

전자소재용 고열전도성 그래핀/알루미늄 복합재 제조기술

Fabrication of High Thermal Conducting Graphene-Aluminum
Composites for Electronic Devices

김우식 · 황진욱 | Woosik KIM · Jinuk Hwang

Fibrous Ceramics & Aerospace Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology,
101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52851, Koera
E-mail: wskim@kicet.re.kr

1. 서론

최근 전자 공학의 발달로 일반적인 생활 용품에서부터 자동차, 항공기 등 다양한 산업 분야에서 전자기기의 활용이 증가하고 있다. 마이크로 전자 공학의 소형화 및 전력량의 증가로 인한 발열량 증가는 전자기기의 신뢰성, 수명, 성능 및 추가적인 소형화의 걸림돌로 작용하고 있다. 발생된 열은 전자기기 주변을 채류하며 제품의 온도를 상승시키며 성능 감소, 고장률 증가, 수명 단축 등과 같은 문제를 초래할 수 있다¹⁻³. 발생된 열을 신속히 제거하기 위해 높은 열전도도를 가지는 방열 소재가 요구되고 있으며 고분자, 세라믹 및 금속 복합 소재뿐만 아니라 탄소 기지 복합 소재나 다이아몬드와 같은 고가의 열전도체 또한 마이크로 전자 공학의 방열을 위한 소재로 활용되고 있다. 또한 반도체 칩 및 기판의 경우 낮은 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 가지고 있어 반도체에 사용되는 방열 소재는 우수한 열전도도와 함께 낮은 CTE도 요구된다. 예를 들어 구리를 이용하여 제조된 방열 소재는 매우 뛰어난 열전도도를 가지지만 CTE 또한 높아 반도체용 방열 소재로써 사용이 제한적이다⁴. 따라서 우수한 방열 효율을 가지는 방열 장치를 제조하기 위해 적합한 복합 소재는 높은 열전도도를 가짐과 동시에 낮은 CTE를 가져야 하는 것을 알 수 있다.

방열 기판, 히트 파이프, 히트 싱크 등의 방열 장치는 단순한 구조를 가지며 방열 효율이 우수하다. 이들은 방열 장치의 형태, 크기에 따라 방열 효율을 향상시킬 수 있으나, 한계가 존재하기 때문에 원 소재가 가지고 있는 열적 특성을 향상 시키는 방법은 방열 효율을 직접적으로 상승시킬 수 있는 방법 중 하나이다. 방열 기판, 히트 파이프 등으로 활용되는 소재는 대표적으로 구리와 알루미늄이 있다. 구리는 가장 높은 열전도도를 가지는 은보다 약간 낮은 400 W/mK의 열전도도를 가지고 있으며 알루미늄보다 월등히 뛰어난 기계적 강도를 가져 방열 소재로 적합한 소재 중 하나이다. 그러나 높은 가격으로 인해 알루미늄보다 경제성이 낮으며 내식성이 낮아 공기 중에서 쉽게 산화를 일으킬 수 있다. 이를 방지하기 위하여 별도의 산화방지 처리를 거쳐야 하며 8.96 g/cm³의 높은 밀도로 인하여 전자기기의 경량화를 방해하는 요소로 작용한다. 알루미늄은 열전도도와 기계적 강도가 구리보다 낮지만 경제성과 가공성이 우수하여 가장 보편적으로 사용되는 방열 소재이다. 따라서, 알루미늄의 다양한 특성들을 향상시키기 위해 알루미늄 복합 소재의 제조에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 최근에는 다른 소재들보다 우수한 기계적, 열적 특성들을 지니며 저밀도 소재인 탄소 소재가 보편화됨에 따라 CNT, 풀러렌, 흑연 그리고 그래핀과

Author



김우식

2005 명지대학교 세라믹공학과 (학사)
2010 한양대학교 나노공학과 (박사)
2015년 일본우주항공연구개발기구
초후향공우주센터 (박사후연구원)
2016-현재 한국세라믹기술원
세라믹섬유 · 항공소재센터
선임연구원



