산된 형태로 구성된 이방성 도전 필름이 주로 사용되고 있다.
- [0005] 전기 전도체 역할을 하는 상기 전기 전도성 입자로서 초기에는 분말 또는 섬유상의 탄소계 재료가 사용되었고, 그 후 은(Ag) 등 솔더 볼(solder ball)이 사용되었으며, 그 뒤를 이어 니켈(Ni) 입자 또는 고분자 미립자 표면에 니켈이 코팅된 고분자 볼이 현재까지 사용되고 있다.
- [0006] 이방성 도전 필름의 전기 전도성 입자에 사용되는 니켈은, 저렴한 가격과 비교적 우수한 전기 전도도를 가지고 있으나, 고온 다습한 상태에 노출될 경우, 표면에서 부식 또는 산화 등이 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 니켈 입자 표면에 금(Au)을 코팅하는 방법이 제안되었으며, 금이 코팅된 전기 전도성 입자는 고분자 미립자로서 디비닐벤젠(divinylbenzene) 등의 가교성 단량체가 포함된 폴리스티렌(polystyrene) 입자 표면에 니켈을 코팅하고, 그 표면에 다시 금을 코팅한 형태로 발전되었다.
- [0007] 그러나, 고분자 미립자 표면에 금속을 코팅한 전기 전도성 입자의 경우, 고분자 미립자와 금속성 코팅막과의 낮은 계면 접착력으로 인하여 장기적인 도전 안정성이나 기계적 물성 확보가 어렵다는 문제점이 있고, 또한 고분자 미립자 표면에 금속을 코팅하는 도금 공정으로 인하여 제조 원가의 상승과 함께 다량의 환경 유해 물질이 발생하는 문제점이 있었다. 또한, 전기 전도성 입자가 절연성 수지 내에 분산되어 제조되는 이방성 전도성 필름에 있어서 접속 저항, 신뢰성, 공정성 등이 가장 중요하게 고려되는 특성임에도 불구하고, 가열 및 가압에 의해 고분자 미립자와 금속을 서로 접촉시킴으로써 접촉된 부분 내에 도전부를 형성시키는 과정에서, 고분자 미립자와 금속층 사이의 큰 탄성율(modulus) 차이와 친화성 결핍으로 인하여 고분자 미립자 표면에서의 금속층이 균열 및 박리되기 쉽고, 그 결과로 전도성이 현저히 떨어지거나 심지어는 절연화되는 문제점이 있었다.
- [0008] 이에 따라, 고분자 미립자와 금속층 사이의 균열 및 박리에 의한 전도성 저하의 우려 없이 우수한 장기 도전 안정성, 표면 전도성 및 내구성을 갖는 동시에 우수한 내열성을 가져, IC 및 각종 패시브(passive) 소자의 접속, LCD 기판과 구동 회로와의 전기적 접속 공정시 100 ℃ 이상의 고온의 접촉 온도에서도 전기적 회로 구성을 유지할 수 있는, 높은 전기 전도성을 나타낼 수 있는 전기 전도성 입자가 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하여, 우수한 전기 전도성을 갖는 동시에 장기적인 도전 안정성, 표면 전도성, 내구성 및 내열성이 개선된 전기 전도성 입자를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 목적은 또한 상기 전기 전도성 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 또한 상기 전기 전도성 입자를 포함하는 이방성 도전 필름을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

- [0012] 상기 목적에 따라 본 발명에서는, 표면에 촉합 반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자, 및 상기 고분자 미립자 표면에 상기 촉합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기를 가진 그라펜이 공유결합에 의해 부착되어 있는 그라펜 코팅층을 포함하는 전기 전도성 입자를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명에서는 (1) 표면에 축합반응성 관능기를 갖도록 개질된 고분자 미립자를 제조하는 단계, (2) 그래핀의 표면에, 상기 고분자 미립자 표면의 축합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계, 및 (3) 상기 단계 (1)에서 제조한 고분자 미립자 표면에 상기 단계 (2)에서 제조한 그래핀을 공유결합으로 부착시켜 그래핀 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기 전도성 입자의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명에서는 또한 상기 전기 전도성 입자를 포함하는 이방성 도전 필름을 제공한다.

