

# 실험계획법을 이용한 유연 디스플레이용 무색 투명 폴리이미드 필름의 광학 성능 최적화

조다운\*·유연수\*·남희은\*·장진해\*\*·오충석\*\*

\*†금오공과대학교 기계시스템공학과, \*\*전주대학교 탄소기술연구소

## Optimization of Optical Performance of Colorless and Transparent Polyimide Film for Flexible Display using Design of Experiment

Dawoon Jo\*, Yeon-Soo Yu\*, Hee-Eun Nam\*, Jin-Hae Chang\*\* and Chung-Seog Oh\*\*†

\*†Department of Mechanical System Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

\*\*Institute of Carbon Technology, Jeonju University

### ABSTRACT

As various flexible display products are released, the demand for high-performance colorless and transparent polyimide (CPI) film is continuously increasing. The primary purpose of this study is to establish a systematic procedure for optimizing the optical performance of CPI films by applying the response surface method. After selecting three key factors (monomer type, stirring time for varnish synthesis, and maximum temperature of vacuum furnace for film production) affecting optical performance based on experiences and references, CPI films were manufactured according to the experimental sequence designed by the central composite design, and then the yellowness index (YI) and optical transmittance (Tr) of the films were measured. When producing a CPI film by pouring varnish into a petri dish, the change in optical properties according to thickness should be considered, and there was a meaningful linear relationship between YI and Tr. The species of monomer and the maximum temperature were the critical factors that had an influence on YI and Tr, respectively. It is expected that the procedure proposed in this study can serve as a starting point for CPI film optimization studies considering the other factors that were not considered and responses such as thermal properties.

**Key Words** : Colorless and transparent polyimide, Design of experiment, Flexible display, Optical performance, Optimization

### 1. 서 론

플루오린 폴리이미드(fluorine polyimide)는 불소 기능기(-CF<sub>3</sub>)를 포함하는 무수화물 단량체 (anhydride monomers)를 중합과정을 통해 합성한 중합체(polymers)로서, 일부 중합체의 경우에는 무색투명한 특성을 보인다[1]. 무색 투명한 폴리이미드(colorless and optically transparent polyimide, CPI) 필름

은 높은 광투과율(high optical transmittance, Tr), 낮은 황색도(low yellowness index, YI), 낮은 투습도(low water vapor permeability), 높은 유리전이온도(high glass transition temperature) 및 낮은 열팽창계수(low thermal expansion coefficient)를 갖기 때문에 유연 디스플레이(flexible displays)용 봉지 층(cover window)이나 마이크로 LED 전사 과정(transfer process)용 기판(substrate) 등에 널리 사용되고 있다[2,3].

유연 디스플레이의 구조상 LED에서 나온 빛이 편광 필름(polarizing film)과 봉지 층을 통과해야 하므로 빛 손실을

†E-mail: ocs@kumoh.ac.kr

을 최소화하여 에너지 효율을 높임과 동시에 선명한 색을 구현하기 위해서는 앞서 열거한 CPI 필름의 특성들 중에서 특히 광투과율을 높이고 황색도를 낮추는 것이 바람직하다. CPI의 황색도는 공명구조를 갖는 벤젠고리가 분자 간 혹은 분자 내에서  $\pi$ -전자 전이가 쉽게 일어나는 현상인 전하이동착물(charge transfer complex, CTC)에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며, 이 CTC를 억제하는 것이 고성능 CPI 필름 개발에 있어서 중요한 기술이다[4].

광투과율과 황색도에 영향을 주는 인자들로는 단량체의 수와 종류, 단량체들의 혼합 몰비(mole fraction), 기능기(functional groups)의 종류, 용매(solvents)의 종류, 단량체와 용매의 희석 비율 및 교반 속도(stirring speed), 이미드화(imidization) 방법, 열 이미드화 시 승온 속도(heating rate)와 최고 온도(maximum temperature) 등 매우 다양하다[1,5]. 따라서 고분자 합성에 대한 풍부한 경험을 지니고 있는 고도로 숙련된 연구자의 경우에도 특정 성능을 만족시키는 CPI 필름을 제작하기 위해서는 수많은 조건에서 실험을 수행해야하지만 시행착오법에 의존하는 경우가 많다. 또한 이전 연구자가 작성해 놓은 절차에 따라 CPI 필름을 제작하더라도 주변 환경(온도, 습도, 기압 등)이나 실험자의 숙련도에 따라 서로 다른 결과를 얻게 되는 경우가 많다.

