

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 10일 (10.08.2017)



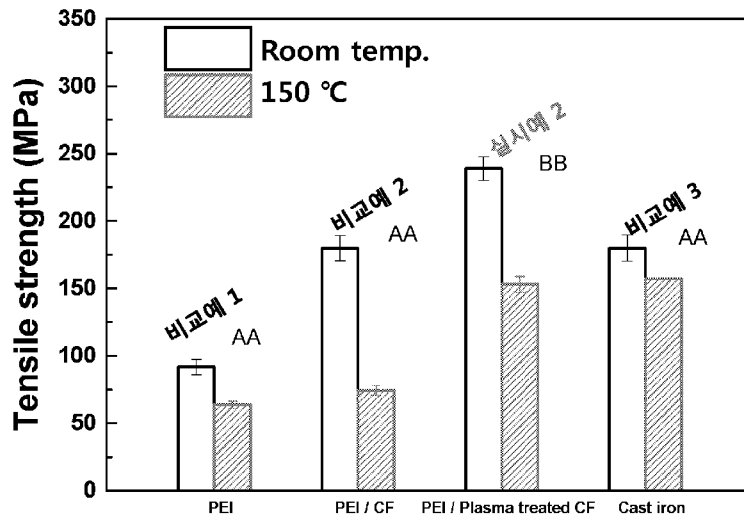
(10) 국제공개번호
WO 2017/135723 A9

- (51) 국제특허분류:
C08J 5/06 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) *D06M 14/36* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *D06M 10/02* (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01) *D06M 101/40* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001176
- (22) 국제출원일: 2017년 2월 3일 (03.02.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0013851 2016년 2월 4일 (04.02.2016) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임대순 (LIM, Dae-Soon); 06326 서울시 강남구 선릉로 8, 201-104, Seoul (KR). 이웅석 (LEE, Eung-seok); 41856 대구시 서구 달구벌대로 1707, 105-403, Daegu (KR). 이충현 (LEE, Choonghyun); 06121 서울시 강남구 선릉로89길 16, 416, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 누리 (NURY PATENT LAW FIRM); 06131 서울시 강남구 테헤란로 25길 15-5, 4층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: POLYMER COMPOSITE STRENGTHENED WITH CARBON FIBER SURFACE-MODIFIED BY PLASMA TREATMENT AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITE

(54) 발명의 명칭: 플라즈마 처리를 통한 표면이 개질된 탄소섬유를 구비한 탄소 섬유 강화 폴리머 복합재 및 그 제조 방법

[도16]



AA ... Comparative example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention provides an engineering plastic composite and a method for producing same. The engineering plastic composite comprises: carbon fiber having a functional group from the modification of surface of the carbon fiber by hydrogen plasma; and engineering plastic. The carbon fiber is contained in the composite by being mixed in the engineering plastic.

(57) 요약서: 본 발명은 엔지니어링 플라스틱 복합재 및 그 제조 방법을 제공한다. 이 엔지니어링 플라스틱 복합재는 수소 플라즈마에 의하여 그 표면이 개질되어 기능을 구비한 탄소 섬유; 및 엔지니어링 플라스틱을 포함한다. 상기 탄소 섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱에 혼합되어 복합재를 구성한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2017/135723 A9



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

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(48) 본 정정판 공개일:

2018 년 10 월 4 일 (04.10.2018)

(15) 정정사항에 관한 정보:

2018 년 10 월 4 일 (04.10.2018) 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 플라즈마 처리를 통한 표면이 개질된 탄소섬유를 구비한 탄소 섬유 강화 폴리머 복합재 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소 섬유 강화 폴리머 복합재에 관한 것으로, 더 구체적으로 플라즈마 처리를 통하여 표면 개질된 탄소섬유를 구비한 탄소 섬유 강화 폴리머 복합재에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 엔지니어링 플라스틱은 일반적인 범용 플라스틱과 비교하여 높은 강도 및 탄성, 열적 안정성뿐만 아니라 내약품성, 전기절연성 등이 우수하여 최근 각종 생활용품, 전기전자 제품, 항공기 구조재 등 각종 산업분야에 응용되고 있으며, 금속을 대체할 수 있는 후보재료로 활발한 연구가 진행 중이다.
- [3] 엔지니어링 플라스틱은 사용량이 많은 5대 범용 엔지니어링 플라스틱을 포함하는 일반 엔지니어링 플라스틱과 내열성이 탁월한 고기능성 엔지니어링 플라스틱으로 나눌 수 있다. 그러나 이 같은 고기능성 플라스틱 재료는 타 플라스틱에 비해 우수한 성능에도 불구하고 생산단가가 높기 때문에 대량생산이 용이한 범용 플라스틱과는 달리 최종 사용 용도에 요구되는 맞춤형 개발 및 생산이 주를 이룬다.
- [4] 결국 실제 가장 많은 수요가 있을 수 있는 금속 대체용 자동차 부품, 터빈 재료 등에는 금속재료와 비교하여 상대적으로 낮은 고온 기계적 특성으로 인하여 고기능성 플라스틱 재료의 실제 응용은 현재까지 매우 제한적인 실정이다.
- [5] 한편 탄소섬유는 가볍고 강하며 높은 탄성율의 장점을 가져 엔지니어링 플라스틱을 포함한 범용 플라스틱에도 광범위하게 사용되는 값싼 강화용 재료이다. 일반적으로 엔지니어링 플라스틱을 포함한 상용 플라스틱은 탄소섬유가 첨가된 탄소섬유/플라스틱 복합재료로 제공된다. 탄소섬유 첨가량에 따라 수~수십배에 이르는 강도향상을 이룰 수 있다. 탄소섬유는 열경화성, 열가소성 등의 플라스틱 종류에 따라 팬(PAN)계, 핏치(Pitch)계 그리고 레이언(Rayon)계 등의 다양한 탄소섬유 종을 해당 플라스틱과 혼합하여 사용될 수 있다.
- [6] 각각의 탄소섬유는 플라스틱 수지 간 안정한 물리적 계면을 이루기 위하여 계면결합제로 코팅하는 사이징(sizing) 처리가 되어있다. 이러한 사이징 처리된 탄소섬유를 플라스틱과 혼합하여 복합재료 만든 경우, 상온에서의 강화 효과는 매우 뛰어나지만, 고온의 경우에는 플라스틱 모재와 탄소섬유 표면 간 계면 안정성이 매우 낮아지기 때문에 고온 강도 향상 효과는 미미한 수준이다. 따라서, 고내열성 엔지니어링 플라스틱용 강화방법으로는 적합하지 않다.
- [7] 이러한 문제점들을 해결하기 위해 탄소섬유의 표면을 개질하는 방법으로 폴리

글리시딜 에테르류를 포함하는 사이즈제(sizing agent)의 용제용액을 탄소섬유에 부여하는 것이 개시되어 있다(특허 문헌 1). 하지만 이러한 방법은 산 혹은 화학약품 첨가에 의해 환경오염 등을 유발할 수 있어 바람직하지 못하다.

- [8] 또한 탄소섬유의 제조시 상압 플라즈마를 이용하여 탄소섬유의 표면을 개질하는 방법이 제시되었으나 이는 탄소섬유의 표면에 나노 박막을 형성시켜 순수한 탄소섬유의 우수한 특성을 사용하기에는 한계가 있다(특허 문헌 2).
- [9] 이를 해결하기 위하여 본 발명에서 제시한 기술은 상용으로 판매되는 탄소섬유를 플라즈마 처리하여 친환경 및 단순한 공정으로 제조단가를 낮추고, 또한 탄소섬유 표면을 개질 및 기능기를 부여하여 플라스틱과 탄소섬유간의 기계적, 화학적 결합을 유도하여 기계적 특성 향상을 유도한다. 이로 인해 고온에서도 안정적인 기계적 물성을 확보하여 그 사용범위를 넓히고자 함에 있다.
- [10] 특허 문헌 1. 일본공개특허 제50-59589호
- [11] 특허 문헌 2. 한국공개특허 제10-2012-0055042호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 기존 탄소섬유의 플라즈마 처리를 통해 탄소섬유 표면에 화학적 기능기 및 탄소 결정 구조를 조절하여, 고온에서의 플라스틱 모재와의 접착력을 향상시켜 상온 및 고온 기계적 특성과 마모 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 탄소섬유 강화 엔지니어링 플라스틱 복합제와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 엔지니어링 플라스틱 복합제는 수소 플라즈마에 의하여 그 표면이 개질되어 기능기를 구비한 탄소 섬유; 및 엔지니어링 플라스틱을 포함한다. 상기 탄소 섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱에 혼합되어 복합제를 구성한다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 개질된 탄소 섬유는 탄소(C) 및 수소(H)로 이루어진 기능기들을 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 개질된 탄소 섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱 부피 대비 20 부피 퍼센트 내지 30 부피 퍼센트 범위일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 섬유는 팬(PAN)계, 핏치(Pitch)계 그리고 레이언(Rayon)계에서 어느 하나이고, 상기 탄소 섬유는 폴리우레탄(poly-urethane)에 의하여 표면 코팅되고, 상기 수소 플라즈마 처리에 의하여 상기 폴리우레탄은 제거될 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱의 인장강도는 상온에서 239 MPa 이하이고, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합제의 인장강도는 섭씨 150도에서 150 MPa 이하일 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 마찰계수가 0.12 이하일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 항복강도가 149 MPa 이하일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 탄성계수가 25 GPa 이하일 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 강성이 35.7 MN/m 이하일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 마모량이 1.17×10^{-9} (mm³/N·m) 이하일 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따른 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법은 탄소섬유 다발을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 상기 탄소섬유 다발의 표면을 개질하고 기능기를 부착하는 단계; 및 상기 개질된 탄소섬유와 엔지니어링 플라스틱을 혼합하여 복합재를 구성하는 단계를 포함한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응가스는 수소 가스(H₂)일 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소섬유 다발은 폴리우레탄(poly-urethane)에 의하여 표면 코팅되고, 상기 플라즈마 처리에 의하여 상기 폴리우레탄은 제거될 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 플라즈마 처리는, 진공 용기의 내부에 배치되고 서로 마주보는 상부 전극과 하부 전극을 구비한 플라즈마 장치에서, 상기 하부 전극에 상기 탄소섬유 다발을 배치하고, 상기 하부 전극을 가열하고, 수소 가스를 제공받아 상기 상부 전극에 공급되는 RF 전력에 의하여 형성된 축전 결합 수소 플라즈마에 의하여 수행될 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 진공 용기의 공정 압력은 50 밀리토르 내지 1000 밀리토르이고, 상기 하부 전극의 반응 온도는 섭씨 300 도 내지 섭씨 700 도이고, 상기 상부 전극에 인가되는 전력은 100 와트 내지 1000 와트일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱 부피 대비 20~30 부피 퍼센트 범위일 수 있다.

발명의 효과

- [29] 탄소섬유는 플라즈마로 처리되면, 그 표면에 화학적 기능기 및 탄소의 결합 구조가 조절되어, 표면 개질된 탄소 섬유는 상온 및 고온에서 플라스틱 모재와 결합력 및 마찰 특성 등을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 탄소 섬유 강화 폴리머 복합재는 고강도, 내마모, 저마찰 특성을 제공할 수 있다.
- [30] 탄소섬유를 포함한 고강도 엔지니어링 플라스틱은 기존 범용플라스틱보다 높은 열적특성을 갖지만, 실제 고온용 기계 부품재료에 사용될 경우 고온 강도가 금속재료보다 현저히 낮아 파괴 또는 마모가 심하게 일어나는 문제가 있다. 본

발명에 따라 플라즈마가 처리된 탄소섬유를 이용하면 섬유표면에 생성된 기능기로 인하여 엔지니어링 플라스틱 내에서 모재와의 접착력이 높아져 고온 강도 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있다.

