

# 플렉시블 디스플레이용 Colorless and Transparent Polyimide Films 개발동향

융복합섬유팀



ECO융합섬유연구원

Korea Institute of Convergence Textile

## 1. 개발 배경

○ 방향족 폴리이미드는 결정화도가 낮으며 대부분이 비결정성 구조를 갖고 있어 투명하고, 강직한 사슬구조로 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성, 치수안정성을 두루 보유한 고분자 재료로 자동차, 우주항공, 유연성 회로기판, LCD용 액정 배향막 등으로 다양하게 활용되고 있다. 이러한 장점을 가짐에도 진한 색으로 인해 투명 FPCB(flexible printed circuit board)와 디스플레이 분야에는 극히 제한적으로 사용되고 있다.



그림 1. 투명폴리이미드필름

## 1. 개발 배경

○ 우주항공 및 군사적 목적으로 1960년대 DuPont사에서 PI를 개발하였으며, 당시 미 항공우주국(NASA) 등에서 우주복, 비행기 날개 등 특수한 분야로 한정적으로 사용했다. 실제 1970년 미국에서 F16 전투기 날개를 PI로 만들어 26%의 무게를 감량하였다. 1980년대 미국 인텔사는 컴퓨터 중앙처리장치(CPU) 등 반도체 산업 분야가 급성장하면서 PI를 사용이 급속도로 확대됐다. 또 가볍고 잘 타지 않아 선박뿐만 아니라 잠수함 내장재로도 사용되었다. 열을 견디는 성질이 우수하여 자동차 엔진 주변 부품의 소재로도 쓰이는 등 기계 분야에서도 각광 받았다. 그리고 1990년대 들어서는 서서히 LCD 분야로 시장을 확장하였다.

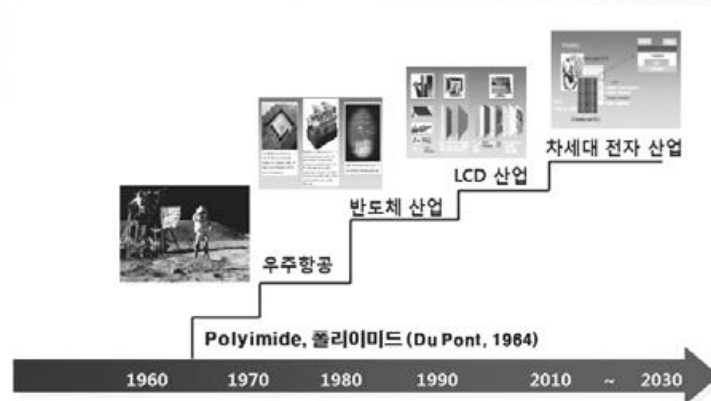


그림 2. 연도 별 사용분야

## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

○ 전 세계 PI 시장 규모는 2조 원 규모로 추산되며 시간이 갈수록 이 같은 시장 규모는 늘어날 전망이며, 국내의 경우 PI가 차지하는 시장은 약4,000억 원 규모이며 그 중 액정 배향막 시장은 2,000억으로 절반가량을 차지하고 있고, PI 필름과 각종 성형품들이 각 1,000억 원 규모의 시장을 형성하고 있다.

○ 대부분은 수입에 의존하고 있는 상황이며 국내 업체의 경우 공급할 수 있는 금액은 12 % 수준인 약 500억 원 정도이다. 국내 액정 배향막 시장의 경우 세계시장의 절반을 차지하고 있다. PI 필름과 성형품 분야는 매년 10%이상의 지속적인 성장이 예상된다.[2011년 기준]



## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

○ 플라스틱 기판은 금속 박막 및 유리에 비해 무게가 가볍고 충격에 강하고 가공성이 우수해 형태의 제약이 거의 없다는 강점과 플렉시블 디스플레이의 저가격화 실현이 가능한 연속공정(roll-to-roll process)에 적합한 소재로서 개발 초기부터 산업적으로 주목을 받고 있다. 반면 유리에 비해 내화학적, 내열성, 흡습성, 투과도 등에서 문제점이 있다. 따라서 디스플레이에 적용하기 위해서 저온(120~150 °C이하) 형성용 소재 개발을 통해 공정 온도를 낮춰 플라스틱기판의 열 이력 변화를 최소화와 동시에 내열성을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되어야 한다.

## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

○ CPI에 대한 국내외에서 활발히 연구가 진행되고 있으며 이미 미국의 Du Pont사나 일본의 미쓰비시 가스케미컬사에서 투명하고 유연한 PI 필름을 합성하여 특허를 발표하였으며 향후 '종이형태 디스플레이(paper-like display)'나 '플렉시블 디스플레이 분야'에서의 활용이 기대하고 있다. 국내의 경우 (주)삼성, (주)코오롱 등의 대기업 뿐 아니라 한국화학연구원, 한국전자통신연구원등에서 활발히 연구가 진행되고 있다.

## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

○ 무색투명 PI는 첨단 고부가가치 산업용 소재로서 관심이 증대되고 있으며 향후 가장 급속한 시장 증가가 예상되는 첨단 신소재 중 하나이다.

○ 플렉시블 디스플레이용 전자재료는 전자부품으로 장시간 사용해야 하기 때문에 일정한 고열이나 압력, 그리고 습도가 높은 공기에 노출되어도 초기의 물성이 감소되어서는 안되며 산소나 수분 등의 가스가 투과되어서는 안된다. 이를 위해 오랫동안 여러 연구자들은 전자 부품에 실제로 사용 가능한 몇 가지 기준을 정하였다.

## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

○ 무색투명 PI는 첨단 고부가가치 산업용 소재로서 관심이 증대되고 있으며 향후 가장 급속한 시장 증가가 예상되는 첨단 신소재 중 하나이다.

○ 플렉시블 디스플레이용 전자재료는 전자부품으로 장시간 사용해야 하기 때문에 일정한 고열이나 압력, 그리고 습도가 높은 공기에 노출되어도 초기의 물성이 감소되어서는 안되며 산소나 수분 등의 가스가 투과되어서는 안된다. 이를 위해 오랫동안 여러 연구자들은 전자 부품에 실제로 사용 가능한 몇 가지 기준을 정하였다.



## 1.1 개발 현황 및 연구 동향

- 전자부품으로 사용 가능한 고분자 재료의 목표치
  - 1) 유리전이 온도( $T_g$ ): 250 °C 이상.
  - 2) 열 변형온도 (CTE): 20 ppm/°C 이하.
  - 3) 가스투과도 (O<sub>2</sub>TR): 10<sup>-3</sup> cc/m<sup>2</sup>·day 이하.
  - 4) 황색도 (YI): 5 이하.
  - 5) 유연성

## 2. 무색투명 폴리이미드(CPI)

○ 앞에서 언급한 것과 같이 일반적으로 방향족 PI의 경우 우수한 물성을 갖고 있지만 짙은 갈색으로 인해 무색 투명한 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.

○ 이러한 PI가 고유한 색을 띄게 되는 이유는 그림 3에서 보는 바와 같이 이미드 주 사슬 내에 존재하는 벤젠의  $\pi$  전자들이 사슬 간의 곁에 의해 발생하는 전하 전이 복합화(CT-complex)이론으로 설명이 가능하며 이는 이미드 구조 내에  $\sigma$ 전자,  $\pi$ 전자, nonbonding 비공유전자쌍이 존재하므로 전자의 여기가 가능하게 된다.

