

무색투명 폴리(아미드 이미드) 공중합체의 합성 및 특성

이영도* · 김기수** · 옥영진** · 김무송**** · 장진해*†

*금오공과대학교 고분자공학과, **주효성 효성기술원, ***서울대학교 재료공학부 신소재공동연구소
(2015년 11월 8일 접수, 2015년 12월 24일 수정, 2015년 12월 27일 채택)

Syntheses and Characterizations of Colorless and Transparent Poly(amide imide) Copolymer

Young Do Lee*, Kisoo Kim**, Youngjin OK**, Moosong Kim****, and Jin-Hae Chang*†

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

**Polymerization Research Group, R & D Business Labs, Hyosung Corporation, Anyang 14080, Korea

***Research Institute of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

(Received November 8, 2015; Revised December 24, 2015; Accepted December 27, 2015)

초록: 4-nitrobenzoyl chloride와 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB)를 이용하여 *N,N'*-[2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylene]bis(4-aminobenzamide)(TFAB)의 아민 단량체를 합성하였다. 합성된 TFAB와 무수물 단량체인 4,4'-(hexafluoro-isopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA) 및 4,4'-biphthalic anhydride(BPA)를 다양한 몰 비로 반응하여 폴리(아미드)산(polyamic acid, PAA)을 합성한 후 화학적-열적 이미드화 반응을 거쳐 아미드 그룹을 가지는 폴리(아미드) 공중합체(Co-PI)를 합성하였다. 용액 캐스팅으로 합성된 Co-PI 필름은 유연하고 질긴 성질을 보였다. 합성된 Co-PI는 BPA의 함량 변화에 따라 열적-기계적 성질 및 광학 투명도 등을 조사하였다. Co-PI 필름의 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE) 값은 BPA의 몰 비가 증가할수록 감소하였지만, 광학 투명성에서는 반대의 결과를 보여주었다.

Abstract: *N,N'*-[2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylene]bis(4-aminobenzamide) (TFAB) was synthesized from 4-nitrobenzoyl chloride and 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFB). The obtained TFAB, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA), and 4,4'-biphthalic anhydride (BPA) were used to synthesize polyimide copolymers (Co-PIs) containing amide groups. Flexible and tough Co-PI films were prepared from poly(amic acid) (PAA) through solution-casting using chemical and thermal imidization methods. The thermomechanical properties and optical transparency of the Co-PI films with various BPA monomer contents were investigated. The coefficients of thermal expansions (CTEs) of the Co-PI films were improved linearly with increasing BPA content. However, their optical transparency was found to worsen with increasing BPA content.

Keywords: copoly(amide imide), colorless and transparent polyimide, thermo-mechanical properties, optical transparency.

서 론

플렉시블 디스플레이에 적합한 기판의 조건으로는 기판의 형태가 변하거나 휘어도 소자특성의 변화가 없어야 하며, 습도에 강하고 용매에 녹지 않는 특성을 지녀야 한다. 하지만, 그 동안 기존의 디스플레이에 널리 사용되어온 유리 기판은 무겁고 잘 깨지며 유연하지 못하고 연속공정(roll-to-roll

process)이 어렵다는 단점을 지니고 있기 때문에 플렉시블 디스플레이에 적합한 고분자 재료를 이용한 기판의 개발이 꾸준히 요구되었다.¹⁻³ 그 동안 사용되어온 고분자 플라스틱 기판은 절연성과 유연성이 뛰어나고 쉽게 제작이 가능하기 때문에 플렉시블 디스플레이의 개발 초기부터 주목 받아온 소재이다.^{4,7} 하지만, 유리에 비해 열적, 화학적으로 불안정하다는 단점을 가지고 있다.⁸

특수 엔지니어링 플라스틱으로 우수한 내열성, 내화학성 및 절연 특성을 갖는 방향족 폴리(아미드)(polyimide, PI)⁹⁻¹¹ 우주 항공, 군사 분야 및 전자 재료 분야에 널리 사용되고 있

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

으며,¹²⁻¹⁵ 최근에는 플렉시블 디스플레이 분야에 적용하기 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다. 하지만, 기존에 사용되어 온 PI는 불용(insoluble)이거나 불용(infusible)의 성질을 가지고 있기 때문에 가공성이 좋지 못하며,¹⁶ 특히 고유의 짙은 갈색 때문에 투명 디스플레이 분야에 사용하기에는 매우 제한적이었다.^{17,18} PI가 짙은 갈색을 나타내는 이유는 PI 고분자 사슬의 분자간(intermolecular) 또는 분자내(intramolecular)의 전자 전이 복합화(charge transfer complex, CTC) 효과에 의해 나타나는 것으로,^{18,19} CTC 효과를 감소시키기 위해서는 주 사슬에 설펜(-SO₂), 에테르(-O-), 아이소프로필리덴 등의 굵은 구조를 도입하여 분자 쌍임을 방해하여 분자간의 CTC 효과를 감소시키거나 전기 음성도가 큰 트리플로오로메틸(-CF₃) 그룹 등을 도입한 단량체를 이용하여 전자들의 이동을 막아 CTC 효과를 감소시켜 무색 투명한 폴리이미드(colorless and transparent polyimide, CPI)를 제조할 수 있다.^{20,21} 하지만, CPI는 기존의 PI보다 광학적 성질은 우수하나 열적·기계적 성질이 낮다는 단점을 가지고 있는데, 이는 CPI의 주사슬에 광학적 성질의 개선을 위해 도입된 굵은 구조 또는 전기 음성도가 큰 그룹이 열적·기계적 성질을 저하시키기 때문이다.²² 이러한 단점을 보완하기 위해 CPI의 투명성은 일부 그대로 유지하면서 열적·기계적 성질을 높이기 위해 새로운 단량체의 개발이나, PI의 강직한 구조의 단량체를 일부 사용하여 투명성은 낮더라도 열적·기계적 성질을 개선시키는 PI 공중합체(Co-PI)에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 이런 연구는 이미 미국의 듀폰사, 일본의 미쓰비시 가스케미칼사, 한국의 (주)코오롱 및 삼성전자 등의 여러 기업에서 많은 CPI에 대한 특허 발표 및 연구가 이루어져 왔다.^{23,24}

