

주사슬 배향이 폴리에테르설폰 필름의 광학 특성 및 치수안정성에 미치는 영향

김재현 · 김인선* · 김양국* · 강호종†

광 에너지 소재연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과, *(주)아이컴포넌트
(2009년 12월 17일 접수, 2010년 2월 12일 수정, 2010년 2월 12일 채택)

Effect of Chain Orientation on the Optical Properties and Dimensional Stability of Polyethersulfone Film

Jaehyun Kim, Insun Kim*, Yang Kook Kim*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, #126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea
*i-components Corp. 903 Kins tower, 25-1, Jeongja-dong,
Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-847, Korea

(Received December 17, 2009; Revised February 12, 2010; Accepted February 12, 2010)

초록: 폴리에테르설폰(PES) 필름의 주사슬 연신에 의한 광학 특성 변화와 보상 필름으로 사용 환경온도에 따른 이들의 특성변화를 살펴보았다. 아울러 연신 및 열처리 필름의 광학 특성 및 치수안정성에 미치는 영향을 함께 확인하였다. PES는 연신에 의하여 광학용 보상 필름으로 사용이 가능할 정도의 R_e 값과 R_{th} 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값들은 반복적인 사용 환경 온도에 따라 변화되며 이를 최소화하기 위하여 열처리 공정이 필요함을 알 수 있었다. 연신된 PES 필름은 사용온도가 증가됨에 따라 연신에 의한 주사슬의 수축이 발생되며 그 이후 고유 특성인 열팽창이 일어나며, 연신에 의한 주사슬 배향에 의하여 열팽창계수는 다소 감소함을 알 수 있었다. 필름의 열처리는 열팽창계수에는 크게 영향을 미치지 않는 반면 열수축을 현저하게 감소시킴을 확인하였다.

Abstract: The optical properties and dimensional stability of polyethersulfone(PES) retardation film have been studied as function of chain orientation and the temperature applied to PES retardation film. It was confirmed that the appropriate retardation values of R_e and R_{th} for the retardation film application were able to obtain by the chain orientation and these values could be controlled by the chain relaxation through the thermal annealing process. It was found that unstable R_e and R_{th} values were shown by the repeated cooling and heating applied to the retardation films but this could be stabilized by means of the annealing process after stretching of PES film. The dimensional shrinkage due to the chain orientation was found as temperature increase and the intrinsic thermal expansion of PES appeared after shrinking. The shrinkage of PES films affected by the chain orientation and thermal annealing dramatically but the effect on the coefficient of thermal expansion was found to be negligible.

Keywords: polyethersulfone film, retardation film, coefficient of thermal expansion, dimensional stability.

서 론

최근 차세대 유연(flexible) 디스플레이 및 광소자 연구가¹⁻³ 활발하게 진행됨에 따라 이에 필요한 광학 필름 및 유연 기판 소재로서 광학용 고내열 무정형고분자에 대한 관심이 집중되고 있다. 고내열 광학용 고분자로는 폴리카보네이트(PC)⁴⁻⁶ 폴리에스테르(PET/PEN),^{7,8} 사이클로 올레핀 공중합체(COC),^{9,10} 폴리에테르설폰(PES)¹¹⁻¹³ 등이 있으며 특히 PES는 상대적으로 우수한 내열성 및 광 투과성으로 광학 필름 및 유연기판 소재로서의 사용가능성이 매우 높다.

이러한 소재들은 디스플레이 및 광소자용 필름 및 유연기판의 적용을 위하여 우수한 광학적 등방성, 광학적 투과성, 치수안정성 그리고 베리어 특성이^{14,15} 필수적으로 요구되어진다. 이중 광학적 등방성 및 치수안정성은 이들 고분자의 구조와 함께 광학 필름 및 기판의 가공 시 발생하는 주사슬의 배향에 직접적인 영향을 받게 된다. 광학적 등방성(R_e , R_{th})은 아래와 같이 필름의 세 방향의 굴절률(n_x , n_y , n_z)과 두께(d)에 의하여 계산할 수 있으며 유연기판의 경우 R_e 및 R_{th} 값은 각각 0~20 nm, 30~70 nm의 범위에서 조절되어야 하며, 보상 필름의 경우, 사용 디스플레이의 용도에 따라 각각 20~100 nm, 40~300 nm범위 내에서 각각 조절되어야 한다.¹⁶ 이러한 조절은 필름 가공 시 주사슬의 배향에 의하여 이루어질 수 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

