

Preparation and Characterization of SiC Coated Graphite Foam

Jae Jin Kyung, Jung Ju Kim, Soo Ryong Kim, Woo Teck Kwon, Kwang Youn Cho, and Young Hee Kim[†]

Eco-Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received June 7, 2007; Accepted October 17, 2007)

SiC가 코팅된 그래파이트 Foam의 제조 및 특성 분석

경재진 · 김정주 · 김수룡 · 권우택 · 조광연 · 김영희[†]

요업기술원 환경재료팀

(2007년 6월 7일 접수; 2007년 10월 17일 승인)

ABSTRACT

Graphite is widely used in electronic industry due to its excellent electrical and thermal properties. However, graphite starts to oxidize around 400°C that seriously degrades its properties. SiC coating can be applied to graphite foam to improve its high temperature oxidation resistance. In this research, SiC coating on graphite foam was made via preceramic polymer using a polyphenylcarbosilane. 20% of polyphenylcarbosilane in hexane solution was coated onto graphite by dip coating method. Thermal oxidation was carried out at 200°C for crosslink of the preceramic polymer and the sample were pyrolyzed at 800°C~1200°C under nitrogen to convert the preceramic polymer to SiC film. The microstructure of the SiC coating after pyrolysis was investigated using FESEM and oxidation resistance up to 800°C was evaluated.

Key words : Graphite foam, SiC coating, Heat sink, High Temperature

1. 서 론

최근들어 고속 CPU, 대형 LCD, 대용량 메모리를 탑재한 전자기기들이 증가하면서 국부적인 hot spot를 제거하기 위하여 열전달 효율이 우수한 물질을 사용하여 Si-based electronic component의 열을 방출 시키는 것은 매우 중요하게 되었다.

Graphite foam 재료는 가볍고 다공성이며 우수한 열전도성(150 W/mk)을 가진 흑연재질로써 향후 각종 열전도 응용분야에서 이용될 것으로 예상되어지며 또한 기존의 열방출 소재로 사용되는 알루미늄 foam과 비교시 graphite foam은 약 5배 정도 가벼워 소형화 대용량화 추세인 전자기기의 열 방출 재료로 활발히 연구가 진행되고 있다. 또 하나의 장점으로 Graphite foam은 흑연재질이 지닌 장점인 내산성이 우수하여 기존의 금속 Foam보다 훨씬 산에 강한 것이 특징으로 사용 후 오염이 우려되는 상황에서는 세척하여 다시 사용하는 것이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

Graphite foam(Fig. 1)은 가까운 장래에 현재 사용 중인 많은 열방출 소재의 대안으로 이용이 가능하고 다양한 산업분야에서 사용되는 열교환기, heat sink의 크기를 10분

의 1정도로 줄일 수 있으며 기냉설비 같은 각종 냉각 설비의 크기를 줄이거나 아예 없앨 수 있을 것으로 예상된다.¹⁾

그러나 Graphite foam 재료는 통상의 graphite 재료에서 발생하는 graphite 분진발생 및 400°C 부근에서 산화가 일어나 물리적 특성이 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Graphite foam 재료에 methyltrichlorosilane을 전구체로 하여 CVD 방법을 이용하여 SiC, SiBC, Mullite, SiC/MoSi₂ 등의 코팅이 미국의 Oak Ridge national lab을 중심으로 활발히 진행되고 있다.²⁻⁵⁾ SiC, SiBC 등이 코팅된 Graphite foam은 통상의 graphite 재료에서 발생하는 graphite 분진발생이 없으므로 고속 CPU, 대형 LCD, 대용량 메모리를 탑재한 전자기기용 열방출 소재로 사용이 가능하며 또한 부식에 강하고 내열성, 고온강도 등이 우수하여 800°C 이상 1400°C까지의 고온폐열회수에도 사용이 가능하다.

