

사슬 배향이 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 유연기판 특성에 미치는 영향

김종화 · 강호종[†]

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2013년 6월 10일 접수, 2013년 6월 27일 수정, 2013년 6월 27일 채택)

Effect of Chain Orientation on the Characteristics of PEN Flexible Substrate

Jongwha 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 June 10, 2013; Revised June 27, 2013; Accepted June 27, 2013)

초록: 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)의 사슬 배향과 이완이 PEN 유연기판의 치수안정성 및 광학 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 사슬이 배향된 PEN 기판은 사용온도 증가 시 PEN 분자 유동성을 감소시켜 100 °C 이하에서 PEN의 열팽창계수(CTE)를 20 ppm/°C까지 감소시키나, 유리전이온도 근처에서 연신된 사슬의 이완에 의하여 열수축이 발생됨을 알 수 있었다. 유리전이온도 근처에서의 열처리하는 이러한 열수축을 최소화시킬 수 있으나 사슬이완에 따른 PEN 분자의 경직성 또한 감소되어 열팽창계수가 연신 전 PEN의 고유 CTE의 65% 정도인 70 ppm/°C까지 다시 증가함을 확인하였다. 열처리 과정에서 연신된 필름에 응력을 가하지 않는 경우, 열수축 시작 온도 증가와 함께 열수축을 최소화할 수 있으며 연신에 의해 얻어진 낮은 CTE 또한 유지할 수 있었다. 배향에 의한 광 투과도 감소는 없는 반면 열처리는 미약한 결정화를 발현시켜 5% 정도의 광 투과도가 감소됨을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of chain orientation and relaxation on the characteristics of poly(ethylene naphthalate) (PEN) flexible substrate has been studied. It was found that the coefficient of thermal expansion (CTE) of PEN under 100 °C decreased as low as 20 ppm/°C due to the lowering of chain mobility by chain orientation. The thermal shrinkage was found to appear near glass transition temperature because of chain relaxation. It could be minimized by thermal annealing but CTE increased again up to 70 ppm/°C which was 65% of intrinsic CTE of PEN. Unstrained thermal annealing made possible to avoid the thermal shrinkage with maintaining low CTE obtained by chain orientation. Chain orientation did not affect the optical transmittance; however, thermal annealing caused the decrease of optical transmittance up to 5%. This was understood by the minor crystallization due to the thermal annealing near glass transition temperature.

Keywords: poly(ethylene naphthalate), flexible substrate, coefficient of thermal expansion, chain orientation, thermal annealing.

서 론

최근 OLED(organic light emitting diode) 디스플레이의¹ 상업화가 가시화됨에 따라 OLED 유기 소재의 장점 중에 하나인 유연성을² 이용한 유연 디스플레이(flexible display)의^{3,4} 관심이 매우 높아지고 있다. 유연 디스플레이를 구현하기 위해서는 현재 기판으로 사용되고 있는 유리기판 대신 유연성을 갖는 기판의 적용이 필수적이다. 대표적인 유연기판 소재로 다양한 고분자 소재가⁵⁻⁹ 고려되고 있으며 현재 상업화가 이루어져 있는 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르 설펜(PES), 폴

리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)를 포함하여 최근 연구가 진행되고 있는 폴리이미드(PI), 싸이크릴 폴리올레핀(COC) 등이 그 대상 고분자이다. 이러한 고분자의 특성 중 유연기판으로써 갖추어야 할 가장 중요한 특성은 내열성과 치수안정성이다.¹⁰ 특히 치수안정성은 디스플레이를 제조하는 공정에서 다양한 유기층의 증착과^{11,12} 함께 유기 디스플레이의 단점으로 알려져 있는 내구성을 증가시키기 위한 유무기 배리어층의 증착을¹³ 위해서는 필연적으로 고려되어야 할 가장 중요한 기판 소재 특성이다. 치수안정성은 일반적으로 식 (1)과 같이 상온에서 일정한 온도까지의 치수의 변화인 열팽창계수(thermal expansion coefficient: CTE)로 나타내며 물질의 기본 결합력과 관계되는 고유 물질 특성이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

$$CTE = \frac{dt/t}{dT} \tag{1}$$

여기서, t 는 치수, T 는 온도를 의미한다. 즉, ionic bonding과 metallic bonding으로 이루어져 있는 무기 혹은 금속 물질의 경우 낮은 온도에서의 CTE는 거의 0 ppm/°C에 가까운 반면 상대적으로 결합력이 약한 covalent bonding으로 이루어진 유기물질인 고분자는 고유 특성상 높은 CTE를 가질 수 밖에 없다. 따라서 온도가 증가됨에 따라 분자 운동에 의한 팽창이 발생하며 이는 디스플레이 제조 공정 및 사용 과정에서의 발생하는 열이력에 의하여 다층구조로 되어 있는 유기 디스플레이의 구조 특성상 CTE 차이에 의한 크랙 및 변형이 일어나게 된다.