PI에서 오랫동안 사용되어온 방향족 구조와 강직한 주사슬의 영향으로 인한 낮은 용해성과 가공성을 향상시키기 위해서 이미드 구조 내에 에스터(ester), 에테르(ether), 아미드(amide) 및 설펜(sulfone) 등의 구조를 이용하여 용해도와 가공성의 향상을 시도하였다.^{25,26} 이 중 PI 주사슬에 아미드기를 포함하는 폴리(아미드 이미드)(poly(amide imide), PAI)는 폴리아미드(polyamide)와 PI의 시너지 효과로 인해 높은 열안정성, 기계적 특성을 가지고 있으며, 다른 PI와 비교하였을 때 PAI는 아미드 사슬간 수소결합에 의해 더 높은 열적 특성을 가지고, 아미드계의 극성 용매에 좋은 용해도를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.²⁷ 이런 장점을 이용해서 PAI는 전자장치, 전선 에나멜, 접착제, 사출 및 압출 제품 등 다양한 응용분야에 사용되고 있다.

본 연구실에서는 그 동안 CPI에 대해 많은 연구를 진행해 왔다.^{28,29} 연구결과에 의하면, CPI가 높은 열적 특성과 기계적 성질을 가지기 위해서는 곧고 견고한 단량체를 사용하여 CPI 주사슬이 강직한 구조를 가지도록 해야 한다. 그리고 CPI의 무색 투명성을 유지하려면 트리플루오로메틸(-CF₃), 에테르(-O-), 설펜(-SO₂)기를 도입한 무수물이나 아민을 도입하거

나 메타구조를 도입해야 하지만, 이런 메타구조와 에테르기가 포함된 단량체들은 반대로, 열적 특성과 기계적 성질이 낮다는 단점을 가지고 있다.²⁸ 또한 CPI에서 가장 흔히 도입되는 무수물인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA)의 경우에는 6FDA가 가진 hexafluoroisopropylidene 구조로 인하여 열 팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE) 값이 증가되는 단점이 관찰되었다.²⁹ 이러한 결과로부터, CPI의 무색 투명성과 열적 특성은 반비례 관계에 있다고 보여진다. 이런 단점을 보완하기 위해 투명성은 일부 유지하면서 PI의 열적, 기계적 성질을 감소시키지 않는 곧고 견고한 구조의 단량체를 일부 사용하여 Co-PI에 대한 연구도 동시에 이루어져 왔다. Co-PI를 사용하면 일부 CPI의 낮은 열적 특성을 약간은 높일 수는 있었으나, 본래의 낮은 열적 특성을 가지는 CPI의 열적 특성 개선에는 한계가 있다. 따라서 기존의 투명성을 유지시키면서 더 높은 열적 특성 및 광학 성질을 가지기 위하여 다양한 단량체 합성이 불가피하다.

본 실험에서는 -CF₃가 포함된 단량체에 아미드기를 도입하여 CPI를 제조하게 되면 CPI 사슬 내에 사슬간 수소결합에 의해 T_g 및 CTE 등 열적 특성이 개선될 것을 기대하고 동시에 기존의 CPI의 투명성을 유지하면서 열적·기계적 성질을 개선시키기 위하여 기존의 CPI에서 많이 사용되는 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFB)을 이용하여 새로운 구조의 아미드기가 포함된 아민 단량체인 N,N'-2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylene-bis(4-aminobenzamide)(TFAB)를 직접 합성하였고, Co-PI를 제조하기 위하여 4,4'-biphthalic anhydride(BPA)를 사용하여 필름을 제조하였다. 본 연구에서는, TFAB를 기준으로 6FDA와 BPA의 몰 비를 변화시키면서 제조한 Co-PI 필름의 열적·기계적 성질 및 광학적 투명도를 각각 측정하여 그 물성을 서로 비교하였다.

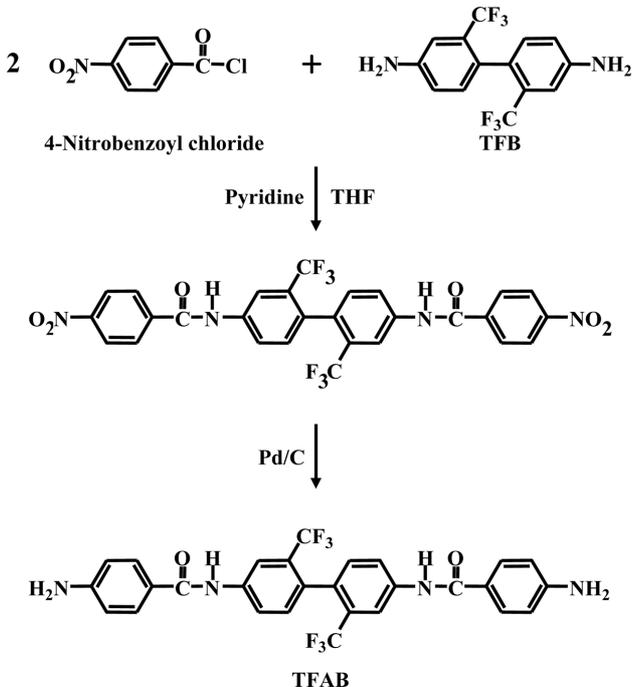
실 험

시약. 본 실험에서 아미드기가 포함된 아민 합성에 사용된 4-nitrobenzoyl chloride, TFB, 및 무수물 단량체인 6FDA와 BPA는 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였다. 용매로 사용된 tetrahydrofuran(THF)과 N,N'-dimethylacetamide(DMAC), 촉매로 사용된 pyridine과 acetic anhydride는 Junsei(Tokyo, Japan)사에서 구매한 뒤, 4 Å의 molecular sieve를 넣어 수분을 완전히 제거하여 사용하였고, 에탄올(ethanol)은 (주)Daejung사에서 구매 후, 특별한 정제를 거치지 않고 사용하였으며 수소화 반응을 위해 촉매로 사용된 palladium on activated charcoal(Pd/C)과 hydrazine monohydrate는 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서 구매하여 사용하였다.

