

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 17일 (17.12.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/190881 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005959
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 12일 (12.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0071954 2014년 6월 13일 (13.06.2014) KR
- (71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.)
[KR/KR]; 440-840 경기도 수원시 장안구 장안로 309
번길 84, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 박기륜 (PARK, Ki Ryun); 431-812 경기도 안
양시 동안구 동안로 102, 203-1302, Gyeonggi-do (KR).
김정규 (KIM, Jung-Gyu); 440-729 경기도 수원시 장안
구 천천로 74 번길 35, 816-202, Gyeonggi-do (KR). 백중
갑 (BAEK, Jong Gab); 443-400 경기도 수원시 영통구
영통로 154 번길 56, 102-1201, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 137-739 서
울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE

(54) 발명의 명칭 : 그래파이트의 제조방법

(57) Abstract: The present embodiment relates to a method for producing graphite comprising the steps of: providing an inorganic source for forming graphite; providing an organic source which includes polymer resin particles; forming an organic-inorganic mixture by mixing the inorganic source and the organic source; and heat-treating the organic-inorganic mixture. The production method according to the present embodiment can produce a graphite powder or sheet having improved mechanical performance and thermal properties.

(57) 요약서: 본 실시예는 그래파이트의 제조방법에 관한 것으로서, 그래파이트를 형성하기 위한 무기 소스를 제공하는 단계; 고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 제공하는 단계; 상기 무기 소스 및 상기 유기 소스를 혼합하여 유무기 혼합체를 형성하는 단계; 및 상기 유무기 혼합체를 열처리하는 단계를 포함하는, 본 실시예의 제법에 따르면, 향상된 기계적 성능 및 열적 특성을 가지는 그래파이트 분말 또는 시트를 제조할 수 있다.



WO 2015/190881 A1

명세서

그라파이트의 제조방법

5 기술분야

실시예는 그라파이트의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 그라파이트 분말 또는 시트의 제조방법에 관한 것이다.

10 배경기술

그라파이트는 우수한 내열성, 내약품성, 고열 전도성 및 고전기 전도성을 갖기 때문에 공업 재료로서 중요하고, 방열 재료, 내열 실링재, 개스킷, 발열체, X선 모노크로미터 등의 방사선 광학소자, 연료전지 세퍼레이터, 음향진동
15 판 등으로 사용되고 있다. 그라파이트만을 이용한 용도는 물론 수지와의 복합체 형성 등에 의해 방열 소재, 전자기기 케이스, 항공기 소재 등으로 폭넓게 사용되고 있다.

인공적인 필름 형상 그라파이트의 제조 방법의 대표예로서, 「익스팬드(팽창) 그라파이트법」이라고 불리는 방법이 있다. 이 방법에서는, 천연 그라파
20 이트를 진한 황산과 진한 초산의 혼합액에 침지시킨 후 급격히 가열함으로써 인공적 그라파이트를 제조한다. 이 인공적 그라파이트는, 세정에 의하여 산이 제거된 후에, 고압 프레스에 의하여 필름 형상으로 가공된다. 그러나, 이렇게 하여 제조된 필름 형상 그라파이트는 강도가 약하고, 다른 물리적 특성치도 우수하지 않으며, 또한 잔류 산의 영향이 우려되는 등의 문제점을 갖는다.

25 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 특수한 고분자 필름을 직접 열처리하여 그라파이트화하는 방법이 개발되었다 (이하, 「고분자 그라파이트화법」이라고 부른다). 이 목적으로 사용되는 고분자 필름으로는, 예를 들어 폴리옥사디아줄, 폴리이미드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조옥사졸, 폴리티아졸, 및 폴리아미드 필름 등을 들 수 있다. 고분자 그라파이트화법은, 중

래의 익스팬드 그래파이트법과 비교하여 훨씬 간략한 방법으로, 본질적으로 산
등의 불순물의 혼입을 일으키지 않는 방법이고, 또한 단결정 그래파이트에 가
까운 우수한 열전도성이나 전기전도성이 얻어진다는 특징이 있다 (일본 공개특
허공보 소60-181129, 일본 공개특허공보 평7-109171, 일본 공개특허공보 소
5 61-275116 참조). 또한, 고분자 그래파이트화법에서 기계적 특성을 향상시키
기 위해 탄소나노튜브 등의 첨가제를 고분자 필름과 혼합하는 방법 (일본 등록
특허공보 5275721 참조), 및 그래파이트 분말 제조를 위해 고분자 수지 분말
을 열처리하는 방법이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 2005-067957 참조).

