(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0122281
(43) 공개일자 2011년11월10일

(51) Int. Cl.
H01B 1/24 (2006.01) *H01B 3/22* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0041681
(22) 출원일자 2010년05월04일
심사청구일자 2010년05월04일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
김진봉
경상남도 김해시 장유면 삼문리 젤미마을 부영그린타운5차 904-1803
이진우
경상남도 창원시 가음동 13-3 기계연구소아파트 404호
남정은
대구광역시 서구 원대1가 191번지
(74) 대리인
김기문

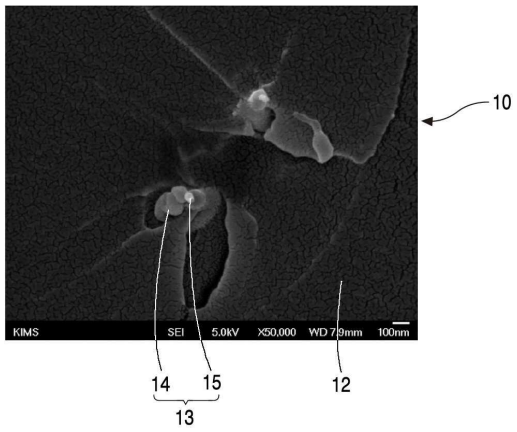
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체는, 탄소나노튜브와, 비공유결합에 의해 상기 탄소나노튜브 외측에 제공되고, 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄으로 이루어진 복합분말과, 상기 복합분말이 내부에 분산된 상태로 구비되는 고분자수지를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다. 이와 같이 구성되는 본 발명에 따르면, 낮은 성형온도에서 제조가 가능하여 생산성이 향상되며, 다양한 형상 및 특성을 가지는 복합체의 다양하게 설계 가능한 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008NWD08P0200002008
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 신재생 에너지 기술개발사업
연구과제명 레이더 신호 간섭 최소화를 위한 풍력 발전기 기술 개발
기여율
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2009년 08월 01일 ~ 2010년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브와, 비공유결합에 의해 상기 탄소나노튜브 외측에 제공되고, 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄으로 이루어진 복합분말과,

상기 복합분말이 내부에 분산된 상태로 구비되는 고분자수지를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이산화티탄은 0.5 내지 80㎚의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 복합분말은 고분자수지에 0.1 내지 50wt% 포함된 것을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체.

청구항 4

탄소나노튜브 외측에 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄으로 이루어진 복합분말을 형성하는 복합분말형성단계와,

상기 복합분말이 분산된 고분자수지를 경화시켜 복합체를 형성하는 복합체형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 복합분말형성단계는,

탄소나노튜브를 에탄올에 분산하여 제1분산용액을 형성하는 튜브분산과정과,

벤질알콜과 증류수를 혼합하여 상기 제1분산용액에 첨가하고 분산하여 제2분산용액을 형성하는 첨가과정과,

상기 제2분산용액에 TNBT를 용해시킨 에탄올을 주입하여 상기 탄소나노튜브 외측에 이산화티탄을 성장시키는 성장과정과,

상기 이산화티탄이 외측에 성장된 탄소나노튜브를 열처리하여 복합분말을 형성하는 열처리과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 복합체형성단계는,

상기 복합분말과 에폭시수지 및 경화제를 혼합하여 복합분말을 분산하는 분말분산과정과,

상기 복합분말이 분산된 에폭시수지 내부의 기체를 제거하는 탈포과정과,

상기 복합분말이 분산된 에폭시수지를 일정 형상을 갖도록 성형하여 성형체를 형성하는 성형과정과,

상기 에폭시수지를 경화하여 복합체를 형성하는 복합체형성과정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 성장과정은,

상기 TNBT에 벤질알콜과 증류수를 혼합하는 과정임을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된

복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 성장과정은, 0℃의 질소분위기에서 실시됨을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 성장과정은,

비공유결합을 이용하여 상기 탄소나노튜브 외면에 이산화티탄을 성장시키는 과정임을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 상기 열처리과정은,

상기 복합분말을 불활성분위기에서 300 내지 500℃의 온도범위로 가열하는 과정임을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 상기 성장과정과 열처리과정 사이에는,

상기 성장과정 이후 미반응물질을 에탄올로 세척하여 제거한 후 건조하는 분말세척과정이 실시됨을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 탄소나노튜브 외면에 이산화티탄을 부착한 후 열처리하여 형성된 복합분말을 고분자수지에 분산한 후 경화함으로써 높은 유전율을 가지도록 한 이산화티탄 내부에 탄소노나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품의 경박단소화와 전기적 고성능화를 위하여 내장형 수동소자(integral passive device 또는 embedded passive device)에 대한 관심이 증가하고 있다. 수동소자들 중에서도 40%이상을 차지하는 캐패시터(capacitor)에 대한 관심이 크며, 캐패시터는 회로 사이에서 디커플링(decoupling)이나 바이패스(by-pass) 등의 중요한 역할을 한다.

[0003] 고분자의 우수한 가공성과 고유전 충진제의 높은 유전 상수라는 장점을 동시에 이용할 수 있는 고분자 복합체는 공정온도가 낮고 제조 비용이 적게 들며, 균일한 유전특성과 가공성, 상온 보관성 등이 우수하여 내장형 캐패시터 재료로서의 가능성이 매우 높다.

[0004] 현재 고유전 충진제로서는 SrTiO3(STO), (Ba, Sr)TiO3 (Barium Strontium Titanate), (Pb, La)TiO3 (PLT)등을 사용하는데, 고유전율을 얻기 위해서는 고유전 충진제를 다량으로 배합해야 하나, 고분자에 대한 무기계 충진제의 함량을 높이는 것은 한계가 있으며, 함량이 높아질수록 기계적 강도, 내충격성, 접착특성의 감소를 초래한다.

[0005] 또한 고유전율 재료인 티탄산 바륨을 폴리머에 분산한 재료에서는 티탄산 바륨의 유전상수가 1000을 넘어감에도 불구하고 그 유전상수는 100에도 미치지 못하는 것이 현재 실정이다.

[0006] 이에 대한민국 등록특허 제0912807호에는 "이산화티탄이 균일하게 코팅된 탄소나노튜브의 제조 방법"이 게시되어 있다.

[0007] 상기 특허는 탄소나노튜브를 친수성기로 기능화하고, 이산화티탄 전구체를 탄소나노튜브 외면에 코팅한 후 열처

리하는 과정을 통해 제조된다.

[0008] 그러나, 상기 특허는 친수성을 높이기 위해 산처리가 실시되므로 전기전도도가 현저히 낮아지는 문제점이 있다.

[0009] 그리고, 대한민국 등록특허 제0726965호에는 "하이브리드 충진재, 이를 이용한 고유전 고분자 복합체, 및 그 제조방법"이 게시되어 있다.

[0010] 그러나, 상기 특허는 물리적처리(ball mill)을 통해 탄소나노튜브와 티탄산바륨($BaTiO_3$) 표면에 탄소나노튜브가 코팅되도록 한 기술로서, 물리적 처리중에 탄소나노튜브가 파손되어 기대 유전율을 얻기가 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 보다 구체적으로는, 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체를 제공하는 것에 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은, 탄소나노튜브 외면에 이산화티탄을 부착한 후 열처리하여 형성된 복합분말을 고분자수지에 분산하여 경화하여 형성되도록 한 탄소나노튜브가 구비된 분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체는, 탄소나노튜브와, 비공유결합에 의해 상기 탄소나노튜브 외측에 제공되고, 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄으로 이루어진 복합분말과, 상기 복합분말이 내부에 분산된 상태로 구비되는 고분자수지를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0014] 상기 이산화티탄은 0.5 내지 80㎚의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 복합분말은 고분자수지에 0.1 내지 50wt% 포함된 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법은, 탄소나노튜브 외측에 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄으로 이루어진 복합분말을 형성하는 복합분말형성단계와, 상기 복합분말이 분산된 고분자수지를 경화시켜 복합체를 형성하는 복합체형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 복합분말형성단계는, 탄소나노튜브를 에탄올에 분산하여 제1분산용액을 형성하는 튜브분산과정과, 벤질알콜과 증류수를 혼합하여 상기 제1분산용액에 첨가하고 분산하여 제2분산용액을 형성하는 첨가과정과, 상기 제2분산용액에 TNBT를 용해시킨 에탄올을 주입하여 상기 탄소나노튜브 외측에 이산화티탄을 성장시키는 성장과정과, 상기 이산화티탄이 외측에 성장된 탄소나노튜브를 열처리하여 복합분말을 형성하는 열처리과정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 복합체형성단계는, 상기 복합분말과 에폭시수지 및 경화제를 혼합하여 복합분말을 분산하는 분말분산과정과, 상기 복합분말이 분산된 에폭시수지 내부의 기체를 제거하는 탈포과정과, 상기 복합분말이 분산된 에폭시수지를 일정 형상을 갖도록 성형하여 성형체를 형성하는 성형과정과, 상기 에폭시수지를 경화하여 복합체를 형성하는 복합체형성과정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 성장과정은, 상기 TNBT에 벤질알콜과 증류수를 혼합하는 과정임을 특징으로 한다.

