



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년12월27일  
(11) 등록번호 10-1811994  
(24) 등록일자 2017년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B29C 70/88* (2006.01) *B29C 70/06* (2006.01)  
*B29C 70/54* (2006.01) *C03C 25/10* (2006.01)  
*C03C 25/46* (2006.01) *B29K 101/12* (2006.01)  
*B29K 309/08* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*B29C 70/88* (2013.01)  
*B29C 70/06* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0052452  
 (22) 출원일자 2016년04월28일  
 심사청구일자 2016년04월28일  
 (65) 공개번호 10-2017-0123406  
 (43) 공개일자 2017년11월08일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2013036118 A\*  
 JP2008156401 A\*  
 KR1020100033625 A\*  
 JP10330949A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**재단법인 한국탄소융합기술원**  
 전라북도 전주시 덕진구 반룡로 110-11(팔복동2가)  
 (72) 발명자  
**권기철**  
 전북 전주시  
**김병주**  
 전라북도 정읍시 시기1길 22, 106동 102호 (시기동, 정읍센트럴카운티)  
**한웅**  
 전라북도 전주시 덕진구 경동로 20, 116동 903호 (덕진동2가, 사랑으로부영아파트)  
 (74) 대리인  
**정진석**

전체 청구항 수 : 총 9 항

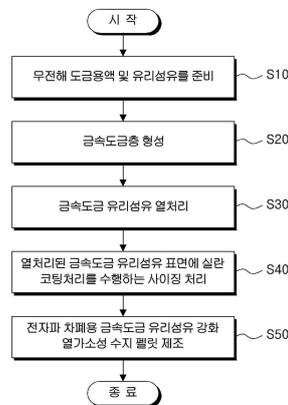
심사관 : 박세영

(54) 발명의 명칭 **전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 준비 단계, (b) 무전해 도금 용액을 이용한 화학적 환원반응을 통해 유리섬유 표면에 금속도금층을 형성하는 금속도금층 형성 단계, (c) 금속도금층 형성 단계를 통해 금속도금층이 형성된 유리섬유에 대해, 금속도금층이 형성된 유리섬유의 표면과 금속도금층 사이에 용착이 일어나도록 하여 계면결착력을 향상시키고, 금속도금층 내부에 존재하는 불순물을 제거하도록 열처리를 수행하는 금속도금 유리섬유 열처리 단계 (d) 열처리된 금속도금 유리섬유의 표면에 실란 코팅처리를 수행하는 사이징 처리 단계 및 (e) 상기 (a) 내지 (d) 단계를 통해 순도 및 금속 결합력이 강화된 금속도금 유리섬유를 사용하여 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 제조하는 단계를 포함하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법에 관한 것이다.

**대표도**



(52) CPC특허분류

*B29C 70/54* (2013.01)

*C03C 25/1095* (2013.01)

*C03C 25/46* (2013.01)

*B29K 2101/12* (2013.01)

*B29K 2309/08* (2013.01)

*B29K 2995/0011* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 준비 단계;
- (b) 상기 무전해 도금 용액을 이용한 화학적 환원반응을 통해 상기 유리섬유 표면에 금속도금층을 형성하는 금속도금층 형성 단계;
- (c) 상기 금속도금층 형성 단계를 통해 금속도금층이 형성된 유리섬유에 대해, 상기 금속도금층이 형성된 유리섬유의 표면과 상기 금속도금층 사이에 융착이 일어나도록 하여 계면접착력을 향상시키고, 금속도금층 내부에 존재하는 불순물을 제거하도록 열처리를 수행하는 금속도금 유리섬유 열처리 단계;
- (d) 열처리된 금속도금 유리섬유의 표면에 실란 코팅처리를 수행하는 사이징 처리 단계; 및
- (e) 상기 (a) 내지 (d) 단계를 통해 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속도금 유리섬유를 사용하여 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 제조하는 단계;를 포함하고,
- 상기 금속염은 니켈(Ni)염, 구리(Cu)염, 주석(Sn)염, 아연(Zn)염, 금(Au)염, 은(Ag)염, 납(Pb)염, 알루미늄(Al)염, 코발트(Co)염 및 크롬(Cr)염 중 어느 하나 이상이고,
- 상기 단계 (c)는,
- 섭씨 300도 내지 800도 온도에서 5분 내지 60분 동안 열처리를 수행하며,
- 상기 단계 (b)는,
- 상기 금속도금층의 두께는 0.1 내지 2.0 $\mu$ m로 형성되는 것을 특징으로 하는 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 무전해 도금 용액은,
- pH가 2 내지 11인 것을 특징으로 하는 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

#### 청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 열가소성 수지는 폴리프로필렌(Polypropylene) 수지, 폴리에틸렌(Polyethylene) 수지, 폴리올레핀(Polyolefine) 수지, 폴리카보네이트(Polycarbonate) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, TPU(Thermoplastic Urethane) 수지, 폴리아미드(Polyamide) 수지, PPA(Polyphthalamide) 수지, PPS(Polyphenylene sulfide) 수지 및 PEEK(Polyether ether ketone) 수지 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

#### 청구항 5

삭제

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c) 이후,

상기 유리섬유에 도금된 금속도금층 내의 금속 함량이 95중량% 이상인 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c) 이후,

금속도금 유리섬유는  $1 \times 10^3$  (S/cm) 내지  $6 \times 10^5$  (S/cm)의 전기전도도를 가지는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 사이징 처리단계는,

Amino-silane계, Epoxy-silane계, Methacrylate-silane계, Vinyl-silane계, Alkyl-silane계 및 Phenyl-silane계에서 선택된 어느 하나 이상의 실란을 사용한 희박용액으로 상기 열처리된 금속도금 유리섬유 표면을 코팅처리하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은,

1mm 내지 100mm의 길이를 가지는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은,

상기 금속도금 유리섬유를 5.0중량% 내지 80중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 니켈(Ni), 구리(Cu), 주석(Sn), 아연(Zn), 금(Au), 은(Ag), 납(Pb), 알루미늄(Al), 코발트(Co) 및 크롬(Cr) 등의 금속이 도금된 유리섬유 및 이를 이용하여 제조된 섬유강화플라스틱 성형품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유리섬유-금속도금층의 높은 계면결합력을 통해 박리 현상이 저감되도록 하면서, 금속도금층의 순도를 증가시켜 전기전도도 및 전자파 차폐능을 향상시키고, 금속도금층 표면 엠보싱 효과에 의한 고분자 수지와의 기계적 접착 강도를 증가시킬 수 있는 전자파 차폐용 순도 및 금속 전착력이 강화된 금속도금 유리섬유 및 이를 이용하여 제조된 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿(pellet) 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 최근 정보화의 눈부신 발달로 전자파를 이용하는 분야의 수요가 늘고 있다. 전자파를 통신 매체로 이용하는 무선통신은 시간과 거리를 극복하여 즉시 정보를 전달할 수 있다는 전자파의 특성을 최대한 살려 현대 사회에서 중요한 생활 및 산업 기반의 하나로 자리 잡고 있다.

