

열전도도 및 전기전도도가 향상된 에폭시/보론나이트라이드/은나노입자 복합체의 제조

김승용 · 임순호[†]

한국과학기술연구원 다기능구조용복합재료연구센터
55324 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(2016년 11월 3일 접수, 2016년 12월 16일 수정본 접수, 2017년 2월 14일 채택)

Improvement of Thermal and Electrical Conductivity of Epoxy/boron Nitride/silver Nanoparticle Composite

Seungyong Kim and Soonho Lim[†]

Multifunctional Structural Composite Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
92, Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju, Jeonbuk, 55324, Korea

(Received 3 November 2016; Received in revised form 16 December 2016; accepted 14 February 2017)

요 약

본 연구에서는 은나노입자 및 보론나이트라이드의 혼합이 열전도도 및 전기전도도에 미치는 효과에 대해 고찰하였다. 에폭시/보론나이트라이드 복합체의 경우 열전도도가 보론나이트라이드의 함량에 비례하여 증가하였으며 에폭시/은나노입자의 경우는 열전도도가 크게 변화 없었으며 전기전도도는 20 vol%에서 퍼콜레이션 현상을 보여주었다. 퍼콜레이션 함량 이하에서 은나노입자를 고정시키고 보론나이트라이드를 첨가하여 조사한 결과 전기전도도 및 열전도도가 크게 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, we investigated the effect of BN (boron nitride) on the thermal and the electrical conductivity of composites. In case of epoxy/BN composites, the thermal conductivity was increased as the BN contents were increased. Epoxy/AgNP (Ag nanoparticle) nanocomposites exhibited a slight change of thermal conductivity and showed a electrical percolation threshold at 20 vol% of Ag nanoparticles. At the fixed Ag nanoparticle content below the electrical percolation threshold, increasing the amount of BN enhanced the electrical conductivity as well as thermal conductivity for the epoxy/AgNP/BN composites

Key words: Epoxy, Silver nanoparticle, Boron nitride, Thermal conductivity, Electrical conductivity

1. 서 론

반도체 전자산업은 지난 수십 년 동안 상당한 발전을 이루었지만 전자회로의 전기적 접속에 필요한 구성 요소는 큰 변화가 없었다. 특히 전자회로의 접속에는 주석과 납의 합금으로 만들어진 뿔납이 사용되었으며 거의 대부분 전자 패키징 분야의 전기적 접속 재료로 사용되어 왔다.

그러나 최근에 들어 납 성분의 환경오염 및 발암 문제로 인해 국제사회에서 전자기기에서의 납 사용이 줄어들고 있으며 유럽, 미국 및 일본 등에서는 규제 법안이 실행되고 있다. 이에 대응하고자 여러 전자업체에서는 무연접속재료의 개발에 투자를 하고 있는 상황

이다. 현재까지 전기접속 재료의 개발은 두 방향으로 진행되고 있는데 하나는 주석 기반의 무연 합금이며, 다른 하나는 고분자 기반의 전기전도성 접착제이다. 주석 기반의 무연 합금 솔더는 비교적 낮은 용점과 높은 전기전도도의 장점으로 이미 상업적으로 제품들이 출시되었다. 그러나 이들 주석 기반의 무연 합금인 주석/은, 주석/은/구리 합금 뿔납은 기존의 납/주석 뿔납에 비해 용점이 높아 회로 실장 시 신뢰성에 문제를 야기시키고 있다. 반면 고분자 기반의 전기전도성 접착제는 고분자 바인더에 금속 입자를 분산시켜 전기전도도를 발현시킨 재료로서 통상 마이크로 크기의 알루미늄 플레이크가 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 전기전도성 접착제는 뿔납보다 낮은 전기 및 열전도성 및 신뢰성 평가에서 나타난 전도도의 열화 현상과 금속 입자의 유출 및 영김과 낮은 내충격강도 등 여러 문제점을 보여주고 있다.

본 실험실에서는 전기전도성 접착제의 단점 중 금속입자의 유출 및 영김 문제와 낮은 내충격강도를 보완하기 위하여 은나노입자를 사용한 전기전도성 접착제를 개발하고자 한다. 그동안 은나노입자/

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lim413@kist.re.kr

[‡]이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

에폭시 접착제에 실리카입자의 첨가로 인해 은나노입자의 함량을 줄이면서도 전기전도성을 향상시키는 연구를 진행해 왔으며[1-4] 본 논문에서는 전기전도성 뿐만 아니라 열전도성도 향상시키기 위하여 실리카 입자 대신에 보론나이트라이드 입자를 첨가하여 전기전도성 접착제를 제조한 후 전기전도도 및 열전도도 특성을 살펴보았다[5-8].

