

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/066543 A1

- (51) 국제특허분류:
H05K 7/20 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
C09J 7/29 (2018.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011516
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 28일 (28.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0127267 2017년 9월 29일 (29.09.2017) KR
- (71) 출원인: 인동전자 주식회사 (INDONG ELECTRONICS CO., LTD.) [KR/KR]; 18103 경기도 오산시 가장산업서로 54, 2층, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김동하 (KIM, Dong Ha); 02790 서울시 성북구 화랑로 210-26, 101동 704호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인(유) (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

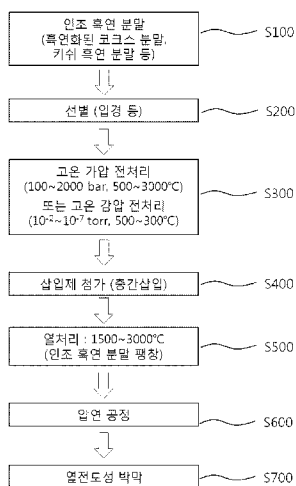
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMALLY CONDUCTIVE THIN FILM USING SYNTHETIC GRAPHITE POWDER

(54) 발명의 명칭: 인조 흑연 분말을 이용한 열전도성 박막의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a thermally conductive thin film for protecting elements and the like integrated inside an electronic device such as a smartphone from heat. A method for using synthetic graphite powder to produce a thin film that has excellent thermal conductivity compared to existing natural graphite thin films or metal thin films and can be produced at lower cost than existing synthetic graphite thin films obtained from polyimide or the like may be provided.

(57) 요약서: 본 발명은 스마트폰과 같은 전자기기 내에 집적되는 소자 등을 열로부터 보호하기 위한 열전도성 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 인조 흑연 분말을 사용하여 기존의 천연 흑연 박막 또는 금속 박막에 비해 열전도도가 우수하고, 기존의 폴리이미드 등으로부터 얻은 인조 흑연 박막에 비해 적은 비용으로 제조 가능한 박막을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

S100 ... Synthetic graphite powder (graphitized coke powder, kish graphite powder, etc.)
S200 ... Sorting (particle diameter etc.)
S300 ... High-temperature high-pressure pretreatment (100-2000 bar, 500-3000°C) or high-temperature reduced-pressure pretreatment (10⁻²-10⁻⁷ torr, 500-300°C)
S400 ... Addition of intercalating agent (interlayer intercalation)
S500 ... Heat treatment: 1500-3000°C (expansion of synthetic graphite powder)
S600 ... Rolling process
S700 ... Thermally conductive thin film

WO 2019/066543 A1

명세서

발명의 명칭: 인조 흑연 분말을 이용한 열전도성 박막의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 스마트폰과 같은 전자기기 내에 집적되는 소자 등을 열로부터 보호하기 위한 열전도성 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 열전도율 및 박형성이 우수한 열전도성 박막을 원료 흑연 분말로부터 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 전자기기의 고밀도화 및 박막화가 급속히 진행됨에 따라 기기 내에 장착되는 칩 등의 성능이 높아지고 있고, 이는 전기/전자기기 뿐만 아니라 자동차, 의료기기 등으로 확대되는 추세에 있다. 전자기기에 사용되는 칩이 고밀도로 집적됨에 따라 더욱 많은 열이 발생되고 있는데, 이렇게 발생한 열은 전자기기의 성능저하 및 주변 소자의 오작동, 기관의 열화 발생 등 많은 문제점을 야기하게 된다. 특히 LED, OLED 등을 사용하는 조명기기나 전자기기의 경우 보다 박막화된 방열 소재를 필요로 하고 있어서, 이를 위해 IC 칩이 장착되는 기관을 열전도성이 좋은 금속 인쇄회로기판(PCB)으로 제조하거나, 알루미늄 등의 히트싱크(heat sink)를 이용하여 열을 제어하고 있다. 또한 전자기기 등의 열을 제어하기 위해서, 카본계 물질을 이용한 천연 흑연 박막과 인조 흑연 박막, 및 동박(copper plate) 등의 열전도성 박막이 주로 사용되고 있다(한국 등록특허공보 제1509494호 참조).
- [4] 이 중, 천연 흑연 박막의 경우, 약한 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있는 분자간 간격을 산 및 열처리에 의해 팽창시킨 후 압연하여 제조되는데, 비교적 두께가 두꺼우며 얇게 제조할 경우 인장강도가 낮아 취급하기 어렵고, 열전도율도 그리 높지 않은 문제가 있다.
- [5] 또한, 인조 흑연 박막의 경우, 천연 흑연 박막에 비해 열전도율이 좋지만, 고가의 고분자 필름(예: 폴리이미드 필름)을 2000~3000°C에 달하는 고온으로 소성하여 제조하기 때문에 원료 및 장비 면에서 고비용이 수반되어 최종 제품 가격이 상승하고, 장폭(1000 mm)의 롤 형태로 제조하기가 매우 어려운 문제가 있다.
- [6] 또한, 동박의 경우, 열전도율과 인장강도 면에서 천연 흑연 박막과 인조 흑연 박막 성능의 중간 정도이나, 얇은 두께로 제작 시에 고비용이 소요되고, 구겨지게 되면 원래대로 복원하기 어려워 취급이 까다로운 문제가 있다.

[7]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [8] 따라서, 본 발명의 목적은, 인조 흑연 분말을 사용하여 기존의 천연 흑연 박막 또는 금속 박막에 비해 열전도도가 우수하고, 기존의 폴리이미드 등으로부터 얻은 인조 흑연 박막에 비해 적은 비용으로 열전도성 박막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조된 열전도성 박막을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 열전도성 박막을 구비하는 물품을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적에 따라, 본 발명은 (1) 인조 흑연 분말을 가압 또는 감압 조건에서 전처리하는 단계; (2) 상기 전처리된 인조 흑연 분말에 층간삽입제(intercalant)를 첨가하는 단계; (3) 상기 층간삽입제가 첨가된 인조 흑연 분말을 열처리하는 단계; 및 (4) 상기 열처리된 인조 흑연 분말을 압연하는 단계를 포함하는, 열전도성 박막의 제조방법을 제공한다.
- [12] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 열전도성 박막을 제공한다.
- [13] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 상기 열전도성 박막을 구비하는 물품으로서, 전자기기, 전자기기 케이스, 조명기기, 배터리, 배터리 케이스, 또는 EMI 가스켓인 물품을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따르면, 인조 흑연 분말을 사용하여 기존의 천연 흑연 박막 또는 금속 박막에 비해 열전도도가 우수하고, 기존의 폴리이미드 등으로부터 얻은 인조 흑연 박막에 비해 적은 비용으로 제조 가능한 박막을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [15] 본 발명에서 제조된 열전도성 박막은 IC 칩이 고집적화되는 스마트폰, 태블릿 PC 등의 전자기기, 조명기기 등에서 발생하는 열을 제거할 수 있다.

[16]

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명에 따른 열전도성 박막의 제조방법의 일례를 나타낸 것이다.
- [18] 도 2는 팽창 이전의 인조 흑연 분말의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [19] 도 3은 열전도성 필러를 선별하기 위한 메쉬의 다양한 예를 나타낸 것이다.
- [20] 도 4는 실시예에 따라 제조된 열전도성 박막의 단면의 SEM 이미지이다.
- [21] 도 5는 감압 전처리를 수행하지 않고 제조된 박막의 단면의 SEM 이미지이다.
- [22] 도 6은 흑연의 결정 구조 및 c축 값의 예시를 도시한 것이다.
- [23] 도 7a 내지 도 15e는 열전도성 박막을 다양한 물품에 적용한 예를 나타낸 것이다.
- [24] <부호의 설명>

- [25] 1: 열전도성 박막
 [26] 11: 열원, 12: 히트싱크, 13: 외장재,
 [27] 20: LED 소자, 30: 도광판, 40: 광학 필름,
 [28] 50: 기판, 60: 배터리셀,
 [29] 110: 휴대폰, 111: 배터리, 112:배터리케이스,
 [30] 113: 디스플레이부, 114: 브래킷, 115: 칩셋기판,
 [31] 120: 개방형 휴대폰케이스, 130: 폴더형 휴대폰케이스,
 [32] 131: 덮개부, 132: 수납부, 200: 태블릿PC,
 [33] 300: 노트북PC, 301: 디스플레이부, 302: 키보드부,
 [34] 400: 휴대용 게임기, 500: MP3 플레이어, 600: 외장하드,
 [35] 700: 셋톱박스, 800: 빔프로젝터, 900: 블랙박스,
 [36] 950: EMI 가스켓, 960: 케이스,
 [37] F: 전면, B: 배면, U: 상면, L: 하면, S: 측면.
 [38]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[40]

[41] 열전도성 박막의 제조방법

[42]

- [43] 본 발명의 하나의 양태에 따르면, (1) 인조 흑연 분말을 가압 또는 감압 조건에서 전처리하는 단계; (2) 상기 전처리된 인조 흑연 분말에 중간삽입제(intercalant)를 첨가하는 단계; (3) 상기 중간삽입제가 첨가된 인조 흑연 분말을 열처리하는 단계; 및 (4) 상기 열처리된 인조 흑연 분말을 압연하는 단계를 포함하는, 열전도성 박막의 제조방법이 제공된다.

[44]

- [45] 도 1은 본 발명에 따른 열전도성 박막의 제조방법의 일례를 나타낸 것이다.

- [46] 도 1을 참고하여, 본 발명의 일례에 따르면, 먼저 인조 흑연 분말을 준비하고(S100); 이들 분말의 입경 등을 선별한 뒤(S200); 고온 가압 전처리 또는 고온 감압 전처리를 수행한 뒤(S300); 중간삽입제를 첨가하여 중간삽입을 수행하고(S300); 약 1500~2200°C의 온도로 열처리하여 인조 흑연 분말을 팽창시키고(S500); 압연 공정을 통해 박막화하여(S600); 최종 열전도성 박막을 얻을 수 있다(S700)

- [47] 이하 각 단계별로 구체적으로 설명한다.

[48]

[49] (1) 전처리 단계

[50]

- [51] 상기 단계 (1)에서는, 인조 흑연 분말을 가압 또는 감압 조건에서 전처리한다.

- [52] 인조 흑연(artificial graphite 또는 synthetic graphite)은 흑연화가 가능한 카본 재료를 인위적으로 처리하여 흑연화한 것으로서, 자연 상태로 존재하는 흑연을 수집하여 얻은 천연 흑연(natural graphite)과는 구분된다.
- [53] 이에 따라 본 발명의 열전도성 박막의 원료로 사용되는 인조 흑연 분말은, 종래에 흑연 박막 제조에 통상적으로 사용되었던 천연 흑연 분말과는 구분된다. 즉, 본 발명에서는 결정질의 인상 흑연(flake graphite) 분말이나 토상 흑연(amorphous graphite) 분말과 같은 천연 흑연 분말을 사용하지 않는다.
- [54] 인조 흑연은 그 원료와 제법에 따라 다양한 종류가 있으나, 일반적으로 석유 또는 석탄 부산물인 코크스를 고온에서 열처리해 얻은 흑연화된 코크스(graphitized cokes)를 의미한다. 이와 같이 인조 흑연은 대체적으로 1,000~2,000°C 및 필요에 따라 추가적으로 2000~3,000°C의 열처리를 거쳐 제조되기 때문에, 천연 흑연에 비해 순도, 결정화도, 전기전도도, 열전도도 등의 면에서 우수하다.
- [55] 또한 녹은 선철이나 주철의 냉각 시에 분리되어 표면에 뜬 흑연과 광재(slag)의 혼합물 중에서 흑연 성분만 정제하여 얻는 키쉬 흑연(kish graphite)도 넓은 범위의 인조 흑연에 포함된다.
- [56] 인조 흑연은 육방정계 결정형 구조로서, 분자량이 약 12.0이고, 흑색 분말의 외관을 가질 수 있다. 또한 인조 흑연의 비중은 약 2.23~2.25이며, 융점이 약 3500°C 이상이고, 모스 경도가 1~2이며, 비열이 약 0.46 cal/g.°C일 수 있다. 또한 인조 흑연의 열전도도는 약 0.4~1.0 cal/cm.s.°C이고, 열팽창계수가 대략 1.7×10^{-6} 이고, 탄성율이 약 3.5×10^5 kg/cm²이고, 전기저항이 약 0.04~0.08 Ω.cm이고, 마찰계수가 약 0.1~0.2일 수 있다.
- [57] 본 발명에 따른 인조 흑연 분말은 전도성(thermal conductive)을 갖는 구상(spherical type), 플레이크상(flake type), 또는 판상의 인조 흑연 분말을 선택하는 것이 바람직하며, 이의 제조사로는 Sungraf사, Tennry Carbon사, Bai Xing Graphite사 등을 들 수 있다.
- [58] 도 2에 인조 흑연 분말(팽창 이전)의 예시적인 SEM 이미지를 나타내었다. 이와 같은 인조 흑연 분말은 공극이 있어서 층간삽입(intercalation)을 통한 팽창이 가능하다.
- [59] 본 발명에서 사용하는 인조 흑연 분말은 팽창 가능한 인조 흑연 분말이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [60] 바람직한 예로서, 상기 인조 흑연 분말은 흑연화된 코크스 분말, 키쉬 흑연(kish graphite) 분말, 또는 이들의 혼합 분말일 수 있다.
- [61] 이와 같은 인조 흑연 분말은 종래에 주로 철강 분야의 전극봉, 휴대 전화의 음극재, 원자력의 감속재 등의 제조에 활용되어 왔다.
- [62] 인조 흑연 분말은 입경별로 카본 함량, 층간간격(interlayer space), 밀도 등의 물성이 다양하다.
- [63] 하기 표 1 및 2는 인조 흑연 분말의 입경 별로 다양한 물성을 정리한 것이다.