$$R_e = (n_x - n_y) \times d \quad (1)$$

$$R_{th} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d \quad (2)$$

광학 필름 및 유연기관의 치수안정성은 아래의 식 (3)과 같이 정의된 coefficient of thermal expansion(CTE: α)에 의하여 나타내어진다. 특히, 광소자 기관으로서의 치수안정성은 현재 유리로 사용되고 있는 기관을 고분자를 이용한 유연기관으로 대체하기 위해서는 매우 중요한 필수적인 인자이다. 일반적으로 유리의 CTE는 4~5 ppm/°C인 반면 고분자 기관의 경우 PC 70 ppm/°C, PET 30 ppm/°C, COC 62 ppm/°C, PEN 20 ppm/°C로 상대적으로 높다. 특히, PES는 다른 무정형 고분자보다 CTE가 60 ppm/°C로 높아 유연기관으로 적용을 위해서는 이를 최소화시키는 연구가 필수적이다.

$$\alpha(T) = (\Delta L/L) (1/\Delta T) \quad (3)$$

위 식에서 T 는 온도, L 은 초기 필름 길이이다.

본 연구에서는 PES의 디스플레이용 광학 필름 및 유연기관 소재로 적용 시 가장 중요한 특성인 광학 특성과 치수안정성 특성 변화를 필름 가공 시 일어나는 사슬 배향에 따라 살펴보고자 하였다.

실 험

PES 필름은 i-components사에서 제조된 200 μm 두께를 갖는 광학용 등방 필름을 사용하였다. 필름은 10 mm×20 mm의 시편으로 제작한 후 자체 제작된 online birefringence 측정 장치에 장착된 소형 이축연신 인장시험기(DT U-900MHA)에서 180~200 °C로 1.0~1.1배의 연신비로 제작하였다. 또한, 연신 시 가해진 응력(σ) 및 복굴절률(Δn_{12})을 측정하여 식 (4)에 의하여 stress optical coefficient(C)를 구하였다.

$$\Delta n_{12}(T) = C \cdot \sigma(T) \quad (4)$$

연신 온도가 200 °C에서 연신비가 1.1로 연신된 필름은 200 °C에서 1시간 동안 열처리 하여 응력을 완화시켜 시간에 따른 복굴절률 변화를 확인하였다. 이와 함께 연신된 필름을 상온에서 이들의 유리전이온도까지 반복 가역적으로 온도를 증가 감소시키면서 이들의 굴절률의 변화를 함께 확인하였다.

연신된 필름의 R_e 값 및 R_{th} 값을 구하기 위하여 오츠카사의 위상차필름 광학재료 검사장치(Retardation Inspection System, RETS-100)를 이용하여 n_x , n_y , n_z 를 측정하고 식 (1)과 (2)에 의하여 연신에 따른 R_e , R_{th} 의 변화를 계산하였다. 필름의 치수안정성을 확인하기 위하여 연신된 필름을 5 mm×10 mm 시편으로 만든 후 이를 TA instrument의 thermal mechanical analyzer(TMA 2940)를 이용하여 이들의 CTE와 onset 열변형 온도를 확인하였다. 온도 완화에 따른 CTE 변화를 확인하기 위하여 응력이 완화된 필름 또한 같은 방법에 의하여 CTE를 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 자체 제작된 online birefringence 측정 장치에 의하여

