

PEN 필름의 특성과 응용

자료제공:미국Amoco사, 고원물산(주)

● 목 차 ●

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. 서론 | 5. PEN의 기계적 특성 |
| 2. PEN필름의 상업적 현황 | 6. 기타 PEN필름의 특성 |
| 3. PEN과 PET필름의 특성 비교 | 7. PEN 적용 |
| 4. PEN필름의 열적 특성 | 8. 결론 |

1. 서론

Amoco NDC(dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate)는 고기능성 필름용 resin을 제조하기 위한 폴리머원료로써, 이러한 폴리머에는 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene naphthalate; PEN), 폴리부틸렌나프탈레이트(Polybutylene naphthalate; PBN) 그리고 그들의 공중합체 및 브랜드가 포함된다.

제 2단계 연신 1995년 중반 세계 최초로 상업적 규모의 NDC공장 가동은 나프탈렌을 기초로 하는 원료의 45,000톤 이상, 순수 NDC로써는 27,000톤 이상을 생산할 수 있는 능력을 가지게 될 것이다. 고기능성 필름은 현재 폴리페닐렌설파이드(Polyphenylenesulfide ; PPS), 폴리카보네이트(Polycarbonate ; PC), 폴리이미드(Polyimide ;PI) 그리고 폴리아라미드(Polyaramide; PAA)로부터 제조되고 있으며, NDC는 이러한 고기능성 필

름 시장의 요구를 충족시킬 수 있는 폴리에스터필름의 기능을 보다 확장시키고 있다. PEN의 사용온도 및 강도특성은 고기능성 PI 및 PAA 필름과 PET 필름의 중간적인 특성을 가지고

있다.

PEN의 열적, 기계적, 전기적 특성과 기체배리어특성(Gas barrier) 뿐만 아니라 내화학성, 내기수분해 특성, 방사저항특성이 PET에 비하여 우수

[표 1] 폴리에스터 필름의 연신조건에 따른 기계적 특성

sample	A	B	C	D	E
폴리머	PEN	PEN	PET	PET	PET
쉬트 두께(μm)	180	180	200	200	250
연신조건					
제 1 단계 연신					
MD연신비	4.0	4.7	3.6	4.0	1.8
MD연신 온도(°C)	140	135	90	90	70
TD연신비	3.8	3.0	3.6	3.7	3.5
TD연신 온도(°C)	140	130	110	100	90
열고정온도					100
제 2 단계 연신					
MD연신비		1.4		2.8	
MD연신 온도(°C)		170			90
TD연신비					1.5
TD연신 온도(°C)					150
열고정온도	210	200	190	200	200
필름의 기계적 특성 - MD/TD					
영률, kg/mm ²	640/580	800/580	740	530	610/620
파단강도, kg/mm ²	28/25	35/23	36	30	
파단신도, %		38	60	110	
F-5치, kg/mm ²		21	18	13	
열수축율(150°C, 60분), %		3.2	9.0	3.0	

하다. 따라서 제조방법에 따라 PEN 필름은 잠재적인 필름용도의 요구를 충족시킬 수 있다.

2. PEN 필름의 상업적 현황

일본의 데이진사(Tejin)는 1989년 테오넥스(Teonex)라는 상품명으로 최초로 PEN 필름의 상업적 생산을 시작하였다. 3년 후인 1992년에는 5,800톤/년, 1정도의 PEN 필름 생산능력을 갖추게 되었다. 듀폰(Dupont)과 데이진사는 PEN 필름의 산업적 용도를 개발하기 위한 공동개발 수행계획을 발표하였다.

ICI 필름사는 1992년초에 칼라덱스(Kaladex)라는 고기능성 순도용 PEN 필름을 개발하여 상업화하고 있다고 발표하였으며, ICI의 투자계획중 1차적으로, 1992년 3/4분기경에 기존의 Dumfries와 Scotland 필름공장에 PEN 필름 생산 설비의 건설을 포함하고 있다. 칼라덱스 필름은 또한 현재 미국의 Hopewell, Virginia 공장에서 생산되고 있다.

박막 테오넥스 PEN 필름의 주요 산업적 용도는 자기기록용 매체로써 비디오 테이프와 데이터 저장용 자기기록 매체의 기재 필름이다. 이러한 자기기록용 매체로는 장시간 기록용인 S-VHS-C 비디오 카세트(JVC, Maxell, TDK STC-30), 8mm 비디오 카세트(Sony, TDK, Fuji, Maxell PG-180), 데이터 저장용 DAT 테이프(Sony, DDS-90M, 8mm 160M, QIC400M), 그리고 콘덴서용 박막(Matsushita LLC ITW) 등에 적용되고 있다.

테오넥스는 또한 하이드로플루오로카본(Hydrofluorocarbon)을 사용하는 허메틱 압공기 모터의 절연용 뿐만 아니라, 콘덴서용으로도 적용되고 있다.

칼라덱스 필름은 신축성 인쇄회로기판, F, H, N 등급을 가지는 절연체, 막스위치, 신축성 가열기(flexible heater) 등 전기, 전자용으로도 적절하다.

PEN 필름은 또한 고기능성 비디오, 오디오, 데이터 저장용과 같은 자기기록 매체에도 커다란 적용성을 가

지고 있다. PEN 필름의 또다른 잠재적 용도로는 열전사시트(heat transfer sheet), 사진용 필름, 고온분위기 및 거친 표면에 적합한 라벨용 필름, 액정판넬, 고속복사기의 카피어벨트, 그래픽용, 태양 및 UV에 대한 내환경성 필름, 전선피복 그리고 감압테이프(pressure sensitive tape) 등이 있다.

또한 박막단층 PEN 필름은 폴리비닐리덴 크로라이드(polyvinylidenechloride; PVDC), 에틸렌비닐알콜(ethylene vinyl alcohol; EVOH) 그리고 나일론(nylon)과 같은 기체배리어 필름을 기재로 하는 복합층 필름을 대체할 수 있는 잠재 기능을 가지고 있다.

