

## 은 알킬카바메이트 복합체의 환원에 의한 은/폴리스티렌 비드의 제조

임태호 · 전영민 · 공명선<sup>†</sup>

단국대학교 화학과

(2008년 7월 28일 접수, 2008년 10월 8일 수정, 2008년 10월 13일 채택)

### Preparation of Silver/Polystyrene Beads via in Situ Reduction of Silver Alkylcarbamate Complex

Tae-Ho Lim, Young-Min Jeon, and Myoung-Seon Gong<sup>†</sup>

Department of Chemistry and Institute of Basic Science,

Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received July 28, 2008; Revised October 8, 2008; Accepted October 13, 2008)

**초록:** 은 카바메이트 착체 화합물의 환원에 의한 무전해 도금법으로 은/폴리스티렌 비드를 제조하기 위하여 폴리스티렌 및 아민 관능기를 가지는 공중합체 비드를 제조하였다. 스티렌, divinylbenzene(DVB) 그리고 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate(DAEMA) 단량체들을 poly(vinyl alcohol) 존재 하에서 물/메탄올을 용매로 사용하여 무유화중합을 진행하였다. 30/0~1.5/0~3 wt%의 단량체 조성을 가지는 poly(styrene/DVB/DAEMA) 비드는 구형으로 1  $\mu\text{m}$ 의 일정한 크기를 가지고 있었다. 아민 기능기를 가지는 폴리스티렌 비드의 무전해 도금은 비드의 전처리 없이 silver 2-ethylhexylcarbamate (Ag-EHCB) 복합체와 히드라진 환원제를 사용하여 메탄올 용액에서 진행하였다. 제조된 비드와 도금된 비드 표면의 형태를 SEM으로 관찰하였으며 은 도금된 비드를 분산시켜 자외선 흡수 변화 그리고 도금된 은의 성분을 XRD로 분석하였다.

**Abstract:** Monodisperse polystyrene and its copolymer beads containing amine function were prepared for the electroless silver plating using reduction of silver alkylcarbamate complex in organic solvent. Soap-free emulsion polymerization was adopted for the polymerization of styrene, divinylbenzene (DVB), and 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DAEMA) in the presence of poly(vinyl alcohol) in a water/methanol solvent. The resulting poly(styrene/DVB/DAEMA), containing 30/0~1.5/0~3 wt% in monomer composition, were found to be a sphere-type particle with diameter of 1  $\mu\text{m}$ . Silver Ag-coated polystyrene beads were prepared by in situ reduction of a silver 2-ethylhexylcarbamate (Ag-EHCB) complex solution with hydrazine without pretreatment of polystyrene beads. Robust Ag/polystyrene beads were analyzed by SEM, UV-visible spectrometer and XRD.

**Keywords:** polystyrene bead, silver, silver alkylcarbamate complex, electroless plating.

## 서 론

무전해 도금에 의한 비전도성 물질 표면에 금속의 도금은 전자회로의 인쇄에 많이 이용되고 있으며<sup>1,2</sup> 패키징 공정에 사용되는 ACF (anisotropic conductive film)도 한 분야이다. 평판디스플레이 모듈의 TCP(tape carrier package) interconnection, COG(chip-on glass) 그리고 COF(chip-on-film) 등의 패키징 분야에 널리 사용되고 있는 ACF는 주로 단분산 가교 고분자 비드에 1차적으로 니켈층을 도금하고 이의 산화 방지 및 통전 신뢰성을 향상시키기 위하여 금층을 도금하는 이중 코팅구조로 되어있다. 이중 고분자 비드에 니켈층을 코팅하는 기술이 핵심기술이며 이를 위해 무전해 도금법

이 사용되고 있다.<sup>3,4</sup> 또한, 최근 SERS(surface enhanced Raman spectroscopy)가 화학분석, 부식, 윤활, 불균일 촉매작용, 바이오 센서 그리고 분자 전자 부분에 응용되고 있으며 이러한 활성물질을 고분자 비드의 표면에 결합된 은에 응용하려는 연구도 진행되고 있다.<sup>5-10</sup>

