



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0117531
(43) 공개일자 2015년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
H05K 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0043128

(22) 출원일자 2014년04월10일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이하이닉스 주식회사

경기도 이천시 부발읍 경충대로 2091

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

배한준

서울특별시 강동구 고덕로 210 삼익그린아파트 602동 1408호

윤호규

서울특별시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 11동 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

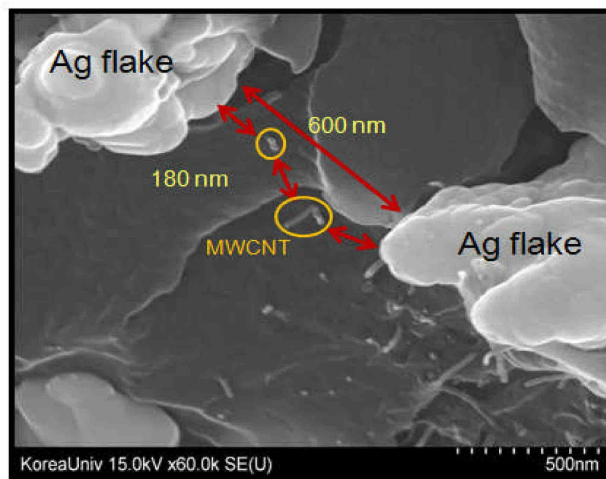
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 전자파 차폐용 페이스트 및 상기 페이스트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자파(electromagnetic interference; EMI) 차폐용 페이스트 및 상기 페이스트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 전기 전도성 금속, 탄소나노튜브 및 바인더 수지를 포함하는 3-상 복합체(3-phase composite) 페이스트 및 상기 복합체 페이스트 내에서 3-상의 용해성 및 분산성을 향상시킬 수 있는 페이스트의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 충전 입자들을 분산시켜 제조된 전자파 차폐용 페이스트는 높은 전기 전도성과 차폐 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물을 사용함으로써 바인더 수지의 높은 용해 거동 및 충전 입자들의 높은 분산성을 제공할 수 있으며, 이에 따라 금속 분말 사이에 탄소나노튜브가 효과적으로 분산되어 금속 분말 입자 간의 절연막 거리를 감소시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서혼영

서울특별시 강서구 화곡로61길 녹십초혜미리타운
11동 402호

김광호

서울특별시 노원구 동일로231길 86 현대2차아파트
201동 1308호

명세서

청구범위

청구항 1

금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 분말은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속인 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로부터 선택되는 적어도 하나인 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 5 ~ 15 nm의 평균 직경 및 1.0 ~ 2.0 μm 의 평균 길이를 가지는 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 250 ~ 300 m^2/g 의 표면적을 가지는 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는, (1) 황산, 질산, 과망간산포타슘, 중크롬산 포타슘, 산소 및 염산으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 산성 용액; 또는 (2) 아민, 수산화 소듐, 수산화 포타슘 및 수산화 암모늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 염기를 포함하는 용액;으로 표면 개질된 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 7

제6항에 있어서,

-20 mV ~ -60 mV의 제타 전위(Zeta potential)를 가지도록 표면 개질된 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 부틸 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 크레실 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노닐페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 부틸페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 2-에틸헥실 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 에프 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 1,6-헥산다이올 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 알리사이클릭 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 변성형 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 액상 비스말레이미드 부가형 에폭시 수지, 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 다가 시클로알리파틱 에폭시 수지, 트라이글리시딜 이소시아뉴레이트형 에폭시 수지, 아미노페놀 부가 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌비스벤젠아민 수지, 다가형 옥세탄 수지, 상기의 2종 이상의 조성이 교대로 구성된 수지, 트리스-(하이드록시페닐)에탄 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 고체상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및 비스말레이미드형 수지로부터 선택되는 적어도 하나의 에폭시 수지인 전자파 차폐용 페이스트.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물은,

제2 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및

제1 용매보다 비점이 낮은 제2 용매;의 혼합물인 전자파 차폐용 페이스트.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지는 전자파 차폐용 페이스트.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1 용매 및 제2 용매의 부피비는 1:5 ~ 5:1인 전자파 차폐용 페이스트.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물은,

제2 용매 및 제3 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및

제1 용매보다 비점이 낮은 제2용매 및 제3 용매;의 혼합물인 전자파 차폐용 페이스트.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매 및 제3 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지는 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 제1 용매는 다이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노헥실 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노헥실 에터, 에틸렌 글라이콜 페닐 에터, 프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 다이프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터 및 프로필렌 글라이콜 페닐 에터로부터 선택되는 적어도 하나인 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 제2 용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로판올, 부탄올, C2-C4 다이올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 3-클로로-1,2-프로판다이올, 1-클로로-2-프로판올, 2-클로로-1-프로판올, 3-클로로-1-프로판올, 3-브로모-1,2-프로판다이올, 1-브로모-2-프로판올, 3-브로모-1-프로판올, 3-아이오도-1-프로판올, 4-클로로-1-부탄올, 2-클로로에탄올, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 아이소프로필아민, 다이아이소프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 부틸아민, 아이소부틸아민 및 펜틸아민으로부터 선택되는 적어도 하나인 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 제3 용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로판올, 부탄올, C2-C4 다이올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 3-클로로-1,2-프로판다이올, 1-클로로-2-프로판올, 2-클로로-1-프로판올, 3-클로로-1-프로판올, 3-브로모-1,2-프로판다이올, 1-브로모-2-프로판올, 3-브로모-1-프로판올, 3-아이오도-1-프로판올, 4-클로로-1-부탄올, 2-클로로에탄올, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 아이소프로필아민, 다이아이소프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 부틸아민, 아이소부틸아민, 펜틸아민으로부터 선택되는 적어도 하나인 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 17

제1항에 있어서,

우레탄, ETBN (epoxy-terminated butadieneacrylonitrile rubber) ATBN (amino-terminated butadieneacrylonitrile rubber), CTB (Carboxyl-terminated butadiene rubber), CTBN (carboxyl-terminated butadieneacrylonitrile rubber), XNBR (Carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber), HXNBR (Hydrogenated carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber), NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber), HNBR (Hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber) 및 코어-셸 러버(Core-shell rubber) 로부터 선택되는 적어도 하나의 유연화제를 더 포함하는 전자과 차폐용 페이스트.

청구항 18

제1항에 있어서,

계면활성제, 계면결합제, 경화제, 소포제, 평활제 및 분산제로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함하는 전자과차폐용 페이스트.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제이며, 상기 비이온성 계면활성제가 상기 탄소나노튜브의 전체 표면에 흡착되는 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration)는 0.9 중량% 이하인 전자과차폐용 페이스트.

청구항 20

(a) 제1 용매와 제2 용매를 혼합하여 혼합 용매를 제조하는 단계;

(b) 탄소나노튜브를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제1 현탁액을 제조하는 단계;

(c) 에폭시 수지를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제2 현탁액을 제조하는 단계;

(d) 금속 분말을 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제3 현탁액을 제조하는 단계;

(e) 상기 제1 현탁액과 제2 현탁액을 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

(f) 상기 제1 혼합물과 상기 제3 현탁액을 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및

(g) 상기 제2 혼합물을 균질화하는 단계;를 포함하며,

상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지는 전자과차폐용 페이스트의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 제1 현탁액은 상기 혼합 용매 중에 상기 탄소나노튜브 및 계면활성제를 첨가한 후, 초음파 처리하여 제조되는 전자과차폐용 페이스트의 제조방법.

청구항 22

(a) 전자 패키지 표면 상에 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 전자과차폐용 페이스트를 스프레이 코팅하여 코팅층을 생성하는 단계; 및

(b) 상기 코팅층을 경화하는 단계;를 포함하며,

상기 단계 (b)에서 상기 전자과차폐용 페이스트에 포함된 용매가 증발함에 따라 상기 전자 패키지 표면 상의 소수성 성분을 제거함과 동시에 코팅층을 형성하는 전자 패키지의 코팅 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 전자과차폐용 페이스트는 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어

도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 페이스트이며,

상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물은, 제2 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및 제1 용매보다 비점이 낮은 제2 용매;의 혼합물이며,

상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지며,

상기 제1용매 및 제2용매의 혼합물은 상기 전자 패키지 표면에 대하여 20° 이하의 접촉각을 가지며, 상기 제1 용매 및 제2 용매의 혼합물은 70 mN/m 이상의 젖음 에너지를 가지는 전자파 차폐를 위한 코팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자파(electromagnetic interference; EMI) 차폐용 페이스트 및 상기 페이스트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 전기 전도성 금속, 탄소나노튜브 및 바인더 수지를 포함하는 3-상 복합체(3-phase composite) 페이스트 및 상기 복합체 페이스트 내에서 3-상의 용해성 및 분산성을 향상시킬 수 있는 페이스트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전기전자 산업과 정보통신기술의 급속한 발전은 인류 생활에 많은 편리함과 윤택함을 제공하고 있다. 그러나, 이러한 장점 외에도 여러 가지 부작용을 낳고 있는데, 그 중의 하나가 이로부터 발생하는 전자파의 유해성이다. 생활 가전기기, 정보통신기기 및 산업기기 등으로부터 발생하는 전자파는 기기간의 전자파 장애(EMI, electromagnetic interference)와 더불어 인체에 대한 유해성으로 인하여 새로운 환경 문제로 대두되고 있는 실정이다. 또한, 전자, 정보통신기기의 고속화, 광대역화가 가속화됨에 따라 휴대폰, 노트북컴퓨터, 개인휴대용정보단말기(PDA, personal digital assistant) 등 정보통신기기뿐만 아니라 일상 생활용품 등의 소형화, 박형화 및 경량화가 이루어지고 있으며, 이에 따라 EMI 문제가 더욱 심하게 대두되고 있어 이를 해결하기 위한 전자파 차폐용 페이스트의 개발이 시급하다.

