



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월28일
(11) 등록번호 10-1848241
(24) 등록일자 2018년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/06 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0002084
(22) 출원일자 2017년01월05일
심사청구일자 2017년01월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013203770 A*
KR100447945 B1
JP2015036361 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이경엽
경기도 성남시 분당구 정자로 56, 110동 902호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
이재하
경기도 평택시 장당길 67 (장당동)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 11 항

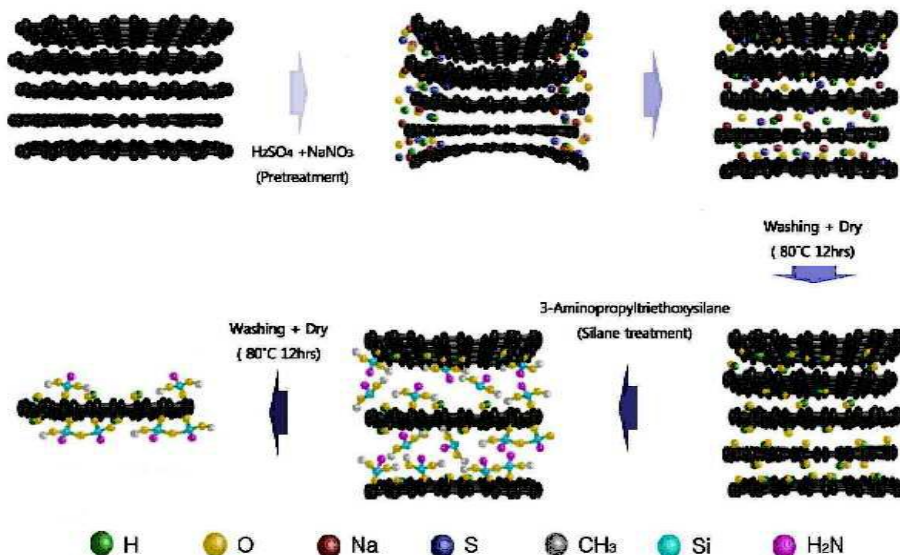
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 질화붕소를 포함하는 에폭시 복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계; (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 에폭시 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는, 에폭시 복합재의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/38 (2013.01)

C08K 5/544 (2013.01)

C08K 9/02 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

C08K 2003/385 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계;
 - (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및
 - (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 에폭시 수지를 혼합하는 단계;
- 를 포함하는, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소 입자인, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하인, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 산이 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250℃에서 수행되는, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행되는, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란인, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150℃에서 수행되는, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행되는, 에폭시 복합재의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형(bis-phenol A type)으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 에폭시 복합재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 염 및 산을 이용하여 전처리된 질화붕소 입자를 사용하여 에폭시 수지와의 상용성 및 열전도도가 우수한 에폭시 복합재의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 마이크로 전자 소자는 지속적으로 고밀도, 고주파 및 고속의 성능 향상을 요구한다. 작은 크기와 성능의 향상은 좁은 디바이스 내에서 더 많은 양의 열 발생을 초래할 가능성이 있다. 동작 온도의 작은 차이가 디바이스 수명의 두 배 이상 감소를 초래할 수 있는데, 이는 전자 장치의 신뢰성과 직결된 문제이다. 적절한 장치 작동을 보장하기 위해 불필요한 열이 신속히 제거되어야 하므로, 제품의 패키징 재료는 높은 열전도도를 가질 필요가 있다.

[0003] 에폭시 수지는 내부식성, 접착력, 전기절연성 등의 물성이 우수하여 전기·전자산업 분야에 많이 사용되고 있는 고분자 재료이다. 그러나 $0.17 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ 의 비교적 낮은 열전도도로, 전력 밀도 장치에서 생성되는 열을 방출할 수 있는 전자 패키징 재료로서 단독으로 사용될 수 없다. 또한 경화도가 높아지는 경우, 쉽게 부서지는 경향이 나타나 열안정성 등에서 마이크로 전자 소자 패키징 소재로서 아직까지 해결해야 하는 단점이 있다. 때문에 에폭시 수지에 무기입자 및 첨가제를 혼합하여 우수한 열전도도 및 높은 기계적 물성을 가지는 고분자 복합 재료를 만들고자 하는 연구가 계속 이루어지고 있다.

[0004] 충전제 중에서 질화붕소가 $300 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ 의 높은 열전도도와 함께 낮은 독성, 우수한 화학적 안정성, 전기 절연성 및 상대적으로 낮은 비용으로 매력적인 후보로 고려되고 있다. 높은 열전도율 및 원활한 열전도 네트워크를 형성하기 위해, 질화붕소 투입량을 60 wt% 이상 사용하였다. 그러나 높은 질화붕소 투입은 에폭시 수지와 질화붕소의 낮은 상용성으로 인해 상분리가 유발된다. 그 결과 열전도를 위한 네트워크를 형성하지 못해 열전도도가 낮아지며, 상분리되어 응집된 질화붕소는 에폭시 수지 내에서 크랙(Crack)으로 작용하여 응력 집중을 발생시켜 기계적 물성을 감소시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 질화붕소와 에폭시 수지 간 높은 상용성, 열전도도 및 기계적 특성을 갖는 에폭시 복합재의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은 (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계; (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 에폭시 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는, 에폭시 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소 입자일 수 있다.

- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하 일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산 세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 산이 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250℃에서 수행될 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150℃에서 수행될 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형(bis-phenol A type)으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 염 및 산으로 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리 후 에폭시 수지와 혼합함으로써, 질화붕소와 에폭시 수지간 높은 상용성을 갖고, 에폭시 수지 내 기공을 형성하지 않으며, 열전도도 및 기계적 특성이 우수한 에폭시 복합재를 제조할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 질화붕소 입자의 전처리 과정 및 표면 처리 반응 기작(mechanism)의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 XRD 구조 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 TEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 열중량분석(TGA) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 열팽창분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 저장탄성률, 손실탄성률 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 $\tan \delta$ 선도를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 열전도도 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 인장강도 실험 결과를 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 굽힘강도 실험 결과를 나타낸 것이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에폭시 복합재의 파괴인성의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이

