



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월25일
(11) 등록번호 10-1597346
(24) 등록일자 2016년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0066269
(22) 출원일자 2014년05월30일
심사청구일자 2014년05월30일
(65) 공개번호 10-2015-0137783
(43) 공개일자 2015년12월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130115431 A
KR1020090126264 A
KR100699428 B1

(73) 특허권자
(주) 유니플라텍
대전광역시 유성구 엑스포로339번길 10-11 (문지동)
(72) 발명자
강석환
대전광역시 유성구 배울로 13 대우푸르지오 207동 1602호 (관평동, 대우푸르지오)
나중복
대전광역시 유성구 상대남로 26 907동 501호 (상대동)
원정하
대전광역시 유성구 노은동로79번길 65 304호 (노은동)
(74) 대리인
특허법인 케이투비

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 최미숙

(54) 발명의 명칭 저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름

(57) 요약

본 발명은 비중이 3 이하인 저비중 도전(導電) 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 코팅하여 형성시킨 도전성 열경화 수지층을 포함하는 전자파 차폐 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 실시예에 의한 전자파 차폐 필름은 전사필름(transfer film)(10), 제 1 절연층(20), 제 2 절연층(30), 도전성 열경화 수지층(40), 보호필름(50) 등

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



으로 구성되어 있다. 기존의 전자과 차폐 필름에서는 도전성 열경화 수지층을 형성하는 코팅제 조성물에 은을 도금한 구리 입자와 같은 금속계 도전 입자를 주로 사용하였다. 이러한 코팅제 조성물은 금속 도전 입자의 비중이 크기 때문에 실제의 양산 공정에서 코팅하는 동안에 침강이 발생하고, 그 결과 도전성 열경화 수지층의 전자과 차폐 성능이 불균일해진다는 문제가 있다. 이에 비하여 본 발명은 비중이 3 이하인 저비중 도전(導電) 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 사용하기 때문에 전도성 열경화 수지층을 코팅할 때 도전 입자의 침강이 방지되어 실제의 양산 공정에서도 도전성 열경화 수지층의 전자과 차폐 성능이 균일해진다.

명세서

청구범위

청구항 1

전자파 차폐 필름에 있어서,

전사필름과;

상기 전사필름과 인접하여 형성되어 있는 제1절연층과;

상기 제1절연층과 인접하여 형성되어 있는 제2절연층과;

상기 제2절연층과 인접하여 형성되어 있으며, 비중이 3 이하인 도전(導電) 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 코팅하여 형성시킨 도전성 열경화 수지층과;

상기 도전성 열경화 수지층과 인접하여 형성되어 있는 보호필름;을 포함하여 구성되어 있으며,

상기 도전입자는 고분자 수지, 전도성 물질 및 가교제를 혼합하고 가교시킨 비중공 도전 입자이거나, 중공(中空) 도전 입자 중 선택된 어느 하나로 이루어져 있고,

상기 비중공 도전 입자는,

(a) 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리메틸메타아크릴레이트(poly methyl meta acrylate), 폴리부타디엔(polybutadiene) 및 이들의 공중합체에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자 수지에;

(b) 기상 성장 카본 파이버(VGCF, Vapor Grown Carbon Fiber), 전도성 카본블랙, 케첸블랙(ketjen black), 아세틸렌블랙(acetylene black), 퍼니스 블랙(furnace black), 서멀블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black), 탄소섬유, 탄소나노튜브, 흑연, 그래핀(graphene), 전도성 고분자, 금속분말에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 전도성 물질과;

(c) 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide), t-부틸 큐밀 퍼옥사이드(tert-butyl cumyl peroxide), 디(t-부틸 퍼옥시 아이소프로필)벤젠(di(tert-butyl peroxy isopropyl) benzene), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane) 및 디-t-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide)에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 가교제를 혼합하고 가교시켜서 제조한 것으로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 비중공 도전 입자에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스, 전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개가 코팅된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 4

제 1항에 있어서,

분말 입자의 평균 직경이 상기 비중공 도전 입자의 평균 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1인 유기계 분말(粉末), 무기계 분말, 탄소계 분말, 금속계 분말에서 선택된 어느 한 종류 또는 복수 개의 종류의 분말이 상기 비중공 도전 입자의 표면에 피복(被覆)된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 비중공 도전 입자에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스, 전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개가 코팅된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 중공(中空) 도전 입자는,

(a) 유기계 물질, 무기계 물질, 탄소계 물질, 금속계 물질에서 선택된 복수 개의 혼합 물질로 이루어진 혼합물 중공(中空) 입자;

(b) 고분자 수지계를 제외한 유기계 중공 입자;

(c) 무기계 중공 입자;

(d) 탄소계 중공 입자;

(e) 금속계 중공 입자;

에서 선택된 어느 한 종류 또는 복수 개의 종류로 이루어지며;

단중공 입자 내지 다중공 입자인 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 중공(中空) 도전 입자는,

(a) 고분자 수지계 중공(中空) 도전 입자 또는,

(b) 고분자 수지에 유기계 물질, 무기계 물질, 탄소계 물질, 금속계 물질에서 선택된 어느 하나 또는 복수개의 물질이 혼합된 중공(中空) 도전 입자에;

(c) 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide), t-부틸 큐밀 퍼옥사이드(tert-butyl cumyl peroxide), 디(t-부틸 퍼옥시 아이소프로필)벤젠(di(tert-butyl peroxy isopropyl) benzene), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane) 및 디-t-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide)에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 가교제를 도포하거나 입자 구성 물질과 혼합하고 가교시켜서 제조한 중공 도전 입자이며;

단중공 입자 내지 다중공 입자인 것을 특징으로 하는

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 8

제 6항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중공(中空) 도전(導電) 입자에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스, 전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개가 코팅된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 9

제 6항에 있어서,

분말 입자의 평균 직경이 상기 중공(中空) 입자의 평균 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1인 유기계 분말(粉末), 무기계 분말, 탄소계 분말, 금속계 분말에서 선택된 어느 한 종류 또는 복수 개의 종류의 분말이 상기 중공 입자의 표면에 피복된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 중공(中空) 도전 입자는 중공 입자의 표면에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스, 전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개가 코팅된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 11

제 4항, 제 6항, 제 7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기계 분말, 유기계 물질, 유기계 중공 입자, 고분자 수지를 구성하는 물질은 공액구조를 갖는 전기전도성 고분자인 폴리피롤, 폴리싸이렌, 폴리아닐린 및 이들의 유도체에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개로 구성된 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 코팅제 조성물은,

- (1) 비중이 3 이하인 도전(導電) 입자 30 내지 70중량%;
- (2) 열경화성 바인더 수지 0.3 내지 50중량%;
- (3) 용매 10 내지 60중량%;
- (4) 경화제 0.1 내지 7중량%;

(5) 계면활성제 0.1 내지 3중량%로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는,
저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 13

제 1항에 있어서,

스파터링, 진공증착, 금속용사, 이온플레이팅에서 선택된 어느 한 방법 또는 복수 개의 방법으로 형성된 한 개 또는 복수 개의 금속 박막층이 제 2 절연층과 도전성 열경화 수지층 사이에 추가되어 있는 것을 특징으로 하는,
저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 금속 박막층에 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하되, 고전압 펄스(pulse) 전원 장치를 이용하여 마이크로 초 단위 내지 밀리 초 단위의 짧은 순간에 고열을 발생시켜 소결시키는 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

청구항 15

제 1 항, 제 13 항 및 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

도전성 열경화 수지층에 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하되, 고전압 펄스(pulse) 전원장치를 이용하여 마이크로 초 단위 내지 밀리 초 단위의 짧은 순간에 고열을 발생시켜 소결시키는 것을 특징으로 하는,

저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비중이 3 이하인 저비중 도전 입자를 포함하는 전자파 차폐 코팅제 조성물을 이용한 전자파 차폐 필름에 관한 것이다. 보다 상세하게는 비중이 3 이하로 저비중인 도전 입자를 사용함으로써 입자의 침전이 방지된 코팅제를 제조하고, 이러한 코팅제를 사용함으로써 코팅할 때 도전 입자가 균일하게 코팅되는 전자파 차폐 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대와 같은 정보사회에서는 컴퓨터나 휴대전화, 무선 LAN 등 정보 전달 수단으로서 전파를 적극적으로 사용하고 있다. 이러한 전자기술과 반도체기술의 발달을 기초로 전자기기나 디지털기기의 기능성 향상은 물론 소형화 및 슬림화를 위한 연구가 활발히 추진되고 있으며, 이를 위해 회로의 고밀도화 및 소자의 집적화가 이루어지고 있다.

[0003] 회로의 고밀도화 및 소자의 집적화는 전자기기의 발생 및 유도 가능성을 증대시키고 있고, 노이즈(noise)의 방사로 인한 간섭으로 불필요한 전파의 외부 노출이나 내부 회로간의 간섭 및 장치의 오동작 등이 유발되고 있고 고속도, 고밀도의 정보 전달화에 따라 증대되는 전파장해에 의한 인체의 유해성 및 각종 계기류의 오작동이나 정보 누설 등의 문제가 일어나고 있다.

[0004] 이에 따라, 전자기기나 디지털기기의 장치에서 전자기파(노이즈)의 발생에 의한 간섭을 억제시키기 위한 연구들

이 진행되고 있으며, 그 하나의 예로서 전자기과의 발생을 차폐하거나 전자기과를 흡수하여 전자기과의 간섭을 억제시키는 합성자기시트의 전자기과 흡수체(차폐재)가 제시되고 있다.

