



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월10일

(11) 등록번호 10-2176737

(24) 등록일자 2020년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29B 11/14 (2006.01) B29B 11/10 (2006.01)

B29C 64/118 (2017.01) B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01) C01B 32/19 (2017.01)

C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/215 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B29B 11/14 (2013.01)

B29B 11/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0059101

(22) 출원일자 2019년05월20일

심사청구일자 2019년05월20일

(56) 선행기술조사문헌

ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, Vol.11,
pp.11841-11848 (2019.02.27.)*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

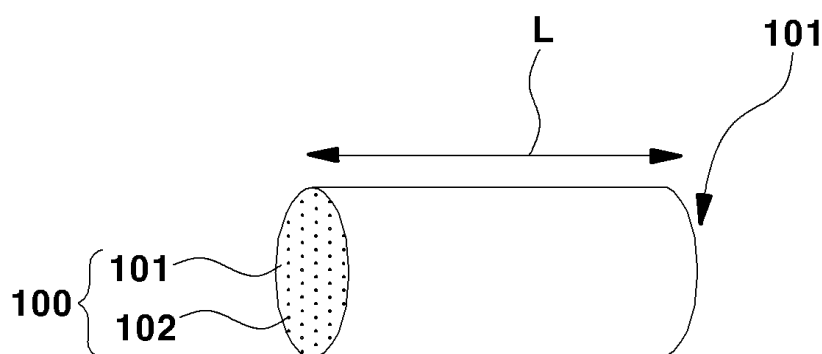
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 3D 프린트용 필라멘트 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 3D 프린트용 필라멘트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트는 필라멘트의 외형을 정의하는 PLA(poly lactic acid) 매트릭스 및 상기 PLA 매트릭스 내에 분산된 복수의 그래핀 입자들을 포함하며, 상기 복수의 그래핀 입자들의 함유량은 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 4 중량%의 범위일 수 있고, 상기 복수의 그래핀 입자들의 평균 두께는 2 nm 내지 5 nm의 범위일 수 있고, 상기 복수의 그래핀 입자들 중 이웃하는 적어도 2 개의 입자들의 2 차원 표면은 상기 필라멘트의 길이 방향으로 서로 평행하게 정렬될 수 있고, 상기 분산된 복수의 그래핀 입자들이 서로 접촉하여 도전성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B29C 64/118 (2017.08)
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C01B 32/19 (2017.08)
C08J 3/075 (2013.01)
C08J 3/215 (2013.01)
C08K 3/042 (2017.05)
C08L 67/04 (2013.01)
B29K 2067/04 (2019.01)

(56) 선행기술조사문헌

Appl. Sci. 2019, Vol.9, p.1209 (2019.03.22.)*
 J. Phys. Chem. C 2011, Vol.115, pp.5422-5428
 (2011.03.14.)*
 US20170129170 A1
 KR1020170054705 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093733(2016M3A7B4910940)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	압전 나노섬유 제직 및 기능성 가공을 통한 웨어러블 하베스터 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

필라멘트의 외형을 정의하는 PLA(poly lactic acid) 매트릭스; 및
 상기 PLA 매트릭스 내에 분산된 복수의 그래핀 입자들을 포함하며,
 상기 복수의 그래핀 입자들의 함유량은 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 4 중량%의 범위이고,
 상기 복수의 그래핀 입자들의 평균 두께는 2 nm 내지 5 nm의 범위이고,
 상기 복수의 그래핀 입자들 중 이웃하는 적어도 2 개의 입자들의 2 차원 표면은 상기 필라멘트의 길이 방향으로 서로 평행하게 정렬되고,
 상기 분산된 복수의 그래핀 입자들이 서로 접촉하여 도전성을 갖는 3D 프린트용 필라멘트.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 복수의 그래핀 입자들의 평균 직경은 3 μm 내지 7 μm 의 범위 내인 3D 프린트용 필라멘트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들 사이의 비반응성 계면을 갖는 3D 프린트용 필라멘트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 복수의 그래핀 입자들은 박리되어 형성된 것인 3D 프린트용 필라멘트.

청구항 7

액상 그래핀 및 PLA 용액을 제공하는 단계;
 상기 액상 그래핀과 상기 PLA 용액을 혼합하되, 비용융 방식의 용매 혼합 방식으로 혼합하여, 복수의 그래핀 입자들이 용매 내 균일 분산된 혼합 용액을 형성하는 단계;
 상기 혼합 용액의 상기 용매의 일부를 제거하여 겔(gel) 형태의 결과물을 형성하는 단계;
 연속된 필라멘트가 형성되도록 상기 겔 형태의 결과물을 노즐을 통해 압출하여, 상기 그래핀 입자들이 상기 필라멘트의 외형을 정의하는 PLA 매트릭스 내에 균일하게 분산되고, 상기 필라멘트의 길이 방향으로 상기 복수의 그래핀 입자들의 2차원 표면이 서로 평행하게 정렬되며, 상기 그래핀 입자들 간 서로 연결되도록 하는 단계; 및
 상기 압출물에서 잔여 용매를 제거하는 단계를 포함하고,
 상기 필라멘트에서 상기 복수의 그래핀 입자들의 함유량은 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들의

총 중량 대비 0.5 중량% 내지 4 중량% 의 범위이고,
 상기 복수의 그래핀 입자들의 평균 두께는 2 nm 내지 5 nm의 범위인,
 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
 상기 PLA 용액의 용매는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 또는 IPA(isopropyl alcohol)을 포함하는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
 상기 액상 그래핀의 분산 용매는 클로로포름(chloroform)을 포함하는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,
 상기 혼합 용액의 용매의 제거는 건조에 의해 이루어지는 것인 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,
 흑연 조각(graphite flake)을 액상 그래핀을 형성하기 위한 분산 용매에 첨가하고, 상기 흑연 조각이 첨가된 상기 분산 용매에 초음파를 가하여 상기 흑연 조각으로부터 상기 복수의 그래핀 입자들을 박리함으로써 액상 그래핀을 형성하는 단계를 더 포함하는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,
 상기 압출물에서 상기 잔여 용매의 제거는 건조 또는 열처리에 의해 이루어지는 것인 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 3D 프린트용 필라멘트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 3D 프린팅 시장에서는 FDM(fused deposition modeling) 방식의 3D 프린팅 방식이 각광받고 있다. 상기 FDM 방식은 3D 프린트용 필라멘트를 노즐 안에서 녹여 얇은 필름 형태로 압출하여 한 층씩 적층하는 것을 말한다. 상기 FDM 방식을 이용한 3D 프린팅은 레이저가 필요 없는 단순한 구조로 인해 상대적으로 저렴하며, 다양한 재료를 3D 프린트용 필라멘트로 이용 가능한 이점이 있다.

