



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0090030
(43) 공개일자 2016년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H05K 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H05K 7/20481 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0009778

(22) 출원일자 2015년01월21일

심사청구일자 2015년01월21일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

주식회사 용진유화

울산광역시 남구 여천로 215-84 (여천동)

(72) 발명자

유홍섭

울산광역시 울주군 삼남면 가천공단로 60

홍현택

서울특별시 강남구 역삼로20길 20, 203호 (역삼동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

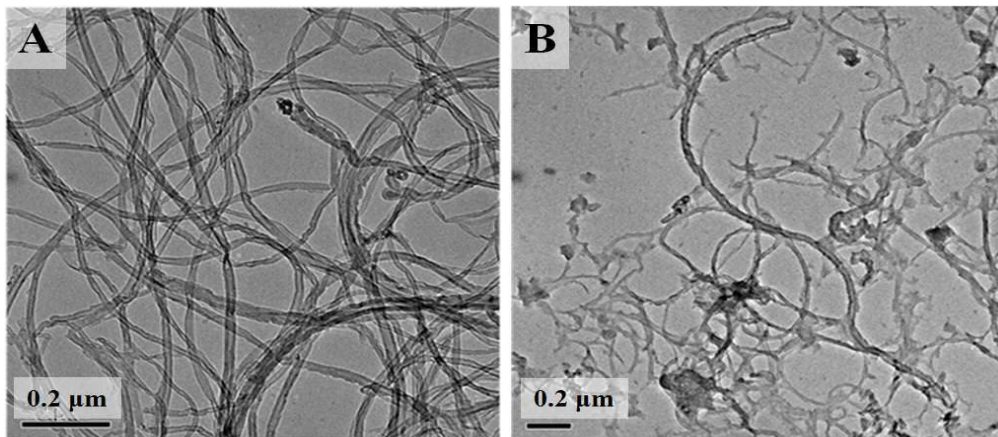
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 복합소재는 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물로 복합된 탄소나노튜브를 포함하여 열 전도성이 우수할 뿐만 아니라 기계적 물성이 뛰어나고, 탄소나노튜브를 포함한 경우와 대비하여 복합소재의 전기 전도성이 현저히 낮으므로, 절연성이 요구되는 분야의 방열재료로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽승국

경상남도 양산시 물금읍 범어로 11, 101동 102호
(일신건영휴먼빌)

정한도

울산광역시 남구 신북로79번길 14, 105동 1002호
(무거동, 무거동롯데캐슬)

김정호

울산광역시 중구 태화로 263, 에이동 302호 (태화
동, 한라궁전아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0002

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 울산테크노파크

연구사업명 2013년 울산과학연구단지 육성사업 기초·원천 R&D 과제 지원사업

연구과제명 고열전도 저전기전도 나노재료의 제조와 이를 활용한 나노하이브리드 방열 재료 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체; 및
열 전도성 필러가 매트릭스 물질에 분산된 구조의 복합소재.

청구항 2

제1항에 있어서,
ASTM D5470 조건 하에서 열 전도도 평가 시,
하기 수학적 1의 조건을 만족하는 복합소재:
[수학적 1]

$$k_{com5}-k_0/k_{CNT5}-k_0 \geq 1.1$$

상기 수학적 1에서,

k_0 은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 및 탄소나노튜브를 포함하지 않는 복합소재의 열 전도도를 나타내고,

k_{com5} 는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 5 중량부가 분산된 복합소재의 열 전도도를 나타내며,

k_{CNT5} 는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 탄소나노튜브 5 중량부가 분산된 복합소재의 열 전도도를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서,
4-탐침법(4-probe method)에 의한 전기 전도도 평가 시,
하기 수학적 2의 조건을 만족하는 복합소재:

[수학적 2]

$$\sigma_{com5}/\sigma_{CNT5} \leq 1.0 \times 10^{-7}$$

상기 수학적 2에서,

σ_{com5} 는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브가 5 중량부 분산된 복합소재의 전기 전도도를 나타내고,

σ_{CNT5} 는 탄소나노튜브가 5 중량부 분산된 복합소재의 전기 전도도를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서,
알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는,

복합체 내 알루미늄 수산화물의 함량이 복합체 전체 중량에 대하여 20 내지 70 중량부인 복합소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는,