[0005] 한국 공개특허 2007-0008407호(“성능이 강화된 도전성 충전재 및 이로부터 제조된 도전성폴리머”)는 크기가 350 내지 1000 μm인 흑연과 같은 조립상의 탄소계 코어 상에 형성된 도전성 금속 피막을 포함하는 입자 도전성 충전재를 제공한다. 상기 도전성 충전재는 엘라스토퍼, 대표적인 예로 실리콘 엘라스토퍼와 같은 폴리머 매트릭스와 함께 사용되어, 도전성 및 전자과 방해 차폐 복합 재료를 형성한다. 그러나 흑연의 비중이 2 이상이고, 흑연에 비중이 더 큰 금속 피막을 형성시키기 때문에 비중이 3 이하의 저비중 도전 입자를 형성하는 데에는 제한 요소가 있다.

[0006] 한국 등록특허 10-0597555호(“전자과 흡수체”)는 전자과의 흡수 성능이 높고, 박형, 경량화가 가능하며, 매우 넓은 범위에 걸쳐 전자과 흡수 성능을 발휘할 수 있는 신뢰성이 뛰어난 전자과 흡수체를 제공한다. 도 2에 도시되어 있는 바와 같이 관통된 복수의 투과공(2)을 갖는 다공질 기체(3)의 상기 투과공 주위면에 전자과 흡수성 충전재와 전자과 흡수성 고분자재의 혼합물로 이루어지는 흡수피막(8)을 형성하고, 그 투과공(2)이 상기 흡수피막(8)으로 막히지 않고 통기성을 가지는 것을 특징으로 한다. 그러나 이러한 전자과 흡수체에 사용된 흡수성 충전재는 저비중 도전 입자가 아니다.

[0007] 한국 공개특허 2002-0086237호(“중공구 형태의 입자를 함유하는 합성섬유”)는 중공구 형태의 입자를 함유하는 합성섬유에 관한 것으로, 무기물 또는 유기물로 이루어진 중공구 또는 이들의 복합물질로 이루어진 중공구를 함유하는 것을 특징으로 하며, 이 특허의 섬유는 비중이 가벼워서 기능성 섬유의 단점인 무거운 착용감 문제를 효과적으로 해결할 수 있다. 그러나 이 특허는 중공구 형태의 입자를 함유하는 합성섬유에 관한 것으로, 보다 상세하게는 섬유내부에 중공구의 존재로 인해 섬유에 경량성을 부여하고 중공구의 구성물질에 따라서 여러 가지 부가적인 기능을 부여할 수 있는 합성섬유에 관한 기술로 저비중 도전 입자 및 이를 사용한 전자과 차폐 필름에 관한 것이 아니다.

[0008] 일본 공개특허 1998-190280(“전자과 흡수 도료”)는 경량 소재임에도 불구하고 전자과 흡수성능이 발휘되고, 전자과 흡수층을 형성할 수 있는 전자과 흡수 도료를 제공하고 있다. 그러나 이 발명도 저비중의 도전 입자를 사용한 전자과 차폐 필름에 관한 것이 아니다.

[0009] 미국 등록특허 US5,968,600(“EMI/RFI-shielding coating”)는 전자과 차폐 수성 코팅 조성물에 관한 것이며, 점토(clay), 실리카 등의 무기물과 구리, 은, 니켈, 금 등의 입자를 넣은 것으로 저비중 도전 입자를 사용한 것이 아니다.

[0010] 미국 등록특허 US6670545(“Conductive coating on a non-conductive flexible substrate”)은 비전도성이고 연성인 기재에 전자과 차폐의 전도성 코팅을 한 전자과 차폐 필름에 관한 것이다. 그러나 코팅액에 사용된 도전 물질이 저비중 도전 입자가 아니다.

[0011] 전자과 차폐 필름에 대한 선행 기술에는 대한민국 등록특허 10-1095325, 대한민국 등록특허 10-0896739, 대한민국 등록특허 10-1046200, 대한민국 공개특허10-2008-0019841, 대한민국 공개특허 10-2012-0137702 등이 있는데, 은, 구리, 니켈 등의 금속 입자를 도전 입자로 사용하거나, 탄소나노튜브를 도전 입자로 사용하는 것으로 저비중 도전 입자를 사용하는 것은 아니다.

[0012] 대부분의 선행 기술에서와 같이, 금속 입자를 사용한 코팅액의 경우 비중의 차이로 인하여 쉽게 금속 도전 입자가 침강하여 코팅액의 조성이 불균일해지고 이로 인하여 코팅이 불균일해져서 전자과 차폐 필름의 품질이 저하된다는 문제가 있다.

[0013] 그리고 고분자 수지 입자에 금속을 도금하여 저비중 도전 입자를 제조하는 것은 가능하지만 고분자 수지에는 금속이 잘 도금되지 않기 때문에 이를 사용한 코팅액과 전자과 차폐 필름의 성능 또한 저하된다는 문제가 있다.

[0014] 전자과 차폐 필름의 품질을 테스트하는 항목 중에 Solder Dip/Float 테스트와 Hot Oil 평가가 있다. Solder Dip/Float 테스트는 전자과 차폐 필름이 고온의 납땀(Soldering) 공정을 견딜 수 있는지 여부의 내열성을 평가하는 것으로, 전자과 차폐 필름 시편을 135±5℃의 건조기에서 1시간 동안 베이킹(Baking)한 후에 288±5℃의 Solder Pot에 10초간 침지(Dipping)하기를 3회 반복한다. 또한 260±5℃의 Solder Pot에 10초간 띄우기(Floating)를 3회 반복한다.

[0015] 그리고 Hot Oil 평가는 전자과 차폐 필름 시편을 고온의 Oil과 상온의 Oil에 반복적으로 침적(沈積)시킴으로써 신뢰성을 측정하는 것으로, 전자과 차폐 필름 시편을 135±5℃의 건조기에서 1시간 동안 베이킹(Baking)한 후에

260±5℃의 Hot Oil에 40초간 침적(沈積)시킨 후에 20℃의 Oil에 4분간 침적(沈積)시키기를 3회 반복한다.

[0016] 그러므로 고분자 수지에 금속을 혼합하거나 도금을 하여 저비중 도전 입자를 제조하여 코팅액 조성물을 만들고 이를 사용하여 전자파 차폐 필름을 제조하면 상기의 Solder Dip/Float 테스트와 Hot Oil 평가에서 고온을 견디지 못하고 불량 발생한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) KR 10-2007-0008407 (2007.01.17)
- (특허문헌 0002) KR 10-0597555 (2006.06.29)
- (특허문헌 0003) KR 10-2002-0086237 (2002.11.18)
- (특허문헌 0004) JP 1998-190280 (1998.07.21)
- (특허문헌 0005) US 5,968,600 (1999.10.19)
- (특허문헌 0006) US 6,670,545 (2003.12.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 저비중 도전 입자를 포함으로써 입자의 침강이 방지되는 전자파 차폐 코팅제 조성물을 제조하고, 이를 사용함으로써 도전 입자가 균일하게 코팅된 도전성 열경화 수지층을 포함하는 전자파 차폐 필름을 제공하는 것이다. 즉, 대량 생산을 하는 경우에도 도전 입자가 균일하게 코팅된 도전성 열경화 수지층을 형성시킴으로써 전자파 차폐 성능이 균일하고 우수한 전자파 차폐 필름을 제공하는 것이다.

[0019] 그리고 도전 입자의 구성 성분으로 고분자 수지를 사용하는 경우 고분자 수지를 가교시킴으로써 열안정성을 향상시켜서 고온에서도 내열성이 있는 전자파 차폐 필름을 제공하는 것이다.

[0020] 또한, 고분자 수지 입자에 금속을 도금하여 저비중 도전 입자를 제조하는 경우 도금이 잘 되지 않는 문제를 해결하여 이를 사용하는 전자파 차폐 필름의 성능을 향상시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명에서 저비중 도전(導電) 입자는 저비중 중공(中空) 도전 입자와 저비중 비중공(非中空) 도전 입자로 나눌 수 있다.

[0022] 비중공(非中空) 도전 입자는 예를 들어 비중이 1인 고분자 수지에 비중이 2인 전도성 카본을 임의의 중량비로 혼합하여도 비중이 2 이하로 저비중이 된다. 또 다른 예로는 비중이 1인 고분자 수지, 비중이 2인 전도성 카본 및 비중이 9인 금속 분말을 혼합하는 경우 후술하는 표 1, 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 고분자 수지 40중량%에 전도성 카본 40 내지 55중량% 및 금속 분말 5 내지 20중량%를 혼합하면 혼합물은 비중이 3 이하인 저비중이 된다. 또한 고분자 수지 60중량%에 전도성 카본 20 내지 35중량% 및 금속 분말 5 내지 20중량%를 혼합하면 혼합물은 비중이 3 이하인 저비중이 된다. 이와 같이 다양한 혼합비율로 혼합하여 비중이 3 이하인 저비중 도전 입자를 제조할 수 있다.

[0023] 그러나 고분자 수지를 도전 입자의 구성 성분으로 한 전자파 차폐 필름은 288±5℃ 및 260±5℃에서 수행하는 내열성 및 신뢰성 테스트에서 불량이 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 발명에서는 가교제를 넣고 가교시킴으로써 내열성을 향상시키는 것이 좋다.

[0024] 그리고 상기와 같이 제조한 비중공(非中空) 도전 입자를 금속으로 도금하거나 전도성 고분자를 코팅하여 전도성을 더욱 향상시킬 수도 있다. 이 경우 고분자 수지에 실리카, 유리 분말, 금속분말 등을 혼합하여 입자를 제조

하면 입자 표면에 실리카, 유리 분말, 금속분말 등이 일정 부분 노출되고, 금속을 도금할 때 이 부분이 도금의 성장점이 되어 도금이 양호하게 된다.