어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0022] 본 발명의 일 측면은 (a) 질화붕소 입자를 금속 염 및 산으로 전처리하는 단계; (b) 상기 전처리된 질화붕소 입자를 실란계 화합물로 표면 처리하는 단계; 및 (c) 상기 표면 처리된 질화붕소 입자 및 에폭시 수지를 혼합하는 단계; 를 포함하는, 에폭시 복합재의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 상기 질화붕소가 판상형의 육방정계 질화붕소 입자일 수 있다. 상기 육방정계 질화붕소 입자는 강한 공유결합으로 붕소와 질소가 약 1:1 비율로 결합되어 있고, 원자수준에서 평평한 평면 구조를 가지고 있다. 박리(exfoliation) 시 투명하고 유연하면서 우수한 기계적 물성, 열전도성 및 절연성 특성을 가지고 있어 에폭시 복합재 소재에 있어 바람직하다.
- [0024] 상기 질화붕소 입자의 평균 입도가 1 μm 이하일 수 있고, 바람직하게는 0.1 ~ 1 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 질화붕소 입자가 1 μm 를 초과하는 경우 표면적이 작아져 에폭시 수지와 상용성이 낮아지고, 이로 인해 에폭시 복합재의 열전도도가 감소한다.
- [0025] 상기 질화붕소 입자의 전처리 과정 및 실란계 화합물을 이용한 표면 처리 반응 기작(mechanism)의 모식도를 도 1에 나타내었다. 적층 구조의 육방정계 질화붕소 입자에 산 및 금속 염을 이용하여 전처리 시 상기 질화붕소 입자의 층과 층 사이의 거리를 증가시키는 팽윤(swelling) 현상이 일어난다. 그 후 실란계 화합물을 이용하여 표면 처리를 수행하면 상기 질화붕소 입자의 층과 층 사이가 점점 더 멀어져 화학적 박리(Chemical Exfoliation)가 일어나게 되며, 각 질화붕소 층 표면이 실란 기능화된다.
- [0026] 상기 금속 염이 질산나트륨, 차아염소산리튬, 과염소산리튬, 망간산리튬, 질산리튬, 질산세슘, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, 바람직하게는 질산나트륨일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 질화붕소 입자의 전처리에 산만 사용한 경우 질화붕소 입자의 팽윤정도가 낮다. 효과적인 팽윤을 위해 본 발명에서는 금속 염을 도입하였다. 상기 금속 염을 산에 녹이면 강한 산화제 역할을 하여 상기 산의 산소관능기 도입을 촉진시킨다.
- [0027] 상기 산이 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, 바람직하게는 황산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 질화붕소 입자의 화학적 박리는 질화붕소 층간 산소관능기의 삽입으로 인한 입자 팽윤 후 실란계 화합물을 도입함으로써 이루어질 수 있다. 상기 산은 상기 질화붕소 입자 표면에 산소관능기를 도입시킬 수 있다.
- [0028] 본 명세서에 사용된 용어, “산소관능기”는 산소를 포함하는 작용기로 C-O 결합을 포함하는 분자 외 알코올, 케톤, 알데하이드, 카복실산, 에테르, 에스터, 수소과산화물 등을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 160 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 190 내지 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전처리가 160 $^{\circ}\text{C}$ 미만에서 수행되는 경우 상기 산이 상기 질화붕소 입자를 팽윤시키기 어렵고, 250 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하여 수행되는 경우 상기 전처리에 사용되는 상기 금속 염 또는 상기 산이 분해될 수 있어 팽윤이 원활이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0030] 상기 (a) 단계의 상기 전처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 6 내지 8 시간동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전처리가 4 시간 미만으로 수행되는 경우 상기 질화붕소 입자가 충분히 팽윤되지 않으며, 10 시간을 초과하여 수행되는 경우 상기 질화붕소 입자의 팽윤 정도가 균일하므로 에너지 효율이 낮아진다.
- [0031] 상기 실란계 화합물이 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl) triethoxysilane; 3-APTS)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 실란계 화합물은 상기 전처리된 질화붕소 입자의 표면 및 층간에 도입되어 상기 질화붕소 입자의 화학적 박리를 유도한다. 또한 상기 질화붕소 입자를 실란 기능화시켜 에폭시 수지와 상용성을 높여준다.
- [0032] 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 90 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 110 내지 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 상기 표면 처리가 90 $^{\circ}\text{C}$ 미만에서 수행되는 경우 온도가 낮아 반응이 진행되기 어렵고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하여 수행되는 경우 온도가 높아 부반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.
- [0033] 상기 (b) 단계의 상기 표면 처리가 4 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 6 내지 9 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 상기 표면 처리가 4시간 미만에서 수행되는 경우 상기 표면 처리에 충분한 시간이 제공되지 않아 화학적 박리가 충분히 진행되지 않고, 10 시간을 초과하여 수행되는 경우 상기 질

화봉소 입자의 화학적 박리가 충분히 진행되어 에너지 효율이 낮아진다.

[0034] 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형(bis-phenol A type)으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 DGBA(Diglycidyl ether of bisphenol A)일 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.

[0036] 이하 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0037] 실시예1

[0038] (1) 육방정계 질화붕소 입자의 전처리(Pretreated hBN)

[0039] 육방정계 질화붕소(hBN) 입자(98%, 1 μm size) 5g을 질산나트륨 4.2g과 황산 200ml가 혼합된 용액과 함께 비커에 담아 200℃에서 5시간 동안 교반한다. 그 후 혼합물을 여과시키고 pH가 중성이 될 때까지 증류수(Deionized water)로 세척한다. 얻어진 입자를 80℃ 오븐에서 12시간 건조하여 전처리된 질화붕소(Pretreated hBN)를 제조하였다.

[0040] (2) 전처리된 육방정계 질화붕소 입자의 표면 처리(Si-hBN)

[0041] 상기 (1) 단계에서 얻어진 입자 5g을 3-APTS(3-aminopropyltriethoxysilane, $\geq 98\%$) 5ml와 에탄올 375ml, 증류수 122.5ml에 혼합하여 130℃에서 8시간 동안 교반한다. 생성된 혼합물을 증류수로 세척 후 여과시키고 얻어진 입자를 80℃ 오븐에서 12시간 건조하여 표면 처리된 질화붕소(Si-hBN)를 제조하였다.

