

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 9 월 19 일 (19.09.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/137654 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 31/02 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002041
- (22) 국제출원일: 2013 년 3 월 14 일 (14.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0026744 2012 년 3 월 15 일 (15.03.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이승혁 (LEE, Seung-Hyuk); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 이성현 (LEE, Sung-Hyun); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 유현석 (YOO, Hyun-Seok); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 유관태 (YU, Kwan-Tae); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 한주경 (HAN, Ju-Kyung); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김성배 (KIM, Seong-Bae); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).

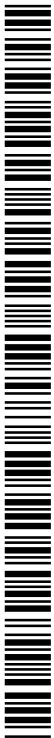
(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502 호, Seoul (KR).

(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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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 국내 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2013/137654 A1

(54) Title: METAL-PLATE GRAPHENE POWDER, AND ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE SHIELDING COATING COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 금속-판상의 그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a metal-plate graphene powder, and an electromagnetic interference shielding coating composition containing the same, and more specifically, to a graphene powder of a nano-sized plate structure in which a metal as a conductive material is combined, and an electromagnetic interference shielding coating composition containing the same which has excellent electrical conductivity characteristics, adhesion strength to a lower substrate, coating characteristics, shielding characteristics, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 금속-그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 도전성 재료로서 금속이 결합된 나노 단위 판상 구조의 그래핀 분말 및 이를 포함하여, 전기전도도 특성, 하부 기판과의 접착력, 도포 특성, 차폐 특성 등이 우수한 전자파 차폐용 코팅 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 금속-판상의 그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 금속-판상의 그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 도전성 재료로서 표면에 금속이 결합된 판상 구조의 그래핀 분말 및 이를 포함하여, 전기전도도 특성, 하부 기판과의 접착력, 도포 특성, 차폐 특성 등이 우수한 도전성 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 보통 전자파란 우리 주변에서 사용되는 전기/전자 제품에 의해 발생하는 전기장과 자기장을 포함한 전기/자기적 파장을 의미하며 여러 가지 폐해를 발생시킬 수 있다. 그러한 예로, 전자파는 발신 및 수신 장비들 사이의 전파 상호 교란으로 인한 잡음 및 내부 전자제품의 효율저하 및 수명 단축, 전자장비들 사이의 교란을 발생시킬 수 있으며, 최근 고기능, 고밀도, 고집적화 되면서 이러한 문제가 심각하게 논의 되고 있다.
- [3] 또한, 전자파는 인체에도 영향을 줄 수 있으며, 약한 전자파는 인체 도달시 전신 또는 부분적으로 체온을 상승시키는 열적 작용 및 체내 유도된 전류가 신경계를 자극하는 작용을 한다. 심각하게는, 강한 전자파는 심장질환 및 혈액의 화학적 변화를 유발하여 인체에 영향을 미칠 수 있다.
- [4] 이와 같은 유해한 전자파에 대해서 차폐 규격 강화와 더불어 EMI (Electromagnetic interference) 방출에 대한 규제도 강화되고 있어 각종 전자기기 및 부품 뿐 아니라 최근에는 전기자동차까지 차폐 대책이 중요한 과제로 대두되고 있다.
- [5] 이러한 전자파의 피해를 막기 위한 방법 중의 하나가 전자파 차폐 코팅제이며, 보통 금속 분말인 니켈, 구리, 은 등을 아크릴, 우레탄, 에폭시 등의 바인더 (binder)에 분산시켜 코팅제로 제품화한다. 이러한 제품은 일반적으로 스프레이 (spray) 코팅을 주로 이용하여 코팅하며, 비교적 쉬운 공정으로 다양한 재료에 코팅이 가능한 장점이 있으며, 금속 함량에 따라 전도도 조절이 가능하다.
- [6] 최근 스프레이용 전자파 차폐 코팅제의 고성능화가 요구되고 있으며, 특히 친환경화 경향에 따라 유기용제의 함량을 줄이면서 점차 수계화되고 있다. 이러한 스프레이 코팅방법은 고분자량의 수계 바인더와 전도성 분말의 혼합물을 포함하는 코팅액을 기재 위에 스프레이 코팅하는 것으로, 스프레이 코팅에 의해 수득되는 도전성 코팅막은 우수한 도전특성, 소지부착성, 내마모성, 내환경성 등이 확보되어야 한다.
- [7] 하지만, 스프레이 코팅의 단점으로는 도금 및 증착방법에 비하여 저항이 높으며 도막의 두께가 일반적으로 30 μm 정도로 비교적 두꺼워 코팅시 균일도에

문제가 될 수 있다. 또한 금속 분말의 경우 은을 제외하고 장기간에 걸쳐 산화에 의한 차폐효과의 감소가 보고되고 있어 사용에 제약이 따르고 있다.

