

(51) 국제특허분류:
H05K 9/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004516

(22) 국제출원일: 2014년 5월 21일 (21.05.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0057044 2013년 5월 21일 (21.05.2013) KR

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 허훈 (HUH, Hoon); 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR). 김희진 (KIM, Hui Jin); 336-746 충청남도 아산시 배방읍 용연로 54, 303-1204 (용연마을휴먼시아 3단지 아파트), Chungcheongnam-do (KR). 김수진 (KIM, Su Jin); 140-851 서울시 용산구 효창원로 8길 16, 101-105 (원효로 4가, 한성한강수아파트), Seoul (KR). 신명철 (SHIN, Myung Chul); 331-795 충청남도 천안시 서북구 한들 3로 107, 106-2101 (백석동, 백석계룡리슈빌아파

트), Chungcheongnam-do (KR). 이종호 (LEE, Jong Ho); 156-773 서울시 동작구 동작대로 29길 115, 204-406 (사당동, 사당우성아파트), Seoul (KR). 박춘근 (PARK, Choon Keun); 302-722 대전시 서구 갈마동로 7번길 42, 1-1008 (갈마동, 동산아파트), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 신우 (SHINWOO PATENT&LAW FIRM); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 25길 15-4 2층, Seoul (KR).

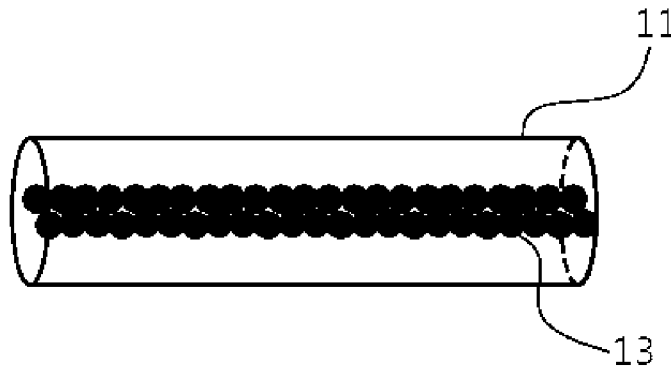
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING SHEET COMPRISING CARBON COMPOSITE FIBER MANUFACTURED BY ELECTROSPINNING AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 전기방사에 의해 제조된 탄소 복합 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법

10

(57) Abstract: The present invention relates to an electromagnetic wave shielding sheet comprising a carbon composite fiber manufactured by electrospinning and a method for manufacturing the same and, more specifically, to an electromagnetic wave shielding sheet and a method for manufacturing the same, the sheet comprising: a carbon composite fiber having a core-shell structure composed of an external shell comprising carbon fibers, and a core comprising metal nanoparticles arranged in a lengthwise direction of the fibers therein; and a resin. The electromagnetic wave shielding sheet can prevent oxidation of the metal and secure conductivity in the lengthwise direction of the carbon fibers by arranging the metal nanoparticles inside the carbon fibers as electromagnetic wave shielding materials, and thus the electromagnetic wave shielding sheet can be applied as an electromagnetic wave shielding material in various industrial fields.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 전기방사에 의해 제조된 탄소 복합 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소 섬유를 포함하는 외부 셀, 및 그 내부에 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셀 구조를 갖는 탄소 복합 섬유와 수지를 포함하는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 전자파 차폐 시트는 전자파 차폐 물질로 금속 나노 입자를 탄소 섬유의 내부에 배치시킴으로써 상기 금속의 산화를 방지하고, 탄소 섬유의 길이 방향으로의 전도성을 확보할 수 있어, 다양한 산업 분야에서 전자파 차폐 재료로서 적용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전기방사에 의해 제조된 탄소 복합 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전도성과 전자파 차폐 효율이 향상되도록 전기방사에 의해 제조된 복합 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 비대칭 디지털 가입자선(ADSL)이 폭발적으로 보급되고 있고, 차세대 휴대폰이나 도로 교통 시스템(ITS)이 개시되는 등 전자파 차폐 대책을 필요로 하는 분야는 더욱 다양해지고 있다. 또한 소형화, 경량화 등의 추세를 보이고 있는 PC나 휴대폰, 디지털 기기의 급속한 보급은 직장이나 가정에 까지 전자파의 흡수를 초래하고 있어, 일렉트로닉스 산업의 발전과 함께 전자파 장애의 위협이 더욱 높아지고 있다.
- [3] 상기 전자파 장애는 컴퓨터의 오동작에서부터 공장의 전소 사고에 이르기까지 다양하게 나타나고 있으며, 나아가 전자파가 인체에 부정적인 영향을 미치는 연구 결과가 속속 발표되면서 건강에 대한 우려와 관심도 높아지고 있다. 이에, 선진국을 중심으로 전자파 장애에 대한 규제 강화와 대책 마련에 부심하고 있는 실정이다. 따라서 다양한 전자 전기 제품에 대한 전자파 차폐 기술은 일렉트로닉스 산업의 핵심 기술 분야로 떠오르고 있다.
- [4] 전자파 차폐 기술은 크게 두 가지 방법으로 대별할 수 있는데, 전자파 발생원 주변을 차폐하여 외부 장비를 보호하는 방법과 차폐 물질 내부에 장비를 보관하여 외부의 전자파 발생원으로부터 보호하는 방법이 있다. 이러한 목적으로 가장 각광을 받고 있는 방법이 전자파 차폐 재료에 의한 것이다.
- [5] 그러나 아직은 전자파 차폐 재료의 차폐 성능, 적용성, 비용 등에 있어서 해결해야 문제가 산적해 있으므로 이에 대한 연구가 필요한 상황이다.
- [6] 게다가 국제적으로 노이즈 내성(Immunity)의 규제 강화, 고주파 디지털 기기의 수요 확대, 저주파 전자파의 인체에 대한 영향 등이 문제점으로 대두됨에 따라 고성능 전자파 차폐 재료의 개발에 대한 중요성은 더욱 증대되고 있다. 따라서 국내 관련 업체에서도 활발한 R&D 활동을 전개하고 있으나, 아직은 연구 인프라가 미흡한 실정이다.
- [7] 최근 산학연 등 각 분야에서 관심있는 주요 산업에 대한 종합적이고 신뢰성 있는 분석 정보의 수요가 증대하고 있으나, 실제 연구 분석 기관들을 통한 공급은 미미한 실정이다.
- [8] 전자파 차폐 재료 중 금속재료는 전자파를 반사시키는 반면, 플라스틱 등 절연재료는 전자파를 통과시킨다. 금속에 의해 전자파를 차폐하는 것은 널리 알려져 있는데, 전기 도체에 전자파가 닿으면 일부는 흡수 또는 통과하지만

