



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월03일
(11) 등록번호 10-1218508
(24) 등록일자 2012년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/52 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0005341
(22) 출원일자 2012년01월17일
심사청구일자 2012년01월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120076341 A
KR100590213 B1
JP05319928 A
JP2006306714 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
심상은
인천광역시 남동구 간석4동 939 행복마을 누리움 아파트 1-1306
최성철
인천광역시 남구 주안6동 영동오피스텔 604호
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 16 항

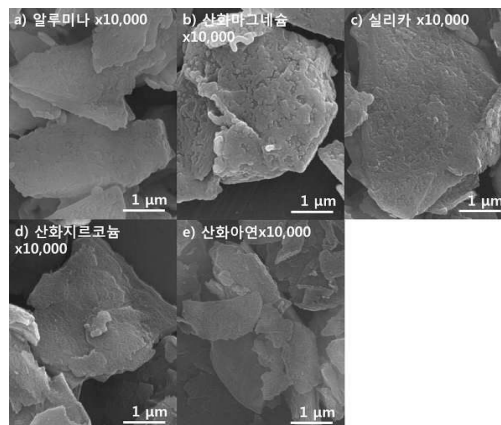
심사관 : 박남현

(54) 발명의 명칭 세라믹-탄소 복합체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열전도성과 전기절연성을 함께 지니도록 탄소체에 세라믹을 코팅시킨 세라믹-탄소 복합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌 탄소체와; 이 탄소체 표면에 화학적으로 결합되거나 물리적으로 흡착되어 있는 작용기나 커플링제와; 이 작용기나 커플링제를 매개로 탄소체에 결합, 코팅되어 있는 세라믹을 포함하며, $10^1 \sim 10^{18} \Omega/\text{sq}$ 범위의 전기저항을 갖는 세라믹-탄소 복합체 및 그 제조방법이 제공된다. 본 발명에서는 다양한 형태와 크기의 탄소체 표면에 졸겔법으로 다양한 종류의 세라믹 코팅을 하여 다양한 범위의 열전도도와 전기절연성을 지닌 세라믹-탄소 복합체를 제조할 수 있다. 본 발명의 세라믹-탄소 복합체는 생산성과 경제성이 있고 우수한 열전도도와 전기절연성을 동시에 지니고 있으므로, 다양한 분야에서 널리 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	43892-1
부처명	부산대학교산학협력단
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	E-TPE 미세구조제어 및 동적가교기술
주관기관	국공립대학교
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

10 나노미터에서 1000 마이크로미터 크기를 지닌 하기 탄소체(A)와; 이 탄소체(A) 표면에 화학적으로 결합되거나 물리적으로 흡착되어 있는 하기 작용기나 커플링제(B)와; 이 작용기나 커플링제(B)를 매개로 탄소체(A)에 결합, 코팅되어 있는 하기 세라믹(C)을 포함하며, $10^1 \sim 10^{18}$ Ω/sq 범위의 전기저항을 갖는 세라믹-탄소 복합체.

A: 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite), 그래핀(Graphene), 카본파이버(Carbon fiber), 카본 나노 파이버(Carbon Nano Fiber) 및 카본나노튜브(CNTs)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소체

B: 하이드록실기, 카르복실기, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 및 N-알킬이나 N, N-디알킬아미드기를 가지는 고분자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상

C: 산화마그네슘(MgO), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2) 및 실리카(SiO_2)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 N-알킬이나 N, N-디알킬아미드기를 가지는 고분자는, 폴리(N-아세틸에틸렌아민), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(N, N-디메틸아크릴아미드) 및 폴리(N-비닐피롤리돈)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는, 아미노에틸 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노프로필 트리메톡시 실란, 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노에틸 아미노프로필 메틸 다이메톡시 실란, 페닐 트리에톡시 실란, 테트라에틸 오르소 실리케이트, 다이에톡시디메틸 실란, 페닐 아미노프로필 트리메톡시 실란 및 아미노에틸 아미노프로필 트리메톡시 실란으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

상기 타이타네이트 커플링제는, 이소프로필 트라이 다이옥틸포스페이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이올레일 타이타네이트, 이소프로필 트라이스티어릴 타이타네이트, 이소소프로필 트라이 도데실벤젠설포네이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이 다이옥틸피코포스페이트 타이타네이트 및 테트라이소프로필 다이 디옥틸포스페이트 타이타네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

상기 지르코니아 커플링제는, 지르코니움IV, 2,2비스-2-프로페놀레토메틸 뷰테놀레토 트리스다이옥틸피코포스페이트-오, 및 지르코니움 1,1비스-2-프로페놀레토메틸 뷰타놀레토 트리스 2-아미노 페닐레토로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체.

