(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0104056
(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 23/18 (2006.01) *B32B 37/10* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C09J 7/29 (2018.01)
(52) CPC특허분류
B32B 23/18 (2013.01)
B32B 37/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0190467
(22) 출원일자 2022년12월30일
심사청구일자 2022년12월30일
(30) 우선권주장
1020210192815 2021년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이상의
인천광역시 연수구 해송로 143 (송도동, 송도웰카운티1단지) 124동 201호
정연화
경상남도 창녕군 창녕읍 낙영2길 19 (대동상아) c동 402호
민윤경
인천광역시 미추홀구 인하로134번길 17 (용현동) 204호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **뭉침 BN 기반 판상 BN과 GR을 포함한 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트 및 이의 제조방법**

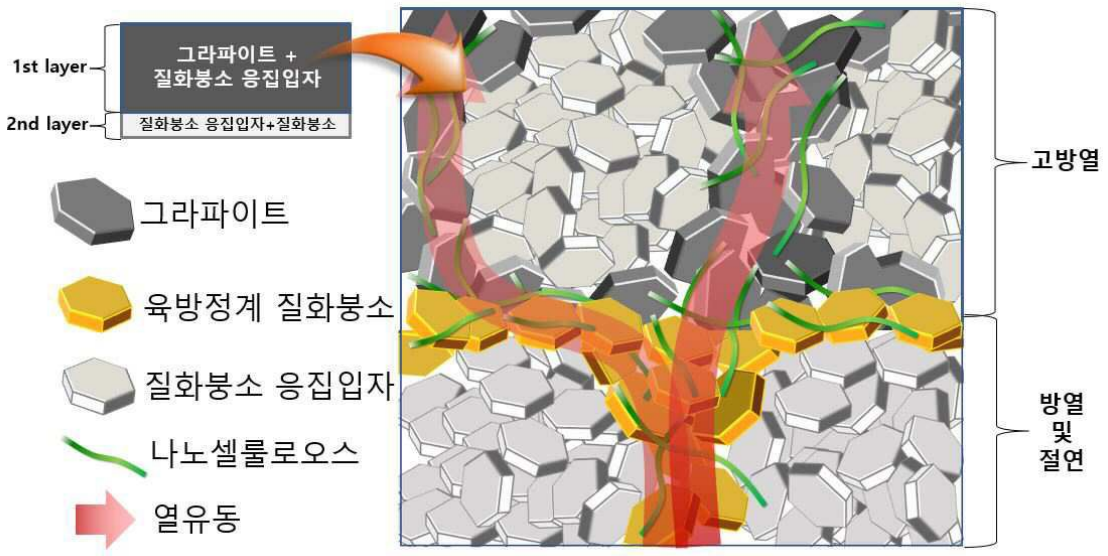
(57) 요 약

본 발명은 뭉침 BN 기반 판상 BN과 GR을 포함한 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 나노셀룰로스를 통해 입자함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상되고, 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도를 향상시키며, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열시트 형상 유지가 가능한 효과가 있다.

또한, 전기전도성 방열층과 전기절연성 방열층으로 이루어지되, 나노셀룰로스 바인딩 효과로 입자간에 직접 접촉이 이루어져 입자간의 열전달이 우수해지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/38 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C09J 7/29 (2021.08)
C08K 2003/385 (2013.01)
C08K 2201/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415174768
과제번호 20016607
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 저속전기자동차용 배터리팩의 절연 및 방열용 천연 셀룰로오스 나노파이버 (CNF)기반 10(의 마이너스 9승) S M 10 W mk 급 경사기능 다층구조 방열시트 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)씨엔엔티
연구기간 2021.06.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

방열층은 그라파이트(graphite) 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하고, 절연층은 육방정계 질화붕소 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하며, 상기 방열층 및 절연층을 적층한 복합층을 포함하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방열층과 절연층에 포함된 나노셀룰로스 함량이 각 층의 중량을 기준으로 5중량% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합층은, 방열층 및 절연층의 두께 비율이 1:0.1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방열층에 상기 절연층이 양면 또는 단면으로 적층되는 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트 양면에 이형층, 접착층 및 보호필름 층 중 어느 한 층이 포함된 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 육방정계 질화붕소 입자는, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 포르밀기 및 카르보닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 셀룰로스는, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 포르밀기 및 카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방열층 100중량% 기준으로, 40㎛ 내지 100㎛ 크기의 그라파이트 20 내지 75중량%, 50㎛ 내지 90㎛ 크기의 질화붕소 응집 입자 20 내지 75중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 절연층 100중량% 기준으로, 5㎛ 내지 40㎛ 크기의 육방정계 질화붕소 20 내지 75중량%, 50㎛ 내지 90㎛ 크기의 질화붕소 응집 입자를 20 내지 75중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트.

