

The study of thermal properties of graphene/Cu foam hybrid structures

Hee Jin Kim^{***}, Hyeungkeun Kim^{*}, Yena Kim^{***}, Woo Sung Lee^{*}, Dae Ho Yoon^{**} and Woo Seok Yang^{*†}

^{*}Electronic Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea

^{**}School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received September 2, 2013)

(Revised October 1, 2013)

(Accepted October 8, 2013)

Abstract Pure-carbon materials such as graphite, graphene, carbon nanotubes, and diamond have very high thermal conductivities. The reported thermal conductivity of graphene is in the range 3000~5000 W/m-K at room temperature. Here, we developed graphene/cu foam hybrid type heat spreader to obtain higher thermal conductivity than Cu foam. Hybrid materials were characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and thermal conductivity measurement system; LFA (Laser Flash Analysis @ LFA 447, NETZSCH). We suggest that excellent thermal properties of graphene/cu foam hybrid structures are beneficial for all proposed electrical applications and can lead to a thermal management application.

Key words Graphene, Graphite, Cu foam, Thermal conductivity, Hybrid type heat spreader

그래핀/구리폼과 그래파이트 하이브리드 구조체의 열전도 특성 연구

김희진^{***}, 김형근^{*}, 김예나^{***}, 이우성^{*}, 윤대호^{**}, 양우석^{*†}

^{*}전자부품연구원 전자소재응용연구센터, 성남, 463-816

^{**}성균관대학교 신소재공학부, 수원, 440-746

(2013년 9월 2일 접수)

(2013년 10월 1일 심사완료)

(2013년 10월 8일 게재확정)

요약 그래핀(Graphene)은 전기 전도성 및 열전도성이 우수하고 1 nm 수준의 초 박막 형 필름 소재를 제조할 수 있는 장점으로 인하여, 차세대 트랜지스터 소자 및 디스플레이 장치에 적용 가능한 방열 소재로서 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 CVD(chemical vapor deposition)제조법으로 합성된 그래파이트(Graphite)는 구조의 단순성 및 유연성 때문에 안정하고 열에 강한 탄소계 방열소재로 주목 받고 있다. 본 연구는 열전도도가 우수한 폼(foam)형태의 구리를 촉매로 상압과 진공에서의 CVD법을 이용하여 그래핀을 성장시킨 후 구리 폼의 기공 안에 다양한 종류의 그래파이트(Natural graphite, expandable(/expanded) graphite, etc)를 복합 및 안정화시켜 기존보다 높은 열전도도를 가지는 방열소재를 개발하였다. 제조된 금속폼/그래파이트 소재를 OM(optical microscopy)과 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 표면을 확인하였고 DSC(Differential Scanning Calorimetry), 아르키메데스 법을 활용한 비열, 밀도 결과를 확보하였다. 또한 LFA(Laser Flash Analysis)를 이용하여 열 확산계수 예측을 통한 열전도 특성을 평가하였다.

1. 서론

고성능, 고기능화에 따른 각종 전자기기 부품들(반도체 패키지, LED모듈 등)의 대용량화 및 고집적화와 같은 추세는 대량의 열 발생 문제를 초래하여 제품의 성능

과 품질의 저하에 큰 영향을 미치고 있다[1].

따라서, 이들 부품으로부터 발생하는 열을 효율적으로 제거하기 위한 방열장치는 제품의 성능 및 품질 저하를 방지하기 위해 필수적으로 채택되고 있는 실정이다[2].

종래 전자 부품으로부터의 발열은 구리나 알루미늄 등의 열전도성이 좋은 금속 플레이트에 핀(fin)을 형성한 형태의 히트싱크(heat sink)를 제작하여 외부로 방열을 시키는 경우가 많았으나, 최근에는 경량화를 달성할 수 있으면서도 열전도율이 높은 다공질 메탈 폼(porous

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-789-7256

Fax: +82-31-789-7249

E-mail: wsyang@keti.re.kr

metal foam)을 이용하여 방열소재를 제조하는 방법이 제시되고 있다[3, 4].