- [0025] 비중공(非中空) 도전 입자의 전도성을 향상시키는 다른 방법으로는 전도성이 양호한 카본 분말, 금속 분말 등의 미세 분말을 피복(被覆)시키는 방법이 있다.
- [0026] 비중공(非中空) 도전 입자의 전도성을 향상시키는 또 다른 방법으로는 미세한 실리카, 유리 분말, 금속 분말 등을 도전 입자의 표면에 피복(被覆)시켜서 입자 표면의 성질을 도금이 양호하게 되는 성질로 개질시킨 후에 금속으로 도금하는 방법이 있다. 이 방법을 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0027] 비중공(非中空) 고분자 수지 입자는 비중이 1 정도 내지 1 이하이기 때문에 이를 금속으로 도금하면 저비중의 비중공(非中空) 도전 입자를 제조할 수 있다.
- [0028] 그러나 고분자 입자는 구리, 은 등의 금속이 쉽게 도금이 되지 않은 특성이 있다. 따라서 도금이 불균일하고 전기전도도가 저하되어 이를 사용한 코팅액과 전자파 차폐 필름의 성능이 저하된다. 이러한 도금의 불안정성을 해결하기 위하여 여러 가지 방법을 실험한 결과, 고분자 수지보다는 실리카, 유리, 금속 등이 도금이 잘 된다는 사실을 규명하였다. 고분자 수지 입자의 표면에 유리, 실리카, 금속의 미세 분말을 부착시키면 입자의 표면 특성이 유리, 실리카, 금속과 같게 되므로 용이하게 도금이 될 수 있다는 점에 착안하여 다성분 복합 입자를 제조하는 방법을 집중적으로 연구하여 본 발명을 완성하였다.
- [0029] 제조하고자 하는 저비중 입자의 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1인 직경을 갖는 미세한 분말을 저비중 입자의 표면에 피복(被覆)시키면 저비중 입자의 비중은 원래의 값을 거의 그대로 유지하면서 표면 특성은 피복된 분체의 특성으로 변하게 된다. 이렇게 표면 특성을 도금이 잘 되게 변화시킨 다성분 복합 입자를 구리나 은 등의 금속으로 도금하면 양호하게 도금이 되어 전기전도도가 높아지고, 이를 포함한 코팅액을 사용하여 제조한 전자파 차폐 필름의 성능도 크게 향상된다.
- [0030] 중공(中空) 도전 입자는 예를 들면 고분자 수지계 중공 입자, 고분자 수지계를 제외한 유기계 중공 입자, 무기계 중공 입자, 탄소계 중공 입자, 금속계 중공 입자, 이들의 혼합물로 된 혼합물 중공 도전 입자 등이 있다. 입자 내부의 중공의 개수에 따라 단중공 입자와 다중공 입자로 나눌 수 있으며, 어느 것이나 사용이 가능하다.
- [0031] 도전성이 좋으면서 저비중인 탄소 중공 입자나 금속 중공 입자를 사용하여 코팅제 조성물을 제조하면 도전 입자의 침강이 방지되기 때문에 이를 사용한 전자파 차폐 필름은 성능이 균일하고 양호하다.
- [0032] 고분자 수지계 중공 도전 입자, 또는 고분자 수지에 탄소계 물질, 금속 분말 등의 전도성 물질이 혼합된 중공 도전 입자는 내열성이 약하기 때문에 가교제를 입자 표면에 도포시키거나 입자 구성 물질과 혼합하고 가열하여 가교시킴으로써 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 중공 도전 입자를 금속으로 도금하거나 전도성 고분자를 코팅하여 전도성을 더욱 향상시킬 수 있다. 고분자 수지를 사용하는 경우 고분자 수지에 실리카, 유리 분말, 금속 분말 등을 혼합하여 중공 도전 입자를 제조하면 입자 표면에 실리카, 유리 분말, 금속 분말 등이 일정 부분 노출되고, 금속을 도금할 때 이 부분이 도금의 성장점이 되어 도금이 양호하게 된다.
- [0034] 중공(中空) 도전 입자의 전도성을 향상시키는 다른 방법으로는 전도성이 양호한 카본 분말, 금속 분말 등의 미세 분말을 피복(被覆)시키는 방법이 있다.
- [0035] 중공(中空) 도전 입자의 전도성을 향상시키는 또 다른 방법으로는 미세한 실리카, 유리 분말, 금속 분말 등을 도전 입자의 표면에 피복(被覆)시켜서 입자 표면의 성질을 도금이 양호하게 되는 성질로 개질시킨 후에 금속으로 도금하는 방법이 있다. 이 방법은 비중공 도전 입자의 경우에서 상세하게 설명한 바와 같다.
- [0036] 상기의 유기계 분말, 유기계 물질, 유기계 중공 입자, 고분자 수지를 구성하는 물질로 공액구조를 갖는 전기전도성 고분자인 폴리피롤, 폴리싸이렌, 폴리아닐린 및 이들의 유도체에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개를 사용하는 것도 바람직하다.
- [0037] 상기와 같이 제조한 저비중의 도전(導電) 입자에 열경화성 바인더 수지, 용매, 경화제, 계면활성제 등을 혼합하여 코팅제 조성물을 제조한다. 이 코팅제는 저비중 도전 입자를 사용했기 때문에 장기간 동안 침전이 발생하지 않는다.
- [0038] 전사필름(transfer film)에 제 1 절연층과 제 2 절연층을 형성시킨 후에 상기의 코팅제 조성물을 코팅하여 도전성 열경화 수지층을 형성시키고 보호필름을 부착하여 전자파 차폐 필름을 제조한다.

- [0039] 상기의 전자파 차폐 필름의 제 2 절연층과 도전성 열경화 수지층 사이에 은, 구리 등의 금속 박막층을 한 개 또는 복수 개 추가할 수도 있다. 금속 박막층은 스파터링, 진공증착, 금속용사, 이온플레이팅 등의 방법으로 형성시킬 수 있다.
- [0040] 상기의 금속 박막층에 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하여 짧은 순간에 고열을 발생 시킴으로써 금속 박막층을 소결시킬 수 있다.
- [0041] 이렇게 금속 박막층을 소결시키면 금속 박막층의 밀도가 증가하고 핀홀(pinhole) 등의 결함이 제거되어 전도도가 증가하기 때문에 전자파 차폐 필름의 성능이 향상된다.
- [0042] 상기의 전자파 차폐 필름의 도전성 열경화 수지층을 상기와 같은 방법으로 소결시킬 수 있다. 이렇게 열경화 수지층을 소결시키면 열경화 수지층의 밀도가 증가하여 전도도가 증가하기 때문에 전자파 차폐 필름의 성능이 향상된다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명에 의해, 비중이 3 이하인 저비중 도전 입자를 포함하는 코팅제 조성물은 장기간에 걸쳐 도전 입자의 침전이 방지되기 때문에 실제의 양산 공정에서도 균일하게 코팅을 할 수 있고 그 결과 성능이 우수하고 품질이 일정한 전자파 차폐 필름을 제조할 수 있게 된다.
- [0044] 그리고 고분자 수지를 구성 성분으로 하는 도전 입자의 경우에는 가교제를 사용하여 가교시킴으로써 내열성을 향상시킨 전자파 차폐 필름을 제조할 수 있게 된다.
- [0045] 또한, 고분자 수지 입자에 금속을 도금하여 저비중 도전 입자를 제조하는 경우, 입자 표면에 도금이 잘 되는 물질을 피복시켜서 표면 개질을 함으로써 도금을 양호하게 하고, 이를 사용하는 전자파 차폐 필름의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 본 발명의 전자파 차폐 필름의 기본 구성도.
- 도 2는 종래의 전자파 차단 필름을 나타낸 도면.
- 도 3은 실시예에서 사용되는 알파-시클로텍스트린의 화학 구조를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- [0048] 1. 본 발명의 전자파 차폐 필름은 기본적으로 도 1에 도시되어 있는 바와 같이 전사필름(10), 제 1 절연층(20), 제 2 절연층(30), 도전성 열경화 수지층(40), 보호필름(50)으로 구성된다.
- [0049] 전사필름(10)은 제 1 절연층(20)의 원활한 코팅성 및 도전성 열경화 수지층의 열경화 후의 이형성 확보가 중요하다. 매트(Matt) PET(polyethylene terephthalate) 필름에 이형코팅을 적용하여 사용하는 것이 바람직하다. 폴리 페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide, PPS), 폴리이미드(poly-imide) 필름 등도 사용할 수 있다.
- [0050] 제 1 절연층(20)은 절연 물성을 가짐과 동시에 내용제성 및 내화학적, 스크래치와 같은 손상에 대한 보호물성이 추가로 요구된다. 제 1 절연층(20)은 제 2 절연층(30)과 호환성에서 문제가 되지 않는다면 입자가 적용되지 않은 투명한 코팅제도 적용이 가능하다. 제 2 절연층(30)은 제 1 절연층(20)과 부착성이 높아야 함으로 같은 계열의 수지를 적용하는 것이 가장 바람직하다. 이러한 물성들을 감안할 경우, 제 1 절연층(20)에 사용되는 바인

더 수지로는 폴리에스터, 멜라민 등이 바람직하다.

[0051] 도전성 열경화 수지층(40)은 고온 가압한 후에 기재와의 높은 접착력과 도전성 및 전자파 차폐 성능을 나타내야 한다. 열경화 수지로는 에폭시 수지, 폴리에스터, 멜라민, 폴리아마이드 수지 등이 바람직하다.

