

# 비용 효율적인 유연 디스플레이용 무색 투명 폴리이미드 필름 제작

조다운\* · 김지호\*\* · 오충석\*\*\*

\*금오공과대학교 기계공학과, \*\*금오공과대학교 기계시스템공학과

## Cost-efficient Fabrication of Colorless and Optically Transparent Polyimide Film for Flexible Displays

Dawoon Jo\*, Ji-Ho Kim\*\* and Chung-Seog Oh\*\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology (KIT),

\*\*†Department of Mechanical System Engineering, KIT

### ABSTRACT

As the demand for large flexible displays such as tablet computers continues to rise, there is an increasing need for cost-efficient colorless and optically transparent polyimide film that can meet the desired performance, particularly optical transmittance. In this study, we investigated a detailed procedure for achieving optimal optical transmittance using two different combinations of monomers: 6FDA+BAPB and 6FDA+BPA+TFDB. We employed a design of experiment method to systematically synthesize polymers, allowing for the optimization of optical transmittance. In addition, we were able to achieve uniform thickness in the films by using a doctor blade. By comparing the price and optical transmittance of four different monomer combinations, we obtained fundamental data on the production of polyimide films that can be customized to meet the specific price and performance requirements of manufacturers. This approach enables users to select the most suitable polyimide film based on their desired price and performance parameters while achieving optimal optical transmittance.

**Key Words** : Colorless and transparent polyimide film, Cost-efficiency, Design of experiment, Flexible display, Thickness uniformity

### 1. 서 론

최근 디스플레이 업계는 디스플레이의 핵심 구매 기준인 화질, 소비전력, 저가격, 내구성, 디자인(폼팩터) 가운데 고객의 잠재적 수요와 추가적인 기술 혁신의 여지가 큰 폼팩터(form factor)에 주목하고 있으며, 이러한 폼팩터 혁신은 기존의 경직된 형태적 제약을 극복할 수 있는 유연성(flexibility)의 향상을 통해 전개될 가능성이 크다고 예측하고 있다[1]. 유연 디스플레이(flexible display)는 초기에

스마트폰을 중심으로 빠르게 성장하였으나 현재는 태블릿, 랩탑 컴퓨터 등의 대화면 영역으로 빠르게 천이되고 있는 상황이다[2]. Research and Markets의 시장 조사 보고서 [3]에 따르면 전 세계 유연 디스플레이 시장은 2025년까지 315억 달러로 급성장할 것으로 예측된다.

무색 투명한 폴리이미드(colorless and optically transparent polyimide, CPI) 필름은 우수한 열적 안정성, 기계적 강도 및 전기 절연성으로 잘 알려진 폴리이미드의 특성을 계승하면서도 유연하고 광학적 투명도가 높아 초기에는 접히는 스마트폰과 같은 유연 디스플레이용 봉지층(encapsulation layer)이나 유연 회로의 유전체 막(dielectric layer) [4] 등에 널

†E-mail: ocs@kumoh.ac.kr

리 활용되었다. 그러나 CPI 필름은 초박형 유리(ultra-thin glass)[5]에 비해 광학적 투과율이 상대적으로 낮고 반복적으로 굽힘이 작용할 경우에 발생하는 잔류 변형률[6]에 의한 주름 발생, 표면 스크래치에 대한 낮은 저항성[7] 등의 문제가 대두되었다. 그러나 높은 유연성, 두께 조절 용이성 및 낮은 생산 단가와 같은 고유의 장점으로 인해 높은 화면 선명도와 내구성이 요구되는 스마트폰과 같은 소화면 디스플레이보다는 태블릿이나 휴대용 보조 디스플레이와 같은 대화면 디스플레이에 적용이 확대되고 있다.

현재까지 CPI 필름에 관한 대부분의 연구는 주로 높은 광투과율(high optical transmittance, Tr), 낮은 투습도(low water vapor permeability), 높은 유리전이온도(high glass transition temperature) 및 낮은 열팽창계수(low thermal expansion coefficient) 등[8,9]과 같이 필름의 성능을 향상시키는데 주안점을 두고 행해져 왔으나 필름을 대화면용으로 제작하기 위해서는 두께 균일성과 경제성도 동시에 고려되어야 한다. CPI 필름의 경제성을 결정짓는 요인들은 여러 가지가 있으나 일차적으로는 원 재료인 단량체(monomers)의 단가가 가장 중요하다.