2. 실험

2-1. 실험 물질

은 나노입자는 시그마알드리치에서 구입하여 사용하였으며, 배치번호는 Lo# MKBF5710V이다. 평균입자크기가 100 nm의 은 나노입자를 사용하였다. 보론나이트라이드 입자는 평균입자크기가 10~12 μm 인 PT120과, 45 μm 인 PT110을 Momentive 회사로부터 구입하여 사용하였으며 실리카입자는 평균입자크기가 1~5 μm 이며 구형의 입자로서 시그마알드리치에서 구입하였다. 에폭시수지는 국도화학의 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)타입인 YD-128을 사용하였으며 에폭시 당량은 184~189 g/eq., 평균 중합도는 $N=0.2$ 이었다.

경화제는 국도화학에서 구입한 methyl hexahydrophthalic anhydride 경화제로 HN-2200를 사용하였다. 이러한 산무수물계 경화제는 내열성 및 우수한 전기적 성질을 나타내며 수지에 대한 용해성이 좋아 에폭시수지와 혼합 시 점도를 낮출 수 있으므로 다량의 충전제를 사용할 수 있다. 촉진제로는 시그마알드리치 제품인 2-ethyl-4-methylimidazole을 사용하였다.

2-2. 나노복합체 제조

2-2-1. 은 나노입자의 표면 처리

구입한 은나노입자는 표면에 윤활제를 포함하고 있기 때문에 황산을 이용하여 정제시켜 주었다[9]. 황산 0.56 g과 증류수 100 ml를 혼합한 후 이 용액(황산/증류수)에 에탄올을 1:1 비율로 첨가하였다. 이러한 혼합 용액에 은나노입자를 2g 넣어준 다음 초음파 분산기를 이용하여 2시간동안 분산시켰으며 분산된 용액을 여과지(filter paper : TF-200 47 mm, 0.2 μm)를 사용하여 은나노입자를 회수하였다. 에탄올로 filtering을 통해 세척시킨 은나노입자는 동결건조기를 사용하여 24시간 건조시켰다. 보론나이트라이드는 추가 세척 없이 구입한 상태로 사용하였다.

2-2-2. 에폭시/실리카, 에폭시/보론나이트라이드, 에폭시/은나노입자 복합체 제조

에폭시와 각각의 보론나이트라이드, 은나노입자, 실리카를 아세톤 내에서 함량에 따라 섞어주고, 초음파 분산기를 통해 30분 정도 분산시켰다. 분산에 사용된 용매인 아세톤을 진공오븐으로 24시간 동안 제거하였다. 이렇게 제조된 충전제를 경화제인 HN-2200 (methyl hexahydrophthalic anhydride) 및 경화촉진제인 2-ethyl-4-methylimidazole을 페이스트 믹서를 이용하여 1차 5분 30초, 2차 7분에 걸쳐 혼합하였다. 가로 75.15 mm, 세로 23.20 mm, 두께 2.7 mm의 금형 몰드를 사용하여 판상의 샘플을 제조하였으며 경화조건은 130 °C에서 1시간, 후경화는 160 °C에서 2시간이었다. 이렇게 제조된 샘플은 연마를 통해 표면을 매끈하게 만들었다.

2-2-3. 에폭시/은나노입자/실리카, 에폭시/은나노입자/보론나이트라이드 복합체 제조

에폭시, 전도성 필러인 은나노입자와 보론나이트라이드 또는 실리카 입자를 아세톤 내에서 함량에 따라 섞어주고, 초음파 분산기를 통해 1시간 정도 분산시켰다. 분산에 사용된 용매인 아세톤을 진공 오븐으로 24시간 동안 제거하였다. 이렇게 제조된 혼합 필러와 경화제인 HN-2200 (methyl hexahydrophthalic anhydride) 및 경화촉진제인 2-ethyl-4-methylimidazole을 페이스트 믹서를 이용하여 1차 5분 30초, 2차 7분에 걸쳐 혼합하였다. 가로 75.15 mm, 세로 23.20 mm, 두께 2.7 mm의 금형 몰드를 사용하여 판상의 샘플을 제조하였다. 경화시키기 전에 내부 기포 및 잔류 용매를 제거하기 위해 1시간 동안 80 °C의 오븐 내에 넣어두었다. 경화조건은 130 °C에서 1시간, 후경화는 160 °C에서 2시간이었다. 이렇게 제조된 샘플은 연마를 통해 표면을 매끈하게 만들었다.