전기 전도도가 1.2 내지 1.8 g/cm³의 밀도 범위에서 10⁻² 내지 10⁰ S/cm인 복합소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

매트릭스 물질은, 고분자인 에폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴르스티렌계 수지, 폴리 아크릴로니트릴계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 공중합체, 폴 리우레탄계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리실록산계 수지, 스티렌 부타디엔계 고무, 폴리클로로프로렌계 고무, 니 트릴계 고무, 부틸계 고무, 부타디엔계 고무, 또는 이소프렌계 고무; 올리고머인 폴리에틸렌글리콜; 또는 저분 자인 지방산 또는 왁스인 복합소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

열 전도성 필러는, 산화알루미늄(Al_2O_3), 질화붕소(BN), 질화알루미늄(AlN), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO) 또는 탄화규소(SiC)인 복합소재.

청구항 8

매트릭스 물질, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 열 전도성 필러가 분산된 분산액으로부터 복합소재 를 제조하는 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 함량은, 매트릭스 물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50.0 중량부인 복합소재의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

열 전도성 필러의 함량은,

매트릭스 물질과 열 전도성 필러의 혼합 중량 대비 10 내지 80 중량부인 복합소재의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

매트릭스 물질은, 매트릭스 물질을 경화한 경화물에 대한 쇼어 D 경도 측정 시 평균 경도가 75 이하인 복합소재의 제조방법.

청구항 12

알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체; 및

열 전도성 필러가 매트릭스 물질에 분산된 구조의 복합소재를 포함하는 방열소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자기기가 슬림화됨에 따라 부품들이 고집적화되면서 전자 기기 내부에서 발생하는 과도한 열을 효율적으로 외부로 방출하기 위한 방열기술이 요구되고 있다. 이를 위하여 종래 열 전도성 물질을 고분자 매트릭스에 분산시킨 복합재료가 개발된 바 있다.

[0003] 그 예로서, 특허문헌 1은 구리, 알루미늄, 페라이트, 순철 등의 열 전도성 분말을 10~70 중량% 함유한 복합재료를 제시하고 있으며, 특허문헌 2 및 3은 알루미늄 분말을 50~80 체적%로 포함한 소재를 제시하고 있다. 그러나, 상기 기술들은 필러로서 포함된 열 전도성 물질의 사용량이 적은 경우, 복합소재의 열 전도성이 현저히 감소할 수 있으며, 열 전도성 물질의 사용량이 많은 경우, 복합재료의 기계적 물성이 크게 감소될 수 있고, 합선, 누설 전류 등의 전기적 문제점의 발생을 방지하기 위하여 절연성 소재의 사용하는 경우 활용 범위가 제한되거나 열 전도성이 저하되어 활용할 수 없는 한계가 있다.

