(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0006433
(43) 공개일자 2022년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2018.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 9/0081 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2020-0112844
(22) 출원일자 2020년09월04일
심사청구일자 2020년09월04일
(30) 우선권주장
1020200084295 2020년07월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
(72) 발명자
최재원
경상남도 진주시 진주대로 501, 352-410호 (가좌동, 경상대학교)
손성욱
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 화학관 330-408호 (천천동, 성균관대학교)
(74) 대리인
김종선

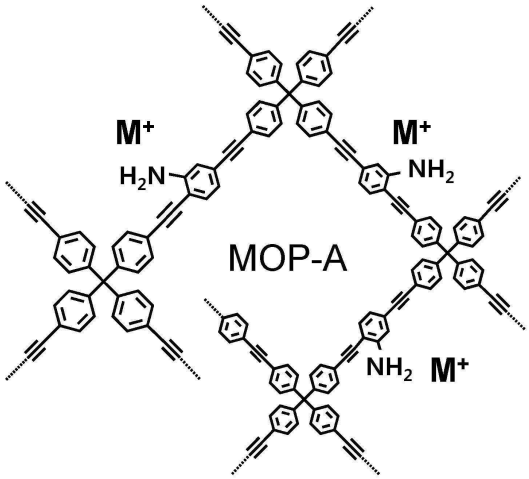
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **전자파 차폐재 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전자파 차폐재에 대한 것으로, 고분자 섬유 박막; 상기 고분자 섬유 박막 상에 형성된 다공성 유기 고분자 층; 및 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 형성된 금속 박막;을 포함하는 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 다공성 유기 고분자 층과 상기 금속 박막 간의 결합력이 높아, 반복적인 유연성 평가 이후에도 전자파 차폐 효율이 유지될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 9/16 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08K 2003/085 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 섬유 박막;

상기 고분자 섬유 박막 상에 형성된 다공성 유기 고분자 층; 및

상기 다공성 유기 고분자 층 상에 형성된 금속 박막;을 포함하는 것인, 전자파 차폐재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 층은 테트라(4-에틴일페닐)메테인, 1-아미노-2,5-디브로모벤젠, 트리(4-에틴일페닐)아민, 트리(4-아이오도페닐)아민, 테트라키스(4-에틴일페닐)포르피린, 디아이오도벤젠, 1,3,5-트리에틴일벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것인, 전자파 차폐재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전자파 차폐재는 5 GHz 내지 20 GHz의 범위에서 50 dB 내지 80dB의 전자파 차폐 효율을 가지는 것인, 전자파 차폐재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전자파 차폐재는 직경이 5 ㎜인 벤딩테스트기를 이용한 1,000회 벤딩 테스트 후의 초기효율 대비 전자파 차폐 효율 감소율이 1% 이하인 것인, 전자파 차폐재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것인, 전자파 차폐재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 박막의 두께는 200 ㎚ 내지 800 ㎚인 것인, 전자파 차폐재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 다공성 유기 고분자 층은 1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인, 전자파 차폐재.

청구항 8

고분자 섬유 박막 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 유기 고분자 층 상에 금속 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 전자파 차폐재의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계 이전에 상기 고분자 섬유 박막 상에 제 1 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것인, 전자파 차폐재의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 금속 박막을 형성하는 단계 이전에 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 제 2 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것인, 전자파 차폐재의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 금속 박막을 형성하는 단계는 무전해 도금법에 의해 수행되는 것인, 전자파 차폐재의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것인, 전자파 차폐재의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로 고분자 섬유 박막 상에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자 층을 형성한 후, 금속 박막을 형성하여 유연성이 뛰어나고 전자파 차폐 효율이 높은 전자파 차폐재를 제공할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 통신 기술의 발달, 이동 물체의 전파 유도 기술의 고도화가 진행되고 있고, 전자공학 및 통신공학의 급격한 발달로 인하여 전자파의 주파수는 점차 높아진 반면, 전자 장비간의 설치 간격은 좁아졌다. 이에 따라 불요 복사는 쉬워지게 되었고, 이웃의 전자 장비에 간섭 신호나 잡음을 가하여 해로운 영향을 주거나 또는 이웃 장비로부터 영향을 받는 것이 비일비재하게 되었다.

[0003] 특히, 5G 환경 이동통신은 10 GHz 이상의 고주파수를 사용하여, 전자파 간섭이 심하게 일어나며, 이러한 전자파 간섭 현상으로 인해 전자기기들의 정보 손실 및 오작동이 나타난다. 전자파 간섭이 없도록 하거나 전자파 간섭

에 대해서 적절한 내성을 가지도록 전자 장비를 설계하는 것이 최근 필수적인 요건이 되었고, 이를 위해서 차폐 재료 및 기술 개발의 필요성이 대두되고 있다.

[0004] 전자파 차폐는 외부반사, 내부반사 및 흡수 효과의 조합으로 이루어지며, 현재까지 전자파 차폐 소재로 알려진 물질들, 즉, 금속 나노분말, 탄소나노튜브 등 우수한 전기전도성을 가지는 물질을 이용한 전자파 반사로 전자파 차폐를 달성하고자 하고 있고, 선행특허(공개번호 10-2017-0064216)는 전자파 반사용 금속/탄소 하이브리드 입자를 개시하고 있다. 하지만, 향후 5G의 고주파 영역에서는 전자파 차폐의 물질로서 전자파 반사 메커니즘을 갖는 소재보다 전자파 흡수 메커니즘을 갖는 소재가 절대적으로 필요하다.

[0005] 종래에는 전자파 차폐 효율이 높은 금속을 전자파 차폐재로서 주로 사용하였다. 하지만 금속은 무겁고 비싼 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0064216호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 전자파 차폐재에 대한 것으로, 금속 함량을 줄이면서 전자파 차폐의 효율을 유지하거나 상승시킨 것이다. 특히, 1,000번의 유연성 평가 이후 전자파 차폐의 효율 감소율이 1% 이하로서, 전자파 차폐 성능이 유지될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 전자파 차폐재는 고분자 섬유 박막; 상기 고분자 섬유 박막 상에 형성된 다공성 유기 고분자 층; 및 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 형성된 금속 박막;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 다공성 유기 고분자 층은 테트라(4-에틴일페닐)메테인, 1-아미노-2,5-디브로모벤젠, 트리(4-에틴일페닐)아민, 트리(4-아이오도페닐)아민, 테트라키스(4-에틴일페닐)포르피린, 디아이오도벤젠, 1,3,5-트리에틴일벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 상기 전자파 차폐재는 5 GHz 내지 20 GHz의 범위에서 50 dB 내지 80dB의 전자파 차폐 효율을 가지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 상기 전자파 차폐재는 직경이 5 mm인 벤딩테스트기를 이용한 1,000회 벤딩 테스트 후의 초기효율 대비 전자파 차폐 효율 감소율이 1% 이하인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 상기 금속 박막의 두께는 200 nm 내지 800 nm인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 다공성 유기 고분자 층은 1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본 발명의 전자파 차폐재의 제조 방법은 고분자 섬유 박막 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 금속 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계 이전에 상기 고분자 섬유 박막 상에 제 1 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 상기 금속 박막을 형성하는 단계 이전에 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 제 2 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 상기 금속 박막을 형성하는 단계는 무전해 도금법에 의해 수행되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과 만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0022] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 전자파 차폐재는 아민 작용기로 개질된 상기 다공성 유기 고분자 층이 상기 고분자 섬유 박막과 상기 금속 박막 간의 결합력을 상승시켜 유연성 평가에 따른 금속의 이탈을 방지할 수 있다.

[0023] 또한, 종래의 금속으로 이루어진 전자파 차폐재와 비교했을 때, 적은 금속량으로 경량, 높은 성형성, 원가 절감의 효과를 발휘할 수 있는 동시에 높은 전자파 차폐 효율을 나타낼 수 있다. 특히, 본원의 전자파 차폐재는 금속을 적게 사용하여, 종래의 전자파 차폐재 대비 가볍고 성형성이 좋아 다양한 용도에 응용될 수 있다.

[0024] 나아가, 본원의 전자파 차폐재는 흡수 메커니즘에 의해 전자파를 차단하여 10 GHz 이상의 고주파수를 사용하는 5G 환경 이동통신분야에서 용이하게 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 다공성 유기 고분자 층의 도면이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 전자파 차폐재의 제조 방법의 순서도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

도 4의 (a) 내지 (c)는 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재 단면의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 IR(Infrared) 흡수 스펙트럼이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 MOP-A의 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 스펙트럼이다.

도 8은 본 실시예에 따라 제조된 MOP-A의 질소가스 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 실시예에 따라 제조된 MOP-A의 의 공극 사이즈에 따른 공극의 부피를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

도 11의 (a) 내지 (d)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 사진이고, 도 11의 (e) 내지 (h)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

도 12의 (a) 내지 (d)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재 단면의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

도 13은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 PXRD(Power X-ray diffraction) 그래프이다.

도 14는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

도 15a는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 굽힌 각도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15b는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 습도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15c는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 온도에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

도 16은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 효율을 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 효율을 나타낸 그래프이다.

도 20의 (a)는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부렸을 때를 나타낸 도면이고, 도 20의 (b)는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

도 22의 (a) 및 (b)는 본 실시예에 따른 전자파 차폐재의 흡수, 반사 및 투과 효율의 비율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제 1, 제 2등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0028] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는" 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.

[0030] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0035] 이하에서는 본원의 전자파 차폐재 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원은, 고분자 섬유 박막; 상기 고분자 섬유 박막 상에 형성된 다공성 유기 고분자 층; 및 상기 다공성 유기

고분자 층 상에 형성된 금속 박막;을 포함하는 전자파 차폐재에 관한 것이다. 금속만을 이용하여 전자파 차폐 소재를 구현할 경우 높은 가공비용과 성형성의 제약으로 용도가 한정된다. 하지만, 단순히 고분자 박막 상에 금속을 코팅하는 경우, 반복적인 유연성 테스트에 따라 상기 금속이 이탈되어, 사용할수록 전자파 차폐 효율이 감소하는 문제점이 있다.

[0038] 본원의 전자파 차폐재는 아민 작용기로 개질된 상기 다공성 유기 고분자 층이 상기 고분자 섬유 박막과 상기 금속 박막 간의 결합력을 상승시켜 유연성 평가에 따른 금속의 이탈을 방지할 수 있다.

[0039] 또한, 종래의 금속으로 이루어진 전자파 차폐재와 비교했을 때, 적은 금속량으로 경량, 높은 성형성, 원가 절감의 효과를 발휘할 수 있는 동시에 높은 전자파 차폐 효율을 나타낼 수 있다. 특히, 본원의 전자파 차폐재는 금속을 적게 사용하여, 종래의 전자파 차폐재 대비 가볍고 성형성이 좋아 다양한 용도에 응용될 수 있다.

[0040] 상기 전자파 차폐재는 5 GHz 내지 20 GHz의 범위에서 50 dB 내지 80dB의 전자파 차폐 효율을 가지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 전자파가 물체에 도달하면, 전자파는 흡수, 외부반사, 내부반사 및 투과 메커니즘으로 진행된다. 이 때, 전자파를 투과시키지 않는 효과의 총계를 차폐효율(SE, Shielding Effectiveness)이라고 하는데, 전자파 차폐효율은 흡수, 외부반사 효율, 내부반사 효율 및 투과 효율의 총합으로 나타낼 수 있다. 이를 식으로 표기하면 하기의 수학식 1과 같다.

수학식 1

[0042] $$SE = SE_R + SE_A + SE_B$$

[0043] $$SE_R = 50 + 10 \times \log(\rho f)^{-1}$$

[0044] $$SE_A = 1.7t(f\rho)^{1/2}$$

[0045] SE_R 는 반사에 의한 차폐 효율, SE_A 는 흡수에 의한 차폐 효율, SE_B 는 내부반사에 의한 차폐 효율을 나타내며, ρ는 체적고유저항, f는 전자파 주파수, t는 차폐재의 두께를 나타낸다.