[0020] 상기 성장과정은, 0℃의 질소분위기에서 실시됨을 특징으로 한다.

[0021] 상기 성장과정은, 비공유결합을 이용하여 상기 탄소나노튜브 외면에 이산화티탄을 성장시키는 과정임을 특징으로 한다.

[0022] 상기 열처리과정은, 상기 복합분말을 불활성분위기에서 300 내지 500℃의 온도범위로 가열하는 과정임을 특징으로 한다.

[0023] 상기 성장과정과 열처리과정 사이에는, 상기 성장과정 이후 미반응물질을 에탄올로 세척하여 제거한 후 건조하

는 분말세척과정이 실시됨을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 이상 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체는, 탄소나노튜브 외면에 이산화티탄을 부착한 후 열처리하여 형성된 복합분말을 고분자수지에 분산한 후 경화하여 형성된다.

[0025] 따라서, 낮은 성형온도에서 성형 가능하므로 생산성이 향상되고 제조원가가 현저히 절감되는 이점이 있다.

[0026] 또한, 높은 유전율을 가지고 유연한 복합체의 제조가 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 은 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 단면 확대 사진.

도 2 는 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법을 나타낸 공정 순서도.

도 3 은 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법을 공정 순서대로 나타낸 개략도.

도 4 는 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법에서 성장과정에 대한 다양한 실시예의 조건을 나타낸 표.

도 5a 내지 도 5e 는 TNBT:벤질알콜:증류수 = 1:3:5의 몰비로 고정하고 탄소나노튜브의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브 외측에 형성된 이산화티탄의 향상 변화를 나타낸 사진.

도 6a 내지 도 6c 는 TNBT용액에 탄소나노튜브의 함량을 1.5wt.%로 고정하고, 벤질알콜의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브 외측에 형성된 이산화티탄의 형상 변화를 나타낸 사진.

도 7a 내지 도 7c 는 TNBT용액에 탄소나노튜브의 함량을 1.0wt.%로 고정하고, 벤질알콜의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브 외측에 형성된 이산화티탄의 형상 변화를 나타낸 사진.

도 8a 내지 도 8c 는 TNBT용액에 탄소나노튜브의 함량을 0.7wt.%로 고정하고, 벤질알콜의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브 외측에 형성된 이산화티탄의 형상 변화를 나타낸 사진.

도 9a 내지 도 9b 는 TNBT용액에 탄소나노튜브의 함량을 0.7wt.%로 고정하고, 증류수의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브 외측에 형성된 이산화티탄의 형상 변화를 나타낸 사진.

도 10 은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말의 EDX 결과.

도 11a 내지 도 11b 는 TNBT와 BA 및 H2O의 비율을 1:15:5로 하되, TNBT에 포함된 탄소나노튜브 각각 5.7wt%, 10wt%로 상이하게 실시한 결과 제조된 복합분말의 확대사진.

도 12a 내지 도 12b 는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 복합분말의 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 상전이 여부를 관찰한 XRD 결과.

도 13a 및 도 13b 는 탄소나노튜브가 분산된 에폭시수지의 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 탄소나노튜브의 유전율 변화를 나타낸 그래프.

도 14a 내지 도 14d 는 탄소나노튜브의 열처리 온도 및 시간 변화에 따른 무게 변화를 나타낸 그래프.

도 15 는 탄소나노튜브의 열중량분석 결과를 나타낸 그래프.

도 16a 는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 열처리한 복합분말의 XRD 결과.

도 16b 는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 열처리한 복합분말의 확대사진.

도 17 은 도 1의 저배율사진.

도 18a 는 도 11a의 복합분말이 20 중량% 포함된 복합체의 유전율을 측정한 데이터.

도 18b 는 도 11a의 복합분말이 20 중량% 포함된 복합체의 손실률을 측정한 데이터.

도 19a 는 도 11b의 복합분말이 23 중량% 포함된 복합체의 유전율을 측정한 데이터.

도 19b 는 도 11b의 복합분말이 23 중량% 포함된 복합체의 손실률을 측정한 데이터.

도 20a 는 도 18a 내지 도 18b의 데이터 중 1㎓의 유전율 및 손실률 결과를 나타낸 데이터.

도 20b 는 도 19a 내지 도 19b의 데이터 중 1㎓의 유전율 및 손실률 결과를 나타낸 데이터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서는 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예가 채용된 복합체의 구성을 설명한다.

[0029] 도 1에는 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체(이하 '복합체'라 칭함)의 단면 확대 사진이 도시되어 있다.

[0030] 도면과 같이, 복합체(10)는 크게 고분자수지(12)와, 상기 고분자수지(12) 내부에 분산된 상태로 구비된 복합분말(13)을 포함하여 구성된다.

[0031] 상기 고분자수지(12)는 본 발명의 실시예에서 에폭시수지가 적용되었으나, 다양하게 변경 적용 가능하다.

[0032] 예컨대, 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리아크릴, 폴리올레핀, 폴리이미드, 비닐계 중합체, 폴리우레탄, 폴리설폰, 합성고무 등 필름 형상으로 적용 가능한 고분자는 적용 가능하다.

[0033] 그리고, 상기 복합분말(13)은 탄소나노튜브(15)와, 이산화티탄(14)을 포함하여 구성된다.

[0034] 상기 탄소나노튜브(15)는 본 발명의 실시예에서 다중벽 탄소나노튜브(MWNT:Multi-walled carbon nanotube)가 적용되었으며, 상기 탄소나노튜브(15)는 이산화티탄(14) 내부에 수용된 상태를 가진다.

[0035] 상기 이산화티탄(14)은 아나타제 결정상을 가지는 것으로, 비공유결합에 의해 상기 탄소나노튜브(15)의 외면에 성장시킨 후 열처리에 의해 결정화된다.

[0036] 상기 이산화티탄(14)은 복합체(10)에 요구되는 물성에 따라 탄소나노튜브(15)의 외면에 다양한 두께로 구비될 수 있으나, 본 발명의 실시예에서 고유전율을 갖기 위해 0.5 내지 80㎚의 두께를 갖도록 함이 바람직하다.

[0037] 즉, 상기 이산화티탄(14)의 두께가 0.5㎚ 미만인 경우에는 탄소나노튜브(15) 사이에서의 절연층 효과가 떨어져 낮은 유전손실값을 얻기가 어려우며, 반대로 두께가 80㎚를 초과하는 경우에는 고분자수지(12)에 분산시 이산화티탄층의 균열이 발생할 수 있다.

[0038] 또한 과도한 절연층으로 인해 탄소나노튜브(15)의 엉김이 발생하고 이로 인해 복합분말의 비중이 높아져 고분자수지(12) 내부에 균일하게 분산되지 않게 되므로 바람직하지 못하다.

[0039] 이하 첨부된 도 2 및 도 3을 참조하여 상기 복합체를 제조하는 방법을 설명한다.

[0040] 도 2는 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법을 나타낸 공정 순서도이고, 도 3은 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법을 공정 순서대로 나타낸 개략도이다.

[0041] 이들 도면과 같이, 복합체(10)를 제조하는 단계는 크게 두 단계로 이루어진다. 즉, 탄소나노튜브(15) 외측에 아나타제(anatase) 결정상을 가지는 이산화티탄(14)으로 이루어진 복합분말(13)을 형성하는 복합분말형성단계(S100)와, 상기 복합분말(13)이 분산된 고분자수지(12)를 경화시켜 복합체(10)를 형성하는 복합체형성단계(S200)로 이루어진다.

[0042] 상기 복합분말형성단계(S100)는 상기 탄소나노튜브(15) 외면에 아나타제 결정상을 갖는 이산화티탄(14)을 형성하여 복합분말(13)을 제조하는 단계이며, 상기 복합체형성단계(S100)는 복합분말(13)을 고분자수지(12) 내부에 분산한 후 특정 형상의 성형체를 만들어 경화함으로써 복합체(10)를 완성하는 단계이다.