[0004] 한편, 탄소나노튜브는 그 물성이 우수하여 새로운 나노 소재로서 다양한 분야에서 각광받고 있는 소재 중 하나이다. 구체적으로, 탄소나노튜브는 지름이 나노미터 수준인 섬유상의 물질로서, 길이/지름 비가 수천에 이르고 수백 m^2/g 의 넓은 표면적을 가지며 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 열 전도성 및 전기 전도성이 우수한 특징을 갖는다. 이러한 물성을 활용하기 위하여 최근 탄소나노튜브를 이용한 방열재료의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 그러나, 앞서 열 전도성 물질을 사용한 기술들과 마찬가지로 탄소나노튜브를 이용하여 제조되는 복합소재는 탄소나노튜브의 높은 전기 전도성으로 인하여 절연성이 요구되는 용도에서는 그대로 사용할 수 없는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 탄소나노튜브를 포함하여 열 전도성이 우수할 뿐만 아니라, 전기 전도성이 저감되어 방열소재로 활용 시, 합선, 누설전류 등의 전기적 문제를 예방할 수 있는 절연성 방열 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2003-0032769호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2001-073564호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허 제2001-094620호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브를 포함하여 열 전도성이 우수할 뿐만 아니라, 전기 전도성이 저감되어 전기적 문제를 예방할 수 있는 복합소재를 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 복합소재의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 복합소재를 포함하는 방열소재를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0011] 본 발명은 일실시예에서,
- [0012] 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체; 및
- [0013] 열 전도성 필러가 매트릭스 물질에 분산된 구조의 복합소재를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0015] 매트릭스 물질, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 열 전도성 필러가 분산된 분산액으로부터 복합소재를 제조하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0017] 상기 복합소재를 이용한 방열소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 복합소재는, 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물로 복합화된 탄소나노튜브를 포함하여 열 전도성이 우수할 뿐만 아니라 기계적 물성이 뛰어나고, 탄소나노튜브를 포함한 경우와 대비하여 복합소재의 전기 전도성이 현저히 낮으므로, 절연성이 요구되는 분야의 방열재료로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 탄소나노튜브 및 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 투과전자현미경 촬영한 이미지이다:
- 이때, A는 탄소나노튜브를 나타낸 이미지이고, B는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0021] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0023] 본 발명은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 전자기기가 슬립화됨에 따라 부품들이 고집적화되면서 전자 기기 내부에서 발생하는 과도한 열을 효율적으로 외부로 방출하기 위한 방열기술이 요구되고 있다. 이를 위하여 종래 필러로서 열 전도성 물질이나 탄소나노튜브와 같은 탄소나노 구조체를 고분자 매트릭스에 분산시킨 복합재료가 개발된 바 있다. 그러나, 상기 복합재료들은 분산된 열 전도성 물질이나 탄소나노 구조체 등의 열 전도성 물질의 사용량이 적은 경우, 복합소재의 열 전도성이 현저히 감소할 수 있으며, 사용량이 많은 경우, 복합재료의 기계적 물성이 크게 감소될 수 있고, 합선, 누설 전류 등의 전기적 문제점의 발생을 방지하기 위하여 절연성 소재의 사용해야 되는 경우 활용할 수 없는 한계가 있다.
- [0025] 이에, 본 발명은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명에 따른 복합소재는, 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물로 복합화된 탄소나노튜브를 포함하여 기계적 강도 및 열 전도성이 우수할 뿐만 아니라 탄소나노튜브를 포함한 경우와 대비하여 복합소재의 전기 전도성이 현저히 낮으므로, 절연성이 요구되는 분야의 방열재료로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은 일실시예에서,
- [0029] 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체; 및
- [0030] 열 전도성 필러가 매트릭스 물질에 분산된 구조의 복합소재를 제공한다.
- [0031] 본 발명에 따른 상기 복합소재는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브가 분산된 구조를 가져 열 전도성이 뛰어날 뿐만 아니라, 전기 전도성이 우수한 특징이 있다.
- [0032] 하나의 예로서, 상기 복합소재는 ASTM D5470 조건 하에서 열 전도도 평가 시, 하기 수학적 1의 조건을 만족할 수 있다:
- [0033] [수학적 1]
- [0034] $k_{com5}-k_0/k_{CNT5}-k_0 \geq 1.1$
- [0035] 상기 수학적 1에서,
- [0036] k_0 은 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 및 탄소나노튜브를 포함하지 않는 복합소재의 열 전도도를 나타내고,
- [0037] k_{com5} 는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 5 중량부가 분산된 복합소재의 열 전도도를 나타내며,
- [0038] k_{CNT5} 는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 탄소나노튜브 5 중량부가 분산된 복합소재의 열 전도도를 나타낸다.
- [0039] 구체적으로, 상기 복합소재는 수학적 1의 조건을 1.1 이상, 보다 구체적으로는 1.15 이상, 1.2 이상 또는 1.25 이상으로 만족할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 매트릭스 물질(70 중량부)에 열 전도성 필러(30 중량부)가 분산된 구조의 복합소재(비교예 11의 복합소재)와, 상기 복합소재에 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 또는 탄소나노튜브가 5 중량부씩 분산된 구조의 복합소재(실시예 11 및 비교예 14의 복합소재)를 대상으로 ASTM D5470 조건 하에서 평균 열 전도도를 측정하였다. 그 결과, 매트릭스 물질과 열 전도성 필러만을 포함하는 복합소재의 평균 열 전도도는 약 0.638 W/m·K으로 나타났으며, 복합체와 탄소나노튜브를 포함하는 복합소재의 평균 열 전도도는 각각 약 1.987 W/m·K 및 1.263 W/m·K인 것으로 나타났다. 즉 본 발명에 따른 복합소재는 열 전도도가 우수하여 상기 수학적 1의 조건을

1.57로 만족하는 것을 알 수 있다(실험예 2 참조).

