

하이브리드 필러를 함유한 에폭시 복합체의 열적 특성 연구

이승민 · 노호균 · 이상현[†]

진남대학교 화학공학부

A Study on Thermal Properties of Epoxy Composites with Hybrid Fillers

Seungmin Lee, Hokyun Rho, and Sang Hyun Lee[†]

Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received September 23, 2019; Corrected November 26, 2019; Accepted December 5, 2019)

초 록: 본 연구는 에폭시 내 Cu, h-BN 및 GO 분말을 포함한 이종의 필러를 활용하여 점진적인 열적 특성을 구현하였다. 단일 복합체 내에서 상대적으로 무거운 Cu 및 h-BN 분말은 하부 층에 주로 존재하는 반면, 가벼운 GO 분말은 복합체의 상부층에 분산되었다. 이종 필러를 함유한 GO/h-BN (GO/Cu) 에폭시 복합체의 열전도도는 0.55(0.52) W/m·K에서 2.82(1.37) W/m·K로 점진적으로 증가했다. 반대로 열팽창 계수는 GO/Cu와 GO/h-BN 에폭시 복합체 내에서 51 ppm/°C에서 23 ppm/°C으로, 57 ppm/°C에서 32 ppm/°C으로 각각 감소되었다. 이러한 복합체 내의 열적 특성의 변화는 열전도도, 형태 및 필러의 비중에 따른 분포를 포함하여 필러의 고유한 물성에 의해 발생한다. 서로 다른 물성을 가진 필러 물질을 동일한 매트릭스 내에 도입을 통한 점진적 열적 특성의 구현은 반도체/플라스틱, 금속/플라스틱, 반도체/금속 등의 이종 구조로 이루어진 계면에서 효과적인 열전달을 위한 계면소재로서 유용할 것이다.

Abstract: In this study, the graded thermal properties of composites are obtained by difference in specific gravity of fillers including Cu, h-BN and GO powders in epoxy. Relatively heavy powders such as Cu and h-BN compared to GO mostly at the bottom layer, while light GO powders were dispersed in the top layer in the composites. The thermal conductivity of composites was gradually increased from 0.55 (0.52) W/mK to 2.82 (1.37) W/mK for GO/h-BN (GO/Cu) epoxy composites from surface to bottom. On the contrary, the coefficient of thermal expansion was decreased from 51 ppm/°C to 23 ppm/°C and from 57 ppm/°C to 32 ppm/°C for GO/Cu and GO/h-BN, respectively. The variation of thermal properties in composites is attributed due to intrinsic material properties of filler including thermal conductivity, morphology and the distribution by the specific weight of fillers. This simple strategy for realizing graded thermal composites by introducing different filler materials would be effective heat transfer at interface of heterostructure with large thermal properties such as inorganic semiconductor/plastic, metal/plastic, and semiconductor/metal.

Keywords: composites, fillers, epoxy, thermal conductivity, thermal expansion coefficient

1. 서 론

효과적인 열 관리는 고전력 집적도 및 집적도가 요구되는 최신 전자 장치 및 시스템에서 중요한 문제이다.^{1,2)} 전자 장치의 작동 중에 발생하는 열은 성능, 효율성 및 신뢰성에 큰 영향을 준다. 열관리의 중요성은 3차원 집적화 및 웨이퍼 레벨 2차원 적층 구조를 포함하는 고급 패키징 기술의 실현을 위해 더욱 극대화되었다. 핵심 해결 방안 중 하나는 칩, 인터 커넥터, 다이 및 방열판을 비롯한 여러 구성 요소 간의 계면 열 저항을 억제하는 것이다. 고분자 중합체와 고전도성 입자로 이루어진 복합 재료는 전

자 장치의 계면 갭에서 열 연결을 이루기 위해 널리 사용되며, 열 계면 및 언더필(underfill) 재료로 사용된다.³⁾ 고분자는 우수한 가공성과 거친 표면에 대한 접착력을 제공하는 반면, 고유 열전도도는 매우 낮다. 이러한 고분자의 단점을 극복하기 위해 세라믹, 금속 및 탄소 재료를 비롯한 다양한 필러가 연구되어 왔다.^{4,7)}

