



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0116599
(43) 공개일자 2016년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/20 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/20 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0044557
(22) 출원일자 2015년03월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
미즈사키 소이치로
경기도 수원시 영통구 청명북로 81, 407동 703호
(영통동, 영통주공4단지)
이상의
경기도 화성시 동탄숲속로 68, 861동 1301호 (능
동, 숲속마을자연앤데시아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

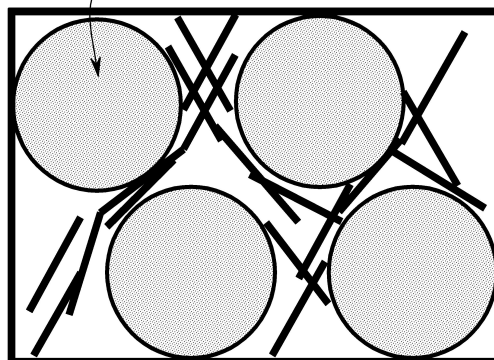
(54) 발명의 명칭 **도전성 복합체 제조용 조성물, 이로부터 제조된 복합체, 및 이를 포함한 전자 소자**

(57) 요약

조성물의 총 중량을 기준으로,
37 중량% 내지 84 중량%의 에폭시;
0.001 중량% 내지 22중량%의 도전성 필러; 및
15 중량% 내지 45 중량%의 열가소성 수지를 포함하고,
상기 열가소성 수지는 25도씨에서 액체이며, 상기 에폭시와 혼합될 수 있으며, 가열에 의해 에폭시 및 도전성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있는 도전성 복합체용 조성물 및 이로부터 제조된 복합체 및 이를 포함한 전자 소자가 제공된다.

대표도 - 도2

열가소성 수지 (e.g. CTBN)에 의한
배제 부피



(72) 발명자

장원석

경기도 화성시 동탄지성로 405, 115동 1101호 (기
산동, 대우푸르지오아파트)

한인택

서울특별시 서초구 신반포로3길 19, 101동 306호
(반포동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037912

부처명 산업통산자원부

연구관리전문기관 산업기술평가원

연구사업명 WPM (world premier materials) 사업

연구과제명 에너지흡수용 나노복합소재 개발

기여율 1/1

주관기관 삼성 SDI

연구기간 2010.09.01~2019.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

조성물의 총 중량을 기준으로,

37 중량% 내지 84 중량%의 에폭시;

0.001 중량% 내지 22중량%의 도전성 필러; 및

15 중량% 내지 45 중량%의 열가소성 수지를 포함하고,

상기 열가소성 수지는 25도씨에서 액체이며, 상기 에폭시와 혼화(miscible)될 수 있으며, 가열에 의해 에폭시 및 전도성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있는 도전성 복합체용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시는, 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지를 포함하고, 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A, 비스페놀F, 디히드록시페닐 디페닐설폰, 디히드록시벤조페논, 디히드록시디페닐의 글리시딜에테르류; 노블락계 에폭시 수지; 및 m- 또는 p-아미노페놀, m- 또는 p-페닐렌 다이아민, 2,4-, 2,6- 또는 3,4-톨루일렌 다이아민, 3,3'- 또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄의 글라이시딜 작용기 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 도전성 복합체용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A의 다이글라이시딜 에테르(DGEBA); 비스페놀 F의 다이글라이시딜 에테르(DGEBF); O,N,N-트라이글라이시딜-파라-아미노페놀(TGPAP); O,N,N-트라이글라이시딜-메타-아미노페놀(TGMAP); 및 N,N,N',N'-테트라글라이시딜다이아미노다이페닐 메탄(TGDDM)로부터 선택되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도전성 필러는, 탄소 나노튜브, 질화붕소 나노 튜브, 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 도전성 금속 필라멘트, 도전성 금속 나노와이어, 도전성 금속 산화물 입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도전성 필러는, 표면에 상기 열가소성 수지와 반응할 수 있는 관능기를 가지지 않는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열가소성 수지는, 카르복시기 말단을 가지고 주쇄에 니트릴기를 가지는 디엔계 코폴리머인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 도전성 필러는, 표면에 카르복시기를 가지지 않는 탄소 나노튜브이고, 상기 열가소성 수지는 카르복시기 말단의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 가열은 50 도씨 내지 180 도씨의 온도에서 수행되는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 조성물은, 상기 열가소성 수지를 26 중량% 내지 40 중량%의 양으로 포함하고, 상기 도전성 필러를 0.005 내지 0.10 중량%의 양으로 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 도메인은 최장 직경이 50 um 이하인 조성물.

청구항 11

제1항의 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 도전성 복합체.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 도전성 복합체는, 상기 열가소성 수지로 이루어진 제1 도메인 및 상기 에폭시와 상기 도전성 필러를 포함하는 제2 도메인을 포함하는 도전성 복합체.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 도전성 복합체는, 전기 전도도가 0.01 S/m 이상인 도전성 복합체.