- [0041] 또한, 다른 하나의 예로서 상기 복합소재는, 4-탐침법(4-probe method)에 의한 전기 전도도 평가 시, 하기 수학적 식 2의 조건을 만족할 수 있다:
- [0042] [수학적 식 2]
- [0043] $\sigma_{\text{com5}} / \sigma_{\text{CNT5}} \leq 1.0 \times 10^{-7}$
- [0044] 상기 수학적 식 2에서,
- [0045] σ_{com5} 는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브가 5 중량부 분산된 복합소재의 전기 전도도를 나타내고,
- [0046] σ_{CNT5} 는 탄소나노튜브가 5 중량부 분산된 복합소재의 전기 전도도를 나타낸다.
- [0047] 구체적으로, 상기 복합소재는 수학적 식 2의 조건을 1.0×10^{-7} 이하, 보다 구체적으로 9.0×10^{-8} 이하, 8.0×10^{-8} 이하, 7.0×10^{-8} 이하 또는 6.0×10^{-8} 이하로 만족할 수 있다.
- [0048] 본 발명은 매트릭스 물질(70 중량부)에 열 전도성 필러(30 중량부)와 함께, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 또는 탄소나노튜브가 각각 5 중량부씩 분산된 구조의 복합소재(실시에 11 및 비교예 14의 복합소재)를 대상으로 4-탐침법을 이용한 평균 전기 전도도를 측정하였다. 그 결과, 열 전도성 필러와 함께 복합체가 분산된 복합소재와 탄소나노튜브가 분산된 복합소재의 평균 전기 전도도는 각각 약 3.3×10^{-11} S/cm 및 6.1×10^{-4} S/cm인 것으로 나타났다. 즉, 본 발명에 따른 복합소재가 상기 수학적 식 2의 조건을 5.41×10^{-8} 로 만족하는 것으로, 복합소재에 분산되는 탄소나노튜브로 인한 전기 전도도 증가를 복합체의 알루미늄 수산화물이 억제함을 알 수 있다(실험예 2 참조).
- [0049] 이때, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는, 탄소나노튜브 표면 또는 내부를 알루미늄 수산화물이 부분적으로 흡착되는 구조를 가질 수 있다.
- [0050] 도 1은 탄소나노튜브와 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 투과전자현미경 촬영한 이미지로서, A는 탄소나노튜브를 나타낸 것이고, B는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 나타낸 것이다. 도 1을 참고하면, 탄소나노튜브는 표면이 매끄럽고 깨끗한 반면, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브 표면과 탄소나노튜브 내부에 작고 얇은 알루미늄 수산화물 입자가 불규칙적으로 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0051] 여기서 "흡착"이란, 2종의 물질이 물리적 또는 화학적인 힘에 의해 서로 붙어 있음을 의미한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 알루미늄 전구체와 탄소나노튜브 표면에 존재하는 산소를 포함하는 관능기가 화학적·물리적 결합을 이룰 수 있으며, 이를 위하여 상기 탄소나노튜브는 황산, 질산 등의 강산, 또는 NaClO_3 , KClO_3 , KMnO_4 등의 산화제를 이용하여 표면을 산화시키거나, 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)와 같은 계면활성제로 표면처리될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브에 흡착된 알루미늄 수산화물의 함량이 복합체 전체 중량에 대하여 20 내지 70 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 60 중량부, 35 내지 55 중량부 또는 40 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 알루미늄 수산화물은 상기 함량 범위에서 탄소나노튜브에 흡착되어 열 전도도를 향상시킴과 동시에 탄소나노튜브간의 접촉을 방해하여 전기 전도도를 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0053] 하나의 예로서, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는, 1.2 내지 1.8 g/cm^3 의 밀도 범위에서 10^{-2} 내지 10^0 S/cm, 구체적으로는 5×10^{-2} 내지 8×10^{-1} S/cm 또는 1×10^{-1} 내지 5×10^{-1} S/cm의 전기 전도도를 가질 수 있다.
- [0054] 본 발명은, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체와 탄소나노튜브를 각각 압착하여 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ (가로×세로×두께)의 시트를 제조하고, 제조된 시트의 밀도와 전기 전도도를 측정하였다. 그 결과, 탄소나노