[0052] 절연층(10, 20)이나 도전성 열경화 수지층(40)을 코팅하는 방법은 콤마(comma) 코팅, 그라비아 코팅, 슬롯다이 코팅, 마이크로그라비아 코팅, 및 스프레이 코팅 등의 방법이 있으며, 코팅을 한 후에는 50 내지 120℃에서 5 내지 15분 동안 건조한다.

[0053] 도전성 열경화 수지층(40)을 보호하는 보호필름(50)은 일반적인 실리콘 보호필름을 사용할 수 있다. 보호필름(50)은 도전성 무기물이 혼합되어 있는 도전성 무기물 수지층을 보호하고, 도전성 무기물의 산화를 방지하며, 제거했다라도 전자파 차폐 필름을 미사용한 후에 재사용을 위한 합지에서 원활한 재작업성(Rework성)을 나타내야 한다.

[0054] 2. 본 발명에서 저비중 도전(導電) 입자는 저비중 중공(中空) 도전 입자와 저비중 비중공(非中空) 도전 입자로 나눌 수 있다.

[0055] 비중공(非中空) 도전 입자는 예를 들어 비중이 1인 고분자 수지에 비중이 2인 전도성 카본을 임의의 중량비로 혼합하여도 비중이 2 이하로 저비중이 된다. 또 다른 예로는 비중이 1인 고분자 수지, 비중이 2인 전도성 카본 및 비중이 9인 금속 분말을 혼합하는 경우 표 1, 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 고분자 수지 40중량%에 전도성 카본 40 내지 55중량% 및 금속 분말 5 내지 20중량%를 혼합하면 혼합물은 비중이 3 이하인 저비중이 된다. 또한 고분자 수지 60중량%에 전도성 카본 20 내지 35중량% 및 금속 분말 5 내지 20중량%를 혼합하면 혼합물은 비중이 3 이하인 저비중이 된다. 이와 같이 다양한 혼합비율로 혼합하여 비중이 3 이하인 저비중 도전 입자를 제조할 수 있다.

표 1

[0056] 고분자 수지(비중 1), 전도성 카본(비중 2) 및 금속 분말(비중 9)의 혼합비율에 따른 혼합물의 비중

고분자 수지 함량 (중량%)	전도성 카본 함량 (중량%)	금속 함량 (중량%)	혼합물의 비중
40	55	5	1.95
	20	10	2.3
	45	15	2.65
	40	20	3
45	50	5	1.9
	45	10	2.25
	40	15	2.6
	35	20	2.95

표 2

[0057] 고분자 수지(비중 1), 전도성 카본(비중 2) 및 금속 분말(비중 9)의 혼합비율에 따른 혼합물의 비중2

고분자 수지 함량 (중량%)	전도성 카본 함량 (중량%)	금속 함량 (중량%)	혼합물의 비중
50	45	5	1.85
	40	10	2.2
	35	15	2.55
	30	20	2.9
55	40	5	1.8
	35	10	2.15
	30	15	2.5
	25	20	2.85
60	35	5	1.75
	30	10	2.1
	25	15	2.45
	20	20	2.8

[0058] 비중공 도전 입자는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리메틸메타아크릴레이트(poly methyl meta acrylate), 폴리부타디엔(polybutadiene) 및 이들의 공중합체에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자 수지를 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 고분자 수지에 도전성을 부여하기 위하여 기상 성장 카본 파이버(VGCF, Vapor Grown Carbon Fiber), 전도성 카본블랙, 케첸블랙(ketjen black), 아세틸렌블랙(acetylene black), 퍼니스 블랙(furnace black), 서멀블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black), 탄소섬유, 탄소나노튜브, 흑연, 그래핀(graphene), 전도성 고분자, 금속분말에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 전도성 물질을 혼합하여 제조한다.

[0059] 혼합하는 방법은 110 내지 200℃로 가열 용융 혼합 방법, 용매에 용해시켜서 혼합하는 방법, 이 두 방법을 혼용하는 방법 등이 있다. 혼합기는 통상의 압출기, 브라벤더 플라스틱오더(Brabender Plasticorder), 반바리 믹서(Banbary Mixer), 니더(Kneader), 롤밀(Roll Mill) 등을 사용할 수 있다.

[0060] 고분자 수지의 함량은 20 내지 70중량%가 적당하고, 특히 40 내지 60중량%가 바람직하다. 고분자 수지의 함량이 20중량% 미만인 경우에는 입자의 결합력이 저하되고, 70중량%를 초과하는 경우에는 전도도가 저하된다. 전도성 물질의 함량은 5 내지 80중량%가 적당하고, 특히 10 내지 70중량%가 바람직하다. 전도성 물질의 함량이 5 중량% 미만인 경우에는 전도도가 저하되고, 80중량%를 초과하는 경우에는 결합력이 저하된다.

[0061] 이렇게 제조한 도전 입자는 내열성이 부족하기 때문에 내열성을 향상시키기 위하여 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide), t-부틸 큐밀 퍼옥사이드(tert-butyl cumyl peroxide), 디(t-부틸 퍼옥시 아이소프로필)벤젠(di(tert-butyl peroxy isopropyl) benzene), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane) 및 디-t-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide)에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 가교제를 혼합하고 가교제의 분해 온도 이상으로 가열하여 가교시킨다.

[0062] 가교제는 0.5 내지 5중량%를 사용할 수 있고, 1 내지 3중량%가 바람직하다. 가교제의 함량이 0.5중량% 미만인 경우에는 가교 특성이 발휘되지 않으며, 5중량%를 초과하는 경우에는 작업성이 저하된다. 가교제는 혼합 초기에 투입할 수도 있고, 혼합 중기 또는 후기에 투입할 수도 있다. 내열성을 부여하고 고온에서도 고분자의 변형을 억제하기 위하여 가교 고분자를 제조하는데 적용되는 가교공정으로서 다양한 과산화물(peroxide)을 이용하는 공정, 실란(silane)를 사용하는 Sioplas 공정, 비닐실란(vinylsilane)을 사용하는 Monosil 공정이 모두 가능하다. 실란은 비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리알콕시실란, 아미노실란, 메로캡토실란, 아세톡시실란 등을 사용한다.

- [0063] 3. 상기와 같은 구성에서 비중공(非中空) 도전 입자를 금속으로 도금하거나 전도성 고분자를 코팅하여 전도성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이 경우 고분자 수지에 실리카, 유리 분말, 금속분말 등을 혼합하여 입자를 제조하면 입자 표면에 실리카, 유리 분말, 금속분말 등이 일정 부분 노출되고, 금속을 도금할 때 이 부분이 도금의 성장점이 되어 도금이 양호하게 된다.
- [0064] 구체적으로, 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개의 금속을 후술하는 도금 방법으로 도금하여 도전(導電) 입자의 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0065] 또한, 비중공(非中空) 도전(導電) 입자에 폴리피롤, 폴리싸이렌, 폴리아닐린 및 이들의 유도체에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개의 전도성 고분자를 코팅하여 도전(導電) 입자의 전도도를 향상시킬 수 있다. 폴리아닐린 등의 전도성 고분자를 클로로포름(chloroform) 또는 메타크레솔(m-cresol)에 용해시키고 분무하면서 헨셀믹서에서 입자와 혼합하면 입자의 표면에 전도성 고분자가 코팅된다.
- [0066] 도금 방법에는 전해 도금과 무전해 도금이 있는데, 어느 방법을 사용해도 좋다. 이하 무전해 도금 방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다. 무전해 도금은 그 성능 면에서 다양한 분야에서 이용되고 있다. 무전해 도금은 통전이 불가능한 소재에 촉매화 처리를 함으로써 용이하게 도금을 석출할 수 있다. 이것으로, 전기 전도성이 없는 성질에서도 표면을 금속화시킬 수 있게 되기 때문에 플라스틱의 금속화나 프린트 배선판 제조에 많이 사용되고 있다. 여기서 촉매화 처리에 이용되는 촉매는 일반적으로 팔라듐(Palladium)이 사용된다. 촉매 용액은 염화팔라듐(PdCl₂), 황산팔라듐(PdSO₄), 염화니켈(NiCl₂), 염화아연(ZnCl₂), 염화은(AgCl), 염화구리(CuCl₂), 염화철(FeCl₂), 염화주석(SnCl₂), 염화안티몬(SbCl₃) 및 염화인듐(InCl₃)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속물질을 염산, 황산 등의 수용액인 산 용액에 용해시킨 것이 바람직하다.
- [0067] 무전해 동도금액은 5 내지 50g/l의 에틸렌디니트릴로-테트라-2-프로판올(EDTP)과, 10 내지 20g/l의 황산구리(II) 5수화물(CuSO₄·5H₂O)과, 5 내지 15g/l의 수산화나트륨(NaOH)과, 2.5 내지 10g/l의 포름알데히드(HCHO) 안정제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0068] 은도금액은 금속염으로서 질산은을 포함하고, 환원제로서 차아인산암모늄을 포함한다. 질산은의 농도는 0.5 내지 5 g/l이며, 차아인산암모늄의 농도는 5 내지 30 g/l인 것이 바람직하다. 이러한 이유는, 상기 질산은의 농도가 상기 범위 미만인 경우에는 도금 속도가 저하되고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 도금 속도는 증가하지만 도금액의 분해가 일어나기 쉽기 때문이다. 이와 유사하게 차아인산암모늄의 농도가 5 g/l 미만이면 도금 속도가 저하되어 생산성이 감소하며, 30 g/l를 초과하는 경우는 도금속도는 증가하지만 용액의 안정성이 저하되어 도금액의 분해가 일어나기 쉬운 단점이 있기 때문이다.
- [0069] 무전해 은 도금액은 착화제로서 암모니아수를 더 포함하는데, 착화제로서 에틸렌디아민 및 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA) 중 어느 하나를 사용한다.
- [0070] 4. 비중공(非中空) 도전 입자의 전도성을 향상시키는 다른 방법으로는 전도성이 양호한 카본 분말, 금속 분말 등의 미세 분말을 피복(被覆)시키는 방법이 있다.
- [0071] 구체적으로, 분말 입자의 평균 직경이 비중공(非中空) 도전(導電) 입자의 평균 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1인 유기계 분말(粉末), 무기계 분말, 탄소계 분말, 금속계 분말에서 선택된 어느 한 종류 또는 복수 개의 종류의 분말을 도전 입자의 표면에 피복(被覆)시키는 방법이 있다. 입자의 표면에 피복시키는 미세한 분말의 직경은 비중공(非中空) 도전(導電) 입자 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1이 좋다. 이 범위 이하로 작으면 너무 미세하여 작업성이 저하되고 이 범위 이상으로 크면 피복이 용이하지 않게 된다. 전도성이 좋고 비중이 낮은 분말이 바람직하는데, 예를 들면 전도성 고분자 분말, 전도성 카본 등이 있다. 비중은 높지만 전도성이 양호하다는 측면에서 금속 분말도 유용하다. 분말을 피복시키는 장치로는 리분믹서, V-믹서, 더블콘 믹서, 터블런트 믹서, 헨셀믹서, 분체 복합기 등이 있다. 이 장치에 비중공(非中空) 도전(導電) 입자와 미세 분말을 넣고 혼합하여 발생하는 열로 입자 표면에 단단하게 부착되게 하거나 소량의 점착성 또는 접착성 물질을 분무하면서 혼합하여 미세 분말을 피복시킬 수 있다.