**효 과**

[0015] 본 발명에 따른 전기 전도성 입자는 고분자 미립자 표면에 전기 전도성이 우수한 그래핀 코팅층을 포함함으로써, 우수한 전기 전도성을 나타내며, 그 결과 미세패턴 형성 공정에 용이하게 적용될 수 있다. 또한 상기 그래핀이 고분자 미립자에 공유결합에 의해 부착되어 있어, 고분자 미립자와 금속간의 특성 차이로 인해 발생하는 도전층에서의 균열 및 박리를 방지할 수 있고, 또한 고온에서의 그래핀과 고분자 미립자 사이의 균열을 방지하여 내구성을 향상시킬 수 있다. 그 결과 우수한 전기 전도성을 장기간 유지할 수 있을뿐더러, 우수한 내열성으로 접착 공정시의 고온에서도 안정적인 전기 전도성을 유지할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 전기 전도성 입자의 제조방법에 의하면 단순한 제조 공정 및 저렴한 제조비용으로 상기와 같은 우수한 물성을 갖는 전기 전도성 입자를 제조할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0017] 본 발명은, 우수한 전기 전도성을 갖는 그래핀을 고분자 미립자의 표면에 공유결합을 통하여 부착시킴으로써, 우수한 전기 전도성을 갖는 동시에 장기적인 도전 안정성, 표면 전도성, 내구성 및 내열성이 개선된 전기 전도성 입자를 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 표면에 축합 반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자, 및 상기 고분자 미립자 표면에 상기 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 가진 그래핀이 공유결합에 의해 부착되어 있는 그래핀 코팅층을 포함하는 전기 전도성 입자를 제공한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전기 전도성 입자의 단면을 나타낸 모식도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명에 따른 전기 전도성 입자는 표면에 축합 반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자(A) 및 상기 고분자 미립자 표면에 상기 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 가진 그래핀이 공유결합에 의해 부착되어 있는 그래핀 코팅층(C)을 포함하며, 상기 고분자 미립자(A)와 그래핀 코팅층(C) 사이에는 상기 고분자 미립자의 축합 반응성 관능기와 상기 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 그래핀의 관능기와의 공유결합에 따른 공유 결합층(B)이 형성되어 있다.

[0020] 상기 축합반응성 관능기 및 상기 축합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기는 전기 전도성 입자의 제조 시, 고분자 미립자의 표면과 그래핀에 각각 도입되는 것으로서, 이에 의해 고분자 미립자와 그래핀의 공유결합이 가능해 진다. 고분자 미립자 및 그래핀의 표면에 도입되는 관능기로는 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에스테르기(-COOR, 이때, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 페닐, 또는 벤질기이다), 아민기(-NH<sub>2</sub>), 티올기(-SH) 등이 가능하나, 상기한 관능기에 한정되지는 않는다.

[0021] 상기와 같은 고분자 미립자 표면과 그래핀 표면의 축합반응성 관능기 간, 구체적인 예로 -COOH와 -OH, -COOR과 -OH, -COOH와 -NH<sub>2</sub>, -COOR과 -NH<sub>2</sub>, 또는 -SH와 -SH 사이의 반응에 의해 공유결합인 에스테르 결합(-COO-), 아미드 결합(-CONH-), 이황화결합(-S-S-) 등이 형성된다. 이와 같은 공유결합은 고온에서도 안정하기 때문에, 본 발명에 따른 전기 전도성 입자는 고온에서도 고분자 미립자와 그래핀 사이의 균열의 우려가 없는 우수한 내구성을 나타내며, 또한 우수한 내열성을 가져 안정적인 전기 전도성을 유지할 수 있다.

