



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124347
(43) 공개일자 2017년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
C01G 49/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 9/0081 (2013.01)
C01B 32/23 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0054129
(22) 출원일자 2016년05월02일
심사청구일자 2016년05월02일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 105동 903호
주재철
인천광역시 계양구 봉오대로691번길 7, 나동 204호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

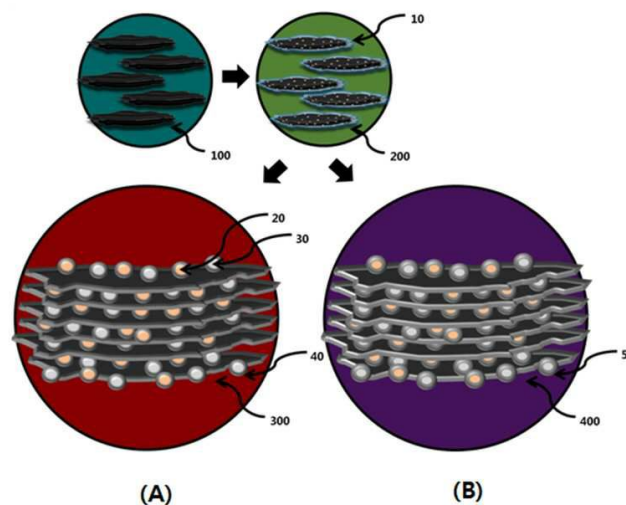
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 탄소층으로 코팅된 금속이 포함된 전자파 차폐재

(57) 요약

본 발명은 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자파 차폐재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소 모재(A); 상기 탄소 모재(A)의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자(B); 상기 금속 입자(B)의 표면에 2 내지 10 nm의 두께로 형성되는 탄소층(C)을 구비한 전자파 차폐재에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 49/08 (2013.01)

H05K 9/0084 (2013.01)

(72) 발명자

김영선

인천광역시 남구 주안서로 36, 701호

최용흠

인천광역시 연수구 능허대로79번길 30 럭키송도아파트 104-1504

김민재

인천광역시 연수구 해돋이로 107 더샵퍼스트월드아파트, B-609

이은수

인천광역시 부평구 경인로 908, 웨스트레뷰 101-301

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10052976

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발사업

연구과제명 차량 주변인식 전장 시스템 및 ICT용 전자파 차폐/흡수/방열 융합 소재 및 제품화 기술 개발 // Development of EMI shielding/absorption/thermal conductive materials and its commercialization for automotive electronic system and ICT

기 여 율 1/1

주관기관 (주) 비츠로밀텍

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

전자파 차폐능을 가진 전자파 차폐재로서,

탄소 모재(A); 상기 탄소 모재(A)의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자(B); 및 상기 금속 입자(B)의 표면을 코팅하는 탄소층(C)을 포함하여 형성되어, 내열성 및 내구성이 향상된 전자파 차폐재.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속은 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu, 및 이들의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상이거나, 상기 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu 중의 하나 이상에 Mn, Mg, Cu, Ba, Y, Pt, Tb, Si, Al, B, Ti, Nb, Zr, Zn, Ba 중 하나 이상의 금속이 결합된 것임을 특징으로 하는 탄소 모재에 분산된 금속입자의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자파 차폐재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄소 모재(A)는 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 탄소 모재(A)는 산처리, 도핑처리, 플라즈마, 마이크로웨이브, 화학증착 중 하나 이상의 방법으로 표면 개질된 그래핀옥사이드 인 것임을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금속 입자(B)를 코팅하는 탄소층의 두께는 2 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 입자(B)는 Fe, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, Co, Co₃O₄, Ni, NiO, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄, MgFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐재.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 입자(B)는 iron(III) acetylacetonate, cobalt(II) acetylacetonate, nickel(II) acetylacetonate, manganese(II) acetylacetonate, magnesium(II) acetylacetonate, bis cyclopentadienyl iron(II), bis cyclopentadienyl cobalt(II), bis cyclopentadienyl nickel(II), bis cyclopentadienyl magnesium(II), bis cyclopentadienyl manganese(II) 의 금속 킬레이트군, iron(III) nitrate, cobalt(II) nitrate, nickel(II) nitrate, manganese(II) nitrate, magnesium(II) nitrate 의 금속 나이트라이트군, iron(III) chloride, cobalt(II) chloride, nickel(II) chloride, manganese(II) chloride, magnesium(II) chloride 의 금속 클로라이드군, iron carbonyl, cobalt carbonyl, nickel carbonyl, manganese carbonyl의 금속카보닐군, iron(III) cupferronate, cobalt(II) cupferronate, nickel(II) cupferronate, manganese(II) cupferronate, magnesium(II) cupferronate의 금속 cupferronate군에서 선택된 하나 이상을 소성하여 생성된 것임을 특징으로 하는 전자파 차폐제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소모재에 분산된 금속의 표면을 탄소재로 코팅하여 내열성 및 내구성이 우수하여 고온에서 자성물질이 산화되어 자력을 잃지 않으며, 전단력에 의한 금속층의 탈리를 효과적으로 억제할 수 있고, 높은 차폐 강도, 차폐 Hz영역의 선택성을 가지는 전자파 차폐제에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 근래의 스마트폰(smart phone), 초고화질 디스플레이(UHD display), 사물인터넷(IOT), 자동차 부품 등의 휴먼 인터페이스(human interface) 및 홈 어플라이언스(home appliance) 분야에 대한 전자기기의 발전과 더불어, 사용 전파의 주파수(Hz) 영역대 확장, 전자기기 회로의 초-고집적화, 전자결제시스템(NFC) 및 무선충전기(WPC)의 대중화 및 인식거리의 증가, 전자식별(RFID) 시스템의 적용분야 확장, 자동차의 전자-통신기기화의 양상으로 인하여 해당 첨단기기들로부터 방출되는 전자파로 인한 주변 전자기기의 장애나 오작동 및 성능저하가 발생하거나, 이들 전자파로 인한 인체 유해성을 가지는 전자파 증후군(video display terminal syndrome, VDTs)에 대한 우려 및 그들이 가지는 잠재적인 문제점들이 현격히 대두되고 있다.