[0003] 전자파 차폐용 페이스트 기술은 1980년대 기술에 비해 상당한 진보가 있었다. 국제적인 전자기 적합성 기준이 표준화된 1980년대에는 니켈(Ni)과 은(Ag)분이 첨가된 형태의 복합체가 코팅용 전자파 차폐용 페이스트의 유일한 형태였다. 초기의 전자파 차폐용 페이스트는 고밀도, 고가격, 낮은 내부식성등 물질 저하로 인하여 전기·전자 디바이스의 적용에 어려움이 많았다. 1990년대 중반 처음으로 저가격화를 위해서 순수 은분과 은을 코팅한 구리 분말을 혼합함으로써 복합체 페이스트 개념이 등장하기 시작하였다. 그러나, 현재에도 가격이 낮다는 것을 제외하고는 금속, 고분자 및 유기 용매 등으로 구성되는 전자파 차폐용 페이스트는 고충전으로 인한 응력(stress)이 크고, 내부식성 및 기관과의 밀착력 등이 취약하다는 등의 여러 단점을 여전히 갖고 있는 실정이다.

[0004] 즉, 종래의 금속, 고분자 및 유기 용매 등으로 구성되는 전자파 차폐를 위한 페이스트는 폴리프로필렌, 폴리바이닐알코올, 나일론, 폴리우레탄 또는 이들의 블렌드(blend) 형태의 고분자를 유기용매에 용해시킨 용액에 전기 전도성이 우수한 금속 분말, 탄소섬유 또는 이들의 혼합물인 하이브리드 분말 등을 40 wt% 이상 분산시켜서 얻는 것이 일반적이었다.

[0005] 금속 분말로는 가장 전기 전도성이 우수한 Ag 파우더 또는 Ag로 코팅된 구리 등이 사용되었으며, 상기 Ag 파우더 또는 Ag로 코팅된 구리 등을 40 wt% 정도가 되게 고분자에 분산시켰을 경우 약 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적저항, 50dB 이상의 전자기파 차폐효과를 나타낼 수 있었다.

[0006] 그러나, 더욱 엄격해지고 있는 전자파 장애 규격을 만족하기 위해서는 더욱 낮은 전기 체적 저항과 높은 차폐효과가 요구되고 있으며, 이를 위해서는 더욱 많은 금속 분말을 고분자에 분산시켜야 한다. 그러나, 많은 금속 분말을 고분자에 분산시켰을 경우, 전기 전도성의 향상으로 인해 전자파 차폐효과를 높일 수는 있으나, 충격강도, 밀착력을 비롯한 기계적 물성이 저하되고 고밀도화 및 고가격화를 초래하여 전자파 차폐용 페이스트로서의 응용에 많은 제한이 따르게 된다.

[0007] 한편, 전자파 차폐재로서 탄소나노튜브가 제안되었는데, 이이지마에 의해 탄소나노튜브가 최초로 발견된 후로 [S. Iijima, Nature Vol. 354, P.56 (1991년)] 최근에는 그에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 탄소나노튜브

는 기존의 재료에서는 찾아볼 수 없는 약 1.0~1.8 TPa의 높은 탄성률뿐만 아니라, 진공상태에서 2800℃의 온도에서도 견딜 수 있는 내열특성, 다이아몬드의 2배에 가까운 열전도도 및 구리와 비교하여 1000배 가량 높은 전류 이송 능력 등의 잠재적 물성으로 인하여 나노 스케일의 전기소자, 전자 소자, 나노센서, 광전자소자 및 고기능 복합재 등 모든 광학분야에서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있다.

[0008] 이러한 탄소나노튜브를 사용할 경우 고분자 매트릭스의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 체적비 0.04% 이상만을 분산시켜도 전도 네트워크가 형성되어 반도체에 가까운 낮은 체적 저항을 얻을 수 있다. 그러나, 탄소나노튜브 만으로는 그 함량이 아무리 많다고 하더라도 최저 10 Ω_{cm} 정도의 높은 체적저항률을 나타내어 전자파 차폐 효과를 얻지 못하며, 탄소나노튜브를 고분자에 분산시킬 경우, 아주 적은 함량이라도 그 분산이 매우 어렵기 때문에 전자파 차폐용 페이스트와 같은 복합재료로의 응용에 제약이 따르고 있다.

[0009] 또한, 최근에는 금속분말 및 탄소나노튜브를 포함하는 전자파 차폐용 페이스트가 제안되고 있으며, 이러한 복합체 페이스트는 50 중량% 이하의 금속 분말의 함량에도 불구하고 우수한 차폐 효율을 나타낸다는 것이 본 발명자들에 의해 규명된 바 있다(한국공개특허공보 제2005-0036390호 및 제2006-0114214호).

[0010] 다만, 상기의 문헌들에 개시된 복합체 페이스트에 있어서, 본 발명자들은 서로 다른 성질을 가지는 3-상의 성분(금속 분말, 탄소나노튜브 및 바인더 수지)이 40 dB 이상의 높은 차폐 효율을 보유함과 동시에 바인더 수지의 높은 용해 거동과 복합체 페이스트 내 금속 분말 및 탄소나노튜브의 우수한 분산성을 확보하여 차폐 효율의 손실을 최소화할 수 있는 구성에 대해서는 명확히 밝혀내지 못했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2005-0036390호
(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제2006-0114214호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명자들은 종래 다양한 선행 문헌을 통해 알려진 전자파 차폐용 페이스트로는 실제 제품에 적용할 경우, 상기에 서술한 바와 같은 기술적인 한계점을 극복할 수 없었다.

[0013] 따라서, 본 발명자들은 40 dB 이상의 높은 차폐 효율을 보유함과 동시에 바인더 수지의 높은 용해 거동과 복합체 페이스트 내 금속 분말 및 탄소나노튜브의 우수한 분산성을 확보하여 차폐 효율의 손실을 최소화할 수 있는 새로운 전자파 차폐용 페이스트를 개발하기 위해 오랜 기간 동안 예의 노력하였었으며,

[0014] 그 결과, 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 충전 입자들을 분산시킬 경우, 바인더 수지의 높은 용해 거동뿐만 아니라 충전 입자의 우수한 분산성을 통해 차폐 효율을 극대화할 수 있는 전자파 차폐용 페이스트를 개발하기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명의 목적은 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 전자파 차폐용 페이스트를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 전자파 차폐용 페이스트의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 전자파 패키지와 같은 기재 표면 상에 상기 전자파 차폐용 페이스트를 코팅하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해,

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 전자파 차폐용 페이스트가 제공될 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 제1 용매와 제2 용매를 혼합하여 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 탄소나노튜브를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제1 현탁액을 제조하는 단계; (c) 고분자수지를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제2 현탁액을 제조하는 단계; (d) 금속 분말을 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제3 현탁액을 제조하는 단계; (e) 상기 제1 현탁액과 제2 현탁액을 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; (f) 상기 제1 혼합물과 상기 제3 현탁액을 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 (g) 상기 제2 혼합물을 균질화하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 용매는 비점이 120 °C 이상이며, 상기 제2 용매는 비점이 120 °C 미만인 전자파 차폐용 페이스트의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (a) 전자 패키지 표면 상에 상기 전자파 차폐용 페이스트를 스프레이 코팅하여 코팅층을 생성하는 단계; 및 (b) 상기 코팅층을 경화하는 단계;를 포함하며, 상기 단계 (b)에서 상기 전자파 차폐용 페이스트에 포함된 용매가 증발함에 따라 상기 전자 패키지 표면 상의 소수성 성분을 제거함과 동시에 코팅층을 형성하는 전자 패키지의 코팅 방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 충전 입자들을 분산시켜 제조된 전자파 차폐용 페이스트는 높은 전기 전도성과 차폐 효율을 나타낼 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물을 사용함으로써 바인더 수지의 높은 용해 거동 및 충전 입자들의 높은 분산성을 제공할 수 있으며, 이에 따라 금속 분말 사이에 탄소나노튜브가 효과적으로 분산되어 금속 분말 입자 간의 절연막 거리를 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐용 페이스트의 파단면의 FE-SEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐용 페이스트에 포함되는 탄소나노튜브의 표면 개질 공정의 순서도를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐용 페이스트를 제조하고, 상기 페이스트를 사용하여 전자 패키지의 표면 상에 코팅층을 형성하는 공정의 순서도를 나타낸 것이다.