그러나, 고분자 그래파이트화법의 경우, 익스팬드 그래파이트법과 비교
10 하여, 두꺼운 필름 형상의 그래파이트를 얻는 것이 어렵다. 이와 같은 문제를
개량하기 위하여 다양한 방법이 시도되었지만, 현재로는, 50 μ m까지의 두께를 갖
는 출발 원료 필름 정도만이 양질의 그래파이트 필름으로의 변환이 가능하다.

또한, 그래파이트화를 위해서는 매우 고온에서 장시간의 열처리가 필요
하다. 일반적으로, 양질의 그래파이트로의 변환을 위해서는, 2900 $^{\circ}$ C 이상의 온
15 도 영역에서 30 분 이상의 열처리가 필요하다.

또한, 열전도율과 유연성은 서로 상충적 관계에 있기 때문에 열전도율
과 유연성이 모두 우수한 그래파이트 시트를 얻기 어렵다.

나아가, 탄소나노튜브 등의 첨가제를 혼합하는 방법은 인장강도 또는
두께 방향의 박리강도를 향상시킬 수는 있어도 유연성의 향상에는 한계가 있
20 다. 또한, 유기 분말만을 출발원료로 하는 경우 흑연화 온도가 높고, 시트화가
곤란하다는 단점이 있다.

발명의 개요

25 실시예는 향상된 열적 및 기계적 특성을 가지는 그래파이트 분말 또는
시트를 용이하게 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 구체적으로, 실시예는 열전
도율과 유연성이 모두 우수한 그래파이트 분말 또는 시트를 제조하는 방법을
제공하고자 한다.

또한, 실시예는 가격이 매우 저렴한 흑연 입자를 시드(Seed)로 이용함

으로써 생산단가가 낮고 저온에서 열처리가 가능한 새로운 그라파이트 분말 또는 시트 제조방법을 제공하고자 한다.

일 실시예에 따른 그라파이트 제조방법은 그라파이트를 형성하기 위한 무기 소스를 제공하는 단계; 고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 제공하는 단계; 상기 무기 소스 및 상기 유기 소스를 혼합하여 유무기 혼합체를 형성하는 단계; 및 상기 유무기 혼합체를 열처리하는 단계를 포함한다.

일 실시예에 따른 그라파이트 제조용 유무기 혼합체는 흑연 입자, 및 고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 포함한다.

10

실시예에 따른 그라파이트 제조방법은 무기 소스 및 유기 소스를 포함하는 유무기 혼합체를 형성하고, 상기 혼합체를 열처리하여 그라파이트를 제조한다. 특히, 상기 유기 소스는 고분자 수지 입자를 포함한다.

즉, 실시예에 따른 그라파이트 제조방법은 고분자 수지 입자를 사용하여 유무기 혼합체를 형성하고, 상기 유무기 혼합체를 열처리한다. 이에 따라서, 실시예에 따른 그라파이트 시트는 향상된 유연성을 가질 수 있고, 열처리 과정에서 주름을 방지할 수 있다.

특히, 상기 유무기 혼합체는 기공을 포함할 수 있다. 즉, 상기 그라파이트 시트는 상기 고분자 수지 입자를 포함하여 형성되기 때문에, 상기 고분자 수지 입자들 사이 또는 상기 고분자 수지 입자와 무기 입자 사이에 기공을 포함할 수 있다.

상기 기공은 상기 유무기 혼합체가 열처리되는 과정에서, 열충격을 완충시킬 수 있다. 이에 따라서, 실시예에 따른 그라파이트 시트는 향상된 기계적 특성을 가지고, 열처리 공정에서의 주름이 방지될 수 있다.

또한, 실시예에 따른 그라파이트는 상기 무기 소스로 흑연을 사용할 수 있다. 상기 흑연은 그라파이트화의 시드(Seed) 역할을 하여 흑연화 온도를 획기적으로 낮출 수 있다.

또한, 실시예에 따라서 형성된 그라파이트는 우수한 열확산도 및 열전도도를 가질 수 있다. 따라서, 실시예에 따른 그라파이트 제조방법에 의하면,

향상된 열적 특성을 가지는 그라파이트 분말 또는 시트를 제조할 수 있다.

발명의 상세한 설명

5 실시예에 따른 그라파이트 제조방법은 그라파이트를 형성하기 위한 무기 소스를 제공하는 단계; 고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 제공하는 단계; 상기 무기 소스 및 상기 유기 소스를 혼합하여 유무기 혼합체를 형성하는 단계; 및 상기 유무기 혼합체를 열처리하는 단계를 포함한다.

10 실시예에 따른 그라파이트 제조방법은 그라파이트 분말 또는 시트 등의 형태로 제공될 수 있다.

