



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년06월09일  
 (11) 등록번호 10-1527164  
 (24) 등록일자 2015년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08L 79/08 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)  
 C08L 101/12 (2006.01) H01B 1/20 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0152966  
 (22) 출원일자 2013년12월10일  
 심사청구일자 2013년12월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020130053203 A\*  
 JP2010043134 A\*  
 JP2013028661 A  
 KR1020130118078 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**김용석**  
 대전 유성구 엑스포로 448, 203동 1304호 (전민동, 엑스포아파트)  
**이주영**  
 대전 유성구 대학로 99, 학생생활관 7동 713호 (궁동, 충남대학교)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 10 항

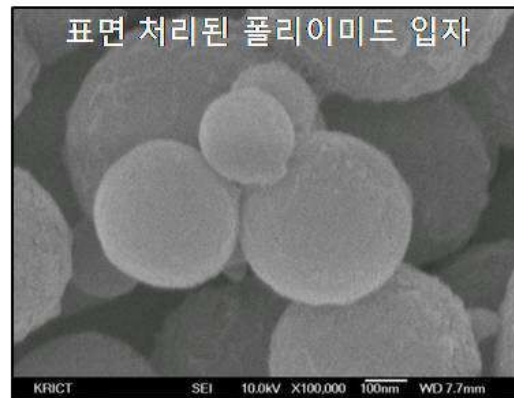
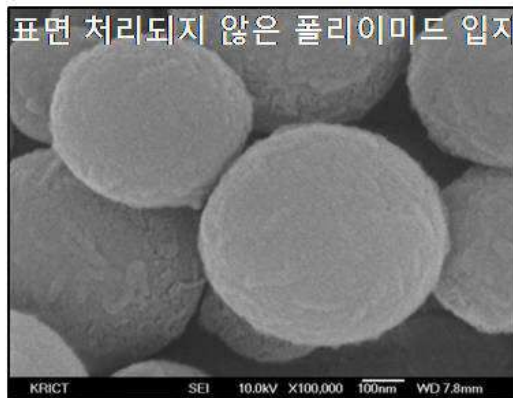
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 내열성 수지; 계면 접착력 향상을 위하여 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및 열전도성 필러;를 포함하는 고분자 복합체를 제공한다. 본 발명에 따른 고분자 복합체는 내열성 수지 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시킴으로써, 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러가 위치하여 우수한 열전도성을 확보할 수 있다. 또한, 상기 열전도성 필러를 박리시켜 사용하게 되면 필러의 표면적이 증가하고, 이에 따라 적은 양의 필러를 도입하여도 높은 열전도성을 확보할 수 있다. 나아가, 고중량 및 고가인 열전도성 필러의 사용량을 줄여 재료의 경량화 및 원가를 절감할 수 있기 때문에 전자부품산업, 반도체 산업 등에 사용되는 방열판, 방열시트 등의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**정주연**

경북 경산시 경산로 21, 105동 1007호 (옥곡동, 서부부영1차조은마을)

**김병각**

대전 서구 월평동로 83, 105동 1105호 (월평동, 다모아아파트)

**유영재**

서울 송파구 오금로35길 17, 28동 1303호 (오금동, 현대아파트)

**김진수**

대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)

**홍성권**

대전 유성구 지족로 362, 310동 1302호 (지족동, 반석마을3단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1302-D0
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	모바일산업용 고내열 핵심 화학소재 개발
기여율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

내열성 수지;

계면 접촉력 향상을 위하여 입자 표면에 카르복시기 및 아미드기를 가지는 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및

열전도성 필러;를 포함하는 고분자 복합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내열성 수지의 함량은 전체 고분자 복합체에 대하여 35 내지 45 중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 복합체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열전도성 필러는 박리된 것을 특징으로 하는 고분자 복합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열전도성 필러의 함량은 전체 고분자 복합체에 대하여 1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 복합체.

#### 청구항 5

입자 표면에 카르복시기 및 아미드기를 가지는 폴리이미드 입자를 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 준비된 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%, 열전도성 필러 및 내열성 수지를 혼합하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 혼합물을 몰드에 도포하는 단계(단계 3);를 포함하는 제1항의 고분자 복합체의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 폴리이미드 입자의 준비는,

폴리이미드 입자를 수산화칼륨 용액에 넣고 분산시키는 단계(단계 a);

상기 단계 1의 폴리이미드 입자가 분산된 용액에서 수산화칼륨을 제거하는 단계(단계 b); 및

상기 단계 2의 용액을 pH 1~2로 산성화시키는 단계(단계 c);를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 열전도성 필터는 박리하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자 복합체의 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 열전도성 필터의 함량은 전체 혼합물에 대하여 1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 복합체의 제조방법.

**청구항 9**

내열성 수지;

입자 표면에 카르복시기 및 아미드기를 가지는 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및

열전도성 필터;를 포함하는 열전도성 고분자 조성물.