본 연구에서는 이전 연구[10]에서 사용했던 2종류의 단량체 조합에 2 종류의 단량체 조합을 추가해 CPI 필름을 제작한 후 광투과율을 비교함으로써 사용자가 경제성을 고려하면서도 자신의 용도와 성능에 적합한 CPI 필름을 선택 및 제조할 수 있는 기반을 마련하고자 하였다. 체계적인 매개변수 연구를 위해 실험계획법(design of experiment, DOE)을 활용하였고 보다 신뢰성 있는 광투과율 측정을 위해 실험실 수준에서 필름의 두께를 균일하게 제조할 수 있는 방법에 대해서도 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 단량체 종류

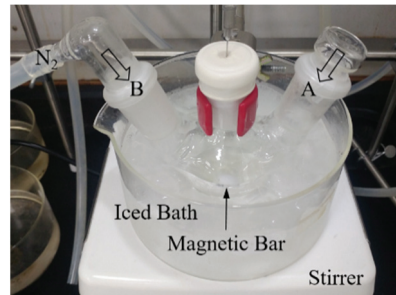
CPI 필름의 전구체(precursor)인 폴리아미산(polyamic acid, PAA) 용액 합성에 사용된 무수물(anhydride)과 디아민(diamine) 단량체들 및 용매를 Table 1에 나타내었다. 무수물로는 6FDA (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)와 BPA(4,4'-(biphthalic anhydride))를, 디아민으로는 APS(bis(3-aminophenyl) sulfone), TFDB(2,2-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4' diamine) 및 BAPB(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene)를 사용하였다. 실험에 사용한 단량체 조합은 다음과 같은 약어를 사용해 구분하였다. 6FDA + APS는 6A, 6FDA + TFDB는 6T, 6FDA + BAPB는 6B, 6FDA + BPA + TFDB는 6P. 여기서 6A와 6T는 이전 연구 결과[10]를 참조하였다.

**Table 1.** Monomers and solvent for PAA synthesis

Type	Designation (Maker)	Molecular Formula	Molecular Weight [g/mol]
Anhydride	6FDA(TCI)	C <sub>19</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	444.2378
	BPA(TCI)	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	294.22
Diamine	APS(TCI)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	248.30
	BAPB(TCI)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	294.34
	TFDB(TCI)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	320.23
Solvent	DMAc(Junsei)	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87.122

### 2.2 PAA 용액 합성

얼음 수조에 담긴 3구 플라스크에 교반용 자석막대(magnetic bar)를 넣고 Fig. 1과 같이 자석 교반기(PC-420D, Coming) 위에 올려놓는다. 플라스크의 A부분에 있는 마개를 열고 BAPB(또는 BPA와 TFDB)와 용매인 DMAc를 순차적으로 투입한 뒤 입구 B를 통해 질소 가스를 지속적으로 주입하면서 30분간 교반해 단량체를 완전히 녹인다. 앞서 투입한 단량체와 1:1의 몰 비(mole fraction)로 계량한 6FDA를 투입하고 60분간 교반한다. 이때 DMAc용매와 단량체의 질량비는 92:8로 고정하였다. 이후 상온에서 단량체 종류에 따라 지정된 교반 시간(stirring time, t) 동안 섞어 PAA 용액을 완성한다. 교반 시간을 DOE 수행 시 <요인>로 설정하였다. 전체 과정에서 교반 속력은 360 rpm으로 일정하게 유지하였다.



**Fig. 1.** Connection of a 3-neck flask in iced bath on a magnetic stirrer.

### 2.3 CPI 필름 제작

#### 2.3.1 PAA 용액 도포

합성한 PAA 용액은 가능한 이른 시간 내에 진공 오븐에서 건조(drying) 및 경화(curing)시켜야 하는데 이를 위해서는 우선 용액을 단단한 고체(carrier) 위에 편평하게 도포해야 하며, 이를 위해 아래와 같은 두 가지 방법을 사용하였다.