공간 방향을 따라 다른 열적 성질을 갖는 복합 재료는 상이한 열적 분포를 갖는 3차원 적층 구조를 포함하여 복잡한 열 관리를 필요로 하는 전자 장치에 활용이 가능하다.⁸⁾ 예를 들어, 복합체의 한 면은 다른 장치 또는 외부의 열을 차단하는 열 장벽 역할을 하며, 열전도도가 높은 다

[†]Corresponding author

E-mail: leeshyun@jnu.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

른 면은 칩에서 히트 싱크와 같은 냉각 구성 요소로 열을 전달할 수 있다. 또한, 열 계면 저항을 최소화하기 위한 점층적 구조의 열전도도는 고분자에 하나 이상의 필러를 공간적으로 다른 조성으로 구현할 수 있다.

최근 많은 재료 중에서 그래핀과 질화 붕소가 고열 전도성 및 전기 절연 특성으로 인하여 필러로 주목받고 있다.⁹⁾ 그래핀 및 육방정계 질화붕소(h-BN)는 2차원 구조와 이방성 열전도도를 갖는다.^{10,11)} h-BN의 열전도도는 평면 내부 값이 30 W/m·K보다 20배 높은 인 플레인의 경우 약 600 W/m·K이다. 산화그래핀의 경우, 열전도도는 그래핀(~5,800 W/m·K)의 값과 비교하면 현저히 낮으나, SiO₂(~2 W/m·K)와 같은 세라믹 소재에 비해 높은 열전도성(약 20% 산소 범위의 경우: ~8.8 W/m·K)을 보여준다. 따라서 고분자에 산화그래핀 또는 h-BN를 필러로 활용한 나노 복합체로부터 높은 열전도성을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 에폭시 내에 구리, 산화그래핀 및 h-BN 분말의 비중 차이를 이용하여 단일 구조체 내에서 점진적 열적 특성을 구현하였다. 구리 및 h-BN과 같은 상대적으로 무거운 분말은 주로 바닥층에 분포하고, 가벼운 산화그래핀 분말은 에폭시의 중합 동안 복합체의 상위층에 위치하였다. 이중 필러를 함유한 복합재료의 위치에 따른 열적 특성의 변화를 수평 방향을 기준으로 한 열전도도측정을 통해 분석하였다. 측정 결과를 통해 필러의 비중으로 인해 고유한 재료 특성과 필러의 분포에 따라 달라짐을 확인하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구를 위해 사용된 5 mm 두께의 Cu와 GO, h-BN과 GO 이중 필러를 함유한 에폭시 복합체 샘플을