**청구항 10**

제1항의 고분자 복합체를 이용한 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 전자기기 및 반도체 소자의 소형화, 경량화, 고기능화에 따라 부품이 고밀도화 및 고집적화되어 더 많은 열이 발생하는데, 이러한 열로 인해 소자의 기능이 저하될 뿐만 아니라 주변 소자의 오작동 및 부품 기능의 저하 등의 원인이 될 수 있다. 이에, 전자기기의 수명 및 성능 감소의 주된 원인인 열 방출 문제를 해결할 수 있는 방열 소재의 개발 필요성이 증가하고 있다.

[0003] 또한, 자동차의 경량화에 따라 많은 플라스틱 부품들이 자동차 실내뿐 아니라 엔진 룸 등 매우 높은 온도 환경에 노출되고 있다. 이러한 추세를 통해 자동차용 소재에서도 고온에서 방열 특성을 가지는 고분자 복합체의 요구가 증가되고 있다는 것을 알 수 있다.

[0004] 일반적으로 고분자 기반 방열 소재는 열전도성이 높은 세라믹 혹은 탄소계 필터를 매트릭스인 고분자 물질과 복합화하는 것으로 구성된다. 이러한 고분자 복합체의 구성에서 세라믹 또는 탄소계 필터 물질은 열전도성이 우수하나 고분자 매트릭스에 분산하기 매우 어렵고, 고분자 매트릭스는 가공성이 우수하나 열전도성은 낮아 서로 단점을 보완할 수 있기 때문에 사용된다.

[0005] 상기와 같은 열전도성 고분자 복합체를 제조하는 일례를 살펴보면, 일본특허 제2013-028661호에서는 수지 조성물 및 그것으로 된 성형체가 개시된 바 있다. 상세하게는, 열가소성 수지(A)와 열전도성 필러(B)와 유동성 개선제(C)와 삼차원 침상 금속 산화물(D)을 함유하고, 유동성 개선제(C)가 (a) 또는(b) 이며, 삼차원 침상 금속 산화물(D)의 함유량이, (B)와(D)의 합계에 대해 10~50 용량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물에 관한 것이다. 이때, 상기 (a) 또는 (b)는 다음과 같다. (a)는 유동성 개선제(C)가 다관능성 알릴 화합물(C1)이며, 그 함유량이 (A)와 (B)와 (C)와 (D)의 합계에 대해 3~20 용량%이다. (b)는 유동성 개선제(C)가 다이머 산 베이스 열가소성 수지(C2)이며, 그 함유량이 (A)와 (B)와 (C)와 (D)의 합계에 대해 5~35 용량%이다.

[0006] 그러나, 상기와 같이 열전도성 고분자 복합체를 제조하게 되면, 열전도성 필러가 고분자 복합체에 침강되어 묻쳐있는 문제가 발생하며, 이에 따라 고분자 매트릭스 내에서 열이 효과적으로 통과하기 위한 포논의 이동 통로를 확보하기 어렵기 때문에 고분자 복합체의 열전도성이 떨어지는 문제가 있다. 따라서, 열전도성이 높은 고분자 복합체를 만들기 위해서는 포논의 이동 통로를 확보해야 한다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 열전도성 고분자 복합체에 대하여 연구하던 중, 포논의 이동 통로를 확보하기 위해 고분자 매트릭스 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시키고, 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러가 위치하게 함으로써 우수한 열전도성이 확보된 고분자 복합체를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

### **발명의 내용**

#### **해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 열전도성 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

#### **과제의 해결 수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] 내열성 수지;

[0011] 계면 접착력 향상을 위하여 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및

[0012] 열전도성 필러;를 포함하는 고분자 복합체를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 표면 처리된 폴리이미드 입자를 준비하는 단계(단계 1);

[0015] 상기 단계 1에서 준비된 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%, 열전도성 필러 및 내열성 수지를 혼합하는 단계(단계 2); 및

[0016] 상기 단계 2의 혼합물을 몰드에 도포하는 단계(단계 2);를 포함하는 고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 나아가, 본 발명은

[0018] 내열성 수지;

[0019] 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및

[0020] 열전도성 필러;를 포함하는 열전도성 고분자 조성물을 제공한다.