청구항 14

제11항의 복합체를 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 도전성 복합체 제조용 조성물, 이로부터 제조된 복합체, 및 이를 포함한 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도전성 필러, 예컨대, 탄소나노튜브와 폴리머 매트릭스를 포함한 복합체는 액추에이터 등의 전자 소자에서 그 응용이 연구되고 있다. 최근 주목받고 있는 신축성 또는 웨어러블 전자 소자(stretchable or wearable electronic devices)에 이러한 복합체를 사용하는 것이 제안된 바 있다. 그러나, 이러한 복합체는, 전자 소자에서의 응용에 충분한 전기적 물성 (예컨대, 낮은 접촉 저항 및 높은 전기 전도도 등)을 나타내기 어렵다는 문제가 있다. 이에 대한 해결 방안으로 증가된 양의 도전성 필러를 복합체 내로 도입하고자 하는 시도가 있었다. 그러나, 도전성 필러의 함량이 증가하면, 복합체의 기계적 물성 (예컨대 신축성)이 현저히 저하될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 구현예는 소량의 도전성 필러를 포함한 경우에도 신축성 전자 소자 등에서 이용될 수 있는 수준의 전기적 물성을 나타낼 수 있는 도전성 복합체를 제공할 수 있는 조성물에 대한 것이다.

[0004] 다른 구현에는 전술한 조성물로부터 제조된 도전성 복합체에 대한 것이다.

[0005] 또 다른 구현에는, 이러한 도전성 복합체를 포함하는 전자 소자에 대한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일구현예에서, 도전성 복합체 제조용 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로,

[0007] 37 중량% 내지 84 중량%의 에폭시;

[0008] 0.001 중량% 내지 22 중량%의 도전성 필러; 및

[0009] 15 중량% 내지 45 중량%의 열가소성 수지를 포함하고,

[0010] 상기 열가소성 수지는 25도씨에서 액체이며, 상기 에폭시와 혼화(miscible)될 수 있으며, 가열에 의해 경화되어 에폭시 및 도전성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있다.

[0011] 상기 에폭시는, 분자 당 2개 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A, 비스페놀F, 디히드록시페닐 디페닐설폰, 디히드록시벤조페논, 디히드록시디페닐의 글리시딜에테르류; 노블라계 에폭시 수지; 및 m- 또는 p-아미노페놀, m- 또는 p-페닐렌 다이아민, 2,4-, 2,6- 또는 3,4-톨루일렌 다이아민, 3,3'- 또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄의 글라이시딜 작용기 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A의 다이글라이시딜 에테르(DGEBA); 비스페놀 F의 다이글라이시딜 에테르(DGEBF); 0,N,N-트라이글라이시딜-파라-아미노페놀(TGPAP); 0,N,N-트라이글라이시딜-메타-아미노페놀(TGMAP); 및 N,N,N',N'-테트라글라이시딜다이아미노다이페닐 메탄(TGDDM)로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 도전성 필러는, 탄소 나노튜브, 질화붕소 나노 튜브, 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 도전성 금속 (예컨대, 니켈) 필라멘트, 도전성 금속 (예컨대, 구리 또는 은) 나노 와이어, 도전성 금속 산화물 미립자, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0015] 일구현예에서, 상기 도전성 필러는, 표면에 상기 열가소성 수지와 축합 반응할 수 있는 관능기를 가지지 않는다.

[0016] 상기 열가소성 수지는, 카르복시기 말단을 가지고 주쇄에 니트릴기를 가지는 디엔계 코폴리머일 수 있다.

[0017] 일구현예의 조성물에서, 상기 도전성 필러는, 표면에 카르복시기를 가지지 않는 탄소 나노튜브이고, 상기 열가소성 수지는 카르복시기 말단의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다.

[0018] 상기 가열은 50 도씨 이상 내지 150 도씨 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[0019] 상기 조성물은, 상기 열가소성 수지를 20 중량% 내지 40 중량%의 함량으로 포함하고, 상기 조성물 총 중량을 기준으로 상기 도전성 필러의 함량은 0.004 내지 1 중량%일 수 있다.

[0020] 상기 분리된 도메인은 최장 직경이 50 um 이하일 수 있다.

[0021] 다른 구현예에서는, 전술한 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 도전성 폴리머 복합체가 제공된다.

[0022] 상기 도전성 복합체는, 상기 열가소성 수지를 포함하고 상기 에폭시 및 상기 도전성 필러로부터 분리된 제1 도메인; 및 상기 에폭시 및 상기 도전성 필러를 포함하는 제2 도메인을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 제1 도메인의 최장 직경은 50 um 이하일 수 있다.

[0024] 상기 도전성 복합체는, 전기 전도도가 0.01 S/m 이상일 수 있다.

[0025] 또 다른 구현예에서는 전술한 도전성 복합체를 포함하는 전자 소자가 제공된다.

[0026] 상기 전자 소자는, 신축성 유기 발광 다이오드 디스플레이, 신축성 인체 움직임 센서(human motion sensor), 신축성 인공 근육, 신축성 액추에이터 (actuator) 또는 신축성 반도체일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 일구현예에 따른 도전성 복합체 제조용 조성물은, 기계적 물성 (예컨대, 신축성 등)의 실질적인 저하 없이 감소