유기고분자의 치수안정성을 향상시킬 수 있는 방법으로는 사용재료가 PI와 같이 경직된 구조를 갖는 유연기판용 새로운 고분자 물질을 합성하거나^{14,15} 유리섬유와 같은 투과성을 유지하면서 기판의 치수안정성을 높일 수 있는 무기 보강재를 첨가하는 방법^{16,17} 그리고 기판의 제조 과정에서 연신과 열처리 조건을 조절하여 사슬 배향 및 결정화에 의한 CTE 개선을¹⁸ 생각할 수 있으나 이에 대한 공개된 논문은 매우 적은 실정이다.

본 연구에서는 다른 고분자 기판 소재에 비하여 상대적으로 가격이 저렴하여 유연기판으로 사용 가능성이 높은 PEN 필름의 연신 및 열처리에 따른 치수안정성의 변화를 살펴보고 아울러 연신과 열처리 조건이 유연기판의 또 하나의 중요한 특성 중에 하나인 광 투과 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

실 험

유연기판 소재로 사용한 PEN은 Teijin사로부터 공급받아 배향이 없는 PEN 기판을 제조하기 위하여 Q-mersys사의 압축 성형기를 사용하여 300 °C에서 두께가 0.2 mm 필름을 제조하였다. 이때 유연기판으로 중요한 특성 중에 하나인 광 투과 특성을 유지하기 위하여 필름은 4 °C 냉각수에 급랭하였다. 얻어진 필름은 항온 챔버가 장착된 인장시험기(Lolyd 10 K)를 이용하여 PEN의 유리전이온도 근처인 150-170 °C에서 연신비가 1.0-1.7이 되도록 연신하여 사슬이 배향된 PEN 필름을 얻었다. 연신에 의한 열수축을 최소화하기 위하여 PEN이 결정화가 최소화되는 110, 150 °C에서 0-360분간 열처리하였다. 이때 시편을 인장시험기에서 당겨진 상태(strained)와 당겨지지 않은 상태(unstrained)로 열처리하여 이들이 치수 변화에 미치는 영향을 함께 살펴보았다.

얻어진 PEN 필름과 연신 혹은 열처리된 PEN 필름의 열팽창 계수(CTE)는 Mettler사 thermal mechanical analyzer(TMA/SDTA 840)를 이용하여 5×20×0.2 mm로 시편을 제작하고 필름모드에 의하여 상온에서 180 °C까지 온도를 10 °C/min으로

증가시키면서 필름의 치수 변화를 측정하여 식 (1)에 의하여 상온에서 70 °C 구간에서의 CTE를 계산하였다. 광 투과도는 Perkin Elmer사의 UV-vis인 Lambda 950으로 250-800 nm의 파장영역 transmittance를 측정하고 이때 기준 파장인 550 nm에서의 광 투과도를 측정하였다. 필름의 haze를 측정하기 위해서 UV-vis 장비에 900 mm 적분구를 장착하여 380-780 nm 파장영역에서 전보와¹⁹ 같이 네 가지 투과 패턴을 측정하여 haze를 계산하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 각각 150과 170 °C에서 연신된 PEN 필름의 TMA thermal spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신되지 않은 PEN 필름의 경우 상온에서 100 °C까지 상대적으로 작은 팽창이 일어나며 PEN의 유리전이온도에 근접