[0022] 상기 전기 전도성 입자에 있어서, 고분자 미립자의 함량이 그래핀에 비해 지나치게 높으면 전기 전도도 확보가 어렵고, 또한 그래핀의 함량이 높으면 전기 전도도는 증가될 수 있으나 구조적 안정성 확보가 어렵고, 더 나아가 전기 전도성 입자의 형성이 용이하지 않다. 이에 따라 고분자 미립자와 그래핀의 중량비는 20:80 내지 85:15인 것이 바람직하고, 우수한 전기전도성과 내구성을 함께 나타낼 수 있다는 점에서 50:50 내지 70:30이 보

다 바람직하다.

- [0023] 또한, 그 크기는 고분자 미립자의 표면에 코팅된 그래펜의 두께가 매우 얇기 때문에 고분자 미립자의 크기와 거의 동일하며, 바람직하게는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 평균입자직경을 갖는다.
- [0024] 상기와 같은 구조를 갖는 전기 전도성 입자는 하기와 같은 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0025] 즉, 본 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, (1) 표면이 축합반응성 관능기로 개질된 고분자 미립자를 제조하는 단계, (2) 그래펜의 표면에, 상기 고분자 미립자 표면의 축합반응성 관능기와 공유결합할 수 있는 관능기를 도입하는 단계, 및 (3) 상기 단계 (1)에서 제조한 고분자 미립자 표면에 상기 단계 (2)에서 제조한 그래펜을 공유결합으로 부착시켜 그래펜 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기 전도성 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 이하 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [0027] 단계 (1)
- [0028] 단계 (1)에서는 표면이 -COOH, -COOR, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH 등의 축합반응성 관능기로 개질된 고분자 미립자를 제조한다.
- [0029] 구체적으로는, 고분자 미립자 형성용 단량체를 단독으로, 또는 보조 단량체와 함께 가교제, 중합 개시제 및 분산제의 존재 하에 용매 중에서 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합시킴으로써, 표면에 축합반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자를 제조할 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 고분자 미립자 형성용 단량체를 보조 단량체와 함께 사용하는 것이, 고분자 미립자 표면에서의 축합반응성 관능기의 농도를 용이하게 제어할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 그 제조방법에 있어서, 현탁중합의 경우 균일한 크기의 고분자 미립자 제조가 용이하지 않고, 유화중합의 경우 매우 균일한 크기의 고분자 미립자를 제조할 수 있으나, 수 마이크로미터 크기의 고분자 미립자를 제조하기 위해서는 여러 단계 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있다. 따라서 단일 공정으로 수 마이크로미터 크기를 갖는 균일한 고분자 미립자를 용이하게 제조할 수 있다는 점에서 분산중합을 통하여 고분자 미립자를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 고분자 미립자 형성용 단량체로는 당업계에서 사용가능한 비드 형태의 고분자 미립자를 형성할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복실산 에스테르 화합물 등의 소수성 비닐계 화합물을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는 상기 방향족 비닐 화합물로서 스티렌, p-히드록시스티렌, p-아세톡시스티렌, p-카르복실스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\alpha$ -클로로스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, o-클로로스티렌, 2,5-디클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, 디메틸스티렌, 디비닐벤젠 등을 사용할 수 있고, 상기 불포화 카르복실산 에스테르 화합물로서 메틸아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 프로필메타아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 1종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0032] 상기 보조 단량체로는 단분자, 또는 수평균분자량 2000 정도부터 200,000 정도까지 다양한 중합도를 갖는 고분자 물질을 사용할 수 있으며, 이중에서도 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 축합반응성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 그 구체적인 예로는 p-히드록시스티렌, p-아세톡시스티렌, p-카르복실스티렌, 메타아크릴옥시에틸트리메틸암모늄클로라이드, 폴리에틸렌글라이콜 메틸메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜 메틸에테르메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜 디메타아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 1종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 그 사용량은 상기 고분자 미립자 형성용 단량체 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 2 중량%이다.
- [0033] 상기 가교제로는 고분자 미립자 제조 시 사용되는 단량체와 동일한 스티렌계, 아크릴계, 또는 메타크릴계 등의 친유성으로서, 단위 중에 가교 작용기로 둘 이상의 비닐기를 갖는 다관능성 물질을 사용하는 것이 바람직하고, 그 사용량은 상기 단량체 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 중합 개시제로는 과황산칼슘, 과황산암모늄, 과황산나트륨 등의 과황산염계 개시제; 과산화수소, 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드 등의 과산화물계 개시제; 및 아조비스이소부티로나이트릴 (azobisisobutyronitril; AIBN), 아조비스포름아마이드 등의 아조계 개시제를 사용할 수 있으며, 그 사용량은