전형적인 무전해 도금에서 사용하는 방법은 무기 또는 고분자 기재의 표면을 금속이온과 느리게 반응할 수 있는 환원제로 이루어진 도금액에 담그는 것이며<sup>11-13</sup> 종종 금속의 자동 도금을 위한 금속 촉매가 이용되기도 한다.<sup>14</sup> 무전해 도금에서 필수적인 사항은 환원제로부터 금속이온으로 전자가 적당한 속도로 전달되는 것이며 또한 금속이온이 기재 위에 갑작스럽게 응집되는 그러한 형태의 환원이 이루어지지 말아야 한다.<sup>15</sup> 최근 특수한 전해질이나<sup>6,17</sup> 당류,<sup>18</sup> 기재의 실온화<sup>19</sup> 그리고 은 질산염과 유기아민<sup>5,6</sup> 등이 은이나 금을 기재에 도포하기 위하여 사용되어지고 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: msgong@dankook.ac.kr

최근 귀금속으로서 여러 가지 조건에서 안정하여 전자회로에 가장 많이 사용되는 것이 은이다. 그러나, 전극으로 많이 사용하지만 가격이 높아져 전극용 은 페이스트 등에 쓰이는 은분말의 수요가 늘어나고 있다. 따라서, 부도체인 유리분말, 마이카, 알루미늄 그리고 구리분말에 은을 도포하여 순수한 은 분말을 대체하려는 연구가 진행되고 있다.<sup>20,21</sup>

은의 유기염 중에서 은 카복실산 염이 최근 은 나노입자와 도전성은 회로의 형성에 새로운 방법으로 보고되고 있다.<sup>22</sup> 여러 가지 다양한 환원제를 사용하거나 단순한 가열에 의하여 환원이 이루어짐도 보고되었다.<sup>23-25</sup> 히드라진 환원제를 사용하여 silver alkylcarbamate 복합체 용액을 환원함으로써 기재에 은을 도포하는 방법은 유기 용매에서 진행될 수 있기 때문에 많은 관심을 가지고 있으나 그것에 대한 연구는 제한되어 있다.

본 연구는 silver 2-ethylhexylcarbamate (Ag-EHCB) 복합체를 이용하여 유기 용매 내에서 고분자 비드의 무전해 도금을 위해서 가능성 가를 가지는 폴리스티렌 비드를 무유화제형 유화중합 방법을 이용하여 제조하였다. 가교 고분자 비드의 무전해 도금에 있어서 Ag-EHCB의 양, 온도, 환원속도 그리고 콜로이드 안정제의 유무 등과 같이 도금과정의 여러 가지 조건 변화가 도금 면의 균일성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 단량체인 스티렌(99%, Aldrich Chem. Co., St) 그리고 divinylbenzene (Aldrich Chem. Co., DVB)은 1 M의 NaOH 수용액과 증류수로 세척한 후 사용하였다. 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl methacrylate (98%, Aldrich Chem. Co., DAEMA)은 금지제 제거 컬럼(Aldrich Chem. Co.)을 통과시켜 사용하였다. Potassium persulfate (Duksan Chem. Co., KPS), polyvinylpyrrolidone (PVP, K-40, Aldrich Chem. Co.), poly(vinyl alcohol) (80%, Aldrich Chem. Co., PVAI), 메탄올(Duksan Chem. Co.) 그리고 hydrazine monohydrate (98%, TCI Chem. Co.)는 시약용 제품을 그대로 사용하였다. Silver 2-ethylhexylcarbamate complex solution ( $C_8H_{17}NHCOOAg \cdot C_8H_{17}NH_2$ , 20% 이소프로판올 용액, Inktec Co. LTD, Ag-EHCB)에서 제공하는 제품을 사용하였다.

본 연구에서 제조한 폴리스티렌 비드의 입경과 은의 코팅 사진은 주사 전자현미경 (FE-SEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 5.0 KV에서 관찰하였다. XRD 데이터는 X-ray (Shimadzu XD-D1) 회절분석기를 사용하였다. 자외선 흡수 스펙트럼은 UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-1601PC)을 사용하였다.

**중합.** 중합반응은 무유화 중합법을 사용하여 진행하였다. 환류 콘덴서, 회전이 조절되는 기계 교반기 및 온도조절 장치가 설치된 원통형의 중합반응기(1 L)에 Table 1에 나타난 조성물 메탄올/증류수 (10/1, w/w, 330 g), PVAI (0.6 g), PS (30 g) 그리고 KPS (0.30 g)를 완전히 용해시켰다. 이 용해된 액을 질소 기류 하에서 10분간 방치한 후 산소를 제거하였다. 이 중합 반응기를 70 °C로 유지하고 275 rpm으로 6시간 유지하여 무유화 중합반응을 진행하였다. 고체 비드는 라텍스로부터 동결하여 분리하였으며 물과 메탄올로 여러 번 세