[0021] 더욱 나아가, 본 발명은

[0022] 상기의 고분자 복합체를 이용한 성형품을 제공한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따른 고분자 복합체는 내열성 수지 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시킴으로써, 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러가 위치하여 우수한 열전도성을 확보할 수 있다. 또한, 상기 열전도성 필러를 박리시켜 사용하게 되면 필러의 표면적이 증가하고, 이에 따라 적은 양의 필러를 도입하여도 높은 열전도성을 확보할 수 있다. 나아가, 고중량 및 고가인 열전도성 필러의 사용량을 줄여 재료의 경량화 및 원가를 절감할 수 있기 때문에 전자부품산업, 반도체 산업 등에 사용되는 방열판, 방열 시트 등의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 제조예 1에서 제조된 폴리이미드 입자를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 고분자 복합체를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 본 발명은

[0026] 내열성 수지;

[0027] 계면 접착력 향상을 위하여 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및

[0028] 열전도성 필러;를 포함하는 고분자 복합체를 제공한다.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 고분자 복합체에 대하여 상세히 설명한다.

[0030] 종래의 열전도성 고분자 복합체는 열전도성 필러가 고분자 복합체에 침강되어 뭉쳐있는 문제가 발생하며, 이에 따라 고분자 매트릭스 내에서 열이 효과적으로 통과하기 위한 포논의 이동 통로를 확보하기 어렵기 때문에 고분자 복합체의 열전도성이 떨어지는 문제가 있다.

[0031] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 포논의 이동 통로를 확보하고자 고분자 매트릭스 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시켰으며, 상기 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러를 위치시켜 우수한 열전도성이 확보된 열전도성 고분자 복합체를 제공한다.

[0032] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자는 표면 처리를 통해 폴리이미드 입자 표면에 카르복시기(-COOH) 및 아미드(-NHCO-)기가 형성되어 접착성이 향상된 폴리이미드 입자로써, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자는 고분자 매트릭스인 내열성 수지 내부에 분산되고, 상기 폴리이미드 입자 표면에 열전도성 필러가 부착되어 포논의 이동 통로를 효과적으로 확보할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량은 전체 고분자 복합체에 대

하여 45 내지 65 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량이 전체 고분자 복합체에 대하여 45 중량% 미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 65 중량%를 초과하는 경우에는 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0034] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경은 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 만약, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경이 0.01  $\mu\text{m}$  미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 성형성이 떨어지는 문제가 있다.

[0035] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 내열성 수지는 200  $^{\circ}\text{C}$  이상의 고온에서 기계적 및 전기적 성질을 포함하는 물리적 성질을 유지할 수 있는 고분자 물질이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 폴리에테르이미드(Polyetherimide)계 수지, 폴리아마이드이미드(Polyamideimide)계 수지, 폴리아마이드(Polyamide)계 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 고분자 복합체는 표면 처리된 폴리이미드 입자를 포함하므로, 폴리이미드와 화학적 구조가 유사한 폴리에테르이미드(Polyetherimide)계 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 내열성 수지의 함량은 전체 고분자 복합체에 대하여 35 내지 45 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 내열성 수지의 함량이 전체 고분자 복합체에 대하여 35 중량% 미만일 경우에는 고분자 복합체를 형성할 때 성형성이 떨어지는 문제가 있으며, 45 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 수지를 포함함으로써, 열전도성이 떨어지는 문제가 있다.

[0037] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 열전도성 필러는 보론 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄 옥사이드, 아연 옥사이드 및 마그네슘 옥사이드 등일 수 있다.

[0038] 이때, 상기 열전도성 필러의 함량은 전체 고분자 복합체에 대하여 1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 열전도성 필러의 함량이 전체 고분자 복합체에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 고분자 복합체의 열전도성이 현저히 떨어지는 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 열전도성 필러의 높은 가격 때문에 경제적이 지 못한 문제가 있다.

[0039] 또한, 상기 열전도성 필러는 박리된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 열전도성 필러를 박리하여 사용하게 되면 넓은 표면적으로 인하여 적은 양의 필러만으로도 우수한 열전도성을 확보할 수 있다.

[0040] 외부에서 공급된 열이 고분자 내에서 이동하는 경우, 열 저항체인 고분자는 열을 전달할 수 있는 매개체가 없으므로 고분자 내에서 이동하는 열은 대부분 손실된다. 이때, 고분자 내에 열전도성 필러가 포함될 경우에는 상기 필러가 외부에서 공급된 열을 전달하는 매개체가 되어 열이 외부로 이동할 수 있게 된다. 따라서, 외부에서 공급된 열이 열전도성 필러와 접촉율이 늘어나면 더욱 효과적으로 열전도가 이루어져 외부로 방출할 수 있게 된다. 또한, 외부에서 공급된 열을 일정한 방향으로 전달시키고자 하는 방향성을 고려하기 위해, 예를 들면, Y축 방향으로 열이 효과적으로 전달되기 위해서는 고분자 내에 포함되어 있는 필러가 Y축 방향으로 정렬되면 일정한 방향성을 가지게 되므로 더욱 효과적이다. 이러한 열전도성 필러를 박리하게 되면 표면적이 넓어지므로 적은 양의 필러만으로도 우수한 열전도성을 확보할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은

[0042] 표면 처리된 폴리이미드 입자를 준비하는 단계(단계 1);