고분자 미립자 형성용 단량체, 보조 단량체, 가교제, 중합 개시제 및 분산제의 합계 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.

- [0035] 상기 분산제로는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 히드록시프로필-셀룰로즈 부틸 아크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 고분자 미립자 형성용 단량체, 보조 단량체, 가교제, 중합 개시제 및 분산제의 합계 중량에 대하여 1 내지 2 중량%가 바람직하다.
- [0036] 상기 용매로는 고분자 미립자 형성용 단량체, 보조 단량체 및 개시제를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 물, 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF) 또는 알코올 등의 극성 용매나, 벤젠, 자일렌, 톨루엔 또는 사이클로헥산 등의 비극성 용매를 들 수 있다. 또한 상기 알코올로서는 탄소수 1 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄형 알코올을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 시클로헥산올 등을 사용할 수 있다.
- [0037] 단량체 중합시의 반응 온도는 50 내지 70℃인 것이 바람직하고, 반응 시간은 12 내지 24시간인 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0038] 바람직하게는, 상기와 같은 방법에 의해 중합되어 형성된, 표면에 촉합반응성 관능기를 갖는 폴리스티렌계, 폴리메타아크릴레이트계, 폴리아크릴레이트계 고분자 미립자를 사용할 수 있다.
- [0039] 또한 상기 고분자 미립자는 그 크기 또한 통상적으로 사용가능한 모든 크기로 변형이 가능하며, 바람직하게는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 평균입자직경을 갖는 것이 좋다.

[0040] 단계 (2)

- [0041] 단계 (2)에서는 그래펜의 표면에, 상기 고분자 미립자 표면의 촉합반응성 관능기와 공유 결합할 수 있는 관능기를 도입한다.
- [0042] 구체적으로는, 그래펜의 표면 또는 말단, 표면과 말단 양쪽 모두에 고분자 미립자 표면의 촉합반응성 관능기와 공유결합을 형성할 수 있는 -COOH, -COOR, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH 등의 관능기를 도입한다.
- [0043] 본 발명에서 사용 가능한 그래펜은 저결정성, 고결정성 등에 특별히 제한되지 않으며, 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수도 있고, 통상적인 방법으로 그래파이트로부터 제조하여 사용할 수도 있다.
- [0044] 그래파이트로부터 그래펜을 제조하는 통상적인 방법은 크게 기계적 박리법과 물리화학적 박리법의 두 가지로 나뉜다. 기계적 박리법은 통상적으로 쓰이는 흑연에 범용으로 쓰이는 점착 테이프류 등을 이용하여 그래펜을 획득하는 것으로, 점착 테이프를 흑연 덩어리 위에 붙였다 떼어내는 것을 반복하여 흑연을 구성하는 그래파이트의 적층된 구조를 깨는 방식이다. 물리화학적 박리법은 적층된 구조를 가진 그래파이트 덩어리를 적절한 용매에 분산시킨 상태에서 그래파이트의 표면과 층간 구조 사이에서 산화 반응을 일으켜 층과 층 사이 공간을 넓히고, 다시 이를 환원시키는 과정 중에 히드록실기, 카르복실기 등의 극성 관능기를 일부 잔존시키거나, 혹은 이와 아울러 이온성 관능기를 그래펜 표면에 위치시켜 원래의 적층 구조로 회복되지 못하도록 하여 결국에는 이를 완전히 박리시키는 과정을 포함한다. 전자의 방법은 공정은 간단하나 상업적인 평가에서 수율이 낮아, 본 발명에서는 상대적으로 대량의 그래펜을 획득할 수 있는 후자의 방법을 사용하여 제조된 그래펜을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 촉합반응성 관능기를 갖도록 그래펜을 개질시키는 방법은, 촉합반응성 관능기를 제공할 수 있는 원료물질을 이용한 통상의 표면 개질 방법에 의해 실시할 수 있다. 상기 원료물질로는 촉합반응성 관능성기를 제공할 수 있는 물질이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로 카르복실기 및 히드록실기의 경우에는 히드라진 및 암모니아를, 에스테르기의 경우에는 앞서 얻어진 카르복실기에 메탄올, n-헥산올 등의 지방족 알코올, 또는 벤질알코올, 페닐알코올 등의 방향족 알코올을 추가 반응시킴으로써 생성시킬 수 있으며, 아민기의 경우에는 앞서 얻어진 카르복실기에 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine) 등의 2관능성 아민 화합물을 반응시켜 생성시킬 수 있으며, 티올기의 경우에는 H<sub>2</sub>S 등을 사용하여 생성시킬 수 있다.