**Table 1. Conditions of Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene in Methanol/Water with KPS in the Presence of PVAI at 60 °C for 6 h**

St <sup>a</sup>	DVB <sup>b</sup>	DAEMA <sup>c</sup>	KPS	Water	MeOH
			(g)		
30	-	-	0.3	300	30
30	1.5	-	0.3	300	30
30	1.5	1.5	0.3	300	30
30	-	3	0.3	300	30
30	1.5	3	0.3	300	30

<sup>a</sup>Styrene, <sup>b</sup>Divinyl benzene, <sup>c</sup>2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl dimethacrylate.

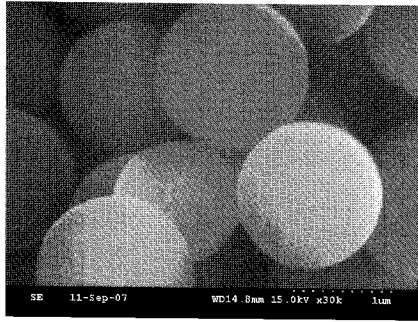
척하고 동결 건조하여 얻었다. ST/DVB=10/0.5, ST/DVB/DAEMA=10/0.5/0.5, ST/DVB/DAEMA=10/0.5/1 그리고 ST/DAEMA=10/1의 조성을 가지는 공중합체들도 같은 방법을 이용하여 얻었다.

**폴리스티렌 비드의 무전해 도금.** 폴리프로필렌 비이커(500 mL)에 메탄올(40 mL) 그리고 PVP(K-40, 0.1 g)를 용해하여 준비하고 상기 제조한 폴리스티렌 비드(0.5 g)를 초음파 분산조에서 2시간 동안 완전히 분산하였다. 다른 용액(A)은 Ag-EACB(0.5 g)을 메탄올(10 mL)에 용해하여 준비하고 또 다른 용액(B)은 hydrazine (0.2 g)을 메탄올(10 mL)에 용해한 용액을 준비하였다. 비드 분산액을 서서히 교반하면서 A와 B 용액을 30분에 걸쳐서 투입하여 환원 도금을 진행하였다. 반응이 종료된 후 50 mL의 메탄올을 더 첨가하여 멤브레인 필터를 사용하여 여과하고 얻어진 입자를 원심분리기를 이용하여 메탄올과 이소프로판올을 이용하여 세척한 후 건조하였다.

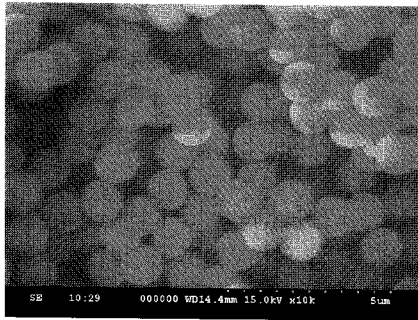
## 결과 및 토론

**폴리스티렌 비드의 제조.** 스티렌의 호모중합과 DAEMA 및 DVB의 공중합은 안정제로서 PVAI, 라디칼 개시제로 KPS 그리고 중합 용매로서 메탄올/증류수(100/10, w/w)를 사용하여 Table 1에 나타난 바와 같이 진행하였다. 본 실험에서는 중합용매는 혼합용매로서 물/메탄올을 사용하였으며 일정량의 유기용매 부분은 단량체 방출로부터 성장 입자로 공급을 원활하게 하기 위하여 사용하였다. 일반적으로 유기용매로서 아세톤 등이 많이 사용되나 본 실험에서는 메탄올을 사용하였다.