도 4 내지 도 6은 표면 개질 조건을 달리한 탄소나노튜브의 함량에 따른 에폭시 / MWCNT 페이스트의 AC 전기 전도도를 나타낸 것이다.

도 7은 계면활성제의 종류에 따른 상기 페이스트의 AC 전기 전도도를 나타낸 것이다.

도 8 및 도 9는 비이온성 계면활성제의 함량에 따른 상기 페이스트의 AC 및 DC 전기 전도도를 나타낸 것이다.

도 10은 탄소나노튜브의 함량에 따른 상기 페이스트의 전자파 차폐 효율을 나타낸 것이다.

도 11은 금속분말의 함량에 따른 상기 페이스트의 전자파 차폐 효율을 나타낸 것이다.

도 12 내지 도 15는 용매의 종류 및 경과 시간에 따른 탄소나노튜브의 분산 특성을 나타낸 것이다.

도 16은 용매의 종류에 따른 에폭시 수지의 용해 거동을 나타낸 것이다.

도 17 및 도 18은 용매의 종류 및 조합에 따른 증발 온도 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포

합하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 전자과 차폐용 페이스트가 제공될 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 분말은 상기 금속 분말은 완성된 전자과 차폐용 페이스트의 전자과 차폐 효과와 전기 전도성을 향상시키기 위한 주 물질로서, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 또한, 상기 금속 분말은 1 ~ 5 μm , 바람직하게는 2 ~ 3.5 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0028] 후술할 본 발명의 실시예에서는 은(Ag) 분말을 포함하는 전자과 차폐용 페이스트에 대하여 설명하고 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 금속 분말의 형상은 분말, 플레이크, 펠릿, 디스크 및 나노 로드 등 다양한 예시로부터 선택될 수 있으며, 상기 전자과 차폐용 페이스트를 구성하기에 적합한 형상인 것이 바람직하다.
- [0029] 여기서, 상기 금속 분말의 함량은 전체 전자과 차폐용 페이스트 중량 대비 50 wt% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 40 ~ 50 wt%, 보다 바람직하게는 45 ~ 50 wt%일 수 있다. 전자과 차폐용 페이스트에 있어서, 상기 금속 분말의 함량은 페이스트의 가격을 결정하는 가장 큰 요소로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐용 페이스트는 금속 분말을 80 wt% 이상 첨가하는 종래의 차폐재보다 금속 분말의 함량을 획기적으로 감소시킴과 동시에 상용화 수준의 차폐 효율을 달성할 수 있다.
- [0030] 즉, 상기 금속 분말은 낮은 중형비와 큰 입자 사이즈를 가지고 있으므로 매우 높은 함량, 예를 들어 전체 페이스트 중량 대비 80 wt% 이상, 에서 상용화 수준의 차폐효율을 달성할 수 있다. 다만, 금속 분말의 함량이 증가함에 따라 페이스트의 밀도가 증가하여 적용 범위가 극히 제한되며, 전자 패키지와 같은 고분자 매트릭스와의 충분한 계면 결합력을 가질 수 없다. 또한, 금속 분말의 함량이 증가함에 따라 강도 및 연성 등과 같은 기계적인 물성이 저하되며, 페이스트 생산 단가가 증가한다는 문제가 있다.
- [0031] 반면, 상기 금속 분말의 함량이 40 wt% 미만인 경우, 상기 금속 분말이 제2의 충전 입자로서 사용되는 탄소나노튜브의 전도 네트워크 형성을 방해하기 때문에 낮은 전기 전도성을 나타내는 바, 상용화 수준의 차폐효율을 달성할 수 없다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 화학증착법, 아크방전법, 플라즈마토치법 및 이온충격법 등과 같은 다양한 방법을 통해 제조될 수 있으며, 다양한 방법을 통해 제조된 상기 탄소나노튜브는 후술하는 조건을 만족시킬 수 있다면 그 형상과 관계없이 사용될 수 있다.
- [0033] 상기 탄소나노튜브는 전술한 바와 같이, 제2의 충전 입자로서 사용되며, 상기 금속 분말 사이의 거리를 줄이는 가교(bridging) 역할을 수행함과 동시에, 상기 금속 분말과의 시너지 효과를 통해 페이스트 내부에 전도 네트워크 형성을 촉진시키고, 전도성 클러스터 영역을 확대해주는 역할을 한다(도 1 참조).
- [0034] 이에 따라, 이중의 충전 입자, 즉 금속 분말과 탄소나노튜브, 를 혼합하여 사용함으로써 높은 전기 전도성 및 우수한 전자과 차폐 효과를 나타낼 수 있다.
- [0035] 여기서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브의 함량은 전체 전자과 차폐용 페이스트 중량 대비 5 wt% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 ~ 4 wt%, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 wt%일 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 5 ~ 15 nm의 평균 직경 및 1.0 ~ 2.0 μm 의 평균 길이를 가질 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 250 ~ 300 m^2/g 의 표면적을 가질 수 있다. 다른 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 구리와 유사한 높은 전기 전도성을 보유할 수 있으며, 100 ~ 1000의 중형비(길이/직경)를 가질 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는, (1) 황산, 질산, 과망간산포타슘, 중크롬산 포타슘, 산소 및 염산으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 산성 용액; 또는 (2) 아민, 수산화 소듐, 수산화 포타슘 및 수산화 암모늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 염기를 포함하는 용액;으로 표면 개질될 수 있다.
- [0038] 상기 탄소나노튜브의 경우, 아무런 전처리를 하지 않은 pristine의 경우 유기재료인 고분자 수지 내에서 분산성을 확보하기가 어렵다. 이에 따라 전처리를 통해서 표면 개질을 하여 상기 탄소나노튜브 표면에 친수성 작용기

를 도입함으로써 고분자 수지 내에서 분산성을 향상시킬 수 있다.

- [0039] 이러한 전처리 조건에 따라 상기 탄소나노튜브 표면에 형성되는 친수성 작용기의 종류 및 형태가 달라질 수 있는데, 상기 친수성 작용기에 의해 상기 탄소나노튜브 표면에 형성된 전하에 따라 동일한 함량을 첨가한 고분자 복합재료는 다른 수준의 전기 전도성을 나타낼 수 있다.
- [0040] 즉, 강한 산 처리 조건에 따라 표면에 많은 친수성 작용기가 도입된 탄소나노튜브를 사용할 경우 더 적은 함량에서 더 높은 전기 전도성을 나타낼 수 있는 바, 페이스트 내 탄소나노튜브의 사용량을 최소로 함과 동시에 탄소나노튜브의 사용에 따른 효과는 극대화할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라 표면 개질된 상기 탄소나노튜브는 $-20\text{ mV} \sim -60\text{ mV}$ 의 제타 전위(Zeta potential)를 가질 수 있으며, 상기 제타 전위 범위를 가지는 탄소나노튜브를 제2의 충전 입자로 사용함으로써 상기 금속 분말과의 시너지 효과가 극대화될 수 있다.
- [0042] 일 실시예에 있어서, 상기 에폭시 수지는 부틸 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 크레실 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 노닐페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 부틸페닐 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 2-에틸헥실 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 에프 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 1,6-헥산다이올 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 1,4-부탄다이올 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 알리사이클릭 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 에이 변성형 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 액상 비스말레이미드 부가형 에폭시 수지, 트라이메틸올프로판 트라이글리시딜 에터형 에폭시 수지, 다가 시클로알리파틱 에폭시 수지, 트라이글리시딜 이소시아뉴레이트형 에폭시 수지, 아미노페놀 부가 다이글리시딜 에터형 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌비스벤젠아민 수지, 다가형 옥세탄 수지, 상기의 2종 이상의 조성이 교대로 구성된 수지, 트리스-(하이드록시페닐)에탄 글리시딜 에터형 에폭시 수지, 고체상 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및 비스말레이미드형 수지로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0043] 상기 에폭시 수지는 상기 금속분말과 상기 탄소나노튜브를 복합화할 수 있는 열경화성 고분자 수지로서, 후술할 용매에 대한 용해성이 우수한 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 일 실시예에 있어서, 상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물은, 제2 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및 제1 용매보다 비점이 낮은 제2 용매;의 혼합물일 수 있으며, 상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지의 경화 온도가 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 경우, 상기 제1 용매의 비점은 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이며, 상기 제2 용매의 비점은 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만인 것이 바람직하다.
- [0045] 여기서, 상기 제1 용매 및 제2 용매의 부피비는 1:5 ~ 5:1일 수 있다.
- [0046] 다른 실시예에 있어서, 상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 화합물은, 제2 용매 및 제3 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및 제1 용매보다 비점이 낮은 제2 용매 및 제3 용매;의 혼합물일 수 있으며, 상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매 및 제3 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지의 경화 온도가 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 경우, 상기 제1 용매의 비점은 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이며, 상기 제2 용매 및 제3 용매의 비점은 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만인 것이 바람직하다.
- [0047] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 페이스트는 상기 금속 분말과 상기 탄소나노튜브를 복합화할 수 있는 고분자 수지 또는 바인더 수지로서 에폭시 수지를 사용한다.
- [0048] 상기 페이스트에 포함된 용매의 증발과 상기 에폭시 수지의 경화가 적절하게 진행되지 않는다면 상기 페이스트가 적용된 전자과 차폐 코팅 표면에 심각한 결함(defect)이 발생할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 페이스트에 포함된 에폭시 수지의 경우, 약 $150 \sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 경화가 일어나게 되는데, 이보다 비점이 낮은 저비점 용매만 사용할 경우, 상기 에폭시 수지의 경화시 급격한 용매 증발로 인하여 코팅 표면에 기포 또는 크랙 등이 발생할 수 있다. 반면, 에폭시 수지의 경화 온도보다 비점이 높은 고비점 용매만 사용할 경우, 상기 에폭시 수지의 경화시 용매가 충분히 증발되지 않기 때문에 코팅 표면에 심각한 결함이 발생할 수 있다.
- [0050] 따라서, 본 발명은 에폭시 수지의 경화(즉, 코팅 형성)와 용매의 증발 사이의 균형을 위해 단계적으로 증발할