- [0046] 그래펜 개질 방법에 대한 구체적인 예로 카르복실기 및 히드록실기를 갖도록 그래펜을 개질시키는 경우, 그래파이트를 분쇄, 산화시켜 산화 그래파이트를 제조하고, 이를 초음파 처리하여 분산시켜 산화 그래펜을 얻고, 상기 산화 그래펜 표면에 카르복실기 및 히드록실기를 제공할 수 있는 원료물질로서 히드라진과 암모니아를 처리함으

로써 표면에 카르복실기 및 히드록실기가 도입된 그래펜을 제조할 수 있다.

- [0047] 이때, 사용되는 히드라진과 암모니아의 질량 비율에 의해 그래펜의 표면에서의 환원 반응의 진행 정도를 제어할 수 있고, 이에 따라 그래펜의 표면 관능기의 농도가 조절된다. 그래펜의 표면에서 환원 반응이 많이 진행되면 표면 관능기 농도가 저하되어 고분자 미립자와의 공유결합이 감소됨으로써 결합력은 약해지나, 그래펜 표면의 결합이 감소하여 전기 전도도는 높아진다. 반대로 환원 반응이 적게 진행되면 표면 관능기의 농도가 높아져서 고분자 미립자와의 공유결합이 증대되어 결합력은 높아지나 그래펜 표면 결합의 증대로 전기 전도도를 높게 획득할 수가 없다. 따라서 히드라진과 암모니아의 중량 비율은 1:1 내지 1:20인 것이 바람직하고, 공유결합이 가능한 관능기가 도입된 그래펜이 고분자 미립자 표면의 축합반응성 관능기와 공유결합을 통해 결합력과 전기 전도도를 최적점으로 가질 수 있다는 점에서 히드라진과 암모니아의 중량 비율이 1:5 내지 1:8인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 단계 (3)
- [0049] 단계 (3)에서는 상기 단계 (1)에서 제조한 고분자 미립자 표면에 상기 단계 (2)에서 제조한 그래펜을 공유결합으로 부착시켜 그래펜 코팅층을 형성하는 단계이다.
- [0050] 보다 구체적으로, 단계 (1)에서 얻어진 축합반응성 관능기를 갖도록 표면이 개질된 고분자 미립자가 분산된 분산액과, 상기 고분자 미립자 표면의 축합반응성 관능기와 공유결합을 형성할 수 있는 관능기가 도입된 그래펜의 분산액을 혼합하여 고분자 미립자와 그래펜을 공유결합시킴으로써, 고분자 미립자 표면에 공유결합으로 그래펜이 코팅된 전기 전도성 입자를 생성시킨다.
- [0051] 이때 고분자 미립자 및 그래펜을 분산시키는데 사용가능한 분산매로는 증류수, 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 부탄올, 클로로포름, 디에틸에테르, 헥산, 시클로헥산, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 시클로테트라하이드로퓨란 및 메틸에틸케톤으로부터 구성된 군에서 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 또한 상기 고분자 미립자가 분산된 분산액과 그래펜 분산액의 혼합비율은 최종 제조되는 전기 전도성 입자에 있어서 고분자 미립자와 그래펜의 중량비가 20:80 내지 85:15가 되도록 하는 양으로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기와 같은 제조방법에 의해 단순한 제조 공정 및 저렴한 제조비용으로 전기 전도성이 우수한, 다양한 크기와 형상의 전기 전도성 입자를 제조할 수 있다.
