

플렉시블 디스플레이용 무색투명 폴리이미드 필름

Colorless and Transparent Polyimide Films for Flexible Displays

최창현 · 김영민 · 장진해 | Chang-Hwon Choi · Young-Min Kim · Jin-Hae Chang

School of Energy and Integrated Materials Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Daehak-ro 61, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea
E-mail: changjinhae@hanmail.net

1. 무색투명 폴리이미드(Colorless and Transparent Polyimide, CPI)의 개발 배경

방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 비교적 결정화도가 낮거나 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로 서, 투명하고, 강직한 사슬구조에 의해 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성,¹⁻⁸ 전기적 특성 및 치수안정성을 갖고 있는 고분자 재료로 현재 자동차, 항공 우주분야, 유연성 회로기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제등의 전기·전자재료로 널리 사용되고 있다.⁹⁻¹⁶ 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.¹⁷⁻²³

PI는 우주항공 및 군사적 목적으로 1960년대 DuPont 사에 의해 개발되었으며, 당시엔 미 항공우주국(NASA) 등 일부에서만 사용했고 사용 분야도 우주복, 비행기 날개 등 특수한 분야로 한정됐다. 실제 1970년 미국은 'F16 전투기' 날개를 PI로 만들어 전투기 무게를 무려 26% 줄였다. PI의 사용 범위는 1980년대 들어서면서 급속도로 확대됐다. 미국 인텔사는 컴퓨터 중앙처리장치(CPU) 등 반도체 산업 분야에서 PI를 사용하기 시작했다. 또 가벼운데다 불에 잘 타지 않는 PI는 선박뿐만 아니라 잠수함의 내장 재료도 쓰였을 뿐 아니라 열에 잘 견디는 성질 때문에 자동차 엔진 주변 부품의 소재로 쓰이는 등 기계 분야에서도 각광받았다. 그리고 1990년대 들어서는 서서히 LCD 분야로 시장을 확장하였다. PI의 연도별 사용 분야를 그림 1에 보였다.

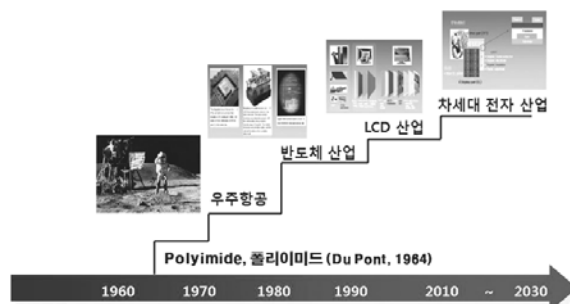


그림 1. 연도 별 PI의 사용분야.

Author



최창현

2011 금오공과대학교 고분자공학과(학사)
2011-현재 금오공과대학교 에너지융합소재공학부(석사)



장진해

1978 고려대학교 농화학과(학사)
1982 고려대학교 화학과(석사)
1989 고려대학교 화학과(박사)
1990-1991 미국 메사추세츠대학 고분자공학과 연구교수
1996-1997 미국 메사추세츠대학 고분자공학과 연구교수
2002-2003 미국 코넬대학 재료공학과 연구교수
1983-현재 금오공과대학교 에너지융합소재공학부 교수



김영민

2010 금오공과대학교 고분자공학과(학사)
2012 금오공과대학교 고분자공학과(석사)

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, PDA 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁴⁻²⁶

PI는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교가 필요 없는 장점을 가지고 있다. 최근에는 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 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.^{27,28} 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.²⁹⁻³³

1.1 개발 현황 및 연구 동향

현재 전 세계 PI 시장 규모는 2조 원 규모로 추산된다. 하지만 시간이 갈수록 이 같은 시장 규모는 기하급수적으로 늘어날 전망이다. 국내에서 PI가 차지하는 시장은 약 4,000억 원 규모다. 이 중에서 액정 배향막이 절반가량인 2,000억 원을 차지하고 있고, PI 필름과 이를 이용한 각종 성형품들이 각각 1,000억 원 규모의 시장을 형성하고 있다.³⁴ 이 중 국내 업체가 공급할 수 있는 금액은 12 % 수준인 약 500억 원으로 수입 의존도가 매우 높은 편이다. 세계 시장의 절반을 차지하는 국내 액정 배향막 시장의 경우, 오는 2012년 말쯤엔 현재보다 60% 이상 늘어난 1조원 규모로 성장할 전망이다. PI 필름과 성형품 분야도 매년 10% 이상의 고성장을 기록할 것으로 예상된다.³⁵

현대 사회가 고도의 정보화 시대로 성장함에 따라 디스플레이 산업의 중요성이 증가되고 있으며 발전 방향을 살펴보면 현재까지는 제품의 고품격 이미지 구현 및 대면적화를 바탕으로 진행되어 왔으나, 향후에는 저가격화 및 유연한 디스플레이 산업적 발전 방향이 될 것으로 예상되고 있다. 유연성 디스플레이의 경우 2009년 low end 소형 모

바일 폰을 시작으로, 2011년에는 high end 모바일 폰 시장에서 기존의 디스플레이를 대체할 것으로 예측되며, 2017년이 되면 대체시장 규모는 56억 달러까지 성장할 것으로 기대된다.³⁶ 플라스틱 기판은 금속 박막 및 유리에 비해 무게가 가볍고 충격에 강하며 가공이 용이해 형태 및 두께의 제약이 거의 없다는 점과 산업적으로 플렉시블 디스플레이의 저가격화 실현을 위한 연속공정(roll-to-roll process)에 가장 적합한 소재로서 플렉시블 디스플레이의 개발 초기부터 산업적으로 주목을 받고 있다. 하지만 플라스틱 기판의 경우 유리에 비해 내화학성, 내열성, 흡습성, 투과도 등에서 많은 문제를 안고 있다. 따라서 플라스틱 기판을 적용해 디스플레이를 구현하기 위해서 저온(120~150 °C 이하) 형성용 소재 개발을 통해 공정 온도를 낮춰 플라스틱 기판의 열 이력 변화를 최소화하거나, 사용되는 플라스틱 기판의 내열성을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되어지고 있다.³⁷⁻⁴⁴

국내외에서 활발히 연구가 진행되고 오래전에 이미 미국의 Du Pont사나 일본의 미쓰비시 가스케미컬사에서 투명하고 유연한 PI 필름을 합성하여 그에 따른 특허를 발표함으로써 향후 ‘종이형태 디스플레이(paper-like display)’나 ‘플렉시블 디스플레이 분야’에서의 활용이 기대된다. 이와 동시에 국내에서는 (주)삼성, (주)코오롱 등의 대기업 뿐 아니라 한국화학연구원, 한국전자통신연구원등에서도 활발히 연구가 진행되고 있으며, 학계에서는 필자의 연구실과 부산대학교 및 카이스트에서도 오랫동안 기초 연구가 진행되어왔다. 특히 요즘은 국가주도 형태의 대형 프로젝트인 WPM(world premium material) 등에서 막대한 연구비를 지원하고 있다. 이처럼 무색투명 PI는 첨단 고부가가치 산업용 소재로서 그 관심이 증대되고 있으며 향후 가장 급속한 시장 증가가 예상되는 첨단 신소재 중 하나이다.⁴⁵

