


수열합성법을 이용한 Flower-Like 형상의 Al_2O_3 Nanostructure 제조 및 BN/ Al_2O_3 복합체의 방열 특성 연구

송노건, 정용진 

한국교통대학교 신소재공학전공

Preparation of Flower-Like Al_2O_3 Nanostructures by Hydrothermal Synthesis and Study of Thermal Properties of BN/ Al_2O_3 Composites

Noh Geon Song and Yong Jin Jeong

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received August 23, 2023; Revised September 4, 2023; Accepted September 7, 2023)

Abstract: Recently, with the development of the smart device market, the integration of high-functional devices has increased the heat density, causing overload of the device, and resulting in various problems such as shortened lifespan, performance degradation, and failure. Therefore, research on heat dissipation materials is being actively conducted to realize next-generation electronic products. The heat dissipation material is characterized in that it is easy to dissipate heat due to its high thermal conductivity and minimizes leakage current flowing through the heat dissipation material due to its low electrical conductivity. In this study, flower-shaped Al_2O_3 and BN composites were engineered with a simple hydrothermal synthesis approach, and their thermal conductivity characteristics were compared and evaluated for each synthesis condition for the application to a heat dissipation material. Spherical BN and flower-shaped Al_2O_3 were easily obtained, and SEM/EDS analyses confirmed the uniform presence of BN between the Al_2O_3 , and it can be expected that these shapes can affect the thermal conductivity.

Keywords: Heat dissipation materials, Hydrothermal synthesis, BN, Flower-shaped Al_2O_3

최근 전자 부품들이 소형화 및 고기능화를 목적으로 집적화되며 열 밀도가 증가하여 소자에 과부하가 생기고 수명 단축, 성능 저하, 심각한 경우 화재로 이어지는 등 열 관리 기술의 필요성과 중요성이 점점 커지고 있다 [1-3]. 집적화가 심하지 않을 경우에는 소재 개발보다는 주로 열유체 설계나 구조설계를 통해 열 방출을 도모했지만 집적 기술이 발전함에 따라 점점 한계를 보이며 고방열소재의 원

천기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다 [2,4]. 그중 전자 소자용 열 계면 소재(thermal interface materials) 적용을 위한 소재는 높은 열전도도를 통해 열 방출이 용이하고, 낮은 전기전도 특성을 가져 방열소재로 흐르는 누설전류를 최소화하는 것이 특징이다. 초기에는 알루미늄(Al), 구리(Cu), CNT, graphite 등 열전도도가 높은 금속이나 세라믹을 이용하여 방열소재를 제작하였지만, 열팽창계수가 높거나 유연성이 부족하여 소자와의 접촉에 불리하고 방열소재로 흐르는 누설전류로 인해 전류 손실이 발생하며 소자의 기능에 악영향을 끼치는 이슈가 있어 이들을 활용하여 복합재료를 제작하는 연구가 주로 진행되고 있다 [2-4].

본 연구에서는 방열재료로 알루미늄(Al_2O_3) 구조체를 간

✉ Yong Jin Jeong; yjjeong@ut.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
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.

단한 수열합성법을 통해 얻고 질화붕소(BN)와 효과적으로 복합화하는 전략을 제시한다. 질화붕소는 질소와 붕소의 강한 결합을 형성하여 고유한 특성을 가지는 물질로, 높은 열전도성과 전기절연성을 가지고 있다 [5,7]. 이러한 특징으로 인해 고온 환경에서도 안정적으로 동작할 수 있는 소재로서 방열소재로 다양하게 활용된다 [6]. 또한 적당한 열전도도를 갖고 전기절연성이 높으며 고열안정성이 높은 Al_2O_3 를 수열합성법 공정 조건의 조절을 통해 flower 형상으로 나노 구조화하고 BN과 복합화 방법을 개선함으로써 높은 열전도도를 갖고 우수한 전기절연성을 갖는 혼합물을 제작하고자 하였다 [8-11]. 수열합성법을 통해 제조한 나노 스케일의 방열 필러를 고분자매트릭스(matrix)인 PDMS와 혼합함으로써 나노 스케일 필러의 큰 비표면적에 의해 열전도도 향상에 긍정적인 영향을 기대할 수 있고 기계적 유연성을 가진 방열 복합체를 구현함으로써 다양한 모양으로 기판들이 제작되고 있는 최근 동향에 따라 실용도를 높일 수 있다 [12-14].

