(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0105310
(43) 공개일자 2023년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 29/02 (2006.01) *C21D 1/74* (2014.01)
C22C 1/12 (2023.01) *C22C 26/00* (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 29/02 (2013.01)
C21D 1/74 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0176434
(22) 출원일자 2022년12월16일
심사청구일자 2022년12월16일
(30) 우선권주장
1020220000440 2022년01월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
로드니 루오프
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원 404-604
왕춘희
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원 403-904
공연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원 303-2404
(74) 대리인
특허법인 플러스

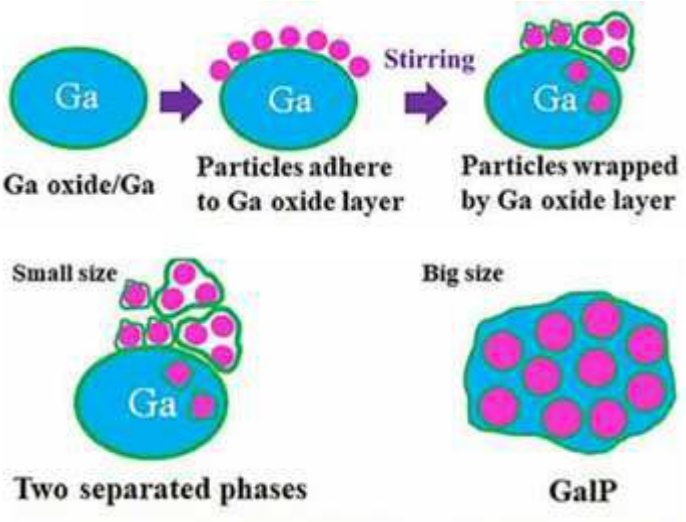
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **액체 갈륨 및 비금속 필러를 포함하는 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전자파 차폐 능력이 우수한 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법에 따르면, 제3의 물질의 사용 없이도 안정적인 액체 금속-비금속 복합체를 제조할 수 있고, 이렇게 제조된 액체 금속-비금속 복합체를 전자파 차폐 재료로 사용하는 경우 전자파 차폐 능이 우수한 전자파 차폐 재료로 사용할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
C22C 1/12 (2023.01)
C22C 28/00 (2013.01)
B22F 2301/30 (2013.01)
C22C 2026/006 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711122871
과제번호 IBS-R019-D1-2020-a00
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 기초과학연구원
연구사업명 캠퍼스연구단 연구사업
연구과제명 새로운 탄소동소체의 디자인, 합성 및 특성 분석(8/8)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 기초과학연구원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

갈륨 기반 액체 금속; 및

상기 갈륨 기반 액체 금속에 탄소를 함유하는 비금속;을 포함하고,

상기 갈륨 기반 액체 금속 표면에 산화갈륨 막;을 포함하는, 액체 금속-비금속 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 갈륨 기반 액체 금속은 갈륨, 갈륨 및 인듐의 합금, 갈륨 및 주석의 합금 및 갈륨, 인듐 및 주석의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 액체 금속-비금속 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 비금속은 탄소나노튜브, 다이아몬드, 그래핀, 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 그라파이트 및 전이금속, 전이후금속 및 준금속에서 선택되는 하나 이상의 원소의 탄화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 액체 금속-비금속 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 비금속은 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함되는, 액체 금속-비금속 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 비금속의 평균 입경은 6 ㎛ 이상인, 액체 금속-비금속 복합체.

청구항 6

(a) 갈륨 기반 액체 금속을 준비하는 단계; 및

(b) 상기 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속을 공기 중에서 혼합하는 단계;를 포함하는, 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 비금속은 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함되는, 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 비금속의 평균 입경은 6 ㎛ 이상인, 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 단계 (b) 이후에, (c) 불활성 분위기에서 열처리하는 단계;를 더 수행하는, 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는, 전자파 차폐 재료.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 비금속 복합체는 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 그래핀계 화합물을 포함하는, 전자파 차폐 재료.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 그래핀계 화합물은 액체 금속-비금속 복합체의 총 중량 중 2 내지 4 중량%로 포함하는, 전자파 차폐 재료.

청구항 13

제1항에 따른 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는, 방열 재료.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 비금속 복합체는 다이아몬드를 포함하는, 방열 재료.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 다이아몬드의 평균 입경은 6 ㎛ 이상인, 방열 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자파 차폐 및 방열 능력이 우수한 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 갈륨은 액체 상태에서 높은 전기전도도와 적당한 열전도도 및 낮은 독성을 포함하는 특성을 가진다. 또한, 갈륨 인듐(EGaIn), 갈륨 주석(EGaSn), 갈륨 인듐 주석(EGaInSn 또는 Galinstan) 합금과 같이 다른 금속과 결합하여 저융점 합금을 형성할 수 있어 웨어러블, 로봇 및 생체 장치에서 부드럽고 유연하며 신축성 있는 제품을 준비하기 위한 재료로 많이 사용된다.

[0004] 그러나 액체 갈륨의 표면 장력은 액체 갈륨의 취급을 어렵게 만드는 경향이 있다. 따라서, 이러한 문제를 해결하고, 열전도율이나 기계적 강도가 향상된 액체 갈륨을 제조하기 위하여 비금속 필러를 포함하는 액체 갈륨 기반 복합체에 대한 연구가 진행 중이다. 다만, 비금속 필러를 액체 갈륨과 직접 혼합하면 혼합이 불완전하거나 매우 낮은 로딩이 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 금속 입자 또는 폴리머와 같은 물질을 추가적으로 사용하여 액체 갈륨에서 비금속 필러의 도입을 개선하는 데 사용되고 있다. 그러나 추가적인 물질의 도입은 최종 복합체의 구성을 변경하고, 제조 공정을 복잡하게 만드는 문제가 있다.