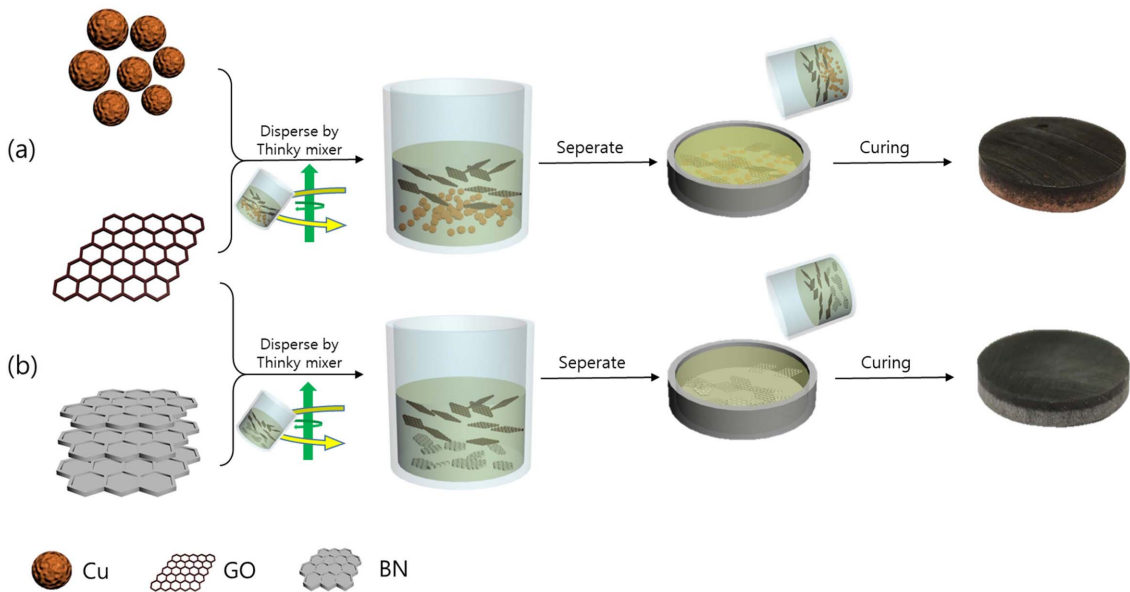


Fig. 1. Schematic diagram of specimen preparation: (a) epoxy composite filled with Cu powder/GO and epoxy composite filled with h-BN/GO.

제조하는 공정을 나타낸 개념도이다. 저점도 디 글리시딜 에테르 비스페놀 A(Diglycidyl ether of bisphenol A) 에폭시 수지 및 아민 경화제(Jeffamine D-230)를 폴리머 매트릭스로 사용했다. 고분자에 들어가는 필러로서 평균 5 μm 이하의 구리 분말, Hummers 방법에 의해 제조된 상업용 산화그래핀 및 h-BN(평균입자크기: 45 μm, 두께: 2 μm)을 사용하였다. 사용된 필러는 진공 오븐에서 60°C로 24시간 건조시켜 잔류 수분을 제거하였다.

하이브리드 필러의 원하는 중량 분율을 에폭시 폴리머에 첨가한 다음 유성 원심 진공 혼합기(Thinky mixer, ARV-310)를 사용하여 균일하게 혼합한 다음, 두 종류의 충전제를 포함하는 에폭시 계 그라이드 복합체를 Fig. 1에 도시된 바와 같이 제조하였다. 예를 들어, 중량비 2:1의 에폭시 및 경화제를 먼저 혼합기에서 2,000 rpm으로 2분 동안 혼합하였다. 구리(60 wt%)/GO(2.8 wt%) 및 h-BN(30 wt%)/GO(2.8 wt%) 등의 상이한 유형의 충전제를 갖는 2개의 혼합물을 진공 혼합기에서 30 분 동안 분산과 동시에 탈포를 수행되었다. 제조된 혼합물을 폴리 디메틸 실록산(PDMS) 엘라스토머로 만든 몰드에 부은 후, 진공 오븐에 넣고 120°C에서 4시간 동안 경화시켰다.

제조한 복합체 내 필러의 분산 형태는 주사 전자 현미경(SEM, Nova NanoSEM 450, FEI)을 사용하여 관찰하였다. 샘플의 마이크로 라만 분광 분석은 전남대학교 Energy Convergence Core Facility의 라만 분광기를 이용하였다(Tokyo instrument, FLEX G, resolution < 200 nm). 복합체의 열전도도는 7577 프로브(반경 2 mm)가 설치된 Transient Hot Disk (TPS 2500S) 장치를 사용하여 측정하였으며, 열팽창 거동은 열 기계 분석기(TMA 402 F3, Netzsch Inc.)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 에폭시 복합체 성분 및 구조 분석

Fig. 1의 우측의 사진과 같이 준비한 두께가 5 mm인 원반 형태의 Cu/GO 및 h-BN/GO 에폭시 복합체의 단면은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다(Fig. 2). 필러의 종류에 따라 상단 및 하단에 있는 검은 색, 갈색 및 흰색의 겉보기 색상은 다른 것을 알 수 있다. 또한, 구조의 중간에 색상 차이로 인한 경계면이 형성되는 것을 관찰할 수 있다.