[0042] (3) 표면 처리된 질화붕소 입자를 사용한 에폭시 복합재 제조

[0043] 상기 (2) 단계에서 얻어진 입자 10wt%를 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether of bisphenol A(DGBA))에 투입하여 기계식 교반기를 통해 30분간 교반 후 경화제인 낮은 점성 폴리아미도아민(low viscosity polyamidoamine)을 에폭시와 3:2의 비율로 투입 후 15분간 교반한다. 그 후 진공 오븐 내에서 탈기를 30분간 실시한 뒤 몰드에 부어 80℃에서 2시간 동안 성형하여 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0044] 실시예 2

[0045] 상기 실시예 1의 (3) 단계에서, 표면 처리된 질화붕소 입자를 1wt%로 투입한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0046] 실시예 3

[0047] 상기 실시예 1의 (3) 단계에서, 표면 처리된 질화붕소 입자를 5wt%로 투입한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0049] 비교예 1

[0050] 육방정계 질화붕소(hBN) 입자 10wt%를 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether of bisphenol A(DGBA))에 투입하여 기계식 교반기를 통해 30분간 교반 후 경화제인 낮은 점성 폴리아미도아민(low viscosity polyamidoamine)을 에폭시와 3:2의 비율로 투입 후 15분간 교반한다. 그 후 진공 오븐 내에서 탈기를 30분간 실시한 뒤 몰드에 부어 80℃에서 2시간 동안 성형하여 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0051] 비교예 2

[0052] 상기 비교예 1에서 육방정계 질화붕소 입자를 1wt%로 투입한 것을 제외하면, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0053] 비교예 3

[0054] 상기 비교예 1에서 육방정계 질화붕소 입자를 5wt%로 투입한 것을 제외하면, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 에폭시 복합재를 제조하였다.

[0055] 비교예 4

[0056] (1) 육방정계 질화붕소 입자의 표면 처리

[0057] 육방정계 질화붕소(hBN) 입자 5g을 3-APTS(3-aminopropyltriethoxysilane, $\geq 98\%$) 5ml와 에탄올 375ml, 증류수 122.5ml에 혼합하여 130℃에서 8시간 동안 교반한다. 생성된 혼합물을 증류수로 세척 후 여과시키고 얻어진 입자를 80℃ 오븐에서 12시간 건조하여 표면 처리된 질화붕소를 제조하였다.

- [0058] (2) 표면 처리된 질화붕소 입자를 사용한 에폭시 복합재 제조
- [0059] 상기 (1) 단계에서 얻어진 입자 10wt%를 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether of bisphenol A(DGBA))에 투입하여 기계식 교반기를 통해 30분간 교반 후 경화제인 낮은 점성 폴리아미도아민(low viscosity polyamidoamine)을 에폭시와 3:2의 비율로 투입 후 15분 간 교반한다. 그 후 진공 오븐 내에서 탈기를 30분간 실시한 뒤 몰드에 부어 80℃에서 2시간 동안 성형하여 에폭시 복합재를 제조하였다.
- [0060] 비교예 5
- [0061] (1) 육방정계 질화붕소 입자의 전처리
- [0062] 육방정계 질화붕소(hBN) 입자(98%, 1 μm size) 5g을 질산나트륨 4.2g과 황산 200ml가 혼합된 용액과 함께 비커에 담아 200℃에서 5시간 동안 교반한다. 그 후 혼합물을 여과시키고 pH가 중성이 될 때까지 증류수(Deionized water)로 세척한다. 얻어진 입자를 80℃ 오븐에서 12시간 건조하여 전처리된 질화붕소를 제조하였다.
- [0063] (2) 전처리된 질화붕소 입자를 사용한 에폭시 복합재 제조
- [0064] 상기 (1) 단계에서 얻어진 입자 10wt%를 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether of bisphenol A(DGBA))에 투입하여 기계식 교반기를 통해 30분간 교반 후 경화제인 낮은 점성 폴리아미도아민(low viscosity polyamidoamine)을 에폭시와 3:2의 비율로 투입 후 15분 간 교반한다. 그 후 진공 오븐 내에서 탈기를 30분간 실시한 뒤 몰드에 부어 80℃에서 2시간 동안 성형하여 에폭시 복합재를 제조하였다.
- [0065] 비교예 6
- [0066] 실시예 1의 (1) 단계에서 황산 대신 초산을 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 에폭시 복합재를 제조하였다.
- [0068] 상기 실시예 및 상기 비교예에서 제조한 에폭시 복합재의 구조 및 특성 분석은 도면을 참조하여 설명한다.
- [0069] 도 2는 상기 실시예 1의 질화붕소 입자(Raw BN), (1)단계를 통해 제조된 전처리된 질화붕소 입자(Pretreated BN) 및 (2)단계를 통해 제조된 표면 처리된 질화붕소 입자(Pretreated + Silane treated BN)의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 스펙트럼을 나타내었다. 상기 실시예 1의 (2)단계를 통해 제조된 표면 처리된 질화붕소 입자는 파수 1101 cm^{-1} 위치에서 실란기의 흡수 피크(Si-O 결합)를 명확하게 보여줌으로써, 실란계 화합물이 도입되었음을 알 수 있다.
- [0070] 도 3은 상기 실시예 1의 질화붕소 입자(Raw BN), (1)단계를 통해 제조된 전처리된 질화붕소 입자(Pretreated BN) 및 (2)단계를 통해 제조된 표면 처리된 질화붕소 입자(Pretreated + Silane treated BN)의 분자간 거리 변화를 알아보기 위해 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 실시하였다. 그 결과 세개의 입자 모두 $2\theta=26^\circ$ (002), 41° (100) 및 55° (004)에서 피크를 발견할 수 있다. 피크의 변화를 보면 상기 실시예 1의 (1)단계를 통해 제조된 전처리된 질화붕소 입자(Pretreated BN)의 경우 55° (004)의 피크에서 변화는 거의 없지만 26° (002)와 41° (100)의 피크가 감소한다. 특히 26° (002) 피크에서 큰 차이를 보인다. 상기 실시예 1의 (2)단계를 통해 제조된 표면 처리된 질화붕소 입자(Pretreated + Silane treated BN)의 경우 26° (002) 피크와 41° (100) 피크가 질화붕소 입자(Raw BN)보다 더 높은 피크를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0071] 도 4는 상기 실시예 1의 (a) 질화붕소 입자(Raw BN), (b) (1)단계를 통해 제조된 전처리된 질화붕소 입자(Pretreated BN) 및 (c) (2)단계를 통해 제조된 표면 처리된 질화붕소 입자(Pretreated + Silane treated BN)의 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지이다. 분석 결과 (a)의 경우 질화붕소 층들이 서로 적층되어 있는 것을 볼 수 있었다. (b)의 경우 상대적으로 (a)의 경우 보다 전처리로 인한 층간 거리가 증가하여 중첩 빈도가 감소되었음을 확인할 수 있다. (c)의 경우 실란계 화합물의 도입에 의한 층간 간격 증가로 질화붕소 입자의 적은 층간 중첩 빈도와 화학적 박리(Chemical Exfoliation)가 유도되었음을 확인할 수 있다.
- [0072] 도 5는 (a) 비교예 1, (b) 비교예 5 및 (c) 실시예 1의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다. 비교예 1의 경우 질화붕소 입자와 에폭시 수지간 낮은 상용성으로 인해 상분리가 유도되어 질화붕소 입자가 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 비교예 5의 경우 비교예 1에 비해 분산이 양호하였으나, 질화붕소 입자와 에폭시 수지간의 결합력이 떨어져 비교예 1에 비해 미세한 기공이 다량 발생한 것을 확인할 수 있다. 비교예 1에 비해 실시예 1의 경우 에폭시 수지와 상용성이 높아져 균일한 혼합이 이루어져있고, 질화붕소 입자의 응집 또는 에폭시 수지 내 기공이 거의 관찰되지 않았다.

