폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/폴리(에틸렌 나프탈레이트) 공중합체의 유연기판 특성

염주선 \cdot 김재현 \cdot 강호종 †

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과 (2011년 6월 24일 접수, 2011년 7월 16일 수정, 2011년 7월 22일 채택)

Characteristics of PET-PEN Copolymer as a Material for Flexible Substrate

Joo Sun Youm, Jeahyun 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 24, 2011; Revised July 16, 2011; Accepted July 22, 2011)

초록: 폴리에스테르 유연기판 제조를 위하여 PET-PEN 공중합체를 합성하고 이들의 형태학적 변화가 유연기관 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 합성된 PET-PEN 공중합체는 DMT/NDC의 조성비에 따라 공중합체 block sequence가 달라짐을 확인하였다. 공중합체에 PET-PEN과 PEN의 block sequence가 증가할수록 유리전이온 도가 중가하며 이에 따라 유연기관의 치수안정성이 증가됨을 확인하였으며 DMT/NDC의 조성비가 50/50인 경우, 열팽창계수(CTE)가 최소가 됨을 확인하였다. 합성된 PET-PEN 공중합체는 광투과 특성이 80% 이상을 유지하며 1시간 동안 280 ℃에서의 열안정성도 0.4 wt% 이내를 유지하여 유연기관으로 적용이 가능함을 알 수 있었다.

Abstract: The PET-PEN copolymers have been synthesized and the effect of their morphology on the physical properties of polyester flexible substrate was investigated. It was found that the block sequence of synthesized copolymer was varied depending upon DMT/NDC ratio in polymerization. Higher PET-PEN and PEN block sequence in polyester copolymer resulted in the increase of glass transition temperature and it caused the enhancement of dimensional stability as a polyester flexible substrate. The highest coefficient of thermal expansion(CTE) was obtained when DMT/NDC ratio is 50/50. Synthe-sized PET-PEN copolymer seems to be acceptable as a flexible substrate since it shows that their optical transmittance at 550 nm is over 80% and thermal weight loss at 280 °C for 1 hr is less than 0.4 wt%.

Keywords: poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) copolymer, copolymer block sequence, glass transition temperature, flexible substrate, coefficient of thermal expansion.

서 론

최근 관심이 증가되고 있는 flexible display를¹² 개발하는데 있어서 가장 우선되는 핵심 분야는 유연기판(flexible substrate)이다.³⁴ 유연 기판의 대상 물질로는 박막유리, 박막호일 그리고 플라스틱 필름을 들 수 있다. 박막유리는 투명성, 우수한 표면, 배리어 특성 등이 우수하나 유연성에 한계가 있는 단점이 있다. 메탈호일은 투명성이 없고 표면특 성 및 휨성에서 단점을 갖는다. 따라서 유연기판으로 가장 유력한 소재로는 단연 고분자 필름을 들 수가 있다. 고분자 필름은 flexible display가 추구하는 저중량, 저부피, 유연성 등의 조건을 민족시켜 많 은 연구가 진행되어 지고 있다. 연구가⁵⁻¹³ 진행되어지는 고분자 필름 소 재로서는 폴리카보네이트(PC),⁵ 사이클로 올레핀 공중합체(COC),⁶ 폴 리에터설폰(PES),⁷ 폴리에스테르(PET, PEN),⁸⁻¹⁰ 폴리이미드(PI),¹¹ 폴리이릴레이트(PAR)¹² 등이 있으며 이들 고분자는 우수한 투명성, 유 연성, 표면특성 등을 가지고 있으나 상대적으로 유리에 비하여 광학적 등방성, 치수 안정성 등이 미흡한 것으로 알려져 있다. 특히 고분자 유연 기판은 다양한 광전자 소재를 증착하는 공정에서 가해지는 열에 의하여 치수가 변화되며 이는 유연기판으로의 치명적인 단점이 된다. 따라서 이 문제를 해결하기 위하여 유무기 나노 필러의 첨가 및 복합소재의 도입 과 같은 연구가^{13,14} 진행되어지고 있다.

