

유연 기판 소재로 응용을 위한 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 치수안정성 연구

김재현 · 허혜영* · 정태형* · 한준희* · 강호종†

광 에너지소재연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *SKC(주)

(2009년 3월 17일 접수, 2009년 4월 24일 수정, 2009년 4월 27일 채택)

Dimensional Stability of Poly(ethylene/propylene naphthalate) as a Flexible Substrate Application

Jaehyun Kim, Hye Young Heo*, Tae Hyoung Jung*, Joon Hee Han*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

*SKC Central R&D Center, 911, Jeongja-1 dong,

Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-301, Korea

(Received March 17, 2009; Revised April 24, 2009; Accepted April 27, 2009)

초록: 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 공중합체를 합성하기 위하여 에틸렌글리콜과 함께 1,3-프로판디올을 혼합 사용하여 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)를 합성하고 이를 유연 기판 소재로 적용하기 위한 물성을 살펴보았다. NMR 실험 결과, 에틸렌과 프로필렌 segment가 함께 공존하는 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)가 합성되었음을 확인하였다. 에틸렌과 함께 프로필렌 segment가 존재하는 경우 합성된 폴리에스터의 결정화가 일어나지 않으며 유리전이온도와 열분해온도는 감소함을 알 수 있다. 합성된 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 주사슬에 에틸렌 보다 상대적으로 긴 프로필렌이 공존함에 따라 주사슬 배향이 어려워 열팽창계수가 감소함에 따라 합성 시 1,3-프로판디올 첨가에 따른 다소간의 내열온도 감소에도 저수축 유연기판 소재로 적용 가능함을 알 수 있었다.

Abstract: The 1,3-propane diol has been introduced as a co-monomer with ethylene glycol to polymerize the poly(ethylene/propylene naphthalate) in order to improve the dimensional stability of poly(ethylene naphthalate) for a possible flexible substrate material. Based on ^1H -NMR results, it was found that poly(ethylene/propylene naphthalate) has been synthesised successfully. Introducing 1,3-propane diol resulted in the amorphous state in polyester as well as lowering of glass transition and thermal degradation temperature. Coexisting relatively longer propylene segment compared with ethylene in synthesized polyester caused less orientation behavior and reducing thermal expansion coefficient. This is a promising result for poly(ethylene/propylene naphthalate) to apply a flexible substrate.

Keywords: poly(ethylene/propylene naphthalate), coefficient of thermal expansion, flexible substrate.

서 론

광전자 소자인 유기 고체조명과 유기 태양전지의 기판으로 사용되는 유리를 고분자 필름으로 대체하여 유연한(flexible) 광전자 소자를 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁶ 유연기판을 사용하여 제조된 소자는 기존 소자에 비하여 얇고 경량화가 가능하며, 유연성으로 인하여 모양의 다양성을 소자에 부가할 수 있으며, roll to roll 공정이 가능하여 소자의 생산성을 최대화할 수 있는 장점이 있다.

유연기판 소재로 사용되는 고분자 필름 소재로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET),^{7,8} 폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN),^{9,10} 사이클로올레핀 공중합체(COC),^{11,12} 폴리카보네이트(PC)와¹³⁻¹⁶ 폴리에테

실폰(PES)과¹⁷ 같은 엔지니어링 고분자 필름이 사용되어지고 있다. 이러한 필름을 유연기판으로 사용하기 위해서는 투명전극 증착 시 투명전극의 전도도를 최대화하기 위한 고온 가공을 견딜 수 있는 내열성과 아울러 증착 시 열팽창을 최소화할 수 있는 낮은 열팽창계수, 그리고 350–800 nm 영역에서 80% 이상의 투과율을 갖는 투명성이 요구되어지고 있다.