청구항 10

(1) 그라파이트(graphite) 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하는 방열층을 제조하는 단계;

(2) 육방정계 질화붕소 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하는 절연층을 제조하는 단계;

(3) 상기 방열층 및 절연층을 적층하여 복합층을 제조하는 단계;를 포함하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 방열층 및 절연층은 진공여과장치를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다층 나노셀룰로스 방열시트의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 제조한 복합체를 1 내지 2kg 무게를 가하여 상온에서 건조한 후, 100 내지 150℃온도와 10 내지 20MPa 압력으로 핫프레싱(hot pressing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 나노셀룰로스 방열시트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 뭉침 BN(Boron Nitride) 기반 판상 BN과 GR(Graphene)을 포함한 다층 구조 나노셀룰로스(Nanocellulose) 방열시트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 방열시트 소재로 많이 사용되는 그라파이트는 사용 목적에 따라 다양한 두께로 제작되어 사용되고, 방열시트의 유연성과 방열 입자를 시트화 하기 위해 고분자 바인더 수지를 사용한다. 기본적으로 방열 입자보다 열전도가 낮은 고분자 수지를 최소화하고, 방열 입자를 최대 함량으로 필름을 제작할 필요가 있다. 그러나, 고분자 수지의 부피에 의해 방열 입자를 균일 분산하며 방열 입자를 90중량% 이상의 고함량으로 포함하는 데에는 한계가 있고, 입자 사이에 직접 접촉은 폴리머 바인더의 존재로 인한 한계가 있다.

[0003] 또한, 종래의 기술은 다층 복합 시트를 형성할 때, 층이 많아질수록 층간 열저항이 커져 두께방향 열전달 상승에 한계가 있고, 다층 복합 시트에 사용되는 전기전도성 방열시트 층은 탄화 과정으로 인한 흑연화 과정을 거칠 경우, 그 층과 전기 절연 방열시트와 이차접합이 필요하므로 다층 복합시트의 수직 네트워크가 부족한 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1855270호(2018년04월30일)

(특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-0721487호(2007년05월17일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 나노셀룰로스를 바인더로 사용하여 입자 함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상되고, 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도가 향상될 뿐만 아니라, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열 시트 형상 유지가 가능한 다층 구조 나노셀룰로스를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 한 구현예에서, 방열층은 그라파이트(graphite) 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하고, 절연층은 육방정계 질화붕소 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하며, 상기 방열층 및 절연층을 적층한 복합층을 포함하는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트를 제공할 수 있다.

[0007] 상기 방열층과 절연층에 포함된 나노셀룰로스 함량이 각 층의 중량을 기준으로 5중량% 이하인 것일 수 있다.

[0008] 상기 복합층은, 방열층 및 절연층의 두께 비율이 1:0.1 내지 1:10일 수 있다.

[0009] 상기 방열층에 상기 절연층이 양면 또는 단면으로 적층될 수 있다.

[0010] 상기 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트 양면에 이형층, 접착층 및 보호필름 층 중 어느 한 층이 포함될 수 있다.

[0011] 상기 육방정계 질화붕소 입자는, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 포르밀기 및 카르보닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 방열층에 포함되는 질화붕소 응집 입자는 구형, 타원형 등 3차원 형상을 가진 재료로 변경할 수 있다.