- [31] 따라서 본 발명을 통해 제조된 내열용 엔지니어링 플라스틱 복합재는 내열 특성이 요구되는 부품 표면의 코팅재료 등으로 사용될 수 있으며, 특히 자동차 부품, 고온 터빈 등 기계 금속재료를 대체하는 재료로 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 섬유를 플라즈마 처리하는 플라즈마 장치를 설명하는 개념도이다.
- [33] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내는 FT-IR 결과이다.
- [34] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 라만(Ramman) 분광법의 결과이다.
- [35] 도 4는 도 3의 라만 분석 결과의 D 피크와 G 피크의 적분한 신호의 비를 나타내는 결과이다.
- [36] 도 5는 도 3의 라만 분석 결과를 분석하여 평균 그래핀(Graphene) 크기(La)와 평균 결정 크기(Leq)를 나타내는 그래프이다.
- [37] 도 6a는 수소 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 결과이다.
- [38] 도 6b는 수소 플라즈마 처리된 소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 결과이다.
- [39] 도 6c는 수소 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유와 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 결과를 분석한 것이다.
- [40] 도 7a는 수소 플라즈마 처리 전/후의 표면 거칠기를 측정한 결과이다.
- [41] 도 7b는 수소 플라즈마 처리 전/후의 표면 거칠기를 확인하기 위한 AFM(Atomic-force microscopy) 사진이다.
- [42] 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유를 구비한 엔지니어링 플라스틱 복합재의 인장시험을 실시한 그래프이다.
- [43] 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 처리된 탄소 섬유를 구비한 엔지니어링 플라스틱 복합재의 인장시험을 실시한 그래프이다.
- [44] 도 9는 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 인장강도(tensile strength)를 나타낸다.
- [45] 도 10은 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 탄성계수(Modulus of elasticity)를 나타낸다.
- [46] 도 11은 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은

탄소 함유를 포함한 복합재의 탄소 함유 부피 비에 따른 항복 강도(Yield strength)를 나타낸다.

- [47] 도 12는 수소 플라즈마로 처리된 탄소함유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 함유를 포함한 복합재의 탄소 함유 부피 비에 따른 강성도(Stiffness)를 나타낸다.
- [48] 도 13은 수소 플라즈마로 처리된 탄소함유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 함유를 포함한 복합재의 탄소 함유 부피 비에 따른 마찰 계수(Friction Coefficient)를 나타낸다.
- [49] 도 14는 수소 플라즈마로 처리된 탄소함유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 함유를 포함한 복합재의 탄소 함유 부피 비에 따른 마모율(Wear rate)를 나타낸다.
- [50] 도 15는 수소 플라즈마로 처리된 탄소함유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 함유를 포함한 복합재의 전자 현미경(Scanning electron microscope; SEM) 사진을 나타낸다.
- [51] 도 16은 측정 온도 및 복합재의 구성 성분 및 측정 온도에 따른 인장 강도를 나타내는 그래프이다.

[52]

발명의 실시를 위한 형태

- [53] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 탄소함유 표면 플라즈마 처리는 그 표면을 개질하고, 화학적 기능기를 부착하고, 탄소의 결합구조를 조절하고 및 거칠기를 조절한다. 개질된 탄소함유는 엔지니어링 플라스틱과 혼합되어 복합재를 구성한다. 이 복합재는 상온 및 고온 기계적 특성 및 높은 마모·마찰 특성을 제공한다. 이 복합재는 고내열성, 내마모 저마찰용 엔지니어링 플라스틱 복합재이고, 고온용 강화제로는 수소 플라즈마로 처리된 탄소함유를 포함한다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소 플라즈마 처리는 탄소함유 표면에 C-C, C=C, -CH, C-H, OH 등의 화학적 기능기들이 형성시킨다. 또한 수소 플라즈마에 의해 탄소함유 표면의 개질하여 탄소 결합들을 변형한다. 즉 흑연 구조의 SP² 결합에서 다이아몬드 구조의 SP³ 결합 구조로 변형시킨다. 상기 탄소함유는 팬(PAN)계, 핏치(Pitch)계 그리고 레이언(Rayon)계에서 선택된 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [55] 이하 본 발명에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예와 결과 등에 대해 설명하고자 한다. 이하의 실시 예와 결과는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [56] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 함유를 플라즈마 처리하는 플라즈마 장치를 설명하는 개념도이다.

- [57] 도 1을 참조하면, 상기 플라즈마 처리 장치(100)는 진공 챔버(112), 상기 진공 챔버(112)의 내부에 구비되고 서로 마주 보는 상부 전극(114) 및 하부 전극(116)을 포함한다. 상기 상부 전극(114)은 라디오 주파수(radio frequency; RF) 전원(132)으로부터 RF 전력을 매칭 네트워크(134)를 통하여 RF 전력을 공급받는다. 상기 상부 전극(114)은 축전 결합 플라즈마를 생성할 수 있다. 상기 상부 전극(114)은 외부로부터 반응 가스를 제공받아 가스를 분배하여 토출할 수 있다. 상기 반응 가스는 수소 가스이다. 상기 RF 전력의 주파수는 13.56 MHz이고, 상기 상부 전극(114)에 공급되는 전력은 수십 와트 내지 수 킬로와트일 수 있다.
- [58] 상기 상용 탄소 섬유 다발을 플라즈마 처리하는 공정에서 기체의 방전 특성 조절, 또는 기능기 형성을 위하여 반응가스 이외에 아르곤과 같은 불활성 가스가 첨가될 수 있다.
- [59] 상기 하부 전극(116)은 내부에 히터(118)를 구비하고 있으며, 접지될 수 있다. 상기 하부 전극(116) 상에는 세라믹 재질의 도가니(10)가 배치된다. 상기 도가니(119)는 상용 탄소 섬유 다발(10)을 수납한다. 상기 도가니(119)는 상기 히터(116)에 의하여 가열된다. 상기 히터 또는 도가니의 온도는 섭씨 300도 내지 섭씨 700도 일 수 있다. 상기 도가니의 온도가 너무 높으면, 탄소 섬유는 불순물에 의하여 증착될 수 있다. 바람직하게는, 상기 도가니의 온도는 섭씨 300도 내지 섭씨 400도 일 수 있다. 상기 반응 가스는 상기 도가니의 온도가 설정된 공정 온도에 도달한 이후 공급되고, 압력이 안정화되면, RF 전력이 상기 상부 전극(114)에 공급되어 수소 플라즈마를 생성한다.
- [60] 상기 반응 온도는 섭씨 300 도인 것이 바람직한데, 상기 온도가 섭씨 200 도 미만이면 충분한 반응이 수행될 수 없어 바람직하지 않고, 상기 반응 온도가 섭씨 1000도를 초과하면 지나치게 높은 온도로 인해 탄소 섬유의 물리적 또는 화학적 변화를 야기할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [61] 상기 상용 탄소 섬유의 플라즈마 처리 시간은 수분 내지 수 시간일 수 있다. 상기 상용 탄소 섬유는 폴리우레탄(poly-urethane)으로 표면에 코팅된 10mm 길이 및 5 μ m 두께를 가진다.
- [62] 상기 진공 용기의 공정 압력은 100 밀리토르 내지 1000 밀리토르 범위이고, 바람직하게는 250 밀리토르일 수 있다.
- [63] 상기 탄소섬유의 수소 플라즈마 처리 시간은 1시간 내지 5시간일 수 있다. 상기 수소 플라즈마는 화학적 반응을 일으켜 기재 표면을 활성화(또는 에칭)하는 동시에 표면에 탄소 결정 구조 변형 및 화학적 기능기들을 생성시킨다.
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 섬유 강화 엔지니어링 플라스틱 복합체의 제조 방법은 탄소섬유 다발을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 상기 탄소섬유 다발의 표면을 개질하고 기능기를 부착하는 단계; 및 상기 개질된 탄소섬유와 엔지니어링 플라스틱을 혼합하여 복합체를 구성하는 단계를 포함한다.

- [65] 상기 엔지니어링 플라스틱은 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르술폰(PES), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 그리고 4불화에틸렌수지(PTFE) 포함하는 고기능성 엔지니어링 플라스틱 중 선택되는 하나 이상을 포함한다.
- [66] 상기 복합재의 탄소섬유 함량은 상기 엔지니어링 플라스틱 부피 대비 20 내지 30 부피 퍼센트일 수 있다. 상기 범위를 벗어나면, 고온강도를 포함한 기계적 특성 및 마찰 특성이 감소하여 바람직하지 않다.
- [67] 상기 탄소 섬유 강화 엔지니어링 플라스틱 복합재의 크기 및 모양은 플라스틱 성형법에 따라 어떠한 모양 및 크기도 가능하다.
- [68] 도 2는 본 발명의 일 실시예 따른 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내는 FT-IR 결과이다.
- [69] 도 2를 참조하면, 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유는 출발 물질로 상용 탄소 섬유를 사용하였으며, 상용 탄소 섬유는 폴리우레탄(poly-urethane)으로 표면 코팅되었으며, 길이는 10mm이고, 두께는 5 μ m이다. 상기 탄소 섬유는 플라즈마 처리 장치(100)에서 RF 전력 450W, 압력 250 mTorr, 수소 유량 100 sccm, 반응 온도 섭씨 300도 에서 1시간 동안 처리되었다. 실시예1은 플라즈마 처리된 시편을 FT-IR 분석 결과로, 탄소(C) 및 수소(H)로 이루어진 기능기들이 생성됨을 확인하였다.
- [70] 비교예1은 플라즈마 처리되지 않은 상용 탄소 섬유의 측정 결과이다.
- [71] 도 3은 본 발명의 일 실시예 따른 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 라만(Ramman) 분광법의 결과이다.
- [72] 도 3을 참조하면, 라만 이동(Ramman shift)는 D 피크(disordered peak)와 G 피크(graphite)를 구비한다. D 피크는 SP³ 결합 정도를 나타내고, G 피크는 SP² 결합 정도를 나타낸다.
- [73] 도 4는 도 3의 라만 분석 결과의 D 피크와 G 피크의 적분한 신호의 비를 나타내는 결과이다.
- [74] 도 4를 참조하면, D 피크 적분 신호(I_D)는 D 피크의 면적을 적분한 결과이고, G 피크 적분 신호(I_G)는 G 피크의 면적을 적분한 결과이다. 신호비(I_D/I_G)는 플라즈마를 생성하는 수소 가스의 유량이 증가함에 따라 증가한다. 따라서, SP³ 결합 정도가 탄소 섬유의 수소 플라즈마 처리에 의하여 증가하여, 표면 개질이 발생한다. 비교예 1은 수소 플라즈마 처리를 하지 않은 결과이며, 실시예1은 50 sccm의 수소가스 유량을 가지고 수소 플라즈마 처리된 결과이다.
- [75] 도 5는 도 3의 라만 분석 결과를 분석하여 평균 그래핀(Graphene) 크기(La)와 평균 결정 크기(Leq)를 나타내는 그래프이다.
- [76] 도 5를 참조하면, 수소 플라즈마 처리를 함에 따라, 평균 그래핀(Graphene) 크기(La)와 평균 결정 크기(Leq)가 모두 감소한다. 이것은 탄소 섬유의 표면이 개질되었음을 나타낸다.
- [77] 도 6a는 수소 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron

- spectroscopy)의 결과이다.
- [78] 도 6a를 참조하면, 빨간 점선(또는 흑색)은 수소 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유 결과이다. XPS 스펙트럼은 각각의 결합 성분으로 분리될 수 있다. 파란색은 SP2 결합을 나타내고, 분홍색은 SP3 결합이고, 초록색은 OH 결합이고, 어두운 노란색은 COOH 결합이다.
- [79] 도 6b는 수소 플라즈마 처리된 소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 결과이다.
- [80] 도 6b를 참조하면, 빨간 점선(또는 흑색)은 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유의 결과이다. XPS 스펙트럼은 각각의 결합 성분으로 분리될 수 있다. 파란색은 SP2 결합을 나타내고, 분홍색은 SP3 결합이고, 초록색은 OH 결합이고, 어두운 노란색은 COOH 결합이다.
- [81] 도 6c는 수소 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유와 수소 플라즈마 처리된 탄소 섬유의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 결과를 분석한 것이다.
- [82] 도 6c를 참조하면, SP2 결합은 수소 플라즈마 처리에 의하여 감소하고, SP3 결합, OH 결합, 및 COOH 결합은 플라즈마 처리에 의하여 증가한다. 따라서, 수소 플라즈마 처리에 의하여 탄소 섬유는 개질되고 기능을 가진다.
- [83] 도 7a는 수소 플라즈마 처리 전/후의 표면 거칠기를 측정한 결과이다.
- [84] 도 7a를 참조하면, 수소 플라즈마 처리에 의하여 표면 거칠기(Ra)는 증가한다.
- [85] 도 7b는 수소 플라즈마 처리 전/후의 표면 거칠기를 확인하기 위한 AFM(Atomic-force microscopy) 사진이다.
- [86] 도 7b를 참조하면, 수소 플라즈마 처리된 경우, 표면 거칠기가 증가되었다.
- [87] 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 처리되지 않은 탄소 섬유를 구비한 엔지니어링 플라스틱 복합체의 인장시험을 실시한 그래프이다.
- [88] 도 8a를 참조하면, 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유와 고강도 엔지니어링 플라스틱인 상용 폴리에테르이미드(PEI)를 혼합하여 복합체를 제조하였다. 상기 탄소섬유의 부피 비는 상기 고강도 엔지니어링 플라스틱 부피에 대비 0, 10, 20, 30, 그리고 40 퍼센트로 증가시킨 시편을 각각 제작하였다.
- [89] 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 처리된 탄소 섬유를 구비한 엔지니어링 플라스틱 복합체의 인장시험을 실시한 그래프이다.
- [90] 도 8b를 참조하면, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 고강도 엔지니어링 플라스틱인 상용 PEI를 혼합하여 복합체를 제조하였다. 탄소섬유의 부피 비는 0, 10, 20, 30, 그리고 40 퍼센트로 증가시킨 시편을 각각 제작하였다. 부피 비에 따른 PEI 모재로 이루어지는 복합체는 섭씨 260도에서 30분간 니더(kneader) 장비로 혼합하여 탄소섬유가 고르게 분산된 복합체를 완성하였다. 수득된 복합체를 압축/성형장치를 이용하여 섭씨 290도에서 35 MPa의 압력을 가하여 압축/성형하여 두께가 3.0 mm인 시편을 제작하였다. 또한 탄소섬유를 첨가하지 않은 PEI 시편도 동일한 방법으로 제조하여 그 성능을 비교하였다.
- [91] 도 9는 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은

탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 인장강도(tensile strength)를 나타낸다.