- [8] 이러한 단점 때문에 일반적으로 금속 분말로 은을 주로 많이 사용하여 금속 산화 문제, 고저항의 문제 등을 해결할 수 있지만, 최근 은의 원자재 가격이 급등하면서 상대적으로 은을 원료로 한 시장이 많이 위축되고 있는 상황이다.
- [9] 따라서 이러한 금속 분말 기반의 도전성 차폐 코팅 조성물의 단점을 극복하고 높은 작업성 등의 장점을 취할 수 있는 재료의 개발이 필요하며, 이에 대한 대체 물질로 탄소기반 물질 등이 가장 많이 논의되고 있다.
- [10] 이러한 금속 분말을 대체하기 위해 공개특허 2009-0057726호는 수지와 탄소나노튜브를 용매에 용해시키고 초음파 처리한 다음, 압출기를 이용하여 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하여 전자파 차폐효율이 우수한 복합체를 제조하는 방법에 대해서 명시하고 있다. 이러한 탄소나노튜브를 이용하는 방법은 탄소나노튜브의 특성상 적은 양으로도 나노튜브간의 접촉할 수 있는 확률이 커지면서 전도도를 나타낼 수 있지만, 압출과정에서 방향성이 생기면 전도도의 균일성이 떨어지고 기대만큼의 높은 전도도를 나타낼 수 없는 단점이 있다.
- [11] 또한 공개특허 10-2011-0078265호는 수지와 섬유상의 탄소에 금속이 코팅된 형태의 금속복합체를 포함하는 전자파 차폐 특성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 대해서 명시하고 있다. 섬유상의 탄소에 금속이 코팅된 형태는 우수한 전기전도도를 확보할 수 있고 더불어 높은 차폐효율을 확보할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 섬유상의 탄소는 코팅 조성물로 제조할 경우 분산안정성 및 스프레이 코팅이 쉽지 않아 공정성이 떨어지는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 기존 탄소 기반 물질의 단점을 극복하고 금속 분말을 대체할 수 있는 그래핀 소재 및 이를 적용한 전자파 차폐용 코팅 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 발명은 또한 상기 코팅 조성물을 이용한 전자파 차폐 방법 및 상기 차폐 방법으로 제조된 전자파 차폐용품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [15] 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 제공한다.
- [16] 또한 본 발명은
- [17] a) 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말;
- [18] b) 바인더 수지; 및
- [19] c) 용매
- [20] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물을 제공한다.