[0004] 상기 문제를 해결하기 위하여 각종 전자파를 차폐하기 위한 수단이 강구되는 데, 상기 전자파(EMI)를 차폐하는 방법으로는 크게 반사와 흡수 두 가지 개념으로 나뉜다. 반사는 보호하고자 하는 대상의 표면에 전자파 반사능을 가진 코팅제 또는 복합체로 봉지하여, 입사하는 전자파의 진행 방향을 바꿔 전자파 장애를 방지하는 방법이고, 흡수는 전자파 차폐 재료에 투과된 전자파를 열에너지로 바꿔 소산시키는 방법이다.

[0005] 이 중 반사는 단순히 전자파의 진행 방향을 바꾼 것이기 때문에 기기내의 다른 전자 부품이나 근처의 생명체에 2차 피해를 가할 가능성이 있을 수 있는 반면에, 흡수는 입사된 전자파를 소산시켜 2차적으로 발생하는 전자파를 원천적으로 방지할 수 있게 때문에 전자파 장애의 근본적인 해결책으로 주목 받고 있다.

[0006] 전자파 차폐의 흡수 메커니즘에 의하면, 유전체나 자성체 물질은 외부에서 전자기장이 가해지면 물질 내부에 무질서하게 분포되어 있던 전기 분극(electric dipole)들이나 자기 분극(magnetic dipole)들이 전자기장의 방향에 따라 정렬되는데, 이때 물질 내부의 미세 분극들은 전자기장 변화를 따라잡지 못하고 정렬되지 않는다. 이와 같이 분극 사이에 시간 지연이 발생하면 전자파 에너지 일부가 열에너지로 전환되면서 전자파 차폐가 이루어지게 되며, 이러한 원리를 이용하여 현재 전자파 흡수 및 차폐제가 개발되고 있다.

[0007] 다음으로 본 발명의 기술이 속하는 분야에 존재하는 선행기술에 대하여 간략하게 설명하고, 이어서 본 발명이 상기 선행기술에 비하여 차별적으로 이루고자 하는 기술적 사항에 대해 설명하도록 한다.

[0008] 먼저, 한국공개특허 제2014-0102480호(2014.08.22.)는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO) 표면에 판상의 결정형 자성금속 입자가 결합된 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 기술이 기재되어 있다.

[0009] 또한, 한국공개특허 제2016-0025987호(2016.03.09.)는 그래핀-금속산화물나노입자 하이브리드 소재 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (a) 흑연 산화물이 함유된 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 용액에 중성 금속원

자가 함유된 금속 전구체를 혼합하는 단계; 및 (c) 상기 용액에 열을 가하는 열처리 단계를 포함하고 있다.

[0010] 상기 선행문헌들은 그래핀에 $-COOH$, $-OH$, $-O-$ 등의 작용기를 가진 그래핀 옥사이드를 따로 제조해야 하는 번거로움이 있으며, 작용기가 주로 그래핀의 가장자리 부분에 형성되어 금속 코팅 시 코팅이 해당 부분에 집약되는 문제가 있고, 또한 금속 코팅 전처리 과정 중 탄소 모재를 가혹하게 산처리하는 방법이 필수적으로 사용되는데, 이는 그래핀의 구조가 깨지게 하여 전자파의 전달력이 낮아지게 되는 문제를 발생시켰다.

[0011] 또한, 용매를 사용하는 제조 공정의 측면에서, 합성 후에 pH 중성화, 필터링 및 건조 단계에서 많은 절차와 시간을 요구하며, 남은 폐기물에 의한 환경적인 문제 및 처리비용을 고려해야 하는 단점이 있었다. 또한 물성 측면에서는 고온에서 자성물질이 산화되어 자력을 잃게 되고, 고분자와 배합 시 믹서 내부 고분자의 용해점도 (melt viscosity) 및 스크류(screw)에 의한 전단력(shear force)의 영향으로 탄소체 표면의 금속층이 손상되고 벗겨지는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0102480호(2014.08.22.)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2016-0025987호(2016.03.09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기된 과제를 해결하기 위해 창작된 것으로, 탄소모재에 분산된 금속의 표면을 탄소재로 코팅하여 내열성 및 내구성이 우수하여 고온에서 자성물질이 산화되어 자력을 잃지 않으며, 전단력에 의한 금속층의 탈리를 효과적으로 억제할 수 있고, 높은 차폐 강도, 차폐 Hz영역의 선택성을 가지는 전자파 차폐재를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시예의 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자파 차폐재는, 탄소 모재(A); 상기 탄소 모재(A)의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자(B); 및 상기 금속 입자(B)의 표면을 코팅하는 탄소층(C)을 포함하되, 상기 금속은 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu, 및 이들의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상이거나, 상기 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu 중의 하나 이상에 Mn, Mg, Cu, Ba, Y, Pt, Tb, Si, Al, B, Ti, Nb, Zr, Zn, Ba 중 하나 이상의 금속이 결합된 것임을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 탄소 모재(A)는 각각 동일하거나 상이하며, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 흑연, 그리핀, 그래핀 나노플레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 탄소 모재(A)는 표면이 개질된 것을 사용할 수 있으며, 상기 표면 개질은 산처리, 도핑처리, 플라즈마, 마이크로웨이브, 화학증착 중 하나 이상의 방법일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 금속 입자(B)를 코팅하는 탄소층(C)의 두께는 2 내지 10 nm 일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 금속 입자(B)는 Fe, Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, Co, Co_3O_4 , Ni, NiO, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$ 중에서 선택될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 금속 입자(B)는 iron(III) acetylacetonate, cobalt(II) acetylacetonate, nickel(II) acetylacetonate, manganese(II) acetylacetonate, magnesium(II) acetylacetonate, bis cyclopentadienyl iron(II), bis cyclopentadienyl cobalt(II), bis cyclopentadienyl nickel(II), bis cyclopentadienyl magnesium(II), bis cyclopentadienyl manganese(II) 등의 군에서 선택되는 금속 킬레이트군, iron(III) nitrate, cobalt(II) nitrate, nickel(II) nitrate, manganese(II) nitrate, magnesium(II) nitrate 등의 군에서 선택되는 금속 나이트라이트군, iron(III) chloride, cobalt(II) chloride,