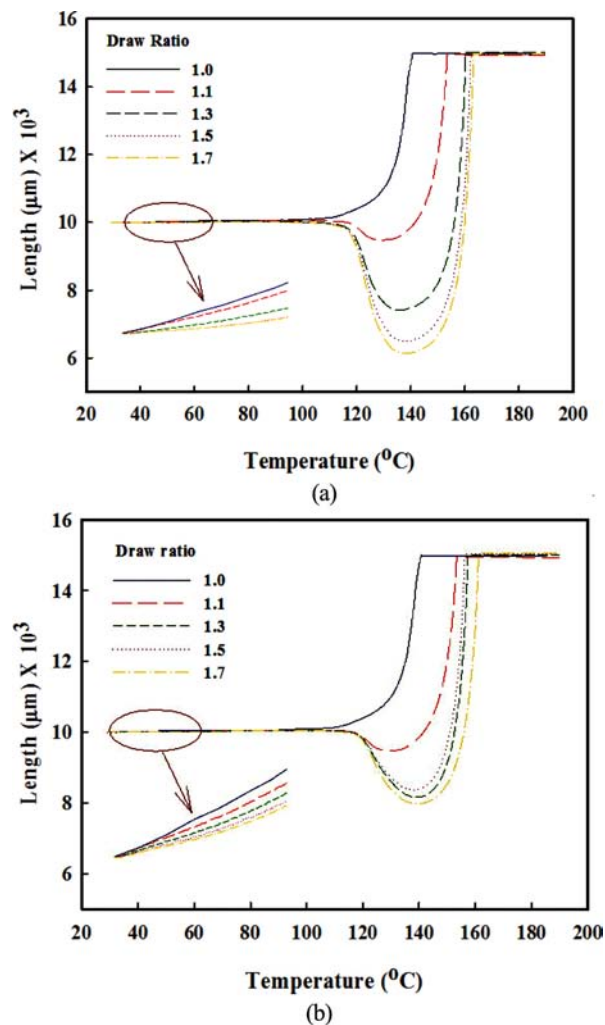


Figure 1. TMA thermal spectra of oriented PEN films stretched at (a) 150 °C; (b) 170 °C.

됨에 따라 팽창이 급격하게 일어나며 유리전이온도인 140 °C 이상에서 더 이상의 급격한 팽창이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이는 2차 상전이 온도인 유리전이온도에서 PEN의 사슬의 움직임이 활발하게 시작되어 체적 팽창이 일어나며 따라서 필름의 치수가 증가되는 현상이 일어나게 된다. 이러한 팽창현상은 PEN의 무정형 사슬의 움직임이 완료되는 유리전이온도를 지나면서 더 이상 일어나지 않음을 알 수 있다. 유리전이온도 근처와는 달리 상온에서 100 °C까지 상대적으로 작은 팽창은 낮은 온도에서도 PEN의 사슬이 움직임을 의미하고 이는 고분자가 유리와 금속에 비하여 낮은 bonding energy를 가지고 있어 낮은 온도에서도 온도의 증가에 의하여 사슬의 움직임이 있음을 의미한다. 연신된 PEN의 경우, 연신 전의 PEN에 비하여 100 °C 이하에서 팽창은 상대적으로 감소됨을 알 수 있으며 연신 전 필름과는 달리 120 °C부터 수축이 일어나며 이는 연신비가 증가될수록 연신 온도가 낮을수록 더 커짐을 알 수 있다. 즉, 연신에 의하여 배향된 PEN의 무정형 사슬은 경직성(rigidity)이 증가되어 낮은 온도에서의 사슬 움직임이 제한되며 이와 함께 온도가 유리전이온도로 접근하게 되면 고분자의 점탄성적인 성질에 의하여 배향된 사슬이 이완되어 수축이 일어나게 되는 것으로 판단된다. 이러한 수축은 PEN의 유리전이온도까지 진행되며 유리전이온도를 지나면서 배향에 의한 사슬이완이 완료됨에 따라 유기물인 PEN의 고유 특성 중에 하나인 팽창이 다시 일어나며 연신 전 PEN보다 다소 높은 온도에서 이러한 팽창이 완료됨을 알 수 있다.

Figure 2에 식 (1)로부터 계산된 PEN 필름의 CTE를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 압축성형에 의하여 전혀 사슬 배향이 일어나진 않은 PEN 필름의 CTE는 110 ppm/°C을 보이는 반면, 연신에 의하여 CTE가 최소 20 ppm/°C까지 낮아질 수 있음을 알 수 있다. 앞에서 언급된 바와 같이 유기물인 PEN은 상대적으로 낮은 covalent bonding을 가지고 있