그라파이트 분말의 제조방법은 그라파이트 시트를 제조한 후 압축 공정을 생략하거나, 그라파이트 시트 제조 후 이를 분쇄하거나, 시트화 또는 필름화를 거치지 않고 원재료를 분말 상태에서 열처리하는 등의 방법으로 제조할 수 있으며, 당업자라면 용이하게 그 방법을 유추할 수 있으므로 이하에서는 특별한 15 한 사정이 없는 한 그라파이트 시트의 제조방법을 기준으로 설명하도록 한다.

상기 유무기 혼합체를 형성하는 단계는 상기 유기 소스, 상기 무기 소스, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 캐스팅하는 단계; 및 상기 슬러리에 포함된 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

20 실시예에 따른 그라파이트 시트를 제조하기 위해서, 먼저, 유무기 혼합체가 형성된다. 상기 유무기 혼합체는 유기 소스, 무기 소스, 바인더 및 용매, 및 필요에 따라 분산제 등의 기타 첨가제를 포함할 수 있다.

상기 유무기 혼합체는 필름 또는 시트 형상을 가질 수 있다. 상기 유무기 혼합체는 판 형상을 가질 수도 있고, 두루마리 형상일 수도 있다. 즉, 상기 25 유무기 혼합체는 유무기 복합 시트일 수 있다. 상기 유무기 혼합체의 두께에 제한은 없다. 예를 들어, 수 μm 내지 수mm일 수 있다. 더 자세하게 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 5 μm 내지 약 1000 μm 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 10 μm 내지 약 500 μm 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 20 μm 내지 약 300 μm 일 수 있다.

상기 유무기 혼합체는 필름 또는 시트 형상 이외에도 다양한 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 분말 또는 분말이 응집된 덩어리 형태일 수도 있다.

무기 소스

5

상기 무기 소스는 실시예에 따른 그래파이트 시트를 형성하기 위한 원료이다. 상기 무기 소스는 탄소를 포함하는 무기물일 수 있다. 상기 무기 소스는 열처리에 의해서, 그래파이트로 전환될 수 있는 무기물일 수 있다. 상기 무기 소스는 흑연을 포함하거나 흑연 구조를 갖는 무기물을 포함할 수 있다. 더
10 자세하게, 상기 무기 소스는 천연 흑연, 인상 흑연 또는 팽창 가능 흑연 (expandable graphite) 등의 흑연을 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 무기 소스는 흑연 구조를 갖는 탄소나노튜브, 탄소나노파이버 등을 포함할 수 있다. 상기 팽창 가능 흑연은 황산 등의 삽입제에 의해서 처리되어, 열에 의해서 팽창될 수 있는 흑연일 수 있다. 상기 팽창 가능 흑연은 가해지는 열에 의해서
15 수배 내지 수천배 이상 팽창될 수 있다.

상기 무기 소스는 입자 형태로 제공될 수 있다. 즉, 상기 무기 소스는 파우더 형태일 수 있다. 더 자세하게, 상기 무기 소스는 판 형상, 다면체 형상 또는 구 형상의 무기 입자 등을 포함할 수 있다.

상기 무기 소스에 포함되는 무기 입자의 평균 입경에 제한은 없다. 예를 들어, 상기 무기 입자의 평균 입경(D50)은 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $1,000\mu\text{m}$, 더
20 자세하게는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$, 더 자세하게는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $300\mu\text{m}$, 더 자세하게는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $300\mu\text{m}$ 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 무기 입자의 평균 입경은 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$ 일 수 있다.

상기 무기 입자의 크기가 너무 크면, 상기 혼합체를 형성하는 과정에서
25 상기 무기 입자의 분산도가 감소될 수 있다. 또한, 상기 무기 입자의 크기가 너무 작으면, 상기 혼합체를 형성하는 과정에서, 상기 무기 입자를 제어하는 것이 어렵고, 열처리 후의 그래파이트 입자의 입경이 작아 열전도도가 저하될 수 있다.

상기 무기 소스의 함량은 상기 유기 소스 100 중량부에 대해 약 10 중

량부 이상, 더 자세하게는, 30 중량부 이상, 더 자세하게는, 50 중량부 이상, 더 자세하게는, 100 중량부 이상일 수 있다.

상기 무기 소스의 함량은 상기 유기 소스 100 중량부에 대해 900 중량부 이하일 수 있다.

- 5 상기 무기 소스의 함량이 너무 낮은 경우, 상기 혼합체가 열처리되는 과정에서 더 많은 에너지가 소요될 수 있고 저가격화를 달성할 수 없다. 상기 무기 소스의 함량이 너무 높은 경우, 상기 혼합체는 원하는 형상으로 용이하게 제조될 수 없다. 또한, 상기 무기 소스의 함량이 너무 높은 경우, 수평 방향으로의 열 전도율이 현저하게 감소될 수 있다.