수 있는 서로 상이한 용매의 조합을 제공하고자 한다.

- [0051] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페이스트는 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;를 포함하는데, 용매에 대한 이해없이 상기와 같은 3상의 구성을 하나의 용매에 용해시키는 것은 불가능하다. 용매에 대한 충분한 고려없이 상기와 같은 페이스트를 제조할 경우, 전술한 문제점 이외에 페이스트 내 금속 분말 및/또는 탄소나노튜브의 충분한 분산성을 얻을 수 없으며, 에폭시 수지가 용매에 용해되지 않음으로써 상분리가 발생하게 된다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 바인더 수지의 높은 용해 거동 및 충전 입자들의 높은 분산성을 제공할 수 있으며, 이에 따라 금속 분말 사이에 탄소나노튜브가 효과적으로 분산되어 금속 분말 입자 간의 절연막 거리를 감소시킬 수 있는 혼합 용매를 제공하고자 한다.
- [0053] 상기 제1 용매는 예를 들어, 다이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노헥실 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노헥실 에터, 에틸렌 글라이콜 페닐 에터, 프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 다이프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 n-프로필 에터, 프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 n-부틸 에터 및 프로필렌 글라이콜 페닐 에터로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 제2 용매 및 제3 용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로판올, 부탄올, C2-C4 다이올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 3-클로로-1,2-프로판다이올, 1-클로로-2-프로판올, 2-클로로-1-프로판올, 3-클로로-1-프로판올, 3-브로모-1,2-프로판다이올, 1-브로모-2-프로판올, 3-브로모-1-프로판올, 3-아이오도-1-프로판올, 4-클로로-1-부탄올, 2-클로로에탄올, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 트라이프로필아민, 아이소프로필아민, 다이아이소프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 부틸아민, 아이소부틸아민 및 펜틸아민으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐용 페이스트는 우레탄, ETBN (epoxy-terminated butadieneacrylonitrile rubber) ATBN (amino-terminated butadieneacrylonitrile rubber), CTB (Carboxyl-terminated butadiene rubber), CTBN (carboxyl-terminated butadieneacrylonitrile rubber), XNBR (Carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber), HXNBR (Hydrogenated carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber), NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber), HNBR (Hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber) 및 코어-셸 러버(Core-shell rubber)로부터 선택되는 적어도 하나의 유연화제를 더 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 유연화제(flexibilizer)는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐용 페이스트를 전자 패키지(피착제) 표면 상에 코팅할 경우, 상기 페이스트와 상기 피착제 간의 접착력을 향상시키기 위한 성분으로서, 20 phr (parts per hundred resin) 미만, 바람직하게는 15 phr 이하로 첨가된다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐용 페이스트는 계면활성제, 계면결합제, 경화제, 소포제, 평활제 및 분산제로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제이며, 상기 비이온성 계면활성제가 상기 탄소나노튜브의 전체 표면에 흡착되는 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration)는 0.9 중량% 이하, 바람직하게는 0.9 중량%인 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 임계 마이셀 농도를 초과할 경우, 상기 탄소나노튜브의 표면을 모두 덮고 남은 계면활성제가 이미 흡착된 마이셀의 탈착을 유도하거나 용액 내부에 스스로 마이셀을 형성하여 잔류하기 때문에, 불순물로서 작용하여 상기 페이스트의 전기 전도성을 떨어뜨리게 된다. 또한, 임계 마이셀 농도 미만에서는 헤미마이셀(hemimicelle) 이하의 낮은 결합만이 존재함으로써 이상적인 탄소나노튜브-계면활성제의 마이셀을 형성하기 어렵다.
- [0060] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 제1 용매와 제2 용매를 혼합하여 혼합 용매를 제조하는 단계; (b) 탄소나노튜브를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제1 현탁액을 제조하는 단계; (c) 에폭시 수지를 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제2 현탁액을 제조하는 단계; (d) 금속 분말을 상기 단계 (a)에서 제조된 혼합 용매에 첨가하여 제3 현탁액을 제조하는 단계; (e) 상기 제1 현탁액과 제2 현탁액을 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; (f) 상기 제1 혼합물과 상기 제3 현탁액을 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 (g) 상기 제2 혼합물을 균질화하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은

비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지는 전자과 차폐용 페이스트의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0061] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 현탁액은 상기 혼합 용매 중에 상기 탄소나노튜브 및 계면활성제를 첨가한 후, 초음파 처리하여 제조될 수 있다.

[0062] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (a) 전자 패키지 표면 상에 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 전자과 차폐용 페이스트를 스프레이 코팅하여 코팅층을 생성하는 단계; 및 (b) 상기 코팅층을 경화하는 단계;를 포함하며, 상기 단계 (b)에서 상기 전자과 차폐용 페이스트에 포함된 용매가 증발함에 따라 상기 전자 패키지 표면 상의 소수성 성분을 제거함과 동시에 코팅층을 형성하는 전자 패키지의 코팅 방법이 제공될 수 있다.

[0063] 일반적으로 전자 패키지의 제조 과정 중에서 공정의 편의를 위해서 왁스와 같은 소수성 성분이 첨가되는데, 이러한 소수성 성분은 상기 전자 패키지의 표면에 소수성 층을 형성한다. 이러한 소수성 층은 상기 페이스트와 상기 전자 패키지 계면 접합력을 저해하기 때문에, 상기 페이스트로 상기 전자 패키지(피착제)의 표면을 코팅할 경우, 반드시 상기 소수성 층을 세정을 통해 제거하는 공정이 선행되어야 한다.

[0064] 다만, 본 발명은 상기와 같은 별도의 세정 공정을 필요로 하지 않으며, 코팅 후 경화 시 용매가 증발됨에 따라 상기의 소수성 층을 동시에 제거할 수 있다는 장점이 있다.

[0065] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐용 페이스트는 전자 패키지(피착제)의 표면에 형성된 소수성 층을 코팅 과정 내에서 제거할 수 있도록 제공되는 것을 목적으로 하며, 상기와 같은 효과는 금속 분말, 탄소나노튜브, 및 에폭시 수지가 분산되는 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 의해 달성될 수 있다.

[0066] 상기 혼합 용매에 의해 피착제의 표면에 형성된 소수성 층이 제거되었는지 여부는 피착제의 표면에 대한 용매의 접촉각 및 젖음 에너지 등을 통해 확인할 수 있다.

[0067] 일 실시예에 있어서, 상기 전자과 차폐용 페이스트는 금속 분말; 탄소나노튜브; 및 에폭시 수지;가 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물에 분산된 페이스트이며, 상기 서로 상이한 비점을 가지는 적어도 2개의 용매의 혼합물은, 제2 용매보다 비점이 높은 제1 용매; 및 제1 용매보다 비점이 낮은 제2 용매;의 혼합물이며, 상기 제1 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 높은 비점을 가지며, 상기 제2 용매는 상기 에폭시 수지의 경화 온도보다 낮은 비점을 가지며, 상기 제1용매 및 제2용매의 혼합물은 상기 전자 패키지 표면에 대하여 20° 이하의 접촉각을 가지며, 상기 제1 용매 및 제2 용매의 혼합물은 70 mN/m 이상의 젖음 에너지를 가질 수 있다.

[0068] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0069] 원재료

[0070] 에폭시는 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA, E.E.W. = 173 g/eq. Sigma Aldrich Co, USA) 를, 경화제로는 아민계 경화제인 TH-432 (aromatic diamine, E.E.W. = 112 g/eq., Kukdo Chemical) 을 사용하였다. 탄소나노튜브 및 금속 분말은 각각 길이가 5~20 μm 이고 직경이 20~40 nm 인 MWCNT (JC420, JEIO Co., Korea)와 입자 사이즈가 2 ~ 3.5 μm 이고 밀도가 3.3 g/cc 인 Ag flake(HP0202E, Heesung Metal LTD., Korea)를 사용하였다.