에폭시 복합체에서 필러의 분포를 확인하기 위해 복합

체 내의 다른 위치에서 SEM과 라만 측정을 수행되었다. SEM의 측정 결과, 두 복합체의 상층의 에폭시 매트릭스 내에 GO 시트가 분산되어 있는 것을 확인하였다(Fig. 3(a)). Cu와 h-BN 분말은 각각의 복합체의 하부에 지배적으로 존재한다(Fig. 3(b)와 3(c)). Fig. 3(d)는 비교를 위한 순수한 GO와 Cu 분말, 그리고 GO/Cu 에폭시 복합체의 상부(1 mm), 중간(2.5 mm) 및 하부(4 mm) 영역으로부터 얻어진 라만 스펙트럼을 보여준다. 샘플의 상부로 올라갈수록 탄소 결정 구조의 G 대역과 D 대역에 상응하는 $1,597\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,348\text{ cm}^{-1}$ 에 근접한 피크의 강도가 커지는 것을 확인할 수 있다.¹²⁾ 마찬가지로 GO/h-BN 에폭시 복

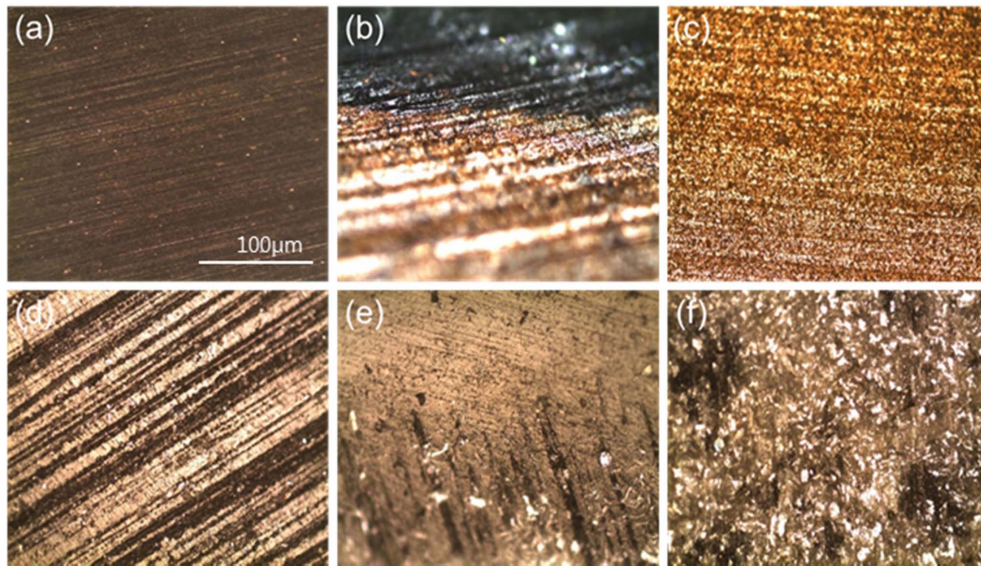


Fig. 2. Cross-sectional optical microscopy images of (a,d) top (b,e) middle (c,f) bottom region from Cu/GO composite and h-BN/GO composites, respectively.