[0003] 상기 FDM 방식의 3D 프린트용 필라멘트에 사용되는 재료 중 산업 상 가장 큰 비중을 차지하는 재료는 열 가소성 폴리머(polymer)이다. 대표적인 열 가소성 폴리머로서, PLA(poly lactic acid), ABS, HDPE, PS(poly styrene) 및 나일론(nylon)이 있다. 이 중 상기 PLA는 옥수수 및 사탕수수과 같은 식물 바이오매스에서 추출가능한 재료로서, 젖산을 단위체로 가지는 중합체이다.

[0004] 상기 PLA는 인체에 무해하고 생분해가 가능하며 가공성이 우수하여 3D 프린트용 필라멘트를 위한 재료로서 보편적으로 이용되고 있다. 그러나, 상기 FDM 방식을 이용한 3D 프린트에 의해 제조된 결과물은 냉각될 때 변형 및 수축이 발생하며, 상기 PLA의 경우 상기 변형 및 수축이 정도가 커서 정밀한 결과물을 얻기 어려울 뿐만 아니라

상기 결과물의 기계적 특성이 열화되는 단점이 있다. 또한, 상기 PLA의 비전도성 및 낮은 내구성 때문에, 3D 프린팅 기술을 이용한 다양한 응용 제품에 상기 PLA로 구성된 3D 프린트용 필라멘트를 이용하는데 한계를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 기계적 특성을 강화하고, 내구성을 향상시켜 신뢰성을 가질 뿐만 아니라 전도성을 이용하는 응용 제품에 적용될 수 있는 3D 프린트용 필라멘트를 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 상기 이점을 갖는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 필라멘트의 외형을 정의하는 PLA(poly lactic acid) 매트릭스; 및 상기 PLA 매트릭스 내에 분산된 복수의 그래핀 입자들을 포함하며, 상기 분산된 복수의 그래핀 입자들이 서로 접촉하여 도전성을 갖는 3D 프린트용 필라멘트가 제공될 수 있다. 상기 복수의 그래핀 입자들 중 이웃하는 적어도 2 개의 입자들의 2 차원 표면은 상기 필라멘트의 길이 방향으로 서로 평행하게 정렬될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 복수의 그래핀 입자들의 함유량은 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들의 총 중량 대비 0.5 중량 % 내지 4 중량 % 의 범위 내일 수 있다. 상기 복수의 그래핀 입자들의 평균 직경 및 평균 두께는 각각 3 μ m 내지 7 μ m의 범위 내 및 2 nm 내지 5 nm의 범위 내일 수 있다. 상기 3D 프린트용 필라멘트는 상기 PLA 매트릭스와 상기 복수의 그래핀 입자들 사이의 비반응성 계면을 가질 수 있다. 상기 복수의 그래핀 입자들은 박리되어 형성된 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 액상 그래핀 및 PLA 용액을 제공하는 단계; 상기 액상 그래핀과 상기 PLA 용액을 혼합하여, 복수의 그래핀 입자들이 용매 내 균일 분산된 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 용액의 상기 용매의 일부를 제거하여 겔(gel) 형태의 결과물을 형성하는 단계; 연속된 필라멘트가 형성되도록 상기 겔 형태의 결과물을 노즐을 통해 압출하여, 상기 그래핀 입자들이 상기 PLA 매트릭스 내에 균일하게 분산되고, 상기 필라멘트의 길이 방향으로 상기 복수의 그래핀 입자들의 2차원 표면이 서로 평행하게 정렬되며, 상기 그래핀 입자들 간 서로 연결되도록 하는 단계; 및 상기 압출물에서 잔여 용매를 제거하는 단계를 포함하는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법이 제공될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 PLA 용액의 용매는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 또는 IPA(isopropyl alcohol)를 포함할 수 있다. 상기 액상 그래핀의 분산 용매는 클로로포름(chloroform)을 포함할 수 있다. 상기 혼합 용액의 용매의 제거는 건조에 의해 이루어지는 것일 수 있다. 상기 3D 프린트용 필라멘트의 제조방법은 흑연 조각(graphite flake)을 액상 그래핀을 형성하기 위한 분산 용매에 첨가하고, 상기 흑연 조각이 첨가된 상기 분산 용매에 초음파를 가하여 상기 흑연 조각으로부터 상기 복수의 그래핀 입자들을 박리함으로써 액상 그래핀을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 압출물에서 상기 잔여 용매의 제거는 건조 또는 열처리에 의해 이루어지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 실시예에 따르면, 필라멘트의 외형을 정의하는 PLA(poly lactic acid) 매트릭스; 및 상기 PLA 매트릭스 내에 분산된 복수의 그래핀 입자들을 포함하며, 상기 분산된 복수의 그래핀 입자들이 서로 접촉하여 도전성을 가짐으로써 기계적 특성을 강화하고, 내구성을 향상시켜 신뢰성을 가질 뿐만 아니라 도전성을 이용하는 응용 제품에 적용될 수 있는 3D 프린트용 필라멘트가 제공될 수 있다.