[0043] 상기 단계 1에서 준비된 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%, 열전도성 필러 및 내열성 수지를 혼합하는 단계(단계 2); 및

[0044] 상기 단계 2의 혼합물을 몰드에 도포하는 단계(단계 3);를 포함하는 고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

- [0045] 이하, 본 발명에 따른 고분자 복합체의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0046] 먼저, 본 발명에 따른 고분자 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 표면 처리된 폴리이미드 입자를 준비하는 단계이다.
- [0047] 종래의 열전도성 고분자 복합체는 열전도성 필러가 고분자 복합체에 침강되어 묻쳐있는 문제가 발생하며, 이에 따라 고분자 매트릭스 내에서 열이 효과적으로 통과하기 위한 포논의 이동 통로를 확보하기 어렵기 때문에 고분자 복합체의 열전도성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0048] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 포논의 이동 통로를 확보하고자 고분자 매트릭스 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시킨다.
- [0049] 이에, 상기 단계 1에서는 표면 처리된 폴리이미드 입자를 준비하여 고분자 복합체에 사용함으로써, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러를 위치시켜 우수한 열전도성이 확보된 열전도성 고분자 복합체를 제공할 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 단계 1의 표면 처리된 폴리이미드 입자는 표면 처리를 통해 폴리이미드 입자 표면에 카르복시기(-COOH) 및 아미드(-NHCO-)기가 형성되어 접착성이 향상된 폴리이미드 입자로서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자는 고분자 매트릭스인 내열성 수지 내부에 분산되고, 상기 폴리이미드 입자 표면에 열전도성 필러가 부착되어 포논의 이동 통로를 효과적으로 확보할 수 있다.
- [0051] 이때, 상기 단계 1의 폴리이미드 입자의 표면 처리는 일례로써, 염기성 수용액 또는 산 수용액을 사용하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 수산화칼륨(KOH) 및 염산(HCl)을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 단계 1의 폴리이미드 입자의 준비는 일반적으로 사용되는 입자의 제조방법을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 졸-겔법, 공침법 및 초음파 분무 열분해법 등을 수행하여 준비할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 초음파 분무 열분해법을 수행하여 준비할 수 있다.
- [0053] 상기 졸-겔법의 경우에는 가수 분해 조건이 복잡하며 pH 범위에 따라 고용한계도 좁을 뿐만 아니라, 촉매의 조건도 복잡하다. 또한, 상기 공침법의 경우에는 pH의 불균일로 조성적 편석이 발생하여 조성적으로 불균일하며 분말의 응집이 많고 입자 형태도 불규칙하다. 반면, 상기 초음파 분무 열분해법은 입자 크기가 균일하고 응집이 없으며, 입자의 형태가 구형으로 균일하게 제조되는 장점이 있다.
- [0054] 일례로써, 상기 폴리이미드 입자를 초음파 분무 열분해법으로 수행하여 준비하는 경우에는 상기 초음파의 주파수는 10 kHz 내지 5 MHz일 수 있으며, 상기 초음파 분무 열분해법이 수행되는 온도는 400 내지 800 °C일 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 단계 1의 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경은 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 1의 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경이 0.01  $\mu\text{m}$  미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 성형성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0056] 다음으로, 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%, 열전도성 필러 및 내열성 수지를 혼합하는 단계이다.
- [0057] 상기 단계 2에서는 고분자 매트릭스로서 내열성 수지와 상기 단계 1에서 준비된 표면 처리된 폴리이미드 입자 및 열전도성 필러를 혼합하여 혼합물을 제조한다.
- [0058] 구체적으로, 상기 단계 2에서 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량은 전체 혼합물에 대하여 45 내지 65 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량이 전체 혼합물에 대하여 45 중량% 미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 65 중량%를 초



과하는 경우에는 물성이 저하되는 문제가 있다.