- [92] 도 9를 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 높은 인장강도(tensile strength)를 보인다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 더 우수한 기계적 특성을 보인다.
- [93] 탄소섬유가 전혀 첨가되지 않은 PEI의 경우, 인장강도는 104 MPa이다. 이에 비해 플라즈마 처리되지 않은 탄소섬유가 첨가된 비교예 2의 경우, 탄소섬유 30 부피비의 시편에서 170 MPa 로 크게 증가하였다. 플라즈마로 처리된 탄소섬유로부터 제작된 실시예 2의 시편은 탄소섬유 30 부피비에서 비교예 2로부터 제작된 시편보다 더 높은 239 MPa 의 인장강도를 나타냈었다.
- [94] 마찬가지로 탄성계수, 항복강도, 강성도 탄소섬유 30 부피비의 시편에서 가장 높은 성능을 보여주었다. 플라즈마 처리된 탄소섬유 즉 실시예 2의 경우가 비교예 2에 비해 더 높은 성능을 나타내었다. 이는 플라즈마 탄소섬유 처리에 위한 탄소섬유 표면에 화학적 기능기 형성, 탄소 결정 구조 및 크기 변화, 거칠기 증가로 인하여 복합재 내에서 모재와의 부착성이 향상되었기 때문이다. 또한 실시예 2는 상용 금속재료로 사용되는 주철(cast iron)의 인장강도인 173 MPa 보다도 우수한 상온 인장강도를 갖는 것으로 나타났다.
- [95] 도 10은 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 탄성계수(Modulus of elasticity)를 나타낸다.
- [96] 도 10을 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 높은 탄성계수(Modulus of elasticity)를 나타낸다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 더 우수한 기계적 특성을 보인다. 수소 플라즈마로 처리된 30 퍼센트의 부피비를 가진 탄소 섬유가 함유된 복합재의 탄성계수는 25 GPa이다.
- [97] 도 11은 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 항복 강도(Yield strength)를 나타낸다.
- [98] 도 11을 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 높은 항복 강도(Yield strength)를 나타낸다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 우수한 기계적 특성을 보인다. 수소 플라즈마로 처리된 30 퍼센트 부피비를 가진 탄소 섬유가 함유된 복합재의 항복강도는 149 MPa이다.
- [99] 도 12는 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은

탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 강성도(Stiffness)를 나타낸다.

- [100] 도 12를 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 높은 강성도(Stiffness)를 나타낸다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 우수한 기계적 특성을 보인다. 수소 플라즈마로 처리된 30 퍼센트의 부피비를 가진 탄소 섬유가 함유된 복합재의 강성이 35.7 MN/m이다.
- [101] 도 13은 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 마찰 계수(Friction Coefficient)를 나타낸다.
- [102] 도 13을 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 낮은 마찰 계수(Friction Coefficient)를 나타낸다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 우수한 마찰 특성을 보인다. 수소 플라즈마로 처리된 40 퍼센트의 부피비를 가진 탄소섬유를 구비한 복합재의 마찰계수는 0.12이다.
- [103] 마찰계수는 그 값이 작을수록 바람직하다. 마찰계수는 플라즈마 처리된 탄소섬유를 40 부피비로 첨가한 엔지니어링 플라스틱 실시예 2의 마찰계수가 0.12, PEI의 경우 0.43, 플라즈마 처리하지 않은 탄소섬유를 40 부피비로 첨가한 PEI의 비교예 2의 경우 0.17 보다도 우수한 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 엔지니어링 플라스틱 내부의 기지강화로 인한 강도 증가에 의하여 내마모성이 향상됨에 따라 재료와 상대재의 접촉면적이 줄어들어 이에 따라 접촉저항이 낮아져 마찰계수가 낮아짐을 알 수 있다.
- [104] 도 14는 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 탄소 섬유 부피 비에 따른 마모율(Wear rate)를 나타낸다.
- [105] 도 14를 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 더 낮은 마모율(Wear Rate)를 나타낸다. 따라서, 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 우수한 마모 특성을 보인다.
- [106] 비교예 2는 플라즈마 처리하지 않은 탄소섬유를 첨가한 PEI 복합재이다. 실시예 2는 플라즈마 처리된 탄소섬유를 첨가한 PEI 복합재이다. 플라즈마 처리된 탄소섬유를 40 부피비로 첨가한 PEI의 경우 1.17×10^{-9} (mm³/N·m) 으로 일반적인 탄소섬유를 40 부피비로 첨가한 시편의 경우 2.14×10^{-9} (mm³/N·m) 에 비해 마모량이 상당히 낮음을 알 수 있다. 마찰계수가 낮아지는 원인에 대해서 기술한 바와 같이 탄소섬유를 플라즈마 처리할 경우 엔지니어링 플라스틱과의

화학적 결합으로 인해 기지강화에 의한 효과임을 알 수 있다.

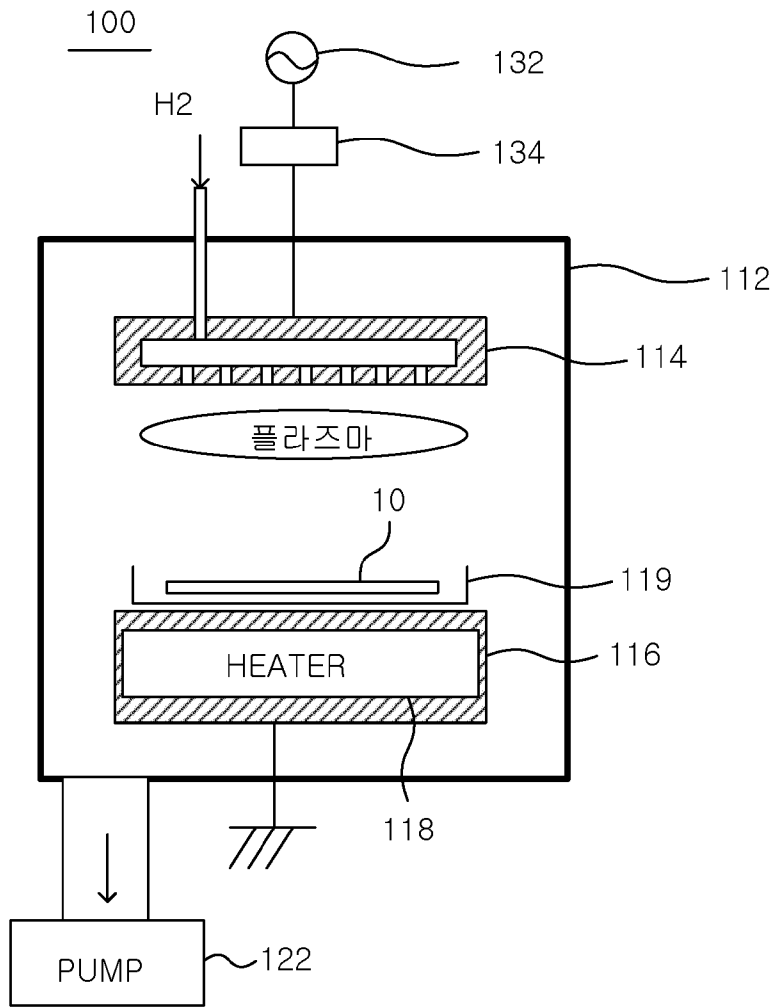
- [107] 실시예 2로 사용된 플라즈마가 처리된 탄소섬유를 사용한 복합재에 첨가한 경우, 같은 비율로 아무런 처리를 하지 않은 탄소섬유가 첨가된 엔지니어링 플라스틱의 비교예 2 보다 상온 및 고온 인장강도, 항복강도, 탄성계수, 강성, 마찰계수 및 마모량이 모두 우수하였다.
- [108] 도 15는 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유와 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소 섬유를 포함한 복합재의 전자 현미경(Scanning electron microscope; SEM) 사진을 나타낸다.
- [109] 도 15를 참조하면, 시료는 도 8a 및 도 8b에서 설명한 방법으로 제작되었다. 수소 플라즈마로 처리된 탄소섬유를 구비한 복합재는 수소 플라즈마로 처리되지 않은 탄소섬유를 구비한 복합재에 비하여 모재인 폴리에테르이미드(PEI)와 결합력을 보인다. 비교예 2로부터 제조된 복합재에 비하여 실시예 2로 부터 제조된 복합재에서 탄소섬유 표면에 모재인 PEI가 다량 붙어있는 것으로 확인된다. 이는 플라즈마 처리에 의한 탄소섬유 표면에 화학적 기능기 및 탄소 결정구조 변형으로 인하여 복합재 내에서 모재와의 부착성이 향상되었기 때문이다.
- [110] 도 16은 측정 온도 및 복합재의 구성 성분 및 측정 온도에 따른 인장 강도를 나타내는 그래프이다.
- [111] 도 16을 참조하면, 비교예 1은 PEI 만으로 구성되고, 비교예 2는 플라즈마 처리되지 않은 30 퍼센트의 부피비를 가진 탄소 섬유를 PEI와 혼합한 복합재이다. 비교예 3은 금속인 주철(cast iron)이다. 실시예 2는 플라즈마 처리된 30 퍼센트의 부피비를 가진 탄소 섬유를 PEI와 혼합한 복합재이다.
- [112] 시편들을 이용하여 상온 및 섭씨 150도에서의 인장강도를 측정하였다. 섭씨 150도에서 인장 강도를 비교하여, PEI의 고온 인장강도와 플라즈마 처리되지 않은 탄소섬유가 추가된 비교예 2의 인장 강도는 거의 비슷한 60 MPa 의 고온 인장강도를 보인다. 따라서, 150도의 고온에서, 종래의 탄소 섬유 강화 엔지니어링 플라스틱 복합재는 그 성능이 현저히 감소한다.
- [113] 하지만, 실시예 2의 시편에서는 탄소섬유의 플라즈마 처리 효과로 인하여 고온 인장강도가 150 MPa 로 급격히 증가한다. 150 M Pa의 값은 금속재료인 비교예 3과 비슷한 값을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재는 상온에서 금속 재료보다 더 높은 인장 강도를 보이며, 섭씨 150도의 고온에서도 금속 재료와 비슷한 인장 강도를 보인다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재는 금속재료를 대체할 수 있다.
- [114] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