PEN은 PET에 비하여 우수한 내열성으로 인하여 유연기판소재로 상대적 인 우수성을 가지나 가공 시 결정화에 의한 위상차 변화가 크며 이로 인한 투명성 저하와 열팽창계수의 증가가 문제점으로 지적되고 있다. 본 연구에서는 PEN의 축합 반응 시 사용되는 에틸렌 글리콜(EG)과 함께 1,3-프로판디올(PD)을 나프탈렌디카르복실산(NDC)과 함께 중합하여 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)를 합성하고 이의 유연기판으로서의 열적특성, 배향특성, 그리고 치수안정성 등을 살펴보고자 한다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dku.edu

실 험

유연기판용 폴리에스테르를 제조하기 위하여 스테렌스 단량체 제조 반응기에 나프탈렌디카르복실산(BP chemical)과 에틸렌 글리콜(롯데유화)을 물 비로 2:1, 이와 함께 에틸렌 글리콜 대신 에틸렌 글리콜과 1,3-프로판 디올(Dupont) 혼합물을 물 비로 4:1, 3:2, 2:3, 1:4로 혼합하여 사용하였다. 먼저 NDC에 혼합 알코올을 155 °C로 승온시킨 후 촉매로 n-부탄올(Junsei chemical)에 희석시킨 테트라부틸렌 티타네이트(Dupont)를 NDC 대비 0.03 중량%를 투입하여 120분간 220 °C까지 승온하여 1,3-프로판디올을 먼저 반응시킨 후 촉매로 에틸렌 글리콜에 용해한 망간아세테이트를 NDC 대비 0.03 중량%로 투입하여 에틸렌 글리콜을 추가 반응시킨 다음 열안정제로 인산을 NDC 대비 0.04 중량% 투입하여 약 10분 교반하여 단량체를 얻었다. EG만을 사용하는 순수 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 합성의 경우, 두 번째 단계만으로 단량체를 제조하였다. 얻어진 단량체들은 중합 반응기로 이송하여 280 °C로 승온하면서 서서히 진공을 걸어 약 120분간 반응하여 폴리(에틸렌 나프탈레이트)와 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)를 얻었다.

제조된 폴리에스테르의 합성 여부를 확인하기 위하여 Varian사 200 MHz ^1H -NMR을 사용하여 8.0, 8.9 ppm의 나프탈레이트의 H moiety에 기인하는 피크와 4.9, 2.3 ppm에 에틸렌의 H moiety와 4.8, 2.3, 2.5 ppm에 프로필렌의 H moiety에 기인하는 피크를 상대 비교함으로써 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 합성을 확인하였다.

합성 폴리에스테르의 열적특성을 확인하기 위하여 Mettler 822^c DSC를 이용하여 이들의 결정성 유무와 유리전이온도를 측정하였으며 TGA(Mettler TG50)를 이용하여 열분해 온도를 측정하였다. 이와 함께 합성 폴리에스테르를 크기가 $8 \times 16 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 의 필름을 만든 후 자체 제작된 online 연신기를 사용하여 110 °C에서 1.0–2.2배로 연신하면서 사슬 배향에 따른 retardation 변화를 측정하여 이들의 배향 특성을 확인하였다. 유연기판으로서의 가장 중요한 특성 중에 하나인 열팽창계수(CTE)는 TMA-7 thermomechanical analyser(Perkin Elmer)를 이용하여 $5 \times 20 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 로 제작된 필름을 상온에서 200 °C까지 온도를 10 °C/min으로 증가시키면서 필름의 치수 변화를 측정하였다. 얻어진 결과로부터 치수가 급격하게 변화되는 온도, 즉 열 변형 온도와 이때의 기울기로부터 열팽창계수를 아래와 같이 계산하였다. 여기서, l 는 치수, T 는 온도를 나타낸다. 같은 방법에 의하여 1.0–1.5배로 연신된 필름의 치수 변화를 측정하여 연신이 열 변형 온도와 열팽창계수에 미치는 영향을 함께 살펴보았다.

$$\text{CTE} = \frac{dl/l}{dT} \quad (1)$$

결과 및 토론

Figure 1에 합성된 폴리에스테르의 ^1H -NMR spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 축중합 시 EG를 알코올로 사용하는 경우 8.0, 8.9 ppm에서 나프탈레이트의 H moiety에 기인하는 피크와 4.9, 2.3 ppm의 에틸렌에 기인하는 피크가 확인되는 것으로 보아 폴리(에틸렌 나프탈레이트)가 합성되었음을 확인할 수 있으며 EG에 PD를 첨가하는 경우 4.8 ppm과 2.5 ppm에 프로필렌에 기인되는