한편, 메탈 폼은 금속으로 이루어진 것으로, 내부에 수많은 기포를 갖는 다공질(porous) 기재를 의미한다[4]. 이에 합성된 그래핀은 2차원 구조로 탄소가 6각형 벌집 모양으로 배열된 구조를 가지며, 두께는 원자 한층 정도이다[5]. 이처럼 아주 얇고, 규칙적인 탄소 결정구조는 그래핀의 물리적, 화학적, 기계적, 열적 특성 등을 매우 뛰어나게 만든다[6, 7].

또한, 그래파이트 입자는 열전도율이 구리나 알루미늄에 비해 2배 이상 높은 것으로 알려져 있으며, 또한 금속에 비해 상대적으로 경량이므로 메탈 폼 내부에 그래파이트 입자를 삽입하는 경우에는 방열시트의 경량화를 달성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 방열 특성 역시 향상시킬 수 있는 장점이 있다[8].

본 연구에서는 메탈 폼의 표면에 그래핀을 성장시킨 뒤, 메탈 폼의 기공 내부에 다양한 종류의 그래파이트 입자를 삽입함으로써 방열시트의 강도 및 방열 특성을 향상시키고, 프레스 공정(pressing) 및 열처리 공정(heat treatment)을 통해 상기 그래파이트 입자를 팽창시켜 기공내부에 밀착시킴으로써 그래파이트의 높은 열 전도율을 활용한 금속 폼/그래파이트 하이브리드 방열시트를 제조하고자 한다.

2. 실험방법

기판으로 사용된 메탈 폼(Cu foam, Ni foam: JTXD-

080C, Heze Jiaotong Group Corporation)은 Acetone을 이용하여 30분간 초음파 세정 및 전 처리를 실시하였다.

Fig. 1(a)는 그래핀을 성장시키기 위한 CVD의 이미지를 나타낸다. Fig. 2(b)는 메탈 폼 표면에 그래핀을 성장하기 위하여 구리 폼은 LP-CVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)와 니켈 폼은 AP-CVD(Ambient Pressure CVD)와 각각 수소 10 sccm, 65 sccm을 흘려주면서 1시간 정도 열처리 후 메탄을 15 sccm, 50 sccm 흘려주어 25분 동안 그래핀을 합성한다[9, 10].

이렇게 제조된 CVD 기반 그래핀 코팅 금속 폼 내부에 삽입된 그래파이트는 불밀 가공된 천연 그래파이트, 열팽창 그래파이트(from expanding graphite to expanded graphite)이며, 불밀 가공된 천연 그래파이트의 경우는 53 μm 내외로 가공하였다(Fig. 1(c)).

이렇게 그래핀이 합성된 메탈 폼을 Fig. 1(d)와 같이 지름 25.4 mm의 원형으로 가공(Laser Drilling System, 5330 @ESI)하고 메탈 폼의 기공내부에 천연 그래파이트(Natural Graphite), 팽창 그래파이트(Expanded Graphite)를 일정 무게(동일무게이고, 1 mm 기준 시편을 제작했을 때 무게 0.6 g 삽입)로 삽입한 후 샌드위치 구조로 위, 아래에 그래핀이 합성된 메탈 폼을 압축 성형 몰드(압력: 25,000 Pa, 유지시간: 1 min) 이용하여 적층 한다.

그래핀이 합성된 메탈 폼과 그래파이트가 적층된 하이브리드 구조의 방열시트를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM)를 이용하여 메탈 폼 기공 내부의 그래파이트 삽입 여부를 확인하였고, 그래핀과