된 도전성 입자 함량에서도 향상된 전기적 물성 (예컨대, 낮은 접촉 저항 및 향상된 전기 전도도)을 나타낼 수 있는 복합체를 제조할 수 있다. 제조된 복합체는, 신축, 변형, 또는 접합 가능하거나 전자 소자 또는 복잡한 형상의 전자 부품에서 탄성 도체 또는 인터커넥터 등으로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은, 에폭시 및 도전성 필러만을 포함한 경우, 상분리 없는 복합체 형성을 모식적으로 나타낸 도이다.
- 도 2는, 본 발명의 일구현예에 따른 조성물이 경화에 의해 상분리된 도메인을 형성하고, 이에 따라 제조된 복합체가 도전성 필러가 배제된 부피(excluded volume)를 포함하는 것을 모식적으로 나타내는 도이다.
- 도 3은, 실시예에서, 열가소성 수지 및 탄소 나노튜브의 함량에 따른 복합체의 전기 전도도의 변화를 나타낸 도이다.
- 도 4는 일구현예에 따른 전도성 복합체의 주사 전자 현미경 분석 사진이다.
- 도 5는 CTBN을 추가하지 않은 상분리 없는 전도성 복합체의 주사 전자 현미경 분석 사진이다.
- 도 6는 열가소성 수지 CTBN 부가량에 따른 복합체 전기 전도도 변화를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 구현예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0031] 본 명세서에서, "변형 가능한 기재"라 함은, 탄성 또는 소성 변형 가능한 기재를 포함하며, 변형은, 굴곡 변형 (flexural deformation), 신장 변형 (elongational deformation), 뒤틀림 변형, 전단 (shear) 변형, 압축 변형, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0032] 본 명세서에서, "에폭시 및 전도성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성하는 것"이라 함은, 에폭시 및 전도성 무기 필러의 혼합물의 상과는 구별되는 별도의 도메인(domain)을 형성하는 것을 말한다. 에폭시 및 전도성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성하는 것은 복합체를 주사전자 현미경 등으로 관찰하여 확인할 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서, "에폭시"라 함은, 에폭시 수지와 경화제의 혼합물을 지칭한다. 에폭시가 경화제를 포함하는 경우, 에폭시 수지와 경화제의 종류, 에폭시 수지와 경화제 간의 중량비 등을 필요에 따라 (예컨대, 복합체의 소망하는 기계적 물성을 고려하여) 조절할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 에폭시는, 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 80 중량부의 경화제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0034] 일구현예에서 조성물은, 도전성 복합체를 제조하기 위한 것이다. 상기 조성물은, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로,
- [0035] 37 중량% 내지 84 중량%의 에폭시;
- [0036] 0.001 중량% 내지 22 중량%의 도전성 필러; 및
- [0037] 15 중량% 내지 45 중량%의 열가소성 수지를 포함할 수 있다. 상기 열가소성 수지는 25도씨에서 액체이며, 상기 에폭시와 혼화(miscible)될 수 있으며, 가열에 의해 경화되어 상기 에폭시 및 상기 전도성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있다.