3. PEN과 PET 필름의 특성 비교

고기능성 필름용도로써 나프탈레이트를 기초로 하는 폴리머에 관심이 모이는 주요인은 그들의 유용한 고기능성에 있다. 유사수준의 PET 필름과 PEN 필름(밸런스 순도용 Kaladex, ICI)의 물성을 비교와 PET 필름과 일본 데이진사의 고강력화 및 밸런스 PEN 필름의 특성 비교자료는 열적, 기계적, 전기적 특성 뿐만 아니라 내화학성, 내가수분해 특성 및 방사 저항 특성등에 있어서 PEN의 우수성을 보여주고 있다.

4. PEN 필름의 열적 특성

4-1. 기본적인 열특성

PEN의 유리전이 온도(Tg)는 121°C 로써 PET보다 43°C 더 높고, 녹는 점(Tm)은 268°C 로써 녹는 점이 255°C 인 PET보다 13°C 정도 더 높고, 따라서

[표 2] 12 μ m PEN과 PET 필름의 기계적 특성

구 분	PEN		PET	
	MD	TD	MD	TD
초기 모듈러스, kg/ μ m ²				
20°C	800	500	740	380
120°C	360	250	160	90
130°C	300	160	130	70
140°C	220	100	100	50
파열강도, kg/ μ m ²	37	27	37	18
파열신도, %	40	75	42	114
F-5치, kg/mm ²	22	15	18	10
전열 열수축율, %				
100°C	0.1	0.1	0.5	0
120°C	0.2	0.2	2.7	0
140°C	1.0	0.5	5.7	0.8

* PEN 필름은 2단연신(4.3MD \times 3.1TD, 140°C) 후 210°C에서 열고정하였으며, PET 필름은 일반 비디오용 테이프의 기재 필름을 사용.

PET보다 높은 내열성을 가진 필름이다.

4.2. 열안정성

PEN필름은 UL구분 F(155°C) 등급 이상으로 고온에서 연속사용시 기계적 특성이 충분히 유지되는 특성을 가진다. [그림 1,2]는 2.0 μ m PEN과 PET필름의 열처리에 따라 신도에 미치는 영향을 비교하였다. 습윤공기 분위기 및 130°C의 온도 조건에서 500시간 후 PEN은 초기 신도의 약 10%만 감소하였으며, 반면에 PET의 경우는 거의 브리틀해졌다. 건조공기 분위기 및 180°C의 온도조건에서 PEN은 1000시간후에도 초기신도의 1/2수준을 유지하고 있으나, PET의 경우는 150시간만에 0으로 떨어졌다.

칼라텍스는 기계적 연속사용 가능 온도가(20,000시간 후 기계적 특성의 50%를 유지) 160°C이고, PEN의 전기적 연속사용 온도가 180°C인 것으로 UL(Underwriters Laboratories)에 의하여 인정받았다.

4.2. PEN필름의 열처리

PEN필름의 열처리는 고온에서 치수안정성을 현저히 개선시킬 수 있다. 열처리에 의하여 표면마운트기술(surface mount technology ; SMT)을 사용하여 웨이브-솔더링(wave-soldering)이 가능한 내열성 PEN기재필름을 생산하는 것이 가능하다.

따라서 잠재적 용도로는 박막콘덴서와 신축성 인쇄회로기판(flexible printed circuit board)등이 있다.

5. PEN의 기계적 특성

Polyester 필름의 중요한 기계적 특성

- 영률(Young's modulus)
- 파단강도(Breaking tensile strength)
- 파단신도(Elongation at break)
- F-5치(5%신도에서의 강도 ; Stress at 5% elongation)
- 인열강도(Elmendorf tear strength)
- 치수안정성(Dimensional stability)

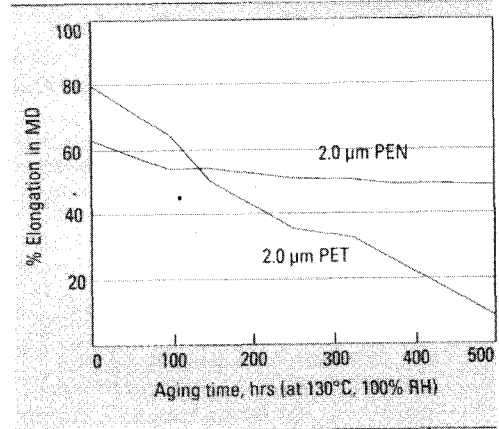
PET와 마찬가지로 PEN 역시 다양한 방법으로 2축배향시키고 열처리하여 얻어진다. 따라서 PET와 PEN필름의 종방향(machinedirection; MD)과 횡방향(transverse direction; TD)으로의 기계적 특성은 연신조건에 따라서 넓은 범위의 특성을 가질 수 있다.

고강력화(tensilized) 및 초고강력화(supertensilized) 필름에 있어서 종방향(MD)과 횡방향(TD)으로 각각의 특성은 기본적으로 다르게 나타난다. 반면에 밸런스(balanced)필름은 비교적 양방향으로 유사한 특성을 가진다. 즉 이축배향필름은 연신조건에 따라 각각의 방향에 대한 다른 물리적 특성을 나타내므로 2축배향PET와 PEN필름의 기계적 특성을 비교하기 위해서는 필름의 연신조건에 대한 정보를 알고 있어야 가능하다.