단량체 합성. 본 실험에서 사용된 아미드 그룹을 갖는 아민인 TFAB는 실험실에서 직접 합성하였다. 자세한 TFAB의 합성법은 다음과 같다. 우선 250 mL 삼구의 둥근 플라스크

에 TFB 5 g(1.56×10^{-2} mol)과 THF 150 mL를 넣은 후 완전히 녹을 때까지 섞는다. 250 mL 비이커에 4-nitrobenzoyl chloride 5.80 g(3.13×10^{-2} mol)과 THF 150 mL를 넣고 격렬하게 섞은 후 TFB 용액에 천천히 떨어뜨린다. 촉매로 pyridine 10 mL를 첨가하고 질소 분위기에서 6시간 동안 상온에서 섞는다. 합성이 완료된 용액에서 침전물을 걸러 분말(powder)을 얻고 2 L의 증류수로 세척한다. 이 과정을 2차례 반복한 후, 증류수와 에탄올(v/v=8/2) 혼합용매에 세척하여 걸러 정제된 분말을 얻는다. 얻어진 생성물은 100 °C 진공오븐에서 12시간 동안 진공 건조시킨다. 건조가 완료된 분말 8 g(1.29×10^{-2} mol)을 500 mL 삼구 둥근 플라스크에 넣고 400 mL 에탄올을 첨가하여 60 °C에서 완전히 용해시킨 후 Pd/C 0.14 g과 hydrazine monohydrate 5.96 mL 넣고 12시간 섞어 수소화 반응을 진행한다. 수소화 반응을 완료 후에 Pd/C 촉매를 걸러 나온 용액은 2 L 증류수에 침전시켜 다시 생성물을 얻고 100 °C 진공 오븐에서 12시간 동안 진공 건조시킨다. 최종적으로 흰색의 분말이 얻어졌으며 수득률은 79%이었다. TFAB 합성의 전체적인 과정을 Scheme 1에 보였다.

Figure 1에서 TFAB의 아미드기의 존재를 확인할 수 있는 C=O 카르보닐 신축 피크는 1654 cm^{-1} , N-H 신축 피크는 3411 cm^{-1} , C-N 신축 피크는 1294 cm^{-1} 에서 나타났으며, C=C 방향족 벤젠 피크를 $1600\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰하였다. 중간반응 생성물에서는 찾아 볼 수 없던 -NH₂ 아민 신축 피크는 $3507, 3298 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 확인하였다.



Scheme 1. Synthetic route of *N,N'*-[2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylene]bis(4-aminobenzamide) (TFAB).

TFAB의 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 2에 보였다. 페닐기의 양성자 공명 피크는 8.4~6.6 범위에서 각각 나타났고, -NH₂의 양성자 공명 피크는 5.9~5.8 ppm에서 나타났으며, 아미드기의 양성자 공명 피크는 10.1~10.2 ppm에서 관찰되었고, 각각 적분 비 역시 일치하는 것을 확인하였다. 아미드기의 피크가 일반적인 위치보다 높은 ppm에서 나타나는 이유로는 근처 페닐기에 붙어 있는 강한 전기 음성도를 가지는 -CF₃ 치환체가 전자를 잡아 당겨 proton의 전자 밀도를 감소시키기 때문에 화학적 이동이 더 커지기 때문이다. 이 때문에 TFAB의 다른 양성자 공명 피크 또한 조금 더 높은 값의 ppm에서 나타났다.

Co-PI 합성 및 필름 제조. 본 실험에 사용된 Co-PI 필름들의 단량체 구조 및 대략적인 합성방법을 Scheme 2에 나타냈으며 Co-PI 필름들의 단량체 함량 비는 Table 1에 나타내었다. 모든 Co-PI 필름을 얻는 과정은 동일하기 때문에 대표적으로 Table 1에 표시된 B 조성을 예로 들어 설명하겠다. 우선 폴리아미드산(polyamic acid, PAA)을 얻기 위해 100 mL 삼구의 둥근 플라스크를 준비한 후 DMAc (20 mL)에 아민 단

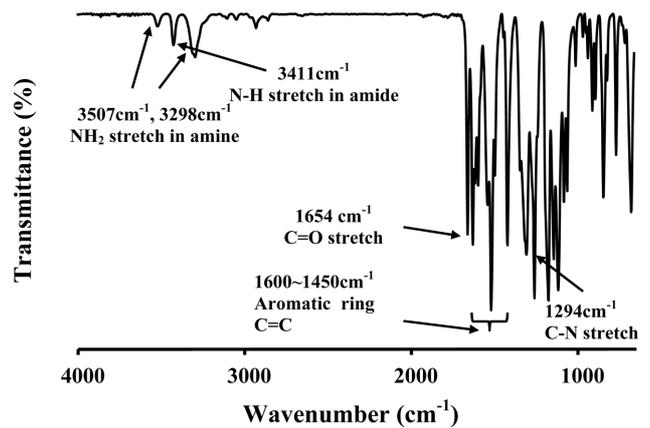


Figure 1. FTIR spectrum of TFAB.