플렉시블 디스플레이용 전자재료는 전자부품으로 장시간 사용해야 하기 때문에 일정한 고열이나 압력, 그리고 습도가 높은 공기에 노출되어도 초기의 물성이 감소되어서는 안된다. 또한 산소나 수분 등의 가스가 투과된다면 회로의 파손 및 오작동의 원인이 될 뿐 아니라 결국 전자기기의 수명을 단축시키는 결정적인 요인이 된다. 이를 위해 오랫동안 여러 연구자들은 전자 부품에 실제로 사용가능한 몇 가지 기준을 정하고 있지만 동시에 모두 만족시키기에는 현실적으로 많은 어려움이 있다. 그림 2에 응용 가능한 여러 가지 플렉시블 디스플레이용 전자재료의 예를 보였다.⁴⁶⁻⁴⁸

현재까지 전자부품으로 사용 가능한 고분자 재료의 목표치는 다음과 같다.

- i) 유리전이 온도(T_g): 250 °C 이상.
- ii) 열 변형온도 (CTE): 20 ppm/°C 이하.
- iii) 가스투과도 (O_2TR): $10^{-3} \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하.
- iv) 황색도 (YI): 5 이하.
- v) 유연성

위의 5가지를 동시에 만족시키는 고분자를 포함한 모든 재료는 아직 개발되지 않았으며, 여러 가지 플라스틱 재료 중 무색투명 PI에서 그 가능성을 좀 더 높일 수 있을 것으로 기대된다. 앞으로 본 논문에서 다룰 무색투명 PI의 물성은 위의 5가지 요소를 염두에 두고 기술할 예정이다.

1.2 무색투명 폴리이미드(CPI)

앞에서 이미 지적한대로, 일반적으로 방향족 PI의 경우 우수한 물성을 갖고는 있지만 본질적으로 짙은 갈색을 띄고 있기 때문에 무색투명한 광학적 특성이 요구되는 디스플레이 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 있다.⁴⁹⁻⁵⁴ 이러한 PI가 고유한 색을 띄게 되는 이유는 그림 3에서 보는

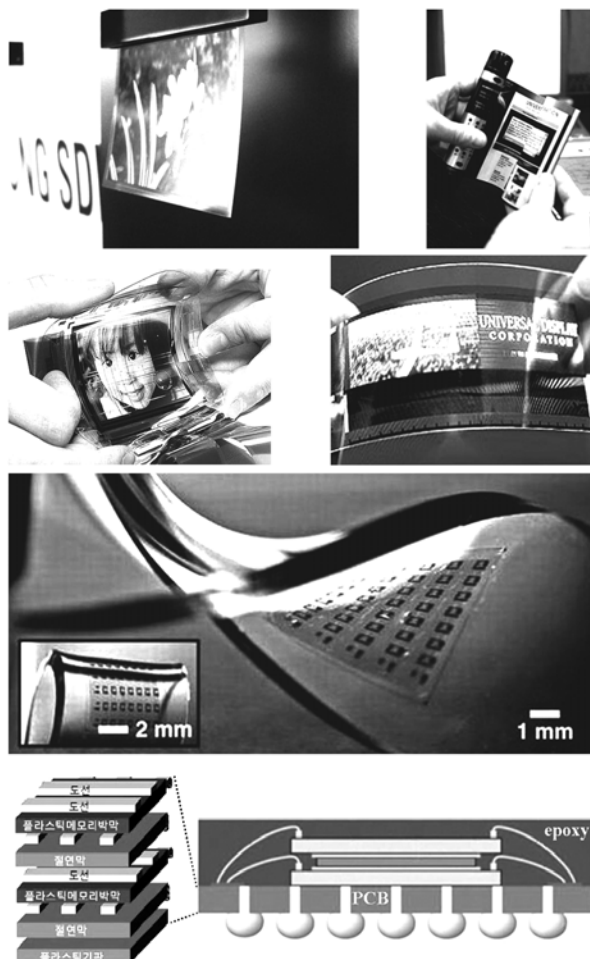


그림 2. 응용 가능한 여러가지 플렉시블 디스플레이용 전자재료.

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 여가가 가능하게 된다. 그리고 π 전자 전이로 보게 되면, 공명구조의 수가 증가할수록 π 전자의 전이가 쉬워 지므로 에너지 준위는 낮아지고 그에 따라 고파장 즉, 가시광선영역의 빛을 흡수하게 된다.⁵⁵⁻⁵⁸ 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 그 의 배색인 yellow ~ red의 색을 띄게 되는 것이다.^{59,60}

PI의 단점인 CT-complex를 낮추기 위해서는 그림 4와 같이 주사슬 내에 트리플루오로메틸($-\text{CF}_3$),^{61,62} 설펜($-\text{SO}_2$),^{63,64} 에테르($-\text{O}-$)^{65,66}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.⁶⁷⁻⁷⁶ 이렇게 제조된 CPI 필름들은 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등이 주를 이루고 있는 전자광학용 유기 재료로의 사용이 가능하

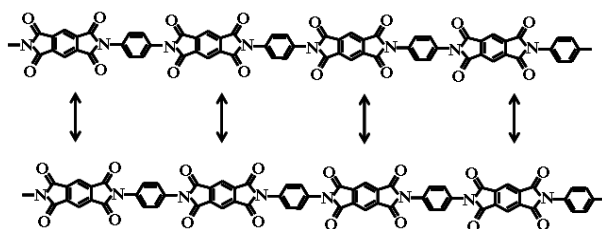


그림 3. 전자전이 복합화(charge transfer-complex) 이론.

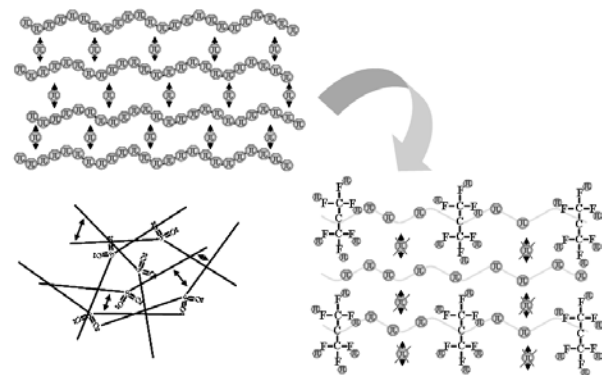


그림 4. CT-complex를 감소시킬 수 있는 구조.

