

고 열방사 투명 고분자 합성막 연구

김정환 · 신동균 · 서화일 · 박종운*

†한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

A Study on Transparent Polymer Composite Films with High Emissivity

Jeong-Hwan Kim, Dong-Kyun Shin, Hwa-Il Seo and Jong-Woon Park†

*School of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

Abstract

We have fabricated transparent polymer composite films with high thermal emissivity, which can be used for heat dissipation of transparent electronics. PMMA (poly(methyl methacrylate)) solution with high transparency and thermal emissivity is mixed with various fillers (carbon nanotubes (CNTs), aluminum nitride (AlN), or silicon carbide (SiC)) with high thermal conductivity. We have achieved the thermal emissivity as high as 0.94 by the addition of CNTs. Compared with the PMMA film on glass, however, the addition of AlN or SiC is shown to rather decrease the thermal emissivity. It is also observed that the thickness of the PMMA film does not affect its thermal emissivity. To avoid any degradation of the thermal conductivity, therefore, the PMMA film thickness is desirable to be 1 μm . There also exists a tradeoff between the optical transmittance and thermal conductivity on the selection of the amount of fillers.

Key Words : Polymer composite, Emissivity, PMMA, Transparency, Thermal conductivity

1. 서 론

차세대 디스플레이로 플렉시블 (flexible) 또는 투명 (transparent)한 소자가 주목을 받고 있다. 특히 투명 디스플레이는 화면이 꺼졌을 때 디스플레이 소자가 인지 가능한 정도의 투과도를 보이며 화면이 켜졌을 때도 투과도가 일부 유지되는 디스플레이를 말하며, 주로 OLED (organic light-emitting diode) 기술이 이용되고 있으나 아직 개발 초기 단계에 있다[1]. 디스플레이 기술과 더불어 최근에는 투명 OLED 조명이 개발 중이며 이는 window와 결합되는 신개념 조명으로 향후 조명 패러다임 변화를 선도할 수 있다[2]. 하지만 투명 디스플레이 및 조명 패널의 대형화는 양극 및 음극 투명 전극 저항으로 인해 Joule열이 발생하며 이로 인해 많은 열 관련 문제를 초래한다. 특히, 발열에 의한 OLED의 degradation은 제품의 신뢰성 문제를 야기시킨다[3]. 이러한 발열 문제의 해결 방안으로 전자 부품

의 표면에 방열판 또는 방열 유닛 등을 부착하는 방법이 널리 이용되고 있지만 아직까지 투명소자를 위한 투명 방열기술 개발은 많지가 않다. 투과도를 유지하면서 방열 효과를 높일 수 있는 방열재료로써 현재 열전도성 고분자 복합재료가 각광 받고 있다[4]. 열전도성 고분자 복합재료는 기존의 금속 재료에 비해 내부식성이 강하고, 가벼우며 접착력이 우수한 장점이 있다. 특히, 고분자 복합재료는 열 방사 특성이 우수하기 때문에 열 방사에 의한 방열효과를 기대할 수 있으며 현재 LED 조명의 방열재료로 사용되고 있다[2,4]. 하지만 고분자 복합재료는 열 방사, 접착력 및 투과도가 우수한 반면 열전도도가 낮다. 따라서 열전도도를 높이기 위해 탄소재료나 세라믹재료 등 여러 필러들을 첨가한다[4]. 이 때, 충전되는 필러의 양을 조절함으로써 고분자 복합재료의 열전도도 및 투과도 확보가 투명 방열 기술 개발의 핵심이다.

본 논문에서는 높은 열전도도를 가지는 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)와 질화알루미늄 (aluminum nitride, AlN), 탄화규소 (silicon

*E-mail : pjwup@koreatech.ac.kr

carbide, SiC)를 광 투과성과 열 방사 특성이 매우 우수한 PMMA (poly(methyl methacrylate))에 각각 합성하여 방열재료로서의 그 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

Table 1은 열전도성 고분자 합성막 코팅 및 특성 평가 과정을 보여준다. 열전도성 고분자 합성물은 PMMA solution에 높은 열전도 특성을 갖는 CNT, AlN, SiC를 각각 첨가한 후, 소닉케이터로 필러의 함량에 따라 시간을 달리하여 제조하였다. 특히, CNT는 분산시키기 매우 어려운 탄소재료로써 PMMA solution에 합성하기 전 roll mill 장비의 전단력 (shearing force)으로 균일하게 제분하였다[5]. 본 실험에서 사용된 필러는 모두 powder 형태로 재료마다 밀도 차이가 있다. 고분자 합성막 코팅에 사용된 유리기판은 소다석회유리 (soda-lime glass)로 두께가 0.7 mm이고, 크기는 30 mm × 30 mm이며, 투과도가 91% (at 520 nm)이다. 고분자 합성막 코팅은 spin coater를 이용하여 4000 rpm (revolution per minute)의 속도로 10초 동안 실시하였다. 투과도 측정은 UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd., T70+)를 사용하였으며, 코팅막의 두께는 FE-SEM (JEOL Ltd., JSM-7500F)로 측정하였다.