유연기판 대상 플라스틱 필름으로 폴리에스테르 필름은 현재 가장 널 리 사용되는 광학용 필름으로 가격 경쟁성이 우수한 장점이 있으나 다른 유연기판 플라스틱 기판소재에 비하여 내열성과 치수안정성이 떨어지는 문제점을 갖는다. 따라서 본 연구에서는 PET-PEN 공중합체를 합성하 고 이들의 형태학적 구조가 유연기판의 주요 특성인 열안정성, 치수안정 성 및 광투과특성에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

실 험

PET-PEN 공중합체의 중합은 dimethyl terephtalate (DMT) (Acros사)와 dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate (NDC) (British Petrochemical)를 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 50/50,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dku.edu

0/100의 조성비로 혼합하여 EG(Samchun사)와 1.0 : 2.2의 비로 반응기 에 넣고 140 ℃까지 1시간 동안 반응시킨 후 에스테르화 촉매인 titanium (IV) butoxide (Aldrich사)를 500 ppm 주입하여 1시간 동안 에스테르 화 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 얻어진 bishydroxyethyl terephthalate(BHET)와 bishydroxyethyl naphthalate(BHEN)를 냉각하여 고화시켰다. 얻어진 BHET와 BHEN을 분쇄하여 중축합 촉매 인 antimony trioxide(Aldrich사)와 열안정제인 trimethyl phosphate (Aldrich사)를 각각 반응물 대비 500 ppm을 넣고 중합 반응기에서 290 ℃로 승온하면서 서서히 진공을 걸어 약 160분간 반응하여 PET-PEN 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 분자량은 GPC(Agilent 1200)로 확인한 결과, 무게평균 분자량이 33000~28000 정도를 가 짐을 확인하였다.

제조된 PET-PEN 공중합체의 합성 여부를 확인하기 위하여 deuterated chloroform과 trifluoroacetic acid가 70/30으로 혼합된 용매에 녹여 Varian사 200 MHz ¹H NMR을 사용하여 PET block sequence의 경우 8.1 ppm의 테레프탈레이트 H moiety와 4.79 ppm 에 에틸렌의 H moiety에 기인하는 피크를, PEN block sequence의 경 우 8.7 ppm의 나프탈레이트의 H moiety, 4.89 ppm에 에틸렌의 H moiety에 기인하는 피크를 확인하였으며 PET-PEN 공중합체 block sequence의 경우, 4.84 ppm에서 나오는 상호에스테르 교환반응의 피 크를 확인하여 성공적인 중합 반응이 진행되었음을 확인하였으며 이들 피크의 면적 비를 비교하여 각 block sequence의 조성비를 알 수 있었다.

Mettler사의 DSC (differential scanning calorimeter-DSC 822^e) 를 이용하여 합성된 폴리에스테르의 유리전이온도, 용융온도 및 용융엔 탈피를 측정하여 이들의 열적 특성 및 결정화도에 대하여 살펴보았다. 이때 시료의 무게는 5~8 mg으로 하여 승온속도는 20 ℃/min로 25 ℃ 에서 300 ℃까지 승온하여 측정하였다. Mettler사의 TGA(thermal gravity analysis-TGA 50)를 이용하여 합성 폴리에스테르의 열분해 특성을 살펴보았다. 시료의 무게는 5~10 mg으로 하여 질소 기류 하에 서 280 ℃에서 1시간 동안 등온실험을 하여 이들의 질량 변화를 확인 하였다. 치수안정성 분석을 위하여 각각의 시료를 vacuum oven에서 80 ℃로 24시간 건조시킨 후 300 ℃의 hot press에서 melt casting 하여 두께가 100 um 필름을 제작한 후 4 mm×20 mm로 시편을 제조 하였다. 제조된 시펀은 각 냉결정화온도에서 3분간 열처리하여 열처리 에 따른 치수안정성 변화를 살펴보기 위한 시편을 함께 제조하였다. TA instrument사의 thermal mechanical analyzer (TMA 2940)를 이용 하여 10 ℃부터 5 ℃/min으로 온도를 180 ℃까지 올리면서 식 (1)에 의하여 상온에서 유리전이온도까지의 치수변화를 측정하여 coefficient of thermal expansion(CTE)를 구하고 치수변형이 급격히 일어나는 onset expansion 온도를 확인하였다.

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

위의 식에서 T는 온도, t는 치수변화를 나타낸다.