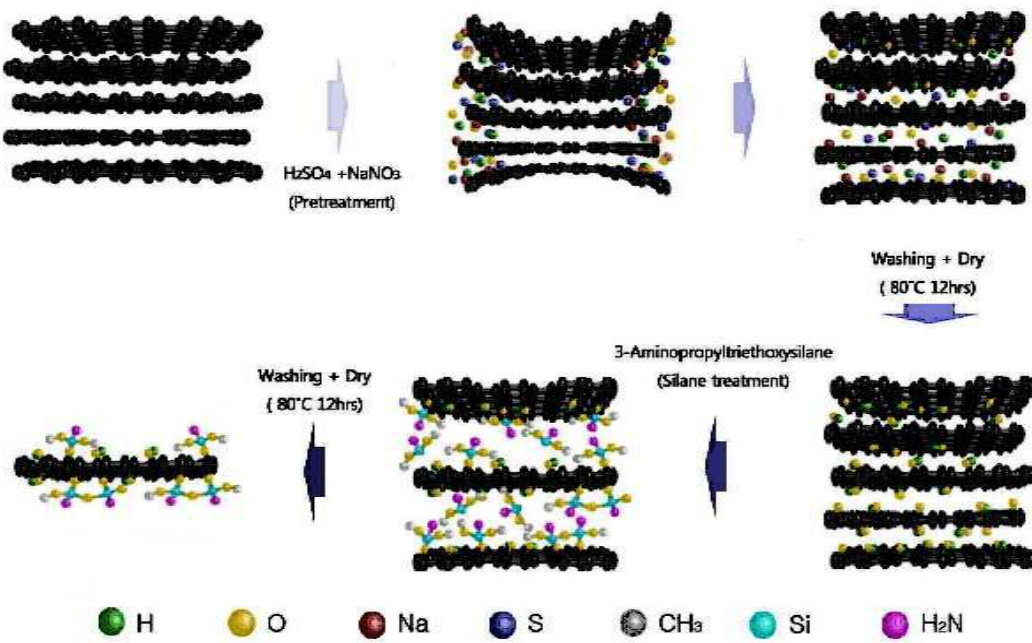
- [0073] 도 6은 비교예 1, 비교예 5 및 실시예1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 열중량 분석 결과이다. 800℃까지 가열하였을 때 상기 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재가 상기 비교예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재보다 약 3.57%, 비교예 5을 통해 제조된 에폭시 복합재보다 약 2.71%의 무게가 보존 되었다. 이를 통해 실란계 화합물을 통한 질화붕소 입자의 표면 처리가 에폭시 복합재의 열적 향상시켰음을 알 수 있다.
- [0075] 상기 실시예 및 상기 비교예에서 수득한 에폭시 복합재의 활성을 확인하기 위해 열팽창, 점탄성 및 열전도도 측정과, 인장강도, 굽힘강도 및 파괴실험을 수행하였다.
- [0076] 도 7은 비교예 1, 비교예 5 및 실시예1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 열안정성을 평가하기 위해 열팽창계수를 측정하였다. 도 7 (a)는 에폭시 복합재의 열변형률을 측정한 그래프로 온도가 증가함에 따라 3가지 에폭시 복합재 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 비교예 5, 비교예 1, 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재 순으로 높은 변형율을 보였다.
- [0077] 도 7 (a)의 그래프를 보면 약 60℃ 부근에서 유리전이온도로 인해 선도에서 특이점이 발견되는데 이는 측정장비의 방식 때문이다. 측정에 사용된 장비는 에폭시 복합재의 양방향을 막아놓고 온도를 상승시켰을 때 발생하는 응력으로 측정하는 방식으로 수행된다. 그렇기 때문에 유리전이온도에서 변형률 상승이 주춤하는 것을 볼 수 있다. 이중 질화붕소 입자가 첨가된 비교예 1의 에폭시 복합재에서 심하게 나타나 변형률이 감소한 것처럼 보인다. 이는 에폭시 수지 내 분산성이 매우 떨어져 응집된 질화붕소 입자로 인해 생성된 기공이 열팽창으로 인해 에폭시 수지에 가해지는 열응력을 제대로 전달하지 못했기 때문으로 추정된다.
- [0078] 그에 반해 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 유리전이온도에서 상승곡선이 주춤하는 모습을 보이지만 기울기의 감소폭이 비교적 작다. 이는 에폭시 수지와와의 우수한 상용성으로 인해 열팽창으로 발생한 기공의 크기가 비교적 작고 고루 분포하여 열응력을 잘 분산하여 전달한 것으로 판단된다.
- [0079] 도 7 (b)는 열팽창계수로 열변형률 선도를 단위온도로 미분하여 얻어진 테크니컬 알파 (Technical alpha) 선도라 한다. 열팽창계수는 온도가 증가함에 따라 계속 증가하다가 유리전이온도에서 감소 후 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우가 다른 두 에폭시 복합재에 비해 열팽창계수가 평균적으로 약 4% 감소된 것으로 나타나는데, 이는 실란계 화합물을 사용한 표면 처리로 인해 질화붕소 입자와 에폭시 수지간의 결합력이 증가하여 내부에서 열팽창에 저항하기 때문이다. 이로 미루어 보아 열전도성 접촉제로 전자 소자의 패키징 재료에 사용 시 반복적인 열팽창과 수축으로 인한 박리 현상을 감소시켜 수명을 증가시킬 수 있을 것으로 판단 된다.
- [0080] 도 8은 비교예 1, 비교예 5 및 실시예1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 탄성률에 의해 응력과 변형에 대한 반응으로 저장탄성률과 손실탄성률을 측정한 결과이다.
- [0081] 도 8 (a)는 저장탄성률을 나타낸 그래프로 주기적 응력과 함께 발생하는 시료의 반응이며 시료의 가역적 탄성도에 해당한다. 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 저장탄성률이 상온에서 2.86 GPa로 가장 높은 것을 알 수 있다. 이는 질화붕소 입자와 에폭시 수지간의 우수한 상용성으로 인해 상호 결합력이 증가했기 때문이다.
- [0082] 도 8 (b)는 손실탄성률을 나타낸 그래프로 90℃까지 상 이동 된 반응이며 열로 전환되어 비가역적으로 손실된 기계적 에너지에 해당한다. 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 손실탄성률이 146 MPa로 가장 높은 값을 보였다.
- [0083] 도 9는 비교예 1, 비교예 5 및 실시예1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 손실탄성률을 저장탄성률로 나눈 $\tan \delta$ 선도를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 피크 지점이 유리전이온도이다. 비교예 1, 비교예 5 및 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재 순으로 약 56℃, 60℃ 및 64℃에서 피크를 보였는데, 이는 질화붕소 입자의 에폭시 수지 내에서의 상용성 뿐만 아니라 질화붕소 입자와 에폭시 수지와의 결합력이 증가하여 열에너지로 인한 마이크로브라운 운동(micro-Brownian motion)에 더욱 저항하기 때문으로 판단 된다. 고분자는 유리온도 이상의 온도 또는 용해 상태에서 분자 전체로서의 병진과 회전 외에 결합 주의의 속박 회전 결과로 사슬의 형태가 끊임없이 변화하며 심하게 구부러지는데, 이와 같은 사슬의 열운동을 마이크로브라운 운동이라고 한다.
- [0084] 도 10은 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3, 비교예 4 및 비교예 6을 통해 제조된 에폭시 복합재의 열전도도 측정 결과이다. 질화붕소 입자의 함량이 0%인 경우, 즉 순수 에폭시 수지의 경우 0.17 W/m·K로 열전도도가 가장 낮았고, 실시예 2를 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 0.225 W/m·K, 실시예 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 0.266 W/m·K 및 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 0.35 W/m·K로 에폭시 수지 내 투입된 질화붕소 입자 함량이 높아질수록 열전도도가 높아지는 것을 알 수 있다.