청구항 4

(a) 10 나노미터에서 1000 마이크로미터 크기를 지닌 하기 탄소체(A)의 표면에 화학적 결합 또는 물리적 흡착으로 하기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계와,

(b) 작용기나 커플링제(B)가 도입된 탄소체(A)와 세라믹 전구체를 반응시켜 졸겔법으로 탄소체(A)의 표면에 하기 세라믹(C)을 합성, 코팅시키는 단계

를 포함하는, $10^1 \sim 10^{18}$ Ω/sq 범위의 전기저항을 갖는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

A: 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite), 그래핀(Graphene), 카본파이버(Carbon fiber), 카본 나노 파이버(Carbon Nano Fiber) 및 카본나노튜브(CNTs)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소체

B: 하이드록실기, 카르복실기, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 및 N-알킬이나 N, N-디알킬아미드기를 가지는 고분자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상

C: 산화마그네슘(MgO), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2) 및 실리카(SiO_2)로 구성된 군 으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계는, pH 6이하의 산성 용액에서 탄소체(A)의 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입하는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계는, 탄소체(A)의 표면에, 또는 미리 도입된 하이드록실기나 카르복 실기에, 실란 커플링제; 지르코니아 커플링제; 타이타네이트 커플링제 중 1종 이상의 커플링제가 화학결합되는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계는, 물 또는 알코올 용액에 N-알킬이나 N, N-디알킬아미드기를 가지는 고분자를 용해시킨 후 상기 탄소체(A)를 넣고 교반하여 탄소체(A)에 상기 고분자를 물리적으로 흡착시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자는, 폴리(N-아세틸에틸렌아민), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(N, N-디메틸아크릴아미드) 및 폴리 (N-비닐피롤리돈)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드 및 자일렌으로 구성 된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세라믹(C)을 합성 코팅시키는 단계는, 상기 작용기나 커플링제(B)가 도입된 탄소체(A)와 촉매를 포함하는 pH 1~6 또는 pH 7 이상의 용액에 세라믹전구체를 넣고 혼합한 후, 중합 반응시켜 탄소체(A)의 표면에 세라믹 (C)을 합성시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 세라믹 전구체는 하기 마그네시아 전구체(㉑), 알루미늄 전구체(㉒), 산화아연 전구체(㉓), 지르코니아의 전구체(㉔) 및 실리카 전구체(㉕)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

㉑: 마그네슘 나이트레이트($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트(magnesium acetate

tetrahydrate) 및 마그네슘 메톡사이드(Magnesium methoxide) 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 마그네시아 전구체

㉑: 알루미늄 나이트레이트(Aluminum nitrate nonahydrate), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum isopropoxide) 및 알루미늄 세크 뷰톡사이드(Aluminium-sec-butoxide) 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 알루미늄 전구체

㉒: 징크 나이트레이트(zinc nitrate), 징크 아세테이트(zinc acetate) 중 하나 이상의 산화아연 전구체

㉓: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 및 지르코늄 n-프로폭사이드(Zirconium n-propoxide)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 지르코니아 전구체

㉔: APTES(Aminopropyltriethoxysilane), APTMS(Aminopropyltrimethoxysilane), MPTES(3-mercaptopropyltriethoxysilane), MPTMS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), TEOS(Tetraethyl Orthosilicate), TMOS(Tetramethyl Orthosilicate) 및 TPOS(Tetrapropyl Orthosilicate) 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리카 전구체

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 촉매는 암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필 암모늄 클로라이드, 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드, 포테슘 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 염기성 촉매이며,

pH 7이상의 용액에 세라믹전구체를 넣고, 혼합, 반응시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 촉매는 초산, 포테슘 플로라이드, 하이드로 플로릭 에시드, 염산, 황산 및 질산으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산성 촉매이며,

pH 1~6의 용액에 세라믹전구체를 넣고, 혼합, 반응시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 중합 반응은 15~80℃의 중합온도에서 5분 이상 반응시켜 탄소체(A)를 세라믹(C)으로 코팅시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 중합 반응은 마이크로웨이브 오븐에서 30~80℃의 중합온도로 1분 이상 반응시켜 탄소체(A)를 세라믹(C)으로 코팅시키는 것을 특징으로 하는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 16

제1항의 세라믹-탄소 복합체를 충전제로 하는 방열성 고분자 복합소재.