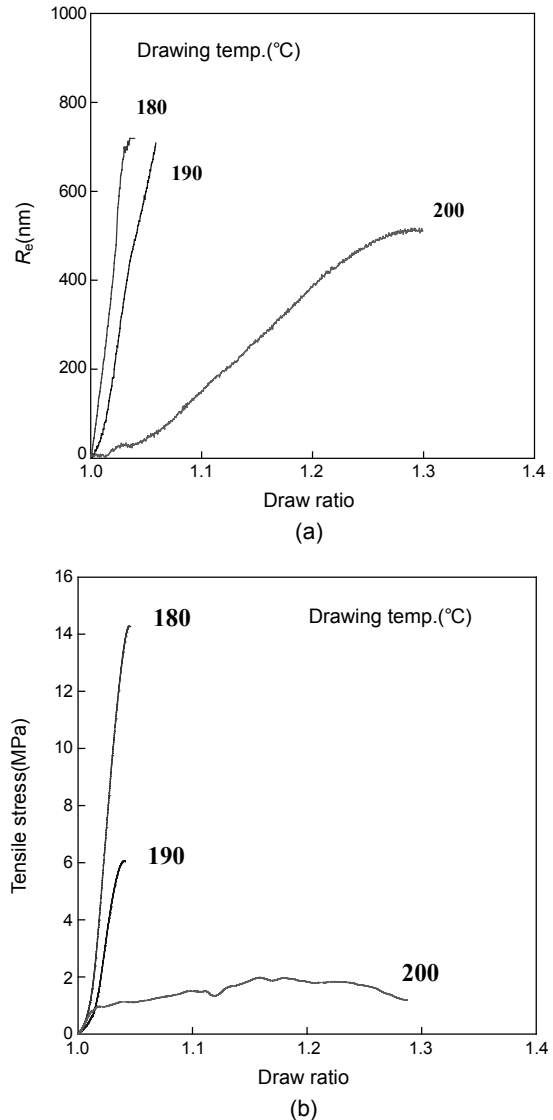


Figure 1. Chain orientation behavior of drawn PES films as a function of draw down ratio; (a) retardation vs. draw down ratio and (b) tensile stress vs. draw ratio.

측정된 PES 필름의 각 온도에서의 연신에 의한 복굴절률 변화와 이때 가해진 응력을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신에 의하여 복굴절률이 증가함을 알 수 있다. 이는 연신에 의해 PES의 주사슬이 연신 방향으로 배향됨에 따라 굴절률 n_x 와 n_y 의 차이가 증가되기 때문이다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 온도 180~200 °C 범위에서 600 nm 이상의 retardation 값을 가짐에 따라 일정 온도에서 연신에 의하여 광학용 보상 필름(retardation film) 제조가 가능함을 알 수 있다. Figure 1(b)는 연신 시 가해지는 응력 값을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 온도가 증가할수록 PES 필름에 가해지는 응력이 감소하여 굴절률 변화가 작아짐을 알 수 있다. 이는 연신 온도가 PES의 유리전이 온도(220 °C) 근처에 근접할수록 주사슬의 유연성이 증가되며 따라서 상대적으로 낮은 응력이 가해지게 되어 결과적으로 굴절률의 변화가 감소함을 알 수 있다. Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 200 °C에서 굴절률 변화가 완만하게 진행되어 이의 조절이 용이하며 필름의 necking

현상도 최소화할 수 있음에 따라 본 연구에서는 보상 필름을 제조하기 위한 연신 온도를 200 °C로 고정하여 연구를 진행하였다. Figure 2에 Figure 1에서 얻은 연신에 의한 굴절률의 변화와 응력의 변화를 함께 도시하여 식 (4)로부터 기울기 값 C 인 PES의 stress optical coefficient (SOC)를 구한 결과, 그 값이 $1.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 임을 알 수 있었다. SOC는 온도에 관계없이 고분자의 주사슬 구조에 따른 연신 응력에 의한 굴절률의 변화 정도를 상수 값으로 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 온도에 관계없이 낮은 응력이 가해질 경우 선형적인 변형을 보임을 알 수 있다. 그러나, 응력이 증가됨에 따라 연신 온도가 증가할수록 연신에 의한 굴절률 변화가 감소하는 비선형성을 보인다. 이는 연신 온도가 PES에 유리전이 온도에 근접함에 따라 유리전이 온도의 온도에 의한 주사슬의 움직임 또한 전이 상태가 됨에 따라 비선형성을 가지는 것을 알 수 있다. 하지만, 얻어진 PES의 SOC는 낮은 연신비에서 응력에 따른 굴절률의 변화 즉 retardation의 변화를 선형적으로 예측

할 수 있다. 즉, Figure 1에서 보는 바와 같이 180 °C에서 연신할 경우 546 nm (1λ)의 retardation을 얻기 위해선 7.13 MPa 정도의 응력이 필요함을 알 수 있다. 따라서, PES의 SOC를 사용하여 얻고자 하는 보상 필름에 가해질 응력을 예측할 수 있다.