[0046] 전자파 효율의 단위는 데시벨(dB)인데, 전자파 흡수 메커니즘이 10dB 이상인 경우, 내부반사 메커니즘은 무시할 수 있다. 또한, 상기 수학식 1에 의하면 전자파의 주파수가 증가할수록 외부반사에 의한 효율은 감소하고, 흡수에 의한 효율이 증가한다. 즉, 이동통신이 5G로 발전함에 따라, 점점 고주파화로 진행하여 전자파 차폐에 요구되는 소재는 전자파를 흡수하는 물질이 절대적으로 필요하다는 것을 의미한다.

[0047] 본원의 전자파 차폐재는 흡수 메커니즘에 의해 전자파를 차단하여 10 GHz 이상의 고주파수를 사용하는 5G 환경 이동통신분야에서 용이하게 응용될 수 있다.

[0048] 상기 고분자 섬유 박막은 PET(Poly Ethylene Terephalate), PEN(Poly Ethylene Naphthelate), PC(PolyCarbonate), PI(Poly Imide), PES(Poly Ether Surfone) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있다.

[0049] 상기 고분자 섬유 박막은 고분자 섬유들이 얽혀 있는 형태인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 다공성 유기 고분자 층은 유기 고분자들이 네트워크를 이루어 형성된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기 다공성 유기 고분자 층은 아민 작용기로 개질된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 다공성 유기 고분자 층의 도면이다.

[0053] 도 1을 참고하면, 유기 고분자들이 네트워크를 이루면서 미세한 공극을 형성한다. 상기 공극으로 인해 높은 표면적을 갖게 되고, 높은 표면적으로 인해 표면에 위치한 아민 작용기의 양이 증가하게 된다. 이에 따라 상기 아민 작용기에 배위되는 제 2 촉매(금속 이온, M^+)의 양이 증가할 수 있다. 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 상기 제 2 촉매가 많이 형성되어 있을수록 도금법에 의해 형성될 수 있는 금속 박막이 균일하게 도입될 수 있다.

[0054] 상기 유기 고분자는 테트라(4-에틴일페닐)메테인, 1-아미노-2,5-디브로모벤젠, 트리(4-에틴일페닐)아민, 트리(4-아이오도페닐)아민, 테트라키스(4-에틴일페닐)포르피린, 디아이오도벤젠, 1,3,5-트리에틴일벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 하는 것 일 수 있다.

[0055] 상기 금속 박막은 Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Cp, Sn, Fe, Zn 및 이들의 조합들로 이루어진 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 전자파 차폐재는 직경이 5 ㎜인 벤딩테스트기를 이용한 1,000회 벤딩 테스트 후의 초기효율 대비 전자파 차폐 효율 감소율이 1% 이하인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본원에 따른 전자파 차폐재는 반복적인 유연성 평가 이후에도 전자파 차폐의 효율이 거의 감소되지 않는다. 이에 따라, 유연한 전자파 차폐재로서 응용될 때, 높은 내구성과 전자파 차폐 효율이 보장될 수 있다.

[0058] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막이 10 중량부 미만으로 포함될 경우, 상기 전자파 차폐재의 효율이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막이 60 중량부 초과로 포함되는 경우, 금속 함량이 증가하여 중량 및 비용이 증가될 수 있다.

[0060] 상기 금속 박막의 두께는 200 ㎚ 내지 800 ㎚인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 상기 금속 박막의 두께가 200 ㎚ 미만일 경우, 상기 전자파 차폐재의 효율이 낮아질 수 있고, 상기 금속 박막의 두께가 800 ㎚ 초과일 경우, 상기 전자파 차폐재의 유연성이 저하될 수 있다.

[0062] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 다공성 유기 고분자 층은 1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본원은 고분자 섬유 박막 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 금속 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 것인 전자파 차폐재의 제조 방법에 관한 것이다.

[0065] 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 전자파 차폐재의 제조 방법의 순서도이다.

[0066] 먼저, 고분자 섬유 박막 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성한다(S100).

[0067] 상기 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계 이전에 상기 고분자 섬유 박막 상에 제 1 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기 고분자 섬유 박막의 표면 상에 상기 제 1 촉매가 형성됨으로써 상기 고분자 섬유 박막 상에 상기 다공성 유기 고분자 층이 형성되는 것이 촉진되는 것 일 수 있다.

[0069] 상기 제 1 촉매는 Pd, Cu 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 제 1 촉매는 예를 들면, $(PPh_3)PdCl_2$, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(Ⅱ)디클로라이드, CuI 인 것 일 수 있다.

[0071] 상기 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계는 상기 고분자 섬유 박막에 유기 고분자의 혼합 용액을 첨가한 후 60℃ 내지 100℃의 온도에서 10 시간 내지 30시간동안 반응시키는 것 일 수 있다.

[0072] 상기 유기 고분자는 테트라(4-에틴일페닐)메테인, 1-아미노-2,5-디브로모벤젠, 트리(4-에틴일페닐)아민, 트리(4-아이오도페닐)아민, 테트라키스(4-에틴일페닐)포르피린, 디아이오도벤젠, 1,3,5-트리에틴일벤젠 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있다.

[0073] 상기 다공성 유기 고분자 층은 아민 작용기로 개질된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 이어서, 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 금속 박막을 형성한다(S200).

[0075] 상기 금속 박막을 형성하는 단계 이전에 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 제 2 촉매를 형성하는 단계를 더 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 상기 제 2 촉매는 상기 아민 작용기와 배위될 수 있고, 무전해 도금법의 촉매로 작용하는 물질이면 특별히 제한되지 않는다.

[0077] 상기 제 2 촉매는 Ag인 것 일 수 있다.

[0078] 상기 금속 박막을 형성하는 단계는 무전해 도금법에 의해 수행되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상기 전자파 차폐재 100 중량부에 있어서, 상기 금속 박막은 10 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 상기 무전해 도금법은 15분 내지 50분동안 이루어지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 무전해 도금법이 15분 미만으로 이루어질 경우, 상기 금속 박막이 충분히 형성되지 않아 전자파 차폐재의 효율이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 무전해 도금법이 50분 초과로 이루어질 경우 금속 함량이 증가하여 중량 및 비용이 증가될 수 있다.

[0082] 상기 무전해 도금법의 시간은 상기 금속 박막을 형성하기 위한 상기 금속을 포함하는 용액의 농도에 따라 조절될 수 있다. 상기 용액의 농도가 높을 경우 무전해 도금법의 시간이 줄어들고, 상기 용액의 농도가 낮을 경우 무전해 도금법의 시간이 감소될 수 있다. 즉, 상기에 개시한 시간에 한정되지 않으며, 상기 용액의 농도에 따라 조절하여 상기 전자파 차폐재가 일정한 금속 중량부를 포함하도록 형성하면 된다.

[0084] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0085] 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 제조 방법을 나타낸 도면이다.

[0086] 먼저, 14 mg의 $(PPh_3)_2PdCl_2$(20 μmol), 4.0 mg의 CuI(20 μmol), 100 ml의 톨루엔 및 80 ml의 트리에틸아민을 혼합한 혼합용액에 고분자 섬유 박막으로서 PET 섬유(섬유의 직경: 13.8 μm, 박막의 두께: 100 μm, 면적 6 cm X 7 cm) 를 넣어, 상기 PET 섬유의 표면에 촉매를 흡착시켰다.

[0087] 이어서, 상기 촉매가 흡착된 PET 섬유를 포함하는 혼합 용액에 85 mg의 테트라(4-에틴일페닐)메테인(0.20 mmol) 및 102 mg의 1-아미노-2,5-디브로모벤젠(0.408 mmol)을 첨가하여 80℃의 온도에서 18시간동안 반응시켜 상기 PET 섬유 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성(PET@MOP-A)하였다.

[0088] 이어서, 100 ml의 물에 용해된 $AgNO_3$(0.10 g, 5.9 mmol) 용액에 상기 다공성 유기 고분자 층이 형성된 PET 섬유를 10분동안 담가두어 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 Ag^+를 형성(PET@MOP-A@Ag^+)시켰다.

[0089] 이어서, 5.0 g의 $CuSO_45H_2O$(20 mmol), 25 g의 타르타르산 나트륨 칼륨(89 mmol), 7.0 g의 NaOH(0.18 mol) 및 500 ml의 물을 혼합한 구리 도금 용액을 제조하였다. 상기 구리 도금 용액 70 ml, 환원제로서 포름알데하이드(1.0 ml, 36 mmol)를 혼합한 용액에 상기 Ag^+가 형성된 PET 섬유(PET@MOP-A@Ag^+)를 넣어 상온에서 20분동안 도금시켜 전자파 차폐재(PET@MOP-A@Cu-20)를 제조하였으며, 상기 전자파 차폐재의 Cu 함량은 29%이다.

실 시 예 2

[0090] 도금시키는 시간이 40분인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 전자파 차폐재(PET@MOP-A@Cu-40)를 제조하였으며, 상기 전자파 차폐재의 Cu 함량은 41%이다.

실 시 예 3

[0091] 상기 구리 도금 용액 대신 은 도금 용액[($AgNO_3$(3.40 g), 암모니아 용액(28~30%, 6.36 ml) 및 물(500 ml)의 제 1 혼합 용액 35 ml와 타르타르산 나트륨 칼륨(44.4 g), $MgSO_4$(3.06 g) 및 물(500 ml)의 제 2 혼합용액 35 ml]을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 전자파 차폐재(PET@MOP-A@Au-40)를 제조하였으며, 상기 전자파 차폐재의 Ag 함량은 14.2%이다.

[0092] [비교예 1]

[0093] 도금시키는 시간이 5분인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 전자파 차폐재(PET@MOP-A@Cu-5)를 제조하였으며, 상기 전자파 차폐재의 Cu 함량은 1.4%이다.

[0094] [비교예 2]

[0095] 도금시키는 시간이 10분인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 전자파 차폐재(PET@MOP-A@Cu-10)를 제조하였으며, 상기 전자파 차폐재의 Cu 함량은 3.0%이다.

[0096] [비교예 3]

[0097] 고분자 섬유 박막으로서 PET 섬유(섬유의 직경: 13.8 μm, 박막의 두께: 100 μm, 면적 6 cm X 7 cm) 상에 구리를 도금하여 전자파 차폐재(PET@Cu-20)를 제조하였다.

[0098] [비교예 4]

[0099] 먼저, 14 mg의 $(PPh_3)_2PdCl_2$(20 μmol), 4.0 mg의 CuI(20 μmol), 100 ml의 톨루엔 및 80 ml의 트리에틸아민을 혼합한 혼합용액에 고분자 섬유 박막으로서 PET 섬유(섬유의 직경: 13.8 μm, 박막의 두께: 100 μm, 면적 6 cm X 7 cm) 를 넣어, 상기 PET 섬유의 표면에 촉매를 흡착시켰다.

[0100] 이어서, 상기 촉매가 흡착된 PET 섬유를 포함하는 혼합 용액에 85 mg의 테트라(4-에틴일페닐)메테인(0.20 mmol)을 첨가하여 80℃의 온도에서 18시간동안 반응시켜 상기 PET 섬유 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성(PET@MOP)하였다.

[0101] 이어서, 100 ml의 물에 용해된 $AgNO_3$(0.10 g, 5.9 mmol) 용액에 상기 다공성 유기 고분자 층이 형성된 PET 섬유를 10분동안 담가두어 상기 다공성 유기 고분자 층 상에 Ag^+를 형성(PET@MOP@Ag^+)시켰다.

[0102] 이어서, 5.0 g의 $CuSO_45H_2O$(20 mmol), 25 g의 타르타르산 나트륨 칼륨(89 mmol), 7.0 g의 NaOH(0.18 mol) 및 500 ml의 물을 혼합한 구리 도금 용액을 제조하였다. 상기 구리 도금 용액 70 ml, 환원제로서 포름알데하이드(1.0 ml, 36 mmol)를 혼합한 용액에 상기 Ag^+가 형성된 PET 섬유(PET@MOP@Ag^+)를 넣어 상온에서 20분동안 도금시켜 전자파 차폐재(PET@MOP@Cu-20)를 제조하였다.