- [0054] 또한 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 전기 전도성 입자는 고분자 미립자 표면에 전기 전도성이 우수한 그래펜 코팅층을 포함함으로써, 우수한 전기 전도성을 나타내며, 그 결과 휴대전화 등의 각종 모바일 기기(mobile electronics), 액정 디스플레이(liquid crystal display ; LCD), 전자 종이 시스템 (e-paper system) 등의 다양한 디스플레이 기기와 같은 첨단 전자 기기 제조에 필수적인 미세패턴 공정으로의 응용에 유리하다. 또한 상기 그래펜이 고분자 미립자에 공유결합에 의해 부착되어 있어, 고분자 미립자와 금속간의 특성 차이로 인해 발생하는 도전층에서의 균열 및 박리를 방지할 수 있고 또한 고온에서의 그래펜과 고분자 미립자 사이의 균열을 방지하여 내구성을 향상시킬 수 있다. 그 결과 우수한 전기전도성을 장기간 유지할 수 있을뿐더러, 우수한 내열성을 가져 반도체 실장이나 전자회로 실장 공정 중에 실시되는 고온에서의 접착 공정 시에도 안정적인 전기전도성을 유지할 수 있다.
- [0055] 상기와 같은 우수한 물성으로 인해 본 발명에 따른 전기 전도성 입자는 전자 기기의 패키징 공정 접속 재료로서 사용되는 이방성 도전 필름의 제조에 적용할 수 있다.
- [0056] 즉, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 전기 전도성 입자를 포함하는 이방성 도전 필름을 제공할 수 있다.
- [0057] 상기 이방성 도전 필름은 전기 전도성 입자와 열경화성 또는 열가소성 절연성 수지를 포함하며, 이때 열경화성 또는 열가소성 절연성 수지로는 통상 사용가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 이는 본 발명의 구성 및 작용의 이해를 돕

기 위한 것일 뿐이며 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0059] **실시예 1**

[0060] 단계 1 : 축합반응성 관능기를 갖는 고분자 미립자의 제조

[0061] 표면에 축합반응성 관능기인 히드록실기(-OH)를 가진 고분자 미립자를 하기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0062] 3구 둥근 바닥 플라스크에 이소프로판올 200 mL와 탈이온수 10 mL의 혼합 용매를 넣고, 반응기의 온도를 70 °C로 고정한 후, 질소 분위기 하에서 30분간 400 rpm의 속도로 교반시켰다. 여기에 분산제인 폴리비닐피롤리돈 5 mol, 소수성 비닐계 단량체인 스티렌 1 mol, 보조 단량체인 p-아세톡시스티렌 0.5 mol 및 가교제인 디비닐벤젠을 단량체와 보조 단량체의 합계 중량에 대하여 3 mol%의 양으로 넣고, 10분 정도 교반한 후, 중합 개시제인 아조비스이소부티로나이트릴 1 g을 상기 반응기에 넣고 약 8시간 동안 중합 반응시켰다.

