



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월16일

(11) 등록번호 10-1849073

(24) 등록일자 2018년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/20 (2006.01) *B32B 3/26* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) *C25D 7/06* (2006.01)
H05K 1/02 (2006.01) *H05K 7/20* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B32B 15/20 (2013.01)
B32B 3/263 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0140860

(22) 출원일자 2016년10월27일

심사청구일자 2017년08월04일

(65) 공개번호 10-2017-0054264

(43) 공개일자 2017년05월17일

(30) 우선권주장
 62/246,850 2015년10월27일 미국(US)
 15/288,346 2016년10월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020140147719 A
 JP2011162860 A
 US5326455 A
 US6291081 B1

(73) 특허권자
 장 춘 페트로케미컬 컴퍼니 리미티드
 대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지앙
 로드 넘버 301 7층

(72) 발명자
 쉐 쿨이-셴
 대만 타이페이 시티 104 종산 디스트릭트 송지앙
 로드 넘버301 7층

(74) 대리인
 특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 24 항

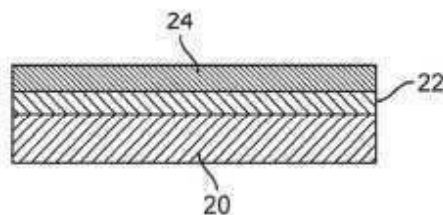
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 방열 구리 포일 및 그래핀 복합재료

(57) 요약

복합 방열 구조물을 제조하는 방법은 그래핀 파우더의 슬러리를 구리 포일 상에 증착하고, 슬러리를 건조하여 구리 포일과 접촉하는 그래핀의 레이어를 형성하며, 압력 하에서 그래핀의 레이어를 응고시켜 그래핀 레이어의 두께를 감소시키고 복합 방열 구조물을 회수함으로써 이루어진다. 또한 방열 구리 포일 및 복합 방열 구조물 및 이를 결합한 전자 장치가 여기서 개시된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B32B 9/007 (2013.01)

C25D 1/04 (2013.01)

C25D 3/38 (2013.01)

C25D 7/0614 (2013.01)

H05K 1/0203 (2013.01)

H05K 7/2039 (2013.01)

B32B 2255/06 (2013.01)

B32B 2307/302 (2013.01)

B32B 2457/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 90%보다 큰 구리 함량을 갖되, 상기 구리 함량은 $[\text{면적 중량}(\text{g}/\text{m}^2)/(\text{두께}(\mu\text{m}) \times 8.96(\text{g}/\text{cm}^3))] \times 100$ 으로 정의됨;
- (b) 280 내지 900 (g/m^2)의 범위의 면적 중량;
- (c) 구리 포일은 2개의 표면을 포함하고, 상기 표면은 드럼면 및 증착면을 포함하고;
- (d) 구리 포일의 증착면은 1.0 μm 을 초과하지 않는 표면 거칠기(R_z)를 갖고; 및
- (e) 구리 포일은 44 내지 68 dyne/cm의 범위로 표면 장력을 나타내는 방열 구리 포일.

청구항 2

제1항에 있어서,
드럼면의 표면 거칠기(R_z)는 2.5 μm 를 초과하지 않는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 3

제1항에 있어서,
구리 포일의 드럼면은 60°의 광입사각에서 180보다 작은 MD 광택을 나타내는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
드럼면의 표면 거칠기(R_z)는 1.1 내지 2.5 μm 의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 6

제1항에 있어서,
증착면의 표면 거칠기(R_z)는 0.3 내지 1.0 μm 의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 7

제1항에 있어서,
 $L^*a^*b^*$ 표색계를 기초하여, 증착면의 명도값(L^*)은, 20 내지 40의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

리 포일.

청구항 8

제7항에 있어서,

$L^*a^*b^*$ 표색계를 기초하여, 증착면의 a^* 값은 6 내지 11의 범위로 존재하고, 증착면의 b^* 값은 3 내지 8의 범위로 존재하는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 방열 구리 포일은 30 nm보다 큰 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 방열 구리 포일.

청구항 10

청구항 제1항에 따른 구리 포일;

접착 레이어; 및

압력 응고 그래핀 레이어 - 여기서, 상기 접착 레이어는 압력 응고 그래핀 레이어와 구리 포일의 접촉부의 반대편의 압력 응고 그래핀 레이어의 표면 또는 압력 응고 그래핀 레이어와 구리 포일의 접촉부의 반대편의 구리 포일의 표면 상에 존재한다 - 를 포함하는 복합 방열 구조물.

청구항 11

제10항에 있어서,

압력 응고 그래핀 레이어는 3 내지 50 μm 의 범위로 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 12

제10항에 있어서,

압력 응고 그래핀 레이어는 구리 포일 반대편의 표면을 포함하되, 상기 압력 응고 그래핀 레이어의 상기 표면은 $L^*a^*b^*$ 표색계를 기초하여, 20 내지 60의 범위로 명도값(L^*)을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 복합 방열 구조물은,

다른 압력 응고 그래핀 레이어를 더 포함하여, 2개의 압력 응고 그래핀 레이어들이 구리 포일의 드럼면 및 증착면 모두와 접촉하는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 14

제10항에 있어서,

압력 응고 그래핀 레이어는 카본 블랙, 흑연 및 이의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 전도성 재료, 수성 접착 바인더, 및 그래핀 파우더를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 15

전착 구리 포일 - 여기서, 상기 전착 구리 포일은 280 내지 900 g/m^2 의 범위로 면적 중량을 가지며; 2개의 표면들을 포함하고, 상기 표면들은 드럼면 및 증착면을 포함하며, 구리 포일의 증착면은 0.3 내지 1.0 μm 의 범위로 표면 거칠기(R_z)를 갖는다 - ;

구리 포일은 44 내지 68 dyne/cm 의 범위로 표면 장력을 나타내고;

상기 구리 포일과 조합하는 그래핀 레이어 - 여기서, 상기 그래핀 레이어는 구리 포일의 증착면 및 드럼면 중 적어도 하나의 면과 접촉한다 - 를 포함하되,

그래핀 레이어는 구리 포일 반대편의 표면을 포함하고, 상기 그래핀 레이어의 상기 표면은 $L^*a^*b^*$ 표색계를 기초하여, 20 내지 60의 범위로 명도값(L^*)을 갖는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 복합 방열 구조물은,

구리 포일의 드럼면 및 증착면 모두와 접촉하는 그래핀 레이어를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 17

제15항에 있어서,

구리 포일의 드럼면은 1.1 내지 2.5 μm 의 범위로 표면 거칠기(R_z)를 나타내는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 18

제15항에 있어서,

구리 포일의 드럼면은 60° 의 광입사각에서 180보다 작은 MD 광택을 나타내는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 19

삭제

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 복합 방열 구조물은,

접착 레이어 - 여기서, 접착 레이어는 구리 포일과 그래핀 레이어의 접촉부 반대편의 그래핀 레이어의 표면 또는 구리 포일과 그래핀 레이어의 접촉부 반대편의 구리 포일의 표면 상에 존재한다 - 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 방열 구조물.

청구항 21

제20항에 따른 복합 방열 구조물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 22

복합 방열 구조물을 형성하는 방법에 있어서,

드럼면 및 증착면을 갖는 청구항 1에 따른 방열 구리 포일을 제공하는 단계;

방열 구리 포일의 증착면 상에 그래핀 파우더의 슬러리를 코팅하는 단계;

슬러리를 건조하여 방열 구리 포일의 증착면과 접촉하는 그래핀 레이어를 형성하는 단계 - 여기서, 상기 그래핀 레이어는 제1두께를 갖는다 - ;

압력 하에서 방열 구리 포일과 조합하여 그래핀 레이어를 응고시킴으로써 그래핀 레이어의 제1두께를 감소시켜 방열 구리 포일과 접촉하는 그래핀의 감소된 두께를 형성하는 단계; 및

복합 방열 구조물을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 방법은,

감소 단계 이후에 그래핀 레이어에 접착 레이어를 도포하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 방법은,

방열 구리 포일의 드럼면 상에 그래핀 파우더의 추가 슬러리를 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

슬러리는 수성 슬러리인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제22항에 있어서,

그래핀 레이어의 제1두께를 감소시키는 단계는 롤러 프레스로 적어도 1000 kg의 압력으로 방열 구리 포일과 그래핀 레이어를 응고시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

