

세라믹 방열 복합체의 열전도도 분석 및 Wetting Process를 이용한 SiC/에폭시 복합체

황용선 · 김주현[†] · 조원철*[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부, *중앙대학교 공과대학 사회기반시스템학부
(2014년 4월 24일 접수, 2014년 5월 18일 수정, 2014년 5월 19일 채택)

Thermal Conductivity of Thermally Conductive Ceramic Composites and Silicon Carbide/Epoxy Composites through Wetting Process

Yongseon Hwang, Jooheon Kim[†], and WonChul Cho*[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*School of Civil and Environmental Engineering, Urban Design and Studies, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received April 24, 2014; Revised May 18, 2014; Accepted May 19, 2014)

초록: 세라믹 방열 복합체의 특성 비교를 위해 casting method로 제작하였으며, 이들의 광학적 이미지와 단면 FE-SEM 분석을 실시하였다. 각각의 복합체의 열전도성 특성을 비교 분석하였으며, silicon carbide(SiC)의 분산도 문제를 해결하기 위해 wetting process를 도입하여 SiC/epoxy 복합체를 제작하였다. 기존의 방법에서 발견된 복합체 내 공극과 분산도 문제가 wetting process를 통해 향상되었으며, 충전제 함량에 따른 열전도성 특성을 분석하였다. SiC 복합체의 함량에 따른 공극률 해석을 통해 70 wt% SiC 복합체에서 가장 높은 열전도도 값을 보였으며, 이들의 단면 FE-SEM 분석을 통해 복합체 내의 충전제 분산도를 확인하였다.

Abstract: Various kinds of thermal conductive ceramic/polymer composites (aluminum nitride, aluminum oxide, boron nitride, and silicon carbide/epoxy) were prepared by a casting method and their optical images were observed by FE-SEM. Among these, SiC/epoxy composite shows inhomogeneous dispersion features of SiC and air voids in the epoxy matrix layer, resulting in undesirable thermal conductive properties. To enhance the thermal conductivities of SiC/epoxy composites, the epoxy wetting method which can directly infiltrate the epoxy droplet onto filtrated SiC cake was employed to fabricate the homogeneously dispersed SiC/epoxy composite for ideal thermal conductive behavior, with maximum thermal conductivity of 3.85 W/mK at 70 wt% of SiC filler contents.

Keywords: ceramic particles, thermally conductive composites, wetting process, silicon carbide.

서 론

최근 전자부품소자의 고기능화에 따른 집적화는 소자의 구동에 따른 저항의 증가로 인한 열 밀도의 급격한 증가를 야기시키고 있으며 구동회로의 미세 핏치화로 인해 발생하는 열의 효율적인 분산과 발산이 전자부품의 수명과 신뢰성 증대에 미치는 가장 중대한 요인이다. 이에 따라 고방열 소재에 대한 수요가 급격하게 증가하고 있다.^{1,3}

새로운 방열재료의 개발은 기존의 반도체 근간의 연구를 기초로 하여, PCB와 같은 전자기관 분야와 다양한 종류의 디스플레이 분야로 그 연구 범위가 넓혀져 왔다. 특히, 디스플레이 분야에서의 방열은 PDP를 기초로 한 연구에서 초기 단계에 많이 다루어 졌으나, 현재는 고효율 LED의 방열 분야

에서 가장 관심도가 높은 이슈로 다루어지고 있다.^{4,6}

방열 재료의 소재 성분을 살펴보면 탄소재료나 세라믹 소재같은 고열전도성 필러 소재와 고분자 소재가 혼합된 복합 소재가 대부분이다. 열전도성 고분자는 기존 고분자 재료의 장점인 용이한 가공성, 저비용, 경량화, 제품형태의 다양성 등을 그대로 유지하면서 금속과 세라믹 재료의 특성을 부여할 수 있다. 또한 복합 소재를 사용하는 이유는 고열전도성 무기 필러 소재가 열전도성이 우수하나 접착력이 없고 고분자 소재는 접착력은 우수하나 열전도성은 낮기 때문이다.

