

유연성 디스플레이 기판 소재용 투명성 폴리이미드의 합성 및 그의 나노복합화에 대한 연구

마승락 · 김용석 · 이재홍 · 김정수* · 김인선** · 원종찬†

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀,

*충남대학교 고분자공학과, ** (주)아이컴포넌트

(2005년 1월 4일 접수, 2005년 2월 18일 채택)

Synthesis and Property of Colorless Polyimide and Its Nanocomposite for Plastic Display Substrate

Seung Lac Ma, Yong Seok Kim, Jae Heung Lee,

Jung Su Kim*, Insun Kim**, and Jong Chan Won†

Polymeric Nanomaterials Lab, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O.Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Polymer Science, Chungnam National University,*

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

***i-Components Co., Ltd., Sungnam, Gyeonggi 463-825, Korea*

(Received January 4, 2005; accepted February 18, 2005)

초록 : 플라스틱 디스플레이 기판용으로 사용하기 위하여 무색, 투명하면서 유연성, roll-to-roll 공정, 내열성과 저 열팽창계수 특성을 갖출 수 있는 폴리이미드에 대한 연구를 하였다. 3,3',4,4'-oxydipthalic anhydride(ODPA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dipthalic anhydride(6FDA), sulfonyldianiline(3-SDA), aminophenoxybenzene(TPE-p, TPE-q, TPE-r)과 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone(m-BAPS) 등을 사용하여 무색 투명한 폴리이미드를 합성하고 광학적 특성을 UV spectrophotometer, colormeter와 hazemeter를 이용하여 측정하였다. 열팽창계수(CTE)를 낮추기 위하여 층상실리케이트로 나노복합화하였다. 무색투명한 폴리이미드 필름은 440 nm에서 89% 이상의 광투과도와 yellow index(YI) 값이 7 이하의 우수한 광학 특성을 보였다. 나노복합화한 폴리이미드 필름은 층상실리케이트가 효과적으로 박리되어 층상실리케이트의 함유량이 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하는 효과를 보였다.

Abstract: We describe a colorless, transparent polyimide films for plastic display substrate which should have heat resistance, roll-to-roll processability and low CTE (coefficient of thermal expansion) property. Colorless polyimides were synthesized from 3,3',4,4'-oxydipthalic anhydride (ODPA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dipthalic anhydride (6FDA) and diamines such as sulfonyldianiline, aminophenoxybenzene (TPE-p, TPE-q, TPE-r) and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone (m-BAPS). Their optical properties were measured by UV spectrophotometer, colormeter and hazemeter. We prepared polyimide/organophilic layered silicate nanocomposite to improve dimension stability. These colorless polyimide films showed UV transmittance by the level upper 89%, at 440 nm and excellent optical property having the value under yellow index (YI)=7. In addition, polyimide nanocomposite films also showed an improvement of CTE value as decreased according to the amount of layered silicate contents.

Keywords: polyimide, organophilic layered silicate, nanocomposite, flexible plastic display substrate, colorless.

1. 서론

방향족 폴리이미드(polyimide; PI)는 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성 등을 갖고 있는 고 내열성 수지로 1960년대에 내열, 난연 특성이 증시되는 항공소재로 개발된 이후 여러 특성의 우수함에 기인하여 현재는 전자부품 소재까지 다양한 용도로 사용되고 있다. 최근에는 디스플레이 분야에서 내열성이 우수한 플라스틱 소재를 사용하여 유리 기판을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 노트북, PDA, 핸드폰 등

에 사용되는 액정 디스플레이(LCD)와 유기 발광 디스플레이(OLED)의 기재로 사용하고 있는 유리기판은 무겁고, 잘 깨지는 단점이 있기 때문에 이러한 무기질 기판을 가볍고 연속공정(roll-to-roll process)이 가능하며 유연성이 있는 플라스틱 기판(flexible plastics display substrate)으로 대체하고자 노력하고 있다.¹⁻³

이러한 플라스틱 기판 소재로서는 폴리카보네이트(polycarbonate; PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate; PET), 폴리 에테르설폰(polyethersulfone; PES), 환형 폴리올레핀 공중합체(cyclic olefin copolymer; COC) 등이 일부 사용되고 있다. 그러나 플라스틱 기판으로 유리기판을 대체하려면 투명성, 기계적강성, 내화학성 뿐만 아니라, 디스플레이를 제작하기 위한 조건인 고온 증착 공정을

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jcwon@kricr.re.kr

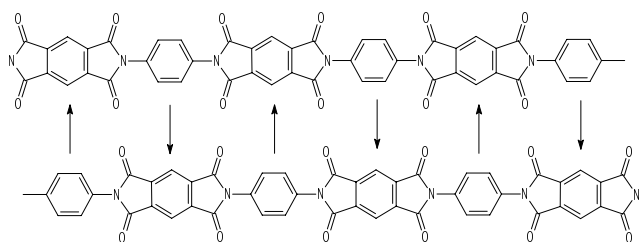


Figure 1. Conjugated structure of fully aromatic polyimide(PMDA-PDA).

거쳐야 하기 때문에 150에서 250 °C까지 견딜 수 있는 내열성 및 치수안정성 또한 필요하다. 그러므로 이러한 물성을 만족하는 우수한 성능의 신규 고분자 소재의 개발이 요구된다.⁴

일반적으로 방향족 폴리이미드는 내열성이 우수한 반면 플라스틱 기관소재로서 적용하기에 부적합한 색을 띠고 있으므로 디스플레이용 기관 소재로 사용하기 위해서는 이와 같은 단점을 극복할 수 있는 접근이 필요하다.