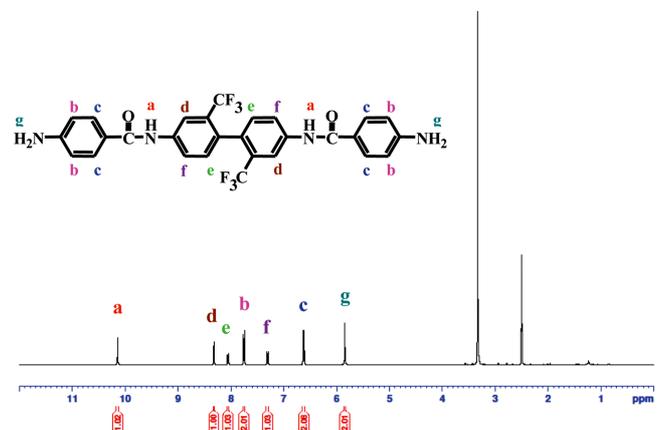
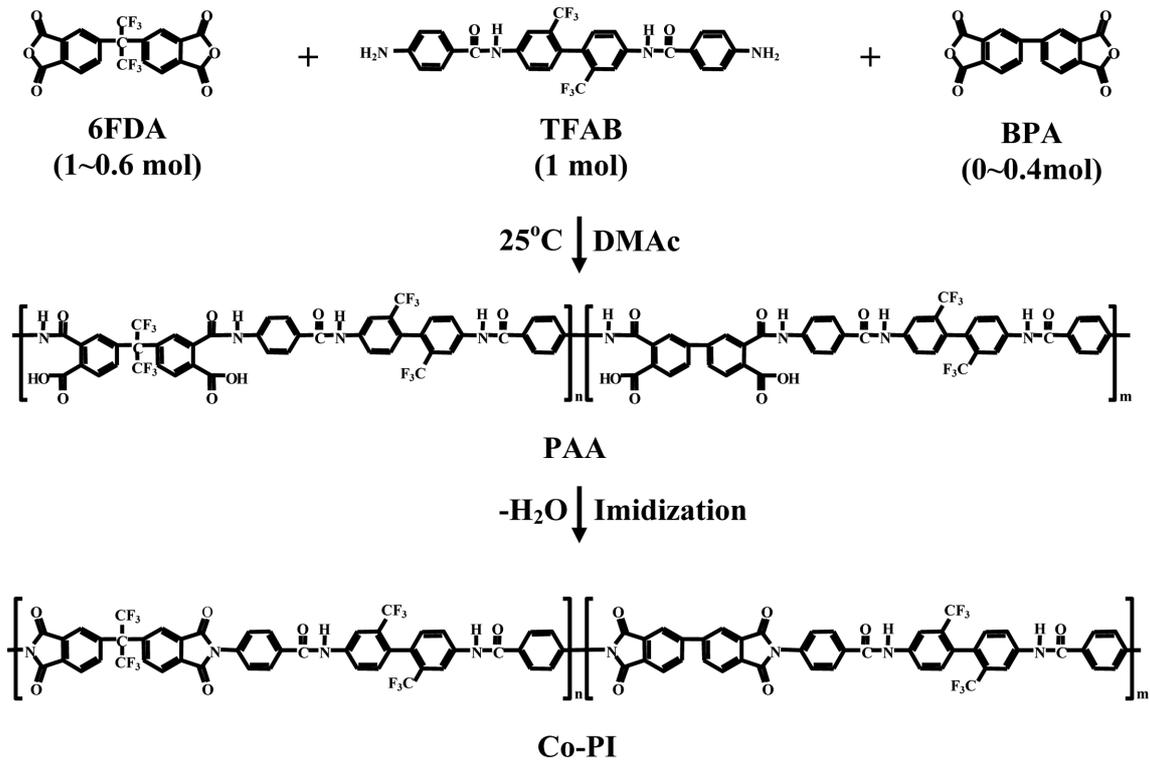


Figure 2. ¹H NMR spectrum of TFAB.



Scheme 2. Synthetic routes of Co-PI.

Table 1. Monomer Compositions of Co-PI Films

Co-PI	TFAB (mole)	6FDA (mole)	BPA (mole)	Molar ratio
A	1.0	1.0	0	1:1:0
B	1.0	0.9	0.1	1:0.9:0.1
C	1.0	0.8	0.2	1:0.8:0.2
D	1.0	0.7	0.3	1:0.7:0.3
E	1.0	0.6	0.4	1:0.6:0.4

량체인 TFAB 2.0235 g(3.62×10^{-3} mol)을 질소 분위기로 0°C 에서 완벽히 녹인다. 여기에 BPA 0.1066 g(3.62×10^{-4} mol)를 넣어주고 완전히 녹인 후 6FDA 1.4486 g(3.26×10^{-3} mol)를 넣어 0°C 에서 1시간, 상온에서 18시간 교반시킨다. 이때의 고형분은 18 wt%로 하였다.

얻어진 PAA 용액의 화학적 이미드화를 위해 아세트산 무수물(acetic anhydride) 1.8495 g(1.81×10^{-2} mol)과 피리딘(pyridine) 0.79 g(7.76×10^{-3} mol)을 넣고 질소 분위기로 상온에서 1시간 및 80°C 에서 2시간 격렬히 섞은 후 메탄올 2L에 떨어뜨려 침전시킨다. 얻어진 PAA를 100°C 진공오븐에서 12시간 진공 건조시킨다. 진공 건조된 PAA를 고형분 15 wt%의 DMAc에 재용해시킨 후 유리판 위에 캐스팅하여 질소 분위기로 50°C 에서 1시간 동안 안정화시킨 후 70°C 에서 1시간, 100, 130, 160, 190, 220, 250°C 까지 30분에 30°C

씩 열처리를 통해서 열적 이미드화를 종결한 후 뜨거운 물에 유리판을 넣어 Co-PI 필름을 떼어낸다. BPA 조성이 0.5 mol 이상에서는 반응물에 아세트산 무수물과 피리딘을 넣었을 때 PAA 용액이 경화가 일어나고 침전물이 형성되지 않아 Co-PI 필름을 만들 수 없었다.

특성 조사. 합성된 아미드기가 포함된 아민의 합성 여부의 분석을 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(BRUKER, VERTEX 80V)와 DMSO- d_6 용매를 사용하여 핵자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR)(BRUKER, AVANCE III 400)를 측정하였다.