본 연구에서는 실험계획법(design of experiment, DOE)의 일종인 중심합성법(central composite design) [6]을 이용해 광투과율과 황색도에 영향을 주는 세가지 주요 핵심 인자들(critical to quality, CTQ)인 단량체의 종류, 폴리아미산(polyamic acid, PAA) 합성 시 교반시간 및 필름 소성 시 최고 온도의 영향을 체계적으로 파악한 뒤, 도출된 인자-특성값 결과물을 기초로 반응표면분석법(response surface methodology)에 기초한 최적설계(optimal design) 기법을 이용해 원하는 물성을 만족하는 CPI 필름을 제작할 수 있는 체계적인 방법을 제시한 다음 이를 실험적으로 검증해보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 PAA 용액 제조

#### 2.1.1 단량체 종류

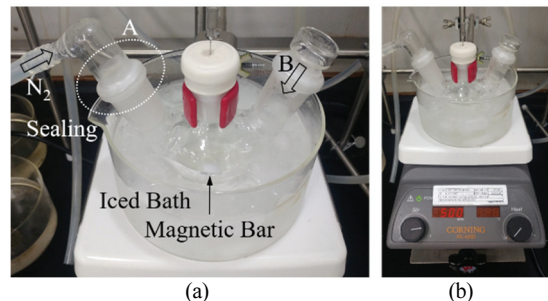
Table 1에 나타낸 바와 같이 무수물 단량체인 6FDA (4,4'-hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)에 TFDB(2,2-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4' diamine)나 APS(bis(3-aminophenyl) sulfone)를 공중합(copolymerization)시켜 CPI의 전구체(precursor)인 PAA용액(varnish)을 합성한다[5]. 편의상 6FDA+TFDB와 6FDA+APS를 각각 6T와 6A로 약칭하고 DOE 수행 시 CTQ1로 한다.

**Table 1.** Monomers and solvent for CPI varnish synthesis

Type	Designation (Maker)	Molecular Formula	Molecular Weight [g/mol]
Base	6FDA(TCI)	C <sub>19</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	444.2378
Add1	TFDB(TCI)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	320.23
Add2	APS(TCI)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	248.30
Solvent	DMAc(Junsei)	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87.122

#### 2.1.2 PAA 제조 과정

Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 얼음 용기에 담긴 3구 플라스크에 자석교반자(magnetic stirrer bar) 하나를 넣어놓은 다음 A부분과 같이 모든 연결부위는 Parafilm®을 이용해 밀폐한다. 플라스크의 B 부분에 있는 마개를 열고 TFDB(또는 APS)와 DMAc를 순차적으로 투입한 뒤 Fig. 1(b)의 자석교반기(PC-420D, Coming)를 이용해 30분간 저어준 다음 6FDA를 추가로 넣고 60분간 교반하여 공중합시킨다. TFDB(또는 APS)와 6FDA는 1:1의 몰비로 혼합하고, DMAc 용매와 6T(또는 6A)의 질량비는 92:8로 고정한다. 교반은 모든 합성 과정에서 360 rpm의 일정한 회전속력으로 수행한다. 이후 상온에서 정해진 교반 시간(stirring time, t<sub>s</sub>) 동안 섞어 PAA 용액을 완성한다. 교반 시간을 DOE 수행 시 CTQ2로 한다.



**Fig. 1.** Setup and connection of (a) 3-neck flask in an iced bath on a (b) magnetic stirrer.

### 2.2 CPI 필름 제작

PAA 용액 제조 후 가능한 빠른 시간 내에 유리 페트리 접시에 쏟아 편평하게 만든 뒤 상온 상태의 진공 오븐(OV-11, Jeio Tech)에 넣는다. 오븐 내의 진공도는 (0-0.1) MPa 이 유지되도록 하되, 진공 대신 질소 분위기에서 제작해도 무방하다.