[0104] [비교예 5]

[0105] Y. *Science* **2016**, *353*, 1137-1140 논문의 Cu 필름을 참고하였다.

[0106] [비교예 6]

[0107] *J. Electron.Mater.* **1997**, *26*, 928-934 논문의 구리 벌크를 참고하였다.

[0108] [비교예 7]

[0109] *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 320306 논문의 Ni-Co/왁스를 참고하였다.

[0110] [비교예 8]

[0111] *J. Appl. Polym.Sci.* **2015**, *132*, 42306 논문의 Ag-CF/에폭시를 참고하였다.

[0112] [비교예 9]

[0113] U. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56590-56598 논문의 Cu 나노와이어/PS를 참고하였다.

[0114] [비교예 10]

[0115] Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 33059-33070 논문의 Co-Ni/PANI를 참고하였다.

[0116] [비교예 11]

[0117] Y. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *455*, 856-863 논문의 Ni/나일론을 참고하였다.

[0118] [비교예 12]

[0119] *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1095-1105 논문의 Au/PIPD-g-PDDA를 참고하였다.

[0120] [비교예 13]

[0121] *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 500-509 논문의 Ni-탄소/PVDF를 참고하였다.

[0122] [비교예 14]

[0123] *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10331-10337 논문의 GaIn-Ni/PVC를 참고하였다.

[0124] **[평가]**

[0125] **1. 전자파 차폐재의 특성 분석**

[0126] 본 실시예 1 및 2, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 전자파 차폐재의 특성을 분석하였고, 이를 도 4 내지 도 14로서 나타내었다.

[0127] 도 4의 (a) 내지 (c)는 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

[0128] 구체적으로, 도 4의 (a)는 PET 섬유의 표면이고, 도 4의 (b)는 PET 상에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자가 형성된 PET@MOP-A의 표면이고, 도 4의 (c)는 실시예 2의 전자파 차폐재의 표면이다.

[0129] 도 4의 (a)를 보면, PET 섬유의 표면은 매끈한 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (b)는 표면 상의 아일랜드 형태가 형성된 것을 관찰할 수 있어, 상기 PET 섬유의 표면 상에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자가 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (c)는 표면 전체에 구리가 골고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재 단면의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

[0131] 구체적으로, 도 5는 PET@MOP-A의 단면으로서, PET 섬유 의 표면에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자가 234±14 nm의 두께로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0132] 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 IR(Infrared) 흡수 스펙트럼이다.

[0133] 구체적으로 도 6의 PET@MOP-A는 고분자 섬유 박막 상에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자가 형성된 것이고, MOP-A는 상기 PET@MOP-A의 고분자 섬유 박막(PET)를 에칭시켜서 얻은 것이다.

[0134] 도 6에 나타난 결과에 따르면, 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자(MOP-A)에서 나타나는 피크가 고분자 섬유 박막 상에 아민 작용기로 개질된 다공성 유기 고분자가 형성된 PET@MOP-A에서는 거의 나타나지 않는다. 이는, 상기 MOP-A의 비율이 1.94 wt%로 매우 적은 중량을 차지하고 있어 피크가 크게 나타나지 않는 것이다.

[0135] 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 MOP-A의 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 스펙트럼이다.

[0136] 도 7에 나타난 결과에 따르면, 상기 MOP-A는 145.6 ppm, 129.6 ppm 및 120.2 ppm에서 아로마틱 피크, 64.1 ppm에서 메틸렌 피크, ~85 ppm에서 알카인 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0137] 도 4 내지 7에서 상기 MOP-A는 고분자 섬유 박막(PET) 상에 잘 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 8은 본 실시예에 따라 제조된 MOP-A의 질소가스 흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.

[0139] 구체적으로 도 8은 77K의 온도에서 측정한 질소가스 흡착 등온선이다.

[0140] 도 8에 나타난 결과에 따르면, 낮은 압력 구간(P/P_0<0.1)에서 질소 흡착 량이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예에 따라 제조된 MOP-A가 마이크로 공극을 가지고 있다는 것을 나타낸다.

[0141] BET(Brunaer-Emmett-Teller) 이론으로 계산한 실시예에 따라 제조된 MOP-A의 표면적 및 총 공극의 부피는 각각 1,007 m^2/g, 0.35cm^3/g이다.

[0142] 상기 MOP-A의 표면적은 1,007 m^2/g로 매우 크기 때문에 아민 작용기가 골고루 분포되어 있어, 상기 아민 작용기에 배위될 수 있는 금속 이온의 촉매 양이 증가될 수 있다.

[0143] 도 9는 본 실시예에 따라 제조된 MOP-A의 의 공극 사이즈에 따른 공극의 부피를 나타낸 그래프이다.

[0144] 구체적으로, 도 9는 DFT(density functional theory) 이론에 의해 계산된 공극 사이즈 분포를 나타낸 것이다.

[0145] 도 9에 나타난 결과에 따르면, 본원의 MOP-A의 의 공극 사이즈가 2nm 이하로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 도 10은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

[0147] 구체적으로 도 10의 PET@MOP-A@Ag^+는 아민 작용기가 개질된 다공성 유기 고분자 층 상에 Ag^+이온을 형성한 것이고, PET@MOP@Ag^+는 (아민 작용기가 개질 되지 않은)다공성 유기 고분자 층 상에 Ag^+이온을 형성한 것이고, PET@Ag^+는 고분자 섬유 박막 상에 Ag^+이온을 형성한 것이다.

[0148] 도 10에 나타난 결과에 따르면, PET@MOP-A@Ag^+에서 Ag^+이온의 피크인 373.83 eV 및 367.78 eV 피크가 나타나있는 것을 확인할 수 있다. 하지만, PET@Ag^+에서는 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, PET@MOP@Ag^+에서 Ag^+이온의 피크가 나타나긴 하지만 인텐시티가 매우 작게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0149] 이는, 상기 다공성 유기 고분자 층에 개질된 아민 작용기가 Ag^+이온을 흡착하는 데에 중요한 역할을 하는 것을 의미한다. 더욱이, 상기 Ag^+이온이 충분히 형성되어 있어야, 무전해 도금법으로 금속(구리, 은 등)이 도금될 수 있다. 즉, 상기 다공성 유기 고분자 층이 아민 작용기로 개질되어 있음으로써 전자파 차폐재의 활성층인 금속이 성공적으로 형성될 수 있다.

[0150] 도 11의 (a) 내지 (d)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 사진이고, 도 11의 (e) 내지 (h)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

[0151] 구체적으로 도 11의 (a)는 비교예 1의 사진이고, 도 11의 (b)는 비교예 2의 사진이고, 도 11의 (c)는 실시예 1의 사진이고, 도 11의 (d)는 실시예 2의 사진이고, 도 11의 (e)는 비교예 1의 SEM 이미지이고, 도 11의 (f)는 비교예 2의 SEM 이미지이고, 도 11의 (g)는 실시예 1의 SEM 이미지이고, 도 11의 (h)는 실시예 2의 SEM 이미지이다. 또한 도 11의 (a) 내지 (d)의 스케일바는 0.5 cm이다.

[0152] 도 11의 (a) 내지 (d)에 나타난 결과에 따르면, 도금을 진행하는 시간이 증가할수록 구리가 증착되는 양이 증가하여 색이 변화되는 것을 확인할 수 있다.

[0153] 도 11의 (e) 내지 (h)에 나타난 결과에 따르면, 도금을 진행하는 시간이 증가할수록 섬유의 표면 상에 증착된 구리의 양이 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0154] 도 12의 (a) 내지 (d)는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재 단면의 SEM(Scanning electron microscopic) 이미지이다.

[0155] 구체적으로, 도 12의 (a)는 비교예 1의 SEM 이미지이고, 도 12의 (b)는 비교예 2의 SEM 이미지이고, 도 12의 (c)는 실시예 1의 SEM 이미지이고, 도 12의 (d)는 실시예 2의 SEM 이미지이다.

[0156] 도 12의 (c) 및 (d)에서 구리의 두께는 각각 330 nm 및 625 nm인 것으로 측정되었다. 하지만, 도 12의 (a) 및 (b)에서는 구리의 두께를 측정할 수 없었는데, 이는 비교예 1 및 2의 전자파 차폐재에서 구리가 충분히 형성되지 않아 아일랜드 형태로만 상기 다공성 유기고분자 층 상에 붙어있기 때문이다.

[0157] 도 13은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 PXRD(Power X-ray diffraction) 그래프이다.

[0158] 도 13에 나타난 결과에 따르면, 구리의 (111), (200) 및 (220) 피크인 43.2° , 50.4° 및 74.2° 에서 증착된 구리의 양이 증가할수록 피크의 세기가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 도 14는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

[0160] 도 14에 나타난 결과에 따르면, Cu $2p_{1/2}$ 및 Cu $2p_{3/2}$ 피크인 952.1 eV 및 932.2 eV에서 증착된 구리의 양이 증가할수록 피크의 세기가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 도 11 내지 도 14에 나타난 결과에 따르면, 도금시키는 시간이 증가할수록 도금되는 금속의 양이 증가한다.

[0163] **2. 전자파 차폐재의 전기적 측성 및 전자파 차폐 효율 분석**

[0164] 본 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 전자파 차폐재의 전기적 특성 및 전자파 차폐 효율을 분석하였고, 이를 표 1, 도 15 내지 도 19로서 나타내었다.

[0165] 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 저항 및 전자파 차폐 효율을 측정하였고, 이를 표 1로서 나타내었다.

표 1

[0166]

	Sheet Resistance (Ω/sq)	EMI SE (dB) at 12 GHz
비교예 1	Could not be measured	0
비교예 2	Could not be measured	0
실시예 1	0.218 ± 0.055	64.6
실시예 2	0.086 ± 0.012	71.7
실시예 3	4.814 ± 1.618	18.6

[0167] 표 1에 나타난 결과에 따르면, 비교예 1 및 2는 저항이 측정할 수 없을 정도로 매우 크기 때문에 저항 값을 측정할 수 없었다. 또한, 전자파 차폐 효율 도 0dB로 측정되었다. 반면에, 실시예 1 내지 3의 저항은 각각 0.218 Ω/sq, 0.086 Ω/sq, 4.814 Ω/sq로 나타났으며, 이는 상기 실시예 1 내지 3의 전기전도도가 높은 것을 의미한다. 또한, 실시예 1 내지 3의 전자파 차폐 효율은 각각 64.6 dB, 71.7 dB, 18.6 dB로 나타났다. 특히, 실시예 1 및 2의 전자파 차폐 효율이 매우 높은 것을 확인 할 수 있다. 이는, 실시예 3의 은이 전자파 차폐재의 14% 정도의 질량, 즉, 상대적으로 낮은 함량을 갖고 있기 때문에 실시예 1 및 2의 전자파 차폐 효율보다 낮은 것으로 볼 수 있다. 만약, 실시예 3의 은을 무전해 도금 시간을 늘려 은의 함량을 높이게 되면, 전자파 차폐의 효율 역시 증가할 것으로 예상할 수 있다. 도 15a는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 굽힌 각도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15b는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 습도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15c는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 온도에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

[0168] 구체적으로, 도 15a는 25℃의 온도, 35%의 습도 조건에서 전자파 차폐재의 굽힌 각도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15b는 25℃의 온도 조건에서 전자파 차폐재의 습도에 따른 저항을 나타낸 그래프이고, 도 15c는 습도 35%의 조건에서 전자파 차폐재의 온도에따른 저항을 나타낸 그래프이다.

[0169] 도 15a 내지 15c에 나타난 결과에 따르면, 전자파 차폐재의 굽힌 각도, 습도 및 온도의 변화에 따라 저항 값이 크게 변화되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 본원의 전자파 차폐재의 내구성이 높다는 것을 의미한다.

