



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0148418
(43) 공개일자 2022년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 9/02 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C08K 9/02 (2013.01)
C08J 3/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0055414

(22) 출원일자 2021년04월29일

심사청구일자 2021년04월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

양승재

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32 (송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트) 207동 702호

한용빈

서울특별시 구로구 고척로21나길 48-68 (개봉동, 창동아파트) 3동 405호

박정연

전라남도 순천시 삼산로 92-50 (용당동, 대주피오레아파트) 111동 905호

(74) 대리인

이원희

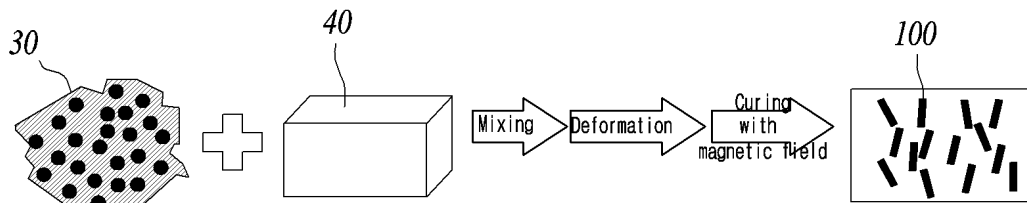
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는, 고분자 수지; 및 상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러;를 포함하고, 상기 열전도성 필러는, 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이트; 및 상기 흑연 플레이트의 표면에 형성된 자성코팅층;을 포함하는, 열전도성 고분자 복합체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/28 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 3/04 (2013.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C08K 2201/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173013
과제번호	20006820
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	탄소산업기반조성(R&D)
연구과제명	인조흑연 생산 부산물의 전기화학 박리공정을 위한 자동화 연속시스템 구축 및 난연
절연방열 복합소재 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	지오네이션 주식회사
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 수지; 및

상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러;를 포함하고,

상기 열전도성 필러는,

산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크; 및

상기 흑연 플레이크의 표면에 형성된 자성코팅층;을 포함하는, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연 플레이크는 끝단(edge)에 부분적으로 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크인, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 흑연 플레이크는 30 원자% 내지 40 원자%의 산소를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 흑연 플레이크는 1 μ 내지 100 μ m의 두께를 갖는 전기화학적으로 박리된 박리 흑연 플레이크인, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자성코팅층은 자성을 갖는 금속산화물로 이루어진, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 자성을 갖는 금속산화물은

Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mo, Na, Ti, Cu, AuAg, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드수지, 폴리이미드, 폴리페닐렌옥사이드, 실리콘수지, 페놀수지, 에폭시수지, 폴레우레탄, 폴리에스테르수지, 폴리에테르-에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드, 불소함유중합체, 폴리염화비닐수지, PVB(폴리비닐부티랄), PVA(폴리비닐알콜), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오즈, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)) 및 이들의 조합으로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열전도성 고분자 복합체는 상기 흑연 플레이크 및 고분자 수지를 1: 1 내지 1: 20의 중량비로 포함하는, 열전도성 고분자 복합체.

청구항 9

열전도성 필러를 형성하는 단계; 및

상기 열전도성 필러를 고분자 수지를 포함하는 혼합용액에 분산시킨 후 자기장을 인가하여 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계;를 포함하고,

상기 열전도성 필러를 형성하는 단계는,

흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계; 및

상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크의 표면에 자성코팅층이 형성하는 단계;를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산소를 포함하는 관능기는 상기 흑연 플레이크의 끝단(edge)에 부분적으로 형성되는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는,

상기 흑연 플레이크를 황산용액에 분산시키는 단계;

상기 황산용액에 과망간산 칼륨을 첨가하는 단계; 및

상기 과망간산 칼륨이 첨가된 황산용액에 과산화수소를 첨가하는 단계;를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 자성코팅층을 형성하는 단계는,

용액 내 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크와 자성을 갖는 금속 산화물 또는 상기 금속 산화물의 전구체를 혼합하는 단계;를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계는 경화 단계;를 더 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항의 열전도성 고분자 복합체를 포함하는 방열시트.

청구항 15

기판에 제1항의 열전도성 고분자 복합체를 코팅하는 단계;를 포함하는 방열시트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 기술의 발전으로 인해 전자 장치는 점차 경량화, 박형화, 소형화, 고성능화되어 가고 있다. 전자 소자가 고집적화될수록 많은 열이 발생하게 된다. 전자기기의 고장을 유발하는 요소들은 다양하다. 그중 온도에 의한 고장이 가장 빈번하다. 집적화된 소자는 구동에 따라 저항이 증가하게 되고, 열 밀도의 급격한 증가를 발생시킨다. 이로 인해 생성되는 방출 열은 전자 소자의 기능 저하뿐만 아니라 주변 소자의 오작동, 기관열화 등의 원인이 되고 있다. 전자부품의 수명과 신뢰성 증대에 미치는 가장 중대한 요인은 열의 효율적인 분산과 발산이다. 경량성 소재를 사용하여 열을 효과적으로 방출시키는, 방출 열을 제어하는 기술에 관한 연구적 관심도가 높아지고 있다.

[0004] 경량 방열부품을 요하는 분야에는 스마트폰, 태블릿 PC, 노트북, TV, LED, 전기 자동차 등이 있다. 현재 스마트폰의 경우, 배터리의 발열 문제를 해결하기 위해 기기 내부에 그라파이트 필름을 사용하고 있고, 노트북의 경우 중앙처리장치(CPU)에서 가장 많은 열이 발생하기 때문에 중앙처리장치(CPU)위에 보론 필름과 방출 열을 순환시켜주는 모터를 장착하여 발열 문제를 해결하고 있다. 그리고 LED의 경우에는 반도체 장치 등에 온도 상승을 방지하기 위해 부착하는 방열체인 히트싱크(heat sink)를 사용하여 문제를 해결하고 있다. 전기 자동차의 경우 배터리를 포함한 다양한 부품들을 장착하게 되면서 자동차의 무게가 증가하게 되고 이로 인해 발생하는 열을 해결하기 위한 기술 개발이 진행되고 있다. 이와 같이 전자기기에서 발생하는 열에 의한 문제를 해결하기 위해 다양한 방법과 소재들을 사용하고 있지만 이러한 발열 문제를 해결하기 위해 다양한 방법과 소재들을 사용하고 있지만 이러한 발열 문제를 완벽히 해결하기는 힘들다. 현재도 자동차, 전기/전자 산업 분야에서의 경량, 고방열 소재에 대한 요구가 꾸준히 증대되고 있다. 이에 따른 경량, 고방열 소재 시장의 급격한 성장에 대비하기 위한 관련 연구와 기술 개발의 필요성이 커지고 있다.

[0006] 한편, 전자기기의 방열원 소재로 사용하기 위해서는 약 1~30 W/mK 정도의 값을 가져야 한다. 그렇기에 최근까지의 방열부품은 우수한 열전도도를 갖는 금속 및 세라믹 소재를 주로 사용해 왔으나 성형성이 좋지 않고 무게감이 있으며 제조단가가 높다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 성형성이 좋고 가벼운 방열 소재의 필요성이 제기되고 있다. 방열 고분자 복합소재는 높은 성형성, 낮은 제조원가와 같은 장점으로 인해 방열부품

소재로 주목받고 있다.

[0007] 방열 고분자 복합소재는 다양한 종류의 열전도성 필러와 고분자 수지의 복합화를 통해 열전도도를 향상할 수 있다. 열전도성 필러의 종류에는 금속, 세라믹, 탄소 계열 등이 있다.

[0008] 금속계 필러는 높은 열전도도를 가지지만 경량성을 요구하는 분야에서는 적용이 어렵고 열팽창과 같은 문제가 발생하게 된다. 세라믹계 필러는 현재 많이 상용화되어 있지만, 탄소계 필러에 비해 상대적으로 낮은 열전도도를 가지고 있다. 탄소계 필러는 절연성이 좋지 않고 단독으로 사용했을 경우 제품화의 어려움이 있다는 단점이 있다. 하지만 이러한 단점은 고분자와의 복합화를 통해 극복할 수 있다. 또한, 높은 열전도도와 가벼운 무게라는 장점으로 인해 경량 방열 소재의 열전도성 필러로 주목받고 있다.

[0010] 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 공개특허 제10-2018-0054223호에서는 그래핀 복합재 방열시트의 제조방법으로서, 산화 그래핀 플레이크를 자성필러 및 열전도성 필러가 포함된 혼합 용액에 첨가하고 교반하여 산화 그래핀 용액을 제조함으로써, 상기 자성필러에 의해 방열 특성이 향상되고 상기 열전도성 필러에 의해 열전도 특성이 향상된 그래핀 복합재 방열 시트를 제공한다.