[0005] 이에, 금속 입자 또는 폴리머와 같은 제3의 물질을 사용하지 않으면서도 쉬운 방법으로 안정적으로 액체 갈륨과 비금속 필러의 복합체를 제조하는 방법에 대한 연구가 여전히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 제3의 물질을 사용하지 않고 쉬운 방법으로 안정적으로 액체 갈륨과 비금속 필러의 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 전자파 차폐 및 방열 능력이 우수한 재료를 제조할 수 있는 액체 금속-비금속 복합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 갈륨 기반 액체 금속; 및 상기 갈륨 기반 액체 금속에 탄소를 함유하는 비금속을 포함하고, 상기 갈륨 기반 액체 금속 표면에 산화갈륨 막을 포함하는 액체 금속-비금속 복합체를 제공한다.

[0011] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체에 있어서, 상기 갈륨 기반 액체 금속은 갈륨, 갈륨 및 인듐의 합금, 갈륨 및 주석의 합금 및 갈륨, 인듐 및 주석의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체에 있어서, 상기 탄소를 함유하는 비금속은 탄소나노튜브, 다이아몬드, 그래핀, 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 그라파이트 및 전이금속, 전이후금속 및 준금속에서 선택되는 하나 이상의 원소의 탄화물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0013] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체에 있어서, 상기 탄소를 함유하는 비금속은 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 상기 탄소를 함유하는 비금속의 평균 입경은 6 ㎛ 이상일 수 있다.

[0014] 본 발명은 (a) 갈륨 기반 액체 금속을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속을 공기 중에서 혼합하는 단계를 포함하는 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 탄소를 함유하는 비금속은 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함될 수 있고 상기 탄소를 함유하는 비금속의 평균 입경은 6 ㎛ 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b) 이후에, (c) 불활성 분위기에서 열처

리하는 단계를 더 수행할 수 있다.

[0017] 본 발명은 상기 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는 전자파 차폐 재료를 제공한다.

[0018] 본 발명의 전자파 차폐 재료에 있어서, 상기 비금속 복합체는 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 그래핀계 화합물을 포함할 수 있고, 상기 그래핀계 화합물은 액체 금속-비금속 복합체의 총 중량 중 2 내지 4 중량%로 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명은 상기 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는 방열 재료를 제공한다.

[0020] 본 발명의 방열 재료에 있어서, 상기 비금속 복합체는 다이아몬드를 포함할 수 있고, 상기 다이아몬드의 평균 입경은 6 ㎛ 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법에 따르면, 제3의 물질의 사용 없이도 안정적인 액체 금속-비금속 복합체를 제조할 수 있고, 이러한 제조방법에 의하여 제조된 액체 금속-비금속 복합체는 전자파 차폐 및 방열 능력이 우수한 재료로 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 복합체의 구조를 SEM을 통하여 관찰한 그림이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 복합체의 구조를 고배율 SEM을 통하여 관찰한 그림이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따른 복합체의 구조를 SEM을 통하여 관찰한 그림이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 복합체의 비금속의 함량에 따른 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 복합체의 비금속의 함량에 따른 인장 강도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 복합체의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 7은 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 전자파 차폐 재료에 특정 파장의 전자파를 조사한 경우의 투과도를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 전자파 차폐막의 두께에 따른 전자파 차폐 효과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 전자파 차폐재의 전자파 차폐 효과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 방열 재로의 시간에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 방열 재로의 열부하에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 복합체를 포함하는 방열 재로의 열부하에 따른 열저항을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 액체 금속-비금속 복합체 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0026] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0027] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[0028] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도

포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0029] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0031] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0032] 현재까지 알려진 갈륨 기반 복합체는 실리콘 오일과 같은 유기물질을 혼합하여 형성한다. 그러나, 이러한 갈륨 기반 복합체는 낮은 전기전도성을 가지는 유기물질을 포함하게 되므로 전체적인 전기전도성이 저하되는 한계가 있다. 또한, 탄소나노튜브와 같은 나노입자를 혼합하여 갈륨 기반 복합체를 형성할 수 있으나, 갈륨 기반 액체 금속의 밀도가 실리콘 오일과 같은 유기물질이나 탄소나노튜브와 같은 나노입자의 밀도보다 크기 때문에, 이를 혼합하는 것이 어려운 문제가 있다. 즉, 현재까지의 기술로는 갈륨과 쉽게 혼합되는 전도성 물질 및 이를 혼합하는 방법이 개발되지 못하고 있기 때문에, 갈륨 기반 복합체를 전자파 차폐 재료 및 방열 재료로 사용하는 것에는 한계가 있다.

[0034] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 액체 금속-비금속 복합체는 갈륨 기반 액체 금속 및 상기 갈륨 기반 액체 금속에 탄소를 함유하는 비금속을 포함하고, 상기 갈륨 기반 액체 금속 표면에 산화갈륨 막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 일 구체예에 있어, 상기 갈륨 기반 액체 금속은 갈륨, 갈륨 및 인듐의 합금, 갈륨 및 주석의 합금 및 갈륨, 인듐 및 주석의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한받지 않는다. 상기 갈륨 기반 액체 금속은 상온에서 액상을 나타내는 금속으로, 낮은 용융점과 높은 비등점을 가지고 있기 때문에 녹은 상태에서의 전기 전도성이 우수하고, 화학적으로 안정한 상태를 가지기 때문에 전자파 차폐 재료로 사용될 수 있는 장점이 있다.

