열전도성 고분자 복합재료의 최신 연구동향

Current Trends in Thermally Conductive Polymer Composites

이횡래 · 하성민 · 유영재 · 이성구 | Hoing Lae Lee · Sung Min Ha · Youngjae Yoo · Sung-Goo Lee

Advanced Functional Materials Group, Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea
E-mail: sglee@krict.re.kr

1. 서론

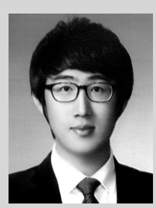
최근 자동차, 전기·전자 분야 등에서 사용되고 있는 전자 기기는 경량화, 박형화, 소형화, 다기능화가 추구되고 있다. 이러한 전자 소자가 고집적화 될수록 더욱 많은 열이 발생하는데, 이러한 방출 열은 소자의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 주변 소자의 오작동, 기판 열화 등의 원인이 되고 있어 방출 열을 제어하는 기술에 대해 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.[1] 특히 고방열 회로 기판 소재는 베이스 금속기판의 열전도성을 이용할 수 있어 파워 디바이스나 LED 모듈 등 고전력이 소모되고 열이 많이 발생되는 부품의 제작에 유리하여 연구개발에 대한 관심이 증폭되고 있다. LED는 약 85%가 손실로 전환되며 고온의 방출열로 인해 접합부의 온도가 계속 증가함으로서 LED 반도체의 수명저하를 일으킨다. 그림 1에서 보는 바와 같이 오작동이 일어나는 평균시간은 소자 작용 온도가 10℃ 상승할 때 수명은 2배 감소하는 것으로 알려져 있다. 이를 막기 위해서 high power LED의 경우 고방열 기판을 사용하고 있으며, 이에 따라 고방열 소재에 대한 수요가 급격하게 증가하고 있다.

방열 재료의 소재 성분을 살펴보면 탄소재료나 세라믹 소재 같은 고열전도성 필러 소재와 고분자 소재가 혼합된 복합 소재가 대부분이다. 열전도성 고분자는 기존 고분자 재료의 장점인 용이한 가공성, 저비용, 경량화, 제품형태의 다양성 등을 그대로 유지하면서 금속과 세라믹 재료의 특성을 부여할 수 있다. 또한 복합 소재를 사용하는 이유는 고열전도성 무기 필러 소재가 열전도성이 우수하나 접착력이 없고 고분자 소재는 접착력은 우수하나 열전도성은 낮기 때문이다. 그러나 고분자 복합 재료의 높은 열전도도를 달성하기 위해서는 많은 양의 필러가 들어가게 되는데 이러한 경우에는 가공 조건이 난해해지고 제품의 물리적 성질이 저해되는 문제점이 있다. 본 특집에서는 thermal interface materials (TIM)에 대한 개략적인 소개와 방열 소재에 대해 알아본다. 또한 최근의 고분자 복합재료 방열 소재의 동향에 대해 알아본다.

Author

이횡래

2005 인하대학교 고분자공학과 (학사)
2008 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2011 한국타이어 기술연구소 연구원
2011-현재 한국화학연구원 화학소재연구본부 연구원



하성민

2012 충남대학교 고분자공학과 (학사)
2012-현재 경북대학교 고분자공학과 (석사과정) 한국화학연구원 (학연과정)

유영재

1998 서강대학교 화학공학과 (학사)
2000 서강대학교 화학공학과 (석사)
2010 Univ. of Texas at Austin (박사)
2000-현재 한국화학연구원 화학소재연구본부 선임연구원

이성구

1982 인하대학교 고분자공학과 (학사)
1984 인하대학교 고분자공학과 (석사)
1998 전북대학교 섬유공학과 (박사)
2000-2001 Clemson Univ. 방문연구원
1983-현재 한국화학연구원 화학소재연구본부 책임연구원

2. 열전도성 물질

열전도는 물질 내에서 온도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 열이 이동하는 것이다. 고체 물질에서 중요한 두 가지 열전도 메커니즘이 있다. Phonon 전도에서는 격자 진동, 전자 전도에서는 자유전자를 통해 열이 전도된다.[2] 비금속에서 열의 이동은 주로 phonon에 의한 격자 진동에 의해 일어난다.[3] Phonon scattering은 주로 열저항에 의해 유도되는데 phonon-phonon scattering, boundary scattering, defect or impurity scattering의 결과로 이어진다. Boundary scattering은 계면의 열장벽의 존재 때문에 발생하는 주요 scattering으로 설명할 수 있는데, 매트릭스와 필러 사이의 acoustic mismatch, defect와 관련되어 있다. Scattering이 억제되면 phonon의 이동은 증가되고 열전도도는 최대가 된다.[4] 물질의 종류에 따라서 열의 이동은 다른 방식으로 일어날 것이다. 금속 자체는 scattering이 잘 일어나지 않으며 속도가 빠른 자유 전자 메커니즘에 의해 열전달이 이루어지기 때문에 phonon의 이동에 의한 열전달이 보다 더 효과적이다.

세라믹은 전기 절연체로 자유 전자가 많이 부족하기 때문에 열 전달은 주로 phonon에 의해 일어난다. 하지만 일부 세라믹들은 상대적으로 높은 열전도도를 보이는 것들도 있다. 세라믹의 열전도 특성은 결정 구조와 연관성이 있다. 그 예로, 다이아몬드 구조를 갖는 물질들은 FCC 구조를 갖는 금속과 비교하여 높은 열전도도 값을 갖는다. 높은 열전도도를 갖는 세라믹들은 작은 원자 질량, 강한 원자간의 결합력과 phonon scattering을 최소화하기 위한 간단한 결정 구조를 갖고 있다.[5-7]

대부분의 고분자 재료는 0.1~0.3 W/m.K 수준의 낮은 열전도도 값을 갖고 있으며 높은 결정성을 갖는 고분자는 비결정성 고분자보다 높은 열전도도 값을 보인다. 따라서 열전도성 복합재료 제조시 결정성 고분자를 매트릭스로 선정하는 것이 유리하지만 비결정성 고분자보다 가공 조건이 난해한 문제점이 있다.