[0071] 탄소나노튜브의 표면 개질

[0072] Base 조건(B0 조건)의 표면 개질은 우선 5 g 의 MWCNT를 H_2O_2 / NH_4OH 수용액에 넣고 4 시간 동안 stirring 시켜준 후 DI water를 사용하여 pH가 7이 될 때까지 세척하고, 80 $^\circ\text{C}$ 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. Acid 조건(M2 조건)의 경우는 5 g 의 MWCNT를 HNO_3 / H_2SO_4 수용액에 넣고 2 시간 동안 80 $^\circ\text{C}$ 에서 교반한 후 pH 가 7 이 될 때까지 세척한 후 80 $^\circ\text{C}$ 오븐에서 하루 동안 건조시켰다(도 2 참조)

[0073] **전자파 차폐용 페이스트 샘플의 제조**

[0074] 우선 페이스트 제조 시 용매는 Dipropylene glycol monomethyl ether(Sigma Aldrich Co., USA) 및 isopropyl alcohol(Duksan Pure Chemicals Co., Korea)의 혼합 용매를 사용하였다. MWCNT / 계면활성제 / 혼합 용매를 10분 동안 bar sonication 실시 한 후 10분 동안 교반시킨 에폭시 수지 / 커플링제 / 혼합 용매 용액과 혼합 후 다시 10분 동안 bar sonication 을 실시하였다. 혼합 용액에 Ag flake, 첨가제 및 전체 용매 중량 대비 2 wt%에 해당하는 triethylamine 용액과 함께 첨가한 후 400 rpm 으로 30분간 교반한 후 homogenizer 를 통하여 10,000 rpm 으로 10분 동안 혼합하였다(도 3 참조).

[0075] **전자파 차폐용 페이스트 샘플의 percolation 거동 분석**

[0076] 도 4 내지 도 6에는 표면 개질을 하지 않은 pristine MWCNT, B0 그리고 M2 조건으로 표면 개질한 MWCNT 의 함량에 따른 에폭시 / MWCNT 페이스트의 AC 전기 전도도가 도시되어 있다.

[0077] AC 전기 전도도를 통하여 전도성 네트워크의 전체적인 connectivity 정보를 얻을 수 있고, 전도성 cluster 들의 사이즈와 분포에 따라 3가지 영역으로 분류할 수 있다. percolation threshold 이하에서 주파수 증가에 따라 선형적으로 전도도가 증가하는 dielectric 거동을 보이는 영역, 일정 주파수까지 DC 전기 전도도와 동일한 값을 보이다가 특정 주파수에서 다시 선형적으로 증가하는 percolation 전이영역 그리고 percolation threshold 이상에서 주파수와 무관하게 일정한 전도도 값을 갖는 영역으로 구분할 수 있다.

[0078] 에폭시 / B0-MWCNT 페이스트 및 에폭시 / M2-MWCNT 페이스트에서는 에폭시 / pristine MWCNT 페이스트보다 더 낮은 함량에서 percolation 전이가 일어나는데, 이는 제타 전위 측정 결과에서 나타난 바와 같이 MWCNT 를 B0 조건으로 염기처리 하여 생긴 표면의 작용기가 에폭시 수지 내에서 상대적으로 더 우수한 분산특성을 갖기 때문이다.

[0079] **계면 활성제에 따른 전자파 차폐용 페이스트 샘플의 특성 변화 분석**

[0080] 에폭시 수지 내에서 MWCNT 의 분산성을 확인하기 위하여 MWCNT 함량을 2 wt% 로 고정된 상태에서 비이온, 양이온 및 음이온성 계면활성제를 각각 MWCNT 중량 대비 0.9 wt% 적용하여 페이스트의 AC 전기 전도도를 분석하였다(도 7 참조). 그 결과, 비이온성 계면활성제인 Triton X-100 는 양이온성(BKC) 및 음이온성(SDBS) 계면활성제보다 상대적으로 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 Triton X-100 가 구조적으로 긴 사슬 길이를 갖고 있고, MWCNT 표면에 달라붙은 계면활성제가 MWCNT 자체의 응집력을 감소시켜 서로 뭉치는 것을 방지해주기 때문이다.

[0081] 추가적으로, 상기 계면활성제가 MWCNT 전체 표면에 흡착되는 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)를 분석하기 위하여 Triton X-100 의 함량에 따른 AC 및 DC 전기 전도도를 분석하였다. MWCNT 중량 대비 Triton X-100 0.9 wt% 함량에서 가장 높은 전기전도도를 보였으며 0.9 wt%가 상기 비이온성 계면활성제의 임계 마이셀 농도임을 확인할 수 있었다. 즉 CMC 이하의 계면활성제 함량에서는 hemi micelle 이하의 낮은 결합만이 존재하고, CMC 이상에서는 MWCNT 표면을 모두 덮고 남은 계면활성제가 이미 흡착된 마이셀의 탈착을 유도하거나 용액 내부에 마이셀을 형성하여 잔류하기 때문에 페이스트 내부에서 불순물로 작용하여 전기 전도성을 떨어뜨리게 된다(도 8 및 도 9 참조).

[0082] **전자파 차폐용 페이스트 샘플의 체적저항률 및 차폐효율**

[0083] 도전성 충전제로 MWCNT, Ag flake, 또는 두 종류의 충전제 모두가 첨가된 에폭시 복합체의 함량에 따른 체적저항률을 측정한 결과는 하기의 표 1에 기재되어 있다.

표 1

[0084]

MWCNT 함량(wt%)	Ag 함량(wt%)	두께(mm)	체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	70	0.508	$2.28 \times 10^{11} (\pm 4.21)$
0	80	0.497	$4.8 \times 10^{10} (\pm 5.12)$

0	85	0.512	$2.17 \times 10^0 (\pm 2.34)$
0	90	0.510	$1.56 \times 10^{-2} (\pm 3.45)$
1	0	0.509	$3.42 \times 10^3 (\pm 2.10)$
2	0	0.491	$8.54 \times 10^2 (\pm 2.14)$
4	0	0.485	$2.37 \times 10^1 (\pm 1.97)$
1	20	0.491	$1.54 \times 10^{12} (\pm 2.56)$
1	30	0.485	$2.37 \times 10^1 (\pm 3.15)$
1	40	0.512	$5.43 \times 10^{-1} (\pm 2.14)$
1	50	0.487	$8.33 \times 10^{-2} (\pm 1.45)$
2	50	0.476	$4.95 \times 10^{-2} (\pm 2.56)$
3	50	0.498	$2.37 \times 10^{-2} (\pm 1.97)$

[0085] 에폭시 / Ag flake 페이스트는 80 ~ 85 wt%의 Ag flake 함량에서 급격한 전기 전도도 증가를 보였는데, 이는 MWCNT에 비해 Ag flake의 종횡비가 매우 작으며 입자 사이즈가 크기 때문에 굉장히 높은 함량에서 전도성 네트워크가 형성된 결과라고 볼 수 있다.

[0086] 에폭시 / MWCNT 페이스트의 경우 Ag flake 보다 큰 종횡비를 가지는 탄소나노튜브에 의해 에폭시 / Ag flake 페이스트보다 낮은 함량에서 전기 전도도를 나타내었지만, 상기 전기 전도도값이 전자과 차폐를 위한 수준에 도달하지는 못했다.

[0087] 전자과 차폐를 위한 재료는 전도 네트워크에서의 connectivity 뿐만 아니라 높은 전기 전도성을 요구되기 때문에 높은 전기 전도성을 갖는 Ag flake와 큰 종횡비와 비표면적으로 전도성 네트워크 형성이 용의한 MWCNT를 복합화하여 우수한 전자과 차폐재료를 제조할 수 있을 것이라 판단하였다.

[0088] MWCNT 함량을 1 wt% 로 고정한 상태에서 20 ~ 30 wt% 사이의 Ag flake 함량에서 급격한 전기 전도성의 증가를 보였으며, 그 이하의 Ag flake 함량에서는 에폭시 / MWCNT 페이스트보다 더 낮은 체적저항률을 나타내었는데, 이는 복합체 페이스트의 임계 조성비 이하에서는 금속성 분말인 Ag flake가 오히려 MWCNT 의 전도 네트워크 형성을 방해하기 때문이다.

