Korean Chem. Eng. Res., 58(1), 64-68 (2020)
https://doi.org/10.9713/kcer.2020.58.1.64
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

Metal Copper Clad Laminate (MCCL)의 고방열 특성을 위한 Epoxy/BN 복합체 개발

최호경 · 최재현 · 최봉구 · 윤도영 · 최중소†

광운대학교 화학공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
(2019년 10월 21일 접수, 2019년 11월 11일 수정본 접수, 2019년 11월 13일 채택)

Development of Epoxy/Boron Nitride Composites for High Heat Dissipation of Metal Copper Clad Laminate (MCCL)

Ho-Kyoung Choi, Jae-Hyun Choi, Bong-Goo Choi, Do-Young Yoon and Joong-So Choi†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea
(Received 21 October 2019; Received in revised form 11 November 2019; accepted 12 November 2019)

요 약

본 연구에서는, 열 전도성 충진제로 충진 된 에폭시복합체를 사용하여 금속 구리판에 이를 코팅한 기판이 제조되었다. 에폭시 복합체의 열전도도를 향상시키기 위해서는 에폭시 매트릭스에 있는 전도성 필러의 최적 분산을 통한 전도성 네트워크를 형성하게 하고, 인접한 필러 입자들 사이에서 열 저항 접합의 수를 감소시키는 것이 중요한 요소이다. 이는 에폭시는 열전도도가 0.2~0.3 W 밖에 안되기 때문에 높은 열전도도를 유지하기 위해선 열전도성 필러가 서로 연결되어 입자간에 갭이 적어야 열저항을 감소시킬수 있기 때문이다. 본 연구의 목적은 에폭시 수지에 Al_2O_3와 Boron Nitride (BN) 충진제를 균일하게 분산시켜 고방열 에폭시 복합체를 개발하는 데 있다. 그 결과, Al_2O_3와 Boron nitride Filler가 에폭시 수지 매트릭스에 서로 연결되어 에폭시 수지와 알루미나/Boron nitride 하이브리드 필러 간에 계면 공극 없이 분산되어 열전도도 특성 향상을 확인 할 수 있었고, 표면 처리한 s-BN 필러가 에폭시 수지의 매트릭스의 계면접착력을 향상시켰으며, 계면 공극을 최소화함에 따라 높은 열전도도 특성을 확보 할 수 있었다.

Abstract – In this study, metal copper clad laminate can be prepared using epoxy composite filled with thermally conductive fillers. In order to improve the thermal conductivity of epoxy composites, it is important factor to form conductive networks through appropriate packing of conductive fillers in epoxy composite matrix and to decrease the amount of thermally resistant junctions involving a epoxy composite matrix layer between adjacent filler units. This is because epoxy has a thermal conductivity of only 0.2-0.3W, so in order to maintain high thermal conductivity, thermally conductive fillers are connected to each other, so that the gap between particles can be reduced to reduce thermal resistance. The purpose of this study is to find way to achieve highly thermally conductive in the epoxy composite matrix filled with Al_2O_3 and Boron Nitride(BN) filler by filler loading and uniform dispersion. As a results, the use of Al_2O_3/BN hybrid filler in epoxy matrix was found to be effective in increasing thermal conductivity of epoxy composite matrix due to the enhanced connectivity offered by more continuous thermally conductive pathways and uniform dispersion without interfacial voids in epoxy composite matrix. In addition, surface treatmented s-BN improves the filler dispersion and adhesion between the filler and the epoxy matrix, which can significantly decrease the interfacial thermal resistance and increase the thermal conductivity of epoxy composite matrix.

Key words: MCCL, Epoxy composite, Boron nitride, Thermal conductivity, Thermal diffusivity

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jschoi@kw.ac.kr
‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 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.

1. 서 론

최근 자동차 및 전기·전자 분야 등에서 사용되고 있는 전자 기기는 경량화, 소형화, 다기능화가 추구 되고 있다. 이러한 전자 소자가 고집적화 될수록 더욱 많은 열이 발생하게 되며, 소자에서 발생되는 열은 소자의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 소자의 오작동, 기판 열화 등의 원인이 되고 있다[1]. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 소자의 발열 관리가 상당히 중요한 과제로 대두되고 있다. 발광 소자인 LED (Light Emitting Diode), 전원 장치, 모터 장치와 같이 전자 제품의 핵심 부품들의 발열은 더 높은 성능과 함께 해결 요소로 작용하고 있다. 대중적인 PCB 기판인, FR-4, CEM-3과 같은 기판들은 좋지 않은 열 전도성을 가지고 있다. PCB 기판의 열 전도성을 향상시키기 위해 현 학계에서는 높은 방열성을 가지고 있는 MCPCB (Metal Core Printed Circuit Board)의 개발에 초점을 두고 있다.