10

유기 소스

- 상기 유기 소스는 열처리에 의해서, 그라파이트로 전환될 수 있는 고분자 수지 입자를 포함한다. 더 자세하게, 상기 유기 소스는 방향족 폴리머 입자를 포함할 수 있다. 더 자세하게, 상기 유기 소스는 상기 고분자 수지 입자로 거의 구성될 수 있다.

- 상기 고분자 수지는 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리옥사디아졸, 폴리벤조디아졸, 폴리벤조비스티아졸, 폴리벤조사졸, 폴리벤조비스옥사졸, 폴리 피로메리트 이미드, 방향족 폴리아미드, 폴리페닐렌벤조이미타조르, 폴리페닐렌벤조비스이미타조르, 폴리티아졸 및 폴리파라페닐렌비닐렌으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다.

- 상기 유기 소스는 열처리에 의해서, 그라파이트로 전환되는 원료일 뿐만 아니라, 상기 무기 소스의 탈락을 방지하는 바인더 기능을 수행할 수 있다.

상기 유기 소스는 입자 형태로 제공된다. 즉, 상기 유기 소스는 파우더 형태일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유기 소스는 판 형상, 다면체 형상 또는 구형상의 유기 입자 등을 포함할 수 있다.

상기 유기 소스에 포함되는 고분자 수지 입자의 평균 입경에 제한은 없

다. 일례로 수백 나노미터에서 수십 밀리미터의 크기를 가질 수 있으나 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 상기 고분자 수지 입자로 상용의 고분자 수지 입자를 사용할 수 있다.

예를 들어, 상기 고분자 수지 입자의 평균 입경(D50, 일차입자 기준)은
 5 약 0.1 μ m 내지 약 1,000 μ m, 약 0.1 μ m 내지 약 500 μ m, 약 0.1 μ m 내지 약 200 μ m 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유기 입자의 평균 입경은 약 1 μ m 내지 약 100 μ m 일 수 있다.

상기 유기 입자의 크기가 너무 크면, 상기 혼합체를 형성하는 과정에서
 상기 유기 입자의 분산도가 감소될 수 있다. 또한, 상기 유기 입자의 크기가 너
 10 무 작으면, 상기 혼합체를 형성하는 과정에서, 상기 무기 입자를 제어하는 것이 어렵다.

또한, 상기 유기 소스는 유기 입자를 용융 상태로 상기 무기 소스와 혼
 합될 수 있다. 즉, 상기 유기 소스 및 상기 무기 소스가 서로 혼합된 후, 열에
 의해서 상기 유기 소스가 용융되고, 칩 형태의 유무기 혼합체가 형성될 수 있
 15 다. 상기 칩 형태의 유무기 혼합체는 압출기 등을 통하여 시트 형상의 유무기 혼합체로 압출될 수 있다.

유기 바인더

20 상기 유무기 혼합체는 유기 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 바인더는 상기 유기 소스 및 상기 무기 소스를 서로 기계적으로 결합시키는 기능을 수행할 수 있다.

상기 유기 바인더는 열 처리에 의해서 그라파이트로 전환될 수도 있고, 탈바인더 공정, 건조 공정 및 탄소화 공정 중에 제거될 수도 있다.

25 상기 유기 바인더의 예로는 폴리비닐알콜 등의 폴리비닐계 수지; 폴리비닐부티랄 등의 폴리비닐아세탈계 수지; 아크릴계 수지; 폴리우레탄 수지; 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM, ethylene-propylene-diene monomer), 실리콘, 부타디엔 등의 고무계 수지; 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 더 자세하게, 상기 유기 바인더로 폴리비닐부티랄 수지가 사용될 수 있다. 상기 유기

바인더는 상기 유기 소스 100 중량부를 기준으로 약 200 중량부 이하, 더 자세하게 100 중량부 이하, 더 자세하게는 50 중량부 이하로 포함될 수 있다. 더 자세하게, 상기 유기 바인더는 상기 유기 소스 100 중량부를 기준으로 약 30 중량부 이하로 포함될 수 있다.

5

유무기 혼합체의 제조방법

상기 유기 소스, 상기 무기 소스, 바인더 및 용매가 균일하게 혼합되어 슬러리가 제조될 수 있다. 이후, 상기 슬러리는 시트 또는 필름 형태로 캐스팅
10 된다. 이후, 건조 공정을 통하여 상기 용매는 제거되고, 유무기 혼합체가 형성될 수 있다.

상기 건조 공정은 약 80℃ 내지 약 200℃ 사이의 온도에서 진행될 수 있다. 상기 건조 공정은 약 30초 내지 약 2시간 동안 진행될 수 있다.