명세서

기술분야

본 발명은 방열성 고분자 복합소재 등에 충전제로 사용되는 탄소재료에 관한 것으로, 특히 열전도성과 전기절연성을 함께 지니도록 탄소체에 세라믹을 코팅시킨 세라믹-탄소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 휴대기기, 컴퓨터, 텔레비전과 같은 전자제품의 급격한 성능 향상과 더불어 전자제품내의 발열량 또한 크게 증가하면서 효과적인 방열 소재가 요구되고 있다. 과거에는 알루미늄과 같은 금속을 방열 소재로 사용하였으나, 전자제품 재료의 경량화와 원가절감이 산업적으로 요구되면서 방열성 고분자 복합소재로 대체되어 가는 추세이며, LED시장의 성장 등으로 방열성 고분자 복합소재에 대한 수요는 계속 상승할 것으로 예상되고 있다.
- [0003] 방열성 고분자 복합소재는 전기 전도성을 기준으로 전기전도성을 가지는 소재와 전기 절연성을 가지는 소재로 크게 나뉜다. 전기 전도성을 가지는 고분자 복합 소재의 충진제로는 주로 흑연이 사용되는데, 흑연은 자체의 열전도성이 우수할 뿐만 아니라 원 재료의 가격 경제성과 공정 용이성을 지니고 있기 때문에 현재 국내외적으로 많이 사용되고 있다. 전기 절연성을 가지는 고분자 복합 소재의 충진제로는 주로 보론나이트라이드(h-Boron Nitride)가 사용되는데, 보론나이트라이드는 전기절연성이 좋고 열전도성도 우수하다.
- [0004] 보론나이트라이드는 열전도성과 전기 절연성이 모두 우수하지만 몇 가지 문제점이 있다. 첫 번째로 보론나이트라이드는 흑연에 비해 가격이 수배에서 십수배 가량 비싸기 때문에 제품의 원가를 크게 상승시키게 된다. 두 번째로 열전도성 충진제의 입자 크기가 클수록 방열 고분자 복합체의 방열성이 좋아지는데, 입자 크기가 큰 보론나이트라이드(100 μm 이상)의 생산이 상업적으로 잘 이루어지지 않고 있다. 충진제의 입자 크기가 클수록 방열성이 좋아지는 것은 충진제와 고분자사이의 계면 열저항의 면적과 수가 줄어들기 때문이다. 현재 상업적으로 판매중인 합성 보론나이트라이드 중에 크기가 30 μm 이상인 것은 없는 것으로 파악된다.
- [0005] 위와 같은 문제점으로 인해 현재 상용화되어 있는 전기 절연성 방열성 고분자 복합소재의 열전도도(10 W/m K)는, 전기 전도성 방열성 고분자 복합소재의 열전도도(20 W/m K) 보다 현저히 낮다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 우수한 열전도성과 경제성, 공정 용이성 등의 장점을 지닌 탄소체(흑연 등)에 세라믹을 코팅시켜 우수한 열전도성과 전기절연성을 동시에 지니도록 한 세라믹-탄소 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에서 세라믹을 코팅시켜 절연성을 부여하고자 하는 탄소체는, 흑연으로 한정되지 않으며 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌 다양한 성상의 탄소체가 모두 포함된다.
- [0007] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에서는,
- [0009] 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌 하기 탄소체(A)와; 이 탄소체(A) 표면에 화학적으로 결합되거나 물리적으로 흡착되어 있는 하기 작용기나 커플링제(B)와; 이 작용기나 커플링제(B)를 매개로 탄소체(A)에 결합, 코팅되어 있는 하기 세라믹(C)을 포함하며, $10^1 \sim 10^{18} \Omega/\text{sq}$ 범위의 전기저항을 갖는 세라믹-탄소 복합체가 제공된다.
- [0010] A: 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite), 그래핀(Graphene), 카본파이버(Carbon fiber), 카본 나노 파이버(Carbon Nano Fiber) 및 카본나노튜브(CNTs)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소체
- [0011] B: 하이드록실기, 카르복실기, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 및 N-alkyl이나 N, N-dialkyl amide기를 가지는 고분자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상
- [0012] C: 산화마그네슘(MgO), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2) 및 실리카(SiO_2)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹
- [0013] 또한, 본 발명에서는,