[0170] 도 16은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0171] 구체적으로, 도 16은 7.5 GHz 내지 12 GHz의 범위에서의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0172] 도 16에 나타난 결과에 따르면, 비교예 1 및 2의 전자파 차폐 효율은 거의 나타나지 않으나, 실시예 1및 2의 전자파 차폐 효율은 각각 59.5 dB 내지 65.2 dB, 64.3 dB 내지 73.8 dB의 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 도 17은 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0174] 구체적으로, 도 17은 12 GHz 내지 18 GHz의 범위에서의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0175] 도 17에 나타난 결과에 따르면, 고주파 영역에서도 비교예 1 및 2의 전자파 차폐 효율은 거의 나타나지 않으나, 실시예 1및 2의 전자파 차폐 효율은 7.5 GHz 내지 12 GHz의 범위에서 보다는 줄어들었으나, 50 dB 내지 70 dB 정도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0176] 도 18은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 효율을 나타낸 그래프이다.

[0177] 구체적으로, 도 18은 7.5 GHz 내지 12 GHz의 범위에서의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0178] 도 18에 나타난 결과에 따르면, 12 GHz에서 실시예 3의 전자파 차폐 효율은 18.6 dB인 것으로 나타났다.

[0179] 본 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전자파 차폐재의 도금된 구리의 중량을 분석하였을 때, 전자파 차폐재 총 중량 대비 비교예 1은 1.4 %, 비교예 2는 3.0%, 실시예 1은 29.0%, 실시예 2는 41.0%, 실시예 3은 14.2%인 것으로 나타났다. 상기 중량 분석 결과와 도 16 내지 18에 나타난 결과에서 전자파 차폐재에 도금된 금속 량이 증가할수록 전자파 차폐 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0180] 도 19는 본 실시예 및 비교예에 따라 제조한 전자파 차폐재의 전자파 효율을 나타낸 그래프이다.

[0181] 구체적으로, 도 19는 7.5 GHz 내지 12 GHz의 범위에서의 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0182] 도 19에 나타난 결과에 따르면, 고분자 박막 상에 구리를 도금한 비교예 3뿐만 아니라 아민 작용기가 개질 되지 않은 다공성 유기 고분자 층 상에 구리를 도금한 비교예 4 또한 전자파 차폐 효율이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는, 상기 다공성 유기 고분자 층에 개질된 아민 작용기가 고분자 박막 상에 금속이 효과적으로 도금되는 역할을 하는 것을 의미한다.

[0183] 본 실시예 2, 비교예 5 내지 14의 전자파 차폐재 효율을 분석하였고, 이를 표 2로서 나타내었다.

표 2

[0184]

전자파 차폐재	차폐재의 두께 (㎜)	활성층의 두께 (㎛)	활성 물질의 함량(wt%)	주파수 (GHz)	EMI SE (dB)
실시예 2	0.1	0.64	41	12	71.7
비교예 5	0.01	10	100	8.2~12.4	70
비교예 6	3.1	3100	100	1-4	90
비교예 7	2.5	-	30	8.2~12.4	41.2
비교예 8	2.5	-	4.5	8.2~12.4	38
비교예 9	0.2	-	2.1(vol%)	8.2~12.4	33
비교예 10	-	-	-	8.2~12.4	33.95-46.22
비교예 11	0.1	10	-	8.2~12.4	77
비교예 12	0.02		-	0.25~1.5	64.9
비교예 13	0.3	2-3	-	22	43.7
비교예 14	-	50	-	8-12	45

[0185] 표 2에 나타난 결과에 따르면, 본원의 실시예 2의 전자파 차폐 효율(71.7 dB)은 구리 필름인 비교예 5의 전자파 차폐 효율(70 dB)과 비슷한 것으로 나타났다. 이때, 활성층인 구리의 두께가 비교예 5는 10 um인 반면, 실시예 2는 0.64 um로 얇은 두께로도 비슷한 전자파 효율을 나타내고 있다. 일반적으로, 전자파 차폐재의 경우 두께가 두꺼울수록 효율이 증가하는 것으로 알려져 있다. 만약, 실시예 2의 두께가 더 두꺼울 경우 전자파 차폐 효율은 더 증가할 것으로 예상할 수 있다. 더욱이, 비교예 5 및 6과 비교했을 때, 실시예 2는 활성 물질인 구리의 함량이 41%일 때에 이와 같은 효율을 나타내는 것이다. 이는 전자파 차폐재로서 활용할 때, 저비용으로 다양한 용도에 사용할 수 있으면서도 높은 전자파 차폐 효율을 보일 수 있는 것을 의미한다. 비교예 7 내지 14와 비교했을 때에도, 본 실시예 2의 전자파 차폐 효율이 높은 것을 확인할 수 있다. 다만, 비교예 11의 전자파 효율이 77 dB로서, 실시예 2의 전자파 차폐 효율 보다 높은 것으로 나타났으나, 이는 비교예 11의 활성층의 두께가 더 두꺼워서 높게 나타난 것이다.

[0187] **3. 전자파 차폐재의 유연성 평가**

[0188] 본 실시예 1에서 제조한 전자파 차폐재의 유연성 평가를 실시하였고, 이를 도 20 내지 도 22로서 나타내었다.

[0189] 도 20의 (a)는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부렸을 때를 나타낸 도면이고, 도 20의 (b)는 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

[0190] 구체적으로, 도 20의 (a)는 직경이 5 ㎜인 벤딩테스트기에 의해 구부려졌을 때의 전자파 차폐재의 모양을 나타낸 도면이고, 도 20의 (b)는 실시예 2의 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

[0191] 도 20의 (b)에 나타난 결과에 따르면, 구부리기 전의 실시예 2의 저항은 0.609±0.058 Ω이고, 1 내지 1,000회 구부렸을 때의 저항은 0.069 Ω 내지 0.677 Ω이다. 본원의 전자파 차폐재는 유연성 평가를 위해 1,000회 구부렸을 때에도 저항 값이 거의 변화하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 도 21은 본 실시예에 따라 제조한 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0193] 구체적으로, 도 21은 실시예 2의 전자파 차폐재를 구부리는 횟수에 따른 전자파 차폐 효율을 나타낸 그래프이다.

[0194] 도 21에 나타난 결과에 따르면, 전자파 차폐재를 1 내지 1,000회 구부렸을 때의 전자파 차폐 효율은 69.5 dB 내지 73.3 dB로 나타났다. 이는 구부리기 전의 실시예 2의 전자파 차폐 효율인 64.3 dB 내지 73.8 dB과 큰 차이가 없는 값이다.

[0195] 본원의 전자파 차폐재는 1,000번의 유연성 평가 이후에도 전자기 차폐 효율이 유지된다. 이는 본원의 전자파 차폐재를 다양한 형태 및 용도로서 사용하고 반복적으로 변형을 가했을 때에도 전자파 차폐 효율을 유지할 수 있음을 의미한다.

[0196] 최근 전자파 차폐재의 금속 함량을 줄이고 유연성을 높이기 위해 금속과 고분자를 이용한 전자파 차폐재의 연구가 지속되고 있다. 하지만 금속과 고분자 간의 결합력이 좋지 않아, 반복적인 유연성 평가 이후에 금속이 이탈되어, 반복적으로 변형을 가할 때에 전자파 차폐 효율이 점점 감소하는 문제가 있었다. 본원의 전자파 차폐재는 이러한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 다공성 유기 고분자 층 상에 개질된 아민기가 상기 다공성 유기 고분자와 금속 간의 결합력을 향상시켰다. 이에, 반복적으로 변형을 가했을 때에도 상기 금속이 이탈되지 않아 전자파 차폐 효율이 유지될 수 있다.

[0197] 도 22의 (a) 및 (b)는 본 실시예에 따른 전자파 차폐재의 흡수, 반사 및 투과 효율의 비율을 나타낸 그래프이다.

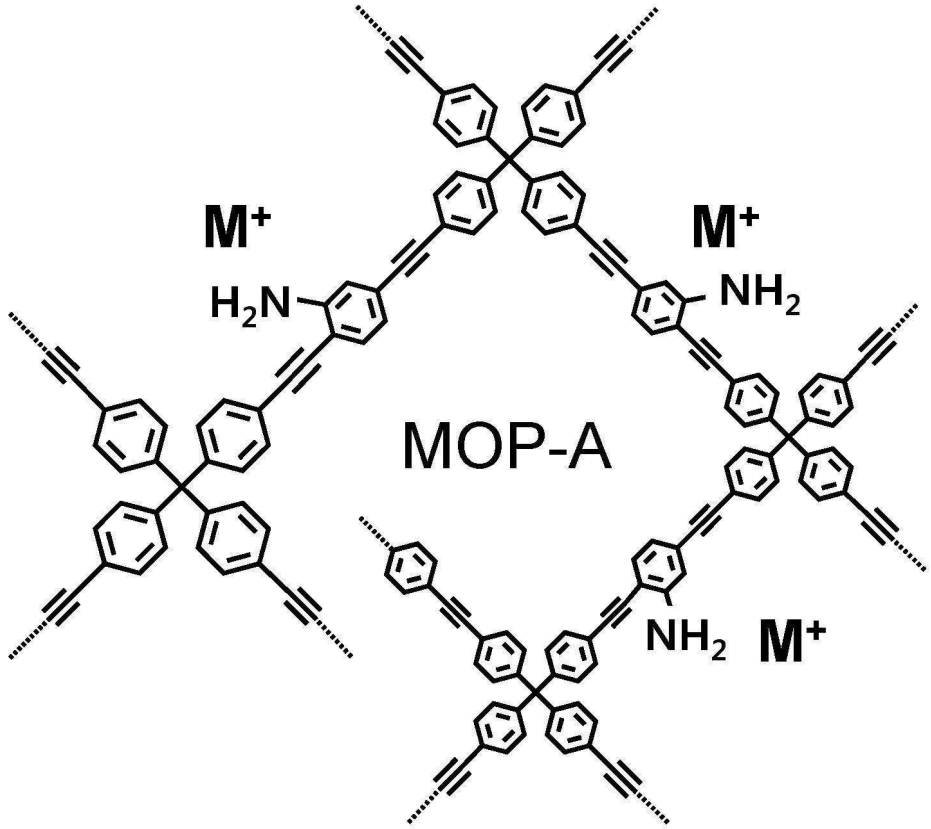
[0198] 도 22의 (a) 및 (b)에 나타난 결과에 따르면, 본 실시예에 따른 전자파 차폐재는 모든 주파수 영역에서 흡수 효율이 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 전자파의 주파수가 증가할수록 외부반사에 의한 효율은 감소하는 반면 흡수에 의한 효율이 증가하게 되어 이동통신이 5G로 발전함에 따라 전자파를 흡수하는 물질이 절대적으로 필요한 상황이다. 이러한 상황에서 고주파 범위에서도 효과적으로 전자파를 흡수하는 본 실시예에 따라 제조된 전자파 차폐재는 앞으로의 5G 시대에 다양한 전자 기기에 응용될 수 있을 것이다.