전자소재용 패키징 내의 열축적을 제어하기 위한 방열재료의 개발은 국내외적으로 무기 복합기술을 기반으로 하여 절연성 무기 필러 등을 사용하면서 열적, 전기적, 기계적 특성을 증가시키는 방법으로 진행되고 있다. 최근 수행된 연구 결과에 따르면 무기 절연 필러로서 보론 나이트라이드(boron nitride, BN), 알루미늄 나이트라이드(aluminum nitride, AlN),

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

그리고 알루미늄 옥사이드(aluminum oxide, Al₂O₃) 실리콘 카바이드(silicon carbide, SiC) 등을 포함한 고분자/세라믹 필러 복합재료의 개발이 이뤄지고 있다.⁷⁻¹⁰

Zhou 그룹은 BN을 필러로 하여 HDPE와 고분자 복합재료를 powder mixing과 melt mixing을 통해 제조하여, 가공방법에 따른 열전도도 차이를 보고하였다.¹¹ Golberg 교수팀은 BN 나노튜브와 폴리(비닐 알코올) (PVA) 복합체를 electro spinning을 이용하여 제조하였고, BNNT가 배열된 방향으로 열전도도가 매우 우수함을 확인하였다.¹² 이처럼 복합체의 제작방법에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 종류의 세라믹 입자를 이용한 복합체의 제작을 통해 열전도성을 비교 및 분석하였다. 또한, wetting process를 통해 SiC 복합체를 제작하여 기존의 분산성 문제를 향상시키고 충전제 함량에 따른 열전도성 차이에 대하여 고찰하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 에폭시 수지는 높은 전기절연성과 flexibility를 가지는 epoxy terminated poly(dimethylsioxane) (ETDS, Shin-Etsu silicon, KF-105, E.E.W=186.8 g/eq, density=1.2 g/cm³)이며 진공오븐에서 4시간 동안 감압하여 수분 제거 후 사용하였다. 경화제로는 4,4-diamino diphenyl methane(DDM, TCI, Korea)을 사용하였으며 dimethylformamide(DMF)는 희석제로 ETDS의 점도를 낮추는데 사용되었다. 충전제로 사용된 세라믹 입자는 BN, Al₂O₃, AlN (Sigma Aldrich, Korea), SiC(OCI Compony Ltd., Korea) 총 4가지이며 약 10 μm 크기의 무정형 입자가 사용되었다. 또한 SiC 표면의 불순물과 흡착된 수분을 제거하기 위해 hydrofluoric acid(HF, Sigma Aldrich, Korea)를 사용하였다.

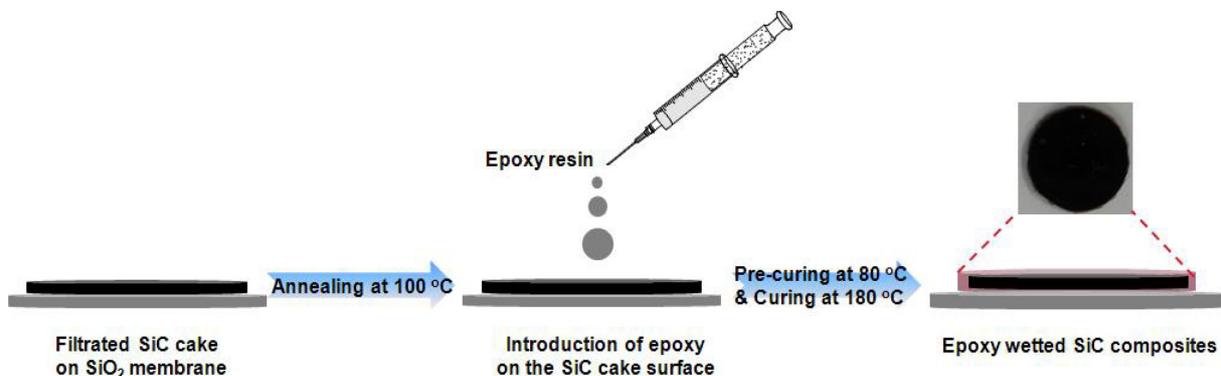
복합체 제작방법. 세라믹 입자와 에폭시의 복합체 제작방법은 casting method를 이용하여 제작하였다. 또한 SiC 복합체의 경우 wetting process라는 새로운 제작방법을 도입하였다.