- [0059] 또한, 상기 단계 2의 열전도성 필러는 보론 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄 옥사이드, 아연 옥사이드 및 마그네슘 옥사이드 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 보론 나이트라이드를 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0060] 이때, 상기 단계 2에서 열전도성 필러의 함량은 전체 혼합물에 대하여 1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 열전도성 필러의 함량이 전체 혼합물에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 제조되는 고분자 복합체의 열전도성이 현저히 떨어지는 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 열전도성 필러의 높은 가격 때문에 경제적이지 못한 문제가 있다.
- [0061] 또한, 상기 단계 2의 열전도성 필러는 박리된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 단계 2의 열전도성 필러를 박리하여 사용하게 되면 넓은 표면적으로 인하여 적은 양의 필러만으로도 우수한 열전도성을 확보할 수 있다.
- [0062] 외부에서 공급된 열이 고분자 내에서 이동하는 경우, 열 저항체인 고분자는 열을 전달할 수 있는 매개체가 없으므로 고분자 내에서 이동하는 열은 대부분 손실된다. 이때, 고분자 내에 열전도성 필러가 포함될 경우에는 상기 필러가 외부에서 공급된 열을 전달하는 매개체가 되어 열이 외부로 이동할 수 있게 된다. 따라서, 외부에서 공급된 열이 열전도성 필러와 접촉율이 늘어나면 더욱 효과적으로 열전도가 이루어져 외부로 방출할 수 있게 된다. 또한, 외부에서 공급된 열을 일정한 방향으로 전달시키고자 하는 방향성을 고려하기 위해, 예를 들면, Y축 방향으로 열이 효과적으로 전달되기 위해서는 고분자 내에 포함되어 있는 필러가 Y축 방향으로 정렬되면 일정한 방향성을 가지게 되므로 더욱 효과적이다. 이를 위해, 상기 필러를 박리하여 표면적이 넓은 열전도성 필러를 사용할 수 있다.
- [0063] 나아가, 상기 열전도성 필러의 박리는 일례로써, 초음파 분해를 통해 수행될 수 있다. 상기 필러를 용매와 혼합하고 초음파 분해시킬 수 있다. 이때, 초음파 분해는 24 내지 60 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 단계 2의 내열성 수지는 200 °C 이상의 고온에서 기계적 및 전기적 성질을 포함하는 물리적 성질을 유지할 수 있는 고분자 물질이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 폴리에테르이미드(Polyetherimide)계 수지, 폴리아마이드이미드(Polyamideimide)계 수지, 폴리아마이드(Polyamide)계 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 고분자 복합체는 표면 처리된 폴리이미드 입자를 포함하므로, 폴리이미드와 화학적 구조가 유사한 폴리에테르이미드(Polyetherimide)계 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 이때, 상기 단계 2에서 내열성 수지의 함량은 전체 혼합물에 대하여 35 내지 45 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 내열성 수지의 함량이 전체 혼합물에 대하여 35 중량% 미만일 경우에는 고분자 복합체를 형성할 때 성형성이 떨어지는 문제가 있으며, 45 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 수지를 포함함으로써, 열전도성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0066] 다음으로, 본 발명에 따른 고분자 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 혼합물을 몰드에 도포하는 단계이다.
- [0067] 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 혼합물을 원하는 형태, 두께 및 크기를 가지는 몰드에 도포하여 고분자 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0068] 구체적으로, 상기 단계 3의 몰드는 제조하고자 하는 형태, 두께 및 크기를 가지는 몰드이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 일례로써 유리판 또는 실리콘 시트를 사용할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 단계 3에서 혼합물을 몰드에 도포하고 난 후, 20 내지 200 °C의 온도에서 건조 및 열처리를 수행할 수 있다. 일례로써, 20 내지 60 °C의 온도에서 건조과정을 수행하고 난 후, 60 내지 200 °C의 온도에서 열처리

를 수행하여 고분자 복합체를 제조할 수 있다.

- [0070] 나아가, 본 발명은
- [0071] 내열성 수지;
- [0072] 표면 처리된 폴리이미드 입자 45 내지 65 중량%; 및
- [0073] 열전도성 필러;를 포함하는 열전도성 고분자 조성물을 제공한다.
- [0074] 이하, 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 대하여 상세히 설명한다.
- [0075] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물은 포논의 이동 통로를 확보하고자 고분자 매트릭스 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시켰으며, 상기 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러를 위치시켜 우수한 열전도성이 확보된 열전도성 고분자 조성물이다.
- [0076] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자는 표면 처리를 통해 폴리이미드 입자 표면에 카르복시기(-COOH) 및 아미드(-NHCO-)기가 형성되어 접착성이 향상된 폴리이미드 입자로서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자는 고분자 매트릭스인 내열성 수지 내부에 분산되고, 상기 폴리이미드 입자 표면에 열전도성 필러가 부착되어 포논의 이동 통로를 효과적으로 확보할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량은 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 45 내지 65 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 함량이 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 45 중량% 미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 65 중량%를 초과하는 경우에는 물성이 저하되는 문제가 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경은 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 만약, 상기 표면 처리된 폴리이미드 입자의 직경이 0.01  $\mu\text{m}$  미만일 경우에는 고분자 매트릭스 내에서 포논의 이동 통로를 확보하기 어려운 문제가 있으며, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 성형성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 내열성 수지는 200  $^{\circ}\text{C}$  이상의 고온에서 기계적 및 전기적 성질을 포함하는 물리적 성질을 유지할 수 있는 고분자 물질이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 폴리에테리미드(Polyetherimide)계 수지, 폴리아마이드이미드(Polyamideimide)계 수지, 폴리아마이드(Polyamide)계 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 본 발명의 고분자 조성물은 표면 처리된 폴리이미드 입자를 포함하므로, 폴리이미드와 화학적 구조가 유사한 폴리에테리미드(Polyetherimide)계 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0080] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 내열성 수지의 함량은 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 35 내지 45 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 내열성 수지의 함량이 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 35 중량% 미만일 경우에는 고분자 조성물을 성형하여 성형체를 제조할 때 성형성이 떨어지는 문제가 있으며, 45 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 수지를 포함함으로써, 열전도성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 열전도성 고분자 조성물에 있어서, 상기 열전도성 필러는 보론 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄 옥사이드, 아연 옥사이드 및 마그네슘 옥사이드 등일 수 있다.