[0012] 본 발명자들은 열전도성 필러로서 흑연 플레이크를 포함하는 고분자 복합체로서, 상기 흑연 플레이크의 끝단(edge)에 부분적으로 산소를 포함하는 관능기를 도입하여, 열전도성 저하없이 분산성을 향상시키고, 상기 흑연 플레이크에 자성입자를 코팅하여 자기장 인가를 통해 일 방향으로 배열시킴으로써 방열성을 향상시키고 사용목적에 알맞게 배향을 제어하여 열전달 경로를 설계 및 조정할 수 있는 고분자 복합체를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0054223호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 일 측면에서의 목적은

[0016] 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0019] 일 측면에서는,

[0020] 고분자 수지; 및

[0021] 상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러;를 포함하고,

[0022] 상기 열전도성 필러는,

[0023] 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크; 및

[0024] 상기 흑연 플레이크의 표면에 형성된 자성코팅층;을 포함하는, 열전도성 고분자 복합체가 제공된다.

- [0026] 상기 흑연 플레이크는 끝단(edge)에 부분적으로 산소를 포함하는 관능기를 갖는다.
- [0028] 상기 흑연 플레이크는 30 원자% 내지 40 원자%의 산소를 포함한다.
- [0030] 상기 흑연 플레이크는 1 μ 내지 100 μ m의 두께를 갖는 전기화학적 박리된 흑연 플레이크이다.
- [0032] 상기 자성코팅층은 자성을 갖는 금속 산화물로 이루어질 수 있고, 상기 그금속 산화물은 상기 자성을 갖는 금속산화물은 Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mo, Na, Ti, Cu, AuAg, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 고분자 수지는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드수지, 폴리이미드, 폴리페닐렌옥사이드, 실리콘수지, 페놀수지, 에폭시수지, 폴레우레탄, 폴리에스테르수지, 폴리에테르-에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드, 불소함유중합체, 폴리염화비닐수지, PVB(폴리비닐부티랄), PVA(폴리비닐알콜), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오즈, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)) 및 이들의 조합으로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있다.
- [0035] 상기 고분자 수지는 친수성 고분자 수지를 사용하는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0037] 상기 상기 열전도성 고분자 복합체는 상기 흑연 플레이크 및 고분자 수지를 1: 1 내지 1: 20의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0039] 다른 일 측면에서는,
- [0040] 열전도성 필러를 형성하는 단계; 및
- [0041] 상기 열전도성 필러를 고분자 수지를 포함하는 혼합용액에 분산시킨 후 자기장을 인가하여 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계;를 포함하고,
- [0042] 상기 열전도성 필러를 형성하는 단계는,
- [0043] 흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계; 및
- [0044] 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크의 표면에 자성코팅층이 형성하는 단계;를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법이 제공된다.
- [0046] 상기 흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는,
- [0047] 상기 산소를 포함하는 관능기는 상기 흑연 플레이크의 끝단(edge)에 부분적으로 형성된다.
- [0049] 상기 흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는,
- [0050] 상기 흑연 플레이크를 황산용액에 분산시키는 단계;
- [0051] 상기 황산용액에 과망간산 칼륨을 첨가하는 단계; 및
- [0052] 상기 과망간산 칼륨이 첨가된 황산용액에 과산화수소를 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 자성코팅층을 형성하는 단계는,

[0055] 용액 내 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크와 자성을 갖는 금속 산화물 또는 상기 금속 산화물의 전구체 물질을 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계는 경화 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0059] 다른 일 측면에서는,

[0060] 상기 열전도성 고분자 복합체를 포함하는 방열시트가 제공된다.

[0062] 다른 일 측면에서는,

[0063] 기관에 상기 열전도성 고분자 복합체를 코팅하는 단계;를 포함하는 방열시트의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0065] 일 측면에 따른 열전도성 고분자 복합체는 일 방향으로 배열된 열전도성 필러를 포함하며, 열전도성이 현저히 우수하며 저가로 제조될 수 있어 경제성이 높은 장점이 있다.

[0066] 또한, 일 측면에 따른 열전도성 고분자 복합체는 열전도성 필러가 고분자 수지 내부에 배치되어, 우수한 열전도성을 갖는 동시에 절연성, 점착성 및 성형성이 우수한 장점이 있다.

[0067] 이에 일 측면에 따른 열전도성 고분자 복합체는 노트북, 모바일, TV, LED 등 방열 특성이 요구되는 다양한 전자 기기에 적용될 수 있다.

[0069] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이고,
 도 2는 상기 열전도성 필러를 형성하는 단계를 개략적으로 나타낸 모식도이고,
 도 3 및 도 4는 박리 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)의 입도 분포도이고,
 도 5는 박리 흑연(EEG)의 XRD 결과 그래프이고,
 도 6은 박리 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)의 XRD 결과를 비교한 그래프이고,
 도 7 및 도 8은 박리 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)의 라만 분석으로부터 얻은 I_D/I_G 강도비 분포 그래프이고,
 도 9는 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)을 SEM으로 관찰한 사진이고,
 도 10은 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)을 XPS 분석한 결과 그래프이고,
 도 11은 흑연(EEG) 및 제조 예 1에 의해 제조한 흑연 산화물(GO)을 TGA 분석한 결과 그래프이고,
 도 12는 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 흑연 산화물(GO)/ Fe_3O_4 열전도성 필러(mEEG)의 자성 특성을 관찰한 사진이고,
 도 13은 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 흑연 산화물(GO)/ Fe_3O_4 열전도성 필러(mEEG)의 XRD 분석 결과 그래프이고,

도 14는 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 흑연 산화물(GO)/Fe₃O₄ 열전도성 필러(mEEG)를 SEM으로 관찰한 사진이고,

도 15는 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 흑연 산화물(GO)/Fe₃O₄ 열전도성 필러(mEEG)를 TGA 분석한 결과 그래프이고,

도 16은 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 고분자 복합체의 배향도 평가 방법으로 개략적으로 나타낸 모식도이고,

도 17은 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 고분자 복합체의 라만 분석 결과 그래프이고,

도 18은 열전도성 필러를 혼합하지 않은 고분자 수지(neat epoxy)의 내부 구조를 FIB-SEM으로 관찰한 사진이고,

도 19는 실시 예 1에서 제조한 고분자 복합체의 내부 구조를 FIB-SEM으로 관찰한 사진이고,

도 20은 실시 예 1, 비교 예 1 및 비교 예 2에서 제조한 고분자 복합체의 열전도성 필러 함량에 따른 열전도도를 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0074] 일 측면에서는,

[0075] 고분자 수지; 및

[0076] 상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러;를 포함하고,

[0077] 상기 열전도성 필러는,

[0078] 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크; 및

[0079] 상기 흑연 플레이크의 표면에 형성된 자성코팅층;을 포함하는, 열전도성 고분자 복합체가 제공된다.

[0081] 이하, 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체를 상세히 설명한다.

[0083] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 고분자 수지를 포함한다.

[0085] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 상기 고분자 수지 내에 열전도성 필러를 포함하는 형태로서, 열전도성을 갖는 동시에 점착성 및 성형성을 가질 수 있고 절연성을 갖출 수 있어 다양한 형태로 제조할 수 있으며, 절연성을 가져야하는 방열소재로서 사용될 수 있다.

[0086] 상기 고분자 수지는 전기적으로 절연성을 갖거나 전도성을 갖는 물질 모두 사용할 수 있다.

[0087] 일례로, 상기 고분자 수지는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드수지, 폴리아미드, 폴리페닐렌옥사이드, 실리콘수지, 페놀수지, 에폭시수지, 폴레우레탄, 폴리에스테르수지, 폴리에테르-에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드, 불소함유중합체, 폴리염화비닐수지, PVB(폴리비닐부티랄), PVA(폴리비닐알콜), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스 등의 절연성을 갖는 고분자 수지를 포함할 수 있고,

폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)) 등의 전도성을 갖는 고분자 수지를 포함할 수 있다.

[0088] 바람직하게는 친수성 관능기를 갖는 흑연 플레이크의 분산성을 높이기 위하여, 친수성 고분자가 사용될 수 있다.

[0090] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러를 포함한다.

[0092] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 상기 고분자 수지 내에서 일 방향으로 배향된 열전도성 필러를 통해 현저히 우수한 열전도성을 나타낼 수 있다.