- [0014] (a) 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌 하기 탄소체(A)의 표면에 화학적 결합 또는 물리적 흡착으로 하기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계와,
- [0015] (b) 작용기나 커플링제(B)가 도입된 탄소체(A)와 세라믹 전구체를 반응시켜 졸겔법으로 탄소체(A)의 표면에 하기 세라믹(C)을 합성, 코팅시키는 단계
- [0016] 를 포함하는, $10^1 \sim 10^{18}$ Ω/sq 범위의 전기저항을 갖는 세라믹-탄소 복합체의 제조방법이 제공된다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계는, pH 6이하의 산성 용액에서 탄소체(A)의 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입할 수 있다. 또는, 탄소체(A)의 표면에, 또는 미리 도입된 하이드록실기 또는 카르복실기에, 커플링제가 화학결합될 수 있다. 커플링제는, 바람직하게는, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제 및 타이타네이트 커플링제로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에서, 상기 작용기나 커플링제(B)를 도입하는 단계는, 물 또는 알코올 용액에 N-alkyl이나 N,N-dialkyl amide 그룹을 가지는 고분자를 용해시킨 후 상기 탄소체(A)를 넣고 교반하여 탄소체(A)에 상기 고분자를 물리적으로 흡착시킨다.
- [0019] 바람직하게는, 상기 세라믹(C)을 합성 코팅시키는 단계는, 상기 작용기나 커플링제(B)가 도입된 탄소체(A)와 촉매를 포함하는 pH 1~6 또는 pH 7 이상의 용액에 세라믹전구체를 넣고 혼합한 후, 중합 반응시켜 탄소체(A)의 표면에 세라믹(C)을 합성시킨다.
- [0020] 또한, 본 발명에서는 상기 세라믹-탄소 복합체를 충전제로 하는 방열성 고분자 복합소재가 제공된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에서는 다양한 형태와 크기의 탄소체 표면에 졸겔법으로 다양한 종류의 세라믹을 코팅하여 세라믹-탄소 복합체를 얻을 수 있으며, 코팅되는 세라믹의 종류와 양, 세라믹의 합성조건 등을 조절함으로써 다양한 범위의 열전도도와 전기절연성을 지닌 세라믹-탄소 복합체를 제조할 수 있다. 본 발명의 세라믹-탄소 복합체는 제조공정에 소요되는 에너지가 적고 공정시간이 짧아 경제성이 있으며, 우수한 열전도도와 전기절연성을 동시에 지니고 있으므로, 다양한 분야에서 널리 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도1은 본 발명의 실시예에서 제조한 세라믹-탄소 복합체의 표면을 10,000배 확대하여 찍은 주사전자현미경 사진으로, a)는 알루미늄/흑연 복합체(실시예 2), b)는 산화마그네슘/흑연 복합체(실시예 3), c)는 실리카/흑연 복합체(실시예 5), d)는 산화지르코늄/흑연 복합체(실시예 7), e)는 산화아연/흑연 복합체(실시예 8)이다.
- 도 2는 본 발명의 세라믹-탄소 복합체 제조방법의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명의 세라믹-탄소 복합체는 탄소체와, 그 표면에 화학적으로 결합되거나 물리적으로 흡착되어 있는 작용기나 커플링제와, 상기 작용기나 커플링제를 매개로 상기 탄소체에 코팅되어 있는 세라믹으로 이루어지며, $10^1 \sim 10^{18}$ Ω/SQ 범위의 전기저항을 갖는다. 상기 세라믹-탄소 복합체는 탄소체 표면에 화학적 결합 또는 물리적 흡착으로 작용기나 커플링제를 도입한 후, 세라믹 전구체와 반응시켜 졸겔법으로 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시키는 방법으로 얻어진다.
- [0024] 상기 탄소체는 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite), 그래핀(Graphene), 카본파이버(Carbon fiber), 카본 나노 파이버(Carbon Nano Fiber) 및 카본나노튜브(CNTs)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소체로서, 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌다. 상기 탄소체는, 특히 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합일 수 있다.
- [0025] 상기 작용기나 커플링제는, 바람직하게는, 하이드록실기, 카르복실기, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 및 N-alkyl이나 N, N-dialkyl amide 기를 가지는 고분자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 본 발명의 세라믹-탄소 복합체에서 탄소체와 세라믹은 바람직하게는 상기 작용기나 커플링제를 매개

로 화학적 결합 또는 물리적 흡착을 이룬다.

