

무기 필러가 유연기판용 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 치수안정성에 미치는 영향

김종화 · 김홍석 · 강호종*

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2012년 5월 27일 접수, 2012년 7월 6일 수정, 2012년 7월 10일 채택)

Effect of Inorganic Fillers on the Dimensional Stability of Poly(ethylene naphthalate) Film as a Flexible Substrate

Jongwha Kim, Hongsuk Kim, 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

(Received May 27, 2012; Revised July 6, 2012; Accepted July 10, 2012)

초록: 광전소자용 유연기판으로 사용되는 폴리에틸렌나프탈레이트 필름의 치수안정성 향상을 위하여 첨가된 유리 비드와 유리 섬유가 필름의 열팽창계수와 광투과도에 미치는 영향을 살펴보았다. 첨가된 무기 필러의 함량이 증가할수록 열팽창계수와 광투과도가 감소함을 알 수 있었다. 무기 필러의 크기, 입도 분포 또한 유연기판의 치수안정성과 광투과도에 영향을 미치는 주요한 요인임을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과, 유연기판으로 사용 가능한 85% 이상의 광투과도를 유지하면서 폴리에틸렌나프탈레이트의 고유 치수안정성을 50% 이상 감소시키는 무기 필러의 함량은 5 wt% 내외임을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of glass bead and glass fiber on the enhancement of dimensional stability in poly(ethylene naphthalate) (PEN) flexible substrate for photovoltaic devices has been studied. It was found that the coefficient of thermal expansion (CTE) and the optical transmittance decreased with increasing inorganic filler content. In addition to filler contents, the size and size distribution of fillers are the other important factors to improve CTE and optical transmittance of PEN film. Our results showed that the optimum filler content was found to be about 5 wt% to enhance the dimensional stability of PEN by more than 50% with maintaining the optical transmittance over 85% for the flexible substrate.

Keywords: poly(ethylene naphthalate), coefficient of thermal expansion, glass bead, glass fiber, optical transmittance.

서 론

광전소자에 사용되는 유연기판은 소자의 광전 특성을 부여하기 위하여 다양한 유무기 재료의 증착이 가능해야 한다. 이러한 증착은 이빔증착,¹ 스퍼터링² 등과 같은 증착 공정이 사용되고 이 과정에서 기판의 온도 증가를 피할 수 없다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 유리기판과는 달리 고분자 유연기판은 고분자 재료의 특성상 온도가 증가함에 따라 길이가 변화되는 팽창이 일어나며 이는 기판의 치수안정성에 치명적인 영향을 주게 된다. 이러한 현상은 고분자 재료가 팽창하려는 고유 성질에 고분자 재료의 기계적 강도가 저항하는 현상학적 결과이다.

고분자 소재를 광전소자의 유연기판으로 사용하기 위해서

는 열 안정성, 화학적 안정성, 광 투과성 및 치수 안정성을 가져야 한다. 이러한 특성을 만족할 수 있는 고분자 소재로는³⁻⁸ 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르 설펜(PES), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 싸이크릴 폴리올레핀(COC)을 들 수 있으나 현재 상업적으로 생산되고 있는 기판으로는 PC, PES, PEN, PET로 한정되어 있으며 상대적으로 가격 경쟁성이 우수한 PET와 PEN은 유리기판과 비교하여 낮은 내열온도와 치수안정성으로 인하여 이의 개선에 대한 연구가⁹⁻¹¹ 진행되고 있다.