nickel(II) chloride, manganese(II) chloride, magnesium(II) chloride 등의 군에서 선택되는 금속 클로라이드군, iron carbonyl, cobalt carbonyl, nickel carbonyl, manganese carbonyl 등의 군에서 선택되는 카보닐군, iron(III) cupferronate, cobalt(II) cupferronate, nickel(II) cupferronate, manganese(II) cupferronate, magnesium(II) cupferronate 등의 군에서 선택되는 금속 cupferronate군에서 선택된 하나 이상을 소성하여 생성된 것일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재 제조방법은, (a) 탄소 모재, 금속 전구체 및 캡핑제(capping agent)를 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)단계의 혼합물을 열처리하여 상기 금속 입자 외부에 탄소층이 코팅된 금속 기능층이 상기 탄소 모재 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산되도록 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 캡핑제는 hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, oleic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid 등에서 선택되는 fatty acid 계열, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene 등에서 선택되는 unsaturated hydrocarbon 계열, octyl ether, oleylamine, trioctylamine 및 친수성, 친유성기를 갖는 계면활성제 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 (b)단계에서 열처리 시 불활성 기체 분위기 또는 탄소전구기체의 분위기 하에서 진행될 수 있으며, 상기 탄소전구기체는 aliphatic compounds, aromatic compounds 및 unsaturated derivatives 군의 화합물 또는 열처리과정에서 연소시켜 기체로 공급할 수 있는 고체 또는 액체 형태인 PMMA(Poly(methyl 2-methylpropenoate)), fluorine, sucrose, camphor 및 PVA 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 (a)단계에서 탄소 모재의 부피대비 10 % 미만의 휘발성 용매를 혼합 후 건조하는 방법을 포함할 수 있으며, 상기 휘발성 용매는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 디메틸포름아미드(DMF), 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene) 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 탄소층(C)은 캡핑제(capping agent) 또는 캡핑제(capping agent)와 탄소 전구기체로부터 유래된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자파 차폐재는 내열성 및 내구성이 우수하고, 차폐 강도가 높으며, 차폐 Hz영역을 선택가능한 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 제조 개념도로서, (A)는 불활성가스 분위기 하에서 소성한 것이고, (B)는 탄소전구기체가 포함된 분위기 하에서 소성한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 구조를 관찰한 투과전자현미경 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재들의 자화 여부를 나타낸 광학이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재들이 표면 모폴로지를 관찰한 주사전자 현미경 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재들의 주사전자 현미경이미지 및 EDX(Electron dispersive X-ray spectroscopy) mapping 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재를 two-roll mill을 이용하여 PDMS와 배합한 EDX mapping 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자파 차폐재의 비용매 제조방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물

내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0028] 본 발명에서 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 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0029] 이하, 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소로 코팅된 전자과 차폐재를 설명한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소로 코팅된 전자과 차폐재의 개념도이다.
- [0031] 본 발명에 따른 탄소모재 내에 분산된 금속의 표면이 탄소로 코팅된 전자과 차폐재는 탄소 모재(100); 상기 탄소 모재(100)의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자(20, 30); 및 상기 금속 입자(20, 30)의 표면을 코팅하는 탄소층(40, 50)을 포함하고 있다.
- [0032] 상기 금속은 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu, 및 이들의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상이거나, 상기 Co, Fe, Ni, Dy, Cr, Gd, Eu 중의 하나 이상에 Mn, Mg, Cu, Ba, Y, Pt, Tb, Si, Al, B, Ti, Nb, Zr, Zn, Ba 중 하나 이상의 금속이 결합된 것일 수 있다.
- [0033] 또한 상기 탄소 모재(100)는 각각 동일하거나 상이하며, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0034] 또한 상기 탄소 모재(100)는 산처리, 도핑처리, 플라즈마, 마이크로웨이브, 화학증착 등의 방법으로 표면개질된 그래핀 옥사이드 또한 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 금속 입자(20, 30)는 Co, Fe, Ni 및 이들의 산화물 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 또한 상기 기재한 금속 입자에 Mn, Mg, Cu, Ba 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나가 혼합될 수 있다. 그 예로서, Fe, Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, Co, Co₃O₄, Ni, NiO, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄, MgFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 등을 제시할 수 있다.
- [0036] 또한 상기 탄소 모재(100)의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자의 형성에 사용되는 금속 전구체로서, 탄소가 포함되거나 또는 탄소가 포함되지 않는 금속 입자가 포함될 수 있다. 상기 금속 전구체의 예로서, iron(III) acetylacetonate, cobalt(II) acetylacetonate, nickel(II) acetylacetonate, manganese(II) acetylacetonate, magnesium(II) acetylacetonate, bis cyclopentadienyl iron(II), bis cyclopentadienyl cobalt(II), bis cyclopentadienyl nickel(II), bis cyclopentadienyl magnesium(II), bis cyclopentadienyl manganese(II) 등의 군에서 선택되는 금속 킬레이트군, iron(III) nitrate, cobalt(II) nitrate, nickel(II) nitrate, manganese(II) nitrate, magnesium(II) nitrate 등의 군에서 선택되는 금속 나이트라이트군, iron(III) chloride, cobalt(II) chloride, nickel(II) chloride, manganese(II) chloride, magnesium(II) chloride 등의 군에서 선택되는 금속 클로라이드군, iron carbonyl, cobalt carbonyl, nickel carbonyl, manganese carbonyl 등의 군에서 선택되는 금속 카보닐군, iron(III) cupferronate, cobalt(II) cupferronate, nickel(II) cupferronate, manganese(II) cupferronate, magnesium(II) cupferronate 등의 군에서 선택되는 금속 cupferronate군에서 선택된 하나 이상을 제시할 수 있다.
- [0037] 또한 상기 탄소층(40, 50)은 캡핑제(capping agent), 탄소전구기체로부터 유래되어 형성되며, 상기 캡핑제(capping agent)는 hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, oleic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid 등에서 선택되는 fatty acid 계열, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicesene 등에서 선택되는 unsaturated hydrocarbon 계열, octyl ether, oleylamine, trioctylamine 및 친수성, 친유성기를 갖는 계면활성제 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0038] 또한 상기 탄소층의 두께는 캡핑제(capping agent) 또는 탄소전구기체의 양에 따라 조절될 수 있고, 바람직하게는 상기 금속 입자를 코팅하는 탄소층의 두께는 2 nm 내지 10 nm이다.
- [0039] 상기 기재된 탄소층의 두께는 일반적인 그래핀 나노플레이트 두께에 속하며, 탄소층 1겹인 그래핀의 경우도 외부로부터 산화를 막아 부식을 막아주므로 2 nm의 탄소층 역시 내열성을 보장할 수 있다. 반면에, 탄소층의 두께

가 10 nm 보다 두꺼워질수록 그래핀의 2D 구조에 의한 이방성 특성이 3D 구조에 의한 등방성 구조로 전환되어, 전기전도도, 열전도도 및 기계적강도가 낮아지는 문제를 가지게 된다. 따라서 탄소층이 10 nm 보다 두꺼울 경우에는 오히려 물성을 떨어뜨리는 효과를 나타낸다.

