

알루미나 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 열전도도 특성 및 파괴인성에 대한 연구

최정란 · 박수진[†]

인하대학교 화학과

(2012년 7월 30일 접수, 2012년 9월 6일 수정, 2012년 9월 28일 채택)

A Study on Thermal Conductivity and Fracture Toughness of Alumina Nanofibers and Powders-filled Epoxy Matrix Composites

Jeong-Ran Choi and Soo-Jin Park[†]

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 30, 2012; Revised September 6, 2012; Accepted September 28, 2012)

초록: 본 연구에서는 알루미나 나노섬유의 함량을 20에서 100 phr까지 달리하여 알루미나 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 열전도도 및 파괴인성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 열전도도는 열전도도분석기로 측정하였고, 파괴인성은 임계응력세기인자(K_{IC}) 측정을 통하여 고찰하였다. 모폴로지는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 실험결과, 알루미나 나노섬유의 함량이 증가함에 따라 열전도도가 향상됨을 확인할 수 있었으며, 알루미나 나노섬유의 함량이 열전도도를 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있었다. K_{IC} 값도 알루미나 나노섬유의 함량이 증가할수록 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었으나 40 phr 이상에서는 오히려 감소하였다. 이는 과량의 알루미나 나노섬유가 에폭시 내에서 서로 뭉침으로 인하여 K_{IC} 값을 감소시킨 것으로 판단된다.

Abstract: In this work, the effect of alumina nanofibers on thermal conductivity and fracture toughness of alumina nanofibers and powder filled epoxy (EP) composites were investigated with varying alumina nanofiber content from 20 to 100 phr. Thermal conductivity was tested using a laser flash analysis (LFA). The fracture toughness of the composites were studied through the critical stress intensity factor (K_{IC}) measurement. The morphologies were observed by scanning electron microscopy (SEM). From the results, it was found that the thermal conductivity was enhanced with increasing alumina nanofiber content, which played a key factor to determine the thermal conductivity. The K_{IC} value was increased with increasing alumina nanofiber content, whereas the value decreased above 40 phr alumina nanofiber content. This was probably considered that the alumina nanofiber entangled each other in EP due to an excess of alumina nanofibers.

Keywords: epoxy, composites, alumina nanofibers, thermal conductivity, fracture toughness.

서 론

최근 반도체소자는 소형, 경량화 및 다기능성의 요구에 따라 고집적화가 요구된다. 시스템의 성능이 높아진 것은 사실이지만, 아직 반도체칩의 발열량이 상당한 수준이기 때문에, 방열대책을 마련하지 않으면 반도체칩의 온도가 너무 높아져 칩 자체 또는 패키징 수지에 열화가 발생할 수 있다. 따라서 열의 발산에 대응하는 것이 최우선 과제 중의 하나이다. 효율적인 방열을 위하여 재료의 열전도도를 높이는 경우, 재료에 축적되는 열을 효과적으로 제거할 수 있고, 갑작스러운 열

충격으로부터 재료가 파괴되는 것을 방지할 수 있다.¹⁻⁵

재료의 열전도도를 높이기 위하여 기지재료(matrix) 내에 강화재(reinforced filler)를 첨가하여 열전도도를 향상시키는 연구가 계속 되어왔다. 강화제로는 주로 실리콘카바이드(SiC), 알루미늄나이트라이드(AlN), 보론나이트라이드(BN), 알루미나(Al_2O_3) 등과 같은 세라믹필러들이 사용되고 있다.⁶⁻⁸

알루미나는 상온에서 이론강도와 탄성률이 크고 화학적으로 안정하며, 고온에서도 이러한 성질들이 대부분 유지되는 등 물성적으로 많은 유용한 특성을 가지고 있어 여러 산업분야에 널리 이용되고 있다.⁹

알루미나의 낮은 특이적 열전도도 때문에 다량의 알루미나가 사용되어야 한다는 단점이 있지만, 그럼에도 불구하고 알루미나의 비용 및 저장안정성의 이점은 열전도성 강화제로서