제조된 Co-PI 필름의 열적 특성을 분석하기 위하여 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)(SINCO, S-650)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)(TA, Q500)를 사용하였고, 질소 분위기에서 승온 및 냉각 속도는 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. CTE를 측정하기 위해 열 기계 분석기(thermal mechanical analyzer, TMA)(SEIKO, TMA/SS100)를 사용하였으며, 0.1 N의 하중으로 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키며 1차 및 2차 가열은 각각 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였지만, 본 논문에서는 2차 가열로 얻어진 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 구간의 계산 값을 보였다.

광학 투과도를 조사하기 위해 약 $34\sim 36\ \mu\text{m}$ 두께로 Co-PI 필름을 제작하여 색차계(spectrophotometer)(KONICA MINOLTA,

CM-3600d)로 황색지수(yellow index, Y.I.)를 측정하였으며, 동일한 샘플로 UV-vis. spectrometer(SHIMADZU, UV-3600)을 사용하여 광 투과도와 cut-off된 파장(λ_0)을 확인하였다. 기계적 성질을 조사하기 위해 만능 재료 시험기(universal testing machine, UTM)(SHIMADZU, JP/AG-50KNX)를 사용하였으며, $5 \times 50 \text{ mm}^2$ 의 시료를 5 mm/min의 crosshead 속도로 측정하였으며, 각 시료당 최소 10회 이상씩 측정하여 최대 및 최소값은 제외하고 나머지를 평균하여 얻었다.

결과 및 토론

열적 성질. DSC에 의한 열적 성질 측정 결과 값들을 Table 2에 정리하였다. 모든 함량의 Co-PI에서 T_g 값은 300°C 이상의 높은 값을 나타냈다. A에서 D로 갈수록 T_g 값은 343°C 에서 351°C 로 일정하게 증가하였다. 이는 상대적으로 유연한 구조인 헥사플루오로 아이소프로필리덴(hexafluoroisopropylidene) 치환기를 가지는 6FDA가 감소하고, 반대로 끈고 견고한 비페닐기로만 이루어진 BPA의 함량이 증가함에 따라 고분자 사슬의 유연성이 감소하고, 자유 회전(free rotation)을 억제시켜 Co-PI 분자 사슬의 운동성을 감소시켜 T_g 가 증가하게 된다. 그러나 BPA가 가장 많은(0.4 mol) 시료 E는 오히려 342°C 로 감소해 시료 A와 비슷한 값을 보였는데 고분자의 중합과정에서 BPA의 성분이 많아지면 종종 6FDA와 BPA가 각각 블록 공중합체(block Co-PI) 형태로 중합이 됨을 알 수 있었다.³⁰ Block copolyimide가 나타나는 경우에는 두 개의 T_g 값을 보이는데, 6FDA/TFAB의 경우에는 시료 A와 비슷한 T_g 값(343°C)이 나타나지만, BPA/TFAB의 T_g 값은 매우 높은 온도에서 나타나거나 또는 전혀 관찰되지 않는다. 이를 증명하기 위해 BPA/TFAB의 단일중합체(homopolymer)를 직접 합성 후에 DSC를 확인한 결과를 Figure 3에 보였다. 이 결과에서도 400°C 까지 T_g 값이 관찰되지 않았다. Figure 3에 각 조성에 따라 얻은 DSC 곡선 및 BPA/TFAB 조성을 참고

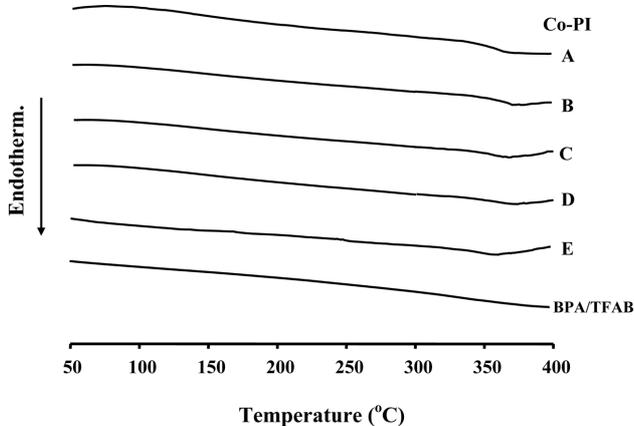


Figure 3. DSC thermograms of Co-PI films.

로 함께 보였다.

TGA에 의한 열 안정성은 A부터 E까지 모든 시료에서 2% 초기 열분해 거동(T_D)은 $449\text{--}455^\circ\text{C}$ 의 값으로 모든 필름들이 서로 비슷한 수치를 보였으며 그 측정 결과 값들을 역시 Table 2에 정리하였다. Figure 4를 보면 A부터 E까지의 모든 조성에서 6FDA에 있는 hexafluoroisopropylidene기가 먼저 분해가 일어나기 시작하여 450°C 부근에서 1차 분해곡선이 나타나고 약 520°C 부근에서 TFAB의 트리플루오로 메틸(-CF₃)의 분해가 일어나기 시작하면서 2차 분해가 나타났다. 600°C 에서의 잔존량(w_{tR}^{600})은 A는 64%의 잔류량을 보였고, B부터 E까지는 BPA의 효과로 약간 증가한 68-69%의 비슷한 수치를 보였다.

전자재료로 사용되는 고분자에서 이미 언급한 열 안정성은 매우 중요하며, 특히 온도 변화에 따른 열 팽창에 대한 정보 역시 열 안정성 중에서 큰 부분을 차지한다. TMA를 이용한 열기계적 분석 그래프와 정리된 결과를 Figure 5 및 Table 2에 보였다. $50\text{--}250^\circ\text{C}$ 사이의 온도구간에서 2차 가열 곡선의 결과 값은 A부터 E 조성까지 $35.4\text{--}25.3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 가졌다. 6FDA와 TFAB로만 구성된 시료 A의 PI 필름보다 BPA의 함량이 증가할수록 (시료 E) CTE값이 낮아지는 경향성을

Table 2. Thermal Properties of Co-PI Films

Co-PI	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_D^{1a} ($^\circ\text{C}$)	w_{tR}^{600b} (%)	CTE ^c (ppm/ $^\circ\text{C}$)
A	343	450	64	35.4
B	347	454	69	34.1
C	349	455	68	30.5
D	351	449	68	27.7
E	342	451	69	25.3

^aInitial decomposition temperature at 2% weight loss. ^bWeight residue at 600°C . ^cCoefficient of thermal expansion for 2nd heating is $50\text{--}250^\circ\text{C}$.