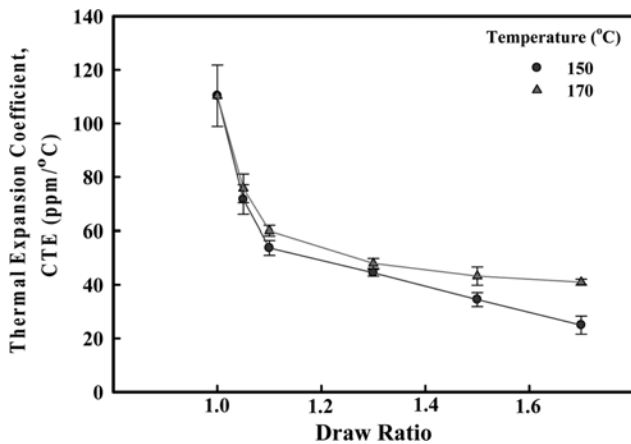


Figure 2. Thermal expansion coefficient of oriented PEN films as a function of draw ratio.

어 열이 가해지면 팽창이 일어나게 된다. 하지만, 연신된 PEN의 경우, 사슬 배향으로 인하여 사슬의 경직성이 발생되어 이러한 팽창이 최소화된다. 그림에서 보는 바와 같이 연신비가 증가할수록 그리고 연신 온도가 낮을수록 배향 시 PEN 사슬에 가해진 응력은 증가되고 그 결과, 사슬 배향이 증가됨에 따라 PEN 사슬의 경직성은 증가된다. 따라서 이러한 경직성의 증가는 낮은 온도에서의 사슬 움직임을 제한시켜 유기물질의 고유특징인 열팽창을 완화시키는 것으로 판단된다.

Figures 1과 2에서 보는 바와 같이 연신에 의하여 낮은 온도에서의 CTE는 감소되나 연신된 PEN 필름은 고분자의 전형적인 특성인 점탄성적 성질에 의하여 연신된 사슬의 이완 현상이 발생되며 이에 따른 열수축이 발생하게 된다. 열수축은 열팽창과 함께 유연기판에서 최소화되어야 하는 특성 중에 하나이다. 열수축을 최소화하는 방안으로써 연신된 온도에서 등온 열처리에 의하여 고분자 사슬이 원래 모습으로 돌

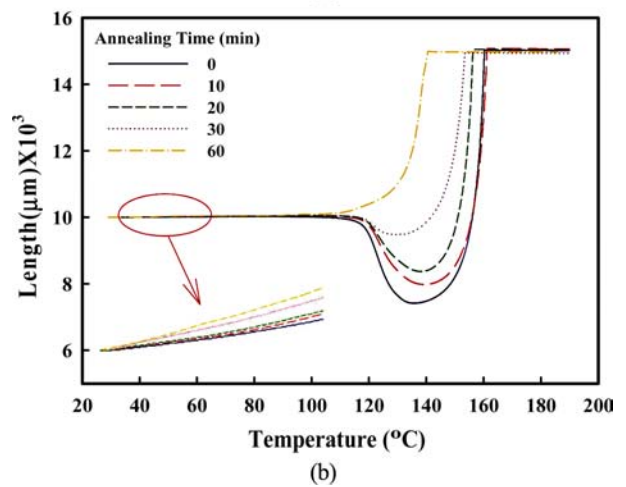
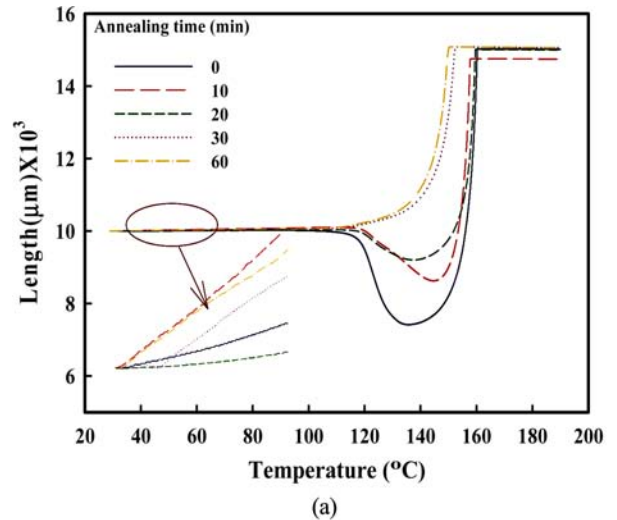


Figure 3. Effect of strained chain relaxation on TMA thermal spectra of oriented PEN films(draw ratio=1.7) by annealing at (a) 110 °C; (b) 150 °C.