2-3. 물성 측정

전도성 접착제의 전기전도도는 면 저항 측정기(4-point probe system)를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용한 면 저항 측정기(4-point probe system)는 Keithley 사의 전류원과 전압측정기, Jandel 사의 수동형 헤드로 이루어져 있다. 측정된 면 저항을 두께와 지름에 의한 보정 계수를 사용하여 전기전도도를 계산할 수 있었다. 샘플은 가로 75.15 mm, 세로 23.20 mm, 두께 2.7 mm의 크기로 제작되었으며 수동형 헤드를 이용하여 샘플의 저항값을 측정하였다.

전도성 복합체의 함량별 열전도도를 측정하기 위하여 Mathis사의 TC-30 열전도도 측정장치를 사용하였다. 측정원리는 열원으로부터 일정한 거리에 있는 한 지점의 온도가 증가하는 것을 측정하여 열전도도를 계산하는 방식이다. 열전도율 λ 는 다음과 같은 식에 의하여 계산된다.

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (\alpha: \text{열확산율}, C_p: \text{비열}, \rho: \text{밀도})$$

주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 사용하여 나노복합체 내의 보론나이트라이드의 분산 정도 및 파단면의 모폴로지를 확인하였다. 사용된 주사현미경은 Jeol의 JSM-6701F이었다. 각각의 샘플들은 액체질소에 급냉시킨 후 절단하였으며 절단면은 이미지 촬영을 위해 금으로 코팅하였다.

3. 결과 및 고찰

충전제가 전도성접착제의 열전도도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 충전제들과 에폭시 수지의 복합체를 제조한 후 이들의 열전도도를 측정하여 보았다. 충전제를 첨가함으로써 순수한 에폭시 수지의 열전도도에 비해 복합체의 열전도도가 증가하였다. 실리카/에폭시 복합체의 열전도도에 비해 보론나이트라이드 입자를 사용한 복합체의 열전도도가 훨씬 크게 증가하는 것을 알 수 있었다 (Fig. 1). 또한 은나노입자를 사용한 복합체의 경우도 20 vol%까지는 보론나이트라이드 입자를 사용한 복합체의 열전도도와 유사함을 알 수 있었다. 그러나 은나노입자의 높은 가격으로 인해 은나노입자의 함량을 늘리는 것은 무의미하므로 보론나이트라이드 입자로 대체함으로써 열전도도를 향상시키면서 동시에 전기전도성도 높일 수 있다면 매우 좋은 선택이 될 것이다. 그리고 20% 이상에서는 은나노입자에 비해 보론나이트라이드 입자가 열전도도에 미치는 효

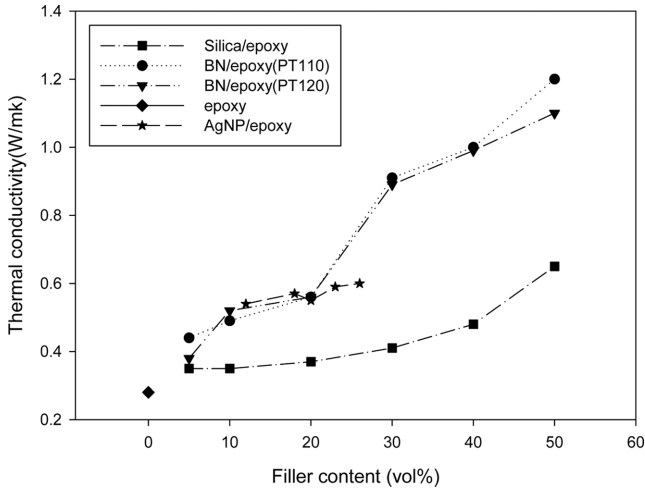


Fig. 1. Thermal conductivity of epoxy/BN and epoxy/silica composites.