Graphite의 고온 내산화성 증진을 위한 SiC코팅은 1000°C 이상에서 현재 수소와 Methyltrichlorosilane를 전구체로 이용 CVD방법을 사용하여 시도되고 있으나 반응도중 부산물로 HCl 가스가 생성되어 주변 기기의 부식 및 고온에서 수소기체 사용에 따른 위험성등이 문제가 되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 Cl free preceramic polymer인 polyphenylcarbosilane을 이용하여 dip, spin coating 방법으로 코팅 후 열처리에 의해 SiC coated graphite foam을 제조하여 고온 내산화성을 증진 시키고자 하였다. Preceramic poly-

[†]Corresponding author : Young Hee Kim
E-mail : yhkokim@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2472 Fax : +82-2-3282-2430

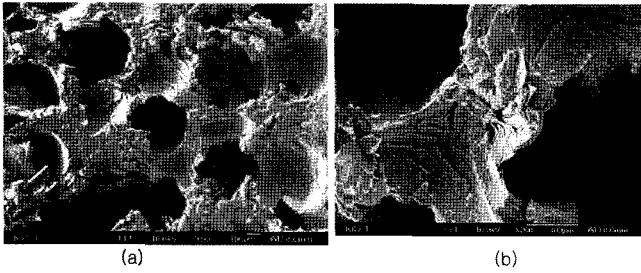


Fig. 1. FE-SEM Data of Graphite foam.

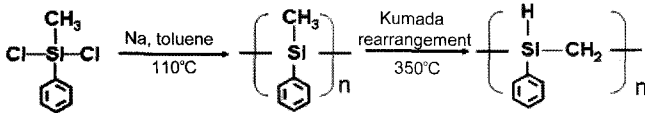


Fig. 2. Process for Polyphenylcarbosilane preparation.

mer는 폴리머의 유동 특성, 용해성을 보이며 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 비정질의 세라믹으로 전환이 가능하여 보통의 파인세라믹스 소재의 원료로서 사용가능하며 그 형태가 폴리머이므로 폴리머의 우수한 가공특성을 이용할 수 있는 장점이 있다.

2. 실험

2.1. Preceramic polymer 제조

2.1.1. Polymethylphenylsilane(PMPS) 중간체 제조

Dichloromethylphenylsilane(DMPS) monomer와 Na metal의 탈염소중합 반응으로부터 중간체인 PMPS를 합성하였다.(Fig. 2) 반응기 내부에 존재하는 수분 및 산소를 제거하기 위하여 고순도의 아르곤이나 질소를 사용하여 상온에서 반응기 내부를 flushing한다. 톨루엔을 주입하고 금속 나트륨을 glove box에서 정량하여 반응기에 넣고 온도를 가하여 용융하여 미세한 입자로 분산시킨다. 반응기 온도를 일정하게 유지하고 질소 가스를 일정유속으로 주입하면서 DMPS를 dropping funnel을 통하여 천천히 반응기에 주입한다. 주입이 끝난 후 110°C , 24시간 동안 반응 후 보라색 참전물이 형성되었다. 반응이 끝난 후 40°C 로 냉각된 상태에서 메탄올을 서서히 적하하여 반응하지 않은 Na를 제거한 후 여과하였다. 증류수로 부산물인 NaCl을 완전히 씻어낸 후 60°C 로 24시간 동안 진공건조를 시켜 백색분말을 얻었다.

2.1.2. Polyphenylcarbosilane(PPCS) Preceramic polymer 제조

합성한 PMPS를 Kumada rearrangement의 방법을 이용, 열분해하여 PPCS를 합성하였다.(Fig. 2) Autoclave에 PMPS를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응온도를 $350 \sim 430^\circ\text{C}$ 범위에서 교반하면서 반응시켰다. 반응생성물은 실온까지 냉각하고, 여기에 cyclohexane을 가하여 용해한 다음 불용물을 제거하고 여과액을 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 에서 진공증류하여 연갈색 고체상 생성물인 Polyphenylcarbosilane를 합성하였다.