대부분 표면에서 반사된다. 이것은 전자파가 도체에 닿으면 도체 내에 전자유도에 의해 와전류가 생기고, 이것이 전자파를 반사하기 때문이다. 그런데, 이러한 금속재의 경우 전자기파를 효과적으로 차단할 수 있는 장점이 있지만, 다이 캐스팅하는 방식으로 생산되어 생산단가가 높고 불량률이 높은 단점이 있다.

- [9] 전자파 흡수 재료에는 전도성 전자파 흡수 재료, 유전성 전자파 흡수 재료, 자성 전자파 흡수 재료 등이 있다.
- [10] 전도성 재료는 저항체나 저항선, 저항 피막 등을 흐르고 있는 전류에 의해 전자파를 흡수시키는 재료로서, 사용시에는 적절한 저항치의 재료를 선택하는 것이 중요하며, 전도성 섬유로 만든 직물에 의해서도 뛰어난 전자파 흡수체를 얻을 수가 있다.
- [11] 유전성 재료에는 카본, 카본함유 발포 우레탄, 카본함유 발포 폴리스티렌 등이 있다. 이런 종류의 흡수체로 광대역 특성을 얻기 위해서는 다층 구조로 하여 표면 가까이에서의 감쇠를 적게 하고, 내부로 들어감에 따라 감쇠를 크게 할 필요가 있다.
- [12] 일례로, 대한민국 특허공개 제2010-0112744호는 탄소 나노 튜브와 바인더로 이루어져 상기 탄소나노튜브에 의해 전자파 차폐성능이 발휘되는 막 형태의 필름으로서, 상기 탄소나노튜브와 상기 바인더의 중량을 합한 총 중량을 기준으로 상기 탄소나노튜브가 3~15중량%로 혼입되어 있으며; 두께는 2mm~5mm인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐필름이 제공되며, 아울러 이러한 전자파 차폐필름이 접착제에 의해 패널에 부착되어 있는 전자파 차폐재를 제시하고 있다.
- [13] 현재 전자파를 차폐하기 위한 도전성 플라스틱은 부도체인 범용플라스틱(Matrix)에 금속섬유, 탄소섬유 등의 도전성(Electrically conductive) 충전제(Filler)를 혼입(Blend)하여 도전화한 복합재료(Polymer-matrix composites containing conductive fillers)로써, 이러한 재료들을 사용하는 기술적인 방법이 연구되고 있다.
- [14] 대한민국 특허공개 제2007-0035832호는 투명 소재인 금속, 세라믹 또는 고분자 중 적어도 하나 이상의 물질을 용매에 녹여 용액 상태의 투명한 모재를 생성하는 단계; 상기 모재에 전기를 흐르게 하되, 투명도를 유지하는 소정의 분량의 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노화이버(CNF) 또는 나노크기의 자성입자 중 적어도 하나 이상의 물질을 혼합하는 단계; 상기 모재에 혼합된 상기 물질을 분산 처리하는 단계; 상기 분산 처리된 용액에 열처리를 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명한 전자파 차폐제의 제조방법을 제시하고 있다.
- [15] 대한민국 특허공개 제2012-0023490호는 (A) 열가소성 수지; 및 (B) 길이가 8 내지 20 mm 인 카본섬유;를 포함하며, 상기 카본섬유(B)는 전체 복합재중 45 내지 65 중량% 로 함유하는 고강성 전자파 차폐 복합재. 기계적 강도와 EMI 차폐성이 우수하여 기존 마그네슘 소재를 대체하여 생산단가를 낮출 수 있고,

가공성이 우수한 고강성 전자파 차폐 복합재를 언급하고 있다.

- [16] 대한민국 특허공개 제2011-0113999호는 전체 조성물 100중량부에 대해 금속 분말 50~70중량부, 탄소나노튜브 0.2~4중량부, 바인더 수지 20~40중량부 및 용매 0.5~20중량부를 포함하는 전자파 차폐용 시트 조성물 고주파 영역을 포함한 광대역에서 단위부피당 전자파 차폐 및 흡수 효율이 뛰어나며, 제조공정이 간편하여 경제적인 장점이 있다고 개시하고 있다.

- [17] 상기 제시하고 있는 특허에서는 전자파 차폐 재료로서 탄소나노튜브 등의 탄소 재질과 금속의 단순 혼합을 제시하고 있다. 금속의 경우 외부와 접촉할 경우 쉽게 산화되는 문제가 있어 상기 제시한 특허들은 이러한 문제를 포함하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 이에 본 발명에서는 금속 나노 입자의 산화를 방지하면서 전자파 차폐 효과를 높일 수 있도록 새로운 구조의 복합재를 제시하고자 다각적으로 연구한 결과, 전기방사 공정을 통해 탄소 섬유 셀 내부에 금속 나노 입자가 코어로 이루어진 탄소 복합 섬유를 제조하고, 상기 탄소 복합 섬유를 전자파 차폐 시트로 적용할 경우 전자파 차폐 효과가 향상됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

- [19] 따라서, 본 발명의 목적은 전자파 차폐 효과가 향상되는 전자파 차폐 시트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

- [21] (단계 1) 금속 나노 입자를 포함하는 제1방사 용액과, 탄소 전구체를 포함하는 제2방사 용액을 준비하는 단계;

- [22] (단계 2) 상기 제1방사 용액과 제2방사 용액을 이중 노즐이 구비된 전기방사 장치에 주입한 후 전기방사 공정을 수행하여 웹 형태를 갖는 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 제1방사 용액은 내측 노즐에, 제2방사 용액은 외측 노즐에 주입하고;

- [23] (단계 3) 상기 복합 섬유를 탄화하여 탄소 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 탄소 복합 섬유는 탄소 섬유로 이루어진 외부 셀과 그 내부에 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셀 구조를 가지며; 및

- [24] (단계 4) 상기 탄소 복합 섬유를 수지와 혼합하여 시트 가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법을 제공한다.