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

의 관심을 갖게 한다.¹⁰⁻¹²

Zhou 등은 알루미늄 입자 크기에 따른 고분자 복합재료의 열전도도를 비교하였으며, 작은 크기의 필러는 큰 크기에 비해 많은 표면적을 가지고 있어 필러와 고분자 사이에 많은 기공을 형성하기 때문에 알루미늄 입자 크기가 큰 필러가 더 높은 열전도도 값을 나타낸다고 보고하였다.¹³

한편, 최근 복합재료의 기지재료로 사용되는 고분자수지는 열경화성 수지로 대표적으로 에폭시수지를 들 수 있다. 에폭시수지는 1940년대에 상품화가 된 이후 내열성, 절연성, 접착력 등의 우수한 물성으로 인해 코팅, 전자 및 접착제 분야 등의 산업 전반에 걸쳐 다양한 용도로 널리 사용되고 있으며 단독으로 사용되기보다는 경화제와 함께 경화시켜 3차원 망상 구조의 경화물로 사용되게 한다.¹⁴⁻¹⁷

고분자와 같은 비금속재료에서의 열전도는 포논의 진동에 의해 이루어지고, 결정 속의 어떤 격자점을 중심으로 하여 발생하는 원자의 진동은 원자간의 상호작용에 의하여 서로 힘을 미쳐 진동하는 것이므로 한 원자에 머무르지 않고 파로서 재료내부를 이동하는 것으로 알려져 있다. 이때 재료내부에서 열전달을 방해하는 주요한 인자로는 포논-포논 산란, 경계면 산란, 고분자와 필러 사이의 계면결합에 의한 산란 등이 주요한 저해요인으로 알려져 있다. 이러한 포논의 산란은 열전도도를 저하시키므로 높은 열전도도 특성의 고분자 복합재료를 만들기 위해서는 포논 산란을 최소화해야 한다.¹⁸⁻²³ 고분자 내부에서 포논이 쉽게 이동되기 위해서는 열전달 경로가 중요한 데 강화재의 부피비, 종횡비, 정렬형태, 입자 크기 뿐 아니라 고분자 기지재료 내의 분산력 등이 중요한 인자로 알려져 있다.^{24,25}

지금까지 알루미늄을 적용한 대부분의 연구는 알루미늄을 열경화성이나 열가소성수지에 첨가하여 열안정성 향상에 목적을 둔 연구가 많았고, 열전도도 향상에 대한 연구는 많지 않았다.

따라서 본 연구에서는 방열특성을 향상시키기 위해 기존의 알루미늄 분말/에폭시 복합재료에 알루미늄 나노섬유를 첨가하여 복합재료를 제조하였으며, 그에 따른 복합재료의 열전도도 및 기계적 강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 에폭시수지는 bisphenol-A계 저점도 에폭시인 KFR-120(국도화학, 점도 1000~1500 cps, 밀도 1.0~1.2 g/mL, E.E.W=170~180 g/eq)을 사용하였고, 경화제는 저점도 아민계 경화제인 KFH-150(국도화학)을 사용하였다. 에폭시수지의 강화재로 사용한 알루미늄 분말은 Aldrich(USA)에서 평균입자 크기 $\leq 10 \mu\text{m}$, 순도 99.5%인 구형의 분말을 구입하여 사용하였고, 알루미늄 나노섬유는 (주)나노기술에서 직경 2~5 nm, 종횡비 50~200, 비표면적 400 m²/g

인 실타래 형태의 섬유를 구입하여 사용하였다.

시편제조. 본 실험에 제작된 복합재료 시편은 에폭시수지에 알루미늄 입자를 100 phr로 일정하게 유지한 후, 알루미늄 나노섬유의 함량을 20~100 phr까지 20 phr 단위로 변화시켜 제조하였다. 에폭시 내에 알루미늄 나노섬유와 분말이 고르게 분산될 수 있도록 3단롤밀을 이용하였는데, 롤 사이 간격은 각각 5 μm , 회전속도는 200 rpm으로 유지하고 혼합물의 온도 25 °C 조건에서 5회 반복하였다. 이를 에폭시와 당량비 1:1 비율로 경화제인 KFH-150을 넣고 700 rpm으로 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물은 오븐에서 반경화시킨 후, 이형체 처리하여 80 °C로 예열시킨 성형용 몰드에 채운 후 진공백 몰딩(vacuum bag molding) 방법을 이용하여 150 °C에서 20 MPa의 압력으로 30분 동안 경화시켜 알루미늄이 첨가된 에폭시 복합재료를 제조하였다.

