



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0091780
(43) 공개일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 201/02 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 201/02 (2013.01)
C09D 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0010757
(22) 출원일자 2018년01월29일
심사청구일자 2018년01월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호(전민동, 엑스포아파트)
김경훈
대전광역시 유성구 궁동로 18번길 13, 401호
한정인
충청남도 계룡시 업사면 번영3길 91 대동황토방아파트 115동 1501호
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 7 항

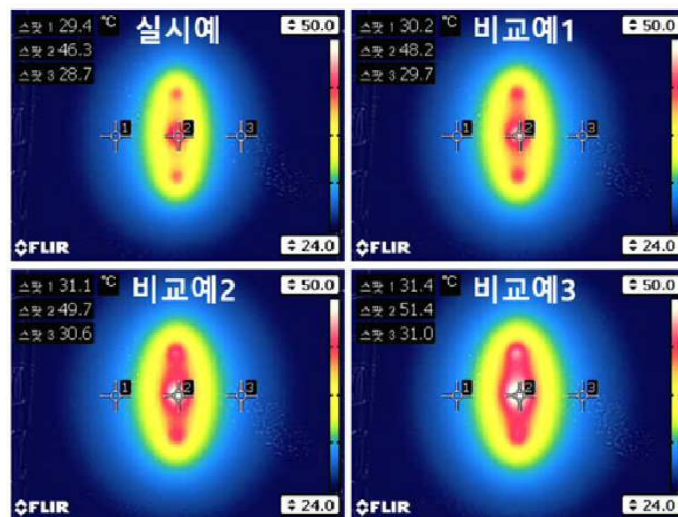
(54) 발명의 명칭 고분산성 탄소재 기반 방열 코팅제의 제조방법

(57) 요약

고분산성 탄소재 기반 방열 코팅제의 제조방법이 개시된다.

본 발명의 일례에 의한 방열 코팅제의 제조방법은 탄소재와 오존(O_3)을 반응시켜 탄소재를 활성화시키는 제1단계; 제1단계를 통하여 활성화된 탄소재를 불소 가스와 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 불소 관능기가 도입된 탄소재를 코팅용액에 혼합하여 방열 코팅제를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-2164-01

부처명 충남대학교 사회맞춤형산학협력선도대학육성사업단

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 산학공동기술개발연구

연구과제명 음이온 처리된 탄소재료를 이용한 고전도성 코팅제 및 필름

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2017.08.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소재와 오존(O_3)을 반응시켜 탄소재를 활성화시키는 제1단계;

상기 제1단계를 통하여 활성화된 탄소재를 불소 가스와 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하는 제2단계; 및
상기 제2단계를 통하여 불소 관능기가 도입된 탄소재를 코팅용액에 혼합하여 방열 코팅제를 제조하는 제3단계;
를 포함하여 이루어지는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계는 오존을 0.1 내지 5wt% 함유한 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1단계는 1 내지 20분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계는 비활성가스 분위기하에서 불소 가스의 부분압이 0.1 내지 0.5 bar인 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2단계는 25 내지 300℃의 온도범위에서 1 내지 60분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코팅용액은 바인더 및 경화제를 포함하며,

상기 제3단계에서는 상기 코팅용액 100 중량부를 기준으로 상기 탄소재 5 내지 50중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바인더는 탄소사슬의 양 말단 또는 탄소사슬의 측쇄에 열중합이 가능한 비닐기, 아크릴기, 우레탄기, 에폭시기, 아미노기, 이미드기 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를 함유하는 유기고분자인 것을 특징으로 하는 방열 코팅제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방열 코팅제의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 활성화 단계 및 불소 관능기 도입 단계를 거친 탄소재를 이용하여 방열 코팅제를 제조함으로써, 우수한 방열 성능을 얻을 수 있는 방열 코팅제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 사용되어지고 있는 전기전자부품 등은 경량화, 소형화, 고집적화로 인하여 더욱 많은 열이 발생하고 있다. 발생된 열은 전기전자부품 또는 주변 부품의 오작동, 열화에 의한 수명단축 등의 원인이 되고 있으며, 최근에는 발생된 열을 효과적으로 제거하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 일례로 전기전자부품 중의 하나인 LED(Light Emitting Diode)는 상대적으로 에너지가 적게 소요되면서도 고효율을 갖는 것으로서 그 사용이 매우 빠른 속도로 증가하고 있으나, 발생되는 열을 적절히 처리하지 못하여 수명이 저하되는 문제를 여전히 가지고 있다. 일반적으로 LED모듈의 작동 온도가 10℃ 상승할 때, 수명은 2배 감소하는 것으로 알려져 있으며, LED의 장점인 긴 수명과 고효율을 위해서 발생된 열을 효과적으로 방열시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 최근, 발생된 열을 방출시키는 수단 중의 하나로, 방열 코팅제를 이용하는 기술이 제안된 바 있다.