[0036] 일 구체예예 있어, 상기 갈륨 기반 액체 금속에는 탄소를 함유하는 비금속을 포함할 수 있고, 상기 탄소를 함유하는 비금속의 비한정적인 예로 탄소나노튜브, 다이아몬드, 그래핀, 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 그라파이트 및 전이금속, 전이후금속 및 준금속에서 선택되는 하나 이상의 원소의 탄화물로 이루어지는 군으부터 선택되는 물질을 들 수 있으나, 이에 제한받지 않는다. 갈륨 기반 액체 금속은 상기 서술한 바와 같이 녹은 상태에서의 전기 전도성이 우수하고, 화학적으로 안정한 상태를 가지는 장점이 있으나, 다른 액체 금속 대비 상대적으로 낮은 열전도도와 기계적 강도를 나타내는 문제가 있다. 그러나, 상기 탄소를 함유하는 비금속은 열적, 기계적 물성이 우수하기 때문에, 갈륨 기반 액체 금속에 탄소를 함유하는 비금속이 포함됨으로 인하여 갈륨 기반 액체 금속의 열전도도 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0037] 일 구체예에 있어, 상기 갈륨 기반 액체 금속 표면에 산화갈륨 막을 포함할 수 있다. 상기 산화갈륨 막에 의하여 탄소를 함유하는 비금속을 갈륨 기반 액체 금속 표면에 부착하고, 단순한 교반만으로 탄소를 함유하는 비금속을 산화갈륨 막으로 둘러싸 갈륨 기반 액체 금속 내부로 혼입시킬 수 있는 장점이 있다. 상기 산화갈륨 막의 두께는 1 내지 10 nm 일 수 있고, 구체적으로 1 내지 6 nm 일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1 내지 3 nm일 수 있다. 상기 범위의 두께를 가지는 산화갈륨 막을 포함하는 경우, 액체 금속-비금속 복합체를 안정화함과 동시에 갈륨 기반 액체 금속의 계면 장력을 낮추어 갈륨 기반 액체 금속 내부로 탄소를 함유하는 비금속의 혼입을 용이하게 하는 장점이 있다.

[0038] 일 구체예예 있어, 상기 갈륨 기반 액체 금속 및 탄소를 함유하는 비금속의 혼합물은 퍼티 상태일 수 있다. 상기 갈륨 기반 액체 금속 및 탄소를 함유하는 비금속의 혼합물이 퍼티 상태를 나타내기 위해서, 상기 탄소를 함유하는 비금속은 상기 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 구체적으로 1.8 중량% 내지 8.0 중량% 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 1.9 중량% 내지 6.0 중량% 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 2.0 중량% 내지 4.0 중량% 포함될 수 있다. 일반적으로 갈륨 기반 액체 금속은 응고될 때 부피 팽창이 발생하여 갈륨 기반 고체 금속은 부풀어 오른 표면을 가지는 문제가 있다. 그러나 상기 함량 범위의 탄소를 함유하는 비금속이 액체 금속-비금속 복합체에 포함되는 경우, 갈륨 기반 액체 금속 및 탄소를 함유하는 비금속

의 혼합물은 퍼티 상태를 나타낼 수 있고, 퍼티 상태의 액체 금속-비금속 복합체는 내부에 기공이 존재하기 때문에 갈륨이 팽창할 수 있는 내부 부피를 제공하여 응고 중에는 팽창이 관찰되지 않고 정확한 모양의 샘플을 제조할 수 있음과 동시에 점도가 높아 표면에 균열이 생기는 문제가 발생하지 않는 장점이 있다.

[0039] 일 구체예예 있어, 상기 탄소를 함유하는 비금속의 평균 입경은 6 ㎛ 이상일 수 있고, 비한정적으로 상한값은 200 ㎛ 이하, 150 ㎛ 이하 또는 120 ㎛ 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 평균 입경이 6 ㎛ 미만인 비금속을 갈륨 기반 액체 금속에 혼합하는 경우에는 비금속이 갈륨 기반 액체 금속과 별도의 상을 나타내는 문제가 있는데, 상기 범위의 평균 입경을 가지는 비금속을 갈륨 기반 액체 금속에 혼합하는 경우, 단순한 교반만으로 탄소를 함유하는 비금속을 산화갈륨 막으로 둘러싸 갈륨 기반 액체 금속 내부로 혼입시킬 수 있는 장점이 있다.

[0041] 본 발명에 따른 액체 금속-비금속 복합체의 제조방법은 (a) 갈륨 기반 액체 금속을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속을 공기 중에서 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 일 구체예예 있어, 상기 탄소를 함유하는 비금속의 함량 및 평균 입경은 상기 서술한 바와 같은 범위를 나타낼 수 있고, 이로 인하여 액체 금속-비금속 복합체는 내부에 기공이 형성되어 갈륨이 팽창할 수 있는 내부 부피를 제공하여 응고 중에는 팽창이 관찰되지 않고 정확한 모양의 샘플을 제조할 수 있으며, 단순한 교반만으로 탄소를 함유하는 비금속을 산화갈륨 막으로 둘러싸 쉽게 갈륨 기반 액체 금속 내부에 탄소를 함유하는 비금속을 혼입할 수 있는 장점이 있다.