얻어진 시편의 광투과도는 Unicam사의 UV/VIS spectrometer UV2를 이용하여 가시광선 영역의 파장에서 transmittance를 측정하고 이를 5회 반복하여 평균 광투과율을 확인하였다. 광투과율은 광학 필름의 투과율 측정 기준 파장인 550 nm에서의 투과도를 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 1에 합성된 PET-PEN 공중합체의 ¹H NMR spectra를 나 타내었다. PET의 에틸렌에 기인하는 4.79 ppm와 PEN의 에틸렌에 기 인하는 4.89 ppm, 상호에스테르 교환반응에 의해 중합된 PET-PEN 공중합체의 에틸렌에 기인하는 4.84 ppm을 확인하여 DMT/NDC 조성 비에 따른 폴리에스테르의 합성의 유무를 확인하였다. 그림에서 보는 바 와 같이 NDC의 함량이 증가함에 따라 PET에 기인한 4.79 ppm 피크는 줄어들고 PET-PEN 공중합체에 기인하는 4.84 ppm와 PEN에 기인하 는 4.89 ppm의 피크는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 PEN에 기인하는 4.89 ppm의 피크는 DMT/NDC의 조성비가 80/20 이상에 서부터 나타나는 것으로 보아 이 조성비 이하에서 합성된 폴리에스테르 는 PET와 PET-PEN block sequence로만 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

Figure 2는 DMT/NDC 조성비에 따라 PET, PEN, PET-PEN 공 중합체 block sequence의 에틸렌의 H 피크 면적의 적분한 값을 나타내 었다. 이와 함께 이론적으로 투입된 DMT와 NDC 모두가 PET-PEN 공중합체만을 형성할 경우의 이론 곡선을 함께 나타내었다. DMT/NDC 조성비에 따른 면적을 비교해 보면 중합 시 투입한 NDC의 함량이 5에서 20%까지 증가시키면 PET block sequence의 에틸렌에 기인한 4.79 ppm 피크는 감소하는 반면 PET-PEN 공중합체 block sequence의



Figure 1. ¹H NMR spectra of PET–PEN copolymers.



Figure 2. ¹H NMR peak area corresponding H proton at 4.79, 4.84 and 4.89 ppm.

에틸렌 H에 관련된 4.84 ppm의 피크가 증가함을 알 수 있으며 PEN block sequence에 에틸렌에 기인된 H 피크는 5% 이내로 증가함을 알 수 있다. 즉, NDC의 함량이 DMT와 비교하여 상대적으로 적게 투입되는 경우, 합성 폴리에스테르는 대부분 PET와 PET-PEN 공중합체의 block sequence를 갖는 폴리에스테르로 합성됨을 알 수 있다. DMT와 NDC 가 50/50 조성비로 합성된 폴리에스테르의 경우 25%는 PET, 25%는 PEN 그리고 나머지 50%는 PET-PEN 공중합체의 block sequence 를 갖는 블록 공중합체로 합성이 진행됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부 터 본 실험에서 사용한 반응조건에서 DMT와 NDC가 동량 첨가되어도 4.84 ppm의 이론적인 곡선과는 달리 이들 모두가 상호에스테르 교환반 응을 일으켜 랜덤 PET-PEN 공중합체로 합성이 되지 못하며 투입량의 각각 25% 정도만이 PET-PEN의 공중합체를 형성함을 알 수 있다. 이 러한 공중합체의 조성비는 이들의 치수안정성 및 열적특성에 영향을 미 칠 것으로 판단된다.

Figures 3과 4에 합성 폴리에스테르의 DMT/NDC 조성비에 따른 DSC 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 NDC 함량이 증가할 수록 유리전이온도(T2)와 냉결정화온도(T2)가 증가하며 용융온도(Tm) 는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 NDC의 함량이 20% 이상이 될 경우 냉결정화와 결정 피크가 시라지는 것으로 보아 합성 폴리에스테르가 비결정형임을 확인할 수 있다. 아울러 한 개의 유리전이온도를 가짐으로 보아 공중합체가 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 2에 서 확인된 바와 같이 NDC의 함량이 증가함에 따라 합성된 폴리에스테르에 PET-PEN 공중합체 block sequence와 PEN의 block sequence가 증가되며 따라서 상대적으로 경직된 PEN의 증가에 따라 유리전이온도 가 증가됨을 알 수 있다. 특히 이들의 험량이 40% 이상 되는 경우(20% 이상의 NDC 첨가) 급격한 유리전이온도의 증가를 보이며 아울러 형성된 PET block sequence의 결정 형성을 방해하여 합성 폴리에스테르가 비 결정화됨을 보인다. Figure 4(b)의 보는 바와 같이 NDC의 함량이 10% 이상에서 상대결정화도가 0인 것을 보이며 이는 NDC 함량 10~20% 범위에서는 형성 가능한 결정이 매우 불안하여 DSC 스캐닝 과정에서의 열이력에 의하여 결정이 형성되며 이들이 용융온도에서 용융됨을 알 수 있다. 또한 각 냉결정화온도에서 3분간 열처리한 경우 결정성을 보이던 공중합체의 결정화도가 증가하며 비결정성을 보이던 80/20 DMT/NDC 조성비 공중합체 또한 결정화가 일어남을 알 수 있는 반면 50/50 조성비 만이 열처리에도 비결정성을 유지함을 알 수 있다. 따라서 공중합체의 형



Figure 3. DSC thermograms of synthesized PET-PEN copolymers.