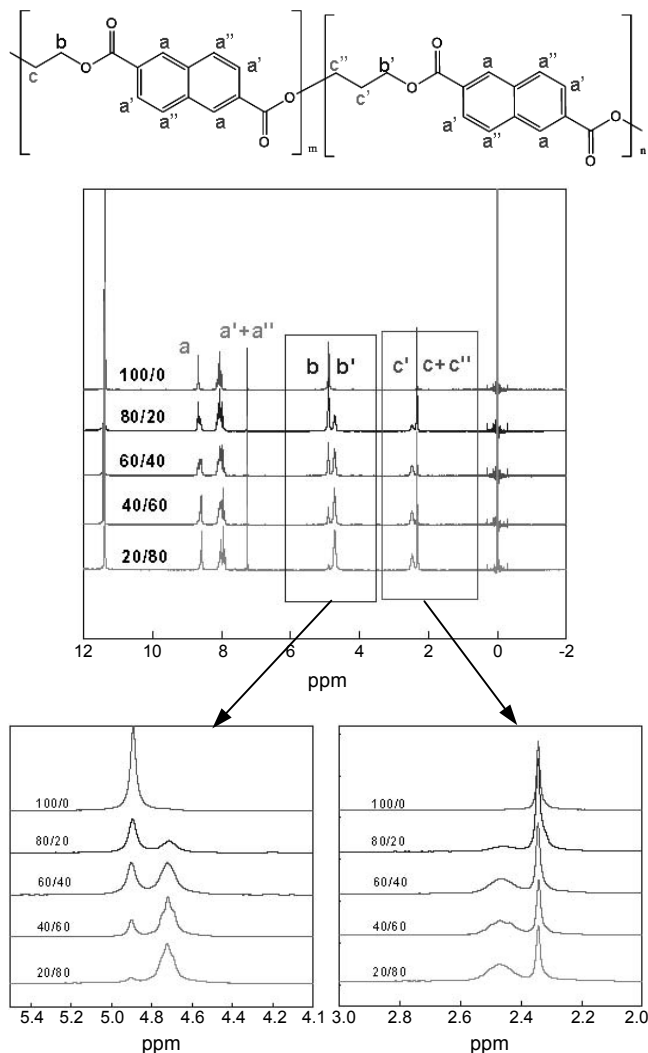


Figure 1. ^1H -NMR spectra of synthesized poly(ethylene/pro-pylene naphthalate).

피크가 혼합 알코올의 PD 조성비를 증가시키에 따라 증가되는 것으로 보아 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트) 공중합체가 합성됨을 알 수 있다.

Figure 2에 사용 혼합 알코올의 PD 조성비에 따른 나프탈레이트에 기인된 면적 비($a+a'+a''$), 에틸렌에 기인된 면적 비(b), 그리고 프로필렌에 기인되는 면적 비($b'+c'$)를 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 PD가 첨가되지 않은 즉, 순수 PEN의 경우 나프탈렌에 기인된 H의 면적비가 53.1% 정도로 이론적 비인 60%에 근접함을 알 수 있다. 사용 알코올의 PD의 함량이 증가됨에 따라 면적 비는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 에틸렌에 기인된 피크 또한 34.9%로 이론치보다 다소 낮음을 알 수 있으며 PD가 증가됨에 따라 선형적으로 감소됨을 알 수 있다. 이러한 이론값과의 차이는 EG와 PD의 NDC와의 반응성 차이와 관계가 있을 것으로 예측된다. 또한, Figure 2(c)의 프로필렌에 기인된 피크 또한 PD의 함량이 증가됨에 따라 증가되며 이론값과 매우 유사함을 알 수 있다. 즉, EG보다는 PD의 반응성이 좋음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)가 PD/EG의 조성비에 따