[0010] 본 발명의 실시예에 따르면, 복수의 그래핀 입자들이 용매 내 균일 분산된 혼합 용액의 용매의 일부를 제거하여 겔 형태의 결과물을 형성한 뒤, 상기 겔 형태의 결과물을 노즐을 통해 압출하여 상기 복수의 그래핀 입자들이 복수의 그래핀 입자들이 PLA(poly lactic acid) 선형 매트릭스 내 균일하게 분산되고, 상기 필라멘트의 길이 방향으로 평행하게 정렬되며, 서로 연결되도록 함으로써 기계적 특성을 강화하고, 내구성을 향상시켜 신뢰성을 가질 뿐만 아니라 도전성을 이용하는 응용 제품에 적용될 수 있는 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 사시도이다.
- 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트에 포함된 복합재 내 그래핀 입자들을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재 단면을 촬영한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 기계적 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재를 인장하여 과단한 뒤, 복합재(100)의 과단면을 촬영한 이미지이다.
- 도 6 내지 도 8은 각각 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 라만 분광도(Raman spectroscopy) 수치, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 수치 및 XRD(X-ray diffraction) 수치를 나타낸 분석 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법을 나타내는 3차원 모식도이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 액상 박리된 복수의 그래핀 입자들을 촬영한 AFM 이미지이다.
- 도 12 및 도 13은 각각 도 11의 상기 액상 박리된 복수의 그래핀 입자들의 직경 분포 및 두께 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트를 이용하여 3D 프린팅한 결과물을 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0013] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0014] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0015] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0016] 본 명세서에서 기관 또는 다른 층 "상에(on)" 형성된 층에 대한 언급은 상기 기관 또는 다른 층의 바로 위에 형성된 층을 지칭하거나, 상기 기관 또는 다른 층 상에 형성된 중간 층 또는 중간 층들 상에 형성된 층을 지칭할 수도 있다. 또한, 당해 기술 분야에서 숙련된 자들에게 있어서, 다른 형상에 "인접하여(adjacent)" 배치된 구조 또는 형상은 상기 인접하는 형상에 중첩되거나 하부에 배치되는 부분을 가질 수도 있다.
- [0017] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 갖는 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다.
- [0018] 이하에서, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들(및 중간 구조들)을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현 시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다. 또한, 도면의 부재

들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.

- [0019] 본 명세서에서 '그래핀'은 단일층 뿐만 아니라, 복수의 단일층이 적층된 것을 지칭할 수 있다. 일 예로, 상기 복수는 2 내지 10의 범위 내 일 수 있다.
- [0020] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 사시도이다.
- [0021] 도 1a를 참조하면, 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트는 필라멘트의 외형을 정의하는 폴리락틱산(poly lactic acid; PLA) 매트릭스(101) 및 복수의 그래핀 입자들(102)의 복합재(composite)(100)를 포함할 수 있다. 그래핀 입자들(102)은 상기 PLA 매트릭스 내에 균일하게 분산될 수 있다. 균일하게 분산된 그래핀 입자들(102)의 적어도 일부가 서로 물리적으로 접촉함으로써, 필라멘트의 길이 방향을 따르는 전기적 경로가 형성됨으로써, 복합재(100)에 도전성이 제공될 수 있다.
- [0022] 도전체 필러(filler)와 폴리머 절연체 매트릭스(matrix)를 포함하는 복합재의 전기 전도도는 상기 복합재 내 도전체 필러의 특정 함유량을 경계로 급변하며, 상기 도전체가 특정 함유량 이상으로 상기 복합재 내에 함유된 경우, 상기 복합재 내에 전류 통로가 형성되어 상기 복합재의 적어도 일부가 절연 영역에서 도전 영역으로 전이되며, 상기 도전 영역으로 전이되는 때부터 상기 복합재가 도전성을 갖게 될 수 있다. 절연 영역에서 도전 영역으로의 상기 전이를 퍼콜레이션(percolation)이라 하며, 복합재를 퍼콜레이션시키는 도전체의 특정 충전량은 퍼콜레이션 문턱값(percolation threshold)이라고 한다. 상기 그래핀은 구리의 100배 이상의 전기 전도도, 실리콘의 100배 이상의 전자 이동도를 가져 그 자체로 전기적 특성이 뛰어난 도전체이므로, 그래핀 입자들(102)이 복합재(100) 내에서 전기적으로 연결될 경우에는 복합재(100)가 퍼콜레이션될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합재(100)는 PLA 매트릭스(101)와 그래핀 입자들(102) 사이의 비반응성 계면을 가질 수 있다. 그래핀 입자들(102)은 2차원 물질로서 통상적으로 불포화 결합(dangling bond)을 가지지 않아, 화학적 안정성이 뛰어나 PLA 매트릭스(101)와의 반응성이 낮다. 복합재(100)가 상기 비반응성 계면을 가짐으로써, PLA 매트릭스(101)와 그래핀 입자들(102) 간의 화학적 반응에 의해 강도, 신축성 및 전기 전도도와 같은 상기 복합재(100)의 우수한 기계적 특성(도 4를 참조하여 후술됨) 및 전기적 특성이 저하되는 것이 방지될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 그래핀 입자들(102)의 평균 직경은 3 μm 내지 7 μm 의 범위 내일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 입자들의 평균 두께는 2 nm 내지 4 nm의 범위 내일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합재(100)내 그래핀 입자들(102)의 함유량은 PLA 매트릭스(101)와 그래핀 입자들(102)의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 4 중량% 이하일 수 있다. 상기 수치 범위의 기술적 의의에 대해서는 도 3 및 도 4를 참조하여 후술할 것이다.
- [0026] 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트에 포함된 복합재 내 그래핀 입자들을 나타낸 것이다. 각각의 그래핀 입자들(102a 내지 102e)은 필라멘트의 길이 방향(L)으로 서로 물리적으로 접촉될 수 있고, 각각의 그래핀 입자들(102a 내지 102e)의 2차원 평면과 수직한 각각의 법선들(n)은 서로 평행할 수 있으며, 필라멘트의 길이 방향(L)과 수직한 관계를 가질 수 있다.
- [0027] 도 1b를 참조하면, 균일하게 분산된 그래핀 입자들(102) 중 이웃하는 2 개의 입자들의 2차원 표면은 상기 필라멘트의 길이 방향으로 실질적으로 서로 평행하게 정렬될 수 있다. 이 경우, 그래핀 입자들(102)이 갖는 높은 종횡비(aspect ratio)때문에, 그래핀 입자들(102)의 2차원 표면이 방향성을 가지지 않고 무질서하게 배치된 경우보다 그래핀 입자들(102) 간에 서로 연결될 확률이 현저히 증가할 수 있다. 따라서 복합재 내 그래핀의 함유량이 감소하더라도, 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트 내 그래핀 입자들(102) 간에 서로 물리적으로 연결되어 복합재(100)가 도전성을 가질 수 있다.
- [0028] 복합재(100)에 도전성을 부여하기 위해 요구되는 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량이 감소됨으로써, 복합재(100)에 그래핀 입자들(102)이 과다 첨가되는 경우 발생하는, 연성 감소와 같은 기계적 특성 저하의 문제가 방지될 수 있다. 또한, 복합재(100)의 기계적 특성 및 전기적 특성이 동시에 확보될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 상기 3D 프린터용 필라멘트를 사용하여, 3D 프린팅을 포함하는 간단하고 경제적인 공정을 통해, 도전성을 이용하는 응용제품, 예를 들어 플렉시블 전자 회로, 프로세서, 배터리, 또는 메모리와 같은 플렉시블 전자 소자가 제조될 수 있다.
- [0029] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재의 단면을 촬영한 이미지이다.
- [0030] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재(100)의 그래핀 입자들(102)이 PLA 필라멘트(101) 내에서