- [0038] 상기 에폭시는, 분자 당 적어도 2개의 에폭시기를 가지는 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 에폭시 수지는, 분자 당 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 에폭시기를 가지는 화합물일 수 있다. 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A, 비스페놀F, 디히드록시페닐 디페닐설폰, 디히드록시벤조페논, 디히드록시디페닐의 글리시딜에테르류; 노블락계 에폭시 수지; 및 m- 또는 p-아미노페놀, m- 또는 p-페닐렌 다이아민, 2,4-, 2,6- 또는 3,4-톨루일렌 다이아민, 3,3'- 또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄의 글라이시딜 작용기 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A의 다이글라이시딜 에테르(DGEBA); 비스페놀 F의 다이글라이시딜 에테르(DGEBF); 0,N,N-트라이글라이시딜-과라-아미노페놀(TGPAP); 0,N,N-트라이글라이시딜-메타-아미노페놀(TGMAP); 및 N,N,N',N'-테트라글라이시딜다이아미노다이페닐 메탄(TGDDM)로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 상기 에폭시에 포함될 수 있는 경화제는, 상기 에폭시 수지의 에폭시기와 반응할 수 있는 기를 포함하는 화합물이다. 예컨대, 상기 경화제는, 분자 당 2 개 이상의 아민기를 가지는 방향족 아민 화합물, 분자 당 2 개 이상의 아민기를 가지는 지방족 아민 화합물, 구아니딘 화합물, 및 산무수물로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 비제한적인 예에서, 아민기를 가진 경화제는, 3,3'- 및 4,4'-다이아미노다이페닐설폰(DDS); 메틸렌다이아닐린; 비스(4-아미노-3,5-다이메틸페닐)-1,4-다이아이소프로필벤젠; 비스(4-아미노페닐)-1,4-다이아이소프로필벤젠; 4,4'-메틸렌비스-(2,6-다이에틸)-아닐린(MDEA); 4,4'-메틸렌비스-(3-클로로, 2,6-다이에틸)-아닐린(MCDEA); 4,4'-메틸렌비스-(2,6-다이아이소프로필)-아닐린(M-DIPA); 3,5-다이에틸 톨루엔-2,4/2,6-다이아민(D-ETDA 80); 4,4'-메틸렌비스-(2-아이소프로필-6-메틸)-아닐린(M-MIPA); 4-클로로페닐-N,N-다이메틸-유레아); 3,4-다이클로로페닐-N,N-다이메틸-유레아), 다이사이아노다이아마이드), 폴리에테르아민, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0040] 비제한적인 예에서, 경화제는 산무수물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화제는, 폴리카복실산 무수물, 나드산 무수물, 메틸나드산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물 또는 트라이멜리트산 무수물을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 경화제의 양은, 에폭시 수지의 종류 및 경화제의 종류 등에 따라 적절히 조절할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다.
- [0041] 예를 들어, 경화제의 양은, 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 이상, 예컨대, 1 중량부 이상, 5 중량부 이상, 10 중량부 이상, 15 중량부 이상, 또는 20 중량부 이상일 수 있다. 예를 들어, 경화제의 양은, 에폭시 수지 또는 그의 전구체 100 중량부에 대하여, 80 중량부 이하, 예컨대, 75 중량부 이하, 70 중량부 이하, 65 중량부 이하, 60 중량부 이하, 55 중량부 이하, 50 중량부 이하, 45 중량부 이하, 40 중량부 이하, 35 중량부 이하, 또는 30 중량부 이하일 수 있다.
- [0042] 선택에 따라, 상기 조성물은, 경화 반응을 가속시키는 1종 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는, 루이스 산 또는 염기를 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 비제한적인 예에 따르면, 상기 촉매는, 삼불화붕소, 삼불화붕소와 에틸아민의 부가물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 경화 촉매의 양은, 에폭시 수지와 경화제의 종류 등에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [0043] 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.001 중량% 내지 22 중량% 의 도전성 필러 및 15 중량% 내지 45 중량%의 열가소성 수지를 포함할 수 있으며, 상기 열가소성 수지는, 25도씨에서 액체이며, 상기 에폭시와 혼화될 수 있으며, 가열에 의해 경화되어 에폭시 수지 및 전도성 무기 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있다.
- [0044] 최근 신축성 전자 소자 등에서의 사용을 위해 플렉시블한 도전체 (예컨대, 전극 재료)에 대한 연구가 활발하다. 이러한 전극 재료의 한 형태로서 유기 재료(예를 들어, 유기 폴리머) 및 무기재료 (예를 들어, 도전성 필러)를 포함하는 복합체가 주목받고 있다. 이러한 복합체에서, 복합체의 전기적 물성 (예컨대, 전도도 등)은 도전성 필러의 종류/함량에 의존할 수 있다. 이에 따라, 높은 전도도를 얻기 위해서, 도전성 필러의 부가량을 높이거나, 이러한 도전성 필러의 표면을 처리하여 분산성을 향상시키는 시도가 있었다. 그러나, 이러한 시도들은 모두 복합체 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으며, 특히 다량의 도전성 필러는 제조된 복합체의 기계적 물성 (예컨대, 유연성)에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다.
- [0045] 이와 대조적으로, 일구현예에 따른 복합체 제조용 조성물은, 상온 (예컨대, 25도씨에서)에서 에폭시와 혼화 가능한 액체이지만 경화 후 복합체 내에서 에폭시 및 도전성 필러로부터 분리된 도메인을 형성할 수 있는 열가소성수지를 포함함에 의해 적은 양의 도전성 필러를 포함하더라도 향상된 수준의 전기적 물성을 나타낼 수 있다.
- [0046] 특정이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 일구현예에 따른 조성물은, 다음과 같은 이유에서 낮은 도전성 필러 함량에서도 향상된 수준의 전기적 물성을 나타낼 수 있다고 생각된다:

- [0047] 도 1을 참조하면, 복합체에서 도전성 필러가 에폭시 내에 잘 분산되어 있는 경우, 도전성 필러끼리 접촉할 가능성은 높지 않다. 그러나, 도 2에 나타난 바와 같이, 일구현예에 따른 도전성 복합체 형성용 조성물로부터 제조된 복합체는, 열가소성 수지의 상분리에 의해 형성되는, 에폭시 및 도전성 필러로부터 배제된 부피(excluded volume)을 포함할 수 있다. 상기 배제된 부피의 존재는 상기 복합체에서 도전성 필러들 간의 접촉 가능성을 크게 증가시켜, 예를 들어, 소량의 도전성 필러들이 복합체 내에서 서로 접촉하여 네트워크를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 복합체는 소량의 필러를 포함한 경우에도 비교적 높은 수준의 전도도를 나타낼 수 있고, 감소된 비용으로 제조될 수 있으며, 향상된 기계적 물성(예컨대, 신축성)을 가질 수 있다.
- [0048] 일구현예에 따른 도전성 복합체 제조용 조성물에서, 도전성 필러는, 탄소 나노튜브, 질화붕소 나노 튜브, 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 도전성 금속(예컨대, 니켈) 필라멘트, 도전성 금속(예컨대, 구리 또는 은) 나노 와이어, 전도성 금속 산화물 미립자, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 명세서에서, 탄소 나노튜브라 함은, 탄소 나노입자, 탄소 나노섬유, 탄소 나노로프, 탄소 나노리본, 탄소 나노피브릴, 탄소 나노니들, 탄소 나노봉, 탄소 나노콘 등을 포함할 수 있다. 상기 탄소 나노튜브는, 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 탄소 나노튜브는, 상업적으로 입수할 수 있거나, 혹은 임의의 공지된 방법(예컨대, 화학 증기 증착, 촉매 화학 증기 증착, 탄소 촉매 증기 증착, 고압 일산화탄소 공정, 아크 방전, 레이저 기화 등)에 의해 합성할 수 있다.
- [0049] 상기 도전성 필러는, 중형비가, 10^7 이하, 예컨대, 10^6 이하, 10^5 이하, 또는 10^4 이하인 것일 수 있다. 상기 전도성 나노 필러(예컨대, 탄소 나노튜브)는, 직경(예컨대, 외경)이 0.4 nm 내지 100 nm 의 범위, 예를 들어, 약 20 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0050] 일구현예에 따른 조성물에서, 도전성 필러의 함량은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 22 중량% 이하, 예컨대, 11 중량% 이하, 예컨대, 10.6 중량% 이하, 5.5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.9 중량% 이하, 0.8 중량% 이하, 0.7 중량% 이하, 0.6 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.4 중량% 이하, 또는 심지어 0.3 중량% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물에서, 도전성 필러의 함량은, 0.001 중량% 이상, 예컨대, 0.004 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.02 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상일 수 있다. 비교적 소량의 도전성 필러를 포함한 경우에도, 상기 조성물로부터 제조된 복합체는, 0.001 S/m 이상, 예컨대, 0.01 S/m 이상, 또는 심지어 0.1 S/m 이상의 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0051] 일구현예에서, 상기 도전성 필러는, 미처리된 표면을 가지는 것이다. 다시 말해, 상기 도전성 필러는, 표면에 상기 열가소성 수지와 촉합 반응할 수 있는 관능기, 예컨대, 카르복시기를 가지지 않는다. 따라서, 상기 조성물로부터 제조된 복합체는, 상기 열가소성 수지의 배제 부피(excluded volume)를 포함할 수 있고 이에 따라, 복합체 내에서 소량의 도전성 필러들이 효과적으로 접촉하여 복합체의 전도도 향상에 기여할 수 있다. 표면처리는 도전성 필러의 표면 에너지를 조절할 수 있는 방법의 일종이다. 따라서, 다른 구현예에서는, 표면처리를 통해 상기 필러의 표면에너지를 제어하여, 에폭시와 상분리되는 열가소성 수지의 조합에 따라, 에폭시에만 필러들이 분포하도록 할 수 있다.
- [0052] 열가소성 수지는, 카르복시기 말단을 가지고 주쇄에 니트릴기를 가지는 디엔계 코폴리머일 수 있다. 예를 들어, 열가소성 수지는, 카르복시기 말단의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있다. 상기 조성물은, 상기 열가소성 수지를 15 중량% 이상, 16 중량% 이상, 17 중량% 이상, 18 중량% 이상, 19 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 양으로 포함할 수 있다. 상기 조성물은, 상기 열가소성 수지를 45 중량% 이하, 44 중량% 이하, 43 중량% 이하, 40 중량% 이하, 39 중량% 이하, 또는 38 중량% 이하의 양으로 포함할 수 있다.
- [0053] 열가소성 수지의 상분리 및 배제 부피의 형성을 위해, 상기 조성물의 가열은 50 도씨 내지 180 도씨의 온도, 예를 들어, 80 도씨 내지 150 도씨의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리에 의해 형성된 복합체에서, 배제 부피(즉, 열가소성 수지 도메인)의 최장 직경은, 50 μm 이하, 45 μm 이하, 40 μm 이하, 35 μm 이하, 30 μm 이하일 수 있다. 열처리에 의해 형성된 복합체에서, 분리된 도메인의 직경은, 500 nm 이상일 수 있다. 전술한 조성물은, 에폭시(예컨대, 에폭시 수지와 경화제), 도전성 필러, 및 전술한 열가소성 수지를 미리 정해진 양으로 혼합하여 제조할 수 있다. 혼합 순서 및 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 에폭시 수지와 경화제를 먼저 혼합하고, 얻어진 혼합물에 열가소성 수지, 및 도전성 필러를 임의의 순서로 혹은 동시에 부가하고 교반하여 최종 조성물을 얻을 수 있다. 혼합 및 교반은 적절한 온도(예컨대, 50도씨 이상)에서 기계적 교반 수단(예컨대, C mixer, three roll mill 등)에 의해 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0054] 다른 구현예에서는, 전술한 조성물의 경화된 생성물을 포함하는 도전성 폴리머 복합체가 제공된다. 상기 조성물

의 경화는, 전술한 조성물 가열 조건과 같이 적절한 조건 하에 수행될 수 있다. 예컨대, 경화는, 상기 조성물을 예를 들어, 공기 분위기 하에서, 50 도씨 내지 180 도씨의 온도로, 선택에 따라 가압 하에 가열하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0055] 상기 도전성 복합체는, 상기 열가소성 수지를 포함하고 상기 에폭시 및 상기 도전성 필러로부터 분리된 제1 도메인; 및 상기 에폭시 및 상기 도전성 필러를 포함하는 제2 도메인을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 제1 도메인의 최장 직경은, 100um 이하, 50 um 이하, 45 um 이하, 40 um 이하, 35 um 이하, 30 um 이하일 수 있다. 상기 제1 도메인의 최장 직경은, 100_nm 이상, 예컨대, 500 nm 이상일 수 있다.

[0057] 상기 도전성 복합체는, 낮은 함량의 도전성 필러를 포함한 경우에도 비교적 높은 전기 전도도를 나타낼 수 있다. 도전성 복합체의 전도도는 도전성 필러의 함량을 조절하여 선택할 수 있다. 예컨대, 상기 도전성 복합체는, 0.001 S/m 이상, 예컨대, 0.01 S/m 이상, 1 S/m 이상, 또는 10 S/m 이상일 수 있다.