청구범위

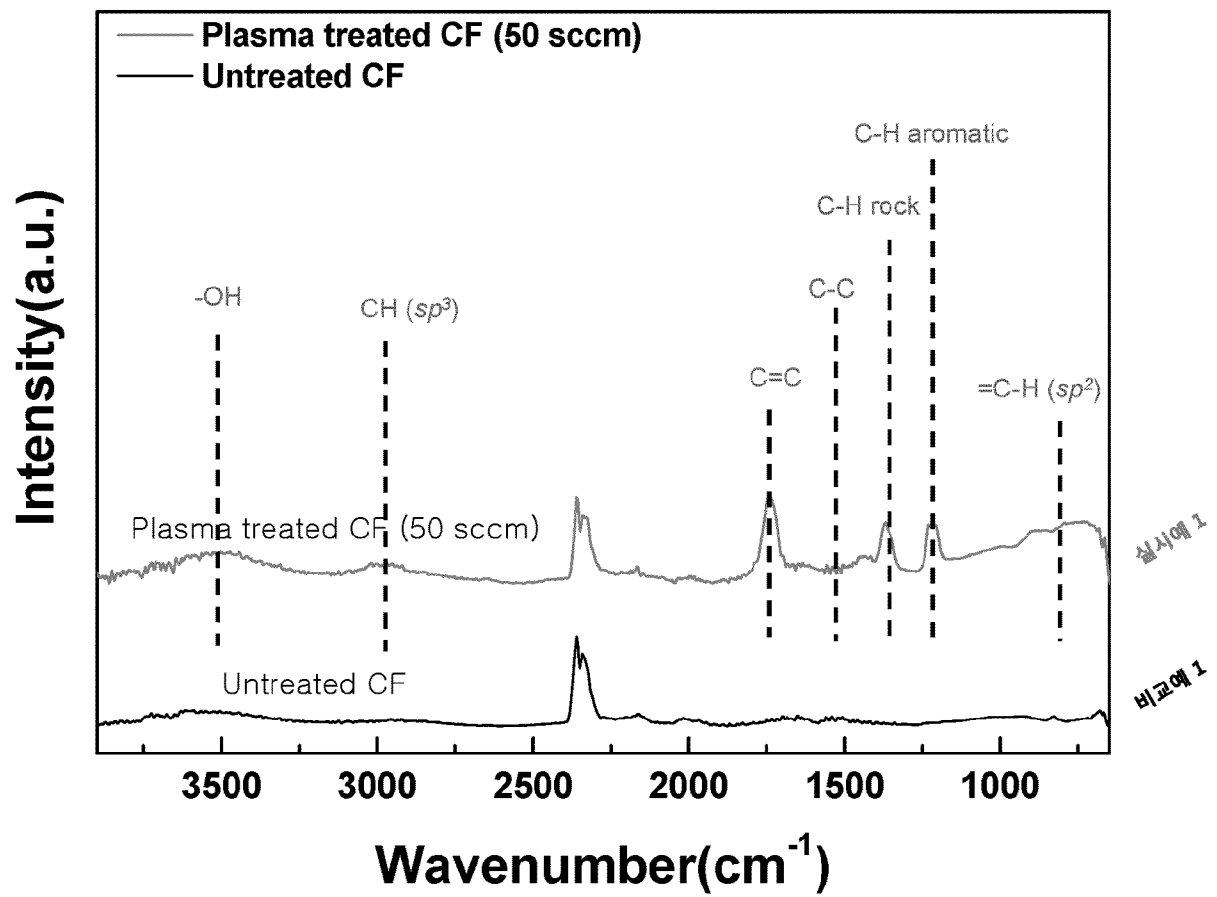
- [청구항 1] 수소 플라즈마에 의하여 그 표면이 개질되어 기능을 구비한 탄소 섬유; 및
엔지니어링 플라스틱을 포함하고,
상기 탄소 섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱에 혼합되어 복합재를 구성하는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 개질된 탄소 섬유는 탄소(C) 및 수소(H)로 이루어진 기능기들을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소섬유 강화 엔지니어링 플라스틱.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 개질된 탄소 섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱 부피 대비 20 부피 퍼센트 내지 30 부피 퍼센트 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소 섬유는 팬(PAN)계, 피치(Pitch)계 그리고 레이언(Rayon)계에서 중에서 어느 하나이고,
상기 탄소 섬유는 폴리우레탄(poly-urethane)에 의하여 표면 코팅되고,
상기 수소 플라즈마 처리에 의하여 상기 폴리우레탄은 제거되는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱의 인장강도는 상온에서 239 MPa 이하이고,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 인장강도는 섭씨 150도에서 150 MPa 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 마찰계수가 0.12 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 항복강도가 149 MPa 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 탄성계수가 25 GPa 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 강성이 35.7 MN/m 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 엔지니어링 플라스틱 복합재의 마모량이 1.17×10^{-9} (mm³/N·m)

- 이하인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재.
- [청구항 11] 탄소섬유 다발을 수소를 포함하는 반응 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 상기 탄소섬유 다발의 표면을 개질하고 기능을 부착하는 단계; 및
상기 개질된 탄소섬유와 엔지니어링 플라스틱을 혼합하여 복합재를 구성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11 항에 있어서,
상기 반응가스는 수소 가스(H₂)인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.
- [청구항 13] 제11 항에 있어서,
상기 탄소섬유 다발은 폴리우레탄(poly-urethane)에 의하여 표면 코팅되고,
상기 플라즈마 처리에 의하여 상기 폴리우레탄은 제거되는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.
- [청구항 14] 제11 항에 있어서,
상기 플라즈마 처리는, 진공 용기의 내부에 배치되고 서로 마주보는 상부 전극과 하부 전극을 구비한 플라즈마 장치에서, 상기 하부 전극에 상기 탄소섬유 다발을 배치하고, 상기 하부 전극을 가열하고, 수소 가스를 제공받아 상기 상부 전극에 공급되는 RF 전력에 의하여 형성된 축전 결합 수소 플라즈마에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 진공 용기의 공정 압력은 50 밀리토르 내지 1000 밀리토르이고,
상기 하부 전극의 반응 온도는 섭씨 300 도 내지 섭씨 700 도이고,
상기 상부 전극에 인가되는 전력은 100 와트 내지 1000 와트인 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 11 항에 있어서,
상기 탄소섬유는 상기 엔지니어링 플라스틱 부피 대비 20~30 부피 퍼센트 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 엔지니어링 플라스틱 복합재의 제조 방법.

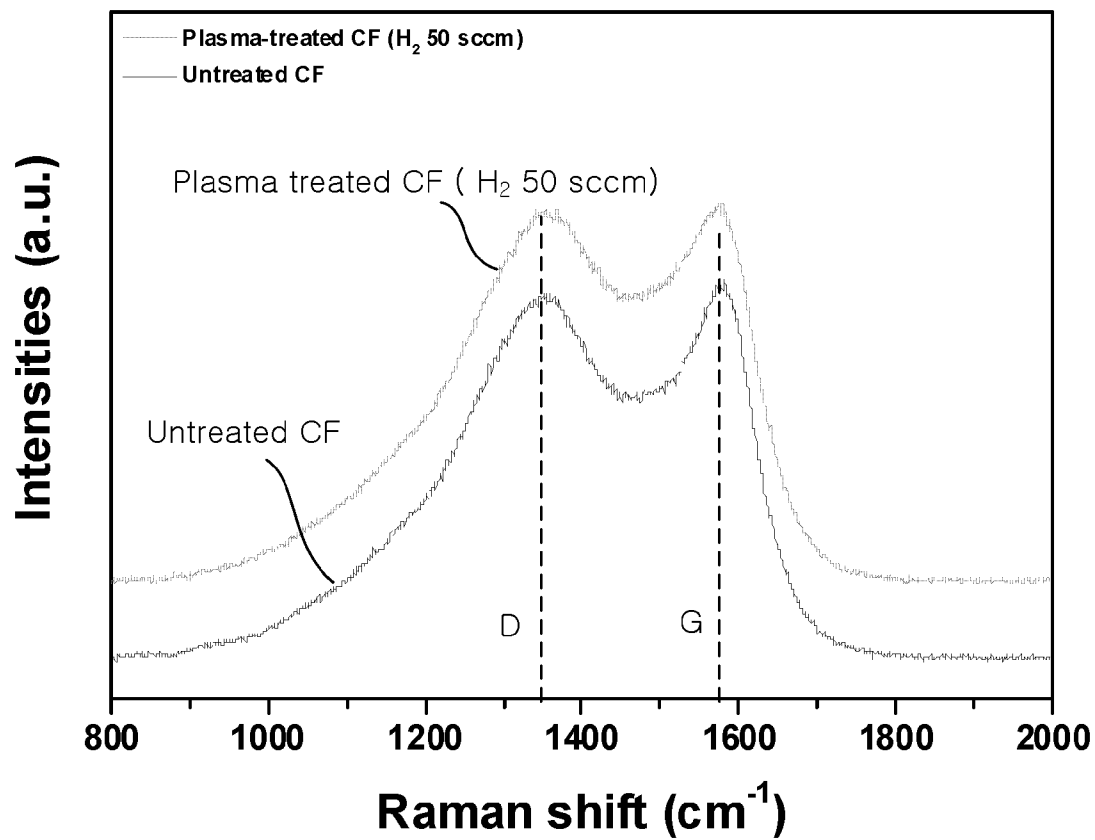
[도1]



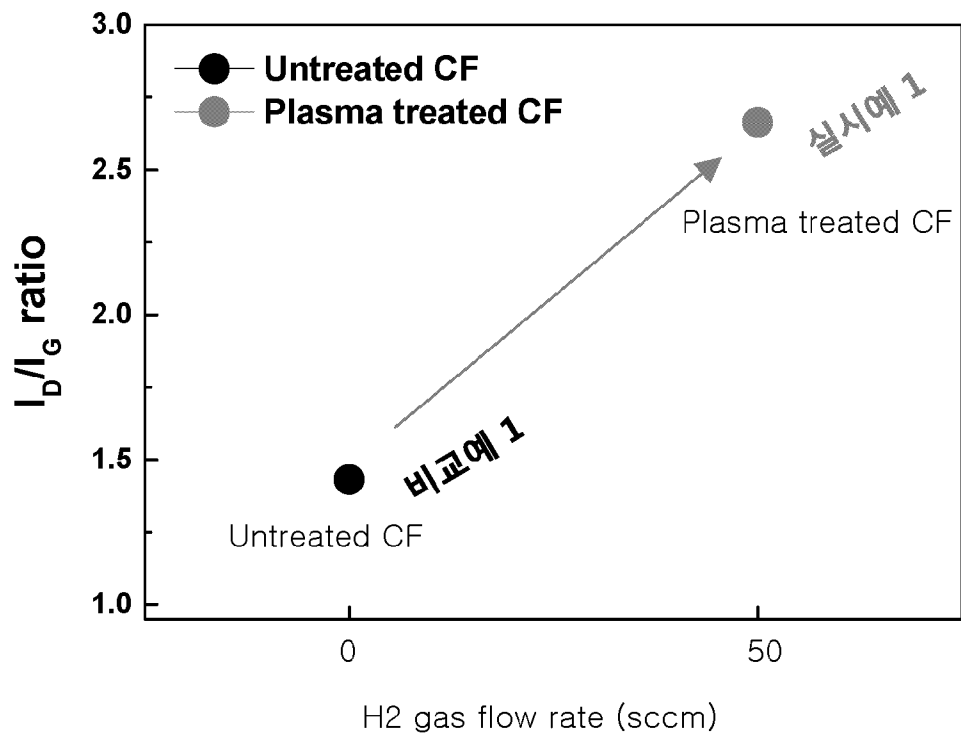
[도2]