[0089] 따라서, 동일한 MWCNT 함량에서 Ag flake 함량이 증가할수록 체적저항률이 떨어지는 경향성을 보였으며, 역시 50 wt% 의 동일한 Ag flake 에서 MWCNT 함량이 증가할수록 체적저항률이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

[0090] 도 10에는 40 wt%의 동일한 Ag flake 함량에서 MWCNT 함량에 따른 전자과 차폐효율이 도시되어 있다. MWCNT 함량이 3 wt% 일 때 70 ~ 80 dB 정도의 높은 전자과 차폐효율을 나타내었으며 MWCNT 함량이 증가할수록 차폐 효율이 증가하는 경향을 나타냈다. 도 11에는 1 wt%의 동일한 MWCNT 함량에서 Ag flake 함량에 따른 전자과 차폐효율이 도시되어 있다. 50 wt% 의 Ag 함량에서 70 ~ 80 dB 정도의 높은 차폐효율을 나타냈다. 즉, 전체 전자과 차폐용 페이스트의 중량 대비 2 wt% 의 MWCNT 와 50 wt%의 Ag 함량에서부터 상업적으로 응용 가능한 40 dB 이상의 차폐효율을 나타냈다.

[0091] 즉, 전자과 차폐를 위한 효과적인 도전성 충전제는 작은 입자크기, 높은 전도도 및 높은 종횡비를 가져야 하지만, 단일 도전성 충전제가 이 모든 요구치를 충족시키는 어렵기 때문에 100 ~ 1000 의 높은 종횡비와 비표면적을 가진 탄소나노튜브와 Ag 와의 복합화를 통해 우수한 전자과 차폐 효과를 얻을 수 있다.

[0092] 용매에 따른 탄소나노튜브의 분산 특성 및 에폭시 용해 거동 분석

[0093] 용매의 종류에 따른 MWCNT 의 분산성을 확인하기 위하여 시간 경과에 따른 MWCNT 의 침전여부를 관찰하였다. 이를 위해 각 용매 별로 MWCNT 를 각각 0.01 g 으로 고정한 상태에서 첨가제 없이 bar sonication 을 15분 동안 동일하게 실시하였다. 그 결과, DPM (dipropylene glycol monomethyl ether), BC (butyl cellosolve), IPA (isopropyl alcohol) 그리고 ethanol 이 상대적용 우수한 MWCNT 분산특성을 나타냈다. 반면, CA (carbitol acetate), K-150 (heavy aromatic naphtha), MEK (methyl ethyl ketone) 및 EA (ethyl acetate)의 경우, 시간이 경과할수록 MWCNT와 용매 사이의 상분리 현상이 관찰되었다(도 12 내지 15 참조; 도 12 : 최초 분산시, 도

13 : 6시간 후, 도 14 : 24시간 후, 도 15 : 168시간 후).

[0094] 또한, 용매 선택 시 에폭시 수지의 용해 거동 역시 중요하기 때문에, 에폭시 3 g 에 각 용매별로 15 ml 씩 적용한 후 상온에서 약 30분 동안 교반한 후, 에폭시와 용매 사이에 상분리 현상이 발생하는지 여부를 관찰하였다(도 16 참조)

[0095] 그 결과, alcohol 계인 IPA 와 ethanol 을 제외한 나머지 용매들은 에폭시를 용해시켰으나, IPA 와 ethanol 은 혼합 후 약 30분 만에 상 분리가 일어났다. 하지만 에폭시와 상분리가 일어난 IPA 와 ethanol 에 에폭시를 용해시킬 수 있는 acetone을 혼합한 경우, 에폭시가 용해되는 것을 볼 수 있었다.

[0096] 즉, MWCNT 의 분산성이 우수하나 에폭시를 용해시키지 못한 IPA 나 ethanol 같은 용매들을 에폭시를 잘 용해시키는 다른 종류의 용매와 조합하여 사용할 경우, MWCNT의 분산성을 유지함과 동시에 에폭시를 용해시키지 못하는 단점을 극복할 수 있다는 것을 시사한다.

[0097] 용매의 증발 온도 분석

[0098] 에폭시 수지가 용해된 용매의 종류에 따른 증발 온도는 TGA 장비를 사용하여 20 ℃/min 의 승온속도, 30 ~ 600 ℃ 의 측정범위, N₂ gas 분위기의 조건에서 측정되었다. 에폭시 수지 3 g 에 용매를 종류별로 10 ml 씩 첨가한 후 상온에서 약 30 분 동안 교반한 후 TGA 측정한 결과, 모든 샘플에서 380 ℃ 에서 에폭시 수지의 분해가 일어나기 시작했으며, 용매의 증발 시작 온도는 용매의 비점 순서와 거의 일치하였다(도 17 참조).

표 2

[0099]

용매	분자량 (g/mol)	비점 (℃)	밀도 (g/cm ³)
Dipropylene glycol monomethyl ether (DPM)	148	188	0.95
Carbitol acetate(CA)	176	218	1.01
Kocosol #150	-	174	-
Butyl cellosolve (BC)	118	171	0.90
Ethanol	46	78	0.79
Isopropyl alcohol (IPA)	60	82	0.78
Ethyl acetate(EA)	88	77	0.89
Methyl ethyl ketone(MEK)	77	79	0.80
Acetone	58	56	0.79
Triethylamine	101	90	0.73

[0100] 추가적으로, MWCNT 의 분산성과 에폭시 수지의 용해 거동을 고려하여 두 가지 혹은 세 가지의 용매를 혼합하여 총 10 ml의 용액을 제조한 후 2 g 의 에폭시 수지와 상온에서 30 분 동안 교반한 후 TGA 측정을 수행하였다. 상기 TGA 측정 결과를 토대로, 비점은 높으나 MWCNT 분산이 양호하였던 DPM 과 BC를 기준으로 하여 비점을 낮추기 위하여 저비점의 용매 2 가지를 혼합하여 3가지 종류의 용매 시스템이 전자파 차폐용 페이스트에 적용하기 위한 혼합 용매로 가장 적합한 것을 확인할 수 있었다(도 18 참조).

[0101] 혼합 용매를 사용함으로써 전체적으로 용매의 증발 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있으며 대부분의 조합이 200 ℃ 이하의 온도에서 용매의 증발이 완료되었으며, 증발 곡선이 몇 단계에 걸쳐서 하강하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 용매 증발 시 저비점의 용매가 휘발되면서 고비점의 용매가 같이 휘발되고, 남아있는 고비점의 용매가 그 후 다시 증발하기 때문이다.

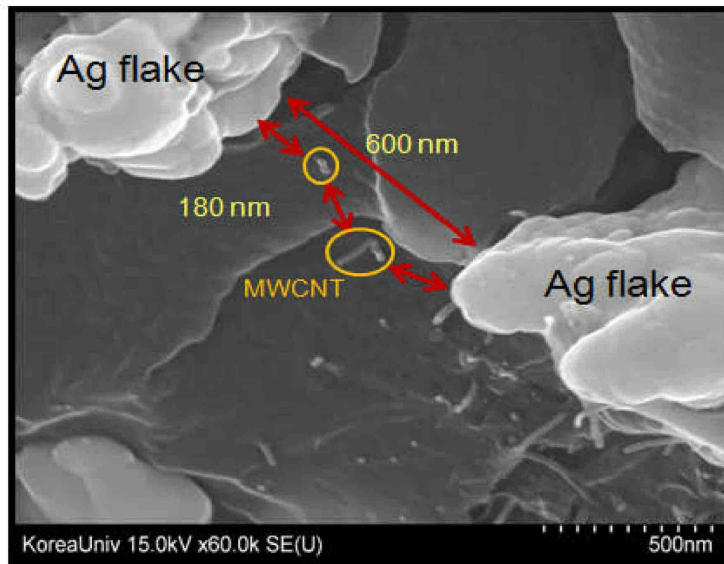
[0102] 상기 결과를 토대로 고비점 용매로서 MWCNT 의 분산성이 우수하고 에폭시를 잘 용해시킬 수 있는 용매를 선정하고, 저비점 용매로는 MWCNT 와 Ag flake 의 분산이 양호한 용매를 선정하여 사용하는 것에 특별한 기술적 의미가 있음을 확인할 수 있었다.