상기 용매로 에탄올 등과 같은 알콜 또는 톨루엔 등의 유기 용매가 사
15 용될 수 있다. 상기 용매는 상기 슬러리가 적절한 점성을 가지고, 용이하게 캐스팅될 수 있을 정도의 함량으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 상기 슬러리의 중량을 기준으로 약 20wt% 내지 약 70wt%로 포함될 수 있다.

또한, 상기 슬러리는 분산성 및 공정성을 향상시키기 위해 분산제 또는 소포제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

20 상기 유기 소스는 고분자 수지 입자를 포함하기 때문에, 상기 고분자 수지 입자들 사이에 기공이 형성될 수 있다. 상기 유무기 혼합체는 기공을 포함할 수 있다. 상기 기공은 상기 용매가 건조되어 제거되면서 형성될 수 있다.

또한, 상기 무기 소스가 무기 입자를 포함하는 경우, 상기 고분자 수지 입자와 상기 무기 입자 사이에 기공이 형성될 수 있다. 또한, 상기 무기 입자들
25 사이에도 기공이 형성될 수 있다.

상기 유무기 혼합체의 기공의 크기 및 기공율은 상기 고분자 수지 입자의 함량, 상기 고분자 수지 입자의 직경, 상기 무기 입자의 함량 및 상기 무기 입자의 직경 등에 의해서 다양하게 조절될 수 있다.

상기 유무기 혼합체의 기공율은 약 1vol% 내지 약 30vol%일 수 있다.

더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 기공율은 약 2vol% 내지 약 20vol%일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 기공율은 약 3vol% 내지 약 10vol%일 수 있다.

상기 유무기 혼합체는 시트 또는 필름 형상으로 제조될 수 있다. 이 경우, 사각형, 원형, 타원형 또는 부정형의 판 형태는 물론, 두루마리 형태로 제작될 수 있다.

상기 유무기 혼합체가 시트 또는 필름 형상으로 제조되는 경우, 상기 유무기 혼합체의 두께에 제한은 없다. 예를 들어, 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $1000\mu\text{m}$ 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 더 자세하게, 상기 유무기 혼합체의 두께는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$ 일 수 있다.

이후, 상기 유무기 혼합체는 탄소화 공정 및 흑연화 공정을 거치는 열처리 공정을 거치게 된다. 이에 따라서, 상기 유기 소스는 탄소화되고, 탄소질 시트가 형성된다. 이후, 상기 탄소질 시트는 흑연화 공정을 거쳐 그래파이트 시트가 형성된다.

탄소화 공정

본 실시예에 따른 탄소화 공정은 유무기 혼합체를 불활성 가스 중에서 가열 처리하는 방법으로 진행될 수 있다. 무기 소스로 팽창 가능 흑연을 포함하는 경우, 별도의 팽창 공정을 포함하거나 탄소화 공정에서 팽창 가능 흑연의 팽창이 이루어질 수 있다.

상기 탄소화 공정의 온도는 약 400°C 이상일 수 있다. 더 자세하게, 탄소화 공정의 온도는 약 600°C 이상일 수 있다. 상기 탄소화 공정의 온도는 400°C 이상, 2000°C 미만일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 탄소화 공정은 약 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 내지 약 $20^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온한 후, $800^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 의 온도 영역, 더 자세하게는 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 의 온도 영역에서 약 30분 내지 약 4시간 정도 유지되어, 상기 유무기 혼합체에 포함된 유기 소스가 탄화될 수 있다.

상기 탄소화 공정을 통하여, 상기 유무기 혼합체 내의 유기 소스가 탄

화되고, 탄소질 시트가 형성된다.

또한, 상기 유무기 혼합체는 2장의 알루미늄판 또는 흑연판 등에 의해서 샌드위치되거나, 상기 유무기 혼합체와 알루미늄판 또는 흑연판을 수장 내지 수백장 교대로 적층한 후 탄소화 공정을 거칠 수 있다.

- 5 또한, 상기 유무기 혼합체가 두루마리 형태인 경우 원통형 심에 감겨진 후 상술한 탄소화 과정을 거칠 수도 있다. 이 경우, 상기 원통형 심은 그라파이트 심일 수 있으며, 고분자 필름과 상기 유무기 혼합체가 적층된 시트를 두루마리 형태로 감은 후 열처리할 수도 있다. 또한, 원통형 심에 감은 유무기 혼합체를 풀면서 탄소화 공정을 거칠 수도 있으며, 한쪽 롤에서 유무기 혼합체를
10 풀고, 다른 쪽 롤에서 탄소화 공정을 거친 유무기 혼합체, 즉 탄소질 시트를 감으면서 탄소화 공정을 진행할 수도 있다.