Casting method를 통한 BN, Al₂O₃, AlN, SiC 복합체는 각각 50, 60, 70 wt%의 충전제 비율로 제작되었다. 각각의 복합체의 제작방법은 다음과 같이 동일하다. 먼저 입자와 에폭시 혼합물을 교반기와 초음파기를 이용하여 분산시켰다. 이후 소량의 DMF(1 mL 이하)를 넣어 혼합물의 점성을 낮춰 지속적으로 교반 처리를 실시하였다. 얻어진 용액은 80 °C 오븐에서 12시간 DMF 제거 후 진공오븐에서 잔여 DMF를 제거하였다. 이를 에폭시와 당량비 1/0.3 비율로 DDM을 넣어 100 °C에서 교반하였다. 얻어진 혼합물은 몰드에 채운 후 100 °C에서 4시간, 120 °C에서 2시간, 160 °C에서 3시간 이상의 경화를 통하여 세라믹 복합체를 제조하였다.

또한 casting method로 제작된 SiC 복합체의 문제점을 해결하기 위해 새로운 제작 방법인 wetting process를 도입하여 SiC 복합체를 제작하였다. 0.8 g SiC 입자를 20 mL 증류수에 1시간 초음파 분산 후 혼합물을 진공 감압 여과하여 SiC cake를 준비한다. 증류수를 제거하기 위해 100 °C 진공오븐에서 2시간 건조시킨다. 준비된 SiC cake 표면에 에폭시/DDM 수지를 떨어뜨려 SiC cake 공극 사이로 침투시킨 후 80 °C에서 2시간 pre-curing을 시킨다. 최종적으로 180 °C에서 2시간 경화시킨 후 silicon oxide membrane을 연마시켜 제거한다. Scheme 1을 통해 제작 방법의 과정을 도식화하였다.

복합체의 특성. 복합체의 입자 분산성을 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 에폭시 내 충전제의 분포를 확인하였다.

복합체의 열전도도 측정을 위하여 약 500 μm 두께의 시편을 제작하여 레이저 섬광법(Laser Flash Apparatus, LFA 457, NETZCH)을 이용하여 상온에서 열확산 계수를 측정하였다. 보다 구체적으로 시료 전면에 레이저를 발진시켜 시료를 가열하고, 시료 이면의 온도 변화를 방사계(radiometer)를 이용하여 측정 후, 측정된 데이터를 곡선 보간법을 이용하여 해석 및 열확산 계수를 측정한다. 이렇게 측정된 열확산 계수는 식 (1)에 의해 측정된 밀도, 열용량을 이용하여 열전도도를 구할 수 있다.



Scheme 1. Schematic diagram of the fabrication procedure of SiC composites through wetting process.

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (1)$$

여기에서, k , α , ρ , 그리고 C_p 는 열전도도[W/(m·K)], 열확산 계수(mm²/s), 밀도(kg/m³) 그리고 열용량[J/(kg·K)]을 나타낸다. 열용량은 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, NETZSCH DSC 200F3)을 이용하여 상온에서 측정하였으며, 밀도는 water displacement method를 이용하여 얻었다.

결과 및 토론

Casting Method 복합체의 특성. 일반적으로 널리 사용되는 solvent casting 방법을 통해 세라믹 복합체(BN, Al₂O₃, AlN, SiC)를 제작하였다. 광학적 이미지와 복합체 단면의 FE-SEM 분석을 통해 매트릭스 내 충전제의 분산도를 확인하였으며, 열전도도 결과를 비교하였다.