[0058] 본 발명의 전술한 구현예에 따른 도전성 복합체는, 전자 소자 등에서 도전성 부재 등으로 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 전자 소자는 신축 가능한 전자소자일 수 있다. 예컨대, 상기 전자 소자는, 신축성 유기 발광 다이오드 디스플레이, 신축성 인체 움직임 센서(human motion sensor), 신축성 인공 근육, 신축성 액츄에이터(actuator) 또는 신축성 반도체 일 수 있다.

[0059] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0060] [실시예]

[0061] I. 열가소성 수지 및 탄소 나노튜브의 함량에 따른 복합체의 전기 전도도 변화 평가

[0062] [1] 복합체의 제조

[0063] 에폭시 수지로서, 비스페놀 A의 디글리시딜에테르(DGEBA) (제조사:국도화학, 상품명: YD-128), 경화제로서, 폴리에테르아민(polyetheramine) (제조사:Huntsman, 상품명: D230), 다중벽 탄소나노튜브 (multi wall carbon nanotube, 평균직경: 9 nm 내지 15 nm, 평균 길이: 1um 내지 10um 이하 제조사: Nanocyl 상품명:NC7000), 열가소성 수지로서, 카르복시 말단형 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체 (제조사: Sigma Aldrich Co, 분자량:3,800, 제품명:CTBN (carboxyl-terminated butadiene-nitrile) rubber)을 하기 표 1에 나타난 함량으로 혼합하여 샘플 1 내지 36 의 조성물을 얻는다.

[0064] 상기 조성물을 자체제작 몰드(custom mold)에 충전하고, 핫 프레스 장치 (product: CARVER, model: 3851-0, company: CARVER, INC)를 사용하여 2 MPa 압력 하에 공기 중에서 가열하여 경화시킨다. 자체제작 몰드는 금속 플레이트, 금속 몰드, 테프론 몰드, 및 테프론 필름으로 구성된다. 복합체를 상기 핫 프레스 장치를 사용하여 압력 하에 2시간 동안 50도씨에서 경화하고, 추가로 2시간 동안 100도씨에서 압력 하에 경화시켜 경화 공정을 완료한다.

[0065] [2] 전기 전도도 등의 물성 측정전기 전도도(S/m)는 부피 저항(ρ_v)으로부터 하기 식에 의해 구할 수 있다:

[0066]
$$S (S/m) = 1/\rho_v [\Omega m]^{-1}$$

[0067] 부피 저항은 장치(Loresta GP MCP-T610, supplied by Mitsubishi chemical analytech, and Loresta GP MCP-H450, supplied by Mitsubishi chemical analytech,)를 사용하여 4-프로브법에 따라 구한다.

[0068] 그 결과를 하기 표 1에 정리한다. 열가소성 수지(CTBN)를 포함하지 않은 (즉, CTBN 함량이 0 중량% 인) 복합체들에 대하여, 도전성 필러인 탄소 나노튜브 함량에 따른 그의 전기 전도도 변화를 그래프화한 곡선을 도 3에 나타낸다. CTBN 함량이 26 내지 29 중량% 인 복합체들에 대하여, 도전성 필러인 탄소 나노튜브 함량에 따른 그의 전기 전도도 변화를 그래프화한 곡선을 도 3에 나타낸다. CTBN 함량이 40 내지 45 중량% 인 복합체들에 대하여, 도전성 필러인 탄소 나노튜브 함량에 따른 그의 전기 전도도 변화를 그래프화한 곡선을 도 3에 나타낸다.

표 1

[0069]

샘플 번호	에폭시수지	경화제	CTBN	CNT	전기 전도도
	wt%	wt%	wt%	wt%	S/m
1	80.00	20.00	0.00	0.00000	1.50E-09
2	80.00	20.00	0.00	0.00400	5.80E-09

3	80.00	20.00	0.00	0.01000	8.60E-09
4	79.96	19.99	0.00	0.0500	3.26E-08
5	79.87	19.97	0.00	0.1700	2.94E-05
6	79.80	9.95	0.00	0.250	3.28E-03
7	79.60	19.90	0.00	0.500	4.44E-02
8	79.20	19.80	0.00	1.00	1.80E+00
9	76.00	19.00	0.00	5.00	1.50E+01
10	72.00	18.00	0.00	10.0	3.21E+02
11	64.00	16.00	0.00	20.0	1.30E+03
12	57.14	14.29	28.57	0.00000	1.50E-09
13	57.14	14.29	28.57	0.00491	9.20E-08
14	57.14	14.28	28.57	0.01000	8.10E-05
15	57.11	14.28	28.57	0.05000	1.12E-03
16	57.07	14.27	28.56	0.10000	2.73E-03
17	56.96	14.24	28.54	0.27000	3.34E-02
18	56.77	14.19	28.51	0.53000	1.27E-01
19	56.39	14.10	28.45	1.07000	1.70E+00
20	53.39	13.35	27.98	5.29000	3.20E+01
21	49.66	12.41	27.35	10.58000	3.60E+02
22	42.17	10.54	26.31	21.10000	9.40E+02
23	44.44	11.11	44.44	0.00000	1.20E-09
24	44.44	11.11	44.44	0.00431	7.30E-09
25	44.44	11.11	44.44	0.01000	6.70E-09
26	44.41	11.10	44.44	0.05000	8.60E-09
27	44.32	11.08	44.44	0.19000	1.95E-05
28	44.31	11.08	44.44	0.21000	9.35E-04
29	44.26	11.07	44.44	0.27000	5.16E-02
30	44.08	11.02	44.35	0.55000	4.05E-01
31	43.73	10.93	44.25	1.09000	2.00E+00
32	40.85	10.21	43.48	5.45000	2.60E+01
33	37.27	9.32	42.53	10.89000	2.30E+02
34	30.14	7.53	40.62	21.70000	9.82E+02
35	66.63	16.66	16.66	0.05000	4.00E-05
36	49.97	12.49	37.48	0.05000	8.41E-05