뭉침없이 균일 분산된 것이 확인될 수 있다.

- [0031] 도 3은 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 그래핀 입자들(도 3, 도 4 및 도 8의 GNP)(102) 중량비의 변화에 따른 복합재(100)의 저항값(resistivity)의 변화는 좌측 하부 점선(2A)으로 나타내었다. 그래핀 입자들(102) 중량비의 변화에 따른 전기 전도도(conductivity)의 변화는 우측 상부 점선(2B)으로 나타내었다(상기 우측 상부 그래프의 y축인 전기 전도도(conductivity)는 편의상 로그 스케일을 사용하였다).
- [0032] 도 3을 참조하면, 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량과 복합재(100)의 전기 전도도는 지수 함수와 유사한 양의 상관관계에 있으며, 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량과 복합재(100)의 저항값은 음의 상관관계에 있는 것이 확인될 수 있다. 특히, 그래핀 입자들(102)의 함유량이 일정 중량%를 초과하는 범위에서 복합재(100)의 저항값이 현저히 감소되며, 복합재(100)의 전기 전도도는 현저히 증가하는 것이 확인될 수 있다. 즉, 그래핀 입자들(102)의 복합재(100) 내 함유량이 일정 중량%를 초과하는 경우, 그래핀 입자들(102)이 서로 전기적으로 연결되므로 복합재(100)가 도전성을 가질 수 있다. 일 실시예에 따르면, 복합재(100)내 그래핀 입자들(102)의 함유량이 PLA 매트릭스(101)와 그래핀 입자들(102)의 총 중량 대비 0.5 중량% 이상일 때, 그래핀 입자들(102)이 서로 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0033] 도 4는 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 기계적 특성을 나타낸 그래프이다. 상부의 그래프는 영스 모듈러스(Young's modulus)(E_y), 중간 그래프는 인장 강도($\sigma_{tensile}$), 하부의 그래프는 최대 변형률(ϵ_{max})을 각각 나타내었다.
- [0034] 그래핀 입자들(102)을 구성하는 그래핀은 탄소 원자들이 각각 sp^2 결합으로 연결된 2차원 구조로, 벤젠 형태의 육각형 탄소 고리가 벌집 모양의 결정 구조를 이룬다. 상기 그래핀의 단일층의 두께는 약 0.34nm로 얇지만 강철의 200배 이상의 강도를 가질 정도로 상기 그래핀은 기계적 특성이 뛰어난 물질이다. 일 실시예에 따르면, 그래핀 입자들(102)은 고분자(polymer)인 PLA를 대신하여 외부로부터의 충격을 흡수한 뒤, 이를 인접한 그래핀 입자들(102)로 전달하는 원리를 이용해 복합재(100)의 기계적 강도가 향상될 수 있다. 특히 상기 그래핀이 갖는 2차원 구조의 특성 상, 그래핀 입자들(102)의 비표면적은 3차원 구조의 물질에 비해 크기 때문에 상기 3차원 구조를 갖는 물질로 구성된 강화제와 동일한 양을 첨가하더라도 상기 3차원 구조를 갖는 물질로 구성된 강화제보다 외부로부터의 충격을 더 많이 흡수할 수 있다. 따라서 그래핀 입자(102)는 복합재(100)의 기계적 강도를 강화하는 강화제로서 상대적으로 우수한 성능을 가질 수 있다.
- [0035] 도 4를 참조하면, 상기 최대 변형률 값은 복합재(100) 내 그래핀 입자들(GNP)(102)의 함유량이 3 중량%에 도달할 때까지 급격히 감소하다가 그래핀 입자들(102)의 함유량이 3 중량%를 초과하면서 부터는 큰 변화가 없는 것이 확인될 수 있다. 한편, 상기 영스 모듈러스 값과 상기 인장 강도 값은 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량이 약 2 중량%에 달할 때까지는 증가하다가 그래핀 입자들(102)의 함유량이 2 중량%를 초과하면 오히려 다시 감소하는 것이 확인될 수 있다. 또한, 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량이 약 4 중량%를 초과하면, 오히려 복합재(100)의 기계적 강도가 그래핀 입자들(102)을 첨가하지 않은 것보다 감소함이 확인될 수 있다. 즉, 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)의 함유량과 복합재(100)의 기계적 특성은 반드시 선형적인 비례 관계에 있는 것은 아니다.
- [0036] 도 5는 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재를 인장하여 파단한 뒤, 복합재(100)의 파단면을 촬영한 이미지이다.
- [0037] 도 5를 참조하면, 복합재(100)내 그래핀 입자들(102)이 0 중량%에서 4 중량%로 증가하면서 복합재(100)의 파단면의 거칠기(roughness)가 함께 증가하는 것이 확인될 수 있다. 그래핀 입자들(102)은 PLA 매트릭스(101)의 균열을 잇는 가교 역할을 함으로써 균열이 PLA 매트릭스(101)의 다른 부분으로 전파되는 것을 방지할 수 있다. 상기 균열 전파가 방지됨으로써 균열 저항성이 증가되며, 상기 균열 저항성 정도는 파단면의 거칠기(roughness)가 증가하는 결과로 나타내어질 수 있다. 즉, 복합재(100) 내 그래핀 입자들(102)이 0 중량%에서 4 중량%로 증가할수록 균열 저항성이 함께 증가할 수 있다.
- [0038] 도 6 내지 도 8은 각각 본 발명의 다양한 실시예들에 따른 복합재의 라만 분광도(Raman spectroscopy) 수치, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 수치 및 XRD(X-ray diffraction) 수치를 나타낸 분석 결과이다.
- [0039] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 복합재(100)내 그래핀 입자들(102) 함유량이 1 중량%, 3 중량%, 5 중량% 및 10 중량% 일 때 상기 그래핀에 의해 나타나는 피크(peak)가 관찰되는 한편, 그래핀 입자들(102)이 PLA 매트릭스(101)와 화학적으로 반응하였을 때 나타나는 화합물의 피크는 관찰되지 않음이 확인될 수 있다. 즉, 복합재(100)