방향족 폴리이미드 고유의 색은 Figure 1에서처럼 폴리이미드 주사슬에 위치한 π 전자들의 공액시스템(conjugated system)에 기인한 폴리이미드의 분자내 및 사슬간의 전하전이복합화(charge transfer complex; CT-complex)에 의해 가시 광선 영역의 550 nm 부근의 빛을 주로 흡수하기 때문에 나타난다. 따라서 폴리이미드의 CT-complex 효과를 감소하기 위한 연구들이 진행되어 왔다.

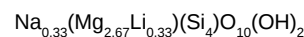
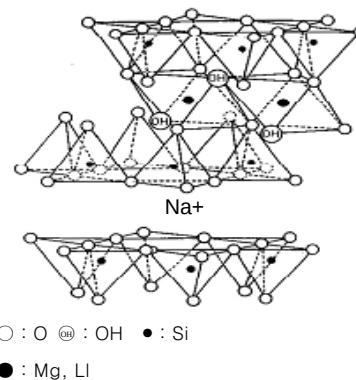
또한, 디스플레이 기관용 수지의 다른 요구 물성은 낮은 열팽창성과 기계투과도이다. 이는 LCD 및 OLED 등에 사용하는 재료들을 적층하여 사용 시 기관의 열팽창에 따른 영향이 있고, 수분 및 산소에 민감하게 반응하는 재료가 많음에 기인한다.⁵⁻¹¹

위와 같은 배경을 바탕으로 본 연구에서는 내열성을 기본으로 무색 투명성 및 열팽창계수 특성이 우수한 폴리이미드 필름을 제조하는 것을 목표로 연구를 수행하였다.

우선 내열성이 우수하고 무색 투명한 폴리이미드를 제조하기 위하여 폴리이미드 주사슬 내에 설폰기(-SO₂-), 에테르기, 헥사플루오로이소프로필리덴기 등과 같은 강력한 전자끌개기(electron withdrawing group)를 도입하거나 혹은 폴리이미드 주사슬간의 상호작용을 효과적으로 방해할 수 있는 굽힘구조(kinked structure)를 가지는 단량체를 도입하는 방법을 행하였다. 에테르기, 헥사플루오로이소프로필리덴기 등이 도입된 디안하이드라이드와 설폰기에테르기 등이 도입된 디아민계 방향족 단량체들을 선택하고, 이를 2성분 및 3성분계 조성으로 중합하였다. 이를 통하여 고분자량화가 가능하며, 광투과도 및 무색 투명한 특성이 우수한 시스템에 관한 연구를 진행하였다. 또한 합성 스펙타이트를 이용한 나노복합화를 실시하였으며 제조된 나노복합화 폴리이미드 용액은 필름상으로 제조하여 가열에 의해 이미드화하여 XRD와 TEM으로 박리 정도를 확인하였다. 그리고 층상 실리케이트의 함량에 따른 열팽창계수(coefficient of thermal expansion; CTE)의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료



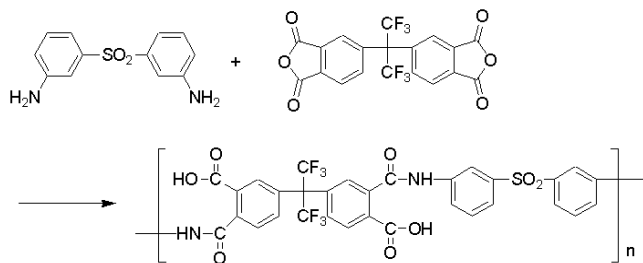
STN	SPN
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Trioctyl methyl ammonium	Polyoxy propylene methyl diethyl ammonium

Figure 2. Lucentite structure and alkyl ammonium salt for organophilic layered silicate of STN and SPN.

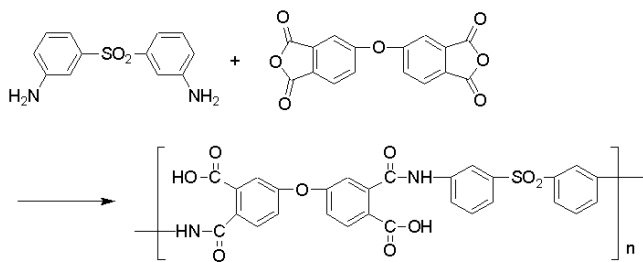
폴리아믹산을 합성하기 위한 이무수물 단량체로 사용한 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA) 및 3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA)는 각각 승화 및 acetic anhydride에 2차례 재결정하여 정제하였으며, 3,3'-sulfonyldianiline(3-SDA) 및 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone(m-BAPS)을 비롯한 9종의 디아민 단량체들은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. *N,N'*-dimethylacetamide(DMAC, Junsei Chem.) 및 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Junsei Chem.)은 CaH₂ 하에서 감압 증류하여 정제하였다. 또한 나노복합화 필름을 제조하기 위한 합성 스펙타이트는 일본 CO-OP Chemical Co. Ltd.의 STN, SPN을 구입하여 사용하였다. 합성스펙타이트 구조 및 개질에 사용된 친유기화제를 Figure 2에 나타내었다.