2.2. Preceramic polymer를 이용한 코팅 실험

Graphite foam은 400°C 부근에서 공기 중에서 산화가 일어나기 때문에 물리적 특성이 감소하는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 합성된 PPCS를 Cyclohexane에 용해하여 20 w% 코팅용액을 제조하였으며, 이를 dip, coating 방법을 이용하여 코팅하였다. Graphite foam은 Poco Graphite Inc.로부터 구입하였으며(Fig. 1) 기공크기가 약 $500 \sim 600 \mu\text{m}$ 이고 기공율이 90% 이상이며 코팅전 graphite foam을 acetone, ethanol을 사용하여 표면에 있는 불순물을 세척한 후 80°C 에 건조를 하였다. 이를 PPCS로 dip 코팅한 후 air gun을 사용하여 기공에 남아 있는 preceramic polymer용액을 제거하고 200°C 에 30 min 동안 공기 중에 열경화를 시킨 후 각각 800°C , 1000°C , 1200°C 에서 열분해하여 SiC로 전환하였다.

결정상 분석에 XRD(MAC Science Co., Ltd. MO3 XMF, 일본)를 사용했으며 화학결합의 변화를 분석하기 위해 FT-IR spectrometer(Bio-Rad FTS-175C, 미국)와 미세조직 분석에 SEM(JOEL, JSM-6700F, 일본)을 사용하였다. Preceramic polymer의 열분해 거동을 관찰하기 위하여 질소 분위기하에서 TGA(NETZSCH, STA-MS-Skimmer, 독일) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Polymethylphenylsilane의 제조 및 특성분석

Fig. 3은 Dichloromethylphenylsilane을 금속나트륨 촉매를 이용하여 합성한 Polymethylphenylsilane(PMPS)의 구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrum 분석한 결과이다. 3066 cm^{-1} 와 2948 cm^{-1} 에서는 CH_3 에 의한 신축 진동피크가 나타나고 1247 cm^{-1} 와 754 cm^{-1} 에서는 Si- CH_3 의 굽힘진동과 Si-C의 신축진동(stretching vibration)이 나타나고 1425 cm^{-1} 와 1095 cm^{-1} 에서 Si- C_6H_5 는 신축진동이 나타나는 것으로 보아 Polymethylphenylsilane(PMPS)가 합

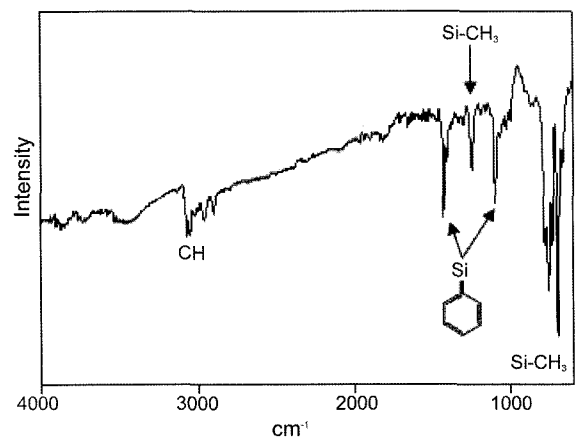


Fig. 3. FT-IR spectra of polymethylphenylsilane.

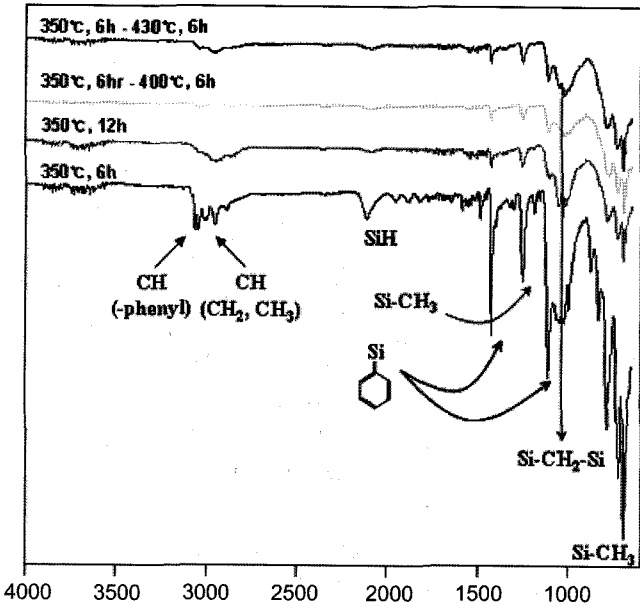


Fig. 4. FT-IR spectra of polyphenylcarbosilane according to the change of reaction time and temperature.