[0006] 그러나 종래의 방열 코팅제를 이용하는 기술은 방열 성능이 충분하지 못하고, 코팅제 내에 함유된 미세입자들이 균일하게 분산되지 못함과 동시에 미세입자들이 서로 응집함으로써 경화된 방열 코팅제에 크랙이 발생하고, 방열 코팅제와 기판이 박리되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1420051호(2017년 07월 18일 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 종래에 비하여 우수한 방열 성능을 갖는 방열 코팅제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 코팅제의 분산성을 향상시킴과 동시에 입자 간 응집을 방지하여, 크랙 및 기판과의 박리를 방지할 수 있는 방열 코팅제를 제공하는 것에 있다.

[0011] 본 발명의 목적은 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고분산성 탄소재 기반 방열 코팅제의 제조방법을 제공하는데, 본 발

명의 일례에 의한 방열 코팅제의 제조방법은, 탄소재와 오존(O_3)을 반응시켜 탄소재를 활성화시키는 제1단계; 상기 제1단계를 통하여 활성화된 탄소재를 불소 가스와 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 불소 관능기가 도입된 탄소재를 코팅용액에 혼합하여 방열 코팅제를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

- [0014] 상기 제1단계는 오존을 0.1 내지 5wt% 함유한 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 상기 제1단계는 1 내지 20분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 제2단계는 비활성가스 분위기하에서 불소 가스의 부분압이 0.1 내지 0.5 bar인 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 제2단계는 25 내지 300℃의 온도범위에서 1 내지 60분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 코팅용액은 바인더 및 경화제를 포함할 수 있으며, 상기 제3단계에서는 상기 코팅용액 100 중량부를 기준으로 상기 탄소재 5 내지 50중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 바인더는 탄소사슬의 양 말단 또는 탄소사슬의 측쇄에 열중합이 가능한 비닐기, 아크릴기, 우레탄기, 에폭시기, 아미노기, 이미드기 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를 함유하는 유기고분자인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0021] 상술한 본 발명에 의한 경우, 종래에 비하여 우수한 방열 성능을 갖는 방열 코팅제를 얻을 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 의한 경우, 코팅제의 분산성을 향상시킴과 동시에 입자 간 응집을 방지하여, 크랙 및 기판과의 박리를 방지할 수 있는 방열 코팅제를 얻을 수 있게 된다.
- [0023] 본 발명의 효과는 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소재의 분산 성능을 확인하기 위하여, 실시예 및 비교예에 의한 탄소재를 아세톤에 혼합하여 교반시키고, 30분 동안 방치한 다음의 상태를 촬영한 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 방열 코팅제의 방열 성능을 측정하기 위한 열화상 카메라 촬영 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부된 도면과 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명은 고분산성 탄소재 기반 방열 코팅제의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 방열 코팅제의 제조방법은, 탄소재와 오존(O_3)을 반응시켜 탄소재를 활성화시키는 제1단계; 상기 제1단계를 통하여 활성화된 탄소재를 불소 가스와 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하는 제2단계; 및 상기 제2단계를 통하여 불소 관능기가 도입된 탄소재를 코팅용액에 혼합하여 방열 코팅제를 제조하는 제3단계;를 포함한다.
- [0028] 상기 탄소재는 열전도율이 높은 탄소재로 알려진 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 일례로 상기 탄소재는 흑연, 탄소나노튜브, 그래핀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다만, 상대적으로 관능기의 도입이 용이하고 분산성이 우수한 흑연을 사용하는 것이 바람직하나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 제1단계에서는 탄소재와 오존(O_3)을 반응시켜 탄소재를 활성화시키게 된다. 본 단계는 이후의 단계에서 탄소재에 불소 관능기를 보다 효과적으로 도입하기 위하여 탄소재에 활성점을 부여하기 위하여 시행된다.
- [0030] 탄소재와 오존의 반응은 공기분위기하에서 이루어질 수 있으며, 상기 반응은 오존을 0.1 내지 5wt% 함유한 조건에서 1 내지 20분 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응은 상온 또는 상온 이상의 온도에서 모두