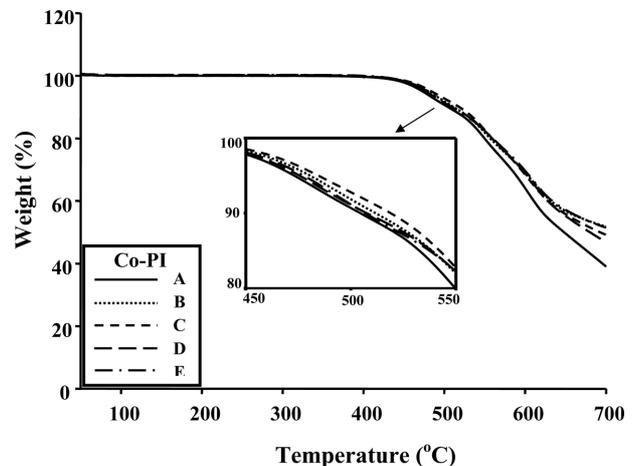


Figure 4. TGA thermograms of Co-PI films.

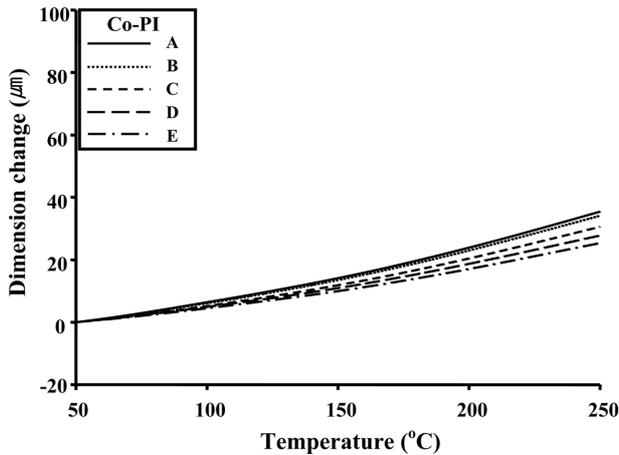


Figure 5. TMA thermograms of Co-PI films.

보였는데 이 결과는 페닐기 사이에 존재하는 hexafluoroisopropylidene기를 가지는 6FDA보다 비페닐(biphenyl) 구조로 이루어진 BPA의 강직한 구조가 분자 사슬의 배향(orientation)이 보다 용이하기 때문이며,³¹ 이런 경향성은 이미 설명한 T_g 에서도 볼 수 있었다.

오래 전 이미 본 연구실의 선행 연구에서 6FDA/TFB의 T_g 값이 291 °C를 나타냈고, CTE 값은 62 ppm/°C를 보였는데,³² Table 2에서 보듯이 6FDA와 새로 합성한 단량체인 TFAB를 이용한 PI의 T_g 값은 343 °C이며, CTE 값은 35.4 ppm/°C로 6FDA/TFB보다 매우 월등히 우수한 수치를 보였다. 이러한 결과 값으로 보아 6FDA/TFB의 열적 성질과 비교하였을 때 6FDA/TFAB의 PI 필름이 더 우수한 열적 성질을 가진다는 것을 알 수 있는데, 이는 TFAB의 구조로 설명할 수 있다. 즉, TFAB는 TFB 양 말단에 아미드기를 가지며 페닐기를 하나씩 더 가지고 있는 구조이기 때문에 더 강직하고 분자 사슬의 배향에 용이하고, 아미드기의 수소 결합에 의해 분자 사슬간의 인력(chain-chain interactions)이 더 우수해지기 때문에 상대적으로 더 높은 T_g 및 낮은 CTE 값을 보인다.³³

DuPont사에서 개발된 짙은 갈색의 PI인 Kapton®100HN의 T_g 값이 360-410 °C이고, 100~200 °C의 범위에서 측정된 CTE 32 ppm/°C의 값과 비교할 때, 본 연구실에서 제작한 6FDA/TFAB의 PI의 열적 특성에서 T_g 값은 조금 떨어지지만 50~250 °C의 범위에서 측정된 CTE 값이 35.4 ppm/°C로 비슷한 수치를 보이며 Co-PI의 E 조성의 경우에는 25.3 ppm/°C로 오히려 더 우수한 CTE 값을 보이고 있다.

기계적 성질. UTM을 이용하여 Co-PI 필름들의 기계적 성질을 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 볼 수 있듯이, A에서 E까지 최종 인장 강도(ultimate tensile strength)는 149-153 MPa 사이의 값을 나타냈다. 또한 6FDA와 TFAB로만 이루어진 시료 A의 초기 인장 탄성률(initial tensile modulus)은 4.63 GPa이었지만, BPA가 증가된 시료 B에서 E까지의 초기

Table 3. Mechanical Properties of Co-PI Films

Co-PI	Ult.Str. (MPa)	Ini.Mod. (GPa)	E.B. ^a (%)
A	151	4.63	23
B	152	4.87	17
C	153	4.87	15
D	149	4.96	21
E	150	4.85	15

^aElongation percent at break.