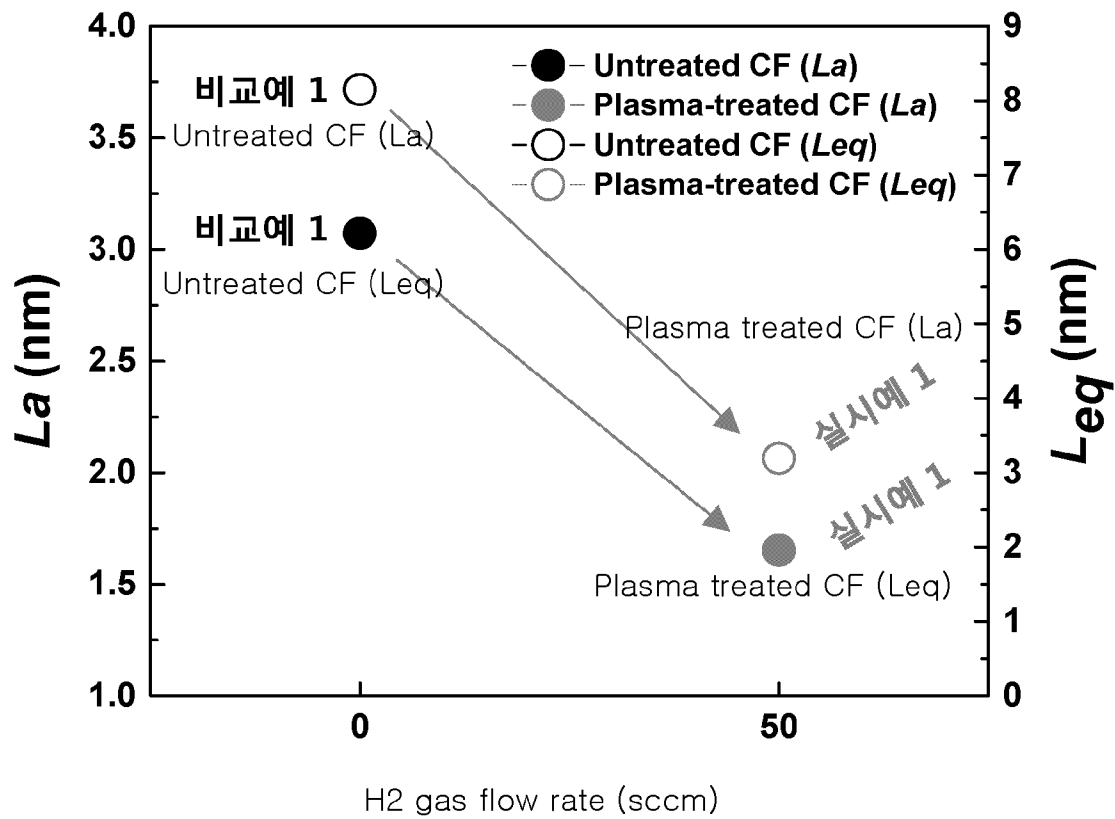
[도3]



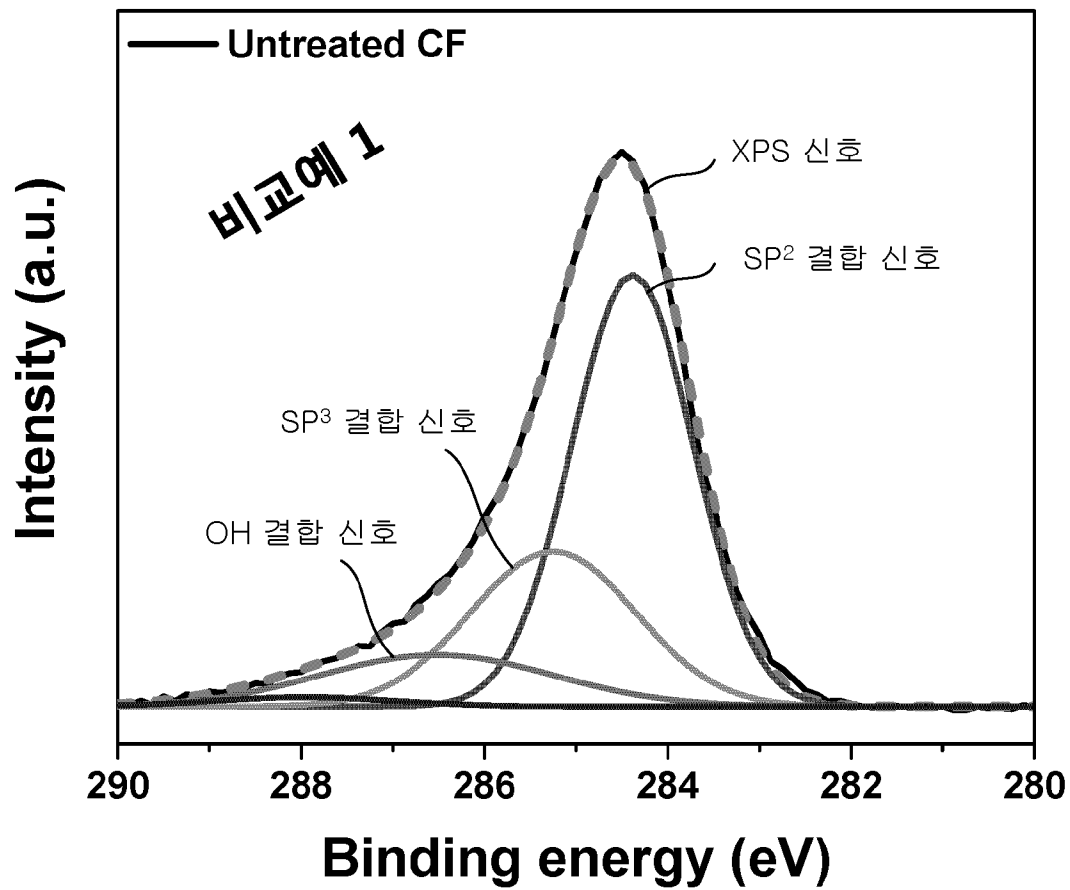
[도4]



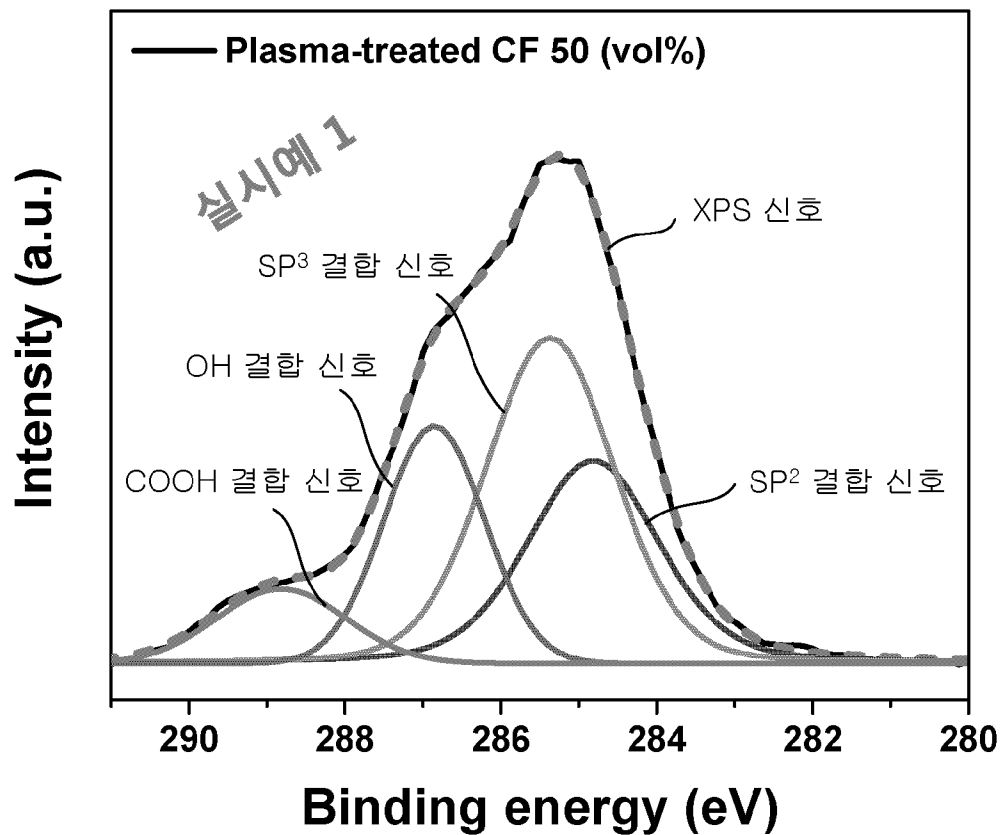
[도5]



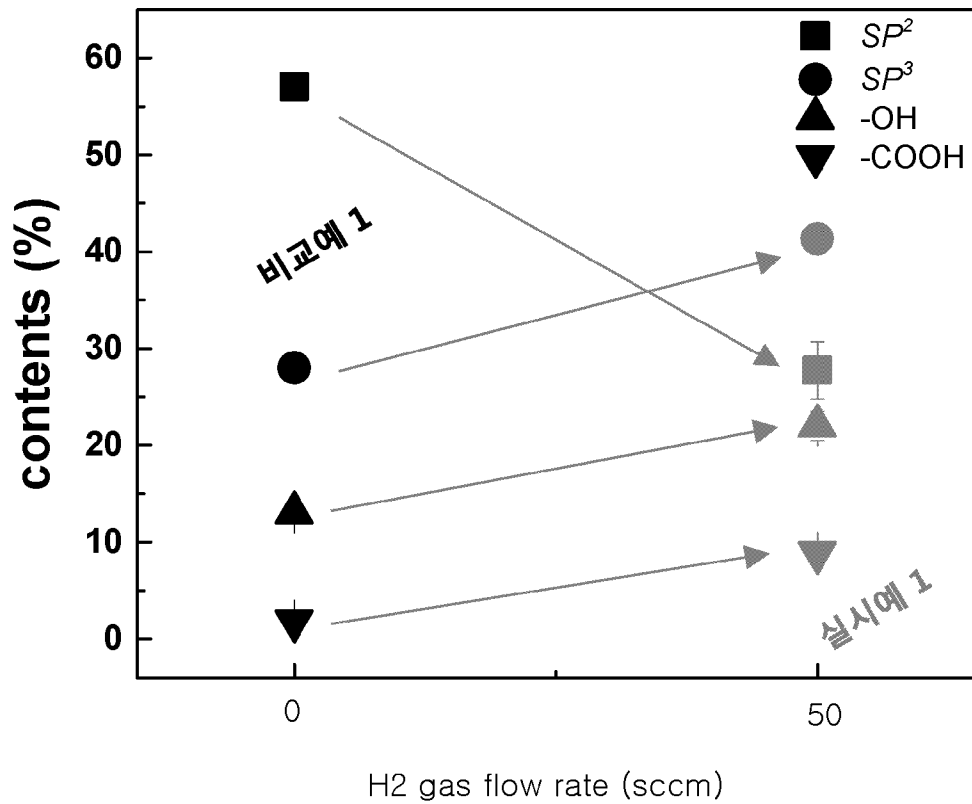
[도6a]



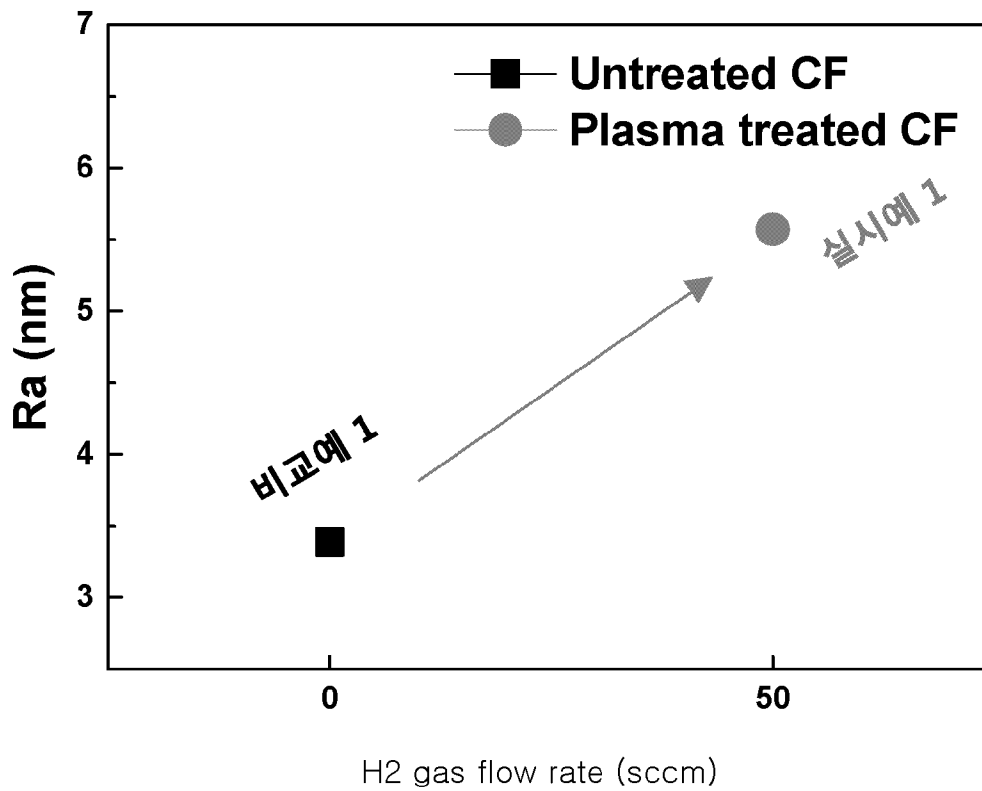
[도6b]