[0200] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

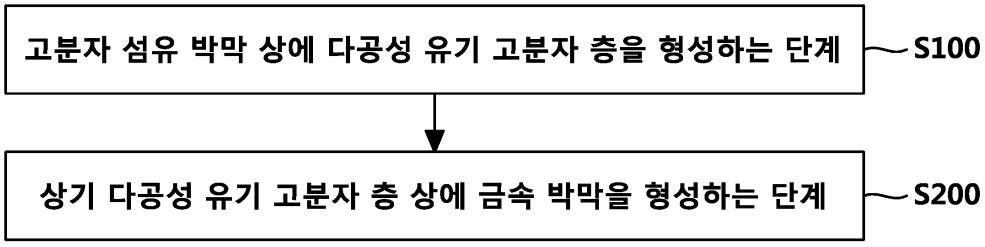
[0201] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

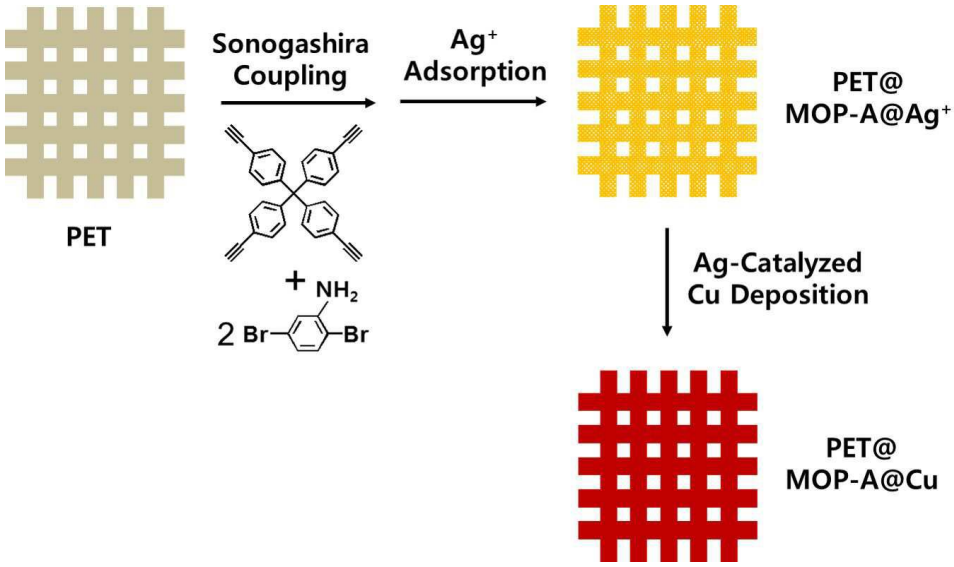
도면1


M+
M+
H2N
NH2
MOP-A
NH2
M+

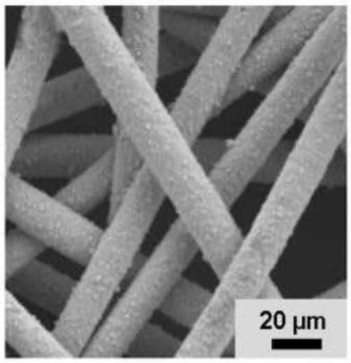
도면2


고분자 섬유 박막 상에 다공성 유기 고분자 층을 형성하는 단계
S100
상기 다공성 유기 고분자 층 상에 금속 박막을 형성하는 단계
S200

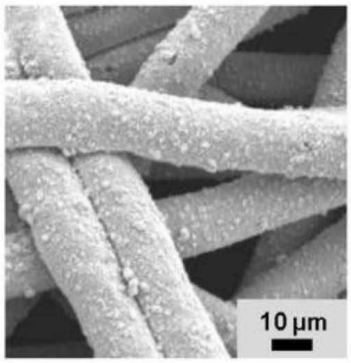
도면3


PET
Sonogashira
Coupling
Ag+
Adsorption
PET@
MOP-A@Ag+
+ NH2
2 Br
Br
Ag-Catalyzed
Cu Deposition
PET@
MOP-A@Cu

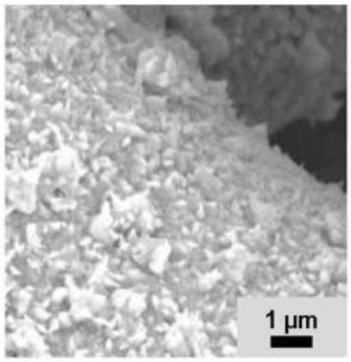
도면4



(a)

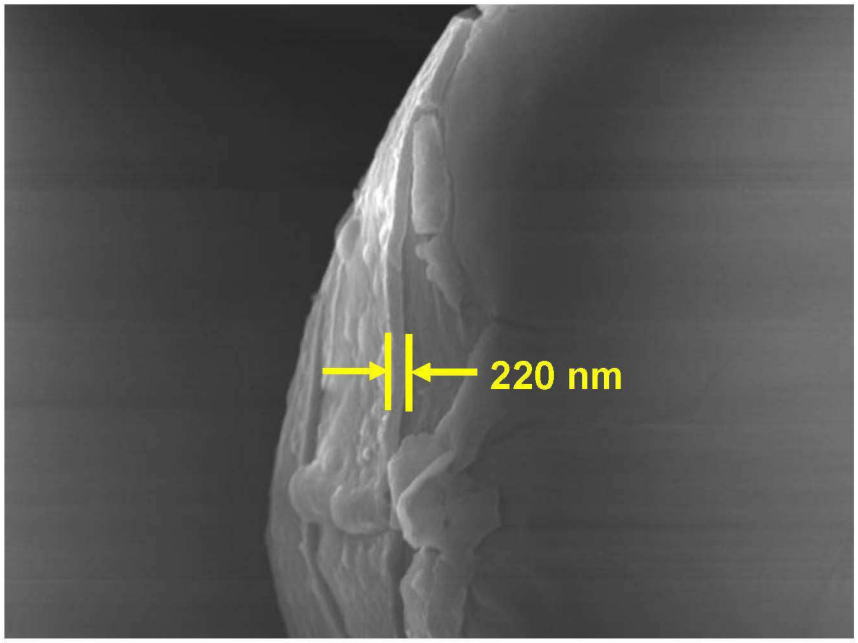


(b)

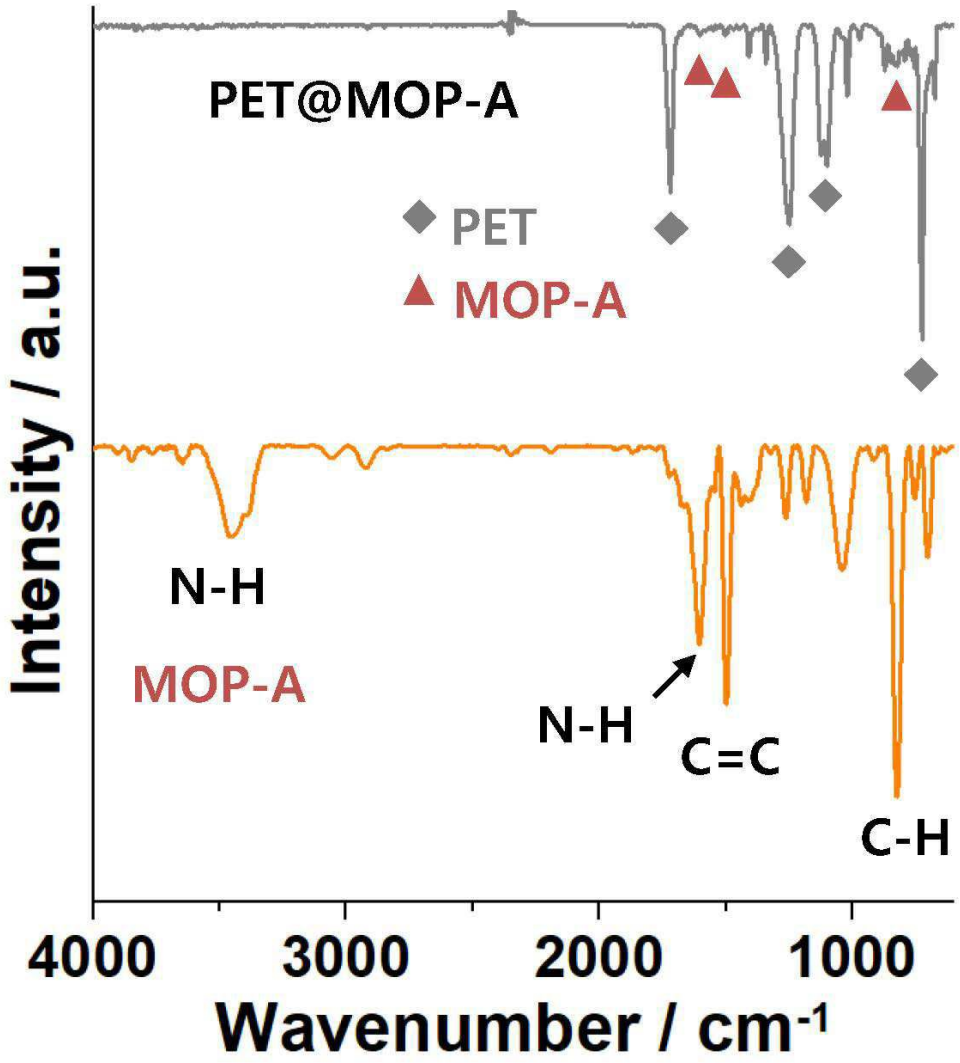


(c)

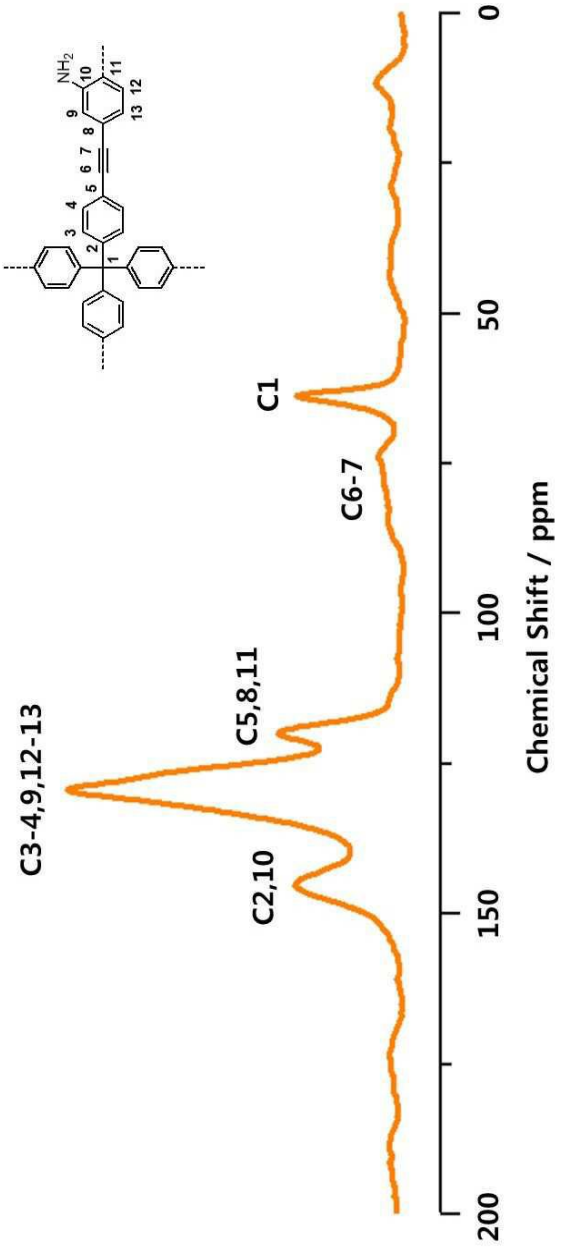
도면5



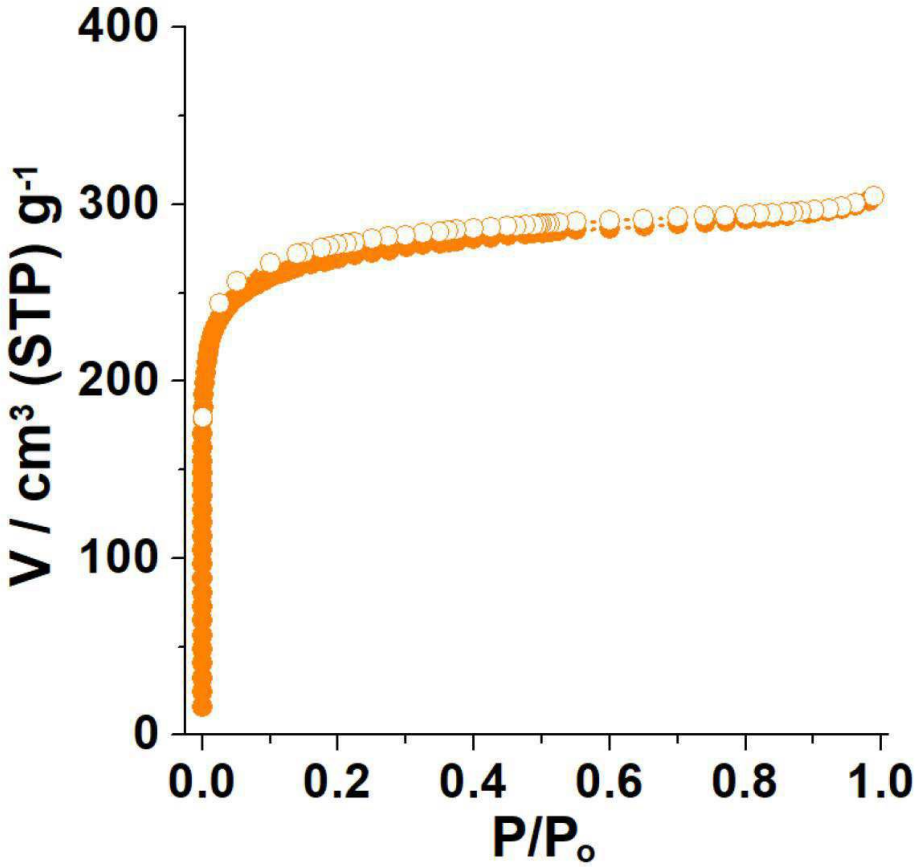
도면6


PET@MOP-A
PET
MOP-A
Intensity / a.u.
N-H
MOP-A
N-H
C=C
C-H
4000
3000
2000
1000
Wavenumber / cm-1