튜브를 함유하는 시트는 평균 밀도 0.92 g/cm^3 인 경우 전기 전도도가 11.6 S/cm 인 것으로 나타난 반면, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 함유하는 시트는 평균 밀도 1.50 g/cm^3 인 경우 0.3 S/cm 인 것으로 나타났다. 이는 탄소나노튜브의 표면 및/또는 내부에 알루미늄 수산화물 입자가 불규칙적으로 흡착되어 탄소나노튜브 간의 접촉을 방해하는 복합체의 구조로 인하여 복합체의 전기 전도도가 저감되어 탄소나노튜브와 대비하여 높은 밀도에서도 현저히 낮은 전기 전도도를 가짐을 의미하는 것이다(실험예 1 참조).

[0055]

한편, 본 발명에 따른 복합소재에 있어서,

[0056]

상기 매트릭스 물질로는, 예를 들면 고분자인 에폭시계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아크릴로니트릴계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 공중합체, 폴리우레탄계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리실록산계 수지, 스티렌 부타디엔계 고무(SBR), 폴리클로로프렌계 고무(CR), 니트릴계 고무(NBR), 부틸계 고무(IIR), 부타디엔계 고무(BR), 또는 이소프렌계 고무(IR); 올리고머인 폴리에틸렌글리콜; 또는 저분자인 지방산 또는 왁스를 포함할 수 있으며, 구체적으로는 폴리우레탄계 수지를 포함할 수 있다.

[0057]

또한, 상기 열 전도성 필러는, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체와 함께 복합소재의 열 전도성을 향상시키고, 복합소재의 기계적 강도를 구현하는 기능을 수행할 수 있다. 여기서, 상기 열 전도성 필러는 마이크로미터 크기의 열 전도성이 우수한 물질일 수 있다. 예를 들어, 열 전도성 필러로는 산화알루미늄(Al_2O_3 , 알루미늄), 질화붕소(BN), 질화알루미늄(AlN), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 탄화규소(SiC) 등 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 산화알루미늄일 수 있다. 아울러, 상기 열 전도성 필러의 형태는 특별히 제한되는 것은 아니나, 100 nm 내지 수 mm 크기의 구상, 판상 또는 침상 입자일 수 있다.

[0058]

또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0059]

매트릭스 물질, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 열 전도성 필러가 분산된 분산액으로부터 복합소재를 제조하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0060]

본 발명에 따른 상기 복합소재의 제조방법은 매트릭스 물질, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 열 전도성 필러가 분산된 분산액을 이용하여 다양한 형태의 복합소재를 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산액을 캐스팅하여 시트를 형성하고나, 몰드에 주입한 다음 분산매를 제거하여 성형물을 형성할 수 있다.

[0061]

이때, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 함량은, 매트릭스 물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50.0 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 20 중량부, 1 내지 15 중량부 또는 1 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 상기 함량 범위에서 열 전도도를 극대화하고, 기계적 강도 저하를 최소화하여 복합소재의 방열 효율과 기계적 물성을 최적화할 수 있다.

[0062]

또한, 상기 열 전도성 필러의 함량은, 매트릭스 물질과 열 전도성 필러의 혼합 중량 대비 10 내지 80 중량부일 수 있으며, 구체적으로는, 20 내지 60 중량부; 25 내지 55 중량부일 수 있다. 상기 열 전도성 필러는 그 함량이 적을 경우, 높은 열 전도성을 구현하기 위하여 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 함량이 증가될 수밖에 없으며, 이로 인하여 복합소재의 기계적 물성이 저하될 수 있으므로, 복합소재의 우수한 열 전도성과 기계적 물성을 구현하기 위해서는 상기 함량 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0063]

나아가, 상기 매트릭스 물질은, 매트릭스 물질을 경화한 경화물에 대한 쇼어 D 경도 측정 시 경도가 75 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 쇼어 D 경도는 20 내지 75, 구체적으로는 25 내지 60 또는 30 내지 50일 수 있다. 상기 매트릭스 물질은 상기 범위에서 복합소재의 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있다.