[0043] 상기 복합분말형성단계(S100)를 보다 구체적으로 살펴보면, 상기 복합분말형성단계(S100)는, 탄소나노튜브(15)를 에탄올에 분산하여 제1분산용액을 형성하는 튜브분산과정(S120)과, 벤질알콜과 증류수를 혼합하여 상기 분산용액에 첨가하고 분산하여 제2분산용액을 형성하는 첨가과정(S140)과, 상기 제2분산용액에 TNBT를 용해시킨 에탄올을 주입하여 상기 탄소나노튜브(15) 외측에 이산화티탄(14)을 성장시키는 성장과정(S160)과, 상기 이산화티

탄(14)이 외측에 성장된 탄소나노튜브(15)를 열처리하여 복합분말(13)을 형성하는 열처리과정(S180)으로 이루어진다.

[0044] 상기 튜브분산과정(S120)은 탄소나노튜브(15)를 에탄올에 분산하여 제1분산용액을 형성하는 과정으로, 초음파분산기를 이용하여 30분간 실시하게 된다.

[0045] 상기 첨가과정(S140)은 벤질알콜(Benzyl alcohol,BA)과 증류수를 혼합한 후 상기 제1분산용액에 첨가하고 초음파분산기를 이용하여 1분간 분산하여 제2분산용액을 형성하게 된다.

[0046] 이때 상기 첨가과정(S140)은 반응속도를 늦추기 위해 불활성분위기인 질소분위기에서 0℃로 유지하여 실시되며, 상기 제2분산용액은 반응기 내부에서 장입된 상태를 유지하게 된다.

[0047] 이후 상기 성장과정(S160)이 실시된다. 상기 성장과정(S160)은 탄소나노튜브(15) 외측에 이산화티탄(14)을 성장시키는 과정으로, 상기 제2분산용액에 TNBT($(C_4H_9O)_4Ti$)가 용해되어 있는 에탄올을 주입하여 반응시켰으며, 본 발명의 실시예에서는 0℃ 질소분위기에서 1시간 동안 실시하였다.

[0048] 그리고 본 발명의 실시예에서 상기 성장과정(S160)은, 상기 TNBT의 중량에 대하여 3 내지 5배의 벤질알콜과 5배의 증류수를 혼합하였다.

[0049] 이때 상기 탄소나노튜브(15)와 이산화티탄(14)은 화학적 처리 없이 물리적 친화도를 이용한 비공유결합을 적용하여 서로 결합되며, 상기 탄소나노튜브(15)와 이산화티탄(14)의 결합력은 높지 않다.

[0050] 따라서, 상기 이산화티탄(14)과 탄소나노튜브(15)의 결합력을 높이기 위해 열처리과정(S180)이 실시된다.

[0051] 상기 열처리과정(S180)은 복합분말(13)을 완성하는 과정으로써, 상기 탄소나노튜브(15) 외면에 성장되어 있는 이산화티탄(14)을 결정화시킴으로써 탄소나노튜브(15)와 이산화티탄(14)이 견고하게 부착된 상태를 유지하게 하여 복합분말(13)을 형성하게 된다.

[0052] 본 발명의 실시예에서 상기 열처리과정(S180)은 불활성분위기하에서 300 내지 500℃의 온도범위로 가열함으로써 가능하다.

[0053] 상기 성장과정(S160)과 열처리과정(S180) 사이에는 분말세척과정(S170)이 실시될 수 있다. 상기 분말세척과정(S170)은, 상기 성장과정(S160) 이후 미반응물질을 에탄올로 세척하여 제거한 후 건조하는 과정으로, 미반응물질의 세척은 진공여과장치를 통해 실시되며, 건조는 오븐 내부에 장입되어 실시된다.

[0054] 상기와 같은 과정에 따라 상기 복합분말(13)의 제조는 완료되며, 이렇게 제조된 복합분말(13)은 복합체형성단계(S100)를 거쳐 고분자수지(12) 내부에 분산된 상태로 놓이게 된다.

[0055] 이때 상기 복합분말(13)은 고분자수지(12)의 중량에 대하여 0.1 내지 50wt%로 포함된다.

[0056] 즉, 상기 복합분말(13)이 고분자수지(12) 내부에 상기 범위 미만으로 첨가되는 경우에는 충분한 유전율을 얻기가 어렵고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 복합분말(13)로 인해 고분자수지(12)의 점도가 급격히 상승하여 다양한 형태의 복합체 성형 및 가공이 어렵게 된다.

[0057] 따라서, 상기 복합분말(13)은 고분자수지(12)의 중량에 대하여 0.1 내지 50wt%로 포함됨이 바람직하다.

[0058] 이하 상기 복합체형성단계(S100)를 세부적으로 살펴보면, 상기 복합체형성단계(S100)는 상기 복합분말(13)과 에폭시수지 및 경화제를 혼합하여 복합분말(13)을 분산하는 분말분산과정(S220)과, 상기 복합분말(13)이 분산된 에폭시수지 내부의 기체를 제거하는 탈포과정(S240)과, 상기 복합분말(13)이 분산된 에폭시수지를 일정 형상을 갖도록 성형하여 성형체를 형성하는 성형과정(S260)과, 상기 에폭시수지를 경화하여 복합체(10)를 형성하는 복합체형성과정(S280)으로 이루어진다.

[0059] 상기 분말분산과정(S220)은 경화제와 에폭시가 혼합된 혼합용액에 복합분말(13)을 분산하는 과정으로, 핸드믹싱(Hand-mixing), 기계교반 중 하나 이상을 선택적으로 적용하여 교반한 후, 3롤밀(three roll mill)을 이용하여 분산시키게 된다.

[0060] 본 발명의 실시예에서는 핸드믹싱 이후 20분간 기계교반기를 이용하여 교반하였으며, 롤 사이의 갭(gab)은 5㎛로 적용하였고, 동일한 과정을 5회 연속 실시하여 분산하였다.

[0061] 상기 분말분산과정(S220)을 통해 복합분말(13)이 분산된 혼합용액 내부에는 기포가 다수 존재하게 되며, 이러한 기포는 탈포과정(S240)을 통해 제거된다.

[0062] 상기 탈포과정(S240)은 고분자수지(12)가 경화되지 않는 온도 범위 내에서 가열하여 기포를 제거하게 된다.

[0063] 이후 기포가 제거된 복합분말(13)을 포함하는 고분자수지(12)는 성형과정(S260)을 통해 다양한 형상을 갖게 된다. 본 발명의 실시예에서는 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 필름 형상을 갖도록 성형하였다.

[0064] 마지막으로 필름 형상을 갖도록 성형된 성형체는 복합체형성과정(S280)을 통해 복합체(10)로 완성된다. 상기 복합체형성과정(S280)은 고분자수지(12)가 경화되는 온도 범위 내에서 가열하여 복합체(10)를 형성하는 과정으로, 상기 탄소나노튜브(15)의 특성이 변하지 않는 범위의 온도로 가열됨이 바람직하다.

[0065] 이하 첨부된 도 4를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실험 결과를 설명한다.

[0066] 도 4는 본 발명에 의한 이산화티탄 내부에 탄소나노튜브(15)가 구비된 복합분말을 포함하는 고유전율 복합체의 제조방법에서 성장과정에 대한 다양한 실시예의 조건을 나타낸 표로서, TNBT 에 첨가되는 탄소나노튜브(15)의 중량비와, TNBT, BA 및 증류수의 몰비를 다양하게 변경하여 실시하였다.

[0067] 먼저, 도 5a 내지 도 5e와 같이, TNBT:벤질알콜:증류수 = 1:3:5의 몰비로 고정하고, 탄소나노튜브(15)의 함량을 변화하였을 때 1.5중량.%의 탄소나노튜브(15)가 포함된 경우(도 5c 참조) 탄소나노튜브(15) 외측에 이산화티탄(14)의 성장이 균일하게 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0068] 그리고, 도 6a 내지 도 6c와 같이 TNBT용액에 탄소나노튜브의 함량을 1.5wt.%로 고정하고, TNBT의 몰에 대하여 BA의 몰비를 3배로 하였을 때(도 6b 참조) 탄소나노튜브(15) 외측에 이산화티탄(14)의 성장이 균일하게 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 7a 내지 도 7c와 같이 TNBT용액에 탄소나노튜브(15)의 함량을 1.0wt.%로 고정하고, 벤질알콜의 함량을 변화하였을 때에도 역시 TNBT:벤질알콜:증류수 = 1:3:5의 몰비로 적용하여 성장시킨 이산화티탄(14)의 코팅 상태가 가장 양호하였다.

[0070] 반면, 도 8a 내지 도 8c와 같이 TNBT용액에 탄소나노튜브(15)의 함량을 0.7wt.%로 고정하고, 벤질알콜의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브(15) 외측에 형성된 이산화티탄(14)의 형상은 TNBT:벤질알콜:증류수의 몰비를 다양하게 변경하더라도 탄소나노튜브(15)는 성장된 이산화티탄(14)의 외부로 일부가 노출된 형상을 갖게 되어 바람직하지 못하다.