[0070] 표 1 및 도 3의 결과로부터, 본 발명의 일구현예에 따른 복합체들은, 낮은 함량의 도전성 필러를 포함한 경우에도, 향상된 전기 전도도를 나타낼 수 있음을 확인한다. 예를 들어, CTBN 을 50 중량부 포함하는 복합체의 경우, 0.0001 S/cm 의 전도도 달성을 위해 필요한 필러의 함량이 0.01 중량% 이며, 0.001 S/cm 의 전도도 달성을 위해 필요한 필러의 함량은 0.02 중량% 이다.

[0071] 또한, 표 1의 결과로부터, 본 발명의 일구현예에 따른 복합체들은, 동일 수준의 도전성 필러를 포함한 경우 현저히 향상된 전기 전도도를 나타낼 수 있음을 확인한다.

[0072] II. 열가소성 수지 CTBN 부가에 의한 복합체 내의 상분리 현상 확인

[0073] [1] 에폭시 수지로서, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 (DGEBA) (제조사:국도화학, 상품명: YD-128) 100 중량부, 경화제로서, 폴리에테르아민 (제조사:Huntsman, 상품명: D230)25 중량부, 다중벽 탄소나노튜브 (multi wall carbon nanotube, 평균직경: 9 nm 내지 15 nm, 평균 길이: 1um 내지 10um 이하 제조사: Nanocyl 상품명:NC7000) 10.58 중량부 10.58 중량부, 및 열가소성 수지로서, 카르복시 말단형 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체 (제조사:Sigma Aldrich Co, 분자량:3,800, 제품명:CTBN (carboxyl-terminated butadiene-nitrile) rubber 28.6 중량부를 항목 I에서와 동일한 방식으로 혼합하여 조성물을 얻는다. 상기 조성물을 항목 I 에서와 동일한 방식으로 열처리하여 경화된 복합체를 얻는다. 에폭시 복합체에서 상분리, CTBN 상의 크기 분포, CNT 응집체의 모폴로지는 주사 전자 현미경 (UHR SEM(SU-9000), supplied by Hitachi 또는 제조사:Philips, 모델명:XL30) 을 사용하여 확인한다. 이미지를 얻기 전에 도전성 금속 원소를 샘플의 표면에 코팅하여 전하 효과를 방지한다. 그

결과를 도 4에 나타낸다.

[0074] 도 4의 결과로부터, 전술한 복합체는, CTBN의 부가에 의해, 탄소나노튜브 및 에폭시 수지의 혼합물 상로부터 분리된 배제 부피가 형성됨을 확인한다.

[0075] [2] 에폭시 수지로서, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 (DGEBA) (제조사:국도화학, 상품명: YD-128) 100 중량부, 경화제로서, 폴리에테르아민 (제조사: Huntsman, 상품명: D230)25 중량부, 다중벽 탄소나노튜브 (multi wall carbon nanotube, 평균직경: 9 nm 내지 15 nm, 평균 길이: 1um 내지 10um 이하 제조사: Nanocyl 상품명:NC7000) 10.58 중량부 10.58 중량부를 항목 I에서와 동일한 방식으로 혼합하여 조성물을 얻는다. 상기 조성물을 항목 I에서와 동일한 방식으로 열처리하여 경화된 복합체를 얻는다. 주사 전자 현미경 (제조사:Philips, 모델명:XL30)를 사용하여 얻어진 복합체 표면의 주사 전자 현미경 분석을 수행하고, 그 결과를 도 5에 나타낸다. 도 5의 결과로부터, 제조된 복합체는, CTBN의 부가에 의해, 탄소나노튜브 및 에폭시 수지의 혼합물 상로부터 분리된 배제 부피가 형성되지 못함을 확인한다.

[0076] [3] COOH기를 가지도록 표면처리된 MWCNT를 사용하는 것을 제외하고는 항목 [1]에서와 동일한 방식으로 복합체를 제조한다. 주사 전자 현미경 (제조사:Philips, 모델명:XL30)를 사용하여 얻어진 복합체 표면의 주사 전자 현미경 분석을 수행한 결과, 상분리 현상이 없음을 확인한다.

[0077] III. 열가소성 수지 CTBN 부가량에 따른 복합체 전기 전도도 변화

[0078] 상기 표 1에 나타난 결과 중, CNT 함량이 0.05 중량%이고, CTBN 함량이 상이한 샘플 5개의 전기 전도도를 하기 표 2에 정리하고, 그 결과를 도 6에 나타낸다.