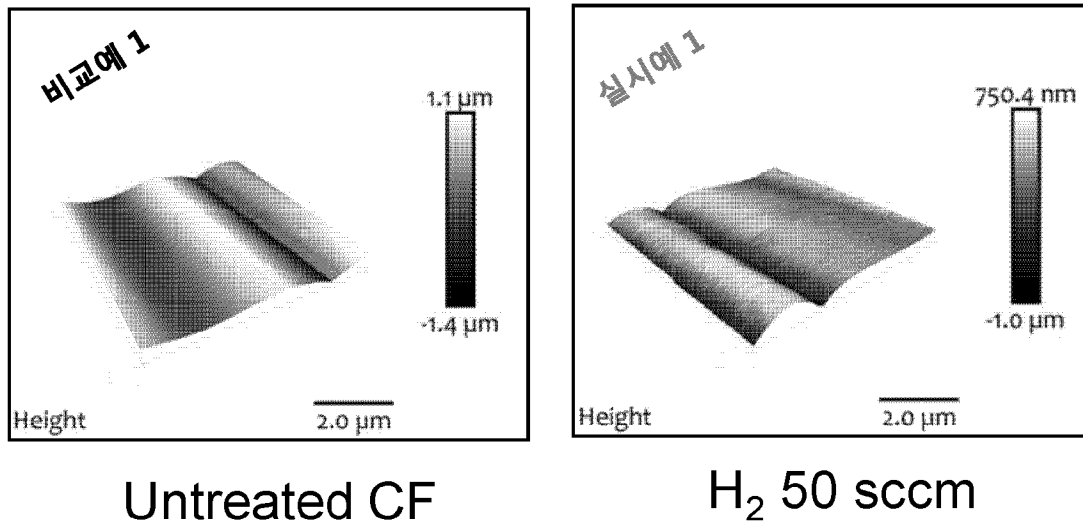
[도6c]



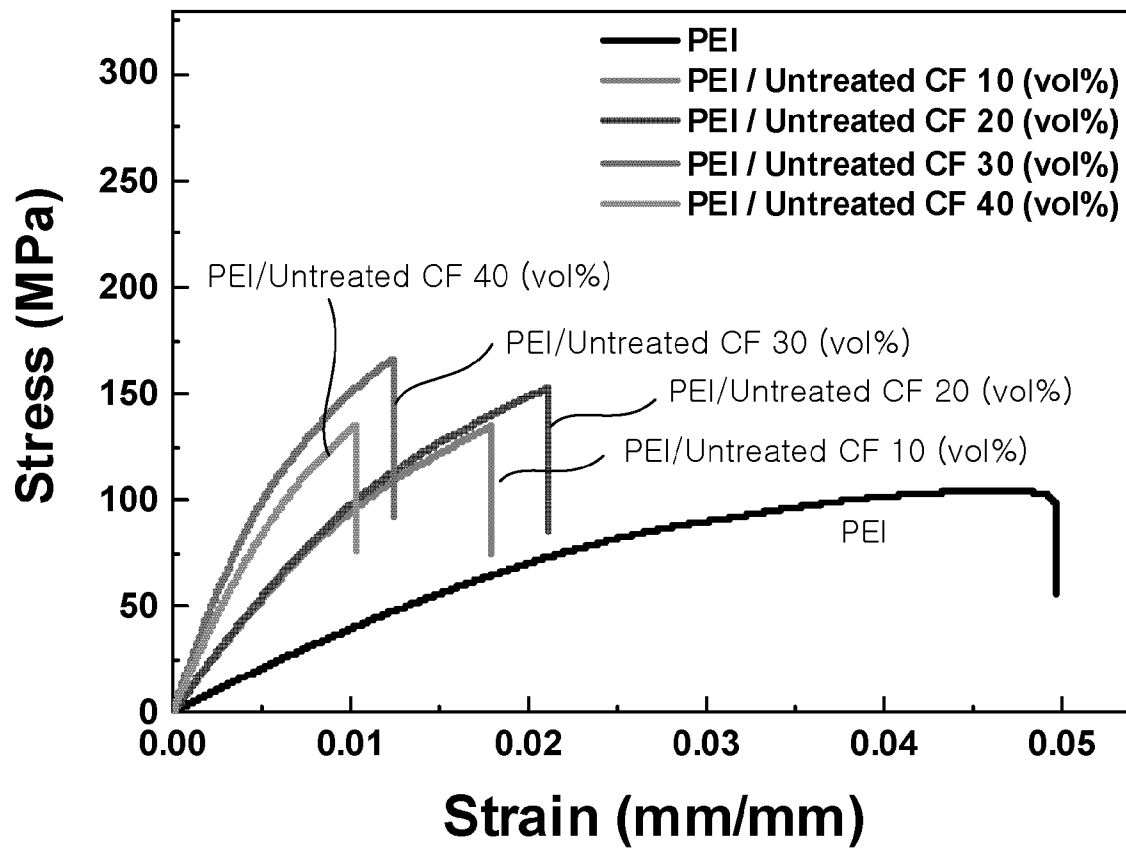
[도7a]



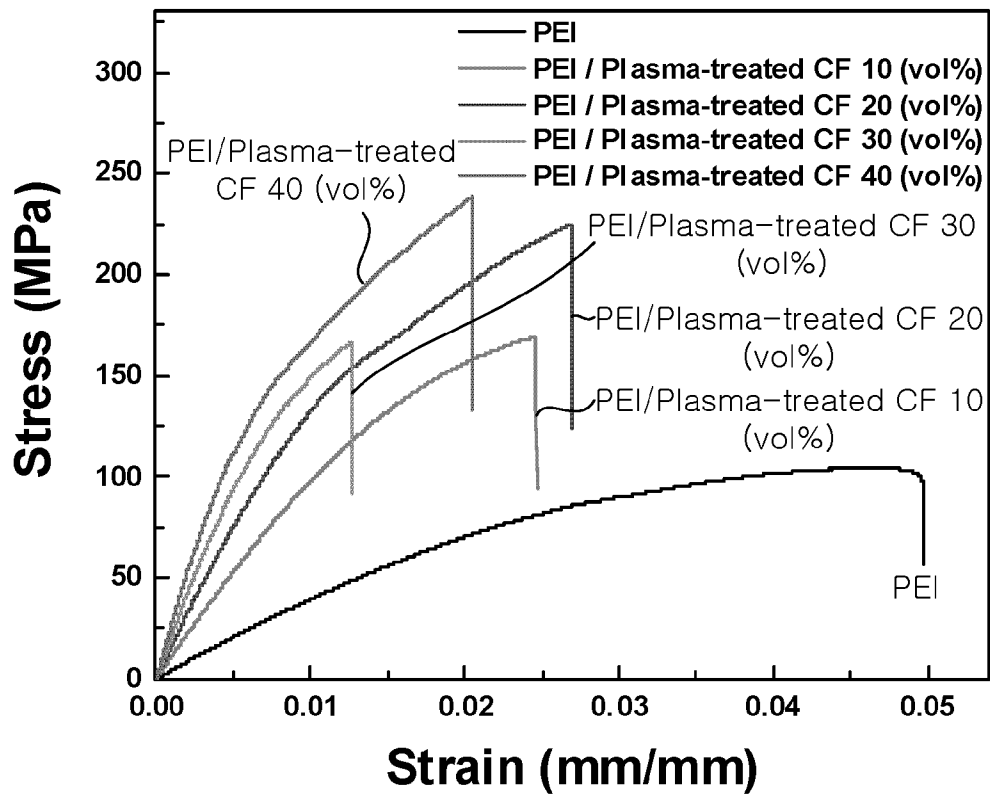
[도7b]



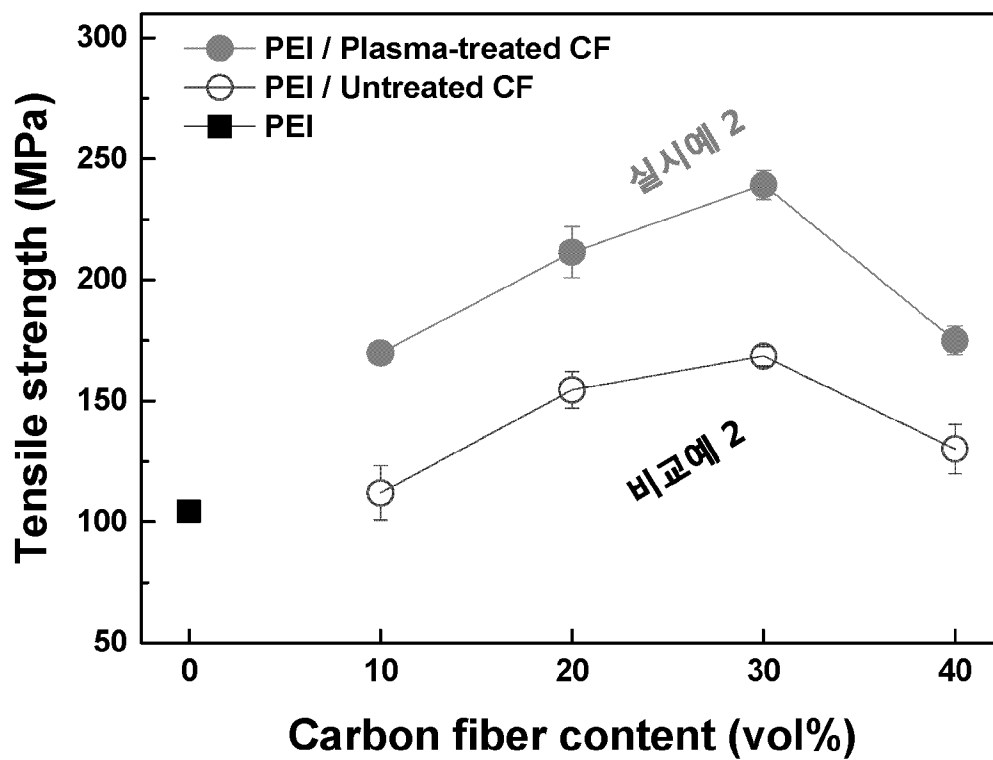
[도8a]



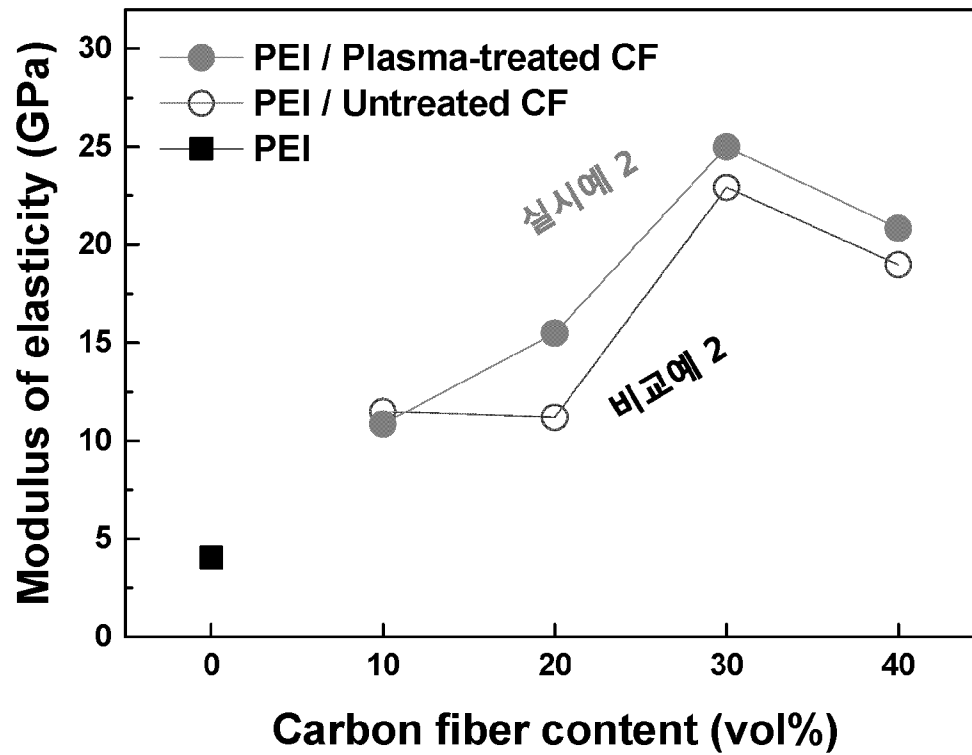
[도8b]