지만, 이들 재료는 400 nm 이상에서 90% 이상의 투과율을 보여 광학적 특성은 매우 우수한 반면, T_g 가 150 °C 이하로 열적 특성이 떨어진다는 단점이 있어 최근에는 열적 특성이 우수한 CPI로 대체하려는 시도가 이어지고 있다.^{77,78}

본 총설에서는 그 동안 CPI를 합성하기 위해 사용한 모노머의 구조 및 그 구조를 이용해 합성된 필름의 가공 방법, 그리고 얻어진 필름의 열적, 기계적 성질, 광학적 성질 및 가스 차단성들을 다루고자 한다.

2. CPI 필름 합성

2.1 모노머 구조

이미 서론에서 기술하였듯이 무색투명한 필름을 얻기 위해서는 잘 디자인된 구조의 모노머가 필수적이다. 또한

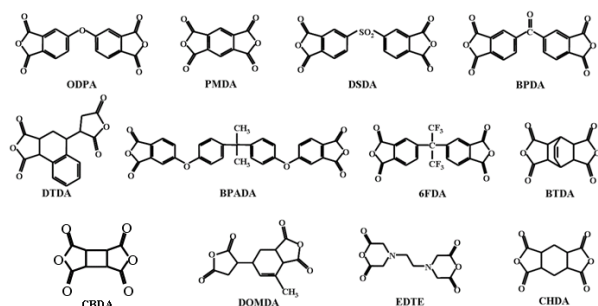


그림 5. 무색투명 PI가 가능한 무수물 구조.

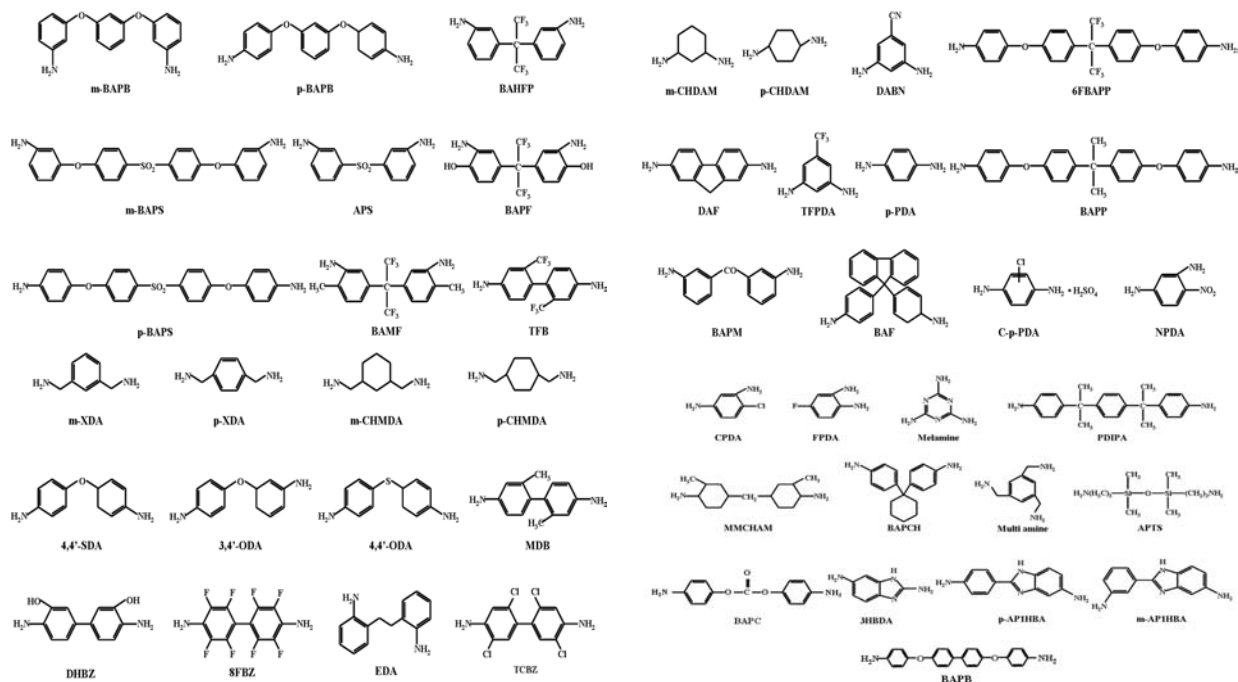


그림 6. 무색투명 PI가 가능한 디아민 구조.

비록 잘 디자인이 되었더라도 상호 보완할 수 있는 구조의 조합을 보이지 않는다면 원하는 물성을 얻기가 힘들다. CPI의 가능성이 있는 모노머 구조를 그림 5와 6에 보였다. 그림 5와 6에 보이는 구조는 자체로 사용되거나 서로 보완적인 사용을 할때에 비로소 원하는 광학적 성질의 필름을 얻을 수 있다.

그림 4에서 이미 보았듯이 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, 설폰과 같은 굽은 사슬구조를 도입함으로써 보다 더 비결정 성질을 증대시켜 사슬간의 인접함을 낮춰 CT-complex를 방지할 수 있으며, 또한 주 사슬 내에 알킬 그룹을 도입하여 하이퍼컨쥬게이션(hyper-conjugation) 효과에 의해 π 전자의 밀도를 낮춰주면 또한 CT-complex를 줄일 수 있게 된다. 이렇게 만들어진 CPI는 기존의 PI보다 우수한 광학적 투과도를 가져 전자 광학 장비나 반도체 분야에서 사용될 수 있다. 그림 5와 6에서 볼 수 있는 구조의 대부분은 CT-complex를 줄일 수 있도록 디자인된 모노머 구조들이다.

CPI를 합성하기 위해서는 주 사슬에 굽은 구조나 비대칭성 치환기가 있어야 하기 때문에 비록 무색투명한 성질은 만족시키지만 반대로 열적, 기계적 성질이 급격하게 감소하게 된다.^{12,79} 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 투

명성은 일부 그대로 유지하면서 전체적인 PI의 열적, 기계적 성질을 감소시키지 않는 강직한 구조의 모노머를 일부 사용하는 PI 공중합체가 가능하게 된다. 이미 본 연구자들에 의해 발표된 결과에서도 공중합체 중에서 강직한 모노머 구조는 유연한 구조의 열적, 기계적 성질의 단점을 보완해줄 수 있는 우수한 모노머로 증명되었다.^{8,62} 강직한 구조의 모노머 역시 그림 5와 6에서 볼 수 있다.

한편, 지금까지 불소로 치환된 CPI 필름을 합성하는데 여러 성과가 있었다. 불소로 치환된 CPI는 앞서 설명한 것처럼 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.^{80,81}

2.2 CPI 필름 제조 방법

PI와 마찬가지로 CPI의 경우에도 두 단계의 반응과정을 거쳐 제조된다. 첫 번째 단계에서는 무수물과 아민을 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC), dimethylformamide(DMF), *N*-methyl-1-2-pyrrolidone(NMP), *m*-cresol 등과 같은 유기용매에서 중합반응을 통하여 CPI의 전구체인 폴리아믹산(poly(amic acid), PAA)을 합성하게 된다. 이렇게 제조한 PAA를 다음과 같은 네 가지 방법을 통하여 CPI를 합성할 수 있다.