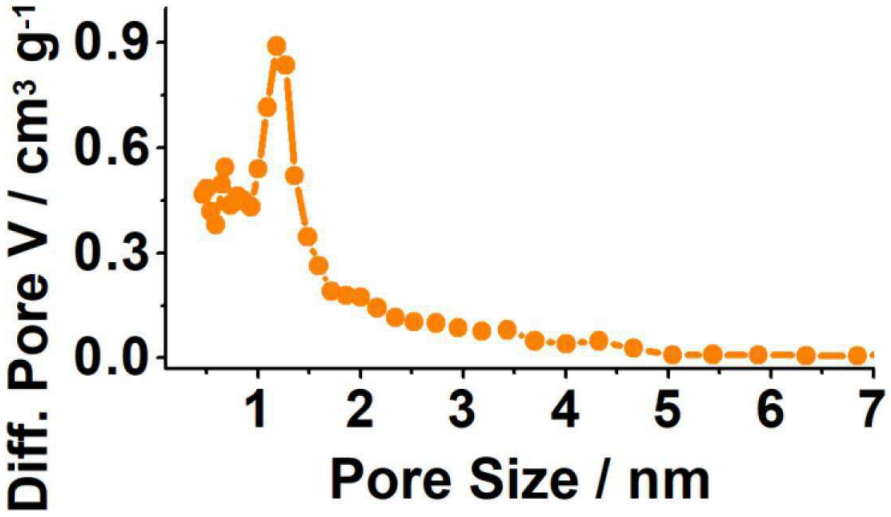
도면7


NH2
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
C3-4,9,12-13
C2,10
C5,8,11
C6-7
C1
0
50
100
150
200
Chemical Shift / ppm

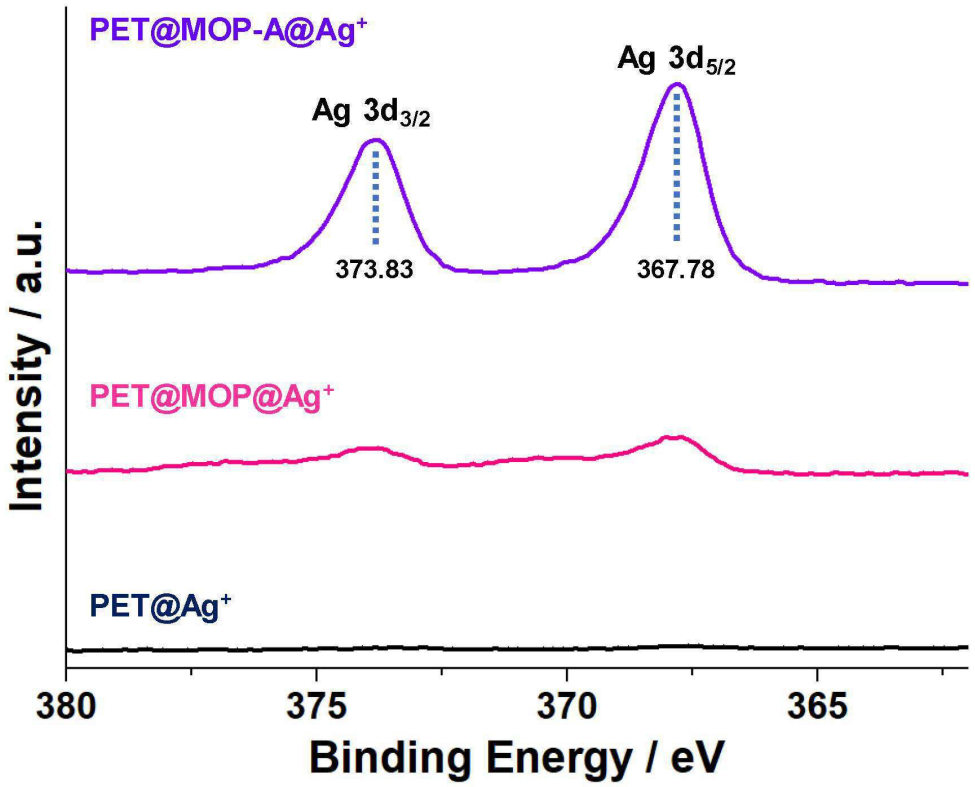
도면8


400
300
200
100
0
V / cm³ (STP) g⁻¹
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
P/Pₒ

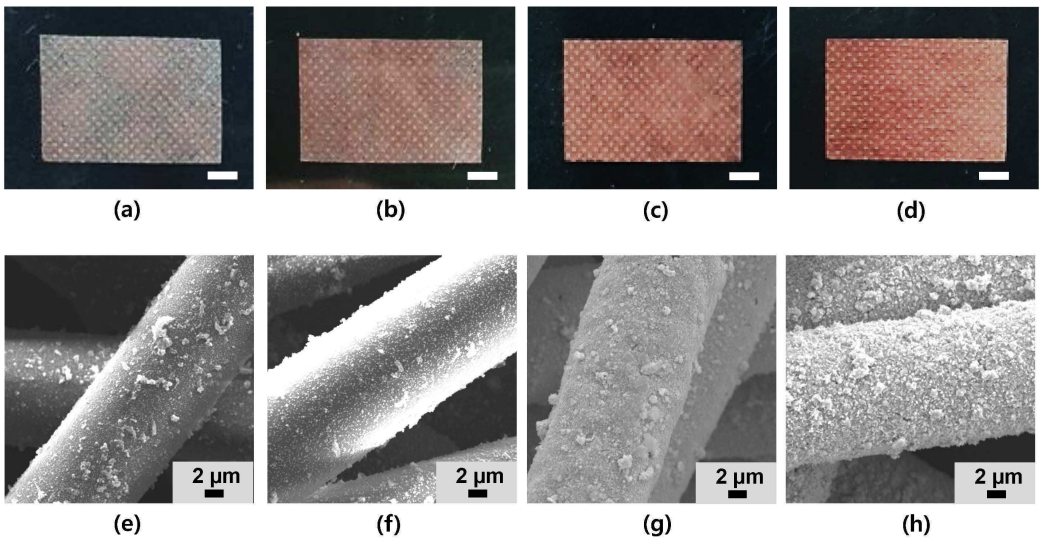
도면9


0.9
0.6
0.3
0.0
Diff. Pore V / cm³ g⁻¹
1
2
3
4
5
6
7
Pore Size / nm

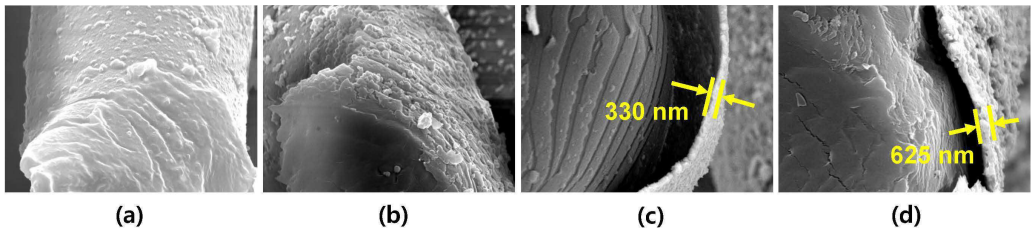
도면10


PET@MOP-A@Ag+
Ag 3d3/2
Ag 3d5/2
373.83
367.78
PET@MOP@Ag+
PET@Ag+
Intensity / a.u.
380
375
370
365
Binding Energy / eV

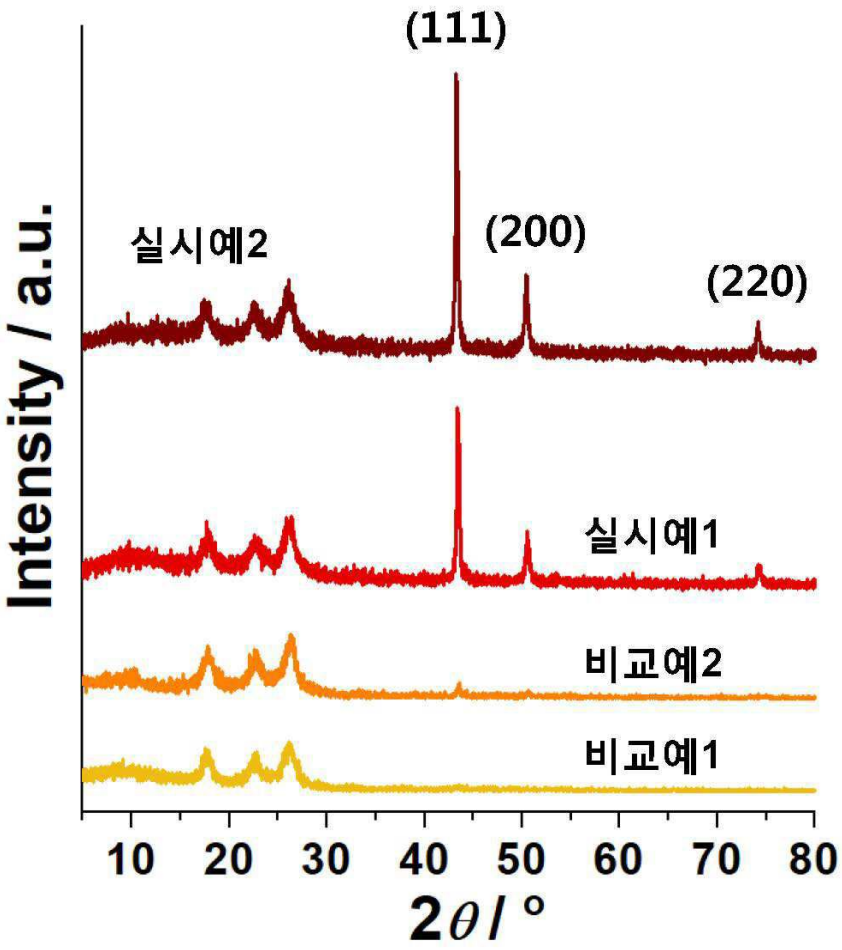
도면11


(a)
(b)
(c)
(d)
2 μm
2 μm
2 μm
2 μm
(e)
(f)
(g)
(h)