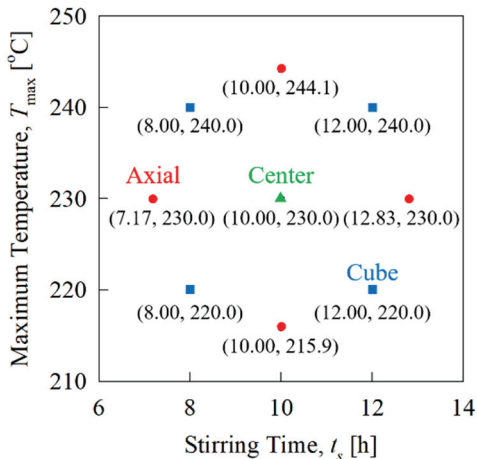
온도를 상온에서 50°C까지 올린 뒤 2시간동안 유지시켜 용액 표면을 안정화 시킨다. 온도 조절 시 승온 속도

는 항상 1 °C/min로 유지한다. 다음으로 온도를 140 °C까지 올려 용액 내의 수분을 완전히 제거한 다음 온도를 170 °C까지 올려 30분간 유지시켜 비등점이 165 °C인 DMAc 용매를 제거한다. 다음으로 온도를 195 °C까지 올려 50분간 유지시켜 열 이미드화(thermal imidization)를 완료한 다음 노의 온도를 최고 온도( $T_{max}$ )까지 올려 2시간 유지시킴으로써 필름 형성을 마무리한다. 필름 형성에 사용하는 최고 온도를 DOE 수행 시 CTQ3로 한다.

유리 페트리 접시 안에 형성된 CPI 필름을 진공 오븐에서 상온까지 노냉(furnace cooling)시킨 다음 (80-90) °C의 증류수 속에 담가 필름을 페트리 접시에서 떼어내 건조시켜 최종 CPI 필름 시험편을 완성한다.

**2.3 실험 계획**

CTQ인 단량체 조합 6T와 6A 각각에 대해 중심합성법에 의해 설계한 교반시간(CTQ2,  $t_s$ )과 소성 시 최고 온도(CTQ3,  $T_{max}$ ) 실험 조건을 Fig. 2에 나타내었다. 하나의 단량체 조합에 대해 중심점(center point) 1개, 축점(axial points) 4개, 구석점(cube points) 4개로 이루어진다. 실험 시에는 1개의 중앙점에서는 데이터 신뢰성과 재현성 검사를 위해 5회의 반복 실험을 수행하고, 8개의 축점과 구석점 조건에서는 반복 실험없이 한 조건에서 1회씩만 실험을 하게 되므로 하나의 단량체 조합에 대해 13회의 실험을 수행하게 되어 Table 2에 정리한 바와 같이 총 26회의 실험을 무작위로 수행하였다. 실험계획과 이에 따른 데이터 분석은 상용 소프트웨어인 Minitab 19를 사용하여 수행하였다.



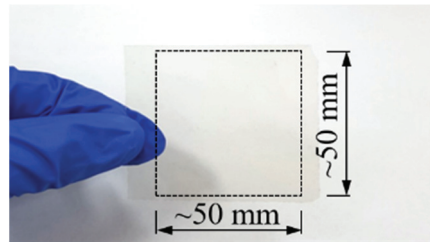
**Fig. 2.** Test conditions determined by central composite design method.

**Table 2.** Randomized test conditions.

Run	PAA	$t_s$	$T_{max}$	Run	PAA	$t_s$	$T_{max}$
1	6A	10.00	215.9	14	6T	10.00	230.0
2	6A	10.00	230.0	15	6T	10.00	230.0
3	6T	10.00	230.0	16	6A	10.00	230.0
4	6A	12.00	240.0	17	6T	10.00	244.1
5	6T	8.00	220.0	18	6A	10.00	244.1
6	6A	8.00	220.0	19	6A	8.00	240.0
7	6A	10.00	230.0	20	6A	10.00	230.0
8	6T	12.00	220.0	21	6T	10.00	230.0
9	6T	10.00	230.0	22	6T	8.00	240.0
10	6A	12.83	230.0	23	6T	12.00	240.0
11	6A	10.00	230.0	24	6T	10.00	215.9
12	6T	12.83	230.0	25	6A	12.00	220.0
13	6T	7.17	230.0	26	6A	7.17	230.0