또한, 후술하는 흑연화 공정까지 동일한 반응기 내에서 연속적으로 진행될 수도 있고, 탄소화 공정과 흑연화 공정이 서로 다른 반응기에서 진행될 수도 있다.

- 15 또한, 상기 탄소화 공정에 바인더가 번아웃(burn out)되는 탈바인더 공정이 포함될 수 있다. 또는 별도의 탈바인더 공정이 존재할 수도 있다.

흑연화 공정

- 20 상기 탄소질 시트는 불활성 가스 중에서 가열 처리되어 흑연화되고, 그라파이트 시트가 형성된다. 상기 흑연화 공정의 온도는 약 2000℃ 이상일 수 있다. 더 자세하게, 상기 흑연화 공정의 온도는 약 2400℃ 이상일 수 있다. 상기 흑연화 공정은 약 2400℃ 내지 3000℃의 온도에서 약 30분 내지 약 4시간 동안 진행될 수 있다.

- 25 또한, 상기 탄소질 시트는 2장의 흑연판에 의해서 샌드위치되거나, 탄소질 시트와 흑연판을 수장 내지 수백장 교대 적층한 후, 상기 흑연화 공정을 거칠 수 있다.

또한, 상기 탄소질 시트가 두루마리 형태인 경우, 탄소질 시트가 원통형 심에 감겨진 후 흑연화 공정을 거칠 수 있다. 상기 원통형 심은 그라파이트로

이루어질 수 있다.

또한, 상기 흑연화 공정은 상기 탄소질 시트를 취출하여 다른 반응기에서 진행되거나, 동일한 반응기에서 연속적으로 진행될 수 있다.

5 압축 공정

상기 흑연화 공정을 통하여 형성된 그래파이트 시트는 압축되고, 본 실시예에 따른 그래파이트 시트가 제조될 수 있다.

상기 흑연화 공정 직후의 발포 상태의 그래파이트 시트를 압축하여 향상된 유연성(내굴곡성)을 가지는 그래파이트 시트를 제조할 수 있다.

상기 흑연화 공정을 거친 흑연 입자(흑연층)는 시트의 수평 방향에 대해 크게 기울어 있을 수 있다. 이와 같이 크게 기운 흑연층은 수평 방향의 열전도율을 저하시키고, 내굴곡성을 감소시킬 수 있다.

이때, 압축 처리에 의한 물리적인 가압으로, 수평 방향에 대해 기울어진 흑연층은 수평 방향으로 가지런하게 할 수 있다. 이에 따라서, 본 실시예에 따른 그래파이트 시트는 향상된 열전도율과 내굴곡성을 가질 수 있다.

흑연화 처리 후 시트의 압축 방법으로서, 후 압연 공정이 적용될 수 있다. 구체적으로는, 세라믹 롤러, 구리 또는 스테인리스 등의 금속제 롤러, 폴리우레탄 롤러, 고무 롤러 등에 의해서, 상기 발포 상태의 그래파이트 시트를 압축할 수 있다.

이와는 다르게, 상기 발포 상태의 그래파이트 시트를 프레스 장치 등에 의해서 압축할 수 있다.

이때, 상기 압연 공정에 의해서, 상기 발포 상태의 그래파이트 시트에 가해지는 압력은 약 2 내지 약 2000 kg/cm일 수 있다. 더 자세하게, 상기 압연 공정의 압력은 약 20 내지 1000 kg/cm일 수 있다. 더 자세하게, 상기 압연 공정의 압력은 약 50 내지 약 500 kg/cm일 수 있다.

본 실시예에 따라서 형성된 그래파이트 시트는 향상된 열확산도 및 열전도도를 가질 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 그래파이트 시트는 향상된 유

연성(내굴곡성) 및 밀도를 가질 수 있다.

본 실시예에 따른 그라파이트 시트의 두께는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 더 자세하게, 본 실시예에 따른 그라파이트 시트의 두께는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $400\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- 5 본 실시예에 따른 그라파이트 시트의 밀도는 약 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 이상일 수 있다. 더 자세하게, 본 실시예에 따른 그라파이트 시트의 밀도는 약 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 일 수 있다.

본 실시예는 향상된 기계적 성능 및 열적 특성을 가지는 그라파이트 시트를 제공할 수 있다.

- 10 이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되거나 제한되는 것은 아니다.

15 실시예 1

폴리이미드 입자(에보닉사, P84 NT) 50 중량부, 인상 흑연 입자(GK사, NGR25) 30 중량부, 폴리비닐부티랄 50 중량부 및 톨루엔과 에탄올과의 혼합액 350 중량부를 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

- 20 상기 슬러리를 PET 필름 상에 0.1mm 의 두께로 코팅하고, 100°C 의 온도에서 30분 동안 건조하여, $100\mu\text{m}$ 두께의 복합 시트를 형성하였다.