본 연구의 개략적인 실험 과정은 그림 1(a)에 흐름도로 나타내었다. 본 연구에서는 세 가지 종류의 각각 다른 powder를 제작했다. 먼저 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 9.375 g과 요소(CH_4N_2O)₃를 PVDF filter로 정제한 증류수 65 mL에 용해하고 실온에서 비커에 넣고 30분 자기적 교반하여 균질한 용액을 얻었다. 교반한 혼합용액을 100 mL autoclave에 옮기고 자생 압력 하에서 20시간 동안 200°C에서 가열했다. 실온으로 식힌 후 원심분리기를 이용하여 증류수로 3회 이상 세척한 후 진공상태의 60°C 오븐에서 24시간 동안 건조해 베마이트 시료를 얻었다. Flower 형상의 Al_2O_3 를 얻기 위해 공기 중에서 500°C에서 5시간, 900°C에서 5시간 열처리 진행하여 베마이트의 수산기 제거에 의해

flower 형상의 나노구조를 가진 Al_2O_3 를 제작했다 (그림 2 왼쪽 흐름도 참고) [8]. Al_2O_3 와 BN의 혼합물 파우더는 그림 2의 오른쪽 flow chart와 같이 A 시편, B 시편, C 시편 세 가지 방법으로 제작하였다. A 시편의 경우 flower 형상의 Al_2O_3 의 합성 시 전구체 상태인 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 9.375 g과 urea (CH_4N_2O)₃를 구형 BN 0.9 g과 혼합하여 충분히 섞은 후 가열하여 수열합성 진행하였다. B 시편 제작방법으로는 합성한 flower 형상의 Al_2O_3 와 구형 BN 0.9 g과 함께 실온에서 3시간 동안 자기적 교반하고 이를 오토클레이브(autoclave)에 넣고 다시 수열합성 진행 후 동일한 조건으로 세척, 건조하여 파우더를 제작하였다. C 시편은 B 시편과 달리 구형BN 0.9 g과 함께 실온에서 3시간 동안 단순 자기적 교반 후 세척 및 건조만 진행하여 제작했다. PDMS와 경화제, powder를 10:1:2.5 비율로 mixer를 이용하여 혼합하여 filler가 균일하게 분포한 round shape의 열전도도 측정용 시편을 제작했다 [14]. 제작한 방열소재는 그림 1(b)와 같이 유연한 PDMS 기지에 filler로서 존재하게 되고 이 filler를 통해 열이 전달되어 열 방출이 되는 원리이다. 그림 1(c)는 제작한 시편의 digital image이다. 결정상 분석은 수열합성 후 확보된 분말들에 대해 Cu K α radiation ($\lambda=0.154$ nm)을 사용하는 X-선 회절기(XRD, D8 Advance, Bruker)를 사용하여 진행하였다. 미세구조는 환경주사전자현미경(E-SEM, Prisma E, Thermo Fisher Scientific)을 이용하여 시료의 파단면을 촬영하였다. 또한 조성 분포를 확인하기 위해 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 분석도 함께 진행했다. 마지막으로 각 시편별 열전도 특성을 비교하고자 ASTM E1530 법에 따르는 열유속법(heat flow method, DTC-205) 방법으로 열전도도를 측정하였다.

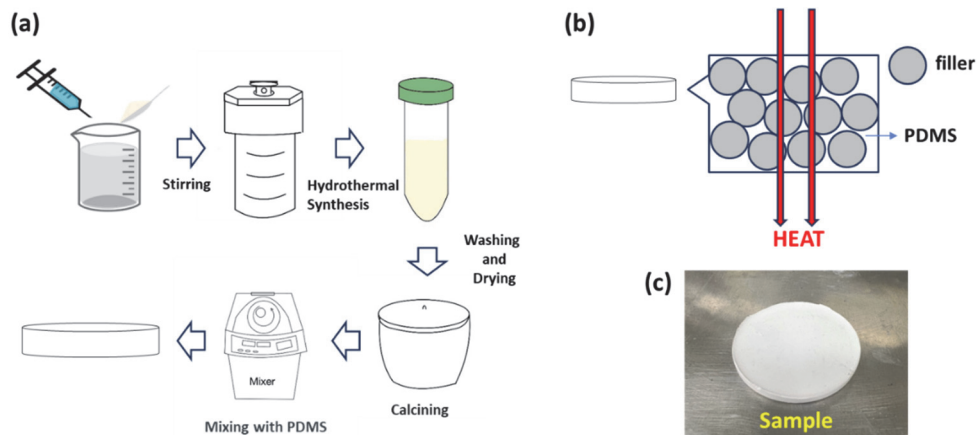


Fig. 1. (a) Schematic illustration showing experimental process to prepare heat dissipation composite, (b) heat emission model, and (c) digital image of heat dissipation composite sample.