PET 대비 PEN의 특성구분은 동시이축연신 기술을 사용하여 개선된 열수축율과 기계적특성(모듈러, 강도,F-5치)을 동시에 가지는 연신필름을 제조하는 것이 가능하다는 것이다. 밸

런스 및 고강력화 PET, PEN필름을 제조하는 연신조건은 표 1에 비교되어 있다. 제조방법에 따라서 밸런스 PEN 필름은 고강력 PET필름을 대체할 수 있을 만큼 충분한 강도를 가지고 적용할 수도 있다. 원료가격을 제외한 순수 제조공정 가격은 PEN필름의 경우가 더 낮으며, 전반적인 특성은 PET필름에 비하여 개선된 필름을 얻을 수 있다. 종방향으로 PEN과 유사한 모듈러스, 파단강도, F-5치를 가

[그림 1] Hydrothermal aging of PEN and PET films



지는 고강력화 PET필름을 제조하기 위해서는 축차 2축연신이 필요하다 ([표 1] samples B와 C 비교). 그러나 PEN과 유사한 기계적 강도를 가지는 고강력화 PET필름이라 할지라도 열수축율에 있어서는 PEN필름에 비하여 PET필름이 훨씬 더 높게 된다.

역으로 만약 PET필름이 PEN필름과 유사한 열수축율을 가지도록 연신한다면, 모듈러스와 F5치는 PEN필름의 경우보다 현저히 낮아진다([표 1], sample B와 D비교). 600~650kg/mm²의 모듈러스를 가지는 밸런스 PEN필름과 PET필름을 제조할 수는 있지만 ([표 1], sample A와 E비교), 특히PET의

경우에는 이러한 특성을 만족시키기 위해서는 추가적인 공정을 필요로 한다. 초강력화 PET 필름의 특성은 종방향으로 600kg/mm² 이상의 모듈러스에서 점진적으로 그 특성들이 비등방성으로 나타나게 된다. 어떤 경우에 밸런스 및 강력화 PEN 필름은 종방향의 높은 모듈러스가 요구되고 횡방향의 특성이 유지될 필요가 있을 때 더 잘 사용된다. [표 2]는 종방향과 횡방향으로 12μm 고강력화 PEN 필름과 초고강력화 PET 필름의 기계적 특성을 보여주는 것이다. 고강력화 PEN 필름은 초고강력화 PET 필름에 비하여 고온(130~140°C)에서 더 우수한 건열 열수축율과 초기 모듈러스를 보여주고 있다. 고강력화 PEN 필름의 횡방향의 특성과 연신의 용이성은, 장시간 기록용 자기기록테이프 혹은 콘덴서용 필름과 같이, 종방향의 높은 모듈러스와 양호한 횡방향의 특성이 요구되는 경우에 사용할 수 있음을 시사하고 있다. [표 3]에서 샘플 A와 B는 횡방향으로의 특성저하없이 종방향으로 초고강력화 PET 필름과 유사한 특성을 가지는 밸런스 PEN 필름을 연신하는 두 가지 방법을 제시하고 있다. 이러한 두가지의 방법은 공통적으로 종방향 및 횡방향 두방향으로 연신후 열처리를 수행하는 두단계계를 필요로 한다.

1970년 에이스트만(Eastman)은 PEN 필름에 있어서 종방향으로의 연신속도를 증가시켜 매우 높은 모듈러스(1,400Kg/mm²)에 도달될 수 있다는 것을 보여주었다. 데이진은 PEN 필름에 대하여 1,800kg/mm²(MD+TD)까지의 모듈러스를 얻을수있다고 발표한 바 있다.

이러한 PEN의 초고강력화 필름 등

급은 유베사(Ube)가 생산하는 유필렉스(Upilex)와 같은 고기능성 폴리아릴아마이드(polyarylamides)와 경쟁할 수 있다. 그들의 특성은 종방향, 횡방향 모든 방향으로 초고강력화 PET 필름의 특성들을 능가한다. 양호한 횡방향으로의 특성 뿐만아니라, 종방향으로의 높은 모듈러스 필름([표 3], 샘플 C와 D)을 제조하기 위해서는 종방향 및 횡방향의 양방향으로 2단 연신 후 열고정이 필요하다.

6. 기타 PEN 필름의 특성

전기적 특성 -PEN 필름이 상온에서 PET에 비하여 전기적 특성 측면에서 과잉특성을 나타낸다 할 지라도, [표 4]는 PET에 비하여 PEN의 보다 높은 Tg로 인하여 고온에서 보다 우수한 유전율 및 유전손실을 나타남을 보여준다.

6-1. 화학적 특성 및 내가수분해 특성

[표 5]에서 보여주는 25μm PEN과 PET 필름의 내가수분해성 비교 결과는 PEN 필름이 PET 필름보다 더 우수한 내가수분해특성을 가짐을 보여준다.

PEN, PET 필름과 폴리아라미드지(polyaramidepaper Nomex)에 대한 내화학성 비교는 [표 6]에서 보여준다. PEN의 희석 염과 산 그리고 암모니아 기체에 대한 내화학성은 PET보다 우수하다. 뿐만아니라 PEN은 PAA보다 산과 염에 대하여 더 좋은 내화학성을 가짐을 보여준다.

6-2. 방사저항(Resistance to radiation)

PEN과 PET는 모두 가시광선을 통과시키는데, PET는 310μm까지 인테비하여, PEN은 380μm까지의 UV광선 흡수한다. 일년동안 자연환경에 노출시킨 후 신도의 유지정도로 측정되는 PEN과 PET의 분해성 평가는 [그림 3]에서 보여준다. PET에 대하여 PEN의 소량(1.15wt%) 첨가를 한 브랜드 필름은 UV배리어 특성을 제공하는데 이 NDC를 포함하는 폴리에스터는 내환경성 필름을 제조하는데사용할 수 있음을 시사한다. 시간이 흐름에 따라 이러한 필름들은 황색화하는 경향이 있지만 제품의 개선을 통하여 극복할 수 있다.