이후, 상기 복합 시트를 질소 분위기에서 1200°C 의 온도까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하고 1200°C 의 공정 온도에서 2시간 동안 유지하여 탄소화합으로써 탄소질 시트를 제조하였다.

- 25 이후, 상기 탄소질 시트를 아르곤 분위기에서 2500°C 의 온도까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하고 2500°C 의 공정 온도에서 4시간 동안 유지하여 흑연화함으로써 미압축 그라파이트 시트를 제조하였다.

이후, 상기 미압축 그라파이트 시트를 압축하여 두께 약 $60\mu\text{m}$ 의 압축 그라파이트 시트를 제조하였다.

실시예 2

실시예 1의 30 중량부의 인상 흑연 입자를 대신하여, 50 중량부의 인상
5 흑연 입자(GK사, NGR25)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 공
정을 수행하여 두께 약 60 μm 의 압축 그래파이트 시트를 제조하였다.

실시예 3

10 실시예 1의 30 중량부의 인상 흑연 입자를 대신하여, 70 중량부의 인상
흑연 입자(GK사, NGR25)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 공
정을 수행하여 두께 약 60 μm 의 압축 그래파이트 시트를 제조하였다.

실시예 4

15 실시예 1의 폴리이미드 입자를 대신하여, 폴리아크릴로니트릴 입자
(Aldrich, 181315-100G)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 공정
을 수행하여 두께 약 60 μm 의 압축 그래파이트 시트를 제조하였다.

20 결과

상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 그래파이트 시트에 대해 상대적인 열
전도도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

상대적인 열전도도는 열감지 스티커를 통해 평가하였다. 길이 10cm의
25 열감지 스티커에 시판 중인 천연 흑연 시트(그라프텍, eGraftech)와 실시예 1
내지 4의 그래파이트 시트 각각을 부착한 후, 상기 흑연 시트와 그래파이트 시
트의 일단을 가열하여 타단의 온도변화(청색→노란색)를 육안으로 관찰하였다.
하기 표 1의 열전도 시간은 천연 흑연 시트가 부착된 열감지 스티커의 온도변
화 시간을 100으로 했을 때의 상대적인 열전도 시간을 나타낸 것이다.

표 1

구분	상용 천연 흑연 시트	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
열전도시간	100	25	31	35	54

5 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 4에 따른 그래파이트 시트는 상용 천연 흑연 시트보다 훨씬 우수한 열전도 특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 종래의 인조 흑연 시트보다 훨씬 더 경제적인 방법(낮은 생산 단가)으로 제조됨을 알 수 있다.

10 또한, 실시예에 따른 그래파이트 제조방법은 종래의 고분자 그래파이트 화법에 비해 두꺼운 그래파이트 시트를 용이하게 제조할 수 있으며 상업적으로 사용할 수 있을 만큼의 유연성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 유기 입자 및/또는 흑연 입자를 사용함으로써 유무기 복합체 내에 기공이 생성되고 이를 통해 분해가스의 배출이 용이해지고 상기 기공에 의해 유연성이 부여되는 것으로 추정된다. 또한, 흑연 입자가 시드 역할을 하여 유기 입자를 사용하더라도 충분한 그래파이트화가 진행되는 것으로 추정된다.

특허청구범위

1. 그라파이트를 형성하기 위한 무기 소스를 제공하는 단계;
고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 제공하는 단계;
상기 무기 소스 및 상기 유기 소스를 혼합하여 유무기 혼합체를 형성하는 단계; 및
상기 유무기 혼합체를 열처리하는 단계를 포함하는, 그라파이트 제조방법.
2. 제 1 항에 있어서,
상기 고분자 수지 입자는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는, 그라파이트 제조방법.
3. 제 2 항에 있어서,
상기 고분자 수지 입자는 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는, 그라파이트 제조방법.
4. 제 1 항에 있어서,
상기 유무기 혼합체를 형성하는 단계는
상기 유기 소스, 상기 무기 소스, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계;
상기 슬러리를 캐스팅하는 단계; 및
상기 슬러리에 포함된 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 그라파이트 제조방법.
5. 제 4 항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐계 수지, 폴리비닐아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 폴리우레탄 수지 및 고무계 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 그라파이트 제조방법.