[0004] 그러나 이런 전자파 환경에서 전기, 전자기자들이 그 환경에 내성을 갖추지 못하면 오동작이나 고장을 일으킬 수 있다.

[0005] 또한 생체가 강한 전자계에 노출됐을 경우에는 전자계 에너지에 의한 심부 체온의 상승, 또는 전류 쇼크에 의한 신경, 근육의 흥분 등 생체적 부작용이 발생할 수 있다.

[0006] 한편, 최근 경량화 요구에 따라 전자기기의 하우징이 금속에서 플라스틱 계통으로 넘어가는 실정이다.

[0007] 플라스틱 소개가 적용되는 경우, 금속에 비해 가벼운 장점이 있다. 하지만, 플라스틱은 전기가 통하지 않는 부도체이기 때문에 전자파 차폐능이 없다.

[0008] 이러한 이유로 플라스틱계 하우징 소재의 전자기파 차폐능 부여에 대한 기술 개발 및 수요가 증가되는 실정이다.

[0009] 상기와 같은 실정에 따라, 종래 기술은 통상적으로 플라스틱에 전도성을 부여하여 전자기파 차폐능을 부여하는 방법이 이용되었다.

[0010] 예를 들어, 전자기파를 흡수할 수 있는 유리섬유 및 흑연입자 등을 혼입시키는 방법을 개시하고 있다.

[0011] 종래 기술은 단순히 무전해 도금법을 이용하여 수지와의 계면 결합력을 향상시키는 것에 국한된 점에서 기술적 한계가 있다.

[0012] 한편, 전자장비의 하우징의 경우 전자기파 차폐능뿐만 아니라 외부충격에 대한 강도 등이 같이 요구된다.

[0013] 따라서, 높은 중형비를 가지는 섬유상 필터의 필요가 대두되었다.

[0014] 이러한 이유로, 유리섬유를 주필러로 사용하여 강도를 향상시키고, 유리섬유에 직접 금속을 도금하여 이를 필터로 사용해 기계적 강도 및 전자파 차폐능을 같이 향상시키는 방향으로 개발이 이루어지고 있다.

[0015] 하지만, 이렇게 금속입자를 넣는 방법을 사용하는 경우, 금속입자의 높은 밀도로 인하여 고분자 수지 전체에 고른 분산이 어려워져, 최종적으로 제조되는 복합재의 물성이 낮아질 수 있다.

[0016] 그렇기 때문에 금속을 유리섬유 표면에 도금하여 필터로 사용하는 연구개발이 모색되었다.

[0017] 하지만, 상기와 같은 금속이 도금된 유리섬유를 사용한 섬유강화플라스틱 복합재료를 제조하는 경우, 고분자 수지와의 마찰력에 의해 금속도금층이 유리섬유로부터 탈리되는 현상이 자주 발생하여 실제 적용에 어려움이 있었다.

[0018] 금속염 용액으로부터 금속 이온을 피도금물 위에 환원 석출시켜 금속막을 형성하고 고전도성 유리섬유를 제조하는 방법에는 외부전력에 의해 전해 석출시키는 전해도금법, 용액 중의 금속 이온을 화학약품에 의해 환원 석출시키는 화학 환원도금법 및 용액 중의 금속이온을 피도금체로 하여 물을 통해 치환 석출시키는 치환도금법 등이 있다.

[0019] 여기서, 전해도금법의 경우는 기지층이 전도체이어야 하며, 전류밀도의 영향으로 기지층 표면 현상에 두께가 불균일해지는 문제점이 있었다.