- [21] 또한 본 발명은 상기 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 방법을 제공한다.
- [22] 또한 본 발명은 상기 전자파 차폐 방법으로 제조된 전자파 차폐용품을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 기존 금속 분말 기반의 전자파 차폐용 코팅 조성물을 대체하는 본 발명에 따른 금속-판상의 그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물은 적은 함량으로도 높은 전자파 차폐효율을 가져올 수 있으며, 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅 공정성도 우수하고 산화에 의해 성능이 저하 우려를 미연에 방지할 수 있으며, 화학적으로 안정성이 우수하고, 비용이 저렴하여 넓은 응용 분야에 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 본 발명은 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 제공한다. 본 발명에 따른 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말은 다양한 전자재료분야에서 도전성 물질로 적용될 수 있다.
- [25] 구체적으로, 본 발명에서 따른 금속-판상의 그래핀 분말은 금속이 판상의 그래핀 분말의 표면에 결합된 것으로, 본 발명에서 사용되는 판상의 그래핀 분말은 그래핀 날장이 층층이 결합된 판상의 구조를 가지며, 두께는 5-100 nm이고, X축 및 Y축의 크기가 각각 독립적으로 5-40 μm 이다. 또한 바람직하기로 비표면적은 100 m^2/mg 이상으로, 100-500 m^2/mg 인 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 전자파 차폐 능력, 코팅 조성물에 적용시 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅성을 동시에 만족시킬 수 있다.
- [26] 일반적으로 그래핀 분말은 판상이기 때문에 횡축으로는 전기전도도가 우수하지만 판상의 종축으로는 각 2차원 판상이 겹치면서 접촉저항이 커져 전기전도도가 떨어지게 된다. 이러한 부분을 극복하기 위해, 본 발명에서는 판상의 그래핀 분말에 금속을 결합하여 접촉저항을 줄이도록 하였다.
- [27] 본 발명에서 판상의 그래핀 분말은 시판되는 그래핀 분말을 사용할 수도 있으며, 일례로 웅스트론사(미국)의 N002, N006, N008, 엑스지 싸이언스(XG Science)사(미국)의 C500 시리즈 등을 사용할 수도 있다.
- [28] 판상의 그래핀 분말에 금속을 결합하는 방법은 표면이 산화된 판상의 그래핀 분말과 함께 금속 전구체를 동시에 습식 합성하여 얻을 수 있다. 산화된 그래핀 분말의 표면은 여러 가지 기능기 중 비교적 카르복실(carboxyl)기가 많아지게 된다. 이러한 카르복실기는 금속과 쉽게 킬레이팅(chelating) 될 수 있어 간단한 혼합공정으로도 금속 전구체가 그래핀 표면에 결합될 수 있다. 이렇게 금속 전구체 형태로 산화된 그래핀 분말 표면에 붙은 금속은 전처리 및 환원 공정을 통해 환원되면서 그래핀 표면의 카르복실 음이온(COO^-)은 금속 입자와 약한 결합을 하게 되고, 자연스럽게 환원된 판상의 그래핀 분말 표면에 나노 금속

입자가 결합된 형태의 입자를 취득할 수 있다. 상기에서 금속전구체는 습식합성에 적용가능한 통상의 금속전구체가 사용될 수 있으며, 바람직하기로는 은, 니켈 또는 동 전구체인 것이 좋다.

[29] 본 발명의 표면에 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말에서 금속:그라핀 함량비율은 중량비로 10-90%:90-10%인 것이 바람직하다.

[30] 본 발명에 따른 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말은 도전성 재료로 다양한 분야에 사용가능하며, 일례로 전자파 차폐용 코팅 조성물, RFID 용 안테나, 터치패널의 외부전극, 태양전지의 집전 전극, 센서용 전극, OLED 및 디스플레이용 전극 등에 사용 가능하다.

[31] 또한 본 발명은 상기 a) 표면에 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말; b) 바인더 수지; 및 c) 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물을 제공한다.

[32] 본 발명의 전자파 차폐 코팅 조성물에 있어서 상기 a) 표면에 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말의 함량은 3-20 중량%인 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 전자파 차폐 능력, 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅성을 모두 만족시킬 수 있어서 바람직하다.

[33] **b) 바인더 수지**

[34] 본 발명에서 사용가능한 바인더 수지로는 통상적으로 전자파 차폐 조성물에 사용가능한 바인더 수지가 사용될 수 있으며, 바람직하기로는 수분산 폴리우레탄 디스펄전 또는 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트 코폴리머 디스펄전을 사용하는 것이 좋다. 일반적으로 판상의 그라핀은 비표면적이 높아 소량을 첨가하더라도 점도가 높아지기 때문에 코팅성 및 분산성이 떨어지나 상기 폴리우레탄 디스펄전 또는 폴리우레탄 아크릴레이트 코폴리머 디스펄전을 사용할 경우 전도성 물질인 a) 표면에 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말의 함량 사용량을 증가시키면서도 분산안정성을 유지할 수 있다. 구체적인 일례로 각각 분자량이 1,000-5,000,000 인 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 아크릴레이트 코폴리머를 물, DMF(디메틸포름아마이드), NMP(메틸 피논리디논), IPA(이소프로필알콜) 등의 단독 또는 혼합용매에 20-40 중량%로 분산된 것을 사용할 수 있다.

[35] 본 발명에서 상기 바인더 수지의 사용량은 전자파 차폐 코팅 조성물의 10 내지 30 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하며, 상기 범위 내인 경우 전자파 차폐 능력, 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅성을 모두 만족시킬 수 있다.