- [0072] 5. 상기의 피복(被覆)된 비중공 도전(導電) 입자에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스, 전도성 고분자에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개를 코팅시켜서 도전(導電) 입자의 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다. 방법은 전술(前述)한 바와 같다.
- [0073] 6. 본 발명에 사용되는 중공 입자는 고분자 수지계 중공 입자, 고분자 수지계를 제외한 유기계 물질, 무기계 물질, 탄소계 물질, 금속계 물질에서 선택된 복수 개의 혼합 물질로 이루어진 혼합물 중공 입자를 사용할 수 있다. 물론 혼합 물질이 아닌 유기계 중공 입자, 무기계 중공 입자, 탄소계 중공 입자를 사용할 수 있다. 전도성이 좋고 비중이 낮은 중공 입자가 바람직하다. 이러한 점에서 보면 전도성 고분자 중공 입자가 바람직하다. 중공 입자의 제조는 공지의 기술을 사용하면 된다. 예를 들면 “고분자 나노템플레이트를 이용한 중공성 무기 나노입자 제조기술” (고분자과학과 기술, 제 18 권 1 호, 2007년 2월, 39쪽), 탄산칼슘 중공 입자를 W/O에멀전법, 스프레이 드라이법, 버블 템플릿법으로 제조하는 방법 등이 있다. 그리고 (주)서경CMT(한국)에서 시판하는 중공 유리비드나, 중공 무기 필터, 또는 세키스이화성품공업(주)(일본)에서 판매하는 단중공 수지 미립자, 다중공 수지 미립자 등을 사용할 수도 있다.
- [0074] 7. 고분자 수지가 구성 성분으로 된 중공 입자는 제조할 때에 가교제를 혼합하고 가교제의 분해 온도 이상으로 가열하여 가교시키거나, 중공 입자 표면에 가교제를 도포한 후에 가교제의 분해 온도 이상으로 가열하여 가교시켜서 내열성을 향상시켜야 한다. 사용되는 가교제의 종류와 사용량은 전술한 바와 같다.
- [0075] 8. 상기의 중공(中空) 도전(導電) 입자에 구리, 은, 금, 백금, 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 아연, 주석, 마그네슘, 지르코늄, 텅스텐, 코발트, 티타늄, 몰리브덴, 안티몬, 탄탈, 바나듐, 팔라듐, 비스무스에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개의 금속을 전술한 도금 방법으로 도금하여 도전(導電) 입자의 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 중공(中空) 도전(導電) 입자에 폴리피롤, 폴리싸이퀸, 폴리아닐린 및 이들의 유도체에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개의 전도성 고분자를 전술한 방법으로 코팅하여 도전(導電) 입자의 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0076] 9. 중공(中空) 도전(導電) 입자의 전도성을 향상시키는 다른 방법으로는 분말 입자의 평균 직경이 중공(中空) 도전(導電) 입자의 평균 직경의 5분의 1 내지 10,000분의 1인 유기계 분말(粉末), 무기계 분말, 탄소계 분말, 금속계 분말에서 선택된 어느 한 종류 또는 복수 개의 종류의 분말을 도전 입자의 표면에 전술한 방법으로 피복(被覆)시키는 방법이 있다.
- [0077] 10. 유기계 분체, 무기계 분체, 탄소계 분체, 금속계 분체 등은 각기 다른 물성(비중, 입도, 입자 형태, 전기전도도, 도금 특성 등)을 가지고 있기 때문에 이들을 조합하여 다성분계 복합 분체를 제조하면 비중, 입도, 입자 형태, 전기전도도, 도금 특성 등을 바람직하게 조정할 수 있다. 저비중 분체-고비중 분체, 도금 양호 분체-도금 불량 분체, 섬유형상 분체-구형 분체, 평면형 분체-구형 분체, 큰 입자 분체-작은 입자 분체, 유기계 분체-무기계 분체, 유기계 분체-탄소계 분체, 무기계 분체-탄소계 분체 등의 다양한 조합이 가능하기 때문에 원하는 특성을 갖는 다성분 복합 분체 제조를 할 수 있다.
- [0078] 다성분 복합 분체에 대하여 좀 더 구체적으로 설명한다. 중공(中空) 고분자 입자는 비중이 1 이하로 도금을 하면 저비중 도전 입자가 되지만 글래스비드(glass bead), 실리카, 금속 입자 등에 비하여 도금이 잘 되지 않는 결점이 있다. 따라서 이 도전 입자의 전도도는 낮아지고 이를 사용한 전자파 차폐 필름의 성능이 저하된다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 예를 들면, 3 내지 5 μ m의 중공(中空) 고분자 입자에 나노사이즈의 실리카 입자로 복합화 처리를 하여 중공(中空) 고분자 입자 표면에 실리카 입자를 단단하게 피복시키면 도금 특성이 양호해지고, 이를 사용한 전자파 차폐 필름의 성능이 향상된다.
- [0079] 또한 팽창 흑연은 비중이 낮으나 전도도가 불량하다는 단점이 있다. 팽창 흑연의 직경보다 100분의 1 정도의 직경을 갖는 열가소성 고분자 수지 분말과 구리 분말을 사용하여 팽창 흑연의 표면에 피복시킨 다성분계 복합

분체를 제조하면 비중도 낮고 전기전도성도 양호하고 도금도 잘 되는 저비중 중공 도전 입자를 제조할 수 있다. 따라서 이 도전 입자를 사용한 전자파 차폐 필름의 성능이 향상된다.

- [0080] 기존의 연구에서는 단일 성분의 분체 입자를 도금한 도전 입자를 사용하여 코팅제를 제조하거나, 구형 도전 입자와 침상(針狀) 도전 입자와 같이 형태가 다른 도전 입자를 혼합 사용하여 코팅제를 제조하고 있다. 이에 비하여 본 발명에서는 다성분계 복합 분체 입자를 제조한 후에 도금하여 저비중 중공 도전 입자를 제조하고, 이를 사용하여 코팅제 및 전자파 차폐 필름을 제조한다.
- [0081] 중공 입자의 표면에 피복시키는 미세한 분말의 직경은 중공 입자 직경의 5분의 1내지 10,000분의 1이 좋다. 이 범위 이하로 작으면 너무 미세하여 작업성이 저하되고 이 범위 이상으로 크면 피복이 용이하지 않게 된다. 피복시키는 미세 분말에는 유기계 분말(粉末), 무기계 분말, 탄소계 분말, 금속계 분말 등이 있다. 전도성이 좋고 비중이 낮은 분말이 바람직하며, 예를 들면 전도성 고분자 분말이 있다. 비중은 높지만 전도성이 양호하다는 측면에서 금속 분말도 유용하다.
- [0082] 다성분계 복합 분체를 제조하는 장치로는 리본믹서, V-믹서, 더블콘 믹서, 터블런트 믹서, 헨셀믹서, 분체 복합기 등이 있으며, 이 장치에 미세 분말과 중공 도전 입자를 넣고 혼합, 가열 혼합, 점착성 물질 분무 혼합, 점착성 물질 분무 혼합 등의 방법으로 복합 분체를 제조할 수 있다.
- [0083] 상기의 유기계 분말, 유기계 물질, 유기계 중공 입자, 고분자 수지를 구성하는 물질로 공액구조를 갖는 전기전도성 고분자인 폴리피롤, 폴리싸이렌, 폴리아닐린 및 이들의 유도체에서 선택된 어느 하나 또는 복수 개를 사용하는 것도 바람직하다.
- [0084] 11. 코팅제 조성물은 열경화성 바인더 수지, 용매, 본 발명의 저비중 도전 입자, 경화제, 계면 활성제를 필수 구성 성분으로 하고, 필요하면 선택적으로 산화 방지제를 구성 성분으로 한다.
- [0085] 열경화성 바인더 수지는 축중합형(縮重合形)과 첨가중합형으로 나뉘는데 축중합형에는 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지 등이 있고, 첨가중합형에는 에폭시수지, 폴리에스터수지 등이 있다. 사용량은 0.3 내지 50중량%가 바람직하다. 사용량이 0.3% 미만인 경우에는 결합력이 미흡하고 50중량%를 초과하면 전도성이 저하된다.
- [0086] 용매로는 다양한 유기 용매를 사용할 수 있으나 작업자의 건강과 환경을 고려하면 에탄올이 바람직하다. 사용량은 10 내지 60중량%가 바람직하다. 사용량이 10% 미만인 경우에는 코팅제의 점도가 너무 높아져 작업성이 저하되고 60중량%를 초과하면 전도성, 결합력 등의 물성이 저하된다.
- [0087] 본 발명의 도전 입자인 비중이 3 이하인 저비중 도전(導電) 입자를 30 내지 70중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 함량이 30중량% 미만이면 전도성이 저하되고 70중량%를 초과하면 부착성이 저하된다.
- [0088] 경화제는 헥사메틸렌테트라민, 아민류, 폴리아마이드, 산무수물, 삼플루오르화 붕소 등을 사용할 수 있으며, 사용량은 0.1 내지 7중량%가 바람직하다. 사용량이 0.1% 미만인 경우에는 경화작용이 미흡하고 7중량%를 초과하면 필름의 내굴곡성 등의 물성이 저하된다.
- [0089] 계면 활성제로는 비이온성 계면 활성제를 사용하는 것이 좋으나 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 등도 사용할 수 있다. 사용량은 0.1 내지 3중량%가 바람직하다. 사용량이 0.1% 미만인 경우에는 분산작용이 미흡하고 3중량%를 초과해도 더 이상 분산 효과는 증가하지 않는다.
- [0090] 산화 방지제로는 1-옥탄티올(1-octanethiol), 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT, Butylated Hydroxy Toluene), 디부틸하이드록시톨루엔(DHT, Dibutyl Hydorxy Toulene), 브릴 히드록시 아리솔(BHA), 벤조트리아졸(Benzo triasol), 토릴트리아졸(toril triasol), 환형 아민류 등을 사용할 수 있다. 사용량은 0.1 내지 3중량%가 바람직하다. 사용량이 0.1% 미만인 경우에는 산화방지 효과가 미미하고 3중량%를 초과해도 더 이상 산화방지 효과는 증가하지 않는다.
- [0091] 코팅제의 제조 순서는 다음과 같다. 용매에 계면활성제를 혼합하고 도전 입자를 분산시킨 후에 바인더 수지를 넣고 혼합을 한다. 그 다음에 경화제와 필요에 따라 산화방지제를 넣고 혼합한다.