그림 2에 다양한 재료의 열전도도와 고분자소재의 열전도도를 나타내었다. 고분자 복합재료의 열전도도를 향상시키기 위해서는 매트릭스 내에서 열전도성 필러가 연속적인 네트워크를 형성하도록 만들거나 인접한 필러 입자들 사이에서 열 저항 접합의 수를 감소시키기 위해서 크기가 큰 입자를 사용한다.[8] 마지막으로 열전도성 필러 사이의 열접촉 저항을 줄일 수 있는 형태의 필러를 사용하여 열전도성 필러의 접촉이 용이해지도록 한다.[9] 상기 내용과 더불어 bimodal 형태의 입자 크기 분포를 갖는 필러를 선택하고 필러와 고분자 매트릭스의 계면접착력 및 wetting을 향상시킬 수 있는 용융 점도가 낮은 고분자를 사용하면 고분자 복합재료의 열전도도 향상에 더 효과적이다. 이러한 제안은 고분자 복합재료의 공극 형성 가능성을 감소시키기 위한 것으로 고분자와 필러의 상용성이 좋아야 한다는 전제 조건이 있다.

3. Thermal Interface Materials(TIM)

그림 3에 나타낸 바와 같이 두 개의 고체 표면이 서로 접촉할 때 마이크로 스케일의 거친 계면 때문에 실제 접촉면적은 매우 작다.

계면 사이의 공극은 열전도가 낮은 공기로 채워지고 계면을 통한 열의 전도에 악영향을 줄 것이다. 이러한 열접촉 저

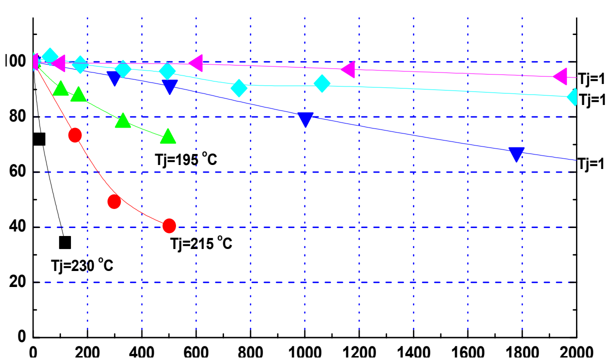
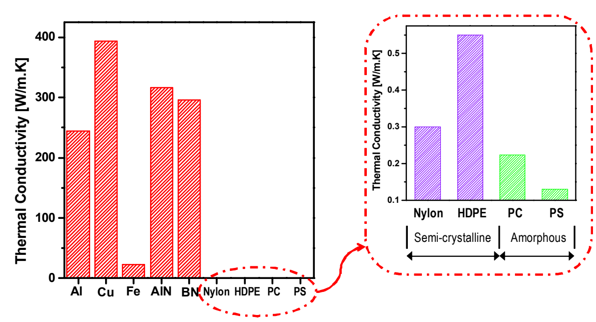


그림 1. LED의 온도 변화에 따른 수명예측.



구 분	Material	Thermal Conductivity (W/mK)
무기 재료	Beryllium oxide	260
	Aluminium nitride	320
	Silicon carbide	270
	Alumina	24−35
부도체 Grease	Air at 0° C	0.025
	Glass	0.8
	Water	0.6
	Ice	1.6
	Fiber−reinforced, Plastic	0.23~1.06
	Diamond	2000
	Polyethylene HD	0.5
	Styroform	0.01
	Thermal grease, Ag based	2~3
Metal	Aluminium	237
	Gold	315
	Copper	386
	Lead	35
	Steinless steel	16.3
	SS316	14−16
	Silver	406, 418, 429
	Steel	50.2
Solder	Pb−Sn	50
	Sn−Ag−Cu	55
	Sn−Zn−Al	66
	Sn−Bi−Ag	21
Paste	Clear paste (silicone, epoxy)	~0.2

그림 2. 다양한 재료의 열전도도.

항을 최소화하기 위해서는 그림 3에서 보는 바와 같이 필러가 만나는 표면 사이에서 접촉을 강화시켜야 한다.[10] 일반적으로 표면의 거칠기는 평균 표면 평균 편차로 정의되는데 낮은 표면 열 저항을 갖기 위한 표면 거칠기 범위는 1.27~1.5 ㎛ 정도이다.[11]

