

제 6 장 투명전자소자 기관용 투명 폴리이미드 소재

김윤호

1. 투명 폴리이미드의 개발 배경

2019년 일본에서 촉발한 수출규제 3대 항목에 포함된 플루오린 폴리이미드는 투명 폴리이미드의 대표적인 소재기술로서 미래 유연, 투명 전자소자의 핵심소재로 각광받고 있으며, 현재 보다는 앞으로의 시장확대가 매우 기대되는 소재이다.



그림 1. 일본의 수출규제 품목 중 플루오린폴리이미드

방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 비교적 결정화도가 낮거나 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 투명하고, 강직한 사슬구조에 의해 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 갖고 있는 고분자 재료로 현재 자동차, 항공 우주분야, 유연성 회로기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제 등의 전기·전자재료로 널리 사용되고 있다. 절연재, 유연성 기판, 우주항공 분야에 적용할 수 있는 수많은 장점을 가짐에도 불구하고, 특유의 진한 색으로 인해 투명 FPCB(flexible printed circuit board)와 디스플레이 분야에는 극히 제한적으로 사용되고 있다. 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 있으나 현재 사용되고 있는 유리 기판의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공정이 어렵다는 단점이 있기 때문에 유리 기판을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 플라스틱 기판을 핸드폰, 노트북 등에 적

용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. PI는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있다. 최근에는 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있다. 또한 PI를 디스플레이 분야에 사용되고 있는 유리기판의 무겁고 잘 깨지는 단점을 보완하여, 가볍고 유연한 성질을 지니는 플라스틱 디스플레이 기판(flexible plastic display substrate)에 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 PI는 우수한 성질-높은 열 안정성, 기계적 물성, 내화학성, 그리고 전기적 특성을 가지고 있는 고성능 고분자 재료임에도 불구하고 디스플레이 분야에 사용하기 위한 기본적인 요건인 무색투명한 성질을 만족시키지 못하고 있으며, 대개의 합성 PI가 불용(insoluble), 불용(infusible)한 성질을 가지고 있어서 가공성 또한 좋지 못한 단점이 있기 때문에 현재 이런 광학적 특성과 가공성을 향상시키기 위해 많은 노력이 진행되고 있다.

2. 무색투명 폴리이미드 (Colorless Polyimide, CPI)

일반적으로 방향족 PI의 경우 우수한 물성을 갖추고는 있지만 본질적으로 짙은 갈색을 띄고 있기 때문에 무색투명한 광학적 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다. 이러한 PI가 고유한 색을 띄게 되는 이유는 그림 1에서 보는 바와 같이 이미드 주 사슬 내에 존재하는 벤젠의 π 전자들이 사슬 간의 결합(intermolecular bonding)에 의해 발생하는 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CT-complex) 이론으로 설명이 가능하며 이는 이미드(imide) 구조 내에 σ 전자, π 전자, nonbonding 비공유전자쌍이 존재하므로 전자의 여기가 가능하게 된다.

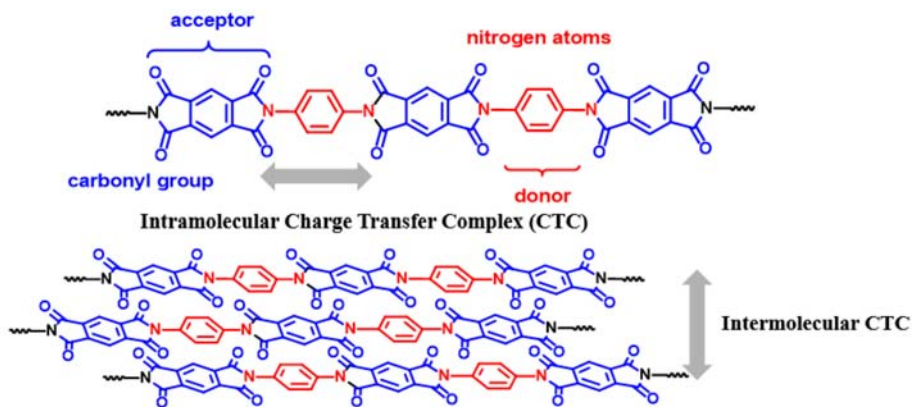


그림 2. PI 분자 내 및 분자 간의 CT-Complex 형성^[1]