- [0085] 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우에도 상기 실시예 1 내지 3과 비슷하게 에폭시 수지 내 투입된 질화붕소 입자의 함량이 높아질수록 열전도도가 높아지는 것을 알 수 있다. 하지만 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우보다 열전도도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 금속 염 및 산을 사용한 전처리 및 실란계 화합물을 이용한 표면 처리의 효과로 기존에 보고된 방법보다 상대적으로 질화붕소 입자와 에폭시 수지 간 우수한 상용성으로 인해, 결합력이 증가하여 열전도를 위한 네트워크를 밀접하게 형성하기 때문이다.
- [0086] 비교예 4를 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 비교예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재와 열전도도에 큰 차이가 존재하지 않는다. 이를 통해 전처리를 하지 않은 질화붕소 입자에 실란계 화합물만 도입하였을 경우 질화붕소 입자와 에폭시 수지 간 상용성에 있어 효과가 우수하지 않음을 알 수 있다.
- [0087] 비교예 6을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 실시예 1을 통해 제조된 에폭시 복합재와 비교하였을 때, 열전도도가 매우 낮으며, 비교예 3을 통해 제조된 에폭시 복합재보다 열전도도가 낮음을 알 수 있다. 이를 통해 질화붕소 입자의 전처리 시 초산보다 황산의 팽윤능력이 우수함을 알 수 있다.
- [0088] 도 11은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 응력 변형률 그래프이다. 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우, 투입된 질화붕소 입자의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우, 투입된 질화붕소 입자의 함량이 증가하면 인장강도가 감소하였다. 이는 질화붕소 입자를 전처리 및 실란계 화합물을 사용한 표면 처리 없이 에폭시 수지에 투입한 경우 상용성이 낮아 상분리를 유발하는데, 상분리되어 응집된 질화붕소 입자가 에폭시 복합재 내에서 응력 집중을 유발했기 때문이다.
- [0089] 도 12는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 굽힘계수를 나타낸 그래프이다. 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 경우 굽힘계수의 차이를 보이지 않았지만, 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재(pre-treated + silane treated BN)의 경우 질화붕소 입자의 함량이 증가함에 따라 굽힘계수가 증가하였다.
- [0090] 도 13은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재의 파괴인성의 변화를 나타낸 그래프이다. 실시예 및 비교예 관계 없이 질화붕소 입자의 함량이 높아질수록 파괴인성은 점점 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 에폭시 복합재가 취성에 가까워지기 때문이다. 여기서 취성이란, 재료가 외력에 의하여 영구 변형을 하지 않고 파괴되거나 극히 일부만 영구 변형을 하고 파괴되는 성질이다. 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시는 비교예 1 내지 3을 통해 제조된 에폭시 복합재에 비해 평균적으로 파괴인성이 소폭 상승하였다.
- [0091] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