[0043] 일 구체예에 있어, 상기 단계 (b)에서 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속은 공기 중에서 혼합할 수 있고, 공기 중에서 혼합함으로 인하여 갈륨 기반 액체 금속 표면에 산화갈륨 막을 형성할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이 갈륨 기반 액체 금속 표면의 산화갈륨 막에 의하여 탄소를 함유하는 비금속이 갈륨 기반 액체 금속 표면에 부착되고, 단순한 교반만으로 탄소를 함유하는 비금속을 산화갈륨 막으로 둘러싸 쉽게 갈륨 기반 액체 금속 내부에 탄소를 함유하는 비금속을 혼입할 수 있는 장점이 있다.

[0044] 일 구체예에 있어, 상기 단계 (b)에서 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속은 기계적 혼합을 통하여 혼합할 수 있고, 구체적으로 상기 기계적 혼합은 교반, 초음파 처리, 볼밀, 진동밀 및 롤밀 등의 기계적 혼합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 단계 (b)는 (b-1) 상기 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속을 공기 중에서 기계적 교반을 통하여 혼합하는 단계; 및 (b-2) 상기 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속을 공기 중에서 볼밀을 통하여 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다. 갈륨 기반 액체 금속과 탄소를 함유하는 비금속의 혼합을 단일 단계가 아니라 기계적 교반 단계 및 볼밀 단계로 나누어 진행하는 경우, 탄소를 함유하는 비금속의 함량이 일정 함량보다 낮은 경우에는 액체 금속-비금속 복합체가 액체나 페이스트 상태를 나타내기 때문에 기계적 교반으로 수행할 수 있고, 일정 함량보다 높은 경우에는 퍼티 상태를 나타내기 때문에 볼밀로 혼합을 수행하여 균일한 퍼티를 얻을 수 있음과 동시에, 볼밀 단계에서 열이 발생하여 갈륨 기반 액체 금속을 고체로 응고하지 않게 하는 장점이 있다.

[0045] 일 구체예에 있어, 상기 단계 (b) 이후에, (c) 불활성 분위기에서 열처리하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 열처리는 500 내지 900℃의 온도에서 10분 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 보다 구체적으로 600 내지 800℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 온도 및 시간 범위에서 열처리를 수행하는 경우, 기계적 혼합만으로 탄소를 함유하는 비금속을 갈륨 기반 액체 금속에 혼입할 수 없는 경우에도 혼입된 비금속을 열처리를 통하여 환원시킬 수 있는 장점이 있다.

[0047] 본 발명에 따른 전자파 차폐 재료는 상기 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0048] 일 구체예에 있어, 상기 비금속 복합체는 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 그래핀계 화합물을 포함할 수 있다. 일반적으로 갈륨 기반 액체 금속은 녹은 상태에서의 전기 전도성이 우수하고, 화학적으로 안정한 상태를 가지는 장점이 있으나, 다른 액체 금속 대비 상대적으로 낮은 기계적 강도를 나타내는 문제가 있으나, 상기 그래핀계 화합물은 기계적 물성이 우수하기 때문에, 갈륨 기반 액체 금속에 그래핀계 화합물이 포함됨으로 인하여 갈륨 기반 액체 금속의 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0049] 일 구체예에 있어, 상기 그래핀계 화합물은 상기 액체 금속-비금속 복합체 총 중량 중 1.8 중량% 이상으로 포함

될 수 있고, 구체적으로 1.8 중량% 내지 8.0 중량% 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 1.9 중량% 내지 6.0 중량% 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 2.0 중량% 내지 4.0 중량% 포함될 수 있다. 상기 함량 범위의 그래핀계 화합물이 포함되는 경우, 액체 금속-비금속 복합체의 응고 중에 팽창이 관찰되지 않고 정확한 모양의 샘플을 제조할 수 있음과 동시에, 점도가 높아 표면에 균열이 생기는 문제가 발생하지 않는 장점이 있다. 또한, 기계적 물성이 우수하기 때문에 갈륨 기반 액체 금속의 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0051] 본 발명에 따른 방열 재료는 상기 액체 금속-비금속 복합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0052] 일 구체예에 있어, 상기 비금속 복합체는 다이아몬드를 포함할 수 있다. 상기 다이아몬드는 열적, 기계적 물성이 우수하기 때문에, 갈륨 기반 액체 금속에 다이아몬드가 포함됨으로 인하여 갈륨 기반 액체 금속의 열전도도 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0053] 일 구체예에 있어, 상기 다이아몬드의 평균 입경은 6 ㎛ 이상일 수 있고, 비한정적으로 상한값은 200 ㎛ 이하, 150 ㎛ 이하 또는 120 ㎛ 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 평균 입경을 가지는 다이아몬드를 갈륨 기반 액체 금속에 혼합하는 경우, 단순한 교반만으로 다이아몬드를 산화갈륨 막으로 둘러싸 갈륨 기반 액체 금속 내부로 혼입시킬 수 있는 장점이 있다.

[0055] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0057] <실시예 1> GaIP(G-O) 복합체의 제조

[0058] 액체 갈륨을 플라스틱 주사기로 테플론 비이커에 첨가하고 40℃로 가열한 후, 산화 그래핀(Graphene oxide; G-O) 분말을 공기 중에서 기계적 교반(HS-50A; 3000 rpm) 하에 액체 갈륨에 첨가한다. 산화 그래핀의 함량이 복합체의 1.8 중량% 미만일 때 복합체는 액체 또는 페이스트 상태를 나타냈고, 함량이 1.8 중량% 이상일 때 복합체는 퍼티 상태를 나타냈기 때문에, 1.8 중량%의 산화 그래핀을 함유하는 페이스트 혼합물에 산화 그래핀을 추가하면서 진동 볼밀(Retsch, 직경 12 ㎜의 테플론 볼)을 수행하였다. 최종적으로 10분 동안 30 Hz로 볼밀을 수행하였고, 이를 통하여 갈륨 퍼티 산화 그래핀(Gallium putty graphene oxide; GaIP(G-O)) 복합체를 제조하였다.