[0026] 상기 실란 커플링제(Silane Coupling Agent)는, 예를 들어, 아미노에틸 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노프로필 트리메톡시 실란, 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노에틸 아미노프로필 메틸 다이메톡시 실란, 페닐 트리에톡시 실란, 테트라에틸 오르소 실리케이트, 다이에톡시디메틸 실란, 페닐 아미노프로필 트리메톡시 실란, 아미노에틸 아미노프로필 트리메톡시 실란 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 타이타네이트 커플링제(Titanate Coupling Agent)는, 예를 들어, 이소프로필 트라이 다이옥틸포스페이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이올레일 타이타네이트, 이소프로필 트라이스티어릴 타이타네이트, 이소소프로필 트라이 도데실벤젠설포네이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이 다이옥틸피코포스페이트 타이타네이트, 테트라이소프로필 다이 디옥틸포스페이트 타이타네이트 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 지르코니아 커플링제(Zirconate Coupling Agent)는, 예를 들어, 지르코늄IV, 2,2비스-2-프로페놀레토메틸 뷰타놀레토 트리스다이옥틸피코포스페이트-오, 지르코늄 1,1비스-2-프로페놀레토메틸 뷰타놀레토 트리스 2-아미노 페닐레토 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 N-alkyl이나 N, N-dialkyl amide 기를 가지는 고분자는, 예를 들어, poly(N-acetylenimine), Poly(2-methyl-2-oxazoline), Poly(N, N-dimethylacrylamide), Poly(N-vinylpyrrolidone) 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 탄소체 표면에 합성되는 세라믹은, 산화마그네슘(MgO), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2) 및 실리카(SiO_2)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹이다. 상기 세라믹 전구체는 마그네시아 전구체, 알루미늄 전구체, 산화아연 전구체, 지르코니아의 전구체, 실리카 전구체 중 1종 이상일 수 있다. 마그네시아 전구체는, 예를 들어, 마그네슘 나이트레이트($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트(magnesium acetate tetrahydrate), 마그네슘 메톡사이드(Magnesium methoxide) 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 알루미늄 전구체는, 예를 들어, 알루미늄 나이트레이트(Aluminum nitrate nonahydrate), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum isopropoxide), 알루미늄 세크 뷰톡사이드(Aluminium-sec-butoxide) 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 산화아연 전구체는 징크 나이트레이트(zinc nitrate), 징크 아세테이트(zinc acetate) 중 하나 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 지르코니아 전구체는, 예를 들어, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 지르코늄 n-프로폭사이드(Zirconium n-propoxide) 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 실리카 전구체는, 예를 들어, APTES(Aminopropyltriethoxysilane), APTMS(Aminopropyltrimethoxysilane), MPTES(3-mercaptopropyltriethoxysilane), MPTMS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), TEOS(Tetraethyl Orthosilicate), TMOS(Tetramethyl Orthosilicate), TPOS(Tetrapropyl Orthosilicate) 중 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 이하, 본 발명의 세라믹-탄소 복합체의 제조방법에 대해 설명한다. 세라믹-탄소 복합체를 이루는 구성 각각에 대한 설명은 위와 동일하므로, 중복되는 설명은 생략한다.

[0029] 본 발명의 세라믹-탄소 복합체의 제조방법은, 크게 (a) 탄소체 표면에 작용기나 커플링제를 도입하는 단계와, (b) 작용기나 커플링제가 도입된 탄소체와 세라믹 전구체를 반응시켜 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시키는 단계로 이루어진다. 도 2는 본 발명의 세라믹-탄소 복합체 제조방법을 모식도로 나타낸 것이다. 이하, 각 단계 별로 상세히 설명한다.

[0030] 탄소체 표면에 작용기나 커플링제를 도입하는 단계

[0031] 탄소체의 표면은 소수성이기 때문에 수용액에서 분산이 제대로 이루어지지 않고, 작용기가 없기 때문에 그대로는 세라믹을 코팅하기 어렵고, 세라믹이 코팅되더라도 표면에 기공이 있어서 열전도도에 있어서 치명적인 영향을 미치게 된다. 따라서 탄소체 표면에 작용기를 도입하는 표면개질 단계가 필요한데, 표면개질은 화학적 결합을 통한 개질과 물리적 결합을 통한 개질로 나눌 수 있다.

[0032] 화학적 결합을 통한 개질

[0033] 화학적 결합을 통한 개질은, 탄소체 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입하거나, 커플링제를 도입한다.

본 발명의 일 실시예에서는 pH 6이하의 산성 용액에서 탄소체 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입한다. 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 탄소체 표면에 또는 미리 도입된 하이드록실기 또는 카르복실기에, 실란 커플링제(Silane Coupling Agent); 타이타네이트 커플링제(Titanate Coupling Agent); 지르코네이트 커플링제(Zirconate Coupling Agent) 중 1종 이상을 도입한다.

[0034] 자세히 설명하면, 탄소체의 표면을 화학적으로 개질하기 위한 방법에는 크게 3가지가 존재한다. 첫 번째는 고온의 산성 용액에서 탄소체에 하이드록실기를 도입하는 방법이 있다. 이 방법은 탄소체의 구조를 파괴하여 탄소체의 우수한 특성이 손실될 우려가 있다. 두 번째는 상이동 촉매를 이용하여 작용기를 도입하는 방법으로서, 유기 용매에 분산되어 있는 탄소체와 물에 용해되어 있는 산화제를 혼합시키면 두 용액 사이의 계면에서 상이동촉매에 의한 이온 전달을 통해 탄소체 표면에 친핵성 치환반응이 일어나 작용기가 생기게 된다. 이후 상기 표면개질된 탄소체에 커플링제를 도입한다. 세 번째는 약산의 수용액에 탄소체를 도입하여 커플링제를 도입하는 방법이다. 커플링제는 실란 커플링제, 타이타네이트 커플링제, 지르코네이트 커플링제 중 어느 하나를 단독으로 사용하거나 이중 2종 이상을 혼합 사용할 수 있다. 바람직하게는 두 번째나 세 번째 방법을 사용한다.