아가려는 성질 즉, 사슬 이완을 최소화할 수 있다. Figure 3에 1.7배로 연신된 PEN 필름을 양 끝을 고정시켜(strained) 응력이 가해진 상태에서 110과 150 °C에서 60분까지 열처리 한 필름의 TMA thermal spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가됨에 따라 연신에 의하여 발생했던 열 수축이 줄어들음을 알 수 있으며 150 °C에서 30분간 열처리하는 경우 연신에 의한 열수축이 완전히 사라짐을 알 수 있다. 이는 응력이 가해진 상태에서 배향된 사슬이 일정 온도에서 장시간 있게 되면 치수 수축이 없이 가해진 응력이 서서히 완화되며 따라서 열처리를 거친 시료는 TMA 측정 시 수축이 현저히 줄어드는 현상을 보인다. 이러한 이완 현상은 열처리온도가 높을수록 사슬의 유동성이 좋아 빨리 진행을 알 수 있다. 또한 열처리는 낮은 온도에서의 치수변화인 CTE에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Figure 4(a)에 열처리된 PEN 연신 필름의 응력을 가한 상

태에서 열처리에 따른 CTE 변화를 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 열처리에 의하여 연신에 의하여 생겨났던 열수축은 감소되는 반면 연신에 의하여 감소되었던 CTE 또한 다시 증가함을 알 수 있으며 20분간의 열처리에 의하여 원래 PEN이 가지고 있던 CTE에 60% 정도의 65 ppm/°C 정도의 CTE를 가지며 더 이상 열처리하여도 더 이상의 CTE 증가는 없는 것을 알 수 있다. 한가지 특이한 사항은 열처리 온도가 증가하면 열수축의 회복력은 빨라지는 반면 팽창 특성인 CTE의 경우 열처리 온도가 낮을수록 회복 정도가 빨라짐을 알 수 있다.

Figure 5에 연신된 PEN 필름에 응력을 가하지 않은 상태(unstrained)에서 110과 150 °C에서 열처리한 필름의 TMA thermal spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 strained 열처리와는 달리 매우 빠른 시간 내에 열 수축이 사라짐을 알 수 있다. 즉, stained 상태와는 달리 연신 필름이

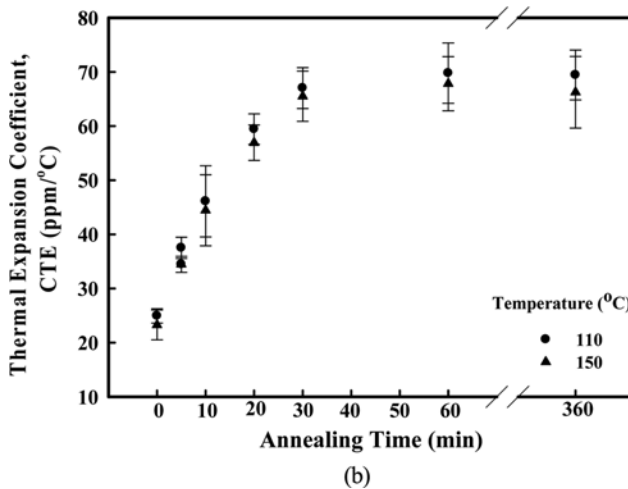
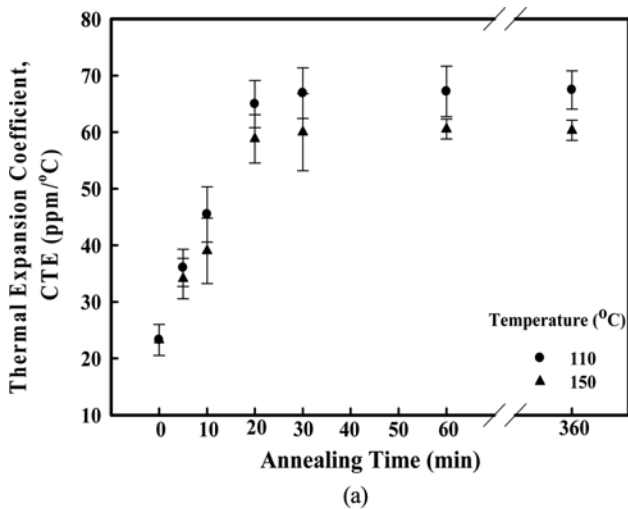


Figure 4. Effect of annealing time and temperature on thermal expansion coefficient of oriented PEN films (draw ratio: 1.7) with (a) strained chain relaxation; (b) unstrained chain relaxation.