10⁶라디안의 감마방사선(gamma radiation)에 놓여진 PEN과 PET 필름

[표 3] 높은 모듈러스를 가지는 4.5μm PEN 필름의 연신

sample	A	B	C	D
연신조건				
제 1 단계 연신				
MD연신비	2.6	1.9	2.3	2.7
MD연신 온도(°C)	180	160	160	160
TD연신비	1.6	1.1	1.1	1.1
TD연신 온도(°C)	190	210	210	210
열고정 온도 200	210	210	210	210
영률, kg/mm²				
MD	800	820	1020	1350
TD	750	740	720	720

은 파단점에서 각각 초기 신도의 90%와 75%를 유지할 수 있다. 10°라디안의 각도 혹은 전자빔방사선에 놓여진 PEN필름은 파단점에서 여전히 초기 신도의 50%를 유지한다. PET필름은 동일한 조건에서 완전 분해를 일으킨다. 유사한 결과가 전자빔 방사선 분위기에서도 얻어진다.

6-3. 배리어 특성(Barrier properties)

4×4배의 이축배향 PEN과 PET필름의 배리어특성은 [표 2]에서 보여준다. EVOH 및 나일론과는 달리, PEN의 배리어특성은 수분에 의하여 영향을 받지 않는다. PEN필름은 PET필름보다 O₂, CO₂에 대하여 5배 정도 더 좋은 배리어특성을 가진다. 수분에 대한 PEN의 배리어특성은 PET보다 4배 더 좋고 PVDC와 유사한 수준을 가진다.

6-4. 올리고머 전이(Oligomer migration)

PEN필름은 낮은 올리고머 전이성으로 인하여 고온에서도 적용이 가능하다. 이것은 특히 고급 자기기록 테이프, 막 스위치, 열전사슈트 및 허메틱 모터에서 중요한 특성이다. 올리고머 전이는 일반적으로 드롭아웃(dropout)의 증가, 헤이즈의 상승, 투과도의 감소, 스티킹현상 등에 의하여 쉽게 평가할 수 있다.

PEN의 낮은 올리고머 전이에 대한 가장 좋은 증거로는 150°C에서 헤이즈 상승속도를 측정함에 의하여 올리고머 전이가 PET필름보다 PEN필름이 100배정도 느린 것으로 다이아포일(Diafoil)사에 의하여 최근 연구

된 바 있다. PEN은 최근 냉장고에서 사용되는 냉매와 윤활제의 혼합 용액에 담가질 경우 거의 감지할 수 없을 정도로 올리고머가 추출되는 것을 보여준다.

7. PEN 적용범위

7-1. 자기기록용 매체의 기재필름

4가지의 중요한 경향이, 2축배향 PEN필름을 적용하는 자기기록용 매체분야(video, audio, data storage)에서 일어난다. 첫째로, 휴대용 장비에 대한 소비자의 요구 증가는 보다 박막의 기재필름을 필요로 하는 소형의 자기기록 매체제품의 사용증가로 나타난다. 한예로써 곧 5.75 μ m 두께의 테이프를 내장하는 DDS-2 DAT라는 데이터 저장용 카세트가 도입되고 있다.

두번째로 보다 향상된 질과 고밀도기록에 대한 요구이다. 이것은 고기능 금속증착에 의하여 가능하며, 고진공증착에 의하여 생산이 가능하다. PET는 고온분위기에서 이루어지는 이러한 금속증착기술(Metal Evaporation Coating)을 사용하는 데에는 만족스럽지 못하다.

세번째로 소비자들은 장시간 기록용 테이프를 요구하고 따라서 기재필름은 박막화되어진다는 것이다. 스티프니스(stiffness)의 어떤 수준은 적절한 기능을 수행할 수 있도록 자기기록 매체에 대하여 요구된다. 스티프니스는 테이프 두께에 정비례하고 테이프의 넓이에 반비례한다. PEN의 스티프니스는 일정한 넓이에서 보다 얇은 기재필름을 제조하기 위해서 사용할 수 있을 정도로 양호하다. 자기기록매체 제품을 제조하는 업체들은 PEN 기재필름을 사용하여 SVHS(180210분용), VHS-C와 S-VHS-C(30, 40분용), 그리고 8mm(150, 180분용) 등 장시간 기록 테이프를 상업화 하므로써 PEN의 우수한 기계적 특성을 잘 반영시키고 있다.

네번째로는 산업분야에서 헬리칼 스캐닝 기록방식(helicalsecanning recording methods)을 적용하려고 하는 것이다. 이것은 전에 예상치 못했던 수준의 기록 고밀도화를 유도한다. 예를들어 앞에서 언급한 DAT DDS-2 카세트는 4.0GB의 기억용량을 가진다. 헬리칼 스캐닝 기록방식에 의하여 기록된 정보를 정확하게 재생하기 위하여, 테이프는 매우 정확한 위치

[표 4] 1.5 μ m PEN과 PET필름의 전기적 특성

구 분	1.5 μ m PEN	1.5 μ m PET
유전율		
25°C/1 kHz	3.05	3.25
25°C/10kHz	3.02	3.22
25°C/100kHz	2.99	3.15
125°C/1 kHz	3.07	3.45
유전손실		
25°C/1 kHz	0.0042	0.0054
25°C/10kHz	0.0054	0.0118
25°C/100kHz	0.0384	0.0249
125°C/1 kHz	0.0042	0.0140

로 진행되어야 한다. 따라서 이것은 매우 높은 스티프니스, 내구성, 표면의 평활성과 좋은 스티킹특성을 요구한다. PEN의 좋은 치수안정성과 강도는 이러한 적용에 이상적이다.

PEN은 HDIV(high definition television)방송을 기록하기 위해서 일본에서 개발중에 있는 디지털 가정용 VTR에서도 그 용도를 찾을 수 있을 것이다. PEN필름은 많은 양의 디지털 정보를 정확하게 기록하고 재생할 수 있는 좁고 극도로 얇은 내구성 있는 금속증착용 기재필름으로써 적절하다.