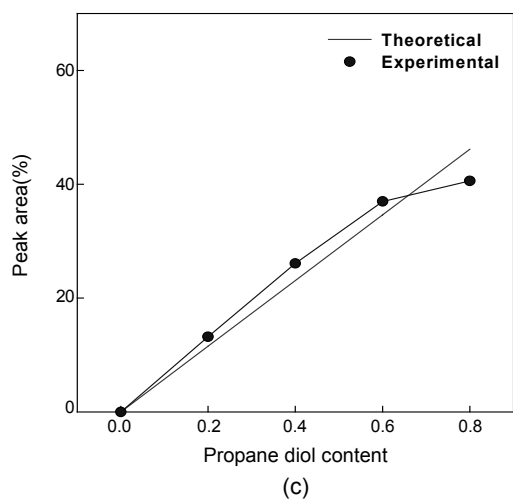
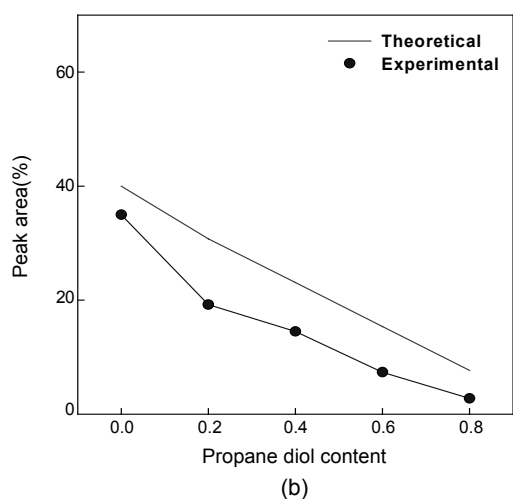
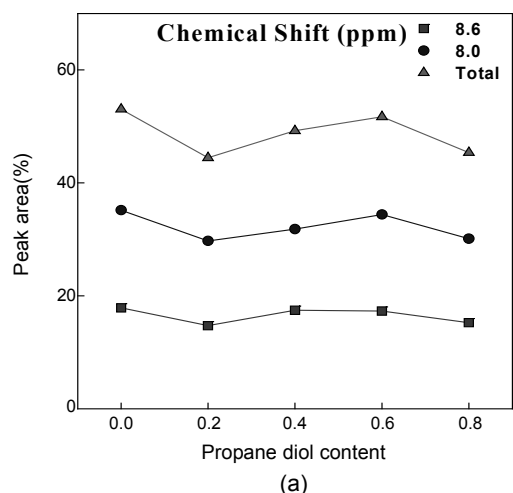


Figure 2. Analysis of ^1H -NMR peak area for (a) NDC; (b) EG; (c) PD.

라 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

Figure 3에 합성된 폴리에스터의 DSC와 TGA 결과로부터 이들의 유리전이온도와 onset 열분해온도를 나타내었다. EG대신 PD의 함량을 20%만 첨가하여도 PEN이 갖던 결정에 기인되는 용융 피크가 완

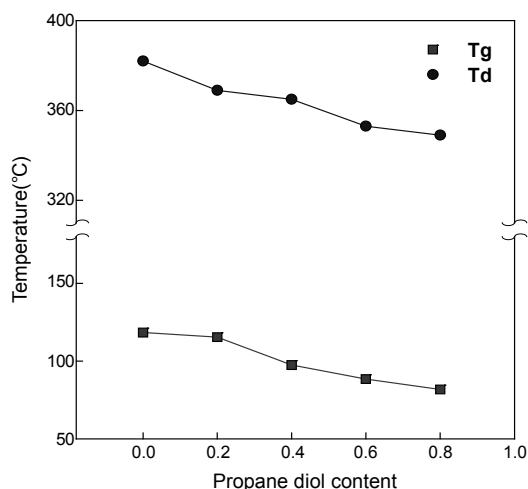


Figure 3. Thermal properties of synthesized poly(ethylene/propylene naphthalate).