이렇게 제조한 시편을 알루미늄 나노섬유의 함량에 따라 F-0, F-20, F-40, F-60, F-80, F-100으로 명명하였다.

열분석 실험. 알루미늄 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기(TGA-50, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 질소 분위기 하에서 30부터 850 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하면서 온도상승에 따른 중량의 감소를 분석하였다.

열전도도 측정. 알루미늄 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 열전도도는 열전도도 분석기(LFA 447, NETZSCH Instruments, Germany)를 사용하였으며 5회 이상을 측정하여 평균값을 사용하였다.

Laser Flash법은 시편의 한 쪽 면에 흡수된 열이 두께방향으로 이동되어져 뒷면의 IR-Detector로 측정되는 온도가 최대가 되는 시간의 half time을 측정하여 열확산도를 구하고 식 (1)을 이용하여 열전도도를 구한다.²⁶

$$\kappa = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

위의 식에서 κ 는 시편의 열전도도, α 는 열확산도, C_p 는 비열, ρ 는 밀도이며, 열확산도 α 는 식 (2)로 계산된다.²⁶

$$\alpha = \frac{1.38L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2)$$

위 관계에서 L 은 시편의 두께, t 는 시간이다. 비열은 DSC(DSC6, PerkinElmer, USA)를 이용하여 측정하였으며 밀도는 densimeter를 이용하여 측정하였다.

사용된 시편의 두께는 1±0.5 mm의 두께를 가지며, 지름 10 mm의 원형이다. 비교적 열전달 특성이 낮은 고분자 샘플의 열방사도를 향상시키기 위해 디스크 샘플양면에 graphite 코팅을 한 후 열전도도를 측정하였다.

기계적 특성. 알루미늄 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 파괴인성은 임계응력세기인자(K_{IC})를 측정하여 고

찰하였다. K_{IC} 는 single edge notched bending(SENB) 시편을 ASTM D5045에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2, cross-head speed는 0.85 mm/min, 그리고 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하여 측정하였다.²⁷

모폴로지의 측정. K_{IC} 테스트에 의하여 파단된 시편의 파단면을 백금 코팅 후 전계방사형 주사전자현미경(SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 사용하여 1000배의 배율로 관찰하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 알루미나 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료의 TGA 곡선을 나타낸 것으로서, 알루미나 나노섬유의 함량이 증가할수록 열안정성은 향상되었다. 이는 알루미나 나노섬유의 우수한 내열특성으로 인해 복합재료의 내부로 유입되는 열을 흡수하고 열전달 확산을 제어하여 열안정성이 증가되는 것으로 판단된다.

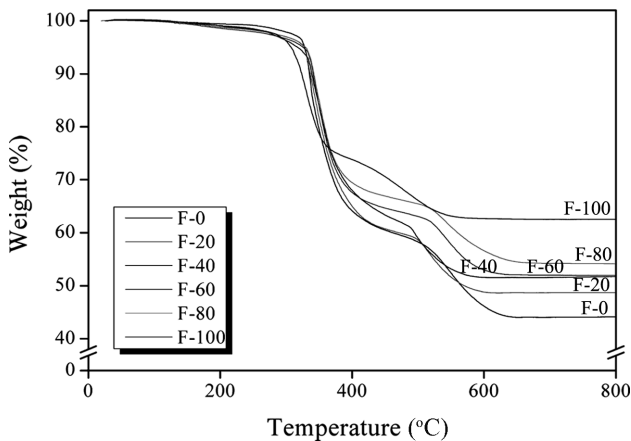


Figure 1. TGA curves of Al_2O_3 powder/fiber-filled epoxy composites as a function of Al_2O_3 nanofiber content.