내에서 PLA 매트릭스(101)와 그래핀 입자들(102)은 화학적 비반응 상태로 복합화된 것이 확인될 수 있다.

- [0040] 도 9는 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법을 나타내는 3차원 모식도이다. 도 10은 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 필라멘트의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0041] 도 9 및 도 10을 참조하면, 액상 그래핀 및 PLA 용액이 제공될 수 있다(S101). 상기 액상 그래핀은 그래핀 입자들(102)이 분산 용액에 균일 분산됨으로써 형성될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 그래핀 입자들(102)은 박리된 것일 수 있다. 그래핀 입자들(102)을 형성하기 위한 박리 방법으로서, 기계적 박리법(mechanical exfoliation), 화학적 박리법(chemical exfoliation) 또는 비산화 박리법(non-oxidative exfoliation)이 이용될 수 있다.
- [0043] 기계적 박리법은 스카치 테이프(scotch tape)을 이용한 방법, 볼 밀링(ball-milling)을 이용한 방법 또는 초음파를 이용한 방법을 포함할 수 있다. 바람직하게는 그래핀 입자들(102)을 박리하기 위해 초음파를 이용한 방법이 이용될 수 있다. 초음파(Sonication)를 이용한 방법은 흑연 조각(graphite flake)을 유기 용매에 분산한 뒤 액상에 초음파를 가하여 상기 그래핀 입자를 박리하는 방법이다. 초음파를 가할 경우 발생하는 공동화(cavitation) 현상에 의해 형성된 버블(bubble)이 붕괴되면서 생성된 마이크로 젯(micro-jet)과 충격파(shockwave)가 상기 흑연 조각에 압축 응력(compressive stress)을 가하게 되며, 이에 대한 반작용으로 상기 흑연 조각의 내부에서 생성된 인장응력(tensile stress)이 상기 흑연 조각으로부터 그래핀 층을 분리시킬 수 있다. 상기 초음파를 이용한 방법은 흑연분말을 직접 분쇄하는 방법보다 그래핀의 본래 구조가 파괴될 위험성이 낮다.
- [0044] 화학적 박리법은 용액공정을 기반으로 하는 방법으로서 산화 흑연(graphite oxide)의 제조를 통한 박리를 유도하며, 이후 환원(reduction)공정을 통하여 산화 그래핀의 전기적 특성을 향상시키는 방법이다. 상기 화학적 박리법은 그래핀의 대량생산에 용이하며, 다양한 응용이 가능할 수 있으나, 다만 강산(예: 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4))을 이용한 흑연의 산화로 인하여 환원 후 그래핀의 결함 및 산소 관능기의 완벽한 제거가 어려운 단점이 있어 그래핀이 가지는 본래의 우수한 전기적 특성이 제한될 수 있다. 상기 비산화 박리법은 팽창 흑연을 만드는 것과 같이 중간 화합물을 제조한 후, 급작스런 팽창에 의해 박리를 유도하는 방법이다. 비산화 박리법은 산화 그래핀의 환원물(reduced graphene oxide) 제조 시 형성되는 결함 및 관능기가 생길 염려가 없어 그래핀의 물리적 특성 및 전기적 특성이 유지될 수 있다. 상기 비산화 박리법에 의해 제조된 그래핀의 결정성은 화학적 박리법에 비해 우수하나, 다층의 그래핀 입자가 형성되어 박리도가 떨어질 수 있다.
- [0045] 상기 액상 그래핀을 형성하기 위해, 종래에는 액상 그래핀 내 그래핀의 분산성이 안정적으로 유지되도록 계면활성제를 첨가하는 방법이 사용되어 왔다. 상기 계면활성제는 상기 그래핀과 비공유 결합(non-covalent bonding)을 하여 미셀(micelle)을 형성함으로써 그래핀 입자들(102)이 서로 다시 뭉치지 않도록 하는 역할을 한다. 하지만, 상기 계면활성제는 그래핀을 포함하는 복합체의 전기 전도도를 현저하게 감소시킬 수 있다. 상기 분산 용액은 클로로포름(chloroform)을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 액상 그래핀은 액상 그래핀에 계면활성제를 첨가하지 않고 그래핀의 분산도를 유지함으로써 상기 그래핀을 포함하는 복합체의 전기 전도도가 유지될 수 있다. 그래핀과 유사한 표면 에너지를 갖는 용매를 사용하는 경우 뿐만 아니라, 그래핀과 어느정도 상이한 표면 에너지를 갖는 용매를 사용하는 경우에도 그래핀 입자들(102)의 평균 두께, 평균 직경, 두께의 분산 정도, 직경의 분산 정도 또는 농도를 조절함으로써 계면활성제 없이도 분산이 유지될 수 있다. 그래핀 입자들(102)의 평균 두께와 평균 직경은 초음파의 강도와 시간으로 조절 가능하며 그래핀 입자들(102)의 평균 두께의 분산 정도 또는 평균 직경의 분산 정도(그래핀의 두께 또는 직경의 균일성)는 박리 과정 중의 원심 분리 조건을 변경하여 조절이 가능하다. 또한 농도는 상기 용매의 양, 상기 초음파 및 상기 원심 분리 조건에 따라 조절이 가능하다.
- [0046] 상기 PLA 용액의 용매는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 또는 IPA(isopropyl alcohol)를 포함할 수 있다. 상기 NMP 또는 IPA는 약 25℃의 상온에서도 PLA를 용해시킬 수 있는 용매로서, PLA 용액을 형성하기 위한 별도의 열원이 필요없어, 후술될 상기 액상 그래핀과의 혼합 과정에서 상기 그래핀이 열에 의해 다시 뭉칠 가능성을 감소시킬 수 있다.
- [0047] 상기 액상 그래핀과 상기 PLA 용액이 혼합될 수 있다(S102). 상기 혼합 시에 혼합 용액 내 상기 그래핀 입자가 용매 내 균일 분산될 수 있다. 상기 액상 그래핀과 상기 PLA를 혼합하기 위한 방식으로 용매 혼합(solution mixing) 방식을 이용함으로써, 용융 혼합(melting mixing) 방식에 비해 상기 그래핀 입자의 상기 PLA 매트릭스 내 분산성이 향상될 수 있다. 상기 분산성의 향상에 의해 복합체의 기계적 특성 및 전기적 특성이 향상될 수