PEN필름의 좋은 횡방향특성은 높은 필름수율과 좋은 주행 특성, 표면의 평활성, 내구성(특히 테이프 단부의 손상을 감소) 등을 부여할 수 있다. PEN의 좋은 열저항 특성은 금속증착을 가능하게 하고, 낮은 옴리고며 전기특성은 고품질의 테이프에서 드롭아웃 문제를 해결할 수 있게 한다. PEN은 특히 일반적인 열저항수준에서 폭이 좁은 테이프를 요구하는 용도에서 초고강력화 필름과 경쟁할 것이다.

높은 열저항이 요구되거나 매우

얇은 매체가 사용되는 경우에, 더 높은기능성을 가지지만 가격이 비싼 PI, PAA필름과 PEN필름이 경쟁하게 될 것이다. 자기기록 매체용으로 특별히 고안된 밸런스 혹은 고강력화 PEN 필름의 기능적 특성과 연신에 대해서는 참고문헌 목록에서 기본적인 자료로써 좀 더 상세히 제공·검토할 수 있다.

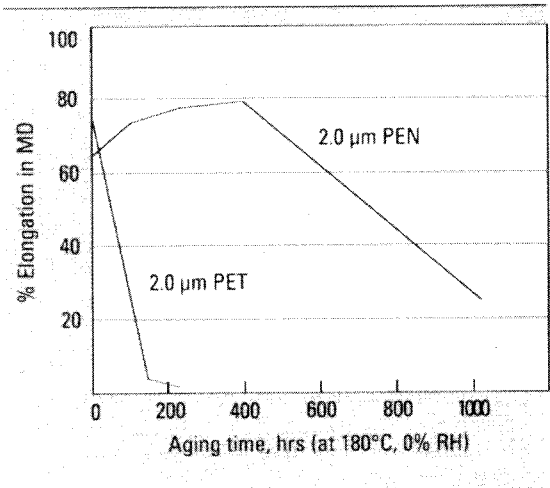
7-2. 전기 절연 용 필름

PEN필름 혹은 woven fabric은 PET필름(130°C의 온도에서 연속 사용할 수 있는 기계적 특성을 가지는 UL구분 B등급)과 전기 절연용으로 최근 사용하고 있는 Nomex(180°C의 온도에서 연속 사용할 수 있는 기계적 특성을 가지는 UL구분 H등급)사이의 특성적 위치를 차지하고 있다.

PEN은 160°C의 온도에서 연속 사용할 수 있는 기계적 특성을 가지는

UL구분 F등급에 속한다. 따라서 PEN 필름은 UL구분 F등급으로 사용되고 있는 PAA 혹은 적층 PET와 경쟁할 수 있다. 마이카(mica) 혹은 PAA와 같

(그림 2) Thermal aging of PEN and PET films



은 내고온성 물질과 PEN과의 적층은 또한 UL구분 H등급(180°C)과 N등급(200°C)의 절연용으로 잠재적 용도를 가지고 있다.

PEN은 중전기장비의 변압기와 모터의 절연부품으로 PET와 적층함으로써 PET를 대체하여 사용할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 이것은 특히 전기, 전자기계 및 장치가 세밀화될 필요가 있는 경우 혹은 개선된 효율이 요구되는 경우에 적절하다. 이러한 용도의 예로는 슬롯(slot), 전기모터 혹은 전기발생기의 절연층, 변압기에서 코일간절연용, 변압기의 유도전선과 같은 고장력 회로의 절연용등이 있다.

상세한 보고서들이 절연용으로써 PET에 비하여 PEN의 기능적 특성과, 연신에 관해서 제시하고 있다. 밸런스 50μm 절연용 PEN필름에 대한 SS커브와 영률의 온도 의존성은 온도에 관계

[표 5] PEN과 PET의 내가수분해 특성

측정조건	물성 유지율(%)	
	파단강도	파단신도
PET		
160°C, 5 kg/cm ²	90	85
186°C, 10kg/cm ²	60	40
210°C, 20kg/cm ²	0	0
PEN		
160°C, 5 kg/cm ²	85	80
186°C, 10kg/cm ²	190	85
210°C, 20kg/cm ²	60	25

* 10초동안 190°C에서 열처리한 이축배향(4.2×3.0)필름을 상기의 각 온도조건까지 3°C/min의 승온속도로 하여 오토클레이브에서 측정

없이 PET에 비하여 PEN은 항상 더 높은 모듈러스와 파단강도 뿐만아니라 더 낮은 파단신도를 가진다는 것을 나타낸다. 최소한에서도 PEN필름은 유연성을 유지하고, 240°C정도에서도 5kg/mm²의 파단강도를 유지한다.

PEN의 좋은 내화학적 특성과 낮은 열팽창 계수는 특히 허메틱 모터에서 PET를 대체하기에 충분하다. PEN은 이러한 모터에서 사용되는 하이드로플루오로카본(hydrofluorocarbon)과 혼합성인 윤활유와 함께 전기적 절연 특성을 유지한다. 보다 더 높은 온도에서 더 효율적으로 운전 할수 있도록 재설계 된다면 PEN의 열저항은 이러한 모터의 더 극한적인 요구를 만족시키기 위해 필요한 물리적 특성을 제공할 수 있을 것이다.

0~10%의 디메틸테레프탈레이트(dimethylterephthalate; DMT)와 NDC로부터 제조된 공중합체, 0~10%의 PET와 PEN의 블렌드 그리고 PBN이 또한 전기 절연체로써 제안되고 있다.

7.3. 콘덴서용 필름

PEN은 PET가 미치지 못하는 콘덴서 분야에서도 적용을 할 수 있는 잠재적 특성을 가지고 있다. 등가전기 특성(equivalent electrical properties)에서 요구되는 보다 얇은(1.0-2.0 μ m) PEN필름은 PET에 비해서 우수한 온도저항과 기계적 강도 그리고 개선된 치수 및 가수분해 안정성과 내화학성을 가지고 있다.