- [0020] 또한, 전해도금법은 복잡한 형상에 사용하는 경우, 균일한 도금이 어려운 문제점이 있었다. 그리고, 유리섬유에 금속이 도금되어 고분자와 혼합되어 복합재료가 제조되는 경우, 고분자와의 마찰력에 의해 금속도금층이 박리되는 현상이 발생하여 복합재료의 물성치가 저하되는 문제점이 있었다.
- [0021] 이러한 문제를 해결하기 위해, 금속도금층이 박리되는 현상을 방지하고, 최종적으로 제조되는 복합재료의 물성치가 우수한 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유에 대한 기술이 모색되었다.
- [0022] 종래의 기술로 한국공개특허공보 제10-2014-0087910호(발명의 명칭: 장유리 섬유 강화 수지 복합체 및 이를 포함하는 성형품)와 같은 발명이 제안되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0024] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 유리섬유 금속도금층의 높은 계면결합력을 통해 박리 현상이 저감되도록 하면서, 금속도금층의 순도를 증가시켜 전기전도도 및 전자파 차폐능을 향상시키고, 금속도금층 표면 엠보싱 효과에 의한 고분자 수지와 기계적 접착 강도를 증가시킬 수 있는 전자파 차폐용 순도 및 금속 건착력이 강화된 금속도금 유리섬유 및 이를 이용하여 제조된 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿(pellet) 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0026] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (a) 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 준비 단계; (b) 상기 무전해 도금 용액을 이용한 화학적 환원반응을 통해 상기 유리섬유 표면에 금속도금층을 형성하는 금속도금층 형성 단계; (c) 상기 금속도금층 형성 단계를 통해 금속도금층이 형성된 유리섬유에 대해, 상기 금속도금층이 형성된 유리섬유의 표면과 상기 금속도금층 사이에 용착이 일어나도록 하여 계면건착력을 향상시키고, 금속도금층 내부에 존재하는 불순물을 제거하도록 열처리를 수행하는 금속도금 유리섬유 열처리 단계; (d) 상기 열처리 단계를 수행한 금속도금 유리섬유에 실란 코팅처리를 수행하는 사이징 처리 단계; 및 (e) 상기 (a) 내지 (d) 단계를 통해 순도 및 금속 건착력이 강화된 금속도금 유리섬유를 사용하여 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 제조하는 단계;를 포함하는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0027] 상기 금속염은 니켈(Ni)염, 구리(Cu)염, 주석(Sn)염, 아연(Zn)염, 금(Au)염, 은(Ag)염, 납(Pb)염, 알루미늄(Al)염, 코발트(Co)염 및 크롬(Cr)염 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 무전해 도금 용액은, pH가 2 내지 11일 수 있다.
- [0029] 상기 열가소성 수지는 폴리프로필렌(Polypropylene) 수지, 폴리에틸렌(Polyethylene) 수지, 폴리올레핀(Polyolefine) 수지, 폴리카보네이트(Polycarbonate) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, TPU(Thermoplastic Urethane) 수지, 폴리아미드(Polyamide) 수지, PPA(Polyphthalamide) 수지, PPS(Polyphenylene sulfide) 수지 및 PEEK(Polyether ether ketone) 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 단계 (c)는, 섭씨 300도 내지 800도 온도에서 5분 내지 60분 동안 열처리를 수행할 수 있다.
- [0031] 상기 단계 (c) 이후, 상기 유리섬유에 도금된 금속도금층 내의 금속 함량이 95중량% 이상일 수 있다.
- [0032] 상기 단계 (c) 이후, 금속도금 유리섬유는  $1 \times 10^3$ (S/cm) 내지  $6 \times 10^5$ (S/cm)의 전기전도도를 가질 수 있다.
- [0033] 상기 사이징 처리단계는, Amino-silane계, Epoxy-silane계, Methacrylate-silane계, Vinyl-silane계, Alkyl-silane계 및 Phenyl-silane계에서 선택된 어느 하나 이상의 실란을 사용한 희박용액으로 상기 열처리된 금속도금 유리섬유 표면을 코팅처리할 수 있다.
- [0034] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법에 의해 제조되는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 제공할 수 있다.
- [0035] 상기 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은, 1mm 내지 100mm의 길이를 가질 수 있다.
- [0036] 상기 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은, 상기 금속도금 유리섬유를 5.0중량% 내지 80중량% 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0038] 본 발명의 실시 예에 따르면, 전자파 차폐용 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속도금 유리섬유 및 이를 이용한 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 전자파 차폐용 섬유강화플라스틱 부품의 성형재료를 제공할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 금속도금 유리섬유의 열처리에 의한 유리섬유와 금속도금층의 계면 견착력 향상과 금속도금층 표면의 엠보싱 효과로 인해, 열가소성 수지와와의 계면 결합력을 증대시킬 수 있다. 이에 따라, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 사용하여 제조된 섬유강화 플라스틱 부품의 강도를 전체적으로 증대시킬 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 전자파 차폐용 소재로 적용하기 위한 기존의 화학적으로 환원된 금속도금 유리섬유에 비해, 최종 제조되는 금속도금층의 금속 순도가 향상되어 상대적으로 높은 전기 전도성을 가질 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 유리섬유 표면과 금속도금층과의 계면결합력이 증가되어 금속도금된 유리섬유를 사용한 섬유강화플라스틱을 제조하는 경우, 발생될 수 있는 금속도금층 박리 현상을 방지하는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 무전해 니켈 도금된 유리섬유의 단면을 도시한 사진이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리된 니켈도금 유리섬유의 표면형상 변화 과정을 도시한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리된 니켈도금 유리섬유의 표면형상 변화 원리를 도시한 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리 후의 유리섬유와 니켈층과의 계면 용착 상태를 도시한 사진이다.
- 도 5는 도 4의 계면 용착 상태가 형성되는 원리를 도시한 개략도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿의 제조방법을 도시한 순서도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0045] 이하, 도면을 참조한 본 발명의 설명은 특정한 실시 형태에 대해 한정되지 않으며, 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있다. 또한, 이하에서 설명하는 내용은 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0046] 이하의 설명에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되는 용어로서, 그 자체에 의미가 한정되지 아니하며, 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0047] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0048] 본 발명에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 이하에서 기재되는 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것으로 해석되어야 하며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 이하, 본 발명의 실시 예를 설명하기 위한 도 1 내지 도 6을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0051] 본 발명이 이루고자 하는 목적을 달성하기 위하여, 니켈, 구리, 주석, 아연, 금, 은, 납, 알루미늄, 코발트, 크롬 및 이들의 합금 등 금속이 화학적 환원법으로 도금된 유리섬유를 열처리한다. 구체적으로 적정한 시간 및 온도에서 열처리를 수행하여, 적절한 도금층의 두께를 형성하고, 열처리에 따른 도금층 형상 변화를 통해 유리섬유와 도금층의 견착력을 강화하는 동시에, 금속층 위에 형성될 수 있는 고분자 수지와와의 결합력을 향상시킬 수 있으며, 최종적으로 고분자 복합재의 전자파 차폐능을 향상시킬 수 있다.

- [0052] 본 발명의 방법적 특징은 유리섬유에 대해 화학적 환원방법을 통해 금속 도금한 뒤, 열처리 과정을 통해 도금 금속 표면과 유리섬유 표면의 견착력을 강화시킬 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명은 도금되는 금속의 순도를 증대시킬 수 있으며, 금속의 입자경을 증가시킬 수 있고, 금속층 표면의 거칠기를 증가시킬 수 있으므로(추후 복합재료 제조시 수지와와의 기계적 계면강도 증가를 유발시키는) 최종적으로 강인성 및 전자파 차폐능이 향상된 기능성 섬유를 제조할 수 있는 방법이다.
- [0054] 또한, 기존의 화학적 환원 금속 도금법에 있어서, 치아인산, 치아인산나트륨, 치아인산칼륨과 같은 치아인산염 및 수산화 붕소나트륨 등의 환원제에 의하여 금속 도금층에 인(P)이나 붕소(B)등의 불순물이 높은 비율로 존재하는 반면, 본 발명의 제조방법은 열처리 과정을 통해 상기 불순물을 제거함으로써 순도 높은 금속만을 남김으로서, 기존의 기술이 갖지 못한 높은 전기전도성, 높은 금속결정립크기, 높은 금속-유리섬유 견착력 및 금속표면에 엠보싱 효과를 부여할 수 있는 개선된 기능성 유리섬유 제조방법이다.
- [0055] 또한, 본 발명은 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 화학적 환원반응을 이용하는 무전해 도금 용액에 유리섬유를 침지시키는 것을 포함하는 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 관한 것이다.
- [0056] 또한, 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법은, 유리섬유를 화학적 환원방법에 의해 금속 도금을 하는 것으로서, 이는 부도체인 유리섬유에 도금시키는데 효과적인 뿐만 아니라 섬유표면에 균일한 두께의 금속 도금 피막을 얻을 수 있는 방법이다.
- [0057] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법은, 금속염과 환원제 및 착화제가 공존하는 금속도금용액으로 유리섬유를 화학환원 금속 도금 처리하여 유리섬유 표면에 일정한 두께의 금속 피막을 형성함과 동시에 전기적 전도성을 향상시킬 수 있는 개선된 고전도성 유리섬유 제조방법이다.
- [0058] 본 발명의 실시예에 따른 전자파 차폐를 위한 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법은, 준비 단계, 금속층 형성 단계, 열처리(불순물 제거 및 금속 견착력 향상) 단계를 통해 이루어질 수 있다.
- [0059] 준비 단계는, 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계이다.
- [0060] 이때, 금속염은 니켈(Ni)염, 구리(Cu)염, 주석(Sn)염, 아연(Zn)염, 금(Au)염, 은(Ag)염, 납(Pb)염, 알루미늄(Al)염, 코발트(Co)염, 크롬(Cr)염 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0061] 금속층 형성 단계는, 무전해 도금 용액을 이용한 화학적 환원반응을 통해 유리섬유 표면에 금속층을 형성하는 단계이다.
- [0062] 열처리 단계는, 금속층 형성 단계를 통해 금속층이 형성된 유리섬유에 대해, 금속층 내부의 불순물을 제거하고, 유리섬유의 표면과 금속층 사이의 계면견착력을 향상시키기 위해 소정의 열처리를 수행하는 단계이다.
- [0063] 또한, 도금 후 열처리하는 열처리 단계에 있어서, 열처리 온도는 활성 또는 불활성 상태 하에서 섭씨 300도 내지 800도 내에서 이루어질 수 있다. 즉, 300도 이하에서는 유리섬유와 금속 도금층간의 결합강도 증가가 용이하지 않으며, 800도 이상에서는 유리섬유의 손상이 크게 발생할 수 있기 때문에 300도 내지 800도 사이에서 열처리가 이루어지는 것이 바람직하다. 더욱 상세하게 니켈 도금의 경우에는 600도 내외가 바람직하다.
- [0064] 또한, 열처리 시간은, 5분 내지 60분 내에서 이루어질 수 있다. 즉, 열처리 시간이 너무 짧을 경우에는 금속 도금층 내부에 존재하는 인 또는 붕소와 같은 불순물의 제거가 충분하지 못하며, 금속 도금층과 유리섬유 사이 결합력을 유지시킬 수 없는 문제점이 존재한다. 그리고 60분 이상에서는 큰 문제점은 존재하지 않으나, 60분 이상의 열처리는 추가적인 효과가 발생하지 않으므로 무의미한 것에 해당한다.
- [0065] 또한, 열처리한 금속 도금 유리섬유 상의 불순물(인 및 붕소 성분 등)은 5중량% 이하가 바람직하다.
- [0066] 또한, 열처리 단계에서 인 및 붕소 성분 등의 불순물이 제거되면서, 도금층이 엠보싱 형태로 변화되고, 엠보싱 구조의 도금층은 추후 본 발명의 실시예에 따른 유리섬유를 이용한 섬유강화플라스틱(Fiber Reinforced Plastics) 제조시, 고분자 수지와와의 계면결합력을 향상시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0067] 결과적으로 본 발명은 일반적인 화학환원에 의한 도금처리 후 열처리 과정을 통해 불순물을 최저로 제어함으로써 원하는 발명의 목적(금속 도금층과 유리섬유 사이의 견착력 강화, 전기 전도도 향상, 금속 도금층과 수지와와의 결합력 향상)을 달성 가능하다.
- [0068] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유에 전해도금 방법을 통하여