[0063] 반응 종료 후 급냉시키고, 수득된 고분자 미세 입자를 에탄올, 메탄올 및 증류수의 순서로 수차례 세척한 후, NaOH 10 mol% 수용액 중에서 하루 동안 상온에서 교반하여 아세톡시기를 히드록시기로 검화하였다. 이후 검화된 입자를 에탄올, 메탄올 및 증류수의 순서로 수차례 세척하고, 원심분리기를 이용하여 입자를 다시 세척한 후 용매와 입자를 분리하였다. 분리된 입자를 동결 건조시켜 히드록시기를 갖는 직경 약 300 nm의 고분자 미립자를 분말 상태로 얻었다.

[0064] 단계 1에서 제조된 고분자 미립자를 건조 과정 없이 직접 용매에 분산된 상태에서 후속 공정을 진행시킬 수 있으나, 본 실시예에서는 제조된 고분자의 정확한 입자의 크기 및 형태를 확인하고, 그라펜과의 혼합 비율 계산을 위하여 용매를 제거한 후 건조시켜서 분말 상태의 입자로 획득한 후, 상온에서 DMF 200 mL에 분산시켜 다음 과정에 사용하였다.

[0065] 단계 2 : 그라펜의 개질 및 분산 공정

[0066] 그라파이트를 분쇄기로 10분 동안 분쇄한 후, 1:50의 중량 비율로 혼합된 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 탈이온수의 혼합물을 넣고 2시간 동안 섞은 후, 과망간산칼륨(KMnO<sub>4</sub>)을 넣어 산화시키고, 70 °C에서 증류수를 투입하여 10시간 반응시켰다. 그 후 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 수용액을 투입하여 산화 그라파이트를 수득하고, 원심분리한 후 염산(HCl)과 증류수로 세척하고, 2시간 초음파 처리하여 분산시켜 산화 그라펜을 수득하였다. 이를 80°C의 반응조에서 히드라진(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)과 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 1:7의 중량 비율로 혼합된 용액에 넣어 그라펜으로 환원시켜 반응을 종결하였다. 이때 그라펜에 도입되는 관능기는 카르복실기 및 히드록실기이며, 관능기의 존재 여부는 적외선 분광분석을 통하여 확인하였으며, 표면에 존재하는 카르복실기 및 히드록실기 관능기의 함량은 적외선 분광분석 결과 그라펜 mg 당 각각 평균 0.02 mmol 및 0.05 mmol 이었다.

[0067] 단계 3 : 그라펜 코팅 단계

[0068] 단계 1에서 제조한, DMF 200 mL에 분산시킨, 히드록시 관능기의 폴리스티렌 미립자(0.9 g)를, 단계 2에서 제조한 표면 개질된 그라펜 0.1 g이 분산된 DMF 용액 200 mL에 첨가한 후 100 rpm의 속도로 24시간 동안 100 °C에서 교반하여 그라펜을 폴리스티렌 미립자에 코팅하였다.

[0069] **전기 전도성 입자의 형태 및 공유결합 확인**

[0070] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 폴리스티렌 미립자 및 단계 3에서 제조된 전기 전도성 입자의 형태를 전계 방출주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; SEM, JEOL. JSM 890)으로 각각 관찰하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.

[0071] 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 단계 1에서 제조된 폴리스티렌 미립자는 약 1 내지 10 μm 정도의 크기를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0072] 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이, 전기 전도성 입자 표면의 매우 조밀한 굴곡면의 존재로부터 그라펜이 성공적으

로 고분자 입자 표면에 코팅되어 있음을 알 수 있다.

[0073] 또한, 그래펜 표면의 -COOH 관능기와 고분자 입자 표면의 -OH 관능기 사이의 반응에 의하여 얻어질 수 있는 공유결합인 에스테르 결합 (-COO-)을 적외선 분광분석을 통하여 확인하였으며, 이로부터, 폴리스티렌 미립자 표면에 그래펜 코팅막이 공유결합을 통하여 성공적으로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이때 그래펜이 코팅된 전기 전도성 입자의 크기는, 그래펜의 코팅 층의 두께가 매우 얇아서 폴리스티렌 미립자의 크기와 특별히 구별되지 않고 거의 동일하게 관측되었다.