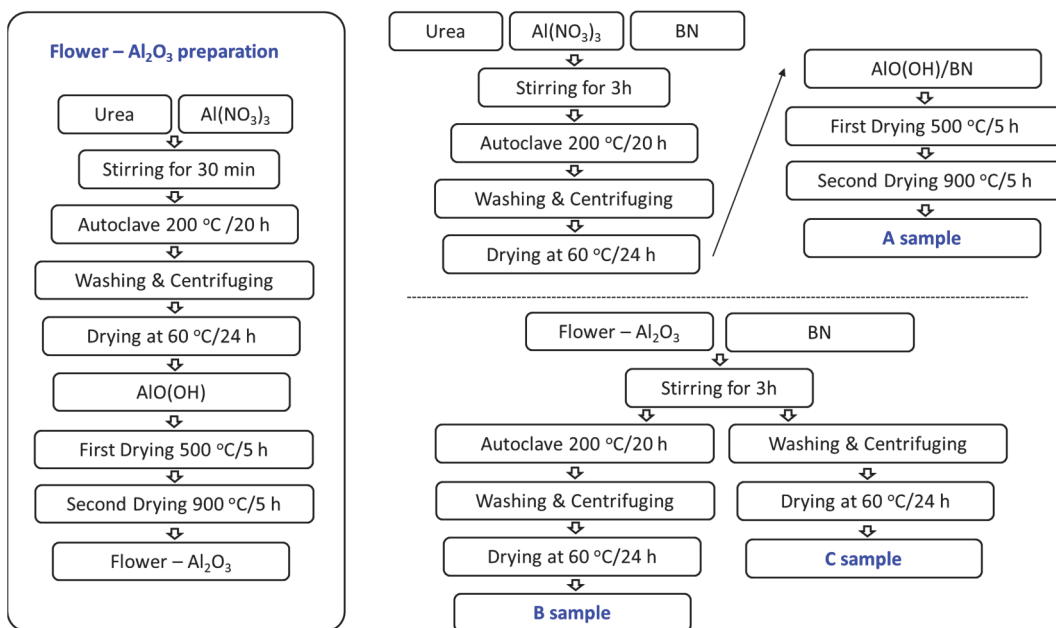
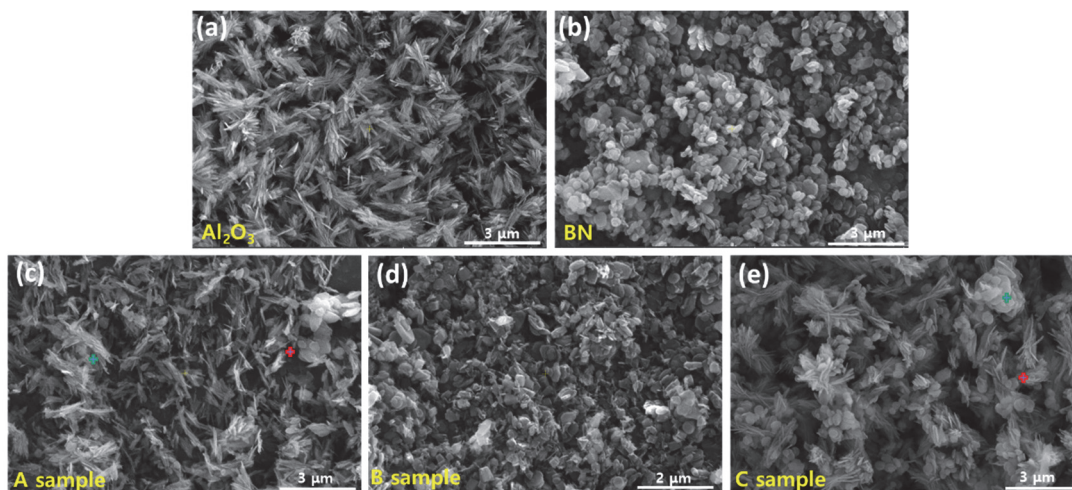


Fig. 2. Flow chart showing experimental process to prepare flower shaped Al₂O₃, A, B, and C samples.