[0071] 도 9a 내지 도 9b와 같이 TNBT용액에 탄소나노튜브(15)의 함량을 0.7wt.%로 고정하고, 증류수의 함량을 변화하였을 때 탄소나노튜브(15) 외측에 형성된 이산화티탄(14)의 형상 변화를 살펴보면, 탄소나노튜브(15)의 함량이 너무 적어 이산화티탄(14)이 조대하게 성장한 것을 확인할 수 있다.

[0072] 따라서, 상기와 같은 실험 결과에 따라, 상기 성장과정(S160)에서 TNBT의 몰에 대하여 3 내지 5배의 벤질알콜과 5배의 증류수를 혼합한 후 이산화티탄(14)을 성장시키는 것이 바람직하며, 상기 TNBT 용액 내부에 탄소나노튜브(15)는 1.5중량.%로 함유됨이 바람직하다.

[0073] 상기와 같은 바람직한 조건에 따라 제조된 복합분말(열처리과정이 실시되지 않은 복합분말)은 도 10에 나타난 EDX 결과와 같이, 52.87중량.%의 타이타늄(Ti)과, 15.84중량.%의 탄소(C) 및 31.30중량.%의 산소(O)로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0074] 첨부된 도 11a 내지 도 11b는 TNBT와 BA 및 H2O의 비율을 1:15:5로 하되, TNBT에 포함된 탄소나노튜브 각각 5.7wt%, 10wt%로 상이하게 실시한 결과 제조된 복합분말의 확대사진으로서, 탄소나노튜브(15) 외면에 이산화티탄(14)이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0075] 이하 상기 열처리과정(S180)에서의 바람직한 열처리 온도 및 시간 조건을 위한 실험 결과를 첨부된 도 12a 및 도 12b를 통해 살펴본다.

[0076] 본 실험에서 이산화티탄(14)의 상전이 여부를 XRD를 이용하여 관찰한 결과, 탄소나노튜브(15)가 최소한의 열을 받으면서도 이산화티탄(14)이 아나타제로 상전이가 이루어지기 위해서는 450℃의 온도에서 2시간 동안 실시함이 바람직하다.

[0077] 즉, 450℃에서 2시간동안 열처리한 경우와, 500℃에서 2시간동안 열처리한 경우에는 Peak가 아주 날카롭고 선명하게 나타났으므로, 이산화티탄(14)의 상전이가 제대로 이루어졌음을 보여주는 것이며, 450℃에서 1시간, 450℃에서 20분, 400℃에서 2시간 동안 열처리한 경우에는 상전이가 완전하게 이루어지지 않아 약한 peak가 나타났다.

[0078] 이하 이산화티탄(14)이 포함되지 않은 탄소나노튜브(15)를 에폭시 내부에 분산하여 만든 비교재에 대하여 열처리를 선택적으로 실시함으로써 유전율의 변화를 살펴본 결과, 도 13a 및 도 13b와 같이 열처리에 의한 탄소나노튜브(15)의 특성 변화가 발생하지 않음에 따라 유전율 값의 변화에 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다.

[0079] 이하 탄소나노튜브(15)만을 다양한 온도에서 열처리하였을 때 안정성을 가지는 온도 범위를 확인하기 위한 실험결과를 도 14a 내지 도 14d에 나타내었다.

[0080] 이들 도면과 같이, 열처리 온도가 500℃에서 가열시에 90분 경과후 부터 탄소나노튜브(15)의 중량이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있으며, 450℃, 400℃, 350℃에서는 열처리시간이 증가하더라도 탄소나노튜브(15)의 중량 감소는 크지 않았다.

[0081] 따라서, 상기 열처리과정(S180)은 이산화티탄(14)의 결정화 시작 온도인 300℃ 이상이 바람직하며, 500℃에서는 탄소나노튜브(15)의 급격한 중량 감소가 발생하므로, 500℃ 이하의 온도에서 실시됨이 바람직하다.

[0082] 상기와 같은 열처리 온도 조건 중에서 500℃를 선택하여 탄소나노튜브(15)가 내부에 포함되어 있는 이산화티탄(14)을 열처리한 결과, 도 16a와 같이 아나타제상의 결정이 포함되어 있음을 확인하였으며, 도 16b와 같이 탄소나노튜브(15) 외측에 균일한 두께의 이산화티탄(14)이 구비되어 있었다.

[0083] 도 17에는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 복합체의 단면 사진으로써 고분자수지(12) 내부에 복합분말이 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0084] 이하 첨부된 도 18a 내지 도 19b를 참조하여 상기와 같이 구성되는 복합분말이 포함된 복합체의 유전율 및 손실률 결과를 설명한다.

[0085] 도 18a 및 도 18b는 복합분말이 20 중량% 포함된 복합체의 유전율 및 손실률을 측정한 데이터이고, 도 19a 및 도 19b는 도 11b의 복합분말이 23 중량% 포함된 복합체의 유전율 및 손실률을 측정한 데이터이다.

[0086] 유전율 측정은 IPC-TM-650 Test Method 2.5.9에 따라 실시하였으며, RF Impedance Analysis 장비에 16453A 치구를 이용하였다.

[0087] 측정 결과, 복합체에 포함된 복합분말의 함량이 증가함에 따라 유전율이 증가하였으나, 손실률은 낮은 상태를 유지하였다.

[0088] 이러한 결과들 중에서 1GHz에서의 유전율 및 손실률을 도 20a 및 도 20b를 참조하여 살펴보면, 유전율(K)은 8 내지 10을 나타내었고, 손실률(tan δ)은 0.04 내지 0.07을 나타내었다.

[0089] 지금까지 설명한 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상의 구체적인 일예들에 불과하며, 제조 과정상의 온도, 시간, 나노튜브의 종류 및 부피분율 등과 같은 처리 조건 등은 당업자에 의하여 선택적으로 변형가능할 것이다.

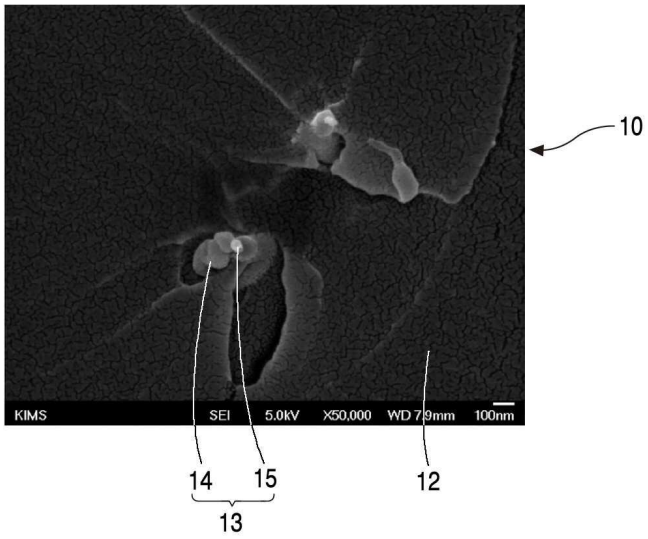
부호의 설명

[0090]

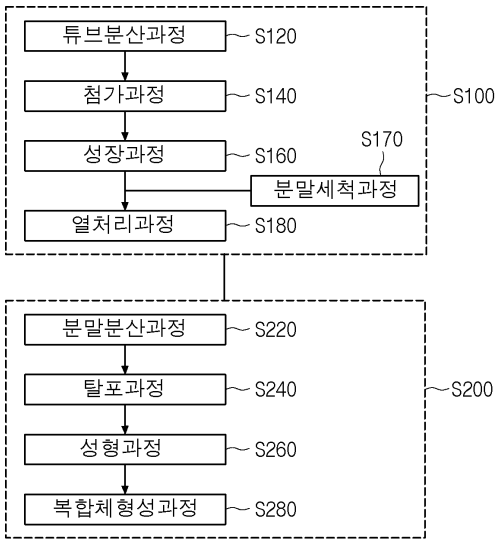
10. 복합체
12. 고분자수지
13. 복합분말
14. 이산화티탄
15. 탄소나노튜브
S100. 복합분말형성단계
S120. 튜브분산과정
S140. 첨가과정
S160. 성장과정
S170. 분말세척과정
S180. 열처리과정
S200. 복합체형성단계
S220. 분말분산과정
S240. 탈포과정
S260. 성형과정
S280. 복합체형성과정