[0074] 전기 전도성 입자의 전기 전도도 평가

[0075] 두 개의 평판형 구리 전극 사이에 실시예 1에서 제조된 전도성 고분자 입자를 위치시키고 포-프로브 (four-probe) 방법으로 전기 전도도를 측정하여 저항값을 확인하였다.

[0076] 실험 결과, 10회 반복 측정하여 얻은 평균치는 600mΩ/□이었다. 종래의 고분자를 기반으로 하여 금속을 도금한 전기 전도성 입자의 대표적인 예로서 금도금 고분자 미립자인 마이크로펄 AU(Micropearl® AU, Sekisui Chemical사)의 경우 평균 저항값이 700mΩ/□인 것을 고려할 때, 본 발명에 의해 제조된 전기 전도성 입자는 종래의 고분자를 기반으로 하여 금속을 도금한 전기 전도성 입자에 비해 동등 수준 이상의 우수한 전기 전도도를 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0077] 도 1은 본 발명에 따라 형성된 전기 전도성 입자의 단면을 나타낸 모식도이다.

[0078] 도 2는 실시예 1의 단계 1에서 제조된 고분자 미립자의 주사전자현미경 사진이다.

[0079] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 전기 전도성 입자의 주사전자현미경 사진이다.

[0080] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

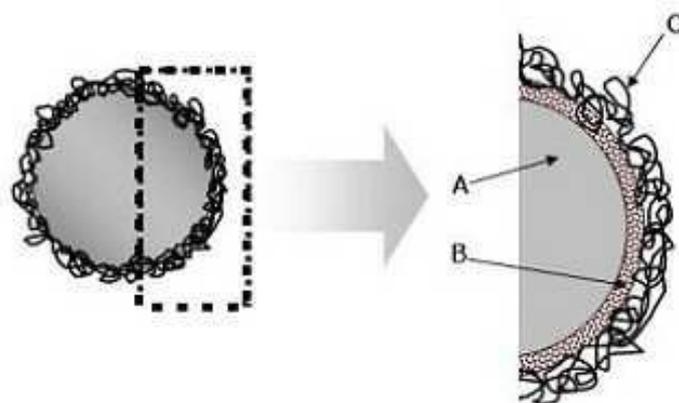
[0081] A : 고분자 미립자

[0082] B : 공유결합 층

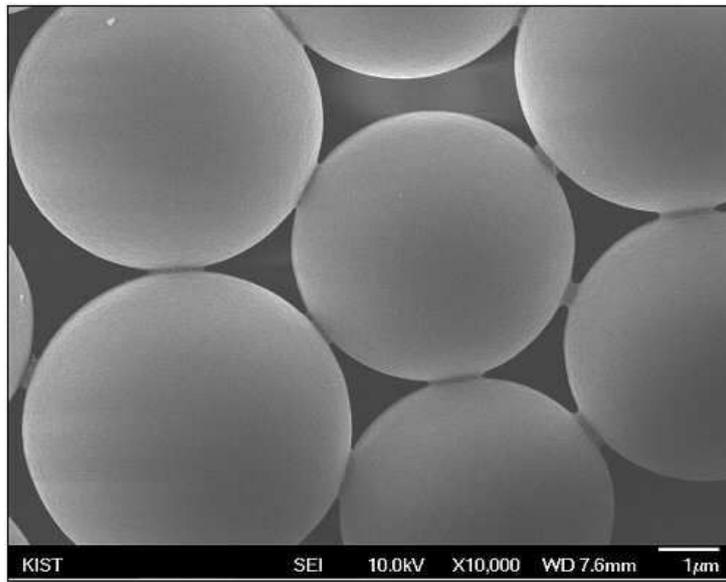
[0083] C : 그래펜 코팅층

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