[64] [표1]

입경(메쉬)	입경(μm)	카본 함량(평균, 몰%)	밀도(g/cm^3)	층간간격(nm)	pH
32	560	90~97%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
50	300	90~96%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
80	180	90~96%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
100	150	90~99%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
200	74	90~99%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
325	45	80~95%	0.9~1.0	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
400	38	80~95%	1.0~1.2	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
500	28	80~95%	1.0~1.2	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
600	23	80~95%	1.0~1.2	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
1000	15	80~95%	1.1~1.25	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
1500	10	80~99%	1.1~1.3	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
2100	6	80~99%	1.1~1.3	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5
3000	5	80~99%	1.1~1.35	0.3358 $\pm$ 0.0003	>5

[65] [표2]

평균 입경(μm , D50)	카본 함량(평균, 몰%)	탭밀도(평균, g/cm^3)	pH
3~20	90~99%	1.1~1.3	>5
20~50	90~99%	1.0~1.2	>5
50~100	90~99%	1.0~1.2	>5
100~500	90~99%	1.0~1.2	>5
500~1000	90~99%	0.9~1.1	>5
1000~2000	90~99%	0.9~1.0	>5

[66] 이와 같이, 상기 인조 흑연 분말은 3~20 μm , 20~50 μm , 50~100 μm , 100~500 μm , 500~1,000 μm , 또는 1,000~2000 μm 의 입경을 가질 수 있다.

[67] 바람직하게는, 상기 인조 흑연 분말은 50~500 μm 범위, 50~200 μm 범위, 100~200 μm 범위, 또는 100~150 μm 범위의 입경을 가질 수 있다.

[68] 인조 흑연 분말의 입경이 상기 바람직한 범위 내일 때, 층간삽입제가 흑연 분말의 공극으로 잘 삽입되고, 팽창이 잘 되는 이점이 있다.

[69] 이와 같은 인조 흑연 분말은 가압 또는 감압 조건에서 전처리된다.

- [70] 상기 전처리를 통해 인조 흑연 분말 내지 최종 박막의 열전도성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [71] 열전달 이론에 따르면, 자유전자(free electrons)와 분자의 운동, 보다 구체적으로 분자간 격자진동(lattice vibrations)에 의해 열이 전달되며, 에너지가 높은 곳에서 낮은 곳으로 열에너지가 이동된다. 이때, 분자간 간격이 크거나 간극(gap)이 크면 열이 잘 전달되지 않게 된다. 하기 수학식 1에서 보듯이, 열전도도는 밀도의 영향을 받으므로, 분자간 간격을 최대한 좁게 하는 고밀도화를 통해 최종 박막의 열전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [72] [수학식 1] $\lambda = \rho \alpha C_p$
- [73] 상기 식에서, λ 는 열전도도(W/mK)이고, ρ 는 밀도(g/cm³)이고, C_p 는 비열(J/gK)이고, α 는 열확산도(m²/s)이다.
- [74] 이와 같은 최종 박막의 고밀도화는 원료인 인조 흑연 분말을 가압 또는 감압 조건 하에서 전처리하여 도모할 수 있다.
- [75] 일례로서, 상기 인조 흑연 분말을 100~2000 bar의 가압 조건으로 전처리할 수 있다. 이와 같이 가압 조건으로 전처리 시에, 인조 흑연 분말이 서로 뭉쳐져 단단해짐으로써 고밀도화를 도모할 수 있다.
- [76] 다른 예로서, 상기 인조 흑연 분말을 10⁻² 내지 10⁻⁷ Torr의 감압 조건으로 전처리할 수 있다. 이와 같이 감압 조건으로 전처리 시에, 인조 흑연 분말의 미세 구조에서 층간 삽입할 수 있는 공간이 증가하여 팽창화도가 향상되고, 이후 압연을 통해 층간 구조가 향상된 박막을 얻을 수 있어서 고밀도화를 달성할 수 있다.
- [77] 상기 가압 또는 감압 조건의 전처리 시의 온도는 상온이거나 또는 고온 조건일 수 있다. 예를 들어, 상기 전처리 시에 500~3000°C, 500~2500°C, 500~2000°C, 1500~2600°C, 또는 1000~3000°C의 온도로 열처리할 수 있다. 이와 같은 고온 조건의 전처리를 통해, 흑연 결정 모델(Marsh-Griffiths 모델)에서 보는 것과 같이, 탄소 원자가 재정렬되어 흑연 결정 구조가 더욱 성장되며, 그에 따라 열전도도가 보다 향상될 수 있다. 또한, 감압 전처리 시의 온도 조건을 조절하여 인조 흑연 분말의 팽창화도와 입자 간격을 변화시킬 수 있다(표 8 참조).
- [78] 바람직한 일례로서, 상기 전처리는 상기 인조 흑연 분말을 100~2000 bar의 가압 조건에서 500~3000°C로 열처리하는 것일 수 있다.
- [79] 바람직한 다른 예로서, 상기 전처리는 상기 인조 흑연 분말을 10⁻² 내지 10⁻⁵ Torr의 감압 조건에서 500~3000°C로 열처리하는 것일 수 있다.
- [80] 이와 같은 고온의 감압 열처리를 위해서는 감압이 가능한 로(爐)를 사용할 수 있는데, 로의 방식은 유도가열 방식과 저항가열 방식의 로를 사용할 수 있다.
- [81] 상기 전처리는 30분 내지 50시간, 30분 내지 30시간, 또는 30분 내지 10시간 등으로 조절할 수 있다.
- [82] 상기 전처리 이전에, 필요에 따라, 인조 흑연 분말을 원하는 입경 범위로 선별하는 단계를 미리 거칠 수 있다.

- [83] 상기 인조 흑연 분말의 입경 선별은 메쉬(mesh)를 이용하여 수행될 수 있으며, 예를 들어 그레이팅(grating) 메쉬를 사용할 수 있다.
- [84] 보다 구체적인 메쉬의 형태로는, 도 3에서 보듯이, (i) 직사각형 구멍을 갖는 그레이팅 메쉬, (ii) 정사각형과 직사각형이 혼합된 구멍을 갖는 그레이팅 메쉬, 또는 (iii) 정사각형 구멍을 갖는 그레이팅 메쉬일 수 있다. 또한 이들 메쉬 중 하나만 이용하거나 또는 이들의 조합을 이용할 수 있다.
- [85] 일례에 따르면, 상기 인조 흑연 분말의 선별 공정은 (i) 상기 직사각형의 구멍을 갖는 그레이팅 메쉬로 1차 선별하는 공정; (ii) 직사각형의 구멍 및 정사각형의 구멍을 혼합하여 갖는 그레이팅 메쉬로 2차 선별하는 공정; 및 (iii) 정사각형의 구멍을 갖는 그레이팅 메쉬로 3차 선별하는 공정을 순차적으로 포함할 수 있다.
- [86] 메쉬의 소재로는 철(steel), 스테인레스스틸(SUS), 유리섬유강화플라스틱(FRP) 또는 이들의 혼합 소재를 사용할 수 있다. 특히 이들 중 불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resin)와 유리 섬유(fiber glass)를 혼합하여 제조한 FRP 소재가 경량성, 강도, 내구성 및 경제성 면에서 바람직하다. 또한 FRP 소재는 내약품성, 절연성 및 비자기성도 가지므로 흑연 처리에 유리하다.
- [87]
- [88] **(2) 층간삽입 단계**
- [89]
- [90] 상기 단계 (2)에서는, 상기 전처리된 인조 흑연 분말에 층간삽입제(intercalant)를 첨가한다.
- [91] 상기 층간삽입제로서는 산화제를 사용할 수 있다.
- [92] 예를 들어, 제 1 산화제로서 황산, 질산, 염소산칼륨, 질산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 강산화제가 사용될 수 있다. 바람직한 예로서, 상기 제 1 산화제로서 황산, 질산, 황산과 질산의 혼합물, 질산과 염소산칼륨의 혼합물, 또는 황산과 질산칼륨의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [93] 그러나 상기 제 1 산화제만 사용할 경우 황산의 SO_3 와 같이 물분자와 강하게 결합된 이온들이 존재할 수 있어서 층간삽입이 어려울 수 있다.
- [94] 따라서, 과염소산, 과산화수소, 크롬산, 붕산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 제 2 산화제(보조 산화제)로서, 상기 제 1 산화제 처리 시에 추가로 사용되는 것이 바람직하다.
- [95] 이때 상기 제 1 산화제 및 상기 제 2 산화제는 각각 5~60%의 농도인 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 10~60%의 범위, 20~60%의 범위, 30~60%의 범위, 또는 40~60%의 범위의 농도인 것을 사용할 수 있다.
- [96] 상기 제 1 산화제와 상기 제 2 산화제의 혼합 중량비는 1:100 내지 50:100 일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:100 내지 20:100 일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 1:100 내지 10:100 일 수 있다.
- [97] 바람직한 일례로서, 상기 층간삽입제는 농도 40~60%의 황산, 질산, 염소산칼륨, 질산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 1

산화제를 포함할 수 있다. 또한, 이때 상기 층간삽입제는 과염소산, 과산화수소, 크롬산, 붕산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 2 산화제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 산화제와 상기 제 2 산화제를 1:100 내지 50:100의 중량비로 포함할 수 있다.

[98]

[99] (3) 열처리 단계

[100]

[101] 상기 단계 (3)에서는, 상기 층간삽입제가 첨가된 인조 흑연 분말을 열처리한다.

[102] 상기 열처리에 따라, 상기 인조 흑연 분말은 팽창될 수 있다.

[103] 상기 열처리는 약 1000~3000°C의 온도로 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로, 1000~2500°C, 1500~3000°C, 1500~2500°C, 1200~2200°C, 1500~2200°C, 또는 1000~2200°C의 온도로 수행될 수 있다.

[104] 이와 달리 종래의 천연 흑연 분말의 경우 일반적으로 700~800°C 범위의 온도에서 팽창을 수행하였으나, 본 발명의 경우 상기 바람직한 온도 범위에서 열처리 함으로써 열전도도를 보다 향상시킬 수 있다.

[105] 이에 따라 열처리된 인조 흑연 분말은 팽창화도가 120~500%일 수 있고, 구체적으로 120~195%, 130~170%, 또는 150~300%일 수 있다.

[106] 이때 상기 팽창화도는 흑연 결정구조에서 팽창 이전 c축 값을 기준으로 한 팽창 이후 c축 값의 백분율로 정의될 수 있다.

[107] 일반적인 흑연의 결정 구조는, 도 6에서 보듯이, 탄소 여섯 개로 이루어진 고리가 연결되어 층을 이룬 모양으로 c축 값(층간 간격의 2배)은 약 6.67Å이고 탄소간 결합 길이는 약 1.42Å이다. 또한, 흑연의 단위격자는 탄소 원자 4개를 포함하며, 격자상수는 약 2.456Å이다.

[108] 이와 같이 팽창된 흑연은, 압연 이전에, 팽창 흑연의 응집을 위해 바인더 수지(점착제)가 첨가되어 혼합될 수 있다. 상기 바인더 수지는 목적하는 흑연 박막의 두께에 따라 첨가 여부를 결정할 수 있으며, 같은 두께라도 고밀도 박막의 제작을 위해 사용할 수 있다. 바인더 수지를 첨가할 경우, 후속하는 압연 공정에서 압하율이 더 높아질 수 있어서, 열전도성이 보다 향상된 박막을 얻을 수 있다.