2.2 기기

폴리아믹산 및 폴리이미드의 합성은 FT-IR spectroscopy에 의해 확인하였다. 폴리아믹산의 고유점도는 DMAc 용매에서 0.5 g/dL로 희석하고 Cannon Fenske 점도계를 이용하여 30 °C에서 측정하였다. 가시광선 영역에서의 광투과도를 측정하기 위하여 Agilent사의 UV-visible spectroscopy(Model ; 8453 optics)를 사용하여 노란색이 검출되는 파장인 440 nm에서 측정을 하였으며 yellow index는 HunterLab사의 Color QUEST II를 사용하여 ASTM D 1925 (Yellowness Index of Plastics), ASTM E 308(Computing the Colors of Objects by Using The CIE System)의 방법으로 측정하였다. Haze는 Nippon Denshoku사의 300 A Hazemeter를 사용하여 ASTM D1003 방법에 의해 측정하였다. 모든 시편은 필름 상태로 제조하여 측정하였다. 열적 특성으로서 유리전이온도(*T_g*) 및 열팽창계수(CTE)는 각각 열시차분석장치(DSC) 및 열기계분석장치(TMA)를 이용하여 승온속도는 10 °C/min으로 질소 분위기 하에서 측정하였다. 폴리이미드 나노복합화 필름 내에서 층상 실리케이트의 삽입(interpolation) 및 박리(exfoliation)



Scheme 1. Reaction of 6FDA/3-SDA poly(amic acid)(F-3S).



Scheme 2. Synthesis of ODPA/3-SDA poly(amic acid) (O-3S).

여부는 XRD(Rigaku D/MAX-IIIB X-Ray Diffractometer)와 TEM(Hitachi H-7600)으로 확인하였다.

2.3 폴리아미산의 합성

2.3.1 6FDA/3-SDA Poly(amic acid)(F-3S)의 합성

교반기가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3-SDA 7.449 g(0.03 mol)과 정제된 DMAc 83.108 g을 넣고 상온, 질소 기류 하에서 교반하여 완전히 용해한 후 6-FDA 13.328 g(0.03 mol)을 투입하였다. 이때 전체 고형분은 20 wt%이 되도록 조절하였으며 실온에서 12시간 동안 반응하였다. 합성된 폴리아미산의 점도를 측정된 결과 0.38 dL/g의 고유점도를 가지는 F-3S 폴리아미산이 합성되었음을 확인하였다(Scheme 1).

2.3.2 ODPA/3-SDA Poly(amic acid)(O-3S)의 합성

교반기가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3-SDA 7.449 g(0.03 mol)과 정제된 DMAc 66.988 g을 넣고 상온, 질소 기류 하에서 교반하여 완전히 용해한 후 ODPA 9.307 g(0.03 mol)을 첨가하여 12시간 동안 실온에서 반응하였다. 합성된 폴리아미산의 점도를 측정된 결과 0.53 dL/g의 고유점도를 가지는 O-3S 폴리아미산이 합성되었음을 확인하였다(Scheme 2).

상기와 동일한 반응조건에서 이무수물을 각각 6-FDA와 ODPA로 하여 Table 1에 나타난 것과 같은 다양한 디아민을 조합하여 2 성분계 폴리아미산을 합성하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

2.3.3 6FDA/3-SDA/m-BAPS = 100/50/50 Poly(amic acid)(FSBA-4)의 합성

교반기가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3-SDA 3.973 g(0.016 mol)과 m-BAPS 6.920 g(0.016 mol)을 정제된 DMAc 100.431 g와 함께 넣고 상온, 질소 기류하에서 교반하여 완전히 용해한 후 6-FDA 14.216 g(0.032 mol)을 첨가하여 고형분이 20 wt%가 되도록 하여 12시간 반응하였다. 합성된 폴리아미산의 점도를 측정된 결과 0.50 dL/g의 고유점도를 가지는 폴리아미산(FSBA-4)이 합성되었음을 확인하였다(Scheme 3).

Table 1. Chemical Structures of Various Diamines

Abbreviation	Chemical structure
3-SDA	
4-SDA	
3-HFDA	
4-HFDA	
TPE-P	
TPE-Q	
TPE-R	
m-BAPS	
p-BAPS	
BAPP	
HF4BAPP	

Table 2. Sample Codes and Inherent Viscosities of Poly(amic acid)s

Sample Code	Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	Sample Code	Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)
F-3S		3-SDA	0.11	O-3HFD		3-SDA	0.41
F-4S		4-SDA	0.24	O-4S		4-SDA	0.22
F-3HFD		3-HFDA	0.29	O-3HFD		3-HFDA	0.37
F-4HFD		4-HFDA	0.31	O-4HFD		4-HFDA	0.35
F-TP		TPE-P	0.87	O-TP		TPE-P	0.87
F-TQ	6FDA	TPE-Q	2.23	O-TQ	ODPA	TPE-Q	2.38
F-TR		TPE-R	2.37	O-TR		TPE-R	2.51
F-3BA		m-BAPS	1.06	O-3BA		m-BAPS	0.89
F-4BA		p-BAPS	0.78	O-4BA		p-BAPS	0.69
F-BAP		BAPP	0.81	O-BAP		BAPP	0.77
F-HFBAP		HF4BAPP	0.83	O-HFBAP		HF4BAPP	0.78

η_{inh} = Inherent viscosity in DMAc, 0.5 g/dL at 30 °C.