- [25] 상기 시트 가공은 탄소 복합 섬유를 웹 형태로 사용하거나, 이를 분쇄한 칩트(chopped) 탄소 복합 섬유를 사용하는 것을 특징으로 한다.

- [26] 이때 상기 시트 가공은 탄소 복합 섬유를 수지에 함침시키는 공정으로 수행하거나, 수지와 혼합하여 사출 성형하거나, 수지와 혼합하여 압출 성형하는 것으로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[27]

[28] 또한, 상기 제1방사 용액은 금속 섬유 제조를 위한, 금속 전구체, 캐핑제, 및 용매를 더욱 포함한다.

[29]

[30] 또한, 본 발명은 탄소 섬유를 포함하는 외부 셀; 및 그 내부에 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셀 구조를 갖는 탄소 복합 섬유와 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트를 제공한다.

[31] 이때 상기 탄소 복합 섬유는 웹 형태 또는 찢트(chopped) 된 것을 특징으로 한다.

[32] 또한, 상기 코어는 추가로 금속 나노 섬유를 포함한다.

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 전자파 차폐 시트는 전자파 차폐 물질로 금속 나노 입자를 탄소 섬유의 내부에 배치시킴으로써 상기 금속의 산화를 방지하고, 탄소 섬유의 길이 방향으로의 전도성을 확보할 수 있다.

[34] 이에 상기 금속 나노 입자와 탄소 섬유를 포함하는 탄소 복합 섬유 또는 탄소 복합 섬유웹은 높은 전자파 차폐 효율을 가져 다양한 산업 분야에서 전자파 차폐 재료로서 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 탄소 복합 섬유를 보여주는 모식도

[36] 도 2는 본 발명의 제1구현예에 따른 전자파 차폐 시트를 보여주는 단면도

[37] 도 3은 본 발명의 제2구현예에 따른 전자파 차폐 시트를 보여주는 단면도

[38] [부호의 설명]

[39] 10: 탄소 복합 섬유 11: 탄소 섬유

[40] 13: 금속 나노 입자 50, 60: 전자파 차폐 시트

[41] 51: 탄소 복합 섬유웹 53, 63: 수지

[42] 61: 찢트(chopped) 탄소 복합 섬유

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[44] 본 발명에서는 금속 나노 입자와 탄소 섬유를 단순 혼합이 아니라 전기방사 공정을 통해 코어-셀 구조로 복합화함으로써 금속의 산화를 방지할 뿐만 아니라 전자파 차폐 효과를 더욱 높이는 효과를 확보한다.

[45] 도 1은 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 탄소 복합 섬유를 보여주는 모식도로, 상기 탄소 복합 섬유(10)는 외부 셀(11)과 코어(13)로 구성된다.

[46] 이때 외부 셀(11)은 탄소 섬유로 이루어지고, 코어(13)는 상기 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된다.

[47] 이러한 코어-셀 구조를 갖는 탄소 복합 섬유(10)는 코어(13)의 금속 나노 입자가

길이 방향으로 탄소 섬유로 이루어진 셸(13)의 내부에 배치되어 외부와 차단되어 산화가 일어나지 않거나 적게 일어나며, 길이 방향으로의 전도성을 가져 전자파 차폐 효과가 향상된다.

[48] 이하, 본 발명의 명세서 전체에서 언급하는 '코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유'는 탄소 섬유로 이루어진 외부 셸과, 상기 외부 셸 내부에 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 복합 섬유를 의미한다.

[49] 본 발명의 명세서 전체에서 언급하는 '탄소 복합 섬유웹'은 상기 '코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유'가 웹 형태로 제작된 것을 의미한다.

[50] 또한, 본 발명의 명세서 전체에서 언급하는 '췌트(chopped) 탄소 복합 섬유'는 상기 '탄소 복합 섬유웹'이 분쇄된 것을 의미한다.

[51] 이러한 탄소 복합 섬유는 전자파 차폐 시트에 적용될 수 있는데, 이때 전기방사 공정에 의해 웹 형태 그대로 적용하거나, 이를 분쇄하여 섬유 형태로 다양하게 적용할 수 있다.

[52] 추가로 상기 코어는 금속 나노 섬유를 더욱 포함하여 전자파 차폐 효과를 더욱 높일 수 있다.

[53]

[54] 본 발명에서 제시하는 코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트는

[55] (단계 1) 금속 나노 입자를 포함하는 제1방사 용액과, 탄소 전구체를 포함하는 제2방사 용액을 준비하는 단계;

[56] (단계 2) 상기 제1방사 용액과 제2방사 용액을 이중 노즐이 구비된 전기방사 장치에 주입한 후 전기방사 공정을 수행하여 웹 형태를 갖는 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 제1방사 용액은 내측 노즐에, 제2방사 용액은 외측 노즐에 주입하고;

[57] (단계 3) 상기 복합 섬유를 탄화하여 탄소 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 탄소 복합 섬유는 탄소 섬유로 이루어진 외부 셸과 그 내부에 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셸 구조를 가지며; 및

[58] (단계 4) 상기 탄소 복합 섬유를 수지와 혼합하여 시트 가공하는 단계를 거쳐 제조한다.

[59]

[60] 이하 각 단계별로 더욱 상세히 설명한다.

[61] (단계 1) 방사 용액 준비 단계

[62] 본 단계에서는 금속 나노 입자를 포함하는 제1방사 용액과, 탄소 전구체를 포함하는 제2방사 용액을 준비한다.