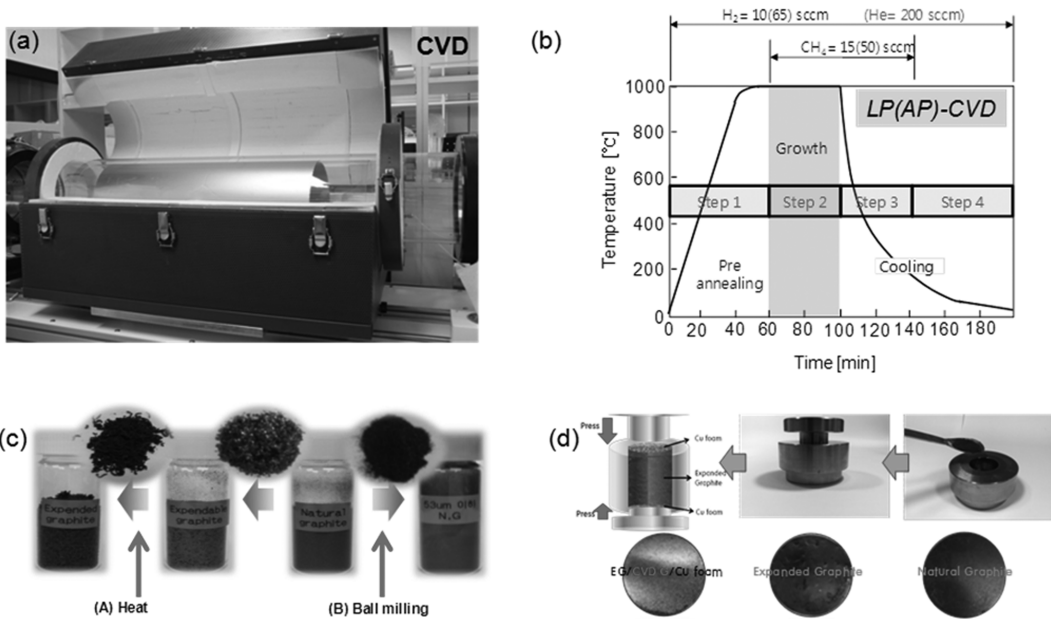


Fig. 1. (a) CVD set-up for graphene growth, (b) graphene growth condition in low pressure and atmospheric pressure (red color) (c) fabrication of ball-mill assisted graphite and expanded graphite based on heat treatment (d) Schematic of the hot pressing production using metal foam & various graphite.

그래파이트의 특성을 평가하기 위하여 그래핀이 합성된 메탈 폼을 에칭(HNO_3 : DI Water = 1 : 2) 후 SiO_2/Si 기판에 옮겨 라만분광기(Raman Spectroscopy)로 특성을 평가하였다. 또한 열 전도율 측정 방법 중에 하나인 LFA(Laser Flash Analysis @ LFA 447, NETZSCH)를 이용하여 방열시트의 열 확산계수를 측정하였다(Table 1 참조). 아울러, 열전도율(Thermal conductivity: K)을 확보하기 위해서는 열 확산계수 이외에 소재의 정밀한 밀도, 비열 값이 요구되며 이를 위해 아르키메데스 밀도 측정법과 DSC(Differential Scanning Calorimetry @ DSC 200 F3, NETZSCH)를 통해 각각의 데이터를 확보하였다(Table 1 참조).

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각각 구리 폼과 니켈 폼에 AP-CVD와 LP-CVD로 그래핀을 합성 하였을 때의 표면 이미지 및 OM 이미지와 SEM 이미지를 나타낸다. Fig. 2(a)과 2(b)에서 AP-CVD와 LP-CVD로 그래핀을 합성하였을 때 그래핀 층수에 따른 금속 폼의 색이 다른 것을 육안으로 확인할 수 있다.