2.3.4 ODPA/3-SDA/m-BAPS = 100/50/50 Poly(amic acid) (OSBA-4)의 합성

교반기가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3-SDA 3.973 g(0.016 mol)과 m-BAPS 6.920 g(0.016 mol)을 정제된 DMAc 84.560 g과 함께 넣고 상온 조건, 질소 기류하에서 교반하여 완전히 용해한 후 ODPA 10.247 g(0.032 mol)을 첨가하여 고형분이 20 wt%가 되도록 하여

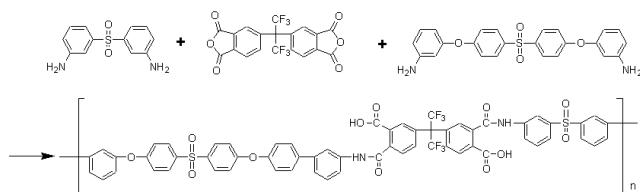
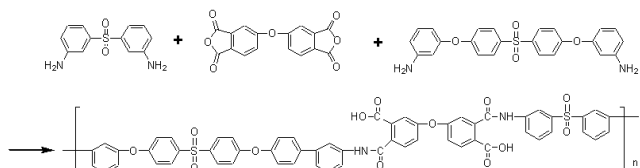

Scheme 3. Synthesis of 6FDA/3-SDA/m-BAPS poly(amic acid) (FSBA-4).

Scheme 4. Synthesis of ODPA/3-SDA/m-BAPS poly(amic acid) (OSBA-4).

Table 3. Sample Codes of 3-Component Poly(amic acid) Copolymer according to Molar Ratio of 3-SDA and m-BAPS

Sample code	Molar ratio		Inherent viscosity (dL/g)
	Dianhydride	3-SDA : m-BAPS	
FSBA-1	6FDA (100)	100 : 0	0.11
FSBA-2		90 : 10	0.32
FSBA-3		70 : 30	0.35
FSBA-4		50 : 50	0.50
FSBA-5		0 : 100	1.06
OSBA-1	ODPA (100)	100 : 0	0.41
OSBA-2		90 : 10	0.57
OSBA-3		70 : 30	0.61
OSBA-4		50 : 50	0.69
OSBA-5		0 : 100	0.89

12시간 반응하였다. 합성된 폴리아미드산의 점도를 측정된 결과 0.69 dL/g의 고유점도를 가지는 폴리아미드산(OSBA-4)이 합성되었음을 확인하였다(Scheme 4).

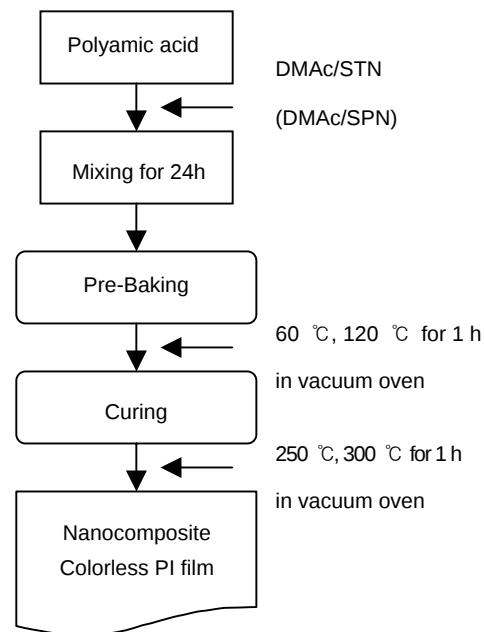
상기와 동일한 반응조건에서 이무수물을 각각 6-FDA와 ODPA로 하여 3-SDA와 m-BAPS의 성분비를 조절하여 Table 3에 나타난 것과 같은 다양한 조성비를 가지는 3성분계 폴리아미드산 공중합체를 합성하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

2.3.5 폴리이미드 필름의 제조

2성분계와 3성분계로 합성한 고형분 20 wt%의 폴리아미드산 용액을 Film Applicator와 Doctor's Blade를 이용하여 각각 Quartz Plate 위에 도포하는 용액주형(solvent casting) 방법을 이용하여 원하는 두께로 제작하였다. 질소분위기의 고온용 오븐에서 60 °C, 1시간, 120 °C에서 1시간, 250 °C에서 1시간, 300 °C에서 30분 동안 단계적으로 열처리하여 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제조하였다.

2.3.6 폴리이미드/층상실리케이트 나노복합화 필름의 제조

친유기화된 합성 스택타이트인 층상실리케이트 STN, SPN을 폴리아미드산 합성 용매와 동일한 용매인 DMAc에 폴리아미드산의 고형분에 대해 무게비가 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 그리고 9 wt%가 되도록 각각 24시간 동안 분산하였다. 분산된 용액들을 미리 준비된 폴리아미드산 용액과 각각 혼합하여 24시간 동안 기계식 교반기로 격렬히


Scheme 5. The schematic preparation procedure of the polyimide/organophilic layered silicate nanocomposite film.