(f)	(c) Dot 1	At.No.	Mass(%)	(e) Dot 1	At.No.	Mass(%)
	Element			Element		
	B	5	20.57	B	5	9.30
	Al	13	18.62	Al	13	9.99

(f)	(c) Dot 2	At.No.	Mass(%)	(e) Dot 2	At.No.	Mass(%)
	Element			Element		
	B	5	11.00	B	5	28.62
	Al	13	14.41	Al	13	6.54

The EDS data of A sample

The EDS data of C sample

Fig. 3. SEM images of (a) Al₂O₃, (b) BN, (c) A sample, (d) B sample, and (e) C sample and (f) EDS data of A and C samples.

그림 3(a)와 (b)는 각각 Al₂O₃와 BN의 SEM 결과이다. 수열합성을 통해 제작한 Al₂O₃의 경우 flower 형상을 띠고 있으며, BN의 경우 상대적으로 크기가 작은 구형 입자들을 확인할 수 있다. Al₂O₃-BN 혼합물의 경우 샘플 제작 방법에 따라 다른 모폴로지를 보였다 [그림 3(c~e)]. A 시편의 SEM 결과는 flower 형태의 Al₂O₃ 결정 사이사이에 구형 BN이 삽입되어 있는 형태를 띠며 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 반면, B 시편의 경우 구형 입자들이 눈에 띄게 많은 것을 볼 수 있는데, 이는 수열합성을 통해 제작한 flower 형상의 Al₂O₃를 BN과 재수열합성 하는 과정에서 추가적인 반응에 의해 결정상의 변화가 생긴 것으로 볼 수 있다. C 시편은 flower 형상의 Al₂O₃ 제작 후 BN과 자기적 교반을 통해 혼합되며 BN 입자가 Al₂O₃ 사이에 함께 존재함을 SEM 이미지를 통해 확인하였다. A 시편과 C 시편은 flower 형태의 Al₂O₃와 구형의 BN 입자가 공존하나 시편별로 모폴로지에는 뚜렷한 차이를 보였다. 세부적인 분석을 위하여 수열합성과 교반했을 때의 조성 분포 차이를 확인하기 위해 EDS 측정을 함께 진행했고 그 결과를 그림 3(f)에 정리하였다. A 시편의 경우 Al과 B 원소의 비율이 각 지점에 따라 유동적이지 않고 고르게 분포하고 있는 반면 C 시편의 경우 각 지점에 따라 Al과 B 원소의 비율이 급격하게 변하는 것을 볼 수 있다. A 시편은 수열합성 시 Al₂O₃ 합성 전구체를 BN과 혼합하여 전구체 수용액이 BN과 균일하게 섞여 있는 상태에서 Al₂O₃로의 결정 성장을 진행하여 BN과 Al₂O₃가 비교적 고르게 분포하여 혼합되어 있는 것으로 판단할 수 있다.

SEM을 통해 형상 비교 및 조성 분포를 확인하였고, 각 시편별로 결정 성장의 차이를 살펴보기 위하여 XRD 분석을 진행하였다. 그림 4에 각 시편의 XRD pattern spectra를 비교하였다. B 시편의 경우 XRD pattern에서 AlO(OH)의 피크가 나온 것을 확인할 수 있는데, 이는 Al₂O₃와 BN을 재수열합성하는 과정에서 Al₂O₃에 수산기가 다시 생성

되어 H₂O + Al₂O₃ → AlO(OH)로 반응한 것으로 보인다 [15]. 반면 A 시편과 C 시편의 경우 Al₂O₃로 결정 성장이 잘 진행되어 있으며 gamma phase와 delta phase가 혼재되어 존재하는 것으로 판단할 수 있다. 각 시편별 평균입자 사이즈는 Scherrer equation $B(2\theta) = K\lambda/L\cos(\theta)$ ($K=0.9$)을 이용하여 계산할 수 있었고, A 시편과 C 시편의 Al₂O₃의 경우 gamma phase 결정상의 사이즈는 10~12 nm로 비슷하였다.