Figure 3은 필름의 굴절률 측정에 의하여 200 °C에서 연신비에 따른 $(n_x - n_z)/d$ 값과 $(n_x - n_y)/d$ 값을 함께 나타내었다. 여기서, N_z 값은 이들의 비를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 전 즉, 광학용 필름으로 제조된 PES는 용융가공에 의하여 제조되어짐에 따라 필름 성형 시 가해지는 응력에 대해 intrinsic retardation 값(R_e : 6.04, R_{th} : 12.54)을 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 미연신 필름을 연신하면 연신에 의하여 R_e 값과 R_{th} 값이 선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 일반적으로 일축 연신을 fiber symmetry로 가정하면 일축 연신에 의하여 R_{th} 값의 변화는 없어야 한다. 하지만, PES의 경우 주사슬이 가지고 있는 페닐링의 이방성에 의하여 일축 연신에 의하여 y와 z 방향의 굴절률

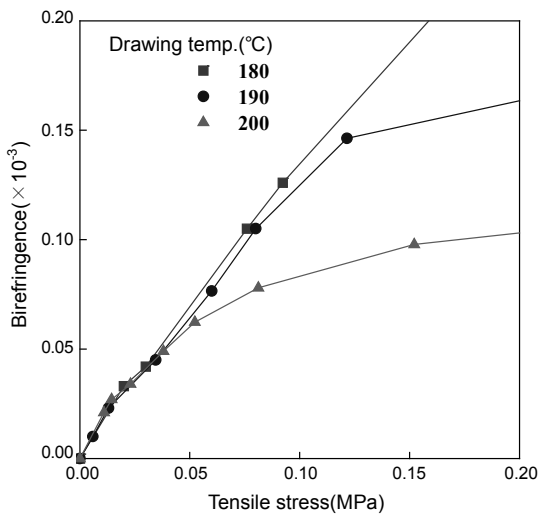


Figure 2. Relationship between birefringence and applied stress by stretching of PES films.

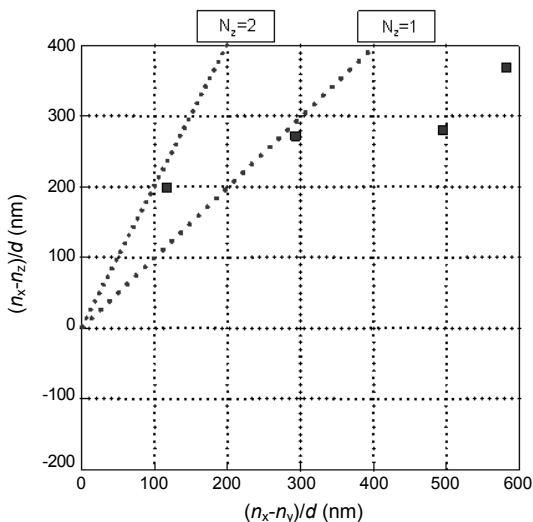


Figure 3. Effect of chain orientation on $(n_x - n_z)/d$ and $(n_x - n_y)/d$ of PES films.

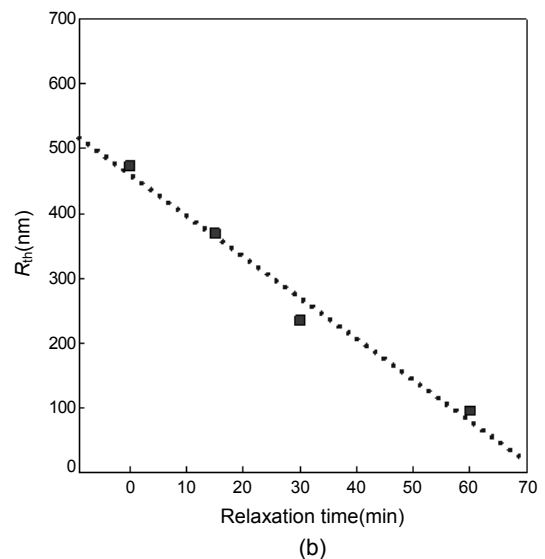
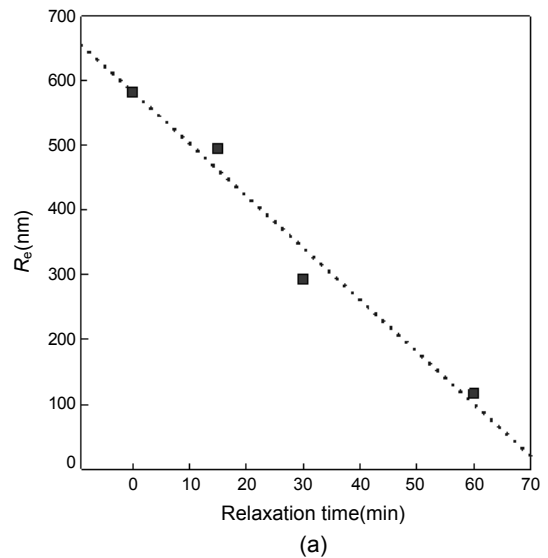


Figure 4. Effect of thermal annealing on (a) R_e ; (b) R_{th} of PES film (DR=1.1).