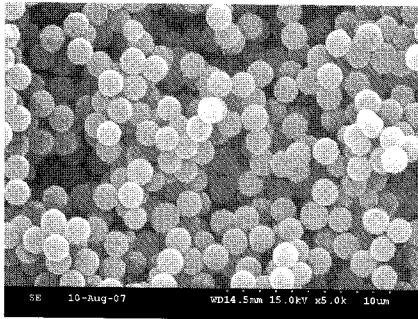
Figure 1(a)는 폴리스티렌 호모중합체 비드의 SEM 사진을 보여 주고 있다. 비드는 완전 구형으로 1 μm 정도의 크기를 가지고 있으며 비드 생성 조건이 적합함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 중합의 초기 단계에 입자가 생성되고 점차로 성장하여 형성됨을 알 수 있었다. 스티렌의 5 mole%에 해당하는 DVB에 의한 가교화 반응은 PS의 호모중합의 속도보다 빠르게 일어나며 따라서 라텍스의 형성도 빠르게 일어남을 확인할 수 있었으며 가교화된 비드의 SEM 사진은 Figure 1(b)에 나타난 바와 같이 비교적 일정하고 1 μm 내외의 크기를 가지는 구형의 비드가 얻어졌다. 비드의 형성은 단량체 DAEMA 등의 존재에 크게 영향을 받는다는 것이 알려져 있으며 PS/DAEMA 비가 1/20 그리고 10/1로 조절하였다. St/DAEMA/DVB=30/3.0/1.5 wt%인 단량체 조성을 가지는 poly(St/DAEMA/DVB)도 매우 안정하고 거의 1 μm의 크기를 가지는 구형의 비드를 얻을 수 있었다. 가능성 관능기로서 DAEMA를 사용하고 가교된 비드를 상기의 같은



(a)



(b)



(c)

**Figure 1.** The SEM photographs of the (a) polystyrene; (b) poly(styrene/divinylbenzene); (c) poly(styrene/DVB/DAEMA) beads prepared by soap-free emulsion polymerization.

조건에서 무유화 중합으로 제조한 결과가 Figure 1(c)에 나타나 있다. 따라서, 60 °C에서 무유화 중합으로 중합된 비드들은 크기가 잘 조절되고 단분산 형태의 비드가 얻어졌음을 알 수 있었다.

비드 표면의 성질에 따라서 메탄올에 분산 정도가 다르게 나타났으며 아민기를 가지는 poly(St/DAEMA) 그리고 poly(ST/DAEMA/DVB) 공중합체 비드들은 매우 잘 분산됨을 알 수 있었다. 이것은 스티렌에 비하여 DAEMA의 극성이 커서 분산액의 안정성이 증가하기 때문으로 생각된다. 특히 이렇게 기능성 단량체 DAEMA를 포함하는 비드는 0.1 N HCl 수용액 상에서도 분산되어 안정한 콜로이드를 형성함을 확인할 수 있었다. 이것은 스티렌 나노 비드의 표면에 아민기에 의하여 염산과 반응하여 염이 형성되어 나타나는 현상으로 표면 아민기의 존재를 확인할 수 있었다.

**나노비드의 무전해 도금.** 일반적으로 가교된 고분자 비드의 무전해 도금은 여러 단계를 거쳐서 진행됨이 보고되어 있다.<sup>3,4</sup> 우선 가교

**Table 2. Composition and Conditions for Electroless Plating of Polystyrene Beads**

Entry No.	Bead	PVP (g)	Ag-EHCB/Bead <sup>b</sup> (w/w)	Hydrazine (g)	Time (min)	Temp. (°C)
1	St/DVB	0.1	1	0.2	30	20
2	St/DVB/DAEMA <sup>a</sup>	0.1	1	0.2	30	20
3	St/DVB/DAEMA	0.1	2	0.4	30	20
4	St/DVB/DAEMA	-	1	0.2	30	20
5	St/DVB/DAEMA	0.1	1	0.2	30	50
6	St/DVB/DAEMA	0.1	3	0.6	30	20
7	St/DVB/DAEMA	0.1	3	0.6	5	20

<sup>a</sup>St/DVB/DAEMA=30/1.5/3. <sup>b</sup>0.5 g of Ag-EHCB was used (0.5/0.5 (w/w)).

고분자 비드의 표면에 남아있는 안정제를 제거하고 표면 요철을 만들어 주는 표면 예칭, conditioning 과정, 민감화 과정, 활성화 과정 그리고 가속화 과정 등의 단계가 있다. 일반적으로 이러한 비드를 수중에 분산시켜 수용액 상에서 무전해 도금을 실시하고 있는데 그 이유는 무전해 도금에 니켈, 은 그리고 금의 염을 사용하기 때문이다.