광전소자 유연기판은 증착에 의하여 무기재료와 다층 구조를 가지고 두 재료의 열팽창계수(CTE) 불일치에 의하여 제조 공정 및 사용과정의 열이력에 의하여 응력을 받아 크랙을 생성하는 문제점을 갖는다. 이를 최소화하기 위하여 고분자 유연기판의 CTE를 최대한 낮추는 연구가⁹⁻¹² 진행되어 왔다. 고분자 유연기판의 CTE를 낮추는 방법으로써 기판 제조 시 이축 연신과 열처리 과정을 도입하여 배향 및 semicrystalline

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

microstructure를 생성시켜 팽창에 견딜 수 있는 기계적 특성을 증가시키는 방법과 고온에서 열 안정화 공정 등의 도입에 의하여 PET는 30 ppm/°C 그리고 PEN은 20 ppm/°C의 CTE를 갖도록 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로 무기 필러를 첨가하거나 두 가지 이상의 다층 기판을 제조하여 치수안정성을 증가시키는 방법이¹² 있다.

복합체에 의한 치수안정성 향상은 고분자와 복합체의 모양과 조성비, 배향도 및 접착강도에 따라 달라지며 이에 대한 이론적 연구가¹³⁻¹⁵ 진행된 바 있으나 유연기판보다는 복합재료 관점이 주를 이루고 있다. 복합체에 의한 치수안정성 향상의 경우 치수안정성의 개선과 함께 사용 복합체의 굴절률 차이 및 계면 광산란에 의하여 광투과도가 현저히 감소하는 문제점을 가짐에 따라 이에 대한 연구가 함께 필요하다.

본 연구에서는 PEN 유연기판의 치수안정성 향상을 위하여 유리 비드와 유리 섬유를 첨가하고 이들의 함량, 크기, 그리고 입도 분포가 치수안정성에 미치는 영향을 살펴보고 이에 따른 광투과도 변화에 대하여 고찰하여 보았다.

실 험

본 연구에서 사용한 유연기판용 PEN 필름은 Teijin 사로부터 공급받은 PEN을 300 °C에서 Hakke internal mixer(theomix 600p)를 이용하여 유리 비드와 유리 섬유를 혼합하여 제조하였다. 이때 유리 섬유의 길이 절단을 최소화하기 위하여 믹서의 rotor 속도를 40 rpm으로 하였다. 본 연구에서 사용한 유리 비드는 바이넥스사에서 공급받은 평균 크기가 20, 40, 90 μm이며 굴절률이 1.5-1.64인 3종류의 A grade 유리 비드를 사용하였다. 유리 비드의 입도분포를 넓히기 위하여 (20-90 μm) 3종류의 유리 비드를 함께 혼합하여 사용하였다. 이와 함께 한국 오웬스코닝사의 직경이 10 μm이며 길이가 4와 6 mm인 유리 섬유를 함께 사용하였다. 믹싱 후 섬유의 길이를 확인한 결과, 각각 평균길이가 3.02와 4.95 mm로 감소됨을 알 수 있었다. 첨가된 유리 비드 및 유리 섬유의 함량은 0-5 wt%로 하였다.

Figure 1에 사용된 유리 비드의 입도 분포를 측정하여 나타내었다. 유리 비드의 입도 분포는 particle size analyzer(Malvern 사, Master Sizer 2000)를 이용, 유리 비드를 증류수에 0.5~1의 중량비로 분산시킨 후, laser diffraction 방식에 의해 입도 크기를 측정하였다. PEN과 무기 필러가 함유된 PEN 복합체는 신아기공 압축 성형기를 사용하여 300 °C에서 두께가 0.2 mm 필름을 제조하였으며 얻어진 필름은 4 °C 냉각수에 급랭하여 결정화에 의한 광투과도 감소가 최소화되도록 제조하였다.