Table 1. Thermal Conductivity Parameters of Al_2O_3 Powder/Fiber-Filled Epoxy Composites as a Function of Al_2O_3 Nanofiber Content

	Thermal conductivity (W/mK)	Density (g/cm ³)	Diffusivity (mm ² /s)	C_p (J/gK)
F-0	0.283±0.004	1.655	0.203	0.842
F-20	0.514±0.005	1.739	0.224	1.322
F-40	0.521±0.001	1.746	0.223	1.336
F-60	0.530±0.002	1.797	0.234	1.262
F-80	0.844±0.004	1.845	0.239	1.919
F-100	1.263±0.003	2.009	0.317	1.981

Table 1에 LFA를 통해 구한 열전도도 값과 열확산도, 밀도, 비열을 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 사용한 알루미나 나노섬유가 첨가된 후에 복합재료의 열적특성이 향상되는 경향이 나타나며 이러한 결과는 강화재로 사용한 알루미나 나노섬유의 열적특성이 우수하여 효율적으로 복합재료의 방열 특성이 향상되었기 때문으로 판단된다.²⁸

알루미나 나노섬유의 함량이 60 phr까지는 열전도도가 미미하게 상승하였고, 60 phr 이상부터 급격한 열전도도 상승을 보였다. 특히 F-100의 시험편의 경우 열전도도는 1.263 W/mK으로, F-0의 시험편과 비교했을 때 약 350% 향상된 값을 나타내었다. 이는 적은 알루미나 나노섬유의 함량에서는 기지재료 내 알루미나 나노섬유가 균일하게 분산되어 충분히 열이 이동될 수 있는 열전달 경로를 형성하지 못하지만 80 phr 함량 이상부터는 알루미나 나노섬유가 기지재료 내에서 서로 접촉하기 시작하여 열이 이동될 수 있는 열전달 경로를 형성하므로 기지재료의 낮은 열전도도에 영향을 적게 받으면서 쉽게 열이 전달되는 것으로 판단된다.

에폭시 복합재료의 파괴인성은 three point bending test를 통하여 살펴보았다. 경화된 시편의 크랙성장 저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 식 (3)으로부터 구하였다.²⁹

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \tag{3}$$

여기서, P 는 하중, L 은 span간의 거리, b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께를 각각 나타내며 Y 는 크랙 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

식 (3)의 geometric factor인 Y 는 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1 - a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7a^2/d^2)]}{2(1 + 2a/d)(1 - a/d)^{3/2}} \tag{4}$$

여기서, a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

또한 G_{IC} 는 탄성에너지에 의해 크랙으로부터 새로운 파단면이 형성될 때 크랙의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 의미하며, K_{IC} 와 밀접한 관계가 있는데 G_{IC} 는 식 (5)를 통하여 구할 수 있다.³⁰

$$G_{IC} = \left(\frac{K_{IC}^2}{E} \right) \cdot (1 - \nu^2) \tag{5}$$

여기서, ν 는 포아송 비($\nu \approx 0.3$), 그리고 E 는 파괴인성 측정 조건에서의 인장 모듈러스를 나타낸다.

Figures 2와 3은 알루미나 나노섬유의 첨가량에 따른 K_{IC} , G_{IC} 의 특성을 나타낸 것이다. 알루미나 나노섬유와 분말이 첨가된 에폭시 복합재료는 알루미나 나노섬유의 함량이 증가함

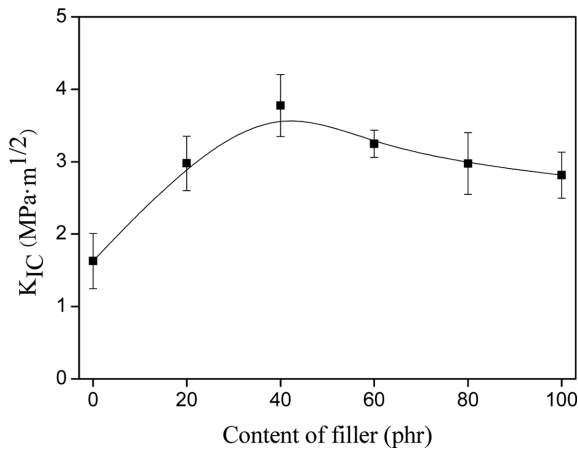


Figure 2. K_{IC} of Al_2O_3 powder/fiber-filled epoxy composites as a function of Al_2O_3 nanofiber content.