**2.4 특성값 측정**

동일한 양의 PAA 용액을 페트리 접시에 부어 제작한 CPI 필름의 경우 두께가 일정하지 않기 때문에 모든 필름들의 두께를 측정하였다. 살레에서 떼어낸 필름의 중심점을 기준으로 등 간격으로 결정한 10개소의 두께를 마이크로미터를 사용해 2 m정밀도로 측정한 뒤 평균 값을 구하였다. YI와 Tr을 측정하기 위해 두께가 비교적 균일한 중앙부분에서 Fig. 3과 같이 대략 (50 mm) × (50 mm) 크기 시험편을 추출하였다.



**Fig. 3.** CPI film specimen for YI and Tr measurements.

Fig. 4(a)에 나타난 자외선/가시광선 분광 광도계(UV/Vis spectrophotometer, 3220UV, Optizen)를 사용해 (200-800) nm 파장 범위에서 Tr을 측정하였다. 광투과율 측정에 사용한 시험편을 Fig. 4(b)에 나타난 분광광도계(spectrophotometer, CM-3600d, Konica Minolta)에 설치한 후 ASTM E313의 절차에 따라 황색도를 측정하였다[7].



Fig. 4. Spectrophotometers for (a) UV/Vis Tr and (b) YI measurements.

### 3. 실험 결과 및 토론

#### 3.1 YI와 Tr의 관계

측정한 황색도와 광투과율을 직선 회귀 분석 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다. 두 특성값 사이의 상관관계수 (correlation coefficient,  $r$ ) 값이 0.71인 것과 육안 관찰로부터 알 수 있듯이 산포가 크지만 두 특성값 사이에 밀접한 관계가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 직선 회귀 근사식에 대한 분산분석 결과로부터 얻은  $P$ -값이 기울기와 절편 모두에 대해 0인 것을 통해서도 알 수 있다. 즉, 황색도가 증가하면 광투과율은 감소한다. 이와 같은 결과는 YI와 Tr의 측정 원리가 같은 것에서 기인하는 것으로 보이며, CPI 필름의 성능 평가 시 두 가지 특성값들 중 하나만 고려해도 될 수 있음을 알 수 있다.

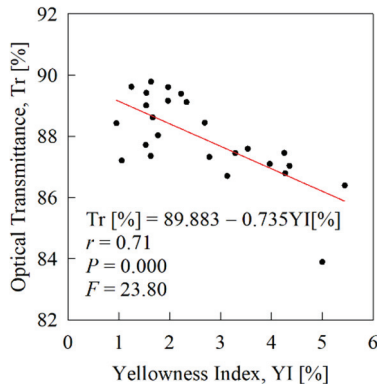


Fig. 5. Scatter plot between YI and Tr.

#### 3.2 YI와 Tr에 미치는 두께의 영향

페트리 접시를 사용한 CPI 필름 제작 방법은 소량다종의 시험편을 제작하는 데는 적합하지만 필름의 두께를 균일하게 유지하기 어려운 단점이 있다. 6A 조합의 PAA 용액을 이용해 동일한 조건으로 제작한 시험편 5개의 두께에 따른 YI와 Tr의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 필름 두

께가 1  $\mu\text{m}$  증가하면 YI는 0.0325%p 만큼 증가하고 Tr은 0.0214%p만큼 감소함을 알 수 있으며, 정상적인 YI와 Tr 값을 산정하기 위해서는 두께 보정이 필요함을 알 수 있다. 따라서 모든 필름들의 두께에 따른 YI와 Tr 원 데이터를 기반으로 두께 50  $\mu\text{m}$  인 필름에 상응하는 값으로 보정할 수 있는 식을 산정해 식 (1)과 식 (2)에 나타내었다.

$$YI_{\text{comp}} = YI_{\text{raw}} - 0.0408(t_{\text{raw}}[\mu\text{m}] - 50) \quad (1)$$

$$Tr_{\text{comp}} = Tr_{\text{raw}} + 0.0273(t_{\text{raw}}[\mu\text{m}] - 50) \quad (2)$$

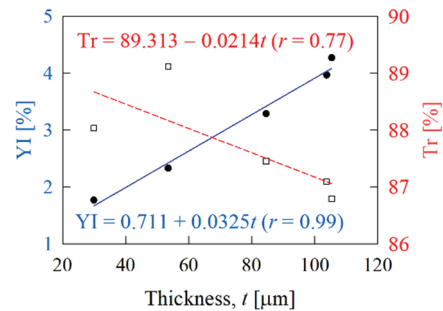


Fig. 6. Change of YI and Tr according to thickness (6A,  $t_s = 10$  h,  $T_{\text{max}} = 230$  °C).