[0035] 물리적 결합을 통한 개질

[0036] 탄소체의 표면에 커플링제의 물리적 결합으로 작용기를 도입하는 단계는, 바람직하게는 N-alkyl이나 N, N-dialkyl amide 그룹을 가지는 고분자를 커플링제로 사용한다. 고분자 체인의 소수성 부분은 탄소체의 표면을 덮으며 친수성 부분은 용액 밖으로 향하게 되어 고분자 체인끼리 네트워크를 형성하여 강하게 물리적 흡착을 하게 된다. 상기 고분자는, 바람직하게는, poly(N-acetylenimine), Poly(2-methyl-2-oxazoline), Poly(N, N-dimethylacrylamide) 및 Poly(N-vinylpyrrolidone)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상으로, 각각 단독으로 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있다. 이때 크기가 큰 탄소체 일수록 분자량이 큰 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 물 또는 알코올 용액에 N-alkyl이나 N,N-dialkyl amide 그룹을 가지는 고분자를 용해시킨 후 탄소체를 넣고 교반하면, 탄소체에 상기 고분자를 물리적으로 흡착시킬 수 있다. 탄소체를 용액에 넣은 후 15분 이상 교반해 준다. 이후 필터링과 건조과정을 거치면 커플링제가 탄소체의 표면에 물리 흡착이 되어 수소결합을 할 수 있는 상태의 탄소체가 얻어진다. 상기 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드 및 자일렌 중 1종 또는 2종 이상의 혼합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 졸겔법으로 탄소체의 표면에 세라믹을 합성하는 단계

[0039] 앞의 방법으로 표면 개질된 탄소체에 세라믹 전구체를 반응시켜 졸겔법으로 탄소체 표면에 세라믹을 합성시킨다. 이때 졸겔 합성법의 조건, 전구체의 양, 종류에 따라 탄소체 표면에 코팅되는 세라믹의 모양, 양, 균일성, 두께를 조절할 수 있으며, 이는 얻어지는 세라믹-탄소 복합체의 열전도성, 전기절연성에 영향을 미쳐 다양한 범위의 열전도성 및 전기절연성을 지닌 세라믹-탄소 복합체를 제조할 수 있다.

[0040] 졸겔 공정은 보편적인 방법인 스토퍼 방법을 사용하거나 혹은 그 조건을 달리하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 표면 개질된 탄소체와 촉매를 포함하는 pH 1~6 또는 pH 7 이상의 용액에 세라믹전구체를 넣고 혼합한 후, 중합 반응시켜 탄소체의 표면에서 세라믹을 합성시킨다. 구체적으로는, 15~80℃의 온도 조건에서 질소 혹은 아르곤 분위기 하에 알코올 용매에 물과의 비율을 정한 산 촉매 혹은 염기성 촉매를 도입한 후 상기 표면이 개질된 탄소체와 세라믹 전구체인 금속 알콕사이드를 용액에 도입한다. 본 발명의 일 실시예에서는, 15~80℃의 중합온도로 pH 7 이상의 용액조건에서는 5분 이상, 바람직하게는 5분 내지 3시간 정도, pH 1~6의 용액조건에서는 1시간 이상, 바람직하게는 1시간 내지 7일 정도 교반시켜 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시킨다. 본 발명의 다른 실시예에서는, 마이크로웨이브 오븐에서 30~80℃의 중합온도로 1분 이상, 바람직하게는 5분 내지 10분 정도 반응시켜 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시킨다. 합성되는 세라믹과 세라믹 전구체에 대한 설명은 위와 동일하다.