도면

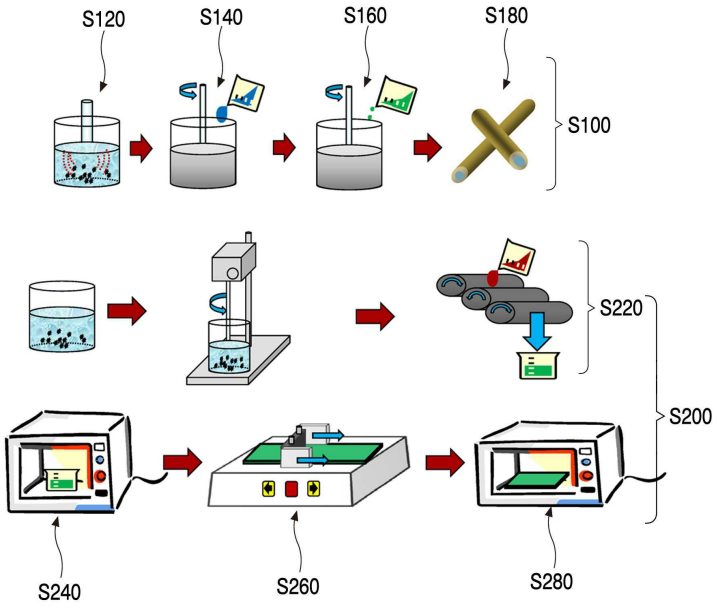
도면1


10
KIMS
SEI
5.0kV
X50,000
WD 7.9mm
100nm
14
15
12
13

도면2


튜브분산과정
S120
첨가과정
S140
S100
성장과정
S160
S170
분말세척과정
열처리과정
S180
분말분산과정
S220
탈포과정
S240
S200
성형과정
S260
복합체형성과정
S280

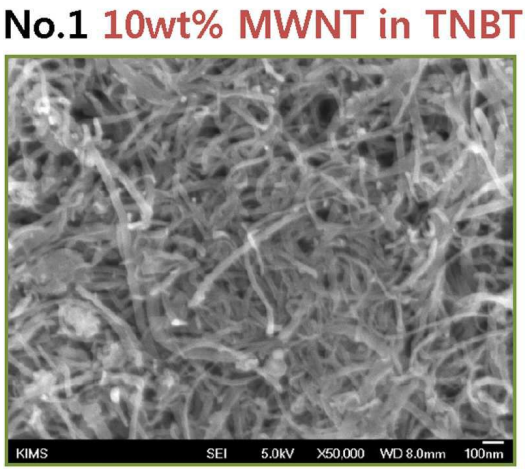
도면3



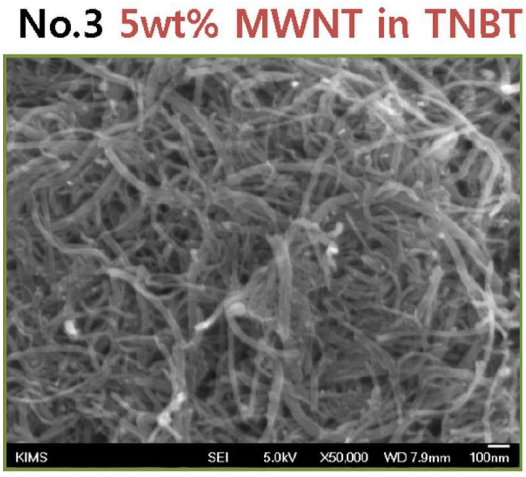
도면4

No	CNT in TNBT (wt%)	TNBT : BA : H_2O (mole ratio)
1	10wt%	1 : 3 : 5
2	10wt%	1 : 10 : 5
3	5wt%	1 : 3 : 5
4	1.5wt%	1 : 1 : 5
5	1.5wt%	1 : 3 : 5
6	1.5wt%	1 : 5 : 5
7	1wt%	1 : 1 : 5
8	1wt%	1 : 3 : 5
9	1wt%	1 : 5 : 5
10	0.7wt%	1 : 3 : 5
11	0.7wt%	1 : 5 : 5
12	0.7wt%	1 : 10 : 5
13	0.7wt%	1 : 5 : 10
14	5.7wt%	1 : 15 : 5
15	10wt%	1 : 15 : 5