π 전자 전이로 보게 되면, 공명구조의 수가 증가할수록 π 전자의 전이가 쉬워 지므로 에너지 준위는 낮아지고 그에 따라 고파장 즉, 가시광선영역의 빛을 흡수하게 된다. 물의 경우에는 190 nm

이하의 고에너지 파장을 흡수하게 되어 투명하며, 일반적인 PI의 경우에는 400 nm 이하의 파장에서부터 500 nm 사이의 가시광선영역의 빛을 흡수하게 됨에 따라 그의 배색인 yellow~red의 색을 띄게 되는 것이다. PI의 단점인 CT-complex를 낮추기 위해서는 그림 2에서와 같이, 주사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF₃), 설펜(-SO₂), 에테르(-O-)와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 제한하여 공명효과를 낮추는 방법이 있으며, 벤젠이 아닌 올레핀계 환형(cycloolefin) 구조를 도입함으로써 주사슬 내에 존재하는 π 전자의 밀도를 감소시켜 CPI 필름을 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 CPI 필름들은 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등이 주를 이루고 있는 전자광학용 유기 재료로의 사용이 가능하지만, 이들 재료는 400 nm 이상에서 90% 이상의 투과율을 보여 광학적 특성은 매우 우수한 반면, T_g가 150 °C이하로 열적 특성이 떨어진다는 단점이 있어 최근에는 열적 특성이 우수한 CPI로 대체하려는 시도가 이어지고 있다.

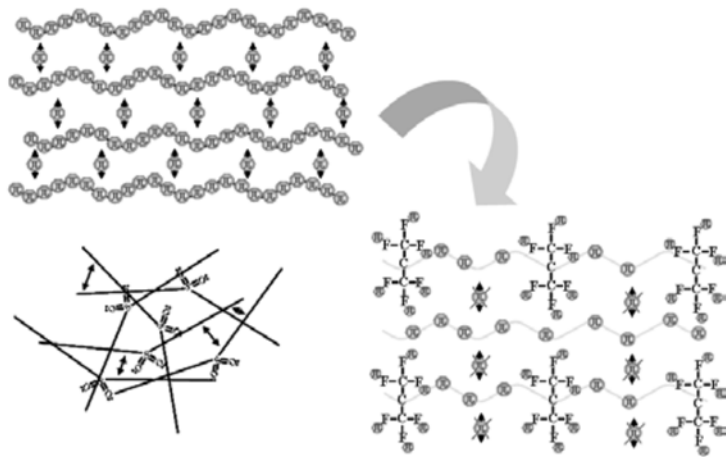


그림 3. CT-Complex 감소시킬 수 있는 구조^[2]

3. 단량체 조절을 통한 CPI 합성

무색투명한 필름을 얻기 위해서는 잘 디자인된 구조의 모노머가 필수적이다. 또한 비록 잘 디자인이 되었더라도 상호 보완할 수 있는 구조의 조합을 보이지 않는다면 원하는 물성을 얻기가 힘들다. CPI의 가능성이 있는 모노머 구조를 그림 3과 4에 나타내었다. 그림에 보이는 구조는 자체로 사용되거나 서로 보완적인 사용을 할 때에 비로소 원하는 광학적 성질의 필름을 얻을 수 있다. CT-complex를 통해 나타나는 진한 갈색을 줄이는 방법으로 이미드 주 사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF₃)그룹과 같은 전기음성도가 강한 원소를 도입함으로써 π 전자의 이동을 저하시켜 CT-complex 형성을 방해하거나, 에테르, 설펜과 같은 굵은 사슬구조를 도입함으로써 보다 더 비결정