[109] 상기 바인더 수지로는 통상적인 점착성 수지를 사용할 수 있으며, 구체적인 예로서, 셀룰로오스계, 에폭시계, 아크릴계(예: 메타크릴산메틸, 아크릴산알킬에스테르 모노머 중합체), 페놀계(레졸, 노볼락, 레조르시놀 포름알데히드, 크실렌, 푸란, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리비닐포러말, 폴리비닐부티랄, 니트릴고무, 클로로프렌, 나일론 등), 우레탄계(폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등), 아미노계, 펄라민계, 아세트산계, 폴리이소시아네이트계 등이 가능하다.

[110] 상기 바인더 수지에는 UV 경화 수지가 추가로 포함되어, 판상의 박막 제작시 경화의 용이성과 인장력 향상의 개선을 도모할 수 있다. 상기 UV 경화 수지로는

우레탄아크릴레이트계 수지를 사용할 수 있다. 상기 UV 경화 수지의 첨가량은 최종 판상 제품 중에 1 중량% 미만으로 함유되도록 첨가할 수 있으며, 상기와 같은 소량으로도 판상 제품의 인장력 향상과 제조 용이성을 확보할 수 있다.

- [111] 이와 같이 UV 경화 수지가 첨가된 흑연은 UV 경화 공정을 더 거칠 수 있다. 예를 들어 상기 UV 경화는 315nm 내지 400nm 범위의 파장으로 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 350~380nm 범위의 파장으로 수행될 수 있다. UV 램프로는 아크 방전식 램프를 사용할 수 있으며, 예를 들어 갈륨 램프, 수은 램프, 메탈 램프 등이 가능하다. 이들 중 흑연 박막의 특성을 고려할 때 갈륨 램프를 사용하는 것이 경화에 보다 유리할 수 있다.

[112]

[113] **(4) 압연 단계**

[114]

- [115] 상기 단계 (4)에서는, 앞서 열처리된 인조 흑연 분말을 압연한다.

- [116] 상기 압연은 예를 들어 가압 롤러 등에 1~5회 통과시켜 가압함으로써 수행될 수 있다. 상기 압연 시의 가압 조건 및 반복 횟수 등은 원하는 박막 두께에 따라 결정될 수 있다. 상기 압연을 통해 박막의 두께를 조절하고, 밀도, 열전도도 및 인장강도를 향상시킬 수 있다.

- [117] 이에 따라 얻은 박막은 그 자체로도 열전도성 박막으로서 사용할 수 있다.

- [118] 또는, 상기 열전도성 박막은 다른 기능층과 결합되어 복합 시트를 구성할 수도 있다. 예를 들어, 상기 열전도성 박막을 점착층과 결합하여 점착 특성을 부여할 수 있다.

- [119] 이때 상기 점착층은 열전도성 필러를 포함하여 열전도 특성까지 더 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 점착층은 카본계 필러, 금속계 필러, 또는 이들의 복합 필러를 포함할 수 있다.

- [120] 구체적으로, 상기 점착층은 카본계 필러 및 금속계 필러를 포함하는 복합 필러; 바인더 수지; 및 점착제를 포함할 수 있다.

- [121] 일례로서, 상기 단계 (4)에서, 상기 열처리된 인조 흑연 분말을 점착층의 적어도 일면에 도포하고 압연하여 점착층과 결합된 열전도성 박막을 얻을 수 있다.

- [122] 특히, 상기 열처리를 통해 팽창된 인조 흑연 분말을 점착층의 양면에 도포하고 압연할 경우, 열전도성 필러의 충전율이 높으면서도 인장강도 및 유연성이 우수한 열전도성 박막을 간편하게 제조할 수 있다. 또한, 이 경우 점착층의 양면에 고형 분말상의 필러를 도포하고 압연하는 과정에서 점착층의 점착 성분 일부가 필러층으로 스며들어 층간 결합력을 향상시키는 부수적인 효과도 가질 수 있다.

- [123] 다른 예로서, 상기 단계 (4) 이후에, 상기 열전도성 박막을 점착층의 적어도 일면에 합지하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [124] 이상의 열전도성 박막의 제조방법의 바람직한 예로서, 상기 단계 (1)의 인조 흑연 분말이 50~200 μm 의 입경을 가지고; 상기 전처리가 상기 인조 흑연 분말을

10^{-2} 내지 10^{-5} Torr의 감압 조건에서 500~3000°C로 열처리하는 것이고; 상기 층간삽입제가 농도 40~60%의 황산, 질산, 염소산칼륨, 질산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 1 산화제를 포함하고; 상기 단계 (3)의 열처리가 1500~3000°C의 온도로 수행되며; 상기 열전도성 박막이 50~1000 μm 의 두께, 1.5~2.0 g/cm^3 의 밀도, 및 300~700 W/mK 범위의 수평 열전도도를 가질 수 있다.

[125]

[126] 열전도성 박막

[127]

[128] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 상기 방법에 따라 제조된 열전도성 박막이 제공된다.

[129] 즉, 상기 열전도성 박막은 팽창된 인조 흑연 분말이 압연된 것이다.

[130] 구체적으로, 상기 열전도성 박막은 인조 흑연 분말에 층간삽입제를 첨가하여 층간삽입하고 가열 팽창시킨 후 압연하여 얻어진 것이다.

[131] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열전도성 박막의 단면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[132] 본 발명에 따른 열전도성 박막은 두께, 밀도 및 열전도도 특성이 우수하다.

[133] 예를 들어, 상기 열전도성 박막은 20~3000 μm 범위의 두께를 가질 수 있고, 보다 구체적으로 30~2000 μm 범위, 또는 50~1000 μm 범위의 두께를 가질 수 있다.[134] 또한, 상기 열전도성 박막은 1.0~2.5 g/cm^3 범위의 밀도를 가질 수 있고, 보다 구체적으로 1.3~2.2 g/cm^3 범위, 또는 1.5~2.0 g/cm^3 범위의 밀도를 가질 수 있다.

[135] 또한, 상기 열전도성 박막은 수평 방향에 대해 200~1000 W/mK 범위의 열전도도를 가질 수 있고, 보다 구체적으로 300~900 W/mK 범위, 300~800 W/mK 범위, 또는 300~700 W/mK 범위의 열전도도를 가질 수 있다.

[136] 바람직한 일례로서, 상기 열전도성 박막은 50~1000 μm 의 두께, 1.5~2.0 g/cm^3 의 밀도, 및 300~700 W/mK 범위의 수평 열전도도를 가질 수 있다.

[137] 상기 열전도성 박막은 이의 적어도 일면에 하나 이상의 기능층을 추가로 구비할 수 있다.

[138] 예를 들어, 상기 열전도성 박막은 점착층을 추가로 구비할 수 있다.

[139] 이때 상기 점착층에 열전도성 필러가 함유될 수 있고, 예를 들어, 상기 점착층은 카본계 필러, 금속계 필러, 또는 이들의 복합 필러가 함유될 수 있다.

[140] 일 구체예로서, 상기 열전도성 박막은 이의 적어도 일면 상에 점착층을 추가로 구비할 수 있다.

[141] 다른 구체예로서, 상기 열전도성 박막은 이의 양면에 점착층을 구비하며, 상기 점착층은 카본계 필러, 금속계 필러, 또는 이들의 복합 필러를 포함할 수 있다.

[142] 이와 같이 점착층이 구비된 열전도성 박막은 인장강도 면에서 우수할 수 있다. 예를 들어, 상기 점착층을 구비하는 열전도성 박막은 20~50 kg/mm^2 의 인장 강도를 가질 수 있다.

[143] 또한, 상기 예시와 같이 열전도성 박막의 양면에 점착층이 구비되면서 상기 점착층에 열전도성 필러가 함유되는 경우, 필러 충전율이 더욱 향상될 수 있다.

[144]

[145] 물품 및 방열 방법

[146]

[147] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 상기 열전도성 박막을 구비하는 물품이 제공된다.

[148] 본 발명이 대상으로 하는 물품은 전자기기, 전자기기 케이스, 조명기기, 배터리, 배터리 케이스, 또는 EMI 가스켓일 수 있다.

[149] 상기 전자기기는, 예를 들어, 휴대폰, 데스크탑PC, 노트북PC, 태블릿PC, 가상현실(VR)기기, 셋톱박스, 휴대용 게임기, 외장하드, MP3 플레이어, 빔프로젝터, 텔레비전, 모니터, 차량용 블랙박스, 차량용 네비게이션, 통신 기기, 전력 컨버터, 전력 공급 기기, 또는 의료용 전자기기일 수 있다.

[150] 또한 상기 조명기기는 LED 조명기기 또는 전구일 수 있다.

[151] 바람직하게는, 상기 물품은 전기전자적 작용 또는 화학적 작용으로 열을 발생하는 열원(heat source)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전자기기는 전자소자, 회로기판 또는 광원을 포함할 수 있다.

[152] 상기 열전도성 박막은 상기 열원의 표면에 직접 부착되거나, 상기 열원에 밀착된 히트싱크의 표면에 부착되거나, 또는 상기 열원에 인접한 물품의 외장재에 부착될 수 있다.

[153] 바람직한 일례로서, 상기 물품은 열원을 포함하는 전자기기, 조명기기 또는 배터리이고; 상기 열전도성 박막은 상기 열원의 표면에 직접 부착되거나, 상기 열원에 밀착된 히트싱크의 표면에 부착되거나, 또는 상기 열원에 인접한 물품의 외장재에 부착될 수 있다.

[154] 도 7a 내지 도 12는 열전도성 박막을 다양한 물품에 적용한 예를 나타낸 것으로서, 구체적으로 도 7a는 열전도성 박막이 적용된 휴대폰의 분해도를 나타낸 것이고; 도 7b 내지 7d는 열전도성 박막이 적용된 전자기기의 단면도를 나타낸 것이고; 도 8a 및 8b는 열전도성 박막이 적용된 직하형 및 엠티형 평판 조명의 평면도를 각각 나타낸 것이고; 도 9a 및 9b는 열전도성 박막이 적용된 직하형 및 엠티형 평판 조명의 단면도를 각각 나타낸 것이고; 도 10은 열전도성 박막이 적용된 벌브형 램프를 도시한 것이고; 도 11은 열전도성 박막이 적용된 LED 조명의 단면도를 나타낸 것이고; 도 12는 열전도성 박막이 적용된 전기자동차의 도면 및 이의 배터리셀의 확대도를 나타낸 것이다.

[155] 도 7a에서 보듯이, 상기 열전도성 박막(1)은 휴대폰의 디스플레이부(113) 또는 칩셋기판(115)에 인접하여 배치될 수 있다.

[156] 또한, 도 7b 내지 7d에서 보듯이, 상기 열전도성 박막(1)은 전자기기의 외장재(13)에서 열원(11)에 대응하는 부분에 부착되거나(도 7b 참조), 열원(11)에 밀착된 히트싱크(12)의 표면에 부착되거나(도 7c 참조), 또는 열원(11)의 표면에

직접 부착될 수 있다(도 7d 참조).