$$\lambda(W/mK) = \text{열확산도 (mm}^2/\text{s)} \times \text{비열(J/g/K)} \times \text{밀도(g/cm}^3\text{)}$$

Table 1. Experiment and measurement process

Mixing of polymer and filler (sonicator)
↓
Cleaning of soda-lime glass (IPA)
↓
Coating of polymer composites on glass (spin coater), Baking (hot plate, 80°C, 20 min.)
↓
Optical transmittance measurement (UV/VIS Spectrometer)
↓
Thickness measurement (FE-SEM)
↓
Thermal conductivity measurement (LFA447)
↓
Thermal emissivity measurement (infrared camera, TESTO-880)

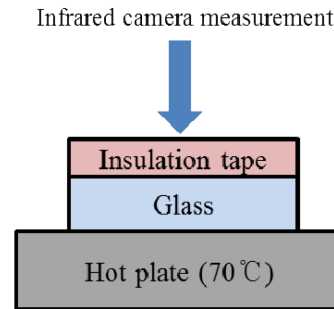


Fig. 1. Schematic view of thermal emissivity measurement.

고분자 합성막의 열전도도 측정은 Laser Flash Apparatus (NETZCH, LFA447 Nanoflash)를 사용하였으며, 위의 공식과 같이 시료의 열 확산도, 비열과 밀도를 각각 측정 후 모두 곱하여 얻어진다[6]. 본 실험에서 사용된 유리기판의 열전도도는 1.02 W/mK로 측정되었다.

Fig. 1은 본 연구에서 수행한 열 방사율 (thermal emissivity) 측정 방법이다. 열 방사율은 한 물체가 외부 광 에너지를 흡수한 후 일부 재 방사하거나 혹은 표면 반사 현상이 일어날 때 재 복사하는 에너지 비율을 말하는데, 이론적으로 외부 에너지를 흡수한 후 100% 복사하고 표면 반사하지 않는 물체를 흑체 (black body)라 하며, 이때의 열 방사율(ϵ) 값은 '1'로 규정된다[7]. 일반적인 물체들은 표면 상태 (광택, 거칠기, 산화 등)에 따라서 흡수, 반사, 방사하는 에너지량이 변화하며, 흡수하고 반사하는 에너지 비율이 흑체를 기준으로 할 때 실제 '1'보다 작은 값을 갖는다[7]. 따라서 본 실험에서는 흑체를 대신할 Reference 물체로 열 방사율 값 (0.9)이 알려진 검정색 절연성테이프 (3M)를 이용하였으며, 이를 유리기판에 접촉하였다. 그 다음, 70°C로 설정한 hot plate에 Reference시료를 올려 놓고, 적외선 열화상 카메라 (Infrared camera)로 표면 온도를 측정한다. 측정된 온도가 63°C였다면 다음에 측정할 고분자 합성막이 코팅된 시료의 온도가 63°C가 되도록 적외선 열화상 카메라의 열 방사율 값을 조정하는데, 이때 보정된 열 방사율 값이 해당 시료의 열 방사율 값에 해당된다. 이와 같은 방법으로 측정된 유리기판의 열 방사율 값은 0.85였으며, 보통 유리가 갖는 열 방사율 값 (0.85 ~ 0.95)과 유사함을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PMMA 필름

Fig. 2는 PMMA 고분자의 코팅 상태 및 투과도 결

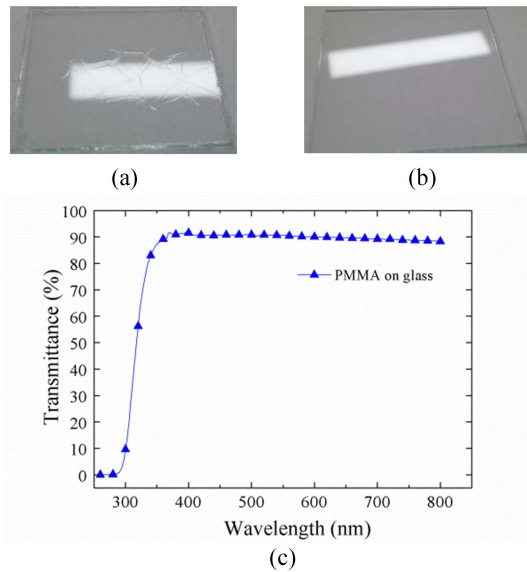


Fig. 2. (a-b) Images of PMMA films for different solvents and (c) measured transmittance.