황진욱

2018 경상대학교 고분자공학과 (학사)
2020 경상대학교 고분자공학과 (석사)
2020-현재 한국세라믹기술원
세라믹섬유 · 항공소재센터 연구원

같은 탄소 첨가제를 이용하여 복합 소재를 제조하는 연구가 이루어져 왔다. 금속 재료에 탄소 소재를 첨가제로 활용하여 복합 소재를 제조할 경우 기지 소재의 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라 self-lubricant 표면과 같은 다양한 기능적 특성 또한 추가할 수 있다⁵. 그 중 그래핀은 높은 표면적과 투과도, 저밀도성, 독특하고 우수한 전자적 및 열적 특성과 함께 매우 우수한 기계적 특성을 지녀 전자, 에너지, 친환경 등 광범위한 산업 및 연구 분야에서 관심을 가지고 있는 소재이다. 특히 경량화와 고강도화가 가능한 점에서 자동차와 우주 항공 산업 분야에서 연료 소비 감소와 탑재량을 증가시킬 수 있다. 종래의 그래핀이 첨가된 알루미늄 기지 복합 소재의 혼합 및 제조는 다양한 방법을 통해 시도되어 왔다. 그래핀 첨가로 인한 알루미늄 복합재의 물성 향상은 알루미늄 기지 내에 균일한 그래핀 분산 특성에 직접적으로 영향을 받는다. 그래핀이 균일하게 분산되지 못하고 기지 소재에서 응집체를 형성하게 될 경우 복합재의 물성은 현저히 감소하게 되며 그래핀 함량이 증가할수록 복합재의 물성이 증가하다 다시 저하되는 경향을 나타내는 결과가 많이 보고되어 있다.⁶⁻⁸ 알루미늄 복합 소재의 열적 특성은 기지 소재의 특성, 첨가제의 열적 특성과 분산성 및 이종 소재 간 계면의 열저항 등 여러 요인에 영향을 받을 수 있다. 알루미늄-그래핀 복합재를 제조함에 있어 기계적 혼합이 가지고 있는 한계를 극복하기 위해 알루미늄 입자의 표면 개질을 실시하여 기능성 그래핀을 알루미늄 표면에 자기조립 공정을 통해 코팅함으로써 기지 소재에 첨가된 그래핀의 분산성을 증가시키고 그래핀과 개질된 알루미늄 간 화학적 결합을 통해 약한 계면 결합력을 증가시켜 기계적 특성 뿐만 아니라 열적 특성 또한 향상된 알루미늄-그래핀 복합 소재의 제조 공정을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 가교 결합을 이용한 자기조립 Al-GO 복합소재 제조 공정

수용액 내 알루미늄 입자는 pH 5.27을 기준으로 알칼리성을 갖는 수용액에서는 OH기와 결합하여 표면에 (-)전하를 갖게 된다. 그림 1과 같이 암모니아수(NH_4OH)를 이용하여 알루미늄 입자 표면에 OH기를 형성한 뒤 poly(vinyl alcohol) (PVA)와의 수소결합을 이용한 알루미늄-그래핀 자기조립 소재(Al/PVA/GO) 및 에틸렌디아민(ethylenediamine, EDA)의 (+) amine를 이용한 알루미늄-그래핀 자기조립 소재(Al/EDA/GO)를 제조할 수 있다.