- [0040] 상기 캡핑제는 친유성 및 친수성을 포함하는 계면활성제로 (1)친수성 부분이 금속과 결합을 이루고 친유성 부분은 탄소모재와 결합을 이뤄 탄소모재로의 금속 형성을 유도하고, (2)금속을 둘러싸서 뭉침 현상을 방지해 균일한 입자사이즈로 금속이 형성되도록 하며, (3)소성 시 탄소층의 전구체로서 작용한다.
- [0041] 또한 상기 탄소전구기체는 소성에 의해 탄화될 수 있는 물질로서 가스 형태인 aliphatic compounds, aromatic compounds 및 unsaturated derivatives 군의 화합물, 또는 열처리과정에서 연소시켜 기체로 탄소를 공급할 수 있는 고체 또는 액체 형태인 PMMA(Poly(methyl 2-methylpropenoate)), fluorine, sucrose, camphor 및 PVA(Poly vinyl alcohol) 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명에 따른 전자과 차폐재의 제조방법은 (a) 탄소 모재, 금속 전구체 및 캡핑제(capping agent)를 혼합하여 탄소모재 내외부에 금속 전구체가 분산되도록 하는 단계; 및 (b) 상기 (a)단계의 혼합물을 열처리하여 상기 탄소 모재 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자 외부에 탄소층이 코팅되도록 형성하는 단계를 포함하며, 용매를 사용하지 않는 제조방법이다.
- [0043] 상기 탄소 모재, 금속 입자 및 캡핑제(capping agent)는 앞서 기재된 바와 동일하다.
- [0044] 상기 (a)단계에서 탄소 모재, 금속 입자 및 캡핑제(capping agent)를 혼합할 때 별도의 용매를 사용하지 않지만, 예외적으로 휘발성 용매를 사용하여 혼합하고 상기 용매는 건조한 후에 (b)단계를 진행할 수 있으며, 상기 휘발성 용매의 종류로는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 티메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 벤젠 등에서 선택된 1종 이상으로 끓는 점이 낮은 용매일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자과 차폐재의 비용매 제조방법은 도 7에 도시된 바와 같이 2가지로 나뉘 수 있으며, 상기 (b)단계에서 열처리 시 불활성 기체 분위기 하에서 진행되거나, 상기 (b)단계에서 열처리 시 탄소전구기체가 추가적으로 혼합되어 진행될 수 있다.
- [0046] 전자의 경우, 상기 불활성 기체는 N_2 , Ar 등을 제시할 수 있으며, 이 때 상기 탄소 모재의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 분산된 금속 입자의 표면에 형성되는 탄소층은 캡핑제(capping agent) 성분으로부터 유래된 것이다.
- [0047] 반면 후자의 경우, 상기 탄소층은 캡핑제(capping agent)와 탄소전구기체의 혼합물로부터 유래된 것이며, 상기 탄소 전구기체의 종류는 앞서 기재한 바와 같다.
- [0048] 상기 (b)단계에서의 열처리 온도는 캡핑제의 끓는점 내지 600 °C의 범위로 실시할 수 있다. 상기 온도가 캡핑제의 끓는점 이하일 경우에는 열처리 후에도 캡핑제가 남아있는 문제로 인해 필터링, 건조과정을 거쳐야만 한다. 열처리를 600 °C에서 하더라도 탄소층의 결정화도가 증가하여 그래핀층이 생기기 때문에 600 °C보다 고온에서 열처리를 하는 것은 불필요하다.
- [0049] 또한 상기 탄소전구기체는 유체관을 통하여 직접 공급하나, 탄소를 포함한 액체 또는 고체를 기화시켜 탄소 전구기체로 전환하여 공급할 수 있다.
- [0050] 상기 (a)단계에서 제조된 혼합물은 탄소 모재의 내부 혹은 외부 또는 내외부에 금속 입자가 분산되게 되며, (b)단계의 열처리시에 상기 금속입자의 표면에 캡핑제(capping agent) 및/또는 탄소 전구기체의 혼합물로부터 유래된 탄소층이 형성되어 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자과 차폐재가 제조된다.
- [0051] 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자과 차폐재는 금속 표면에 탄소층을 형성하고 있어 금속간의 뭉침현상을 방지하는 효과를 가지며, 내열성이 강화되어 고온에서 자성이 사라지는 것을 방지하는 효과가 있다. 또한, 건조, 필터링, 중성화 등의 단계를 거치지 않기 때문에 제조 시간이 단축되는 효과가 있다.
- [0052] 이하, 본 발명에 따른 탄소모재에 분산된 금속의 표면이 탄소층으로 코팅된 전자과 차폐재들의 바람직한 실시예들을 상세하게 설명한다. 이하에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용효과를 이루는 것은 어떠한 것이라도 기술적 범위에 포함한다.