[0094] 상기 열전도성 필러는

[0095] 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크; 및

[0096] 상기 흑연 플레이크의 표면에 형성된 자성코팅층;을 포함한다.

[0098] 상기 열전도성 필러는 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크를 포함한다.

[0099] 상기 흑연 플레이크는 플레이크(flake) 형태의 흑연으로, 바람직하게는 천연 흑연 또는 팽창 흑연(expanded graphite)을 전기화학적으로 박리시킨 1μ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 흑연 플레이크이다.

[0100] 상기 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크는 바람직하게는 1μ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 흑연 플레이크의 표면만을 산화시켜 궁극적으로 끝단(edge)만 산화되고 기저면(basel plane)은 산화되지 않아 끝단(edge)에 부분적으로 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크이다.

[0101] 이에 상기 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30 원자% 내지 40 원자%, 보다 바람직하게는 33 내지 38원자%의 산소를 포함할 수 있고 상기 산소는 상기 흑연 플레이크의 끝단(edge)에 선택적으로 결합된다.

[0102] 상기 산소 함량은 천연 흑연 또는 팽창 흑연과 같이 전처리하지 않은 흑연(약 9 at%)이 함유하는 산소의 양보다 높은 수치이며 hummers등의 방법으로 제조된 끝단(edge) 및 기저면(basel plane)에 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 산화물(FGO)(약 64.2 at%)보다 낮은 수치이다.

[0104] 상기 산소를 포함하는 관능기는 에폭시기, 카보닐기, 카르복실기 등일 수 있다.

[0105] 상기 산소를 포함하는 관능기는 상기 열전도성 고분자 복합체 제조과정에서 상기 흑연 플레이크의 분산성을 높일 수 있으며 이를 통해 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체의 물리적 및 화학적 특성의 균일성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0107] 또한, 상기 흑연 플레이크는 종래의 끝단(edge) 및 기저면(basel plane) 모두가 산화된 산화 흑연 대비 결함(defect)영역이 현저히 적어 상기 산화 흑연 대비 열전도도가 우수한 장점이 있다.

[0109] 상기 열전도성 필러는 상기 흑연 플레이크의 표면에 형성된 자성코팅층을 포함한다.

[0110] 상기 자성 코팅층은 자성을 갖는 금속 산화물로 이루어질 수 있고, 상기 자성을 갖는 금속 산화물은 Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mo, Na, Ti, Cu, AuAg, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함할 수 있다.

- [0111] 일례로, 상기 자성을 갖는 금속 산화물은 Fe_3O_4 일 수 있다.
- [0113] 상기 자성코팅층은 상기 열전도성 고분자 복합체 제조과정에서 상기 열전도성 필러의 배향성을 높일 수 있다.
- [0114] 구체적으로, 상기 자성코팅층이 형성된 흑연 플레이크를 포함하는 열전도성 필러를 고분자 수지와 혼합시킨 후 자기장을 인가함으로써, 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시킬 수 있고, 이후 경화시킴으로써, 일 방향으로 배향된 열전도성 필러를 포함하는 열전도성 고분자 복합체를 제조할 수 있다.
- [0116] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 무작위 배열된 상기 열전도성 필러를 포함하는 열전도성 고분자 복합체 대비 방열 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0117] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체는 상기 흑연 플레이크 및 고분자 수지를 1: 1 내지 1: 20의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0118] 만약, 상기 흑연 플레이크 대비 상기 고분자 수지를 상기 중량비 미만으로 포함할 경우, 열전도성 고분자 복합체의 구조가 불안정하여 상기 흑연 플레이크가 상기 고분자 수지 내 특정 방향으로 고정되기 어려운 문제가 발생될 수 있고, 상기 중량비를 초과할 경우, 고분자 수지에 의해 방열 특성이 저하되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0120] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체의 형태는 제한되지 않으며 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [0122] 다른 일 측면에서는,
- [0123] 열전도성 필러를 형성하는 단계; 및
- [0124] 상기 열전도성 필러를 고분자 수지를 포함하는 혼합용액에 분산시킨 후 자기장을 인가하여 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계;를 포함하고,
- [0125] 상기 열전도성 필러를 형성하는 단계는,
- [0126] 흑연 플레이크에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계; 및
- [0127] 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크의 표면에 자성코팅층이 형성하는 단계;를 포함하는, 열전도성 고분자 복합체의 제조방법이 제공된다.
- [0129] 이하, 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체의 제조방법을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0131] 도 1은 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 2는 상기 열전도성 필러를 형성하는 단계를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [0133] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체(100)의 제조방법은 열전도성 필러(30)를 형성하는 단계;를 포함하고,
- [0134] 상기 열전도성 필러(30)를 형성하는 단계는,
- [0135] 흑연 플레이크(10)에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계; 및
- [0136] 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크(20)의 표면에 자성코팅층이 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0138] 상기 흑연 플레이크(10)에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는, 상기 흑연 플레이크를 산화시켜 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크(20)를 형성하는 단계이다.

- [0139] 이때 상기 흑연 플레이크(10)는 바람직하게는 1 μ 내지 100 μ m의 두께를 갖는 전기화학적 박리된 플레이크 형태의 흑연일 수 있다.
- [0141] 상기 흑연 플레이크(10)에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는 상기 흑연 플레이크의 산화를 조절하여, 표면을 선택적으로 산화시켜, 궁극적으로 끝단(edge)에 상기 산소를 포함하는 관능기가 부분적으로 형성시킨다.
- [0142] 상기 단계를 통해 상기 흑연 플레이크(10)의 끝단(edge)은 산화되지 기저면(basal plane)이 산화되는 것을 방지하거나 최소화하여 상기 흑연 플레이크의 수용액 내 분산성을 높이고 흑연 내 결함(defect)영역을 줄여 열전도성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0143] 상기 단계를 통해 제조된 산소를 포함하는 관능기를 갖는 흑연 플레이크(20)는 종래의 휴머스 방법(hummer's method)등의 방법에 의해 강산으로 처리하여 제조된 산화 흑연 대비 결정성이 우수하여 열전도성을 현저히 우수한 장점이 있다.
- [0145] 상기 흑연 플레이크(10)에 산소를 포함하는 관능기를 형성하는 단계는
- [0146] 상기 흑연 플레이크(10)를 황산용액에 분산시키는 단계;
- [0147] 상기 황산용액에 과망간산 칼륨을 첨가하는 단계; 및
- [0148] 상기 과망간산 칼륨이 첨가된 황산용액에 과산화수소를 첨가하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0150] 상기 단계에서 증류수 첨가를 통해 기저 평면(basal plane)의 산화제로 작용하는 MnO_7/MnO^{3+} 를 MnO^{4-} 로 바꿔줌으로서 에폭시기, 카보닐기, 카르복실기 등의 산소를 포함하는 관능기가 흑연 플레이크의 끝단(edge)에 부분적으로 결합될 수 있다.
- [0151] 상기 단계를 통해 제조된 흑연 플레이크(20)는 30 원자% 내지 40 원자%의 산소를 포함할 수 있다.
- [0153] 상기 열전도성 필러(30)를 형성하는 단계는, 상기 단계를 통해 제조된 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0154] 일례로, 상기 과망간산 칼륨, 황산 및 과산화수소가 첨가된 용액으로부터 상기 흑연 플레이크를 분리 회수한 후 염산등을 이용하여 세척한 후 원심분리기등을 이용하여 수득할 수 있고, 동결건조 방법으로 건조시킬 수 있으나 상기 세척 및 건조방법이 이에 제한된 것은 아니다.
- [0156] 상기 열전도성 필러를 형성하는 단계는,
- [0157] 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크의 표면에 자성코팅층이 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0159] 상기 단계는 자기장 인가를 통해 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키기 위해 상기 열전도성 필러를 자화시키는 단계이다.
- [0161] 상기 단계는 용액 내 상기 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크 및 자성을 갖는 금속산화물 또는 상기 금속 산화물의 전구체 물질을 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0162] 이때, 상기 자성을 갖는 금속 산화물 및 상기 금속 산화물의 전구체 물질은 Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mo, Na, Ti, Cu, Au, Ag, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함할 수 있고, 상기 전구체 물질은 상기 금속을 포함하는 알콕사이드, 염화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염, 옥살산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