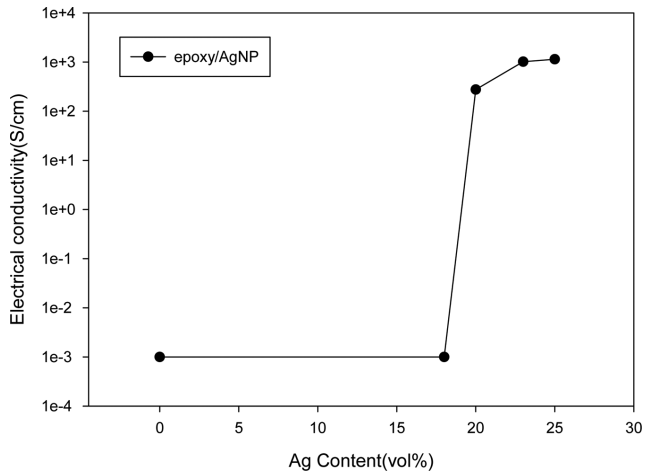


Fig. 2. Electrical conductivity of epoxy/AgNP composites.

과가 더 커지는 것을 보여주고 있는데 이는 입자가 큰 보론나이트라이드 입자가 은나노입자에 비해 열을 더 효과적으로 전달하는 것으로 여겨진다.

보론나이트라이드의 크기에 따른 영향을 그림1에서 살펴보면 크기가 작은 PT120 (12 μm)을 사용한 에폭시 복합체보다 크기가 큰 PT110 (45 μm)을 사용한 에폭시 복합체의 열전도도가 약간 큰 값을 보여주고 있다. 이는 크기가 작은 입자의 경우 많은 수의 입자가 함유되기 때문에 입자의 표면적이 증가하여 접촉저항이 크게 되므로 열전도도가 감소한 것으로 사료된다.

전도성접착제의 전기전도도를 발현시키기 위하여 은나노입자를 사용하였으며 고가의 은나노입자의 함량을 가능한 줄이기 위하여 다른 입자를 함께 사용한 연구가 본 연구실에서 진행되어 왔다 [3,4]. 먼저 은나노입자와 에폭시수지의 복합체를 입자 함량에 따라 제조한 후 그 전기전도도를 측정하였다. 그림2에서 살펴보면 은나노입자의 함량이 18 vol%에서는 전기전도도가 매우 낮았으나 20 vol%에서는 높은 전기전도도를 보여줌을 알 수 있다. 은나노입자의 함량이 20 vol%에서 퍼콜레이션 현상이 일어나는 것을 확인하였으며 퍼콜레이션 현상이 일어나기 전 함량인 18 vol%에서 은나노입자 함량을 고정시키고 실리카 및 보론나이트라이드

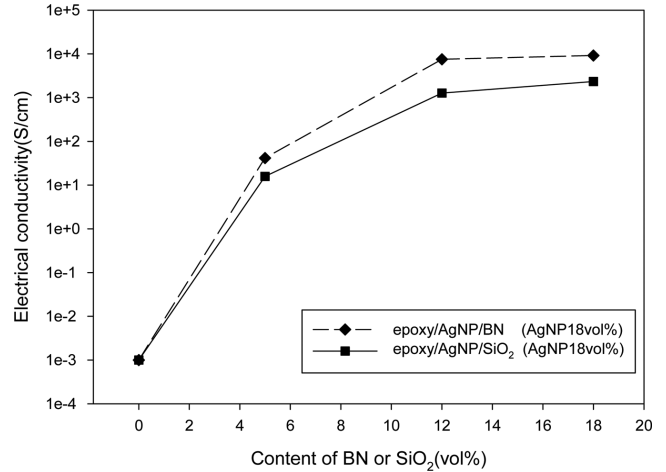


Fig. 3. Electrical conductivity of epoxy/AgNP/BN and epoxy/AgNP/SiO₂ composites.

입자의 함량을 변화시키면서 열전도도 및 전기전도도를 측정하여 보았다.

Fig. 3은 은나노입자를 18 vol%로 고정시킨 후 보론나이트라이드 및 실리카 입자의 함량에 따른 전도성접착제의 전기전도도 변화를 보여주는 그림이다. 실리카입자를 포함한 전도성접착제보다 보론나이트라이드를 포함한 전도성접착제의 전기전도도가 더 높은 이유는 입자 크기가 작은 실리카보다 입자 크기가 큰 보론나이트라이드가 공간제어 효과가 더 큰 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 은나노입자를 18 vol%로 고정시킨 후 보론나이트라이드 및 실리카 입자의 함량에 따른 전도성접착제의 열전도도 변화를 보여주는 그래프이다. 실리카가 첨가된 전도성접착제는 실리카 함량에 관계없이 낮은 열전도도를 보여주는 반면 보론나이트라이드가 첨가된 전도성접착제의 경우는 열전도도가 1.3 W/mK까지 높아지는 것을 알 수 있었다. 고로 실리카 입자 대신 보론나이트라이드 입자를 사용함으로써 열전도성 뿐만 아니라 전기전도성도 향상시킬 수 있었다.