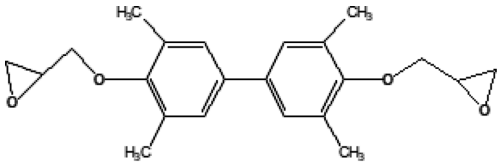
방열 회로 기판 소재 MCCL 제품은 알루미늄, 절연층, 동박으로 구성으로 이루어져 있다. 그 중에 가장 중요한 부분은 고분자 수지와 열전도성 Filler로 이루어진 절연층 부분이다. 대개 절연층에 쓰이는 고분자 수지는 에폭시 수지를 사용하고 있으며, 에폭시 수지를 비롯하여 대부분의 고분자 재료는 0.1~0.4 W/mK 수준의 낮은 열전도도 값을 가지고 있으며, 높은 결정성을 갖는 고분자는 비결정성 고분자보다 높은 열전도도 값을 보인다. 이와 같이 고분자 복합재료의 열전도도를 향상시키기 위해서는 고분자 복합체의 매트릭스 내에서 열전도성 필러가 연속적인 네트워크를 형성하도록 만들거나 인접한 필러 입자들 사이에서 열저항 접합의 수를 감소시키기 위해서 크기가 큰 입자를 사용하고, 열전도성 필러 간의 접촉이 용이 하도록 하여 열전도도 특성을 향상하고자 한다[2-4]. 이 외 열전도성 필러의 필러 충전 밀도, 입자의 크기와 크기 분포, 필러의 표면처리 및 가공 방법 등에 의해서도 열전도도 특성에 영향을 받는다. 열전도성 필러는 주로 Al_2O_3 성분을 사용하고 있으며, 더 높은 열전도성 물성을 구현하기 위하여 BN(Boron Nitride)필러를 사용하여 열전도도 특성을 향상하기 위해 많은 연구를 하고 있다. BN 필러는 열전도도 특성은 알루미나 필러보다 우수하나 BN필러 특성 상 상대적으로 알루미나 필러보다 밀도가 낮아 단위면적당 필러가 차지하는 부분이 높아 접착력 물성 저하 등의 문제가 발생하며, BN 필러의 성상에 따라 열전도도 물성 차이도 많이 나는 문제점을 가지고 있어 BN 필러를 사용하여 열전도도 특성을 향상시키기 위한 연구도 활발하게 이루어지고 있다[5-8].

본 연구에서는 에폭시 수지에 방열 특성을 지닌 Al_2O_3, BN 등 세라믹 필러를 사용하여 우수한 열전도도 특성에 대해 검토하고자 한다. 이를 위하여, 에폭시 수지에 Al_2O_3 세라믹 필러를 주성분으로 하고, Al_2O_3 필러보다 열전도도 특성이 우수한 BN 필러 첨가에 따른 열전도도 특성과 함께 BN 필러의 성상 및 표면처리 진행한 BN 필러에 대한 열전도도 특성에 대하여 고찰하고자 한다[9,10].

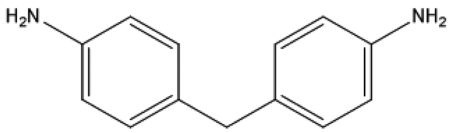
2. 실 험

2-1. 실험 재료

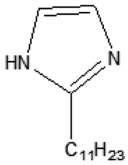
본 실험에서 사용한 에폭시 수지는 Tetramethyl biphenol (TMBP) epoxy (187~197 g/eq) 수지로 Japan Epoxy Resin 사의 제품을 사용하였으며, 경화제로는 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM) (amine type AHEW 62 g/mol)을 Wako Pure Chemiclas사의 제품을 사용하였다. 경화 촉매로는 2-undecylimidazole (C11Z) Shikoku chemicals 사의 제품을 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제 및 촉매의 화학 구조는 Fig. 1에 나타내었다.