또한 OM과 SEM 이미지(Fig. 2(a), (b))로부터 복수

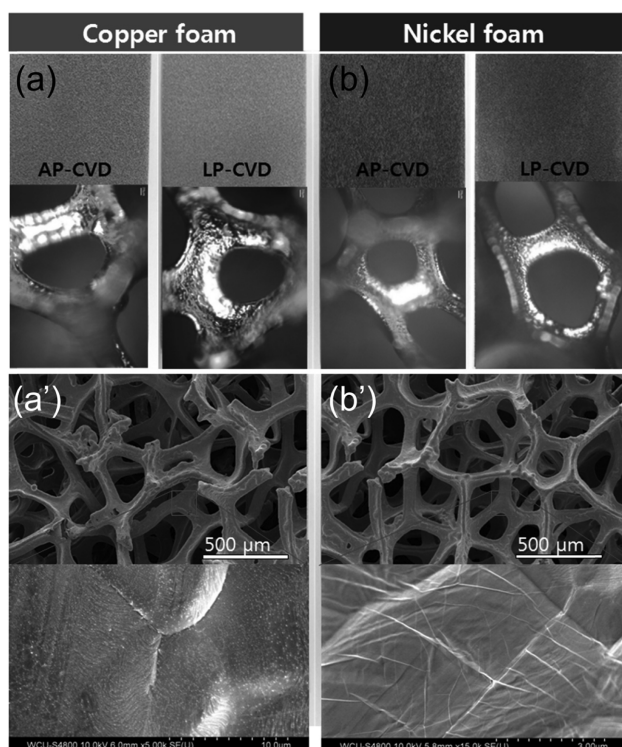


Fig. 2. (a) AP(LP)-CVD graphene growth on Cu foam; (a) OM images (a') SEM images(LP-CVD) and AP(LP)-CVD based graphite on Ni foam (b) OM images, (b') SEM images (AP-CVD).

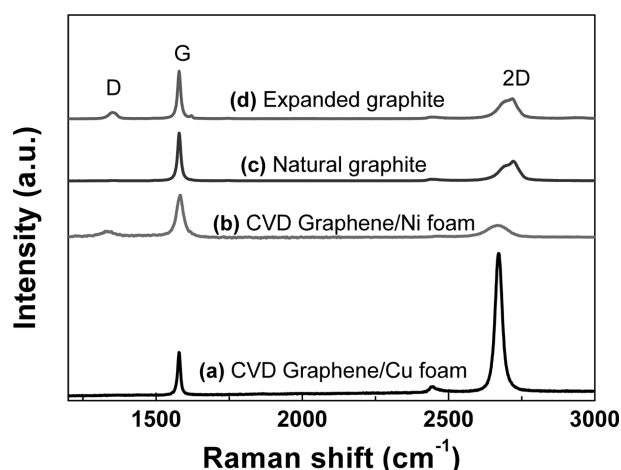


Fig. 3. Raman spectra of various graphene; (a) synthesized graphene film (SiO_2/Si) on Cu foam, (b) synthesized graphene (SiO_2/Si) film on Ni foam, (c), (d) natural graphite, and expanded graphite respectively.

개의 기공을 구비하는 다공질의 메탈 폼의 표면에 각각 다른 크기의 구형의 기공이 존재 하는 것으로 확인이 되었고, 이의 크기는 균일하지 않으며 약 $500 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 가지는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 메탈 폼에 합성된 그래핀과 두 종류의 그래파이트의 라만 스펙트럼을 비교한다. 그래핀의 라만 스펙트럼에서 1580 cm^{-1} 부근의 G 피크와 2700 cm^{-1} 부근의 2D 피크를 확인 하였다. 이는 그래핀에서 나타나는 피크로 메탈 폼에 그래핀이 존재 함을 의미한다[11]. 두 피크는 그래파이트의 경우에도 유사한 위치에서 발견된다.

먼저 구리 폼에 그래핀을 합성하였을 경우 G 피크보다 2D 피크의 세기가 더 큰 것을 확인 할 수 있는데 이는 단일층 그래핀의 경우를 나타낸 것이다(Fig. 3(a)).

반면 니켈 폼에 합성된 그래핀(Fig. 3(b))은 천연 그래파이트(Fig. 3(c))와 유사한 피크를 보인다. 이는 니켈 폼에서 합성하였을 때에 그래핀이 수십~수백 층으로 합성되는 것을 확인 할 수 있다[12].

팽창 그래파이트의 경우에는 1340 cm^{-1} 부근에 D 피크가 발견이 되는데(Fig. 3(d)), 이는 결정 내의 결함에 의한 피크이다[13]. 또한 니켈 폼에 합성된 그래핀의 경우에도 경우에는 D 피크가 확인이 되는데 이는 시편의 가장자리 부근이나 시료에 결함이 많은 경우에 관찰이 되었다고 추측한다. 이로써 열적 특성을 향상시키기 위한 최적의 그래핀 합성조건과, 그래파이트의 유무를 확인 할 수 있었다.