첫번째로, 이전 연구[10]에서와 동일하게 용액을 유리 판이나 유리 샬레(chalet or Petri dish)에 부어 자연적으로 퍼 지게 하는 방법을 사용하였다. 두번째로, 코팅 두께를 설정할 수 있는 닥터 블레이드(doctor blade) 방식의 코팅기 (KP-3000VH, Kipac E&T)를 이용해 용액을 유리판 위에 코팅하였다.

2.3.2 건조 및 경화

PAA 용액이 도포된 캐리어를 상온 상태의 진공 오븐 (OV-11, Jeio Tech)에 넣은 다음 오븐 내의 진공도를 (0-0.1) MPa 범위 내로 유지하면서 Fig. 2와 같은 열이력(thermal history)을 적용해 건조 및 고체화 시켰다[10]. 전체 과정에서 승온 속도는 항상 1 °C/min로 유지하였다. 최종 필름 형성에 사용하는 최고 온도( $T_{max}$ )를 DOE 수행 시 <요인2>로 설정하였다. 필름 형성이 완료된 후 오븐에서 상온까지 노냉(furnace cooling)시킨 다음 (80-90) °C의 증류수 속에 담가 필름을 캐리어에서 떼어내 건조시켜 최종 CPI 필름을 완성한다.

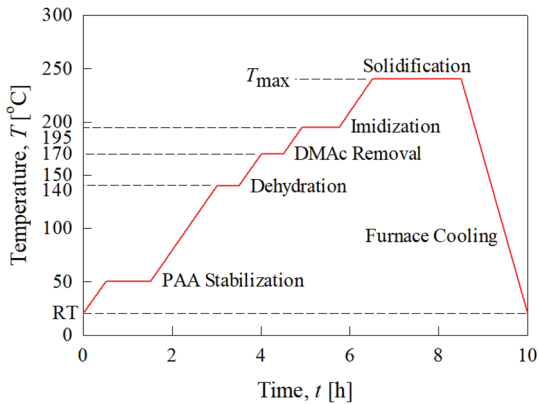


Fig. 2. Thermal history for drying and curing PAA solutions and making solid CPI films.

2.4 실험 계획

단량체 조합 6B와 6P에 대해 최적의 광투과율을 얻을 수 있는 조건을 찾기 위해 교반 시간( $t_s$ )과 열처리 시 최고 온도( $T_{max}$ )를 Table 2와 Table 3에 나타난 실험 범위로 설정한 뒤 DOE의 일종인 중심합성법(central composite design, CCD)에 의해 실험을 계획하여 Table 4에 나타내었다. 하나의 단량체 조합에 대해 13회씩 실험을 진행하여 총 26회의 실험을 실시하였다. 실험 계획과 이에 따른 데이터 분석은 상용 소프트웨어인 Minitab (Ver. 19.2020.1, Minitab Inc.)을 사용하여 수행하였다.

Table 2. Test range to set up CCD for 6B

Factors	$-\alpha$	Low	Center	High	$+\alpha$
$t_s$ [h]	12.2	13	15	17	17.8
$T_{max}$ [°C]	215.9	220	230	240	244.1

Table 3. Test range to set up CCD for 6P

Factors	$-\alpha$	Low	Center	High	$+\alpha$
$t_s$ [h]	15.2	16	18	20	20.8
$T_{max}$ [°C]	215.9	220	230	240	244.1

Table 4. Randomized test conditions

PAA	Run	$t_s$ [h]	$T_{max}$ [°C]	PAA	Run	$t_s$ [h]	$T_{max}$ [°C]
6B	1	15.0	230.0	6P	1	16.0	220.0
	2	15.0	244.1		2	18.0	230.0
	3	15.0	230.0		3	16.0	240.0
	4	15.0	230.0		4	20.0	220.0
	5	13.0	240.0		5	18.0	230.0
	6	12.2	230.0		6	20.8	230.0
	7	13.0	220.0		7	18.0	230.0
	8	15.0	230.0		8	18.0	230.0
	9	17.0	220.0		9	15.2	230.0
	10	15.0	215.9		10	20.0	240.0
	11	15.0	230.0		11	18.0	215.9
	12	17.0	240.0		12	18.0	244.1
	13	17.8	230.0		13	18.0	230.0