[63] 제1방사 용액은 코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유에서 코어를 형성하기 위한 용액으로, 금속 나노 입자와 이를 분산하기 위한 분산 용매를 포함한다.

- [64] 금속 나노 입자는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 전자파 차폐 효과가 있다고 알려진 것이면 어느 것이든 사용 가능하다. 대표적으로, Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, Co, 스테인레스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용한다. 상기 금속 나노 입자는 금속 종류를 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합한 합금 형태로 사용할 수 있으며, 바람직하기로 합금 형태로 사용한다. 특히, 탄소 섬유의 탄화 공정인 1000°C 이상의 높은 온도에서 Cu, Fe, Ni 등 몇 종의 금속을 합금하여 Mu-metal의 제조가 가능하고, 이러한 Mu-metal은 투자율을 가져 차폐 효과가 높은 물질이 된다.
- [65] 이러한 금속 나노 입자는 평균 입경이 10~100nm, 바람직하기로 10~50nm인 것을 사용한다. 상기 금속 나노 입자 크기를 가짐에 따라 전도성이 향상되어 전자파 차폐 효과가 증가한다.
- [66] 분산 용매로는 본 발명에서 특별히 제한되지 않으며 상기 금속 나노 입자를 균일하게 분산시킬 수 있는 것이면 어느 것이든 사용 가능하다. 예를 들어 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 퍼플루오로데칼린, 퍼플루오르메틸데칼린, 페플루오르노난, 퍼플루오르이소산, 헥산, 퍼플루오르시클로헥산, 1,2-디메틸시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈(NMP), 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 카본테트라클로라이드, 트리클로로벤젠, 벤젠, 크레졸, 자이렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아크릴로니트릴, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 에틸 에테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있다.
- [67]
- [68] 제2방사 용액은 코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유의 외부 셸을 형성하기 위한 용액으로, 탄소 전구체와 용매를 포함한다.
- [69] 탄소 전구체는 탄화 후 탄소 섬유를 형성할 수 있는 재질이면 어느 것이든 사용 가능하다. 바람직하기로, 탄소 전구체로는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리퍼퓨릴 알콜, 셀룰로오스, 수크로오스, 글루코오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴산, 폴리락트산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리피롤, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아라미드, 폴리벤질이미다졸, 폴리아닐린, 폴리프로필렌, 레조르시놀-포름알데히드 수지, 페놀 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 피치류로 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.
- [70] 용매는 본 발명에서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 감마부티로락톤, N-메틸피롤리돈, 클로로포름, 톨루엔, 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있다.
- [71] 이때 제1 및 제2 방사 용액 내 금속 나노 입자와 탄소 전구체는 이후 공정을 통해 탄소 복합 섬유를 구성하는 코어-셸이 되는데, 이때 적절한 전자파 차폐

효과를 확보하기 위해, 이들은 고형분 함량으로 1:1 내지 1:100의 중량비를 갖도록 한다. 만약 금속 나노 입자의 함량이 상기 범위 미만이면 금속 나노 입자에 의한 전자파 차폐 효과를 기대할 수가 없고, 반대로 상기 범위를 초과하면 방사 용액의 분산성 및 안정성이 저하되어 물성이 균일한 복합 섬유의 제조가 어려우므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.

[72]

[73] 추가로, 제1방사 용액은 코어에 금속 섬유를 포함하기 위한 금속 전구체, 캐핑제, 및 용매를 더욱 포함한다.

[74] 금속 전구체의 금속은 상기 금속 나노 입자와 동일하거나 다른 것을 사용할 수 있으며, 일례로, Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, Co, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 상기 금속 전구체는 상기 금속의 질산화물, 질화물, 할로겐화물, 알콕시화물, 시아닌, 황화물, 아미드, 시안화물, 수소화물, 과산화물, 포르핀, 수화물, 수산화물, 또는 에스테르화물이 가능하다. 바람직하기로, Ag 나노 섬유를 제조할 경우 질산은(AgNO_3), 아질산은(AgNO_2), 아세트산은(CH_3COOAg), 락트산은($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOAg}$), 시트르산은 수화물($\text{AgO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{Ag})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 Ag 나노 섬유를 제조하기 위해 전구체로서 질산은을 사용하였다.

[75] 캐핑제는 결정의 어느 특정 파면에 선택적으로 흡착되어 그 면으로는 결정성장을 억제시키는 역할을 하여 결과적으로 종횡비가 큰 Ag 나노 섬유의 제조를 가능케 하고, 섬유 간의 뭉침을 방지하고 표면 산화를 방지하기 위해 사용한다.

[76] 이에 캐핑제는 아민기나 카르복실기를 갖는 화합물의 사용이 가능하며, 본 발명에서는 전기방사시 방사 용액에 점도를 부여하며 방사시 섬유상을 형성하기 위한 물질로서 고분자 캐핑제를 사용한다. 특히, 이러한 고분자 캐핑제는 Ag 나노 섬유의 제조 과정에서 착화합물 형성에 의해 은 양이온의 환원제로서의 역할뿐만 아니라 증점제 역할을 동시에 수행할 수 있어, 필요한 경우를 제외하고 별도의 환원제 및 증점제를 사용할 필요가 없다.

[77] 대표적으로, 고분자 캐핑제로는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아크릴아미드(PAA), 폴리우레탄(PU), 폴리(에테르이미드)(PEI), 폴리벤즈이미다졸(PBI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용한다. 이때 캐핑제로서의 역할을 충분히 수행하기 위해 고분자 캐핑제는 중량평균 분자량이 500,000 내지 1,000,000인 것을 사용한다.

[78] 방사 용액에서 Ag 전구체와 캐핑제는 전기방사를 원활히 수행하고 열처리 후 나노 섬유가 잘 형성될 수 있도록 Ag 전구체:캐핑제는 1:0.1 내지 1:10의

중량비로 사용한다. 만약, Ag 전구체의 함량이 너무 과도하거나 과도하게 사용하게 되면 열처리 후 Ag 나노 섬유가 잘 형성되지 않는다.