교반하였다. 용액 블렌드법으로 제조된 폴리아미드산 나노복합용액을 Scheme 5에 제시된 조건으로 최종 필름의 두께가 100 μm 이상이 되도록 캐스팅하고 고온용 오븐에서 가열하여 폴리이미드/층상실리케이트 나노복합화 필름을 제조하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 다양한 관능기가 도입된 방향족 단량체를 조합한 2성분계 및 3성분계의 폴리아미드산을 합성하고 이를 열적으로 탈수고리화한 폴리이미드 필름을 제조하였다. 제조한 필름의 투명도 및 YI 특성을 측정하여 단량체의 구조에 따른 필름의 색 및 분자량에 관한 연관성을 조사하였다. 또한, 앞서 제조된 폴리아미드산과 합성 스택타이트를 나노복합화하여 폴리이미드 나노복합화 필름을 제조하였으며, 이들 폴리이미드 나노복합화 필름의 열팽창 특성을 나노복합화의 관점에서 고찰하였다.

3.1 2성분계 폴리이미드 필름의 제조

이무수물 단량체로는 6-FDA 및 ODPA를 사용하였으며, Table 1에 제시한 바와 같이 다양한 구조를 가지는 11 종류의 방향족 디아민을 선택하고 동 당량의 단량체를 실온에서 12시간 동안 비양성자성 극성 용매(aprotic polar solvent)인 DMAc를 증합용매로 사용하여 용액 중합을 통하여 폴리아미드산을 제조하였다. 합성된 22 종류의 2성분계 폴리아미드산의 코드 및 고유점도를 Table 2에 정리하였다. 폴리아미드산들은 폴리이미드 필름을 만드는 과정에서 미반응 디아민이나 폴리아미드산의 말단의 아민 구조나 기타 불순물 등이 공기 중에서 산화되어 색을 나타낼 수 있으므로 산소가 완전히 차단된 고온용 오븐에서 열이미드화 과정을 통하여 폴리이미드 필름을 제조하였다. Table 4는 같은 이무수물에 대하여 디아민의 종류가 다를 경우에 대한 광학적 특성의 변화를 나타낸 것으로 이무수물의 관능기에 차이에 의한 결과를 나타내었다. -CF₃기를 함

Table 4. Optical Properties of 2-Component Colorless PI Films

Sample code	^a UV trans.(%)	^b Yellow index	Sample code	^a UV trans.(%)	^b Yellow index
F-3S	91	1.2	O-3S	89	1.7
F-4S	88	3.4	O-4S	88	6.3
F-3HFD	85	4.8	O-3HFD	79	3.1
F-4HFD	82	6.9	O-4HFD	89	5.5
F-TP	89	3.9	O-TP	82	4.2
F-TQ	82	5.5	O-TQ	81	17.1
F-TR	79	6.9	O-TR	79	19.2
F-3BA	88	7.0	O-3BA	87	4.8
F-4BA	86	9.1	O-4BA	71	11.2
F-BAP	74	17.2	O-BAP	71	18.8
F-HFBAP	76	10.0	O-HFBAP	72	12.3

^a UV-Transmittance measured at 440 nm.^b YI measured by ASTM D 1925, E 308. All films thickness ; 200 μ m.

유한 6FDA한 경우가 에테르기를 함유한 ODPA를 사용하였을 경우 보다 사용한 디아민에 따라서 YI 값이 최소 0.5에서 최대 11.6 이상 감소하여 나타났으며 광투과도는 최소 1%에서 최대 5% 이상으로 증가하였다. 또한 같은 이무수물에 대하여 입체 이성질적으로 p-위치보다 m-위치에 아민기가 위치하였을 경우가 상대적으로 사슬간의 CT-complex가 일어날 확률이 줄어들어 m-위치의 디아민에 의한 중합체의 YI 값이 평균 2 이상 감소함을 확인하였다. 같은 종류의 이무수물을 사용하였을 경우 CT-complex를 차단해줄 수 있는 디아민내의 관능기에 따라서도 그 광학적 특성이 $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 의 순으로 향상됨을 확인하였다. 이와 같은 실험 결과로 $-\text{SO}_2$ 작용기가 폴리이미드의 공액 구조를 효과적으로 차단해줄 수 있음을 알 수 있었다. 위의 결과에 의하여 6FDA와 ODPA에 디아민으로써 3-SDA를 사용한 F-3S와 O-3S가 YI가 2이하, 광투과도가 89% 이상인 무색 투명한 폴리이미드 필름 제조가 가능하였다. 한편 반응용매의 선택 및 정제도 중요한 요소로 작용한다. 반응용매로는 여러 가지가 사용될 수 있으나 DMAc나 NMP 혹은 m-cresol에서 반응하는 것이 고분자량의 중합체를 얻을 수 있으나 NMP나 m-cresol은 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 열경화 과정에서 노란 색이나 갈색을 나타낼 수 있으므로 적합한 용매로는 DMAc라고 보고된 바 있다.¹²

3.2.3성분계 폴리이미드 필름의 제조

Table 4의 2성분계 폴리이미드 필름 중 F-3S, F-4S 등은 플라스틱관 소재로 쓸 수 있는 광학적 특성을 만족하지만 합성된 폴리이미드의 고유점도가 0.3 dL/g 이하로서 고중합도의 폴리이미드를 얻기가 어려워 필름으로 제작하였을 경우 딱딱하고 부러지기 쉬운(brittle) 단점이 있다. 이는 6FDA의 카보닐카본(carbonyl carbon)이 아민에 대하여 친전자체(electrophile)로 작용할 수 있는 척도인 활성화에너지(E_a)가 매우 작고 또한 3-SDA나 3-HFDA의 반응속도상수(k)가 0.0022($\text{mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$) 이하로써 이들의 반응성 또한 상당히 낮기 때문이다. 그러므로 본 연구에서는 상대적으로 반응성이 큰 단량체인 m-BAPS를 제 3의 성분으로 하여 3-SDA와 동시에 사용하여 6-FDA 또는 ODPA와 중합시키는 공중합을 행하였다. 공중합은 두 디아민 단량체의 비율에 따라 각각 합성하였으며 m-BAPS의 함량이 증가할수록 고유점도 값이 증가함을 확인하였다(Table 3).