Fig. 4는 그래핀이 합성 된 구리 폼의 기공 내부에 천연 그래파이트와 팽창 그래파이트를 삽입 한 뒤 프레스 공정을 통한 후의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

Fig. 4(a)는 구리 폼에 그래핀을 합성 하였을 때의 상태를 나타낸 것이다. 표면에 그래핀이 합성된 것을 확인

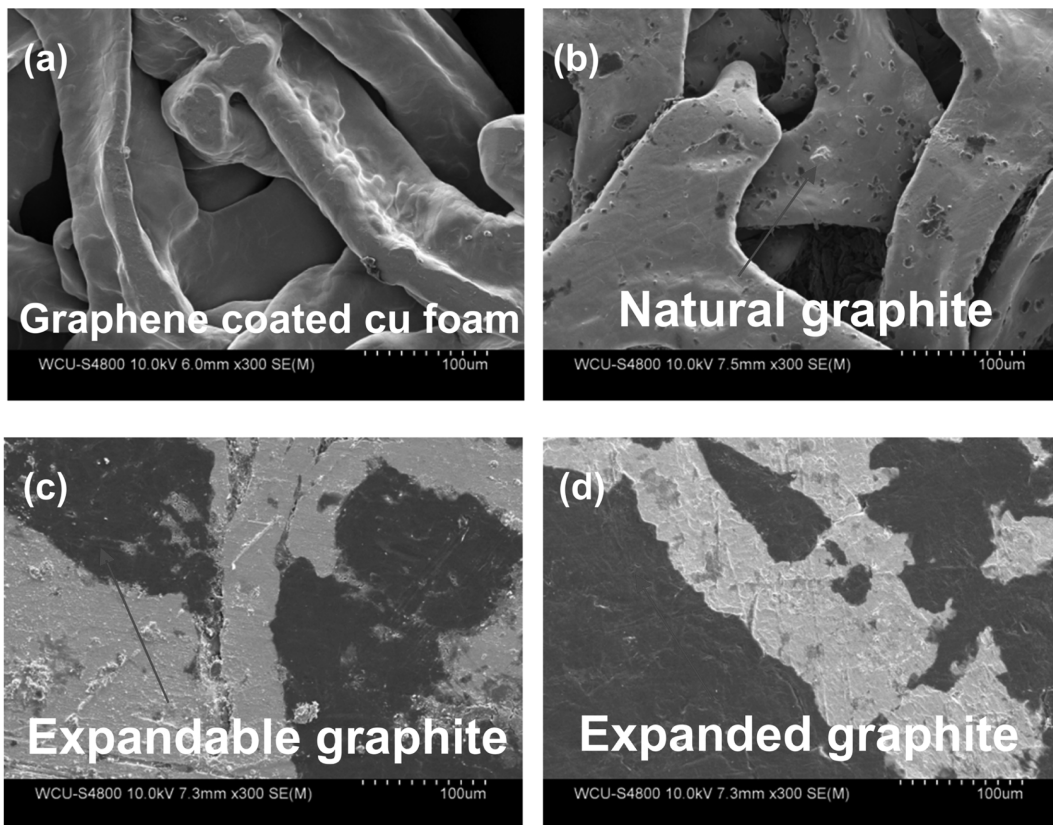


Fig. 4. SEM images for each samples; (a) Graphene coated, (b) Natural graphite coated, (c) Expandable graphite coated, (d) Expanded graphite coated Cu foam.