- [0164] 상기 용액 내 포함되는 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 자이렌, 헥산, 헵탄, 옥탄 등일 수 있다.
- [0166] 일례로, 상기 세척 및 건조시킨 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 플레이크를 증류수에 분산시킨 후 Fe_3O_4 용액과 혼합하여 습식 코팅을 통해 표면에 Fe_3O_4 의 자성코팅층을 형성할 수 있고 또는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 Fe_3O_4 전구체 용액과 혼합하여 표면에 Fe_3O_4 코팅층을 형성할 수 있다
- [0168] 상기 열전도성 필러(30)를 형성하는 단계는, 상기 단계를 통해 제조된 흑연 플레이크의 표면에 자성코팅층이 형성한, 열전도성 필러(30)를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0169] 일례로, 상기 열전도성 필러(30)를 증류수 등을 이용하여 세척한 후 원심분리기등을 이용하여 수득할 수 있고, 동결건조 방법으로 건조시킬 수 있으나 상기 세척 및 건조방법이 이에 제한된 것은 아니다.
- [0171] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체(100)의 제조방법은 상기 열전도성 필러(30)를 고분자 수지(40)를 포함하는 혼합용액에 분산시킨 후 자기장을 인가하여 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계;를 포함한다.
- [0172] 이때 상기 자기장 인가는 네오디뮴 자석등을 이용하여 상기 혼합용액의 상 하 방향으로 자장을 인가하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0174] 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 단계는 경화 단계;를 더 포함한다.
- [0175] 상기 경화 단계는 상기 고분자 수지(40)를 경화시키는 경화 방법으로 광 경화 또는 열 경화 등 공지된 다양한 방법으로 수행될 수 있고, 상기 경화를 위해 상기 혼합용액은 필요에 따라 선택적으로 상기 고분자 수지(40)를 경화시키는 경화제를 더 포함할 수 있고, 추가로 촉매, 보조 경화제, 개시제, 계면활성제, 가소제, 증점제, 희석제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0177] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체(100)의 제조방법은 상기 경화 단계를 수행하기 전, 상기 혼합용액 내 기체를 제거하는 단계(탈포 단계)를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 제조되는 열전도성 고분자 복합체(100)의 방열 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0178] 상기 기체를 제거하는 단계는 상기 혼합용액을 감압시키는 방법으로 수행될 수 있고, 일례로, 진공 오븐을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0180] 일 실시 예에 따른 열전도성 고분자 복합체(100)의 제조방법은 상기 경화 단계를 수행하기 전, 성형하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이를 통해 제조되는 열전도성 고분자 복합체(100)를 다양한 형태로 형성할 수 있다.
- [0182] 다른 일 측면에서는,
- [0183] 상기 열전도성 고분자 복합체를 포함하는 방열시트가 제공된다.
- [0184] 상기 방열시트는 기판상에 상기 열전도성 고분자 복합체가 형성된 형태일 수 있다.
- [0185] 상기 방열시트는 기판 및 상기 열전도성 고분자 복합체를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.

- [0187] 이때, 상기 기판은 상기 열전도성 고분자 복합체가 코팅될 수 있는 박막이면 그 종류가 한정되지 않는다.
- [0188] 상기 기판은 점착성을 가질 수 있으며, 이를 통해 전자 기기등에 부착이 용이할 수 있다.
- [0189] 또한, 상기 기판은 유연성을 가질 수 있으며 이를 통해 다양한 형태의 전자 기기상에 형성시킬 수 있다.
- [0190] 일례로, 상기 기판은 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 고무계 수지, 폴리우레탄계 수지, 초산비닐 수지, 에폭시계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 펜텐, 폴리비닐 클로라이드, 나일론 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 종래의 방열시트에 사용될 수 있는 다양한 소재의 기판이 적용될 수 있다.
- [0192] 또 다른 일 측면에서는,
- [0193] 기판에 상기 열전도성 고분자 복합체를 코팅하는 단계;를 포함하는 방열시트의 제조방법이 제공된다.
- [0194] 이때 상기 코팅은 닥터블레이딩, 바코팅, 스핀코팅, 딥코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 임프린팅, 잉크젯 프린팅, 스프레이 등의 용액 공정을 이용하여 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.
- [0196] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0197] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0199] <제조 예 1> 흑연 산화물(GO) 제조
- [0200] 1.0g의 전기화학적으로 박리된 흑연(Electrochemically exfoliated graphite;EEG) 플레이크를 0℃로 냉각된 46ml의 황산(H₂SO₄)에 분산시켰다. 6.0g의 과망간산 칼륨을 100ml의 증류수에서 미리 교반하여 수용액을 만들고, 온도 상승을 방지하기 위해 상기 황산(H₂SO₄)에 과망간산 칼륨 수용액을 천천히 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 90℃에서 4시간 동안 기계적으로 교반하였다. 교반 과정 후, 20ml의 과산화수소(H₂O₂)를 첨가하여 반응을 완료하여 끝단(edge)에 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 산화물(GO)을 제조하였다.
- [0202] <제조 예 2> 흑연 산화물(GO)/Fe₃O₄ (mEEG)제조
- [0203] 단계 1: 상기 제조예 1의 방법으로 흑연 산화물(GO)을 제조하였다.
- [0204] 단계 2: 상기 흑연 산화물(GO)을 세척하기 위해 3.4% 염산(HCl)과 증류수를 사용하여 13000rpm에서 각각 3회, 5회 반복해 원심분리하였다. 완전히 중화된 혼합물을 동결 건조를 사용하여 3일 동안 진공하에서 건조하였다.
- [0206] 단계 3: 상기 단계 1 및 2에서 제조된 흑연 산화물(GO)을 800ml의 증류수에 넣어 초음파로 균일하게 분산시키고, 상기 분산액 중 200ml에 자성유체인 EMG-605 용액(Fe₃O₄ 함유 수용액) 0.8ml을 여러 횟수에 나눠 첨가하였다. 이후 물리적인 힘을 사용해 상기 자성 유체가 균일하게 분산될 수 있도록 하였다. 1시간동안 반응시킨 뒤 13000rpm에서 원심 분리하였다. 수득한 침전물은 동결 건조를 사용하여 1일 동안 진공하에서 건조시켜 흑연 산화물(GO)/Fe₃O₄ 열전도성 필러(이하, mEEG)를 제조하였다.
- [0208] <실시 예 1> 일 방향으로 배향된 GO-Fe₃O₄ 열전도성 필러(A_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체
- [0209] 단계 1: 상기 제조 예 2의 방법으로 열전도성 필러를 제조하였다.
- [0210] 단계 2: bisphenol A계열의 EPOKUCKDO YD-128를 고분자 수지, 경화제 및 촉진제를 10:6:0.1의 중량비로 혼합한

고분자 혼합물에 상기 열전도성 필러를 첨가한 후 균일하게 교반하였다. 이후 고분자 혼합물 내 기공을 제거하기 위해 진공하에서 25℃, 1시간 및 40℃, 2시간의 탈포 과정을 거쳤다.

[0211] 단계 3: 탈포 완료 후 고분자 내 열전도성 필러를 수직 정렬하기 위해 자석을 이용하여 자기장 영역 내 상기 열전도성 필러를 첨가한 고분자 혼합물을 배치하여 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시킨 후 80℃에서 1시간, 100℃에서 2시간, 120℃에서 1시간의 경화시켜 일 방향으로 배향된 열전도성 필러를 포함하는 고분자 복합체를 제조하였다.

[0213] <비교 예 1> 박리 흑연 열전도성 필러를 포함하는 고분자 복합체

[0214] 상기 실시 예 1의 단계 1에서 박리 흑연을 열전도성 필러로 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 열전도성 필러로서 박리 흑연을 포함하는 고분자 복합체를 제조하였다.

[0216] <비교 예 2> 무작위 배향된 GO-Fe₃O₄ 열전도성 필러(R_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체

[0217] 상기 실시 예 1의 단계 3의 경화과정에서 상기 열전도성 필러를 일 방향으로 배향시키는 과정을 수행하지 않는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 무작위로 배열된 열전도성 필러를 포함하는 고분자 복합체를 제조하였다.

[0219] <비교 예 3> 일 방향으로 배향된 그래핀-Fe₃O₄ 열전도성 필러를 포함하는 고분자 복합체

[0220] 상기 실시 예 1의 단계 1에서 흑연 산화물(GO) 대신 그래핀을 사용하는 것으로 달리하는 것을 제외하고, 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하였다.

[0222] <비교 예 4> 일 방향으로 배향된 FGO-Fe₃O₄ 열전도성 필러를 포함하는 고분자 복합체

[0223] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 끝단(edge)에 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 산화물(GO) 대신 흑연 플레이트를 강산으로 처리하여 제조한, 끝단(edge) 및 기저면(basal plane)에 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 산화물(FGO)을 사용하는 것으로 달리하는 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하였다.