- [79] 용매로는 상기 Ag 전구체와 캐핑제를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 금속 나노 입자를 분산하기 위한 용매와 동일하거나 상용성이 있는 것을 사용한다. 이때 구체적인 용매는 분산 용매에서 언급한 바를 따른다.

[80]

[81] (단계 2) 복합 섬유 제조 단계

- [82] 본 단계에서는 상기 (단계 1)에서 각각 제조한 제1방사 용액과 제2방사 용액을 이중 노즐이 구비된 전기방사 장치에 주입한 후 전기방사 공정을 수행하여 코어-셸 구조의 복합 섬유를 제조한다.

- [83] 이때 상기 제1방사 용액은 내측 노즐에, 제2방사 용액은 외측 노즐에 주입하여 전기방사 공정을 수행하고, 이를 통해 제조된 복합 섬유는 웹 형태로 제작된다.

- [84] 본 명세서에서 '복합 섬유'는 코어-셸 구조를 가지며, 이때 외부 셸은 탄소 전구체로 이루어지고, 내부는 금속 나노 입자를 포함하는 코어로 이루어진다. 추가로, 상기 '복합 섬유'의 코어는 Ag 나노 섬유의 제조를 위한 은 전구체 및 캐핑제를 더욱 포함한다.

[85]

- [86] 전기방사 공정은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 바의 전기방사 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 전기방사 장치는 전압을 인가하기 위한 전압조절장치(power supply), 방사구(spinneret), 섬유를 수집하는 수집기(collector)로 이루어진다.

- [87] 펌프를 통해 방사 용액을 일정한 속도로 유입량을 조절하여 방사구 역할을 하는 노즐을 통해 토출시키며, 이때 한쪽 전극은 전압조절장치와 노즐팁을 연결하여 토출되는 방사 용액에 전하를 주입하여 하전시키고, 반대 전극은 집진판에 연결한다. 노즐팁으로 토출된 방사 용액이 수집기에 도달하기 전에 연신 및 용매의 휘발이 함께 이루어져 수집기 상부에 복합 섬유를 얻을 수 있다.

- [88] 이때 방사구와 수집기 사이에 인가하는 전압, 이들 간의 거리, 방사 용액 유량, 노즐 직경, 방사구와 수집기의 배치 등 다양한 파라미터에 따라 최종 얻어지는 하이브리드 나노 섬유 매트릭스의 형태를 제어할 수 있다.

- [89] 바람직하기로, 방사구와 수집기 사이에 전압은 5~50kV, 바람직하기로 10~40kV, 더욱 바람직하기로 15~20kV의 범위로 사용한다. 상기 전압은 복합 섬유의 직경에 직접적으로 영향을 준다. 부연하면, 전압이 증가하면 복합 섬유의 직경은 작아지나 섬유의 표면이 매우 거칠어지고, 반대로 전압이 너무 미비할 경우 nm~ μ m 수준의 직경을 갖는 복합 섬유의 제조가 어려우므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

- [90] 또한, 방사구의 직경이 작을수록 복합 섬유의 직경이 작아지므로, 상기 전압과 마찬가지로 이유로 표면이 균일한 nm 수준의 직경을 갖는 복합 섬유를 제조하기 위해 코어에 0.01~1mm, 외부에 0.05~3mm의 방사구 직경을 갖는 것을 사용한다.

- [91] 전기방사 공정은 방사구와 수집기 사이에 전압을 5~50kV에서 수행하고, 이들을 5~20cm 이격하여 배치하고, 방사 용액 유량을 0.05 ml/h~5 ml/h에서 수행하고, 방사구 직경은 코어에 0.01~1mm, 외부에 0.05~3mm인 것으로 사용하여 nm~ μ m, 바람직하기로 10~1000nm 수준의 직경을 갖는 코어-셸 구조의 복합 섬유를 제조한다.
- [92]
- [93] (단계 3) 코어-셸 구조의 탄소 복합 섬유 제조 단계
- [94] 본 단계에서는 상기 (단계 2)에서 제조한 복합 섬유를 탄화하여 탄소 복합 섬유를 제조한다.
- [95] 이때 (단계 2)의 복합 섬유는 웹 형태로 제작되며, 이를 탄화하여 제조한 탄소 복합 섬유 또한 웹 형태를 갖는다.
- [96] 탄화는 통상의 탄소 섬유를 제조하기 위한 공정으로 수행하며, 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다. 바람직하기로 500°C 내지 약 3000°C에서 20분 내지 5시간 동안 열처리를 수행하여 탄화 공정을 수행한다. 상기 탄화에 의해 복합 섬유 내 존재하는 모든 유기물(또한 용매, 캐핑제, 수지, 첨가제 등)이 제거되고, 탄소 원자가 재배열 또는 유착하여 전도성이 우수한 탄소 구조체, 즉 탄소 섬유가 제조된다.
- [97] 이때 얻어진 탄소 섬유는 1nm~100 μ m 수준의 직경, 바람직하기로 100nm~10 μ m를 가지며, 만약 온도나 시간이 상기 범위 미만이면 탄소 섬유의 형성이 어렵다.
- [98] 상기 탄화에 의해 얻어진 탄소 복합 섬유는 외부 셸이 탄소 섬유로 이루어지고, 그 내부에 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셸 구조를 갖는다.
- [99] 추가로, 상기 코어는 제1 방사 용액에 금속 전구체 등을 추가한 경우 이 탄화 공정에 의해 금속 나노 섬유가 제조된다. 이때 제조된 금속 나노 섬유는 직경이 10 내지 1000nm를 갖는다.
- [100]
- [101] (단계 4) 시트 가공 단계
- [102] 본 단계에서는 상기 (단계 3)에서 제조한 탄소 복합 섬유를 수지와 함께 시트 가공하여 전자파 차폐 시트를 제조한다.
- [103] (단계 3)을 통해 제조된 탄소 복합 섬유는 웹 형태를 갖는데, 이때 상기 웹 형태를 갖는 탄소 복합 섬유를 전자파 차폐 시트에 그대로 적용하거나, 이를 분쇄하여 얻어진 칩트(chopped) 탄소 복합 섬유 형태로 전자파 차폐 시트에 적용한다.
- [104] 시트 가공은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에 알려진 시트를 제작할 수 있는 방법이면 어느 것이든 가능하다.
- [105] 대표적으로, 탄소 복합 섬유를 수지에 함침시키는 공정으로 수행하거나, 수지와 혼합하여 사출 성형하거나, 수지와 혼합하여 압출 성형한다. 일례로,

합침 공정은 몰드(mold)를 이용하여 틀을 만들고 여기에 수지를 채워 넣은 후 복합 섬유웹을 넣은 후 다시 열가소성 수지를 합침하는 방법을 사용할 수 있다. 이때 가압을 가하거나 두께를 균일하게 하기 위해 캐스팅(casting) 방법 등을 사용할 수 있다.