Tetramethyl biphenol(TMBP) epoxy



4,4'−Diaminodiphenylmethane(DDM)



2−undecylimidazole

Fig. 1. Chemical structures of epoxy resins, curing agents and catalyst.

Table 1. Materials used for composite preparation is listed

Material	Manufacturer	Filler shape	Filler size
Al_2O_3 (A-42-2)	Showa Denko	Particle	5 μm
Al_2O_3 (AS-10)	Showa Denko	Particle	22 μm
h-BN (PT-120)	Momentive	Particle	12 μm
a-BN (PTX-25)	Momentive	Spherical	25 μm
s-BN (PTX-25S)	Momentive	Spherical	25 μm

*h-BN: hexagonal BN, a-BN: agglomerate BN, s-BN: surface modified agglomerate BN

또한, 열전도성 필러인 Al_2O_3는 일본 Showa Denko 사의 5 μm Alumina (A-42-2)와 10 μm Alumina (AS-10) 제품을 사용하였으며, Boron nitride 필러는 Momentive 사의 plate 성상의 h-BN PT-120 (12 μm), agglomerate 성상의 a-BN PTX-25 (25 μm), agglomerate 성상의 a-BN에 비이온계면활성제로 표면처리 된 PTX-25S (25 μm) 제품을 사용하였다.

2-2. 실험 방법

본 연구에서는 방열회로기판 소재 연구 개발을 위하여 방열 특성을 지닌 열전도성 접착 시트를 (Fig. 3)과 같은 방법으로 제조하였다. 열전도성 접착 시트 제조를 위해 에폭시 수지는 결정 구조를 가지고 있는 2,2',6,6'-Tetramethyl-4,4'-biphenol (TMBP) 구조의 에폭시 수지를 사용하며, 경화제는 4,4-Diamino-Diphenyl methane (DDM) 구조의 아민 경화제를 사용하였으며, 경화 촉매로는 아민 계 촉매를 사용하고, 열전도성 필러는 Al_2O_3와 BN 필러를 사용하여 Al_2O_3 필러와 BN 필러의 종류에 따른 열전도도 특성에 대해 검토 하였다. 이때 열전도성 필러 함유량은 총 85 wt% 함량에서 BN 필러 종류에 따라 BN 함유량을 7 wt% 첨가 시 열전도도 특성에 대해 확인 하

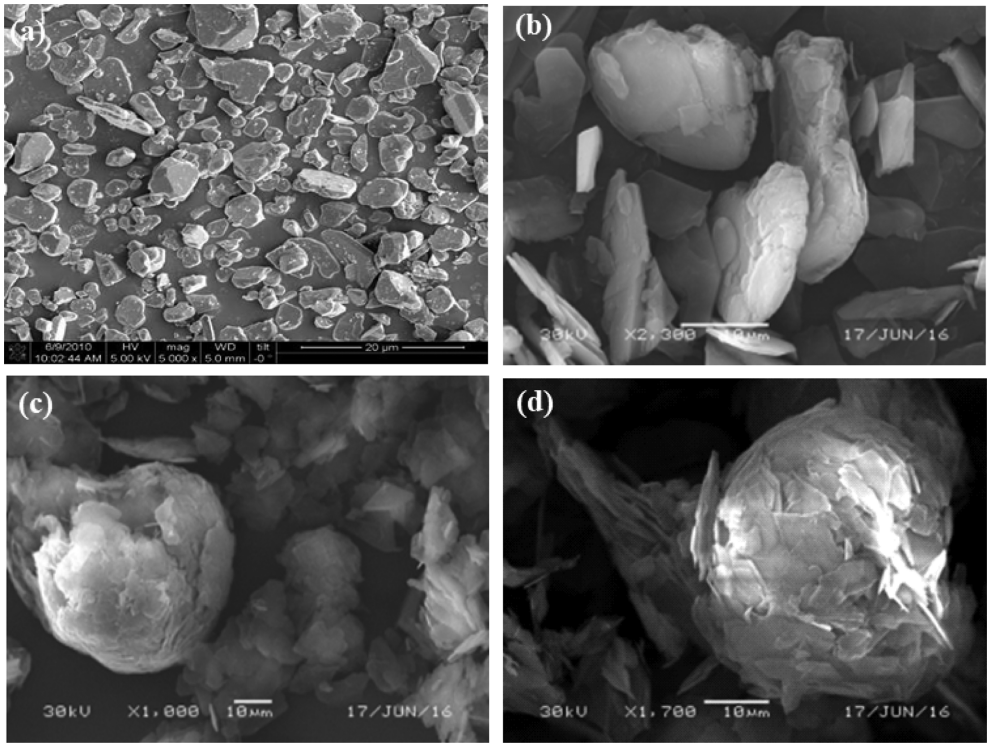


Fig. 2. SEM images of filler materials (a) Al_2O_3, (b) h-BN, (c) a-BN, and (d) s-BN.