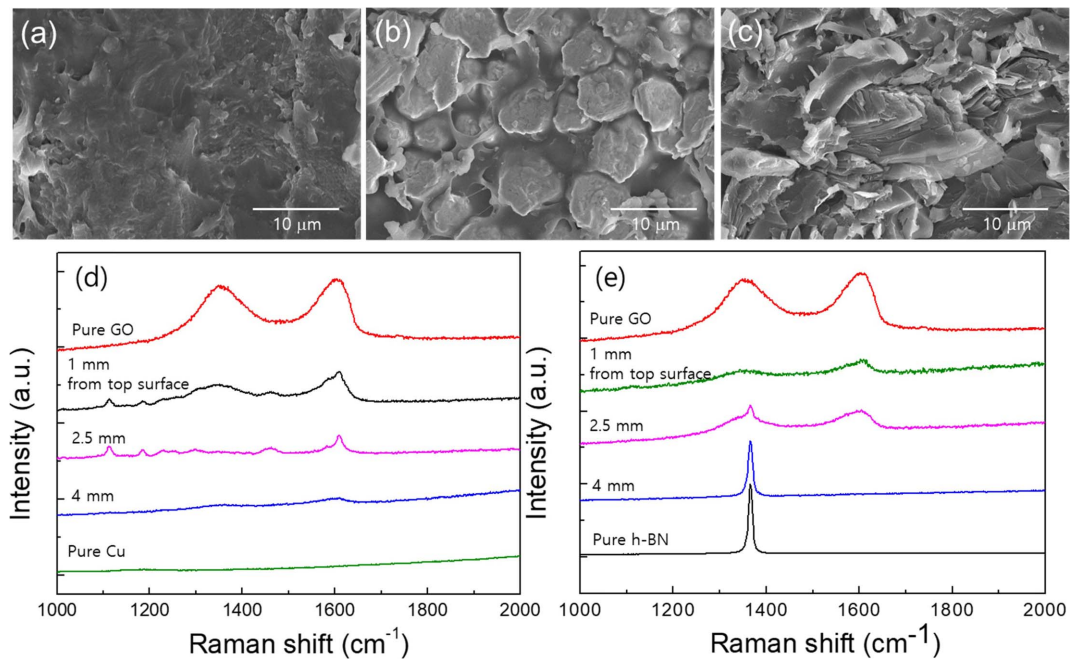


Fig. 3. SEM images of (a) GO, (b) h-BN and (c) Cu particles disperse in epoxy composites. Raman spectra obtained from (d) GO/Cu and (e) GO/h-BN epoxy composites

합체에서도 상부에서는 GO와 관련된 피크를 확인할 수 있으며, 하부에는 h-BN에서 나타나는 1,366 cm⁻¹의 피크가 분명하게 관찰된다.¹³⁾ 또한, 중간 영역에서는 GO와 h-BN에 해당되는 라만 피크가 혼재된 것으로 두 물질이 섞여 있는 것을 유추할 수 있다. 이러한 에폭시 복합체 내의 필러의 분포는 비중 차이로부터 쉽게 예측할 수 있다. 사용된 GO, h-BN 및 Cu 분말의 탭 밀도는 각각 약 0.02, 0.7 및 4.8 g/cm²이다. 가벼운 GO 시트는 상부 층에 존재하는 반면, 상대적으로 무거운 Cu 분말 또는 h-BN 플레이트는 에폭시 매트릭스 내에서 하부에 주로 위치한다.

3.2 에폭시 기반 복합체 열적 특성

단일 구조체 내에 이종의 필러가 분산되어 있는 복합체의 열적 특성을 분석하기 위해, hot disk 방법을 이용하여 두께의 변화에 따른 수평 방향으로의 열전도도를 측정하였다. 디스크 모양의 샘플을 1 mm씩 절단 후 연마한 면에 대한 열전도도를 측정하였다. Fig. 4는 GO/Cu와 GO/h-BN 하이브리드 필러가 함유된 에폭시 복합체의 위치에 따른 열전도도의 변화를 보여준다. 필러의 함유로 인해 에폭시(0.20 W/m·K) 자체의 열전도도와 비교하여 GO/Cu와 GO/h-BN 에폭시 복합체의 열전도도가 향상된 것을 알 수 있다. 또한, 대부분 GO의 필러로 이루어진 두