제조된 PEN 필름과 무기 필러가 함유된 필름의 열팽창계수(CTE)는 TA instrument의 thermal mechanical analyzer (TMA 2940)를 이용하여 film mode에 의하여 5 × 20 × 0.2 mm³

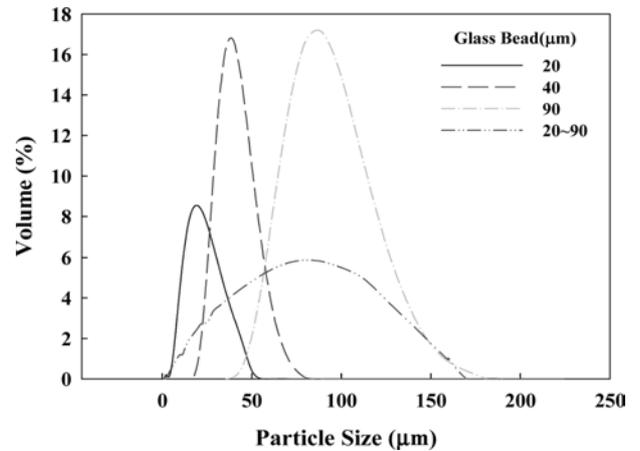


Figure 1. Particle size distributions of glass beads.

로 제작된 필름을 상온에서 190 °C까지 온도를 10 °C/min으로 증가시키면서 필름의 치수 변화를 측정하였다. 얻어진 결과로부터 치수가 급격하게 변화되는 온도, 즉 열변형 온도(onset expansion temperature)와 상온에서 80 °C까지의 기울기로부터 아래의 식에 의하여 CTE를 계산하였다.

$$CTE = \frac{dt/t}{dT} \quad (1)$$

위의 식에서 T 는 온도, Δt 는 시편의 치수변화를 나타낸다. 얻어진 시편의 광투과도는 Unicam사의(UV/Vis spectrometer UV2)를 이용하여 가시광선 영역의 파장에서 transmittance를 5회 반복 측정하고 이로부터 550 nm에서의 광투과도를 확인하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 평균 크기가 90 μm인 유리 비드가 0-5wt% 함유된 PEN 필름의 TMA 측정 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN은 유리전이 온도 근방인 100 °C에서 열 팽창이 시작되는 반면 유리 비드가 첨가된 PEN의 경우, 열 팽창 시작 온도가 110 °C 이상으로 높아지며 아울러 온도에 의한 팽창이 상대적으로 서서히 진행됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 첨가된 유리 비드의 함량이 증가됨에 따라 더 심화됨을 알 수 있다. Figure 3에 다양한 크기의 유리 비드를 첨가하여 제조된 PEN의 TMA 곡선의 상온에서 80 °C까지의 기울기 변화를 계산한 CTE를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 최소 1 wt%의 첨가에 의하여 PEN의 CTE가 108 ppm에서 최대 90 ppm(90 μm 유리 비드)으로 감소함을 알 수 있으며 유리 비드의 크기가 클수록 CTE의 감소가 두드러짐을 알 수 있다. 하지만, 유리 비드 함량 증가에 의하여 추가적인 CTE 감소가 크지 않음을 알 수 있다. 유리 비드는 유기 물질

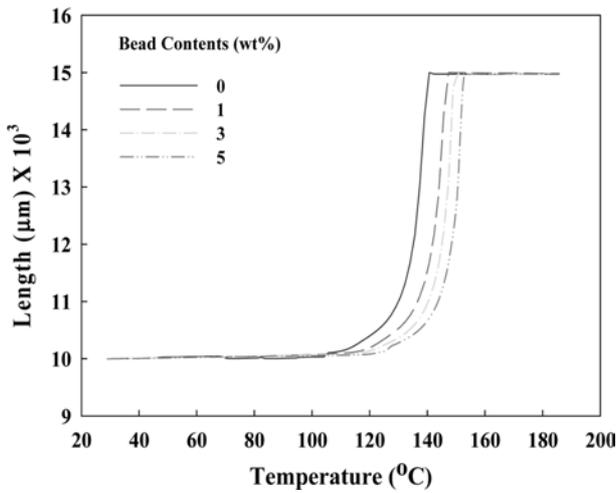


Figure 2. TMA thermograms of PEN with glass bead (90 μm).