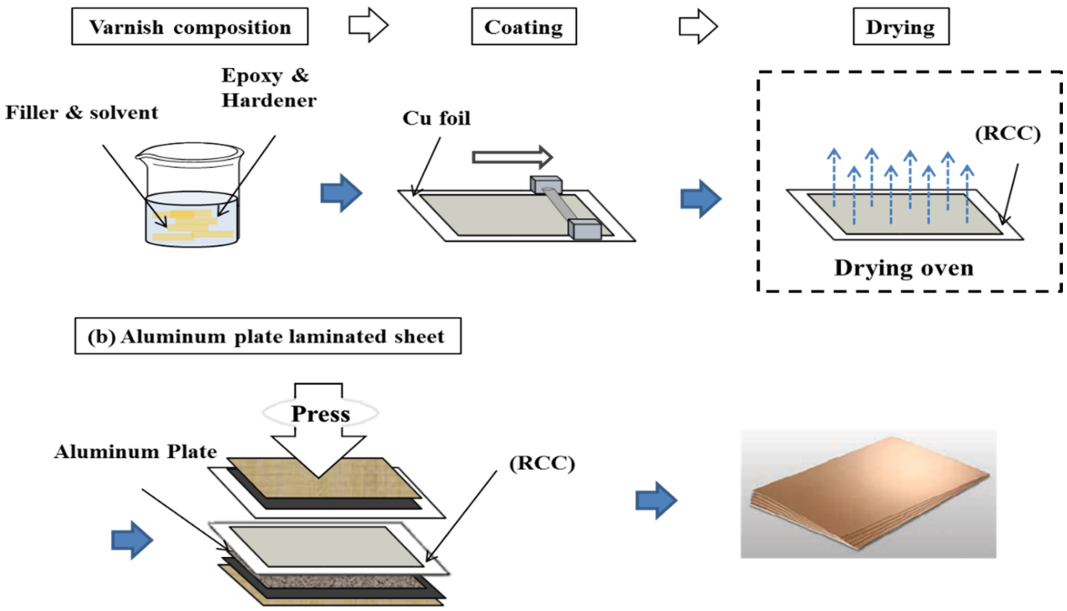


Fig. 3. Schematic drawing of the fabrication process of laminates.

였다. 열전도성 접착 시트 제조를 위해서 먼저 에폭시 수지와 경화제 및 경화 촉매를 용제에 용해를 진행한 다음 열전도성 필러 Al_2O_3와 BN 필러를 고르게 분산될 수 있도록 3단롤밀을 이용하였으며, 롤 사이 간격은 각각 20 μm, 회전속도는 200 rpm으로 유지하고 온도는 20 ºC 조건에서 3회 반복하여 혼합물을 고르게 분산하였다. 분산된 혼합물은 바코터를 이용하여 동박 호일에 대해 코팅을 진행하였다. 동박에 코팅한 열전도성 조액은 150 ºC 온도의 오븐에서 15분동안 충분히 건조하여 용제를 모두 휘발과 시킴과 동시에 에폭시 수지와 경화제가 반응하여 반경화 상태의 시트가 될 수 있도록 경화를 진행하였다. 반경화 상태의 열전도성 접착 시트는 방열 특성이 우수한 알루미늄 합금 금속을 사용하여 190 ºC의 온도, 진공상태에서 열압착기 설비를 사용하여 알루미늄 합금 소재와 접착 및 에폭시 수지와 경화제의 최종 반응을 진행하여 최종적으로 방열회로기판 소재인 MCCL 소재를 제조하였다.