이루어질 수 있다. 즉, 탄소재와 오존을 반응시키는 과정에서 온도는 다양하게 설정될 수 있다.

- [0031] 상기 탄소재와 오존의 반응에서 오존의 함유조건 및 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 탄소재와 오존이 충분히 반응하지 못하여 탄소재가 충분히 활성화되지 못하므로 이후의 단계에서 불소 관능기가 충분히 도입되지 못할 우려가 있어 바람직하지 못하고, 오존의 함유조건 및 반응시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 과도한 활성화 및 과도한 활성화로 인하여 이후의 단계에서 과도한 불소 관능기가 도입되어 탄소재의 구조 변형이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0032] 상기와 같이 제1단계를 통하여 활성화된 탄소재는 제2단계에서 불소 가스와 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하게 된다.
- [0033] 상기 불소 가스는 순수한 불소 및 불소가 포함된 다양한 재료로부터 도입이 가능하며, 일례로 불소, 삼불화붕소, 삼불화질소 및 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 즉 본 명세서에서 지칭하는 불소 가스는 순수한 불소 가스 및 불소를 포함하는 다양한 물질을 지칭하는 개념이다.
- [0034] 상기 제2단계는 비활성가스 분위기하에서 불소 가스의 부분압이 0.1 내지 0.5 bar인 조건에서 수행되는 것이 바람직하며, 25 내지 300℃의 온도범위에서 1 내지 60분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 제2단계를 비활성가스 분위기하에서 수행하는 것은, 원치 않은 부반응을 최소화하고 공정의 안정성을 확보하기 위함이다.
- [0036] 상기 제2단계에서 불소 가스의 부분압, 반응온도 및 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 탄소재에 불소 관능기가 충분히 도입되지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 불소 가스의 부분압, 반응온도 및 반응시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 도입되는 불소 관능기의 양이 별반 차이가 없고, 오히려 과반응으로 인하여 원치 않는 구조 변형이 발생하여 방열 성능을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0037] 상기와 같은 제2단계의 과정을 거치면 탄소재에 불소 관능기가 도입된 상태가 된다. 이후, 제3단계에서 불소 관능기가 도입된 탄소재와 코팅용액을 혼합하여 방열 코팅제를 제조하게 된다.
- [0038] 상기 코팅용액은 종래에 알려진 다양한 코팅용액을 사용할 수 있다. 그러나 본 발명이 불소 관능기가 도입된 탄소재를 혼합하여 방열 코팅제를 제조하는 것이므로 상기 코팅용액은 아래와 같은 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 즉, 상기 코팅용액은 바인더와 경화제를 포함한다.
- [0040] 본 발명이 불소 관능기가 도입된 탄소재를 이용하여 방열 코팅제를 제조하기 위한 것이므로, 상기 바인더는 탄소사슬의 양 말단 또는 탄소사슬의 측쇄에 열중합이 가능한 비닐기, 아크릴기, 우레탄기, 에폭시기, 아미노기, 이미르기 중에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를 함유하는 유기고분자인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 경화제는 다양한 종류의 것이 사용될 수 있으나, 반복된 실험결과 폴리아미드를 사용하는 것이 가장 효율적인 것으로 판명되었다. 그러나, 본 발명에 있어서, 경화제를 폴리아미드로 한정하는 것은 아니며 다양한 종류의 경화제가 사용될 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 코팅용액에는 방열 코팅제의 농도조절을 위한 희석제 및 다양한 첨가제가 추가로 혼합될 수 있다. 불소 관능기가 도입된 탄소재, 상술한 유기고분자로 이루어지는 바인더의 종류를 고려할 때, 상기 희석제는 모노-에폭시, 디-에폭시, 트리-에폭시, 페닐글리시딜에테르, 아세톤, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용되는 것이 바람직하나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 이하 실시예 및 시험예에 대하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0046] 실시예 : 불소 관능기가 도입된 탄소재의 제조
- [0047] 탄소재로 흑연분말을 사용하였다.
- [0048] 건조된 흑연분말을 반응기에 투입하고, 오존을 0.3wt% 함유하는 공기분위기 하에서 10분동안 반응시켜 흑연을 활성화시켰다.
- [0049] 이후, 반응기 내부를 배기하고, 비활성가스의 주입 및 배기를 3회 반복한 다음, 부분압 0.4 bar인 불소 가스와