Figure 1은 증가하는 세라믹 함량에 따른 복합체의 광학적 이미지를 보여주고 있다. 입자의 양이 증가할수록 입자 고유의 색이 짙어지는 것을 알 수 있다. Al₂O₃, AlN, BN 복합체의 경우 거시적으로 관찰할 수 있는 고분자 내 입자의 분산도는 고른 것을 확인할 수 있었다. 하지만, SiC 복합체에서는 SiC의 응집현상으로 인해 고르지 못한 분산도를 보였다. 확대한 이미지를 통해 볼 수 있듯이 50 wt% SiC 복합체에서

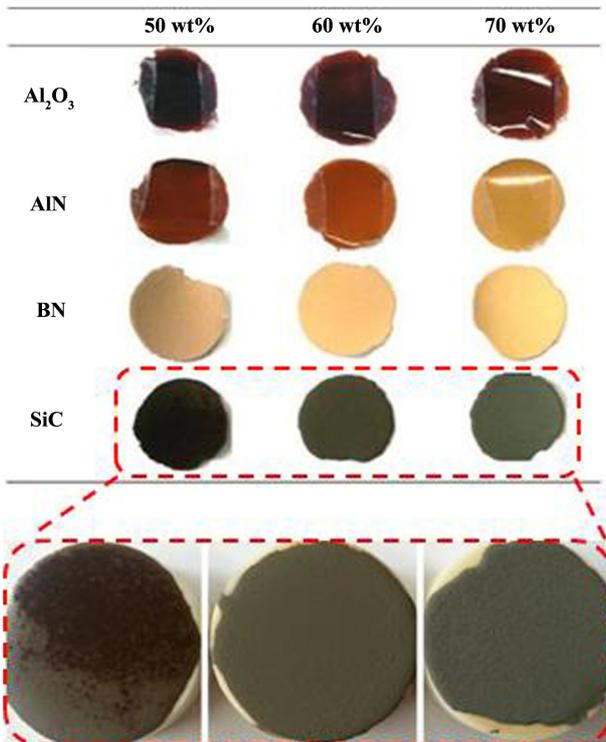


Figure 1. Optical images of ceramic composites.

표면의 윗부분에 짙은 색의 고분자 매트릭스와 아래 부분의 SiC filler가 층을 이룬 것을 확인할 수 있었고 70 wt% 복합체에서는 많은 공극들이 분포하는 것을 육안으로 확인하였다.

자세한 분석을 위해 복합체의 단면을 FE-SEM 분석으로 관찰하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 Al₂O₃ 복합체의 경우 충전제의 높은 밀도로 인해 Al₂O₃가 아랫부분으로 가라 앉는 현상을 관찰할 수 있었다. AlN과 BN 복합체의 경우에는 충전제의 고른 분산도를 확인하였다. SiC의 경우 이와 반대로 복합체 표면상에 공극과 defect들이 증가한 것을 확인하였다. 이는 SiC 표면의 특성으로 인한 결과로 생각된다. SiC 입자의 표면은 5개의 층으로 이루어져 있다.¹³ 먼저 Si와 C atom으로 이루어져 있는 SiC 입자가 존재하고 그 위에 공기 중의 수분과 반응하여 SiO₂ 층을 형성한다. 그 위에 silanol group들이 존재하여 공기중의 수분들이 흡착되어 있는 형태로 이루어져 있다. 이러한 표면의 특성으로 인해 casting method

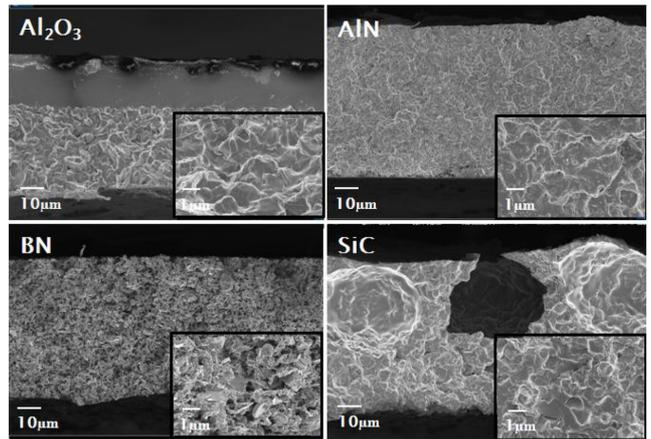


Figure 2. FE-SEM images of ceramic composites.