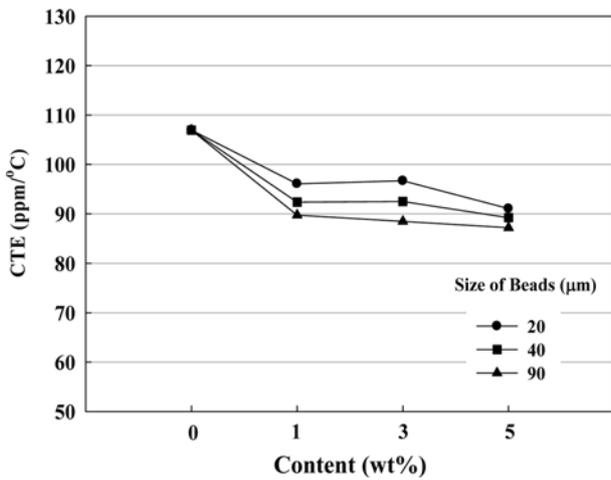


Figure 3. Effect of glass bead size and amount on the coefficient of thermal expansion of PEN.

인 PEN에 비하여 CTE가 4 ppm/°C 이하이며 따라서 온도의 증가에 따라 열 변형이 거의 없다. 이러한 무기 필러가 PEN에 함유되면 상대적으로 온도에 의하여 분자 운동이 큰 PEN 주사슬의 팽창을 방해하는 역할을 하게 되며 이러한 팽창 억제체는 유리 비드의 크기가 클수록 더 효과적임을 알 수 있다. 일반적으로 CTE는 선 팽창에 의한 결과로써 첨가된 필러의 종류에 영향을 받는다.^{16,17} 이를 확인하기 위하여 길이가 4와 6 mm인 유리 섬유를 첨가한 PEN의 TMA 결과를 Figure 4에 나타내었다. 보는 바와 같이 유리 비드와 비교하여 PEN의 유리전이 온도 이상에서 PEN의 열팽창이 시작되는 온도와 열팽창이 현저히 지연됨을 알 수 있으며 Figure 4(b)에서 확인된 바와 같이 유리 섬유의 길이가 길수록, 유리 섬유의 함량이 증가될수록 이러한 현상이 더 두드러짐을 알 수 있다. Figure 5에 유리 섬유의 길이와 함량이 CTE에 미치는 영

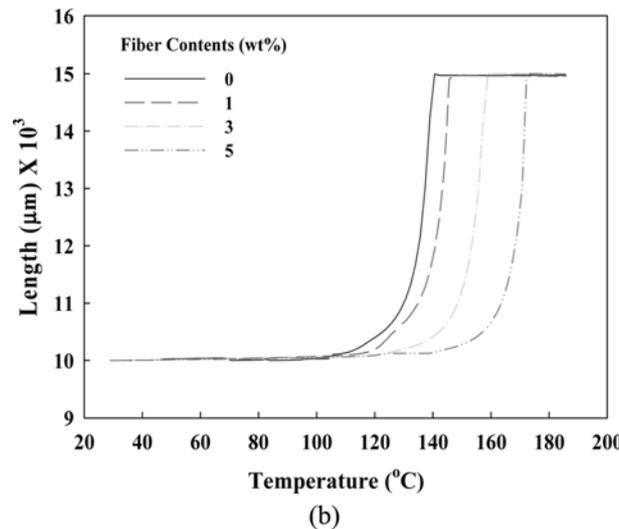
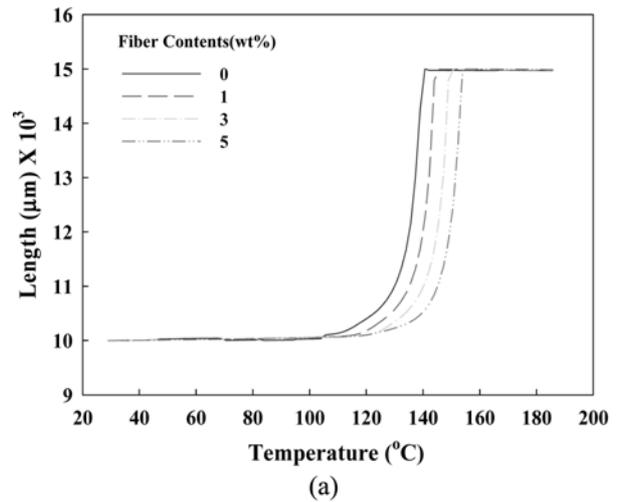