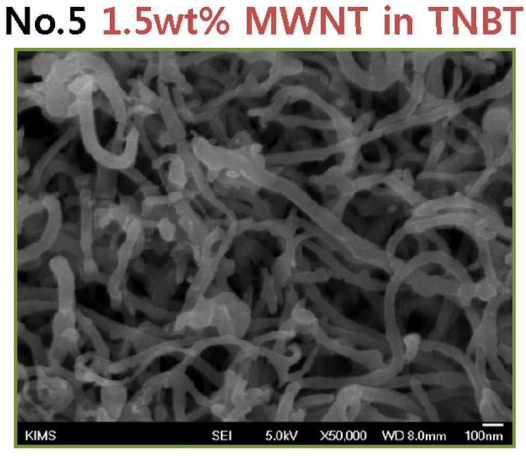
도면5a



도면5b

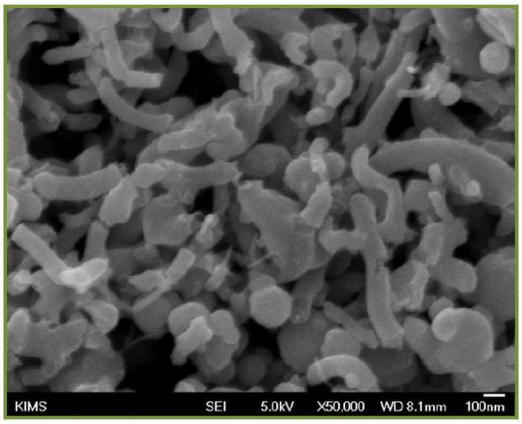


도면5c



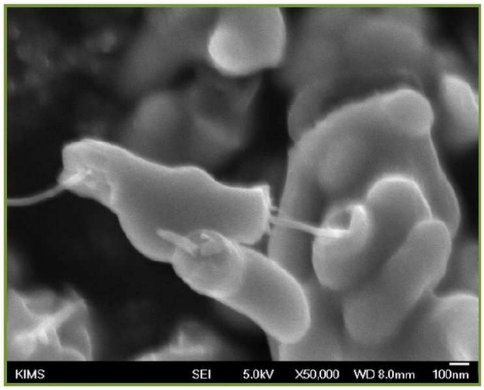
도면5d

No.8 1wt% MWNT in TNBT



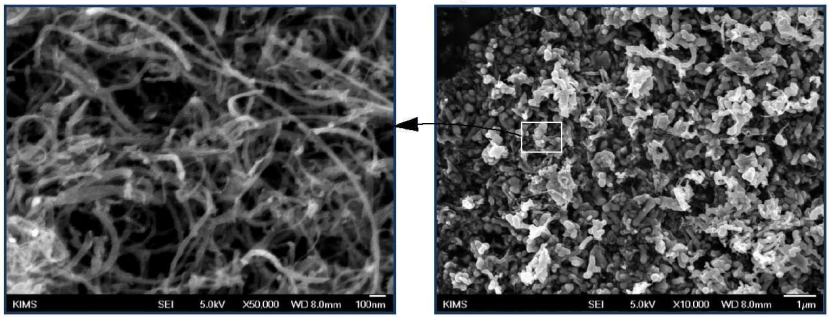
도면5e

No.10 0.7wt% MWNT in TNBT



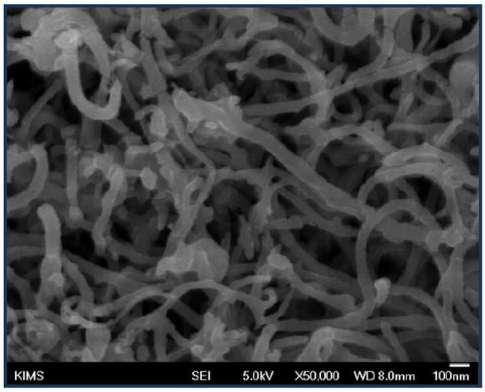
도면6a

No.4 TNBT : BA : H_2O = 1 : 1 : 5



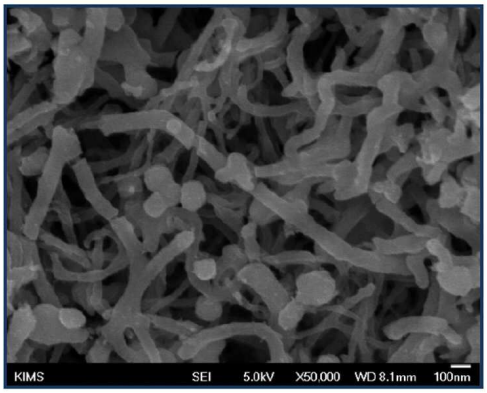
도면6b

No.5 TNBT : BA : H_2O = 1 : 3 : 5



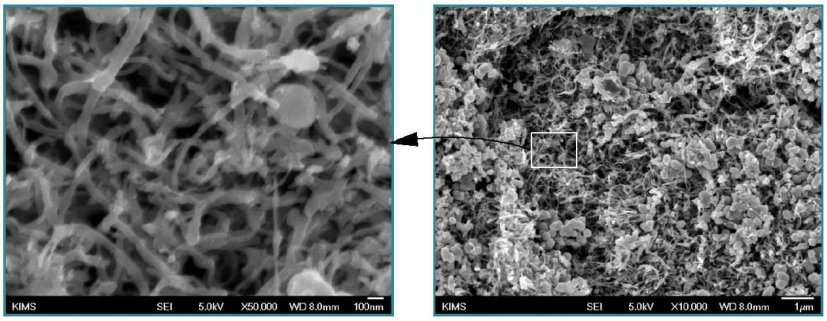
도면6c

No.6 TNBT : BA : H_2O = 1 : 5 : 5



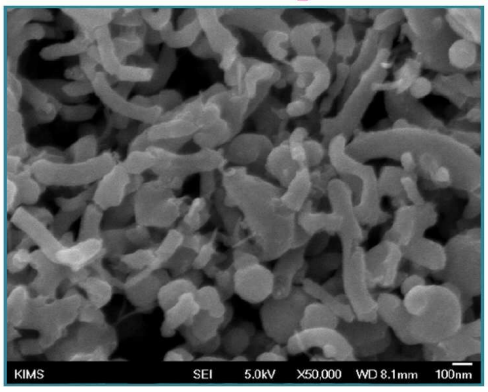
도면7a

No.7 TNBT : BA : H_2O = 1 : 1 : 5



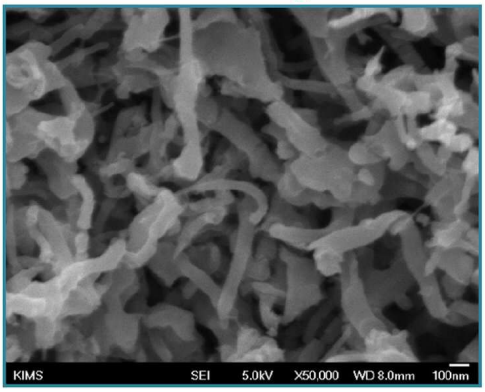
도면7b

No.8 TNBT : BA : H_2O = 1 : 3 : 5



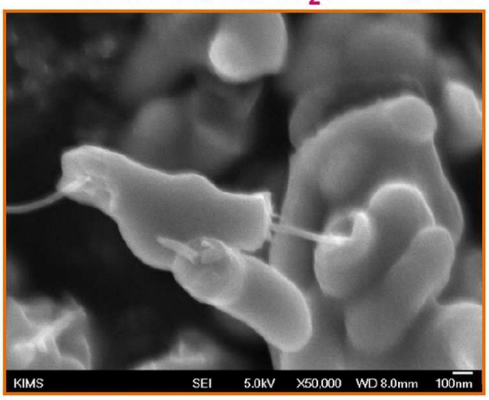
도면7c

No.9 TNBT : BA : H_2O = 1 : 5 : 5



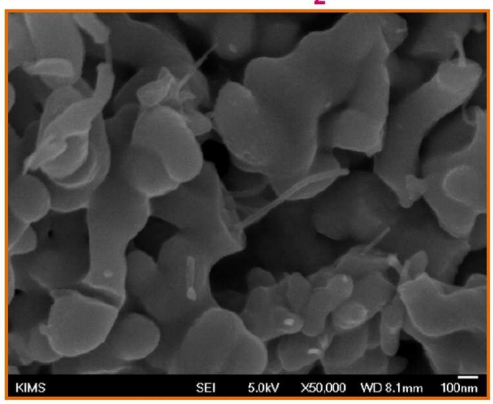
도면8a

No.10 TNBT : BA : H_2O = 1 : 3 : 5



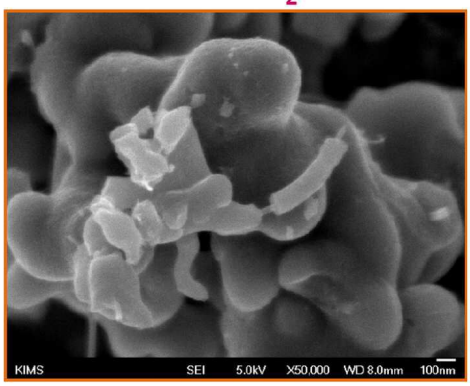
도면8b

No.11 TNBT : BA : H_2O = 1 : 5 : 5



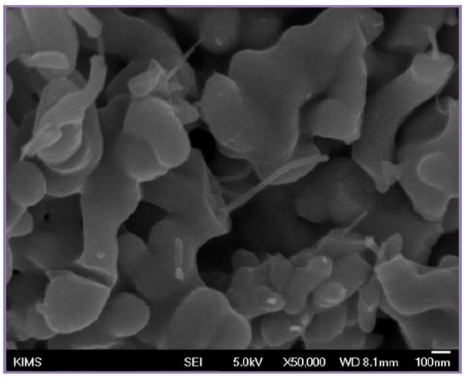
도면8c

No.12 TNBT : BA : H_2O = 1 : 10 : 5



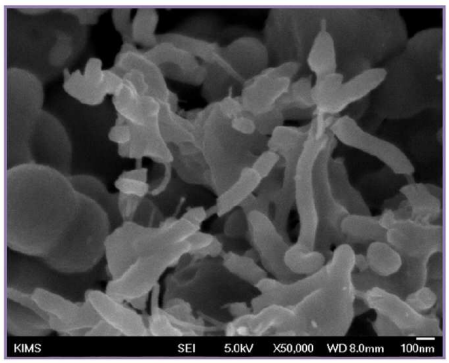
도면9a

No.11 TNBT : BA : H_2O = 1 : 5 : 5

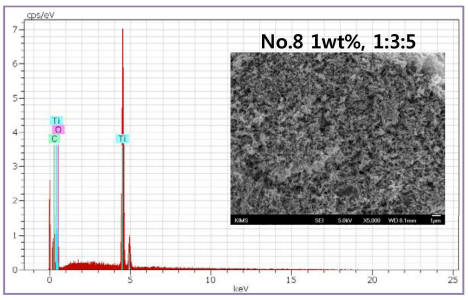


도면9b

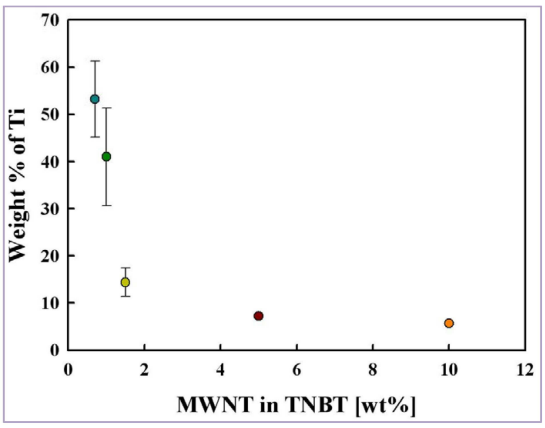
No.13 TNBT : BA : H_2O = 1 : 5 : 10



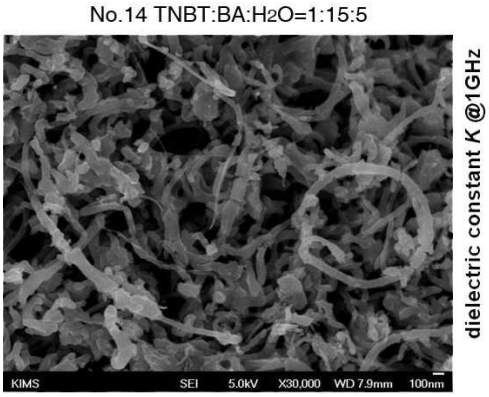
도면10



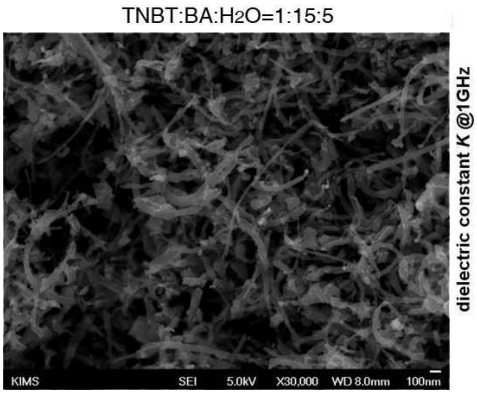
Element	Weight %
C	15.84
O	31.30
Ti	52.87
total	100