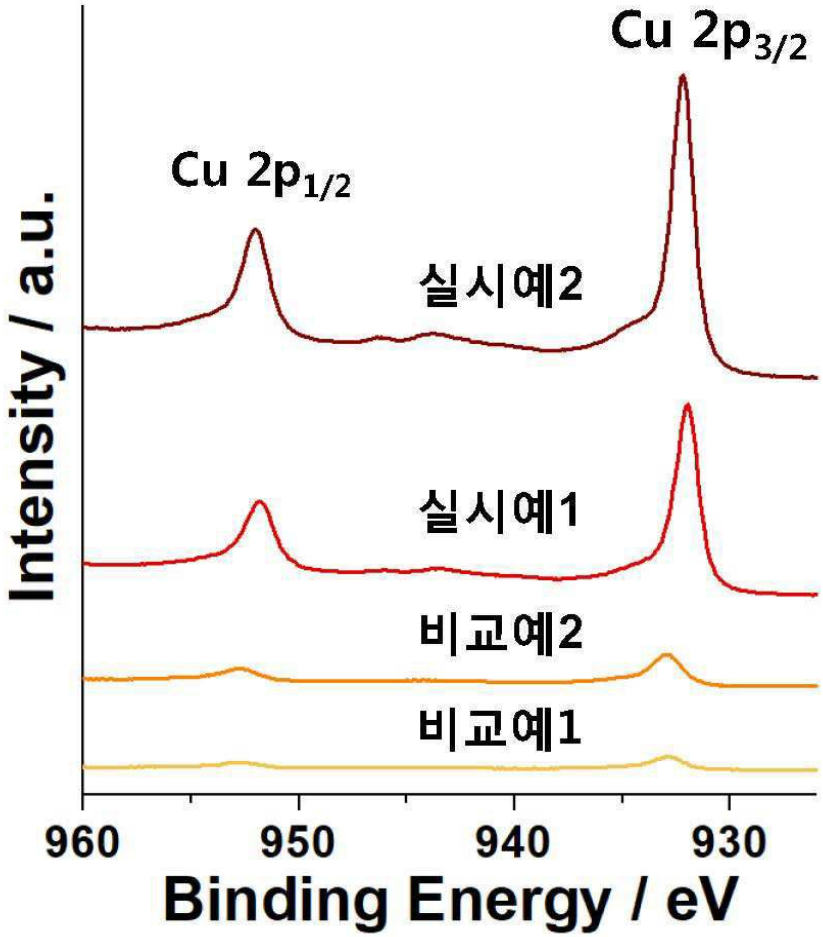
도면12


330 nm
625 nm
(a)
(b)
(c)
(d)

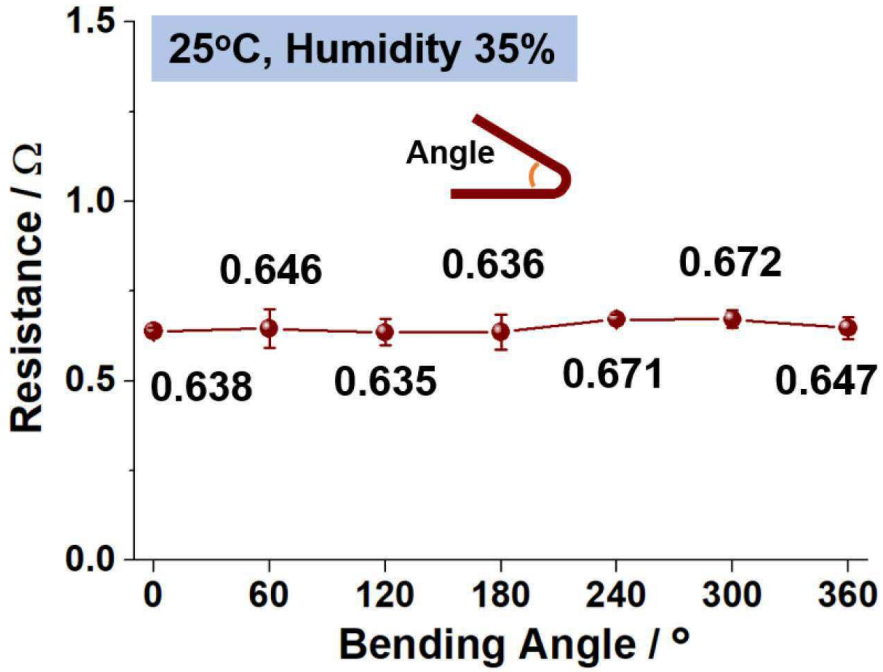
도면13


(111)
(200)
(220)
실시예2
실시예1
비교예2
비교예1
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ / °

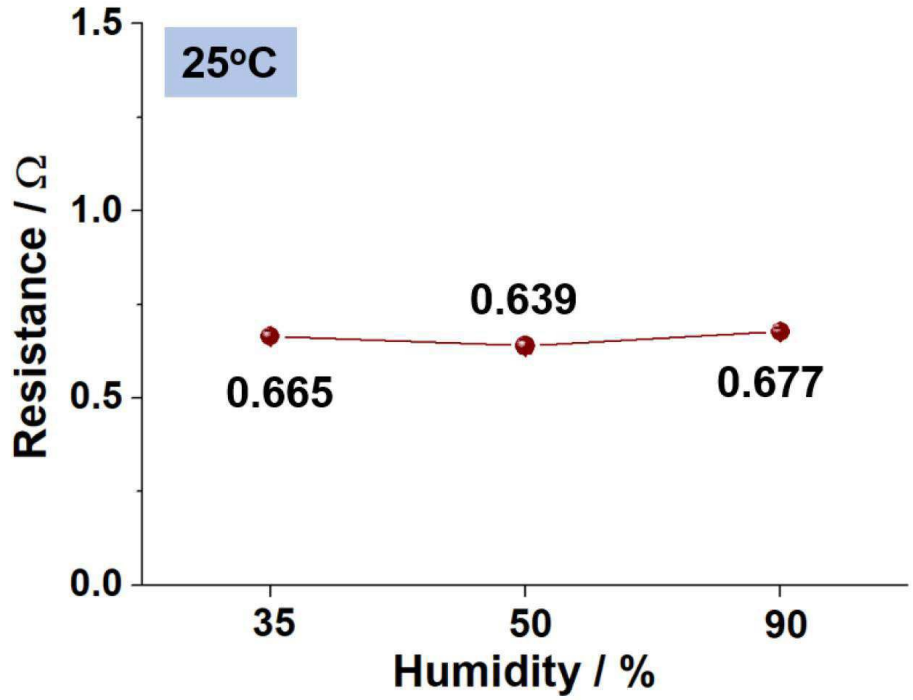
도면14


Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
실시예2
실시예1
비교예2
비교예1
Intensity / a.u.
960
950
940
930
Binding Energy / eV

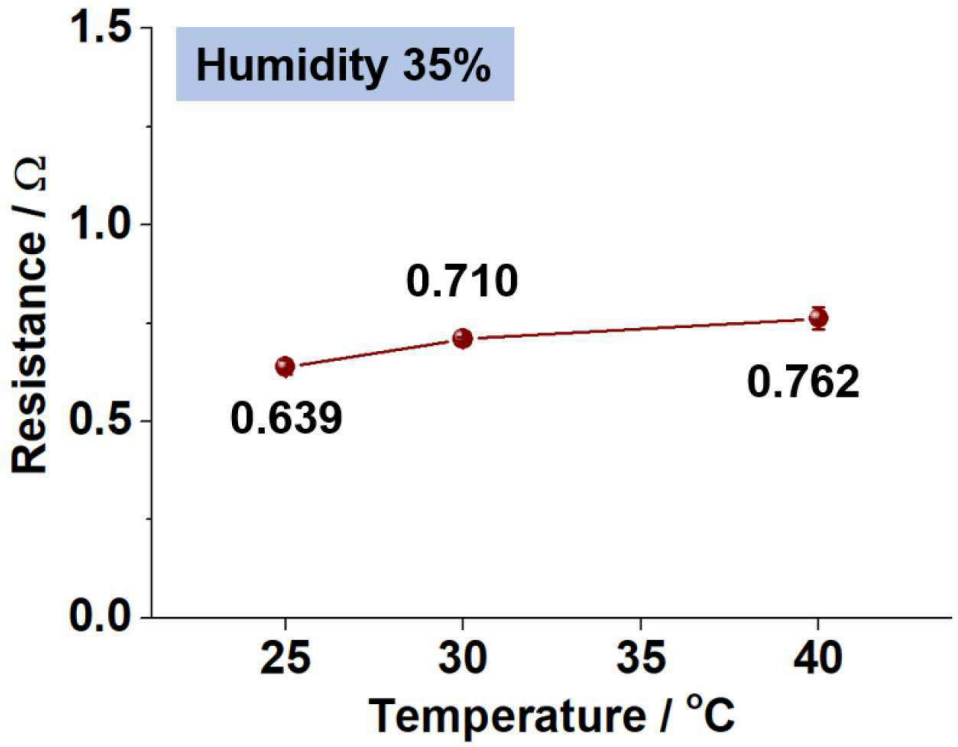
도면15a


25°C, Humidity 35%
Angle
Resistance / Ω
1.5
1.0
0.5
0.0
0.646
0.636
0.672
0.638
0.635
0.671
0.647
0
60
120
180
240
300
360
Bending Angle / °

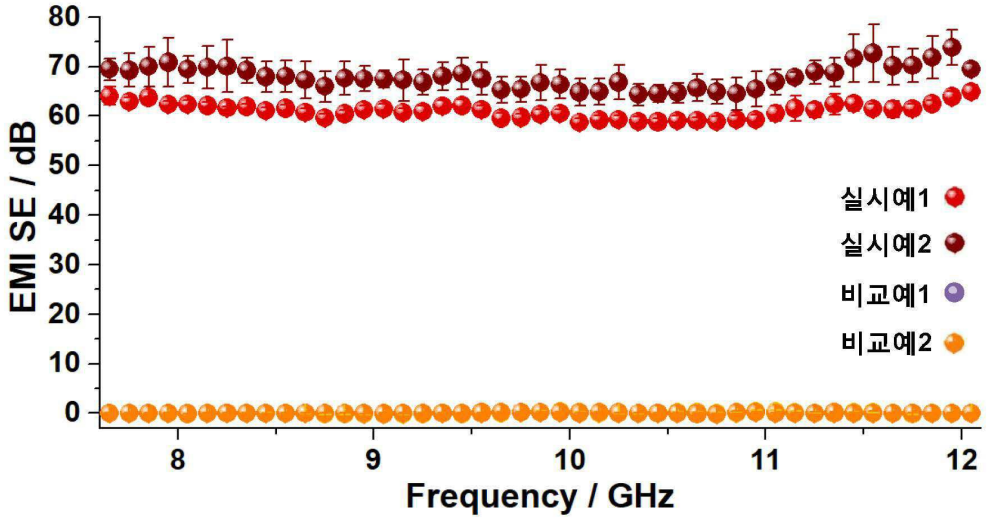
도면15b


25°C
Resistance / Ω
1.5
1.0
0.5
0.0
0.639
0.665
0.677
35
50
90
Humidity / %

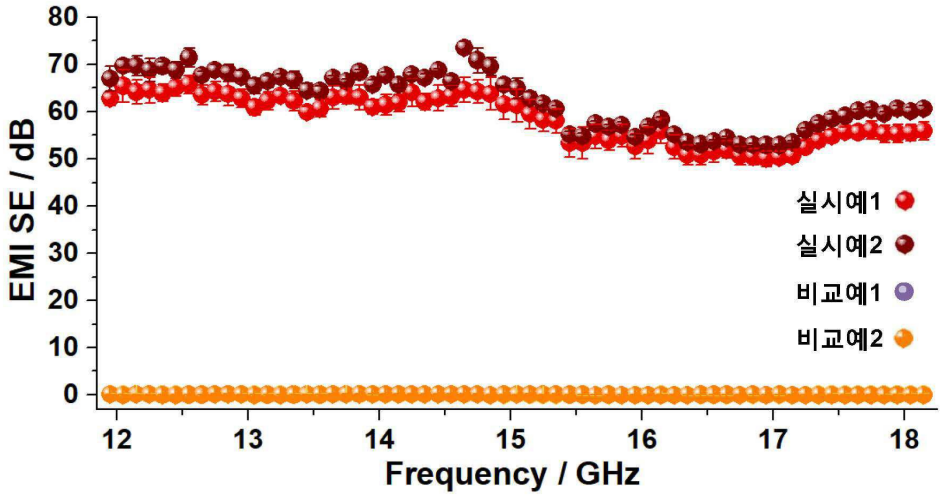
도면15c


Humidity 35%
Resistance / Ω
1.5
1.0
0.5
0.0
0.639
0.710
0.762
25
30
35
40
Temperature / °C