[0060] <실시예 2> GaIP(rG-O) 복합체의 제조

[0061] 액체 갈륨과 환원된 산화 그래핀(Reduced graphene oxide; rG-O) 분말을 단순히 교반해서는 혼합이 되지 않고 두 개의 개별 상이 생성된다. 따라서, 아르곤 분위기에서 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O)를 700℃에서 1시간 동안 가열하여 산화 그래핀을 열적으로 환원시킨 다음, 기계적 그라인딩을 수행하여 갈륨 퍼티 환원된 산화 그래핀(Gallium putty reduced graphene oxide; GaIP(rG-O)) 복합체를 제조하였다.

[0063] <실시예 3> GaIP(D) 복합체의 제조

[0064] 실시예 1에서 산화 그래핀 분말을 대신하여 다이아몬드(Diamond; D) 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0066] <실험예 1> 물성 분석

[0067] 1. SEM(Scanning Electron Microscope) 분석

[0068] 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O) 복합체의 구조를 SEM을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타냈다.

[0069] 도 1을 참조하면, 저배율 SEM 이미지를 통하여 갈륨 매트릭스에 내장된 산화 그래핀 시트를 확인할 수 있고, 산화 그래핀 시트가 적층됨으로 인하여 일부 기공이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 도 2를 참조하면, 고배율 SEM

이미지를 통하여 산화 그래핀 시트가 갈륨으로 덮여 있음을 확인할 수 있다.

[0071] 다음으로 실시예 2에서 제조된 복합체의 구조를 SEM을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0072] 도 3을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O)를 가열하면 산화 그래핀의 탈산소화를 통하여 환원된 산화 그래핀이 생성되고, 산화 그래핀의 탈산소화 및 적층된 산화 그래핀 시트의 층간 H_2O의 제거에 의해 물, 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 기체가 방출되어 크기가 5 내지 100 ㎛인 기공이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 2. 탄소를 함유하는 비금속의 함량에 따른 물성 분석

[0075] 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O) 복합체에 포함되는 비금속의 함량을 변화시키는 경우에 GaIP(G-O) 복합체의 물성을 측정하였으며, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타냈다.

[0076] 도 4를 참조하면, 산화 그래핀의 함량이 1.8 중량% 이상인 경우에 복합체(GaIP(G-O))가 퍼티의 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있고, 이 때 GaIP(G-O)의 밀도는 산화 그래핀의 함량에 따라 3.0 내지 4.1 g/cm^3임을 확인할 수 있다. 또한, 도 5를 참조하면, 산화 그래핀의 함량이 3.6 중량%인 경우에 실온에서 GaIP(G-O)의 인장 강도는 38.3 MPa로 가장 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 실온에서 갈륨의 인장 강도의 약 2.5배를 나타낸다.

[0078] 3. 탄소를 함유하는 비금속의 크기에 따른 물성 분석

[0079] 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O) 복합체에 포함되는 산화 그래핀의 입자 크기를 변화시키는 경우에 GaIP(G-O) 복합체의 물성을 측정하였으며, 그 개략도를 도 6에 나타냈다.

[0080] 도 6을 참조하면, GaIP(G-O)의 경우, 평균 직경이 6 ㎛ 미만인 산화 그래핀을 포함하는 경우, 산화 그래핀이 산화갈륨(Ga_2O_3) 막으로 둘러싸이게 되고, 갈륨 코어와 별도의 상을 형성하기 때문에 갈륨 퍼티(GaIP) 복합체를 제조할 수 없음을 확인할 수 있다. 반면, 평균 직경이 6 ㎛ 이상인 산화 그래핀을 포함하는 경우, 산화 그래핀 입자가 갈륨 표면의 산화갈륨 막에 부착되고, 산화갈륨 막에 의하여 갈륨 내부로 혼입되어 복합체를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0081] 다른 비금속 입자의 경우에도 유사한 특징을 나타냈다. 실시예 3에 따른 GaIP(D)의 경우, 평균 입자 크기가 6.5 ㎛인 다이아몬드는 액체 갈륨과 혼합이 가능하나, 평균 입자 크기가 5.5 ㎛인 다이아몬드는 액체 갈륨과 혼합할 수 없는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 4. 산화 갈륨층의 존재 여부에 따른 물성 분석

[0084] 실시예 1에서 제조된 GaIP(G-O) 복합체에 산화 갈륨층의 존재 여부에 따른 GaIP(G-O) 복합체를 관찰하였으며, 그 개략도를 도 6에 나타냈다.