보론나이트라이드가 전도성 접착제의 전기전도성에 미치는 영향을

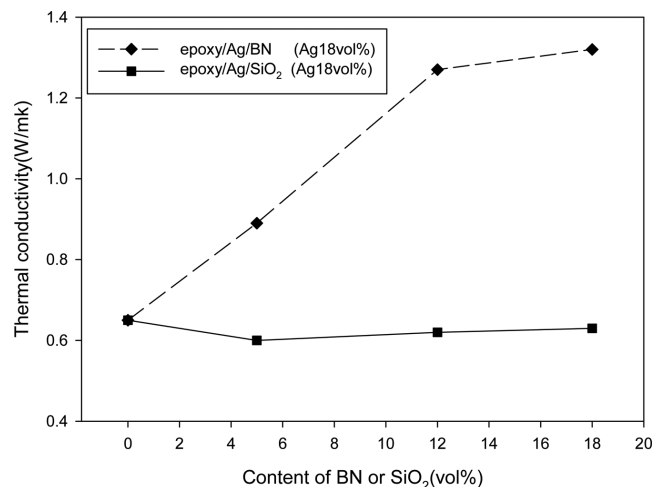


Fig. 4. Thermal conductivities of epoxy/AgNP/BN and epoxy/AgNP/SiO₂ composites.

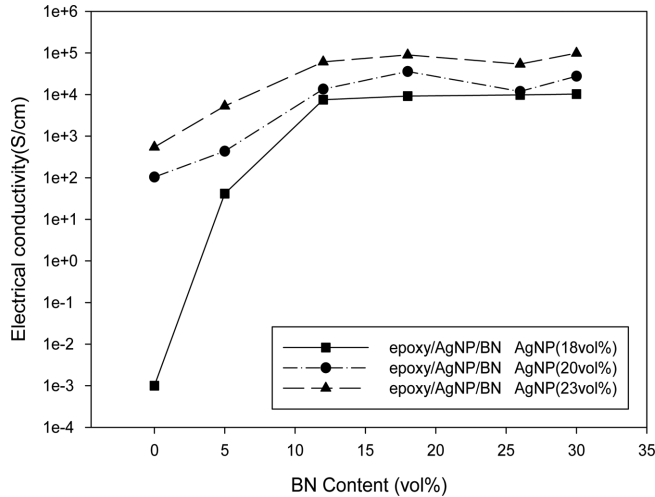


Fig. 5. Comparison of electrical conductivity of epoxy/AgNP/BN composites with the content of BN.

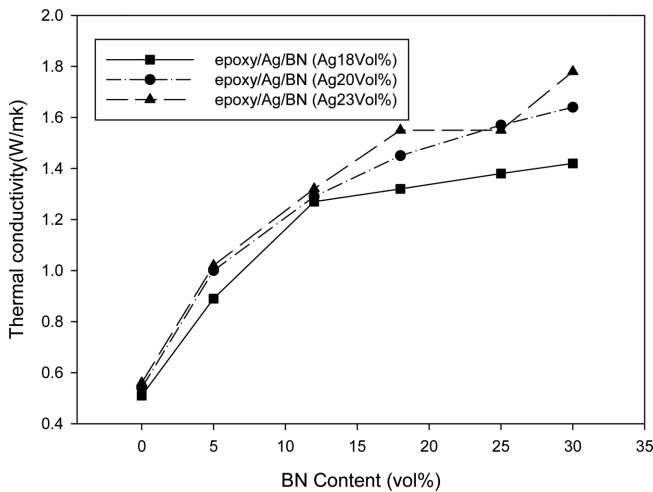


Fig. 6. Comparison of thermal conductivity of epoxy/AgNP/BN composites with the content of BN.

자세히 살펴보기 위하여 은나노입자의 함량을 각각 18, 20, 23 vol%로 고정시킨 후 보론나이트라이드를 첨가하였다. Fig. 5에서 살펴보면 퍼콜레이션 농도 이상인 20 vol%와 23 vol%에서도 보론나이트라이드의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 향상됨을 보여주고 있다. 이는 보론나이트라이드 입자의 첨가로 인하여 은나노입자의 간격이 더 가까워짐으로 인해 전기전도도가 향상된 것으로 여겨진다. 그리고 보론나이트라이드의 함량이 12 vol%까지는 향상 폭이 크나 그 이후에는 거의 변하지 않았다.