[36] **c) 용매**

[37] 본 발명에서는 사용되는 용매는 전자파 차폐 조성물에 사용되며, 상기 표면에 금속이 결합된 판상의 그라핀 분말 및 바인더 수지와 상용성이 좋은 것이면 제한 없이 사용가능하며, 바람직하기로는 비점이 200 °C 미만의 저비점 용매와 비점이 200 °C 이상의 고비점 용매를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 상기 혼합시 혼합비율은 임의로 조절가능하며, 바람직하기로는 저비점 용매: 고비점 용매

비율이 중량비율로 10-90%:90-10%인 것이 좋다. 상기 범위 내인 경우 스프레이 코팅시 기재와의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [38] 상기 저비점 용매로는 알코올류를 들 수 있고, 상기 고비점 용매로는 글리콜류나 극성용매, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 글리세롤, 테르핀올, n-메틸피롤리돈, 감마부티로락톤, 디메틸설폭사이드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸포름아마이드 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [39] 본 발명의 전자파 차폐 코팅 조성물에서 상기 용매의 함량은 50 내지 80 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하며, 상기 범위 내인 경우 전자파 차폐 능력, 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅성을 모두 만족시킬 수 있다.
- [40] 또한 본 발명의 전자파 차폐 코팅 조성물은 금속 분말을 더욱 포함할 수 있다. 금속 분말을 포함할 경우 휴대폰 또는 전기자동차와 같이 50 dB 이상의 차폐효율이 요구되는 경우 더욱 유용하다. 본 발명에서 상기 금속분말은 전도성 차폐조성물에 사용가능한 금속분말이 사용될 수 있으며, 시판되는 것을 사용할 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 은, 니켈 또는 구리 분말을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 금속 분말의 평균입도 (D50)가 0.1-3 μm 인 것이 좋다.
- [41] 일예로 은 분말의 경우, 시판되는 것을 사용하거나 직접 합성하여 사용할 수 있으며, 낮은 온도에서도 저저항을 실현할 수 있도록 평균입도 (D50)가 1 μm 미만인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [42] 또한, 구리 분말도 합성하여 쓸 수 있으며, 40-500 nm 크기의 아민이 표면에 흡착되거나 잔류하고 있는 구리 나노입자를 제조하여 사용할 수 있다. 여기서 제조되는 구리 나노입자는 제한된 유기 아민을 이용하여 구리 착화합물을 제조 후 환원하는 방법으로 제조된 구리 나노입자로, 아민의 종류를 조절하여 입자의 크기를 제어할 수 있으며, 알칼리도가 상승하면서 구리의 산화막이 억제되는 장점이 있는 구리 나노입자이다.
- [43] 본 발명에서 상기 금속 분말의 함량은 0.1-10 중량%인 것이 좋으며, 과량으로 첨가하면 가격이 높아지고 분산안정성이 떨어지며, 특히 구리 분말의 경우 산화안정성을 떨어뜨리는 원인이 되므로, 상기 범위로 사용하는 것이 바람직하다.
- [44] 또한 본 발명의 전자파 차폐 코팅 조성물은 조성물의 점탄성을 조절하기 위하여 유동성 첨가제(레올로지 조절제)를 더욱 포함할 수 있으며, 일예로 변성아마이드 및 우레아 올리고머를 사용할 수 있으며, 이 경우 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.
- [45] 또한 본 발명의 전자파 차폐용 코팅 조성물은 통상적으로 전자파 차폐

조성물에 첨가될 수 있는 통상의 첨가제가 추가로 포함할 수 있다.

- [46] 본 발명은 상기 전자파 차폐용 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 전자파 차폐 용품을 제공하는 바, 코팅 방법은 공지의 코팅방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 스프레이 코팅법을 이용하는 것이다.
- [47] 본 발명에 따른 전자파 차폐 방법은 코팅성이 우수하고, 전자파 차폐 성능이 우수하고 내구성이 우수하여 전자기기에 코팅이 된 후에도 내후성이 뛰어나 초기 물성을 유지하는 전자파 차폐 도전막을 제공할 수 있다.
- [48] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[49] **실시예 1**

- [50] 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 얻기 위해 시판되고 있는 그래핀 옥사이드 0.5 중량% 수화물 (웅스트론 사, N002 시리즈) 0.5 g을 초순수 200 ml에 투입 후 추가로 AgNO_3 5.1 g을 넣고 강하게 1시간 동안 교반하면서 교반 중간에 5분간 약하게 초음파를 가하였다. 용액의 pH를 맞춰주기 위해 트리에틸 아민 15 g을 첨가하여 pH를 7 내지 12까지 적정하였다. pH가 안정될 때까지 2시간 동안 강하게 교반을 실시 한 후 그래핀 옥사이드 및 AgNO_3 을 환원하기 위해 환원제를 투입하여 반응을 마무리 하여 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 제조하였다.
- [51] 상기에서 제조된 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀은 대략 4 g 정도로 전자파 차폐용 도료로 쓰이기에 적당한 분산도를 가지고 있었다.