- [157] 또한, 도 8a 및 9a에서 보듯이, 직하형 평판 조명의 LED 소자(20)의 후면, 또는 LED 소자에 밀착된 히트싱크(12)의 후면에 열전도성 박막(1)이 부착되거나; 도 8b 및 9b에서 보듯이, 엣지형 평판 조명에서 LED 소자(20)가 구비되는 가장자리부에 인접한 위치, 즉 외장재의 측면에 열전도성 박막(1)이 부착될 수 있다.
- [158] 또한, 도 10에서 보듯이, 별브형의 램프 등의 외장재(13)의 내벽에 열전도성 박막이 부착될 수 있다.
- [159] 또한, 도 11은 일반적인 LED 조명의 단면도를 나타낸 것으로서, LED 소자(20)가 구비된 기판(50)의 일면, 및 히트싱크(12)의 일면에 열전도성 박막(1)이 부착될 수 있다.
- [160] 또한, 도 12와 같은 전기자동차의 배터리셀(60)을 고온으로부터 보호하기 위해 배터리셀의 표면에 열전도성 박막(1)이 부착될 수 있다.
- [161] 도 13a 내지 도 15e는 열전도성 박막을 다양한 물품에 적용한 예를 보다 구체적으로 나타낸 것이다.
- [162] 도 13a에서 보듯이, 상기 열전도성 박막(1)은, 휴대폰(110)에서 열 발생이 가장 높은 부품 중 하나인 배터리(111)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되거나; 휴대폰(110)의 배터리 케이스(112)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되어 방열 효과를 나타낼 수 있다.
- [163] 또한, 도 13b에서 보듯이 상기 열전도성 박막(1)은 휴대폰 본체 외에도 휴대폰케이스에 부착되어 휴대폰의 열을 방출시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 열전도성 박막(1)은, 개방형 휴대폰케이스(120)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되거나; 폴더형 휴대폰케이스(130)의 덮개부(131)의 전면(F) 또는 배면(B)에 열전도성 박막(1)이 부착되거나; 또는 폴더형 휴대폰케이스(130)에서 휴대폰(110)을 수납하는 수납부(132)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되어 방열성을 나타낼 수 있다.
- [164] 상기 개방형 휴대폰케이스(120) 및 폴더형 휴대폰케이스(130)는, 고분자 수지류, 천연 가죽류, 인조 가죽류, 금속류, 고무류, 큐빅류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 재질을 포함할 수 있다.
- [165] 또한, 상기 열전도성 박막(1)은 휴대폰 이외의 모바일 기기에도 적용될 수 있으며, 예를 들어, 태블릿PC(200)의 배면(B)에 부착되거나(도 14a 참조); 노트북PC(300)의 디스플레이부(301)의 배면(B), 또는 키보드부(302)의 전면 또는 배면에 부착되거나(도 14b 참조); 휴대용게임기(400)의 배면(B)에 부착되거나(도 14c 참조); MP3 플레이어(500)의 배면(B)에 부착되어 방열 효과를 나타낼 수 있다(도 14d 참조).
- [166] 또한, 상기 열전도성 박막(1)은 상기 예시한 것 외에도 다양한 전자기기에 적용될 수 있으며, 예를 들어, 외장하드(600)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되거나(도 15a 참조); 셋톱박스(700)의 상면(U), 하면(L), 측면(S) 등에

부착되거나(도 15b 참조), 빔프로젝터(800)의 상면(U) 또는 하면(L)에 부착되거나(도 15c 참조); 또는 차량용 블랙박스(900)의 전면(F) 또는 배면(B)에 부착되어 방열 효과를 나타낼 수 있다(도 15d 참조).

[167] 또한, 상기 열전도성 박막(1)은 전자파간섭(EMI)을 억제하기 위한 물품에도 적용될 수 있으며, 예를 들어, EMI 가스켓(950)의 표면에 부착된 후 케이스(960)에 장착될 수 있다(도 15e 참조).

[168]

발명의 실시를 위한 형태

[169] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 예시하나, 이하의 실시예들로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[170]

[171] 실시예 1: 열전도성 박막의 제조

[172]

[173] 1.1. 인조 흑연 분말의 선별

[174] 구상의 인조 흑연 분말(Sungraf사)에 대해 메쉬를 이용해 입경 50~500 μm 의 분말을 1차적으로 선별한 뒤, 이 중 입경 100~300 μm 의 분말을 2차적으로 선별하였다. 최종 선별된 인조 흑연 분말의 평균 입경은 100~200 μm 이었다.

[175] 1.2. 전처리

[176] 상기 선별된 인조 흑연 분말을 감압(decompression) 조건에서 전처리하였다. 구체적으로, 감압 챔버(고온진공수소환원로, HT-VH-RF-2000, 폴리나노텍사)에 인조 흑연 분말을 넣고 약 10^{-2} torr의 감압 조건에서 약 2000°C로 열처리하였다.

[177] 1.3. 중간삽입제 첨가

[178] 반응기의 투입부에 앞서 전처리된 인조 흑연 분말을 채우고, 중간삽입제(intercalant)를 첨가하여 처리하였다. 구체적으로, 반응기에 제 1 산화제로서 강산화제인 농도 50%의 황산 H_2SO_4 를 첨가하고, 제 2 산화제로서 보조 산화제인 농도 50%의 과염소산을 더 첨가하였다. 이때 제 1 산화제 및 제 2 산화제의 중량비는 60 : 40로 하였다. 이후 반응기에서 혼합을 실시한 후 세척 및 건조하였다.

[179] 1.4. 열처리

[180] 앞서 중간삽입제로 처리된 인조 흑연 분말이 배치된 반응기를 1500°C까지 승온하여 인조 흑연 분말을 열처리함으로써 팽창시켰다.

[181] 1.5. 압연

[182] 앞서 팽창된 흑연을 집진하고 판상 성형하여 두께를 조절한 이후에, 가압 롤러를 이용해 3~5회 압연하여 박막을 제조하였다. 수득한 박막을 길이를 조절하면서 롤 형태로 권취하였다.

[183]

[184] 시험예 1: 가압 전처리에 따른 밀도 변화 평가

[185]

[186] 상기 실시예 1에 따라 절차를 수행하되, 단계 1.2.에서 감압 대신 가압(pressurization) 조건으로 전처리하여 최종 박막의 밀도를 평가하였다.

[187] 이때 가압 전처리는 가압 챔버(모델명 KCIP 120, 등축가압기, 고려진공)에 인조 흑연 분말을 넣고 아래 표 3과 같이 500~2000°C에서 100~2000 bar의 압력 조건으로 수행되었다.

[188] 상기 가압 전처리를 거쳐 최종 제조된 박막의 밀도를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[189] 또한, 비교예로서 동일 조건에서 가압 전처리를 수행하지 않은 박막의 밀도를 함께 나타내었다.

[190] [표3]

가압 조건	최종 박막 밀도(g/cm ³)		밀도증가 량(%)	온도(°C)	박막 두께(μm)
	가압전처리미 수행	가압 전처리수행			
100 bar	1.11	1.13	1.8	1500	200
500 bar	1.11	1.18	6.3	1500	200
1000 bar	1.11	1.19	7.2	1500	200
2000 bar	1.11	1.19	7.2	1500	200

[191] 상기 표 3에서 보듯이, 가압 전처리를 수행할 경우가 그렇지 않을 경우보다 최종 박막의 밀도 면에서 더욱 향상됨을 확인할 수 있었다.

[192]

[193] **시험예 2: 감압 전처리에 따른 밀도 변화 평가**

[194]

[195] 상기 실시예 1에 따라 절차를 수행하되, 단계 1.2.에서 다양한 감압(decompression) 조건으로 전처리하여 최종 박막의 밀도를 평가하였다.

[196] 이때 감압 전처리는 감압 챔버(고온진공수소환원로, HT-VH-RF-2000, 폴리나노텍사)에 인조 흑연 분말을 넣고, 10⁻¹ 내지 10⁻⁵ Torr의 압력 조건에서 500~2000°C의 온도로 수행되었다.

[197] 상기 감압 전처리를 거쳐 최종 제조된 박막의 밀도를 측정하여 하기 표 4~7에 나타내었다. 또한, 비교예로서 동일 조건에서 감압 전처리를 수행하지 않고 제조한 박막의 밀도를 함께 나타내었다.

[198] [표4]

온도조건	감압조건(torr)	최종 박막 밀도 (g/cm ³)		밀도증가량(%)	박막 두께(μm)
		감압 전처리미수행	감압 전처리수행		
500°C	10 ⁻¹	1.11	1.2	8.1	200
	10 ⁻²	1.11	1.23	10.8	200
	10 ⁻³	1.11	1.29	16.2	200
	10 ⁻⁴	1.11	1.34	20.7	200
	10 ⁻⁵	1.11	1.37	23.4	200

[199] [표5]

온도조건	감압조건(torr)	최종 박막 밀도 (g/cm ³)		밀도증가량(%)	박막 두께(μm)
		감압 전처리미수행	감압 전처리수행		
1000°C	10 ⁻¹	1.01	1.13	11.9	500
	10 ⁻²	1.01	1.19	17.8	500
	10 ⁻³	1.01	1.24	22.8	500
	10 ⁻⁴	1.01	1.3	28.7	500
	10 ⁻⁵	1.01	1.38	36.6	500

[200] [표6]

온도조건	감압조건(torr)	최종 박막 밀도 (g/cm ³)		밀도증가량(%)	박막 두께(μm)
		감압 전처리미수행	감압 전처리수행		
1500°C	10 ⁻¹	1.0	1.28	28.0	750
	10 ⁻²	1.0	1.33	33.0	750
	10 ⁻³	1.0	1.39	39.0	750
	10 ⁻⁴	1.0	1.47	47.0	750
	10 ⁻⁵	1.0	1.52	52.0	750

[201] [표7]

온도조건	감압조건(torr)	최종 박막 밀도 (g/cm ³)		밀도증가량(%)	박막 두께(μm)
		감압 전처리미수행	감압 전처리수행		
2000°C	10 ⁻¹	0.98	1.26	28.6	900
	10 ⁻²	0.98	1.33	35.7	900
	10 ⁻³	0.98	1.44	46.9	900
	10 ⁻⁴	0.98	1.53	56.1	900
	10 ⁻⁵	0.98	1.68	71.4	900

[202] 상기 표 4~7에서 보듯이, 감압 전처리를 수행할 경우가 그렇지 않을 경우보다 최종 박막의 밀도 면에서 더욱 향상됨을 확인할 수 있었으며, 온도 및 감압 조건에 따라 박막 밀도가 최대 70% 이상 증가하여 고밀도화되었다.

[203] 또한, 전처리를 실시한 경우와 실시하지 않은 경우의 최종 열전도성 박막의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 도 4 및 도 5에 각각 나타내었다.

[204] 그 결과, 전처리를 실시하여 제조된 박막(도 4)이 전처리를 실시하지 않고 제조된 박막(도 5)에 비해 공극이 거의 없고 압연률도 높음을 확인할 수 있었다.

[205]

[206] **시험예 3: 감압 전처리 여부 및 전처리 온도에 따른 팽창화도 평가**

[207]

[208] 인조 흑연 분말(입경 50~200 μm)을 이용하여 상기 실시예 1에 따라 절차를 수행하되, 상기 단계 1.3.에서 팽창 이전에 감압 전처리의 수행 여부 및 전처리 온도를 변화시켜가며 평가하였다. 이후, 아래의 수학적 식 2에 따라 인조 흑연 분말의 팽창화도를 계산하여 하기 표 8에 정리하였다.

[209] [수학적 식 2]

[210] 인조 흑연 분말의 팽창화도(%) = (흑연 결정 구조에서 팽창 이후 c축 값 / 팽창 이전 c축 값) x 100

[211] [표8]

No	팽창 이전전처리 여부	감압 조건	가열 조건	인조 흑연 분말의 팽창화도
1	X	-	500°C	105%
2	X	-	1000°C	105~110%
3	X	-	1500°C	110%
4	O	10 ⁻² Torr	500°C	120~130%
5	O	10 ⁻² Torr	1000°C	130~150%
6	O	10 ⁻² Torr	1500°C	150~300%

[212] 상기 표 8에서 보듯이, 팽창 이전에 감압 전처리를 수행한 경우에 인조 흑연 분말의 팽창화도가 향상되었으며, 전처리 온도에 따라서도 팽창화도가 향상되었다.

[213]

[214] 시험예 4: 층간삽입제 농도에 따른 평가

[215]

[216] 상기 실시예 1에 따라 절차를 수행하되, 단계 1.3.에서 사용하는 층간삽입제의 농도를 다양하게 변화시켜가며 평가하였다.

[217] 구체적으로, 상기 층간삽입제의 농도를 20~50%로 변화시켜 팽창시킨 후, 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여, 상기 수학식 2에 따라 인조 흑연 분말의 팽창화도를 계산하여 하기 표 9에 정리하였다.

[218] [표9]

No	제 1 산화제농도	인조 흑연 분말의 팽창화도
1	20%	120%
2	30%	150%
3	50%	190%

[219] 상기 표 9에서 보듯이, 층간삽입제 농도가 50%인 경우에 인조 흑연 분말의 팽창이 가장 잘 이루어짐을 확인하였다.

[220]

[221] 시험예 5: 팽창 온도에 따른 평가

[222]

[223] 상기 실시예 1에 따라 절차를 수행하되, 단계 1.4.에서의 열처리 온도 및 압력 조건을 다양하게 변화시켜가며 평가하였다.

[224] 구체적으로, 하기 표 10과 같은 다양한 온도/압력 조건으로 수행한 뒤, 팽창된

인조 흑연 분말을 SEM으로 관찰하여 그 결과를 정리하였다.