- [0082] 이때, 상기 열전도성 필러의 함량은 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 열전도성 필러의 함량이 전체 열전도성 고분자 조성물에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 고분자 조성물의 열전도성이 현저히 떨어지는 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 열전도성 필러의 높은 가격 때문에 경제적이지 못한 문제가 있다.
- [0083] 또한, 상기 열전도성 필러는 박리된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 필러를 박리하여 사용하게 되면 넓은 표면적으로 인하여 적은 양의 필러만으로도 우수한 열전도성을 확보할 수 있다.
- [0084] 외부에서 공급된 열이 고분자 내에서 이동하는 경우, 열 저항체인 고분자는 열을 전달할 수 있는 매개체가 없으므로 고분자 내에서 이동하는 열은 대부분 손실된다. 이때, 고분자 내에 열전도성 필러가 포함될 경우에는 상기 필러가 외부에서 공급된 열을 전달하는 매개체가 되어 열이 외부로 이동할 수 있게 된다. 따라서, 외부에서 공급된 열이 열전도성 필러와 접촉율이 늘어나면 더욱 효과적으로 열전도가 이루어져 외부로 방출할 수 있게 된다. 또한, 외부에서 공급된 열을 일정한 방향으로 전달시키고자 하는 방향성을 고려하기 위해, 예를 들면, Y축 방향으로 열이 효과적으로 전달되기 위해서는 고분자 내에 포함되어 있는 필러가 Y축 방향으로 정렬되면 일정한 방향성을 가지게 되므로 더욱 효과적이다. 이를 위해, 상기 필러를 박리하여 표면적을 넓혀 사용할 수 있다.
- [0085] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0086] 상기의 고분자 복합체를 이용한 성형품을 제공한다.
- [0087] 본 발명에 따른 고분자 복합체를 포함하는 성형품은, 내열성 수지 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시킴으로써, 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러가 위치하여 우수한 열전도성을 가지는 성형품을 제조할 수 있다.
- [0088] 이에 따라, 고중량 및 고가인 열전도성 필러의 사용량을 줄여 재료의 경량화 및 원가를 절감할 수 있어, 전자부품산업, 반도체 산업 등에 사용되는 방열관, 방열시트 등의 제조에 유용할 수 있다.
- [0089] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0090] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0091] <제조예 1> 표면 처리된 폴리이미드 입자의 제조
- [0092] 단계 1: 교반기 및 질소 주입 장치가 부착된 2,000 mL의 반응기에 질소 가스를 서서히 통과시키면서 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 45.901 g(0.229 mol)을 반응 용매인 디메틸아세트아미드(DMAc) 921.14 mL에 용해시킨 후, 질소 가스를 통과시키면서 피로켈리트산이무수물(PMDA) 50 g(0.229 mol)을 넣고, 24 시간 동안 0 °C에서 중합하여 폴리이미드산(PMDA+ODA)을 제조하였다.
- [0093] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 폴리이미드산 용액을 디메틸아세트아미드(DMAc) 용매에 희석하여 폴리이미드산의 함량이 0.5 중량%인 용액으로 제조한 후, 이를 시료 챔버에 주입하고, 초음파를 주사하여 고분자 액적(Polymer droplet)을 제조하였다.
- [0094] 생성된 고분자 액적(Polymer droplet)은 10 L/min의 유속으로 운반 가스인 질소에 의해서 고온의 퍼니스를 통과하게 되며, 700 °C의 온도에서 열처리하였다. 그 후, 퍼니스의 온도를 하강시켜 포집기에 포집된 입자를 에탄올을 이용하여 필터포를 세척하고 원심 분리하여 폴리이미드 입자를 제조하였다.