- [0092] 12. 제 2 절연층 위에 스파터링, 진공증착, 금속용사, 이온플레이팅 등의 방법으로 금속 박막층을 추가로 형성시킬 수 있다. 이와 같은 금속 박막층이 추가로 더 있게 되면 전기전도도가 증가되어 전자파 차폐 성능이 향상된다.
- [0093] 13. 또한, 전자파 차폐 필름의 금속 박막층에 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하여 소결시키는 것을 추가로 수행할 수도 있다. 섬광 소결을 시키면 금속 박막층의 표면만 순간적으로 고온으로 되어 소결되고 하부의 절연층 등은 손상되지 않는다. 소결된 금속 박막층은 조직이 치밀해지고 밀도가 높아지기 때문에 전기전도도가 상승하고 그 결과 전자파 차폐 성능이 향상된다.
- [0094] 14. 그리고 전자파 차폐 필름의 도전성 열경화 수지층을 상기와 같은 방법으로 소결시키는 것을 추가로 수행할 수도 있다. 섬광 소결을 시키면 도전성 열경화 수지층의 표면만 순간적으로 고온으로 되어 소결된다. 소결된 도전성 열경화 수지층의 조직이 치밀해지고 밀도가 높아지기 때문에 전기전도도가 상승하고 그 결과 전자파 차폐 성능이 향상된다.
- [0095] 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하는 장치로는 독일의 Dresden Thin Film Technology사의 Flash Lamp Annealing 장치(모델 FLA-100AS) 등이 있다. 크세논 램프(xenon lamp)로 백색 섬광(閃光) 조사(照射)를 하여 소결시키는 방법으로는 고전압 펄스(pulse) 전원장치를 이용하여 마이크로 초 단위 내지 밀리 초 단위의 짧은 순간에 고열을 발생시켜 소결시키는 것이 바람직하다.
- [0096] 이하 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만 이것은 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0097] 1. 실시예1 <비중공 도전 입자의 제조 1>
- [0098] 고분자 바인더로서 고밀도폴리에틸렌(분자량: 70,000), 도전제로서 기상 성장 탄소섬유(VGCF)와 구리 분말(평균 입도 0.5 μ m), 가교제로서 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide)를 중량비로 45 : 43 : 10 : 2의 비율로 사용하였다. 고밀도폴리에틸렌을 이축 압출기(extruder)에 투입한 후 고분자가 용융되는 온도 범위(120-180 $^{\circ}$ C)인 170 $^{\circ}$ C에서 고분자를 용융시킨 상태에서 기상 성장 탄소섬유(VGCF)를 10등분으로 분할 투입하여 균일하게 혼합하고, 구리 분말을 투입하여 균일하게 혼합하였다. 이후에 가교제를 넣고 혼합시킨 후에 250 $^{\circ}$ C로 가열된 압출기 다이(extruder die)를 통과시켜서 1mm 두께의 시트 형태로 사출하고 냉각시켰다. 용융된 고분자가 압출기 다이(extruder die)를 통과할 때에 열분해되는 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide)가 라디칼을 생성하여 용융된 폴리에틸렌 주사슬과 가교반응이 일어나며, 압출기 다이를 나올 때 썸 되면 모두 가교된 상태가 된다. 냉각된 시트 형태의 사출물을 롤밀로 조분쇄를 한 후에 건식 콜로이드 밀로 미분쇄를 하여 평균 입도 7 μ m인 비중공 도전 입자를 제조하였다. 제조한 비중공 도전 입자의 밀도는 2.2g/cm³였다.
- [0099] 2. 실시예2 <비중공 도전 입자의 제조 2>
- [0100] 전도성 고분자인 폴리아닐린을 클로로포름(chloroform)에 용해시켜서 20중량% 용액을 제조하였다. 실시예 1의 도전 입자 400g을 헨셀믹서에 넣고 상기의 폴리아닐린 용액을 분무하면서 혼합하였다. 혼합은 교반날개의 선속도 40m/s 조건에서 폴리아닐린 용액 20g을 분무하면서 1분 혼합과 1분 정지를 10회 반복하여 폴리아닐린을 도전 입자의 표면에 코팅시켰다. 이 때 용매인 클로로포름은 교반날개가 고속으로 회전하면서 발생하는 열에 의하여 증발되었다. 제조한 비중공 도전 입자의 밀도는 2.1g/cm³였다.
- [0101] 3. 실시예3 <비중공 도전 입자의 제조 3>
- [0102] 조인엠(주)(한국)의 구리분말(CUSP70, 평균 입도 7.0 μ m)을 미분쇄하여 평균 입도가 0.1 μ m되게 조정하였다. 실시예 1의 비중공 도전 입자 200g에 상기의 구리 분말 20g과 용점이 105내지115 $^{\circ}$ C이고 평균 입도가 0.5 μ m인 폴

리에틸렌(LDPE) 분말 2g을 넣고 헨셀믹서로 교반날개의 선속도 40m/s 조건에서 2분 혼합과 1분 정지를 5회 반복하여 구리와 폴리에틸렌을 실시예 1의 비중공 도전 입자에 피복시켰다. 이 때 교반날개가 고속으로 회전하면서 발생하는 열에 의하여 폴리에틸렌(LDPE) 분말이 용융되어 구리분말과 함께 입자 표면에 피복되었다. 제조한 비중공 도전 입자의 밀도는 2.8g/cm³였다.

[0103]

4. 실시예4 <비중공 도전 입자의 제조 4>

[0104]

질산은을 증류수에 용해시켜 질산은의 농도가 2.0 g/l 인 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 착화제로 암모니아수와 에틸렌디아민을 각각 120 ml/l 와 5.2 g/l 첨가하였다. 차아인산암모늄을 증류수에 용해시켜 농도가 15 g/l 인 환원제 수용액을 제조하였다. 이 차아인산암모늄 수용액에 10wt%의 수산화나트륨 수용액을 가하여 pH 10.5로 조절하였다.

[0105]

상기 제조된 은염 수용액 및 환원제 수용액을 혼합하여 도금액을 제조하였다. 실시예 3의 비중공 도전 입자를 도금액에 넣고 상온에서 30분간 교반하여 도금하였다. 도금을 한 후에는 여과하고 증류수로 3회 세정한 후에 건조하였다. 제조한 비중공 도전 입자의 밀도는 2.9g/cm³였다.

[0106]

5. 실시예5 <중공 도전 입자의 제조 1>

[0107]

(주)동남합성의 HYDRO BG100(에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 블록 공중합체) 700g과 알파-시클로덱스트린(α -cyclodextrin) 300g을 증류수 4000g에 넣고 실온에서 15시간 동안 교반하여 HYDRO BG100에 알파-시클로덱스트린(α -cyclodextrin)이 끼워져 있는 형태의 미셀을 형성시켰다. 질소 분위기의 900℃ 전기로에서 열분해하여 중공 탄소 입자를 제조하였다. 제조한 중공 도전 입자의 평균입도는 1.7 μ m이고, 밀도는 0.3g/cm³였다.