- (i) 열적 이미드화 방법 : PAA 용액을 150~300 °C로 가열하여 열적으로 이미드화 하는 방법으로서 가장 간단한 공정이다. 단, 이 방법에 의하면 결정화도가 높다는 점과 아미드(amide)계 용제를 사용하면 amide 교환 반응이 일어나기 때문에 중합체가 분해될 수 있는 단점이 있다.^{82,83}
- (ii) 화학적 이미드화 방법 : Acetic anhydride/pyridine 등의 탈수 촉매를 이용하여 화학적으로 이미드화 반응을 수행하는 방법으로서 PI 필름의 제조에 유용하다. 필름의 제조 방법으로서 PAA 용액에 탈수제를 첨가한 후 필름으로 제막하는 방법과 제조된 필름을 탈수제 용액에 침적하는 방법으로 이미드화의 수율은 높으나, 탈수 촉매를 이용하는 가격적인 측면과 가공적인 번거로움이 있다.⁸⁴⁻⁸⁶
- (iii) 재침법 : 과량의 부용매(poor solvent)에 PAA 용액

을 투입하여 침전된 고체상의 PAA를 얻는 방법으로 재침 용제는 대부분 물을 사용하지만, toluene 혹은 ether 등을 공용매로 사용하기도 한다. 따라서 다량의 유기 용제를 사용하는 것이 이 공정의 단점이다.⁸⁷

- (iv) Isocyanate법 : 디아민 대신 diisocyanate를 단량체로 사용하며 단량체 혼합물을 120 °C 이상의 온도로 가열하면 CO₂ 가스가 발생하면서 PI가 제조되나 단량체의 가격이 비싼 단점이 있다.⁸⁸

흔히 얻어진 PI의 광학적 성질을 높이고 열적 성질을 증가시키기 위해 오래전부터 화학적 이미드화법에 이어 열적 이미드화법을 동시에 사용해 왔다.

2.3 무색투명 PI 복합체 필름제조 방법

점토를 사용하여 나노복합재료를 제조하는 방법에는 *in-situ* 중합법, 용액 intercalation법, 용융 intercalation법이 있다. (i) *in-situ* 중합법은 유기화점토의 층간에 단량체를 삽입시키고 중합을 거쳐 분산시키는 기술로, 보다 나은 점토의 분산을 가능케 하는 장점이 있으나, 반응할 단량체나 점토의 특별한 처리 과정이 필요하므로 쉽게 사용하기에는 한계가 있고, 이 중합법은 반응할 모노머와 필러가 동일한 용매 속에 잘 분산되어야 한다는 조건이 필수적이다. 또한 반응 중에 점토에 의해 고분자 사슬의 성장이 제한을 받는 단점도 지적되고 있다.^{89,90} (ii) 용액 intercalation법은 유기화 점토를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 점토의 층간을 침투하여 분산시키고, 용매를 제거하는 과정에서 고분자 매트릭스에 점토가 분산되도록 하는 방법이다. 그러나 특정 용매에 점토와 고분자가 상용성을 가지고 잘 분산되어야 하므로 알맞은 용매를 찾기가 어렵고, 용매가 과량으로 사용되므로 대량생산이 필요한 산업체 등에서는 용매 처리가 힘든 단점도 있다.^{91,92} (iii) 용융 intercalation법은 용융 상태의 고분자사슬을 실리케이트 층간 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 점토 층간을 분산시키는 기술이다.^{93,94} 상업적으로 추가 제조 장비가 요구되지 않아 바로 적용이 가능하긴 하나, 높은 점도를 갖는 용융 상태의 고분자를 분산시키기가 어렵고 용융 온도 이상에서 가공을 하기 때문에 높은 가공온도에서도 분해되지 않는 우수한 가공 특성을 가지는 유기화 점토가 요구된다.

결국 복합체 제조시에 가장 중요한 것은 필러가 분산되어도 애당초 PI가 가지는 무색투명한 광학적 성질에 지장을 주어서는 안 된다는 점이다. 이를 위해 모노머와 첨가

표 1. 6FDA를 이용한 다양한 CPI 필름의 열적 성질

Polyimide	T_g (°C)	T_D^{1a} (°C)	wt_R^{600b} (%)	CTE ^c (ppm/°C)
I	264	503	75	24
II	232	474	61	55
III	255	499	75	46
IV	228	475	67	55
V	228	471	52	52
VI	198	432	51	48

^a At a 2% initial weight-loss temperature.^b Weight percent of residue at 600 °C.^c Temperature range of CTE for 1st scan is 50–150 °C.

표 2. 6FDA를 이용한 다양한 CPI 필름의 광학적 성질

Polyimide	Film thickness (μm)	λ_o^a (nm)	500 _{nm} ^{trans.} (%)	Y.I. ^b
I	70	342	98	1.72
II	73	342	98	2.76
III	74	322	98	1.02
IV	72	343	97	1.78
V	70	331	98	0.98
VI	65	310	98	0.98
Kapton®200KN	52	448	18	97.50

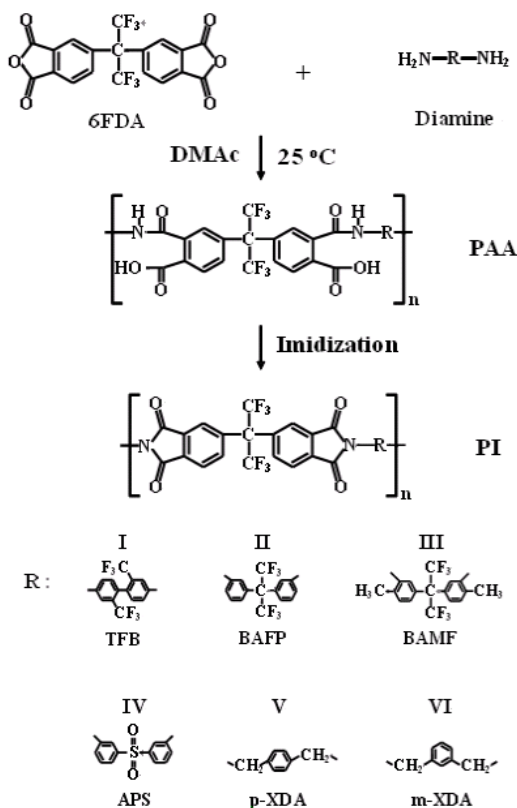
^a Cut off wavelength.^b Yellow index.

그림 7. 6FDA를 이용한 무색투명 PI의 합성.

될 필러의 상용성 및 분산도를 면밀히 관찰해야 하며, 화학적 구조의 유사성을 통해 나노 크기로 분산되도록 제어해야 한다.