성질을 증대시켜 사슬간의 인접함을 낮춰 CT-complex를 방지할 수 있으며, 또한 주사슬 내에 알킬 그룹을 도입하여 하이퍼컨쥬게이션(hyperconjugation) 효과에 의해 π 전자의 밀도를 낮춰주면 CT-complex를 줄일 수 있게 된다. 이렇게 만들어진 CPI는 기존의 PI보다 우수한 광학적 투과도를 가져 전자 광학 장비나 반도체 분야에서 사용될 수 있다. 그림 3과 4에서 볼 수 있는 구조의 대부분은 CT-complex를 줄일 수 있도록 디자인된 모노머 구조들이다. CPI를 합성하기 위해서는 주사슬에 굽은 구조나 비대칭성 치환기가 있어야 하기 때문에 비록 무색투명한 성질은 만족시키지 못하지만 열적, 기계적 성질이 급격하게 감소하게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 투명성은 일부 그대로 유지하면서 전체적인 PI의 열적, 기계적 성질을 감소시키지 않는 강직한 구조의 모노머를 일부 사용하는 PI 공중합체가 가능하게 된다. 한편, 지금까지 불소로 치환된 CPI 필름을 합성하는데 여러 성과가 있었다. 불소로 치환된 CPI는 앞서 설명한 것 처럼 주변의 전자를 강하게 끌어당겨서 분자 간 CT-complex를 줄여 높은 광학적 성질을 보일 수는 있으나 아직까지 상용화되기에는 그 가격이 너무 비싸다. 때문에 이를 해결하기 위해 불소를 대체할 수 있는 성질을 지닌 치환체를 도입하는 연구가 진행되고 있으며 그 대표적인 물질로는 술폰계 CPI가 있다. 술폰계 CPI는 불소계 고분자에 상응하는 화학적, 기계적 안정성을 지니고 있어 불소계 CPI를 대체할 수 있는 고분자로 주목받고 있다.

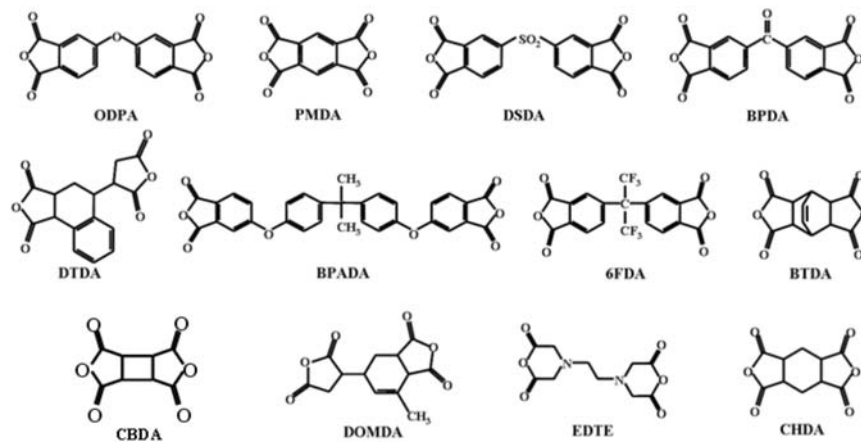


그림 4. 투명 PI 가능한 무수물 단량체 구조^[3]

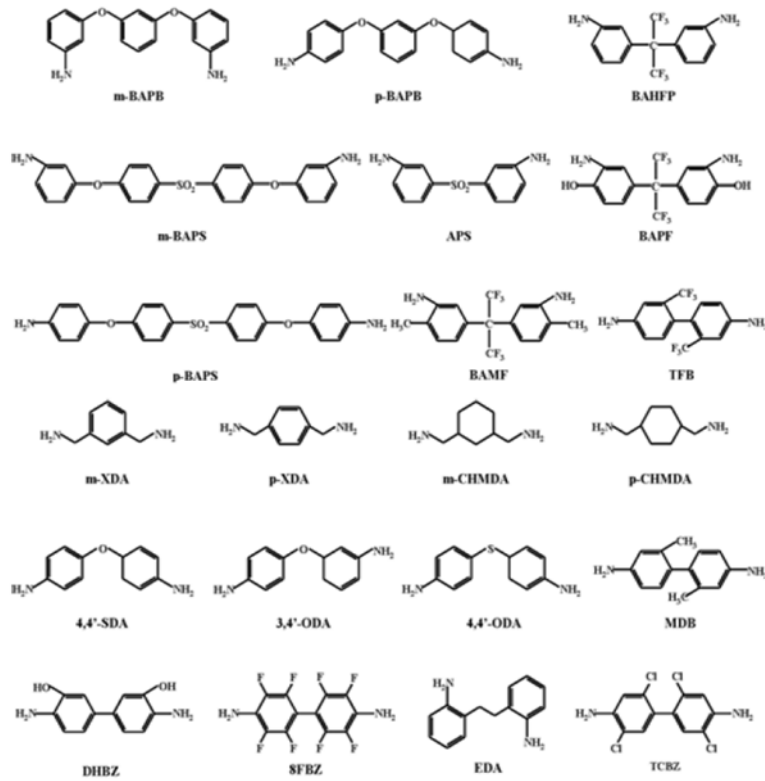


그림 5. 투명 PI 가능한 디아민 구조^[2]