2-3. 측정 방법

제조된 MCCL의 열전도도 특성은 ASTM E1461 방법에 의거하여 측정하였다. ASTM E1461 방법에 의거 열확산도는 Laser flash

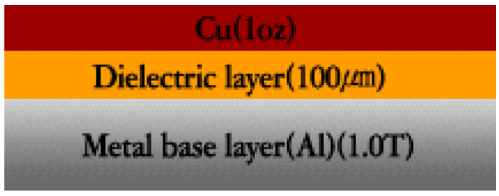


Fig. 4. MCCL structure for thermal diffusivity and thermal conductivity test.

analysis (LFA) (NETSCH LFA447) 분석 장비로 실온에서 열확산도를 측정하였으며, 비열은 시차 주사 열량측정법(TA Instruments, Q-200)으로 비열을 측정하였으며, 밀도는 무게와 부피로 계산하였다. 최종 열전도도(k) 특성은 아래의 식 (1)과 같이 열확산도(thermal diffusivity, α), 비열(specific heat, Cp) 그리고 밀도(density, ρ)로 구할 수 있다.

$$k = \alpha \times \rho \times Cp \quad (1)$$

필러의 성상 및 제조된 방열 회로 기판 MCCL 단면은 FESEM (model : XL 30, Philips Co., USA)을 이용하여 열전도성 필러의 분산 및 단면 형상을 분석하였다. 필러의 분산 상태와 단면의 형태에 따라 열전도도에 미치는 영향과의 상관관계를 파악하는데 중요한 인자가 될 것으로 판단된다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 에폭시 수지에 고열전도성 필러가 함유된 에폭시 복합체를 제조하여 방열 회로기판을 제조 하였다. 열전도성 에폭시 복합체는 열전도도 특성 확보를 위해 에폭시 수지에 열전도성 필러 Al_2O_3와 BN 필러를 사용하였으며, 열전도도 특성 확보를 위하여 열전도성 필러를 85 wt% 함량까지 충진 및 분산성을 확보하였다. 열전도성 접착 시트의 열전도도 특성 향상을 위해서는 열전도성 필러가 연속적인 네트워크를 형성하도록 만들거나 인접한 필러 입자들 사이에서 열 저항 접합의 수를 감소시키기 위해서 크기가 큰 입자를 사용하며, 열전도성 필러 사이의 에폭시 수지와 같은 고분자 수지의 열접촉 저항을 줄일 수 있는 형태의 필러를 사용하여 열전도성 필러의 접촉이 용이하도록 하는 것이 중요하다. 이와 같이 열전도도 특성 향상을 위해 본 연구에서는 Al_2O_3 열전도성 필러

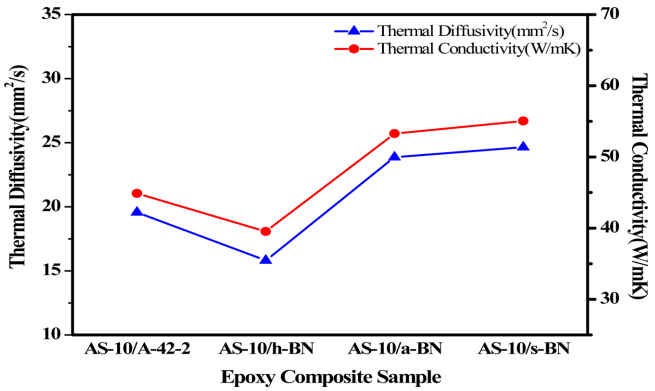


Fig. 5. The results of thermal diffusivity and thermal conductivity of Epoxy Composite MCCL materials.

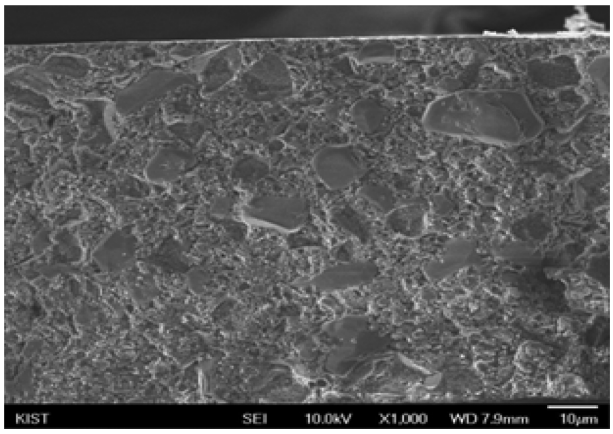


Fig. 6. SEM image of the cross-section of the epoxy/AS-10/A-42-2 composite.