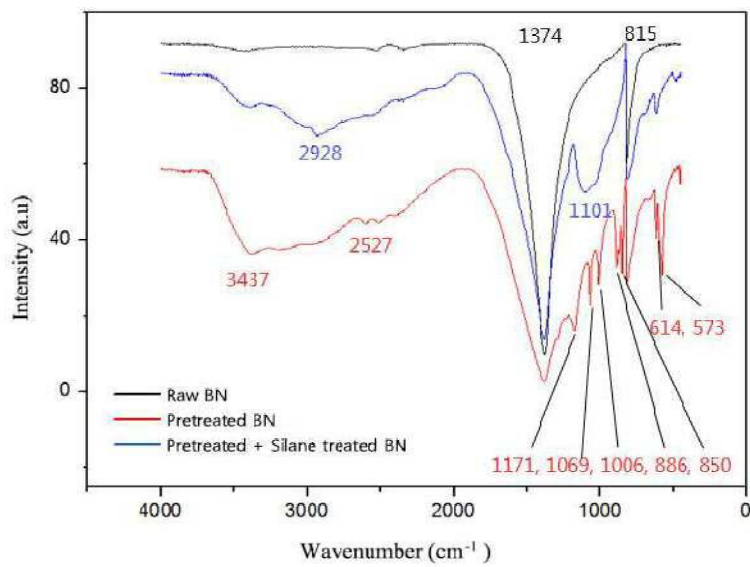
부호의 설명

도면

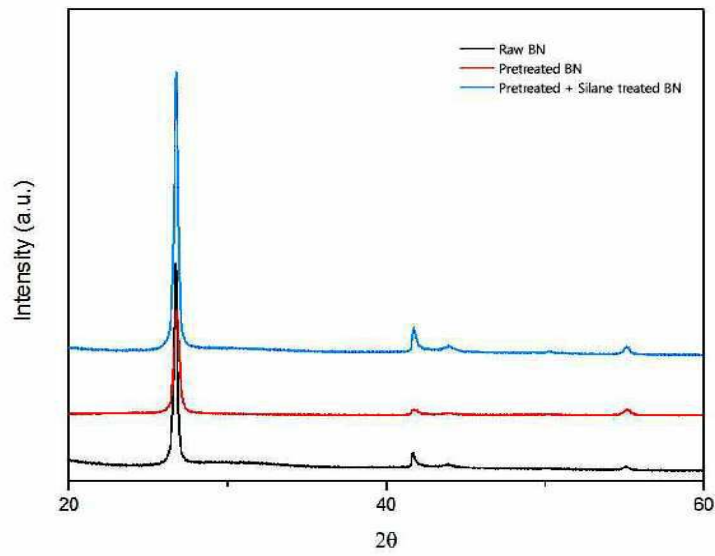
도면1



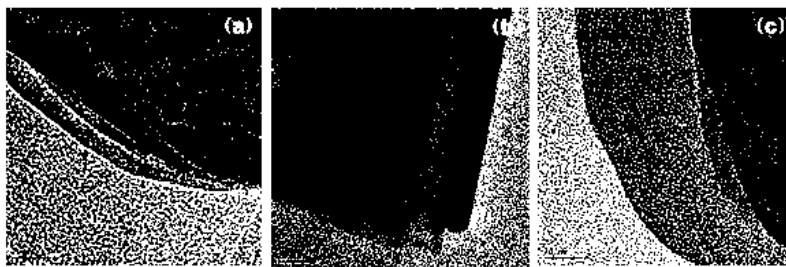
도면2



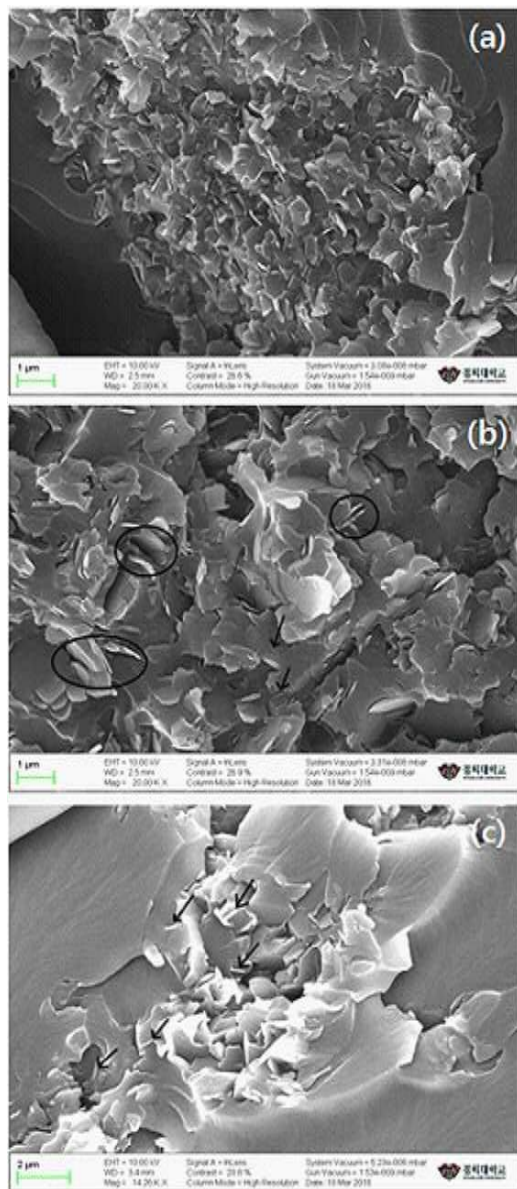
도면3



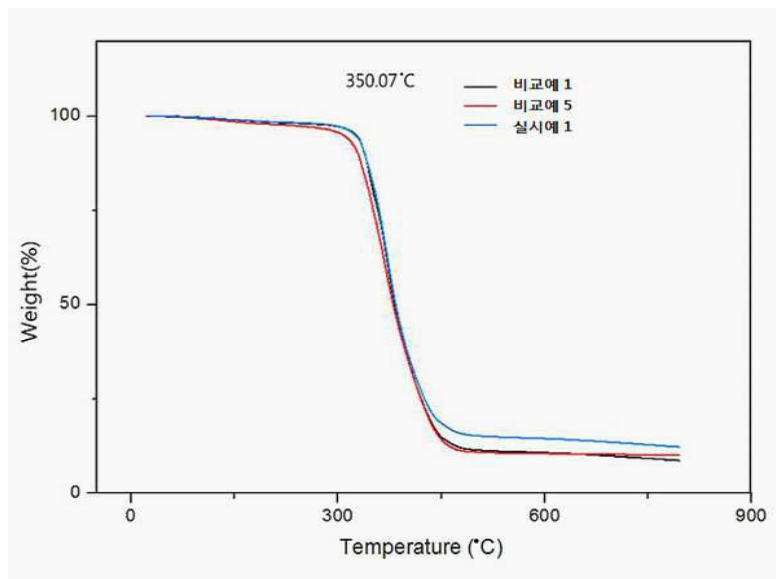
도면4