과를 보여준다. 시료 (a)에서는 PMMA 코팅막 표면에 크랙 (crack)이 발생하여 막이 균일하지 않지만, 시료 (b)에서는 육안으로도 균일한 막이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 차이는 PMMA를 solution 형태로 만들기 위해 사용된 solvent의 성질에 의한 것으로 시료 (a)는 PMMA의 solvent로 Toluene이 시료 (b)는 2-Butoxyethyl acetate가 사용되었다. $7\mu\text{m}$ 두께의 PMMA코팅막의 투과도와 열전도도는 각각 91% (at 520 nm), 0.25 W/mK 정도로 측정되었다. 측정된 투과도 결과에서 알 수 있듯이, 유리기판의 투과도와 유리에 코팅된 PMMA 코팅막의 투과도가 모두 91% 정도로 유사함에 따라 PMMA의 우수한 광 투과성을 확인 할 수 있었다.

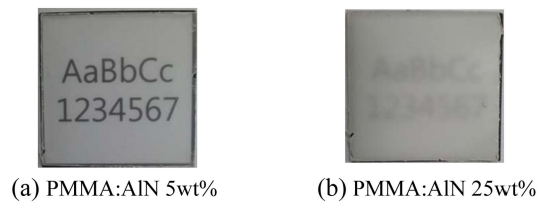
3.2. 필러가 충전된 PMMA 필름

일반적으로 고분자 복합재료가 높은 열전도성을 갖기 위해서는 많은 양의 필러가 첨가되어야 하며 필러가 고분자 내에 빈틈없이 채워져 열의 이동 경로를 최대한 확보해야 한다[8]. 고분자 복합재료의 필러로 사용할 수 있는 다양한 물질의 열전도도는 Table 2와 같다. 코팅막의 투과도를 확보하기 위해서는 필러의 양을 알맞게 조절하여야 하며 전 면에 균일한 투과도를 얻기 위해서는 분산이 우수해야 한다[9].

Fig. 3, 4는 세라믹 필러인 AlN와 SiC를 함량별로 PMMA에 첨가하여 코팅한 막의 상태 및 투과도 결과를 나타내며, 보이는 바와 같이 각 필러별 함량에 따른

Table 2. Thermal properties of various materials [8]

Material	Thermal conductivity (W/mK)	Density (g/cm^3)
Aluminum nitride	320	3.3
Silicon carbide	270	3.3
CNT (single wall)	~ 6,000	1.3~1.4
CNT (multi wall)	~ 3,000	1.4~1.6
Graphite	25~470	1.3~1.9



(a) PMMA:AlN 5wt% (b) PMMA:AlN 25wt%

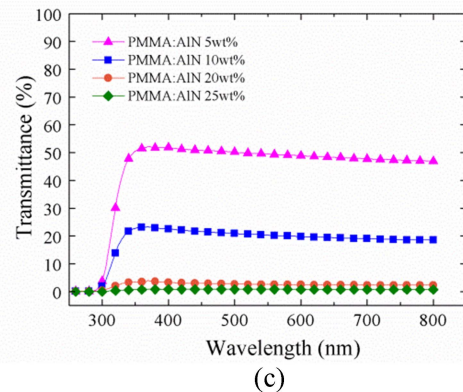


Fig. 3. Images of PMMA films filled with (a) 5 wt% AlN and (b) 25 wt% AlN and (c) optical transmittance of the glass substrates with AlN-filled PMMA films.

투과도가 서로 다를 수 있다. 똑같이 5 wt%로 각각 PMMA에 첨가하였음에도 불구하고 PMMA:AlN 코팅막과 PMMA:SiC 코팅막의 투과도가 크게 차이가 나는 이유는 실험을 통해 나타난 결과에서 유추할 수 있듯이, AlN의 광 투과성이 SiC 보다 우수하기 때문이다.

탄소재료인 CNT 함량별 PMMA:CNT 코팅막의 상태 및 투과도 결과는 Fig. 5와 같다. 충전된 CNT의 함량이 세라믹 필러들과 비교하였을 때, 극소량임에도 불구하고 함량별 투과도의 차이가 크게 나타나는 원인은 탄소재료인 CNT 본연의 색깔이 검정색이기 때문에 다른 필러들보다 광 흡수가 많이 발생된 결과라고 추정할 수 있다[5].