3. CPI 및 CPI 나노복합체 필름의 특성

3.1 CPI 필름의 특성

오랫동안 물성의 특성을 규명하기 위해 무수물에 여러 가지 다양한 구조의 아민 단량체를 반응시켜 무색투명 PI를 합성하였다. 그동안 발표된 여러 연구자들의 모노머 구조를 이미 그림 5와 6에 보였지만 그동안 6FDA가 가장 많이 사용되어왔으므로 본 논문에서도 무수물로는 가장 흔히 사용되어 왔던 6FDA를 이용하여 설명하겠다. 다양한 모노머 구조 및 그에 따른 PI의 합성 방법을 그림 7에 보였다.

3.1.1 열적 특성

합성된 다양한 구조의 CPI 필름들에 대한 DSC, TGA 및 TMA의 열적 측정 결과를 표 1에 나타냈다. 단량체의 구조에 따라 T_g 값은 198~264°C사이의 비교적 높은 값을 보였으며, 초기 분해 온도 (T_D^i)와 600 °C에서의 잔류량 (wt_R^{600}) 역시 각 구조들에 따라 T_D^i 는 432~503 °C 및 wt_R^{600} 은 51~75%의 매우 우수한 열 안정성을 보였다. 특히 구조 I은 열적으로 안정한 벤젠이 *para*- 위치의 직선 구조로 연결되어 있고 강한 전자 끌개를 가지고 있어 가장 높은 열적 성질을 보여주었다.

열팽창계수(CTE)의 경우에도 가장 강직한 구조를 갖고 선형구조로 분자 쌓임이 우수한 I 구조가 24 ppm/°C로 가장 낮은 열팽창계수를 나타냈지만, 반대로 주 사슬이 굽은 구조를 가지면서 치환체를 갖는 II와 IV 구조가 55 ppm/°C의 높은 값을 나타냈다.

3.1.2 광학적 성질

본 연구에서는 제조된 PI 필름의 아민 단량체 구조 변화에 따른 UV-Vis 및 황색 지수를 측정하였다. 표 2에서 보듯이 500 nm에서의 투과율은 대부분이 97~98%로, 다른 PI에서는 찾아보지 못한 매우 우수한 광학적 성질을 확인하였다. 이 값은 Du Pont사에서 현재 생산되어 판매하고 있는 Kapton®200KN과 비교할 때 월등히 우수한 광학 특성이었다(표 2). 무색 투명성을 나타내는 노란색 지수(yellow index, YI) 값 역시 구조에 따라 0.98~2.76의 값을 나타내었다. 참고로 투명 필름인 PMMA의 경우에 YI 값은 약 1.5~2.0 사이를 나타낸다. 비교를 위해 현재 Du Pont사에

서 상용화되어 판매 중인 Kapton®200KN의 YI값을 표 2에 보였다. Kapton 필름과 비교해 보면 본 연구에서 얻어진 필름이 더 두꺼움에도 불구하고 Kapton®200KN의 YI 값은 97.50이다.^{50,95}

실제 제조된 PI 필름의 사진을 Kapton 필름과 함께 그림 8에 보였다. 각 단량체의 종류에 따라 투명도에서는 약간의 차이가 있었지만 제조된 모든 필름을 통해서 글씨를 읽는 데에는 전혀 어려움이 없었다. 본 연구실에서 제조된 6종류의 필름 모두가 (그림 8(a)-(f)) 투명도와 색상에서 현재 시판되고 있는 Du Pont사의 Kapton®200KN과 비교해도 (그림 8(g)) 월등히 우수하였다.

3.2 CPI 나노복합체 필름의 특성

CPI 나노복합체 필름은 이미 위에서 설명한 6FDA와 TFB 단량체를 사용하였고, 공중합체 PI(Co-CPI)의 경우에는 이미 사용된 TFB(1몰)와 6FDA(0.9몰)에 0.1몰의 PMDA를 사용하여 두가지 무수물에 따른 물성의 비교를 조사해 보고자 하였다. 두 가지 CPI 모두 유기화 점토

(STN)를 사용하여 나노복합체 필름을 합성하였는데, 이때 사용된 STN은 각각 5-40 wt%를 동일하게 DMAc에서 분산하였다. 합성된 나노복합체 CPI의 합성 경로를 그림 9에 보였다.

3.2.1 모폴로지

그림 10과 11에 나노 크기로 분산된 TEM 사진을 보여 주었다. STN를 10 wt%를 분산시킨 복합체의 일정한 부분을 저배율에서 고배율로 확대하면 약 20 nm 두께의 매우 잘 분산된 사진을 얻을 수 있었다(그림 10). 또한 40 wt%의 STN의 경우에도 일부가 뭉치기는 했지만 대개의 경우에는 약 20 nm 이하의 잘 분산된 결과를 보이고 있다. 이

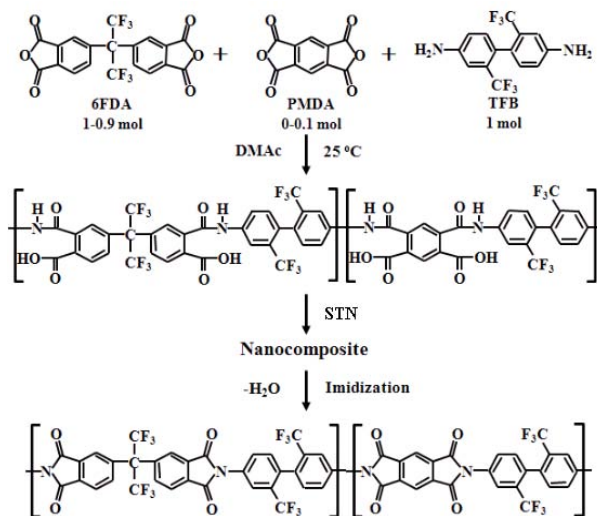


그림 9. CPI 및 Co-CPI 하이브리드의 합성.

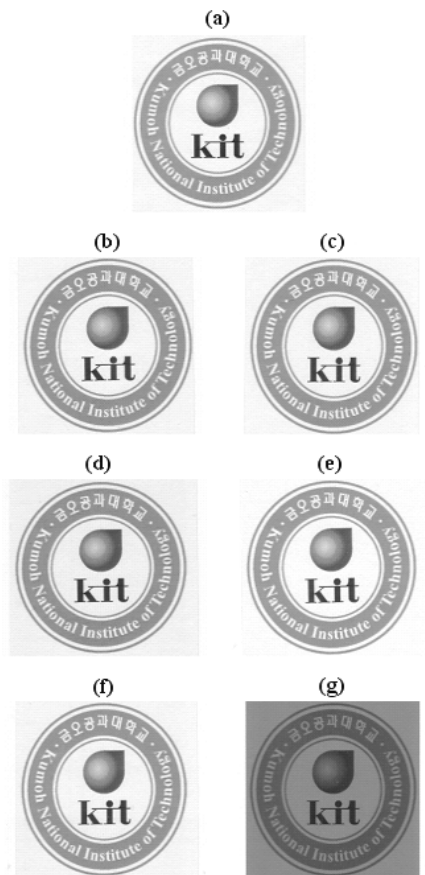


그림 8. 6FDA를 사용한 여러 가지 CPI 필름 사진: (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV, (e) V, (f) VI, (g) Kapton®200KN.