6. 제 1 항에 있어서,
상기 무기 소스는 흑연을 포함하는, 그라파이트 제조방법.
7. 제 1 항에 있어서,
상기 유무기 혼합체는 상기 유기 소스 100 중량부에 대해 상기 무기 소스를 30 중량부 이상으로 포함하는, 그라파이트 제조방법.
8. 제 7 항에 있어서,
상기 유무기 혼합체는 상기 유기 소스 100 중량부에 대해 상기 무기 소스를 50 중량부 이상으로 포함하는, 그라파이트 제조방법.
9. 제 1 항에 있어서,
상기 고분자 수지는 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리옥사디아졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤조비스티아졸, 폴리벤족사졸, 폴리벤조비스옥사졸, 폴리 피로메리트 이미드, 방향족 폴리아미드, 폴리페닐렌벤조이미타조르, 폴리페닐렌벤조비스이미타조르, 폴리티아졸 및 폴리파라페닐렌비닐렌으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 그라파이트 제조방법.
10. 제 1 항에 있어서,
상기 유무기 혼합체는 두루마리 형태이며, 상기 유무기 혼합체를 열처리하는 단계는 상기 유무기 혼합체를 탄소화하는 단계; 및 탄소화된 탄소질 시트를 흑연화하는 단계를 포함하는, 그라파이트 제조방법.
11. 제 1 항에 있어서,
상기 유무기 혼합체는 1 내지 30 vol%의 기공율을 갖는, 그라파이트 제조방법.

12. 흑연 입자, 및
고분자 수지 입자를 포함하는 유기 소스를 포함하는,
그래파이트 제조용 유무기 혼합체.
13. 제 12 항에 있어서,
상기 고분자 수지 입자는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는, 그래파
이트 제조용 유무기 혼합체.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005959**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/04; C04B 35/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphite, inorganic source, organic source, polymer resin particle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5275721 B2 (KANEKA CORP.) 28 August 2013 See paragraphs [0031]-[0070]	1-13
A	GUOHUA CHEN et al., Preparation of polystyrene/graphite nano sheet composite, Polymer 44 (2003) 1781-1784 See abstract; experimental section	1-13
A	JP 2007-320775 A (KANEKA CORP.) 13 December 2007 See paragraphs [0026]-[0117]	1-13
A	KR 10-2004-0085505 A (SHIN, Yeong U) 08 October 2004 See abstract; claims 1-6	1-13
A	JP 07-109171A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 25 April 1995 See paragraphs [0037]-[0045]	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 AUGUST 2015 (28.08.2015)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2015 (28.08.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 5275721 B2	28/08/2013	JP 2010-042959 A	25/02/2010
JP 2007-320775 A	13/12/2007	JP 4959960 B2	27/06/2012
KR 10-2004-0085505 A	08/10/2004	CA 2518273 A1	14/10/2004
		CA 2518273 C	05/10/2010
		CN 100491241 C	27/05/2009
		CN 1764599 A	26/04/2006
		CN 1764599 C	26/04/2006
		EP 1611056 A1	04/01/2006
		GB 2414232 A	23/11/2005
		JP 2006-521999 A	28/09/2006
		KR 10-0567832 B1	05/04/2006
		US 2005-0164003 A1	28/07/2005
		US 7105115 B2	12/09/2006
		WO 2004-087572 A1	14/10/2004
JP 07-109171A	25/04/1995	JP 3345986 B2	18/11/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**C01B 31/04(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/04; C04B 35/52

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래파이트, 무기소스, 유기소스, 고분자 수지 입자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 5275721 B2 (KANEKA CORP) 2013.08.28 문단 [0031-0070] 참조	1-13
A	GUOHUA CHEN 등, Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite, Polymer 44 (2003) 1781-1784 Abstract; Experimental section 참조	1-13
A	JP 2007-320775 A (KANEKA CORP) 2007.12.13 문단 [0026-0117] 참조	1-13
A	KR 10-2004-0085505 A (신영우) 2004.10.08 요약; 청구항 1-6 참조	1-13
A	JP 07-109171A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 1995.04.25 문단 [0037-0045] 참조	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 08월 28일 (28.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 28일 (28.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

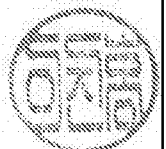
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이진홍

전화번호 +82-42-481-8649



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 5275721 B2	2013/08/28	JP 2010-042959 A	2010/02/25
JP 2007-320775 A	2007/12/13	JP 4959960 B2	2012/06/27
KR 10-2004-0085505 A	2004/10/08	CA 2518273 A1	2004/10/14
		CA 2518273 C	2010/10/05
		CN 100491241 C	2009/05/27
		CN 1764599 A	2006/04/26
		CN 1764599 C	2006/04/26
		EP 1611056 A1	2006/01/04
		GB 2414232 A	2005/11/23
		JP 2006-521999 A	2006/09/28
		KR 10-0567832 B1	2006/04/05
		US 2005-0164003 A1	2005/07/28
		US 7105115 B2	2006/09/12
		WO 2004-087572 A1	2004/10/14
JP 07-109171A	1995/04/25	JP 3345986 B2	2002/11/18