[0064]

한편, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브와 알루미늄 전구체를 사용하여 제조될 수

있다. 구체적으로, 황산/질산 등의 강산과 과산화수소를 순차적으로 처리하여 비결정성 탄소입자 및 금속촉매를 제거하고 표면에 산소를 포함하는 관능기를 도입된 탄소나노튜브를 염화알루미늄(AlCl_3), 알루미늄 트리이소프로폭시드($\text{Al}(\text{i-PrO})_3$), 알루미늄 트리부톡시드($\text{Al}(\text{s-buO})_3$), 알루미늄 아세틸아세토네이트(aluminium acetylacetonate), 알루미늄 2-에틸헥사노에이트(aluminium 2-ethylhexanoate), 질산 알루미늄, 황산 알루미늄 등의 알루미늄 전구체와 반응시켜 제조될 수 있다. 이때, 상기 반응은 탄소나노튜브의 분산을 위하여 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS) 등의 계면활성제가 사용될 수 있다.

[0065]

나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0066]

알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체; 및

[0067]

열 전도성 필러가 매트릭스 물질에 분산된 구조의 복합소재를 포함하는 방열소재를 제공한다.

[0068]

본 발명에 따른 복합소재는 앞서 설명한 바와 같이, 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체가 분산된 구조를 가져 기계적·열적 물성이 뛰어날 뿐만 아니라 전기 전도성이 저감되어 절연성이 우수한 특징이 있다. 따라서, 상기 복합소재를 포함하는 방열소재는 집적화 및 고성능화가 진행되고 있는 전자 기기 관련 분야 및 일렉트로닉스화가 진행되고 있는 자동차 관련 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0069]

이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0070]

단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0071]

제조예 1. 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 제조

[0072]

탄소나노튜브(CM-150, 한화케미칼)를 탄소나노튜브의 부피대비 120배에 해당하는 진한 황산과 진한 질산의 혼합산(황산:질산=3:1 부피부)에 첨가하여 2시간 동안 담귀 금속 촉매와 비결정성 탄소 입자들을 제거하고, 산소를 포함하는 관능기를 탄소나노튜브에 도입하였다. 그 후, 상기 탄소나노튜브에 산소를 포함하는 관능기를 추가적으로 도입하기 위하여 60℃, 30중량% 농도의 과산화수소수를 탄소나노튜브의 부피대비 100배에 해당하는 양으로 처리하고 하루 동안 방치한 후 이를 여과하고 건조시켰다.

[0073]

건조된 탄소나노튜브(0.5 g)를 에탄올(30.0 g)에 분산하고, 염화알루미늄 6 수화물(1.31 g)을 첨가하여 탄소나노튜브 표면에 있는 도입된 산소를 포함하는 관능기와 2시간 동안 반응시켰다. 그 후, 에탄올을 휘발시키고 건조한 후, 혼합물을 250℃ 질소 분위기 하에서 8시간 동안 열 분해하여 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 이때, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 열중량 분석 결과, 복합체 내에 함유된 알루미늄 수산화물의 함량은 약 46 중량%인 것으로 확인되었다.

[0074]

실시예 1 내지 16.

[0075]

상기 제조예 1에서 제조한 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체와 열 전도성 필러로서 알루미늄나(ASFP-20, Denka Japan)를 디메틸포름아미드에 첨가하고 1시간 동안 초음파 조사하여 분산액을 제조하였다. 제조된 분산액에 매트릭스 물질인 열가소성 폴리우레탄(TPU)이 첨가하고 상온에서 8시간 동안 교반한 다음, 제조된 분산액을 테프론판 또는 PET 필름상에 도포하였다. 그 후, 도포된 분산액을 80℃ 진공 상태에서 디메틸포름아미드를 휘발시켜 10 mm × 10 mm × 0.5 mm(가로×세로×두께)인 시트 형태의 복합재료를 제조하였다.

[0076]

여기서, 매트릭스 물질인 폴리우레탄(TPU), 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 알루미늄은 하기 표 1와 같이 사용되었으며, 단위는 중량부이다. 또한 상기 열가소성 폴리우레탄은 폴리(부틸렌 아디페이트)디올(분자량=1500), 1,4-부탄디올 및 메틸렌 디페닐디이소시아네이트(MDI)를 중합한 것으로, 연성 세그먼트(soft segment)인 폴리(부틸렌아디페이트)디올의 함량이 63 중량%이고, 쇼어 D 경도가 36인 것을 사용하였다.