본 연구에서 합성 및 복합화한 BN/Al₂O₃-PDMS 방열용 시편의 열전도도를 비교 분석하였다. 수열합성법으로 제작한 flower 형상의 Al₂O₃를 유일한 방열 필러로 사용한 복합체 시편의 열전도도는 평균 0.2 W/mK였다. 반면 BN이 Al₂O₃와 함께 포함되어 있는 A, B, C 시편 모두 Al₂O₃ 단일 필러 시편에 비해 높은 열전도도를 보였고 그중 A 시편 열전도도 값이 평균 0.24 W/mK으로 가장 높은 값을 가졌다. SEM 분석[그림 3(c)]을 통해 확인할 수 있듯 flower Al₂O₃이 구형 B과 균일하게 혼합되어 높은 열전도도를 가졌을 것이라 판단할 수 있고, 결과적으로 전구체와 BN이 서로 잘 섞여 있는 상태에서 수열합성을 진행하는 방법이

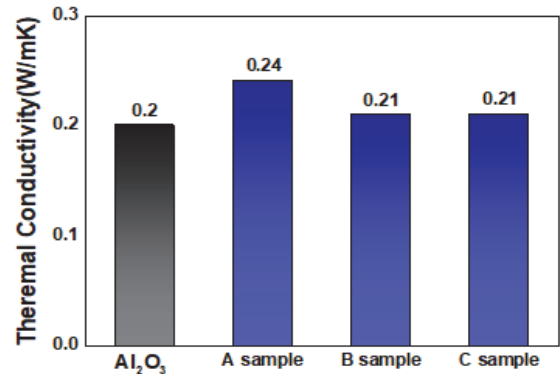


Fig. 5. Comparison plot showing thermal conductivity by samples.

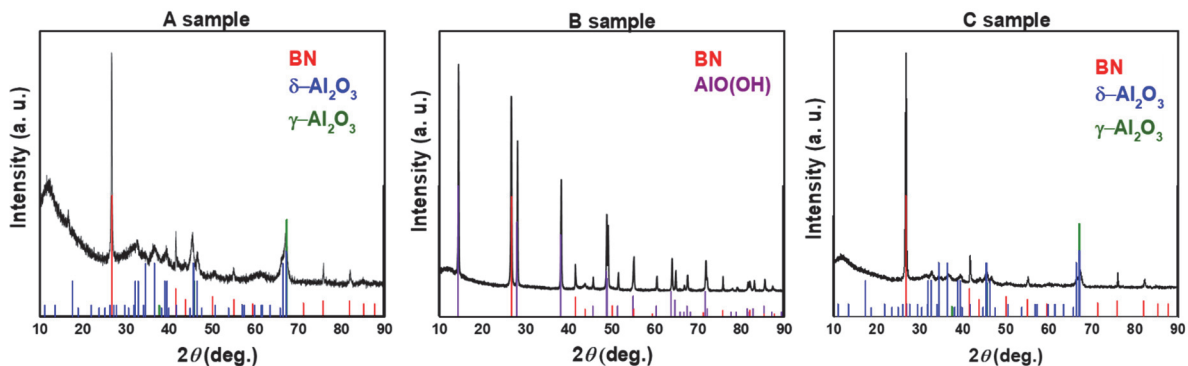


Fig. 4. XRD patterns of A, B, and C samples.

가장 우수한 방열재료를 얻을 수 있는 전략이라 할 수 있다. 반면 C 시편의 경우 자기적 교반을 통해 물리적으로 혼합되어 균일하지 못하고 위치별로 Al_2O_3 와 BN의 분포가 달라 비교적 낮은 열전도도를 보였다. 마지막으로 B 시편의 경우 Al_2O_3 가 $AlO(OH)$ 로 변태됨을 XRD 분석(그림 4)을 통해 확인하였는데, $AlO(OH)$ 구조의 층과 층 사이에 존재하는 수소 결합은 열의 전달을 방해하며 열전도도를 낮추기 때문에 A 샘플 대비 열전도도 값이 낮은 것으로 판단할 수 있다 [16].