스마트 장치, 예를 들어, 스마트폰 및 웨어러블(wearable)은 다기능화되며 중량이 더 경량화되며, 장치의 매스(mass), 열관리가 더욱더 중요하게 된다. 열발생이 부품들, 예컨대 트랜지스터, 백라이트 모듈 및 배터리로부터 감소되거나 또는 제거될 수 있는 방법은 이런 장치들의 종합적인 디자인 및 구조에 대하여 중대한 과제이다. 본 개시는 구리 포일 및 그래핀의 복합재료, 이를 포함하는 구조물 및 이런 장치들에 의해 생성된 열을 관리하는 데에 있어 이런 복합재료 및 구조물을 이용하는 스마트 장치의 열 관리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지금까지, 열분해 흑연 시트는 방열 부품으로서 사용되었다. 하지만, 열분해 흑연 시트는 꽤 취성이 있고 균열되거나 분쇄되기 꽤 쉬울 뿐 아니라, 제조하기에 꽤 비싸다. 열분해 흑연 시트들은 두 단계 공정에 의해 폴리이미드(PI) 필름으로 제조된다. 제1단계는 PI 필름이 갈색으로부터 흑색으로 색이 변하는, 1000℃ 내지 1400℃ 환경에서 이루어지는, 탄화 공정이다. 제2단계는 탄소 원자가 흑연 구조로 재배열되는, 1800℃ 내지 3000℃ 환경에서 이루어지는, 흑연화 단계이다. 또한 열분해 흑연 시트는 꽤 취성이 있고 운반 및 조작 동안에, 특히 전자 장치 상의 설치 동안의 조작 동안에 균열되거나 파쇄되는 경향이 있다. 특히 만약 균열로 인해 결과적인 흑연 시트의 높은 손실률이 존재한다면, 고온의 발생과 관련된 에너지 비용은 꽤 비싸다. 따라서, 방열을 위한 부품으로서 열분해 흑연 시트에 대하여 덜 비싸고 구조적으로 더 양호한 대안을 제공할 필요성이 존재한다.

[0003] 그래핀 생성이 전체 개시가 여기서 참조에 의해 포함되는, 미국 특허 7,071,258호에 서술된다. 그래핀은 다양한 전구체 폴리머, 예컨대 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유 및 페놀-포름알데히드 레진, 또는 열처리 석유 또는 석탄 타르 피치(tar pitch)를 부분적으로 또는 전체적으로 탄화하고, 결과적인 탄소 또는 흑연-형 구조물을 박리하며, 나노 크기가 되도록 박리된 구조물의 기계적 마멸(예를 들어, 볼 밀링)에 의해 생성될 수 있다. 비록 앞서 말한 특허가 NGP 강화 복합재료를 획득하도록 매트릭스재료에 나노 크기 그래핀 플레이트(NGP) 재료의 결합을 서술하더라도, 그래핀 코팅 금속 시트를 제조하는 개시가 전혀 존재하지 않고, 구리 포일/그래핀 복합재료의 개시가 전혀 존재하지 않는다.

발명의 내용

[0004] 이어지는 상세한 설명에서, 비록 도면들에서 상이한 모습으로 도시되더라도, 동일한 숫자 표시는 공통 요소들에 이용된다.

[0005] 일 구체예에서, 90%보다 큰 구리 함량을 갖고; 면적 중량이 280 내지 900 (g/m^2)의 범위로 존재하며, 2개의 표면을 포함하고, 상기 표면은 드럼면(drum-side) 및 증착면(deposited-side)을 포함하되, 증착면이 1.0 μm 를 초과하지 않는 표면 거칠기(Rz)를 포함하는 방열 구리 포일이 개시된다.

[0006] 추가 구체예에서, 열분해 흑연 시트에 대하여 방열 특성이 동일한 방열 부품은 구리 포일 및 그래핀의 복합재료의 형태를 취할 수 있다.

[0007] 다른 구체예들에서, 방열 구조물은 복합재료가 종래 기술에 대하여 알려진 열분해 흑연 시트보다 큰 유연성을 갖는, 그래핀/구리 포일 복합재료 필름을 포함한다.

[0008] 다른 추가 구체예들에서, 스마트 장치는 복합 구조물이 형태가 평평할 수 있거나, 또는 배터리, 장치의 디스플레이를 위한 백라이트 모듈 및 다른 부품들을 포함하나 이에 한정되지 않는, 스마트 장치들의 부품들에 대한 방열 표면을 제공하도록 3차원 구조물을 포함할 수 있는, 복합 구리 포일 및 그래핀을 포함하는 새로운 클래스의 방열 구조물을 포함한다.

[0009] 복합 방열 부품들 및 구조물들은 제조하고 스마트 장치에 설치하기에 덜 비싸다. 게다가, 구리 포일-그래핀 복합재료의 증가된 유연성 때문에, 종래 기술의 열분해 흑연 시트보다 조작하고 조립하기에 더 쉽고, 조작하고 스마트 장치에 조립하는 데에 있어 덜 파손되는 경향이 있다.

[0010] 또한, 구리 포일-그래핀 복합재료가 재작업하기에 더 쉽기에, 복합재료는 부품의 유효 수명을 연장하고 환경에 대한 수요를 감소시키면서, 재활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1(종래 기술)은 아이폰 4s에서 열분해 흑연 시트의 배치의 사진이다.

도 2는 단일면 코팅된 그래핀/구리 포일 복합재료의 개략도이다.

도 3은 양면 코팅된 그래핀/구리 포일/그래핀 복합재료의 개략도이다.

도 4는 방열 시험 장치의 개략도이다.

도 5a, 도 5b 및 도 5c는 도 4의 방열 시험 장치의 다양한 부분들의 개략도들이다.

도 6a는 낮은 표면 거칠기(Rz)를 갖는 구리 포일의 개략도이다.

도 6b는 도 6a의 구리 포일보다 큰 표면 거칠기(Rz)를 갖는 구리 포일의 개략도이다.

도 7은 (g/m² 단위) 면적 중량에 대한 (°C 단위) 평형 온도의 그래프이다.

도 8은 추가 접착 레이어를 더한 구리 포일-그래핀 복합재료의 개략도이다.

도 9는 각각 (nm 단위) 입자 크기에 대한 (°C 단위) 평형 온도의 접착 레이어를 갖는, (그래핀 레이어가 없는) 롤링된 구리 포일(rolled copper foil)에 대한 (그래핀 레이어가 없는) 전착(ED) 구리 포일의 비교의 그래프이다.

도 10은 도 9의 그래프에서 시험된 접착 레이어 및 ED 구리 포일의 개략도이다.

도 11a, 도 11b 및 도 11c는 ED 구리 포일의 증착면(deposited-side)의 (nm 단위) 입자 크기에 대한 각각의 색 L*, 색 a* 및 색 b* 각각의 그래프이다.

도 12a 및 도 12b는 각각 그래핀의 단일면 코팅을 갖는 구리 포일, 및 그래핀의 양면 코팅을 갖는 구리 포일을 통해 이루어진 바와 같은 방열에 대한 개략도이다.

도 13a, 도 13b 및 도 13c는 각각, 구리 포일 표면의 3개의 상이한 표면 거칠기(Rz) 구체예들을 개략적으로 도시한다.

도 14는 그래핀의 수성 슬러리의 디웨팅(de-wetting)을 도시하는 구리 포일의 사진이다.