금속도금을 수행하는 2차 도금 단계 및 2차 열처리 단계를 더 포함하여 실시될 수 있다.

- [0069] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유에 의해 제조된 유리섬유는,  $1 \times 10^3$  (S/cm) 내지  $6 \times 10^5$  (S/cm)의 전기전도도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 본 발명의 무전해 금속 도금액의 pH는 도금하고자 하는 금속의 종류에 따라 차이는 있지만, 2 내지 11 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 pH가 11 이상일 경우에는 액이 자체분해를 일으켜 도금이 잘되지 않으며, pH가 2 이하일 경우에는 도금층의 질이 저하되기 때문이다.
- [0071] 또한, 본 발명의 방법에 있어서 도금층 두께는 0.1 내지  $2.0 \mu\text{m}$ 가 바람직하다. 왜냐하면  $0.1 \mu\text{m}$  미만에서는 금속막(금속층)이 너무 얇게 형성되어 전기 전도성을 측정하기에 불리하기 때문에 바람직하지 못하며,  $2.0 \mu\text{m}$ 를 초과할 경우에는 금속막이 너무 두꺼워져 섬유간의 흡사 및 가공성이 떨어지는 현상이 발생하기 때문에 부적합하다.
- [0072] 또한, 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유에 있어서 각각의 특성 값들은 다음의 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0073] 1. 금속 도금된 유리섬유의 전기전도도
- [0074] 제작된 금속 도금된 유리섬유의 전기적 전도도를 측정하기 위해 4-probe volume resistivity tester(MITUBISHI Chemical Co., MCP-T610)를 이용 저항(V/I)을 측정한 뒤 시편의 치수(W×T : 섬유 측면의 단면적, L : 전압 측정부 사이의 거리)와의 관계를 이용하여 전기 전도도( $\sigma$ )를 계산하였다.
- [0075] 2. 금속 도금된 유리섬유의 표면구조, 두께변화 및 기타 특성 관찰
- [0076] 금속의 도입으로 인한 유리섬유의 변화된 표면 미세구조, 두께변화 및 기타 특성을 관찰하기 위해 Scanning electron microscope(SEM JEOL JSM-840A)와 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며 발생원으로 CuK $\alpha$ 를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III를 사용하였다.
- [0077] 3. 전자과차폐능 평가
- [0078] 전자과 차폐 특성은 전자과 차폐 측정기 (Electromagnetic interference, EMI), (AGILENT, USA)를 사용하여 ASTM D4935-89법으로 0.3-6.0 GHz의 주파수 영역에서 분석하였다. 차폐실험은 각각 전자과 반사 및 흡수 특성을 확인하였으며, 반사 특성을 S11, 흡수특성을 S12로 분리하여 실험을 진행하였다. 각 실험은 3회 반복실험을 통해 안정화가 되는 시점을 기준으로 데이터를 취하였다.
- [0079] [실시예]
- [0080] 본 발명의 실시예를 한정하기 위한 것이 아니라 설명을 하기 위하여 아래에 서술하였다.
- [0081] 본 발명에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 니켈 도금 유리섬유 제조방법에 대한 실시예를 아래에서 상세히 설명한다.
- [0082] 본 실험에 사용한 유리섬유는 현대하이바(주)에서 생산한 미리 열처리된 HD324-01(23\*23 count/inch, 중량  $248 \text{ g/m}^2$ )을 사용하였으며, 아세톤으로 30분 동안 desizing 처리된 장섬유를 사용하였다.
- [0083] 또한, 유리섬유는 금속 도금 전 표면의 불순물을 제거하기 위하여 0.2M HNO $_3$ 로 30분 동안 전처리하여 사용하였다.
- [0084] 또한, 유리섬유의 니켈 도금은 연속공정을 이용하여 무전해 도금방법을 사용하였으며, SnCl $_2$  및 PdCl $_2$ 를 이용하여 활성화 시킨 후 증류수에 세척하였다.
- [0085] 이 과정에서 유리섬유 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 유리섬유 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 deposition을 촉진시킨다.
- [0086] 또한, NiCl $_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , NaH $_2$ PO $_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , NaC $_6$ H $_5$ O $_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가지는 니켈 무전해 도금액에 상기 처리된 유리섬유를 넣고 표 1의 조건별로 도금 처리하였으며, 무전해 처리된 유리섬유를 완전히 건조시킨 후 비활성 상태에서 표 2의 조건별로 열처리하였다.
- [0087] 이러한 과정을 통해 제조한 니켈 도금 유리섬유를 고분자 기재인 수지와 복합화 샘플을 제조하였으며 전자과 차폐효과를 측정하였다.