본 실험에 사용한 은 착체 화합물은 대부분의 극성 유기 용매에 잘 용해되기 때문에 유기용제 내에서 무전해 도금이 가능한 장점이 있다. 메탄올 속에서 무전해 도금은 비드 분산액, Ag-EHCB 용액 그리고 환원제 용액의 3가지 용액을 혼합하여 진행하였다. Ag-EHCB는 아민기에 의하여 착체를 이룬 형태로 안정하게 존재한다는 것이 알려져 있다.<sup>23-27</sup> Ag-EHCB는 스티렌 비드의 표면에 존재하는 아민기와 친화성이 크므로 비드 표면에 용이하게 접근한 후 히드라진에 의하여 환원이 이루어져 은 나노입자가 생성됨과 동시에 비드 표면과 결합이 증진되는 것으로 생각된다. 따라서, Table 2의 Entry No.1에서 아민 관능기가 없는 폴리스티렌 비드를 사용하였을 경우, 히드라진의 환원반응으로 생성된 은 나노입자는 비드의 표면에서 흡착이 느려, 도금이 부분적으로 일어나고 표면이 불균일해지는 결과를 보여주었다. 또한, 생성된 나노 콜로이드 중에서 비드 표면에 도금되지 못한 은 나노입자들이 응집되어 큰 입자로 성장하여 비드와 혼합되어 생성됨을 관찰할 수 있었다.

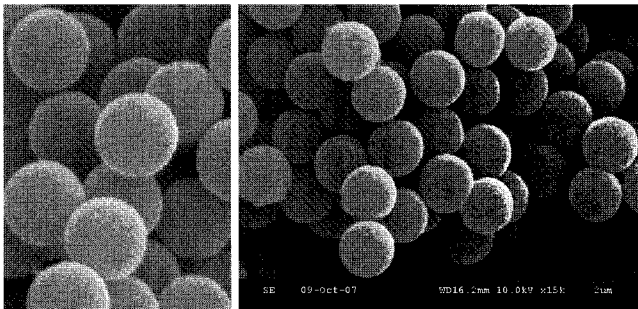
비드 표면의 무전해 도금은 콜로이드 안정제의 유무, 반응온도, Ag-EHCB와 환원제의 적하 속도 그리고 Ag-EHCB의 양이 영향을 미치는 인자로 작용하고 있으며 Table 2에 나타난 바와 같이 실험을 진행하였다.

ST/DAEMA/DVB=30/3/1.5의 비드를 사용하여 Entry No.2의 조건인 Ag-EHCB/비드=0.5/0.5(w/w), PVP(0.1 g), 환원제(0.2 g), 적하시간 30분 그리고 20 °C에서 진행하였을 때 Figure 2에 나타난 바와 같이 나노 비드와 Ag-EHCB의 양이 적합하면 은 층의 두께가 서서히 증가하여 균일하고 촘촘한 막이 형성됨을 관찰할 수 있었다. 그러나, Entry No.3에서 같이 Ag-EHCB의 양이 증가하면 Figure 3에 나타난 바와 같이 은 층의 두께가 크게 증가하며 과량의 성장한 은 나노입자가 표면에 부착한 것을 확인할 수 있었다.

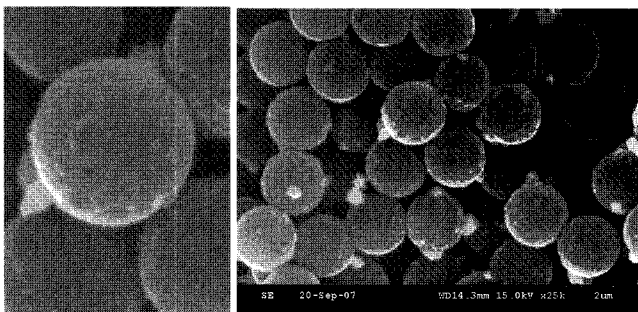
Entry No.4에서 콜로이드 안정제로서 PVP가 들어가지 않은 경우에는 상대적으로 grain size가 크고 고르게 성장한 도금 면의 외부에 나노입자가 성장한 입자들이 많이 부착되는 현상이 발생하거나 또는 표면에 균일한 도금이 이루어지지 않는 경향을 보여주었다. 이것은 Figure 4(a)에 나타난 바와 같이 환원에 의하여 생성된 은 나노입자

가 불안정하여 비드 표면에 부착되는 속도도 빠르지만, 함께 성장한 나노입자끼리 빠르게 성장하여 침전되는 은 입자도 증가하며 균일하게 도금된 비드 표면에 부착하여 불균일 성장이 많이 발생하였다.