Figure 4. TMA thermograms of PEN with glass fiber: (a) fiber length is 4.0 mm; (b) fiber length is 6.0 mm.

향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 길이가 6 mm인 유리 섬유를 최대 5 wt% 첨가함에 의하여 PEN의 CTE를 최소 73 ppm/°C까지 낮출 수 있음을 알 수 있으며 유리 비드와는 달리 유리 섬유의 함량에 따라 CTE가 현저히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 무기 필러가 소량 첨가되는 경우 섬유 길이에 따른 CTE 값의 변화가 크지 않은 반면 무기 필러의 함량이 증가됨에 따라 함량에 의한 추가적인 CTE의 감소와 함께 섬유 길이에도 CTE가 영향을 받음을 알 수 있다.

PEN의 CTE는 유리 비드 크기 및 유리 섬유의 길이, 함량 이외에도 이들의 크기 분포 및 분산 정도와 밀접한 관계를 가질 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 같은 평균 분자량(90 μm)을 가지며 상대적으로 크기 분포가 넓은 유리 비드를 첨가하여 이에 따른 CTE의 변화를 살펴 보았으며 아울

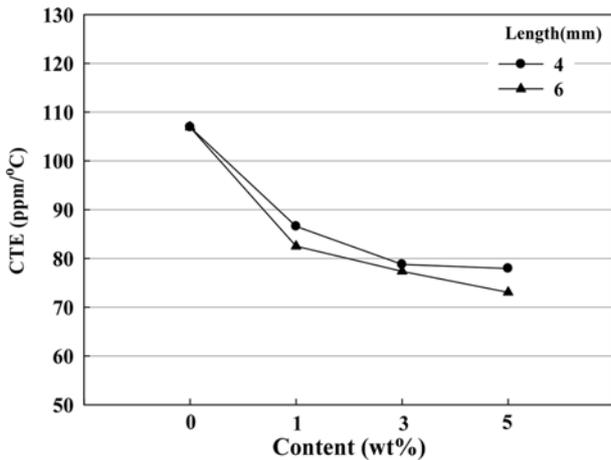


Figure 5. Effect of glass fiber length on the coefficient of thermal expansion of PEN.

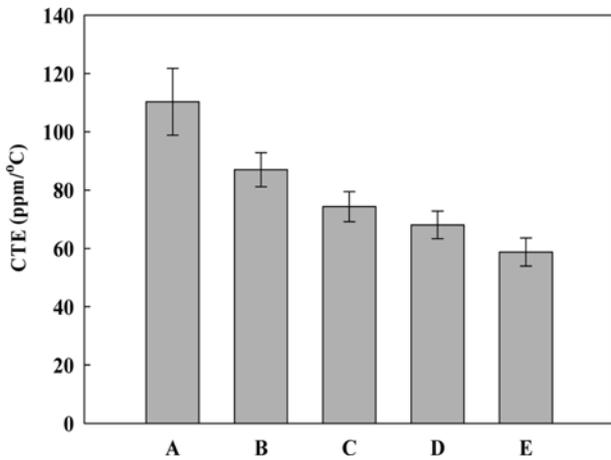


Figure 6. Coefficient of thermal expansion of PEN with various inorganic fillers: A) PEN only; B) glass bead (90 μm); C) glass fiber (fiber length=6.0 mm); D) glass bead (20-90 μm); E) glass bead (20-90 μm)/glass fiber (length=6.0 mm) mixture.