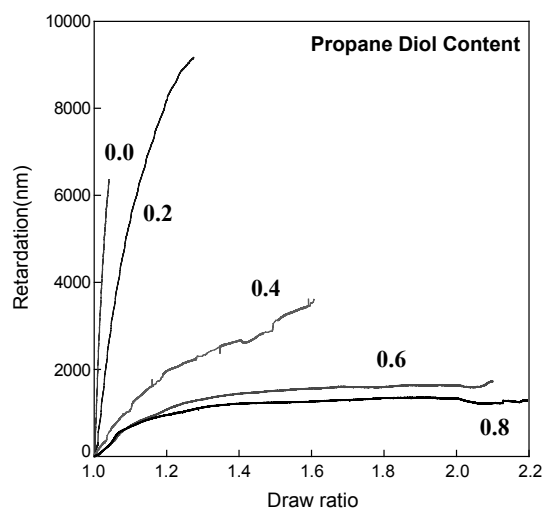


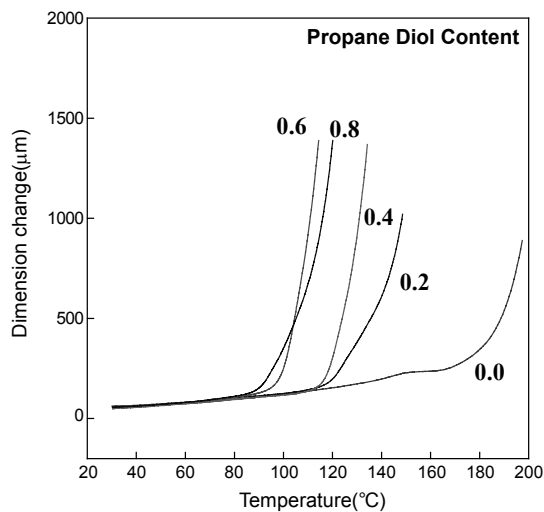
Figure 4. Orientation behavior of synthesized poly(ethylene/propylene naphthalate) as a function of 1,3-propane diol/ethylene glycol ratio.

전히 사라짐으로 보아 합성 시 PD를 EG와 함께 첨가함으로써 PEN과 유사한 물성을 가지며 동시에 비결정성 폴리에스터를 합성할 수 있음을 알 수 있다. 이는 PEN 주사슬에 에틸렌 대신 프로필렌 segment가 불규칙적으로 축중합됨으로써 PEN의 3차원적이고 규칙적인 결정 구조의 형성이 어려워 결정이 형성되지 않음을 알 수 있다. 하지만, 이러한 규칙성의 감소는 결정화 감소와 함께 비결정 주사슬의 움직임에도 영향을 주게 된다. 즉, 규칙성의 감소에 따른 비결정질 영역의 증가에 따라 유리전이온도가 감소함을 알 수 있다. 이러한 유리전이온도의 감소는 합성된 폴리에스터를 유연기관으로 적용함에 있어서 단점으로 작용하므로 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 합성 시 이를 최소화하기 위하여 최소한의 PD를 EG에 첨가하여 비결정 폴리에스터를 합성함과 동시에 PEN이 갖는 높은 유리전이온도를 최대한 유지할 수 있어 이를 유연기관의 소재로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

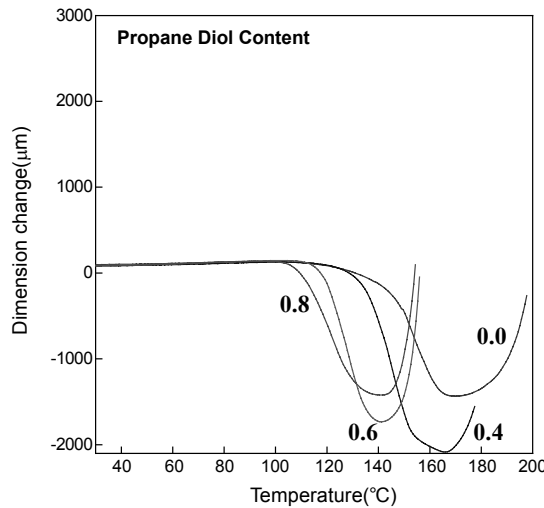
Figure 4에 합성 폴리에스터의 배향 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 서로 다른 PD/EG 비로 합성된 폴리에스터 필름이 연

신에 따라 retardation이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 retardation의 증가폭은 PD의 함량이 증가됨에 따라 감소됨을 알 수 있다. 연신 시 발현되는 retardation 변화는 합성 폴리에스터의 주사슬의 배향에 따른 결과이다. PD가 첨가되지 않는 순수 PEN의 경우 상대적으로 강직한 주사슬로 인하여 배향이 합성 폴리에스터에 비하여 낮을 것으로 예상되나 오히려 합성된 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)보다 연신에 의한 retardation이 큼을 알 수 있다. 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 DSC 결과에서 확인된 바와 같이 PD의 첨가에 따라 합성 폴리에스터는 비결정화되어 결정에 의한 배향이 없이 무정형 배향만 발생하게 되어 상대적으로 낮은 retardation을 가지게 된다. PD의 함량이 증가함에 따라 에틸렌 segment와 프로필렌 segment가 random하게 주사슬에 존재하게 되는 구조로 인하여 연신에 의한 배향이 감소하게 됨을 알 수 있다.