그림 2는 그래핀이 코팅되지 않은 Al과 Al-그래핀 표면개질 및 자기조립 공정에 의해 제조된 Al/EDA/GO , Al/PVA/GO 그리고 볼밀링 공정을 통해 단순 대합된 Al-GNP의 미세 구조를 SEM을 통해 분석한 결과이다. Al/EDA/GO 복합 소재 입자는 EDA의 amine 작용기($-\text{NH}_2$)와 표면개질 Al 및 산화

그래핀의 hydroxyl 작용기($-\text{OH}$) 간 정전기적 인력에 의해 산화 그래핀이 Al 입자 표면에 코팅된 것을 확인 가능하였다. Al/PVA/GO 는 PVA의 hydroxyl 작용기와 표면개질 Al 및 산화 그래핀의 hydroxyl 작용기 간 수소 결합에 의해 코팅된 것이 관찰되었다. 그러나 볼밀링 공정에 의해 혼합된 Al-GNP 복합 소재는 GNP가 균일하게 분산되지 못하고 응집을 일으킨 것을 쉽게 관찰 가능하였다. 이는 추후 소결 공정 진행 시 기공을 형성하여 소결을 방해하며 소결체의 밀도를 감소시키고 열전도도 저하를 야기하는 요인으로 작용할 수 있다.

2.2 이온 결합을 이용한 자기조립 Al-GO 복합소재제조 공정

그림 3과 같이 알루미늄 입자는 표면에 매우 얇은 산화막을 갖고 있으며, 이러한 산화막은 pH 5.27 이하의 수용액에서 제거가 가능하고, 산화막이 제거된 알루미늄 입자는 표면에 (+) 전하를 띄게 된다. 그림 4와 같이 SEM 분석을 통해 (+) 전하로 표면 개질된 Al 및 산화 그래핀의 hydroxyl 작용기($-\text{OH}$) 간 정전기적 인력에 의해 산화 그래핀이 Al 입자 표면에 자기조립에 의해 코팅된 것을 확인하였다. 산화 그래핀

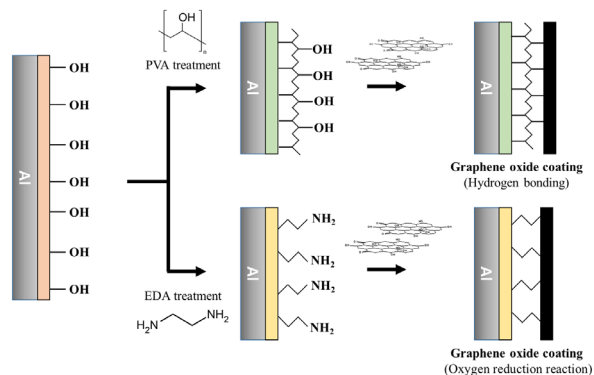


그림 1. 알루미늄 표면 OH 기능기를 이용한 GO와의 자기조립.

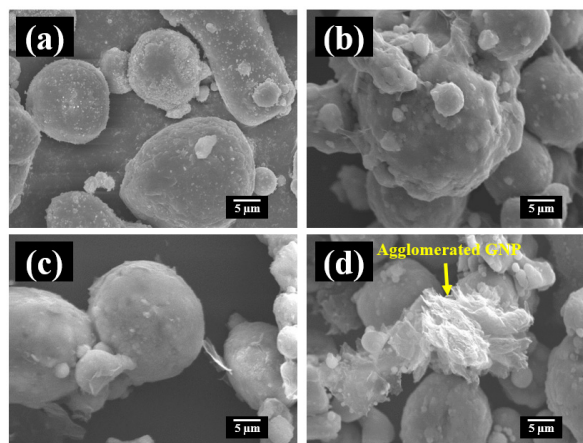


그림 2. The SEM images of (a) pristine Al, (b) Al/EDA/GO 0.5 wt.%, (c) Al/PVA/GO 0.5 wt.%, (d) Al-GNP 1.0 wt.%.

함량이 0.4 wt% 이상인 경우에는 그래핀이 Al 입자표면에서 일부 박리 되어 있는 형상을 보이고 있으며, 이는 추후 소결 공정에서 소결체의 밀도 저하를 야기하여 열전도도를 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다.