이렇게 고유점도가 증가한 폴리이미드 용액은 산화 등을 막기

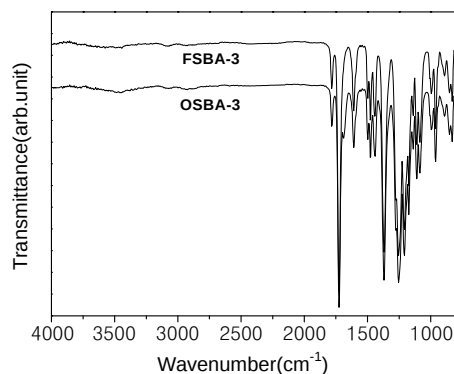
위하여 2성분계 폴리이미드 필름제작 과정과 동일하게 산소가 차단된 고온용 오븐에서 열적 이미드화에 의하여 0.2 mm의 두께로 필름을 제조하였다. Table 5는 Table 3의 비율로 합성된 폴리이미드 용액을 제막과정을 통하여 폴리이미드 필름으로 제조한 후 광학적 특성을 조사한 것이다. 또한 이의 IR을 분석한 결과 Figure 3의 IR-spectrum에서 1776 cm^{-1} 의 symmetric C=O stretching in imide, 1400 cm^{-1} 의 C-N-C, 1370 cm^{-1} 의 C-H stretching, 1380 cm^{-1} 의 imide ring 밴드가 나타나 제조한 폴리이미드 필름이 완전히 이미드화되었음을 확인하였다.

Table 5는 m-BAPS의 함량에 따른 광학적 특성을 나타낸 결과로 m-BAPS의 함량이 증가함에 따라서 광투과도는 Figures 4와 5에서처럼 큰 변화는 없지만 YI 값은 m-BAPS의 함량이 10% 증가함에 따라서 같은 비율로 증가함을 알 수 있다. YI 값을 기준으로 하면 7 이하를 무색 투명한 폴리이미드라고 할 수 있으므로^{12,13} FSBA-1, FSBA-2, FSBA-3 및 OSBA-1의 경우가 실제 플라스틱 기판용으로 사용하기에 적합한 비율이라고 할 수 있다.

또한 광학적 특성과 동시에 이의 내열성 또한 플라스틱 기판의 활용척도로서 중요하다고 할 수 있다. DSC로 상전이현상을 분석한 결과 Figures 6과 7에서처럼 6FDA계로 제작한 삼성분계 폴리이미드 필름은 m-BAPS의 함량에 따라서 약 235~285 $^{\circ}\text{C}$, ODPA계를 사용한 경우는 약 230~275 $^{\circ}\text{C}$ 의 유리전이온도 분포를 관찰하였다. 6FDA계의 경우 FSBA-1, FSBA-2, FSBA-3과 ODPA계의 경우 OSBA-1, OSBA-2의 T_g 가 250 $^{\circ}\text{C}$ 이상이며 광학적 특성과 내열성 필름의 형성의 용이한 특성을 모두 만족하였다.

Table 5. Optical Properties of 3-Component Colorless PI Films

Polymer code	^a UV transmittance(%)	^b Yellow index
FSBA-1	89	3.3
FSBA-2	88	4.9
FSBA-3	86	6.5
FSBA-4	87	8.3
FSBA-5	84	14.0
OSBA-1	88	6.8
OSBA-2	85	8.4
OSBA-3	86	9.8
OSBA-4	87	11.0
OSBA-5	84	18.7

^a UV-Transmittance measured at 440 nm.^b YI measured by ASTM D 1925, E 308. All films thickness; 200 μ m.**Figure 3. IR-spectra of FBAS-3 and OBAS-3.**

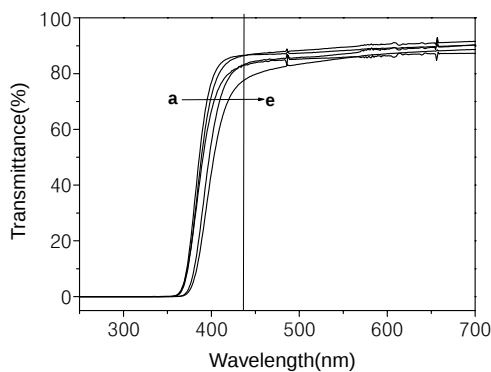


Figure 4. UV transmittance of FSBA series; (a) FSBA-1, (b) FSBA-2, (c) FSBA-3, (d) FSBA-4, and (e) FSBA-5.