필러가 충전된 고분자 합성막의 투과도가 0%가 되

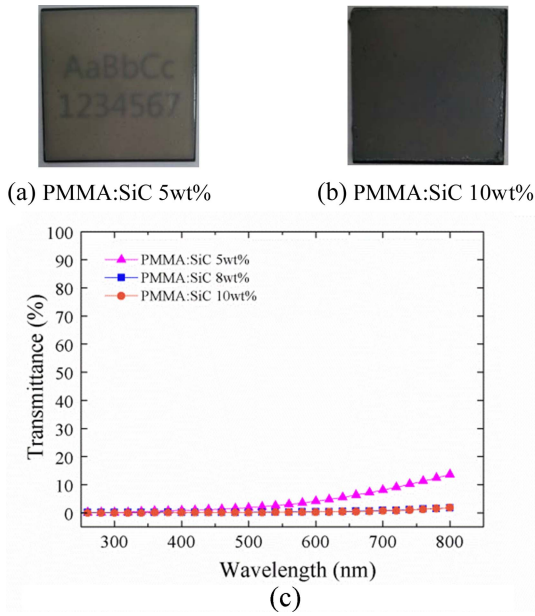


Fig. 4. Images of PMMA films filled with (a) 5 wt% SiC and (b) 10 wt% SiC and (c) optical transmittance of the glass substrates with SiC-filled PMMA films.

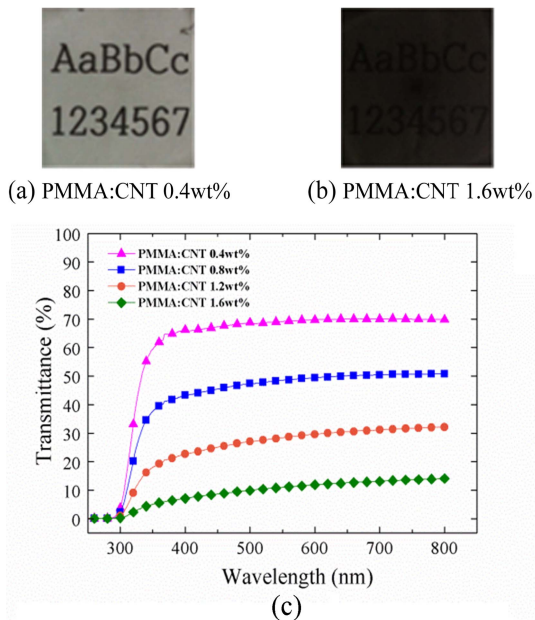


Fig. 5. Images of PMMA films filled with (a) 0.4 wt% CNT and (b) 1.6 wt% CNT and (c) optical transmittance of the glass substrates with CNT-filled PMMA films.

Table 3. Thermal conductivity and emissivity of various samples

Sample	Thermal conductivity (W/mK)	Emissivity (ϵ)
Glass	1.02	0.85
PMMA on glass	1.03	0.90
PMMA:AlN 25wt%	0.98	0.87
PMMA:SiC 8wt%	1.13	0.88
PMMA:CNT 0.4%	1.03	0.92
PMMA:CNT 0.8%	1.07	0.94
PMMA:CNT 1.2%	0.99	0.94
PMMA:CNT 1.6%	1.05	0.94

는 각 함량별 열전도도는 PMMA:AlN 25 wt%가 0.98 W/mK, PMMA:SiC 8 wt%는 1.13 W/mK로 측정되었다(Table 3). 이는 고분자인 PMMA만의 열전도도 (0.25 W/mK)보다는 높지만, 사용된 유리기판의 열전도도 (1.02 W/mK)와 비슷한 결과를 보였다. PMMA : CNT 합성막의 CNT함량별 열전도도는 0.99~1.07 W/mK로 측정되었다 (Table 3). 이는 고분자 합성막에 충전된 세라믹 필러의 열전도도 결과와 마찬가지로 유리기판의 열전도도와 별 차이가 없었다. 고 열전도성 필러를 첨가하였음에도 불구하고 열전도도가 높지 않은 이유는 첨가된 필러의 함량이 고분자 함량에 비해 매우 적었으며, 또한 본 실험에서 사용된 유리기판의 두께가 0.7 mm인 것에 반해 코팅된 고분자 합성막의 두께가 7 μ m 정도로 시료에서 차지하는 비중이 유리기판에 비해 매우 작아, 열전도도 측정 시 시료의 열 확산도, 비열과 밀도가 유리기판과 거의 유사하기 때문이다.