두 물질 사이의 계면에서 전체 열저항은 TIM의 열전도도와 TIM과 두 접촉 표면 사이의 열저항으로 발생하는 저항의 합이고 다음과 같은 식으로 표현된다.[12]

$$R_{effective} = \frac{BLT}{k_{TIM} \cdot A} + R_{C1} + R_{C2}$$

BLT는 결합선 두께이고 k_{TIM}은 계면 열전도도이며 A는 면적이다. R_{C1}, R_{C2}는 두 표면의 경계에서 TIM의 접촉 저항이다. 접촉 저항은 표면의 거칠기, 평탄도, 클램핑 압력과 압축 모듈러스 등의 요인에 영향을 받는다. 계면에서 열 손실을 개선시키기 위해서는 $R_{effecive}$ 값을 최소화 해야 한다. 이것은 결합선 두께를 줄이거나 열전도도가 높은 TIM을 이용하여 최소화 할 수 있다. 다른 방법으로는 표면 거칠기를 줄이고 압력을 가하여 접촉 저항을 줄이는 방법이 있다. 또한 접촉면 사이의 저항을 감소시키는 한 가지 방법은 접촉 표면의 프로파일과 일치되는 열 재료를 사용해서 접촉면 사이의 공극을 메우는 것이다. TIM으로 사용되는 열전도성 재료는 그리스, 반응성 화합물, 엘라스토머, 접착필름 등이 있다. 이러한 재료들은 불규칙한 표면에 사용할 수 있는 재료들로서 공기 보이드층을 제거하며 TIM을 통해서 흐르는 열의 흐름을 개선해준다.

열 그리스는 열전도성 세라믹 첨가제를 실리콘이나 오일 등에 주입시켜서 페이스트처럼 만든 것이다.[13] 그리스를 두 표면 중 한 표면에 도포한 후, 다른 표면에 눌러서 밀착시키면, 그리스는 다른 표면의 공극 안으로 흘러 들어가며 모든 공극들은 그리스로 채워진다. 공기의 열 전도성은 0.03 W/m.K으로 매우 낮기 때문에, 공기에 의한 공극은 효과적인 열전도에 방해가 된다. 열 그리스는 어느 정도 평평한 표면과 표면 사이에서는 매우 낮은 열 저항성을 제공하지만, 두 표면 사이에 전기 전도성은 제공하지 않는다. 대부분의 경우 열은 작은 물리적 접촉 지점들을 통해서 이동한다. 모든 연결 부위는 스프링 클립이나 장착하드웨어를 사용해서 연결의 완벽성을 유지해야 한다.[12] 그리스의 마이그레이션으로 인해 시간이 경과함에 따라 국부적으로 뜨거운 지점이 생길 수도 있고 연결 부위가 건조해질 수도 있다. 이러한 현상은 신뢰성을 하락시킨다.

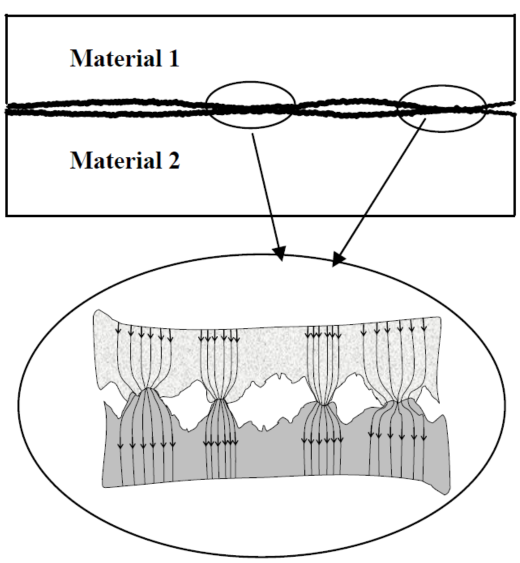


그림 3. 표면 거칠기에 따른 실제 접촉면적.

열 그리스와는 달리, 열전도성 반응성 화합물은 마이그레이션 문제나 연결 부위 건조 문제를 초래하지 않는다. 열전도성 반응성 화합물은 부착 부위에 흐르며 공기 공극이 제거되기 때문에 계면의 열저항은 감소한다. 계면 형성 후에는 화합물이 열에 의해 경화되며 접착성을 보이기 시작한다. 열전도성 반응성 화합물은 커다란 공극을 메우는 용도로도 사용할 수 있다. 큰 공극을 열 그리스로 메울 경우에는 그리스의 마이그레이션 특성 때문에 그리스가 연결 부위로부터 흘러내린다.

열전도성 엘라스토머는 열전도성 세라믹 입자들이 첨가된 실리콘 엘라스토머 패드로서, 여기에 유리 섬유나 유전체 필름 등을 이용하여 보강 후 사용하는 경우가 많다. 열전도성 엘라스토머는 전기 절연성을 제공하기 때문에 전위가 서로 다른 두 표면 사이에 사용할 수 있다. 100 psi 미만의 낮은 압력에서 60～90 shore A의 강도를 갖는 기존 엘라스토머로는 공극을 채울 수 없지만, 압력을 증가시키면 더 많은 수의 미세한 공극들이 열전도성 엘라스토머에 의해 채워지기 때문에 열 저항은 감소시킬 수 있다.[14]

열 전도성 접착 테이프는 압력에 민감한 양면 접착 필름 형태로서 사용되는데, 열특성과 접착 특성의 균형을 유지하기 위해 일반적으로 세라믹 분말이 첨가되어 있다. 접착 테이프는 주로 알루미늄 호일이나 폴리이미드 필름 형태로 제조되는데 이는 테이프를 쉽게 취급할 수 있고 내구성 있게 제조하기 위해서다. 폴리이미드 형태의 테이프는 전기 절연

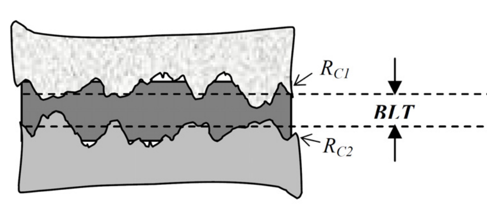


그림 4. Thermal interface materials(TIM)의 적용 예.