2.3 소결체 제조 및 물성 분석

그림 5와 같이 Al 입자를 PVA, EDA 및 pH 제어 공정을 통해 그래핀과 자기조립을 진행하였고, 갈색의 산화 그래핀 분산액이 표면 개질된 Al 입자와 자기조립이 완료되었음을 용액의 색이 투명해지는 것으로 확인 가능하였다. 제조된 그래핀-Al 복합소재는 spark plasma sintering(SPS) 공정을 통해 소결체를 제조하였고, 제조된 소결체는 그림 6과 같이 경도, 밀도, 비열 및 열전도도 분석을 진행하였다. 그래핀이 코팅된 Al 입자로 제조된 소결체는 모두 Al 대비 우수한 경도를 보였으며, pH제어를 통해 제조된 Al/GO(0.3 wt%) 시편의 경우 Al 대비 41% 증가된 경도를 나타내었다. 밀도는 그래핀의 함량이 증가될수록 저하되는 경향을 나타내었으

나, 그래핀의 함량 0.6 wt% 까지는 Al의 이론 밀도의 99% 이상을 갖는 시편을 제조할 수 있었다. 비열은 그래핀의 함량 증가에 따라 증가되는 경향을 보였다. Al 소결체의 열전도도는 약 206 W/mK를 나타내었으며 PVA 및 EDA 처리를 통해 제조된 그래핀-Al 복합 소재 소결체는 그래핀의 함량이 증가할수록 감소되는 경향을 나타내고 있다. 이는 소결과정 중 커플링제로 사용된 PVA, EDA가 분해되어 기화되면서

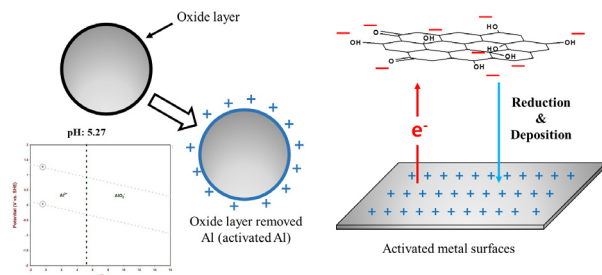


그림 3. 알루미늄 표면 (+) 전하 형성을 이용한 GO와의 자기조립.

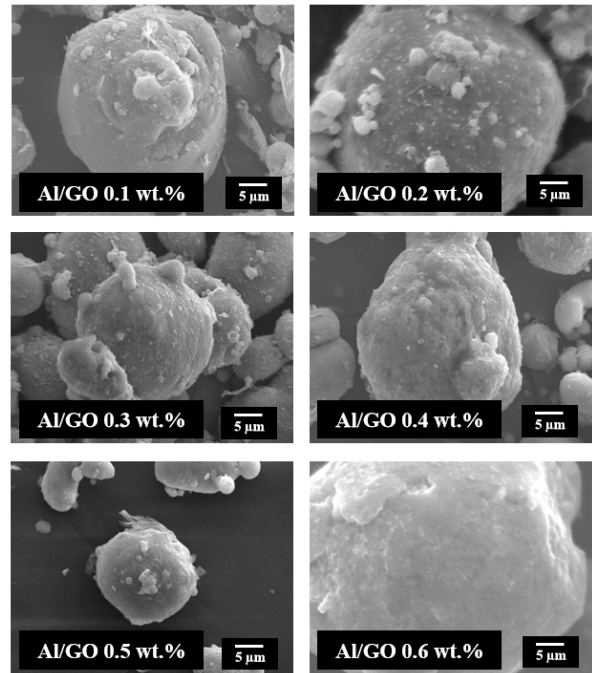
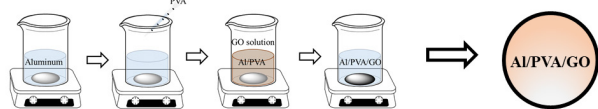


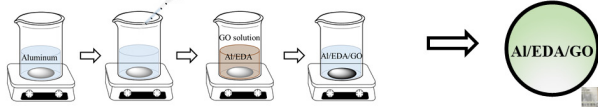
그림 4. 다양한 질량비의 Al/GO 자기조립체 SEM 이미지.