2.5 광투과율 측정

제작한 CPI 필름에서 Fig. 3과 같이 (50 mm) × (50 mm) 의 정사각형 크기로 시험편을 추출하여 자외선/가시광선 분광 광도계(UV/Vis spectrophotometer, 3220UV, Optizen)를 사용해 (200-800) nm 파장 범위에서 광투과율(Tr)을 측정된 뒤 550 nm 파장에서의 광투과율을 대표 값으로 정하였다. 동일한 시험편을 이용해 Fig. 3(b)에 나타난 위치의 두께를 0.001 mm

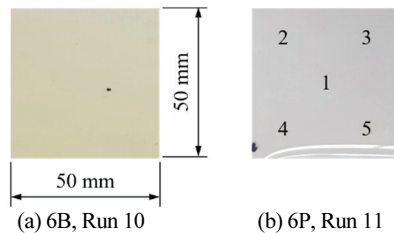


Fig. 3. CPI film specimens for Tr measurements: (a) specimen size, (b) locations of thickness measurements.

까지 표시되는 디지털 마이크로미터(MDC-25P, Mitutoyo)를 이용해 측정된 다음 평균값을 구해 해당 필름의 두께로 정하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 두께 비교

단량체 조합6A와 6T에 대해 살레 방법으로 제작한 필름들[10] 중 평균 두께가 50 μm내외인 두 종류의 필름과 6B 및 6P 조합에 대해 닥터 블레이드를 이용해 제작한 필름의 위치 별 두께를 측정해 얻은 평균과 표준편차를 Table 5에 정리하였다. 살레 방법으로는 정확한 두께를 얻을 수 없을 뿐만 아니라 표준편차가 평균의 10%가 넘을 정도로 산포가 크지만 닥터 블레이드를 이용한 코팅 방법을 적용할 경우 원하는 두께의 균일한 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

**Table 5.** Comparison of 4 films prepared by 2 methods

Method	Monomers ( $t_s$ [h]/ $T_{max}$ [°C])	Thickness[μm]		Remarks
		Mean	SD	
Chalet	6A(10.0/230)	53.5	5.99	[10]
	6T(10.0/230)	50.9	7.14	
Doctor	6B(17.8/230)	50.0	1.49	Run 13
Blade	6P(16.0/240)	51.0	0.71	Run 3

#### 3.2 요인별 특성값 변화

단량체 조합 6B와 6P에 대해 Table 4에 주어진 랜덤화된 순서대로 실험을 수행해 제작한 26 종류의 CPI 필름을 대상으로 측정된 두께와 광투과율의 평균 값을 Table 6에 정리하였다.

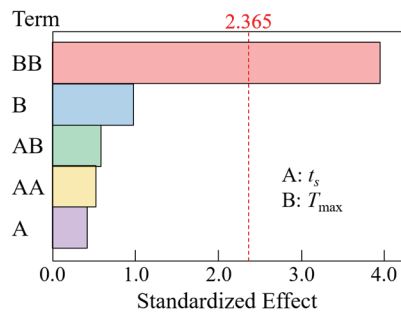
##### 3.2.1 단량체 조합: 6FDA + BAPB

CPI 필름 제작 시 설정한 두 가지 요인들이 특성값(Tr)에 미치는 영향을 5% 유의수준으로 통계 분석한 결과를 Fig. 4와 같이 파레토(Pareto) 차트로 나타내었다. 최고 온도 자체의 2차 항(BB)이 Tr에 가장 유의한 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 교반 시간(A)과 최고 온도(B) 자체는 유의수준 내에서 큰 영향을 주지 않는다.