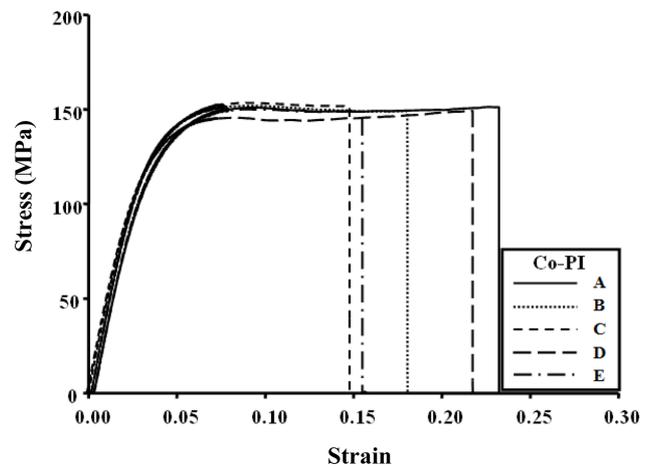


Figure 6. Stress-strain curves of Co-PI films.

탄성률은 4.85-4.96 GPa 사이의 값으로 시료 A인 단일중합체보다 약간 높은 수치를 보였는데, 이 결과는 역시 Co-PI 중에 포함된 곧고 견고한 비페닐 구조를 가진 BPA의 함량이 증가함에 따라 Co-PI의 고분자 사슬이 상대적으로 견고해지기 때문이다. 파단 신도(elongation percent at break, EB)는 대개 15-23%의 값을 나타냈다. Figure 6에 UTM으로 얻어진 stress-strain 결과를 보였다. 이미 Liaw 등이³⁴ 발표한 6FDA/TFB 조성의 최종 인장 강도 및 초기 탄성률이 각각 101 MPa 및 3.53 GPa인 기계적 특성 값과 비교해보았을 때 보다 본 연구에서 현재 얻어진 6FDA/TFAB의 조성의 값이 월등 높은 수치를 보였다. 이는 앞서 열적 특성에서 설명한 바와 같이 TFAB의 구조에 포함돼 있는 아미드기와 페닐기의 영향으로 TFB보다 더 강직하고 고분자 사슬간의 인력이 더 우수해지기 때문이다.²⁷

광학 투명성. 합성된 Co-PI 필름들의 광학 특성은 λ_0 값과 550 nm 파장에서의 투과율 및 황색 지수를 나타내는 YI로 설명할 수 있다. 본 연구에서 측정된 UV-vis. 결과를 Figure 7에 보였고, 정리한 결과를 Table 4에 나타내었다. 측정에 사용된 필름의 두께는 대개 34~36 μm 로 거의 일정하였으며, A에서 E로 갈수록 초기 투과도를 나타내는 λ_0 값은 355-386 nm의 서서히 증가된 값을 보였다.

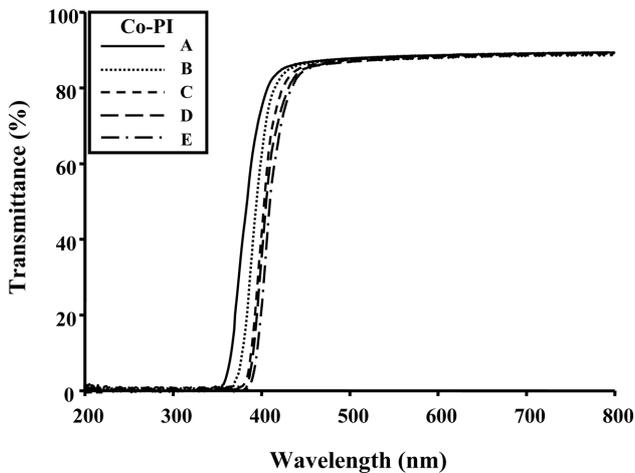


Figure 7. UV-vis. transmittance of Co-PI films.

Table 4. Optical Properties of Co-PI Films

Co-PI	Film thickness (μm)	λ_0^a (nm)	550 nm ^{trans} (%)	Y.I. ^b (%)
A	35	355	88	1.93
B	35	369	87	2.19
C	35	380	87	2.29
D	36	382	88	3.35
E	34	386	88	4.64

^aCut off wavelength. ^bYellow index.

모든 조성에서 초기 투과는 400 nm 이하로 가시광선 영역 전에서 빛의 투과가 시작됨을 알 수 있었고, 550 nm에서의 투과율은 대체로 87-88%의 높은 투과 값을 보였다. 색차계를 이용하여 측정된 YI 값 역시 Table 4에 정리하였다. 전 조성에서 전체적으로 YI 값은 매우 낮은 값을 보이지만, BPA의 함량이 증가하는 A에서 E로 갈수록 YI 값은 1.93-4.64으로 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. PI 필름의 주사슬에 존재하는 전자들이 가시광선 영역인 400에서 500 nm 사이의 청록색과 자주색을 흡수하고 그에 따른 배색인 황색과 적색을 반사하게 되어 짙은 갈색으로 보이게 하는 CTC 효과가 나타났으며,³⁵ 모든 구조에 포함된 TFAB 구조에 의해서 전기 음성도가 높고 부피가 큰 $-\text{CF}_3$ 치환체에 영향으로 CTC 효과를 낮춰주어 모든 조성에서 낮은 YI 값을 보였다. 하지만, 벤젠으로만 구성된 비페닐 구조로 이루어진 BPA 함량이 증가하고 6FDA의 함량이 감소할수록 Co-PI 사슬에서 상대적으로 $-\text{CF}_3$ 치환체의 개수가 감소하고 고분자 사슬이 더 곧고 견고해지며 사슬간 거리 또한 상대적으로 더 가까워지기 때문에 PI 주사슬 내에 존재하는 벤젠의 전자들의 전자 전이가 쉬워지므로 고과장의 빛을 흡수하여 결국 λ_0 와 YI 값이 증가하였다.³⁶

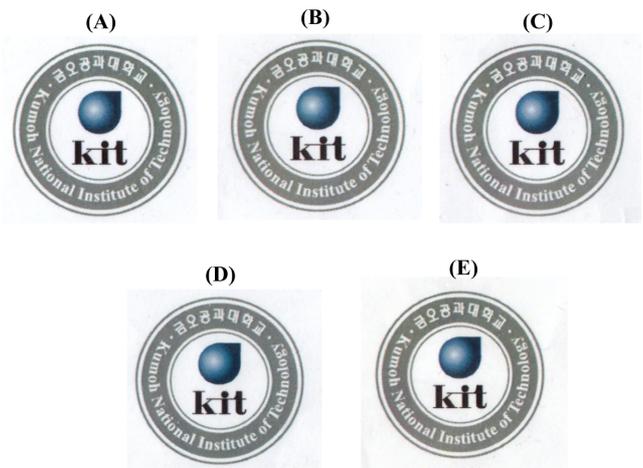


Figure 8. Photographs of Co-PI films containing (A) 0; (B) 0.1; (C) 0.2; (D) 0.3; (E) 0.4 mol BPA contents. Film size: 50×50 mm.