다양한 양상이 도면들에 도시된 방식 및 방편에 한정되지 않는다는 것이 이해되어야만 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 개방된 애플 아이폰 4s의 사진인, 도 1(종래 기술)에 도시된 바와 같이, 열분해 흑연 시트들(10, 11, 12)은 과도한 열로부터 폰의 부품을 차폐하는 데에 이용된다. 이런 폰에서 과도한 열의 이러한 구역은 열분해 흑연 시트(10, 11, 12) 중 하나에 의해 덮이는 바와 같이 (모두 미도시된) 트랜지스터, 백라이트 모듈 및 배터리를 포함한다.
- [0013] 열분해 흑연 시트는 탄소질 필름, 예컨대 폴리이미드(PI) 필름을, 상기에 언급된 바와 같은 열분해 흑연 시트로 변화시키는 데에 필요한 에너지의 고비용으로 인해 제조하는 데에 꽤 비싸다.
- [0014] 더욱이, 결과적인 열분해 흑연 시트는 꽤 취성이 있고 파손되기에 쉽다. 일단 파손되면, 열분해 흑연 시트는 의도된 목적(방열)에 적절하지 않고 열분해 흑연 시트를 제조하는 데에 사용되는 에너지의 고비용 및 원재료의 전체 손실을 야기하면서, 폐기되어야만 한다.
- [0015] 발명자들은 열분해 시트들의 방열 특성 모두를 가지나, 결점들을 전혀 갖지 않는 대안적인 재료를 발견하여 왔다. 대안적인 재료는 제조하기 위한 비용이 낮고, 종래 기술의 열분해 흑연 시트보다 훨씬 더 유연성을 가지며, 이에 따라 3차원 구조물로서 형상화될 수 있고, 비록 손상되더라도 재활용가능하며 이에 의해 제조에 이용되는 원재료를 회수한다.
- [0016] 일 구체예에서, 대안적인 재료는 그래핀/구리 포일 복합 필름을 포함한다. 복합재료는 도 2에 도시되되, 20은 복합재료의 구리 포일을 도시하고, 22는 그래핀 레이어를 도시한다. 또한 스마트폰, 웨어러블을 포함하는 전자 장치의 원하는 영역 및 전자 장치의 다른 고열 발생/차폐 영역에 복합재료를 도포하기 위한 방편으로서, 장치의 원하는 영역에 복합재료를 접합하도록 선택적인 접착 레이어(24)가 존재한다.
- [0017] 공간이 전자 장치에서 제한되기에, 구리 포일의 두께는 제한된다. 하지만, 전착(ED) 구리 포일로서 생성된 구리 호일을 제공할 때, 음극 드럼 반대편의 면, 즉, 보통 증착면(deposited-side)으로서 알려지는, 전해질 배스에 인접한 구리 포일의 면은 드럼면(drum-side)으로서 알려지는, 음극 드럼에 인접하였던 포일의 면보다 큰 표면 거칠기를 갖는다. 음극 드럼의 표면이 원한다면 미러 피니시(mirror finish)로, 연마함으로써 제어될 수 있기에, 증착면은 도 6b에 개략적으로 도시된 바와 같이 거칠게 된 표면(66)을 나타낸다. 구리 포일의 동일한 두께에 대하여, (도 6a에 도시된) 표면(64)의 훨씬 더 작은 표면 거칠기(Rz)에 비교하여, 도 6a의 구리 포일(60)은 도 6b의 구리 포일(62)보다 많은 구리를 함유한다. 도 6b의 구리 포일(62)에 비교하여, 동일한 두께에 대하여 더 높은 구리 함량(구리 함량(%) = [면적 중량(g/m²)/(두께(μm) x 8.96(g/cm³))] x 100 > 90; 여기서 두께는 마이크로미터(micrometer)에 의해 측정된다)을 갖는, 도 6a의 구리 포일(60)은 동일한 두께(T)의 구리 포일(62)보다, 양호한 방열기(dissipator of heat)이다.

- [0018] 발명자들은 복합재료에서 구리 포일의 드럼면의 최상의 표면 거칠기(Rz)가 0.5 내지 2.5 μm 의 범위로 존재한다는 것을 발견하여 왔다. 만약 표면 거칠기(Rz)가 0.5 μm 보다 작으면, 구리 포일과 그래핀 레이어 사이의 약한 접착력이 존재할 뿐 아니라, 표면적이 더 작아, 방열이 낮고 받아들일 수 없다. 반면에, 만약 표면 거칠기(Rz)가 2.5 μm 보다 크면, 포일의 구리 함량이 너무 낮아, 또한 방열이 낮고 받아들일 수 없다.
- [0019] 0.5 내지 2.5 μm 의 범위는 가장 넓은 범위를 나타낸다는 것이 이해되어야 하나, 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.3; 1.4; 1.5; 1.6; 1.7; 1.8; 1.9; 2.0; 2.1; 2.2; 2.3 및 2.4 μm 를 갖는 범위는 복합재료에 사용되는 구리 포일의 어떤 특정 드럼면의 절대적인 표면 거칠기(Rz) 뿐 아니라, 범위의 최소단(minimum end) 또는 최대단(maximum end)일 수 있다는 것이 명확하게 이해된 것이다.
- [0020] 반면에, 구리 포일의 증착면의 표면 거칠기(Rz)는 0.3 내지 1.0 μm 의 범위로 존재해야 한다. 증착면의 표면 거칠기(Rz)가 이런 범위의 하한에 존재할 때, 그래핀 레이어의 코팅은 더 균일하나, 만약 증착면의 표면 거칠기(Rz)가 0.3 μm 보다 작다면, 구리 포일과 그래핀 레이어 사이의 접착력은 약하다. 0.3 내지 1.0 μm 의 범위는 구리 포일의 증착면에 대한 표면 거칠기의 가장 넓은 범위를 나타낸다는 것이 이해되어야 하나, 0.35; 0.4; 0.45; 0.5; 0.55; 0.6; 0.65; 0.7; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9 및 0.95 μm 를 갖는 범위는 복합재료에 사용되는 구리 포일의 어떤 특정 증착면의 절대적인 표면 거칠기(Rz) 뿐 아니라, 범위의 최소단 또는 최대단일 수 있다는 것이 명확하게 이해된 것이다.
- [0021] 도 2에 도시된 바와 같은, 일 구체예에서, 접착 레이어(24)의 두께는 30 μm 이고; 그래핀 레이어(22)의 두께는 15 μm 이며, 단지 구리 레이어(20)는 변화도록 허용된다. 도 7의 그래프에 도시된 바와 같이, 더 두꺼운 구리 포일은 최상의 방열값을 갖고, 특히 여기서 구리 포일(20)의 구리 함량은 높다. 도 7과 관련하여, 단지 구리 포일 두께는 상이한 구리 포일 두께에만 기인한 변화를 보이도록 일정한 그래핀 레이어 두께에 따라 변화되고 있다. 도 9에서 롤링된 구리 포일(rolled copper foil)에 비교될 때, 30 내지 45 nm의 범위에서 입자 크기(입자 크기는 세러 방정식($D(\text{입자 크기}) = K\lambda / B\cos\theta$)에 의해 XRD (X-선 회절) 피크들로부터 산출되었으며, 여기서 λ 는 파장(\AA)이고, B는 기구 브로드닝(broadening)을 위하여 보정된 FWHM (라디안)이며, θ 는 브랙각이고, K는 0.9 내지 1의 결정 형상 인자이다.)를 갖는 전착(ED) 구리 포일은 롤링된 구리 포일 및 더 작은 입자 크기를 갖는 ED 포일 모두에 대하여, 양호한 평형 온도를 부여한다. 30 내지 45 nm의 범위는 가장 넓은 범위를 나타낸다는 것이 이해되어야 하나, 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43 및 44 nm를 갖는 범위는 복합재료에 사용된 어떤 특정 포일의 절대적인 입자 크기뿐 아니라, 범위의 최소단 또는 최대단일 수 있다는 것이 명확하게 이해된 것이다. 도 9의 그래프에서, (도 10에 도시된 바와 같이) 구리 포일(101) 및 접착제(102)만이 그래핀 레이어 없이, 시험에 이용되어, 구리 포일의 특성은 평가될 수 있었다는 것이 더 이해될 수 있다. 전착(ED) 구리 포일의 결정 입자 크기를 제어하도록 전착 조건(예를 들어, 유기 첨가제 농도, 전류 밀도, 전해질 배스에서 용액의 온도)를 조절할 수 있다. 구리 포일은 큰 입자 크기를 가질 때, 양호한 방열 특성을 나타낸다. 발명자들은 더 작은 결정 입자 크기를 갖는 구리 포일에서보다 더 작은 입자 경계들이 존재하기 때문에 양호한 방열 특성이 존재한다는 이론을 제시한다.
- [0022] 도 11a, 도 11b 및 도 11c는 각각, 증착면 색을 위한 입자 크기에 대한 색 L^* ; 색 a^* 및 색 b^* 의 그래프이다. 입자 크기가 30 nm보다 클 때, 구리 포일은 양호한 방열을 갖는다. 특정 증착면 색 L^* 은 도 11a에서 20 내지 40의 범위로 존재한다. 증착면 색 a^* 은 도 11b에서 6 내지 11의 범위로 존재하고 증착면 색 b^* 는 도 11c에서 3 내지 8의 범위로 존재한다. 물체의 색은 일반적으로 3개의 인자들에 관련된다: 밝기(명도)(L^*), 색상(색조)(a^*), 및 채도(선명도)(b^*). 이런 인자들을 정확하게 측정하고 표현하기 위하여, 값으로서 객관적으로 표현하기 위하여 표색계가 이용된다. $L^*a^*b^*$ 표색계는 JIS Z 8729에서 서술된 표색계이다.
- [0023] 그래핀 레이어가 구리 포일에 추가될 때, 그래핀/구리 포일 복합재료의 방열은 열분해 흑연 시트에 동등하다. 방열의 특성이 동등할 뿐 아니라, 복합 그래핀/구리 포일을 생산하는 비용은 동등한 방열 특성의 열분해 시트를 제공하는 비용보다 훨씬 적다.
- [0024] 또한, 열분해 흑연 시트는 꽤 취성이 있고 선적/조작 및 전자 장치로의 설치에 있어 균열될 수 있거나 또는 그렇지 않으면 손상될 수 있다. 복합 그래핀/구리 포일은 종래 기술의 열분해 흑연 시트보다 훨씬 더 유연하고 조작 및 설치 동안에 덜 균열되는 경향이 있다. 만약 손상된다면, 종래 기술의 열분해 흑연 시트는 폐기되어야만 하는 반면에, 구체예들의 복합 그래핀/구리 포일은 만약 손상된다면, 성분을 회수하도록 재활용될 수 있다. 높은 열 캠페인(campaigns)이 열분해 흑연 시트를 생성하는 데에 필요하다는 것을 고려하면, 열분해 흑연 시트가