있다.

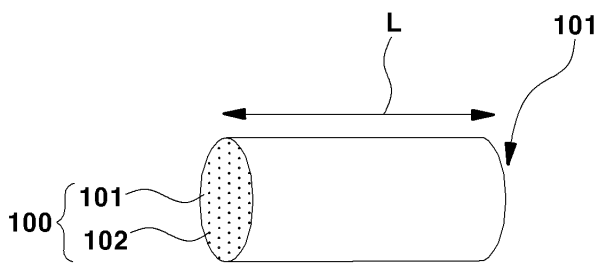
- [0048] 상기 혼합 용액의 용매의 일부를 제거하여 졸(sol) 또는 겔(gel) 형태의 결과물이 형성될 수 있다(S103). 상기 혼합 용액의 용매의 일부를 제거하기 위해 상기 용매의 건조가 수행될 수 있다. 특히, 열원을 가하지 않고 상기 용매를 건조함으로써 상기 그래핀 입자의 뭉침 현상이 방지될 수 있다.
- [0049] 연속된 필라멘트가 형성되도록 상기 졸(sol) 또는 겔(gel) 형태의 결과물이 노즐을 통해 압출될 수 있다(S104). 이 때, 그래핀 입자들(102)은 상기 PLA 매트릭스 내에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0050] 또한, 상대적으로 넓은 너비의 졸 또는 겔 형태의 결과물은 상대적으로 좁은 노즐을 통과하면서, 상기 노즐의 지름 방향으로 수축 응력을 받고 압출 방향에 평행한 방향으로 팽창 응력을 받는다. 이 때 분산된 그래핀 입자들(102)이 상기 응력들에 의해 상기 PLA 매트릭스 내에서 상기 필라멘트의 길이 방향으로 그래핀 입자들(102)의 2차원 표면이 서로 평행하게 정렬될 수 있다. 상기 정렬이 이루어진 그래핀 입자들(102)은 서로 연결될 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 압출 시에, 유체의 강한 압력에 의해 상기 졸 또는 겔 형태의 결과물 내 형성된 기포가 파괴 및 제거될 수 있다. 상기 기포는 복합재(100) 내에서 상기 그래핀 입자들 사이에 위치함으로써 상기 그래핀 입자들이 서로 연결되는 것을 방해하여 복합재(100)의 전도성을 악화시킬 수 있다. 따라서 복합재(100)내 상기 기포의 제거에 의해 복합재(100)의 전도성이 증가될 수 있다.
- [0052] 상기 압출물의 잔여 용매가 제거될 수 있다(S105). 상기 잔여 용매 제거를 위해 건조 또는 열처리가 수행될 수 있다. 상기 건조 또는 상기 열처리에 의해 용매가 제거됨으로써, 상기 압출물은 응고된 필라멘트로서 제공될 수 있다.
- [0053] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 액상 박리된 그래핀 입자들을 촬영한 AFM 이미지이다. 도 12 및 도 13은 각각 도 11의 상기 액상 박리된 그래핀 입자들의 직경 분포 및 두께 분포를 나타낸 그래프이다. 상기 그래핀 입자들을 액상 박리하기 위해, 분산 용매로 IPA가 사용되었다. 흑연 조각을 IPA에 첨가한 뒤 30분 동안 100 W 세기의 초음파를 가하였다. 그 후 45분동안 2000 rpm의 속도로 원심 분리하였다. 원심 분리된 후, 두꺼운 흑연 조각을 포함하는 액상의 하부는 버려지고, 그래핀 입자들을 포함하는 액상의 상부가 액상 그래핀으로 제공되었다. 상기 액상 그래핀은 SiO₂ 기판 상에 스프레이 코팅(spray coating)된 후 촬영되었다.
- [0054] 도 11의 좌측 이미지를 참조하면, 박리된 상기 그래핀 입자들이 액상 그래핀 내에 균일 분산된 것이 확인될 수 있다. 도 11의 우측 이미지를 참조하면, 복수 그래핀 입자 중 한 개의 두께를 측정한 결과, 상기 두께가 약 4 nm인 것이 확인될 수 있다. 도 12를 참조하면, 그래핀 입자들의 평균 직경은 4.58 μm 임이 확인될 수 있다. 도 13을 참조하면, 그래핀 입자들의 평균 두께는 3.23 nm임이 확인될 수 있다. 도 12 및 도 13의 분석 결과를 참조할 경우, 상기 액상 박리된 그래핀 입자들의 종횡비(aspect ratio)는 1417.956으로, 2차원 물질 특유의 높은 종횡비 값이 확인될 수 있다.
- [0055] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재(100)를 포함하는 3D 프린트용 필라멘트를 이용하여 3D 프린팅한 결과물을 촬영한 이미지이다.