[0103]

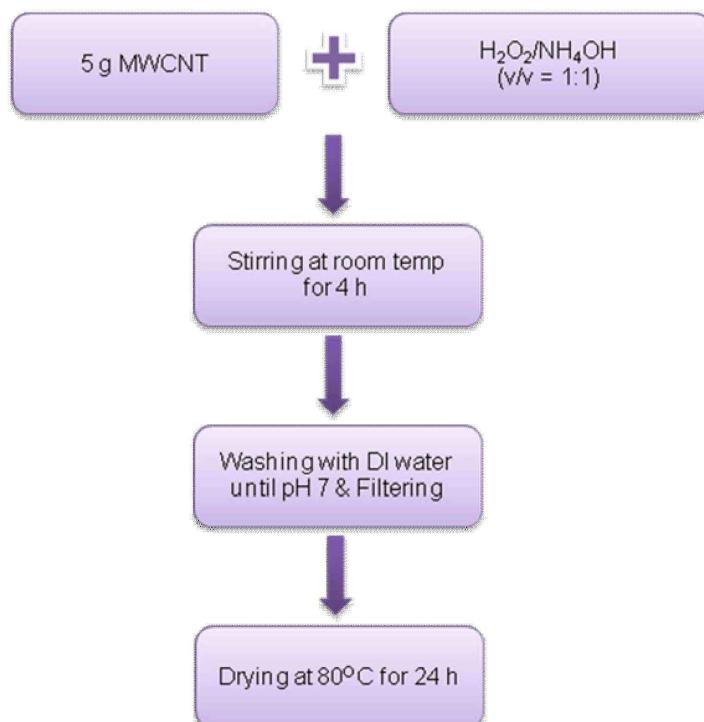
이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