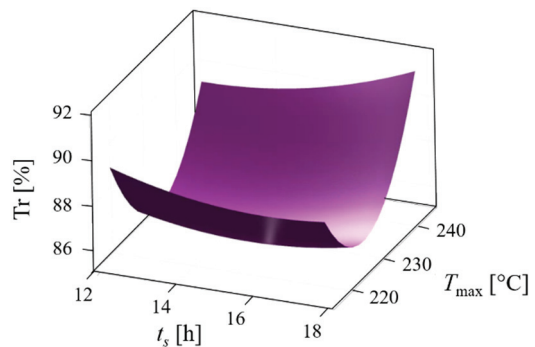
두 가지 요인들이 광투과율에 미치는 영향을 동시에 관찰하기 위해 3차원 반응표면(response surface)을 Fig. 5에 나타내었다. 광투과율은 교반시간보다 최대온도에 따라 크게 변하며 특정 온도인 230°C 부근에서 Tr 값이 크게 낮아지는 특성을 보였다.

**Table 6.** Mean thickness and optical transmittance

PAA	Run	$t$ [μm]	Tr[%]	PAA	Run	$t$ [μm]	Tr[%]
6B	1	49.3	85.5	6P	1	49.4	90.9
	2	49.7	89.7		2	50.3	88.6
	3	49.8	83.7		3	51.0	90.3
	4	50.8	85.9		4	49.9	91.1
	5	49.6	87.8		5	50.1	89.9
	6	50.1	84.8		6	50.4	89.6
	7	49.7	88.6		7	50.3	90.6
	8	49.7	86.9		8	50.0	89.9
	9	49.9	88.0		9	50.3	89.4
	10	50.9	87.2		10	49.6	89.2
	11	49.8	85.3		11	49.8	91.0
	12	50.3	88.7		12	50.1	89.4
	13	50.0	85.7		13	50.1	91.5



**Fig. 4.** Pareto chart of the standardized effects on Tr (significance level = 0.05).



**Fig. 5.** Surface plot of optical transmittance wrt stirring time and maximum temperature for 6B.

##### 3.2.2 단량체 조합: 6FDA + BPA + TFDB

두 가지 요인들이 Tr에 미치는 영향을 5% 유의수준으

로 통계 분석한 결과를 Fig. 6과 같이 파레토 차트로 나타내었다. 최고 온도가 Tr에 가장 큰 영향을 주고 있지만 어떠한 요인들도 유의수준 내에서 큰 영향을 주지 않는다.

두 가지 요인들이 Tr에 미치는 영향을 동시에 관찰하기 위해 3차원 반응표면을 Fig. 7에 나타내었다. 광투과율은 교반 시간의 경우 18 h 부근에서 최적의 값을 보이는 반면에 최고 온도에 따라서는 단조적인(monotonic) 감소 경향을 보였다.

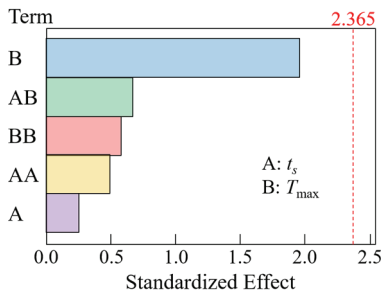


Fig. 6. Pareto chart of the standardized effects on Tr (significance level = 0.05).

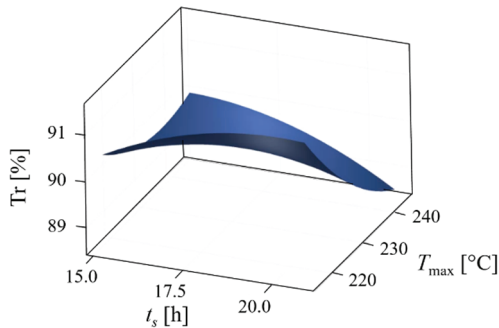


Fig. 7. Surface plot of optical transmittance wrt stirring time and maximum temperature for 6P.