[225] [표10]

No	열처리 온도	팽창된 인조 흑연 분말 관찰 결과
1	800°C	결정구조 발달 안됨
2	1200°C	결정구조 발달 안됨
3	1500°C	결정구조 발달
4	1800°C	결정구조 발달
5	2100°C	결정구조 발달

[226] 상기 표 10에서 보듯이, 인조 흑연 분말의 팽창을 위한 열처리 온도가 1500~2200°C인 경우 불순물이 충분히 제거되어 결정 구조가 우수하였다.

[227] 반면, 열처리 온도가 800~1500°C인 경우 간극이 좁아 결정 구조가 잘 발달되지 않은 것으로 관찰되었다.

[228]

[229] 시험예 6: 열전도도 및 밀도 측정

[230]

[231] 상기 실시예 1의 절차대로 다양한 두께의 열전도성 박막을 제조한 뒤, 이의 열전도도 및 밀도를 측정하여 하기 표 11에 정리하였다. 이때 열전도도는 LFA (Laser Flash Analysis) 방식으로 수평 열전도도를 측정하였다.

[232] 또한, 비교예로서 시중에서 판매하는 통상의 천연 흑연 박막에 대해 열전도도 및 밀도를 측정하여 함께 나타내었다.

[233] [표11]

종류	박막 두께(mm)	밀도(g/cm ³)	열전도도(W/mK)	열확산도(mm ² /s)
실시예 1	0.065	1.74	402.850	297.207
실시예 1	0.173	1.798	453.656	313.041
실시예 1	0.037	1.937	397.287	284.867
실시예 1	0.068	1.898	409.256	303.270
실시예 1	0.051	2.519	535.625	301.181
천연 흑연 박막 A	0.12	1.412	241.297	219.936
천연 흑연 박막 B	0.21	1.47	250.099	170.18

[234] 상기 표 11에서 보듯이, 본 발명에 따라 인조 흑연 분말로부터 제조한 실시예의 열전도성 박막은, 기존의 천연 흑연 박막에 비해 열전도도 및 열확산도가 크게 향상되었다.

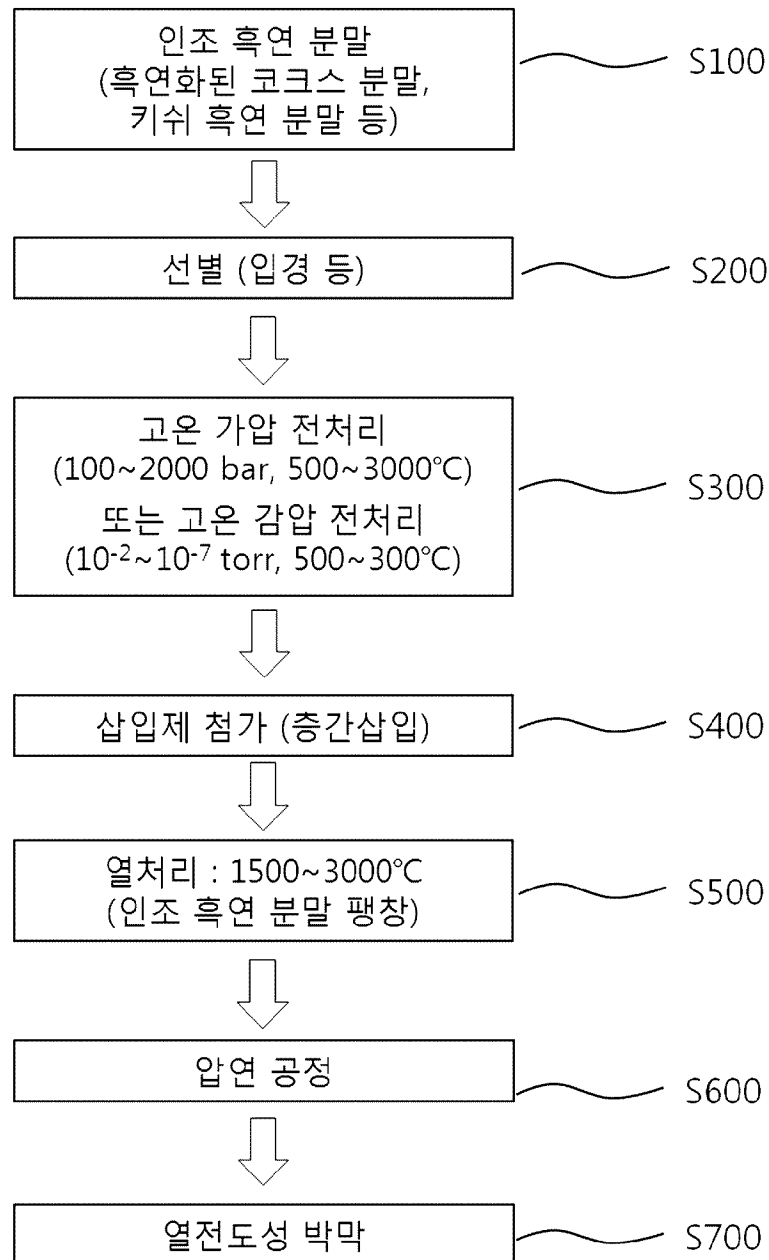
청구범위

- [청구항 1] (1) 인조 흑연 분말을 가압 또는 감압 조건에서 전처리하는 단계;
 (2) 상기 전처리된 인조 흑연 분말에 층간삽입제(intercalant)를 첨가하는 단계;
 (3) 상기 층간삽입제가 첨가된 인조 흑연 분말을 열처리하는 단계; 및
 (4) 상기 열처리된 인조 흑연 분말을 압연하는 단계를 포함하는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 단계 (1)의 인조 흑연 분말이 흑연화된 코크스 분말, 키쉬 흑연(kish graphite) 분말, 또는 이들의 혼합 분말인, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 단계 (1)의 인조 흑연 분말이 50~200 μm 의 입경을 가지는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 전처리가 상기 인조 흑연 분말을 100~2000 bar의 가압 조건에서 500~3000°C로 열처리하는 것인, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 전처리가 상기 인조 흑연 분말을 10^{-2} 내지 10^{-5} Torr의 감압 조건에서 500~3000°C로 열처리하는 것인, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 층간삽입제가 농도 40~60%의 황산, 질산, 염소산칼륨, 질산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 1 산화제를 포함하는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
 상기 층간삽입제가 과염소산, 과산화수소, 크롬산, 붕산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 2 산화제를 추가로 포함하고, 상기 제 1 산화제와 상기 제 2 산화제를 1:100 내지 50:100의 중량비로 포함하는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 열처리가 1500~3000°C의 온도로 수행되는, 열전도성 박막의

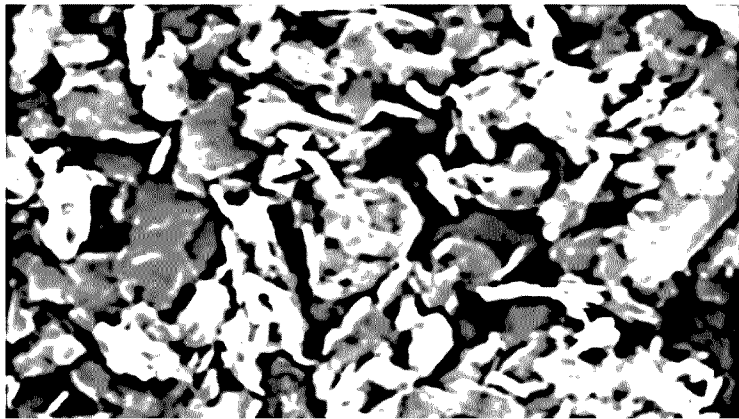
제조방법.

- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 열처리된 인조 흑연 분말이 150~300%의 팽창화도를 갖고,
상기 팽창화도가 흑연 결정구조에서 팽창 이전 c축 값을 기준으로 한
팽창 이후 c축 값의 백분율로 정의되는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 단계 (1)의 인조 흑연 분말이 50~200 μm 의 입경을 가지고;
상기 전처리가 상기 인조 흑연 분말을 10^{-2} 내지 10^{-5} Torr의 감압 조건에서
500~3000°C로 열처리하는 것이고;
상기 층간삽입제가 농도 40~60%의 황산, 질산, 염소산칼륨, 질산칼륨 및
이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 1 산화제를 포함하고;
상기 열처리가 1500~3000°C의 온도로 수행되며;
상기 열전도성 박막이 50~1000 μm 의 두께, 1.5~2.0 g/cm³의 밀도, 및 300~700
W/mK 범위의 수평 열전도도를 갖는, 열전도성 박막의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 열전도성 박막.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 열전도성 박막이 50~1000 μm 의 두께, 1.5~2.0 g/cm³의 밀도, 및 300~700
W/mK 범위의 수평 열전도도를 갖는, 열전도성 박막.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 열전도성 박막이 20~50 kg/mm²의 인장 강도를 갖는, 열전도성 박막.
- [청구항 14] 제 11 항의 열전도성 박막을 구비하는 물품.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 물품이 전자기기, 전자기기 케이스, 조명기기, 배터리, 배터리
케이스, 또는 EMI 가스켓인 물품.

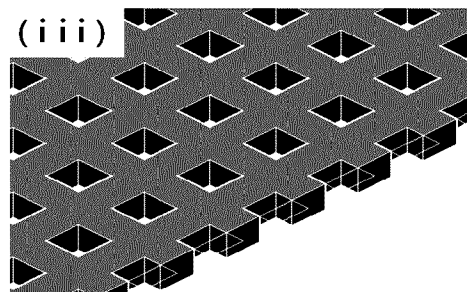
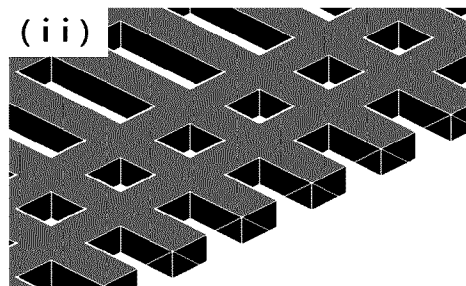
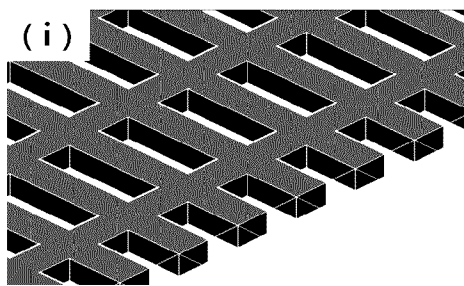
[도1]



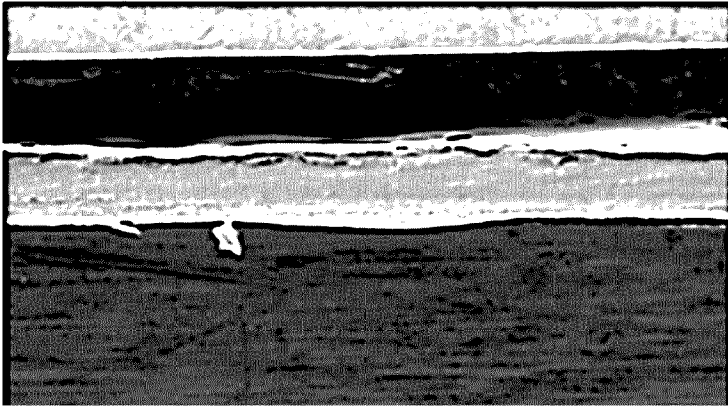
[도2]



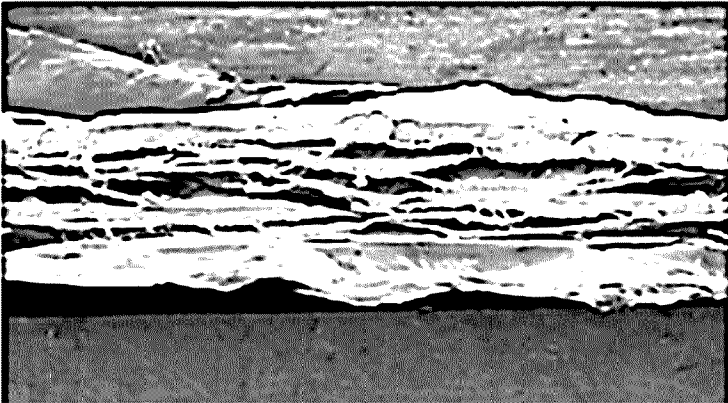
[도3]