[0225] <실험 예 1> 흑연 산화물(GO)의 특성 분석

[0226] 전기화학적으로 박리된 흑연 플레이트(이하, 박리 흑연(EEG)) 및 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO)의 특성을 이하의 방법으로 비교분석하였다.

[0228] (1) 입도 분석

[0229] PSA(Particle size analysis; Mastersizer 2000)를 사용하여 입도 분포도를 확인하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0230] 도 3은 박리 흑연(EEG)의 입도 분포이고, 도 4는 흑연 산화물(GO)의 입도 분포도이다.

[0231] 도 3에 나타난 바와 같이, 박리 흑연(EEG)은 약 16.92 μm의 평균 입도 크기를 가지며, 도 4에 나타난 바와 같이, 흑연 산화물(GO)은 약 10.59 μm의 평균 입도 크기를 갖는 것을 확인하였다.

[0232] 이를 통해 상기 제조 예 1을 통해 흑연 플레이트 크기가 감소했을 뿐만 아니라 입도 분포도가 균일해졌음을 알 수 있다.

[0234] (2) XRD 분석

- [0235] 박리 흑연(EEG)의 물성을 파악하기 위해 박리 흑연(EEG)의 4개 영역에 대해 XRD(X-ray diffraction; EUROPE600)를 이용하여 분석한 결과를 도 5에 나타내고 이를 기반으로 sherrer' s equation을 통해 크기를 분석하였다. 또한, 제조 예 1에서 얻은 흑연 산화물(GO)에 대해 XRD를 이용하여 분석한 결과와 비교한 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0236] 도 5를 통한 분석 결과, 박리 흑연(EEG)의 평균 입자 직경은 약 2.1~2.9nm로 확인되었다.
- [0237] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 박리 흑연(EEG)은 흑연의 면간거리(d-spacing)를 나타내는 (002)피크가 약 26.6° 에서 관찰된 반면 흑연 산화물(GO)은 약 25.3° 에서 나타났으며, 면간거리가 약 2.92nm로 확인되었다.
- [0238] 상기 결과를 통해 제조 예 1을 통해 소량의 산소를 포함하는 관능기작용기를 포함하는 흑연 플레이크가 합성되었음을 알 수 있다.
- [0240] (3) 라만 분광 분석
- [0241] 박리 흑연(EEG) 및 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO)의 결합 정도를 확인하기 위해 라만 분광법 (Raman spectroscopy; RAMAntouch)으로 분석하고 표본 400개의 I_D/I_G 강도비 분포를 계산하여 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.
- [0242] 라만 분광 분석 결과 박리 흑연(EEG)의 라만 스펙트럼은 넓은 D 피크(약 1358 cm^{-1})와 뾰족한 G피크(약 1583 cm^{-1})로 나타났다. G 피크는 $\text{sp}^2\text{ C}$ 원자 쌍의 면내 결합 스트레칭 모드를 의미한다. D 피크는 구조의 끝단(edge), 기능기 또는 구조적 장애와 같은 결합에 의해 나타난다. 반면 흑연 산화물(GO)은 Edge selective oxidation에 의해 산소를 포함하는 관능기가 도입됨으로써 전체적으로 D 피크의 세기가 강하게 나타났다.
- [0244] 도 7은 박리 흑연(EEG)에 대한 결과로서, 도 7에 나타난 바와 같이, 박리 흑연(EEG)의 I_D/I_G 강도비는 약 0.3~1.2로 넓은 범위의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 박리 흑연(EEG)의 I_D/I_G 강도비 분포가 불균일하며, 이를 통해 박리 흑연(EEG)은 특성이 불균일하다는 것을 알 수 있다.
- [0245] 도 8은 흑연 산화물(GO)에 대한 결과로서, 도 8에 나타난 바와 같이, 흑연 산화물(GO)의 I_D/I_G 강도비는 약 0.65~0.8로 좁은 범위의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 제조 예 1을 통해 제조한 흑연 산화물(GO)은 I_D/I_G 강도비 분포가 균일하며, 이를 통해 상기 흑연 산화물(GO)은 박리 흑연(EEG) 대비 특성이 보다 균일해졌음을 알 수 있다.
- [0247] (4) SEM 분석
- [0248] SEM(Scanning electron microscope; S-4300)을 통해 상기 박리 흑연(EEG) 및 흑연 산화물(GO)의 표면 구조를 분석하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0249] 도 9의 상측 사진은 박리 흑연(EEG)을 SEM으로 관찰한 사진으로, 도 9의 상측 사진에서와 같이, 박리 흑연(EEG)의 경우 흑연 입자끼리 응집이 일어나 평균 입자 크기가 약 $2.8\mu\text{m}$ 내지 $11\mu\text{m}$ 로 비교적 큰 것을 알 수 있다.
- [0250] 도 9의 하측 사진은 흑연 산화물(GO)을 SEM으로 관찰한 사진으로, 도 9의 하측 사진에서와 같이, 흑연 산화물(GO)의 경우 산소를 포함하는 관능기가 도입되는 과정에서 흑연 입자끼리의 응집이 감소되어 비교적 매끄러운 구조의 흑연 산화물로 합성된 것을 알 수 있다.
- [0252] (5) XPS 분석
- [0253] X-선 광전자 분광 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy;K-Alpha)을 사용하여 상기 박리 흑연(EEG) 및 흑연 산화물(GO)의 표면 성분과 분자의 결합 상태에 대한 화학적 특성을 분석하여 도 10에 나타내었다.
- [0254] 도 10의 상측 그래프는 박리 흑연(EEG)의 분석 결과로, 도 10의 상측 그래프에 나타난 바와 같이, 박리 흑연

(EEG)은 약 9.23 at% 산소를 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 전기화학적 박리 과정에서 수산화 이온에 의한 흑연의 산화를 통해 발생한 것으로 예상해볼 수 있다. 또한, 박리 흑연에서 소량의 질소와 황이 검출되었다. 이는 전기화학적 박리 과정에서 도핑된 것으로 예상해볼 수 있다.

[0255] 도 10의 하측 그래프는 흑연 산화물(GO)의 분석 결과로, 도 10의 하측 그래프에 나타난 바와 같이, Edge selective oxidation을 통해 표면 개질된 흑연 산화물(GO)은 약 35.98 at% 산소를 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0256] 상기 흑연 산화물(GO)은 박리 흑연(EEG)에 비해 카르복실 및 카르보닐기의 피크 강도가 크게 나타났으며, 이를 통해 표면 산화가 증가했음을 알 수 있다.

[0257] 상기 결과를 통해, 실시 예 1의 단계 1을 통해 흑연 플레이크의 끝단(edge) 부분에 다량의 카르복실 및 카르보닐기가 유도되었음을 알 수 있다.

[0259] (6) TGA 분석

[0260] 열 중량 분석기(TGA, Thermogravimetric analysis)를 사용하여 박리 흑연(EEG) 및 흑연 산화물(GO)의 열 안정성을 분석하였다.

[0261] 상기 분석을 위해 상기 박리 흑연(EEG) 및 흑연 산화물(GO)을 산소 분위기에서 분당 10℃씩 900℃까지 승온시켜 열처리하였으며 이를 통해 얻은 결과를 도 11에 나타내었다.

[0262] 도 11에 나타난 바와 같이, 박리 흑연(EEG)의 경우 700℃ 이전에는 질량 손실이 거의 없으며 800℃ 이후에 완전한 산화 및 분해가 발생하였으며 이를 통해 높은 수준의 열 안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0263] 반면, 흑연 산화물(GO)의 경우 100℃ 이하의 온도에서 질량 손실이 발생하기 시작한다. 이는 수분과 흡착된 산소 원자의 분리에 의한 것으로 예상해볼 수 있다. 또한, 약 200℃ 부근에서 현저한 질량 손실이 관찰되는데 이는 흑연 산화물(GO)의 산소 작용기의 분해에 의한 것으로 볼 수 있다. 흑연 산화물(GO)의 완전한 분해는 박리 흑연(EEG)보다 200℃ 낮은 700℃ 부근에서 발생했음을 알 수 있다.

[0265] <실험 예 2> 열전도성 필러의 특성 분석

[0266] 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 흑연 산화물(GO)/Fe₃O₄ 열전도성 필러(mEEG)의 특성을 이하의 방법으로 비교분석하였다.

[0268] (1) 자성 특성 분석

[0269] 자성코팅층의 존재에 따른 열전도성 필러의 자성을 외부 자기장 형성을 통해 확인하고 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0270] 도 12의 좌측 사진은 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO)이고, 우측 사진은 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)이다.