[106] 수지는 전자파 차폐 시트의 매트릭스로서 사용하는 것이면 어느 것이든 사용 가능하며, 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다. 바람직하기로, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리(메타)아크릴레이트계 수지, 폴리비닐클로라이드계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리설파이드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리올레핀계 수지, 방향족 비닐계 수지, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[107] 이때 수지 용액은 용매로서 디메틸포름아미드(DMF), 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈(NMP), 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 카본테트라클로라이드, 트리클로로벤젠, 벤젠, 크레졸, 자이렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아크릴로니트릴, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 에틸 에테르, 헥산, 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용한다.

[108]

[109] 이와 같이, 탄소 복합 섬유의 형태나 가공 방법에 따라 다양한 형태의 전자파 차폐 시트를 제조할 수 있다.

[110] 도 2는 본 발명의 제1구현예에 따른 전자파 차폐 시트를 보여주는 단면도로, 제1구현예에 의해 제조된 전자파 차폐 시트(50)는 웹 형태를 갖는 탄소 복합 섬유(51)가 수지(53)에 함침된 구조를 갖는다

[111] 도 3은 본 발명의 제2구현예에 따른 전자파 차폐 시트를 보여주는 단면도로, 제2구현예에 의해 제조된 전자파 차폐 시트(60)는 수지 매트릭스(63); 및 상기 매트릭스(63) 내에 칩트(chopped) 탄소 복합 섬유(61)가 분산된 구조를 갖는다.

[112]

[113] 본 발명에서 제시하는 전자파 차폐 시트는 전기전자 기기뿐만 아니라 전자파에 의해 정밀 기기의 오작동 피해가 우려되는 병원 등의 의료 시설, 산업 시설, 군사 시설은 물론이고, 일반 사무실, 주택 등에 이르기까지의 일반 건축물에도 전자파 차폐 시설을 구축함에 따라 본 발명에서 제시하는 전자파 차폐 시트의 수요 전망은 매우 밝다. 이에 본 발명에 따른 방법 및 이에 의해 얻어진 전자파 차폐 시트는 하기 이점이 있다.

[114] 첫째, 금속 나노 입자를 내부에 배치되어 금속의 산화를 방지할 뿐만 아니라 전도성을 확보할 수 있다. 부연하면, 금속의 경우 표면층이 쉽게 산화되어 산화물이 형성되므로 기계적인 강도 저하와 EMI(Electromagnetic radio frequency interference/Radio frequency interference) 차폐능력 저하가 나타나지만 본 발명의 전자파 차폐 및 흡수재를 이용하면 표면 산화현상이 발생되지 않으므로 전자파

차폐능력 저하 현상이 발생되지 않는다.

- [115] 둘째, 코어-셸 구조를 갖는 탄소 복합 섬유를 웹 형태로 그대로 적용하고나 분쇄하여 수지와 함께 전자파 차폐 시트로서의 다양한 가공 공정이 가능하다. 즉, 적용하고자 하는 분야에 따라 웹 또는 칩트의 다양한 형태로 적용할 수 있다.
- [116] 셋째, 코어-셸 구조를 갖는 탄소 복합 섬유의 경우 전기방사 공정에 의해 제조된 공정이 용이하며 얻어진 섬유웹의 망상 구조로 인해 높은 차폐 효율을 확보할 수 있다.
- [117] 넷째, 첨가하는 금속 나노 물질과 수지의 배합비 조절을 통하여 전자파 차폐 시트로서의 원하는 물성을 얻을 수 있다.
- [118] 특히, 상기 전자파 차폐 시트 제조시 전기방사 공정을 수행함에 따라 공정 제어가 용이하고 최종 얻어지는 물품의 물성 제어가 가능함에 따라 전자파 차폐 시트로서의 차폐 신뢰성 및 생산성이 우수한 이점이 있다.

[119]

- [120] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는다.

[121]

- [122] 실시예 1: 복합 섬유웹 함침에 의한 전자파 차폐 시트의 제조

- [123] 제1방사 용액으로 에탄올에 입자 크기가 20~40nm인 Cu 5g을 혼합한 용액(코어)을 제조하고, 제2방사 용액으로 DMF에 녹인 12w%의 PAN 용액(외부)을 제조하였다.

- [124] 상기 제1 및 제2방사 용액을 듀얼 노즐의 내측, 외측에 각각 연결한 후 주사기 펌프에 위치시킨 다음 0.005ml/h의 유속으로 고정시켰다. 이때 수집기와 방사구는 수직하게 위치시키고, 수집기는 전도성을 가진 금속 전극으로 설계하여 준비하였다. 방사구와 수집기 사이의 거리는 15cm로 고정시키고, 15 kV로 전압을 인가하여 웹 형태를 갖는 복합 섬유(직경 100~500nm)를 얻었다.

- [125] 상기 복합 섬유를 퍼니스에 넣고 1000°C에서 3시간 동안 탄화 공정을 수행하여 웹 형태를 갖는 코어-셸 탄소 복합 섬유(Cu/CNF)를 제조하였다.