도면

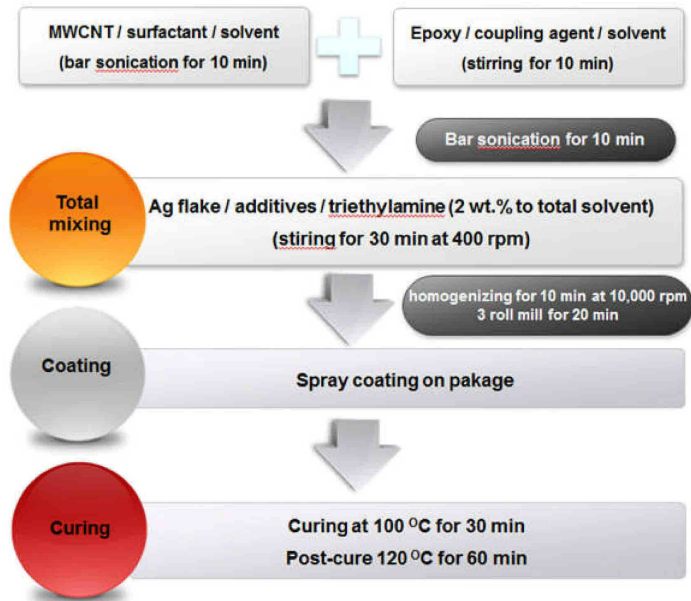
도면1



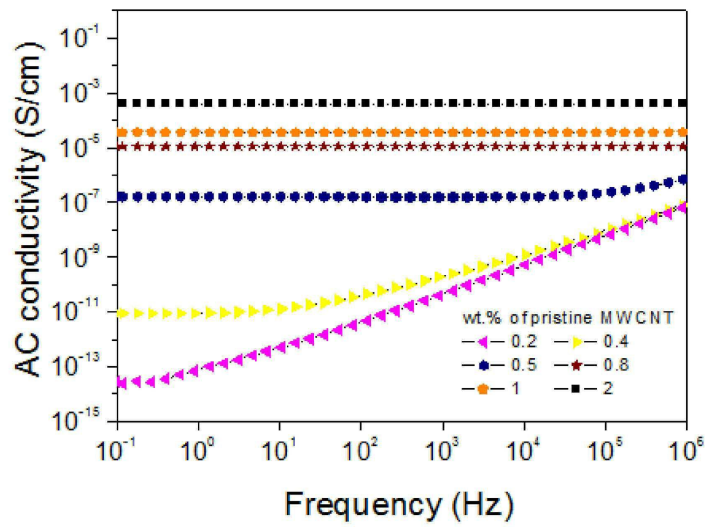
도면2



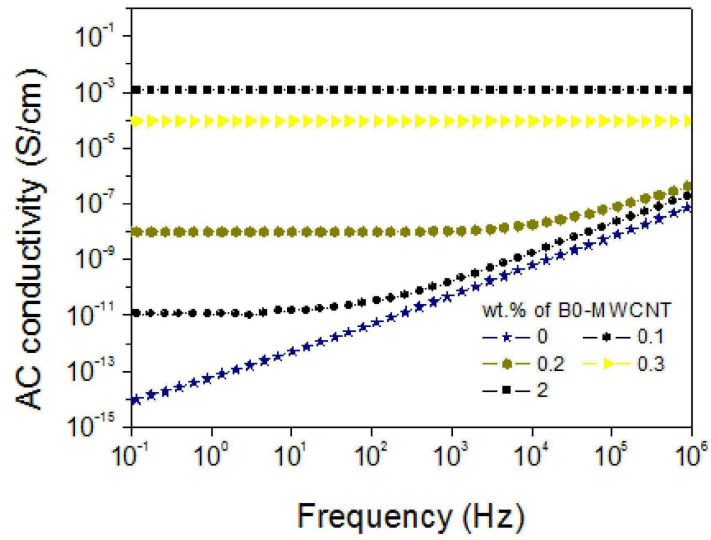
도면3



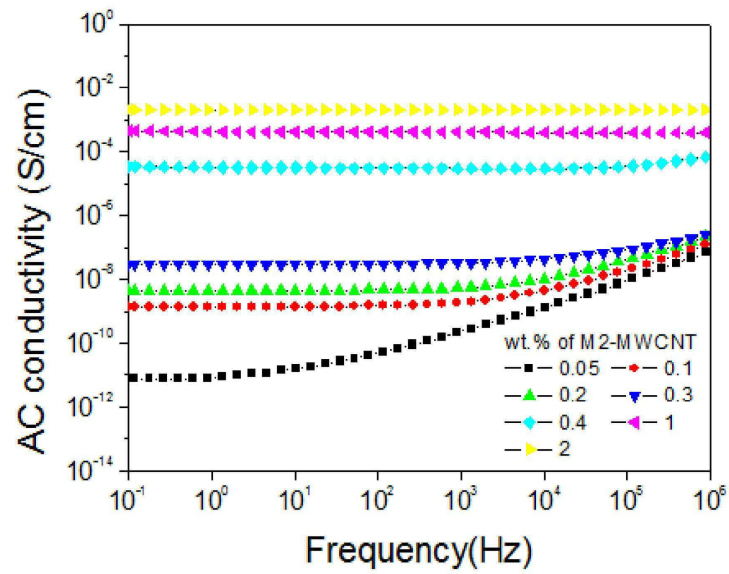
도면4



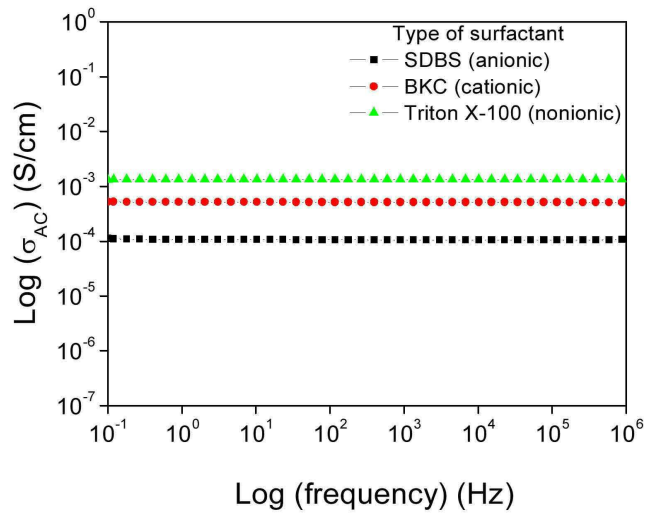
도면5



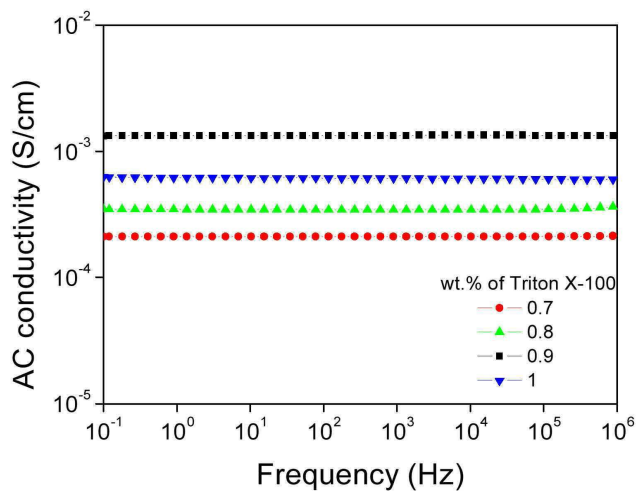
도면6



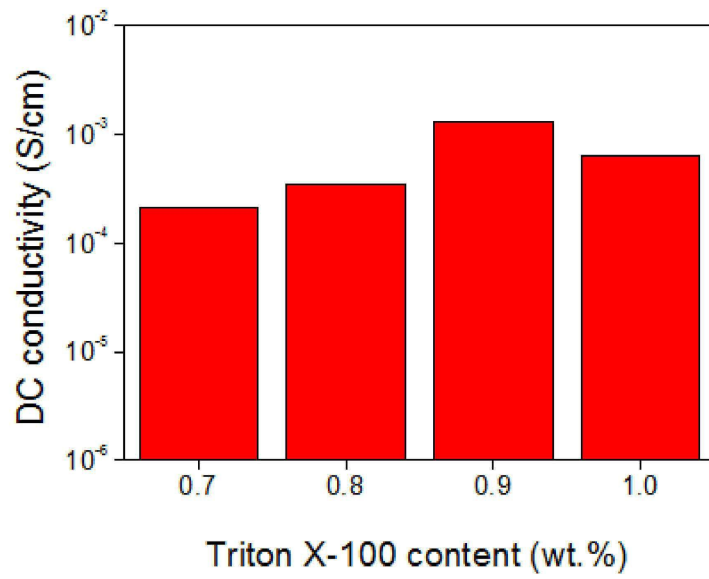
도면7



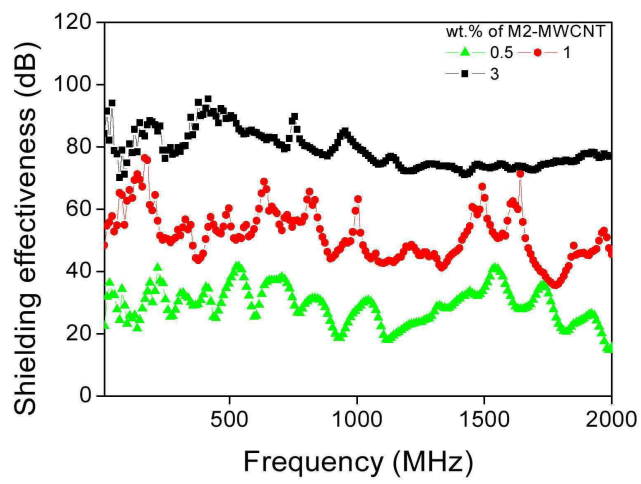
도면8



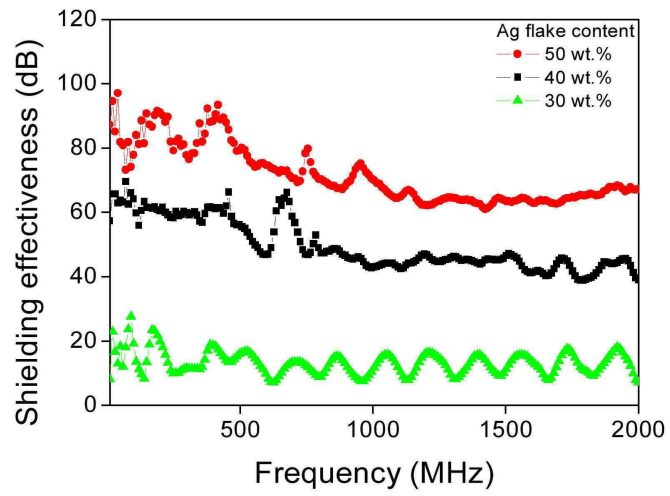
도면9



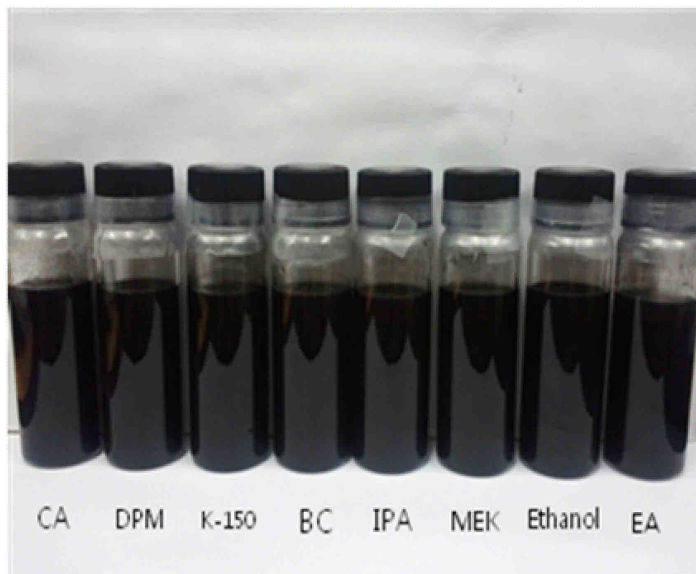
도면10



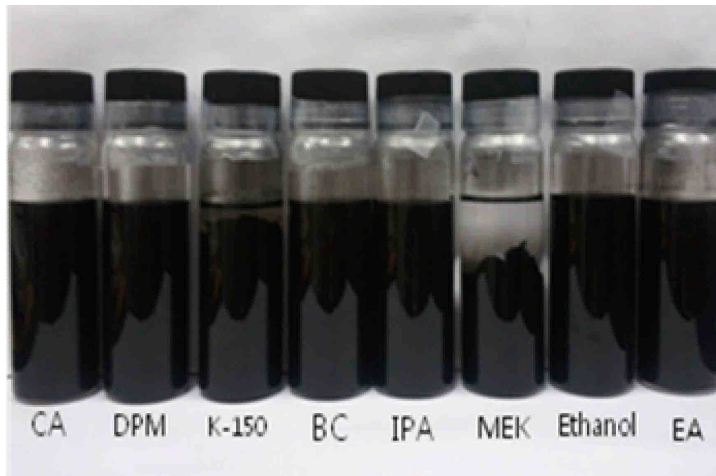
도면11



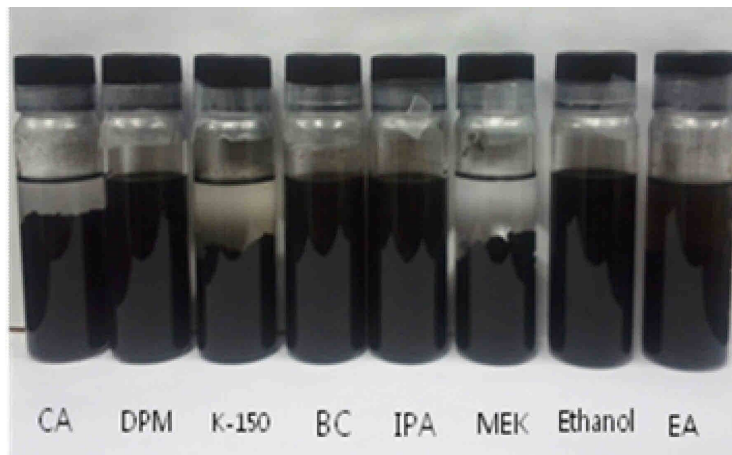
도면12



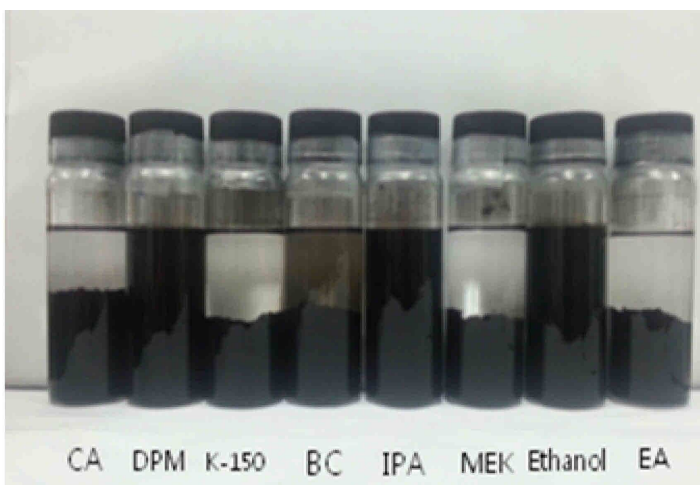
도면13



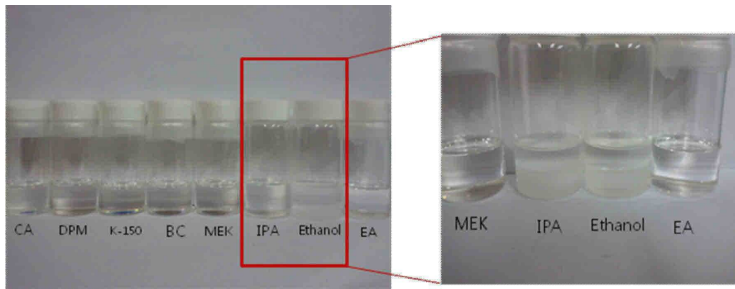
도면14



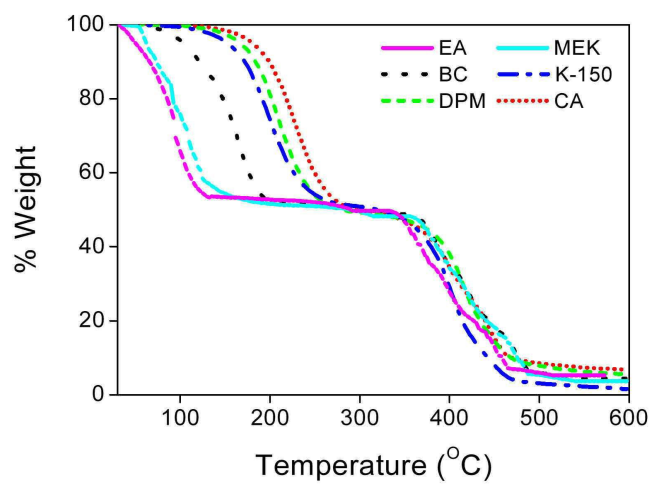
도면15



도면16



도면17



도면18