복합체의 표면층의 열전도도는 약 0.5~0.6 W/m·K으로 측정되었으며, Cu 또는 h-BN이 존재하는 하부 영역으로 갈수록 점진적으로 열전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 대부분 Cu 필러가 존재하는 GO/Cu 복합체의 하부 영역(4 mm) 약 1.37 W/m·K, h-BN 필러로 이루어진 GO/h-BN의 하층에서는 약 2.83 W/m·K의 높은 열전도도를 얻었다. 이러한 복합체 내의 위치에 따른 열전도도의 변화는 필러 자체의 열전도도, 충전 밀도와 필러 형상 그리고 필러 간 간격(percolation threshold) 등의 다양한 요인을 고려할 수 있다. 우선 점진적 열전도도의 변화는 Fig. 2와 3에서 관찰한 바와 같이, 복합체 내 필러의 종류와 분산되어 있는 양의 변화에 의한 것으로 해석할 수 있다. 또한, h-BN의 높은 열전도도는 2차원의 형상으로 인한 면 접촉과 높은 탭 밀도에 의한 필러와 필러 사이의 효율적인 열전달 경로를 형성한데 기인한 것으로 예측된다. 반면, GO는 2차원 형상에도 불구하고 탄소 구조 내의 결함으로 인해 고품질 그래핀에 비해 열전도도가 수백 ~ 수천 배 낮은 값을 갖는다.

일정한 압력에서 재료의 열팽창 계수 (α)는 아래의 식 (1)에 따라 계산할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{dL}{dT} \tag{1}$$

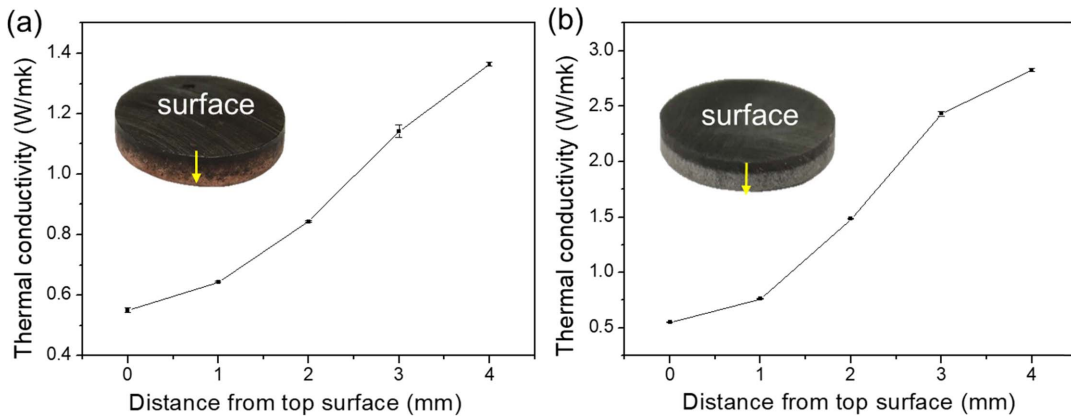


Fig. 4. Graded thermal conductivity of (a) GO/Cu epoxy composite and (b) GO/h-BN epoxy composites.

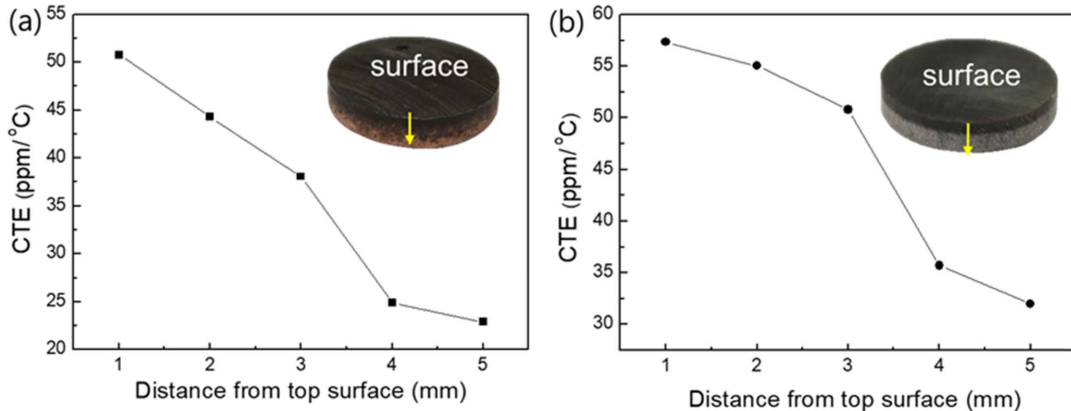


Fig. 5. Graded thermal expansion coefficient of (a) GO/Cu epoxy composite and (b) GO/h-BN epoxy composites.