성되었음을 알 수 있다. Fig. 4는 PMPS의 반응온도와 반응시간을 변화시켜가며 합성한 고체상의 polyphenylcarbosilane(PPCS)의 구조를 확인하기 위한 FT-IR결과이다. 1022 cm^{-1} 는 Si-CH₂-Si에서 CH₂의 좌우흔들림(wagging)에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 PPCS로 전환되었음을 알 수가 있었으며, 반응시간과 반응 온도가 증가함에 따라 Si-CH₃의 peak intensity가 감소하였으며 Si-CH₂-Si의 peak intensity가 증가하는 것으로 나타난다. 이는 Si-CH₃의 메틸기가 Kumada rearrangement가 일어나 Si-Si사이로 삽입되어 Si-CH₂-Si 결합으로 재배열되었음을 알 수 있다.⁷⁾ 또한 이로 인해 2110 cm^{-1} 의 Si-H의 band가 이를 뒷받침하고 있다. 또한 Fig. 4에서 보여지는바와 같이 반응시간이 길고 반응온도가 높을수록 만들어진 polyphenylcarbosilane의 중합도가 커져 피크가 broad해지는 것을 볼 수 있다.

PPCS의 열적성질을 알아보기 위하여 TGA분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 에서는 사슬간의 가교결합 및 열분해가 가장 심하게 일어나 고분자에서 무기질로 전이되는 매우 중요한 단계로 알려져 있다. 1000°C 이상에서는 무게감소나 가스발생이 거의 없으나 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 사이에서는 탈수소화 반응과 함께 비정질상에서 β-SiC로 결정화가 이루어진다고 알려져 있다. Fig. 6은 열분해 후 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 1200°C 에서 열분해하여 제조한 시료의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 β-SiC의 (1 1 1), (2 2 0)와 (3 1 1)의 회절 peak 나타나기 시작하는 것으로 보아 β-SiC가 형성되고 있음을 알 수 있다. 위 결과들로부터 polyphenylcarbosilane을 열처리 후 β-SiC로 전환이 가

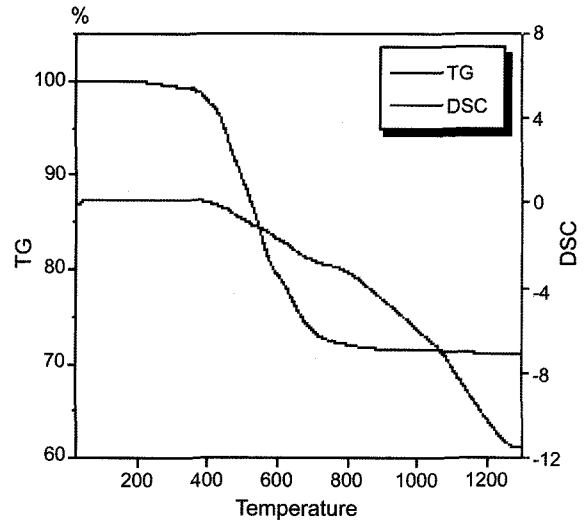


Fig. 5. TGA data of polyphenylcarbosilane.

능하며 폴리머의 유동성을 보여 흑연표면에 손쉽게 코팅이 가능한 전구체임을 알 수 있다.