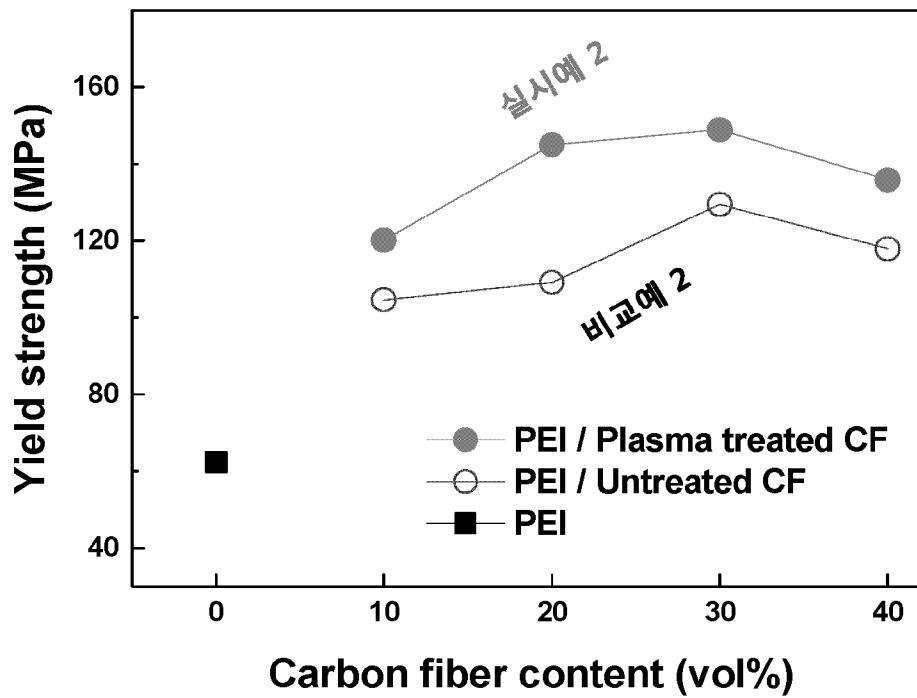
[도9]



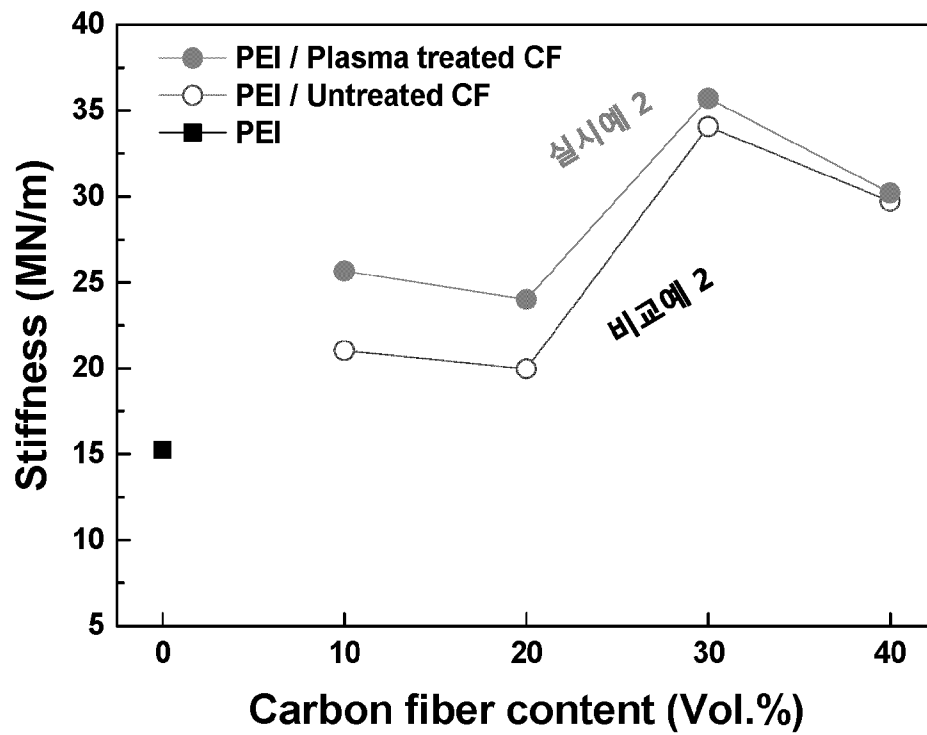
[도10]



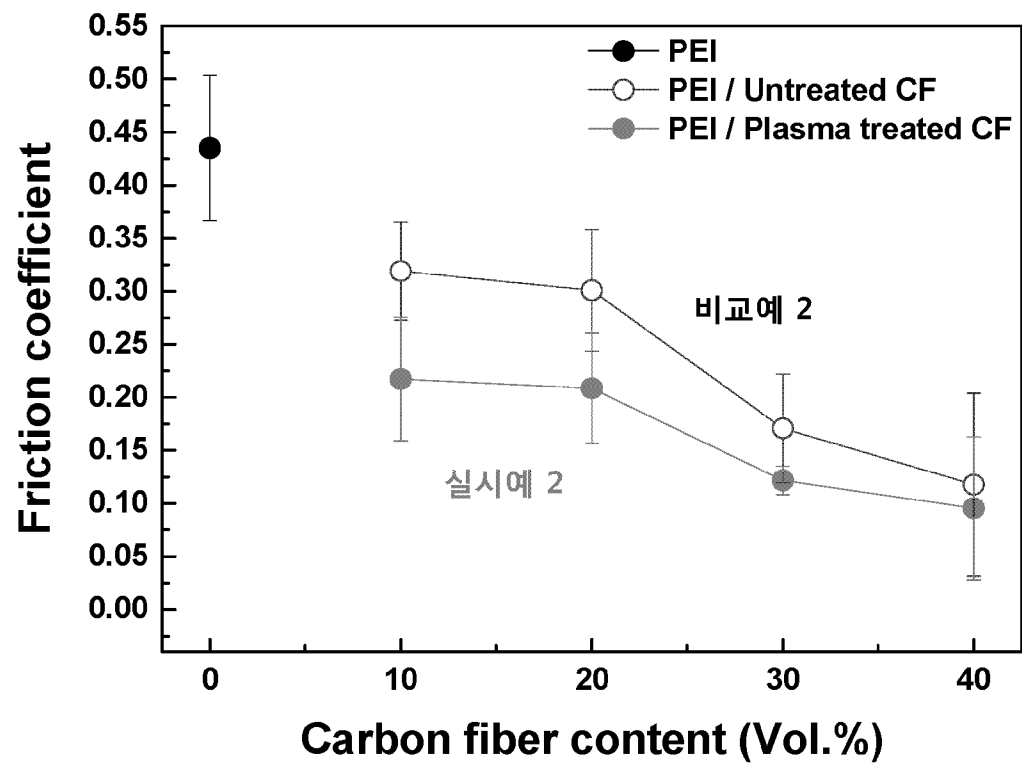
[도11]



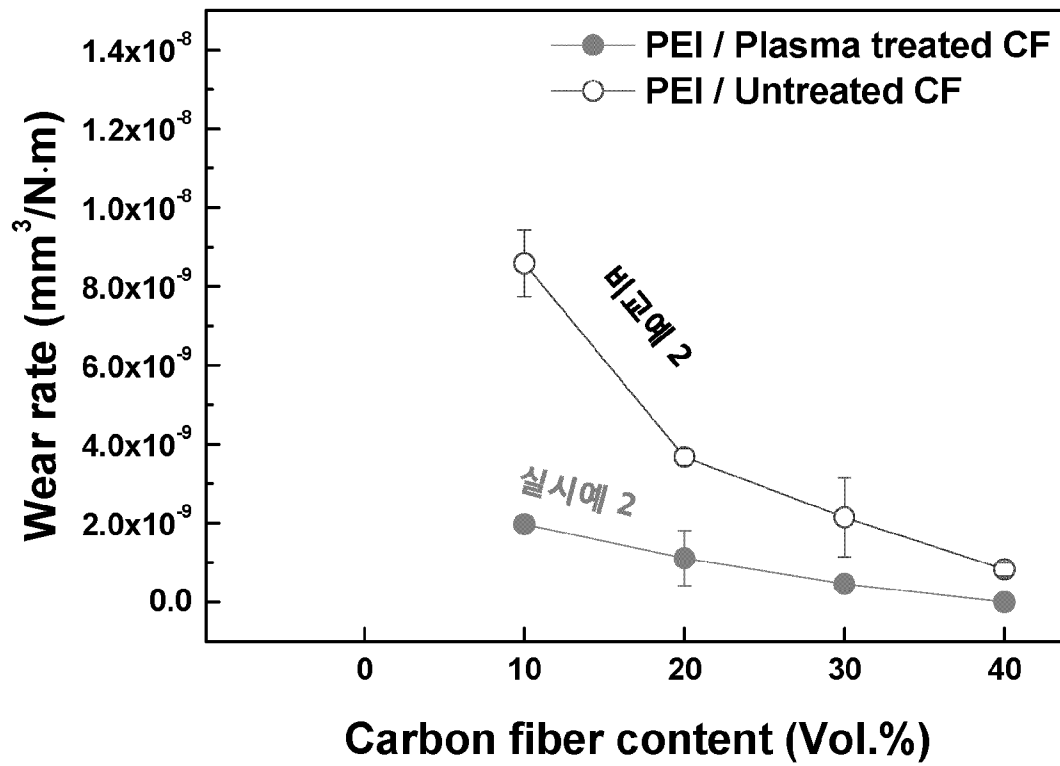
[도12]



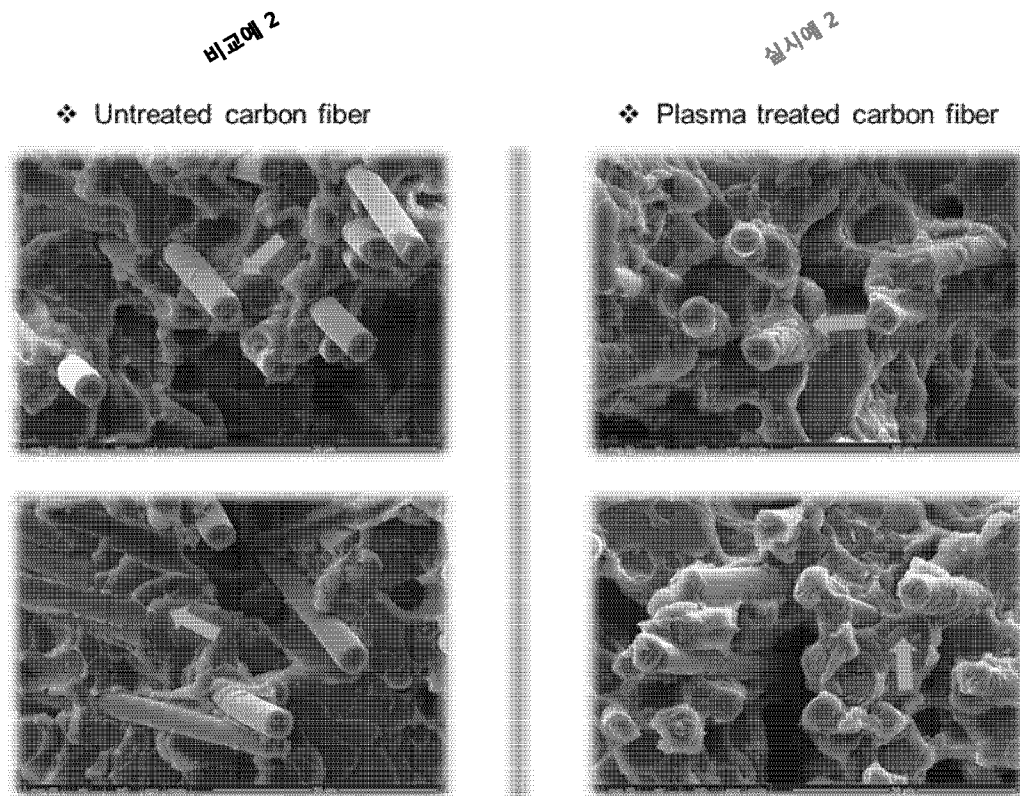
[도13]