- [0095] 단계 3: 수산화칼륨(KOH)을 증류수와 에탄올 부피비 1:1의 혼합 용액에 용해하여 수산화칼륨 용액을 준비한다. 이때, 수산화칼륨의 농도는 0.1 mole/L로 준비하였다. 그 후, 상기 단계 2에서 제조된 폴리이미드 입자 2 g을 수산화칼륨 용액 20 ml에 넣고 초음파를 5 분 동안 주사하여 분산시킨다.
- [0096] 상기 분산시킨 폴리이미드 입자를 포함하는 용액에서 원심 분리과정을 반복하여 수산화칼륨 용액을 제거하고 염산을 사용하여 pH가 약 1~2로 산성화시킨다. 그 후, 증류수를 첨가하여 pH가 약 6~7이 될 때 세척한다. 마지막으로 에탄올로 세척 후 60 °C의 오븐에서 건조하여 표면 처리된 폴리이미드 입자를 제조하였다.
- [0097] <제조예 2> 박리된 보론 나이트라이드 용액의 제조
- [0098] 단계 1: 보론 나이트라이드 0.5 g 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 139.2 g(170 ml)을 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 48 시간 동안 초음파 분산한다. 초음파 분산을 통해 박리된 보론 나이트라이드 용액을 원심 분리기에서 1,500 rpm으로 45 분 동안 원심분리하여 3.476 중량%의 박리된 보론 나이트라이드를 포함하는 용액을 제조하였다.
- [0099] <실시예 1> 고분자 복합체의 제조 1
- [0100] 유리판에 두께 1 mm 실리콘 시트를 깔고 그 위에 10 mm × 10 mm 크기의 틀이 형성되어있는 두께 2 mm 실리콘 시트를 접착한다. 상기 제조예 1에서 제조된 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g, 폴리에테르이미드 용액 0.547 g(20 중량% in DMAc) 및 상기 제조예 2에서 제조된 박리된 보론 나이트라이드 용액 0.236 g을 5 ml 용기에 투입하여 30 분간 초음파 처리한다.
- [0101] 단계 2: 상기 단계 1에서 초음파 처리된 혼합 용액을 실리콘 틀 위에 붓고 질소 분위기 하 40 °C의 온도에서 24 시간 동안 건조시킨다. 그 후, 제조된 시편의 건조를 위해 컨벡션 오븐에서 60 °C, 120 °C, 180 °C의 온도로 각각 1 시간 동안 열처리하여 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0102] <실시예 2> 고분자 복합체의 제조 2
- [0103] 상기 실시예 1의 단계 1에서 박리된 보론 나이트라이드 용액을 0.473 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0104] <실시예 3> 고분자 복합체의 제조 3
- [0105] 상기 실시예 1의 단계 1에서 박리된 보론 나이트라이드 용액을 0.709 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0106] <실시예 4> 고분자 복합체의 제조 4
- [0107] 상기 실시예 1의 단계 1에서 박리된 보론 나이트라이드 용액이 아닌 벌크 상태의 보론 나이트라이드 0.008 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0108] <비교예 1>
- [0109] 상기 실시예 1의 단계 1에서 박리된 보론 나이트라이드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.
- [0110] <비교예 2>
- [0111] 상기 실시예 1의 단계 1에서 폴리에테르이미드 용액은 사용하지 않고, 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g 및

박리된 보론 나이트라이드 용액 0.139 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0112]

<비교예 3>

[0113]

상기 실시예 1의 단계 1에서 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g, 폴리에테르이미드 용액 0.042 g(20 중량% in DMAc) 및 박리된 보론 나이트라이드 용액 0.146 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0114]

<비교예 4>

[0115]

상기 실시예 1의 단계 1에서 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g, 폴리에테르이미드 용액 0.090 g(20 중량% in DMAc) 및 박리된 보론 나이트라이드 용액 0.155 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0116]

<비교예 5>

[0117]

상기 실시예 1의 단계 1에서 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g, 폴리에테르이미드 용액 0.203 g(20 중량% in DMAc) 및 박리된 보론 나이트라이드 용액 0.175 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0118]

<비교예 6>

[0119]

상기 실시예 1의 단계 1에서 표면 처리된 폴리이미드 입자 0.156 g, 폴리에테르이미드 용액 0.349 g(20 중량% in DMAc) 및 박리된 보론 나이트라이드 용액 0.201 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0120]

<비교예 7>

[0121]

상기 실시예 1의 단계 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 표면 처리된 폴리이미드 입자가 아닌, 상기 제조예 1의 단계 2까지를 통하여 제조된 표면 처리되지 않은 폴리이미드 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 복합체를 제조하였다.

[0122]

<실험예 1> 주사 전자 현미경 관찰

[0123]

본 발명에 따른 폴리이미드 입자 및 고분자 복합체의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 제조예 1에서 제조된 폴리이미드 입자 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고분자 복합체를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0124]

도 1에 나타난 바와 같이, 표면 처리되지 않은 폴리이미드 입자는 구의 형태인 것을 확인할 수 있었으며, 표면 처리 후에도 폴리이미드 입자의 구의 형태는 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0125]

또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 표면 처리된 폴리이미드 입자를 사용하여 제조된 고분자 복합체인 실시예 1 내지 3의 주사 전자 현미경 사진을 살펴보면, 표면 처리된 폴리이미드 입자가 내열성 수지인 폴리에테르이미드 수지 내부에 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전도성 필러인 박리된 보론 나이트라이드가 폴리이미드 입자 사이사이에 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0126]

이에 따라, 포논의 이동 통로를 확보할 수 있으며 우수한 열전도성을 확보할 수 있다.