- [126] 얻어진 코어-셸 탄소 복합 섬유를 웹 형태 그대로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)/DMF (10 중량% 농도)에서 함침 후 상온에서 80°C에서 24시간 동안 건조하여 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[127]

- [128] 실시예 2: 칩트 복합 섬유 시트 성형에 의한 제조

- [129] 실시예 1에서 제조한 웹 형태를 갖는 코어-셸 탄소 복합 섬유를 칩트 머신을 이용하여 0.001~1mm의 길이로 분쇄하였다. 얻어진 칩트 복합 섬유를 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 1:3의 중량비로 혼합 후 압력을 인가하여

시트 성형을 통해 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[130]

[131] 실시예 3: 코어에 Ag 나노 섬유를 포함하는 전자파 차폐 시트의 제조

[132] 실시예 1과 동일하게 수행하되, 제1방사 용액으로 AgNO₃ 3g과 PVP 0.5g이 혼합된 10ml의 에탄올 용액에 입자 크기가 20~40nm인 Cu 5g을 혼합한 용액(코어)을 사용하여 코어-셸 탄소 복합 섬유(Cu, Ag/CNF)를 제조한 다음, 함침 공정을 수행하여 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[133]

[134] 실시예 4: 솟트 복합 섬유 시트 성형에 의한 제조

[135] 실시예 3에서 얻어진 코어-셸 탄소 복합 섬유(Cu, Ag/CNF)를 솟트 머신을 이용하여 0.001~1mm의 길이로 분쇄하였다. 얻어진 솟트 복합 섬유를 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 1:3의 중량비로 혼합 후 압력을 인가하여 시트 성형을 통해 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[136]

[137] 비교예 1: 단순 혼합에 의한 전자파 차폐 시트 제조

[138] 500 mL의 DMF에 PMMA 100g, 20~40nm인 Cu 5g을 혼합한 후 시트 성형하여 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[139]

[140] 비교예 2: 단순 혼합에 의한 전자파 차폐 시트 제조

[141] 500 mL의 DMF에 PMMA 100g, 20~40nm인 Cu 5g, CNF 2g(직경 10~20nm, 길이 1~2cm)을 혼합한 후 시트 성형하여 전자파 차폐 시트를 제조하였다.

[142]

[143] 실험예 1: EMI 차폐성 측정

[144] 상기 방법으로 얻어진 전자파 차폐 시트의 EMI 차폐성을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[145] 이때 EMI 차폐성(dB)은 100 μ m 두께의 샘플(6X6)에 대해 EMI 1GHz에서 전자파 차폐 성능을 측정하였다.

[146] 표 1

[Table 1]

	섬유	형태	EMI 차폐성
실시예 1	Cu/CNF	웹	55
실시예 2	Cu.CNF	솟트	50
실시예 3	Cu, Ag/CNF	웹	59
실시예 4	Cu, Ag/CNF	솟트	57
비교예 1	Cu	-	22
비교예 2	Cu, CNF		25

[147] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의해 전기방사에 의해 제조된 전자파 차폐 시트의 EMI 차폐성이 단순 혼합 보다 우수함을 알 수 있다.

[148]

청구범위

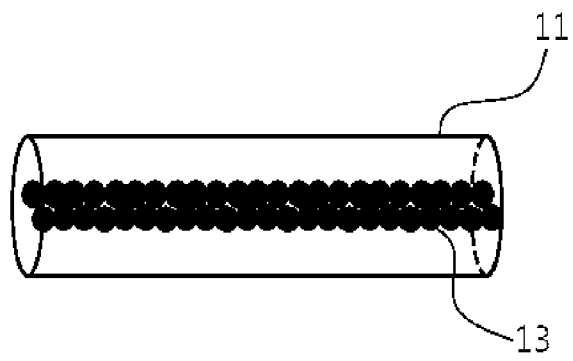
- [청구항 1] 탄소 섬유를 포함하는 외부 셸; 및 그 내부에 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로 구성된 코어로 이루어진 코어-셸 구조를 갖는 탄소 복합 섬유와 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, Co, 스테인레스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속 나노 입자 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 평균 입경이 10~100nm인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 탄소 섬유는 직경이 1nm~100 μ m인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 추가로 상기 코어는 Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, Co, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속을 포함하는 금속 나노 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 금속 나노 섬유는 직경이 10 내지 1000nm인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 수지는 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리(메타)아크릴레이트계 수지, 폴리비닐클로라이드계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리설파이드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리올레핀계 수지, 방향족 비닐계 수지, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 탄소 복합 섬유는 웹 형태 또는 칩트(chopped) 된 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트.
- [청구항 9] (단계 1) 금속 나노 입자를 포함하는 제1방사 용액과, 탄소 전구체를 포함하는 제2방사 용액을 준비하는 단계;
(단계 2) 상기 제1방사 용액과 제2방사 용액을 이중 노즐이 구비된 전기방사 장치에 주입한 후 전기방사 공정을 수행하여 웹 형태를 갖는 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 제1방사 용액은 내측 노즐에, 제2방사 용액은 외측 노즐에 주입하고;
(단계 3) 상기 복합 섬유를 탄화하여 탄소 복합 섬유를 제조하는 단계, 이때 상기 탄소 복합 섬유는 탄소 섬유로 이루어진 외부 셸과 그 내부에 탄소 섬유의 길이 방향으로 배치된 금속 나노 입자로

구성된 코어로 이루어진 코어-셸 구조를 가지며; 및
(단계 4) 상기 탄소 복합 섬유를 수지와 혼합하여 시트 가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.