최근의 전기, 전자회로의 소형화 추세와 함께, 크기는 소형화되고 동시에 콘덴서의 정전용량의 증가를 필요로 하고 있다. 이것은 단위 용적당 유전

체의 정전용량이 필름두께의 제공에 반비례하기 때문에 충분히 도전의 가치가 있는 것이다. 1.0 μ m이하의 두께를 가지는 PEN필름이 제조될 수 있으며, 이것은 용적 대비 높은 정전용량을 가지는 콘덴서를 만들 수 있다는 것을 의미한다.

얇은 PEN필름은 현존하는 PET필름을 이용한 콘덴서와 표면마운트기술(SMT)을 이용한 복합칩(compatible chip) 사이에 존재하는 기능적인 공간을 매울 수 있는 적절한 유전체이다. 열안정화 기술은 세라믹칩과 경쟁할 수 있도록 SMT기술을 통하여 웨이브-솔더링(260°C, 10초 조건)이 가능한 소형화 비캡슐형 칩으로 사용할 수 있도록 PEN의 열저항을 증가시키는데 유용하다.

전형적으로, PEN은 높은 온도(80-120°C)에서 PET보다 더 우수한 기계적 특성, 모듈러스, 파단강도, 치수안정성, 전기적 특성을 가진 박막필름을 제조하기 위한 가능성을 가지고 있다 [표 8]. PEN은 PET처럼 쉽게 금

속코팅이 가능하며, 금속코팅한 PEN 필름은 200°C까지의 온도에서 거의 수축을 일으키지 않는다. 콘덴서에 대한 두가지의 다른 기능상 임계점인, 단위 무게당 두께균일성과, 표면 조도는 PEN과 PET 모두 유사하다.

듀폰사(Dupont)는 중첩공정(stack-ec-process)을 이용하여 2.0 μ m PEN필름으로부터 비캡슐화 및 소형화로 웨이브-솔더링이 가능한 칩콘덴서를 제조하는 것이 가능함을 보여왔다. 이것은 245°C에서 2시간 그리고 255°C에서 1시간 동안 2.0 μ m PEN필름을 열처리 함에 의하여 257°C에서 2차 Tm을 도입함에 의하여 가능해진다. PEN은 웨이브-솔더링되거나 1%이하의 정전용량 변화를 가지고 260°C에서 용융-솔더링 방법으로 10초동안 침적시켜 솔더링이 가능 하다.

다이아포일사는 비슷한 열수축특성을 가지는 1.0 μ m PEN필름으로부터 콘덴서를 제작 할 수 있는 상세한 방법과 이러한 것들이 잠재적으로 웨이브-솔더링이 가능하다는 증거를

[표 6] PET, PEN 및 Nomex의 내화학성

화학물	70°C에서 신도의 유지율(%)		
	PET	PEN	Nomex
1% 염산(HCl)			
2 주	72	85	21
1개월	74	106	32
2% 염산(HCl)			
2 주	4	69	0
1개월	0	60	0
1% NaOH			
2 주	76	97	62
2개월	60	126	46
10% NaOH			
1 주	0	70	25
2개월	0	50	19
암모니아 기체(25°C)			
2 주	15	93	109
2개월	0	96	107

제공했다.

PEN은 박막 콘덴서용으로 PPS 필름 대신으로 초박막 필름을 대체 할 수 있다. PEN은 보다 좋은 칩의 기능과 유연성측면에서 다층세라믹칩의 가격과 소형화를 대체할만한 필름칩을 제조할 수 있는 유전체의 특성을 가지고 있다.

이러한 박막 콘덴서에 대한 잠재 시장은 155°C(UL구분 F 등급)까지의 작동온도가 요구되는, 즉 85°C등급 혹은 더 높은 등급을 요구하는 AC콘덴서와 더 높은 정전용량밀도를 가지는 복합소자(component)를 위한 초소형화칩과 같은 경우를 포함한다.

7.4. 유연성 인쇄회로 기판(Flexible printed circuitboards(FPCB's))

PI필름은 웨이브-솔더링에 필요한 열저항을 가지므로 FPCB's용 기판으로 넓게 사용된다. 웨이브-솔더링이 요구되지 않는 경우에 PET가 유연성 필름으로써 사용될 수 있다.

PEN은 PI가 요구이상의 특성을 가지는 경우에는 PI를 대체할 수 있는 잠재적 특성을 가지고 있다. PEN은 또한 제조방법이 SMT기술로 바뀌어 가므로써 그리고 첨가적인 내화학적 및 내습성이 되는 경우에 PET를 대체할 수 있다.

열처리된(250-270°C) 이축배향 벨런스(3.5×3.5)PEN필름(모듈러스600-700kg/mm²)이 제조되어 왔다. 이러한 필름들은 큰 변형 없이 용융솔더링(SMT조건과 비슷한 250°C, 10초)의 용액조에 침적시킬 수 있다. 이러한 필름은 두께균일성, 좋은 열 및 내습성, 우수한 투과도 그리고 좋은 절연 특성을 가진다.

7.5. Tape automated bonding: TAB

이 기술은 유연성필름 위에 멀티칩 회로(multichip circuit)를 마운트하기 위해서 사용된다. FPCB's와 유사한 요구특성을 가진다. 230°C의 솔더링 특성과 좋은 치수안정성이 가장 요구되는 특성이다. 따라서 PI필름이 일반적으로 이 분야에 적용된다. PEN의 물성과 보다 낮은 가격을 기초로 이 분야의 일부분을 대체할 수 있는 가능성이 있다.