- [0089] 구체적으로 표 1 내지 표 3 및 첨부된 도 1 내지 도 5을 기초로 설명하면 아래와 같다.
- [0090] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 무전해 니켈 도금된 유리섬유의 단면을 도시한 사진이고, 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리된 니켈도금 유리섬유의 표면형상 변화 과정을 도시한 사진이며, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리된 니켈도금 유리섬유의 표면형상 변화 원리를 도시한 사진이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속 도금 유리섬유 제조방법에 따라 제조된 열처리 후의 유리섬유와 니켈층과의 계면 용착 상태를 도시한 사진이며, 도 5는 도 4의 계면 용착 상태가 형성되는 원리를 도시한 개략도이다.
- [0091] 표 1 내지 표 3과 도 1 내지 도 3을 기초로 무전해 니켈 도금 조건 및 유리섬유 표면 니켈 도금 두께와 전기 전도도, 열처리된 니켈 도금 유리섬유의 표면 형상변화 및 변화원리에 대해 이하에서 상세히 설명하기로 한다.
- [0092] 또한, 도 1에 도시된 것은 무전해 니켈 도금액에 1분 동안 니켈 도금한 유리섬유의 모습을 도시한 것이다.
- [0093] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 열처리 전보다 열처리 후에 열처리된 니켈 도금 유리섬유의 표면 형상이 엠보싱 형태로 변한 것을 알 수 있다. 이러한 엠보싱 표면 형상을 통해 향후 수지와의 결합 시에 결합력이 보다 향상될 수 있는 장점을 가질 수 있다.
- [0094] 또한, 열처리를 통해 니켈 도금 유리섬유의 표면 형상이 변화되는 원리는, 도 3에 도시된 바와 같이, 열처리 과정으로 인해 유리섬유 표면에 형성되는 니켈 도금층을 이루는 니켈 성분과 불순물(인 및 붕소 성분 등) 중에서 불순물(인 및 붕소 성분 등)이 제거되고, 이러한 불순물(인 및 붕소 성분 등) 제거로 인해서 니켈 도금 유리섬유의 표면 형상이 엠보싱 형태로 변하게 된다. 도 3에서 좌측 부분은 열처리 전의 니켈 도금 유리섬유의 상태이고, 우측 부분은 열처리 후의 니켈 도금 유리섬유의 상태이다.
- [0095] 다음으로, 열처리 과정을 통해 유리섬유와 니켈 도금층과의 계면이 용착되는 과정에 대해 도 4 내지 도 5를 기초로 이하에서 설명한다.
- [0096] 도 4에 도시된 바와 같이, 열처리를 수행한 상태에서의 니켈 도금층과 유리섬유 계면은 용착된 상태로 변화하게 된다. 즉, 열처리 과정으로 인해 니켈 도금층과 유리섬유의 계면층은 보다 견고하게 결합될 수 있다. 도 4에 도시된 용착 상태는 섭씨 600도에서 이루어진 것이다.
- [0097] 또한, 상기 용착의 원리는 도 5에 도시된 바와 같이, 열처리로 인해 니켈 도금층과 유리섬유의 계면층에 변형이 발생하며 이러한 변형으로 인해서 니켈 도금층과 유리섬유는 보다 견고하게 결합될 수 있다.
- [0099] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿의 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [0100] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조방법은 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계(S10), 금속도금층 형성 단계(S20), 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30) 열처리된 금속도금 유리섬유에 실란 코팅처리를 수행하는 사이징 처리단계(S40) 및 전자과 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조 단계(S50)를 포함할 수 있다.
- [0101] 구체적으로, 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계(S10)는 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계일 수 있다.
- [0102] 무전해 도금용액 및 유리섬유를 준비하는 준비 단계(S10)에서 Desizing(발호), 산세처리 및 활성화처리 등의 유리섬유 전처리를 수행할 수 있다.
- [0103] 참고로, 활성화처리는 SnCl<sub>2</sub> 및 PdCl<sub>2</sub>를 이용하여 유리섬유 표면에 Sn/Pd 촉매금속을 흡착시키는 과정으로 유리섬유 표면에 흡착된 Sn/Pd는 도금되는 금속의 석출(deposition)을 촉진시킨다.
- [0104] 유리섬유는 필라멘트들이 꼬임 없이 하나의 번들(bundle)로 합쳐진 연속사(continuous fiber) 형태로 준비될 수 있다. 또한, 유리섬유의 필라멘트 직경은 5 μm 내지 50 μm일 수 있다.
- [0105] 또한, 유리섬유의 선형밀도(tex)는 200 tex 내지 10,000 tex일 수 있다. 더욱 상세하게는 1,000 tex 내지 5,000 tex가 좋다. 참고로, tex는 섬유 또는 실의 굵기를 표시하는 단위로, 하나의 항장식 변수이다. 실 1km의 길이를 무게(g)로 표시하는데, 1km의 무게가 1g이면 1텍스(tex)라고 한다. 1텍스트는 9D(denier:D/d)에 해당하는

다.

- [0106] 금속염은 니켈(Ni)염, 구리(Cu)염, 주석(Sn)염, 아연(Zn)염, 금(Au)염, 은(Ag)염, 납(Pb)염, 알루미늄(Al)염, 코발트(Co)염 및 크롬(Cr)염 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0107] 무전해 금속 도금 용액의 pH는 도금하고자 하는 금속의 종류에 따라 차이는 있지만, 2 내지 11 범위에서 사용하는 것이 좋다.
- [0108] 무전해 금속 도금 용액의 pH가 11 초과일 경우, 용액이 자체분해를 일으켜 도금이 잘되지 않을 수 있다. 또한, 무전해 금속 도금 용액의 pH가 2 미만일 경우, 도금층의 질이 저하될 수 있다.
- [0109] 환원제는 환원반응을 일으킬 수 있는 반응물질이다. 환원제는 치아인산나트륨을 사용할 수 있다. 또한, 환원제는 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 수소화붕소나트륨(NaBH<sub>4</sub>), 포름알데히드, 아민류 화합물, 글리콜류 화합물, 글리세롤, 디메틸포름아미드, 탄닌산, 시트르산염 및 글루코스 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0110] 착화제는 금속이온 주위에 배위하여 착이온을 생성할 수 있다. 착화제는 시안염을 사용할 수 있다. 또한, 착화제는 파이로인산, 글리신, 구연산, β-카르보닐 계열의 아세틸아세톤(acetylacetone), 알카놀아민 계열의 모노에탄올아민(mono-ethanolamine), 디메틸아민 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0112] 금속도금층 형성 단계(S20)는 무전해 도금 용액을 이용한 화학적 환원반응을 통해 유리섬유 표면에 금속도금층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [0113] 금속도금층 형성 단계(S20)의 실시예를 구체적으로 설명하면, 유리섬유 표면에 니켈도금층을 형성하는 경우, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O의 조성을 가지는 60의 니켈 무전해 도금용액에 활성화처리된 유리섬유가 30초 내지 5분 이내에 통과하도록 하면 표 1에 나타난 바와 같이 니켈도금층을 형성할 수 있다.
- [0115] [표 1] 무전해 니켈도금 조건 및 유리섬유 표면 니켈도금 두께