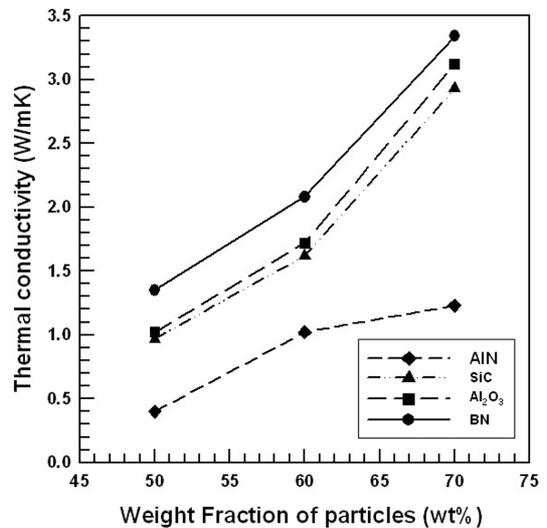


Figure 3. Thermal conductivity of ceramic composites.

제작 시 사용되는 solvent가 흡착되어 건조 과정 중 완전히 제거되지 못하고, 이로 인해 경화 과정 중 잔재하던 용매가 갇혀 있어 복합체 내에 많은 공극이 생성된다.

세라믹 복합체의 열전도도 결과를 비교하여 열전도 특성에 대해 Figure 3에서 확인하였다. Casting method를 통한 복합체의 열전도도는 BN이 가장 우수하였으며 다음으로 AlN, SiC, Al₂O₃ 복합체 순으로 나타났다. SiC 복합체의 경우 비슷한 입자 형태를 가지는 Al₂O₃보다 우수한 열 특성을 관찰하였으며 70 wt% 함량에서는 Al₂O₃를 제외한 다른 복합체의 높은 열전도도와 유사한 값을 보였다. FE-SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 SiC 복합체는 분산도 문제를 감안하면 높은 방열 특성을 보였으며, 이러한 문제의 해결을 통해 더욱 높은 열전도도 특성을 구현할 수 있을 것이라고 생각되어 wetting process 제작방법을 도입하였다.

SiC 복합체의 Wetting Process 도입 및 특성. SiC cake 위에 떨어진 고분자 매트릭스의 침투 및 경화 과정은 고분자의 점도와 온도간의 연관관계로 정해진다.¹⁴ 일정한 분자량 하에 고분자는 온도가 올라갈수록 점도는 떨어진다. 온도가 상승하면 경화는 진행되고 고분자의 분자량과 점도는 상승하게 된다. 일반적으로 에폭시와 경화제 혼합물은 100 °C 이하에서는 에폭시의 사슬들은 독립적으로 움직이므로 온도가 상승할수록 점도는 떨어지게 된다. 따라서 80 °C에서 2시간 동안 pre-curing하는 과정 중 SiC cake 표면에 떨어진 에폭시는 SiC 내의 공극 사이로 침투하게 된다. 이후 경화 과정에서 젤화(liquid to rubber)와 유리화(rubber to glass) 과정을 거치면서 복합체를 형성하게 되고 SiC 내 자유 부피는 줄어들게 된다.

SiC 복합체의 열전도도 특성. 제작방법에 따른 SiC 복합체의 열전도도 비교와 이들의 wetting process 제작 시 복합

체 내의 공극률을 관찰하였다. Figure 4에서 SiC 입자 함량에 따른 복합체의 열전도도를 제작 방법에 따라 비교하였다. Wetting process 도입 시 복합체의 열전도도는 약 1.2~3배 향상된 결과를 보였다. 이는 복합체 내의 micro 공극의 생성을 제거하여 phonon scattering effect가 감소하고, 연속적인 SiC 입자의 connecting으로 인해 phonon transfer에 적합한 분산도를 보였기 때문이다. 하지만, 70 wt% 이후 wetting process 복합체의 열전도도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 SiC cake 내의 제한적인 공극 파괴로 인해 침투될 수 있는 고분자 매트릭스의 양이 한정되기 때문이다. SiC 복합체 내 공극률은 복합체의 이론적 밀도와 실험적 밀도를 통해 식 (2)-(3)을 통해 구할 수 있다.