Table 1
Thermal conductivity of the cu foam/graphene, graphite hybrid sheet

Materials	T (mm)	A (mm ² /s)	Cp (J/g*k)	ρ (g/cm ³)	K (W/m-k)
Expanded graphite (EG)	1.0	66	0.7	2.2	103
Natural graphite (NG)	1.2	91	0.7	2.2	143
Cu bulk	1	113	0.4	8.9	402
Pressed Cu foam (ref.)	0.7	30	0.4	2.6	31
Pressed CVD-G/Cu foam (A)	0.7	39	0.4	8.9	49
A/EG/A	0.9	111	0.7	2.5	200
A/NG/A	1.0	82	0.7	3.0	173
Pressed Ni foam (ref.)	1.1	8	0.5	5.9	24
Pressed CVD-G/Ni foam (B)	1.3	27	0.4	4.7	58
B/EG/B	0.8	74	0.7	2.5	132
B/NG/B	1.1	90	0.7	2.5	160

할 수 있었다. Fig. 4(b)는 그래핀이 합성된 구리 폼의 기공에 천연 그래파이트를 삽입하였을 때의 모습이다. 폼의 기공 사이에 천연 그래파이트 입자들이 존재 하는 것을 확인하였다. Fig. 4(c)는 팽창 그래파이트의 팽창 전 모습이고 Fig. 4(d)는 팽창 그래파이트의 팽창 후 모습이다. 구리 폼의 기공 옆으로 흑색으로 표시된 팽창 그래파이트는 팽창 전 보다 팽창 후의 모습이 더 선명하고 조밀하게 존재 하는 것을 확인하였다. 이로서 금속 폼의 기공 내부에 다양한 종류의 그래파이트 입자들이

밀착하여 삽입 된 것을 확인할 수 있다.

Table 1에서는 열 전도율을 얻기 위해 각 원소재의 두께와 비열, 밀도와 열 확산계수를 측정하여 $\kappa = \alpha \rho Cp$ (α : 열 확산계수, ρ : 밀도, Cp : 비열)식[14]을 이용하여 열 전도율을 계산 하였다. 먼저 열 확산계수를 알 수 있는 장비로 LFA를 사용하였다. LFA는 측정 시료의(시료의 최적 두께: 1 mm 이상) 최적의 열 확산계수 값을 평가한다. 그래핀이 합성 된 메탈 폼과 이의 기공에 그래파이트를 삽입한 하이브리드 구조의 방열시트에 사용 된

각각의 원 소재들의 특성을 평가하기 위해 먼저 메탈 폼의 특성을 알아보았다. 일반적인 벌크 형태의 구리동판의 열 전도율 값은 402 K(W/m-k) 로 구리의 열 전도율이 높음을 확인 하였다. 본 연구에서 진행 된 그래핀 합성 전의 구리 폼과 그래핀 합성 후의 구리 폼의 특성을 비교하였을 경우 두께와 비열에서는 일정한 값을 보였으나 그래핀이 합성 된 구리 폼의 밀도가 더 높아진 것을 확인하였고, 열 확산계수가 높게 측정되어 열 전도율이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 니켈 폼 역시 그래핀을 합성 하였을 시에 열 전도율이 두 배 이상 증가함을 보였고 두께가 증가함을 확인하였다. 이로서 니켈 폼에서의 그래핀이 더 두껍게 합성 됨을 의미하고 또한 두꺼운 그래핀이 열 전도율을 더 상승시킬 수 있는 원인이라 생각 된다. 또한 두 그래핀의 비교에서는 밀도와 비열은 같은 값을 보였으나 천연 그래핀의 열 확산계수가 더 높게 분석되어 열 전도율이 더 높음을 확인하였다. 또한 이 원 소재들이 하이브리드 구조체를 이루었을 때 비열과 밀도 면에서는 큰 차이를 나타내지 않았지만 열 확산계수가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 이들을 하이브리드 구조체로 접목시켰을 경우 니켈 폼보다 구리 폼에서 열 전도율이 4배 이상 증가 함을 확인할 수 있었다. 이는 구리 폼의 연성이 우수하며 니켈에 비해 열 전도율이 3배 이상 높기 때문에 그래핀이 삽입 후 압착 시 그래핀 층과의 계면 접합력 및 접촉저항이 낮아질 뿐만 아니라 공기 층(Air gap)이 상대적으로 감소하기 때문임을 확인하였다.