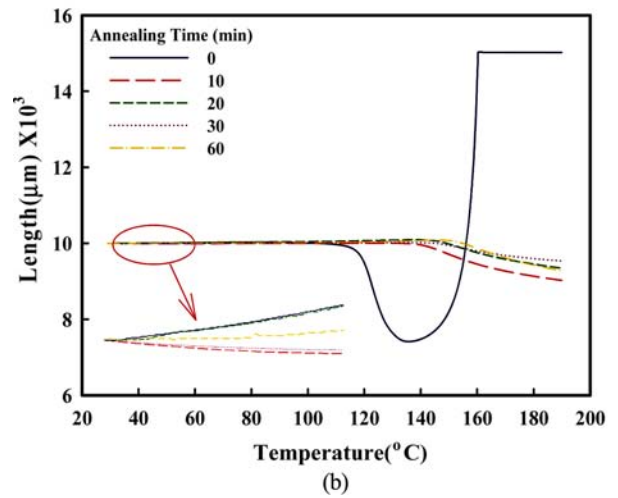
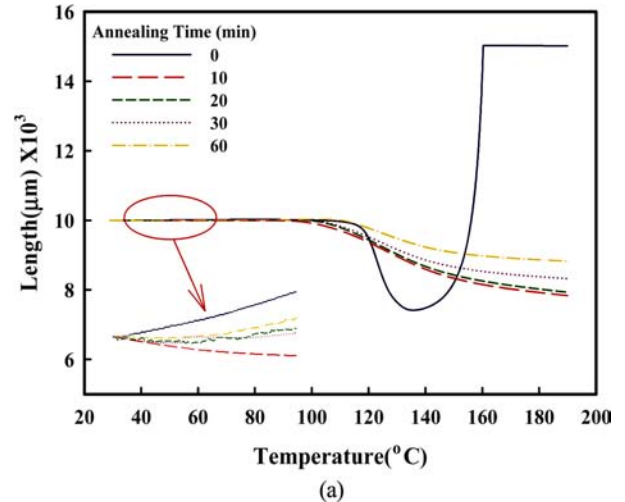


Figure 5. Effect of unstrained chain relaxation on TMA thermal spectra of oriented PEN films (draw ratio:1.7) by annealing at (a) 110 °C; (b) 150 °C.

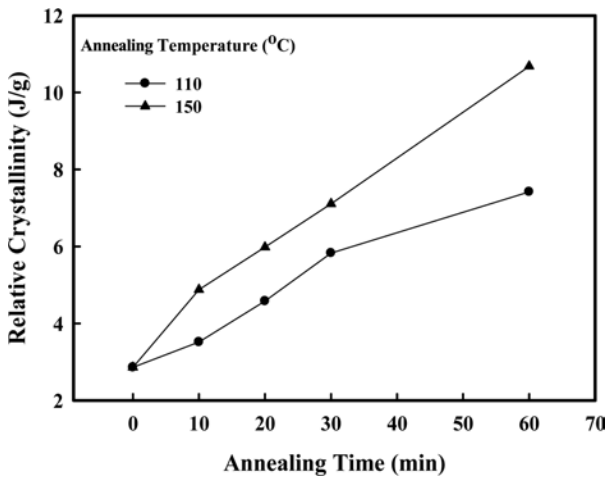


Figure 6. Relative crystallinity of annealed oriented PEN film.

자유로운 상태로 열처리를 받음에 따라 배향된 PEN의 사슬이 열처리에 의하여 모두 원 상태로 이루어져 TMA 측정에서 strained 열처리에서 보였던 수축 현상이 보이지 않음을 알 수 있다. 또한 유리전이온도 근처에서 수축 이후 발생되었던 열팽창 또한 일어나지 않음을 보인다. 이러한 현상은 열처리 과정에서 사슬의 이완 현상과 함께 PEN 유리전이온도 이상에서의 열팽창을 제어하는 요소가 가해졌다는 것을 의미한다.

Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 unstrained 상태에서 열처리된 PEN 필름의 CTE 또한 strained 상태에서와 마찬가지로 PEN 원래의 CTE로 회복됨을 보인다. 하지만, strained 상태보다 회복 속도가 다소 늦음을 알 수 있다. 즉, 응력이 없는 상태에서의 열처리는 연신에 의한 열수축을 줄여줌과 동시에 낮은 온도에서의 열팽창과 유리전이온도 이상에서의 열팽창을 동시에 줄여줌을 알 수 있다. 이러한 이유를 확인하기 위하여 unstrained와 strained 필름을 같은 온도에서 열처리한 시편의 상대 결정화도 변화를 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 열처리에 의한 등온 결정화에 의해서도 상대결정화도가 증가됨을 알 수 있다. 연신 전의 상대결정화도는 2.35 J/g으로 1.7배의 연신에 의하여 2.75 J/g으로 증가되어 strain induced crystallization이 일어나며 열처리에 의한 thermal induced crystallization에 의하여 상대결정화도가 더 확연하게 증가됨을 알 수 있다. 또한 unstrained 필름의 경우, 결정화도의 증가가 strained 필름에 비하여 높음을 알 수 있다. 이는 응력이 가해진 상태는 열처리에 의한 결정화에서 결정형성을 방해하는 요인으로 작용하기 때문이다. 연신과 열처리에 의한 적은 양의 결정화도의 증가가 앞의 unstrained 필름의 열팽창 감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉, 열처리에 의하여 생겨난 상대적으로 작은 crystallite들이 열에 의하여 PEN 무정형 분자가 팽창할 때 이를 억제하는 역할을 함을 알 수 있다.

Figures 7과 8에 연신된 PEN 필름과 연신 후 열처리된 PEN

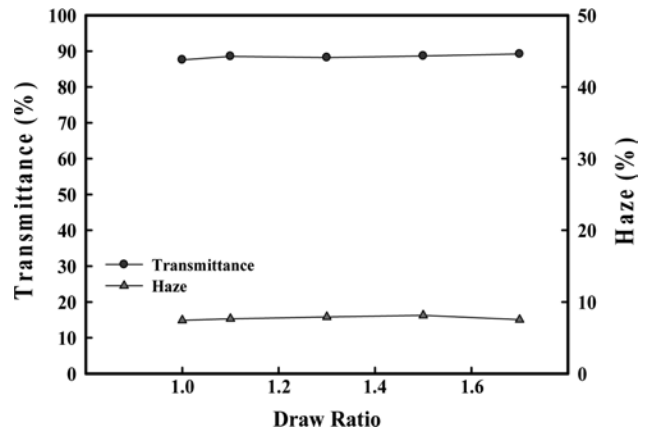


Figure 7. Optical properties of oriented PEN films.

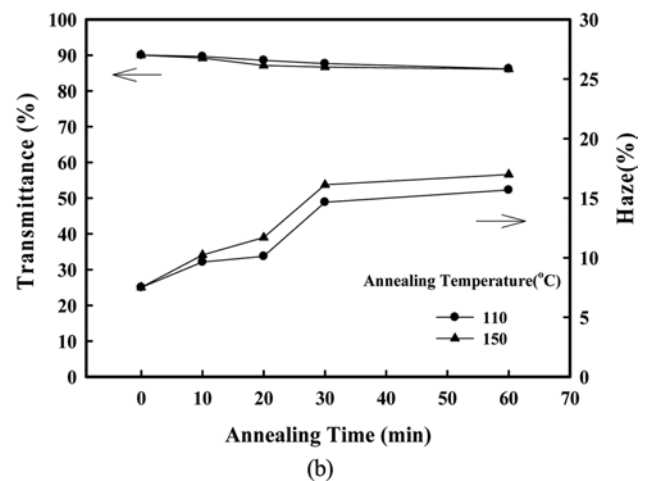
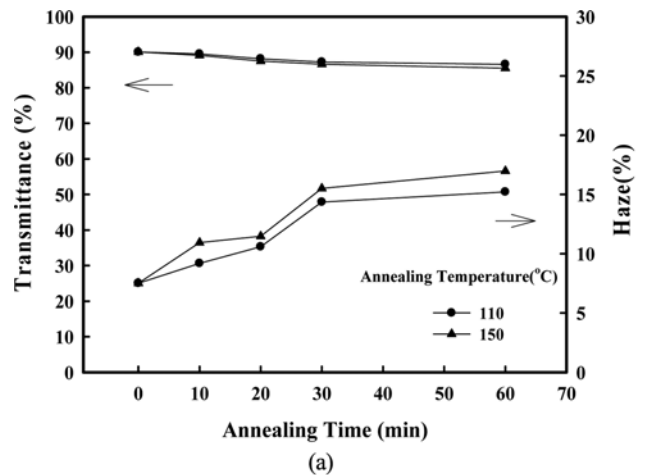


Figure 8. Optical properties of oriented PEN films with (a) strained annealing; (b) unstrained annealing.