$$\text{Void fraction} = \frac{\rho_{\text{theoretical}} - \rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{theoretical}}} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{theoretical}} = \frac{1}{\left(\frac{w_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}} + \frac{w_{\text{Epoxy}}}{\rho_{\text{Epoxy}}}\right)} \quad (3)$$

여기에서, w_{SiC} 와 w_{Epoxy} 는 각각 SiC와 에폭시의 질량분율, 그리고 ρ_{SiC} 와 ρ_{Epoxy} 는 SiC와 에폭시의 밀도이다. 측정된 ρ_{SiC} 와 ρ_{Epoxy} 는 각각 3.1과 1.1 g/cm³이다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이, 50에서 70 wt% 이하의 SiC가 포함된 복합체의 이론적 밀도는 실험적 밀도와 유사한 값을 보인다. 이 때 SiC cake 내에 존재하는 공극에 에폭시가 침투되어 SiC 입자 사이에 채워지게 되고 잔량의 에폭시가 SiC cake 표면 위에 층을 이루어 경화된다. 따라서 이때의 밀도 값을 통해 얻어진 공극률은 거의 0에 가깝다. 하지만, SiC의

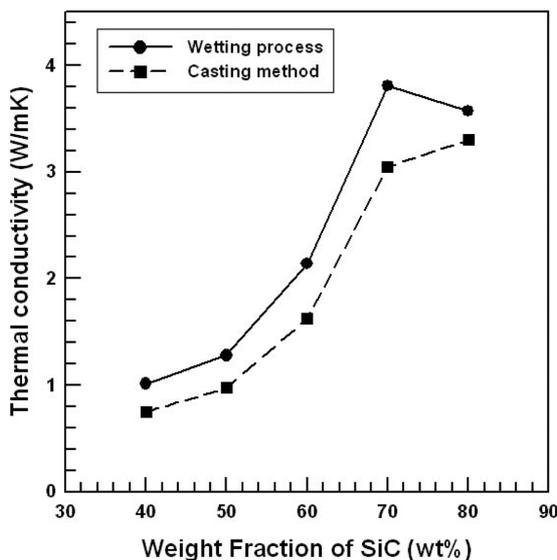


Figure 4. Thermal conductivity of SiC composites through casting method and wetting process.

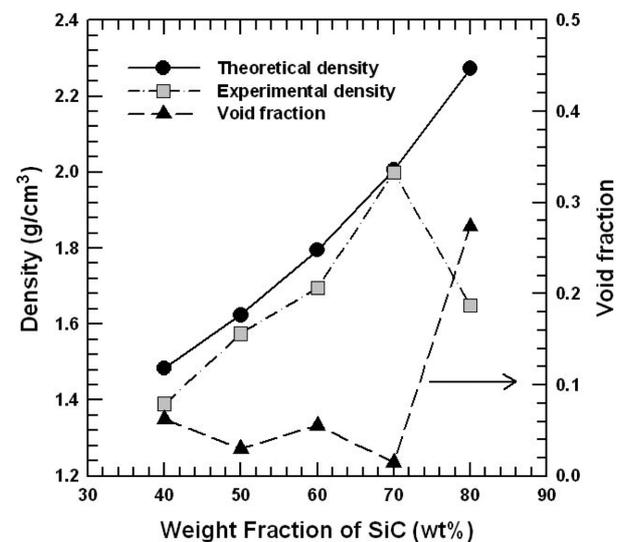


Figure 5. Theoretical density, measured density and void fraction of SiC composites.