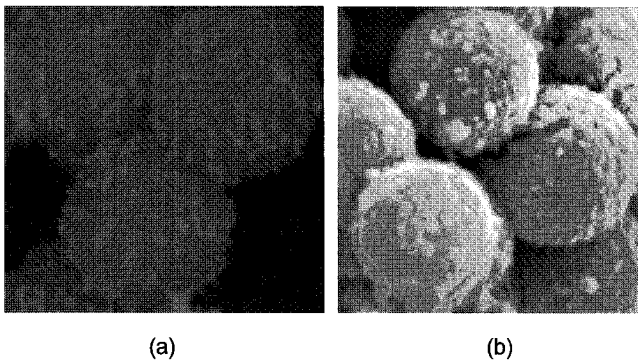
Entry No.5에서 온도가 증가하면 도금 면의 상태도 크게 변하는 것으로 관찰되었다. 히드라진에 의한 환원반응은 수초 내로 매우 빠른 속도로 이루어지며 온도가 높아질수록 그 속도가 더 크게 증가한다. 50 °C로 가열된 상태에서 무전해 도금을 실시한 결과 도금속도가 크게 증가함과 동시에 생성된 나노입자의 성장이 빠르게 일어나서 고분자 비드의 표면에 도금뿐만 아니라 Figure 4(b)에 나타난 바와 같이 도금 두께가 갑자기 증가하고 그리고 도금면의 외부 표면에 불



**Figure 2.** The SEM photographs(Entry No.2) of the electroless Ag-plated poly(St/DVB/DAEMA=30/1.5/1.5) beads using Ag-EHCB and hydrazine at 20 °C.



**Figure 3.** The SEM photographs(Entry No.3) of the electroless Ag-plated poly(St/DVB/DAEMA=30/1.5/1.5) beads using Ag-EHCB and hydrazine at 20 °C.



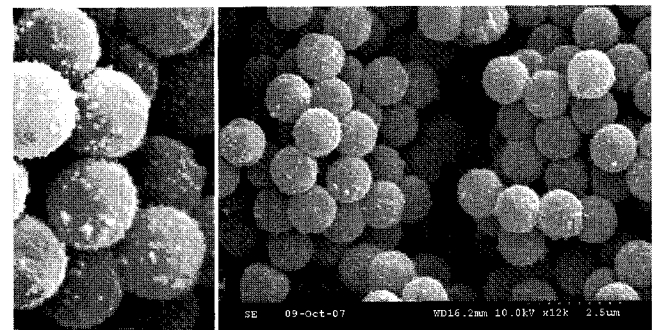
**Figure 4.** The SEM photographs of the electroless Ag-plated poly(St/DVB/DAEMA) beads (a) without PVP at 20 °C (Entry No.4) and (b) with PVP at 50 °C (Entry No.5).

균일하게 성장한 은 입자들이 관찰되었다. 따라서, 상온 부근에서 도금한 Entry No.2의 경우에서 도금면이 매끄럽고 도금된 은의 grain size가 작아지는 경향과 크게 대조가 되었다.

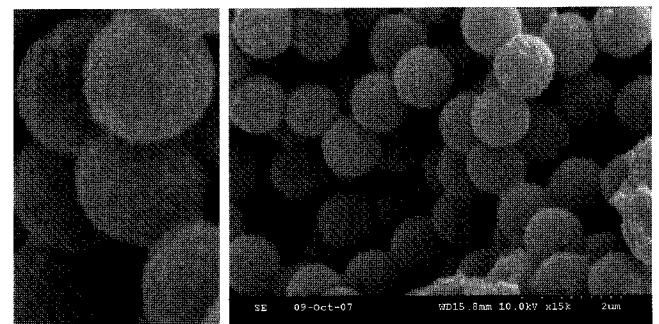
Figure 5는 Entry No.6에서 같이 폴리스티렌 비드의 무전해 도금시 과량의 Ag-EHCB가 사용되어 얻어진 비드의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 이 경우 단위시간에 많은 은 나노 콜로이드 입자가 형성 되는 동시에 생성된 나노입자의 성장이 빠르게 일어나서 상대적으로 grain size가 크게 성장한다. 따라서, 비드의 표면에서 균일하게 형성된 도금 면에 성장한 나노입자들이 많이 부착되는 현상이 발생하여 균일한 도금이 이루어지지 않았다. 또한, 도금된 비드 외에 은 나노 입자가 성장한 은 입자가 많이 생성되었다.