성에 의한 유리전이온도 증가 및 비결정 형성은 유연기판으로서의 치수 안정성에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

열안정성은 유연기판으로서 중요한 특성 중에 하나이다. Figure 5에 합성된 PET-PEN 공중합체의 DMT/NDC 조성비에 따른 열분해 특성을 280 °C에서 1시간 동안의 질량 감소로 나타내었다. 그림에서 보 는 바와 같이 순수 PEN의 경우 0.1 wt% 이내의 질량 감소를 보이는 반 면 순수 PET는 0.4 wt%의 질량 감소를 보인다. 이러한 수치는 현재 LCD용과 OLED용 고분자 유연기판으로의 각각의 요구 조건인 0.2와 0.1 wt%와 비교하면 PEN의 경우 요구치를 만족함을 알 수 있다. PET-PEN 공중합체의 경우 NDC의 협량이 중가됨에 따라 질량감소가 최소화 되며 50/50 조성비의 경우 0.2 wt% 내외의 질량감소를 보여 유연기판 으로의 요구치를 만족할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 NDC 함량변화에 따른 질량감소의 변화는 앞에서 언급된 열적특성 변화와 같이 합성 폴리 에스테르에 PEN block sequence와 PET-PEN 공중합체의 block sequence의 함량이 증가되며 형성된 PEN의 경직된 구조에 의하여 열안정성이 우수해진 것으로 해석할 수 있다.

Figure 6에 DMT/NDC 조성비에 따른 PET-PEN 공중합체의 온도 변화에 따른 치수변화를 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 온도 가 증가됨에 따라 치수 변형이 일어나기 시작하며 이는 유리전이온도 이 상에서 주사슬이 움직임이 가능해짐에 따라 치수의 변형이 급격하게 일



Figure 4. Thermal properties of PET-PEN copolymers: (a) glass transition temperature, cold crystallization temperature, melting temperature; (b) relative crystallinity.



Figure 5. Thermal stability of PET-PEN copolymers at 280 °C for 1 hr.



Figure 6. TMA thermograms of synthesized PET-PEN copolymers.

어남을 알 수 있다. 이러한 변형은 NDC의 함량 변화 즉 PEN과 PET-PEN block sequence의 형성에 따라 달라짐을 확인할 수 있다.

Figure 7에 TMA 결과로부터 onset expansion 온도와 coefficient of thermal expansion(CTE)을 확인하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Figure 4(a)에서 확인된 유리전이온도 이상에서 onset expansion 온도가 형성됨을 확인할 수 있다. PET가 83.6 ℃로 가장 낮은 온도에서 치수 변형이 시작되는 onset expansion 온도를 가지며 PEN 의 경우 121.8 ℃로 가장 높은 onset expansion 온도를 가지는 것을 확인할 수 있다. Onset expansion 온도는 NDC의 험량이 증가됨에 따 라 증가되며 조성비가 50/50에서 119 ℃를 가지는 것으로 보아 순수 PEN과 거의 유사한 onset expansion 온도를 보임을 알 수 있다. 이러 한 onset expansion 온도는 사용온도가 공중합체의 유리전이온도 이 상으로 올라가면 분자간의 움직임이 활발해지며 따라서 급격한 치수변 화가 일어남에 기인된다. 이러한 주시슬의 움직임 거동은 각 공중합체 의 형태학적 구조와 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다. 고려될 수 있 는 형태학적 구조는 이들 폴리에스테르를 구성하고 있는 공중합 block sequence와 결정화를 들 수 있다. Figure 2에서 확인된 바와 같이 NDC 의 함량이 증가됨에 따라 PET-PEN 공중합체의 block sequence와 PEN block sequence가 증가되며 따라서 PEN의 나프탈레이트 링에 기 인되는 경직된 구조에 의하여 온도에 따른 주사슬의 움직임이 둔화되고



140

120

Figure 7. Dimensional stability of synthesized PET-PEN copolymers: (a) onset expansion temperature; (b) thermal expansion coefficient.

