(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0057309
(43) 공개일자 2012년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01C 17/232 (2006.01) *H01C 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0118983
(22) 출원일자 2010년11월26일
심사청구일자 2010년11월26일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트)
배병철
대전광역시 유성구 가정로 65, 대림두레@ 102동 1202호 (신성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

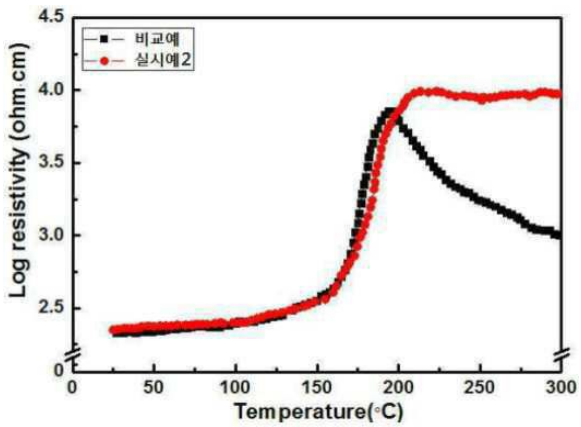
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법은 (1) 탄소나노튜브를 반응기에 안착시키고, 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하여 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 제2단계; 및 (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 목적하는 형태로 성형하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

강석창

대전광역시 동구 옥천로180번길 47-2, 주공아파트 104동 207호 (판암동)

이세현

대전광역시 서구 청사로 70, 107동 706호 (월평동, 누리아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 탄소나노튜브를 반응기에 안착시키고, 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하여 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키는 제1단계;

(2) 상기 제1단계를 통하여 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 제2단계; 및

(3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 목적하는 형태로 성형하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서 탄소나노튜브와의 반응을 위하여 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하는 과정은 반응기의 압력이 0.01 내지 0.1 bar/min의 속도로 증가되도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 25 내지 400℃의 온도범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서

상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 0.1 내지 2 시간의 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 혼합가스의 압력이 0.1 내지 2 bar의 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 불소와 산소의 혼합가스에서 상기 불소와 산소의 혼합비율은 10 내지 90 : 90 내지 10 vol%인 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 과정에서 상기 탄소나노튜브와 상기 폴리머의 혼합비율은 상기 폴리머 100 중량부를 기준으로 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항의 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 정특성 서미스터용 복합재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 부특성 현상으로의 전환이 발생하는 것을 방지하고, 정특성 세기를 증가시킬 수 있는 정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 서미스터(thermistor)란 저항기의 일종으로, 온도에 따라 물질의 저항이 변화하는 성질을 이용한 전기적 장치를 말한다.

[0003] 이러한 서미스터는 주로 폴리머나 세라믹 소재로 제작되며, 열용량이 적어서 작은 온도 변화에도 급격한 저항 변화가 생기므로 온도제어용 센서로 많이 이용되고, 마이크로파 전력계 등의 측정용이나 통신장치의 온도에 의한 특성변화의 보상, 통신회선의 자동이득조정 등 이용 분야가 넓으며, 그 이용 범위는 다양한 분야에서 지속적으로 확대되고 있다.

[0004] 서미스터의 저항이 온도 변화에 따라 선형으로 변화한다고 가정한다면 저항과 온도와의 관계는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

[0005] $\Delta R = k\Delta T$

[0006] 이때,

[0007] ΔR = 저항의 변화량

[0008] ΔT = 온도의 변화량

[0009] k = 1차 저항온도계수이다.

[0010] 저항의 온도 계수에 따라 서미스터는 크게 두 종류로 구분할 수 있다. 만일 k>0인 경우, 서미스터의 저항은 온도에 따라 증가하며, 이렇게 정저항온도계수 특성을 가진 서미스터를 정특성 서미스터(PTC thermistor: Positive Temperature Coefficient thermistor)라 한다. 반대로 k<0인 경우 서미스터의 저항은 온도가 증가하면 감소하게 되며, 이렇게 부저항온도계수 특성을 가진 서미스터를 부특성 서미스터(NTC thermistor: Negative Temperature Coefficient thermistor)라 한다. 서미스터가 아닌 금속 등을 이용한 일반적인 저항기의 경우 k의 값이 가능한 0에 가깝도록 제작되어, 온도에 따른 저항 변화가 거의 없도록 조절된다.

[0011] 특정 장치에 정특성 서미스터를 사용하느냐, 부특성 서미스터를 사용하느냐는 그 장치의 특성, 제어하고자 하는 목표, 사용 환경 등에 따라 달라진다.