Figure 6은 Entry No. 7에 나타난 조건에서 실시하였으며 과량의 Ag-EHCB와 환원제의 적하 시간을 빠르게 진행하였을 경우 얻어진 비드의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 은 나노 콜로이드 입자 생성이 대단히 빠르기 때문에 스티렌 비드의 표면에 도금이 되고 생성된 나노입자의 성장이 빠르게 일어나서 고분자 비드의 표면에 도금뿐만 아니라 표면에 입자의 부착 그리고 성장이 과도하게 진행되어 비드 사이에 유리된 은이 축적되어짐을 관찰할 수 있었다.

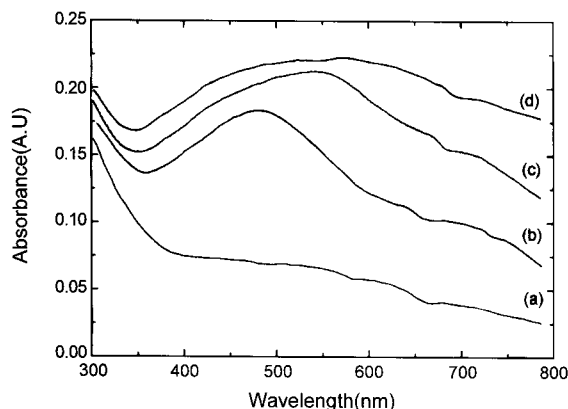
Figure 7은 은이 도금된 폴리스티렌 비드의 UV-visible 흡수 스펙트라를 나타내주고 있다. Figure 7(a)에 나타난 바와 같이 폴리스티렌과 그 공중합체 비드는 분산이 되어있지만 특징적인 흡수 밴드를 보여주지 않았다. 그렇지만 은이 조금씩 도금됨에 따라서 480 nm 부근에서 은 나노입자의 플라즈몬 공명 여기에 의한 피크가 나타난



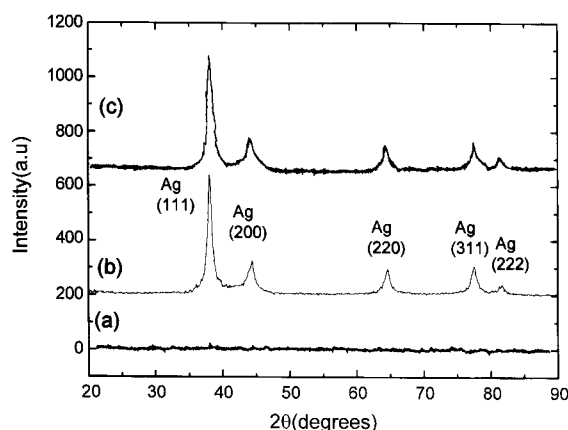
**Figure 5.** The SEM photographs(Entry No.6) of the electroless Ag-plated poly(St/DVB/DAEMA) beads using excess Ag-EHCB(1.5 g) at 20 °C.



**Figure 6.** The SEM photographs(Entry No.7) of the electroless Ag-plated poly(St/DVB/DAEMA) beads using excess Ag-EHCB(1.5 g) and hydrazine at 50 °C.



**Figure 7.** UV/vis spectra of (a) pure polystyrene beads and Ag-coated polystyrene beads prepared in methanol at weight ratios of beads/Ag-EHCB = (b) 1/1; (c) 1/2; (d) 1/3.



**Figure 8.** X-ray diffraction patterns of (b) pure silver and polystyrene beads (a) before, and (c) after deposition of silver using Ag-EHCB.

다. 따라서, Figure 7(c)와 같이 시간이 지남에 따라서 폴리스티렌의 비드 표면에 은 나노입자가 성장하여 크기가 증가하면 이 흡수 피크의 위치는 장파장 쪽으로 이동되고 있다. 결국 Figure 7(d)에서와 같이 은 나노입자들이 비드 표면에 합쳐서 쌓일수록 이러한 특징적인 UV-visible 흡수 스펙트럼은 더 이상 관찰되지 않는 대신에 매우 넓은 밴드가 나타나며 적외선 영역으로 까지 이동되었다.