각 시료의 열 방사율 측정 결과도 Table 3에 정리하였다. 유리기판의 열 방사율은 0.85이었으나, 유리기판에 PMMA를 코팅한 시료의 열 방사율은 0.90로 항상 되었다. 이는 PMMA 본연의 열 방사 특성이 매우 우수하기 때문이다. 또한 PMMA에 CNT를 첨가하였을 때, 열 방사율이 0.94로 더욱 향상됨을 확인할 수 있었다. 하지만, 세라믹 필러들이 충전된 경우에는 열 방사율이 다소 떨어지는 경향이 나타났다.

Fig. 6은 유리기판에 코팅된 PMMA 막의 두께에 따른 열 방사율 측정 결과를 보여준다. 결과에서 나타나듯이, PMMA 막이 두께의 변화와 관계없이 일정한 열 방사율 (0.90)을 가짐을 확인할 수 있다. 보통 열 방사는 물질의 표면에서 일어나기 때문에 고분자 코팅막의 두께는 1 μ m 정도가 적당하다. 만약 고분자 코팅막의

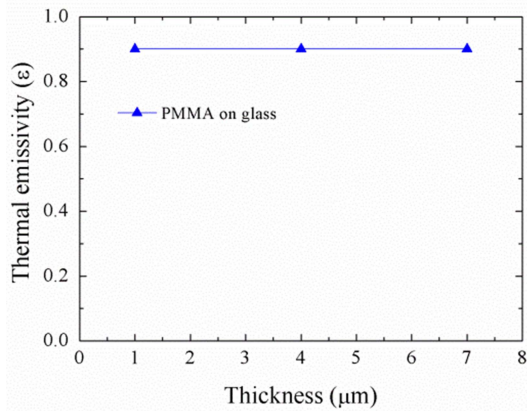


Fig 6. Measured thermal emissivity of the glass substrates with PMMA films for different thicknesses.

두께가 1 μm 이상으로 두꺼우면 열 방사율은 변화가 없는 대신 열전도도는 오히려 더 낮아져 방열효과가 감소할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 투과도 및 열 방사 특성이 우수한 고분자 합성막에 대해 연구하였다. PMMA 고분자를 이용하여 높은 투과도 (91%) 및 열 방사율 (0.9)을 얻었다. 특히 PMMA의 열 방사율은 코팅막의 두께가 증가해도 변화가 없기 때문에 열전도도를 고려하여 1μm 정도가 적당함을 알 수 있었다. PMMA에 CNT를 충전한 결과, 비록 기대와는 달리 열전도도는 크게 향상되지 않았지만 열 방사 특성 (0.94)은 많이 개선되었다. 또한 투명 열전도성 고분자 코팅막을 제작하는데 있어 투과도와 열전도도가 tradeoff 관계가 있기 때문에 용도에 맞게 적당량의 필러 사용이 중요함을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 개발된 열전도성 고분자 복합재료는 LED 조명용 heat sink 표면코팅뿐만 아니라 투명 OLED 조명용 방열재료로도 활용될 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

1. Sang Hee Park, "Transparent Display", OPTICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 15, No. 4, pp. 22-28, 2011.
2. Sung-Goo Lee, Won-Gun Koh, Heesuk Kim and Kyung Ho Choi, "Thermal Management of Organic Materials by Nano Structure Control", Polymer Science and Technology, Vol. 21, No. 5, pp. 435-446, 2010.
3. P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty and M. E. Thompson, "Reliability and degradation of organic light emitting devices", Appl. Phys. Lett., 65 (23), pp. 2922-2924, 1994.
4. Jinho Hong and Sang Eun Shim, "Trends in Development of Thermally Conductive Polymer Composites", Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 2, pp. 115-128, 2010.
5. Young Hwa Jo, "Dispersion of Carbon Nanotube", Korea Institute of Science and Technology Information, pp. 1-97, 2005.
6. Sang-Mun Kim and Seok-Moon Lee, "Preparation and Characteristics of the Excellent Heat-releasing Composite Sheet Containing AlN and Graphite Powder", J. KIEEME, Vol. 25, No. 6, pp. 462-466, 2012.
7. The Korean Society of Oceanography, "Glossary of Marine Science", academybook, p. 171, 2005.
8. D. D. L. Chung, "Materials for thermal conduction", Appl. Therm. Eng., Vol. 21, pp. 1593-1605, 2001.
9. Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites", Carbon, 43, pp. 1378-1385, 2005.

접수일: 2013년 2월 26일, 심사일: 2013년 3월 11일,
게재확정일: 2013년 3월 18일