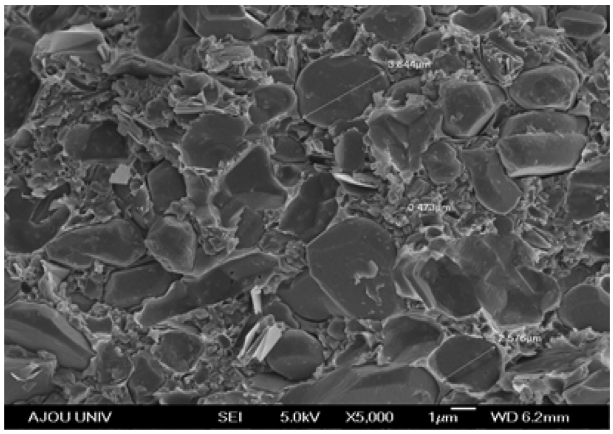


Fig. 7. SEM image of the cross-section of the epoxy/AS-10/s-BN composite.

10 μm 크기의 입자를 주로 사용하고 공극을 최소화하여 열전달 패스 형성을 위해 Al_2O_3 열전도성 필러 5 μm와 BN 필러 성상 및 표면처리 여부에 따라 열전도도 특성을 측정하여 Fig. 5와 같은 결과를 보였다. 열전도도 특성을 평가한 결과 에폭시 매트릭스/Al_2O_3(AS-10)/s-BN 필러를 사용한 조성에서 55.05 W/mK의 특성으로 열전도도 특성이 가장 우수 하였으며, 알루미나 필러만 사용한 경우 필러의 충진성이나 분산성에는 문제가 없다. 그러나 Fig. 6의 SEM 단면 이미지에서 보는 바와 같이 알루미나 필러와 필러 사이에 존재하는 고분자 수지인 에폭시 매트릭스의 열저항 증가로 인한 열전도도 특성이 낮은 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 에폭시 매트릭스/Al_2O_3 (AS-10)/s-BN 필러를 사용한 조성에서는 Fig. 7에서와 같이 SEM 단면 확인 결과 이미지에서 보는 바와 같이 Al_2O_3와 BN Filler가 에폭시 수지 매트릭스에 연속상을 가지면서 에폭시 수지와 알루미나/BN 하이브리드 필러 간에 계면 공극 없이 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, a-BN 필러 보다 표면 처리한 s-BN 필러가 고분자 수지인 에폭시 수지의 매트릭스의 계면접착력 향상을 통해 계면 공극을 최소화함에 따라 열전도도 특성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 에폭시 매트릭스/Al_2O_3(AS-10)/h-BN의 경우 열전도도 특성이 가장 낮은 것은 h-BN 필러의 성상과 관련이 있다. SEM 단면(Fig. 8)에서 보는 바와 같이 h-BN의 성상은 비등방성의 판상 형태로 에폭시 매트릭스에 분산 시 y축 방향 보다는 x축 방향으로 배열됨에 따라 필러

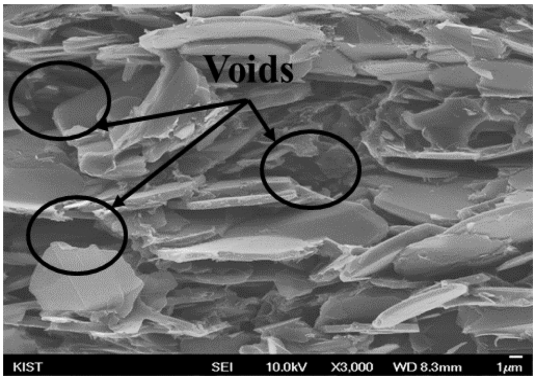


Fig. 8. SEM image of the cross-section of the epoxy/AS-10/h-BN composite.

와 필러 사이 공극 및 에폭시 매트릭스와의 계면의 공극으로 열전도도 특성이 낮은 결과를 보여 지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MCCL 방열 회로 기판의 고방열 특성 확보를 위해 에폭시/BN 복합체를 개발하였다. 에폭시 매트릭스 내에서 열전도도 특성 향상을 위해 열전도도 필러인 Al_2O_3 필러와 BN 필러의 성상 및 표면 처리에 따른 열전도도 특성에 대해 파악하였으며, 아래와 같은 결론을 도출하였다.