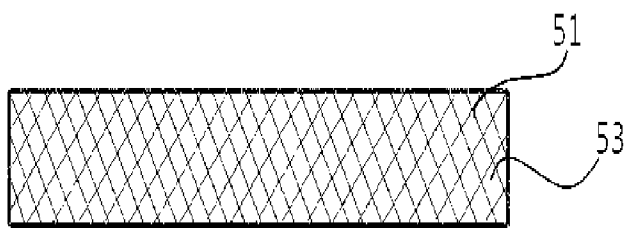
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 제1방사 용액은 금속 나노 섬유 제조를 위한 금속 전구체, 캐핑제, 및 용매를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 금속 전구체는 Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Sn, Co, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속을 포함하는 산화물, 질화물, 할로겐화물, 알콕시화물, 시아닌, 황화물, 아미드, 시안화물, 수소화물, 과산화물, 포르핀, 수화물, 수산화물, 또는 에스테르화물인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서, 상기 캐핑제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐아세테이트(PVAc) 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아미드(PA), 폴리아크릴아미드(PAA), 폴리우레탄(PU), 폴리(에테르이미드)(PEI), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 Ag 나노 섬유의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리퍼퓨릴 알콜, 셀룰로오스, 수크로오스, 글루코오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴산, 폴리락트산, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리피롤, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아라미드, 폴리벤질이미다졸, 폴리아닐린, 폴리프로필렌, 레조르시놀-포름알데히드 수지, 페놀 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 피치류로 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서, 상기 금속 나노 입자와 탄소 전구체는 1:1 내지 1:100의 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.
- [청구항 15] 제9항에 있어서, 상기 전기방사는 방사구와 수집기 사이에 전압을 5~50kV에서 수행하고, 이들을 5~20cm 이격하여 배치하고, 방사 용액 유량을 0.05 ml/h~5 ml/h에서 수행하고, 방사구 직경은 코어에 0.01~1mm, 외부에 0.05~3mm인 것을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.

- [청구항 16] 제9항에 있어서, 상기 시트 가공은 탄소 복합 섬유를 웹 형태로 사용하거나, 이를 분쇄한 칩트(chopped) 탄소 복합 섬유 형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.
- [청구항 17] 제9항에 있어서, 상기 시트 가공은 탄소 복합 섬유를 수지에 함침시키는 공정으로 수행하거나, 수지와 혼합하여 사출 성형하거나, 수지와 혼합하여 압출 성형하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 시트의 제조방법.

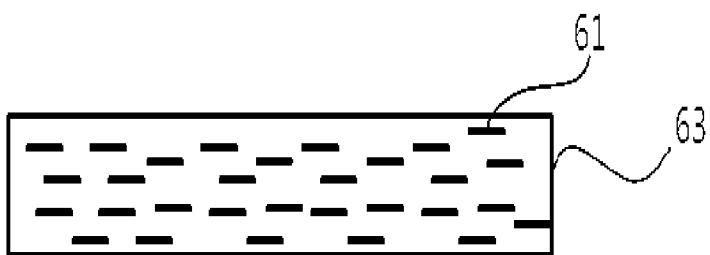
[Fig. 1]

10

[Fig. 2]

50

[Fig. 3]

60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K 9/00(2006.01)i

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)

H05K 9/00; D01F 8/10; D01F 9/12; B82Y 40/00; D01F 9/22; H01G 11/86; H01B 1/20; H01M 4/88

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: core-shell, electromagnetic wave, shielding, carbon particle, metal nano particle, metal nano fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-123645 A (CHO, Jinko) 03 June 2010	1-4,7-9,13-17
A	The entire document	5-6,10-12
Y	KR 10-2010-0123072 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION CHONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 24 November 2010	1-4,7-9,13-17
A	The entire document	5-6,10-12
A	KR 10-0988032 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY et al.) 18 October 2010	1-17
	Abstract, claims 1, 10 and figure 14	
A	KR 10-1074949 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 18 October 2011	1-17
	Claims 1, 3, 4 and figure 8	
A	KR 10-2012-0005403 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 16 January 2012	1-17
	Abstract and claims 1, 2	



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

02 SEPTEMBER 2014 (02.09.2014)

Date of mailing of the international search report

05 SEPTEMBER 2014 (05.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/004516

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-123645 A	03/06/2010	NONE	
KR 10-2010-0123072 A	24/11/2010	NONE	
KR 10-0988032 B1	18/10/2010	CN102239106 A	09/11/2011
		JP 05-351277B2	27/11/2013
		JP 2012-507638A	29/03/2012
		US 2010-0167177 A1	01/07/2010
		WO 2010-053291 A2	14/05/2010
		WO 2010-053291 A3	29/07/2010
KR 10-1074949 B1	18/10/2011	NONE	
KR 10-2012-0005403 A	16/01/2012	US 2013-0126794 A1	23/05/2013
		WO 2012-005556 A2	12/01/2012
		WO 2012-005556 A3	03/05/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H05K 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H05K 9/00; D01F 8/10; D01F 9/12; B82Y 40/00; D01F 9/22; H01G 11/86; H01B 1/20; H01M 4/88

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: 코어셀, 전자파, 차폐, 탄소입자, 금속나노입자, 금속나노섬유

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2010-123645 A (CHO JINKO) 2010.06.03	1-4, 7-9, 13-17
A	문서 전체	5-6, 10-12
Y	KR 10-2010-0123072 A (전북대학교산학협력단) 2010.11.24	1-4, 7-9, 13-17
A	문서 전체	5-6, 10-12
A	KR 10-0988032 B1 (전남대학교산학협력단 외 1명) 2010.10.18	1-17
	요약, 청구항1, 10 및 도면14	
A	KR 10-1074949 B1 (성균관대학교산학협력단) 2011.10.18	1-17
	청구항1, 3, 4 및 도면8	
A	KR 10-2012-0005403 A (전남대학교산학협력단) 2012.01.16	1-17
	요약 및 청구항1, 2	

☐ 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

2014년 09월 02일 (02.09.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 09월 05일 (05.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

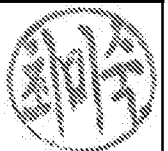
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최미숙

전화번호 +82-42-481-5290



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-123645 A	2010/06/03	없음	
KR 10-2010-0123072 A	2010/11/24	없음	
KR 10-0988032 B1	2010/10/18	CN102239106 A JP 05-351277B2 JP 2012-507638A US 2010-0167177 A1 WO 2010-053291 A2 WO 2010-053291 A3	2011/11/09 2013/11/27 2012/03/29 2010/07/01 2010/05/14 2010/07/29
KR 10-1074949 B1	2011/10/18	없음	
KR 10-2012-0005403 A	2012/01/16	US 2013-0126794 A1 WO 2012-005556 A2 WO 2012-005556 A3	2013/05/23 2012/01/12 2012/05/03