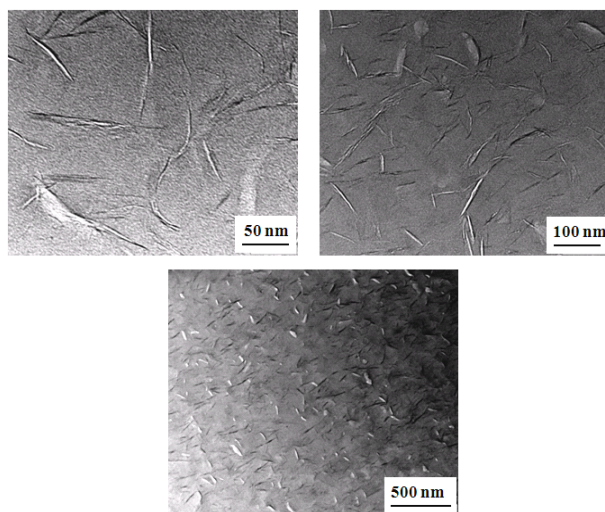


그림 10. STN 10 wt%를 포함한 CPI 하이브리드 필름의 투과전자 현미경(TEM) 사진.

표 3. 다양한 STN 성분에 따른 CPI 및 Co-CPI 하이브리드 필름의 열적 성질

STN (wt%)	CPI				Co-CPI			
	T_g (°C)	T_D^{ia} (°C)	wt_R^{600b} (%)	CTE ^c (ppm/°C)	T_g (°C)	T_D^i (°C)	wt_R^{600} (%)	CTE (ppm/°C)
0(pure PI)	291	481	64	62	322	480	59	41
5	291	411	70	45	318	430	61	27
10	265	371	64	40	312	399	61	23
20	265	341	64	37	309	380	62	19
40	260	331	60	36	298	369	65	16

^a At a 2% initial weight-loss temperature.^b Weight percent of residue at 600 °C.^c Temperature range of CTE for 2nd scan is 50–150 °C.

표 4. 다양한 STN 성분에 따른 CPI 및 Co-CPI 하이브리드 필름의 광학적 성질

STN (wt%)	CPI				Co-CPI			
	Thickness (μm)	λ_o^a (nm)	500 _{nm} ^{trans} (%)	Y.I. ^b	Thickness (μm)	λ_o (nm)	500 _{nm} ^{trans} (%)	Y.I.
0(pure PI)	73	362	88	1.57	65	362	88	2.20
5	72	363	87	3.77	65	365	87	4.39
10	71	364	86	5.28	63	365	85	6.53
20	65	365	83	8.44	62	370	82	9.32
40	79	366	81	12.98	66	373	74	12.40

^a Cut off wavelength.^b Yellow index.

것으로 나노 크기의 잘 쌓여진 층들이 고분자 매트릭스 내에 분산되어 고분자/ 점토 복합체를 형성하였음을 알 수 있었다.

3.2.2 열적 특성

다양한 STN 함량의 CPI 및 Co-CPI 복합체의 열적 성질은 표 3에 나타내었다. 열적 성질은 대부분의 나노복합체에서 매우 우수한 결과를 보이고 있는데 특히 T_g 는 점토

의 함량이 0에서 40 wt%로 변화하였지만 모든 조성에서 250 °C 이상이었으며 특히 PMDA를 0.1몰 사용한 Co-CPI의 경우에는 무려 298–322 °C가 되었다. CPI 복합체 필름의 T_D^i 및 600 °C에서 잔여물 역시 매우 우수한 열 안정성을 보이고 있다(표 3). 하지만 STN 자체가 워낙 열 안정성이 낮아 STN을 사용할수록 전체적인 나노 복합체의 열안정성은 점점 감소하였다.

CTE는 점토의 양이 5에서 40 wt%로 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 보인다. PI 복합체의 CTE 값의 감소는 점토층의 분산과 중첩비 뿐만 아니라, 점토로 인한 열안정성으로 여겨진다. 본 결과로부터 유기 고분자 내의 무기 성분의 도입은 점토의 단일 효과로 인하여 물질의 열안정성을 향상시킬 수 있으며, 점토는 분해되는 동안 생성된 휘발성 물질의 이동을 차단하여 열안정성이 높아지도록 하였음을 알 수 있었다. 또한 이성분계의 CPI보다는 삼성분계의 Co-CPI의 열적성질이 우수함을 알 수 있었다. 이는 비록 작은 양이지만 직선의 견고한 PMDA 모노머의 영향으로 여겨진다.

3.2.3 광학 투명성

CPI 필름의 광학적 특성은 λ_o 와 500 nm 파장에서의 투과율 및 YI에 의해 설명할 수 있다. 복합체 필름의 투명도가 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 λ_o 에서 결정됨을 표 4에 나타

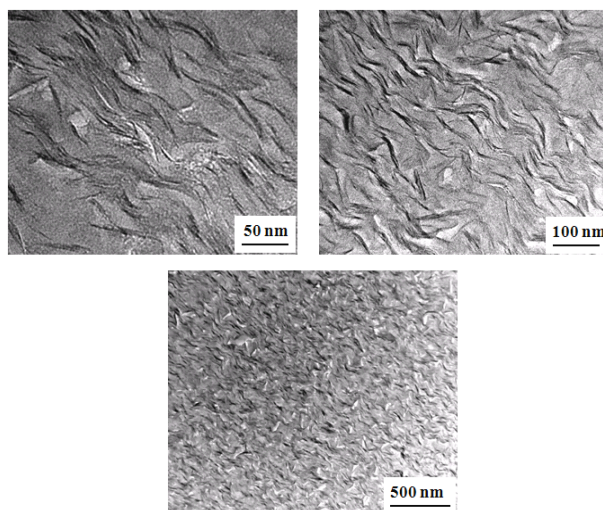


그림 11. STN 40 wt%를 포함한 CPI 하이브리드 필름의 투과전자 현미경(TEM) 사진.

표 5. 다양한 STN 성분에 따른 CPI 및 Co-CPI 하이브리드 필름의 가스 투과도

STN (wt%)	CPI			Co-CPI		
	Thickness (μm)	O_2TR^a ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	P_d/P_p^b	Thickness (μm)	O_2TR^a ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	P_d/P_p^b
0(pure PI)	80	6298	1.00	65	10125	1.00
5	71	4751	0.75	65	3804	0.38
10	73	4523	0.72	63	2099	0.21
20	70	2746	0.44	62	1109	0.11
40	70	1306	0.21	66	280	0.03

^a Oxygen transmission rate.

^b Composite permeability/polymer permeability (i.e. relative permeability rate).