• PVA와의 수소결합을 이용한 알루미늄-그래핀 self-assemble 공정



1. 알루미늄 입자 표면 OH기 형성
2. PVA 농도, 반응온도 및 시간을 달리 하여 Al-PVA 입자 합성
3. Al-PVA 입자 washing & 건조 후 다양한 농도의 GO solution에서 self-assemble 진행
4. Al-PVA-GO 입자 washing & 건조 후 소결

• EDA와의 정전기 인력 결합을 이용한 알루미늄-그래핀 self-assemble 공정



1. 알루미늄 입자 표면 OH기 형성
2. EDA 농도, 반응온도 및 시간을 달리 하여 Al-EDA 입자 합성
3. Al-EDA 입자 washing & 건조 후 다양한 농도의 GO solution에서 self-assemble 진행
4. Al-EDA-GO 입자 washing & 건조 후 소결

• pH 조절을 통한 알루미늄-그래핀 self-assemble 공정



1. pH 제어를 통한 알루미늄 입자 표면 (+) charge 형성
2. 다양한 농도의 GO solution에서 self-assemble 진행
3. Al-GO 입자 washing & 건조 후 소결

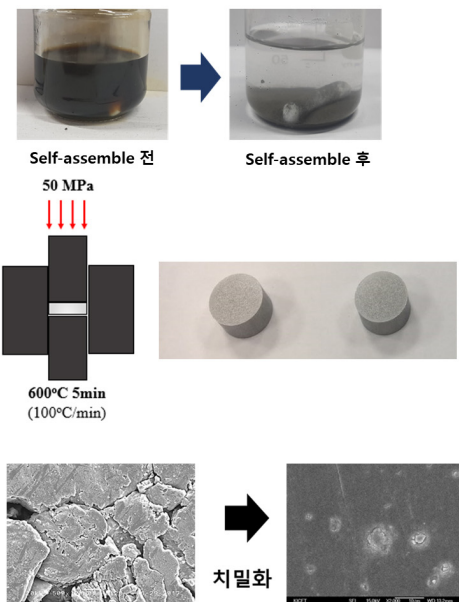


그림 5. PVA/EDA를 이용한 가교 결합 및 pH 제어를 통한 이온 결합을 이용한 자기조립 Al-graphene 복합재 제조공정 모식도.