[52] **실시예 2**

- [53] 판상의 그래핀 분말로 미국 웅스트론사의 N008 시리즈를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 제조하였다.

[54] **실시예 3**

- [55] 판상의 그래핀 분말로 미국 엑스지 싸이언스 (XG Science) 사, C500 시리즈)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말을 제조하였다.

[56] **실시예 4**

- [57] 상기 실시예 1에서 제조된 금속이 결합된 판상의 그래핀 12.9 g을 이소프로필알콜 30.4 g에 넣고, 초음파 분사기를 통해 10분간 분산시켰다. 이러한 그래핀 분산용매에 수분산 폴리우레탄 디스펠전 28 g을 첨가하여 1000 rpm에서 30분 동안 교반하였다. 여기에 에탄올 6 g 및 고비점 용매로서 테르펜을 30 g을 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 혼합한 뒤에 시판되고 있는 유동성 첨가제 (BYK 사)를 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.
- [58] 제조된 코팅 조성물을 스프레이 코팅이 가능하도록 에탄올로 점도 조절 후, PET 필름에 건조 도막 두께가 20 μm 가 되도록 시편에 스프레이 코팅하고, 코팅된

시편을 100 °C 건조로에서 15분간 건조하였다.

[59] **실시예 5**

[60] 상기 실시예 2에서 제조된 금속이 결합된 판상의 그래핀을 사용한 것을 제조하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 코팅조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[61] **실시예 6**

[62] 수분산 폴리우레탄 디스퍼전 대신에 폴리우레탄 아크릴레이트 코폴리머 디스퍼전을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 코팅 조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[63] **실시예 7**

[64] 실시예 1에서 제조된 금속-판상의 그래핀 분말 6.2 g과 평균입도 (D50)가 1 내지 3 μm 인 은 분말 3 g을 이소프로필알콜 29.5 g에 넣고 초음파 분사기를 통해 10분간 분산시켰다. 이러한 그래핀 분산용매에 수분산 폴리우레탄 디스퍼전 28 g을 첨가하여 1000 rpm 에서 30분 동안 교반하였다. 여기에 에탄올 5 g 및 고비점 용매로서 테르펜올 25 g을 첨가하여 1000 rpm 에서 10분간 혼합한 뒤에 시판되고 있는 유동성 첨가제 (BYK 사, ANTI-TERRA 203) 2 g을 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[65] 또한 상기 실시예 4와 동일한 방법으로, 제조된 코팅 조성물을 시편에 코팅 및 건조하였다.

[66] **실시예 8**

[67] 금속 분말로서 평균입도 (D50)가 1 내지 3 μm 인 구리 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 코팅 조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[68] **실시예 9**

[69] 금속 분말로서 평균입도 (D50)가 1 μm 미만인 산화가 억제된 나노 구리 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 코팅 조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[70] **실시예 10**

[71] 금속 분말로서 평균입도 (D50)가 1 μm 미만인 은 나노 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 코팅 조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[72] **실시예 11**

[73] 상기 실시예 3에서 제조된 금속-판상의 그래핀 분말 12.9 g을 이소프로필알콜 27.6 g에 넣고 초음파 분사기를 통해 5분간 분산시켰다. 이러한 그래핀 분산용매에 수분산 폴리우레탄 디스퍼전 31.5 g을 첨가하여 1000 rpm에서 30분 동안 교반하였다. 여기에 에탄올 6 g 및 고비점 용매로서 테르펜올 30 g을 첨가하여 1000 rpm 에서 30분간 혼합한 뒤에 시판되고 있는 유동성 첨가제 (BYK 사) 2 g을 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[74] 건조로에서 30분간 건조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로, 제조된 코팅 조성물을 시편에 코팅 및 건조하였다.