[0127] <실험예 2> 열확산도 분석

[0128] 본 발명에 따른 고분자 복합체의 열전도도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 고분자 복합체를 제논 플래쉬 분석기(NETZCH사, LFA447 nano flash)를 사용하여 두께 방향으로 열확산도를 측정하여 열전도도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0129] 이때, 열전도도는 레이저 플래쉬(Laser flash) 법에 따라 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0130] <수학적 식 1>

[0131] 열전도도( $\kappa$ ) = 열확산도( $\alpha$ ) × 비열( $C_p$ ) × 밀도( $\rho$ )

표 1

[0132]

	내열성 수지(PEI) (중량%)	폴리이미드 입자 (중량%)	폴리이미드 입자의 표면처리 유·무	필러 (중량%)	필러의 박리 유·무	열전도도 (W/m·K)	필름 상태
실시예 1	40.0	57.0	유	3.0	유	1.131	양호
실시예 2	38.8	55.4	유	5.8	유	1.213	양호
실시예 3	37.8	53.7	유	8.5	유	1.784	양호
실시예 4	40.0	57.0	유	3.0	무	0.756	양호
비교예 1	41.3	58.7	유	0.0	-	0.209	양호
비교예 2	0.0	97.0	유	3.0	유	-	공극 형성
비교예 3	5.0	92.0	유	3.0	유	-	공극 형성
비교예 4	10.0	87.0	유	3.0	유	-	공극 형성
비교예 5	20.0	77.0	유	3.0	유	-	공극 형성
비교예 6	30.0	67.0	유	3.0	유	-	공극 형성
비교예 7	40.0	57.0	무	3.0	유	-	공극 형성

[0133] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 표면 처리된 폴리이미드 입자를 45 내지 65 중량%를 포함하는 실시예 1 내지 4에서 제조된 고분자 복합체는 우수한 열전도도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 필러로써 박리된 보론 나이트라이드를 사용하여 제조된 고분자 복합체인 실시예 1 내지 3의 경우에는 1.131 내지 1.784 W/m·K의 우수한 열전도도를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0134] 한편, 필러를 포함하지 않고 제조된 고분자 복합체인 비교예 1의 경우에는 0.209 W/m·K의 낮은 열전도도를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 또한, 표면 처리된 폴리이미드 입자를 67 내지 97 중량% 포함하여 제조된 고분자 복합체인 비교예 2 내지 6의 경우에는 고분자 복합체 내부에 공극이 형성되어 열전도도를 측정할 수 없는 문제가 발생하였다.

[0136] 나아가, 표면 처리되지 않은 폴리이미드 입자를 포함하여 제조된 고분자 복합체인 비교예 7의 경우에도 고분자 복합체 내부에 공극이 형성되어 열전도도를 측정할 수 없는 문제가 발생하였다.

[0137] 따라서, 본 발명에 따른 고분자 복합체는 내열성 수지 내에 표면 처리된 폴리이미드 입자를 분산시킴으로써, 분산된 폴리이미드 입자에 의해 배제된 고분자 매트릭스 내부 공간에 열전도성 필러가 위치하여 우수한 열전도성을 확보할 수 있었다.

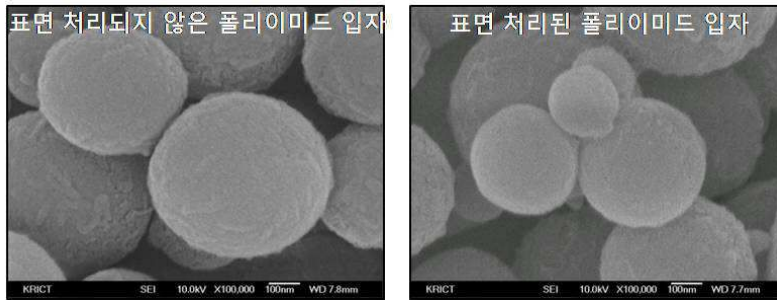


[0138] 또한, 상기 열전도성 필러를 박리시켜 사용하게 되면 필러의 표면적이 증가하고, 이에 따라 적은 양의 필러를 도입하여도 높은 열전도성을 확보할 수 있었다.

[0139] 이에 따라, 고중량 및 고가인 열전도성 필러의 사용량을 줄여 재료의 경량화 및 원가를 절감할 수 있기 때문에 전자부품산업, 반도체 산업 등에 사용되는 방열판, 방열시트 등의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

### 도면

#### 도면1



#### 도면2