변화가 달라짐을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 R_e 값에 비하여 R_h 의 값이 변화가 다소 적은 이유는 페닐링이 필름의 평면에 수평으로 존재함에 따라 일축 연신에 의하여 z 축의 굴절률의 변화가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 또한, 굴절률이 $n_x > n_y > n_z$ 의 범위에 존재하여 multi mode ($N_z=1$ 이하)와 super twisted nematic (STN) ($N_z=2$ 이하) 용

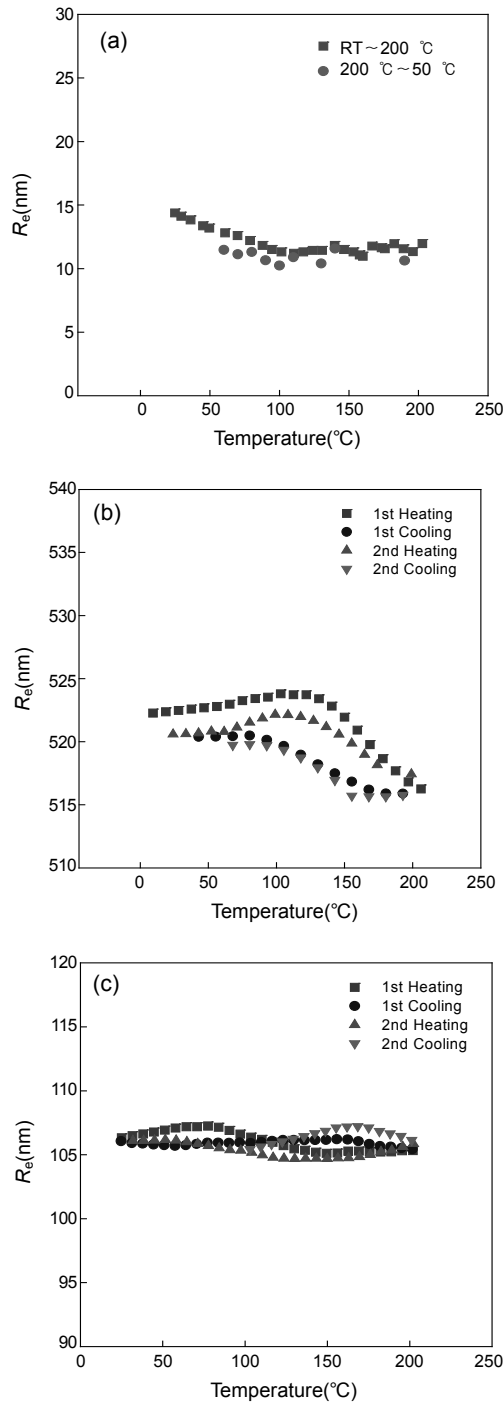


Figure 5. Retardation change as a function of applied temperature to (a) unoriented film; (b) oriented film; (c) annealed and oriented film (60 min at 200 °C) for the display and flexible substrate.

보상 필름으로 적용이 가능함을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어 보아 PES는 다양한 보상 필름으로 적용이 가능함을 알 수 있다.

Figure 4는 200 °C에서 등온에서 PES 필름의 사슬 완화현상에 따른 R_e 와 R_h 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 후 일정 시간 동안 필름을 등온으로 유지하는 경우 PES가 갖고 있는 점탄성적인 성질에 의하여 연신에 의한 굴절률 변화 즉, R_e , R_h 값 모두가 완화됨을 알 수 있다. 1시간 정도의 등온 유지에 의하여 연신에 의한 굴절률 변화가 80% 정도가 완화됨을 알 수 있다. 하지만, 나머지 20%는 필름에 점성적인 성질에 의하여 굴절률 변화가 잔존함을 알 수 있다. PES는 트리아세테이트 셀룰로오스(TAC), PC와 같은 무정형 고분자에 비하여 사용 환경에 따른 retardation 값의 변화가 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 현상으로부터 연신에 의하여 제조된 PES 보상 필름을 제조하는 경우 보상 필름의 사용 환경온도에 의한 retardation 값의 변화를 줄이기 위해서는 가해진 응력을 완화시키는 열처리 공정이 필수적임을 알 수 있다. Figure 5에서 미 연신 필름과 연신된 필름, 그리고 연신 후 열처리를 거친 필름의 사용 환경에서의 retardation 값의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 전의 PES의 유리전이 온도까지 반복 사용에 의하여 5 nm의 retardation 변화를 보이는 반면 연