[0108]

6. 실시예6 <중공 도전 입자의 제조 2>

[0109]

1800ml의 증류수에 현탁안정제로 폴리디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드(polydiallylammonium chloride) 60ml와 젤라틴 3g을 완전히 녹인 다음 교반기, 냉각기, 질소공급선, 온도제어기가 연결되어 있는 3리터 용량의 5구 반응기에 넣고 질소를 1 시간 이상 흘려서 용존 산소를 제거하였다. 디비닐벤젠과 스티렌을 각각 5중량%의 수산화나트륨 용액과 물로 3회 반복 세척하여 중합억지제를 제거하였다. 세척한 디비닐벤젠 15ml와 스티렌 185ml을 삼각플라스크에 넣고 개시제로 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 1.2g을 넣고 녹인 후에 이 단량체 혼합물에 조인엠펜(주)(한국)의 구리분말(CUSP70, 평균 입도 7.0 μ m)을 미분쇄하여 평균 입도가 0.1 μ m되게 조정된 것 100g을 넣고 혼합하였다.

[0110]

이 혼합물을 5구 반응기에 넣고 40℃에서 30분 동안 현탁시킨 다음에 분당 1℃씩 상승시켜서 80℃까지 상승시켰다. 80℃에서 24시간 동안 반응시킨 후 합성된 구형 고분자를 여과 및 세척을 하고 100℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 고분자 중공 입자를 제조하였다. 여기에 가교제로서 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 2g을 넣고 균일하게 혼합하여 입자 표면에 도포시킨 후에 분당 5℃씩 상승시켜서 200℃까지 상승시켜서 입자 표면을 가교시켰다. 제조한 중공 도전 입자의 평균입도 8.2 μ m이고, 밀도는 2.6g/cm³였다.

[0111]

7. 실시예 7 <중공 도전 입자의 제조 3>

[0112]

실시예 6의 중공 도전 입자를 실시예 4와 같은 방법으로 은 도금을 하였다. 제조한 중공 도전 입자의 밀도는 2.8g/cm³였다.

[0113]

8. 실시예 8 <중공 도전 입자의 제조 4>

[0114]

팽창 흑연은 내부에 빈 공간이 있는 탄소계 중공 입자 중의 하나이다. (주)삼정씨엔지의 팽창 흑연(EP-100, 밀도 0.3g/cm³, 평균 입도 100 μ m)를 콜로이드 밀로 미분쇄하여 평균 입도 4 μ m가 되게 조정하였다. 조인엠펜(주)

의 구리분말(CUSP70, 평균 입도 7.0 μ m)을 미분쇄하여 평균 입도가 0.1 μ m되게 조정하였다. 상기의 팽창 흑연 250g에 상기의 구리 분말 50g과 전도성 고분자인 폴리아닐린 분말(평균 입도 : 0.5 μ m) 10g을 넣고 헨셀믹서로 교반날개의 선속도 40m/s 조건에서 2분 혼합과 1분 정지를 5회 반복하여 구리와 폴리아닐린을 중공 팽창 흑연 입자에 피복시켰다. 제조한 중공 도전 입자의 밀도는 1.7g/cm³였다.

[0115]

9. 실시예 9 <중공 도전 입자의 제조 5>

[0116]

세키사이화성품공업(주)(일본)의 단중공 미립자(평균 입도 4.2 μ m, 고분자 수지 중공 입자, 밀도 0.5g/cm³) 300g에 듀폰사의 나노 실리카(HS-40) 50g과 가교제로 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 3g을 넣고 헨셀믹서로 교반날개의 선속도 40m/s 조건에서 1분 혼합과 1분 정지를 5회 반복하여 나노 실리카를 고분자 수지 단중공 입자에 피복시켰다. 그리고 200℃에서 10분간 가교시켰다.

[0117]

촉매화 처리 수용액을 염화팔라듐(PdCl₂) 농도 1.6 g/l, 염화주석(SnCl₂) 농도 25 g/l, 염산(HCl) 농도 150 ml/l로 제조하였다. 상기의 제조된 미세 분말이 표면에 피복된 중공 입자를 촉매화 처리 수용액에 넣고 40℃에서 10분 동안 교반하였다. 여과를 한 후에 증류수로 2회 세정하였다. 그리고 증류수 750 ml에 황산(H₂SO₄) 150 ml을 희석한 활성화 처리 수용액에 넣고 실온에서 5분 동안 교반하여 활성화하였다.

[0118]

도금액을 황산구리 5수화물 농도 10g/l, 37% 포름알데히드 농도 2ml/l, 에틸렌디아민테트라아세트산 농도 30g/l, 2,2'-디피리딜 농도 30mg/l, 폴리에틸렌글리콜(평균분자량 600) 농도 20ml/l로 제조하고 수산화나트륨으로 pH를 12로 조정하였다. 상기의 제조된 중공 입자를 도금액에 넣고 50℃에서 10분간 교반하여 도금하였다. 구리 도금을 한 후에는 여과하고 증류수로 2회 세정한 후에 실시예 4과 같은 방법으로 은 도금을 하였다. 제조한 중공 도전 입자의 밀도는 1.0g/cm³였다.

[0119]

10. 실시예 10 <중공 도전 입자의 제조 6>

[0120]

(주)서경CMT의 중공 유리(iM30K, 밀도 0.6g/cm³, 평균 입도 16 μ m)를 분리 분급하여 평균 입도 7 μ m가 되게 조정하였다. 이 중공 유리 400g에 듀폰사의 나노 실리카(HS-40) 30g과 전도성 고분자인 폴리피롤 분말 20g을 넣고 헨셀믹서로 교반날개의 선속도 40m/s 조건에서 2분 혼합과 1분 정지를 5회 반복하여 나노 실리카 및 폴리피롤을 중공 유리 입자에 피복시켰다. 그 후에 실시예 4와 같은 방법으로 은 도금을 실시하였다. 제조한 중공 도전 입자의 밀도는 1.4g/cm³였다.

[0121]

11. 실시예 11 내지 20 <코팅제 조성물의 제조 1 내지 10>

[0122]

용매에 계면활성제를 혼합한 후에 중공 도전 입자를 넣고 분산시켰다. 바인더 수지를 4등분하여 4회에 나누어서 넣고 각각 1시간 교반하여 혼합하였다. 그리고 경화제를 넣고 1시간 교반하여 코팅제 조성물을 제조하였다. 그 구성 성분의 중량%를 표 3에 나타내었다.

[0123]

바인더수지는 에폭시수지를, 용매는 에탄올을, 경화제는 무수프탈산을, 계면활성제는 (주)동남합성 제품을 사용하였다.

표 3

코팅제 조성물의 성분 함량

[0124]

실시예	도전입자 (중량%)	바인더수지 (중량%)	용매 (중량%)	경화제 (중량%)	계면활성제 (중량%)
실시예11	50(실시예1)	10	38.8	0.7	0.5(M-OP1019)
실시예12	30(실시예2)	9	58.3	1.2	1.5(DQ-590ET)
실시예13	65(실시예3)	3	29.5	0.5	2.0(EU-DO113)
실시예14	68(실시예4)	4	25.5	0.3	2.2(E-7)
실시예15	31(실시예5)	48	11.4	6.8	2.8(M-OP1019)
실시예16	60(실시예6)	7	32	0.8	0.2(M-OP1019)

실시예17	63(실시예7)	1.5	33.7	0.1	1.7(M-OP1019)
실시예18	41(실시예8)	20	34.2	2.5	2.3(M-OP1019)
실시예19	35(실시예9)	30	30.3	3.2	1.5(M-OP1019)
실시예20	38(실시예10)	40	15.9	4.5	1.6(M-OP1019)

[0125] 12. 실시예 21 내지 30 <전자파 차폐 필름의 제조 1 내지 10>

[0126] 12-1. 절연층 코팅액 1 및 절연층 코팅액 2의 제조

[0127] (주)동남합성의 비이온계면활성제(M-OP1019) 1.5중량%를 에탄올 55중량%에 혼합한 후에 폴리에스터 42중량%를 2등분하여 넣고 각각 1시간 교반하여 혼합하였다. 그리고 무수프탈산 1.5중량%를 넣고 1시간 교반하여 절연층 코팅액 1을 제조하였다.

[0128] 실시예 11의 코팅제 조성물 제조에서 도전 입자 50중량% 대신에 카본블랙 50중량%를 사용한 것과 에폭시 수지 10중량% 대신에 폴리에스터 10중량%를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 절연층 코팅액 2를 제조하였다.

[0129] 12-2. 전자파 차폐 필름의 제조 1 내지 10

[0130] 두께가 50µm인 폴리에스터(PET)필름을 전사필름(transfer film)으로 사용하여 그 위에 상기의 제조된 절연층 코팅액 1을 6µm 두께로 코팅을 하여 제 1 절연층을 형성시키고 절연층 코팅액 2를 8µm 두께로 코팅하여 제 2 절연층을 형성시켰다.

[0131] 그 위에 구리를 스퍼터링하여 100 nm 두께의 구리 박막을 형성시켰다. 그리고 380 nm 내지 950 nm의 파장 범위의 백색광을 방출하는 크세논 램프에서 3 mm 떨어진 거리에 구리 박막이 위치하게 하고 2 J cm⁻²의 조사 에너지로, 3 millisecond 동안 선험광 조사를 하고 10 millisecond 후에 다시 선험광 조사를 3회 반복하여 구리 박막층을 선험광 소결하였다.

[0132] 그 다음에 실시예 11의 코팅액 조성물을 16µm 두께로 코팅하여 도전성 열경화 수지층을 형성시켰다. 또한 상기의 선험광 소결의 방법과 동일하게 도전성 열경화 수지층을 선험광 소결하였다.