Figure 5에 합성된 폴리에스터 필름과 연신된 합성 폴리에스터



(a)

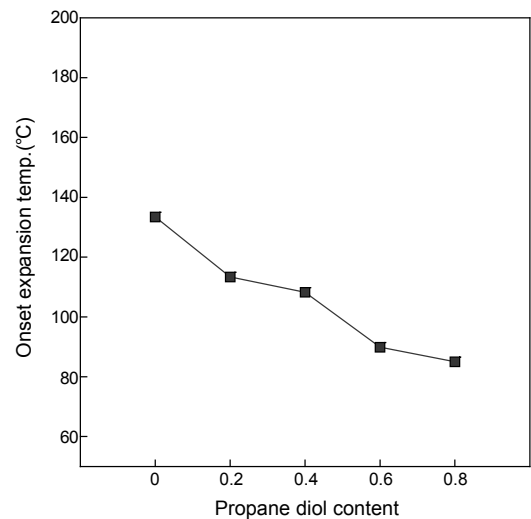


(b)

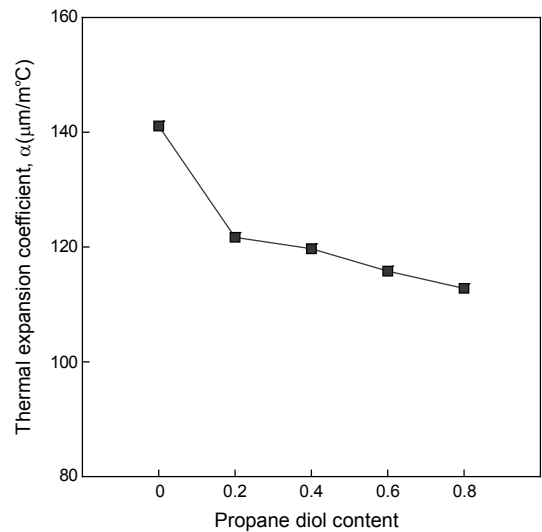
Figure 5. Dimensional change of synthesized poly(ethylene/propylene naphthalate) as a function of 1,3-propane diol/ethylene glycol ratio: (a) unstretched film; (b) stretched film (DR=1.2).

필름의 온도 증가에 따른 치수변화를 나타내었다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 연신되지 않은 합성 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 경우, 필름은 온도가 증가됨에 따라 이들의 유리전이온도 근처에서 열팽창에 의한 치수 변화가 급격하게 일어남을 알 수 있다. 이와는 달리 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 경우 유리전이온도보다 다소 높은 온도에서 열팽창에 의한 치수변화가 일어남을 알 수 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 PD의 함량 증가는 유리전이온도의 감소를 초래하고 따라서 PD의 함량이 증가될수록 낮은 온도에서 열팽창에 의한 치수변형이 일어남을 알 수 있다. 폴리(에틸렌 나프탈레이트)는 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)와는 달리 결정성을 가짐에 따라 열팽창 변형 온도가 상대적으로 높음을 알 수 있다.

Figure 6(a)에 EG/PD의 비에 따른 열팽창 변형 시작 온도를 나타내었다. PD의 함량이 40%까지는 폴리(에틸렌 나프탈레이트)보다는



(a)



(b)

Figure 6. Dimensional stability of synthesized unstretched poly(ethylene/propylene naphthalate) film as a function of 1,3-propane diol/ethylene glycol ratio: (a) on set expansion temperature; (b) expansion coefficient.

다소 낮지만 100 °C 이상에서 열팽창에 의한 변형을 가짐을 알 수 있다. 이러한 치수 변형 시작 온도와 함께 유연기판 소재로서의 중요한 물성 중에 하나인 열팽창계수는 치수 변형온도에서의 식 (1)에서와 같이 온도 변화에 따른 치수의 변화로 나타낼 수 있다. Figure 6(b)에 PD의 함량 변화에 따른 열팽창계수를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PD 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 4의 합성 폴리에스터의 배향 결과에서 확인된 바와 같이 PD의 첨가에 의하여 공중합체의 형성에 따른 배향성이 감소 즉 주사슬의 규칙성이 증가됨에 따라 상대적으로 주사슬의 움직임이 작음에 기인된다. 이러한 결과로 보아 PD가 40%까지 첨가된 합성 폴리에스터는 PD의 첨가에 의하여 열팽창 변형 온도의 감소를 최소화하면서 동시에 열팽창계수를 감소시킬 수 있어 유연기판 소재로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.