[0012] 정특성 서미스터를 좀 더 자세히 살펴보면 다음과 같다.

[0013] 정특성 서미스터는 낮은 온도에서는 비교적 작은 저항치를 갖지만, 특정 온도에 도달하면 상기 온도부터 갑자기 저항치가 증가하게 되며, 그 증가폭도 대단히 크게 된다. 이러한 정특성 현상은 온도가 상승함에 따라 사용된 폴리머 또는 사용된 폴리머에 충진되어 있는 전도성 물질의 입자 간격이나 응집 간격이 커지면서 이루고 있던 전도 네트워크가 파괴되어 전자터널 밀도가 낮아짐으로써 저항이 커지고 전기전도성이 감소함으로써 발생한다.

[0014] 하지만 어느 이상의 온도(예를 들어 사용된 폴리머의 용융점)를 넘어서면, 전도성 물질 등이 유동하여 다시

재배열하여 새로운 전도 네트워크를 이루게 된다. 이로 인하여 전자들의 이동 통로가 증가하고 저항값이 낮아져 부특성 현상이 나타나게 된다.

[0015] 최근 정특성 서미스터는 컴퓨터 기기, 휴대폰 배터리 등의 회로보호용 소자로써 특히 주목받고 있으며, 상기 분야와 다른 산업분야로의 적용 확대를 위해서는 사용된 폴리머의 용융점 등의 특정 온도 이상에서도 부특성 현상으로의 전환을 방지하고, 또한 정특성 세기가 강한 정특성 서미스터의 개발이 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 특정 온도 이상으로 온도가 상승하였을 때에도 부특성 현상으로의 전환이 발생하는 것을 방지하고, 정특성 세기를 증가시킬 수 있는 정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법은,

[0018] (1) 탄소나노튜브를 반응기에 안착시키고, 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하여 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키는 제1단계;

[0019] (2) 상기 제1단계를 통하여 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 제2단계; 및

[0020] (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 목적하는 형태로 성형하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

[0021] 상기 제1단계에서 탄소나노튜브와의 반응을 위하여 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하는 과정은 반응기의 압력이 0.01 내지 0.1 bar/min의 속도로 증가되도록 이루어지는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 25 내지 400℃의 온도범위에서 0.1 내지 2 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0023] 또한 상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 혼합가스의 압력이 0.1 내지 2 bar의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 불소와 산소의 혼합가스에서 상기 불소와 산소의 혼합비율은 10 내지 90 : 90 내지 10 vol%인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 제2단계의 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 과정에서 상기 탄소나노튜브와 상기 폴리머의 혼합비율은 상기 폴리머 100 중량부를 기준으로 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.

[0025] 또한 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 정특성 서미스터용 복합재를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 상술한 본 발명, 정특성 서미스터용 복합재 및 그 제조방법에 의할 경우, 부특성 현상으로의 전환을 방지할 수 있으며, 정특성 세기 또한 증가시킬 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 탄소나노튜브와 불소 및 산소를 반응시키기 위한 장치의 모식도이다.

도 2는 정특성 서미스터의 특성을 평가하기 위한 장치의 모식도이다.

도 3 내지 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 정특성 서미스터의 온도에 따른 저항률을 측정하여 도

시한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 먼저 본 발명은 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 정특성 서미스터용 복합재의 제조방법은,

[0030] (1) 탄소나노튜브를 반응기에 안착시키고, 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하여 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키는 제1단계;

[0031] (2) 상기 제1단계를 통하여 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 제2단계; 및

[0032] (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 목적하는 형태로 성형하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.

[0033] 상기 탄소나노튜브는 탄소나노튜브라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 즉, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0034] 상기 제1단계에서 탄소나노튜브와의 반응을 위하여 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하는 과정은 반응기의 압력이 0.01 내지 0.1 bar/min의 속도로 증가되도록 이루어지는 것이 바람직하다. 혼합가스의 공급이 하한치 미만으로 이루어지는 경우에는 공정시간이 불필요하게 증가되어 바람직하지 않고, 상한치를 초과하여 이루어지는 경우에는 탄소나노튜브가 흩날려 반응 완료 후, 탄소나노튜브의 수거가 어려운 문제점이 발생하여 바람직하지 않다.