[0133] 그 다음에 두께가 50µm인 실리콘 이형필름을 보호필름으로 부착시켜서 전자파 차폐 필름 1을 제조하였다. 구리 박막층의 유무, 크세논 램프에 의한 선험광 소결의 실시 여부 등을 달리하면서 전자파 차폐 필름 2 내지 10을 제조하였고, 그 제조 조건을 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	구리박막층	구리박막층의 선험광 소결	도전성 열경화 수지층	도전성 열경화 수지층의 선험광 소결
실시예21	○	○	실시예11의 코팅제 조성물	○
실시예22	○	×	실시예12의 코팅제 조성물	×
실시예23	○	○	실시예13의 코팅제 조성물	×
실시예24	×	×	실시예14의 코팅제 조성물	×
실시예25	○	○	실시예15의 코팅제 조성물	○
실시예26	×	×	실시예16의 코팅제 조성물	○
실시예27	○	×	실시예17의 코팅제 조성물	○
실시예28	○	×	실시예18의 코팅제 조성물	×
실시예29	○	○	실시예19의 코팅제 조성물	×
실시예30	○	×	실시예20의 코팅제 조성물	○

[0135] [비교예 1] <중공 도전 입자의 제조>

[0136] 세키사이화성품공업(주)(일본)의 단중공 입자(평균 입도 4.2µm, 고분자 수지 중공 입자, 밀도 0.5g/cm³)를 실시예 4과 동일한 방법으로 은 도금을 실시하였다. 제조한 도전 입자의 밀도는 0.8g/cm³였다.

[0137] [비교예 2] <비중공 도전 입자의 제조>

- [0138] 고분자 바인더로서 고밀도폴리에틸렌(분자량: 70,000), 도전체로서 기상 성장 탄소섬유(VGCF)와 구리 분말(평균 입도 3 μ m), 가교제로서 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide)를 중량비로 45 : 43 : 10 : 2의 비율로 사용하는 대신에 고밀도폴리에틸렌(분자량: 70,000), 기상 성장 탄소섬유(VGCF)와 구리 분말(평균 입도 3 μ m)을 중량비로 38 : 38 : 24의 비율로 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 비중공 도전 입자를 제조하였다. 이 비중공 도전 입자는 가교제를 사용하지 않았기 때문에 가교되지 않았으며, 평균 입도가 6.8 μ m이고 밀도는 3.3g/cm³였다.
- [0139] [비교예 3] <도전 입자를 사용한 코팅제 조성물의 제조>
- [0140] 실시예 1의 도전 입자 대신에 비교예 1의 도전 입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 코팅제 조성물을 제조하였다.
- [0141] [비교예 4] <도전 입자를 사용한 코팅제 조성물의 제조>
- [0142] 실시예 3의 도전 입자 대신에 비교예 2의 도전 입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 코팅제 조성물을 제조하였다.
- [0143] [비교예 5] <전자파 차폐 필름의 제조>
- [0144] 실시예 14의 코팅제 조성물 대신에 비교예 3의 코팅제 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 24와 동일한 방법으로 전자파 차폐 필름을 제조하였다.
- [0145] [비교예 6] <전자파 차폐 필름의 제조>
- [0146] 실시예 14의 코팅제 조성물 대신에 비교예 4의 코팅제 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 24와 동일한 방법으로 전자파 차폐 필름을 제조하였다.
- [0147] [실시예 1 내지 30와 비교예 1 내지 6의 성능 평가]
- [0148] 실시예와 비교예의 성능을 평가하여 표 5 내지 8에 나타내었다. 표 5에서 보는 바와 같이 실시예 1 내지 10 및 비교예 1의 도전 입자는 비중이 3 이하로 저비중임에 비하여 비교예 2의 비중공 도전 입자의 비중은 3.3으로 비중이 3 이상으로 높았다.

표 5

도전 입자의 밀도

실시예	도전 입자의 밀도	실시예	도전 입자의 밀도	실시예	도전 입자의 밀도
실시예 1	2.2g/cm ³	실시예 5	0.3g/cm ³	실시예 9	1.0g/cm ³
실시예 2	2.1g/cm ³	실시예 6	2.6g/cm ³	실시예 10	1.4g/cm ³
실시예 3	2.8g/cm ³	실시예 7	2.8g/cm ³	비교예 1	0.8g/cm ³
실시예 4	2.9g/cm ³	실시예 8	1.7g/cm ³	비교예 2	3.3g/cm ³

- [0150] 실시예 11 내지 20의 코팅제 조성물과 비교예 3 내지 4의 코팅제 조성물을 300ml의 비이커 담아서 30일 동안 실온에서 보관한 후에 도전 입자의 침전 유무를 조사하였다. 표 6에서 보는 바와 같이 3 이하의 저비중 도전 입자를 사용한 실시예 11 내지 20 및 비교예 3의 코팅제 조성물은 침전이 없었으나, 3 이상의 고비중 비중공 도전 입자를 사용한 비교예 4의 코팅제 조성물은 침전이 발생하였다.

표 6

[0151] 30일 경과 후 코팅제 조성물에서 도전 입자의 침전 유무

실시예	도전 입자의 침전	실시예	도전 입자의 침전	실시예	도전 입자의 침전
실시예 11	없음	실시예 15	없음	실시예 19	없음
실시예 12	없음	실시예 16	없음	실시예 20	없음
실시예 13	없음	실시예 17	없음	비교예 3	없음
실시예 14	없음	실시예 18	없음	비교예 4	있음

[0152] 측정 주파수범위는 30MHz 내지 1GHz, 측정 방법은 수직, 수평 방향(안테나 쿠폰 사용), 측정 거리는 3M(전자과 파 완전차폐 챔버 내부)로 하여 전자과 차폐율을 측정하였다. 실시예 21 내지 30의 전자과 차폐 필름과 비교예 5 내지 6의 전자과 차폐 필름의 전자과 차폐 성능을 평가하여 표 7에 나타내었다. 실시예 21 내지 30의 전자과 차폐 성능은 모두 55dB 이상으로 우수하였으나 비교예 5 내지 6의 전자과 차폐 성능은 모두 50dB 이하로 성능이 떨어졌다.

[0153] 비교예 5는 고분자 수지 중공 입자를 사용한 것인데, 다성분 복합 분체로 제조하지 않고 즉, 도금이 양호해지는 표면 개질을 하지 않은 상태에서 은 도금을 한 것으로 도금이 불량하여 전자과 차폐 성능이 떨어졌다.

[0154] 비교예 6에서 사용된 도전 입자는 고밀도폴리에틸렌에 도전제로 기상 성장 탄소 섬유와 구리 분말을 혼합하여 제조한 비중공 도전 입자인데, 비중이 3.3이었다. 비중이 높아서 이를 포함하는 코팅제 조성물을 코팅하여 도전성 열경화 수지층을 형성시킬 때 도전 입자의 침전이 발생하여 도전 입자가 불균일하게 코팅되었기 때문에 전자과 차폐 성능이 떨어졌다.

표 7

[0155] 전자과 차폐 필름의 전자과 차폐 성능

실시예	전자과 차폐율	실시예	전자과 차폐율	실시예	전자과 차폐율
실시예 21	60dB	실시예 25	56dB	실시예 29	61dB
실시예 22	63dB	실시예 26	59dB	실시예 30	58dB
실시예 23	61dB	실시예 27	60dB	비교예 5	39dB
실시예 24	62dB	실시예 28	57dB	비교예 6	48dB

[0156] Solder Dip/Float 테스트는 전자과 차폐 필름이 고온의 납땀(Soldering) 공정을 견딜 수 있는지 여부의 내열성을 평가하는 것으로, 전자과 차폐 필름 시편을 135±5℃의 건조기에서 1시간 동안 베이킹(Baking)한 후에 288±5℃의 Solder Pot에 10초간 침지(Dipping)하기를 3회 반복한다. 또한 260±5℃의 Solder Pot에 10초간 띄우기(Floating)를 3회 반복한다. 그 실험 결과를 표 8에 나타내었다. 표 8에서 보는 바와 같이 실시예 21 내지 30은 합격하였으나, 비교예 5 및 비교예 6는 불합격하였다.

표 8

[0157] 전자과 차폐 필름의 Solder Dip/Float Test 결과

실시예	Solder Dip/Float Test	실시예	Solder Dip/Float Test	실시예	Solder Dip/Float Test
실시예 21	합격	실시예 25	합격	실시예 29	합격
실시예 22	합격	실시예 26	합격	실시예 30	합격
실시예 23	합격	실시예 27	합격	비교예 5	불합격

실시예 24	합격	실시예 28	합격	비교예 6	불합격
--------	----	--------	----	-------	-----

[0158]

비교예 5는 고분자 중공 미립자를 가교시키지 않고 도전 입자로 사용한 경우로 내열성이 불량하여 불합격되었다. 비교예 6도 구성 성분이 고분자인 비중공 도전 입자인데도 가교시키지 않고 도전 입자로 사용한 경우로 내열성이 불량하여 불합격되었다. 이에 비하여 실시예 21 내지 30의 경우는 고분자 수지가 도전 입자의 구성 성분인 경우 모두 가교시켜서 내열성이 양호해졌기 때문에 모두 합격하였다.

부호의 설명

[0159]

10 : 전사필름

20 : 제 1 절연층

30 : 제 2 절연층

40 : 도전성 열경화 수지층

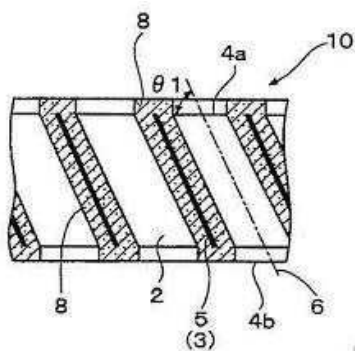
50 : 보호필름

도면

도면1

전사필름(10) ↓
제 1 절연층(20) ↓
제 2 절연층(30) ↓
도전성 열경화 수지층(40) ↓
보호필름(50) ↓

도면2



도면3