도금 시간	도금 온도	도금 두께
30초	60°C	80 nm
1분		220 nm
2분		450 nm
3분		710 nm
4분		1030 nm
5분		1320 nm

- [0116]
- [0118] 표 1에 나타난 바와 같이, 섭씨 60도에서 도금 시간을 증가시키에 따라 니켈 도금 두께가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0119] 금속도금층 형성 단계(S20)에서의 금속도금층의 두께는 0.1 내지 2.0μm가 좋다.
- [0120] 금속도금층의 두께가 0.1μm 미만일 경우, 금속막(금속층)이 너무 얇게 형성되어 전기전도성을 측정하기에 어려울 수 있다. 또한, 금속도금층의 두께가 2.0μm를 초과할 경우, 금속막(metal layer)이 너무 두꺼워져 섬유간의 합사(두 가닥 이상의 실을 합침) 및 가공성이 떨어지는 현상이 발생하기 때문에 부적합할 수 있다.
- [0122] 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)는 금속도금층 형성 단계를 통해 금속도금층이 형성된 유리섬유에 대해, 금속도금층이 형성된 유리섬유의 표면과 금속도금층 사이에 융착이 일어나도록 하여 계면결착력을 향상시키고, 금

속도금층 내부에 존재하는 불순물을 제거하도록 열처리를 수행하는 단계일 수 있다.

- [0123] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)는 금속도금층 형성 단계를 통해 금속도금층이 형성된 유리섬유에 대해, 금속도금층 내부의 불순물을 제거하여 유리섬유의 표면과 금속도금층 사이의 계면 결합력을 향상 및 금속도금층 표면에 엠보싱 구조를 형성시키기 위해 소정의 열처리를 수행하는 단계이다.
- [0124] 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)에 있어서, 열처리 온도는 활성 또는 불활성 상태 하에서 섭씨 300도 내지 800도 내에서 이루어질 수 있다.
- [0125] 금속도금 유리섬유 열처리의 온도가 300도 미만일 경우, 유리섬유와 금속 도금층간의 결합강도 증가치가 낮을 수 있다. 또한, 금속도금 유리섬유 열처리의 온도가 800도 초과일 경우, 유리섬유의 손상이 크게 발생할 수 있다.
- [0126] 따라서, 금속도금 유리섬유 열처리의 온도는 300도 내지 800도 사이에서 이루어지는 것이 좋다. 더욱 상세하게는, 니켈 도금의 경우에는 600도 내외가 바람직하다.
- [0127] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)에 있어서, 열처리 시간은 5분 내지 60분 내에서 이루어질 수 있다.
- [0128] 금속도금 유리섬유 열처리 시간이 5분 미만이거나 너무 짧을 경우, 금속 도금도금층 내부에 존재하는 인(P) 또는 붕소(B)와 같은 불순물의 제거가 충분하지 못할 수 있다. 이에 따라, 금속도금층과 유리섬유 사이의 결합력을 유지시킬 수 없는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0129] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 시간이 60분 초과하는 경우, 60분 초과 열처리는 추가적인 효과가 발생하지 않으므로, 경제적 및 시간적인 낭비를 초래할 수 있다.
- [0130] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)는 금속도금층에 존재하는 인(P) 및 붕소(B) 성분 등과 같은 불순물이 제거되면서 엠보싱 형태의 표면을 형성할 수 있다.
- [0131] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)를 수행한 금속도금 유리섬유 상의 불순물(인 및 붕소 성분 등)은 5 중량% 이하일 수 있다.
- [0132] 즉, 유리섬유에 도금된 금속도금층 내의 금속 함량이 95중량% 이상일 수 있다. 이에 따라, 높은 순도의 금속도금층을 얻을 수 있다.
- [0134] 또한, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)를 수행한 금속도금 유리섬유는  $1 \times 10^3$ (S/cm) 내지  $6 \times 10^5$ (S/cm)의 전기전도도를 가질 수 있다.
- [0136] 표 1의 샘플 중에서 2분 동안 니켈도금 처리된 유리섬유에 대해 열처리 시간은 30분으로 설정하고, 열처리 온도 조건을 300도 내지 800도 내에서 변경하면서 전기 전도도를 측정하여 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0137] 표 2를 참조하여 살펴본 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 대체적으로 전기 전도도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 열처리 단계에서 니켈도금 유리섬유 상의 불순물(인 및 붕소 성분 등)이 제거되면서 도금된 니켈의 순도가 높아진 결과로 이해될 수 있다.

[0139] [표 2] 2분 동안 도금처리된 니켈도금 유리섬유의 열처리 온도 조건 및 전기 전도도

열처리 온도	열처리 시간	전기전도도 (S/cm)
미처리	30분	$9.1 \times 10^3$
300°C		$1.1 \times 10^4$
400°C		$1.4 \times 10^4$
500°C		$2.9 \times 10^4$
600°C		$4.8 \times 10^4$
700°C		$5.6 \times 10^4$
800°C		$6.3 \times 10^4$

[0140]

[0142] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 열처리 전과 대비하여 열처리된 니켈 도금 유리섬유의 표면 형상이 엠보싱 형태로 변한 것을 알 수 있다.

[0143] 열처리된 니켈 도금 유리섬유의 이러한 엠보싱 표면 형상을 통해 향후 수지와의 결합 시, 결합력이 열처리 전보다 향상되는 효과를 제공할 수 있다.

[0144] 참고로, 니켈 도금 후, 열처리에 따른 니켈-유리섬유 계면에서의 화학적 용착 메커니즘은 다음과 같다.

[0145] 니켈 도금된 유리섬유의 열처리 후, 표면의 Si-O구조와 Ni가 화학적으로 결합하여 Si-O-Ni 결합을 형성할 수 있다.

[0146] 또한, 금속층에 포함되어 있던 인(P)분자들은 열처리에 따라 열 에너지를 흡수함으로써, 인(P)분자들은 기화되는 현상이 나타날 수 있다. 이에 따라, 금속층에 포함된 인(P)분자들의 함량이 감소될 수 있다.