내었다. 순수한 PI 필름의 색이 대부분 투명한 이유는 단량체의 CF_3 - 치환체의 분자 간 상호작용뿐만 아니라 전자 전이 복합체의 형성으로 인해 줄어드는 짧은 λ_0 값의 관점에서 설명할 수 있다. 이처럼 6FDA를 기반으로 한 CPI는 그 주 사슬에서 제한된 전자 혼성에 의해 뛰어난 투명도를 가졌다. 그러나 STN의 함량이 0에서부터 40 wt%까지 증가할수록 점토 입자가 응집되기 때문에 CPI 복합체 필름의 λ_0 값은 약간 증가하고 500 nm에서의 투과도는 감소하게 되었다.

각 성분비의 STN을 포함한 CPI 복합체 필름의 광학적 특성 역시 표 4에 보였다. CPI 복합체 필름의 색상강도는 점토가 적게 포함된 필름보다 많이 포함된 필름에서 YI가 높게 나타난다. 대체적으로 10 wt%까지는 무색투명하였지만 그 이상이 되면 옅은 갈색을 보였다 또한 상대적으로 이성분계의 CPI가 삼성분계의 Co-CPI보다 투명성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 이미 설명한대로 비록 작은 양이지만 직선의 견고한 PMDA 모노머의 영향으로 여겨진다. 그림 12와 13에 CPI와 Co-CPI 필름의 사진을 각각 보였다. 비록 분산된 STN의 양이 증가할수록 필름의 색은 갈색이 약간은 진해졌지만 필름을 통해서 글씨를 읽는데

는 아무 지장이 없었다.

3.2.4 가스 투과도

고분자 복합체의 가스 투과도는 분산된 필러의 형태와 공간적 배열에 따라 달라진다. 고분자 매트릭스 내에 분산된 점토 입자로 인한 복합체의 가스 투과도는 이미 여러 연구 결과에서 예측되었다.^{48,92} 판상 형태인 점토의 가스 차단성은 원형의 점토로 이루어진 나노복합체 형태보다 더 우수하다고 알려져 있다. 고분자 나노복합체 사슬 부분의 유동성은 가스 투과도에 영향을 미치기 때문에 순수한 고분자와는 다르다. 고분자 사슬 부분의 부동성과 우회율은 투과도 감소를 결정하는 두 가지 주요 요소로서, 점토 층 사이의 꼬인 확산 거리에 대한 평균 길이와 확산 흐름 방향의 필름 두께의 비로 정의된다.

본 연구결과와 침투를 막는 판상 입자들을 포함하는 차단성 필름 특성에 대한 것이다. 순수한 고분자의 투과도는 P_p , 복합체의 투과도는 P_c 이며, 여기서 상대 투과도 P_c/P_p 결과를 논의하였다. 0-40 wt%의 점토를 포함한 혼합체 필름의 산소 투과도 값은 표 5에 비교 요약하였다. 비슷한 두께의 복합체 필름에서 두 종류의 CPI 필름의 산소 가스 투

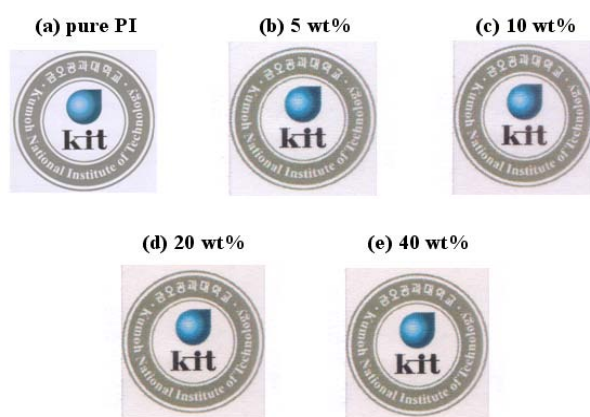


그림 12. 다양한 STN wt%를 포함한 CPI 하이브리드 필름 사진.

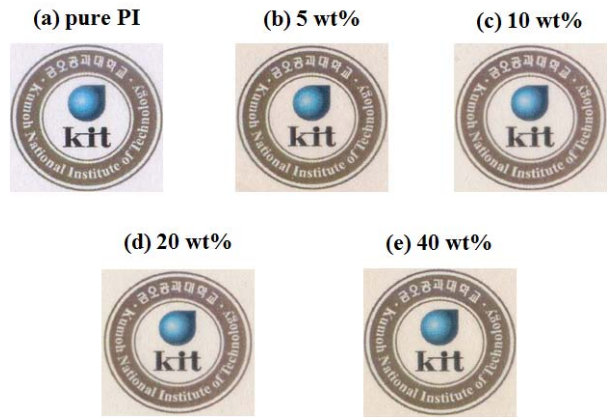


그림 13. 다양한 STN wt%를 포함한 Co-CPI 하이브리드 필름 사진.

과도는 첨가된 점토양이 증가 할수록 서서히 감소하였고 특히 감소한 비율은 Co-CPI의 경우가 월등히 효과적이었다.

4. 결론

플렉시블 디스플레이를 실현하기 위해서는 유리를 대체 가능한 유연성 기판재료가 필수이지만 현재까지 알려진 투명한 고분자 기판은 내열성이 약하여 적용하기 힘들고 또한 종래에 사용하던 PI의 경우에는 고내열성을 가지지만 낮은 광학 특성을 가지는 등의 약점이 있었다. 따라서 기존의 PI에서 색상과 투과도를 개선하며, PI의 장점인 내열성을 유지할 경우 플렉시블 디스플레이 및 태양전지 소자 등 고내열 투명수지 응용분야에서 우위를 선점할 수 있다. 이러한 소재는 중합 조성부터 개발되어야 하므로 모노머의 구조를 디자인 하는 연구가 매우 중요하다.

본 총설에서는 플렉시블 디스플레이용 고분자 재료를 위해 무색투명한 성질의 PI를 개발하는데 초점을 맞추고 그동안 본 연구실에서 얻은 결과를 예를 들어 서술하였다. 아울러 광학 투명성 이외에도 열적 성질 및 가스 차단성을 높이기 위해 점토를 사용한 나노복합체 필름에 대해서도 기술하였다. 합성된 CPI 및 이를 이용한 CPI 나노복합체 필름의 물성으로 볼 때 플렉시블 디스플레이용 소재로 사용이 가능하며 현재까지는 가장 근접한 물성을 보이고 있어 앞으로의 개발 노력에 따라 많은 발전이 예상된다.