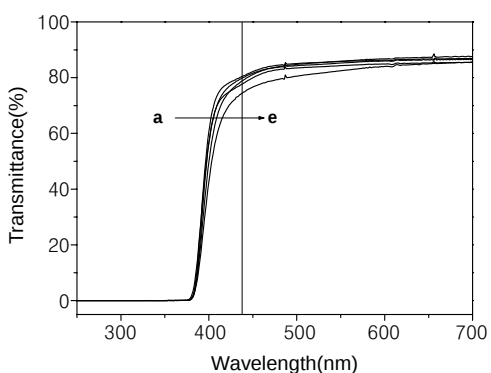


Figure 5. UV transmittance of OSBA series; (a) OSBA-1, (b) OSBA-2, (c) OSBA-3, (d) OSBA-4, and (e) OSBA-5.

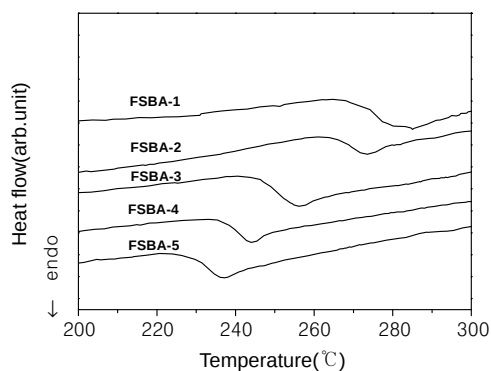


Figure 6. DSC thermograms of FSBA series.

특히 FSBA-1과 FSBA-2의 조성으로 최소 광투과도 86% 이상, YI 5 이하, T_g 257 °C 이상의 내열성 디스플레이용 기관 제조가 가능함을 확인하였다.

3.3 폴리이미드(PI)/층상실리케이트 나노복합화 필름

Figure 1과 같이 알킬암모늄염으로 개질된 합성스멕타이트(synthetic smectite)의 종류인 STN과 SPN을 사용하여 용액블렌드법을 통하여 폴리이미산 나노복합용액을 제조하였고, 필름 캐스팅 및 열처리 과정을 통하여 여러가지 종류의 폴리이미드/합성 스멕타이트 나노복합 필름을 제조하였다. Table 6에 나타난 바와 같이 SPN의 함량비가 증가할수록 광투과도는 감소하였고 YI 및 Haze는 일정 비율

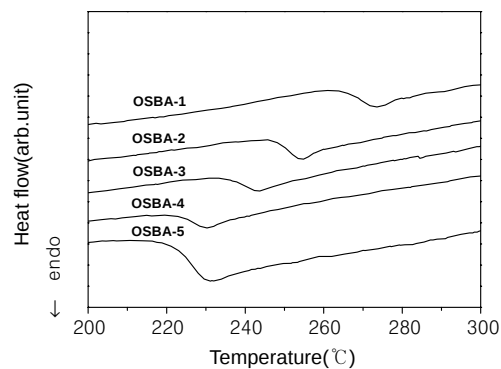


Figure 7. DSC thermograms of OSBA series.

Table 6. Optical Properties of Colorless PI Nanocomposite Films

^a Polymer code	UV-transmittance (at 440nm) (%)	Haze (%)	Yellow index
FSBA3-ST0.25	84	0.79	4.9
FSBA3-0.5	83	0.91	5.2
FSBA3-ST1	80	1.20	6.4
FSBA3-ST3	80	1.57	7.4
FSBA3-ST5	76	2.04	10.3
FSBA3-ST7	76	2.25	11.1
FSBA3-ST9	73	3.31	11.5
FSBA3-SP1	67	6.90	10.4
FSBA3-SP3	24	33.40	11.5
FSBA3-SP5	16	47.35	12.4
FSBA3-SP7	16	44.65	17.6
FSBA3-SP9	10	53.16	20.1

^a Polymer code 6FDA(m-BAPS)/3-SDA/STN 0.25~9 wt% and SPN 1~9 wt%.

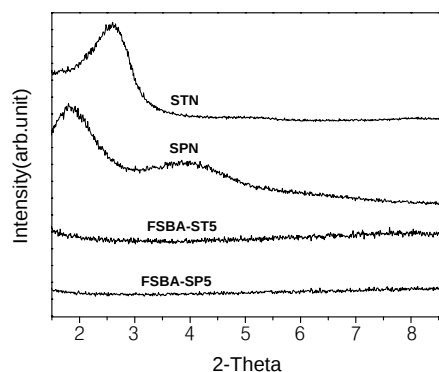


Figure 8. X-ray diffraction of STN, SPN, FSBA-ST5, and FSBA-SP5.

로 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 Figure 8의 XRD에서는 완전 박리된 것처럼 보이지만 TEM으로 관찰한 결과 층상 구조를 이루는 판들이 부분적으로 완전 박리가 되지 않고 2~3개가 겹쳐있는 구조를 하고 있는 것이 존재하기 때문이다(Figure 9).