효과도 제공한다. 엘라스토머 패드처럼, 접착 테이프의 경우에도 울퉁불퉁하게 불규칙한 두 표면이 서로 밀착되도록 처음에는 압력을 가해서 눌러야 하며, 평탄치 않은 두 표면 사이의 큰 틈들은 메울 수 없다. 그러나 표면과 표면이 일단 밀착된 후에는 인터페이스의 기계적 또는 열적 완벽성을 계속 유지하기 위해서 접착 테이프를 기계적으로 지지해야 할 필요는 없다.

상 변화 재료는 2 ~ 4 W/m.K 이상의 높은 열전도성을 제공한다. 50 ℃까지 가열할 경우 상변화 재료는 5 psi의 낮은 압력 하에서도 흐를 수 있으며 재료가 접촉하고 있는 표면의 불규칙한 미세 공극들을 채울 수 있다. 또한 유연성이 있으며 실온에서는 고체 상태를 유지하기 때문에 재활용이 용이하다.

4. 열전도성 고분자 복합재료의 최근 연구동향

전자 소자의 고집적화로 인해 열 밀도가 급격히 증가하여 전자 부품의 수명과 신뢰성에 큰 영향을 미치고 있다. 전자제품의 heat sink 소재로 사용되기 위해서는 대략 1~30 W/m.K 값을 가져야 하고 방열 소재로는 금속, 세라믹, 카본 등의 열전도성 필러와 고분자로 이루어진 복합재료를 채택하여 사용하는 경우가 증가하고 있다.[15]

4.1 고분자/금속 복합재료

금속 입자를 필러로 한 고분자 복합재료는 열전도도와 전기전도도가 증가하지만 밀도가 증가하여 경량화가 요구되는 분야에 적용이 어렵다. 열전도도를 향상시키기 위해 사용되는 금속 입자들은 주로 Al, Ag, Cu, Ni 등이 있다.[16]

프랑스 Paris 대학의 Boudenne 그룹은 PP 수지와 크기가 다른 2종의 Cu입자를 사용하여 제조한 복합재료의 전기전도도 특성과 열전도도 특성을 연구하였다(그림 5, 6). 전기전도도의 경우 Cu의 함량이 20% 이하인 경우 작은 입자(■)를 사용한 복합재료가 높은 전도도를 나타나고, 낮은 함량에서 percolation threshold를 보이는 반면, 20% 이상의 경우 큰 입자(●)의 경우가 더 높은 전기전도도를 나타낸다고 보고 하였다. 열전도도는 구리 입자의 크기가 작은 것이 더 높은 열전도도를 나타낸다고 보고하였다.[17]

Kumlutas 그룹은 PE에 Al을 필러로 사용하여 열전도성 복합재료를 제조하였고,[18] Mamunya 그룹은 PVC와 epoxy에 Cu와 Ni를 필러로 사용하여 전기전도도와 열전도도를 측정하였다. 고분자 복합재료의 열전도도는 충전제의 열전도도 및 배열 방향에 영향을 받는다고 보고하였다.[19]

4.2 세라믹 복합 재료

세라믹 파우더를 방열 소재로 사용한 고분자 복합재료는 주로 전자재료용 소재로서 광범위하게 사용되고 있다. 또한 AlN, Al_2O_3, BN, SiC, BeO 등의 세라믹들은 높은 열전도도와 절연 특성을 가지고 있어 열전도성 소재로 각광받아 왔다.[4] 일반적으로 세라믹 고분자 복합재료의 열전도도는 필러의 충전 밀도, 입자의 크기와 크기 분포, 표면처리, 가공 방법 등에 의해 영향을 받는다.

Ohashi 그룹은 열전도도가 우수하고 실리콘과 유사한 열팽창계수를 갖는 flake 형태의 AlN과 구형의 AlN을 필러로 하여 에폭시와 고분자 복합재료를 제조하였다. 구형의 AlN 필러가 74 vol%까지 충전되며 이때의 열전도도는 8.2 W/m.K로 보고하였다. 그러나 수분에 민감한 AlN는 가수분해되어 Al_2O_3가 되어 본래의 열전도도가 떨어지는 단점이 있다.[20]

Zhou 그룹은 BN을 필러로 하여 HDPE와 고분자 복합재료를 powder mixing과 melt mixing을 통해 제조하여, 가공방법에 따른 열전도도 차이를 보고하였다. 그림 7에서 보듯이 powder mixing이 melt mixing보다 더 효과적으로 필러의 네트워크를 형성하여 복합재료의 열전도도를 향상시킨다.[21]

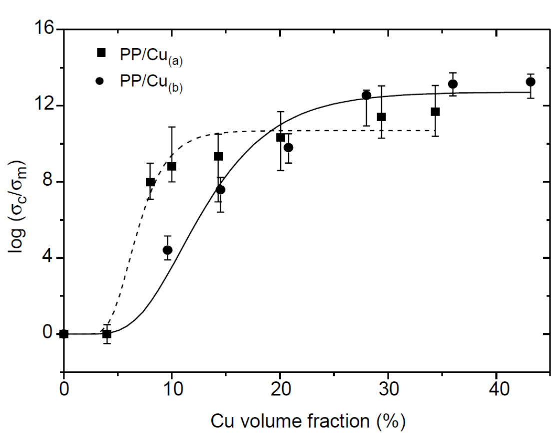


그림 5. PP/Cu 복합재료의 전기전도도.