4. 응용

최근 차세대 디스플레이 제조에 있어 경량화 및 소형화가 중요시되고 있으며, 유연하며 가볍고 연속공정이 가능한 고분자기판을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. CPI는 플렉서블 디스플레이 장치, 플렉서블 태양 전지, FPCB, 터치 패널 등에 쓰이는 다양한 분야에 쓰이는 기판 소재로서 광전자 장치에 널리 응용되고 있다(그림 12). 플렉서블 기판은 디스플레이 장치의 구조적 지지와 광학신호 전송경로 및 전송매체로서, 광전자 디스플레이 장치에서 점점 더 중요한 역할을 수행하고 있다. 특히 플렉서블 기판의 특성과 기능은 플렉서블 장치의 품질에 영향을 미치는 중요한 요소가 되었다. 현재 플렉서블 디스플레이용 기판에는 주로 얇은 유리, 금속 포일 및 투명 고분자로 세 가지 유형이 있다. 투명한 고분자 기판은 얇은 유리와 유사한 우수한 광 투과율을 가지며, 금속 호일과 비교할 만한 우수한 유연성과 인성을 가지고 있기 때문에 유연한 디스플레이에 이상적이다. 고분자 기판을 사용하는 유연 디스플레이는 얇은 두께, 가벼운 무게, 유연성이 뛰어나다. 그러나, 플렉서블 디스플레이에서 투명 고분자 필름 기판에 대한 실제 적용을 달성하기 위해, 몇 가지 문제가 해결되어야 한다. 먼저, 기판 위에 박막 트랜지스터(thin film transistors,

TFTs)를 제조하기 위해 투명기판의 열안정성을 요구한다. 현재 일반적인 광학 필름 또는 시트에 TFT를 구축하기 위해서는, 고분자 기판의 낮은 열 안정성으로 인한 저온 공정이 필요하며, 일반적으로 250 °C 미만으로 제한된다. 예를 들어 플렉서블 AMOLED 디스플레이 제조과정 중, 기판 위에 TFT를 제조 하는 것이 가장 중요한 절차 중 하나이다. 특히 다양한 TFT 제작공정 중에서, a-Si TFT 공정의 경우 넓은 면적에 걸쳐 균일한 전기적 특성, 합리적인 전계 효과, 이동성, 저온 공정 (<300 °C) 및 기타 기술에 비해 저렴한 비용으로 인해 플렉서블 OLED 디스플레이 제조에 널리 사용되고 있다. 그러므로 플렉서블 디스플레이 제조과정에서 300 °C 이상의 우수한 열 저항을 갖는 무색 투명 폴리머 기판이 요구된다. 다음으로 CPI 기판은 디스플레이 장치에서 무기 또는 금속 성분과 유사한 CTE 값을 가져야한다. 특히 금속, 유리 또는 세라믹과 같은 다른 이종 재료와 함께 사용될 때 CTE의 차이로 인한 기판의 치수불안정 및 뒤틀림 현상이 일어나기 때문에 CPI 기판의 CTE 값은 플렉시블 기판으로 사용 되기 위해 주요한 요소이다. 일반적인 알려진 고분자 필름 기판은 30 ppm/°C 이상의 CTE 값을 가지게 되는데, SiNx와 같은 가스 배리어층으로 이용되는 무기물질은 20 ppm/°C 미만의 CTE 값을 갖는다. 고분자 층과 다른 재료사이의 CTE 값이 큰 차이가 날 경우, 소자의 박리, 균열 및 기타 고장의 중요한 요소이기 때문에 특히 더 중요한 부분이다. 아래 표에 디스플레이에 적용을 위한 고분자 기판의 요구 특성을 나타내었다.

| Demand characteristics | | Level of aspiration |
|------------------------|------------------|---|
| Optical quality | Transmission | > 90% |
| | Retardation | < 15 nm |
| Thermal property | T_g | > 300 °C |
| | CTE | < 50 ppm/°C |
| Chemical resistance | Acid | Good |
| | Alkali | Good |
| Gas barrier property | H ₂ O | 10 ⁻⁶ g/m ² ·day·atm |
| | O ₂ | 10 ⁻⁵ cc/m ² ·day·atm |

그림 6. 디스플레이 적용을 위한 고분자 기판의 요구특성^[1]

이러한 고분자의 CTE를 감소하기 위한 방법으로 POSS와 같은 실리카물질 또는, 티타니아 등의 무기물을 첨가하여 CPI 복합필름을 CTE를 감소시키는 방법이 연구되고 있다.