50/50 0/100

결과적으로 상대적으로 높은 온도에서 열팽창이 일어나는 것을 알 수 있 다. 또 하나의 형태학적 영향으로 결정화를 고려할 수 있으나 Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 NDC의 함량이 증가됨에 따라 결정화도는 감 소되어 결정에 의한 치수안정성에 대한 영향이 상대적으로 적어지며 따 라서 상온에서 140 ℃ 구간에서의 치수 변형은 결정영역의 영향보다는 비결정영역의 영향이 더 지배적임을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 형태 학적 차이점은 이들 폴리에스테르의 유리전이온도보다는 onset expansion 온도에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다. Figure 7에는 DMT/NDC 조성비에 따른 열팽창계수를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PET 의 열팽창계수는 103 ppm/℃으로 나타났으며 PEN 열팽창계수의 경우 PET보다 조금 낮은 91.6 ppm/℃임을 알 수 있다. 즉 경직된 시슬 구조 를 갖는 PEN이 상대적으로 치수안정성이 우수함을 알 수 있다. 현재 Teijin사에서¹² 생산되는 유연기판용 PEN 필름의 경우 CTE가 30 ppm/℃ 정도로 상대적으로 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 Teijin 제조 필 름의 경우 필름의 제조 후 열처리 및 연신을 통하여 이들의 치수변형을 최소화했기 때문이다. PET-PEN 공중합체의 DMT/NDC 조성비에 따 라 열팽창계수를 확인해 보면 결정성인 95/5, 90/10, 85/15의 조성비 에서는 PEN의 함량이 증가함에 따라 약간의 열팽창계수의 감소를 나타 낸다. 그러나 비결정성인 80/20, 50/50 조성비의 경우 급격한 열팽창계 수의 감소를 보인다. 특이한 것은 열적특성과는 달리 PEN보다 50/50

의 조성비를 가지는 PET-PEN 공중합체가가 더욱 낮은 열팽창계수를 갖는다는 점이다. 이로부터 열팽창계수는 강직한 구조를 가지는 PEN의 구조적 영향과 함께 상호에스테르 교환반응에 의하여 형성된 PET, PEN, PET-PEN공중합체의 block sequence가 각기 다른 열팽창계수를 가 짐에 따라 같은 온도에서의 팽창하는 정도 차이에 의한 상호 contraction 에도 좌우됨을 알 수 있으며 따라서 PET-PEN 공중합 block sequence 가 많은 비결정성 PET-PEN 공중합체가 보다 낮은 CTE를 가짐으로써 치수안정성이 우수해짐을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 PET-PEN 공중합체의 block sequence 조절에 의하여 보다 더 낮은 치수안정성을 얻을 수 있을 것으로 판단되며 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으 로 판단된다.

Figure 8에 합성된 공중합체를 열처리하였을 때 조성비에 따른 PET-PEN 공중합체의 열팽창계수를 나타내었다. 열처리를 가함으로써 결정 성 형태학적 구조를 갖는 100/0과 95/5의 DMT/NDC 조성비에서는 열팽창계수가 감소함을 확인할 수 있다. 이는 열처리를 통하여 비결정 성 구조의 결정형성이 진행되어 구조적으로 안정성을 갖게 되며 아울러 열팽창을 좌우하는 비결정영역이 현저히 감소됨에 기인되기 때문이다. 비결정영역만으로 구성되어 있는 80/20과 50/50의 DMT/NDC 조성 비에서는 열처리에 따른 열팽창계수의 차이가 없는 것을 확인할 수 있 어 이를 반증하고 있다.



Figure 8. Effect of thermal annealing on thermal expansion coefficient of PET-PEN copolymers.



Figure 9. Optical transmittance of PET-PEN copolymers at 550 nm.