손상되고 결코 회수될 수 없을 때 종래 기술의 열분해 흑연 시트를 생성하는 데에 소모되는 에너지는 허비된다.

[0025] 그래핀은 기관 상에 그래핀을 코팅함으로써 열의 신속하고 균질한 확산을 발생시키는, 두드러진 열전도 성능을 갖는다. 기관이 개시된 구체예들에서와 같이 구리 포일일 때, 각각의 부품은 방열 기능을 제공한다. 한편, 그래핀 코팅은 복사 면적 및 효율을 향상시키는 열복사를 제공하는 스케일 구조물(scale structure)을 형성하고, 이에 의해 온도를 상당히 감소시킨다.

[0026] 본 개시의 구체예들에서, 복합재료는 몇몇의 형태를 취할 수 있다.

[0027] 도 12a에 도시된 발명의 일 구체예에 따라, 단일 그래핀 레이어(120)는 전착 구리 포일(122) 상에 코팅될 수 있다. 열전도성 접착제(124)는 구리 포일/그래핀 복합재료를 전자 장치(126)의 일부에 부착하기 위하여 그래핀 레이어(120) 상에 도포될 수 있다. 몇몇의 경우들에서, 열전도성 접착 레이어는 그래핀 코팅된 구리 포일의 구리 포일 면 상에 도포될 수 있다. 이런 경우에 열원(121)은 구리 포일을 향하고, 구리 포일에 의해 신속하게 흡수되며 구리 포일(122)의 면적을 따라 이동하고, 보호하고 있는 전자 장치(126)의 일부에 영향을 미칠 수 있기 이전에 그래핀 레이어(120)에 의해 소멸된다. 본 구체예에서, 구리 포일(122)의 각각의 면(123, 125) 상의 표면 거칠기(Rz)를 낮추는 것이 선호된다. 드럼면(123) 상의 표면 거칠기(Rz)는 음극(드럼) 표면을 연마함으로써 제어된다. 그래핀 레이어(120)에 인접한, 증착면(125)의 표면 거칠기(Rz)는, 전착 구리 포일(122)이 형성되는 구리 설페이트 전해질 용액에 유기 첨가제를 첨가함으로써 제어된다. 본 구체예에서, 증착면(125) 표면 거칠기(Rz)는 드럼면(123) 표면 거칠기(Rz)보다 낮고, 그래서 ED 구리 포일의 증착면 상에 그래핀 레이어를 코팅하고 열을 향하도록 구리 포일의 드럼면을 갖는 것이 더 양호하다. 상기에 서술된 바와 같은 표면 거칠기(Rz)의 제어는 구리 포일(122)과 그래핀 레이어(120) 사이의 접착력을 제어할 뿐 아니라, 구리 포일(122)에서 적절한 구리 함량을 보장하여 열을 흡수하도록 요구된다.

[0028] 구리 포일은 쉽게 열을 흡수하고, 그래핀 레이어는 열을 쉽게 전도하고 복사한다. 구리 포일 구체예의 단일 그래핀 코팅에서, 열원을 향하는 구리 포일을 갖는 것이 더 양호하다. 방열 복합 구조물에 사용되는 구리 포일의 구리 함량을 최소화하기 위하여, ED 구리 포일의 드럼면 및 증착면 모두의 표면 거칠기(Rz)를 제어하거나 또는 감소시키는 것이 바람직하다. ED 구리 포일의 드럼면의 표면 거칠기가 구리 포일의 드럼면이 전착되는 음극 드럼 표면을 연마함으로써 제어될 수 있는 반면에, 증착면 표면 거칠기(Rz)는 구리 포일이 형성된 구리 설페이트 전해질 용액에 유기 첨가제를 첨가함으로써 제어된다. 증착면 거칠기가 드럼면보다 낮을 때, 구리 포일의 증착면 상에 그래핀 레이어를 형성하고 열원을 향하는 구리 포일의 드럼면을 갖는 것이 더 양호하다.

[0029] 도 12b에 도시된 다른 구체예에서, 구리 포일(132)은 드럼면(133) 및 증착면(135) 모두에 양면 그래핀 코팅(130, 137)을 갖는다. 열원(131)은 직접 하나의 그래핀 레이어(130)를 향한다. 구리 포일 상의 양면 그래핀 코팅의 방열 성능은 단일 레이어 코팅보다 양호하나, 양면 레이어 코팅에 사용된 그래핀의 비용의 예산을 고려하면, 단일 레이어 코팅은 적절한 보호를 제공하는 것 같다.

[0030] 도 12b의 구체예에서, 열전도성 접착제(124)는 구리 포일/그래핀 복합재료를 전자 장치(126)의 일부에 부착하기 위하여 그래핀 레이어(137) 상에 도포될 수 있다. 구리 포일 상에 양면 그래핀 코팅이 생성될 때, 모든 코팅들은 도포될 수 있고 동시에 건조될 수 있으며, 그 후에 응고될 수 있다. 대안적으로, 각각의 면 코팅은 각각의 코팅의 도포하는 도중에 건조하면서, 연속하여 도포될 수 있다. 만약 응고는 건조 이후에 모든 그래핀 코팅 레이어들 상에 동시에 수행된다면 최상이다.

[0031] 도 3은 특정한 경우에, 궁극의 열 보호가 필요할 때, 양면 코팅의 구체예가 최대 방열 성능을 위한 필요를 만족시키는, 복합 방열 복합 구조물의 도면이다. 도 3에서, 구리 포일(20)은 바람직하게는 증착면 상에서, 그래핀 레이어(22)와 접촉한다. 도 2에서와 같이, 접착 레이어(24)는 또한 구리 포일(20)의 증착면과 그래핀 레이어(22)의 인터페이스 반대편인, 도 3에서 그래핀 레이어(22)의 표면(25) 상에 존재한다. 제2그래핀 레이어(26)는 도 3에 도시된 바와 같이 구리 포일(20)의 드럼면에 존재할 수 있다.

[0032] 도 4는 일반적인 방열 시험 장치(40)의 측면도를 도시한다. 히터(41)(10 x 10 x 0.125 mm의 일반적 치수)는 마더보드(42)를 시뮬레이션하도록 0.1 mm의 구리 포일로 덮이는 2mm 두께의 아크릴 시트 상에 위치된다(요소(42)의 총 두께는 2.1 mm이다). (또한 0.1 mm 구리 포일로 덮이는) 또 하나의 2mm 두께의 아크릴 시트는 배터리(43)를 시뮬레이션하는 데에 이용된다. 2mm 두께의 아크릴 시트(44)는 전자 장치의 커버를 시뮬레이션하는 데에 이용된다. 열 센서들은 지점 1(45) 및 지점 2(46)에 제공되어 온도를 측정한다. 방열 시트(47)는 히터(41)의 영향으로부터 열 센서들(45, 46)을 보호한다. 히터(41)는 3.4W의 전력으로 작동되고 20분의 온도 평형 시간을 산출한다.