[0147] 본원발명은 Ni-P : SiO<sub>2</sub> 의 물리적인 접촉형태에서 P가 제거되면서 Ni-O-Si의 화학적 결합이 형성되면서 강한 금속결착력이 부여될 수 있는 효과가 있다.

[0149] 본원발명은 열처리 단계에서 금속도금층에 있는 붕소(B) 또는 인(P) 함량을 제어함으로써, 금속도금층 표면에 엠보싱 모폴로지(morphology)의 형상 및 크기를 제어 및 전기전도도/전자파 차폐성을 제어하는 것에 특징이 있다.

[0151] 결과적으로, 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계(S10), 금속도금층 형성 단계(S20) 및 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)를 수행하여 순도 및 금속 결합력이 강화된 금속도금 유리섬유를 제조할 수 있다.

[0153] 또한, 상기 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)를 수행한 금속도금 유리섬유에 전해도금 방법을 통하여 금속도금을 수행하는 2차 도금 단계를 더 포함하여 실시될 수 있다.

[0154] 상기 2차 도금 단계는 상기 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30)를 수행한 금속도금 유리섬유 표면에 전해도금 방법에 의하여 니켈(Ni), 구리(Cu), 주석(Sn), 아연(Zn), 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 크롬(Cr) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 금속을 추가로 도금하는 것이다.

[0156] 열처리된 금속도금 유리섬유의 표면은 친수성으로 금속도금 유리섬유강화 열가소성 펠릿 제조시 사용되는 고분자 수지의 소수성 표면과의 계면친화력이 낮다. 때문에 친수성-소수성 계면결합력 증대를 위해 열처리된 금속도금 유리섬유 표면에 실란 코팅처리를 수행하는 사이징 처리 단계(S40)를 수행 할 수 있다.

- [0157] 사이징 처리단계(S40)는 Amino-silane계, Epoxy-silane계, Methacrylate-silane계, Vinyl-silane계, Alkyl-silane계 및 Phenyl-silane계에서 선택된 어느 하나 이상의 실란을 사용한 희박용액으로 상기 열처리된 금속도금 유리섬유 표면을 코팅처리하는 과정이다.
- [0158] 사이징 처리단계(S40)는 섬유강화복합재 제조 시, 금속도금 유리섬유의 친수성 계면과 고분자 수지의 소수성 계면 사이의 결합력을 증대시키기 위한 금속도금 유리섬유의 표면처리 과정이다.
- [0159] Amino-silane계의 대표적인 실란은 aminopropyl trimethoxysilane(APS)을 사용할 수 있다.
- [0160] Epoxy-silane계의 대표적인 실란은 glycidoxy propyl trimethoxy silane(GPS)을 사용할 수 있다.
- [0161] Methacrylate-silane계의 대표적인 실란은 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate(MPS) 등을 예로 들 수 있다.
- [0163] 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조 단계(S50)는 금속도금 유리섬유 열처리 단계를 통해 순도 및 금속 견착력이 강화된 금속도금 유리섬유를 사용하여 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0164] 구체적으로, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조 단계(S50)는 섬유강화 플라스틱 부품을 제조하기 위한 성형재료의 일종인 섬유강화 열가소성 수지 펠릿을 제조하는 단계로, 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30) 및 사이징 처리단계(S40)를 수행한 금속도금 유리섬유에 열가소성 수지를 연속적으로 함침 및 코팅하여 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿(Pellet)을 제조하는 단계이다.
- [0165] 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 인발성형법(Pultrusion Process)에 따라 연속상의 금속도금 유리섬유 내로 열가소성 수지를 함침 및 코팅시킨 후에 소정의 길이로 절단하는 과정을 통해 제조될 수 있다.
- [0166] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 폴리프로필렌(Polypropylene) 수지, 폴리에틸렌(Polyethylene) 수지, 폴리올레핀(Polyolefine)계 수지, 폴리카보네이트(Polycarbonate) 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, TPU(Thermoplastic Urethane) 수지, 폴리아미드(Polyamide) 수지, PPA(Polyphthalamide) 수지, PPS(Polyphenylene sulfide) 수지, PEEK(Polyether ether ketone) 수지 및 이들의 혼합물로부터 선택된 어느 하나 이상의 열가소성 수지가 사용되어 제조될 수 있다.
- [0167] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 1mm 내지 100mm의 길이를 가지도록 제조될 수 있다.
- [0168] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 금속도금 유리섬유를 5중량% 내지 80중량% 포함하도록 제조될 수 있다.
- [0169] 금속도금 유리섬유가 5중량% 미만일 경우, 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 사용하여 제조한 전자파 차폐용 섬유강화플라스틱 부품의 전자파 차폐능이 미미하며, 또한 인장강도, 충격강도 및 파열강도 같은 기계적 물성이 저하될 수 있다. 또한, 금속도금 유리섬유가 80중량% 초과일 경우, 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 및 섬유강화플라스틱 부품의 제조가 용이하지 않다.
- [0171] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 탄소섬유 분말(Milled Carbon Fiber), 카본 나노튜브(CNT, Carbon Nano Tube), 흑연 분말(Graphite Powder) 및 카본 블랙(Carbon Black) 중 적어도 하나를 포함하는 탄소계 전도성 물질을 첨가하여 제조할 수도 있다. 상기 탄소계 전도성 물질은 전자파를 흡수하여 열로 변환시켜 소멸시키는 특성을 가진다.
- [0172] 참고로, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 이용하여 제조한 섬유강화플라스틱 제품이 높은 전자파 차폐능을 가지게 되는 원리는 다음과 같다.
- [0173] 전자파는 금속물질에 닿으면 반사가 일어난다. 또한, 전자파 파장의 길이와 매치되는 크기를 가지는 메쉬 형태의 금속물질과 닿으면 전자파 차단율이 더욱 더 향상될 수 있다.
- [0174] 본 발명은 유리섬유 표면에 금속도금층을 형성하여 전자파를 반사시키거나 차단시킬 수 있다.
- [0175] 전자파는 공기를 통해 전달되어 오다가 다른 매질 표면과 만나게 되면, 일부는 반사하고, 반사된 전자파를 제외한 나머지 전자파가 굴절되어 투과한다. 이 때, 새로운 매질 내부에서 전도성 물질을 만나 다중 반사가 일어나거나 흡수가 일어나서 전자파의 세기가 약해지거나 사라진다. 즉, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 SMC에서는

금속도금 유리섬유의 금속도금층에 의한 다중 반사 또는 탄소계 전도성 필러(filler) 물질에 의한 전자파 흡수에 의해 전자파가 소멸 될 수 있다.