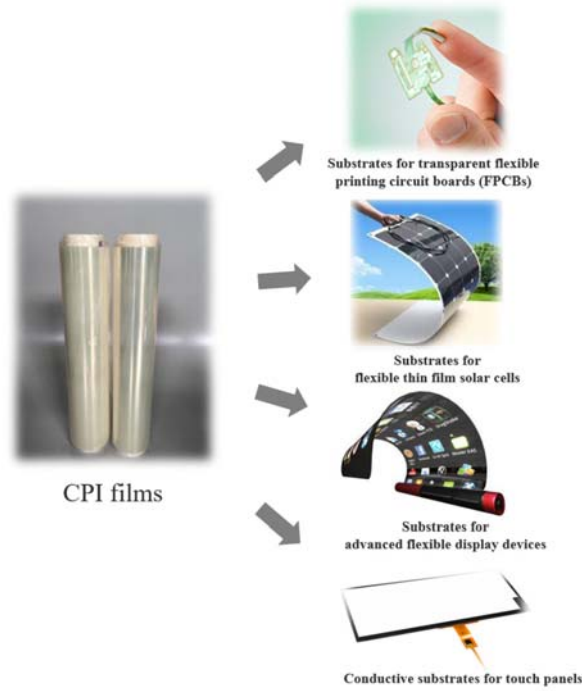


그림 7. CPI 필름의 다양한 이용 분야^[1]

5. 산업계 동향

코오롱인더스트리(주)는 정부과제 및 자체 연구개발로 2018년 초 양산화에 성공하여 CPITM 이란 브랜드명으로 생산 중에 있으며 생산 능력은 파일럿 라인이 10 m²/년, 양산 라인 (폭 1,580 mm) 은 약 100만 m²/년으로 추정된다. Sumitomo Chemical의 투명 폴리이미드는 삼성전자에서 개발 했던 갤럭시 폴드의 커버 윈도우 소재로 채택이 되었다. (참고로, 2020년 하반기에 출시된 최신형 삼성전자의 폴더블 스마트폰의 (갤럭시 폴드2, 플립2) 커버윈도우 소재는 CPI 대신 초박막유리가 (UTG) 채용되고 있다. 주름 발생 및 내구성의 문제로 이해된다.) 그 외에 I.S.T, Taimide, SKC(주)eh 투명 PI 필름 개발에 주결하고 있다. SKC(주)는 2017년 말에 투명 PI필름의 본격 사업화를 목표로 자회사인 SKC HI-Tech & Marketing에 약 850억원의 설비 투자를 결정하고 고내열성 및 유리에 가까운 투명성을 갖는 투명 PI 필름 양산화를 위해 노력하고 있다. CPI 필름의 제조에서 하드코트 등의 가공까지 일관된 공정으로 제품화할 수 있다는 강점을 무기로 경쟁업체와의 차별화를 도모 한다는 계획을 발표하였다. 현재 투명 PI 필름은 샘플 작업 단계이며, 대부분의 기업은 파일럿라인에서 생산되고 있기 때문에 공급 능력에도 한계가 있어 이것이 가격에도 영향을 주고 있지만 코오롱인더스트리와 I.S.T처럼 1000~1500 mm 광폭 양산 설비를 가동하기 시작한 업체도 있어 양산 후 불륨 확장을 고려한 가격 설정이 요구되고 있다.^[4]

참고문헌

1. Polymer Science and Technology Vol. 31, No. 3, (2020)
2. Polymer Science and Technology Vol. 23, No. 3, (2012)
3. Polymer Science and Technology Vol. 24, No. 1, (2013)
4. 화학소재정보은행 심층보고서 (2019. 01)