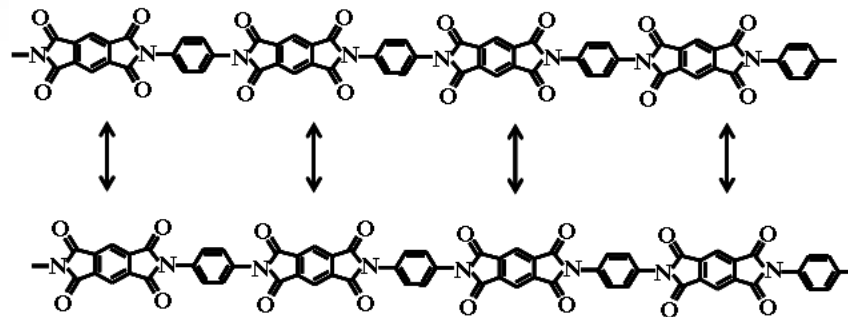


그림 3. 전자전이 복합화(charge transfer-complex) 이론

## 2. 무색투명 폴리이미드(CPI)

○ PI의 단점인 CT-complex를 낮추기 위해서는 그림 4와 같이 주사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF<sub>3</sub>), 설펜(-SO<sub>2</sub>), 에테르(-O-)와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입하여  $\pi$  전자의 이동을 제한하고 공명효과를 낮추는 방법이 가능하며, 벤젠이 아닌 올레핀계 환형(cycloolefin) 구조를 도입하여 주사슬 내에 존재하는  $\pi$  전자의 밀도를 감소시켜 CPI 필름을 제조할 수 있다.

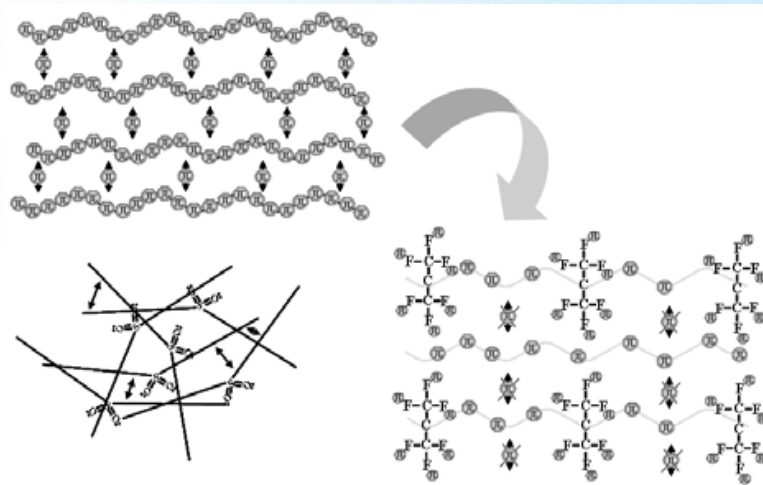


그림 4. CT-complex 감소 가능 구조

## 2.1 무색투명 PI 복합체 필름제조 방법

○ 점토를 사용하여 나노복합재료를 제조하는 방법에는 in-situ 중합법, 용액 intercalation법, 용융 intercalation법이 있다.

1. In-situ 중합법은 유기화점토의 층간에 단량체를 삽입시키고 중합을 거쳐 분산시키는 기술로서 보다 나은 점토의 분산을 가능하나, 반응할 단량체와 점토의 특별 처리 과정이 필요하여 사용하기에는 한계가 있고, 반응할 모노머와 필러가 동일한 용매 속에 잘 분산이 필수적이다. 또한 반응 중에 점토에 의해 고분자 사슬의 성장이 제한을 받는 단점도 지적되고 있다.



## 2.1 무색투명 PI 복합체 필름제조 방법

○ 점토를 사용하여 나노복합재료를 제조하는 방법에는 in-situ 중합법, 용액 intercalation법, 용융 intercalation법이 있다.

2. 용액 intercalation법은 유기화 점토를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 점토의 층간을 침투하여 분산되고 용매를 제거하는 과정 중에 고분자 매트릭스에 점토가 분산하는 방법이다. 그러나 특정 용매에 점토와 고분자가 상용성을 가지고 잘 분산되어야 하는 것이 필수적이며, 용매가 과량으로 사용되면 대량 생산으로 인한 용매 처리가 힘든 단점도 있다.

3. 용융 intercalation법은 용융 상태의 고분자사슬을 실리케이트 층간 사이에 삽입시키고 기계적 혼합하여 점토 층간을 분산시키는 기술이다

### 3. CPI 나노복합체 필름의 특성

○ 물성의 특성을 규명하기 위해 무수물에 여러 가지 다양한 구조의 아민 단량체를 반응시켜 무색투명 PI를 합성되었으며 가장 많이 사용되고 있는 6FDA를 사용하여 물성을 분석하였다.

#### ○ 열적특성

Polyimide	$T_g$ (°C)	$T_D^{ia}$ (°C)	$wt_R^{600b}$ (%)	CTE <sup>c</sup> (ppm/°C)
I	264	503	75	24
II	232	474	61	55
III	255	499	75	46
IV	228	475	67	55
V	228	471	52	52
VI	198	432	51	48

<sup>a</sup> At a 2% initial weight-loss temperature.