[0013] 상기 육방정계 질화붕소 입자는, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 포르밀기 및 카르보닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 셀룰로스는, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 포르밀기 및 카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 방열층 100중량% 기준으로, 40㎛ 내지 100㎛ 크기의 그라파이트 20 내지 75중량%, 50㎛ 내지 90㎛ 크기의 질화붕소 응집 입자 20 내지 75중량%를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 절연층 100중량% 기준으로, 5㎛ 내지 40㎛ 크기의 육방정계 질화붕소 20 내지 75중량%, 50㎛ 내지 90㎛ 크기의 질화붕소 응집 입자를 20 내지 75중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 한 구현예는, 방열 입자로서 그라파이트 입자, 방열 및 절연 입자로서 질화붕소 응집 입자를 사용할 수 있으며, (1) 그라파이트(graphite) 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하는 방열층을 제조하는 단계; (2) 육방정계 질화붕소 입자, 질화붕소 응집 입자 및 셀룰로스를 포함하는 절연층을 제조하는 단계; (3) 상기 방열층 및 절연층을 적층하여 복합층을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 방열층 및 절연층은 진공여과장치를 사용하여 제조될 수 있다.

[0019] 상기 (3) 단계에서 제조한 복합체를 1 내지 2kg 무게를 가하여 상온에서 건조한 후, 100 내지 150℃온도와 10 내지 20MPa 압력으로 핫프레싱(hot pressing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 나노셀룰로스를 통해 입자함량을 증가시켜 방열시트의 열물성이 향상되고, 질화붕소 응집 입자를 통해 두께방향 열전도도를 향상시키며, 적은 함량의 나노셀룰로스로 방열시트 형상 유지가 가능하다.

[0021] 또한, 전기전도성 방열층과 전기절연성 방열층으로 이루어지되, 나노셀룰로스 바인딩(binding) 효과로 입자간에 직접 접촉이 이루어져 입자간의 열전달이 우수해지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트의 단면 개요도이다.

도 2는 방열층에 절연층이 단면으로 적층되어 있는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트의 개요도이다.

도 3은 방열층에 절연층이 양면으로 적층되어 있는 다층 구조 나노셀룰로스 방열시트의 개요도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 6-1 내지 6-3에 따른 배향성 제어의 개요도이다.

도 5는 본 발명의 비교예 1에 따른 개요도이다.

도 6은 실시예 6-1 내지 6-3의 SEM 이미지이다.

도 7은 비교예 1의 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 3의 실제 제작 모습을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0025] **실시예 1**

[0026] [방열층 제작]

[0027] 평균 크기가 65㎛인 그라파이트 23.8중량%, 구형의 반지름의 평균 크기가 90㎛인 질화붕소 응집 입자 71.4중량%, 증류수에 1중량%로 수분산된 나노셀룰로스 4.8중량%를 50㎖ 증류수에 혼합한 후, 페이스트 믹서를 이용하여 600rpm으로 10분 동안 분산시켰다. 이후 분산액을 진공여과장치에 1분간 여과하여 시트화 하였다.

[0029] **실시예 2**

[0030] [절연층 제작]

[0031] 평균 크기가 20㎛인 육방정계 질화붕소 입자 23.8중량%, 구형의 반지름의 평균 크기가 90㎛인 질화붕소 응집 입자 71.4중량%, 증류수에 1중량%로 수분산된 나노셀룰로스 4.8중량%를 50㎖ 증류수에 혼합한 후, 페이스트 믹서를 이용하여 600rpm으로 10분 동안 분산시켰다. 이후 분산액을 진공여과장치에 1분간 여과하여 시트화 하였다.

[0033] **실시예 3**

[0034] [방열시트 제작]

[0035] 방열시트를 제작하기 위해, 방열층 및 절연층을 적층하여 복합화하는 단계를 진행하였다.

[0036] 상기 절연층은 수산화기를 증대한 육방정계 질화붕소를 사용하여 제조된 것이다. 육방정계 질화붕소의 수산화기를 증대하는 방법은 2가지로, 그 중 하나는 가열로(furnace)를 이용하는 것이다. 가열로에 육방정계 질화붕소를 넣은 후, 1000℃ 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. 열처리된 육방정계 질화붕소를 실시예 2에서와 동일한 과정으로 시트화 하여 절연층을 제조하였다.

[0037] 방열층과 절연층의 두께 비율을 9:1로 적층하여 복합층을 형성한 후, 잔여 수분을 건조하기 위해 1 내지 2kg의 무게를 가하며 대류 오븐에서 100℃ 온도로 30분 동안 건조하였다. 건조된 복합층은 110℃ 온도에서 20MPa 압력을 가하며 30분 동안 핫프레스를 진행하여 방열시트를 제작하였다.