Figure 5(b)에 1.2배로 연신된 필름의 치수변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 열 수축에 의한 치수의 감소가 나타나며 다시 치수 변형이 증가됨을 알 수 있다. 열 수축은 연신에 의해 배향된 사슬의 완화 현상에 따른 결과로 해석되며 이러한 사슬완화 현상이 완료된 후 합성 폴리에스터가 갖는 고유의 열팽창 특성에 의하여 치수 변형이 증가됨을 알 수 있다.

Figure 7(a)에 열 완화 변형 온도와 열팽창 온도의 변화를 PD의 함량 비에 따라 나타내었다. 열 완화 온도는 PD의 함량 비에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 즉, 합성 폴리에스터 유리전이온도보다는 연신 시 받은 응력에 의한 배향정도에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있다. 또한, 이러한 응력 완화 현상 후 발생하는 열팽창 시작 온도는 연신 전에 비하여 상대적으로 높음을 알 수 있다. 즉, 배향에 의한 주사슬의 규칙성에 의하여 열에 의한 주사슬의 움직임이 다소 둔화됨에 따라 열팽창 시작 온도가 연신되지 않은 필름에 비하여 높음을 확인할 수 있다. Figure 7(b)에 연신된 필름의 열팽창계수를 나타내었다. 연신되지 않은 필름에 비하여 열팽창계수가 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 즉, 연신에 의하여 열에 의한 치수안정성이 높아짐을 의미한다. 이는 배향된 주사슬이 배향되지 않은 주사슬에 비하여 온도에 의한 움직임 정도가 감소함에 따른 결과이다. PD의 함량의 증가에 따른 열팽창계수의 증가는 Figure 4에서 알 수 있듯이 PD 함량의 증가에 따른 배향 특성 감소에 의한 결과임을 알 수 있다. Figure 7(c)에 연신된 필름의 배향에 따른 치수 완화 정도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 비로 연신하여도 PD의 함량에 따라 치수 완화 정도가 다름을 알 수 있다. 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 경우 가장 낮은 치수 변화를 보이는 반면 PD의 함량이 증가됨에 따라 완화된 치수가 작아짐을 알 수 있다. 즉, PD의 증가에 따른 배향 특성 감소에 따라 주사슬의 배향이 감소되며 따라서 완화 치수도 상대적으로 작아짐을 알 수 있는 반면 순수 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 경우 안정한 결정영역이 공존함에 따라 비결정 주사슬의 치수 변화가 상대적으로 적음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 폴리에스터의 유연 기판 소재의 적용을 위하여 합성 시 EG와 함께 PD를 첨가하여 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트) 공중합체를 합성하고 이들의 유연 기판 소재로서의 물성을 확인

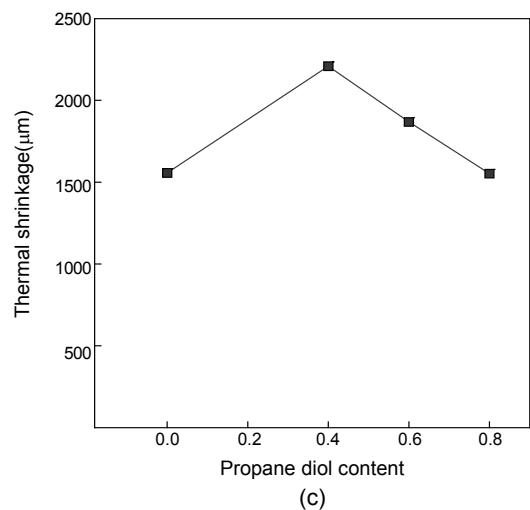
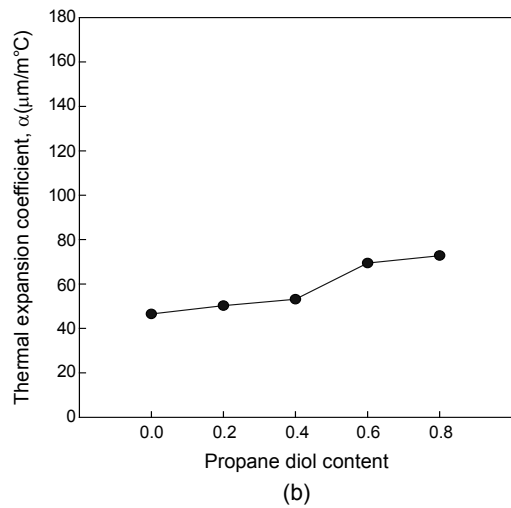
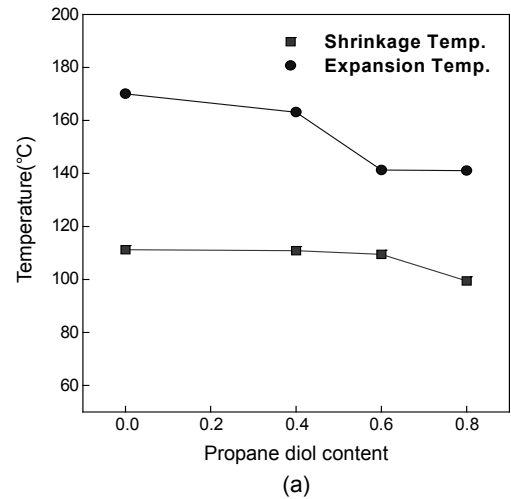