[0085] 도 6을 참조하면, 갈륨이 공기에 노출되면 1 내지 3 nm 두께의 산화갈륨(Ga_2O_3) 층이 자발적으로 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 산화갈륨 층은 낮은 농도의 산소[<1ppm] 분위기에서는 형성이 억제되는데, GaIP(G-O) 형성에서 산화갈륨 층의 영향을 조사하기 위해 불활성 분위기(Ar)에 산소가 없는 환경(<0.5ppm)에서 산화 그래핀과 갈륨을 혼합한다. 이러한 조건에서 산화 그래핀은 어떤 농도에서도 갈륨과 혼합되지 않음을 확인할 수 있으나, 산소가 존재하는 환경에서는 산화 그래핀이 교반을 통하여 쉽게 GaIP(G-O)를 형성하여, 산소의 존재하에 Ga_2O_3가 복합체 형성에 중요함을 알 수 있다. 기계적 교반 동안 산화 그래핀은 산화갈륨과 함께 액체 갈륨으로 끌어당겨지고, 갈륨 표면에 새로운 산화층이 형성된다 이를 통하여, 산화갈륨 막이 갈륨의 계면 장력을 낮추는 계면활성제로 작용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0087] <실험예 2> 전자파 차폐 성능 분석

[0088] 실시예 2에서 제조된 GaIP(rG-O) 복합체를 전자파 차폐 재료로 사용하는 경우에 전자파 차폐 성능을 UV-vis를

통하여 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타냈다.

[0089] 도 7을 참조하면, 유리(Glass), 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber; CNF) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate; PET)로 제조한 100 ㎛ 두께의 투명 필름을 1 ㎛ 두께의 GaIP(rG-O)로 코팅한 필름의 경우, 280 내지 400 nm 파장 범위의 UV-A 및 UV-B 영역 모두에서 UV 광선을 거의 완벽하게 차단함을 확인할 수 있다.

[0091] 다음으로, A4 용지와 같은 일반적인 재료를 GaIP(rG-O)로 코팅한 경우에 전자파 차폐 성능을 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 나타냈다.

[0092] 도 8을 참조하면, 10 ㎛ 두께의 GaIP(rG-O)로 코팅된 A4 용지는 X-band에서 전자파 차폐 효과(Shielding effectiveness; SE)가 40dB 이상이며, 이는 상업적 요구 사항(>30dB)을 충족함을 확인할 수 있다. GaIP(rG-O) 막의 두께를 20 ㎛로 증가시켰을 때, X-band에서 전자파 차폐 효과가 70dB 이상임을 확인할 수 있다. 또한, GaIP(rG-O) 막의 두께가 40 ㎛일 때 가장 높은 전자파 차폐 효과인 78dB가 달성되었으며 X-밴드에서 입사 방사선의 99.99999%를 차단함을 확인할 수 있다.

[0094] 다음으로, rG-O로 제조한 필름을 GaIP(rG-O)로 코팅한 경우에 전자파 차폐 성능을 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 나타냈다.

[0095] 도 9를 참조하면, 17.2 ㎛ 및 30.0 ㎛ 두께의 rG-O 필름은 X-밴드에서 20dB 미만의 전자파 차폐 효과를 나타낸다. 그러나 3.5 ㎛ 두께의 GaIP(rG-O)로 코팅한 후, 17.2 ㎛ 두께의 rG-O 필름의 전자파 차폐 효과는 8.3 GHz에서 16dB에서 65dB로 증가했으며 GaIP(rG-O) 두께가 13.0 ㎛ 일 때 75dB까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0097] <실험예 3> 열적 분석

[0098] 전자파 차폐에 있어서, 전자파는 전자파의 형태로 반사 또는 흡수될 수 있으나, Joule 효과에 의하여 열의 형태로 반사될 수 있기 때문에 차폐막의 열전도율도 중요한 요소이다. 따라서, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 복합체를 전자파 차폐막으로 사용하는 경우의 열전도율을 측정하여 도 10 내지 도 12에 나타냈다. 열전도성 열계면 재료(Thermal interface material; TIM)로 작동하는 GaIP의 열전도율을 측정하는 시스템을 구축하였다. 두께가 100 ㎛이고 크기가 4.0 cm x 4.0 cm인 GaIP 샘플을 열원과 방열판 사이에 배치했다.

[0099] 도 10을 참조하면, 일정한 시간 간격으로 열원의 전력을 점차적으로 감소시키는 경우, GaIP(D)와 GaIP(rG-O) 모두 효과적인 냉각 성능을 보였다. 열전도성 열계면 재료가 없는 초기 열원의 온도는 53.6℃였으나, GaIP(rG-O) 또는 GaIP(D)를 열전도성 열계면 재료로 사용한 경우 35.3℃로 감소하여 초기 열원 온도가 18.3℃ 감소하는 것을 확인하였다.

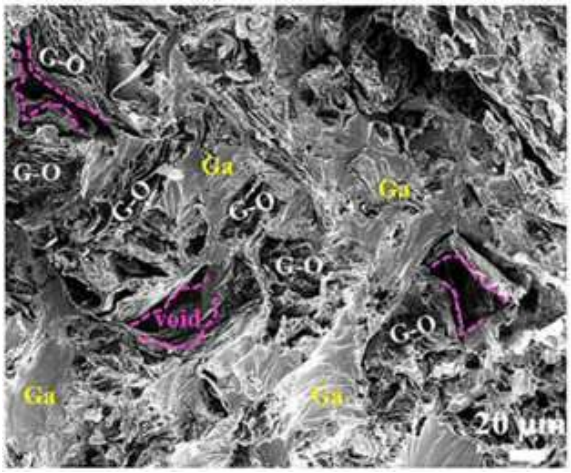
[0100] 도 11을 참조하면, 정상 상태에서 공급하는 열량을 점차적으로 증가시키는 경우, 열전도성 열계면 재료가 없는 초기 열원의 온도와 비교하여 GaIP(D)와 GaIP(rG-O) 모두 초기 열원의 온도가 감소하였고, 열전도성 열계면 재료가 없는 시스템, 상용 열전도성 열계면 재료을 사용한 시스템, GaIP(rG-O) 및 GaIP(D)를 사용한 시스템에서의 열 전달 계수(기울기의 역수)는 각각 0.83, 1.36, 1.36 및 1.43W/℃로, 열전도성 열계면 재료로 GaIP(D) 및 GaIP(rG-O)를 사용한 냉각 효율이 각각 열전도성 열계면 재료이 없는 경우보다 1.7배 및 1.6배임을 확인할 수 있다.