- [0033] 도 5a, 도 5b 및 도 5c는 각각, 도 4의 도면의 부품들을 도시하되, 도 5a는 시물레이션되는 마더보드(42) 상에 히터(41)를 포함한다. 도 5b는 방열 시트(47)를 도시하는 반면에, 도 5c는 각각, 지점 1 및 지점 2에서 열 센서들(45, 46)을 갖는, 도 5b와는 다른 측면도이다. 도 5b에서 방열 시트(47)는 구리 포일로부터 벗어난 그래핀 표면 상의 접착 레이어를 갖는 구리 포일의 증착면 상의 단일면 그래핀 레이어이다. 접착제가 도포될 그래핀 표면은 바람직하게는 1.5 μm 보다 큰 표면 거칠기(R_z)를 가져야 한다는 것이 발견되어 왔다.
- [0034] 평형 온도 = 지점-1 온도 - 지점-2 온도. 평형 온도는 더 낮을수록, 더 양호하다.
- [0035] 단일 그래핀 레이어/구리 포일 복합재료(50)인, 도 8의 구체예에서, 단일 그래핀 레이어(55)는 구리 포일(53)의 증착면(54)에 도포된다. (그래핀 레이어와 구리 포일 사이의 인터페이스 반대편인) 그래핀 레이어(55)의 표면(56)은 접착 레이어(57)와의 양호한 표면 접촉력을 제공하기 위하여 1.5 μm 보다 큰 표면 거칠기(R_z)를 갖는다. 접착 레이어(57)는 전자 장치의 다양한 부분에서 구리 포일/그래핀 복합재료의 도포를 용이하게 한다. 이러한 전자 장치는 휴대용 컴퓨터 장치, 예컨대 스마트폰, 태블릿, 노트북패드 및 방열이 전자 장치의 중량 또는 부피에 불필요하게 추가하지 않고 요구되는 유사한 장치를 포함한다.
- [0036] 도 13a, 도 13b 및 도 13c에 도시된 구체예들은 각각, 구리 포일 표면의 3개의 상이한 표면 거칠기(R_z) 구체예들이 구리 포일 표면의 표면적에 영향을 줄 수 있다는 것을 개략적으로 도시한다.
- [0037] 도 13a는 중간 표면적을 갖는 중간 광택, 높은 거칠기를 도시하고, 도 13b는 큰 표면적을 갖는 낮은 광택, 높은 거칠기를 도시하며, 도 13c는 작은 표면적을 갖는 높은 광택, 낮은 거칠기를 도시한다.
- [0038] 드럼면의 표면 거칠기(R_z)는 1.1 내지 2.5 μm 의 범위에서 최상이고, MD (기계 방향) 광택은 최상으로 60°의 광 입사각에서 180보다 낮다.
- [0039] 드럼면에 대한 다양한 표면 거칠기 값들의 의미는 다음과 같다:
- [0040] 만약 구리 포일이 2.5 μm 보다 큰 표면 거칠기(R_z)를 갖는다면, 포일의 구리 함량은 더 낮을 것이고, 방열 성능은 약할 것이며;
- [0041] 만약 구리 포일의 드럼면의 MD 광택이 60°의 광 입사각에서 180보다 크다면, 표면적은 작을 것이고, 열흡수는 약할 것이다.
- [0042] 만약 2개의 샘플들, (a) 및 (b)의 구리 포일이 동일한 표면 거칠기(R_z)를 가졌으나, (b)가 (a)보다 낮은 MD 광택을 가졌으면, (b)는 (a)보다 큰 표면적을 가질 것이다. 구리 포일이 드럼면 상에서 더 큰 표면 거칠기(R_z) 및 더 낮은 MD 광택을 가질 때, 이는 드럼면의 표면적이 더 크고, 열 흡수에 있어 양호 성능을 갖는다는 것을 의미한다. 하지만, 광택 및 표면 거칠기(R_z)는 역 관계가 아니라는 것이 이해되어야 한다. 적절한 고르지 않는 급등이 거칠기 표면 상에서 발생하지 않고 이에 따라 균일한 낮은 표면 거칠기(R_z)가 제공될 때, 외관은 광택이 난다. 반면에, 적절한 고르지 않는 급등이 거칠기 표면 상에 발생하고 이에 따라, 균일한 낮은 표면 거칠기(R_z)가 제공되지 않으면, 외관은 반 정도 광택이 나거나, 탁하다.
- [0043] 증착면의 표면 거칠기(R_z)는 0.3 내지 1.0 μm 의 범위에서 최상으로 존재한다.
- [0044] 증착면에 대한 다양한 표면 거칠기 값의 의미는 다음과 같다:
- [0045] 증착면의 표면 거칠기(R_z)가 더 낮을 때, 그래핀 레이어의 코팅은 더 균일하나, 만약 증착면의 표면 거칠기(R_z)가 0.3 μm 보다 낮을 때, 구리 포일과 그래핀 레이어 사이의 접착력은 약하다.
- [0046] 그래핀 레이어를 코팅하기 위한 슬러리는 리튬 이온 배터리를 위한 양극 슬러리와 꽤 유사하다. 슬러리는 용매 슬러리 또는 수성 슬러리일 수 있다. 수성 슬러리가 비용이 낮고, 안전하며 환경적으로 친화적이기 때문에, 방열 시트 응용을 위하여, 수성 슬러리는 더 양호하다. 건조 이후에, 만약 그래핀 레이어가 현저하게 적은 잔류수를 함유한다면, 복합재료 방열 시트에 해롭지 않으나, 리튬 이온 배터리에 해로울 것이다.
- [0047] 수성 슬러리가 양호한 선택이기 때문에, 수성 슬러리에 대하여 높은 친화도를 갖기 위하여, 구리 포일 표면은 높은 표면 장력을 가져야 하고, 표면 장력이 더 높을수록, 더 양호하다. 만약 슬러리 코팅 이후에, 구리 포일 표면의 표면 장력이 너무 낮다면, 디웨팅(dewetting) 효과를 갖는 것이 쉽다. 이러한 것은 도 14의 사진에 도시되되, 여기서 우측 하부 사분면에서 백색 반점들은 디웨팅을 나타낸다.
- [0048] 구리 포일 표면의 최상의 표면 장력은 44 내지 68 dyne/cm의 범위로 존재한다. 만약 구리 포일의 표면 장력이 44 dyne/cm보다 낮다면, 수성 바인더로서 작용하는 스티렌-부타디엔 러버("SBR")는 농축되기 쉽고 분산성이 약

하다.

[0049] 구리 포일 표면이 낮은 표면 거칠기(Rz)를 가질 때, 이는 수성 슬러리에 대한 더 높은 친화도를 갖는다.

[0050] 다음의 일반적인 관찰이 주목되어 왔다:

[0051] 그래핀 슬러리는 구리 포일의 표면 상에 코팅되었고 90℃로 유지된 오븐에서 건조되었다. 건조 이후에, 그래핀 레이어는 조밀하지 않고, 공기는 그래핀 레이어에 존재하며, 열 전도율은 양호하지 않다. 하지만, 압력 응고 하에서, 그래핀 레이어는 조밀하게 되고, 공기 보이드(air void)들은 감소되거나 또는 제거되며, 열 전도율은 받아들일 수 있어, 복합 구리 포일/응고 그래핀 레이어는 열분해 그래핀 시트와 비교할만한 특성을 갖는다.

[0052] 만약 그래핀 레이어 표면의 명도(L^*)가 높다면, 그래핀 재료는 조밀하게 존재하고(보이드들의 양이 작다) 반사율이 높다. 만약 명도(L^*)가 너무 높다면, 그래핀 레이어의 전도율은 양호하나, 열 복사는 약하다. 만약 명도(L^*)가 너무 낮다면, 보이드들의 양은 상당하고, 그래핀 레이어의 열 전도율은 약하나, 열 복사는 명도(L^*)가 높은 결과보다 양호하다.

[0053] 따라서, 그래핀 레이어 표면의 최상의 명도(L^*)는 20 내지 60의 범위에 존재한다.

[0054] 그래핀 레이어의 최상의 두께는 3 내지 50 μm 의 범위에 존재한다. 만약 그래핀 두께가 3 μm 보다 낮다면, 그래핀 레이어는 완전히 구리 포일 표면을 덮을 수 없고 열 전도율은 나쁘다. 그래핀 레이어 두께가 50 μm 를 초과할 때, 비용은 높고 방열에 있어 증가는 현저하지 않다.

[0055] 그래핀 레이어의 최상의 표면 거칠기(Rz)는 1.5 μm 보다 크다. 표면 거칠기(Rz)가 1.5 μm 보다 클 때, 그래핀 레이어는 양호한 열 복사 특성을 갖는다.