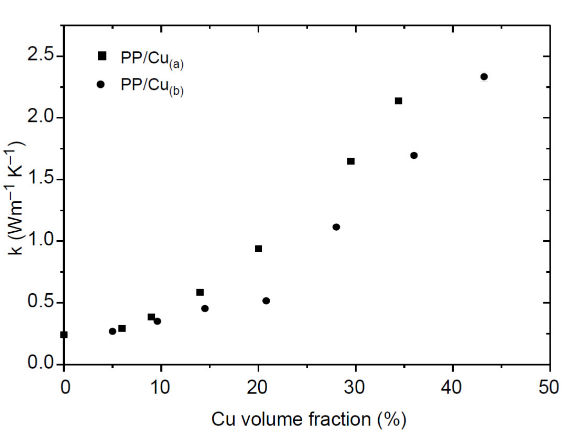


그림 6. PP/Cu 복합재료의 열전도도.

기존에는 단순히 열전도성 필러를 첨가하여 열전도도를 증가시키는 시도가 이루어진 반면, 최근 들어서는 새로운 무기입자의 제조 혹은 무기입자의 형태나 배열 등을 조절함으로써 열전도도를 증가시키는 방법들이 연구되고 있다. 일본 동경공대의 Ando 교수팀은 2종 폴리머와 ZnO nano-pyramidal 입자를 이용한 복합체에 double percolation 개념을 도입하여 열전도도 향상을 위한 연구를 시도하였다(그림 8(a)).[22] 일본 재료과학연구소 Zhi 박사팀은 (그림 8(b))에 나타난 바와 같이, BN nanotube (BNNT)와 BN nanosphere (BNNS)를 이용하는 이종필러 시스템을 이용하여 열전도도의 향상과 점도 조절이 가능함을 보고 하였다.[23] 츠쿠바대학의 Golberg 교수팀은 BN nanotube와 Poly(vinyl alcohol) (PVA) 복합체를 그림 8(c)와 같이 electrospinning을 이용하여 제조 하였고, BNNT가 배열된 방향으로 열전도도가 매우 우수함을 확인하였다.[24] 또한, 일본 고베대학의 Nishino 교수팀은 나노다이아몬드를 이용하여 PVA와 복합화를 통해 열전도도와 기계적물성이 향상된 복합재료를 제조하였다(그림 8(d)).[25]

Tanaka 그룹은 고열전도도 고분자 복합재료의 연구 결과를 표 1과 같이 요약, 정리하였다.[26]

(1) 복합재료의 열전도도는 고분자, 필러의 열전도도가 높을수록 높아진다.
(2) 열전도도는 마이크로 사이즈의 필러 사용시 급격히 증가한다.
(3) Coupling agent는 열전도도 향상에 기여하고 나노 필러에서 더 효과적이다.
(4) 필러의 배향이 복합 재료의 열전도도를 상승시킨다.
(5) 복합재료의 열전도도는 melt < roll milled < solution < powder mixture 가공 방법 순으로 증가한다.

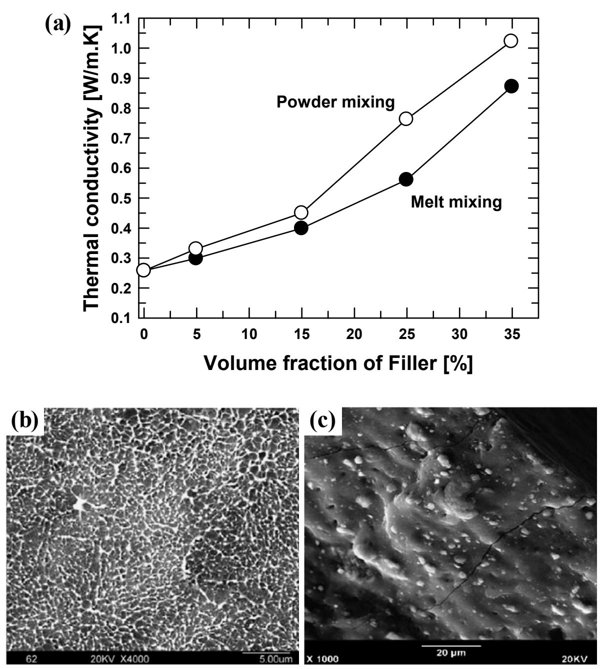


그림 7. (a) 분산 방식에 따른 HDPE/BN 복합재료의 열전도도, (b) Powder mixing으로 가공한 HDPE/BN 복합재료의 SEM 이미지(BN 35 vol%.), (c) Melt mixing으로 가공한 HDPE/BN 복합재료의 SEM 이미지(BN 35 vol%.).

4.3 탄소 복합 재료

그라파이트(graphite), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소섬유(carbon fiber), 그래핀(graphene) 등의 탄소계 필러들은 열전도도 가 높고 기계적 물성이 우수하며 가벼워서 고기능성 복합재료를 요하는 분야에서 응용이 기대 되는 신소재로 주목 받고 있다.[27,28] 특히, 그라파이트는 우수한 열전도도, 저렴한 가격, 양호한 매트릭스 내에서의 분산성 때문에 최고의 필러로 인식되고 있다. Expanded graphite(EG)는 두께가 20~100 nm의 층으로 그라파이트가 박리된 상태를 말하며 고분자의 복합재료로 많이 사용되어 왔고, 복합재료의 열전도도는 EG가 박리된 정도, 분산상태, 종횡비에 따라 달라진다고 보고되고 있다.[29-34] 탄소나노튜브는 3,000 W/m.K 이상의 우수한 전기전도도 값을 가지고 큰 종횡비로 인해 소량의 첨가만으로 열전도도의 향상을 기대할 수 있다.[35] 이러한 특성으로 인해 고효율의 TIM 구현에 탄소나노튜브를 적용하려는 연구가 다양하게 진행되어 왔다. Biercuk 그룹은 에폭시에 단일벽 탄소나노튜브를 분산시킨 후 첨가량을 변화시키며 복합재료를 제조해 열전도도 변화를 관찰하였다.[36] 시편의 열전도도를 측정한 결과 정제처리 하지 않은 단일벽 탄소나노튜브를 1 wt% 첨가하였을 때 측정 온도 40 K에서 70%의 열전도도 향상을 나타냈고, 상온에서는 125%까지 증가함을 관찰하였다. Liu 그룹에서는 정제되지 않은 탄소나노튜브를 실리콘 엘라스토머에 분산시킨 복합재료의 열전도도를 측정하였다. 탄소나노튜브 첨가