[0035] 상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 25 내지 400℃의 온도범위에서 0.1 내지 2 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 반응온도 및 반응시간이 하한치 미만일 경우에는 탄소나노튜브에 불소관능기 및 산소관능기의 도입이 미미할 우려가 있어 바람직하지 않고, 반응온도 및 반응시간이 상한치를 초과하는 경우에는 원치않는 부반응의 발생 우려와 더불어 지나치게 높은 온도와 긴 시간으로 인하여 도입된 불소관능기가 탄소나노튜브로부터 떨어지는 탈불소화가 동시에 진행되므로 바람직하지 않다.

[0036] 또한 상기 제1단계의 탄소나노튜브와 불소와 산소의 혼합가스와의 반응은 혼합가스의 압력이 0.1 내지 2 bar의 범위에서 이루어지는 것이 바람직한데, 혼합가스의 압력이 하한치 미만일 경우에는 탄소나노튜브에 불소관능기 및 산소관능기의 도입이 미미할 우려가 있어 바람직하지 않고, 혼합가스의 압력이 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 별반 다르지 않아 실익이 없으므로 바람직하지 않다.

[0037] 또한 상기 불소와 산소의 혼합가스에서 상기 불소와 산소의 혼합비율은 10 내지 90 : 90 내지 10 vol%인 것이 바람직하다. 불소와 산소의 혼합비율이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 불소관능기 또는 산소관능기 중 어느 하나가 과도하게 도입되고, 어느 하나는 부족하게 되어 바람직하지 않다.

[0038] 즉, 탄소나노튜브에 도입된 불소관능기(C-F, $C-F_2$)는 탄소나노튜브 표면의 소수성 정도를 높여 후속공정인 폴리머와의 혼합과정에서 분산성을 향상시키고, 또한 분산이 고르게 유지되도록 하여 폴리머의 용융점 이상의 온도에서도 탄소나노튜브가 유동하여 재배열하는 것을 막아 새로운 전도 네트워크를 이루는 것을 방지하여 높아진 저항값을 유지할 수 있도록 하는 역할을 수행한다. 또한 탄소나노튜브에 도입된 산소관능기(C=O, C-OH)는 탄소나노튜브를 통하여 이동하는 전자를 잡는 역할을 해주어 산소관능기가 도입되지 않은 탄소나노튜브보다 폴리머의 용융점을 지나면서 더 높은 저항치를 나타나게 한다. 결과적으로 탄소나노튜브에 도입된 불소관능기와 산소관능기의 복합작용으로 인하여 부특성 현상을 방지하고 정특성 세기를 향상시킬 수 있게 된다. 따라서 어는 하나의 관능기가 지나치게 도입되고 어느 한 관능기가 부족하게 도입되는 경우에는 본 발명 특유의 효과를 발현할 수 없게 되며, 상기 혼합비율은 본 발명 특유의 효과를 발현할 수 있도록 본 발명의 발명자들이 반복된 연구 끝에 찾아낸 최적비율이다.

[0039] 상기 제2단계에서 사용되는 폴리머는 탄소나노튜브와 혼합가능한 것이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하며, 폴리머의 종류 및 특성 등은 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0040] 상기 제2단계의 불소 및 산소와 반응된 탄소나노튜브를 폴리머와 혼합하는 과정에서 상기 탄소나노튜브와 상기 폴리머의 혼합비율은 상기 폴리머 100 중량부를 기준으로 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 상기 탄소나노튜브의 혼합비율이 하한치 미만일 경우에는 초기 저항값이 증가하여 정특성 서미스터용 복합재로서의 가치가 떨어져 바람직하지 않고, 혼합비율이 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 초기 저항값의 차이가 없을 뿐 아니라 폴리머의 용융점 부근의 온도에서 저항값의 변화가 적게 되므로 이 역

시 정특성 서미스터용 복합재로서의 가치가 떨어져 바람직하지 않다.

[0041] 상기 제3단계의 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 목적하는 형태로 성형하는 단계는 압출성형, 사출성형, 압축성형 등 어느 방법을 사용하여도 무방하며, 이러한 성형방법은 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0042] 또한 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 정특성 서미스터용 복합재를 제공한다.

[0043] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0044] 실시예 : 정특성 서미스터용 복합재의 제조

[0045] 다중벽 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키기 위한 장치의 모식도를 도 1에 나타내었다. 상기 도 1에 도시된 것과 같은 장치를 이용하여 다중벽 탄소나노튜브와 불소 및 산소를 반응시켰다.

[0046] 즉, 다중벽 탄소나노튜브를 반응기에 안착시키고 반응기 내에 불소와 산소의 혼합가스를 공급하여 다중벽 탄소나노튜브와 불소 및 산소를 반응시켰다. 이때 공급되는 혼합가스내의 불소와 산소의 혼합비율을 각각 부피비로 90 : 10(실시예 1), 50 : 50(실시예 2), 30 : 70(실시예 3)으로 달리하였다.