[0057] 실시예들

[0058] 실시예 1

[0059] 전착 구리 포일의 제조

[0060] 구리 와이어는 50 wt% 황산 수용액으로 용해되었고 100 g/l의 황산 및 320 g/l의 구리 설페이트($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 함유한 구리 설페이트 전해질을 조제하였다. 구리 설페이트 전해질의 리터 당에 대하여, 7.97 mg의 젤라틴(2CP:25 Koei Chemical Co., Ltd.), 4.33 mg의 소듐 3-메르캅토-1-프로판설포네이트(MPS:HOPAX Company), 1.5 mg의 야누스그린 B (JGB), 및 35 mg의 염화 이온이 첨가되었다. 이어서, 35 μm 의 두께를 갖는 전착 구리 포일이 50℃의 액체 온도 및 50 A/dm^2 의 전류 밀도에서 조제되었다. 35 μm 전착 구리 포일이 생성된 이후에, 전착 구리 포일의 표면은 산화를 방지하도록 Zn/Cr 도금, Cr 도금 또는 Cr 디핑(dipping)으로 처리되었다. 구리 포일의 표면 장력은 Zn/Cr 또는 Cr 처리의 조건을 변경함으로써, 예를 들어, Cr 처리 용액의 pH를 변경함으로써, 조정될 수 있다.

[0062] 표 1 - 실시예 1의 표면 처리 조건

CrO ₃ (g/l)	pH	전류 밀도 (A/dm ²)	시간 (sec.)	용액의 온도 (°C)
1.5	2.03	0.5	2	25

[0063]

[0065] 전착 구리 포일 코팅

[0066] 수성 그래핀 슬러리는 73%의 고체-액체 비율(73g의 고체 재료; 100g의 물)을 갖는 아래의 표 2에서 나열된 재료 및 용매로서 물을 이용함으로써 조제되었다.

표 2

고체 재료	고체 재료의 총 중량에 기초한 %
그래핀 파우더	88 wt%
도전보조제 (전도성 카본 블랙; Super P ®)	3 wt%
도전보조제 (흑연; KS6)	3 wt%
수성 접착 바인더 (스티렌-부타디엔 러버; SBR)	2 wt%
중점안정제 (카르복시메틸 셀룰로오스; CMC)	4 wt%

고체 재료 제제의 성분들이 혼합된 이후에, 그래핀 재료 슬러리는 30 μm의 두께로 분당 5미터의 속도로 구리 포일의 표면 상에 코팅되었고 이어서 90℃ 오븐을 통해 건조되었다. 그래핀은 일반적으로 기계적 박리 방법, 화학적 박리 방법, 산화 환원 방법에 의해 생성될 수 있으나, 본 개시 및 청구항들은 그렇게 한정되지 않는다. 그래핀은 모노-레이어 그래핀, 멀티-레이어 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원 그래핀 옥사이드 및 그래핀 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나이고; 하지만, 본 개시 및 청구항들은 그렇게 한정되지 않는다.

그래핀/구리 포일 복합재료 프레싱(pressing)

구리 포일 표면 상에서 그래핀 레이어가 건조된 이후에, 그래핀/구리 포일 복합재료는 프레싱되었다(pressed). 프레싱 기계의 롤러들의 치수는 φ250 mm x 250mm였고, 롤러들의 경도는 62 내지 65° HRC였으며, 롤러 재료는 고탄소 크롬 베어링강(SUJ2)이었다. 그래핀 레이어의 두께가 15 μm(원래 두께의 절반)일 때까지 그래핀/구리 포일 복합재료는 1 M/분 프레싱 속도 및 1000 kg 압력에 의해 프레싱되었다.

다음의 실시예들은 본 발명의 다양한 양상들을 개시한다.

표 3

조건		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
전착 구리 포일의 제조 (원료 구리 포일)	구리 설페이트 (CuSO ₄ ·5H ₂ O) (g/l)	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
	황산 (H ₂ SO ₄) (g/l)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	염화 이온 (mg/l)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	온도 (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	전류밀도 (A/dm ²)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	젤라틴(2CP) 농도 (mg/l)	7.97	6.38	7.97	7.97	6.38	6.38	7.97	4.78	7.97	7.97	7.97
	소듐 3-메르캅토- 1- 프로판설폰네이	4.33	3.46	4.33	4.33	3.46	3.46	4.33	2.60	4.33	4.33	4.33

	트 농도 (MPS)(mg/l)											
	야누스 그린 B (JGB) 농도 (mg/l)	1.50	1.20	1.50	1.50	1.20	1.20	1.50	0.90	1.50	1.50	1.50
	버프의 연마 압력 (A)	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1
	버프의 속도 (rpm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	버프의 메쉬크기	1500	1500	800	1000	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
전착 구리 포일의 표면 처리 (변색방지 처리)	CrO ₃ (g/l)	1.5	1.5	1.5	1.5	5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	pH	2.03	2.03	2.03	2.03	1.02	3.20	2.03	2.03	2.50	2.50	2.50
	온도(°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	전류밀도(A/dm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	시간(Sec)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
전착 구리 포일 코팅	그래핀 파우더 (wt%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
	도전보조제 (전도성 블랙 카본; Super P ®)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[0080]

	(wt%)											
	도전보조제(흑연; KS6) (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	수성 접착 바인더 (스티렌-부타디엔 러버; SBR) (wt%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중점안정제 (카르복시메틸 셀룰로오스; CMC) (wt%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	코팅 속도 (M/min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	코팅 두께 (um)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	건조 온도 (°C)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
그래핀/구리 포일 복합재료 프레스	프레스 속도 (M/min)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	프레스 압력 (kg)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

[0081]

[0083] 표 4

조건		실시예									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
전착 구리 포일의 제조 (원료 구리 포일)	구리 설페이트 (CuSO ₄ ·5H ₂ O) (g/l)	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
	황산 (H ₂ SO ₄) (g/l)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	염화 이온 (mg/l)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	온도 (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	전류 밀도 (A/dm ²)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	젤라틴(2CP) 농도(mg/l)	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97	7.97
	소듐 3-메르캅토-1- 프로판설폰네이트 농도(MPS)(mg/l)	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33
	야누스 그린 B (JGB) 농도 (mg/l)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	버프의 연마압력 (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	버프의 속도 (rpm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300

	버프의 메쉬 크기	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
전착 구리	CrO ₃ (g/l)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
포일의 표면 처리(변색 방지 처리)	pH	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03
	온도(°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	전류 밀도(A/dm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	시간(Sec)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
전착 구리	그래핀 파우더 (wt%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
포일 코팅	도전보조제 (전도성 카본 블랙; Super P ®) (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	도전보조제 (흑연; KS6) (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	수성 접착 바인더 (스티렌-부타디엔 러버; SBR) (wt%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중점안정제 (카르복시메틸 셀룰로오스; CMC) (wt%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

	코팅 속도 (M/min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	코팅 두께 (um)	30	6	60	100	30	30	25	35	30	60
	건조 온도 (°C)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
그래핀/구리 포일	프레싱 속도 (M/min)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3
복합재료 프레싱	프레싱 압력 (kg)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	500	2000	1000	1000

[0088] 표 5

조건		비교 실시예						
		1	2	3	4	5	6	7
전착 구리 포일의 제조 (원료 구리 포일)	구리 설페이트 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	320	320	320	320	320	320	320
	황산 (H_2SO_4) (g/l)	100	100	100	100	100	100	100
	염화 이온 (mg/l)	20	35	35	35	35	35	35
	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	50	50	50	50	50	50	50
	전류 밀도 (A/dm^2)	40	50	50	50	50	50	50
	젤라틴(2CP) 농도(mg/l)	0.35	6.38	6.38	6.38	7.97	7.97	7.97

[0089]

	소듐 3-메르캅토-1-프로판설폰네이트 농도(MPS)(mg/l)	0.00	3.46	3.46	3.46	4.33	4.33	4.33
	야누스 그린 B (JGB) 농도 (mg/l)	0.00	1.20	1.20	1.20	1.50	1.50	1.50
	버프의 연마 압력 (A)	1	0.5	0.3	1	1	1	1
	버프의 속도 (rpm)	300	600	600	300	300	300	300
	버프의 메쉬 크기	1500	2000	2000	1500	1500	1500	1500
전착 구리 포일의 표면 처리 (변색방지 처리)	CrO_3 (g/l)	1.5	1.5	1.5	10	1.5	1.5	1.5
	pH	2.03	2.03	2.03	0.95	2.03	2.03	2.03
	온도($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25	25	25	25	25
	전류 밀도(A/dm^2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	시간(Sec)	2	2	2	2	2	2	2
전착 구리 포일 코팅	그래핀 파우더 (wt%)	88	88	88	88	88	88	88
	도전보조제 (전도성 카본 블랙; Super P [®]) (wt%)	3	3	3	3	3	3	3
	도전보조제 (흑연; KS6) (wt%)	3	3	3	3	3	3	3
	수성 접착 바인더 (스티렌-부타디엔 러버; SBR) (wt%)	2	2	2	2	2	2	2