부분압 0.6 bar인 아르곤가스의 혼합가스를 반응기 내부로 투입하여 30분 동안 흑연과 반응시켜 탄소재에 불소 관능기를 도입하였다.

[0051] 비교예

[0052] 오존과 흑연을 반응시키는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 과정을 거쳐 제조한 탄소재를 비교예 1로 하였으며, 불소 가스와 흑연을 반응시키는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 과정을 거쳐 제조한 탄소재를 비교예 2로 하였고, 순수한 흑연분말을 비교예 3으로 하였다.

[0054] 분산 성능

[0055] 상기 실시예 및 비교예에 의한 탄소재의 분산 성능을 확인하기 위하여, 실시예 및 비교예에 의한 탄소재를 아세톤에 혼합하여 교반시키고, 30분 동안 방치한 다음의 상태를 촬영하여 도 1에 나타내었다. 이때 탄소재와 아세톤은 무게비로 1 : 5가 되도록 혼합하였다.

[0056] 도 1의 결과로부터 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 탄소재는 시간 경과 후에도 분산 상태가 우수함을 확인할 수 있었다. 이로부터, 본 발명의 실시예에 의한 탄소재를 이용하여 제조되는 방열 코팅제는 방열 성능이 우수할 것으로 예측할 수 있다.

[0058] 원소함량 측정 및 구조분석

[0059] 상기 실시예 및 비교예에 의한 탄소재의 원소함량 측정 및 구조분석을 시행하였다. 정확한 측정 및 분석을 위하여 실시예 및 비교예에 의한 탄소재는 모두 진공 건조 오븐에서 수분을 제거하였다.

[0060] 먼저, Thermo Fisher Scientific사의 VG Multilab 2000 모델을 사용하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였으며, 이로부터 원소함량을 계산하여 이의 결과를 아래의 표에 나타내었다.

[0061] 또한, 구조분석을 위하여 PANalytical사의 X'Pert PRO 모델을 사용하여 XRD(X-ray diffraction) 분석을 수행하였다. 분석은 상온에서 Cu K α X-선을 조사하여 진행하였으며, 2 θ 가 26 근방에서 나온 피크의 높이와 반폭값으로부터 흑연의 층간 거리 d_{002} 값을 계산하였으며, 이의 결과를 아래의 표에 나타내었다.

구 분	표면 원소 함량(at.%)			d_{002} (nm)
	C	F	O	
실 시 예	76.86	17.05	6.09	0.33890
비교예 1	85.41	12.46	2.13	0.33849
비교예 2	88.70	-	11.30	0.33875
비교예 3	97.83	-	2.17	0.33838

[0063]

[0065] 상기 표의 결과로부터 알 수 있듯이 불소 가스와 흑연과의 반응을 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 의한 탄소재와 비교예 1에 의한 탄소재는 불소 관능기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 오존과의 반응을 통하여 활성화 단계를 거친 후에 불소 가스와 반응을 시킨 본 발명의 실시예에 의한 탄소재는 오존과의 반응을 통한 활성화 단계를 거치지 않은 비교예 1에 의한 탄소재에 비하여 도입된 불소의 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

[0066] 이로부터 불소 관능기 도입을 위한 불소 가스와의 반응 이전에 오존과의 반응을 통한 탄소재의 활성화 단계를

거칠 경우, 도입되는 불소의 함량이 높아짐을 확인할 수 있었다.