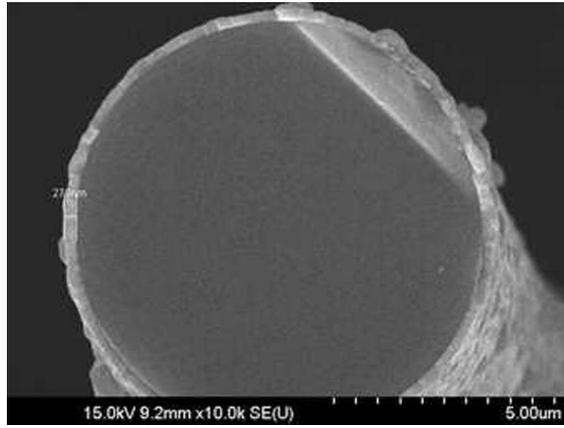
- [0177] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>) 및 니오븀 산화물(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 중 적어도 하나를 포함하는 금속산화물을 첨가하여 제조할 수도 있다.
- [0178] 본 발명에서 이용되는 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>) 및 니오븀 산화물(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)과 같은 금속산화물 충전제는 제조되는 복합재의 내열성, 내구성 및 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0179] 또한, 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>) 및 니오븀 산화물(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)과 같은 금속산화물 충전제는 열팽창 계수를 낮추어 복합재료의 열적 안정성을 높여준다.
- [0180] 티타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>), 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>) 및 니오븀 산화물(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)과 같은 금속산화물 충전제의 배합량은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0 중량부가 좋다. 금속산화물 충전제의 배합량이 0.1중량부 미만일 경우, 복합재료의 내열성 및 강도 향상 효과가 미미할 수 있다. 또한, 금속산화물 충전제의 배합량이 5.0중량부 초과일 경우, 열가소성 수지와 혼합되지 않은 성분들이 많아져, 복합재료의 물성치가 저하될 수 있다.
- [0182] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 금속도금 유리섬유 또는 열가소성 수지의 기능을 향상하거나, 금속도금 유리섬유 또는 열가소성 수지의 상호 친화성을 향상 및 금속도금 유리섬유의 분산성을 향상시키기 위하여 일반적인 분산제, 유기물-무기물 계면결합제, 가교제, 열안정제, 산화방지제, 가수분해안정제, 과산화물, 윤활제, 계면결합 보조제, 자외선 안정제, 광안정제, 활제, 슬립-이형제, 내충격 보강제, 안료나 염료 등의 착색제, 저변형제, 내충격성 향상제, 난연제, 저비중제, 충전제 및 이들의 혼합물 등이 보조제로 사용되어 제조될 수 있다.
- [0184] 본 발명의 무전해 도금 용액 및 유리섬유를 준비하는 단계(S10), 금속도금층 형성 단계(S20), 금속도금 유리섬유 열처리 단계(S30), 열처리된 금속도금 유리섬유의 표면에 실란처리를 통한 사이징 처리단계(S40) 및 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿 제조 단계(S50)를 수행하여 제조되는 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿은 전자파 차폐용 섬유강화플라스틱 부품 제조에 응용될 수 있다.
- [0185] 본 발명에 실시 예에 따른 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 열가소성 수지 펠릿을 이용하여 제조되는 전자파 차폐용 섬유강화플라스틱 부품으로는 특별히 제한되지는 않지만, DC Converter, 인버터, 배터리 제어시스템, 배터리 시스템, 차량용 충전기, 바디 제어기, 타이어 공압 경보제어기, 에어백 제어장치, 차선이탈경보시스템 등의 자동차 전장부품, 핸드폰, 노트북, 컴퓨터, TV, 전자레인지 등의 디지털/가전부품과 CT, MRI, X-ray와 같은 의료기기 부품 등을 예시할 수 있다.
- [0186] 또한, 전자파 차폐용 금속도금 유리섬유 강화 열가소성 수지 펠릿을 이용한 전자파 차폐용 섬유강화플라스틱 부품은 사출성형, 압출성형, 압축성형 및 이들을 기반으로 응용된 성형방법들 중에서 선택된 성형방법에 의하여 제조될 수 있다.

**부호의 설명**

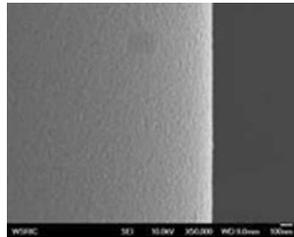
- [0188]

도면

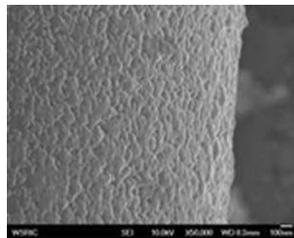
도면1



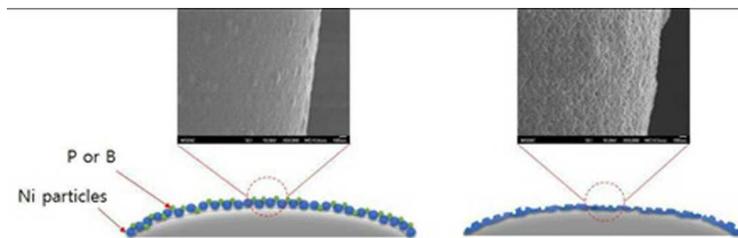
도면2a



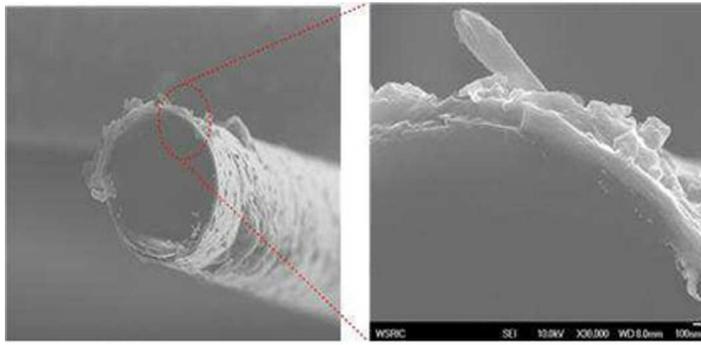
도면2b



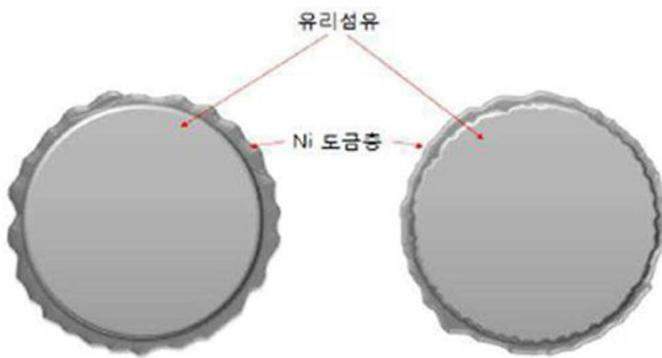
도면3



도면4



도면5



도면6