[0271] 도 12에서 나타난 바와 같이, 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)는 자성을 가져 외부 자기장에 반응함을 알 수 있다.

[0273] (2) 결정 구조 분석

[0274] 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)에 대해 XRD 분석하고 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0275] 도 13에 나타난 바와 같이, 흑연 산화물(GO)에서는 Fe₃O₄에 의한 피크가 관찰되지 않는 반면 열전도성 필러(mEEG)에서는 약 30.6°, 35.9°, 57.4°, 63° 부근에서 Fe₃O₄의 (220), (311), (511), (440)에 의한 회절 피크가 관찰되었다.

[0276] 이를 통해 열전도성 필러(mEEG)에는 자성을 갖는 Fe_3O_4 가 박리 흑연과 함께 존재함을 확인할 수 있다.

[0278] (3) 표면 구조 및 열분석

[0279] 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO) 및 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)를 SEM으로 관찰한 결과를 도 14에 나타내고, 열중량 분석기(TGA)로 분석한 결과를 도 15에 나타내었다. 열 중량 분석 시, 산소 분위기에 서 분당 10°C 씩 온도를 상승시켜 열처리하였다.

[0280] 도 14의 상측 사진은 제조 예 1에서 제조한 흑연 산화물(GO)을 하측 사진은 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)를 관찰한 사진이다. 도 14에 나타난 바와 같이, SEM을 통해 상기 제조 예 2에서 제조한 열전도성 필러(mEEG)의 표면에 약 25nm 정도 크기의 Fe_3O_4 입자가 형성되었음을 확인하였다.

[0281] 또한, 도 15에 나타난 바와 같이, 흑연 산화물(GO)의 경우 700°C 부근에서 완전한 분해가 일어나 현저한 질량 손실을 관찰할 수 있었으며, 열전도성 필러(mEEG)의 경우 700°C 이전에서 질량 손실이 발생하기 시작하지만 Fe_3O_4 의 존재로 완전한 분해가 일어나지 않았다. 721°C 이후에는 질량 손실이 관찰되지 않으며 필러 내 16% 정도의 산화철이 존재함을 확인하였다.

[0283] <실험 예 3> 고분자 복합체 특성 분석

[0284] 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 고분자 복합체의 특성을 이하의 방법으로 비교 분석하였다.

[0285] (1) 배향도 분석

[0286] 실시 예 1 및 비교 예 1에서 제조한 고분자 복합체에 대해 라만 분광 분석을 수행하여 이하의 방법으로 열전도 성 필러의 배향도를 측정하였다.

[0287] 2차원 형태의 탄소 재료의 경우 라만 스펙트럼을 통해 시료의 위치에 따른 형태를 예측할 수 있다. 특히 2차원 플레이크의 박리 흑연 같은 경우, 면 방향에서 G 피크의 강도가 높게 나타나고, 가장자리 부분에서는 그래핀의 edge 노출로 인하여 D 피크의 강도가 높게 측정된다. 이와같은 원리를 이용하여 비교 예 1의 무작위 배열된 열 전도성 필러(R_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체 및 실시 예 1의 일 방향으로 배향된 열전도성 필러(A_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체에 대해 도 16에서와 같은 방법으로 라만 분광 분석을 수행한 결과를 도 17에 나타내었 으며, 이하의 식 1을 이용하여 I_D/I_G 강도비 비교를 통해 고분자 수지 내 필러의 배향도를 평가하였다.

[0288] <식 1>

[0289]
$$\text{Degree of orientation} = \frac{I_D/I_G(\text{Aligned})}{I_D/I_G(\text{Random})}$$

[0291] 계산 결과, 비교 예 1의 무작위 배열된 열전도성 필러(R_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체의 I_D/I_G 강도비는 약 0.40이고, 실시 예 1의 일 방향으로 배향된 열전도성 필러(A_mEEG)를 포함하는 고분자 복합체의 I_D/I_G 강도비는 약 0.72의 값을 가진다. 이와 같은 결과를 통해 자기장 인가를 통해 일 방향으로 정렬된 고분자 복합체는 약 1.8의 배향도를 가진다는 것을 알 수 있다.

[0293] (2) 내부 구조 분석

[0294] 식각 과정에서 발생하는 표면의 요철을 최소화하기 위해 FIB-SEM (Focused ion beam-scannig electron microscope; Helios G4)을 사용하여 실시 예 1에서 제조한 열전도성 복합체 내부 구조를 관찰하였다.

[0295] 고분자 복합체 내 필러 식별을 위해 열전도성 필러를 혼합하지 않은 고분자 수지(neat epoxy)와 실시 예 1의 고 분자 복합체를 비교 분석하였다.

[0296] 도 18은 Neat epoxy의 내부 이미지로, 도 18에 나타난 바와 같이, Neat epoxy의 경우 내부에 필러가 존재하지

않고 매끄러운 단면을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0297] 도 19는 실시 예 1의 열전도성 고분자 복합체의 내부 이미지로, 도 19를 통해 고분자 매트릭스 내 플레이크 형태로 존재하는 열전도성 필러를 확인할 수 있다. 또한, 화살표로 나타난 바와 같이, 고분자 매트릭스 내에서 수직 방향의 열전달 경로가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0299] (3) 열전도 성능 평가

[0300] 열전도율 분석기(Thermal conductivity analyzer; TCi)를 사용하여 실시 예 1의 열전도성 고분자 복합체(A_mEEG) 및 비교 예 1 내지 4의 열전도성 복합체의 열전도도를 분석하여 그 결과를 도 20 및 표 1에 나타내었다. 상기 열전도율 분석기(TCi)는 재료의 열전도도와 효율을 분석하기 위해 MTPS (Modified transient plane source) 기술을 사용하여 추가적인 calibration이나 전처리 과정 없이 측정하였다.

표 1

	열전도성(W/mK)
실시 예 1	1.0
비교 예 3	0.6
비교 예 4	0.4

[0303] 도 20에 나타난 바와 같이, 비교 예 1(EEG) 및 비교 예 2(R_mEEG)의 열전도성 복합체의 열전도도값은 유사하였으며, 실시 예 1의 열전도성 복합체는 비교 예 1 및 비교 예 2와 비교하여 현저히 우수한 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 열전도성 필러를 무작위 정렬한 비교 예 2 대비 일 방향으로 정렬한 실시 예 1의 경우, 열전도도가 약 200% 증가했음을 알 수 있다.

[0304] 이를 통해 열전도성 필러를 일 방향으로 정렬시키는 것이 열 전달 경로 형성에 도움이 되는 것을 알 수 있다. 또한, 자기장 인가를 통한 필러의 정렬을 통해 목표에 맞는 적절한 경로 설계 및 방향 제어가 가능할 수 있음을 알 수 있다.

[0306] 또한, 도 20에 나타난 바와 같이, 열전도성 필러의 함량에 따른 고분자 복합체의 열전도도값을 분석한 결과, 필러의 종류 및 자기장인가 유무와 관계없이 필러의 함량이 높아질수록 열전도도 값이 상승함을 알 수 있다.

[0307] 이는, 열전도성 필러 함량이 높아질수록 고분자 수지 내 필러끼리 인접 가능성이 높아져 연속적 네트워크 형성이 유리해졌기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0309] 상기 표 1은 열전도성 필러를 동일한 함량으로 함유했을 때의 열전도도를 비교한 것으로, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시 예 1의 고분자 복합체는 비교 예 3의 그래핀을 열전도성 필러로 사용한 고분자 복합체 및 비교 예 4의 흑연 플레이크를 강산으로 처리하여 제조한, 끝단(edge) 및 기저면(basal plane)에 산소를 포함하는 관능기가 형성된 흑연 산화물(FGO)을 열전도성 필러로 사용한 비교 예 4의 고분자 복합체보다도 열전도도값이 현저히 우수함을 알 수 있다.