[0047] 혼합가스의 공급은 0.1 bar/min의 속도로 반응기의 압력이 1 bar가 될 때까지 이루어졌으며, 반응기의 압력이 1 bar가 된 이후에 200℃에서 0.5시간 동안 반응시켰다.

[0048] 다음으로 폴리에틸렌을 용융시키고, 상기 용융된 폴리에틸렌 100 중량부를 기준으로 상기 불소 및 산소와 반응한 다중벽 탄소나노튜브 5 중량부를 혼합하였다.

[0049] 최종적으로 상기 폴리에틸렌-다중벽 탄소나노튜브 혼합물을 가로 2㎝, 세로 2㎝, 두께 1㎝의 몰드에 넣어 상기 규격에 대응하는 시트 형태의 정특성 서미스터용 복합재를 성형하였다.

[0050] 비교예

[0051] 다중벽 탄소나노튜브를 불소 및 산소와 반응시키는 과정을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 시트 형태의 복합재를 성형하고 이를 비교예로 선정하였다.

[0052] 시험예 : 정특성 서미스터의 특성 평가

[0053] 정특성 서미스터의 특성을 평가하기 위하여 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 복합재에 알루미늄 박을 붙이고, 그 양면에 실버페이스트를 이용하여 전극을 접합하여 정특성 서미스터를 제조하였다.

[0054] 상기와 같이 제조된 정특성 서미스터의 특성을 평가하기 위하여 도 2에 모식도를 나타낸 것과 같은 장치를 이용하여 온도에 따른 저항률을 측정하여 이를 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

[0055] 도 3에 도시한 결과는 실시예 1 및 비교예에 의한 서미스터의 온도에 따른 저항률을 측정하여 도시한 것이다. 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 의한 서미스터의 최대 비저항값은 유사하게 나타났다. 그러나 180 ~ 190℃ 부근의 온도에서 비교예에 의한 서미스터의 경우에는 비저항값이 떨어지면서 부특성 현상이 나타난 반면, 실시예 1에 의한 서미스터의 경우에는 온도가 높아져도 비저항값이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0056] 도 4는 실시예 2 및 비교예에 의한 서미스터의 온도에 따른 저항률을 도 5는 실시예 3 및 비교예에 의한 서미스터의 온도에 따른 저항율을 측정하여 도시한 것이다. 도 3과 비교하였을때 산소의 혼합비율을 높인 도 4의 경우가 정특성의 세기가 증가한 것을 알 수 있었고, 또한 산소의 혼합비율을 더욱 높인 도 5의 경우가 정특성의 세기가 가장 증가한 것으로 나타났다. 또한 도 4 및 도 5의 경우 모두 폴리머의 용융점 이상의 온도에서도 정특성 현상을 나타냄을 알 수 있다.

[0057] 이와 같이 본 발명에 의할 경우, 불소 및 산소와 반응한 탄소나노튜브의 효과로 인하여, 즉 탄소나노튜브에 불소관능기 및 산소관능기가 도입됨에 의하여 부특성 현상으로의 전환을 방지할 수 있으며, 정특성의 세기 또

한 증가시킬 수 있게된다.

[0058] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

부호의 설명

[0059]