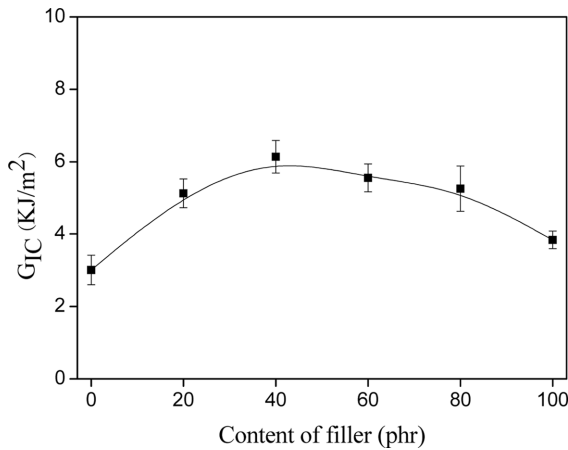


Figure 3. G_{IC} of Al_2O_3 powder/fiber-filled epoxy composites as a function of Al_2O_3 nanofiber content.

에 따라 40 phr까지는 K_{IC} , G_{IC} 값이 증가했으나, 그 이상의 알루미늄 나노섬유에서는 K_{IC} , G_{IC} 값이 점차 감소하였다. 이러한 현상은 과량의 알루미늄 나노섬유와 분말이 에폭시 내에 서로 뭉침으로 인해 분산성이 저하되어 기계적 특성을 저하시킨 것으로 판단된다.^{31,32}

K_{IC} 테스트에 의하여 파단된 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 후 Figure 4에 나타내었다. F-0의 경우 단면의 형태가 규칙적인 균열성장 형태를 나타내어 전형적인 취성파괴 특성을 보임을 확인할 수 있었다.³³ 반면, F-40의 경우 다른 시편들에 비하여 불규칙하고 가장 길이가 많은 크랙의 분포를 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄 나노섬유의 함량이 40 phr 일 때 복합재료 내에서 외부로부터 힘에 대한 저항성이 가장 크게 작용했다는 것을 보여주는 것으로 판단된다.³⁴ 이는 앞서 살펴본 파괴인성의 결과와 일치함을 확인할 수 있다.

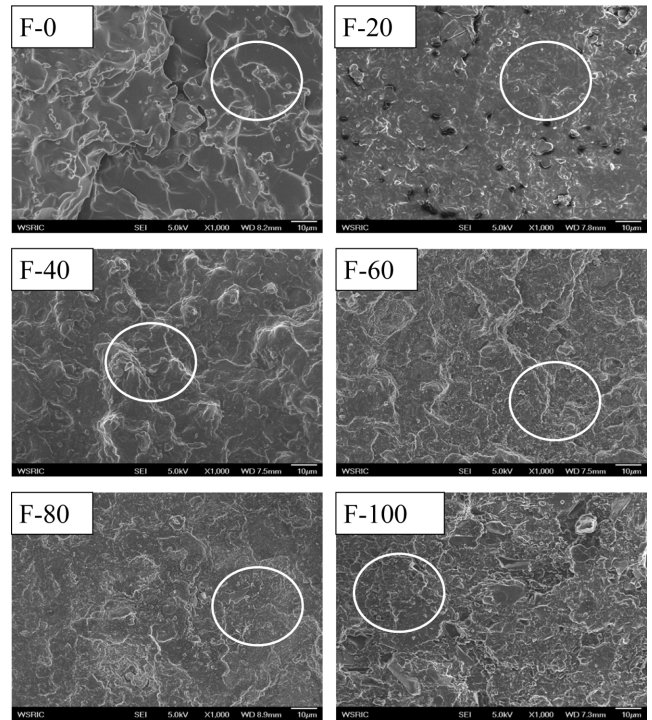


Figure 4. SEM images of Al_2O_3 powder/fiber-filled epoxy composites as a function of Al_2O_3 nanofiber content.

결론

본 연구에서는 에폭시수지에 방열특성과 파괴인성을 향상시킬 목적으로 알루미늄 분말을 100 phr로 일정하게 유지하고, 알루미늄 나노섬유의 함량변화에 따른 에폭시 복합재료의 열전도도 및 파괴인성과 최종 모폴로지를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 알루미늄 나노섬유의 함량이 증가할수록 열안정성이 증가하였다. 열전도도는 60 phr까지는 열전달 경로가 미미하게 형성되다가, 60 phr 이상 첨가되면 최적의 열전달 경로를 형성하여 기지재료의 낮은 열전도도에 영향을 받으면서 쉽게 열이 전달되어 열전도도가 향상되는 것으로 판단된다.