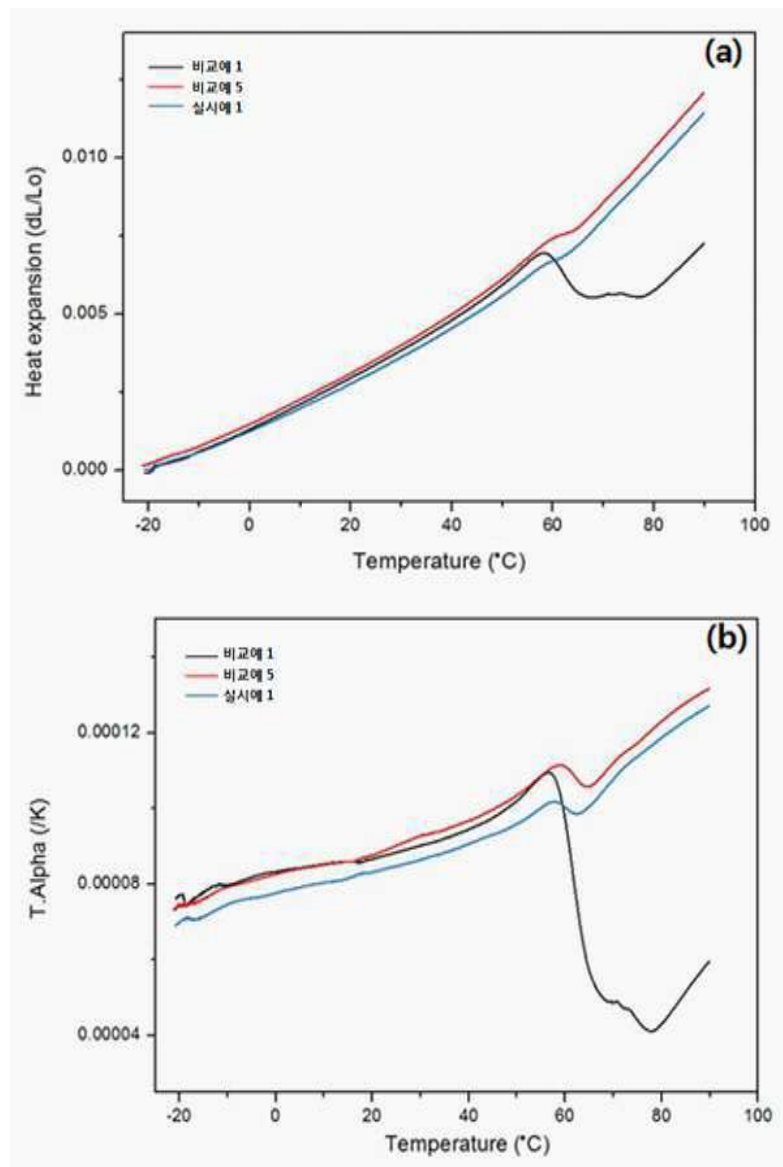
도면5



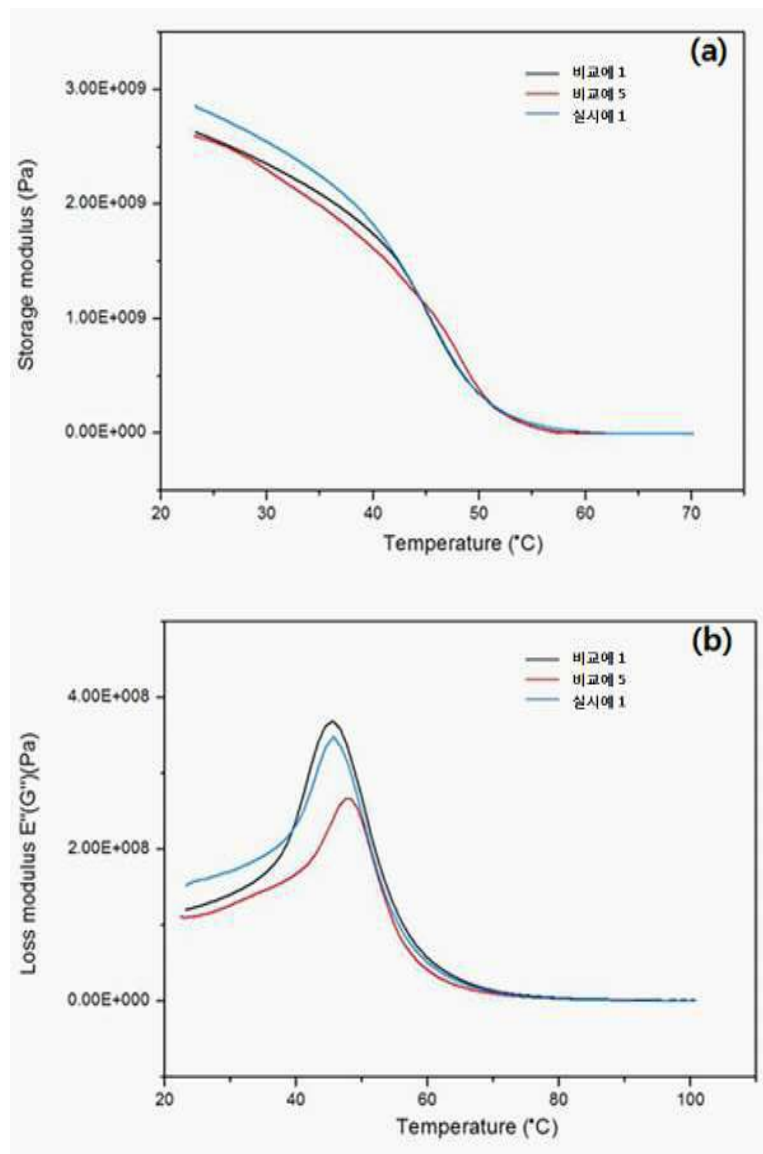
도면6



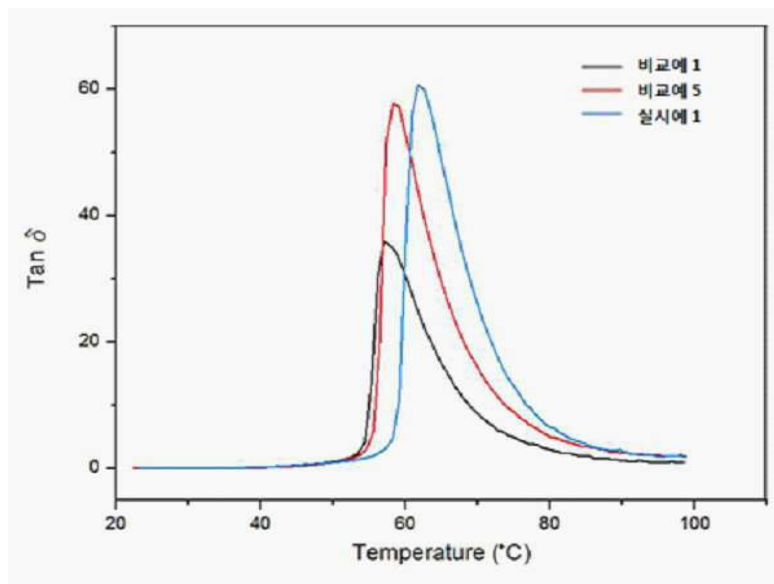
도면7



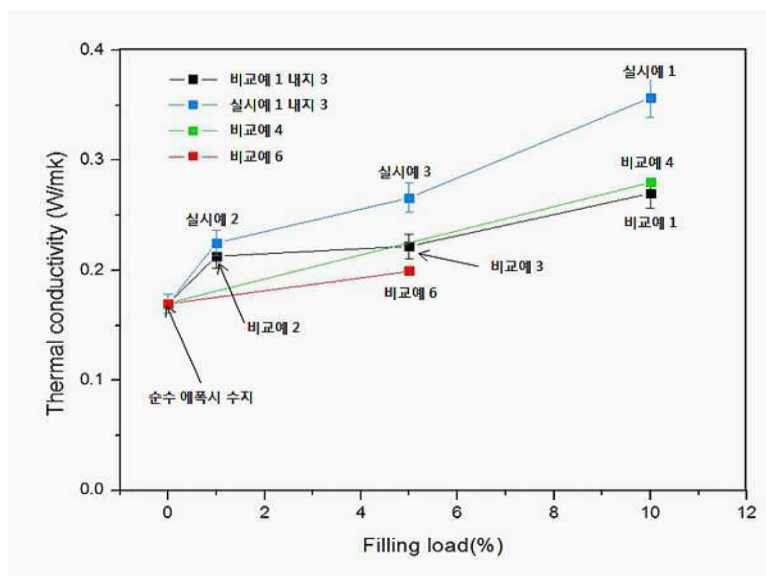
도면8



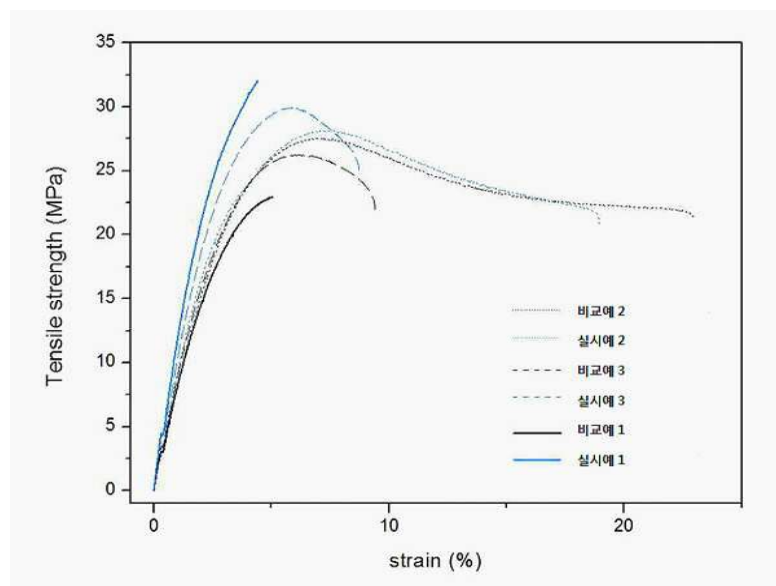
도면9