7.6. 막 스위치(Membrane touch switches)

막 스위치는 푸쉬형(push type), 슬라이드형(slidetype), 로터리형(rotary-type)등의 기계식 스위치를 대체하기 위하여 고안된 것으로 저전압에 민감한 장치이다. 이러한 것들은 계산기, 사무용기계, 컴퓨터, 과학 및 기계설비, 장난감, 가구, 자동차 산업 등에 적용될 수 있다. 특히 자동차시장은 기계식 스위치에 비하여 낮은 시스템 가격 때문에 막스위치(창문, 계기판)의 적용이 급속하게 성장하고 있다. 막 스위치에 있어서 요구되는 특수한 기능은 열저항(고온에서의 치수안정성), 투명도 그리고 인쇄성 등이다. 제조공정의 효율을 향상시키기 위하여 더 큰 열저항을 증가시키고, 제품

의 외관을 개선하고, 그리고 자동차 산업과 같은 거친 환경에서 적절한 내열적 기능을 만족시킬 필요가 있다. PEN필름은 열처리하는 동안 올리고머 전이가 낮기 때문에 좋은 투명성을 가지고 있으며, 플레트니스가 양호하고, 조립공정을 수행하는 동안 수축이 일어나지 않는다. 이러한 것들은 정확성을 가지고 빠른 인쇄를 가능하게 하는 매우 결정적인 기능 분야이다.

PEN의 낮은 올리고머 전이특성, 훌륭한 열저항과 치수안정성 때문에 매우 월등한 기능을 요하는 막스위치의 기재필름으로써 고려되어지고 있는 것이다.

7.7. 열전사시트(Thermal transfer sheet)

PEN은 감열전사시스템이나 인쇄용 전열전사시스템에 사용되는 열전사 시트로서의 잠재 기능을 가지고 있다.

감열전사시스템에서 열전사시트으로써 사용될때, 기재필름은 가열헤드에 의해서 고온(250~300°C)에 노출되어진다. 불충분한 열저항은 기재필름이 필름의 일정한 공급 속도를 방해하면서 가열헤드로 부분적으로 융착되기 때문에 문제를 일으킬 수 있다.

[표 7] 2축배향 필름(44)의 특성

특 성	PET	PEN
산소 투과도(30°C, 68% RH) cc mil/100in ² -day-atm	6.1	1.6
이산화탄소의 투과도(30°C, 0% RH) cc mil/100in ² -day-atm	31.0	6.0
수증기의 투과도(38°C, 90% RH) g-mil/100in ² -day-atm	1.85	0.52

* 135°C에서 50μm의 두께로 연신한 필름

이 경우 발생하는 필름의 주름은 염료의 번짐을 일으키고, 상의 선명한 정도에 심하게 손상시킬 수 있다. 여기에서 요구 되는 박막에 대한 내열 코팅의 사용은 증가된 필름두께는 인쇄된 상의 질을 심각하게 저하시키므로 일반적으로 바람직하지 않다.

전열전사에서, 기재필름에 대하여 요구되는 기능은, 보다 더 훨씬 높은 온도가 가열헤드에 직접적으로 접촉하므로써 열전사 시트로 실험되어지므로 훨씬 더 stringent하다. 불충분한 열저항을 가지는 기재필름은 쉬트와 함께 용융이 되면서 전극들 사이에 과도한 전류흐름을 일으키는 동시에 가열헤드에 달라붙게 되는 scum을 형성할 수 있다. 이럴 경우 생산성이 문제되고 고속인쇄가 어려워진다.

박막 PEN필름이 이러한 적용에 대하여 performancecriteria를 충족시킬수 있다는 것을 지시하는 6개의 보고서가 있다. 4 μ m 벨런스(700-750 모듈러스) 혹은 2 μ m 고강력화(1350 650 모듈러스)PEN필름이 사용될 수 있으며, 필름제막에 대한 정보 뿐만 아니라 PET와의 성능비교 자료가 이러한 적용에 대하여 유용하다. PEN을 이용할 때 스티킹(sticking)이나 주름이 일어나지 않으며, 고화질의 제품을 얻을수 있으며, 높은 생산성이 가능하다.

[표 8] 2.0 μ m PEN과 PET필름의 물성

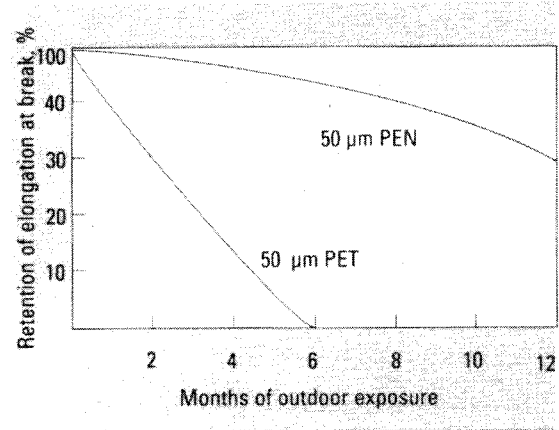
구 분	PEN		PET	
	MD	TD	MD	TD
모듈러스, kg/cm ²	620	710	460	600
F - 5치, kg/cm ²	15	16	11	11
파단강도, kg/cm ²	25	30	16	22
치수안정성, %				
150°C, 30분	1.2	1.5	2.3	1.7
200°C, 30분	3.0	4.0	7.7	5.7

7-8. 사진용 필름(Photographic film)

소형 사진기는 다루기 쉽고 휴대가 편리하므로 매우 대중화되고 있다. 크기를 축소하기 위해서 현저하게 압축시키기 때문에 보다 더 소형의 cartridge를 개발할 필요가 있으며, 따라서 기재필름의 두께를 얇게 만들어야 한다. 오늘날 전형적인 사진기는 20~30 μ m 감광층에 대한 120~125 μ m 셀룰로스 아세테이트(cello-seacetate ;CTA)필름기재를 사용하고 있다. 필름의 두께를 축소시키기 위한 가장 효과적인 방법은 보다 얇은 기재를 사용하는 것이다. 최근에, Fuji Photo Film, Eastman Kodak, Canon, Nikon 그리고 Minolta는 차세대 필름을 연구하기 위한 공동연구팀을 결성하였다고 발표했다. 이것은 자성체도포에 의한 기억용량을 가지는 매우 얇은 기재에 기초된다. 이것은 PEN에 대한 시장확대 가능성을 나타낸다. CTA의 기계적 강도는 약하고 sub-

sequent developing steps에서 뿐만 아니라 핸들링성과 사진기에서 필름의 이동성에 있어서 어려움을 극복하지 않고는 이것을 적용하는 것은 어렵다. PET필름은 충분한 기계적 강도를