표 1

[0077]

	매트릭스 물질	탄소나노튜브 복합체	알루미나
실시예 1	50	1	50
실시예 2	50	3	50
실시예 3	50	5	50
실시예 4	50	7	50
실시예 5	60	1	40
실시예 6	60	3	40
실시예 7	60	5	40
실시예 8	60	7	40
실시예 9	70	1	30
실시예 10	70	3	30
실시예 11	70	5	30
실시예 12	70	7	30
실시예 13	75	1	25
실시예 14	75	3	25
실시예 15	75	5	25
실시예 16	75	7	25

[0078]

비교예 1 내지 20.

[0079]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 대신에 탄소나노튜브를 사용하였으며, 매트릭스 물질인 폴리우레탄(TPU), 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 및 알루미나의 사용량은 하기 표 2에 나타난 바와 같이 사용하였다. 이때, 단위는 중량부이다.

표 2

[0080]

	매트릭스 물질	탄소나노튜브	알루미나
비교예 1	50	0	50
비교예 2	50	1	50
비교예 3	50	3	50
비교예 4	50	5	50
비교예 5	50	7	50
비교예 6	60	0	40
비교예 7	60	1	40
비교예 8	60	3	40
비교예 9	60	5	40
비교예 10	60	7	40
비교예 11	70	0	30
비교예 12	70	1	30
비교예 13	70	3	30
비교예 14	70	5	30
비교예 15	70	7	30
비교예 16	75	0	25
비교예 17	75	1	25
비교예 18	75	3	25
비교예 19	75	5	25
비교예 20	75	7	25

[0081]

실험예 1. 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 형상 및 전기적 물성 평가

[0082]

본 발명에 따른 복합소재에 포함되는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체의 형상 및 전기적 물성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0083]

먼저, 탄소나노튜브와 상기 제조예 1에서 제조된 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 대상으로 투과전자

현미경(TEM) 촬영을 수행하여 도 1에 나타내었다. 또한, 상기 복합체의 열중량 분석을 수행하여 복합체에 포함된 알루미늄 수산화물의 함량을 측정하였으며, 그런 다음, 탄소나노튜브와 상기 복합체를 각각 압착하여 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ (가로×세로×두께)의 시트를 제조하고, 제조된 시트의 밀도와 전기 전도도를 측정하였다. 이때, 상기 전기 전도도는 4-탐침법(4-probe method)을 이용하여 측정하였으며, 밀도와 전기 전도도를 각각 3회씩 측정하여 평균값을 구하였다. 도출된 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	평균 밀도 (g/cm^2)	평균 전기 전도도 (S/cm)
탄소나노튜브 함유 시트	0.92	11.6
알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체 함유 시트	1.50	0.3

도 1 및 표 3에 나타난 바와 같이, 상기 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 전기 전도도가 현저히 감소한 것을 알 수 있다.

구체적으로, 도 1을 살펴보면, 탄소나노튜브는 표면이 매끄럽고 깨끗한 반면, 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브 표면 및/또는 내부에 작고 얇은 알루미늄 수산화물 입자가 불규칙적으로 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

또한, 상기 표 3을 살펴보면, 탄소나노튜브를 함유하는 시트는 평균 밀도 0.92 g/cm^2 인 경우 전기 전도도가 11.6 S/cm 인 것으로 나타난 반면, 본 발명에서 사용된 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 함유하는 시트는 평균 밀도 1.50 g/cm^2 인 경우 0.3 S/cm 인 것으로 나타났다. 이는 상기 복합체가 탄소나노튜브와 대비하여 높은 밀도를 가짐에도 불구하고 현저히 낮은 전기 전도도를 가짐을 의미한다. 즉, 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 탄소나노튜브의 표면 및/또는 내부에 알루미늄 수산화물 입자가 불규칙적으로 흡착되어 탄소나노튜브 간의 접촉을 방해하는 복합체의 구조로부터 기인함을 알 수 있다.