<sup>b</sup> Weight percent of residue at 600 °C.

<sup>c</sup> Temperature range of CTE for 1st scan is 50–150 °C.

표 1. 6FDA를 이용한 다양한 CPI 필름의 열적 성질

### 3. CPI 나노복합체 필름의 특성

#### ○ 광학적 성질

Polyimide	Film thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_o^a$ (nm)	500 <sub>nm</sub> <sup>trans.</sup> (%)	Y.I. <sup>b</sup>
I	70	342	98	1.72
II	73	342	98	2.76
III	74	322	98	1.02
IV	72	343	97	1.78
V	70	331	98	0.98
VI	65	310	98	0.98
Kapton <sup>®</sup> 200KN	52	448	18	97.50

<sup>a</sup> Cut off wavelength.

<sup>b</sup> Yellow index.

표 2. 6FDA를 이용한 다양한 CPI 필름의 광학적 성질

### 3. CPI 나노복합체 필름의 특성

#### ○ CPI 나노복합체 필름의 모폴로지

STN를 10 wt%를 분산시킨 복합체의 일정한 부분을 저배율에서 고배율로 확대하면 약 20 nm 두께의 매우 잘 분산된 사진을 얻을 수 있었다. 또한 40 wt%의 STN의 경우에도 일부가 뭉치기는 했지만 대개의 경우에는 약 20 nm 이하의 잘 분산된 결과를 보이고 있다.

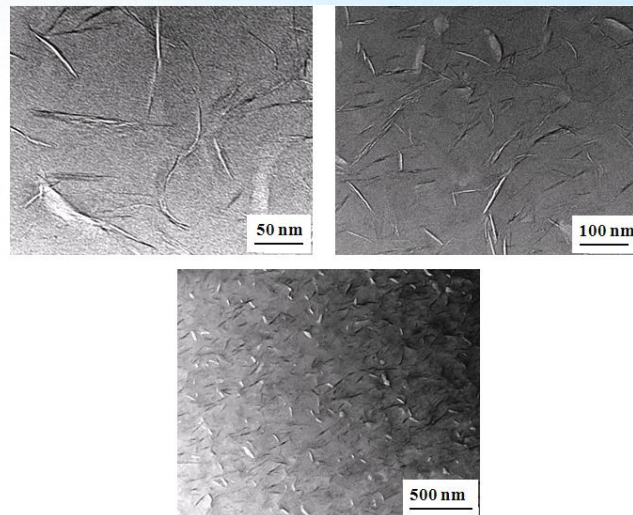


표 2. 6FDA를 이용한 다양한 CPI 필름의 광학적 성질



## 맺음말

○ 무색투명한 성질의 PI 개발은 플렉시블 디스플레이용 고분자 재료를 위해 초점을 맞추어 있으며 광학 투명성 이외에도 열적 성질 및 가스 차단성을 높이기 위해 나노점토를 사용한 나노복합체 필름에 대한 연구를 진행되고 있다. CPI 나노복합체 필름의 물성에서 플렉시블 디스플레이용 소재로서의 상용성을 확인할 수 있었으며 지속적인 연구를 통해 많은 발전이 예상된다.

## 참고문헌

1. M. B. Saeed and M. S. Zhan, Eur. Polym. J., 42, 1844 (2006).
2. X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, Polymer, 44, 2614 (2003).
3. U. K. Min and J. H. Chang, Polymer(Korea), 34, 495 (2010).
4. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, Eur. Polym. J., 46, 246 (2010)
5. J. W. Park, M. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, Macromolecules, 27, 3459 (1994).
6. J. H. Chang, K. M. Park, and I. C. Lee, Polym. Bull., 44, 63(2000).
7. R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, and R. Sato, High Perform. Polym., 13, 561 (2001).
8. Michael A. Meador, Annual Review of Materials Science, 28, 599 (1998).
9. "전자 부품용 플라스틱 : 기술 및 세계 시장 ", BCC Research(2012).
10. "N 스크린 시대를 여는 스마트 TV와 관련 산업 개발동향 시장분석 ", 데이코 산업연구소 (2011).