[0039] **실시예 4**

[0040] [방열시트 제작]

[0041] 수산화나트륨 용액을 이용하여 실시예 2의 육방정계 질화붕소의 수산화기를 증대하였다. 5mol 농도의 수산화나트륨 용액 400㎖에 20㎛ 크기의 육방정계 질화붕소를 넣은 후, 100℃ 온도에서 12시간 동안 교반하였다. 교반된 분산액은 증류수로 진공여과하여 잔여물을 씻어냈다. 수산화기가 증대된 육방정계 질화붕소를 실시예 2와 동일한 과정으로 시트화 한 후, 실시예 3에서 절연층과 복합층을 적층하는 과정을 제외한 나머지 과정을 동일하게

실시하였다.

[0043] **실시예 5**

[0044] [방열시트 제작]

[0045] 가열로를 이용하여 실시예 2의 육방정계 질화붕소의 수산화기를 증대하였다. 가열로에 육방정계 질화붕소를 넣은 후, 1000℃ 온도로 2시간 동안 열처리하였다. 열처리된 육방정계 질화붕소를 실시예 2와 동일한 과정으로 시트화 한 후, 실시예 3에서 절연층과 복합층을 적층하는 과정을 제외한 나머지 과정과 동일하게 실시하였다.

[0047] **실시예 6**

[0048] [방열시트 제작]

[0049] 배향성을 제어한 방열층을 사용하기 위해, 실시예 1과 동일한 공정으로 진행하였으며, 나노셀룰로스는 4.8중량%로 유지하고, 그라파이트와 질화붕소 응집 입자의 중량% 비율을 3:1, 1:1, 1:3 세 가지 비율로 제조하였다.

[0051] **실시예 6-1**

[0052] 실시예 1과 동일한 공정으로 나노셀룰로스는 4.8중량%로 유지하며, 그라파이트와 질화붕소 응집 입자의 중량% 비율을 3:1로 하여 제조하였다.

[0054] **실시예 6-2**

[0055] 실시예 1과 동일한 공정으로 나노셀룰로스는 4.8중량%로 유지하며, 그라파이트와 질화붕소 응집 입자의 중량% 비율을 1:1로 하여 제조하였다.

[0057] **실시예 6-3**

[0058] 실시예 1과 동일한 공정으로 나노셀룰로스는 4.8중량%로 유지하며, 그라파이트와 질화붕소 응집 입자의 중량% 비율을 1:3으로 하여 제조하였다.

[0060] **비교예 1**

[0061] 상기 실시예 5의 절연층에서 나노셀룰로스 중량%는 유지하며, 질화붕소 응집 입자를 제외하고, 수산화기가 증대된 육방정계 질화붕소를 추가로 혼합하였다. 이는 질화붕소 응집 입자의 수직방향 배향 비교를 위한 예시이며, 실시예 5와 비교할 수 있다.

[0063] **실험예 1**

[0064] [밀도측정]

[0065] 실시예 3~6 및 비교예 1에서 제조된 방열시트에 대하여, 아르키메데스 밀도 측정기를 이용하여 밀도를 측정하였다.

[0067] **실험예 2**

[0068] [비열측정]

[0069] 실시예 3~6 및 비교예 1에서 제조된 방열시트에 대하여, 시차주사 열량계(모델명: Jade DSC) 기기를 이용하여 비열을 측정하였다.

[0071] **실험예 3**

[0072] [열확산율 측정]

[0073] 실시예 3~6 및 비교예 1에서 제조된 방열시트에 대하여, LFA 467 기기를 이용하여 열확산율을 구하였다.

[0075] **실험예 4**

[0076] [열전도도 계산]

[0077] 상기 실험예 1, 2와 수학식 1을 이용하여 열전도도를 계산하였다.

[0078] [수학식 1]

[0079] 열전도도 = 밀도×비열×열확산율

[0081] **실험예 5**

[0082] [전기전도도 측정]

[0083] 실시예 3~5 및 비교예 1에서 제조된 방열시트에 대하여, 전기전도도를 측정하였다.

[0085] 하기 [표 1]은 밀도, 비열, 수직 방향 열확산율, 수직 방향 열전도도 및 전기전도도를 측정한 결과값이다.