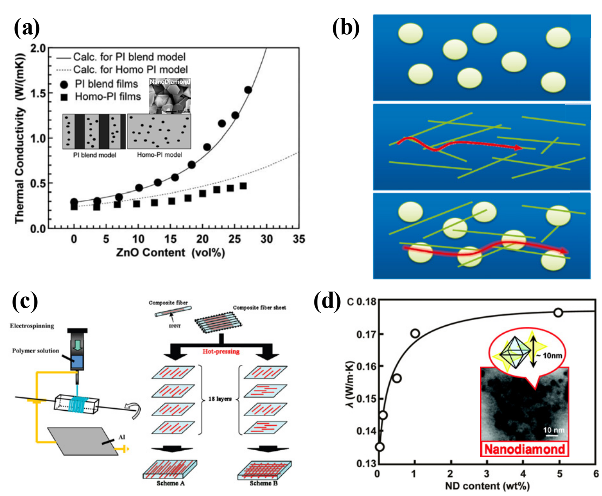


그림 8. (a) Polyimide blend/ZnO 복합체, (b) BNNT/BNNS 하이브리드 시스템, (c) Electrospinning을 이용한 PVA/BNNT 복합체, (d) PVA/nano-diamond 복합체.

표 1. Examples of High Thermal Conductivity Polymer Composites

Fillers	Polymer Matrices	μm	%	W/m·K	CA/ST	Res. Group
BN	Polybenzoxazine	225	78.5 vol.	**32.5**	no CA	Case Western
BN-MM	Epoxy	0.6 (h), 1(c)	27 vol.	**19.0**	no CA	Hong Kong PU
BN	Epoxy	5 - 11	57 vol.	**10.3**	silane	SUNY
BN	PI	8	60 wt.	**7**	--	AIST, Nagoya
BN	Epoxy	5 - 11	57 vol.	**5.3**	no	SUNY
BN	Epoxy	CGM	64.9 wt.	**5.13**	no ST	Hiroshima
BN-nT	PS	50nmφ /4-10	35 wt.	**3.61**	no ST	NIMS, Tsukuba
BN	Epoxy	50 – 100 CGM	80 wt.	**3.5**	--	Georgia IT
BN	Mesogen Epoxy	5.5	35 vol.	**2.2**	no ST	Kansai Univ.
BN-MM	PCB - Filled Epoxy	4, 0.15, 0.053	30 vol.	**1.5**	silane	Hong Kong PU
BN	PBT	2-3, 5-11 CGM	20 wt.	**1.18**	no ST	Singapore
BN-n	Epoxy	53 nm	30 wt.	**0.9**	silane	Hong Kong PU
BN-n	Epoxy	--	37 wt.	**0.7**	ST	SJTU
BN	Silica Filled Epoxy	9 -12	21.7 wt.	**0.59**	--	ABB Swiss
BN	Epoxy	9 -12	20 wt.	**0.54**	--	ABB Swiss
BN	FRP - Filled Epoxy	9 -12	--	**0.54**	no silane	ABB Swiss
BN-nT	PVA	57nmφ /7-11	3 wt.	**0.3**	Catechin	Tsukuba Univ
BN-n	Epoxy	8-10 layers of 2.5 - 3 nm	10 wt.	**0.20**	silane	Delft TU
AlN	Epoxy	7	60 vol.	**11.0**	silane	SUNY
AlN	PVDF	12 Whiskers	60 vol.	**7.4**	no ST	SUNY
AlN-n	Epoxy	0.5 Whiskers	47 vol.	**4.2**	no ST	XJTU
AlN	Brominated EP	2.3	40 wt.	**1.0**	silane	Hong Kong PU
AlN-n	Epoxy	20 - 500 nm	10 wt.	**0.2**	silane	Delft TU
Al_2O_3	Mesogen Epoxy	--	--	**10** **5**	-- --	Hitachi Chem.
Al_2O_3	Epoxy	10	55 vol.	**5**	no ST	KIT
Al_2O_3	Epoxy	< 25.8	75	**1.29**	no ST	Univ.Dortmund
Al_2O_3	Epoxy	4 - 20	60 wt.	**0.68**	--	Delft TU
SiO_2	Epoxy	4 - 20	60 wt.	**0.75**	--	Delft TU
SiO_2	Epoxy	< 50	65	**0.7**	no ST	Univ.Dortmund
SiC	Epoxy	500 nm	27 wt.	**0.32**	--	ABB Swiss
AlN/BN Hybrid	PI	79/--	70 vol.	**9.3**	--	AIST Nagoya
SiC/CNT Hybrid	Epoxy	SiC: 50 nm 40-80φ x 5-15	30 vol.	**2.1**	silane no ST	SJTU
Diamond	Epoxy	< 10	70 vol.	**4.1**	--	Texas Instr.
Diamond	Silica Filled Epoxy	3 - 6	7.29 wt.	**0.92**	--	ABB Swiss
Ag-nW	Silicone	0.1φ x 5-50	7.2 wt.	**0.19**	no ST	Ireland
No Filler	Lyotropic LC-PBO	--	--	**20**	--	NEDO Japan