보론나이트라이드가 전도성접착체의 열전도성에 미치는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 은나노입자의 함량을 각각 18, 20, 23 vol%로 고정시킨 후 보론나이트라이드를 첨가하였다. Fig. 6에서 살펴보면 보론나이트라이드의 함량이 증가함에 따라 비례하여 열전도도가 향상되었다. 은나노입자의 함량이 23 vol%이고 보론나이트라이드의 함량이 30 vol%일 때 1.9 W/mK의 최고값을 보여주었다. 보론나이트라이드의 함량이 30 vol% 이상에서는 시료 제조가 어려워 더 이상의 열전도도 향상은 확인할 수 없었다.

4. 결 론

에폭시/은나노입자/보론나이트라이드 복합체를 만들어 전기전도도 뿐만 아니라 열전도도까지 향상시키는 연구를 진행하였다. 은나노입자 함량을 고정시키고 보론나이트라이드를 증가시키면서 실험한 결과 보론나이트라이드 입자의 크기가 큰 복합체의 열전도도는 1.2 W/mK이고 작은 크기의 보론나이트라이드가 함유된 복합체의 열전도도는 1.0 W/mK로 입자 크기가 큰 보론나이트라이드를 함유한 복합체가 더 높은 열전도도를 보여주었다. 은나노입자/에폭시 복합체의 경우 은나노입자 함량이 20 vol%일 때 퍼콜레이션 현상이 일어났고 이 복합체에 보론나이트라이드를 첨가하여 공간제어 효과로 인해 전기전도도가 증가함을 알 수 있었다. 에폭시/은나노입자 복합체에 열전도성 필러인 보론나이트라이드를 첨가함으로써 열전도도 뿐만 아니라 전기전도도에서도 효과적인 향상을 보여주었다. 열전도도의 경우 보론나이트라이드의 함량이 증가할수록 향상되었으며 최고 1.8 W/mK의 높은 열전도도를 보여주었다. 또한 전기전도도에서도 100,000 S/cm의 높은 전기전도도를 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 소재원기술개발사업과 한국과학기술연구원 기관고유사업과제의 연구비로 수행되었음.

References

- Lee, S. S., "Recent Advances of Conductive Adhesives as a Lead-free Alternative in Electronic Packaging: Materials, Processing, Reliability and Applications," *Kosen Expert Review*, 1(2006).
- Hong, J. and Shim, S. E., "Trends in Development of Thermally Conductive Polymer Composites," *Chem. Eng. Appl.*, **21**, 115-128 (2010).
- Nam, S., Cho, H. W., Kim, T., Kim, D., Sung, B. J., Lim, S. and Kim, H., "Effects of Silica Particles on the Electrical Percolation Threshold and Thermomechanical Properties of Epoxy/silver Nanocomposites," *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 043104/1-043104/3(2011).
- Cho, H. W., Nam, S., Lim, S., Kim, D., Kim, H. and Sung, B. J., "Effects of Size and Interparticle Interaction of Silica Nanoparticles on Dispersion and Electrical Conductivity of Silver/epoxy Nanocomposites," *J. Appl. Phys.*, **115**, 154307/1-154307/7(2014).
- Watari, K. and Sato, K., "Fabrication of High Thermal Conductivity Composite Plastic Film with Dispersed Inorganic Particles," *Adv. Ind. Sci. Tech.* (2008).
- Na, H. Y., Lu, X. and Lau, S. K., "Thermal Conductivity of Boron Nitride Filled Thermoplastics: Effect of Filler Characteristics and Composite Processing Conditions," *Poly. Comp.*, 778-790(2005).
- Hong, J. P., Yoon, S. W., Hwang, T. S., Lee, Y. K., Won, S. H., and Nam, J. D., "Interface Control of Boron Nitride/epoxy Composites for High Thermal Conductivity," *Korea-Australia Rheol. J.*, **22**, 259-264(2010).
- Ishida, H. and Rimdusit, S., "Very High Thermal Conductivity Obtained by Boron Nitride Filled Polybenzoxazine," *Thermo-chimica Acta.*, 177-186(1998).
- Tan, F., Qiao, X. and Chen, J., "Removal of Chemisorbed Lubricant on the Surface of Silver Flakes by Chemicals," *Appl. Surface Sci.*, **253**, 703-707(2006).