부호의 설명

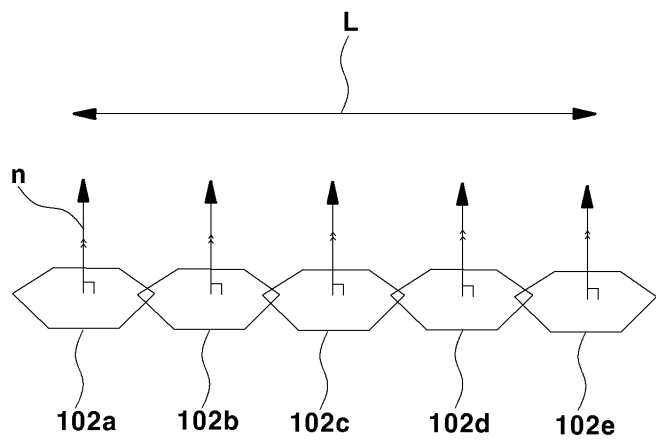
- [0056] 100: 복합재
101: PLA 매트릭스
102: 복수의 그래핀 입자들

도면

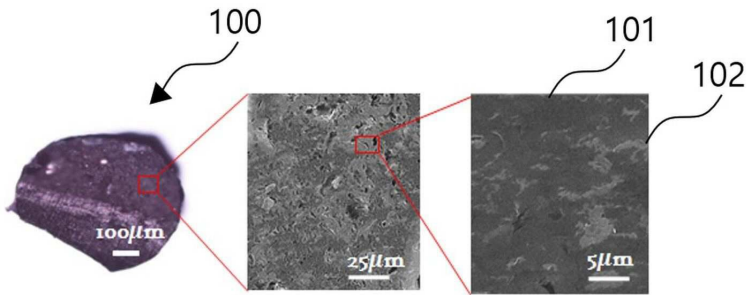
도면1a



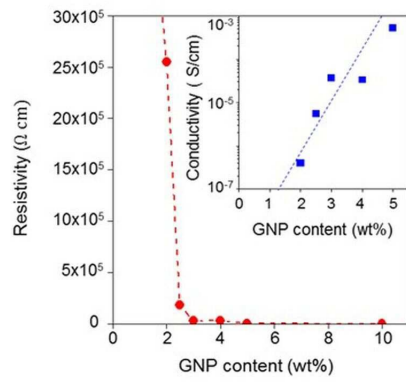
도면1b



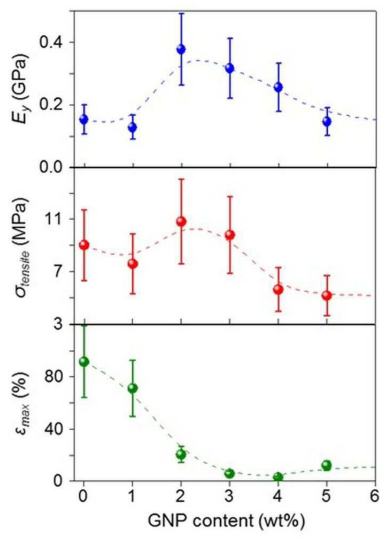
도면2



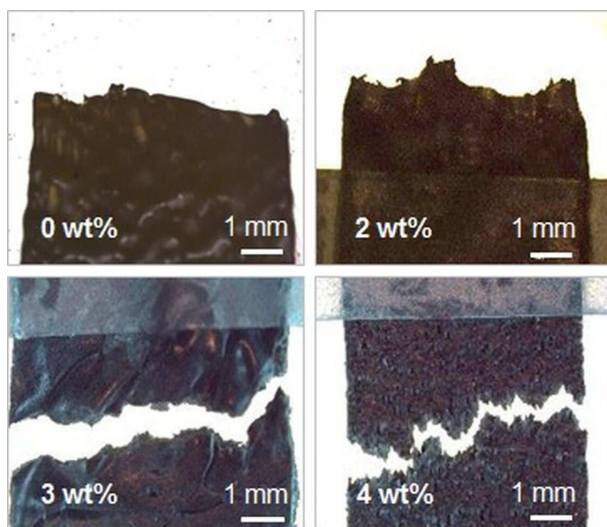
도면3



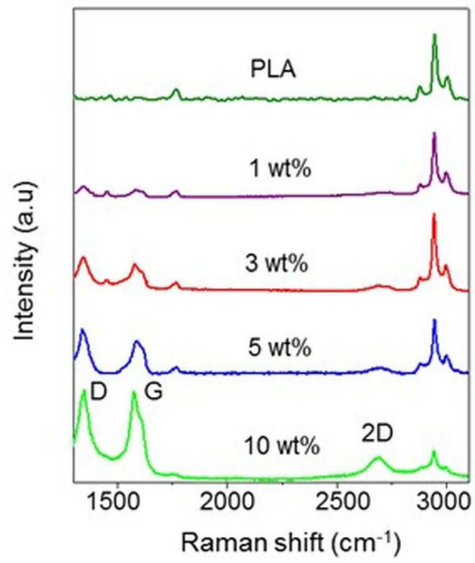
도면4