[0101] 도 12를 참조하면, GaIP(rG-O) 및 GaIP(D)의 열 저항 R_{total}은 열전도성 열계면 재료가 없는 경우보다 훨씬 낮고, GaIP(D)의 경우 상업용 열전도성 열계면 재료보다 우수한 것을 확인할 수 있다.

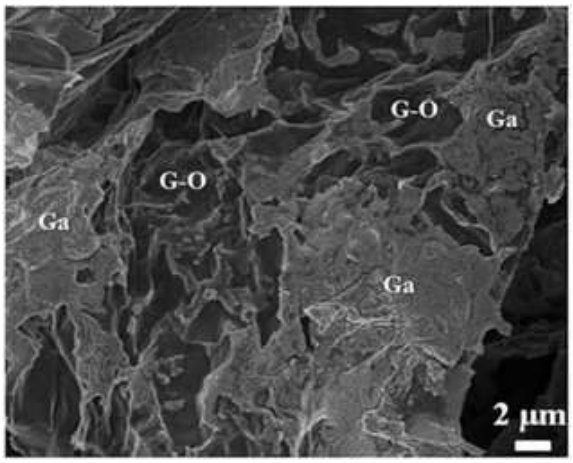
[0103] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

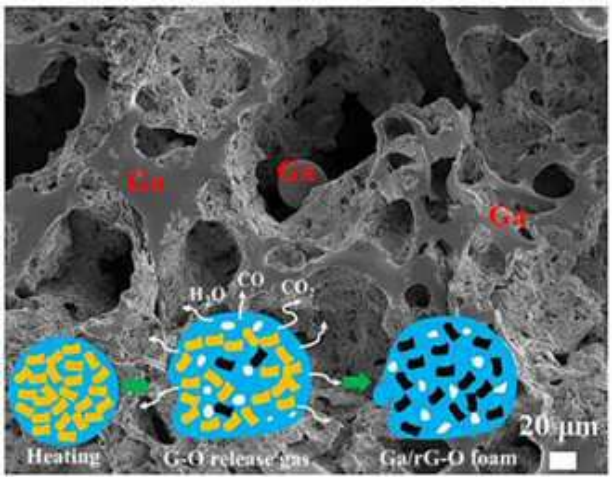
도면1



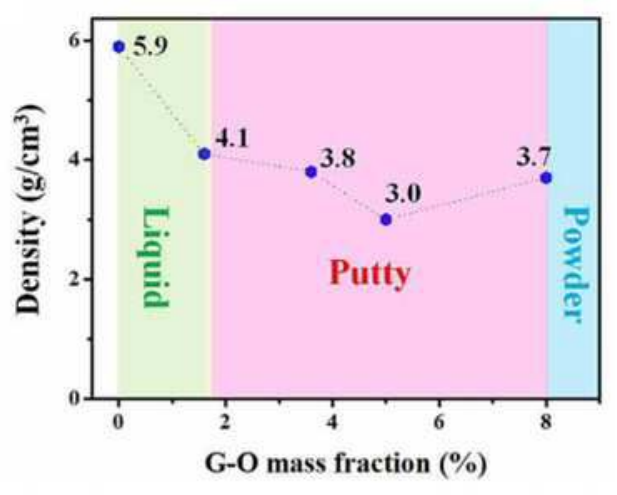
도면2



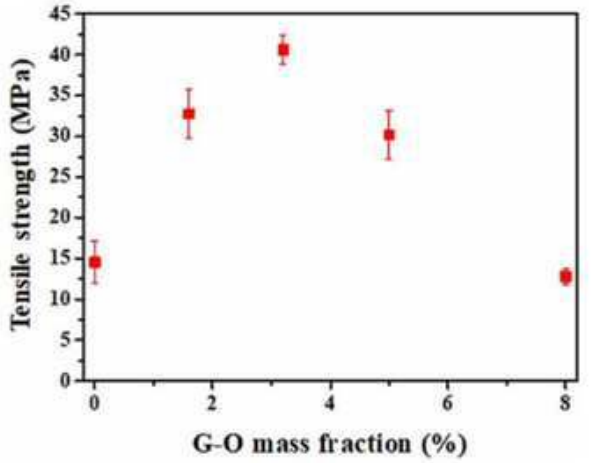
도면3



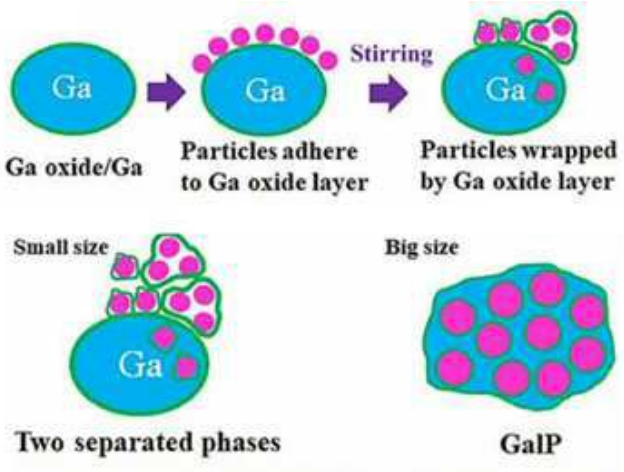
도면4


Density (g/cm³)
G-O mass fraction (%)
5.9
4.1
3.8
3.0
3.7
Liquid
Putty
Powder

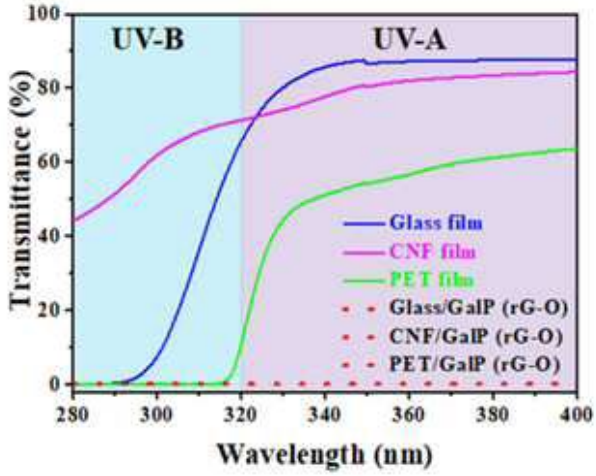
도면5


Tensile strength (MPa)
G-O mass fraction (%)

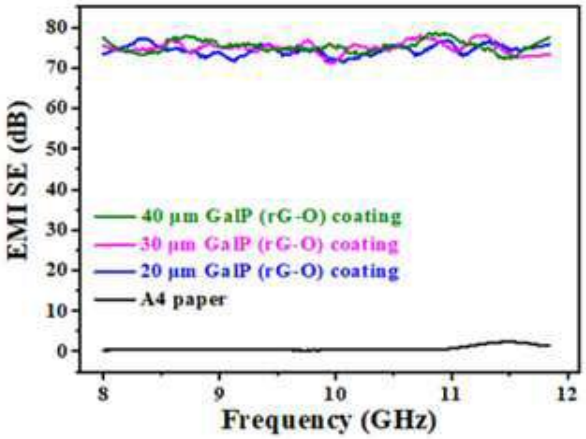
도면6


Ga
Ga
Stirring
Ga
Ga oxide/Ga