#### 3.3 YI와 Tr에 미치는 CTQ의 영향

중심합성법에 따라 설계된 설계 인자들을 이용해 제작한 CPI 필름들의 YI와 Tr 값들을 반응표면법에 의해 분석하였다. 먼저 세 가지 CTQ들이 특성값 YI에 미치는 영향을 5% 유의수준(또는 95% 신뢰수준)으로 통계 분석한 결과를 Fig. 7과 같이 파레토 차트(Pareto chart)로 나타내었다. 단량체 종류와 최고 온도의 상호 작용(AC)이 YI에 가장 유의한 영향을 끼침을 알 수 있고, 다음이 단량체 종류임을 알 수 있다. 교반 시간(B)과 최고 온도(C) 자체는 유의 수준 내에서 큰 영향을 주지 않는다.

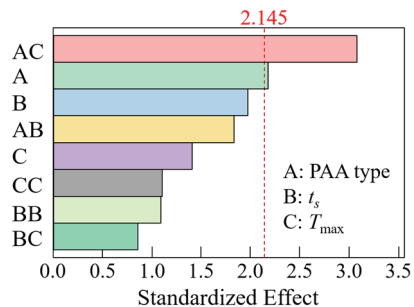


Fig. 7. Pareto chart of the standardized effects on YI (significance level = 0.05).

교반 시간과 최고 온도가 YI에 미치는 영향을 반응표면분석을 거쳐 Fig 8과 같이 꺾적 선도(contour plot)로 나타내었다. 두 단량체 조합 모두 교반 시간이 낮을 때 낮은 YI를 보인 반면에 최고 온도의 영향은 반대로 나타났다. 따라서 PAA 용액 제조 시 교반 시간을 낮추는 것이 YI를 낮추는데 도움이 됨을 알 수 있다. 또한 6T 조합이 6A 조합에 비해 전반적으로 낮은 YI를 보임을 알 수 있다.

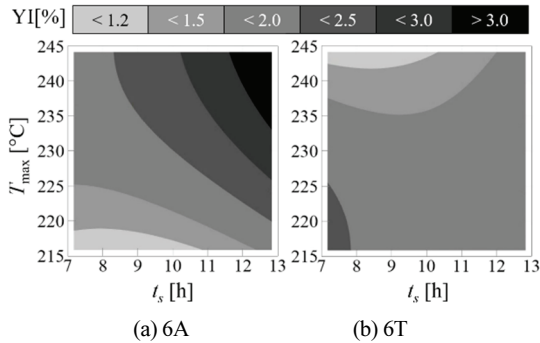


Fig. 8. Dependence of YI on  $t_s$  and  $T_{max}$ .

세 가지 CTQ들이 특성값 Tr에 미치는 영향을 5% 유의 수준으로 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. YI와 달리 최고 온도 (C)의 영향이 가장 크고, 나머지 인자들은 유의 수준 내에서 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 이는 CTC를 억제시켜 YI를 낮추더라도 Tr 값은 그에 비례해 높아지지 않음을 의미한다.

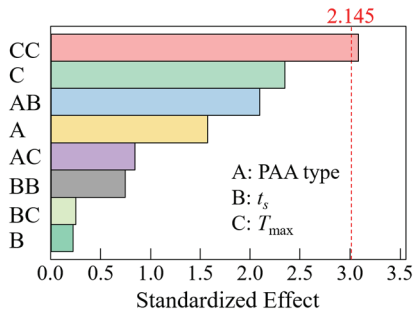


Fig. 9. Pareto chart of the standardized effects on Tr (significance level = 0.05).