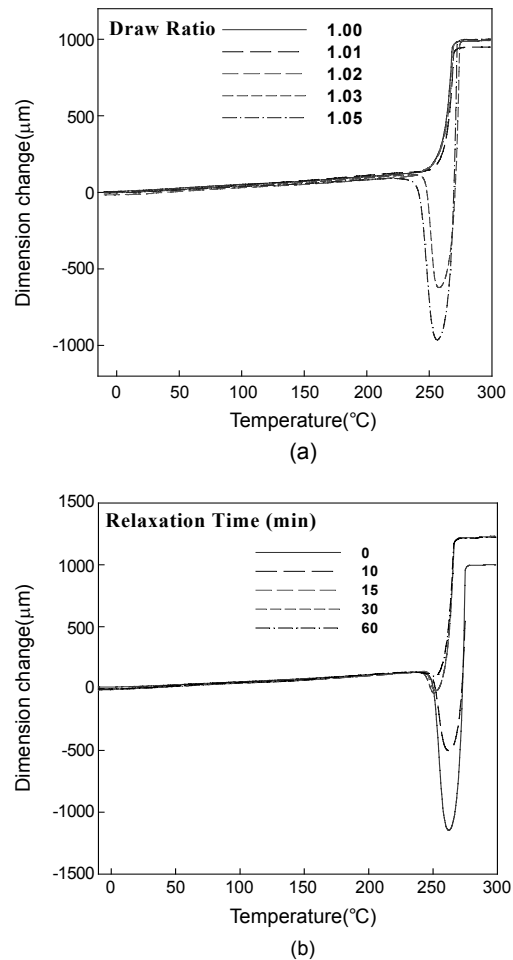


Figure 6. Dimensional change of (a) oriented PES film as a function of draw ratio; (b) annealed oriented PES film as a function of annealing time.

신된 필름의 경우 1차 cycle에서는 주사슬의 relaxation에 의하여 사용온도가 증가됨에 따라 retardation 값이 변화가 매우 큼을 알 수 있으나 반복적인 사용에 의하여 변화 값이 작아짐을 알 수 있다. 하지만, 열처리 과정을 거친 필름의 경우 필름의 연신 후 주사슬이 이미 열처리 과정에서 heat setting되어 사용 환경 조건에서 열처리되지 않은 필름과 비교하여 retardation의 변화가 적음을 알 수 있다. 따라서, PES의

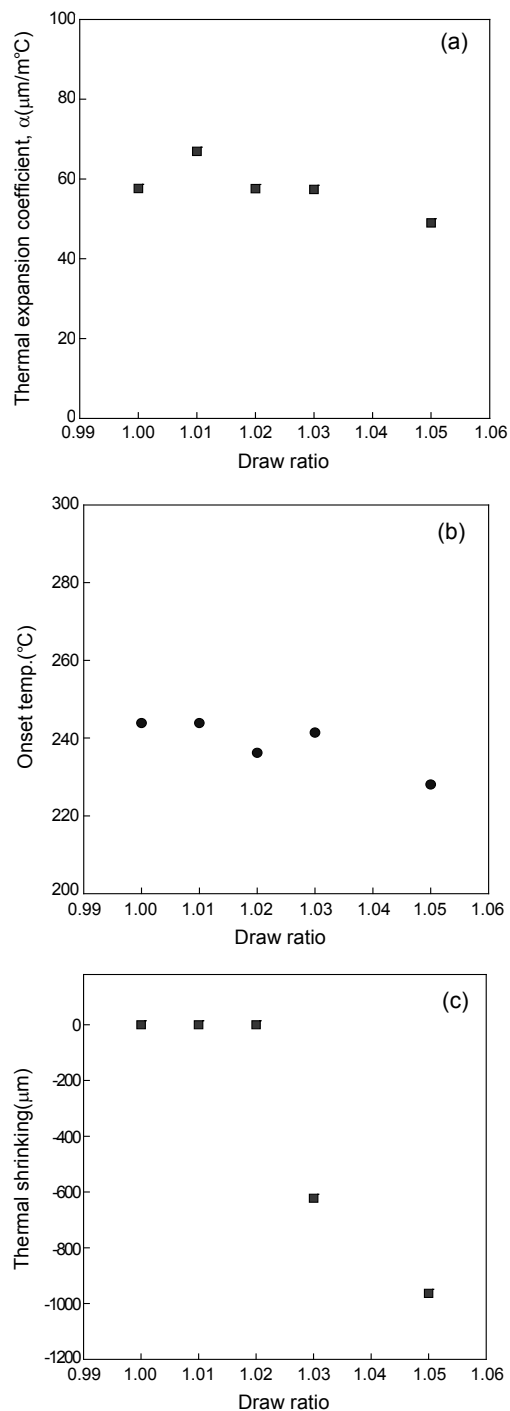


Figure 7. Effect of orientation on the dimensional stability of PES films: (a) thermal expansion coefficient; (b) onset temperature; (c) thermal shrinking.