[75] **비교예 1**

[76] 평균입도 (D50)가 1 내지 3 μm 인 은 분말 18.4 g을 이소프로필알콜 29.5 g에 넣고 초음파 분사기를 통해 10분간 분산시켰다. 이러한 은 분산용매에 수분산 폴리우레탄 디스펄전 28 g을 첨가하여 1000 rpm에서 30분 동안 교반하였다. 여기에 에탄올 5 g 및 고비점 용매로서 테르핀올 15.8 g을 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 혼합한 뒤에 시판되고 있는 유동성 첨가제 (BYK 사, ANTI-TERRA 203) 2 g을 첨가하여 1000 rpm에서 10분간 교반하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[77] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로, 제조된 코팅 조성물을 시편에 코팅 및 건조하였다.

[78] **비교예 2**

[79] 금속 분말로서 평균입도 (D50)가 1 내지 3 μm 인 구리 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 코팅 조성물 및 상기 조성물로 코팅된 시편을 제조하였다.

[80] **시험예 1**

[81] 상기 실시예 4 내지 11 및 비교예 1 및 2에 따른 코팅 조성물이 코팅된 시편의 물성 및 성능 평가를 하기와 같이 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[82] 1) 저항: 면저항 측정기를 통해 단위면적당 표면저항을 측정하였다.

[83] 2) 경도: 연필경도계를 이용하여 측정하였다.

[84] 3) 산화안정성: 85°C/85% 습도로 유지되는 오븐에 72시간 동안 시편을 보관하면서 저항의 변화를 측정하였다.

[85] 4) 접착력: ASTM D3359에 따라 테이프 접착력 평가를 실시하였다.

[86] 5) 보관안정성: 제조된 코팅 조성물을 상온(25°C)에서 보관하면서 입자의 침강을 육안 관찰하였다.

[87] 표 1

[Table 1]

	저항(Ω/cm^2)	경도(연필 경도)	산화안정성($80^\circ\text{C}/85\%$ -72시간)	접착력	보관안정성(3개월)
실시예 4	6	1H	변화없음	100%	안정
실시예 5	100	1H	변화없음	100%	안정
실시예 6	70	2H	변화없음	100%	안정
실시예 7	5	1H	변화없음	100%	안정
실시예 8	15	1H	변화없음	100%	안정
실시예 9	20	1H	변화없음	100%	안정
실시예 10	10	1H	변화없음	100%	안정
실시예 11	150	1H	변화없음	100%	안정
비교예 1	1	1H	면저항 10% 증가	100%	1개월 이상 보관시 충분리
비교예 2	20	1H	면저항 50% 증가	100%	1개월 이상 보관시 충분리

[88]

[89] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 종래의 금속 분말 기반의 전자파 차폐용 도전성 코팅제의 경우 보관안정성 및 도막의 산화안정성이 떨어지는 단점이 있는 반면, 본 발명에 따른 전자파 차폐용 코팅 조성물은 화학적으로 안정성이 뛰어나, 초기와 동일한 물성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 은과 같은 고가의 금속과 혼합할 경우 보다 경제적으로 차폐 코팅 조성물을 최적화 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[90] 아울러, 위의 저항 값을 근거로 차폐 효과를 계산할 경우 100 MHz에서 70 내지 100 Ω/cm^2 의 경우 20 내지 30 dB 정도의 차폐가 기대되며, 1 내지 20 Ω/cm^2 의 경우 40 내지 60 dB까지 차폐효율을 기대할 수 있다.

산업상 이용가능성

[91] 기존 금속 분말 기반의 전자파 차폐용 코팅 조성물을 대체하는 본 발명에 따른 금속-판상의 그래핀 분말 및 이를 포함하는 전자파 차폐용 코팅 조성물은 적은 함량으로도 높은 전자파 차폐효율을 가져올 수 있으며, 분산성, 보관안정성 및 스프레이 코팅 공정성도 우수하고 산화에 의해 성능이 저하 우려를 미연에 방지할 수 있으며, 화학적으로 안정성이 우수하고, 비용이 저렴하여 넓은 응용 분야에 응용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 그래핀 분말은 두께는 5-100 nm이고, X축 및 Y축의 크기가 각각 독립적으로 5-20 μm 인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 그래핀 분말은 비표면적이 100-500 m^2/mg 인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속은 은, 니켈, 동, 크롬, 알루미늄 또는 금을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속:판상의 그래핀 분말의 중량비율은 10-90%:90-10%인 것을 특징으로 하는 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말.
- [청구항 6] a) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항 기재의 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말;
b) 바인더 수지; 및
c) 용매
를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
a) 표면에 금속이 결합된 판상의 그래핀 분말 3-30 중량%;
b) 바인더 수지 10-30 중량%; 및
c) 용매 50-80 중량%
를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 b) 바인더 수지가 수분산 폴리우레탄 디스펠전 또는 수분산 폴리우레탄 아크릴 코폴리머 디스펠전인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 용매가 끓는점 200 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 저비점 용매 및 끓는점 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고비점 용매의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 저비점 용매가 알콜류 용매인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,