교반 시간과 최고 온도가 Tr에 미치는 영향을 Fig 10에 나타내었다. 6A의 경우에는 6T와 달리  $t_s$ 가 낮을 때 높은 Tr 값을 나타냈다. 두 경우 모두  $T_{max}$ 가 225°C 부근에서 높은 Tr을 보였다.

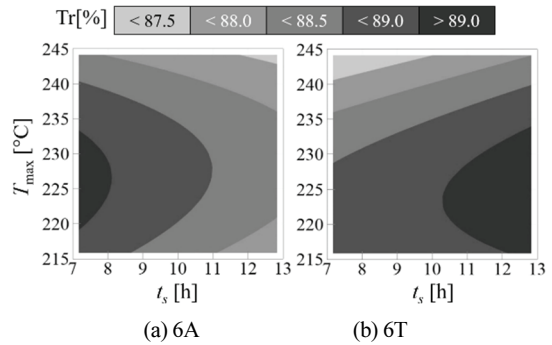


Fig. 10. Dependence of Tr on  $t_s$  and  $T_{max}$ .

### 3.4 반응 표면 분석을 통한 최적설계

인자들과 특성값들 사이의 반응표면에 근거해 광투과율이 최대가 되도록 최적설계를 수행한 결과 Table 3과 같은 예측 값을 얻었으며, 최적 조건으로 각각 3개의 시험편을 제작해 측정된 실험값(평균±표준편차)은 예측 값과 유사하였다.

Table 3. Predicted and experimental Tr values

Type	$t_s$ [h]	$T_{max}$ [°C]	(Tr) <sub>pre</sub> [%]	(Tr) <sub>exp</sub> [%]
6A	7.17	221	88.9	86.9 ± 0.6
6T	11.1	225	89.3	88.2 ± 0.6

## 4. 결 론

실험계획법의 일종인 중심합성법을 적용해 유연디스플레이 봉지 층에 사용할 수 있는 CPI 필름의 광학 성능을 최적화할 수 있는 체계적인 절차를 제안하였다. 페트리 접시를 이용해 CPI 필름을 제작할 때는 두께에 따른 광학 물성 변화를 고려해야 하며, 두 광학 물성인 YI와 Tr 사이에는 유의한 선형 관계가 있다. YI에는 단량체의 종류와 최고 온도, Tr에는 최고 온도가 각각 가장 큰 영향을 준다. 본 연구에서 제안한 절차는 고려하지 않은 다른 인자들의 영향이나 열 물성과 같은 다른 특성값들까지 고려한 CPI 필름 최적화 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

이 연구는 2020년 국립대학 육성사업비로 지원되었음.

## 참고문헌

1. Chen, W., Ding, H., Yu, J., Zhang, Y., Sun, X., Jin, Y., Fu, R. Zhou, Z., "Design, Fabrication, and Application of Colorless Polyimide Film for Transparent and Flexible Electronics," In S. Diahm Eds., Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications, Intech Open, pp. 45-64, (2021).
2. Tapaswi, P.K., Ha, C.-S., "Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: design and synthesis," Macromol. Chem. Phys., 220, 1800313, (2019).
3. Yang, Z., Guo, H. Kang, C., Gao, L., "Synthesis and characterization of amide-bridged colorless polyimide films with low CTE and high optical performance for flexible OLED displays," Polym. Chem., 12, pp. 5364–5376, (2021).
4. Zuo, H.-T., Gan, F., Dong, J., Zhang, P., Zhao, X., Zhang, Q.-H., "Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing meta-substituted structure and trifluoromethyl groups," Chinese J. Polym. Sci., 39, pp. 455-464, (2021).
5. Lee, Y.D., Kim, K., Ok, Y., Kim, M., Chang, J.-H., "Syntheses and characterizations of colorless and transparent poly(amide imide) copolymer, Polymer (Korea), 40(2), pp. 298-305, (2016).
6. Datta, D., Mahto, S., Kumar, N., Halder, G., "Parametric optimization and kinetic elucidation of degradation of starch blended LDPE films through central composite design approach towards application in packaging," Proc. Safety & Envir. Prot., 130, pp. 94-114, (2019).
7. ASTM E313-20, Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2020).

---

접수일: 2022년 2월 26일, 심사일: 2022년 3월 14일,  
 게재확정일: 2022년 3월 25일