보상 필름의 제조 시 열처리 공정은 필수적임을 다시 확인할 수 있었다. 광학 필름 및 유연기관 소재의 또 하나의 중요한 특성은 사용온도에 따른 치수안정성이다. Figure 6에 PES 필름의 온도에 따른 치수 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 미 연신 필름은 온도가 증가됨에 따라 thermal expansion에 의하여 치수의 변화가 발생하여 유리전이

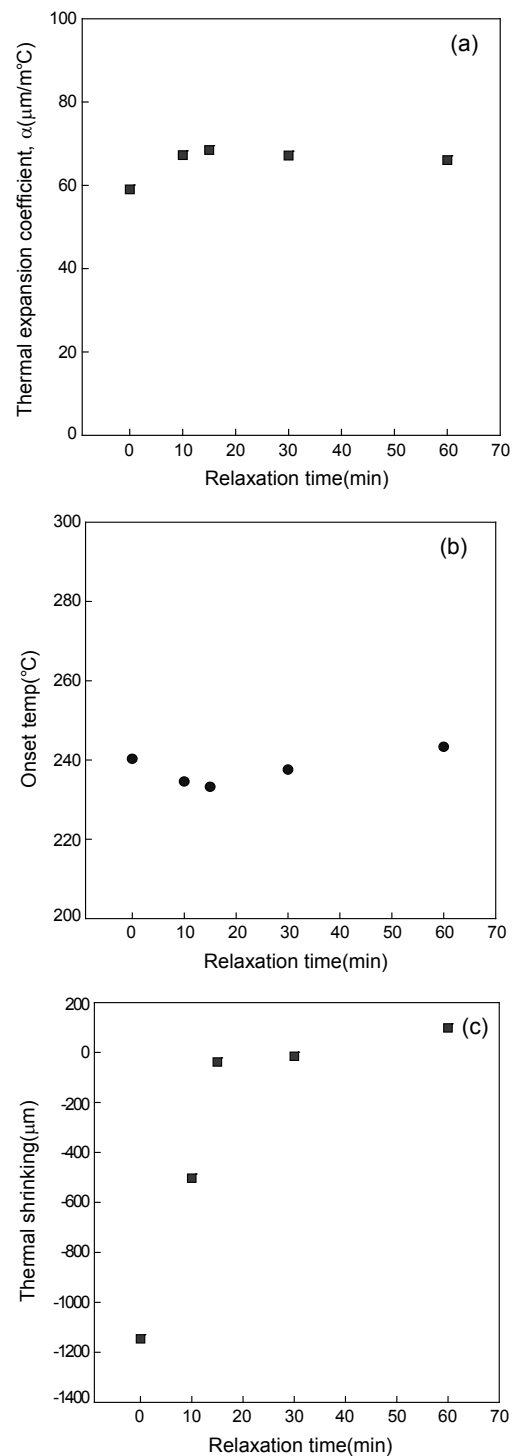


Figure 8. Effect of orientation on the dimensional stability of annealed PES films: (a) thermal expansion coefficient; (b) onset temperature; (c) thermal shrinking.

온도를 지나면 급격한 팽창이 일어남을 알 수 있다. Figure 6에서 얻어진 결과로부터 CTE를 계산하면 CTE 값이 57 ppm/°C 그리고 onset 변형온도는 243 °C에서 일어남을 알 수 있다. 연신 필름의 경우 연신비 1.02까지는 온도 증가에 따라 연신된 주사슬의 relaxation에 의한 열수축현상을 볼 수 없으나 연신비 1.03부터는 사슬 완화 현상에 따른 열수축이 먼저 일어난 후 열팽창이 일어남을 알 수 있다. Figure 6(b)는 열처리를 거친 연신비 1.1 필름의 열 변형 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리에 의해 열수축이 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다.