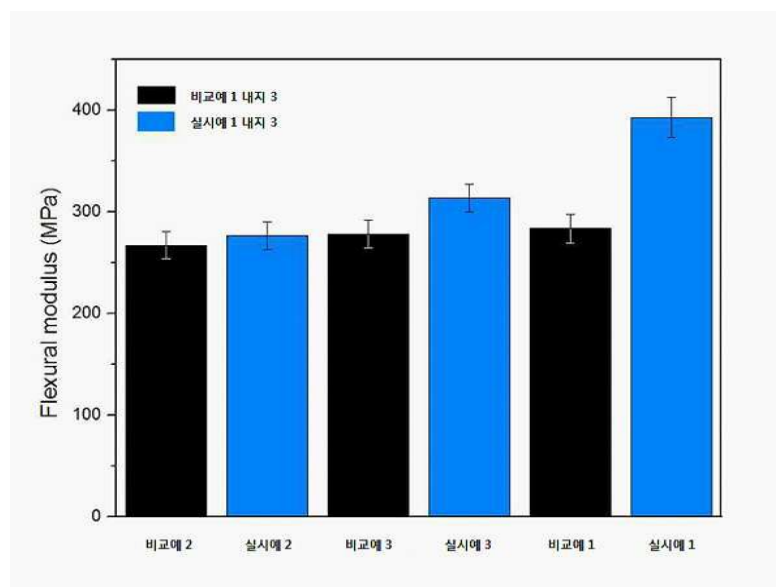
도면10



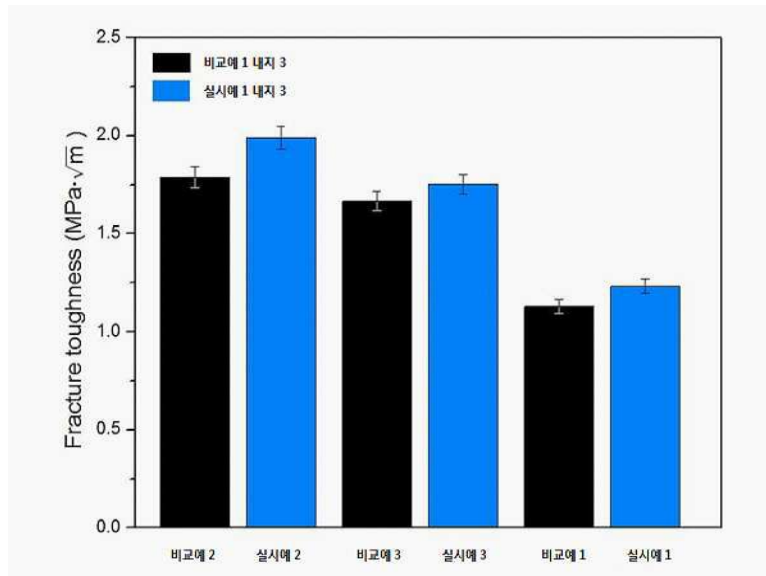
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0050,

【변경전】

폴리아미도민(low viscosity polyamidoamine)을

【변경후】

폴리아미도아민(low viscosity polyamidoamine)을