부호의 설명

[0311] 10: 박리 흑연

20: 산소를 포함하는 관능기를 갖는 박리 흑연

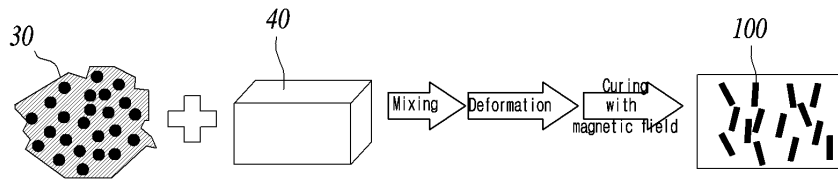
30: 열전도성 필러

40: 고분자 수지

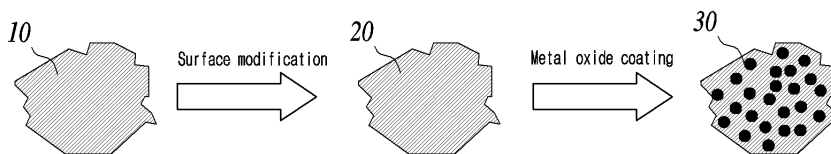
100: 열전도성 고분자 복합체

도면

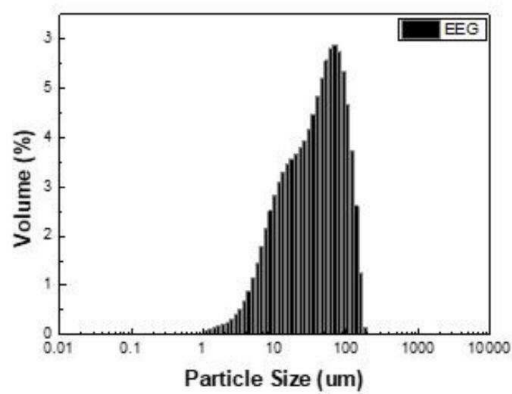
도면1



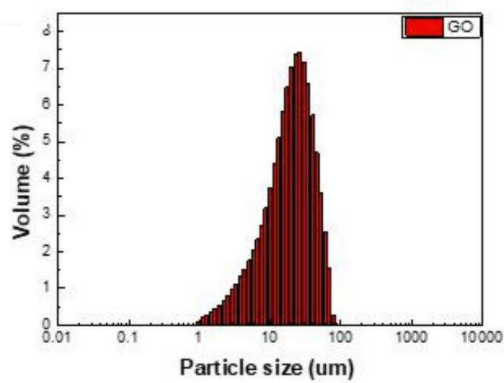
도면2



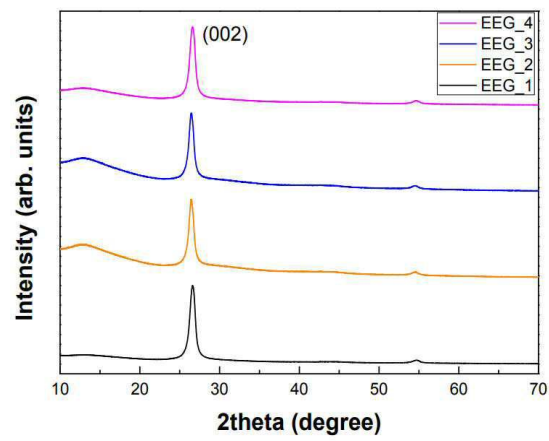
도면3



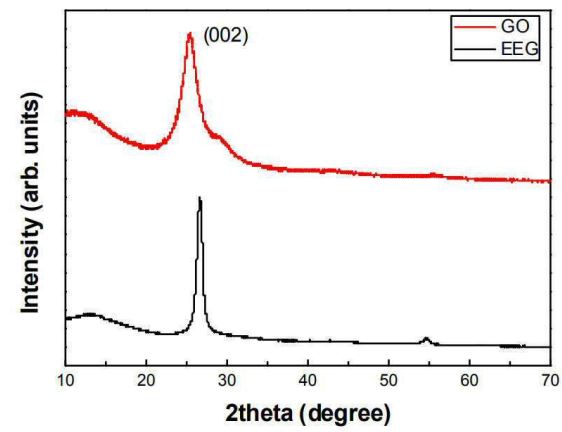
도면4



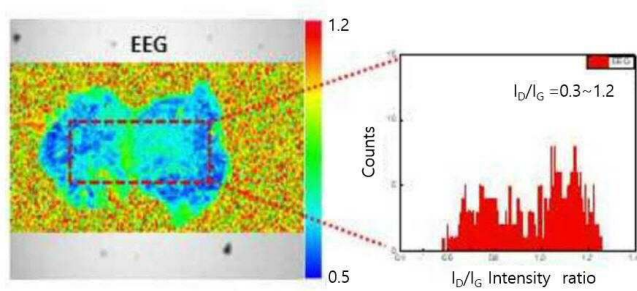
도면5



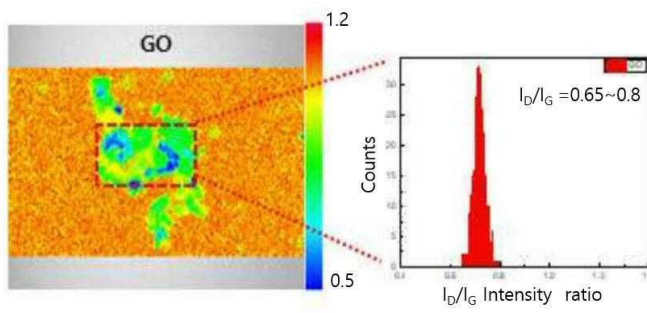
도면6



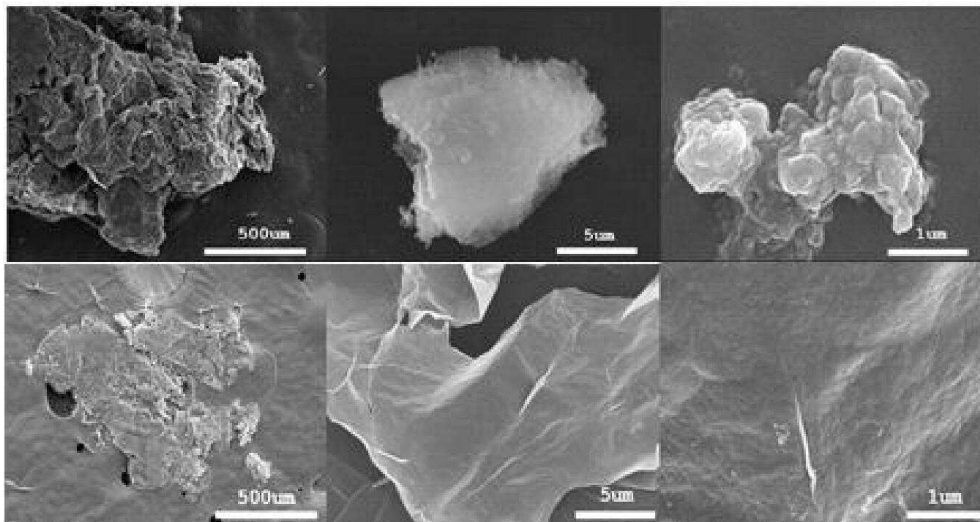