- 상기 고비점 용매가 글리콜류 또는 극성 용매인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 12] 제6항에 있어서,
금속 분말을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 금속 분말은 은, 니켈 또는 구리 분말인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 14] 제6항에 있어서,
상기 유동성 첨가제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 코팅 조성물.
- [청구항 15] 제6항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물을 기재 위에 코팅하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 방법.
- [청구항 16] 제15항 기재의 전자파 차폐 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐 용품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/002041**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/02(2006.01)i, C08K 3/02(2006.01)i, C09D 175/04(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)

C01B 31/02; C09D 5/24; B82B 3/00; H01B 1/04; C01B 31/04; H01B 1/02; C09D 175/04; B22F 9/24;
C08K 3/02Documentation 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: metal, plate, graphene, powder, silver, nickel, copper, binder, solvent, liquidity,
electromagnetic wave shielding, coating**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0115085 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 October 2011	1-5
Y	See abstract; claims 1-2; paragraphs [0002]-[0004].	6-16
Y	KR 10-2006-0075234 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 04 July 2006	6-16
A	See abstract; claims 1-10.	1-5
A	KR 10-2011-0095751 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 25 August 2011	1-16
A	See abstract; claims 1-32.	
A	KR 10-2010-0004399 A (GO, Yang Mi) 13 January 2010	1-16
A	See abstract; claims 1-4.	
A	SHEN, Jianfeng et al., "One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid", J. Mater. Chem., 2011, vol. 21, pp. 7795-7801. (19 April 2011)	1-16
A	See abstract; figure 1.	



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

"I" 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

26 JUNE 2013 (26.06.2013)

Date of mailing of the international search report

27 JUNE 2013 (27.06.2013)

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/KR2013/002041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0115085 A	20.10.2011	CN 102218540 A JP 2011-225993 A US 2011-0256014 A1	19.10.2011 10.11.2011 20.10.2011
KR 10-2006-0075234 A	04.07.2006	KR 10-0642427 B1	08.11.2006
KR 10-2011-0095751 A	25.08.2011	NONE	
KR 10-2010-0004399 A	13.01.2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 31/02(2006.01)i, C08K 3/02(2006.01)i, C09D 175/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 31/02; C09D 5/24; B82B 3/00; H01B 1/04; C01B 31/04; H01B 1/02; C09D 175/04; B22F 9/24; C08K 3/02 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: 금속, 판상, 그래핀, 분말, 은, 니켈, 동, 바인더, 용매, 유동성, 전자파 차폐, 코팅		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0115085 A (한국과학기술원) 2011.10.20. 요약; 청구항 1-2; 문단번호 [0002]-[0004] 참조.	1-5
Y		6-16
Y	KR 10-2006-0075234 A (제일모직주식회사) 2006.07.04. 요약; 청구항 1-10 참조.	6-16
A		1-5
A	KR 10-2011-0095751 A (성균관대학교산학협력단) 2011.08.25. 요약; 청구항 1-32 참조.	1-16
A	KR 10-2010-0004399 A (고양미) 2010.01.13. 요약; 청구항 1-4 참조.	1-16
A	SHEN, JIANFENG et al., "One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid", J. Mater. Chem., 2011, Vol. 21, pp.7795-7801. (2011.04.19) 요약; 도면 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 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 06월 26일 (26.06.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 06월 27일 (27.06.2013)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 82-42-481-8647 	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/002041

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0115085 A	2011.10.20	CN 102218540 A JP 2011-225993 A US 2011-0256014 A1	2011.10.19 2011.11.10 2011.10.20
KR 10-2006-0075234 A	2006.07.04	KR 10-0642427 B1	2006.11.08
KR 10-2011-0095751 A	2011.08.25	없음	
KR 10-2010-0004399 A	2010.01.13	없음	