실험예 2. 복합소재의 열적·전기적 물성 평가

본 발명에 따라 제조된 복합소재의 열적·전기적 물성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

먼저, 상기 실시예 1 내지 16, 및 비교예 1 내지 20에서 제조된 복합소재를 대상으로 ASTM D5470 조건에 따라 열 전도도를 측정하였다. 그 후, 폴리우레탄 수지 70 중량부, 알루미늄 30중량부를 포함하는 실시예 11, 12, 비교예 11, 14 및 15에서 제조된 복합소재의 전기 전도도를 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 이때, 열 전도도와 전기 전도도는 각각 3회씩 측정하여 그 평균값을 도출하였으며, 도출된 결과를 표 4 및 5에 나타내었다.

표 4

	평균 열 전도도($\text{W/m} \cdot \text{K}$)		평균 열 전도도($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
실시예 1	0.598	비교예 1	0.287
실시예 2	0.642	비교예 2	0.407
실시예 3	0.821	비교예 3	0.482
실시예 4	0.987	비교예 4	0.668
실시예 5	0.662	비교예 5	0.749
실시예 6	0.694	비교예 6	0.456
실시예 7	0.927	비교예 7	0.533
실시예 8	1.186	비교예 8	0.562
실시예 9	0.996	비교예 9	0.819
실시예 10	1.181	비교예 10	0.921
실시예 11	1.987	비교예 11	0.638
실시예 12	2.199	비교예 12	0.712
실시예 13	1.133	비교예 13	0.804
실시예 14	1.389	비교예 14	1.263

실시예 15	2.084	비교예 15	1.626
실시예 16	2.287	비교예 16	0.879
		비교예 17	0.880
		비교예 18	1.008
		비교예 19	1.697
		비교예 20	1.806

표 5

	평균 전기 전도도 (S/cm)		평균 전기 전도도 (S/cm)
실시예 11	3.3×10^{-11}	비교예 11	2.5×10^{-11}
실시예 12	5.0×10^{-11}	비교예 14	6.1×10^{-4}
		비교예 15	6.7×10^{-3}

[0092]

표 4 및 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 복합소재는 열 전도성이 뛰어날 뿐만 아니라 전기 전도성이 저감되어 절연성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0094]

구체적으로, 표 4를 살펴보면 본 발명에 따른 실시예 1 내지 16의 복합소재는 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하여 조성에 따라 약 0.598 내지 2.287 W/m·K의 열 전도도를 나타내어 동일 조성비율로 폴리우레탄 수지에 알루미늄 입자만 분산된 복합소재와 대비하여 열 전도도가 약 1.45 내지 3.45배 향상된 것으로 나타났다. 반면, 탄소나노튜브를 포함하는 비교예 2 내지 5, 7 내지 10, 12 내지 15 및 17 내지 20의 복합소재는 조성에 따라 약 0.407 내지 1.806 W/m·K의 열 전도도를 나타내어 상기 실시예의 복합소재보다 낮은 열 전도도를 갖는 것으로 확인되었다.

[0095]

또한, 표 5를 살펴보면, 실시예 11 및 12에서 제조된 복합소재의 평균 전기 전도도는 각각 약 3.3×10^{-11} S/cm 및 5.0×10^{-11} S/cm인 것으로 나타난 반면, 비교예 14 및 15에서 제조된 복합소재의 평균 전기 전도도는 각각 약 6.1×10^{-4} S/cm 및 6.7×10^{-3} S/cm인 것으로 확인되었다. 이는 실시예 11 및 12의 복합소재가 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체를 포함하여 전기 전도도가 현저히 저감되었음을 의미한다.

[0096]

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 복합소재는 매트릭스 물질에 열 전도성 필러와 함께 알루미늄 수산화물-탄소나노튜브 복합체가 분산된 구조를 가짐으로써 상기 복합체를 포함하지 않거나, 탄소나노튜브를 포함하는 경우와 대비하여 열 전도도가 향상되고, 전기 전도도가 현저히 저감되는 것을 알 수 있다.

[0097]

따라서, 본 발명에 따른 복합소재는 열 전도도 및 기계적 물성이 우수하고 전기 전도도가 현저히 낮아 절연성이 뛰어나므로, 집적화 및 고성능화가 진행되고 있는 전자 기기 관련 분야, 일렉트로닉스화가 진행되고 있는 자동차 관련 분야 등에서 절연성 방열소재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1