XRD에서 비정형 폴리스티렌 입자는 소 회절 각에서 매우 넓고 약한 회절 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나, Figure 8(a)에서 이와 같은 특징적인 피크는 관찰되지 않았다. Ag-EHCB와 hydrazine의 혼합물로부터 얻어진 폴리스티렌 비드 표면의 은은 Figure 8(c)에 나타난 바와 같이 잘 결정화되어 5개의  $2\theta$  값을 38.00, 44.38, 64.54, 77.54 그리고 81.56에 보여 주었다. 이것은 문헌에 알려진 순수한 은 나노입자의 값과 일치하였으며, 이 피크들은 은의 fcc 면의 (111), (200), (220), (311) 그리고 (222)에 해당하는 면들에 해당되며 Figure 8(b)에 보여주고 있다. 은이 폴리스티렌 비드위에 쌓여 있는 관계로 약간 넓은 피크를 보여주는데 이것은 은 나노 크기의 은 입자들이 쌓여서 이루어진 은 층이라는 것을 보여주고 있다.

## 결론

고분자 비드의 표면에 Ag-EHCB 복합체를 이용한 무전해 도금법으로 은을 도금하기 위하여 아민 기능기를 가지는 폴리스티렌 공중합체 비드를 무유화중합 방법으로 제조하였다. 얻어진 비드는 구형이며 1  $\mu\text{m}$ 의 균일한 크기를 가지고 있었다. 아민 기능기를 가지는 공중합체 비드는 전처리 없이 Ag-EHCB 복합체를 은 전구체와 히드라진을 환원제로 사용하는 무전해 도금에 의하여 유기용매에서 균일한 도금 막이 형성되었다. 도금의 상태는 Ag-EHCB의 양, 온도, 콜로이드 안정제, 환원 속도 등에 영향을 받음을 알 수 있었다. 수지와 은 층의 두께, 모폴로지 그리고 부착력에 대한 실험은 진행 중에 있다.

**감사의 글:** 이 연구는 한국과학재단 연구비(No. R01-2006-000-10017-0)에 의하여 진행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. J. B. Hajdu, *Plat. Surf. Finish.*, **83**, 29 (1996).
2. P. C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 1375 (1996).
3. D. O. Kim, W. I. Shon, J. M. Jin, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **31**, 410 (2007).
4. D. O. Kim, W. I. Shon, J. M. Jin, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **31**, 184 (2007).
5. H. K. Park, J. K. Yoon, and K. Kim, *Langmuir*, **22**, 1626 (2006).
6. K. Kim, H. B. Lee, H. K. Park, and K. S. Shin, *J. Colloid Interf. Sci.*, **318**, 195 (2008).
7. Z. Q. Tian, B. Ren, and D. T. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9463 (2002).
8. W. E. Doering and S. Nie, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 311 (2002).
9. W. Chu, R. J. LeBlanc, C. T. Williams, J. Kubota, and F. Zaera, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14365 (2003).
10. Neeta L. Lala, T. C. Deivaraj, and J. Y. Lee, *Colloid Surface A*, **269**, 119 (2005).
11. Z. Hou, S. Dante, N. L. Abbott, and P. Stroeve, *Langmuir*, **15**, 3011 (1999).
12. P. C. Hidber, P. F. Nealey, W. Helbig, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **12**, 5209 (1996).
13. K. R. Brown and M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
14. A. M. T. van de Putten, J. W. G. de Bakker, and L. G. J. Fokkink, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3475 (1992).
15. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **67**, 1920 (1995).
16. S. Hrapovic, Y. Liu, G. Enright, F. Bensebaa, and J. H. T. Luong, *Langmuir*, **19**, 3958 (2003).
17. D. I. Gittins, A. S. Susha, B. Schoeler, and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 508 (2002).
18. O. Siiman and A. Burshteyn, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9795 (2000).
19. B. H. Jun, J. H. Kim, H. Park, J. S. Kim, K. N. Yu, S. M. Lee, H. Choi, S. Y. Kwak, Y. K. Kim, D. H. Jeong, M. J. Cho, and

- Y. S. Lee, *J. Comb. Chem.*, **9**, 237 (2007).
20. J. M. Lee, Y. G. Lee, D. W. Kim, C. Oh, S. M. Koo, and S. G. Oh, *Colloid Surface A*, **301**, 48 (2007).
21. X. Xu, X. Luo, H. Zhuang, W. Li, and B. Zhang, *Mater. Lett.*, **57**, 3987 (2003).
22. A. L. Dearden, P. J. Smith, D. Y. Shin, N. Reis, B. Derby, and P. O'Brien, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 315 (2005).
23. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **16**, 308 (2008).
24. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **133**, 166 (2008).
25. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *J. Colloid Interf. Sci.*, **321**, 60 (2008).
26. R. Alessio, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, L. Labella, and P. Strasser, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 219 (1998).
27. D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, and G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, **103**, 3857 (2003).