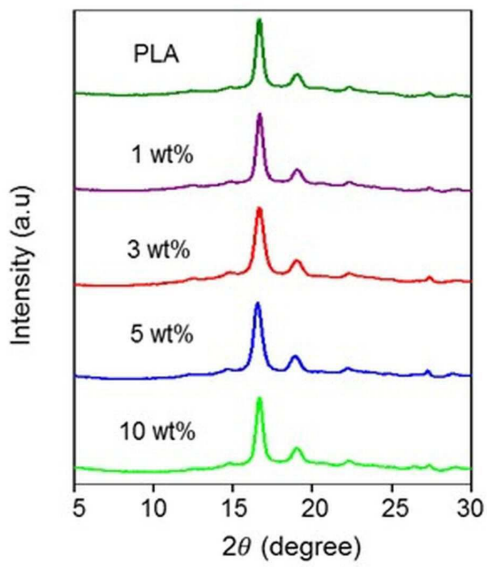
도면5



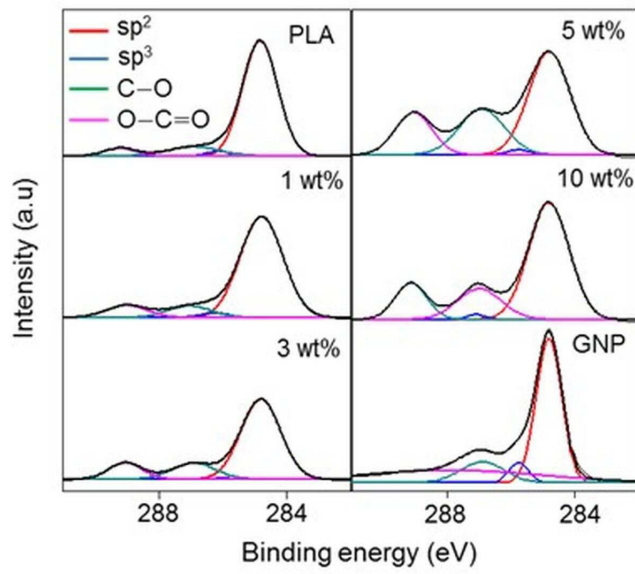
도면6



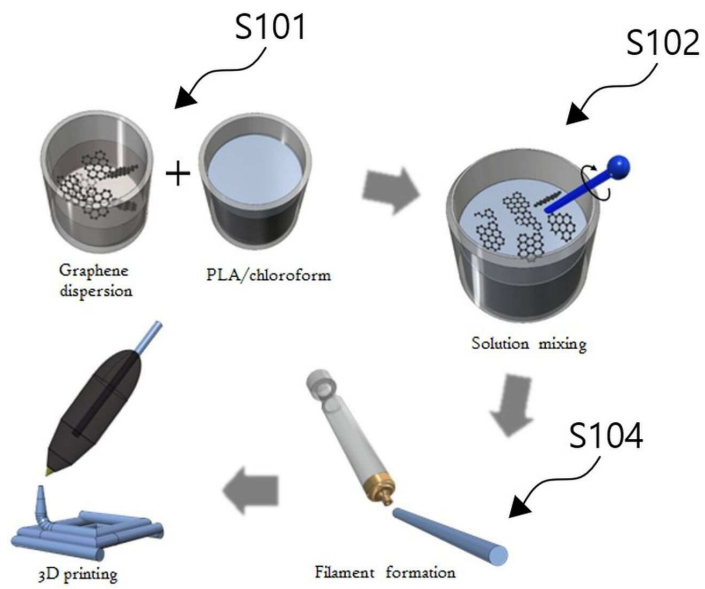
도면7



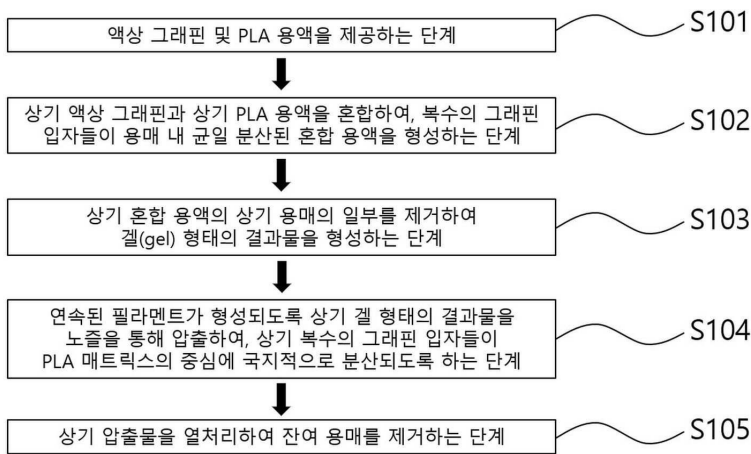
도면8



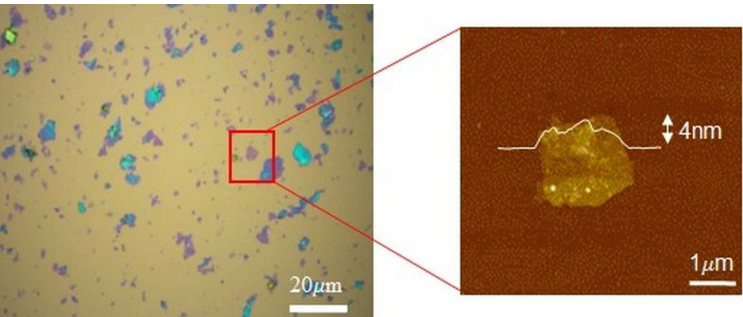
도면9



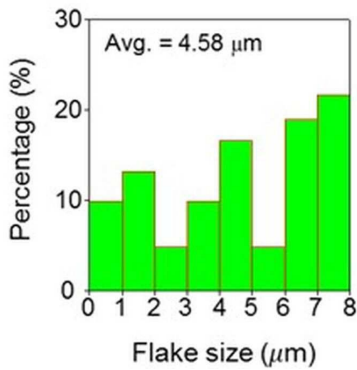
도면10



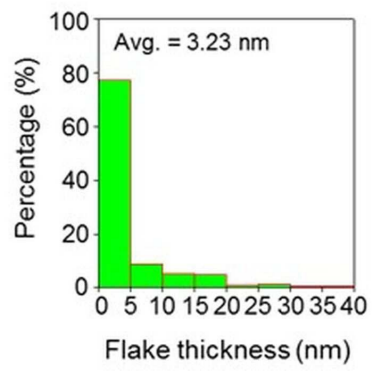
도면11



도면12



도면13



도면14