- [0053] 실시예 1 ~ 33
- [0054] 5 μm 직경의 탄소 모재 0.2 g, 금속 전구체 2 mmol, 캡핑제(capping agent) 6 mmol을 반응기에 넣고 10분간 교반, 혼합시킨다. 상기 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 실링한 후 실링된 도가니를 전기로에 넣고 질소를 80 cc/min으로 퍼지한 후, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 온도를 유지한 후 상온까지 냉각하여 결과물을 얻었다. 각 실시예에 따른 탄소 모재, 금속 전구체, 캡핑제(capping agent), 소성 분위기, 탄소 전구체의 종류는 하기 표 1에 정리하였다.
- [0055] 비교예1 (Co-precipitation method 로 합성된 Fe_3O_4 가 형성된 GnP)
- [0056] 230 ml H_2SO_4 이 담긴 반응기에, 직경이 44 μm 인 GnP 10 g과 NaNO_3 5 g을 혼합하고, 온도가 20 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않도록 KMnO_4 의 투입속도를 천천히 하여 50 g을 투입하였다. 이 후 상기 용액의 온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않도록 증류수의 투입속도를 천천히 하여 460 ml를 투입하였다. 1.4 L 증류수를 추가로 더 넣은 후 색이 노란색으로 변할 때까지 H_2O_2 를 넣었다. 이 후 다시 연기가 나지 않을 때까지 HCl 과 증류수를 넣었다. 얻어진 혼합액을 3000 rpm 에서 20 min 간 원심분리하여 얻은 결과물을 pH 가 5가 될 때까지 증류수로 세척을 반복한 후 3일 간 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켰다. 상기 과정을 통해 그래핀옥사이드(GO)를 얻었다. 상기 GO 1 g 을 800 ml 용매에 넣고 30 분간 horn 타입 소니케이션을 이용해 분산시켰다. N_2 분위기에서 교반 상태를 유지하며 상기 분산된 용액에 Fe^{+3} 전구체인 iron(III) chloride와 Fe^{+2} 전구체인 iron(II) chloride 2:1 의 비율로 넣었다. pH 가 10 또는 11 이 될 때까지 암모니아수를 넣은 후, 20 ml N_2H_2 을 넣었다. 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 동안 교반시킨 후 N_2 대류에 의해 상온으로 냉각시켰다. 상기 용액을 3000 rpm 으로 30 min 간 원심분리 후, 증류수와 에탄올로 세척하는 과정을 pH 가 중성이 될 때까지 반복하였다. 상기 용액을 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 상기 과정을 통해 결과물을 얻었다.
- [0057] 비교예2 (Hydrothermal method 로 합성된 Fe_3O_4 가 형성된 GnP)
- [0058] 상기 비교예 1에서 얻은 GO 를 ethylene glycol(EG) 에 용해시켜 1 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ GO/EG를 만든 후 0.75 g Fe^{+3} 전구체 iron(III) chloride를 넣고 30 분간 소니케이션을 이용해 분산시켰다. 상기 용액에 5 g NH_3Ac (acetate)를 넣은 뒤 30 분간 교반시켰다. 오토클레이브에 상기 용액을 넣고 실링한 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 유지하였다. 상온까지 N_2 기체 대류를 통해 냉각시켜 결과물을 얻었다.
- [0059] 실시예 34
- [0060] 상기 비교예 1을 기상 조건이 탄소를 포함한 전구기체인 CH_4 , 환원기체 H_2 , 불활성기체 Ar에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min 동안 온도를 유지, 이 후 H_2 , Ar기체에 의해 상온까지 식혀 결과물을 얻었다.
- [0061] 실시예 35
- [0062] 상기 비교예2를 기상 조건이 탄소를 포함한 전구기체인 CH_4 , 환원기체 H_2 , 불활성기체 Ar에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min 동안 온도를 유지, 이 후 H_2 , Ar 기체에 의해 상온까지 식혀 결과물을 얻었다.
- [0063] 하기 표1에는 상기 실시예 및 비교예들에서의 제조 조건을 표시 하였다.

표 1

	탄소 모재	금속 전구체	capping agent	열처리 기체 분위기	용매	열처리 온도
실시예 1	GnP	iron(III) acetylacetonate	oleic acid	N_2	-	600 $^{\circ}\text{C}$
실시예 2	GnP	cobalt(II) acetylacetonate	oleic acid	N_2	-	600 $^{\circ}\text{C}$
실시예 3	GnP	nickel(II) acetylacetonate	oleic acid	N_2	-	600 $^{\circ}\text{C}$

실시예 4	GnP	manganese(II) acetylacetonate	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 5	GnP	magnesium(II) acetylacetonate	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 6	GnP	iron(III) acetylacetonate, cobalt(II) acetylacetonate*	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 7	GnP	iron(III) acetylacetonate, cobalt(II) acetylacetonate*	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 8	GnP	iron(III) acetylacetonate, manganese(II) acetylacetonate**	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 9	GnP	iron(III) acetylacetonate, manganese(II) acetylacetonate**	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 10	GnP	bis cyclopentadienyl iron(II)	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 11	GnP	iron(III) chloride	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 12	GnP	iron(III) nitrate	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 13	GnP	iron(III) acetylacetonate	oleylamine	N ₂	-	600 ℃
실시예 14	GnP	iron(III) chloride	oleylamine	N ₂	-	600 ℃
실시예 15	GnP	iron(III) nitrate	oleylamine	N ₂	-	600 ℃
실시예 16	GnP	iron(III) acetylacetonate	octanoic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 17	GnP	bis cyclopentadienyl iron(II)	octanoic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 18	GnP	iron(III) chloride	octanoic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 19	GnP	iron(III) nitrate	octanoic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 20	GnP	iron(III) acetylacetonate	octanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 21	GnP	bis cyclopentadienyl iron(II)	octanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 22	GnP	iron(III) chloride	octanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 23	GnP	iron(III) nitrate	octanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 24	GnP	iron(III) acetylacetonate	hexanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 25	GnP	bis cyclopentadienyl iron(II)	hexanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 26	GnP	iron(III) chloride	hexanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 27	GnP	iron(III) nitrate	hexanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 28	GnP	iron(III) acetylacetonate	decanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 29	GnP	bis cyclopentadienyl iron(II)	decanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 30	GnP	iron(III) chloride	decanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 31	GnP	iron(III) nitrate	decanoic acid	N ₂	-	300 ℃
실시예 32	graphite	iron(III) acetylacetonate	oleic acid	N ₂	-	600 ℃
실시예 33	graphene		oleic acid	N ₂	-	600 ℃

비교예 1	graphene oxide	iron(III) chloride, iron(II) chloride***	NH ₃ OH	N ₂	H ₂ O	85 ℃
실시예 34			NH ₃ OH	N ₂	H ₂ O	85 ℃
비교예 2		iron(III) chloride	NH ₃ Ac(acetate)	N ₂	ethylene glycol	200 ℃
실시예 35			NH ₃ Ac(acetate)	N ₂	ethylene glycol	200 ℃
* iron(III) acetylacetonate : cobalt(II) acetylacetonate = 2:1의 몰비로 혼합						
** iron(III) acetylacetonate : manganese(II) acetylacetonate = 2:1의 몰비로 혼합						
*** iron(III) chloride : iron(II) chloride = 2:1의 몰비로 혼합						

[0065] 상기 실시예에 따른 전자파 차폐재의 탄소층(40)이 코팅된 금속 입자(20)는 도 2의 투과전자현미경 이미지를 통해 확인가능하다.