[그림 3] Weathering of PEN and PET films



가지고 있다. 그러나, PET기재 필름은 롤로 감겨진 후, 그 롤은 어떤 공정을 통과하여 지나간 후에도 퍼지기 어려운 쉘(curl)현상을 나타낸다. 더우기 이 쉘현상은 어떤 장치 내에서 필름을 일정하게 이동시키는데 문제를 일으키고, 스크래치와 같은 긁힘 자국 때문에 인쇄의 질을 감소시킨다. Fuji Photo Film은 최근 60~90 μ m PEN필름이 사진용 필름 기재로써 사용되기에 충분한 기계적 강도를 가지고 있다는 것을 보여 주었다. PEN은 벌크롤(bulk roll)의 형태로 123°C의 온도에서 열처리할 때 쉘 현상을 방지할 수 있는 것으로 알려져 왔다.

사진용 기재 필름으로써 박막 PEN 필름의 사용에 관한 4개의 첨가적인 보고서가 있다. PEN은 고온에서의 양호함과 작은 치수변형으로 정확한 작업을 위한 훌륭한 치수 안정성을

[표 9] PEN/PET 브랜드 폴리머로 부터 제조된 필름의 내환경성

구 분	파단신도		
	노출후 신도%	신도유지율%	
Wt% PEN	최초	1년경과	1년경과
0.0	6.9	1.2	17
0.1	6.5	2.0	31
1.0	5.7	2.5	44
5.0	5.2	3.7	71
15.0	5.4	4.6	85

* 280μm의 미연신 슈트로로부터 얻어진 측정치

가지고 있다. 액자판넬의 기재용 필름 (Liquid crystal panel substrates) 박막 PEN 필름은 특히 거친 환경에서 사용되는 고온 액정판넬에 사용 될 수 있다.

PEN은 이러한 적용에 대하여 적절한 내환경성, 열저항 뿐만 아니라 충분한 치수 안정성을 가지고 있다. 저분자량 올리고머의 표면 전이는, PEN 필름 기재로 하여 납선(lead wire)을 진공증착할 경우 올리고머의 표면 전이는 발생되지 않는다. 이는 PET가 사용될 때 관찰되는 저항에 있어서의 증가와 투과도의 감소를 제거할 수 있다. 이러한 적용에 있어서 PEN 필름의 사용에 대한 좋은 자료들이 나와 있으며, 기재의 연신방법들이 보고되어 왔다.

7-9. 내환경성 필름 (Weatherable films)

NDC를 원료로 하는 폴리에스터의 뛰어난 열 및 UV 안정성으로 인하여, 이러한 물질로부터 되는 내환경성 필름에 관한 많은 보고서들이 만들어져 왔다. 내환경성 공중합체, 브랜드 그리고 복합체가 보고되어 왔다.

대부분의 경우에 단지 소량의 PEN이 요구되는 수준의 내환경성에 도달하기 위하여 필요하다. [표 9]의 data에서 보여주듯이 Sunshine Weather-O-

Meter로 PET 필름의 내환경성은 PEN의 양이 증가할수록 증가한다. 이러한 필름의 잠재적 용도로는 야외 표지판, 농업용 필름 그리고 온실용 필름 등이 있다.

7-10 포장용 필름 (Films for Packing)

우수한 산소와 수분에 대한 배리어성, 높은 열저항 특성 때문에, 배리어성재료(barrier material)로써 사용하는 EVOH, PVDC와 나일론의 복합체를 대체하기 위하여 식품 포장용에 있어서 매우 얇은 PEN 필름에 특별한 관심이 모아지고 있다. 포장용으로써 관심을 모으는 분야는 육류 및 치즈 포장용, 의약품 포장용, 인스턴트 식품 포장용, 그리고 전자레인지에 사용할 수 있는 포장용 등이 있다.

7-11. 기타 용도

PEN 필름의 또다른 보고된 용도는 열수축 필름, 고온방열 필름, 장식용 필름, 공전자장치의 신축성 기재 필름 그리고 이색성염료(dichroic dyestuff)용 편광판 등이 있다. 뛰어난 열적 기능성과 열안정성의 이점을 채택할 수 있는 PEN 필름에 대한 적절한 용도로는 고속인쇄기의 카피어벨트(copier belts), 그래픽용, 신축성 전열기용, 태양 혹은 UV광선에 대한 내환

경성 필름, 전선피복 그리고 감압성 테이프(pressure sensitive tapes) 등이 있다.

7-12. PBN films

PBN은 산소, 이산화탄소 그리고 메탄과 같은 저분자에 대한 우수한 barrier성 뿐만 아니라 내화학성, 내가수분해성을 제공하므로 고기능 포장용과 기타 산업용도에 PBN 필름의 사용을 확장하려는 특별한 관심이 모아지고 있다. 비록 PBN이 빨리 결정화된다 하여도, 무정형 PBN 슈트와 2축 배향 PBN 필름을 제막하는데 유용한 공정이 있다.

8. 결론

PEN은 PET와 고기능성 PI 및 PAA 필름 사이에 존재하는 모듈러스와 연속사용 온도의 gap을 연결하는 위치에 있다. PEN의 열적, 기계적, 전기적 특성 및 배리어 특성 뿐만 아니라 내화학성, 내가수분해성 그리고 방사저항은 PET보다 우수하다. 이축배향 PEN 필름의 열적, 기계적 특성은 환경과 최종 사용자의 넓은 범위의 요구를 충족시키기 위하여 필름 생산 과정에서 사용되는 열고정조건과 연신조건에 따라 그 특성을 변화시킬 수 있다. ☐