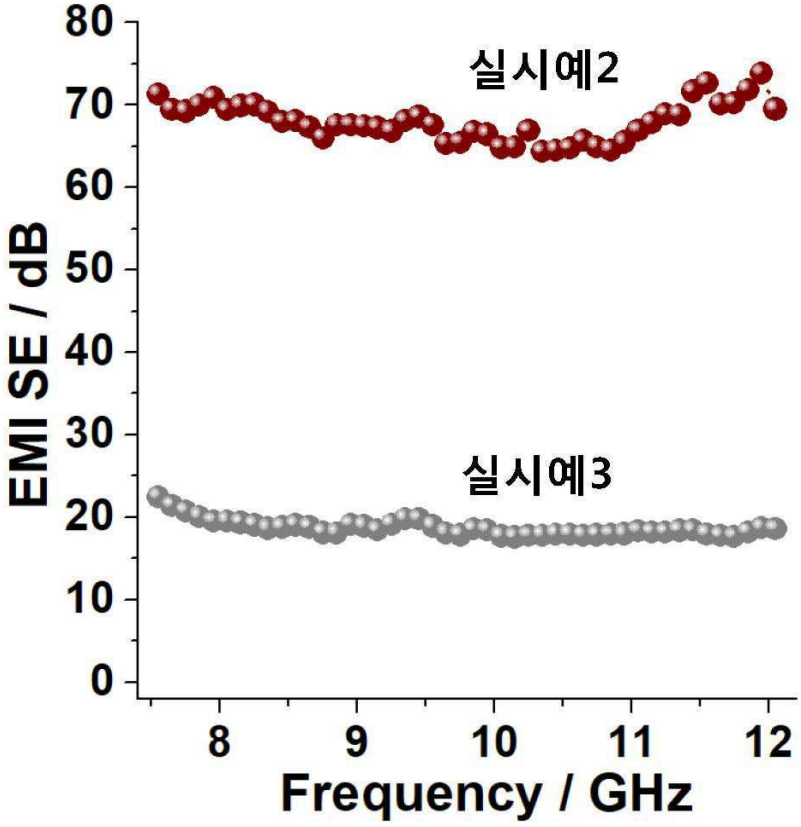
도면16


EMI SE / dB
80
70
60
50
40
30
20
10
0
8
9
10
11
12
Frequency / GHz
실시예1
실시예2
비교예1
비교예2

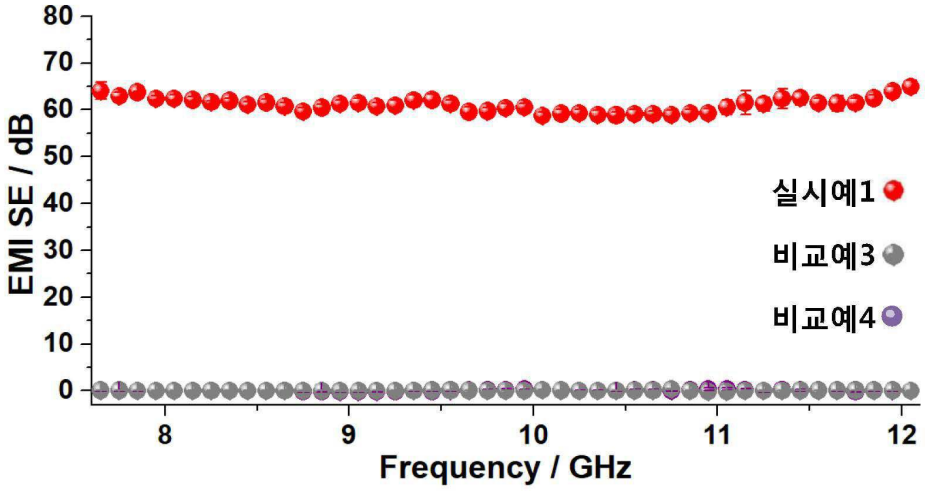
도면17


EMI SE / dB
Frequency / GHz
실시예1
실시예2
비교예1
비교예2

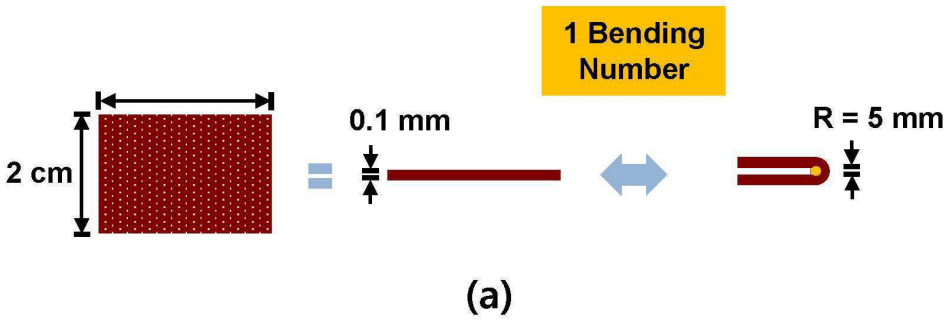
도면18


EMI SE / dB
Frequency / GHz
실시예2
실시예3

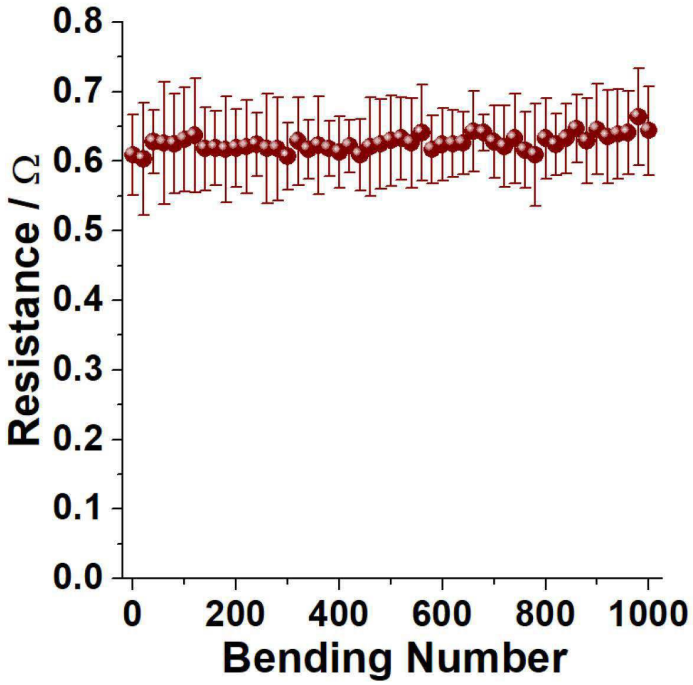
도면19


EMI SE / dB
Frequency / GHz
실시예1
비교예3
비교예4
0
10
20
30
40
50
60
70
80
8
9
10
11
12

도면20

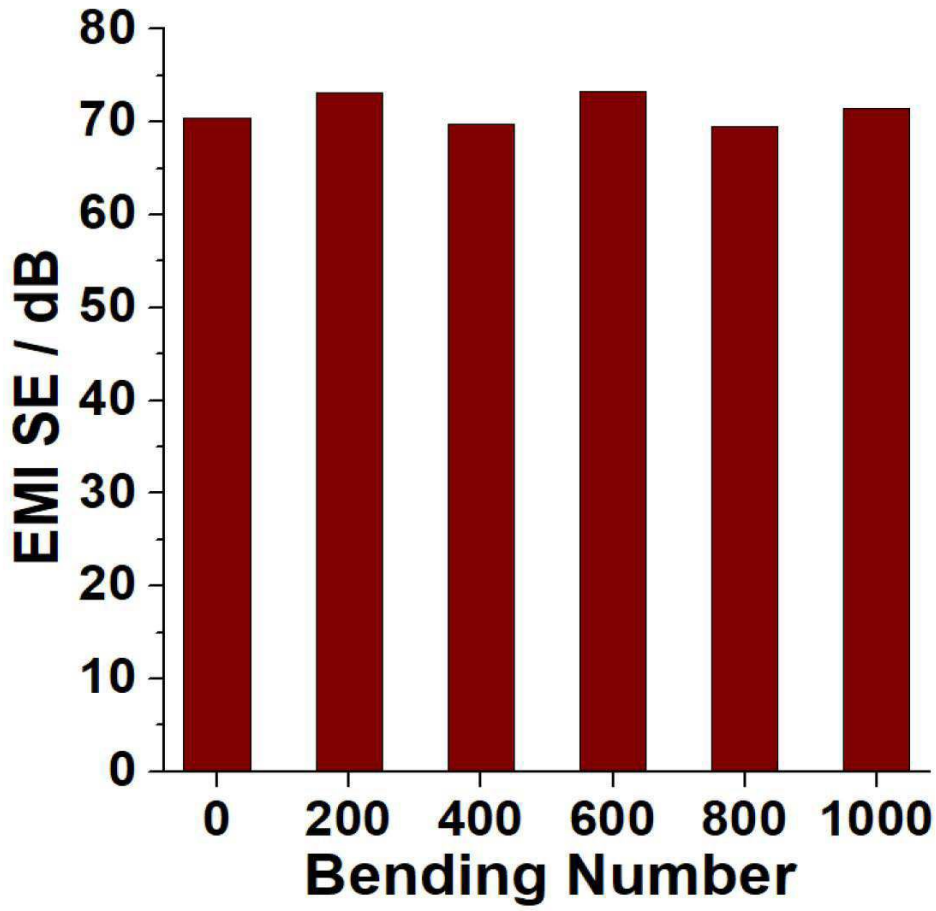

1 Bending Number
2 cm
0.1 mm
R = 5 mm

(a)

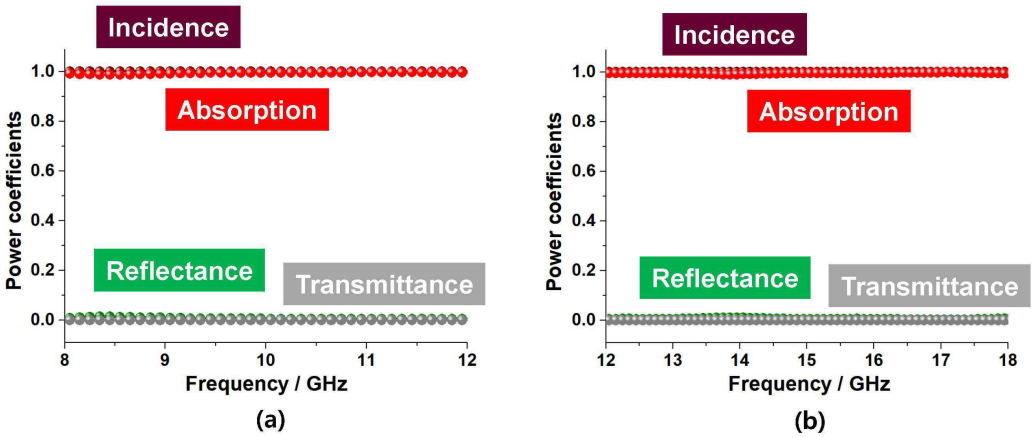

Resistance / Ω
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0
200
400
600
800
1000
Bending Number

(b)

도면21


EMI SE / dB
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
200
400
600
800
1000
Bending Number

도면22


Incidence
Absorption
Reflectance
Transmittance
Power coefficients
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
8
9
10
11
12
Frequency / GHz
(a)
Incidence
Absorption
Reflectance
Transmittance
Power coefficients
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
12
13
14
15
16
17
18
Frequency / GHz
(b)