그러나 천연 그래핀의 열전도율이 팽창 그래핀보다 높게 측정 되었음에도 불구하고 그래핀이 합성 된 구리 폼에 천연 그래핀을 삽입하였을 경우, 팽창 그래핀을 삽입하여 하이브리드 구조체를 만들었을 때 보다 열 전도율이 감소하는 현상을 보였다.

이는 팽창 그래핀 입자들이 구리 폼 기공 내부에 삽입 하였을 때 기공 내부로 잘 밀착되고 이를 압착 했을 후 열 전달 경로와 공기 층(Air gap)이 상대적으로 감소하기 때문에 최적의 공기전달의 의한 결과라고 예측 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탈 폼의 표면에 그래핀을 성장 시킨 뒤, 메탈 폼의 기공 내부에 다양한 종류의 그래핀 입자를 삽입함으로써 고풍열 하이브리드 복합 방열시트를 제작하였다.

메탈 폼에 그래핀을 합성하기 전보다 합성 후의 열 확산계수가 높게 측정되었으며 얇은 그래핀 코팅 층이 방열소재의 열전도율 향상에 기여하는 것을 확인할 수 있

었다. 또한 니켈 폼은 구리 폼에 비해 그래핀을 합성 하였을 시에 열 전도율이 두 배 이상 증가 함을 보였고 두께가 증가함을 확인하였다.

그래핀이 코팅된 메탈 폼 내부에 그래핀 입자 삽입 연구를 통해 방열시트의 경량화 및 수평방향 열 전도율이 향상됨을 확인하였다. 또한 니켈 폼보다 구리 폼에서 열 전도율이 4배 이상 증가 함을 확인할 수 있었다. 이는 구리 폼의 연성이 우수하며 니켈에 비해 열전도율이 3배 이상 높기 때문에 그래핀을 삽입 후 압착 시 그래핀 층과의 계면 접합력 및 접촉저항이 낮아질 뿐만 아니라 공기 층(Air gap)이 상대적으로 감소하기 때문임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri and A Majumdar, "Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 045901.
- [2] W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu and X. Guo, "Thermal, dielectric, and mechanical properties of SiC particles filled linear low-density polyethylene composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009)1695.
- [3] Lu Tianjian, "Ultralight porous metals: From fundamentals to applications", *AMS.* 18 (2002) 457.
- [4] Nidia C. Gallego and James W. Klett, "Carbon foams for thermal management", *Carbon.* 41 (2003) 1461.
- [5] Tran Van Khai, Maneeratanasarn Prachuporn and K.B. Shim, "NO₂ gas sensing based on graphene synthesized via chemical reduction process of exfoliated graphene oxide", *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 22 (2012) 84.
- [6] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321 (2008) 385.
- [7] A.A. Balandin, et al., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.* 8 (2008) 902.
- [8] C.Y. Zhao and Z.G. Wu, "Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite", *SEM&SC.* 95 (2011) 636.
- [9] H. Kim, Y. Kim, T.Y. Kim, A.-R. Jang, H.Y. Jeong, S.H. Han, D.H. Yoon, H.S. Shin, D.J. Bae, K.S. Kim and S.Y. Yang, "Enhanced optical response of hybridized VO₂/graphene films", *Nanoscale* 5 (2013) 2632.
- [10] S. Bae, et al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature Nanotech.* 5 (2010) 574.
- [11] Y.y. Wang, Z.h. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H.m. Wang, Y.h. Wu, W. Chen and A.T.S. Wee, "Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect", *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10637.
- [12] T.S. Jun, N.H. Park, D.S. So, J.W. Lee, H.S. Lim, H. Ham and K.B. Shim "Synthesis of graphene nano-sheet

without catalysts and substrates using fullerene and spark plasma sintering process”, *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 23 (2013) 27.

- [13] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, *PCCP* 9 (2007) 1276.
- [14] G. Amirthan, A. Udaya Kumar and M. Balasubramanian, “Thermal conductivity studies on Si/SiC ceramic composites”, *Ceramics International* 37 (2011) 423.