여기서, dL/dT 는 온도에 따른 샘플 길이의 변화율이고, L_0 는 초기 샘플 길이이다. Fig. 5는 0~50°C의 온도 범위에서 5 mm 두께의 GO/Cu 및 GO/h-BN 에폭시 복합체를 5 등분하여 위치에 따른 열팽창계수의 변화를 측정된 결과를 보여준다. 두 샘플의 표면층의 열전도도는 각각 51 ppm/°C와 57 ppm/°C으로 GO함유로 인해 에폭시 자체의 열팽창계수(~70 ppm/°C)보다 낮아진 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)의 결과로부터 구리 입자를 많이 분포되어 있는 하부층(표면에서부터 3~5 mm)에서 열팽창계수가 약 23 ppm/°C까지 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5(b)에서 GO와 h-BN의 이중 필러가 함유되어 있는 에폭시 복합체의 경우에도 유사한 경향을 나타낸다. GO/h-BN 복합체의 경우, 열팽창계수는 약 32 ppm/°C까지 감소하였다.

4. 결 론

본 연구는 이중의 필러를 사용하여 점진적 열적 특성을 가진 에폭시 복합체를 구현하였다. 단일 복합체 내에서 GO와 Cu를 함유한 복합체의 경우, 수직 방향으로 열전도도는 0.52 W/m·K에서 1.37 W/m·K으로 열팽창계수는 51 ppm/°C에서 23 ppm/°C으로 점진적인 변화하였다. 이와 유사하게, GO와 h-BN을 포함한 복합체에서는 0.55 W/m·K에서 2.82 W/m·K으로의 열전도도와 57 ppm/°C에서 32 ppm/°C으로의 열팽창계수의 변화를 확인하였다. 이러한 단일 구조체 내에서의 점진적인 열적 특성의 변화는 급격한 물성의 차이를 지닌 이중 구조의 계면에서 효율적인 열 전달 뿐만 아니라 기계적 안정성에도 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. A. L. Moore, and L. Shi, "Emerging Challenges and Materials for Thermal Management of Electronics", *Mater Today*, 17(4), 163 (2014).
2. S. S. Anandan, and V. Ramalingam, "Thermal Management of Electronics: A Review of Literature", *Therm. Sci.*, 12, 5 (2008).
3. C. Zweben, "Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging", *JOM.*, 50(6), 47 (1998).
4. L. C. Davis, and B. E. Artz, "Thermal-Conductivity of Metal-Matrix Composites", *J. Appl. Phys.*, 77(10), 4954 (1995).
5. H. Y. Jung, K. S. Moon, K. S. Choi, K. S. Suh, and H. G. Yoon, "Effect of High Filler Loading on The Reliability of Epoxy Molding Compound for Microelectronic Packaging", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 6(3), 51 (1999).
6. X. Lu, and G. Xu, "Thermally Conductive Polymer Composites for Electronic Packaging", *J. Appl. Polym. Sci.*, 65(13), 2733 (1997).
7. W. Kim, Y. W. Hong, J. W. Bae, Y. H. Hwang, and B. U. Kim, "The Study on the Properties of Binary Mixture(crystalline silica/AlN) Filled Epoxy Molding Compounds", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 6(3), 41 (1999).
8. P. K. Schelling, L. Shi, and K. E. Goodson, "Managing Heat for Electronics", *Mater Today*, 8(6), 30 (2005).
9. A. L. Moore, and L. Shi, "Emerging Challenges and Materials for Thermal Management of Electronics", *Mater Today*, 17(4), 163 (2014).
10. A. A. Balandin, "Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials", *Nat. Mater.*, 10, 569 (2011).
11. I. Jo, M. T. Pettes, J. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, Z. Yao, and L. Shi, "Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride", *Nano Lett.*, 13(2), 550 (2013).
12. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy", *Nano Lett.*, 10(3), 751 (2010).
13. R. V. Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W. Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, and P. Blake, "Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures", *Small*, 7(4), 465 (2011).