[0090]

	증점안정제(카르복시메틸 셀룰로오스; CMC) (wt%)	4	4	4	4	4	4	4
	코팅 속도 (M/min)	5	5	5	5	5	5	5
	코팅 두께 (μm)	30	30	30	30	5	20	40
	건조 온도 (°C)	90	90	90	90	90	90	90
그래핀/구리 포일 복합재료 프레스	프레스 속도 (M/min)	1	1	1	1	1	1	1
	프레스 압력 (kg)	1000	1000	1000	1000	1000	500	2000

[0091]

실시예들의 비교

[0093]

표 6 (전착 구리 포일 특성들의 비교)

[0094]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
구리 포일의 두께 (μm)	35.2	35.0	35.1	35.1	35.0	35.1	35.1	35.2	100.2	70.0	50.2
구리 포일의 면적 중량 (g/m ²)	310.0	295.4	289.7	290.9	295.7	295.9	296.3	296.2	888.8	619.7	442.6
구리 포일의 구리 함량 (%)	98.3	94.2	92.1	92.5	94.3	94.1	94.2	93.9	99.0	98.8	98.4
구리 포일의 드럼면 표면 거칠기(Rz) (μm)	1.10	1.12	2.48	1.86	1.16	1.15	1.11	1.20	1.13	1.23	1.27
구리 포일의 증착면 표면 거칠기 (Rz) (μm)	0.62	0.83	0.68	0.65	0.86	0.80	0.61	0.98	0.31	0.42	0.46
구리 포일의 드럼면의 MD 광택	77.9	78.2	75.8	29.6	78.8	77.6	179.2	79.2	86.6	72.6	75.2

[0095]

구리 포일의 드럼면 표면 장력 (dyne/cm)	62	62	60	60	44	68	62	62	64	62	62
구리 포일의 증착면 표면 장력 (dyne/cm)	62	60	62	62	44	68	62	62	64	64	64
평형 온도 (°C)	4.1	4.6	4.4	3.9	4.9	4.3	4.9	4.7	2.6	2.8	3.2
디웨팅	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오	아니 오

[0096]

비교 실시예들

[0098]

[0099] 표 7 - (전착 구리 포일 특성들의 비교)

비교 실시예	1	2	3	4
구리 포일의 두께 (μm)	35.1	35.0	35.1	35.0
구리 포일의 면적 중량 (g/m ²)	297.6	296.2	297.2	296.7
구리 포일의 구리 함량 (%)	85.1	94.3	94.5	94.6
구리 포일의 드럼면 표면 거칠기 (Rz) (μm)	1.12	0.76	0.56	1.15
구리 포일의 증착면 표면 거칠기 (Rz) (μm)	3.78	0.87	0.88	0.86
구리 포일의 드럼면의 MD 광택	78.8	102.6	212.3	80.8
구리 포일의 드럼면 표면 장력 (dyne/cm)	62	64	64	40
구리 포일의 증착면 표면 장력 (dyne/cm)	60	62	64	40
평형 온도 (°C)	5.6	5.4	5.6	5.2
디웨팅	아니오	아니오	아니오	예

[0100]

[0102] 표 6 및 표 7에 대한 메모

[0103] * 그래핀 레이어는 전착 구리 포일의 증착면 상에 코팅되고 있다.

[0104] ** 그래핀 레이어의 두께는 15 μm이다.

[0105] *** 그래핀 레이어의 특성(표면 거칠기(Rz) 및 명도(L*))는 동일하고, 단지 변화는 전착 구리 포일의 특성에서 존재한다.

[0106] **** 하한 평형 온도는 양호하다.

[0108] 실시예들의 비교

[0109] 표 8- (그래핀 레이어 특성들의 비교)

실시예	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
구리 포일 상의 그래핀 레이어 코팅	증착면	증착면	증착면	증착면	드럼면	드럼/증착면들	증착면	증착면	증착면	증착면
그래핀 레이어 두께 (μm)	15.1	3.1	30.2	49.8	15.1	15.2	15	15.1	15.1	30.3
그래핀 레이어 표면의 거칠기 (Rz) (μm)	1.58	1.57	1.61	1.79	1.53	1.52	1.55	1.52	3.48	8.96
그래핀 레이어 표면의 명도 L*	39.3	39.1	39.1	39.2	39.1	39.2	20.1	58.9	38.8	37.5
평형 온도 (°C)	4.1	4.9	2.8	2.5	4.3	3.8	4.6	4.5	3.8	2.5

[0110]

[0112] 비교 실시예들

표 9- (그래핀 레이어 특성들의 비교)

비교 실시예	5	6	7
구리 포일 상의 그래핀 레이어 코팅	증착면	증착면	증착면
그래핀 레이어 두께 (um)	2.4	15.1	15.1
그래핀 레이어 표면의 거칠기 (Rz) (um)	1.28	1.58	1.52
그래핀 레이어 표면의 명도 L*	40.38	15.26	65.34
평균 온도 (°C)	5.7	5.3	5.2

표 8 및 표 9에 대한 메모

* 전착 구리 포일의 두께는 35um이고, 구리 함량은 약 98%이다.

** 전착 구리 포일의 특성은 동일하고; 단지 변화는 그래핀 레이어의 특성에서 존재한다.

*** 하한 평균 온도는 양호하다.

시험 방법들

구리 함량

구리 함량(%): $[\text{면적 중량}(\text{g}/\text{m}^2)/(\text{두께}(\mu\text{m}) \times 8.96(\text{g}/\text{cm}^3))] \times 100$ (이론상 구리 밀도 = $8.96 \text{ g}/\text{cm}^3$)

(1) 면적 중량

1. 100 mm x 100 mm의 크기만큼 구리 포일 시편을 절단한다.

2. 전자 저울을 이용하고 구리 포일 시편의 중량을 측정한다. 전자 저울은 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 에 대한 정확도로 중량을 측정할 수 있어야만 한다.

3. g/m^2 단위로 면적 중량을 전환한다.

(2) 두께

1. 구리 포일의 두께는 고정확도 마이크로미터(Mitutoyo 293-100 MDH-25M)를 이용하여 측정된다. $0.000005''$ / $0.1 \mu\text{m}$ 분해능 측정을 가능하게 한다.

거칠기

측정은 a 타입 표면 거칠기 측정 기구(Kosaka Laboratory Ltd; SE 1700 series)를 이용함으로써 JIS B 0601-1994의 방법을 기초하여 이루어졌다.

광택

광택은 JIS Z8741에 따른 광택계(BYK Company에 의해 제조됨; Model No. micro-gloss 60° type)을 이용하여, 즉, 60°의 광입사각에서 기계방향(MD)으로 드럼면에 광택을 측정함으로써, 측정되었다.

표면 장력

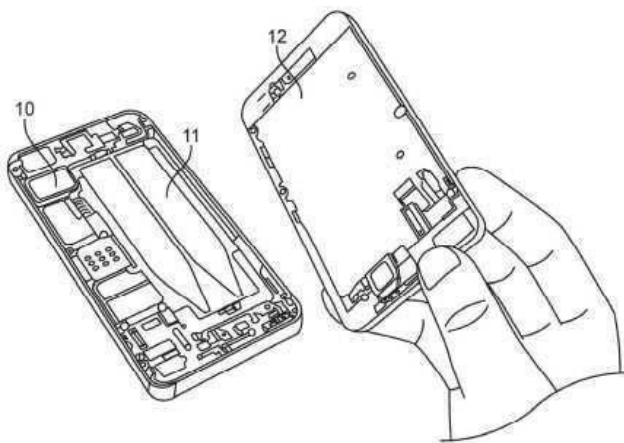
구리 포일의 표면 장력은 다인펜(dyne pen)을 이용하여 측정되었다. 우선, 낮은 값 다인 값 펜이 구리 포일 상에 사용되었다. 만약 잉크가 파괴없이 구리 포일 표면을 연속적으로 덮는다면, 구리 포일의 표면 장력은 이런 다인 값보다 크다. 이어서 더 높은 다인 값 펜들은 공정을 반복하는 데에 사용된다. 잉크가 파괴될 때, 구리 포일의 표면 장력이 결정된다. 본 개시는 표면 처리된 구리 포일의 표면 장력은 44 내지 68 dyne/cm의 범위로 존재하였다.