3.2. SiC coated graphite의 제조 및 특성분석

Graphite foam은 400°C 부근에서 공기 중에서 산화가 일어나기 때문에 물리적 특성이 감소하는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 SiC, Mullite, SiC/MoSi₂ 등으로 표면을 코팅하는 연구가 진행중이며 Graphite의 고온 내산화성 증진을 위한 SiC코팅은 1000°C 이상에서 현재 수소와 Methyltrichlorosilane를 전구체로 이용 CVD방법을 사용하여 시도되고 있으나 반응도중 부산물로 HCl 가스가 생성되어 주변 기기의 부식 및 고온에서 수소기체 사용에 따른 위험성등이 문제가 되고 있다.²⁻⁶⁾

본 연구에서는 Cl free preceramic polymer인 polyphenylcarbosilane을 이용하여 dip coating 방법으로 코팅 후

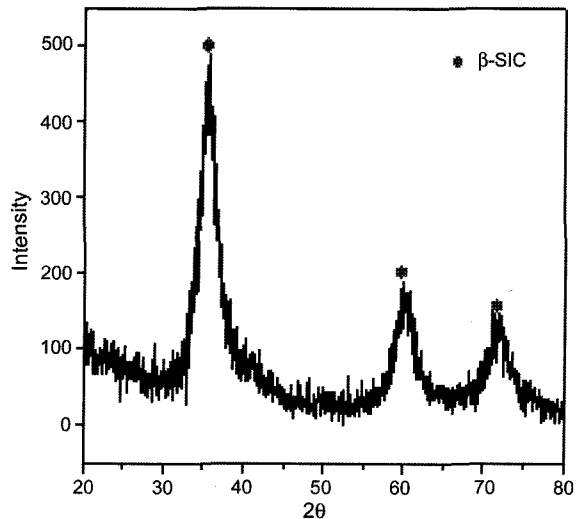


Fig. 6. XRD data of polyphenylcarbosilane.

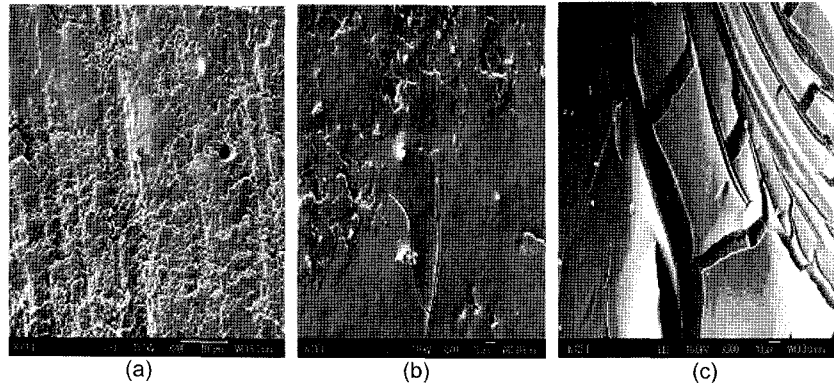


Fig. 7. FE-SEM data of SiC coated graphite samples that heat treated at (a) 800°C, (b) 1000°C, and (c) 1200°C.

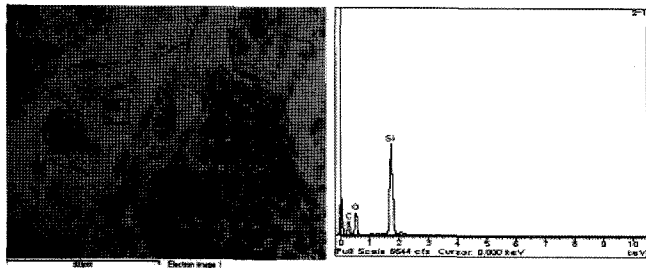


Fig. 8. EDS analysis of SiC coated graphite foam.

Table 1. Elemental Analysis of SiC Coated Graphite Foam

Element	App. Conc.	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	7.69	38.46	1.17	50.99
O	11.63	32.98	0.96	32.82
Si	15.16	28.56	0.67	16.19
Total		100		

열처리에 의해 SiC coated graphite foam을 제조하여 고온 내산화성을 증진 시키고자 하였다. Pre ceramic polymer는 폴리머의 유동 특성, 용해성을 보이며 400°C~600°C의 낮은 온도에서 비정질의 세라믹으로 전환이 가능하여 보통의 파인세라믹 소재의 원료로써 사용가능하며 그 형태가 폴리머이므로 폴리머의 우수한 가공특성을 이용할 수

있는 장점이 있다.