표 1

[0086]

	비열 (J/g·K, 25℃)	밀도 (g/cm³)	수직 방향 열확산율 (mm²/s)	수직 방향 열전도도 (W/m·K)	전기전도도 (S/m)
실시예 3	1.043	1.795	2.1	3.93	$<10^{-9}$ S/m
실시예 4	1.181	1.767	1.505	3.14	$<10^{-9}$ S/m
실시예 5	0.992	1.637	1.838	2.98	$<10^{-9}$ S/m
실시예 6-1	1.341	1.725	2.273	5.26	-
실시예 6-2	1.019	1.651	2.432	4.09	-
실시예 6-3	1.099	1.553	2.32	3.96	-
비교예 1	1.258	1.657	0.577	1.20	$<10^{-9}$ S/m

[0088] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

부호의 설명

[0089] (10) 그라파이트

(11) 육방정계 질화붕소

(20) 질화붕소 응집 입자 또는 절연성을 가진 응집 입자

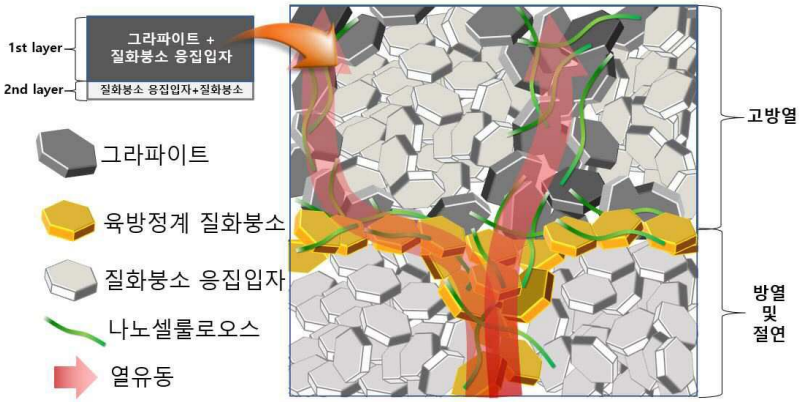
(21) 응집 입자

(30) 나노셀룰로스와 (21)을 포함한 배향층

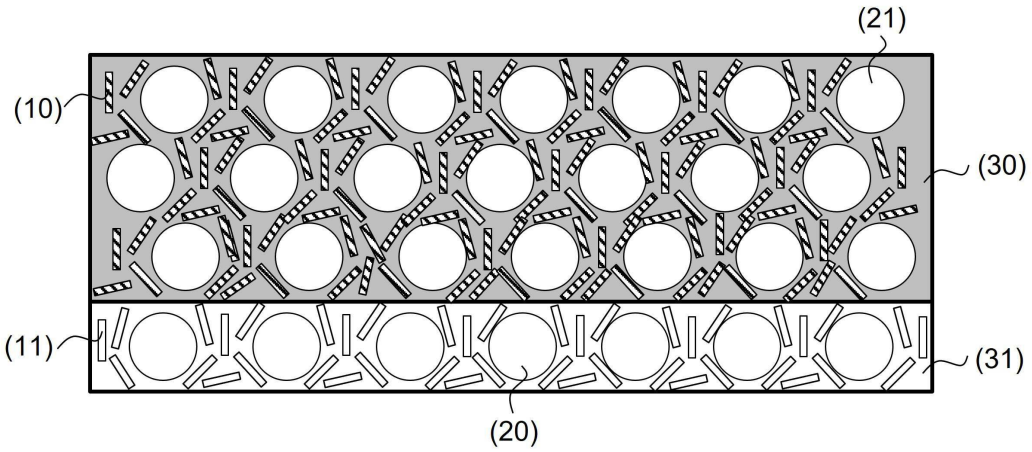
(31) 나노셀룰로스와 (20)을 포함한 배향층

도면

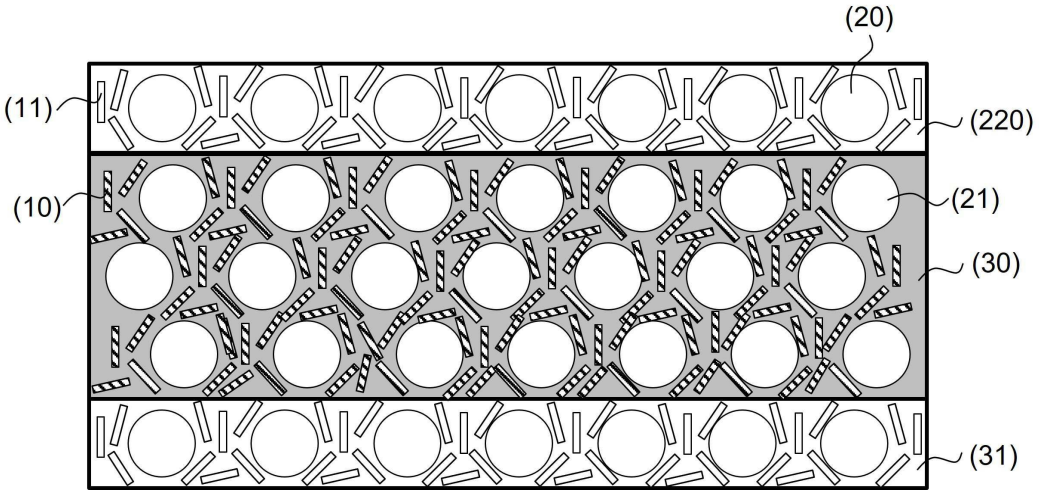
도면1



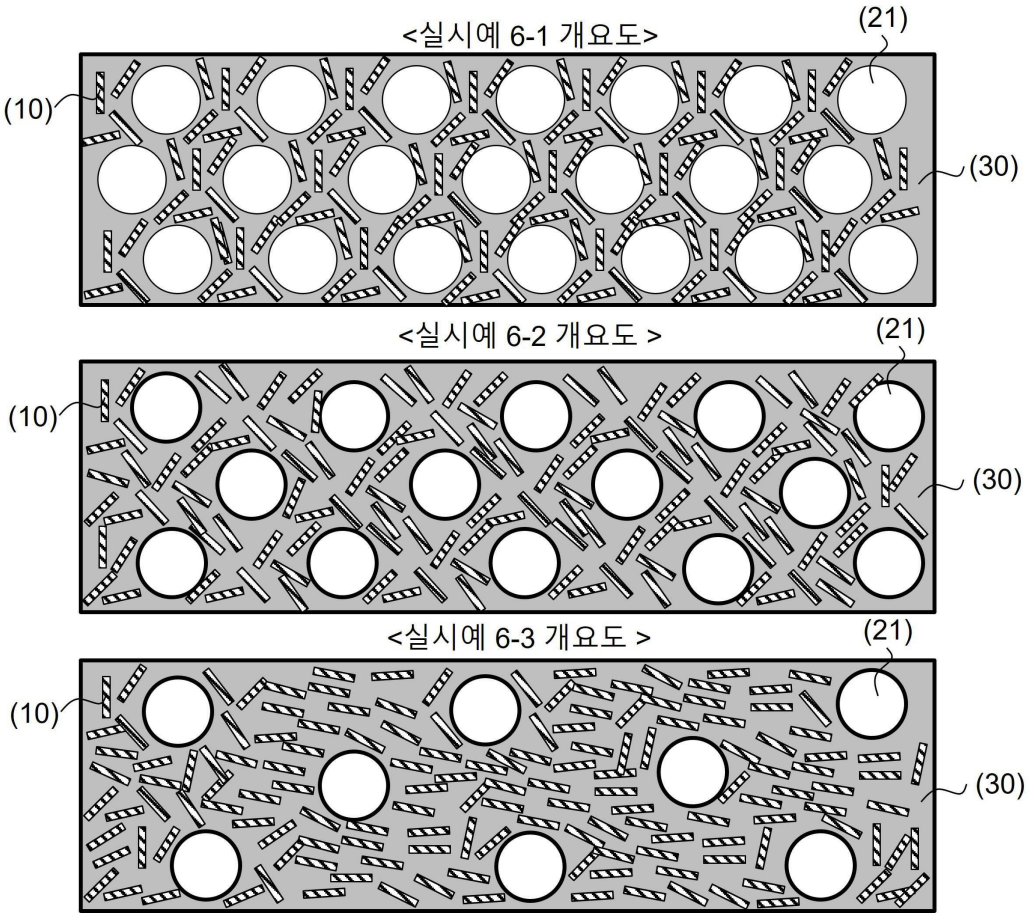