①... 불소가스 용기 ②... 질소가스 용기

③... 산소가스 용기 ④... 임시저장 용기

⑤... 불화나트륨 펠렛 ⑥... 반응기

⑦... 압력 게이지 ⑧... 삼산화이알루니늄

⑨... 유리 밸브 ⑩... 액화 질소

⑪... 진공펌프

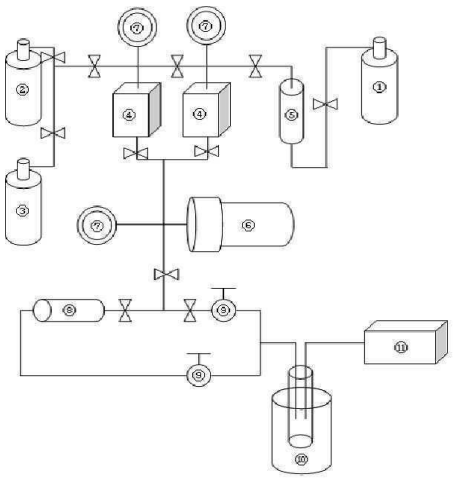
1... 반응기 2... 정특성 센서부

3... 전류/전압 측정기 4... 열 조절기

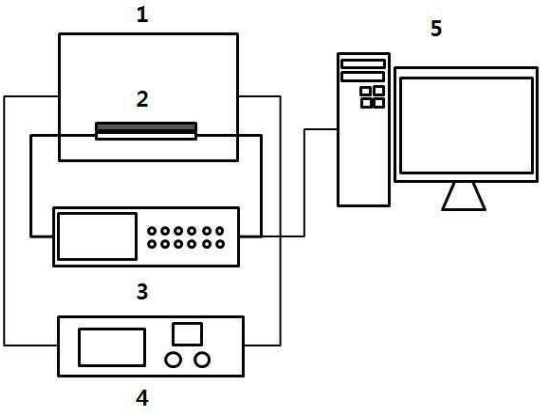
5... 컴퓨터

도면

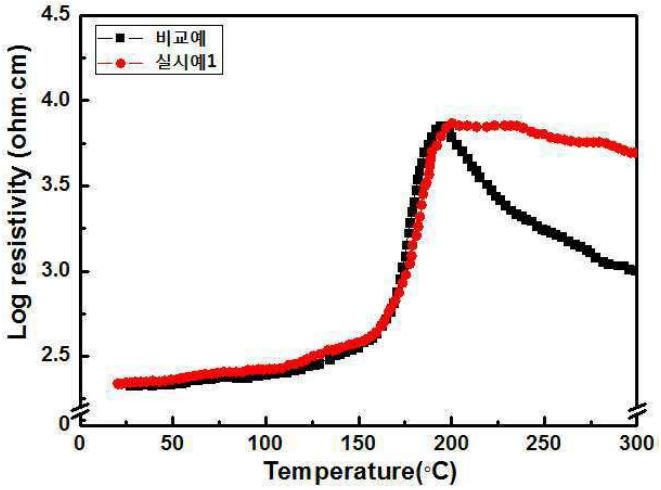
도면1



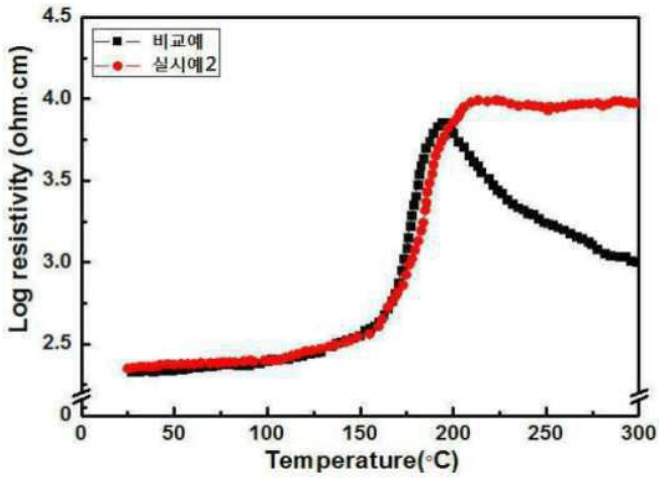
도면2


1
2
3
4
5

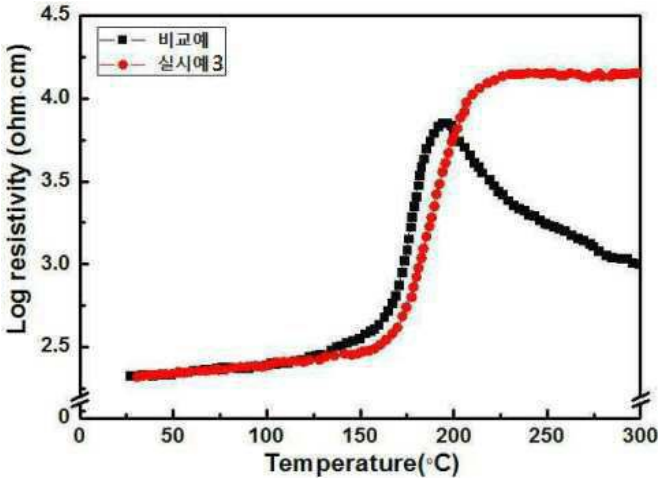
도면3


비교예
실시예1
Log resistivity (ohm cm)
Temperature(°C)
0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
0
50
100
150
200
250
300

도면4


비교예
실시예2
Log resistivity (ohm cm)
Temperature(°C)
0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
0
50
100
150
200
250
300

도면5


비교예
실시예3
Log resistivity (ohm cm)
Temperature(°C)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0
0
50
100
150
200
250
300