[0067] 또한, XRD 결과로부터 계산된 층간 간격을 의미하는 d_{002} 값이 별 차이가 없는 것으로 보아, 오존 및 불소 가스 와 탄소재를 반응시켜도 탄소재의 구조에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

[0068]

[0069] 방열 성능

[0070] 방열 성능을 확인하기 위하여 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소재를 코팅용액에 혼합하여 방열 코팅제를 제조한 다음, 이를 구리 호일에 닥터블레이드를 이용하여 200 μ m의 두께로 코팅하여 경화시켰으며, 이를 LED기판 에 부착한 상태에서 LED를 점등한 다음, 10분이 경과한 후의 온도를 열화상 카메라로 측정하여 이의 결과를 도 2 및 하기의 표에 나타내었다.

[0071] 이때, 바인더로는 에폭시를 사용하였으며, 경화제로는 폴리아미드 사용하였다. 탄소재, 바인더, 경화제의 혼합 비는 무게비로 1 : 3 : 0.5가 되도록 하였다.

구 분	측정 온도(°C)			
	실시예	비교예 1	비교예 2	비교예 3
스팟 2	46.3	48.2	49.7	51.4

[0073]

[0075] 도 2 및 상기 표의 결과로부터 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 방열 코팅제의 방열 성능이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

[0076] 불소 가스와의 반응을 통하여 탄소재에 불소 관능기를 도입한 탄소재를 이용한 실시예 및 비교예 1을 비교하여 보면, 오존과의 반응을 통하여 탄소재를 활성화시킴에 의하여 보다 많은 불소 관능기를 도입한 본 발명의 실시 예에 의하여 제조된 방열 코팅제의 방열 성능이 보다 우수함을 확인할 수 있었다.

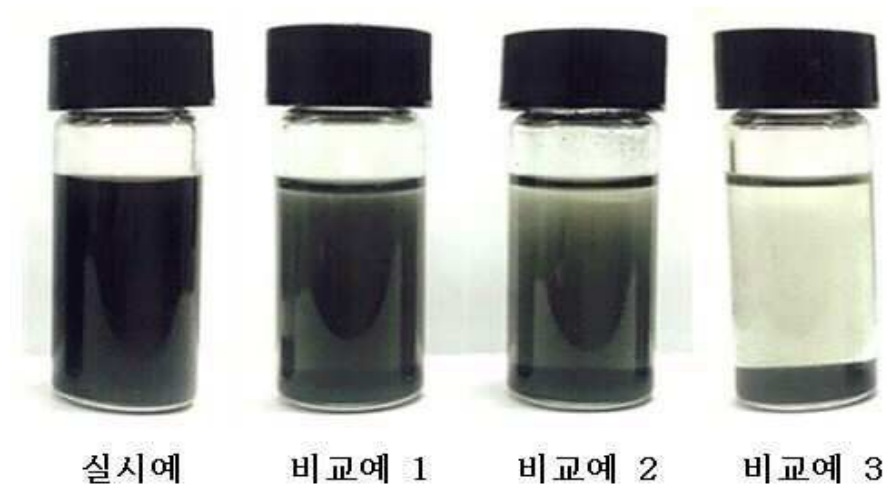
[0077] 또한, 불소 가스와의 반응을 통하여 탄소재에 불소 관능기를 도입한 비교예 1은 불소 관능기를 도입하지 않은 비교예 2 및 비교예 3에 비하여 방열 성능이 우수한 것으로 확인되었으며, 불소 가스와의 반응을 진행하지 않은 비교예 2 및 비교예 3을 비교하여보면 비교예 2가 비교예 3에 비하여 방열 성능이 우수한 것으로 확인되었는데, 이는 오존과의 반응을 통하여 탄소재가 활성화됨에 따라 분산상태가 개선된 것에 기인한 것으로 판단된다.

[0078] 상기의 결과로부터 오존과의 반응을 통하여 탄소재를 활성화시킨 다음, 불소 가스와의 반응을 통하여 불소 관능 기를 도입한 탄소재를 이용하여 제조되는 본 발명에 따른 방열 코팅제는 종래에 비하여 방열 성능이 큰 폭으로 개선됨을 알 수 있다.

[0080] 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지 식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개 량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

도면1



도면2