[0041] 촉매로, 산 용액 또는 염기성 용액이 사용된다. 산성 촉매로는, 초산, 포테슘 플로라이드, 하이드로 플로릭 에시드, 염산, 황산 및 질산으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 pH 1~6의 혼합 용액으로 만들어서 사용한다. 염기성 촉매로는, 암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필 암모늄 클로라이드, 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드, 포테슘 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 pH 7이상의 혼합 용액으로 만들어서 사

용한다. 상기 알코올 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드, 자일렌으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

[0042] 본 발명에 따라 얻어진 세라믹-탄소 복합체는 방열성과 절연성을 요구하는 다양한 분야에서 기본 재료로 사용될 수 있으며, 특히 전기 절연성을 지닌 방열성 고분자 복합소재의 충전제로 사용될 수 있다. 본 발명의 세라믹-탄소 복합체를 충전제로 하여 방열성 고분자 복합소재를 제조하는 방법은, 흑연이나 보론나이트라이드 등의 공지의 충전제를 사용하여 방열성 고분자 복합소재를 제조하는 통상의 방법이 적용될 수 있다.

[0043] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0044] 실시예1

[0045] 상온에서 100g의 에탄올에 Poly(N-vinylpyrrolidone)(이하 “PVP”) 0.5g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반한 후 필터링과 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 흑연을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고, pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 알루미늄 세크 뷰톡사이드를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터링과 건조과정을 거쳐 알루미늄-흑연 복합체를 제조하였다.

[0046] 실시예2

[0047] 상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반한 후 필터링과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. 이렇게 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 알루미늄 세크 뷰톡사이드를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 알루미늄-흑연 복합체를 제조하였다. 제조된 알루미늄-흑연 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 10,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 a)와 같다.

[0048] 실시예3

[0049] 상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반 한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 마그네슘 나이트레이트를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 산화마그네슘-흑연 복합체를 제조하였다. 제조된 산화마그네슘-흑연 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 10,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 b)와 같다.

[0050] 실시예4

[0051] 상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반 한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.16g의 마그네슘 나이트레이트를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 산화마그네슘-흑연 복합체를 제조하였다.

[0052] 실시예5

[0053] 상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반 한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 TEOS를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 실리카-흑연 복합체를 제조하였다. 제조된 실리카-흑연 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 10,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 c)와 같다.

[0054] 실시예6

[0055] 상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반 한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 4가 되도록 아세트산을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 진구체를 넣고 72시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과

정을 거쳐 실리카-흑연 복합체를 제조하였다.

실시예7

상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반 한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 지르코늄 n-프로포사이드를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 산화지르코늄-흑연 복합체를 제조하였다. 제조된 산화지르코늄-흑연 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 10,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 d)와 같다.

실시예8

상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 표면 처리된 흑연을 얻었다. PVP로 표면 처리된 흑연 0.8g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 11.1이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 징크 나이트레이트를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 산화아연-흑연 복합체를 제조하였다. 제조된 산화아연-흑연 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 10,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 e)와 같다.

실시예9

상온에서 100g물에 아세트산용액 2g, 과망간산칼륨 0.3 g과 흑연 1g을 넣고 상이동 촉매인 테트라부틸암모늄 브로마이드 1 g을 상기 혼합액에 넣어서 24시간 동안 교반시켜 흑연 표면에 하이드록실기를 도입하였다. 이후 필터과정과 건조과정을 거쳐 얻어진 하이드록실기 도입 흑연0.8g을 아미노프로필 트리메톡시 실란 1.0 g이 첨가된 톨루엔 80 g에 넣고 초음파 세척기에서 약 5분간 분산시켜준 뒤 80℃에서 약 2시간 동안 교반시켜 주면서 반응시켜 실란 커플링제를 도입하였다. 실란 커플링제가 도입된 흑연 0.8 g을 90g의 에탄올에 넣고 pH 4 가 되도록 염산을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8g의 알루미늄 세크 뷰록사이드를 넣고 12시간 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 알루미늄-흑연 복합체를 제조하였다.

비교예1

표면 처리를 하지 않은 흑연.

비교예2

상온에서 100g의 에탄올에 PVP 1g을 도입하여 녹인 후, 흑연1g을 넣고 1시간 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 PVP-흑연 복합체를 제조하였다.

[물성 평가]

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 세라믹-흑연 복합체에 대해 ASTM D 257에 준하여 전기저항을 측정하였다. 세라믹-흑연 복합체의 조성과 함께 전기저항 측정 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

	세라믹 종류	PVP (wt%)	전구체 (wt%)	pH	면저항 (Ω/sq)
실시예 1	알루미나	0.5	100	11.1	10^{11}
실시예 2	알루미나	1	100	11.1	10^{12}
실시예 3	산화마그네슘	1	100	11.1	10^{12}
실시예 4	산화마그네슘	1	20	11.1	10^4
실시예 5	실리카	1	100	11.1	10^{13}
실시예 6	실리카	1	100	4	10^{11}
실시예 7	산화지르코늄	1	100	11.1	10^5
실시예 8	산화아연	1	100	11.1	10^{12}
실시예 9	알루미나	0	100	4	10^{11}
비교예 1	-	0	-	-	40
비교예 2	-	1	-	-	25

[0068]

[0069]

상기 표 1에서 PVP의 양은 PVP로 흑연의 표면을 개질하는 단계에서 사용하는 에탄올에 대한 중량 퍼센트이며, 전구체의 양은 졸겔 합성시 첨가되는 흑연에 대한 전구체의 중량 퍼센트이다.