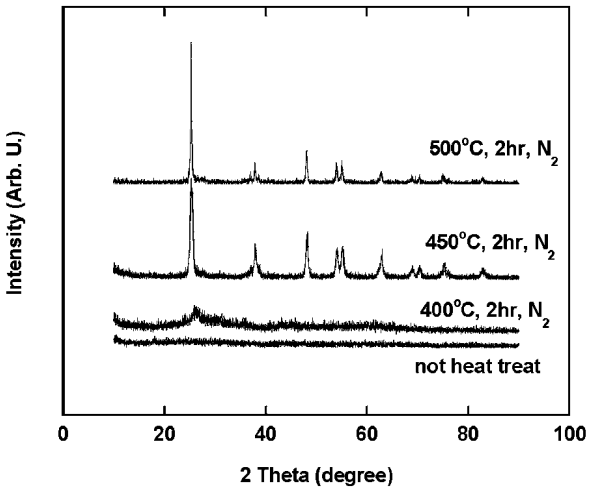
도면11a



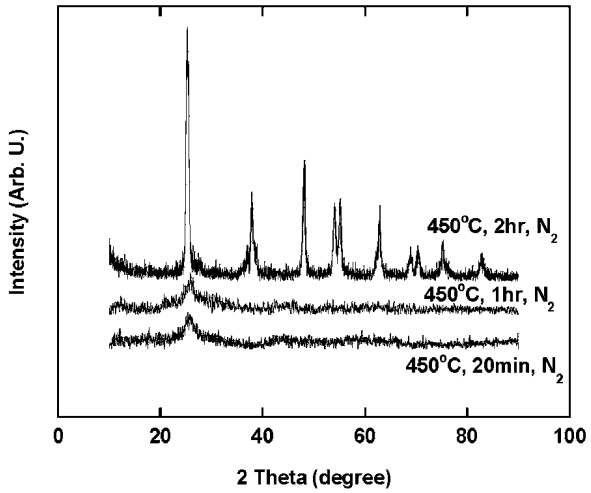
도면11b



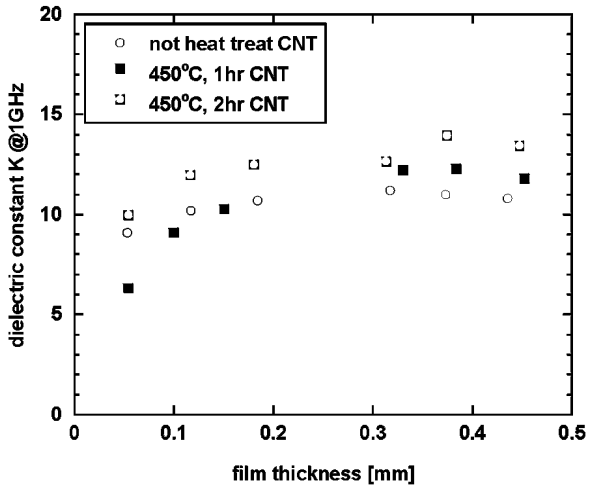
도면12a



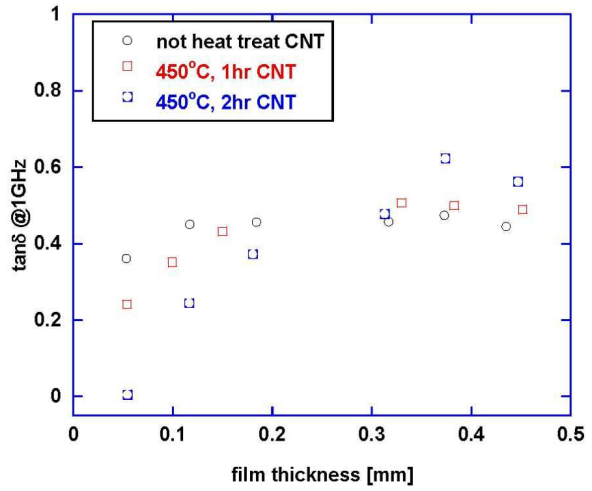
도면12b



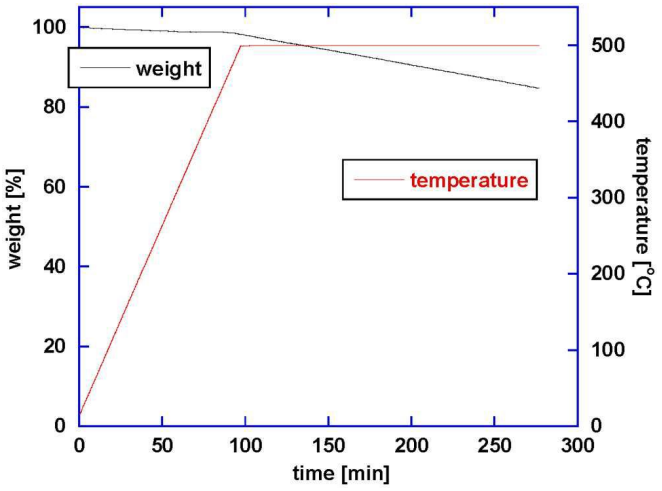
도면13a



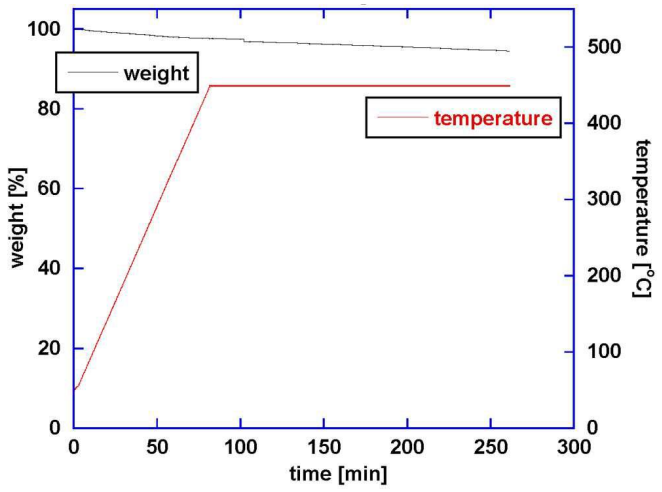
도면13b



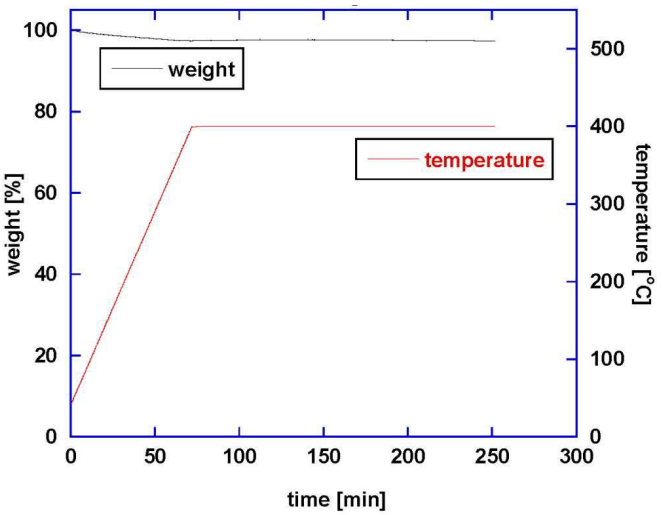
도면14a



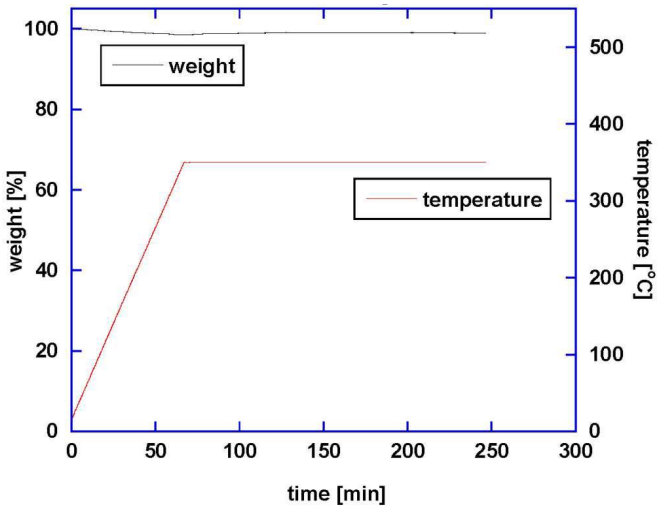
도면14b



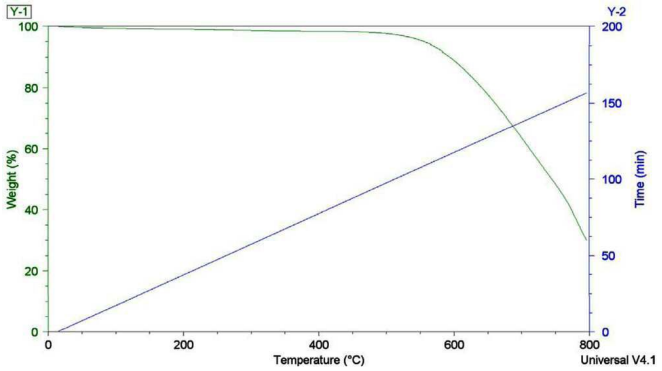
도면14c



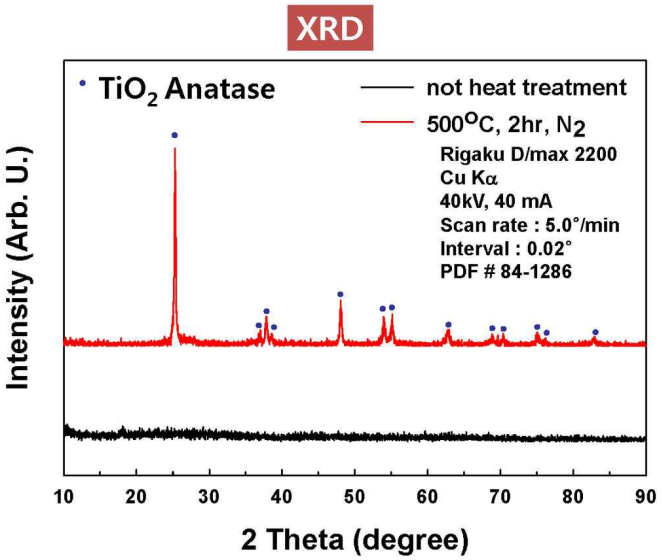