Figure 9에 PET-PEN 공중합체의 DMT/NDC 조성비에 따른 가 시광선 영역에서의 광투과 특성의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조성의 PET-PEN 공중합체의 가시광선영역에서의 평균 광투과도는 조성비와 상관없이 80% 정도를 가지는 것을 알 수 있다. 이로부터 PET-PEN 공중합체의 block sequence 조성의 변화는 광투 과성과 밀접한 관계를 가지지 않는다는 것을 알 수 있다. 열처리는 형태 학적으로 결정성을 갖는 DMT/NDC 조성비에서 광투과도의 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 즉, 결정성 공중합체의 경우 열처리를 통하여 PET-PEN 공중합체가 결정을 형성하며 가시광선 영역에서 결정에 의한 산 란이 일어나 광투과 특성이 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 반면 DMT/NDC 조성비가 80/20, 50/50인 DSC scanning에서 비결정성 을 보인 PET-PEN 공중합체의 경우 열처리가 광투과 특성에 커다란 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 특히 80/20 조성비의 경우 열처리 에 의하여 결정화도가 증가하나 이러한 결정화도의 증가가 투과특성에 는 영향을 미치지 못함을 알 수 있으며 이는 투과도가 결정크기에도 영 향을 미치기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 앞에서 언급 된 열처리에 의한 치수안정성의 개선 즉, 결정화도의 증가에 따른 치수 안정성의 개선은 광투과도의 감소로 인하여 그 적용에 제한이 있을 것 으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 PET-PEN 공중합체를 중합하고 이들의 형태학적 구 조가 고분자 유연기판 특성에 미치는 영향을 확인하여 다음과 같은 결론 을 얻을 수 있었다.

1) DMT/NDC와 EG를 이용하여 PET-PEN 공중합체를 중합한 결 과, 사용한 DMT 혹은 NDC 전부가 PET-PEN 공중합체를 형성하지 못하고 PET, PEN, PET-PEN block sequence로 구성된 형태학적 구조를 가짐을 알 수 있었다.

2) 중합 시 NDC의 함량이 20% 이상인 경우 합성된 폴리에스테르가 비결정의 형태학적 구조를 가짐을 알 수 있으며 NDC의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도와 냉결정화온도가 증가하고 결정화도 감소에 의하여 용융온도가 감소함을 알 수 있었다.

3) 합성된 폴리에스테르의 열안정성은 NDC의 함량이 증가함에 따라 우수해지는 것을 확인하였으며 280 ℃ 1시간의 사용조건에서 고분자 유연기판으로 적용 가능한 0.4% 이하의 열분해특성을 보여 유연기판 으로서의 사용가능성을 확인하였다.

4) 합성 폴리에스테르의 치수안정성은 DMT/NDC의 조성비에 따라 달라지며 결정성 형태학적 구조를 갖는 폴리에스테르에 비하여 비결정 성 형태학적 구조를 갖는 폴리에스테르의 치수안정성이 우수한 것으로 확인되었다. DMT/NDC의 조성비가 50/50인 경우, 가장 낮은 열팽창 계수를 나타내었으며 이는 합성된 폴리에스테르가 나프탈레이트 링의 강직한 구조를 가지며 아울러 PEN, PET, 그리고 PET-PEN 공중합체 block sequence를 가져 온도의 증가에 따라 이들의 각기 다른 열팽창의 상호 contraction에 의하여 치수안정성이 우수해짐을 알 수 있었다.

5) 치수안정성을 향상시키는 방법으로 열처리를 이용한 결과, 결정성을 갖는 폴리에스테르는 결정화에 의하여 치수안정성이 개선되나 광투과특 성이 현저히 떨어져 적용에 제한성이 있음을 확인하였다. **감사의 글:** 본 연구는 지식경제부의 선진기술국가 국제공동기술개발 사업[적충형 차세대 유기태양전지 소재 및 소자 개발, 2010-선진-B-015]과 지식경제부 중기거점 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- G. P. Crawford, *Flexible flat panel display technology*, New York, Wiley, 2005.
- J. Lee, D. K. Hwang, J. M. Choi, K. Lee, J. H. Kim, S. Im, J. H. Park, and E. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 023504 (2005).
- A. Nathan and B. R. Chalamala, Special Issues on Flexible Electronics Technology, Proceedings of the IEEE, 93, 1235 (2005).
- W. A. MacDonald, K. Rollins, R. Eveson, R. A. Rustin, and M. Handa, *SID Dig.*, **34**, 264 (2003).

- 5. M. Ishikawa, Polymer, 36, 2203 (1995).
- A. Toyota and M. Yamaguchi, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **76**, 24 (1997).
- J. Kim, I. Kim, Y. K. Kim, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, 34, 1 (2010).
- 8. R. S. Porter and L. H. Wang, Polymer, 33, 2019 (1992).
- E. Andresen and G. Zachmann, *Colloid Polym. Sci.*, 272, 1352 (1994).
- 10. M. Suzuki, U. S. Patent 5,837,800 (1998).
- H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, 11, 1942 (1999).
- Y. S. Chun, Y. S. Han, J. C. Hyun, and W. N. Kim, *Polymer*, 41, 8717 (2000).
- T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
- 14. L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, 9, 1302 (1997).