Figure 7. Dimensional stability of stretched synthesized poly ethylene/propylene naphthalate) film as a function of 1,3-propane diol/ethylene glycol ratio: (a) shrinking and expansion temperature; (b) expansion coefficient; (c) thermal shrinkage.

하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) ¹H-NMR 결과로 부터 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)가

합성되었음을 확인할 수 있었다.

2) EG에 PD의 함량을 증가시켜 합성할 경우 합성된 폴리에스터는 결정을 형성하지 않아 무정형 상태를 유지할 수 있음을 알 수 있으며 그 결과 유리전이온도와 열분해온도인 열적 특성이 감소함을 알 수 있었다.

3) 이러한 무정형의 형성은 폴리(에틸렌/프로필렌 나프탈레이트)의 배향 특성에 영향을 미쳐 연신에 의한 retardation 변화가 감소되며 이는 저복굴절이 요구되는 광소자 유연기판 적용에 있어서 PEN보다 장점으로 작용함을 알 수 있었다.

4) 배향 특성의 변화는 합성 폴리에스터의 열팽창계수를 감소시켜 광소자 유연 기판의 투명전극 형성 공정에서 유리하게 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

5) 필름 제조 공정 시 발생할 수 있는 주사슬의 연신에 의하여 연신된 사슬의 완화 현상은 발현되나 연신에 의하여 열팽창 시작 온도의 증가 및 열팽창계수의 감소를 초래함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도 지역협력 연구센터 사업 [2008-66964, 광전자용 광기능 고분자 필름 연구]와 지식경제부 중기거점 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. He and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 661 (1999).
2. W. A. Gazotti and A. F. Nogueira, *Syn. Metals*, **108**, 151 (2000).
3. K. Kudo, M. Yamashina, and T. Morizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 130 (1984).
4. A. Tsumura, H. Koezuka, and Y. Ando, *Synth. Meth.*, **25**, 11 (1998).
5. T. N. Jackson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and H. Klauk, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, **4**, 101 (1998).
6. I. J. Baek, J. H. Yoon, H. S. Lim, H. J. Chang, and H. Y. Park, *J. of Microelectronics and Packaging Society*, **12**, 359 (2005).
7. W. C. Chang, *J. of KIEEME*, **17**, 1277 (2004).
8. J. Y. Kim and S. I. Hong, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**, 1 (2009).
9. M. Fonrodona, J. Escarre, and F. Villar, *an International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, **89**, 37 (2005).
10. H. Kaiju, A. Ono, and N. Kawaguchi, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3706 (2009).
11. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Inter Science, New York, 1964.
12. A. M. Nasr and A. M. Sadik, *Pure Appl. Opt.*, **3**, 200 (2001).
13. G. Harsnyi, *Sensor Review*, **20**, 98 (2000).
14. J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Kratochvil, *Macro-molecules*, **31**, 6611 (1998).
15. S. J. Hwang, M. C. Tsengand, and J. R. Shu, *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 3669 (2008).
16. T. C. Yang, S. H. Tsai, and S. Wang, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 655 (2002).
17. Y. C. Lin, J. Y. Liand, and W. T. Yen, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3262 (2008).