MM : Multi-Modal Particle Size Mixing, h : hexagonal, c : cubic, Hybrid : Hybrid Mixing, CA : Coupling Agents, ST: Surface Treatment

량이 증가함에 따라 열전도도도 증가하는 경향을 나타내었으며, 3.8 wt% 탄소나노튜브 첨가 시 65%의 향상 결과를 얻었다. 또한 고분자 매트릭스와 탄소나노튜브 계면의 상용성을 개선하기 위해 표면처리한 탄소나노튜브를 이용하여 소폭의 열전도도 향상 효과도 얻었다.[37,38] CNT 분산을 위한 표면처리에 관한 많은 방법과 연구가 진행되었고 복합재료의 열전도도 개선되었다. 최근에는 다양한 열전도성 소재를 함께 사용하여 열전도도와 기계적 물성을 높이는 방법도 다방면으로 연구되고 있다.[39]

꿈의 신소재로 불리는 '그래핀'은 탄소 원자가 벌집 모양으로 연결된 얇은 막 구조 형태다. 두께가 0.35 nm에 불과할 정도로 얇지만 구리보다 100배 높은 전기 전도성과 다이아몬드보다 2배 높은 열전도도를 갖고 있으며 강철보다 강한 것으로 알려져 있다. 그래핀이 꿈의 신소재로 불리는 이유는 물리적, 화학적 안정성이 뛰어나고 구부리거나 늘려도 물리적 특성을 잃지 않기 때문이다. 이에 따라 많은 연구자들로부터 방열소재로써의 개발이 진행되고 있는 것으로 알려져 있으나, 낮은 분산성의 문제로 인해 제약을 받고 있다. 따라서 고분자 혹은 단분자에 의한 표면 개질을 통하여 고분자 매트릭스와 복합체를 형성하고 이를 고열전도성 복합체로서 방열소재로 적용 등이 연구되고 있다.[40,41] 대만 National Tsing Hua대학의 Ma 교수팀은 그래핀에 파이렌 유도체와 π-π stacking을 통해 에폭시 매트릭스와 그래핀의 상용성을 개선하여 에폭시 매트릭스와의 복합체를 형성하여 열전도도가 증가함을 보고하였다(그림 9).[42] 그래핀 함량 4 phr에서 매트릭스 수지대비 열전도도가 10배 증가하였으며, 동일 함량의 MWCNT를 이용한 복합체에 비해 열전도가 5배 이상 증가됨을 보고하였다.

Balandin 그룹은 epoxy 매트릭스에 그래핀과 다층의 그래핀의 혼합물을 10 vol% 첨가하여 약 5.2 W/m.K의 높은 열전도도를 보고하였다. 또한 상업적인 열 그리스 용도로 매트릭스에 그래핀과 다층의 그래핀의 혼합물을 2 vol% 첨가

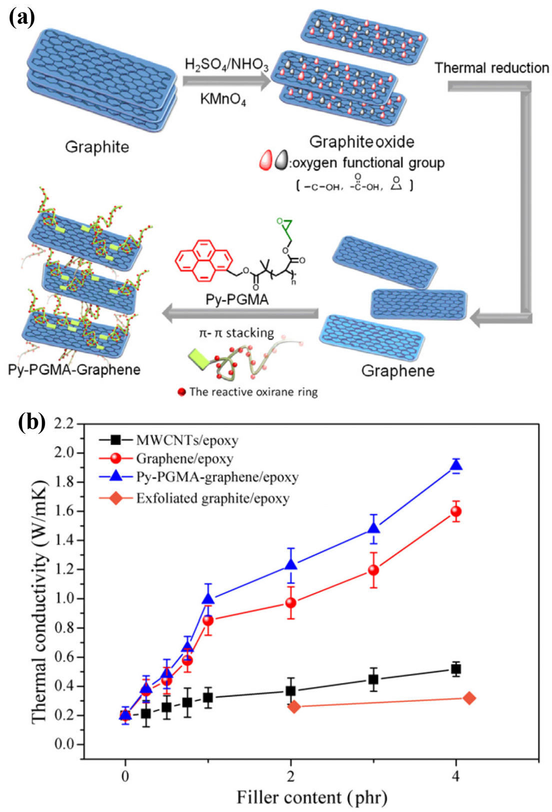


그림 9. (a) 그래핀 입자의 표면 개질 및 (b) 복합체의 열전도도.

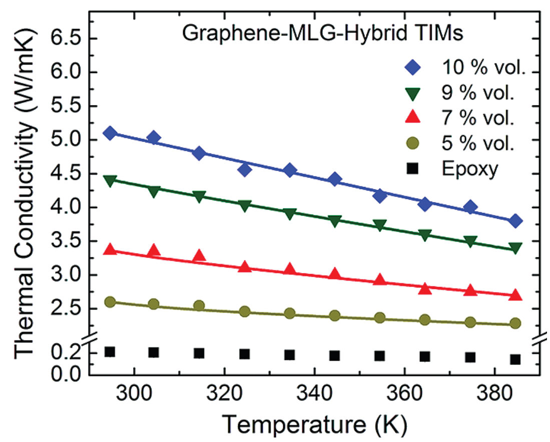


그림 10. 에폭시와 그래핀, 다층 그래핀(1~10층) 혼합물 복합재료의 열전도도.