도면14d



도면15



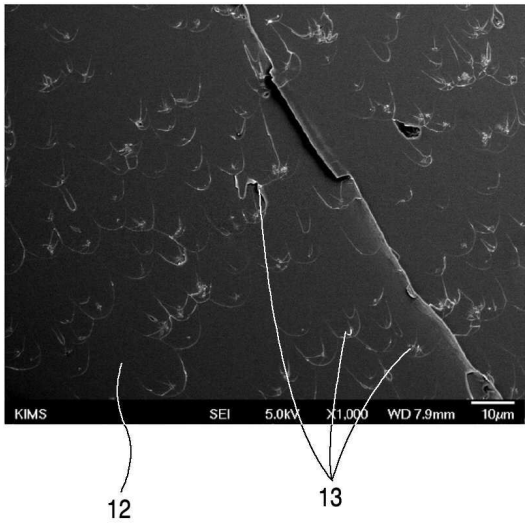
도면16a



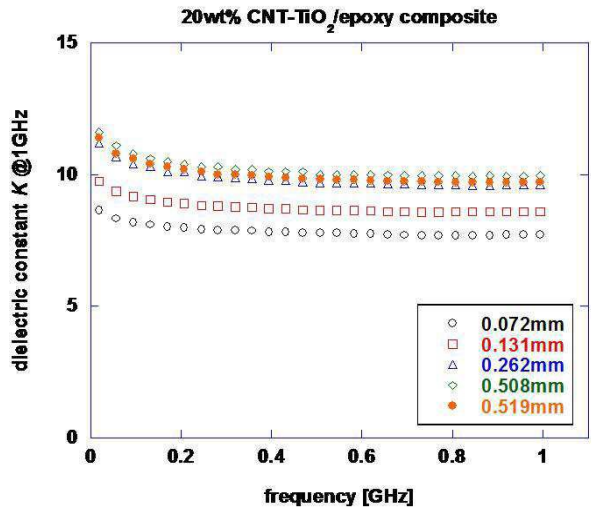
도면16b



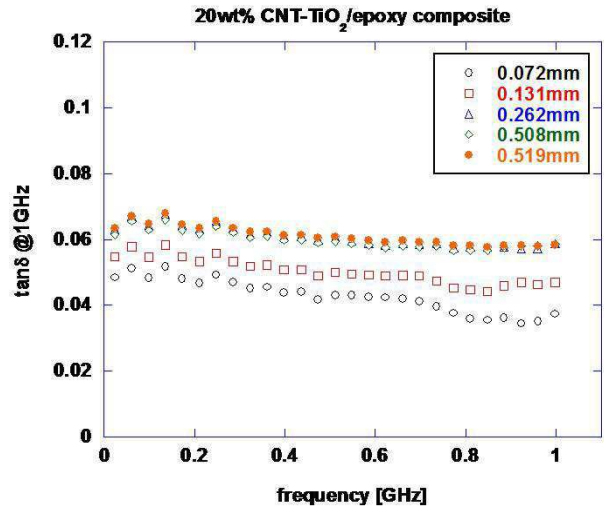
도면17



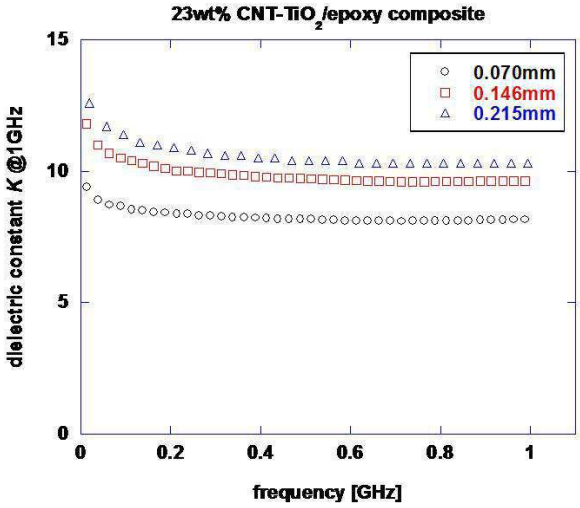
도면18a



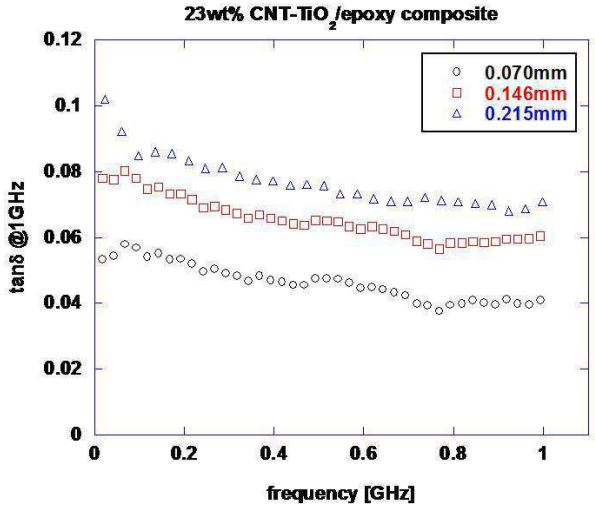
도면18b



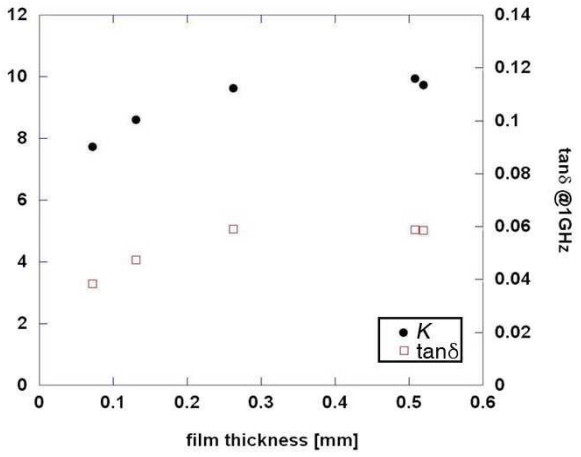
도면19a



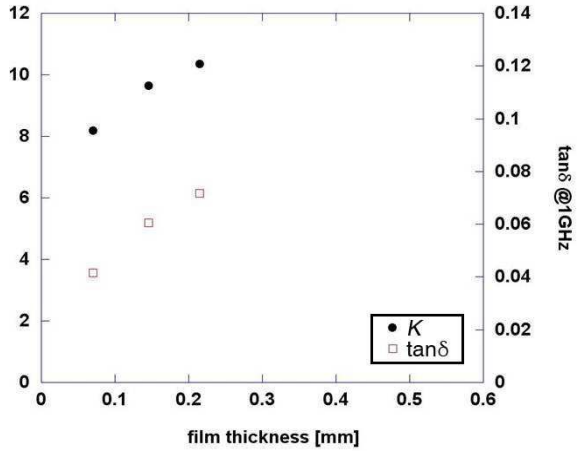
도면19b



도면20a



도면20b


12
10
8
6
4
2
0
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
film thickness [mm]
tanδ @1GHz
K
tanδ