필름의 광 투과도와 haze를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1.7 정도의 연신비는 사슬이 배향되고 이에 따른 상대 결정화도가 다소 증가하더라도 PEN 필름의 광 투과도와 haze

에는 전혀 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이와는 달리 Figure 8에서 확인된 바와 같이 열처리된 필름의 경우 광 투과도는 5% 정도 감소하며 24시간의 열처리에 의하여 7.5-8.5%의 haze가 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급된 바와 같이 열처리 과정에서 생성된 매우 적은 양의 crystallite에 의한 광 산란의 영향임을 알 수 있다. 하지만, 이들이 광 투과도에 미치는 영향은 상대적으로 작아 열처리 후에도 광 투과도가 유연기판으로 사용 가능한 85% 이상을 유지하고 있어 연신에 의하여 CTE를 감소시킨 후 응력이 없는 상태에서 짧은 시간 내 열처리를 수행하면 연신에 의한 열수축 문제를 해결하면서 동시에 낮은 CTE와 광 투과도를 만족하는 PEN 유연기판을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

PEN 필름을 유연기판으로 적용하기 위하여 PEN 필름을 연신시킨 후 열처리하여, 가공 조건이 유연기판의 가장 주요한 특성인 치수안정성과 광 투과 특성에 미치는 영향을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

연신에 의하여 PEN 분자의 경직성이 증가됨에 따라 CTE가 현저히 감소됨을 확인할 수 있었다. 하지만, 배향에 의하여 유리전이온도 근방에서 열수축이 발현됨을 알 수 있었다.

연신에 의한 열수축은 열처리에 의하여 조절될 수 있으나 열처리는 연신에 의하여 감소된 CTE가 열처리 시 발현되는 사슬 이완에 의하여 다시 증가됨을 알 수 있었다.

필름에 응력을 가하지 않고 열처리를 하는 경우, 유리전이온도 근처에서 발생했던 열수축과 열팽창을 동시에 없앨 수 있으며 열처리 시간의 단축에 의하여 열처리에 의한 CTE의 증가도 최소화할 수 있음을 알 수 있었다. 열처리에 의한 CTE의 변화는 열처리 과정에서 생성된 적은 양의 crystallite에 기인되는 것으로 판단된다.

연신에 의한 배향은 필름의 광 투과도에는 영향을 미치지 못하는 반면 열처리는 작은 crystallite를 형성시켜 광 투과도가 다소 감소하나 그 감소 정도가 작아 유연기판으로의 적용에는 크게 문제가 없음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2011년도 단국대학교 교내 연구비에 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Iwao, H. Nobukazu, M. Yoshihiro, N. Makoto, I. Ayaka, Y. Nobuhide, N. Kazumasa, K. Jiro, Y. Akira, and U. Tetsuo, *Society for Information Display*, **16**, 15 (2008).
2. A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera, and M. Tsuchida, *IEEE*, **10**, 107 (2004).
3. D. J. A. Mark, O. K. Soo, E. Guenther, and S. J. Chua, *Thin Solid Films*, **417**, 47 (2002).
4. G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Opt. Lett.*, **22**, 172 (1997).
5. H. Lim, C. M. Bae, Y. K. Kim, C. H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Syn. Materials*, **49**, 135 (2003).
6. H. J. Park, J. W. Park, S. Y. Jeong, and C. S. Ha, *Proc. IEEE*, **93**, 1447 (2005).
7. M. Ishikawa, *Polymer*, **36**, 3 (1995).
8. A. Toyota and M. Yamaguchi, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **76**, 24 (1997).
9. J. Kim, I. Kim, Y. K. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **34**, 1 (2010).
10. J. Lewis, *Material Today*, **9**, 38 (2006).
11. S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barna, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).
12. S. Takaki, K. Matsumoto, and K. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **33**, 919 (1988).
13. J. S. Lewis and M. S. Weaver, *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.*, **10**, 45 (2004).
14. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **30**, 993 (1997).
15. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
16. J. Y. Kim, S. I. Han, D. K. Kim, and S. H. Kim, *Composite, Part A*, **40**, 45 (2009).
17. J. H. Kim, H. S. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **36**, 733 (2012).
18. M. T. Pottiger, J. C. Coburn, and J. R. Edman, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 825 (1994).
19. J. H. Lee, H. G. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **36**, 803 (2012).