색 L*a*b*

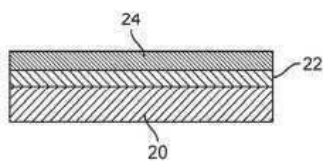
- [0144] 색 $L^*a^*b^*$ 측정은 분광 광도계(Konica Minolta; CM2500c)를 이용하여 JIS Z 8722(2000)의 방법을 기초하여 이루어졌다("색 측정의 방법들 -- 반사 및 투과 물체들").
- [0145] 여기서 서술된 방열 복합재료에서, 만약 복합재료가 손상된다면, 개별적인 그래핀 레이어 및 구리 포일 성분들은 새로운 성분들로 재생 및 재활용될 수 있고, 일부는 종래 기술의 흑연 시트들과 같이 가능하지 않다.
- [0146] 개시가 많은 다른 응용에 적용될 수 있고, 모두가 원래 개시 내에서와 같이 고려되어야 하는, 다른 변경들에 채택될 수 있는, 실시예들뿐 아니라, 앞서 말한 개시 및 구체예들에 대하여 참조에 의해 이해되어야 한다.
- [0147] 본 발명의 특정 구체예들은 도시되고 서술된 반면에, 첨부된 청구항의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 다른 변화 및 변경이 이루어질 수 있는 본 개시에 관련 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

도면

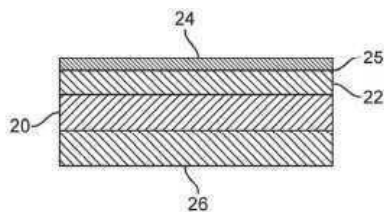
도면1



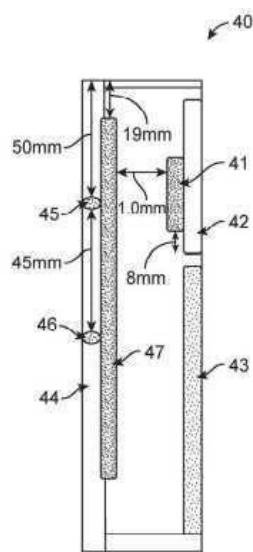
도면2



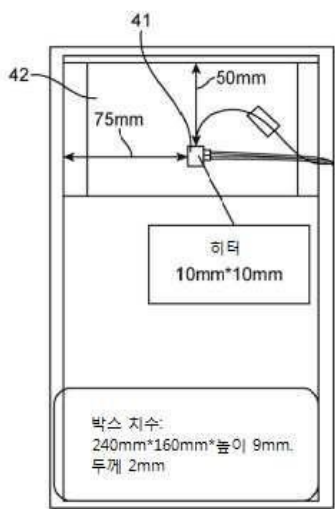
도면3



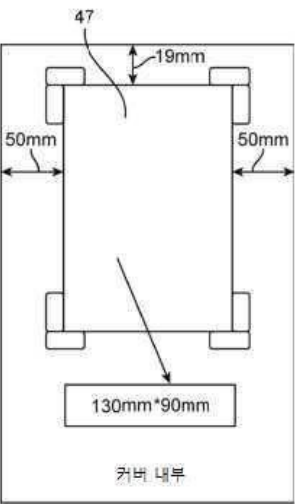
도면4



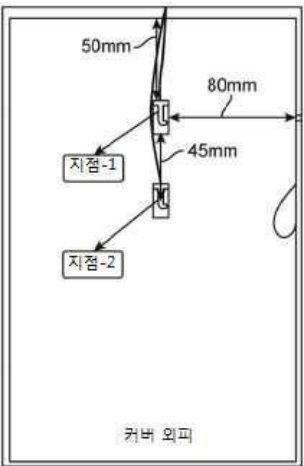
도면5a



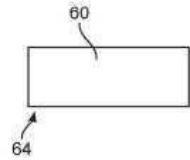
도면5b



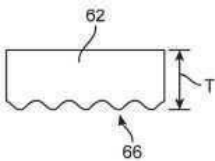
도면5c



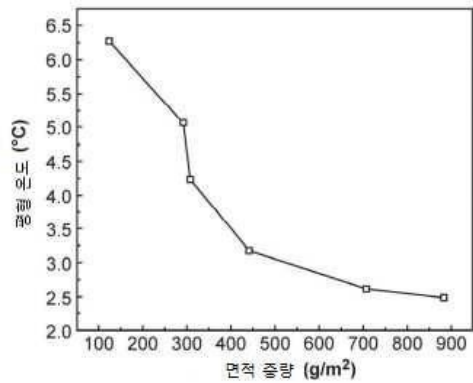
도면6a



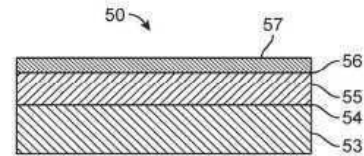
도면6b



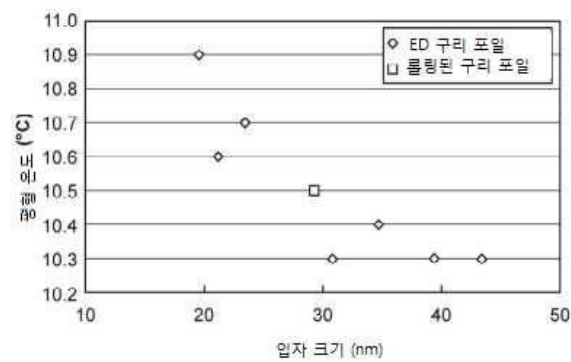
도면7



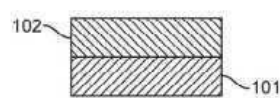
도면8



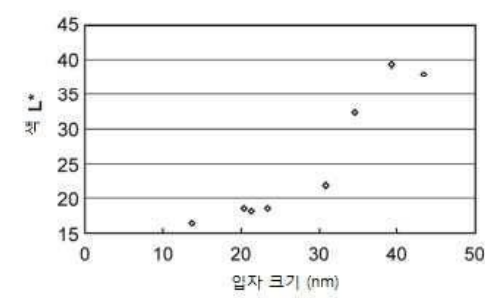
도면9



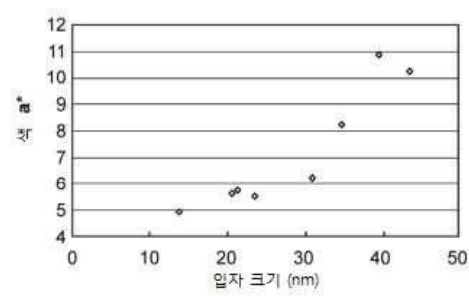
도면10



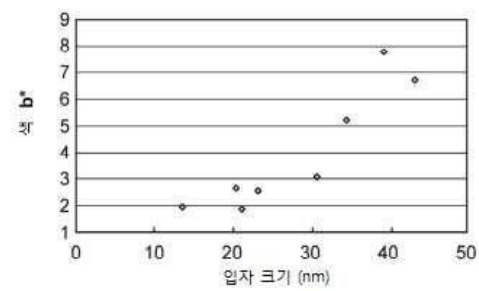
도면11a



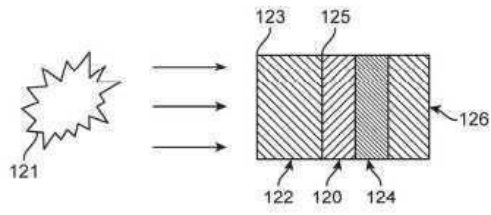
도면11b



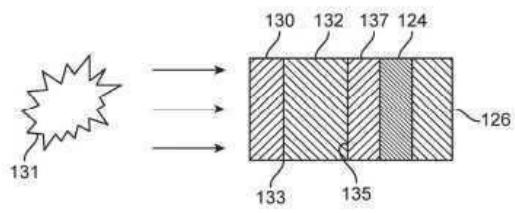
도면11c



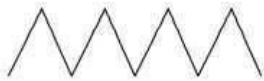
도면12a



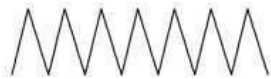
도면12b



도면13a



도면13b



도면13c



도면14