실제로 제조된 Co-PI 필름의 사진을 Figure 8에 보였다. 모든 조성에서 투명도와 색상이 우수하였고 YI 값에는 다소의 차이가 있었지만 제조된 필름을 통해서 로고가 선명하게 보였고, 글씨를 읽는 데에는 전혀 어려움이 없었다.

결론

플렉시블 디스플레이에 적합한 기판을 개발하기 위해서는 유리를 대신하여 연속공정이 가능한 유연한 재료가 필수적이지만 일반적인 고분자를 사용 시에는 낮은 내열성으로 인하여 실제 적용이 매우 힘들다. 또한 기존에 개발된 PI의 경우에는 내열성은 우수하지만 낮은 광학 특성을 가지는 단점이 있어 플렉시블 디스플레이 기판 적용에 많은 어려움이 있다. 만약 PI의 높은 내열성을 그대로 유지시키고 광학 특성을 개선할 수 있다면 플렉시블 디스플레이 분야를 포함하는 전자 재료에서 다양하게 사용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 높은 열적 특성을 가지며, 동시에 광학적 특성이 우수한 무색 투명한 CPI 필름을 제조하기 위하여 기존의 TFB 단량체를 개선하여 아미드기를 포함하는 아민 단량체인 TFAB를 합성하여 6FDA 및 BPA와 함께 Co-PI 필름 제조하였으며, 열적·기계적 성질 및 광학 투명도를 비교 조사하였다.

합성된 모든 Co-PI 필름들은 BPA의 함량이 증가할수록 높은 T_g 값을 보였으며, CTE 값은 BPA 함량이 증가할수록 우수한 값을 보였다. 또한 모든 Co-PI 필름들은 높은 최종 인장 강도와 초기 탄성률을 보였으며, 광학 특성에서 모든 필름은 87% 이상의 높은 투과율을 보였지만, BPA의 함량이 증가하면 YI 값은 점점 증가하였다. 본 실험에서 제작된 모든 Co-PI 필름들은 300 °C 이상의 높은 T_g 와 36 ppm/°C 이하의 낮은 CTE 값, 높은 최종 인장 강도와 초기 탄성률 그리고 5

이하의 낮은 YI의 값을 가지는 것으로 보아 우수한 물성을 보였다. 특히 일반적으로 CTE 특성이 좋지 못한 6FDA를 사용하였음에도 TFAB에 포함되어있는 아미드기의 존재로 인하여 매우 우수한 열적 특성을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교의 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- J. Cho, C. S. Ha, S. Ando, W. K. Kim, C. H. Park, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1275 (2002).
- D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K. B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008).
- M. H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 580 (2003).
- G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- A. J. Heeger and J. Long, Jr., *Opt. Photon. News*, **7**, 23 (1996).
- G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, and S. R. Forrest, *Opt. Lett.*, **22**, 172 (1992).
- P. M. Smith, P. G. Carey, and T. W. Sigmon, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 342 (1997).
- Y. Hong, S. Jung, and J. Choi, *Polym. Korea*, **31**, 526 (2007).
- M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
- X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, *Polymer*, **44**, 2614 (2003).
- H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
- Y. H. Yu, J. M. Yeh, S. J. Liou, C. L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
- J. W. Park, M. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**, 3459 (1994).
- C. Y. Yang, S. L. C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
- H. W. Wang, R. X. Dong, H. C. Chu, K. C. Chang, and W. C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
- T. Ahn, Y. J. Choi, H. M. Jung, and M. H. Yi, *Org. Electron.*, **10**, 12 (2009).
- J. A. Grande, *Modern Plastics*, **Feb.**, 35 (1999).
- M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **27**, 263 (1989).
- M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, and I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1617 (1993).
- X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
- S. Takahashi and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7519 (2006).
- B. Chun, *Polymer*, **35**, 4203 (1994).
- C. H. Ju, J. C. Kim, and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
- M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, and R. Sato, *High Perform. Polym.*, **13**, S61 (2001).
- M. A. Meador, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 599 (1998).
- J. E. Han, B. K. Jeon, B. J. Goo, S. H. Cho, S. H. Kim, K. S. Lee, Y. H. Park, and J. Y. Lee, *Polym. Korea*, **33**, 91 (2009).
- U. K. Min and J. H. Chang, *Polym. Korea*, **34**, 495 (2010).
- H. S. Jin and J. H. Chang, *Polym. Korea*, **32**, 256 (2008).
- M. Niwa, S. Nagaoka, and H. Kawakami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2436 (2006).
- M. Hasegawa, M. Horiuchi, K. Kumakura, and J. Koyama, *Polym. Int.*, **63**, 486 (2014).
- C. H. Choi, B. H. Sohn, and J. H. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1593 (2013).
- D. J. Liaw, P. N. Hsu, W. H. Chen, and S. L. Lin, *Macromolecules*, **35**, 4669 (2002).
- D. J. Liaw, C. C. Huang, and W. H. Chen, *Polymer*, **47**, 2337 (2006).
- R. A. Dinc-Hart and W. W. Wright, *Macromol. Chem.*, **143**, 189 (1971).
- S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Polym. J.*, **29**, 69 (1997).