정리하자면, 본 연구에서는 방열 filler용 BN과 flower형상의 Al_2O_3 혼합 powder를 수열합성법을 통해 제작할 수 있는 전략을 제시하고 PDMS 고분자 매트릭스와의 복합화를 통해 heat dissipation 소재를 개발하였다. 합성 공정 조건에 따른 미세구조 및 결정상 변화를 확인하기 위해 SEM, EDS, XRD, 열전도도 분석을 진행하여 시료별 차이를 비교하였다. A 시편과 C 시편의 경우 각각 수열합성과 자기적 교반을 통해 혼합되며 BN 입자가 Al_2O_3 사이에 함께 존재함을 확인하였고, A 시편에서 BN과 Al_2O_3 가 가장 균일하게 분포하였는데 이는 수열 합성 시 Al_2O_3 합성 전구체를 BN과 혼합하여 전구체 수용액이 BN과 균일하게 섞여 있는 상태에서 Al_2O_3 로의 결정 성장 진행에 의한 결과임을 확인하였다. XRD를 통해 A 시편과 C 시편의 경우 감마(gamma) 상 및 델타(delta) 상으로의 Al_2O_3 결정 성장이 잘 진행되어 있음을 확인하였으며, 열전도도는 flower Al_2O_3 단일 필러 시편과 비교하여 A 시편에서 가장 우수한 열전도도를 보였다. 본 연구는 Al_2O_3 나노구조체를 BN과 효과적으로 복합화하는 전략을 제시함으로써 향후 우수한 성능을 가진 방열 filler를 개발하는 핵심 기술로 응용될 수 있다고 판단한다.

ORCID

Yong Jin Jeong

<https://orcid.org/0000-0003-4479-7683>

감사의 글

This work was supported by Korea Basic Science Institute (National Research Facilities and Equipment Center) grant funded by the Ministry of Education (Grant No.2019R1A6C1010047 and 2021R1A6C103A367). This work was supported by a National Research Foundation of Korea (NRF) grant

funded by the Korean Government (MSIT) (2022R1F1A1064314). This was supported by Korea National University of Transportation in 2023.

REFERENCES

- [1] H. G. Lim and J. H. Kim, *News Info. Chem. Eng.*, **29**, 554 (2011).
- [2] B. D. Han, J. W. Ko, and Y. G. Kim, *Proc. KIEE*, **30**, 39 (2016).
- [3] H. Shin, C. B. Kim, S. Ahn, D. Kim, J. K. Lim, and M. Goh, *Compos. Res.*, **32**, 319 (2019).
doi: <https://doi.org/10.7234/composres.2019.32.6.319>
- [4] W. S. Kim and J. U. Hwang, *Polym. Sci. Technol.*, **31**, 125 (2020).
- [5] S. T. Lee, C. H. Kim, and H. T. Kim, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **25**, 95 (2018).
doi: <https://doi.org/10.6117/kmps.2018.25.4.095>
- [6] J. H. Lee, M. P. Chun, J. A. Hwang, Y. G. Jung, and J. U. Chu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 455 (2018).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.7.455>
- [7] S. B. Min and C. B. Kim, *Compos. Res.*, **35**, 431 (2022).
doi: <https://doi.org/10.7234/composres.2022.35.6.431>
- [8] M. Abdollahifar, R. Zamani, E. Beiygie, and H. Nekouei, *J. Serb. Chem. Soc.*, **79**, 1007 (2014).
doi: <https://doi.org/10.2298/JSC130903007A>
- [9] T. E. Bell, J. M. González-Carballo, R. P. Tooze, and L. Torrente-Murciano, *RSC Adv.*, **7**, 22369 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA02590D>
- [10] T. E. Bell, J. M. González-Carballo, R. P. Tooze, and L. Torrente-Murciano, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 88 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03532>
- [11] J. Wang, K. Shang, Y. Guo, and W. C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, **181**, 141 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.028>
- [12] J. H. Lee, H. H. Han, and G. H. Jeong, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **56**, 55 (2023).
doi: <https://doi.org/10.5695/JSSE.2023.56.1.55>
- [13] S. M. Kim and S. M. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 462 (2012).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.6.462>
- [14] Y. T. Cho and C. H. Lee, *J. Korean Soc. Manuf. Process Eng.*, **13**, 23 (2014).
doi: <https://doi.org/10.14775/ksmpe.2014.13.6.023>
- [15] S. J. Wilson, *J. Solid State Chem.*, **30**, 247 (1979).
doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90106-3)
- [16] T. S. Sp, P. T. T. Nguyen, N. H. N. Do, D. K. Le, Q. B. Thai, P. K. Le, N. Phan-Thien, and H. M. Duong, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **23**, 885 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01169>