복합재료의 파괴인성의 결과로써 K_{IC} , G_{IC} 값 역시 알루미늄 나노섬유의 함량이 증가할수록 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었으나, 40 phr 이상의 함량에서는 K_{IC} , G_{IC} 값이 오히려 감소하였다. 이러한 현상은 과량의 알루미늄 나노섬유와 분말이 에폭시 내에 서로 뭉침으로 인해 분산성이 저하되어 기계적 특성을 저하시킨 것으로 판단된다.

알루미늄 나노섬유가 첨가된 후에 복합재료의 열안정성 및 열전도도가 향상되는 경향이 나타났다. 그러나 파괴인성은 40 phr에서 가장 높은 값이 나타나므로 사용목적에 따라 적당량의 알루미늄 나노섬유를 첨가하는 것이 바람직하고 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 지경부 글로벌전문기술개발사업의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Schwartz, *Nanocomposites Materials Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
2. I. Terasaki, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Chapter 1.09, p 326 (2011).
3. P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 1345 (2010).
4. A. Martone, C. Formicola, M. Giordano, and M. Zarrelli, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1154 (2010).
5. Y. Hou, L. Guo, and G. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **617**, 211 (2008).
6. G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **37**, 727 (2006).
7. H. Ishida and S. Rimdusit, *Thermochim. Acta*, **320**, 177 (1998).
8. Y. Nagai and G. C. Lai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 197 (1997).
9. Y. S. Choi, H. W. Lee, J. H. Lee, Y. I. Park, and C. E. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 995 (1995).
10. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbot, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679 (1961).
11. M. Abdalla, D. Dean, M. Theodore, J. Fielding, E. Nyairo, and G. Price, *Polymer*, **51**, 1614 (2010).
12. W. N. Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, *Polymer*, **24**, 628 (2005).
13. W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, and J. Kou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1312 (2007).
14. S. J. Park and G. Y. Heo, *Macromol. Res.*, **17**, 870 (2009).
15. S. B. Lee, H. J. Lee, and I. K. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 635 (2012).
16. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
17. S. J. Park, G. Y. Heo, and K.Y. Rhee, *Polymer(Korea)*, **35**, 548 (2011).
18. J. Hong, D. W. Park, and S. E. Shim, *Carbon Lett.*, **11**, 347 (2010); S. J. Park and K. S. Kim, *Carbon Lett.*, **13**, 51 (2012).
19. Z. Q. Tao, S. Y. Yang, J. S. Chen, and L. Fan, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1470 (2007).
20. W. Zhou, S. Qi, H. Li, and S. Shao, *Thermochim. Acta*, **36**, 452 (2007).
21. P. Dashora and G. Gupta, *Polymer*, **37**, 231 (1996).
22. W. H. Kim, J. W. Bae, I. D. Choi, and Y. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 756 (1999).
23. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
24. S. J. Park, G. Y. Heo, S. Y. Oh, and K. E. Choi, *Carbon Lett.*, **12**, 53 (2011); X. L. Deng and X. P. Yang, *Carbon Lett.*, **13**, 139 (2012).
25. W. S. Lee and J. Yu, *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1647 (2005).
26. W. N. Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, *Polym. Test.*, **24**, 628 (2005).
27. S. J. Park and B. J. Jun, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 204 (2005).
28. W. H. Kim, J. W. Bae, I. D. Choi, and Y. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 756 (1999).
29. D. G. Munz, J. Shannon, L. J. Bubsey, and T. Raymond, *Int. J. Fract.*, **16**, 137 (1980).
30. R. P. Smith, D. Li, D. W. Francis, J. Chappuis, and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 478 (1993).
31. M. G. Lu, M. J. Shim, and S. W. Kim, *Polym. Int.*, **48**, 787 (1999).
32. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 333 (2009).
33. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
34. H. C. Kim, S. Jeon, H. I. Kim, H. S. Choi, M. H. Hong, and K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **35**, 563 (2011).