참고문헌

1. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).
2. X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, *Polymer*, **44**, 2614 (2003).
3. U. K. Min and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
4. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
5. J. H. Chang, K. M. Park, and D. W. Cho, H. S. Yang, and K. J. Ihn, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1514 (2001).
6. C. P. Yang and W. T. Chen, *Macromolecules*, **26**, 4865 (1993).
7. J. H. Chang, K. M. Park, S. M. Lee, and J. B. Oh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2537 (2000).
8. J. S. Park and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 580 (2008).
9. Y. H. Yu, J. M. Yeh, S. J. Liou, C. L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
10. J. W. Park, M. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**, 3459 (1994).
11. J. H. Chang, K. M. Park, and I. C. Lee, *Polym. Bull.*, **44**, 63 (2000).
12. C. Y. Yang, S. L. C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2064 (2005).
13. H. W. Wang, R. X. Dong, H. C. Chu, K. C. Chang, and W. C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
14. M. Ueda and T. Nakayama, *Macromolecules*, **29**, 6427 (1996).
15. R. Yokota, R. Horiuchi, M. Koichi, H. Soma, and I. Mita, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **49**, 215 (1988).
16. M. Ree, *Macromol. Res.*, **14**, 1 (2006).
17. F. Yang, J. Z. Y. Li, S. Zhang, Y. Shao, H. Shao, T. Ma, and C. Gong, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2053 (2009).
18. J. He, K. Horie, R. Yokota, and F. He, *Polymer*, **42**, 4063 (2001).
19. C. P. Yang and F. Z. Hsiao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2272 (2004).
20. H. S. Jin, J.-C. Kim, and J. H. Chang, *Macromol. Res.*, **16**, 503 (2008).
21. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
22. Y. N. Sazanov, *Russian J. Appl. Chem.*, **74**, 1253 (2001).
23. J. G. Liu, X. J. Zhao, H. S. Li. Fan, and S. Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
24. J. Cho, C. S. Ha, S. Ando, W. K. Kim, C. H. Park, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1275 (2002).
25. D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K. B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008).
26. M. H. Yi, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 580 (2003).
27. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
28. M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
29. T. Ahn, Y. J. Choi, H. M. Jung, and M. H. Yi, *Organic Electronics*, **10**, 12 (2009).
30. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 480 (2010).
31. R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, and R. Sato, *High Perform. Polym.*, **13**, 561 (2001).
32. Michael A. Meador, *Annual Review of Materials Science*, **28**, 599 (1998).
33. J. de Abajo and J. G. de la Campa, *Adv. Polym. Sci.*, **140**, 23 (1999).
34. “전자 부품용 플라스틱: 기술 및 세계 시장”, BCC Research (2012).
35. “N 스크린 시대를 여는 스마트TV와 관련 산업 개발동향 시장 분석”, 데이코 산업연구소 (2011).
36. “Flexible Display Report”, Display Search, **178** (2006).
37. “Polyimide Film의 국산화”, 이녹스 분석 보고서 (2012).
38. N. Kinjo, S. Numata, and T. Yokouama, *Plastics*, **34**, 81 (1983).
39. K. Kim, J. H. Ryou, Y. Kim, M. Ree, and T. Chang, *Polym. Bull.*, **34**, 219 (1995).
40. Winco K. C. Yung, J. S. Liu, H. C. Man, and T. M. Yue, *J. Mater. Proc. Tech.*, **101**, 306 (2000).
41. C. T. Pan, *Sens. Actuators A. Phys.*, **113**, 240 (2004).

42. K. C. Yung, D. W. Zeng, and T. M. Yue, *Appl. Surf. Sci.*, **173**, 193 (2001).
43. D. W. Zeng and K. C. Yung, *Appl. Surf. Sci.*, **180**, 280 (2001).
44. A. Beuhler, A. Tungare, and J. Savic, *Circuit World*, **24**, 36 (1998).
45. M. Timothy, Miller, F. Hui, H. Robert, A. Robert, and Weller, *Sens. Actuators A. phys.*, **104**, 162 (2003).
46. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 1 (2009).
47. J. H. Park, J. H. Kim, J. W. Park, J. H. Chang, and C. S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1 (2007).
48. U. K. Min and J. H. Chang, *Thick Films: Properties, Technology and Applications*, Nova Sci. Publishers Inc., New York 2012.
49. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
50. J. A. Grande, *Modern Plastics*, Feb 35 (1999).
51. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Editors, *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole, Thomson Learning Inc., Washington, 2001.
52. G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, *Macromolecules*, **27**, 3642 (1994).
53. M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **27**, 263 (1989).
54. M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, and I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1617 (1993).
55. Y. Tokita, Y. Ino, A. Okamoto, M. Hasegawa, Y. Shindo, and T. Sugimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 245 (1994).
56. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Polym. J.*, **29**, 69 (1997).
57. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
58. R. A. Dinc-Hart and W. W. Wright, *Macromol. Chem.*, **143**, 189 (1971).
59. C. P. Yang, Y. Y. Su, and K. L. Wu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5424 (2004).
60. A. Simmons and A. Natansohn, *Macromolecules*, **24**, 3651 (1991).
61. C. H. Ju, J. C. Kim, and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
62. H. S. Jin and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
63. H. S. Jin and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
64. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 682 (2011).
65. X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
66. S. Takahashi and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7519 (2006).
67. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
68. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. G. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
69. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **30**, 993, (1997).
70. T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933, (1999).
71. C. P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **46**, 5797 (2005).
72. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
73. D. J. Liaw, B. Y. Liaw, and K. L. Su, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 13 (1999).
74. P. M. Hergenrother, K. A. Watson, Jr. J. G. Smith, J. W. Connell, and R. Yokota, *Polymer*, **43**, 5077 (2002).
75. J. W. Xu, M. L. Chang, T. S. Chung, C. B. He, and R. Wang, *Polymer*, **44**, 4715 (2003).
76. C. W. Chang, H. J. Yen, K. Y. Huang, J. M. Yeh, and G. S. Liou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7937 (2008).
77. M. C. Oh, H. Zhang, A. Szep, V. Chuyanov, W. H. Steier, C. Zhang, L. R. Dalton, H. Erling, B. Tsap, and H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3525 (2000).
78. J. E. Nichter, F. D. Nash, F. Haas, A. A. Szep, R. J. Michalak, B. M. Flusche, P. R. Cook, T. A. McEwen, B. F. McKeon, P. M. Payson, G. A. Brost, A. R. Pirich, C. Castaneda, B. Tsap, and H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 201122 (2005).
79. B. Chun, *Polymer*, **35**, 4203 (1994).
80. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 391 (2010).
81. U. K. Min and J. H. Chang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 1533 (2011).
82. M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, and T. Sugimura, *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).
83. C. P. Yang, Y. Y. Su, and Y. C. Chen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 721 (2006).
84. M. H. Kailani, C. S. P. Sung, and S. J. Huang, *Macromolecules*, **25**, 3751 (1992).
85. S. K. Park and R. J. Farris, *Polymer*, **42**, 10087 (2001).
86. M. H. Kailani and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **31**, 5771 (1998).
87. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, *Memb. Form. Modi.*, **744**, 96 (2000).
88. W. Zecher, US Pat. 4,628,079 (1986).
89. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
90. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
91. D. G. J. Greenland, *Colloid Sci.*, **18**, 647 (1963).
92. J. H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).
93. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
94. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kraner, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
95. U. K. Min, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2143 (2011).