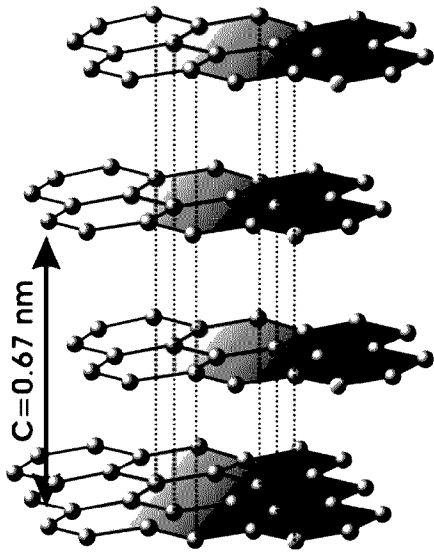
[도4]



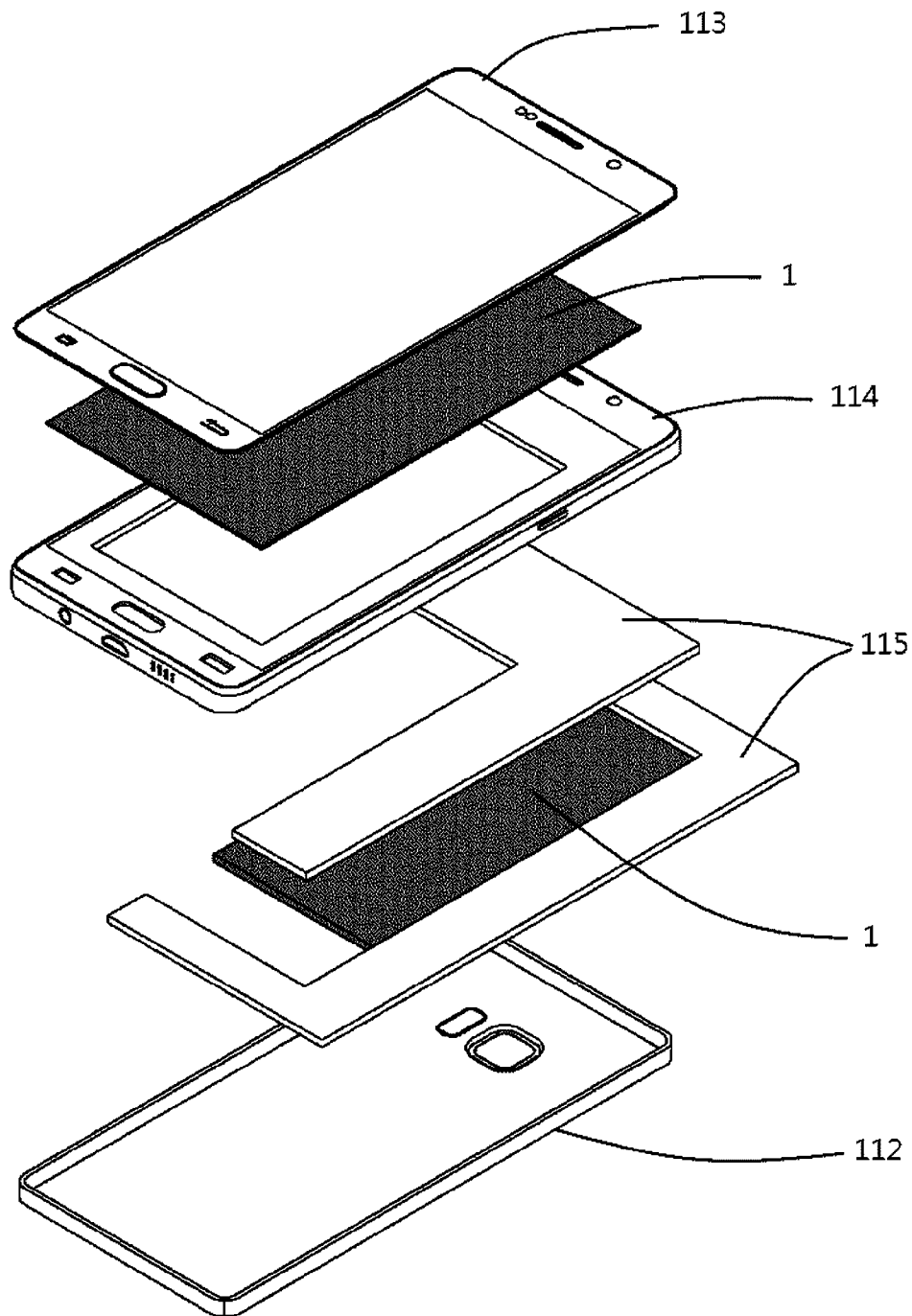
[도5]



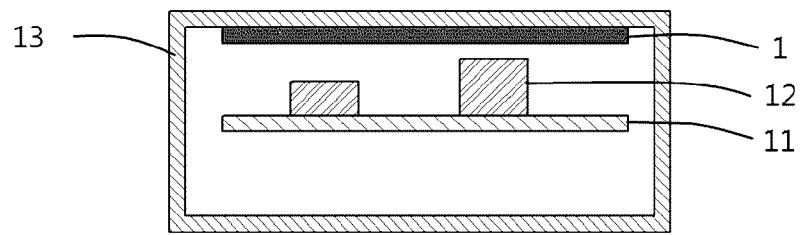
[도6]



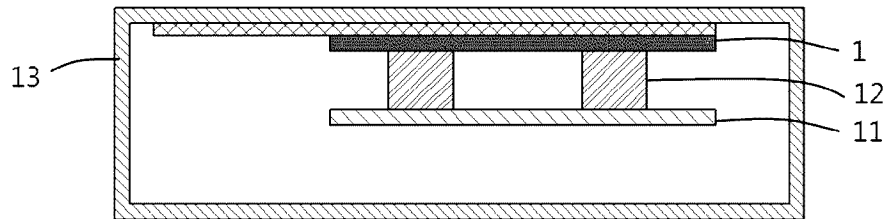
[도7a]



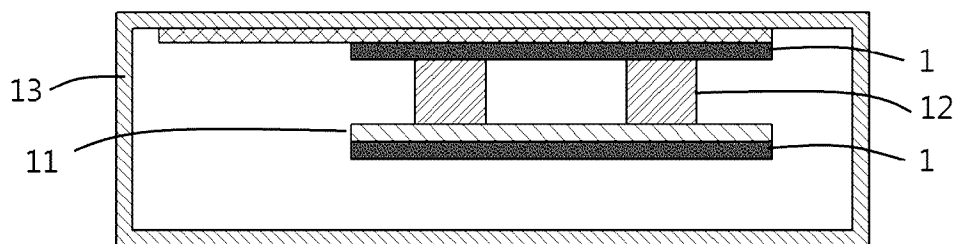
[도7b]



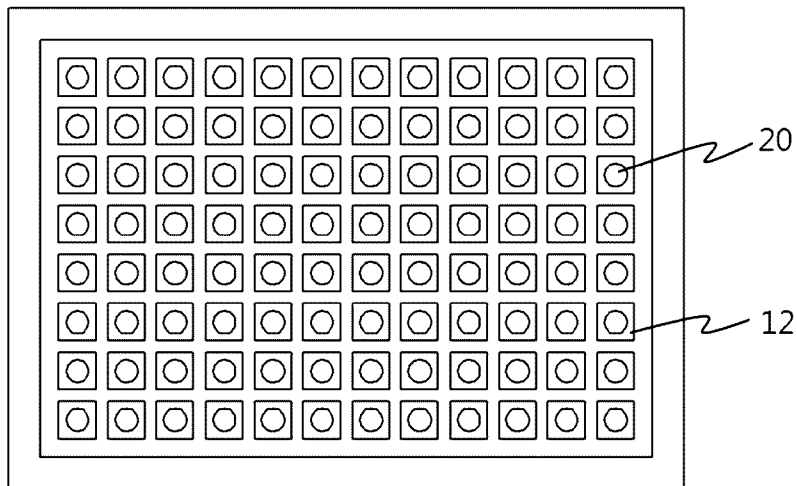
[도7c]



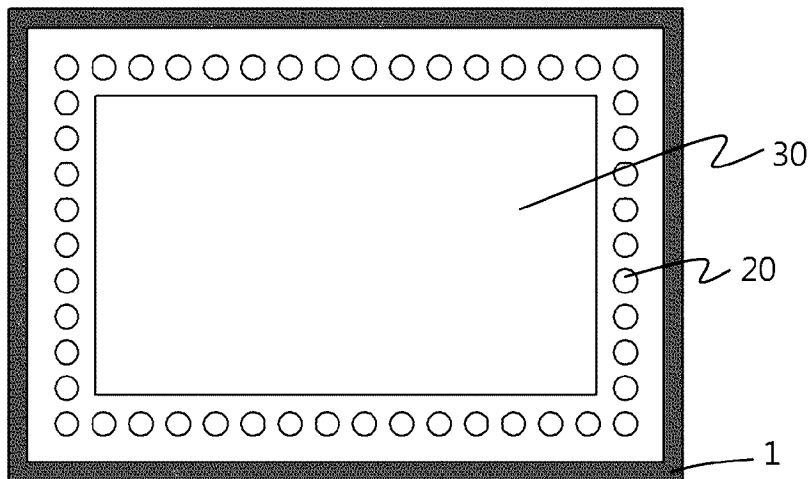
[도7d]



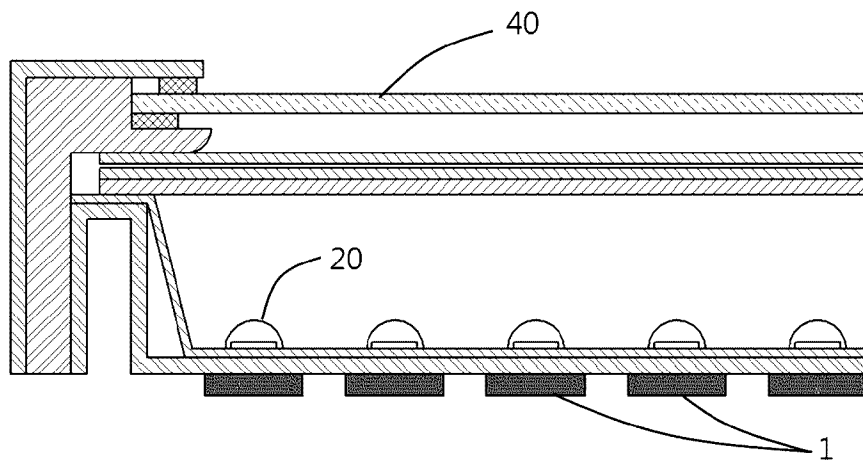
[도8a]



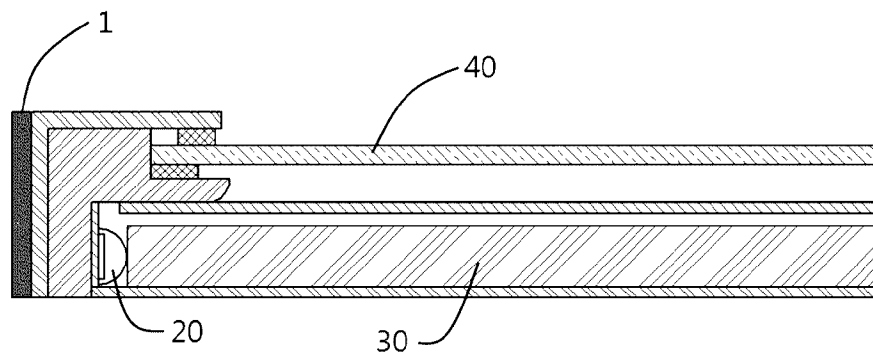
[도8b]



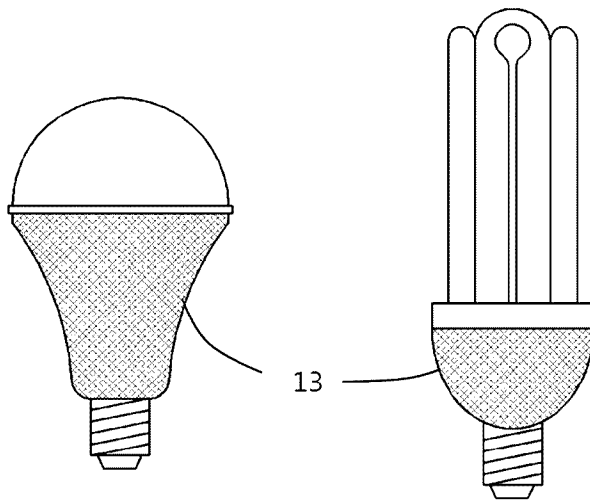
[도9a]