도면2



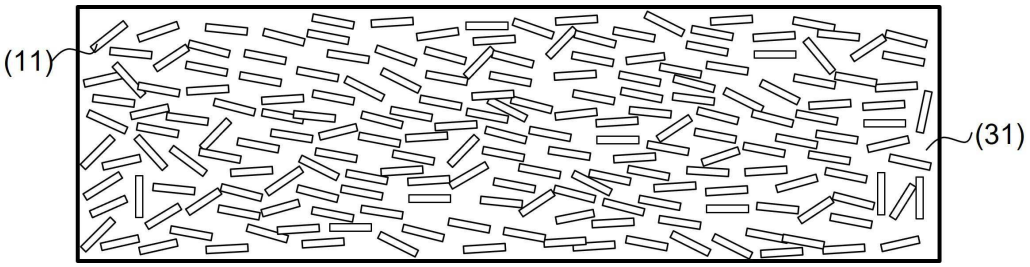
도면3



도면4

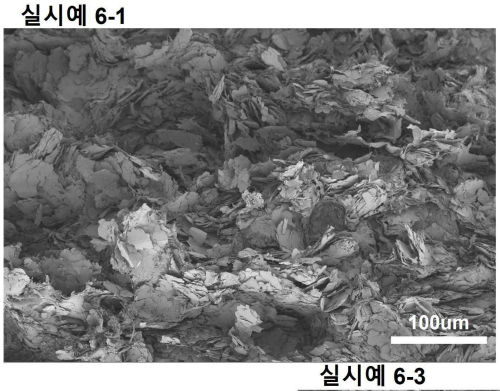


도면5

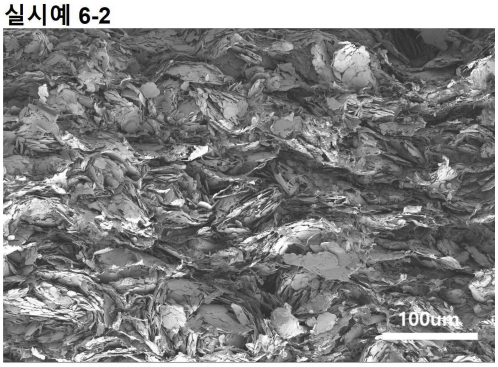


도면6

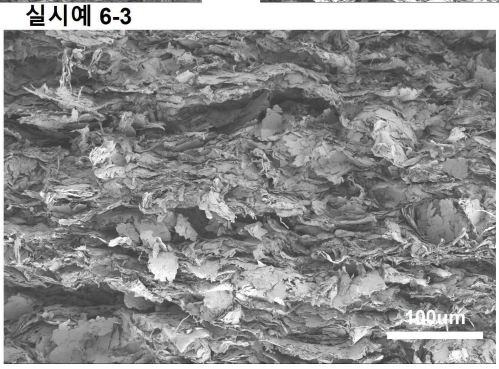
실시예 6-1



실시예 6-2

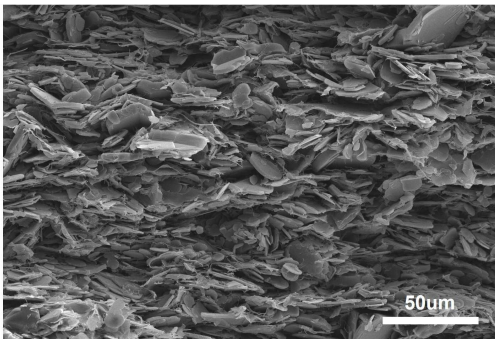


실시예 6-3



도면7

비교예 1



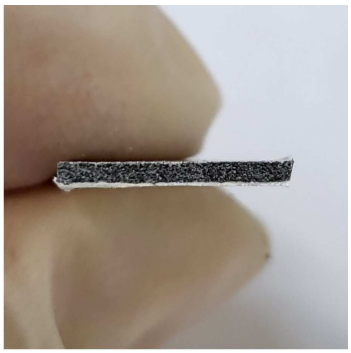
도면8



실시예 3의 방열층



실시예 3의 절연층



실시예 3의 단면