(1) 열전도성 필러가 연속적인 네트워크를 형성 및 계면 간의 열저항을 최소화하여 열전도도 특성 확보를 위해서는 Al_2O_3 (AS-10) 필러를 주로 사용하고 표면 처리된 s-BN 필러를 사용함에 따라 에폭시 매트릭스에 열전도성 필러가 연속상을 가지면서 열전도도 특성을 확보 할 수 있었다.

(2) h-BN 필러의 경우 높은 열전도도 특성을 가지고 있지만, 에폭시 매트릭스와 복합체 형성 시 비등방성 판상 형태로 x축 방향으로 방향성을 가지게 됨에 따라 열전도성 필러와 필러 사이의 공극 및 에폭시 매트릭스와의 계면의 공극으로 인해 낮은 열전도도 특성을 확인하였다. 반면에 a-BN 및 s-BN과 같이 응집된 BN의 경우 효과적으로 열전도성 필러 간의 네트워크 형성하여 열전도도 특성이 우수한 결과를 보였다.

(3) 표면 처리된 s-BN 필러는 에폭시 매트릭스 복합체의 열전도도 특성 향상에 효과적인 결과를 보였다. 표면 처리한 s-BN 의 경우 고분자 수지인 에폭시 매트릭스와 계면 간의 계면접착력 향상이 열전도도 특성에 영향이 있는 것을 확인하였다.

References

1. Zhou, W., Yu, D., Min, C., Fu, Y. and Guo, X., "Thermal, Dielectric, and Mechanical Properities of SIC Particles Filled Linear Low-Density Polyethylene Composites," *J. Appl. Polym. Sci*., **112**, 1695-1703(2009).
2. Kalaprasad, G., Pradeep, P., Mathew, G., Pavithran, C., and Thomas, S., "Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity Analyses of Low-density Polyethylene Composites Reinforced with Sisal, Glass and Intimately Mixed Sisal/glass Fibres, *Compos. Sci. Technol*., **60**(16), 2967-2977(2000).
3. Zhou, W. Y., Qi, S. H., Zhao, H. Z., and Liu, N. L., "Thermally Conductive Silicone Rubber Reinforced with Boron Nitride Particle," *Polym. Compos.*, **28**(1) 23-28(2007).
4. Lee, G. W., Park, M., Kim, J., Lee, J. I., and Yoon, H. G., "Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Composites Filled with Hybrid Filler," *Compos Part A* **37**, 727-734(2006).
5. Kim, K. H. and Kim, J. H., "Fabrication of Thermally Conductive Composite with Surface Modified Boron Nitride by Epoxy Wetting Method," *Ceram. Int*., **40**, 5181-5189(2014).
6. Wang, Z., Lizuka, T., Kozako, M., Ohki, Y., Tanaka, T., "Development of Epoxy/BN Composites with High Thermal Conductivity and Sufficient Dielectric Breakdown Strength Part I-Sample Preparations and Thermal Conductivity," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*., **17**, 653-661(2010).
7. Kozako, M., Okazaki, Y., Hikita, M. and Tanaka, T., "Preparation and Evaluation of Epoxy Composite Insulating Materials Toward High Thermal Conductivity," *IEEE Int'l. Conf. Solid Dielectr.* 1-4(2010).
8. Miyazaki, Y., Nishiyama, T., Takahashi, H., Katagiti, J. I., Takezawa, Y., "Development of Highly Thermal Conductive Epoxy Composites," IEEE CEIDP 2009 annual report, 638-641.
9. Kim, K. H., Kim, M. J., Hwang, Y. S. and Kim, J. H., "Chemically Modified Boron Nitride-epoxyterminated Dimethylsiloxane Composite for Improving the Thermal Conductivity," *Ceram. Int*., **40**, 2047-2056(2014).
10. Imai, T., Sawa, F., Ozaki, T., Shimizu, T., Kuge, S.-I., Kozako, M. and Tanaka, T., "Effects of Epoxy/Filler Interface on Properties of Nano- or Micro- composites," *IEEJ Trans. Fundamentals and Materials*, 126 84-91(2006).
11. Wattanakul, K., Manuspiya, H. and Yanumet, N., "Effective Surfacetreatments for Enhancing the Thermal Conductivity of BN-Filled Epoxycomposite," *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3234-3242(2011).