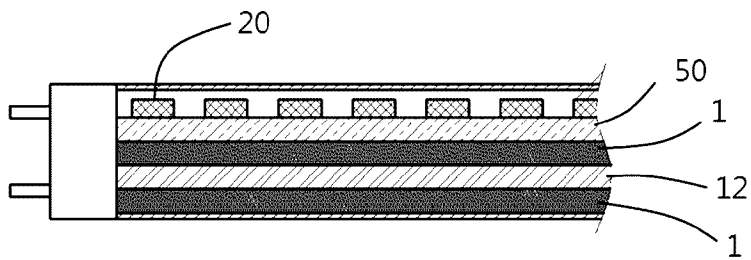
[도9b]



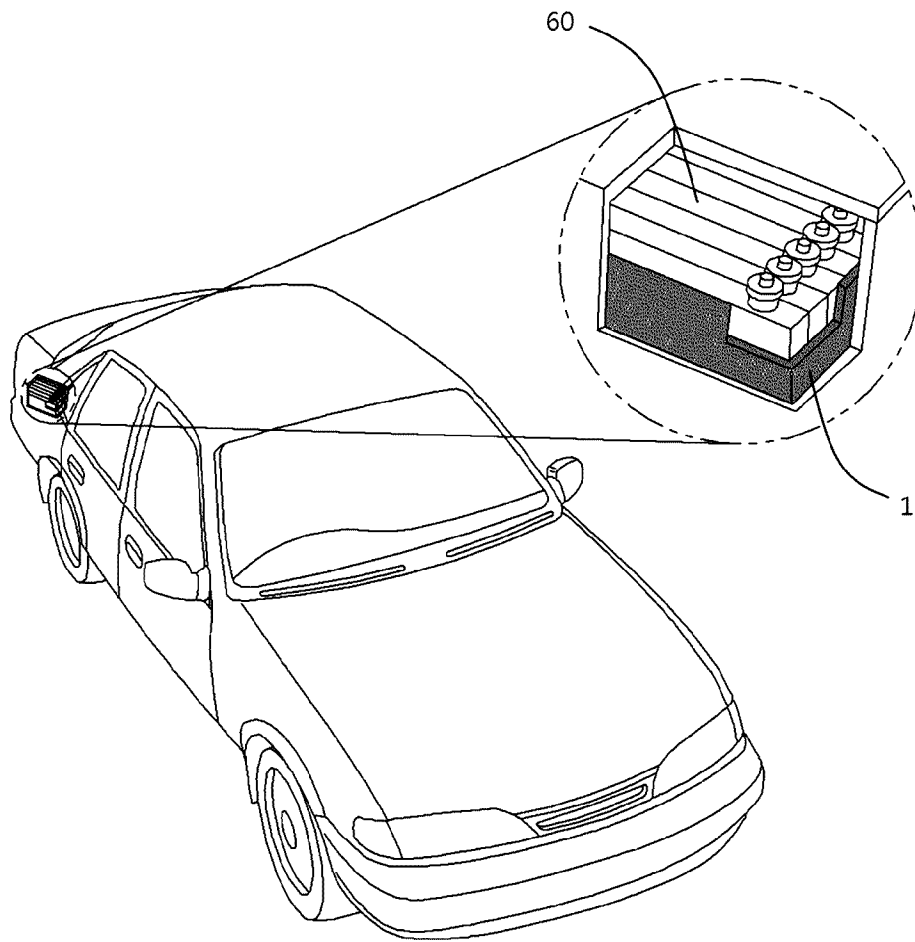
[도10]



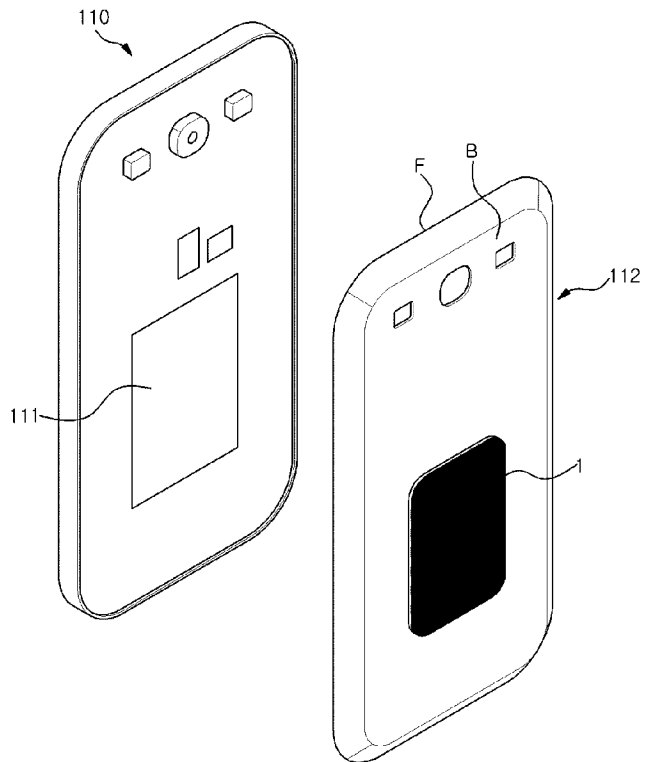
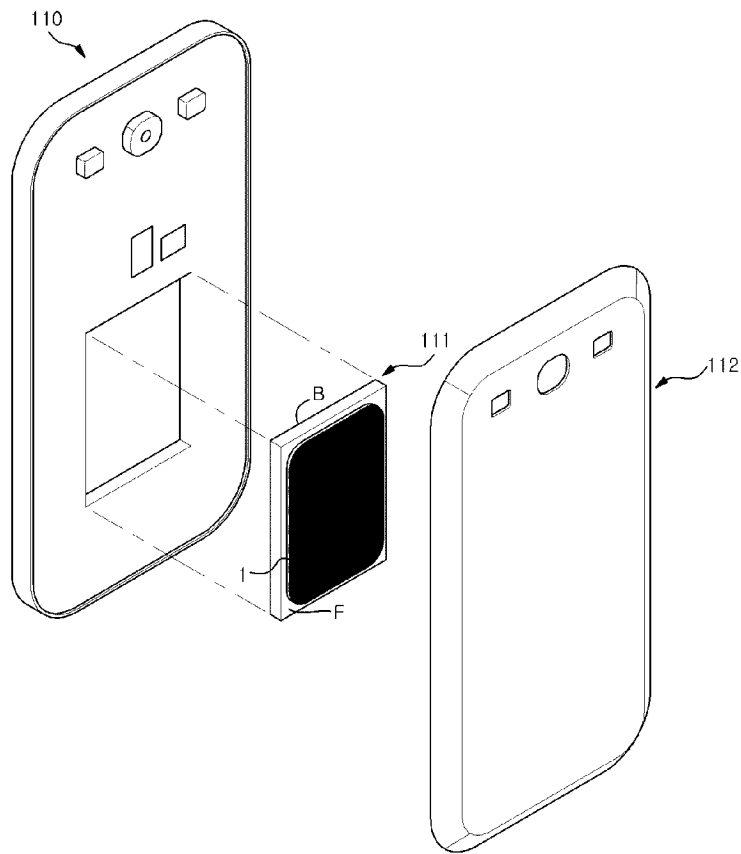
[도11]



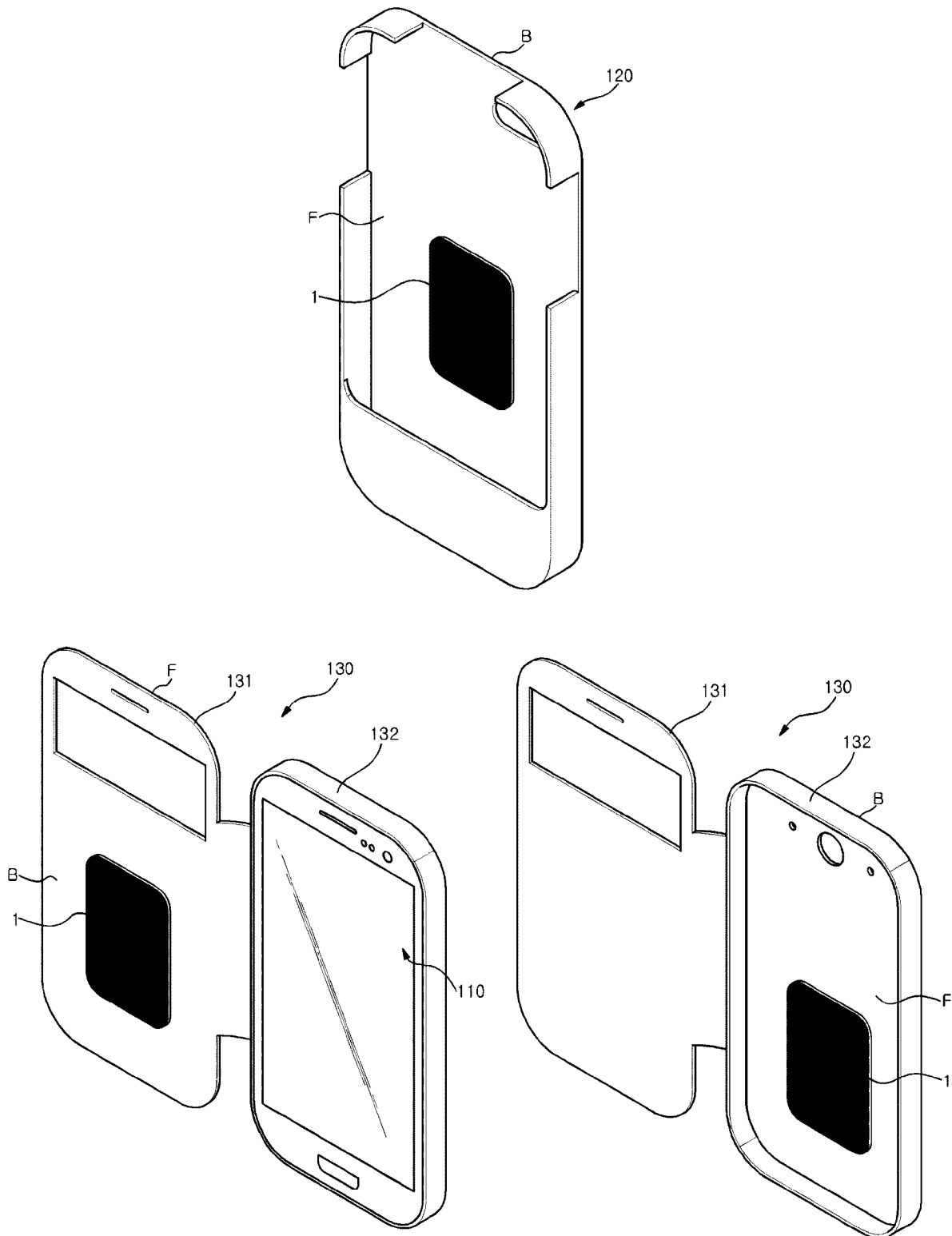
[도12]



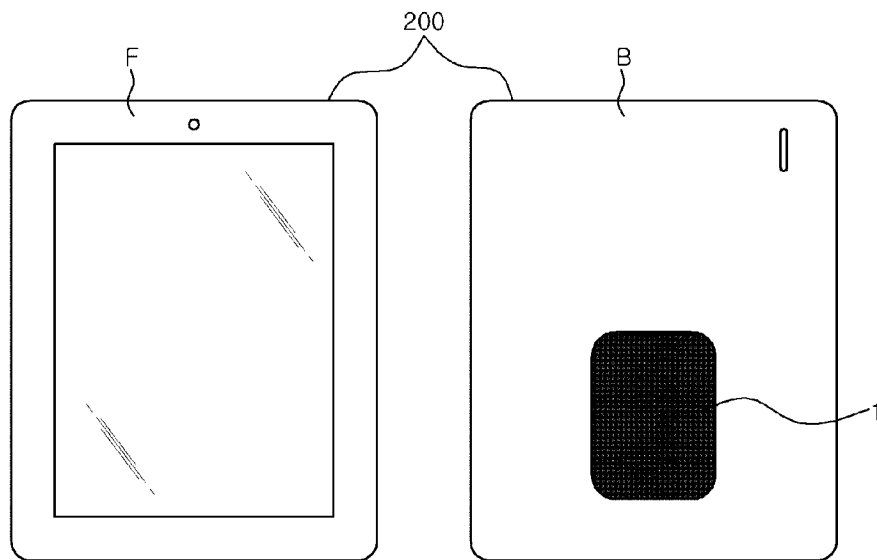
[도 13a]