Figures 7과 8에 PES 필름의 연신과 열처리에 의한 CTE와 onset 온도 그리고 열수축 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신에 의하여 CTE와 onset 온도가 다소 감소함을 알 수 있다. 이러한 CTE의 감소는 연신에 의하여 PES의 사슬이 배향되어 상대적으로 경직성을 가지기 때문인 것으로 사료된다. Onset 온도의 감소는 이러한 배향 사슬이 더 낮은 온도에서 배향성이 완화된 팽창하는 온도를 감소시킴을 알 수 있다. 연신비가 1.02 이하에서는 수축이 일어나지 않는 반면 연신비가 증가될수록 주사슬의 배향의 완화 현상에 따른 수축의 정도가 심해짐을 알 수 있다. 따라서, 용융압출공정을 이용하여 유연기판의 제조 시 연신에 의한 수축을 최소화하기 위해서는 연신비가 1.02 이하가 되도록 필름을 가공해야 함을 알 수 있다.

Figure 8은 열처리된 연신비 1.1의 PES 필름의 열처리에 따른 CTE, onset 온도 및 열수축의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CTE와 onset 온도는 열처리에 의하여 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 열처리 과정에서 수축 가능한 PES 사슬은 이미 수축이 완료되었으며 사슬의 heat setting 현상에 의하여 주사슬이 이미 setting되어 온도 변화에 따른 치수의 변화가 거의 없음을 의미한다. 즉, Figure 8(c)에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가됨에 따라 온도에 의한 사슬 완화에 따른 열수축이 현저히 감소한 것으로 보아 열처리가 치수안정성, 특히 배향과 같은 외부적인 치수안정성의 변화에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

결론

본 연구에서는 광학 보상 필름 및 유연기판 소재로 사용 가능한 PES 필름의 연신에 의한 광학 특성 및 치수안정성의 변화를 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PES는 -1.3×10^{-10} cm²/dyne의 stress optical coefficient를 가지며 이 값은 1.05 이하의 저연신의 경우 적용될 수 있으며 연신 온도가 유리전이 온도에 근접할수록 응력과 굴절률의 관계의 선형성이 감소됨을 알 수 있다.

2) PES 필름은 연신에 의하여 광학용 보상 필름을 제조할 수 있으며 PES의 주사슬의 페닐링의 강직한 구조에 의하여 R_h 값도 함께 변화됨을 알 수 있다.

3) 연신된 PES 필름의 경우 사용온도에 의하여 retardation의 변화가 발생함에 따라 PES 연신 필름을 이용한 보상 필름의 제조의 경우 사용 환경온도에서의 retardation 값의 변화를 최소화하기 위하여 열처리 과정이 필수적임을 알 수 있다.

4) PES 필름은 57 ppm/°C 정도의 CTE 값을 가지며 유리전이온도 이상에서 급격한 열팽창에 의한 치수안정성의 변화가 일어남을 알 수 있다. 연신된 PES 필름의 경우 연신 사슬의 사슬 완화 현상에 의하여 열수축이 일어난 후 다시 열팽창이 일어나는 것을 알 수 있으며 연신은 CTE 값을 다소 감소시키나 열처리는 CTE 값에 커다란 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도지역협력연구센터의(과제번호 GRRC 단국 2009-B05) 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 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).
2. R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, *Adv. Mater.*, **17**, 1535 (2005).
3. M. Yanaka, Y. Tsukahara, T. Okabe, and N. Takeda, *J. Appl. Phys.*, **90**, 713 (2001).
4. G. Harsanyi, *Sensor Review*, **20**, 98 (2000).
5. J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Kratochvil, *Macromolecules*, **31**, 6611 (1998).
6. S. J. Hwang, M. C. Tsengand, and J. R. Shu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3669 (2008).
7. W. C. Chang, *J. of KIEEME*, **17**, 1277 (2004).
8. J. Y. Kim and S. I. Hong, *Korea J. Mater. Res.*, **19**, 1 (2009).
9. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Inter Science, NewYork, 1964.
10. A. M. Nasr and A. M. Sadik, *Pure Appl. Opt.*, **3**, 200 (2001).
11. Y. C. Lin, J. Y. Liand, and W. T. Yen, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3262 (2008).
12. S. M. Kim and K. M. Kim, *J. of KIEEME*, **20**, 1072 (2007).
13. B. S. So and Y. H. Kim, *J. Korean Ceramic Society*, **43**, 185 (2006).
14. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel, and K. Noller, *Thin Solid Films*, **502**, 99 (2006).
15. Y. Yatanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, and K. Mori, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002).
16. US Patent Application 0195877 (2009).