합성된 PPCS를 Cyclohexane에 용해하여 20 wt% 코팅 용액을 제조하였으며, 이를 dip coating 방법을 이용하여 코팅하였다. 코팅 전 graphite foam을 acetone, ethanol을 사용하여 표면에 있는 불순물을 세척한 후 80°C에 건조를 하였다. 이를 PPCS로 코팅한 후 200°C에 30 min동안 공기 중에 열경화를 시킨 후 각각 800°C, 1000°C, 1200°C에서 열분해하여 SiC로 전환하였다. Fig. 7에 열처리 온도에별 FE-SEM사진을 나타내었다. 그림에서 보여지는바와 같이 800°C, 1000°C 시료에서는 crack이 많이 나타나지 않았지만 1200°C에서 열처리한 시료의 경우는 심한 crack이 발생하는 것을 볼 수 있다. Fig. 8과 Table 1에 SiC coated graphite foam의 성분 분석을 나타내었다. Fig. 8과 Table 1에 나타나듯이 코팅층은 일부의 oxygen을 함유하는데 이것은 200°C에서 열경화 과정에서 polyphenyl-carbosilane의 일부가 산화되는데 기인한다.

3.3. SiC coated graphite의 내산화성 특성

Fig. 9에 SiC coated graphite foam을 800°C에서 1시간 동안 내산화 테스트 후의 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 코팅하지 않은 시료는 공기중에서 800°C에서 1시간 동안 노출된 후에는 대부분의 graphite가 CO₂로 산화되어 남은 것이 별로 없으나 SiC coated graphite

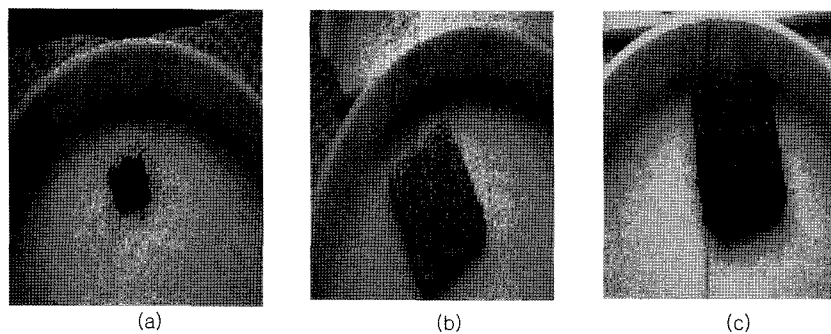


Fig. 9. After oxidation test at 800°C, 1h in the air (a) Uncoated graphite foam, (b) SiC coated graphite foam heat treated at 800°C, and (c) SiC coated graphite foam heated treated at 1000°C.

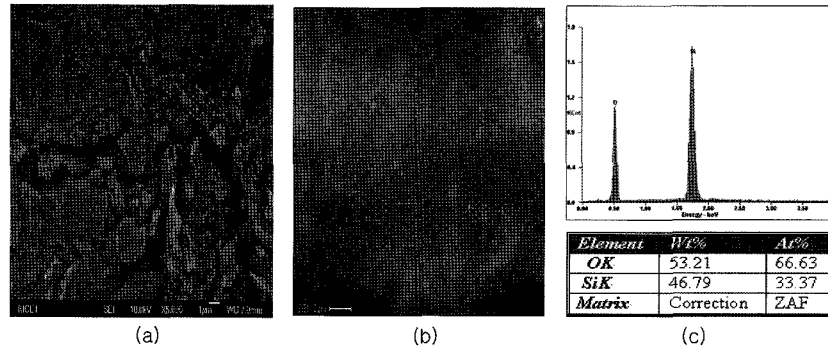


Fig. 10. FESEM data of after oxidation test at 800°C, 1 h in the air (a) Uncoated graphite foam, (b) SiC coated graphite foam heat treated at 1000°C, (c) EDS data of (b) sample.