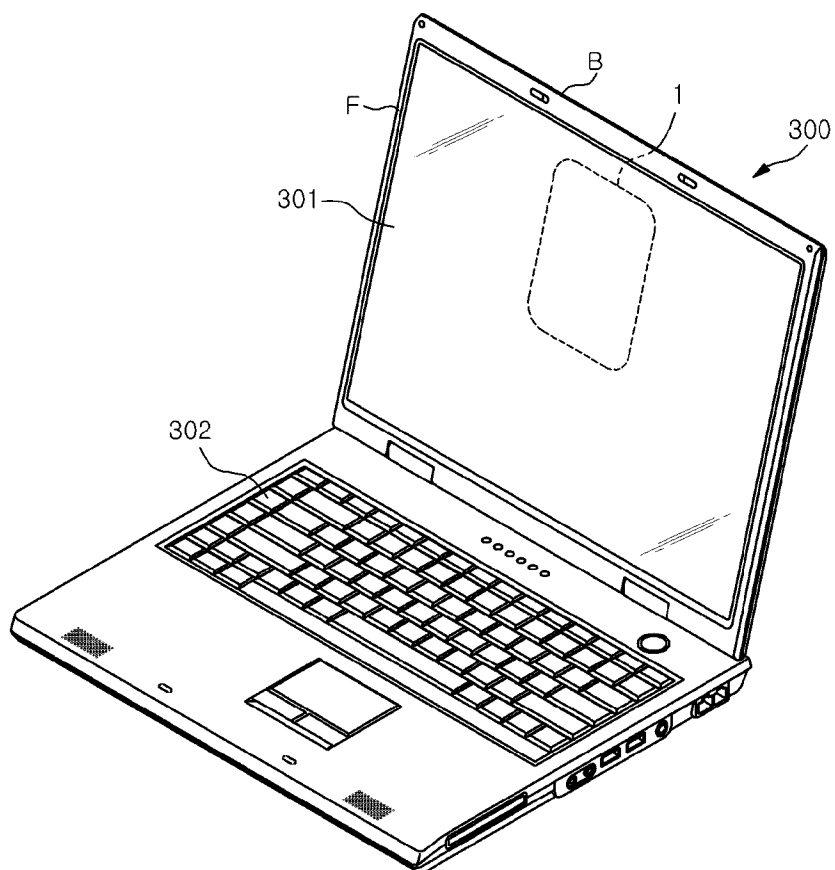
[도 13b]



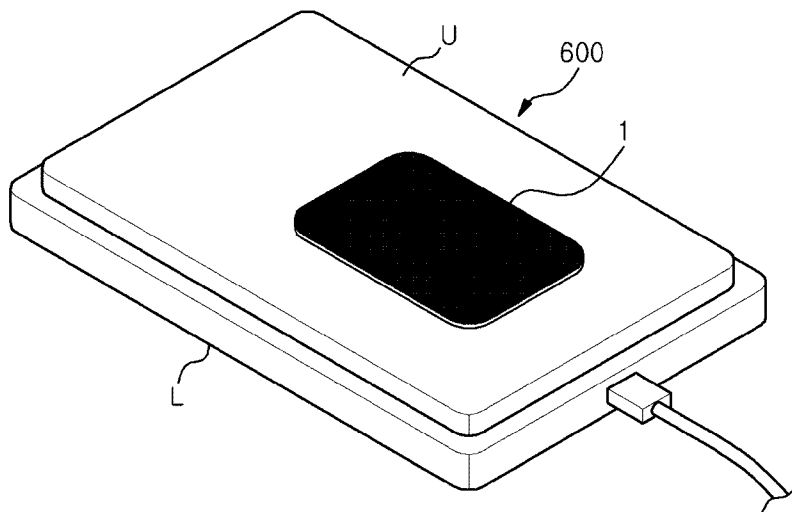
[도14a]



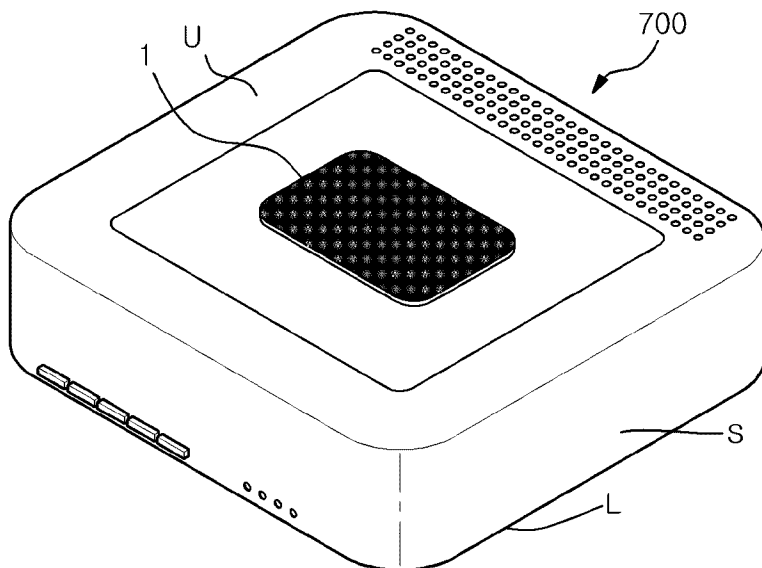
[도14b]



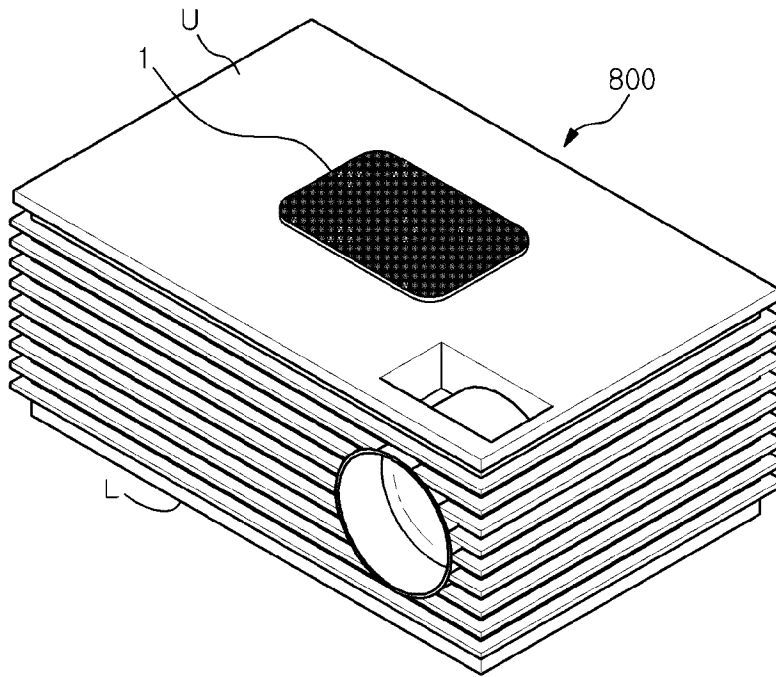
[도 15a]



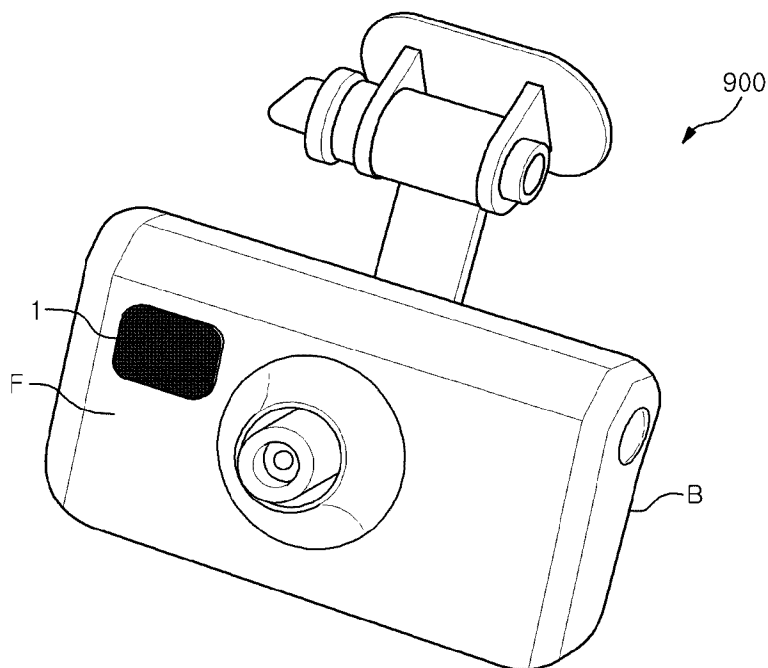
[도 15b]



[도15c]



[도15d]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K 7/20(2006.01)i, C09J 7/29(2018.01)i, B32B 9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K 7/20; C08K 3/04; C08K 3/08; C08L 21/00; C09J 7/02; H01L 23/36; H01L 23/373; C09J 7/29; B32B 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: heat-transfer thin film, artificial graphite powder, pressurization, depressurization, pre-processing, intercalant, thermal treatment, rolling, electronic device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-137860 A (HITACHI CHEM CO., LTD.) 01 June 2006 See paragraphs [0011]-[0045] and claim 1.	1-3,6-8,11,14-15
A		4-5,9-10,12-13
Y	JP 2015-084431 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 30 April 2015 See paragraphs [0017]-[0020], [0049]-[0058] and claim 1.	1-3,6-8,11,14-15
A	KR 10-1642052 B1 (INNOPOLE CO., LTD.) 22 July 2016 See paragraphs [0101]-[0173] and claim 8.	1-15
A	KR 10-1722069 B1 (INNOPOLE CO., LTD.) 31 March 2017 See paragraphs [0021]-[0185] and figure 1.	1-15
A	KR 10-1550445 B1 (KO, Young Shin et al.) 04 September 2015 See paragraphs [0027]-[0084] and figure 1.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JANUARY 2019 (10.01.2019)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2019 (10.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/011516

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-137860 A	01/06/2006	JP 4853698 B2	11/01/2012
JP 2015-084431 A	30/04/2015	JP 2010-114421 A JP 6156337 B2	20/05/2010 05/07/2017
KR 10-1642052 B1	22/07/2016	NONE	
KR 10-1722069 B1	31/03/2017	WO 2017-217759 A1	21/12/2017
KR 10-1550445 B1	04/09/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H05K 7/20(2006.01)i, C09J 7/29(2018.01)i, B32B 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H05K 7/20; C08K 3/04; C08K 3/08; C08L 21/00; C09J 7/02; H01L 23/36; H01L 23/373; C09J 7/29; B32B 9/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열전도성 박막, 인조 흑연 분말, 가압, 감압, 전처리, 층간삽입제, 열처리, 압연, 전자기기

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2006-137860 A (HITACHI CHEM CO., LTD.) 2006.06.01	1-3, 6-8, 11, 14-15
A	단락 [0011]-[0045] 및 청구항 1 참조.	4-5, 9-10, 12-13
Y	JP 2015-084431 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2015.04.30	1-3, 6-8, 11, 14-15
A	단락 [0017]-[0020], [0049]-[0058] 및 청구항 1 참조.	
A	KR 10-1642052 B1 (주식회사 이노폴이) 2016.07.22	1-15
A	단락 [0101]-[0173] 및 청구항 8 참조.	
A	KR 10-1722069 B1 (주식회사 이노폴이) 2017.03.31	1-15
A	단락 [0021]-[0185] 및 도면 1 참조.	
A	KR 10-1550445 B1 (고영신 등) 2015.09.04	1-15
A	단락 [0027]-[0084] 및 도면 1 참조.	

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 01월 10일 (10.01.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 01월 10일 (10.01.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

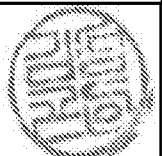
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김성곤

전화번호 +82-42-481-8746



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-137860 A	2006/06/01	JP 4853698 B2	2012/01/11
JP 2015-084431 A	2015/04/30	JP 2010-114421 A JP 6156337 B2	2010/05/20 2017/07/05
KR 10-1642052 B1	2016/07/22	없음	
KR 10-1722069 B1	2017/03/31	WO 2017-217759 A1	2017/12/21
KR 10-1550445 B1	2015/09/04	없음	