Particles adhere to Ga oxide layer
Particles wrapped by Ga oxide layer
Small size
Big size
Ga
Two separated phases
GaIP

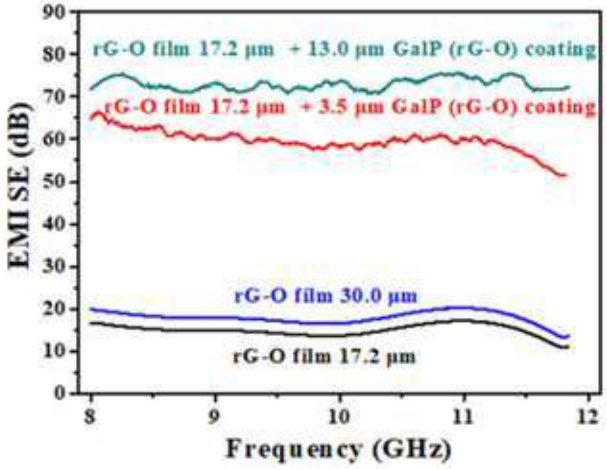
도면7


UV-B
UV-A
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Glass film
CNF film
PET film
Glass/GalP (rG-O)
CNF/GalP (rG-O)
PET/GalP (rG-O)

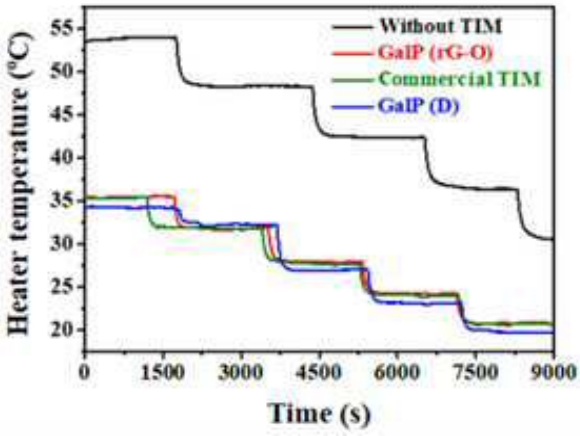
도면8


EMI SE (dB)
Frequency (GHz)
40 μm GalP (rG-O) coating
30 μm GalP (rG-O) coating
20 μm GalP (rG-O) coating
A4 paper

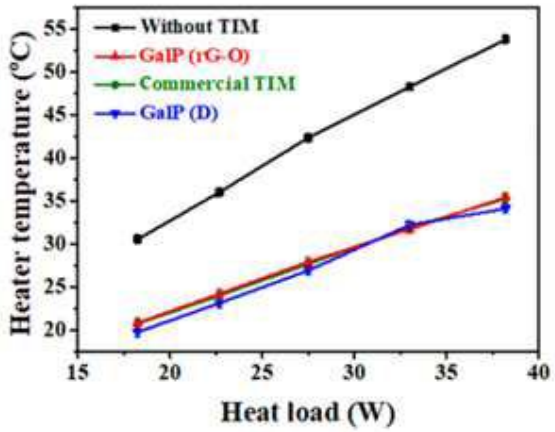
도면9


EMI SE (dB)
Frequency (GHz)
rG-O film 17.2 μm + 13.0 μm GalP (rG-O) coating
rG-O film 17.2 μm + 3.5 μm GalP (rG-O) coating
rG-O film 30.0 μm
rG-O film 17.2 μm

도면10



도면11



도면12