### 3.3 최적설계 및 경제성

반응표면분석법(response surface method)을 사용하여 2 가지 CPI 필름의 광투과율이 최대(maximize)가 되도록 최적 설계를 수행한 결과 Table 7 과 같은 요인 값들과 최적의 광투과율이 예측되었으며, 이를 6A와 6T 결과[10]와 함께 정리하였다. 동일한 표에 10 ml의 PAA 용액 제조에 필요한 단량체 가격을 기준으로 가격비(price ratio)를 산정하여 정리하였다. 가격비는 가장 고가인 6T 조합의 경우를 기준으로 산정하였다. 표에서 알 수 있듯이 가격이 상대적으로 저렴한 6A, 6B 및 6P 조합을 사용하더라도 6T의 Tr에 가깝거나 더 우수한 값에 도달할 수 있음을 알 수 있다.

Table 7. Optimal Tr values predicted by response surface method

Type	$t_s$ [h]	$T_{max}$ [°C]	Tr[%]	Price Ratio	Remarks
6A	7.17	221	88.9	0.48	[10]
6T	11.1	225	89.3	1.00	
6B	17.8	244	91.2	0.41	This
6P	19.3	220	91.0	0.70	Study

## 4. 결론

대화면 유연 디스플레이용 기관이나 봉지층 등에 폭넓은 활용이 예상되는 CPI 필름의 핵심 물성 중의 하나인 광투과율을 실험계획법을 통해 최적화하여 제조할 수 있는 절차를 제시하였다. 6FDA + BAPB와 6FDA + BPA + TFDB의 공중합체를 대상으로 최적의 광투과율을 얻을 수 있는 교반 시간과 최대 온도 값을 산정하였다. 6FDA + APS와 6FDA + TFDB 조합에 대한 선행 연구 결과와의 종합적인 비교를 통해 필름 제작 시에 소요되는 단량체들의 가격을 기준으로 경제성을 검토한 결과 6FDA + TFDB 조합의 40%에서 70%의 비용만으로도 동일한 광투과율을 갖는 필름을 제작할 수 있음을 보였다. 본 연구에서 제안한 절차는 경제성까지 고려한 수요맞춤형 CPI 필름 개발 및 최적화 관련 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음 (202001380001).

## 참고문헌

- Jo, J.I., Han, S.Y., Jeon, S.W., Navigating the Future of Display Form Factor Innovation, Report, LG Business Research, 2017.
- Nakata, M., Fukagawa, H., Shimizu, T., Tsuzuki, T., "Research and Development Trends in Flexible Display Technology, Broadcast Technology," No. 89, 2022.
- Global Flexible Display Market (2019-2025), Report, Research and Markets, 2019.
- 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.
- Jeong, E.G., Kwon, J.H., Kang, K.S., Jeong, S.Y., Choi, K.C., "A Review of Highly Reliable Flexible Encap-

- sulation Technologies towards Rollable and Foldable OLEDs,” J. of Information Display, Vol. 21, pp. 19-32, 2020.
6. Wisinger, C.E., Maynard, L.A., Barone, J.R., “Bending, Curling, and Twisting in Polymeric Bilayers,” *Soft Matter*, Vol. 15, pp. 4541-4547, 2019.
  7. Bu, L., Carbajal, L., Chang, M., et al., “Advanced Materials for Flexible Displays,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 50, pp. 727-730, 2019.
  8. Wu, Z., He, J., Yang, H., Yang, S., “Progress in Aromatic Polyimide Films for Electronic Applications: Preparation, Structure and Properties,” *Polymers*, Vol. 14, 1269, pp. 1-34, 2022.
  9. Su, C., Liu, P., Yue, J., Huan, H., Yang, Z., Yang, K., Guo, H., “High-Transparency and Colorless Polyimide Film Prepared by Inhibiting the Formation of Chromophores,” *Polymers*, Vol. 14, 4242, pp. 1-17, 2022.
  10. Jo, D.W., Yu, Y.-S., Nam, H.-E., Chang, J.-H., Oh, C.-S., “Optimization of Optical Performance of Colorless and Transparent Polyimide Film for Flexible Display using Design of Experiment,” *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, Vol. 21, pp. 79-84, 2022.

---

접수일: 2023년 2월 21일, 심사일: 2023년 3월 7일,  
게재확정일: 2023년 3월 20일