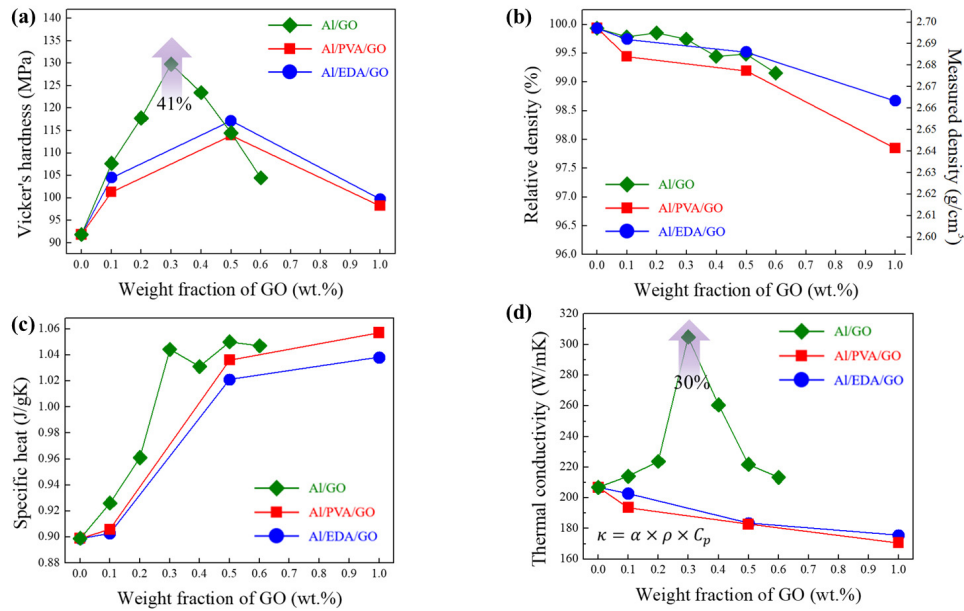


그림 6. Al-graphene 복합재의 물성: (a)비커스 경도, (b)밀도, (c)비열, (d)열전도도.

Al 입자와 그래핀 계면에 미세한 공극을 형성하여 thermal interface를 저하시킨 것으로 판단된다. 커플링제를 사용하지 않고 pH 제어를 통해 제조된 Al/GO 소결체는 Al 대비 30% 이상 열전도도가 향상되었음을 확인할 수 있다.

3. 결론

방열 소재로 이용되는 알루미늄 소재의 물성 향상을 위해 알루미늄-그래핀 복합재 제조기술을 살펴보았다. EDA, PVA, pH 제어를 통해 표면개질된 알루미늄 입자 표면에 hydroxyl, carboxyl, epoxy기를 갖고 있는 산화 그래핀을 자기조립 공정을 통해 균일하게 코팅된 복합소재 제조기술은 알루미늄/그래핀 복합재의 기계적 및 열적 특성 향상을 갖을 수 있다. PVA와 EDA를 이용하여 제조된 복합 소재는 그래핀이 균일하게 코팅이 되었으나, 알루미늄 입자 표면의 산화 피막이 제거되지 않고 소결공정에서 커플링제가 제거되면서 계면에 미세기공이 형성되어 기계적 특성과 비열은 향상되었으나 열전도도는 저하되는 결과를 나타내었다. 그러나 pH 제어를 통해 알루미늄 입자의 산화피막 제거하여 그래핀과 자기조립된 복합 소재는 0.3 wt.%의 산화 그래핀 함량에서 약 30% 향상된 열전도도와 41% 향상된 경도를 가지는 것을 확인하였다.

이러한 방법을 통해 제조된 알루미늄-그래핀 복합 소재는

종래의 알루미늄이 가지고 있는 낮은 기계적 강도를 향상시키기 위한 방법 중 하나로 적용될 수 있으며, 비교적 간단한 공정을 통해 그래핀 뿐만 아니라 CNT, boron nitride(BN) 등의 나노 소재를 코팅하여 분산성을 증가시킬 수 있다. 열전도도가 향상된 알루미늄 방열 복합 소재는 기존에 활용되어 왔던 방열 소재 응용분야 뿐만 아니라 향후 경량화 및 고밀도화된 마이크로 및 나노 전자 기기의 방열 소재로도 적용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, and Y. Huang, Y. Du, and B. Chen, *Prog. Polym. Sci.*, **59**, 41 (2016).
2. A. Li, C. Zhang, and Y. F. Zhang, *Polymers*, **9**, 1 (2017).
3. A. L. Moore and L. Shi, *Mater. Today*, **17**, 163 (2014).
4. D. D. L. Chung, *Appl. Therm. Eng.*, **21**, 1593 (2001).
5. A. M. Dorri, E. Omrani, P. L. Menezes, and P. K. Rohatgi, *Compos. B Eng.*, **77**, 402 (2015).
6. S. E. Shin, H. J. Choi, J. H. Shin, and D. H. Bae, *Carbon*, **82**, 143 (2015).
7. X. Gao, H. Yue, E. Guo, H. Zhang, X. Lin, and L. Yao, and B. Wang, *Mater. Des.*, **94**, 54 (2016).
8. W. Tian, S. Li, B. Wang, X. Chen, J. Liu, and M. Yu, *Int. J. Min., Met. Mater.*, **23**, 723 (2016).