도면7



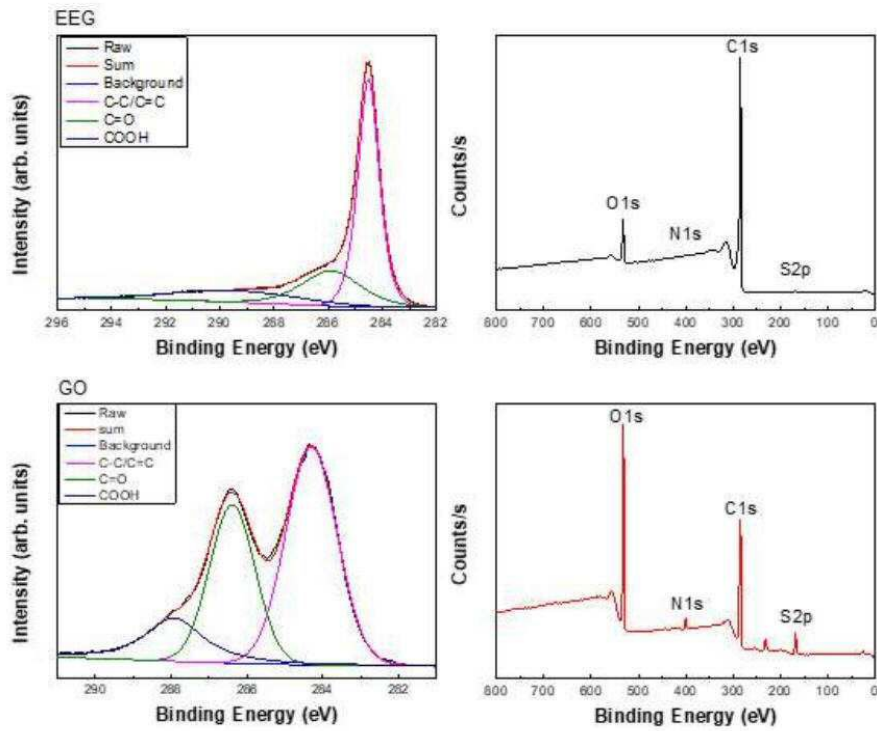
도면8



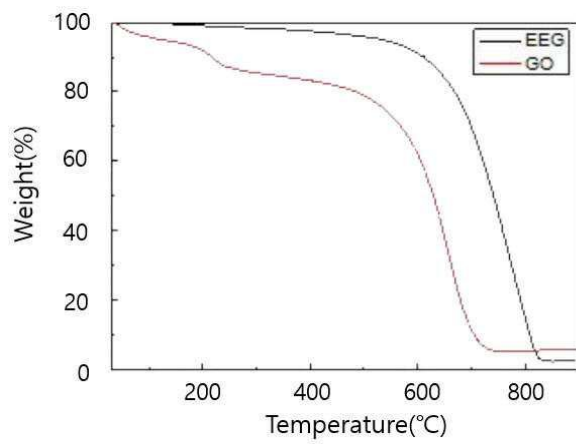
도면9



도면10



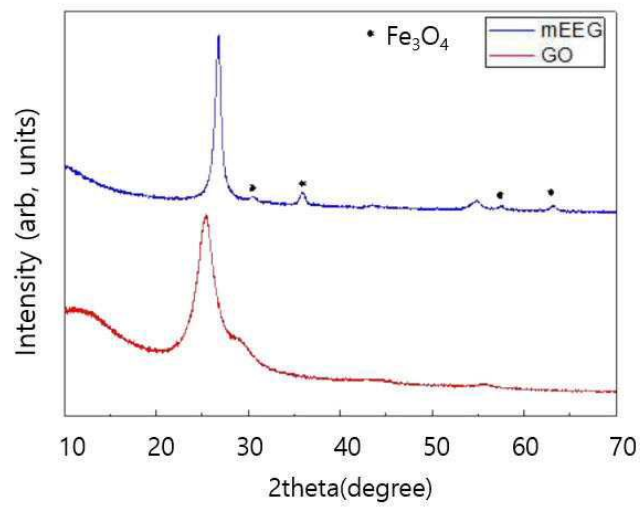
도면11



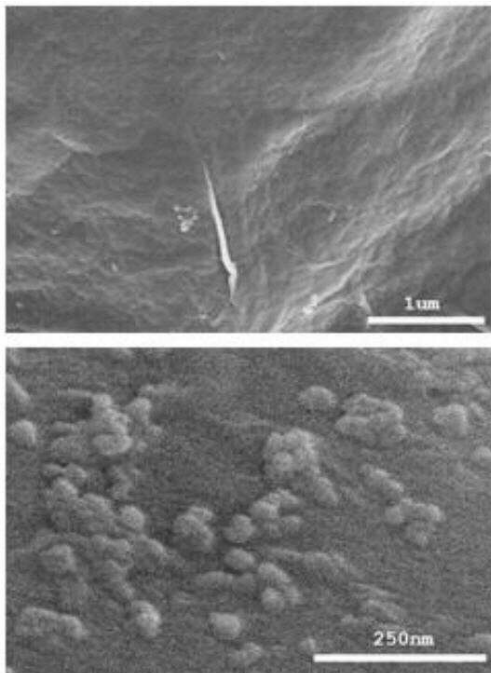
도면12



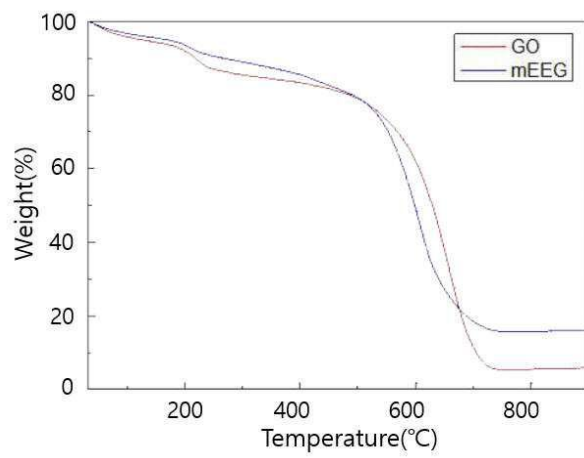
도면13



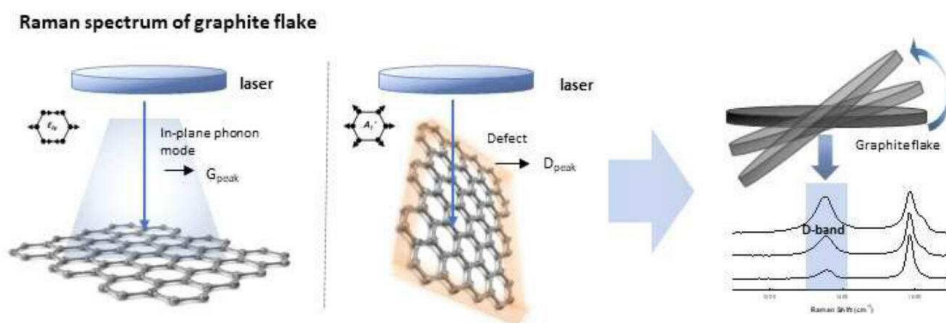
도면14



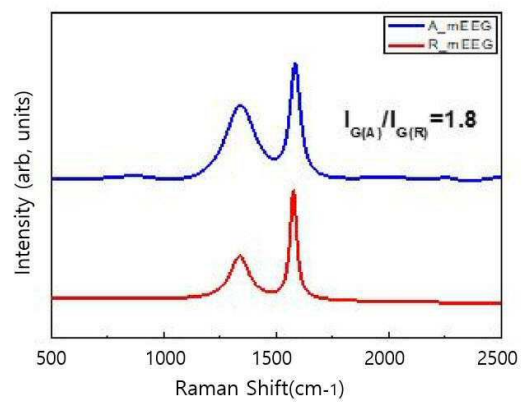
도면15



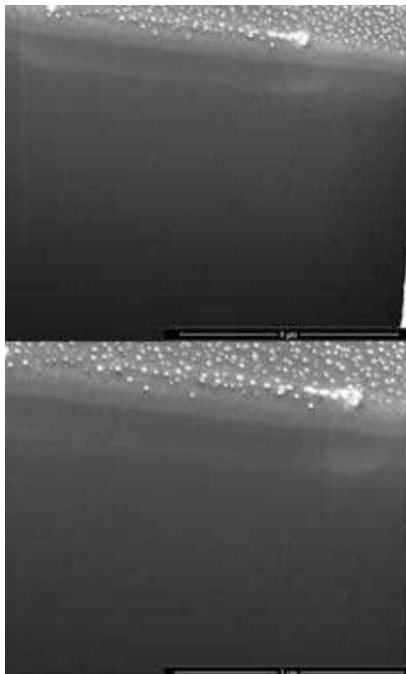
도면16



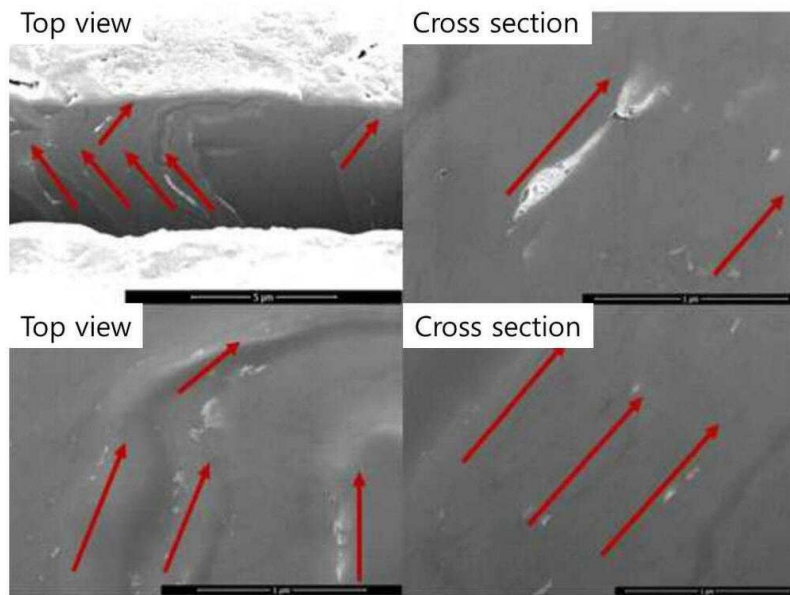
도면17



도면18



도면19



도면20