러 유리 비드와 유리 섬유를 혼합 첨가하여 형태학적으로 다른 분산을 유발하여 이러한 구조적 변화가 CTE에 미치는 영향을 함께 살펴보고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이때 무기 필러의 함량은 최대 CTE 감소를 보이는 5 wt%로 고정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 함량을 사용하더라도 유리 비드의 크기 분포가 넓어질수록 그리고 유리 섬유와 유리 비드를 혼합하여 사용하는 경우가 보다 낮은 CTE를 가질 수 있다. 이는 Figure 7에서 보는 바와 같이 첨가된 무기 필러의 형태 및 분포가 다양할 경우 열 팽창이 더 잘 억제됨을 의미한다. 즉, Figure 7(a)의 비드만을 사용하는 경우 PEN 분자의 열팽창이 PEN 매트릭스로 지속적으로 확산되는 반면, Figure 7(b)와 같이 유리 비드와 함께 유리 섬유를 첨가되는 경우 PEN 분자 팽창이 유리 섬유의 상대적으로 긴 길이 방향에 의하여

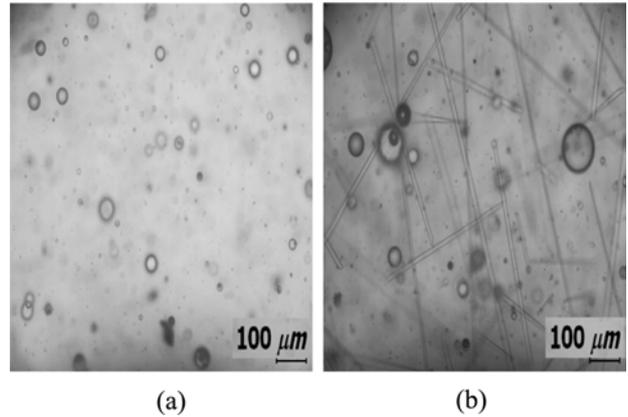


Figure 7. Optical micrographs of a PEN with glass bead (20-90 μm) only; (b) PEN with glass bead (20-90 μm) and glass fiber (6 mm).

차단됨에 따라 치수안정성이 우수해 짐을 알 수 있다. 본 연구 결과, 이러한 방법을 사용하면 무기 필러 5 wt%를 추가하여 PEN의 CTE를 최대 50%(55 ppm/°C) 정도 낮출 수 있음을 알 수 있다.

CTE와 함께 고분자 유연기관으로써 갖추어야 할 주요 특성은 광투과성을 들 수 있다. CTE를 향상시키기 위하여 사용되는 유리 비드와 유리 섬유는 PEN과 서로 다른 소재의 굴절률 차이 그리고 고분자와 무기 필러 계면으로부터 생겨나는 광산란 등에 의하여 광투과 특성의 감소를 초래한다. 따라서 무기 필러의 종류 및 함량 선택에 있어서 광투과도의 감소를 최소화해야 한다. Figure 8과 Figure 9에 유리 비드와 유리 섬유의 첨가에 의한 PEN 필름의 550 nm 파장에서의 광투과도의 감소량을 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 무기 필러의 함량이 증가됨에 따라 투과도가 감소됨을 알 수 있으며 같은 함량에서 유리 비드보다는 유리 섬유의 투과도의 감소가 더 큼을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 비드 및 섬유의 유리(A grade) 굴절률은 1.5-1.64로 PEN의 굴절률 1.65와 유사한 것을 사용하였다. 따라서 비드와 섬유의 첨가에 의한 광투과도 감소 현상은 무기 필러의 모양으로부터 기인되는 무기 필러와 PEN 계면에서의 빛의 산란에 따른 결과로 해석할 수 있다. 즉, 구형이 유리 비드에 비하여 중횡비가 큰 유리 섬유의 경우 PEN과의 계면에서 광산란이 증가됨을 알 수 있다. Figure 9에 유리 비드의 크기 분포 및 유리 비드와 유리 섬유의 복합화가 PEN의 광투과도 감소에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 비드의 크기 분포가 넓어질수록, 유리 비드/섬유를 복합화할수록 같은 함량에서의 광투과도의 감소가 더 커짐을 알 수 있으며 이는 앞에서 언급된 바와 같이 무기 필러와 PEN 계면이 크기 분포 및 복합화에 의하여 다양해지며 따라서 광산란 현상이 증가되기 때문으로 사료된다.