Figure 10은 0.25~3%까지의 STN의 함량 비에 따른 열팽창계수(CTE)의 변화를 조사한 것으로 CTE 값은 STN의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 판상 구조를 갖는 층상 실리케이트들이 증가함에 따라 STN의 판상 구조가 폴리이미드 필름내에 박리되어 존재하므로 나노복합화된 구조에 의해 무기물 판상 구조에 의해 열팽창을 억제하는 효과가 발현되었기 때문으로 추측된다.¹⁴⁻¹⁸

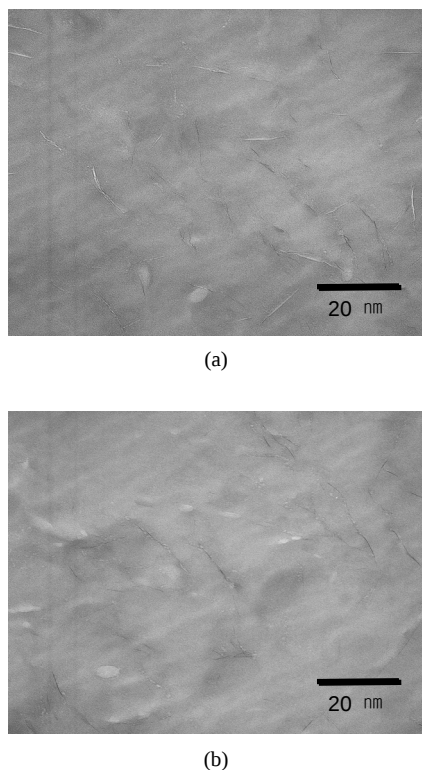


Figure 9. TEM images of (a) FSBA-ST5, and (b) FSBA-SP5.

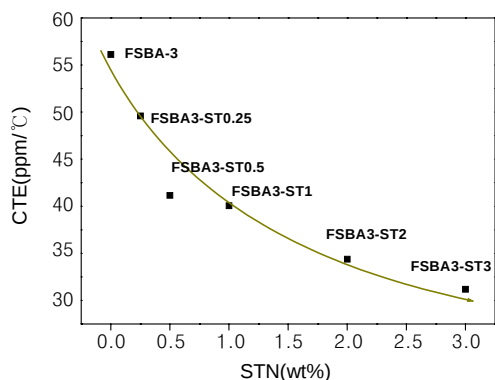


Figure 10. Effect of organophilic layered silicate(STN) on the CTE of polyimide/STN nanocomposites.

4. 결론

방향족 폴리이미드는 사슬내와 사슬간과 상호 작용에 의해 형성되는 CT-complex 때문에 특유의 색을 띠게 된다. 따라서 무색 투명한 플라스틱 기관으로 사용하기 위해서는 CT-complex 효과를 없애줄 수 있는 관능기가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 방향족 벤젠 고리 사이에서 π 전자가 공액구조를 이루지 못하게 하기 위

하여 설펜기($-\text{SO}_2-$), 에테르기($-\text{O}-$), 헥사플루오로이소프로필리텐기($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$) 등이 도입된 단량체들을 사용하여 무색 투명한 특성을 나타내는 폴리이미드를 합성하였다. 6FDA/3-SDA/m-BAPS 조합에 의한 3성분계 폴리이미드를 합성하여 유리전이온도 257°C 이상의 내열성과 $200\ \mu\text{m}$ 이상의 두께에서도 YI 7이하, 최소 광투과도 86% 이상의 우수한 광학 특성을 갖는 무색 투명한 폴리이미드 필름을 제작하였다. 또한 기관 소재로 사용하기 위한 중요한 특성의 하나인 열팽창성을 감소시키기 위해 층상실리케이트와 폴리이미드를 나노복합화하였다. 친유기화된 층상실리케이트는 STN의 경우 3%까지 완전 박리가 되었다. 층상 실리케이트의 함량이 증가할수록 판상 구조를 가진 실리케이트들이 폴리이미드내에 완전 박리하여 폴리이미드 필름의 열팽창성을 억제하는 효과를 보여 CTE가 일정 비율로 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글 : 이 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-03-K18-01-004-3-0)지원으로 수행되었으며 기초과학지원연구원의 TEM을 사용하여 나노복합화를 관찰하였기에 이에 감사합니다.

참고문헌

1. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimide*, Blackie and Sons, Glasgow, 1991.
2. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Ed., *Polyimide: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1 and 2, 1984.
3. H. Satou and D. Makino, *Polyimides for Electric Applications*, Hitachi Chemical Co., Ltd., Ibaraki, 1993.
4. H. Lim, C. M. Bac, Y. K. Kim, C. H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Synthetic Metal*, **135**, 49 (2003).
5. F. Y. Tsai, D. R. Harding, S. H. Chen, and T. N. Blanton, *Polymer*, **44**, 995 (2003).
6. Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, and K. Mori, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002).
7. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Reactive & Functional Polymers*, **30**, 55 (1996).
8. H. Seino, T. Sakai, A. Mochizuki, and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **11**, 255 (1999).
9. C-P. Yang, S-H. Hsiao, and K-H. Chen, *Polymer*, **43**, 5095 (2002).
10. C-P. Yang, S-H. Hsiao, and K-H. Chen, *Polymer*, **44**, 7067 (2003).
11. H-J. Xu, J. Yin, Y. He, J-H. Fang, Z-H. Zhu, and Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1605 (1998).
12. A. K. St. Clair, and T. L. St. Clair, U.S. Patent 4,603,061 (1986).
13. A. K. St. Clair, and T. L. St. Clair, U.S. Patent 4,595,548 (1986).
14. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **26**, 375 (2002).
15. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**, 228 (2000).
16. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
17. M. Okamoto, S. Morita, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, *Polymer*, **42**, 1201 (2001).
18. H. Tyan, Y. Liu, and K. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).