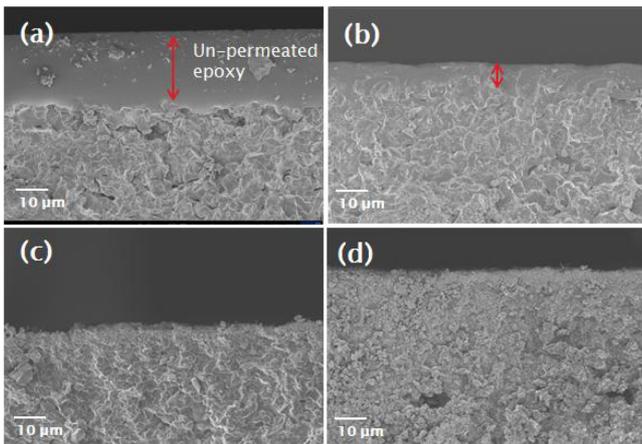


Figure 6. FE-SEM images of surface treated SiC/epoxy composites prepared by wetting method (a) 50 wt%; (b) 60 wt%; (c) 70 wt%; (d) 80 wt% SiC composites.

양이 70 wt% 이상, 즉 wetting되는 에폭시의 양이 적을 경우 SiC cake 내의 공극이 모두 채워지지 않아 실험적 밀도의 값이 급격히 감소하고 복합체 내의 공극률은 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 SiC 복합체 단면 FE-SEM 분석을 통해 Figure 6에서 자세히 관찰하였다. Figure 6(a)와 (b)에서 보듯이 SiC의 양이 적을수록 SiC 복합체 상단부의 에폭시 절연층은 두꺼워 지는 것을 확인하였다. 또한 Figure 6(d)의 80 wt% SiC 복합체에서는 SiC cake 내의 모든 공극을 에폭시가 채우지 못해 곳곳에 잔량의 공극이 존재하였다. 이를 통해 70 wt% SiC 복합체(Figure 6(c))가 wetting process를 통한 SiC 복합체 제작의 가장 효과적인 SiC와 에폭시 비율인 것을 확인하였으며, 이로 인해 가장 높은 열전도도 값을 보였다.

결 론

본 연구에서는 casting method를 통한 BN, Al₂O₃, AlN, SiC 복합체의 제작과 SiC 복합체의 분산도 문제를 해결하기 위해 wetting process를 도입하였다.

Casting method를 통해 제작된 복합체의 열전도도는 BN>AlN>SiC>Al₂O₃ 순으로 나타났으며, 이들의 광학적 이미지 및 복합체 단면의 FE-SEM을 통해 비교 분석하였다. 앞에

서 나타난 SiC 복합체의 분산도 문제를 해결하기 위해 wetting process를 도입하였으며 이는 약 130%의 열전도성 향상에 기여하였다. 또한 SiC 복합체의 입자 함량에 따른 열전도도 결과를 비교하였으며, 이러한 변화는 SiC 복합체 내의 SiC 함량에 따라 상이한 결과를 나타내었다. 최종적으로 70 wt%의 SiC 복합체에서 가장 우수한 열전도도 결과를 구현하였으며, 70 wt% 이상의 복합체에서는 에폭시의 침투 후 잔재하는 공극으로 인해 열전도성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2012R1A1A2008884).

참 고 문 헌

1. W. Lin, K. S. Moon, and C. P. Wong, *Adv. Mater.*, **21**, 2421 (2009).
2. Y. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibov, Y. Candau, and M. Lisunova, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1981 (2008).
3. A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7565 (2007).
4. S. V. Garimella, A. S. Fleischer, J. Y. Murthy, A. Keshavarzi, R. Prasher, and C. Patel, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, **31**, 801 (2008).
5. R. Prasher, *Proc. IEEE*, **94**, 1571 (2006).
6. F. Sarvar, D. C. Whalley, D. A. Hutt, P. J. Palmer, and N. J. Teh, *Microelectron. Int.*, **24**, 66 (2007).
7. Z. Shi, M. Radwan, S. Kirihara, Y. Miyamoto, and Z. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 224104 (2009).
8. T. L. Li and S. L. C. Hsu, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6825 (2010).
9. C. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1857 (2009).
10. F. Yang, X. Zhao, and P. Xiao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 3111 (2010).
11. W. Zhou, S. Qi, Q. An, H. Zhao, and N. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1863 (2007).
12. T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4340 (2010).
13. T. Zhou, X. Wang, G. U. Mingyuan, and X. Liu, *Polymer*, **49**, 4666 (2008).
14. S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 199 (2000).