이상의 결과로부터 PEN의 치수안정성을 위하여 무기 필러

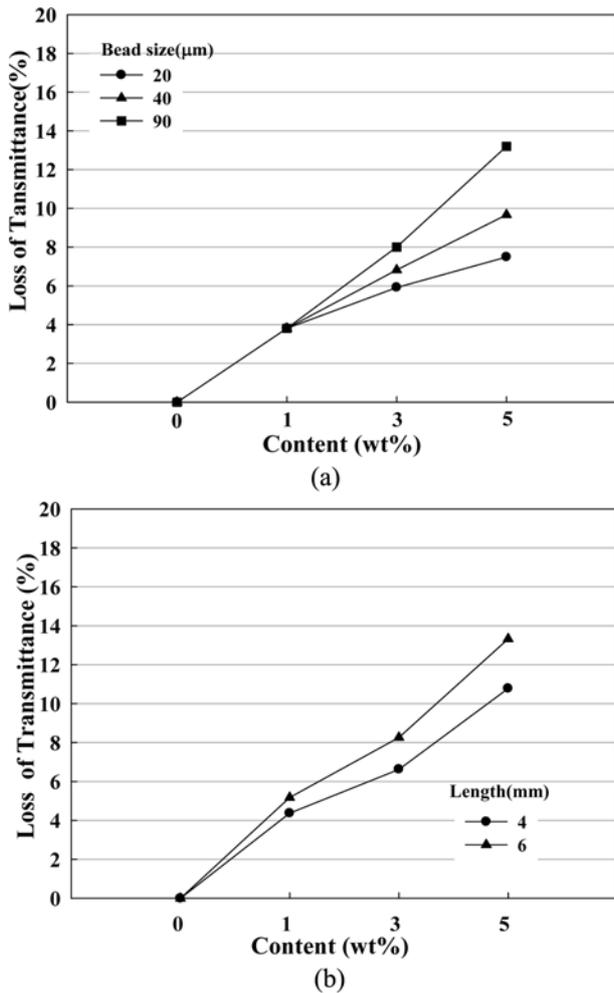


Figure 8. Loss of optical transmittance by (a) glass bead; (b) glass fiber.

를 최대 5 wt%로 사용하였을 때의 광투과도 감소는 최대 8-13%이며 일반 광학용 PEN 필름의 광투과율이 95%임을 가만하면 무기 필러 첨가 PEN 필름의 최대 광투과율은 80-85%로 유지할 수 있을 것으로 판단되며 이는 광소자 유연기관으로 사용 가능한 광투과율에 근접함을 알 수 있다. 또한 유연기관의 치수안정성을 증가시키기 위하여 무기 필러를 사용하는 경우 광투과도의 감소 요인인 광산란을 최소화할 필요가 있으며 광산란을 근본적으로는 해결하기 위해서는 유리 섬유 혹은 유리 비드와 PEN 계면에서의 굴절률 차이를 최소화하는 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 고분자 유연기관 소재로 PEN을 사용하기 위하여 PEN의 치수안정성을 증가시키는 방안으로 유리 비드 및 유리 섬유를 무기 필러로 첨가하여 이에 따른 CTE와 광