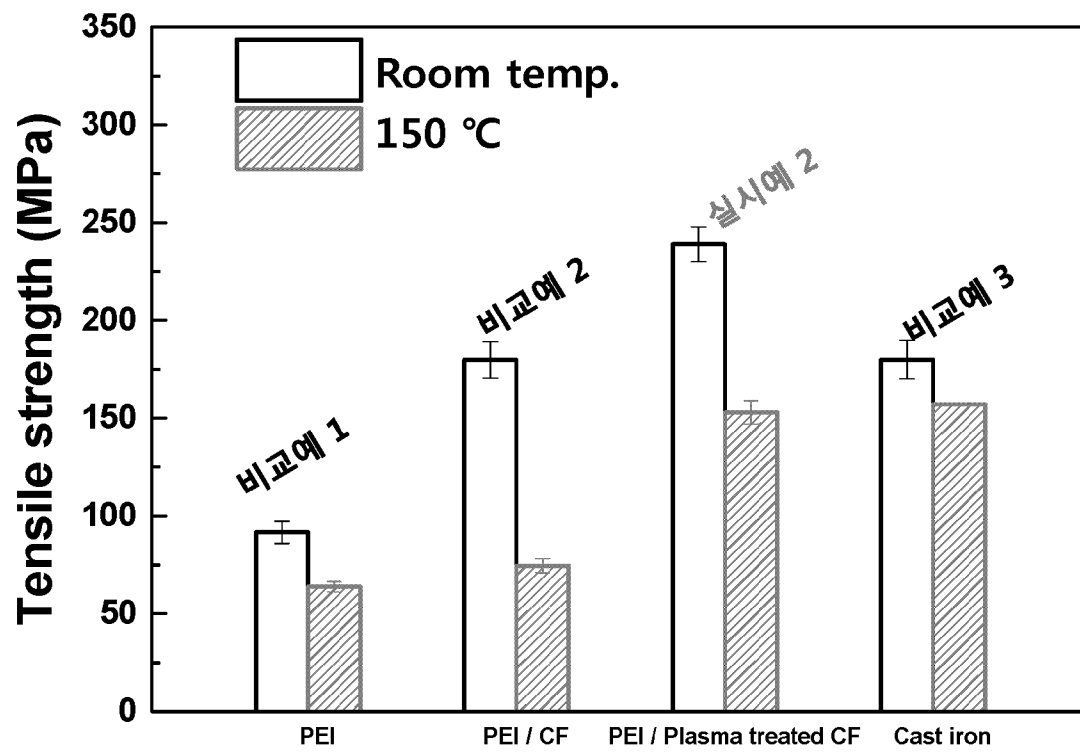
[도14]



[도15]



[도16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001176**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 5/06(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08K 9/04(2006.01)i, C08K 7/06(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, D06M 14/36(2006.01)i, D06M 10/02(2006.01)i, D06M 101/40(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/06; D01F 9/12; C08K 7/02; C08L 101/00; C08L 77/00; C08L 55/02; C08J 5/24; C08J 5/00; C08K 9/04; C08K 7/06; D06M 14/36; D06M 10/02; D06M 101/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrogen, plasma, carbon fiber, vacuum, RF power, engineering plastic, composite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-224435 A (TORAY IND. INC.) 31 October 2013 See paragraphs [0013], [0050], [0066], [0099], [0110]-[0112]; and claim 1.	1-16
Y	HAN, Chang-Ji et al., "Research on Hydrogen Plasma Treatment of Carbon Fiber", Oral presentation, 2015 Spring symposium of The Korean Ceramic Society See page 71, left paragraph, G3-8.	1-16
Y	US 2005-0008561 A1 (FISCHER, Alan et al.) 13 January 2005 See paragraph [0034]; and claims 3, 14, 20, 22.	14-15
A	KR 10-2014-0121019 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 15 October 2014 See paragraph [0015]; and claims 1, 4-6.	1-16
A	KR 10-2013-0021283 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 05 March 2013 See paragraphs [0010]-[0011]; and claim 1.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 MAY 2017 (22.05.2017)

Date of mailing of the international search report

22 MAY 2017 (22.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-224435 A	31/10/2013	BR P10714095 A2	01/01/2013
		CA 2659431 A1	14/02/2008
		CN 101501114 A	05/08/2009
		CN 101501114 B	04/09/2013
		CN 102838766 A	26/12/2012
		CN 102838766 B	09/12/2015
		CN 103396576 A	20/11/2013
		CN 103396576 B	02/12/2015
		CN 103396577 A	20/11/2013
		CN 103396577 B	02/12/2015
		EP 2053078 A1	29/04/2009
		EP 2053078 B1	23/11/2011
		EP 2452967 A1	16/05/2012
		EP 2452967 B1	02/10/2013
		EP 2455418 A1	23/05/2012
		EP 2455418 B1	08/05/2013
		EP 2455419 A1	23/05/2012
		EP 2455419 B1	26/03/2014
		EP 2460846 A1	06/06/2012
		EP 2460846 B1	02/10/2013
		EP 2666807 A2	27/11/2013
		ES 2376128 T3	09/03/2012
		ES 2422420 T3	11/09/2013
		ES 2436351 T3	30/12/2013
		ES 2436878 T3	07/01/2014
		ES 2470142 T3	23/06/2014
		JP 2008-231395 A	02/10/2008
		JP 2010-280903 A	16/12/2010
		JP 2010-280904 A	16/12/2010
		JP 2011-219766 A	04/11/2011
		JP 2011-231331 A	17/11/2011
		JP 2012-167282 A	06/09/2012
		JP 2012-188670 A	04/10/2012
		JP 2012-197447 A	18/10/2012
		JP 2013-155379 A	15/08/2013
		JP 4969363 B2	04/07/2012
		JP 5013007 B2	29/08/2012
		JP 5013008 B2	29/08/2012
		JP 5029741 B2	19/09/2012
		JP 5029742 B2	19/09/2012
		JP 5035488 B1	13/07/2012
		JP 5293905 B2	18/09/2013
		JP 5376009 B2	25/12/2013
		JP 5522199 B2	18/06/2014
		JP 5541394 B2	09/07/2014
		US 2010-0178487 A1	15/07/2010
		US 2011-0147674 A1	23/06/2011
		US 2011-0151235 A1	23/06/2011
		US 2011-0287246 A1	24/11/2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/001176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2011-0291056 A1	01/12/2011
		US 2012-0058297 A1	08/03/2012
		US 2015-0368857 A1	24/12/2015
		US 7931958 B2	26/04/2011
		US 8075988 B2	13/12/2011
		US 8137798 B2	20/03/2012
		US 8394491 B2	12/03/2013
		US 9221955 B2	29/12/2015
		WO 2008-018421 A1	14/02/2008
US 2005-0008561 A1	13/01/2005	AT 276388 T	15/10/2004
		AT 380895 T	15/12/2007
		AU 4180697 A	14/04/1998
		CA 2265968 A1	26/03/1998
		EP 0928345 A1	14/07/1999
		EP 0928345 B1	15/09/2004
		EP 1484435 A2	08/12/2004
		EP 1484435 B1	12/12/2007
		US 2007-0280875 A1	06/12/2007
		US 7498013 B2	03/03/2009
		US 7575733 B2	18/08/2009
		WO 98-12368 A1	26/03/1998
KR 10-2014-0121019 A	15/10/2014	KR 10-1498559 B1	05/03/2015
KR 10-2013-0021283 A	05/03/2013	CN 102952394 A	06/03/2013
		DE 102011086274 A1	28/02/2013
		KR 10-1282626 B1	12/07/2013
		US 2013-0053501 A1	28/02/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/06(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08K 9/04(2006.01)i, C08K 7/06(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, D06M 14/36(2006.01)i, D06M 10/02(2006.01)i, D06M 101/40(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/06; D01F 9/12; C08K 7/02; C08L 101/00; C08L 77/00; C08L 55/02; C08J 5/24; C08J 5/00; C08K 9/04; C08K 7/06; D06M 14/36; D06M 10/02; D06M 101/40

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수소, 플라즈마, 탄소섬유, 진공, RF 전력, 엔지니어링 플라스틱, 복합재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2013-224435 A (TORAY IND. INC.) 2013.10.31 단락 [0013], [0050], [0066], [0099], [0110]-[0112]; 및 청구항 1 참조.	1-16
Y	한창지 등, “탄소 섬유의 수소 플라즈마 처리에 관한 연구”, 2015년 한국세라믹 학회 추계학술대회 구두발표. 2015.11.04 페이지 71, 좌측 단락, G3-8 참조.	1-16
Y	US 2005-0008561 A1 (FISCHER, ALAN 등) 2005.01.13 단락 [0034]; 및 청구항 3, 14, 20, 22 참조.	14-15
A	KR 10-2014-0121019 A (한국기계연구원) 2014.10.15 단락 [0015]; 및 청구항 1, 4-6 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0021283 A (현대자동차주식회사 등) 2013.03.05 단락 [0010]-[0011]; 및 청구항 1 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 22일 (22.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 09일 (09.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



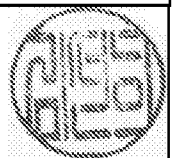
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2013-224435 A

2013/10/31

BR PI0714095 A2

2013/01/01

CA 2659431 A1

2008/02/14

CN 101501114 A

2009/08/05

CN 101501114 B

2013/09/04

CN 102838766 A

2012/12/26

CN 102838766 B

2015/12/09

CN 103396576 A

2013/11/20

CN 103396576 B

2015/12/02

CN 103396577 A

2013/11/20

CN 103396577 B

2015/12/02

EP 2053078 A1

2009/04/29

EP 2053078 B1

2011/11/23

EP 2452967 A1

2012/05/16

EP 2452967 B1

2013/10/02

EP 2455418 A1

2012/05/23

EP 2455418 B1

2013/05/08

EP 2455419 A1

2012/05/23

EP 2455419 B1

2014/03/26

EP 2460846 A1

2012/06/06

EP 2460846 B1

2013/10/02

EP 2666807 A2

2013/11/27

ES 2376128 T3

2012/03/09

ES 2422420 T3

2013/09/11

ES 2436351 T3

2013/12/30

ES 2436878 T3

2014/01/07

ES 2470142 T3

2014/06/23

JP 2008-231395 A

2008/10/02

JP 2010-280903 A

2010/12/16

JP 2010-280904 A

2010/12/16

JP 2011-219766 A

2011/11/04

JP 2011-231331 A

2011/11/17

JP 2012-167282 A

2012/09/06

JP 2012-188670 A

2012/10/04

JP 2012-197447 A

2012/10/18

JP 2013-155379 A

2013/08/15

JP 4969363 B2

2012/07/04

JP 5013007 B2

2012/08/29

JP 5013008 B2

2012/08/29

JP 5029741 B2

2012/09/19

JP 5029742 B2

2012/09/19

JP 5035488 B1

2012/07/13

JP 5293905 B2

2013/09/18

JP 5376009 B2

2013/12/25

JP 5522199 B2

2014/06/18

JP 5541394 B2

2014/07/09

US 2010-0178487 A1

2010/07/15

US 2011-0147674 A1

2011/06/23

US 2011-0151235 A1

2011/06/23

US 2011-0287246 A1

2011/11/24

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2011-0291056 A1	2011/12/01
		US 2012-0058297 A1	2012/03/08
		US 2015-0368857 A1	2015/12/24
		US 7931958 B2	2011/04/26
		US 8075988 B2	2011/12/13
		US 8137798 B2	2012/03/20
		US 8394491 B2	2013/03/12
		US 9221955 B2	2015/12/29
		WO 2008-018421 A1	2008/02/14
US 2005-0008561 A1	2005/01/13	AT 276388 T	2004/10/15
		AT 380895 T	2007/12/15
		AU 4180697 A	1998/04/14
		CA 2265968 A1	1998/03/26
		EP 0928345 A1	1999/07/14
		EP 0928345 B1	2004/09/15
		EP 1484435 A2	2004/12/08
		EP 1484435 B1	2007/12/12
		US 2007-0280875 A1	2007/12/06
		US 7498013 B2	2009/03/03
		US 7575733 B2	2009/08/18
		WO 98-12368 A1	1998/03/26
KR 10-2014-0121019 A	2014/10/15	KR 10-1498559 B1	2015/03/05
KR 10-2013-0021283 A	2013/03/05	CN 102952394 A	2013/03/06
		DE 102011086274 A1	2013/02/28
		KR 10-1282626 B1	2013/07/12
		US 2013-0053501 A1	2013/02/28