[0066] 또한 상기 표 1에 기재된 실시예들과 비교예들의 입자사이즈, 결정구조, 상온에서의 자성 유무, 고온 열처리 후 자성 유무 및 Shear stress, melt viscosity에 대한 저항성에 대한 결과는 하기 표 2에 도시하였다.

표 2

	입자사이즈	입자형태	상온에서의 자성 유무	고온 열처리 후 자성 유무	Shear stress, melt viscosity에 대한 저항성
실시예 1	상	구형	합격	합격	합격
실시예 2	상	구형	합격	합격	합격
실시예 3	상	구형	합격	합격	합격
실시예 4	중	구형	합격	합격	합격
실시예 5	중	구형	합격	합격	합격
실시예 6	상	구형	합격	합격	합격
실시예 7	상	구형	합격	합격	합격
실시예 8	상	구형	합격	합격	합격
실시예 9	중	구형	합격	합격	합격
실시예 10	중	구형	합격	합격	합격
실시예 11	하	구형	합격	합격	합격
실시예 12	상	육면체형	합격	합격	합격
실시예 13	상	타원형	합격	합격	합격
실시예 14	상	점형	합격	합격	합격
실시예 15	중	구형	합격	합격	합격
실시예 16	상	구형	합격	합격	합격
실시예 17	중	구형	합격	합격	합격
실시예 18	하	구형	합격	합격	합격
실시예 19	상	구형	합격	합격	합격
실시예 20	중	구형	합격	합격	합격
실시예 21	하	구형	합격	합격	합격
실시예 22	하	구형	합격	합격	합격
실시예 23	중	육면체형	합격	합격	합격
실시예 24	중	구형	합격	합격	합격
실시예 25	하	구형	합격	합격	합격
실시예 26	하	구형	합격	합격	합격
실시예 27	중	육면체형	합격	합격	합격
실시예 28	중	구형	합격	합격	합격
실시예 29	하	구형	합격	합격	합격
실시예 30	하	구형	합격	합격	합격
실시예 31	중	육면체형	합격	합격	합격
실시예 32	상	구형	합격	합격	합격
실시예 33	상	구형	합격	합격	합격
실시예 34	중	구형	합격	합격	합격
실시예 35	중	구형	합격	합격	합격
비교예 1	중	구형	합격	불합격	불합격

비교예 2	중	구형	합격	불합격	불합격
-------	---	----	----	-----	-----

- [0068] 상온에서의 자성 유무는 상기 실시예 1 내지 실시예 35, 비교예 1 및 비교예 2를 증류수에 분산시킨 후 자석에 대하여 자화되어 끌려오는 유무에 따라 합격/불합격으로 판단하였고, 도 3에 이러한 모양을 예시하였다.
- [0069] 반면, 자성을 지녔더라도 고온 열처리 후 자성 유무를 확인하기 위해, 실시예 1 내지 실시예 35, 비교예 1 및 비교예 2를 승온속도 10 °C/min 로 900 °C까지 열을 가한 후 자연냉각 시킨 후에 자성 유무를 판단하였다. 상기 실시예 1 내지 실시예 35는 모두 합격하였지만, 비교예 1 및 비교예 2는 불합격 하였다. 상기 실시예 1 내지 실시예 35는 금속 입자 표면에 탄소층이 코팅되어 있어 고온에서도 공기중에 존재하는 산소에 의해 산화되지 않는 반면, 비교예 1 및 비교예 2는 금속 입자가 직접적으로 노출되기 때문에 고온의 조건에서 산화되어 자성이 감소하거나 잃은 것으로 판단된다.
- [0070] 입자사이즈는 금속 입자의 지름이 20 nm보다 큰 경우 상, 10 nm 내지 20 nm인 경우 중, 10 nm보다 작은 경우 하로 기재하였으며, 실시예 1 내지 실시예 35는 입자사이즈가 다르게 나타났지만, 비교예 1 및 비교예 2는 입자사이즈가 10 내지 20 nm로 한정되었다.
- [0071] 또한 입자형태의 경우에는 실시예 1 내지 실시예 35는 구형, 육면체형, 타원형 또는 점형으로 각각 다른 형태를 보였으나, 비교예 1 및 비교예 2는 구형의 형태만을 나타내었다. 따라서 입자의 사이즈와 형태는 금속 전구체 또는 캡핑제에 따라 다르게 나타났으며, 전자과 차폐능은 금속 입자 사이즈 및 금속 입자의 결정구조에 따라 달라지므로, 전자과 차폐가 가능한 Hz의 범위 등의 전자과 차폐능의 조절이 가능한 것으로 판단된다.
- [0072] 또한, 도 4는 전자과 차폐제들이 표면 모폴로지를 관찰한 주사전자 현미경 이미지로서, 탄소모재에 금속이 분산되지 않은 경우 GnP는 매끄러운 표면을 가진 관형 구조임을 확인할 수 있었다. 반면에 각각의 단일금속 전구체 및 캡핑제를 투입하여 제조한 차폐제들의 경우 GnP 표면에 입자들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0073] 또한, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자과 차폐제들의 주사전자 현미경이미지 및 EDX(Electron dispersive X-ray spectroscopy) mapping 이미지로서, 실시예 6 내지 실시예 9에 따라 제조된 전자과 차폐제의 표면을 나타낸 것이며, 각각 코발트, 니켈, 망간, 마그네슘 전구체의 양에 2배의 몰비로 철 전구체를 넣어 합성한 것이다. 각각의 금속원소 점들이 탄소모재 위의 동일한 위치에서 나타난 것을 확인할 수 있었으며, 도 5에 도시된 EDX mapping 이미지들로부터 금속들이 단순 물리적 배합이 아닌 화학적 결합에 의해 하이브리드 형태로 형성되어 있음이 확인되었다.
- [0074] 또한, Shear stress, melt viscosity에 대한 저항성은 배합 시 shear stress, melt viscosity에 의한 탄소 모재의 금속 기능층의 벗겨짐 정도를 확인하기 위한 것으로, 각각 10 phr 만큼 가교제인 DHBP(2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane) 1 phr와 PDMS에 배합한 후 two-roll mill 을 이용하여 복합체들을 제조한 후 제조한 각각의 복합체들의 단면의 성분 분석을 EDX를 이용하여 실시하였다.
- [0075] 도 6의 (A)는 본 발명의 실시예 1에 따른 전자과 차폐제를 two-roll mill을 이용하여 PDMS와 배합한 EDX mapping 이미지이고, (B)는 비교예1에 따른 전자과 차폐제를 two-roll mill을 이용하여 PDMS와 배합한 EDX mapping 이미지이다. 도 6 (A)의 사진에서 보이듯이 실시예 1은 금속 표면에 탄소층이 형성되어 있어 (1)shear stress, melt viscosity로부터 금속을 보호하며, (2)배합 시 금속끼리의 접촉에 의해 야기되는 뭉침 현상을 방지하므로 탄소모재와 금속이 분리되지 않고, 금속이 뭉치지 않은 것을 확인하였다. 반면, 도 6 (B)의 사진에서 보이듯이 비교예 1은 탄소모재 위에 분산된 금속이 shear stress, melt viscosity에 직접적인 영향을 받고, 배합 시 금속끼리의 접촉에 의해 뭉침 현상이 진행되므로 금속이 서로 뭉쳐있는 것을 확인하였다.
- [0076] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