[0070]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예1 내지 8과 비교예1, 2의 면저항 수치를 비교해 보면, 세라믹이 코팅됨으로써 본 발명의 세라믹-흑연 복합체의 면저항 수치가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

[0071]

실시예 3과 4를 비교해 보면, 졸겔 합성시 첨가되는 전구체의 함량이 많아질 수록 세라믹-탄소 복합체의 면저항이 증가한다는 것을 알 수 있다.

[0072]

실시예 5와 6을 비교해 보면, pH가 11.1일 때가 4일 때보다 면저항 수치가 높게 나타나고 있다. 이는 졸겔법으로 합성시 pH가 높을수록 더욱 많은 양의 세라믹이 흑연의 표면에 코팅되어 나타나는 현상이다.

[0073]

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아닌 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 상기 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해되어야 한다.

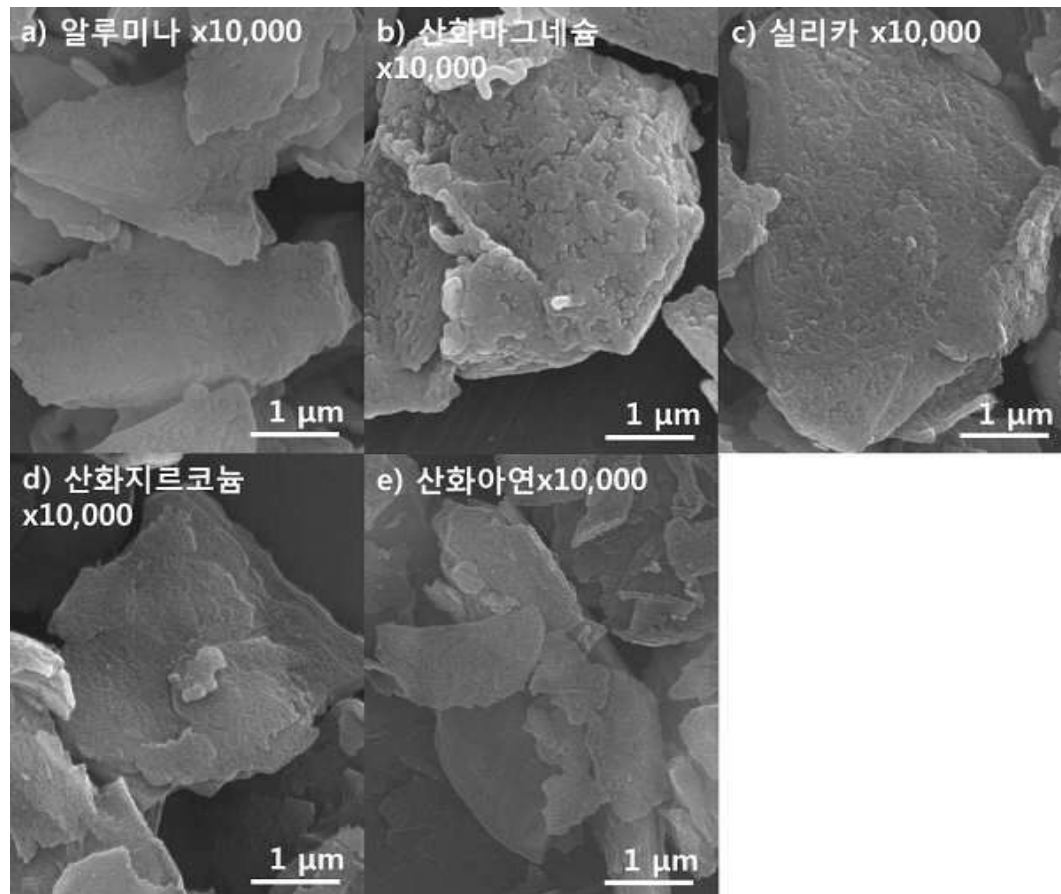
산업상 이용가능성

[0074]

본 발명의 세라믹-탄소 복합체는 우수한 열전도도와 전기절연성을 동시에 지니고 있고 생산성과 경제성이 있으므로, 방열성과 절연성이 요구되는 다양한 분야에서 널리 이용될 수 있으며, 특히 방열성 고분자 복합소재 분야에서 크게 활용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