표 2

[0079]

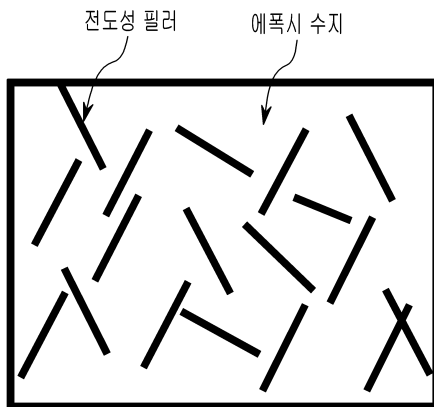
샘플 번호	에폭시수지	경화제	CTBN	CNT	전기 전도도
	wt%	wt%	wt%	wt%	S/m
4	79.96	19.99	0.00	0.05000	3.26E-08
35	66.63	16.66	16.66	0.05000	4.00E-05
15	57.11	14.28	28.57	0.05000	1.12E-03
36	49.97	12.49	37.48	0.05000	8.41E-05
26	44.41	11.10	44.44	0.05000	8.60E-09

[0080] 표 2 및 도 6의 결과로부터, 열가소성 수지 함량이 16 중량% 초과 및 45 중량% 이하일 경우 (또는 20 중량부 초과 및 80 중량부 이하일 경우), 제조된 복합체가 현저히 향상된 전기 전도도를 나타낼 수 있음을 확인한다.

[0081] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

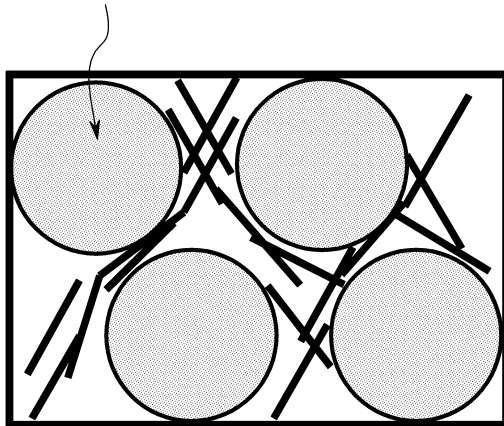
도면

도면1

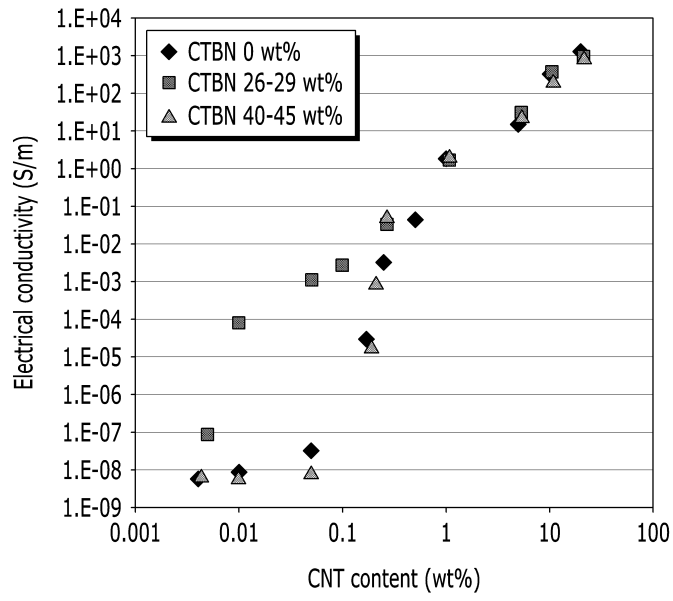


도면2

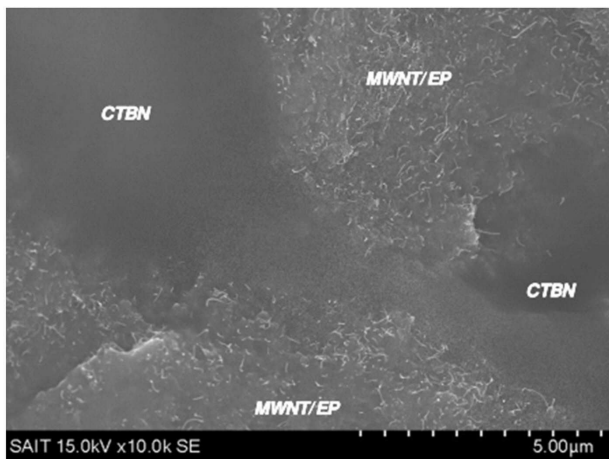
열가소성 수지 (e.g. CTBN)에 의한
배재 부피



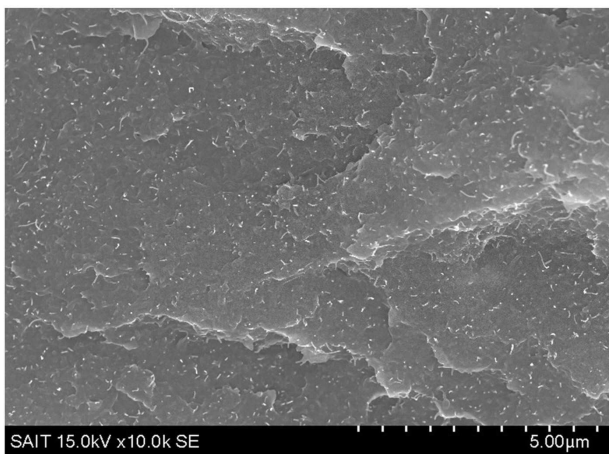
도면3



도면4



도면5



도면6