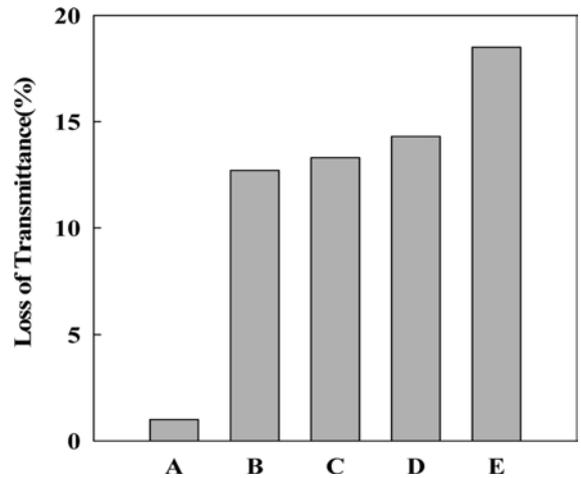


Figure 9. Loss of optical transmittance of PEN with various inorganic fillers: A) PEN only; B) glass bead (90 μm); C) glass fiber (fiber length=6.0 mm); D) glass bead (20-90 μm); E) glass bead (20-90 μm)/glass fiber (length=6.0 mm) mixture.

투과도 변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유리 비드 및 유리 섬유의 함량이 증가됨에 따라 무기 필러가 PEN의 열팽창을 제어하여 PEN의 CTE가 감소됨을 확인할 수 있었다.
2. 유리 비드에 비하여 상대적으로 종횡비가 큰 유리 섬유를 첨가하는 경우, CTE 감소가 큼을 알 수 있으며 이와 함께 열팽창 시작 온도 증가 및 팽창 속도 감소가 일어남을 알 수 있었다.
3. 유리 비드 크기 분포가 넓을수록 유리 비드와 유리 섬유를 복합화하여 사용할수록 PEN의 CTE가 감소함을 알 수 있었다.
4. CTE 감소를 위하여 사용된 유리 비드와 유리 섬유는 PEN과 굴절률 차이와 이들 필러와 PEN 계면에서 일어나는 광산란 현상에 의하여 광투과 특성이 감소됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 선진기술국가 국제공동기술개발사업[적층형 차세대 유기태양전지 소재 및 소재 개발, 2011-선진-B-015]의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barna, *J. Appl. Phys.*, **54** 3497 (1983).
2. S. Takaki, K. Matsumoto, and K. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **33**, 919 (1988).
3. H. Lim, C. M. Bae, Y. K. Kim, C. H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Synth. Met.*, **135**, 49 (2003).
4. H. J. Park, J. W. Park, S. Y. Jeong, and C. S. Ha, *Proc. IEEE*, **93**,

- 1447 (2005).
5. M. Ishikawa, *Polymer*, **36**, 2203 (1995).
6. A. Toyota and M. Yamaguchi, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **76**, 24 (1997).
7. J. Kim, I. Kim, Y. K. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **34**, 1 (2010).
8. Y. S. Chun, Y. S. Han, J. C. Hyun, and W. N. Kim, *Polymer*, **41**, 8717 (2000).
9. R. S. Porter and L. H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
10. E. Andresen and G. Zachmann, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
11. M. Suzuki, K. Sato, and M. Umeda, U S Patent 5,837, 800 (1998).
12. H. Yano, J. Sugiyama, A. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, and K. Handa, *Adv. Mater.*, **17**, 154 (2005).
13. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **12**, 199 (1964).
14. J. C. Halpin, *Primer on Composite Materials Analysis*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1992.
15. G. P. Tandon and G. J. Weng, *Polym. Composite*, **5**, 327 (1984).
16. K. Y. Lee, K. H. Kim, S. K. Jeoung, S. I. Ju, J. H. Shim, N. H. Kim, S. G. Lee, S. M. Lee, J. K. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **48**, 4174 (2007).
17. K. Y. Lee, S. R. Hong, S. K. Jung, N. H. Kim, S. G. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **49**, 2146 (2008).