Table 2. Thermal Conductivities of Various SiC Coated Graphite Foams

Sample	Thermal conductivity (W/mk)
1 Graphite foam	148.24
2 SiC coated Graphite foam (800°C)	160.63
3 SiC coated Graphite foam (1000°C)	174.09

foam을 800°C에서 1시간 동안 내산화 테스트 후의 사진에서는 코팅전의 형태를 유지하고 있으며 특히 1000°C에서 열처리한 시료의 경우 90% 이상의 residue가 남아 SiC 코팅에 의하여 내산화성이 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. 내산화 테스트 후 미세구조를 FESEM으로 관찰하여 본 결과 Fig. 10에서 보여 지는 바와 같이 코팅하지 않은 Graphite foam은 산화가 많이 진행되어 표면이 손실된 것을 볼 수 있으나 SiC coated graphite foam을 800°C에서 1시간 동안 내산화 테스트 후의 FESEM 결과는 SiC층의 표면에 SiO₂ protective layer가 형성되어 표면의 손상이 없음을 확인하였다.

Table 2에 SiC coated graphite foam의 열전도도를 나타내었다. SiC 코팅한 후에도 열전도도는 150 W/mk 이상을 유지하고 있어 heat sink material로 우수한 재료임을 알 수 있다. 따라서 SiC coated graphite foam은 600°C 이상의 고온에서도 heat sink로 사용이 가능한 재료임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 세라믹 전구체인 20% polyphenylcarbosilane 용액을 사용하여 dip coating 방법으로 graphite foam에 SiC 코팅 연구를 하였다. Dip coating 후 200°C, 공기중에서 열산화 후, 800°C~1200°C로 열처리하여 SiC로 전환시켰다. 열처리 후 시료를 FESEM을 사용하여 미세구조를 관찰한 결과 800°C~1000°C에서 열처리한 시료

의 경우, 공기중에서 800°C에서 1시간 동안 유지시켰을 때 90 wt% 이상을 유지하였으며 SiC 코팅한 후에도 열전도도는 150 W/mk 이상을 유지하고 있어 heat sink material로 우수한 재료임을 알 수 있다. 따라서 SiC coated graphite foam은 600°C 이상의 고온에서도 heat sink로 사용이 가능한 재료임을 알 수 있다.

Acknowledgement

이 논문은 2007년 에너지관리공단의 에너지자원기술개발 사업(Preceramic polymer를 이용한 경량 고효율 방열판 소재개발) 사업에 의하여 지원 되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls, and T. Burchell, "High Thermal Conductivity Mesophase Pitch Derived Carbon Foams: Effect of Precursor on Structure and Properties," *Carbon*, **38** [7] 953-73 (2000).
2. F. Zhiqiang, T. Chunhe, and L. Tongxiang, "Structure of SiC Coating from Polycarbosilane on Graphite for Fuel Element Matrix of High Temperature Gas-cooled Reactor," *Surf. Coat. Tech.*, **200** 3950-54 (2006).
3. J. Zhao, L. Liu, Q. Guo, J. Shi, and G. Zhai., "Oxidation Protective Behavior of SiC/Si-MoSi₂ Coating for Different Graphite Matrix," *Mater. Lett.*, **60** [16] 1964-67 (2006).
4. F. Zhiqiang, L. Tongxiang, R. J. Charles, and T. Chunhe, "The Stability of SiC Coating and SiO₂/SiC Multiplayer on the Surface of Graphite for HTGRs at Normal Service Condition," *Appl. Surf. Sci.*, **240** [1-4] 349-54 (2005).
5. O.S. Kwon, S. H. Hong, and H. Kim, "The Improvement in Oxidation Resistance of Carbon by a Graded SiC/SiO₂ Coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [16] 3119-24 (2003).
6. R. Liu, C. Zhang, X. Zhou, and Y. Cao, "Structural Analysis of Chemical Vapor Deposited β -SiC Coatings from CH₃SiCl₃-H₂ Gas Precursor," *J. Cryst. Growth*, **270** [1-2] 124-27 (2004).
7. Y. Kim, D. G. Shin, H. R. Kim, H. S. Park, and D. H. Riu, "Preparation of Polycarbosilane using a Catalytic Process and Its Practical Uses," *Key Eng. Mater.*, **287** 108-11 (2005).