시 초기 5.8 W/m.K에서 14 W/m.K까지 증가함을 보였다 (그림 10).[43] 향후 그래핀 기반 고분자 복합재료는 전자산업 분야, 에너지 분야, 자동차/우주항공 산업분야 등의 영역에서 활발한 연구가 진행될 것으로 보이며 이로 인한 상업화가 기대된다.

5. 결론

열전도성 고분자 소재는 기후변화 대응, 저탄소배출, 신성장 동력 등 최근에 급변하는 산업과 기술에 중요한 역할을 하고 있으며 고유가 시대를 맞아 대체 에너지 개발뿐만 아니라 효율적인 에너지 사용이라는 관점에서도 중요한 소재이다. 아울러, 전자소재의 소형화, 집적화 및 높은 효율 등으로 인해 기기에서 발생되는 열을 효과적으로 제어하기 위해서는 일정수준 이상의 열전도도(4 W/m.K 이상)가 반드시 필요하며 이를 확보하기 위해 단순하게 고분자와 열전도성 필러의 복합화 공정 뿐만 아니라, 새로운 개념의 복합재료 제조 방법들이 소개되고 있다. 특히 새로운 열전도성 입자의 합성, 열전도성 입자의 구조 및 형태 제어, 매트릭스 수지 내의 배향성 제어, 하이브리드 필러 시스템 등을 통해 소량의 필러만으로 높은 열전도도를 가지는 복합재료 개발을 위한 연구가 현재 진행되고 있으며 또한 높은 수준의 열전도도들이 보고되고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 기술적인 발전은 열전도성 고분자가 사용 가능한 각종 분야별로 다양한 물성 및 열전도성이 확보된 소재 개발을 촉진시키고 있으며, 이는 빠르게 발전하는 자동차, 항공 산업, 모바일, 디스플레이 산업 등의 다양한 산업 군으로 응용이 확산될 것으로 예측된다.

참고문헌

1. W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu, and X. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1695 (2009).
2. W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005).
3. Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, *Composites: Part A*, **32**, 1749 (2001).
4. H. Ishida and S. Rimdusit, *Thermochim. Acta*, **320**, 177 (1998).
5. Y. M. Chiang, D. P. Birnie, andD. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York (1997).
6. S. L. Shinde and J. Goela, *High Thermal Conductivity Materials*. Springer, New York (2006).
7. K. Watari and S. L. Shinde, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 440 (2001).
8. G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 2967 (2000).
9. W. Y. Zhou, S. H. Qi, H. Z. Zhao, and N. L. Liu, *Polym. Compos.*, **282**, 23 (2007).
10. F. Sarvar, D. C. Whalley, and P. P. Conway, *Electronics System integration Technology Conference*, IEEE, p. 1292 (2006).
11. B. Roehr, 'Mounting Considerations for Power Semiconductors', *Motorola Application Note AN1040* (1993).
12. D. Blazej, *Electron. Cooling*, **9**, 14 (2003).
13. G. Becker, C. Lee, and Z. Lin, *Advanced Packaging*, **14**, 14 (2005).
14. M. DeSorgo, *Electron. Cooling*, **2**, 12 (1996).

15. R. L. Barton, R. A. Hauser, and J. M. Keith, *Polym. Compos.*, **29**, 421 (2008).
16. I. H. Tavman and M. T. Coban, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 113 (2003).
17. A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J. C. Majeste, and E. Géhin, *Composites: Part A*, **36**, 1545 (2005).
18. D. Kumlutas, I. H. Tavman, and M. T. Coban, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 113 (2003).
19. Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1887 (2002).
20. M. Ohashi, S. Kawakami, and Y. Yokogawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2615 (2005).
21. W. Zhou, S. Qi, Q. An, H. Zhao, and N. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1863 (2007).
22. D. Yorifuji and S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4402 (2011).
23. C. Zhi, Y. Xu, Y. Bando, and D. Golberg, *ACS Nano*, **5**, 6571 (2011).
24. T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4340 (2010).
25. S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Goto, and K. Hata, *Macromolecules*, **44**, 4415 (2011).
26. T. Tanaka, M. Kozako, and K. Okamoto, *J. Int. Counc. Elec. Eng.*, **2**, 90 (2012).
27. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, and A. Ferraro, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3153 (2006).
28. H. Tu and L. Ye, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 21 (2009).
29. S. Ganguli, A. K. Roy, and D. P. Anderson, *Carbon*, **46**, 806 (2008).
30. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, *Carbon*, **45**, 1446 (2007).
31. Z. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, and L. Liu, *Carbon*, **46**, 414 (2008).
32. Q. Mu, S. Feng, and G. Diao, *Polym. Compos.*, **28**, 125 (2007).
33. S. H. Park, C. M. Hong, S. Kim, and Y. J. Lee, *Annual Technical Conference Proceedings*, SPE, p. 39 (2008).
34. M. L. Veca, M. J. Meziani, W. Wang, X. Wang, F. Lu, P. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J. W. Connell, and Y. Sun, *Adv. Mater.*, **21**, 2088 (2009).
35. D. J. Yang, S. G. Wang, Q. Zhang, P. J. Sellin, and G. Chen, *Phys. Lett. A*, **329**, 207 (2004).
36. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767 (2002).
37. C. H. Liu and S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123106 (2005).
38. C. H. Liu, H. Huang, Y. Wu, and S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4248 (2004).
39. L. Kumari, T. Zhang, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, A. Datye, and K. H. Wu, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2178 (2008).
40. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
41. Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **21**, 1275 (2009).
42. C.-C. Teng, C.-C. M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, and T.-M. Lee, *Carbon*, **49**, 5107 (2011).
43. K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, *Nano Lett.*, **12**, 861 (2012).