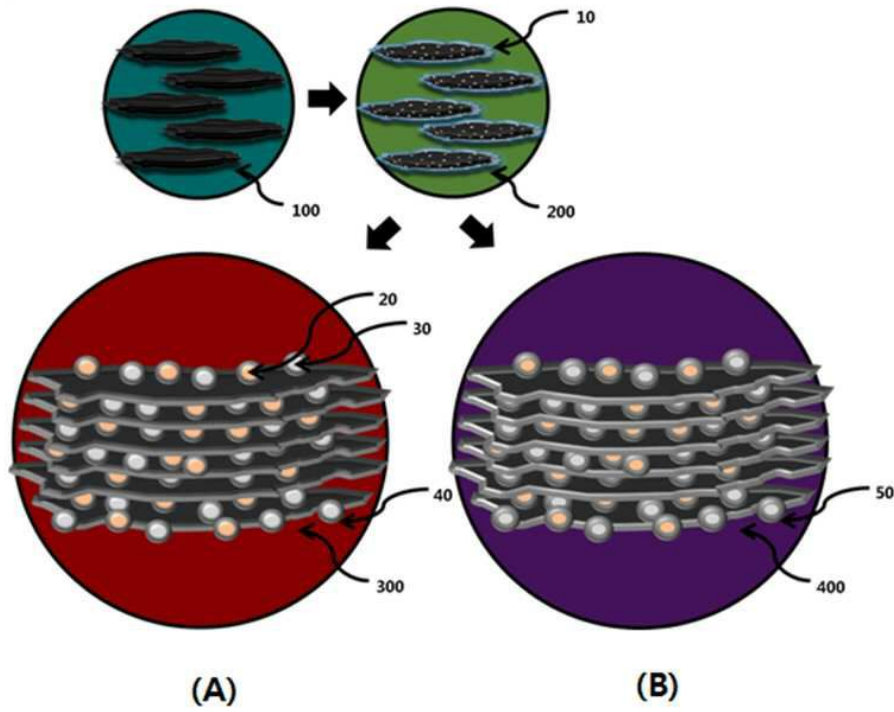
부호의 설명

- [0077] 10, 20, 30: 금속 입자
40, 50: 탄소층
100: 탄소 모재

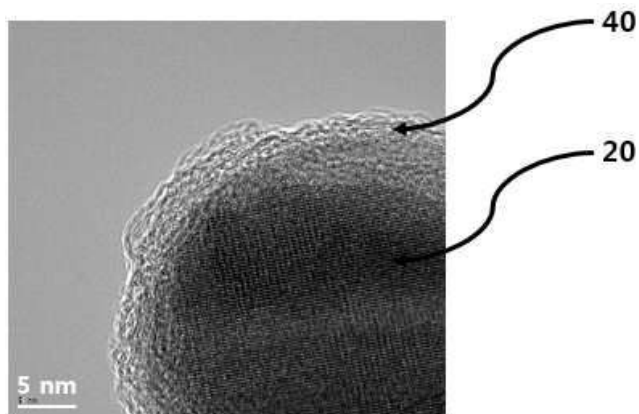
300, 400: 전자파 차폐재

도면

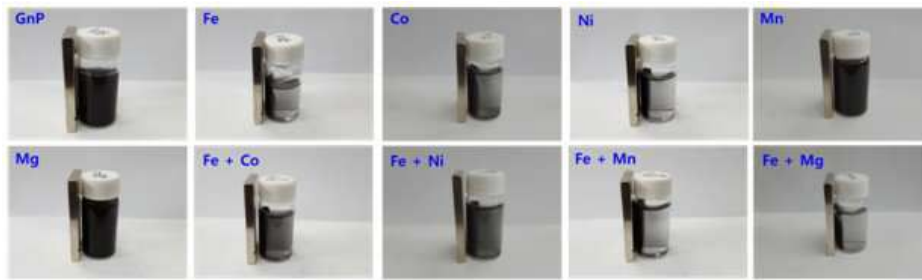
도면1



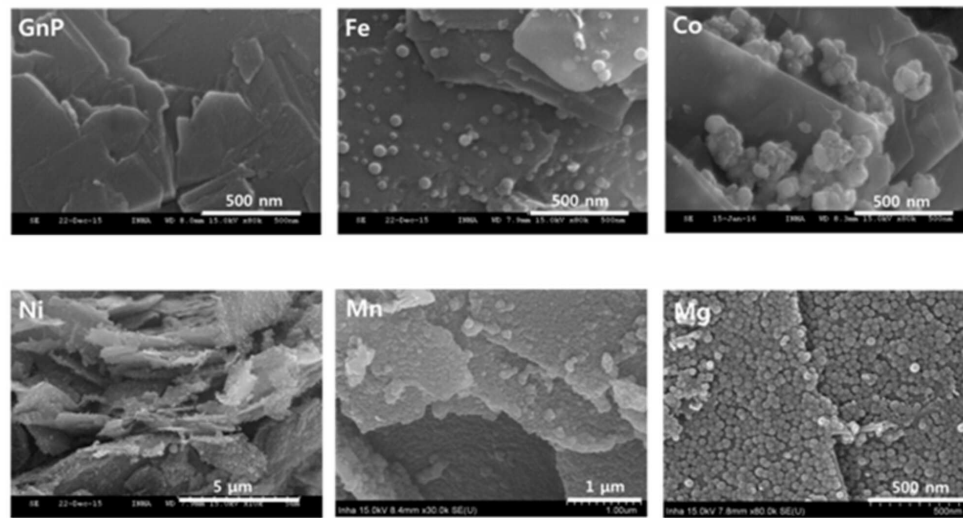
도면2



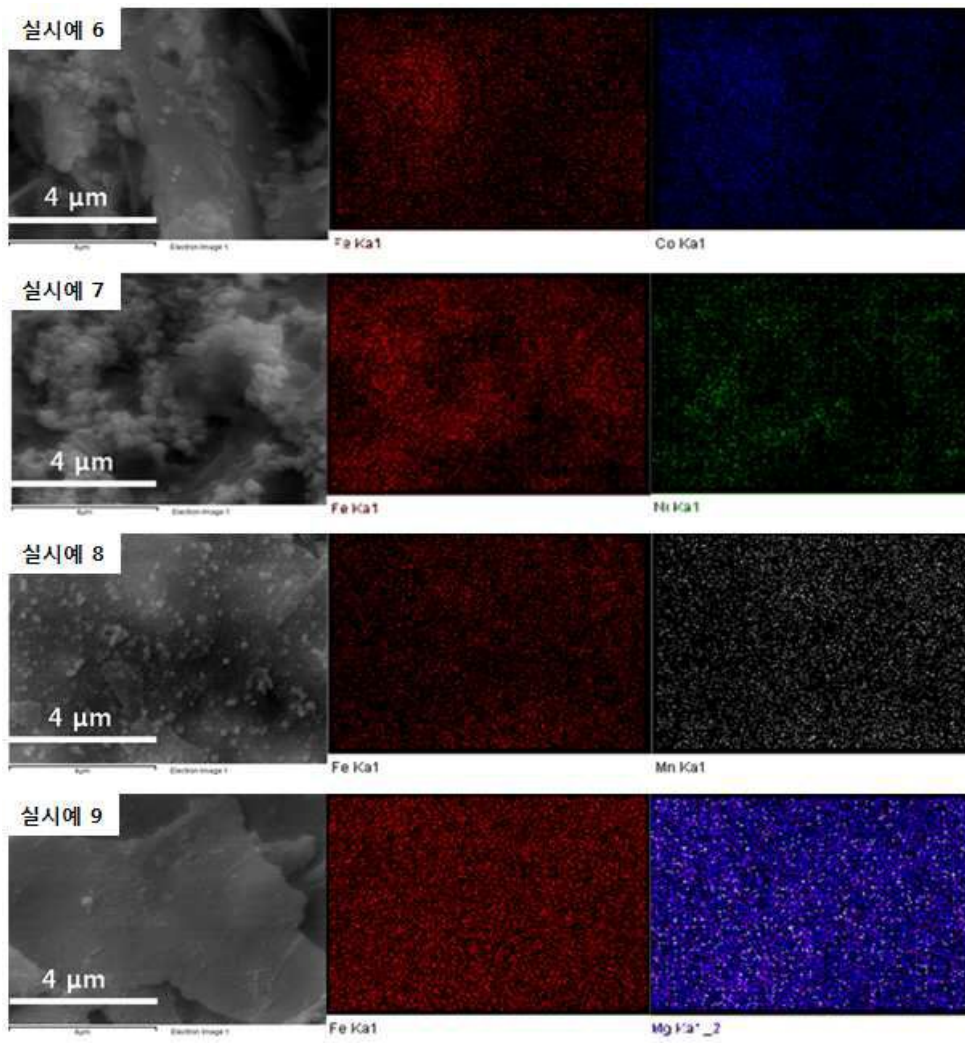
도면3



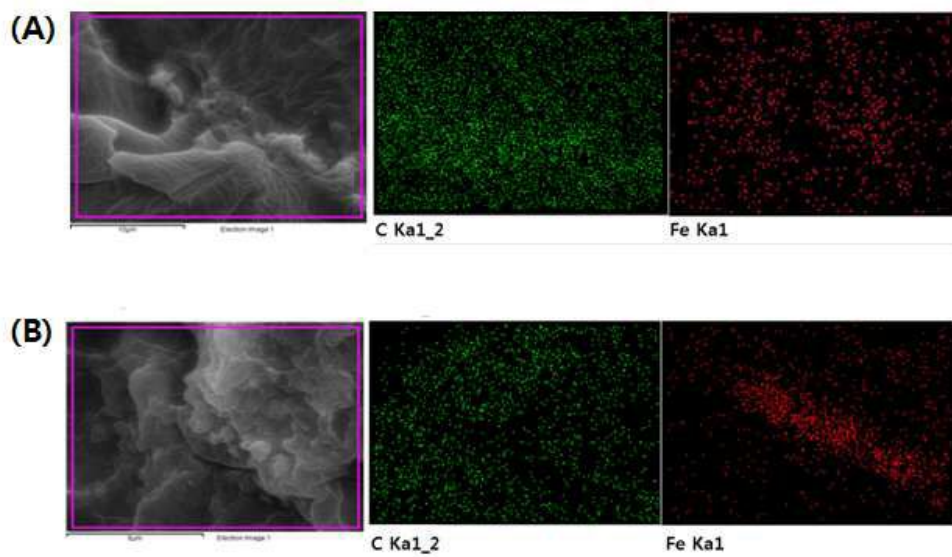
도면4



도면5



도면6



도면7

