

액정-고분자 복합막의 구조와 전기광학특성

남 수 용 · 송 현 호*

부산공업대학교 인쇄공학과 *시립인천전문대학 인쇄과

(1995년 12월 26일)

Structures and Electro-optical Properties of Liquid Crystal-Polymer Composite Films

*Su-Yong Nam · Hyun-Ho Song**

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National
University of Technology

*Dept. of Printing, Municipal Junior College of Inchun

Abstract

Liquid crystal-polymer composite(LCPC) films are promising new materials for both projection displays and vision products. LCPC films consist of a continuous liquid crystal phase embedded in a three-dimensional network of polymer matrix. The liquid crystal in these LC phases can be electrically switched giving rise to an opaque scattering off-state and a transparent, non-scattering on-state.

In this work, a premixture is composed of LC, UV-curable monomer and photoinitiator. LCPC films are formed by photopolymerization induced phase separation from this premixture.

In conclusion, structure and electro-optical properties of LCPC films strongly depends on the selection of monomer, LC content and curing rate.

1. 서 론

액정은 전장, 자장, 열 등의 외부자극에 의해 분자 배열을 제어할 수 있기 때문에 스위치소자, 표시소자, 기억소자등 넓은 분야에 응용되어 지고 있다. 현재 사용되어 지고 있는 TN(twisted nematic)형, STN(super twisted nematic)형, TFT(thin film transistor)형 등의 액정 표시소자는 빛의 흡수 및 투과율 제어하기 위해서 편광판을 사용하고 있다. 이 편광판은 빛을 편광방향으로 모우기 위하여 입사광의 반이상을 흡수해 버린다. 그러므로 투과광의 밝기가 최대라고 해도 반이하로 되어 버리기 때문에 표시화상이 어둡다는 결점이 있으며, 편광판으로 인해 박막화가 어렵게 된다. 이 점을 해결하기 위한 재료로서 주목되어 지고 있는 것이 액정과 고분자를 조합시킨 복합재료이다^{1 6)}. 이 복합재료는 편광판이 필요없기 때문에 표시화상이 밝고 선명하며 시야각도 넓다. 게다가 형상(形狀)을 자유롭게 제작가능 하므로 화면을 대형화 할 수 있으며 응답 속도도 빠르다는 특징이 있다^{7 9)}. 이와 같은 복합재료는 고분자 matrix 안에 액정이 연속상으로 존재하므로서 액정분자는 고분자 망목 구조의 영향을 받아 Fig. 1a와 같이 랜덤 하게 배향되어 진다. 그러므로 그 복합막은 빛을 산란시켜 불투명한 상태로 된다. 그러나 여기에 일정한 전압을 인가시키면 Fig. 1b와 같이 액정분자는 전계방향으로 배향되기 때문에 그 복합막은 투명한 상태로 변한다. 이와 같은 원리로서 액정과 고분자로 부터 형성되어진 복합막은 각종표시소자에 응용이 검토되어 지고 있다¹⁰⁻¹¹⁾.

액정-고분자 복합막의 제작법에는 합침법(合侵法)¹²⁾, cast법¹³⁻¹⁴⁾, 중합법^{15 16)}등이 있다. 그러나 디스플레이 용으로서는 휘발성 용제를 사용하지 않으며, 게다가 반응 시간이 짧은 자외선(UV) 중합법¹⁷⁻²⁰⁾이 가장 적절하다. 그래서 본 연구에서는 액정과 UV경화형 monomer을 사용하여 복합막을 제작해서 복합막의 내부구조와 전기 광학 특성과의 관계를 검토하는 것을 목적으로 하였다.

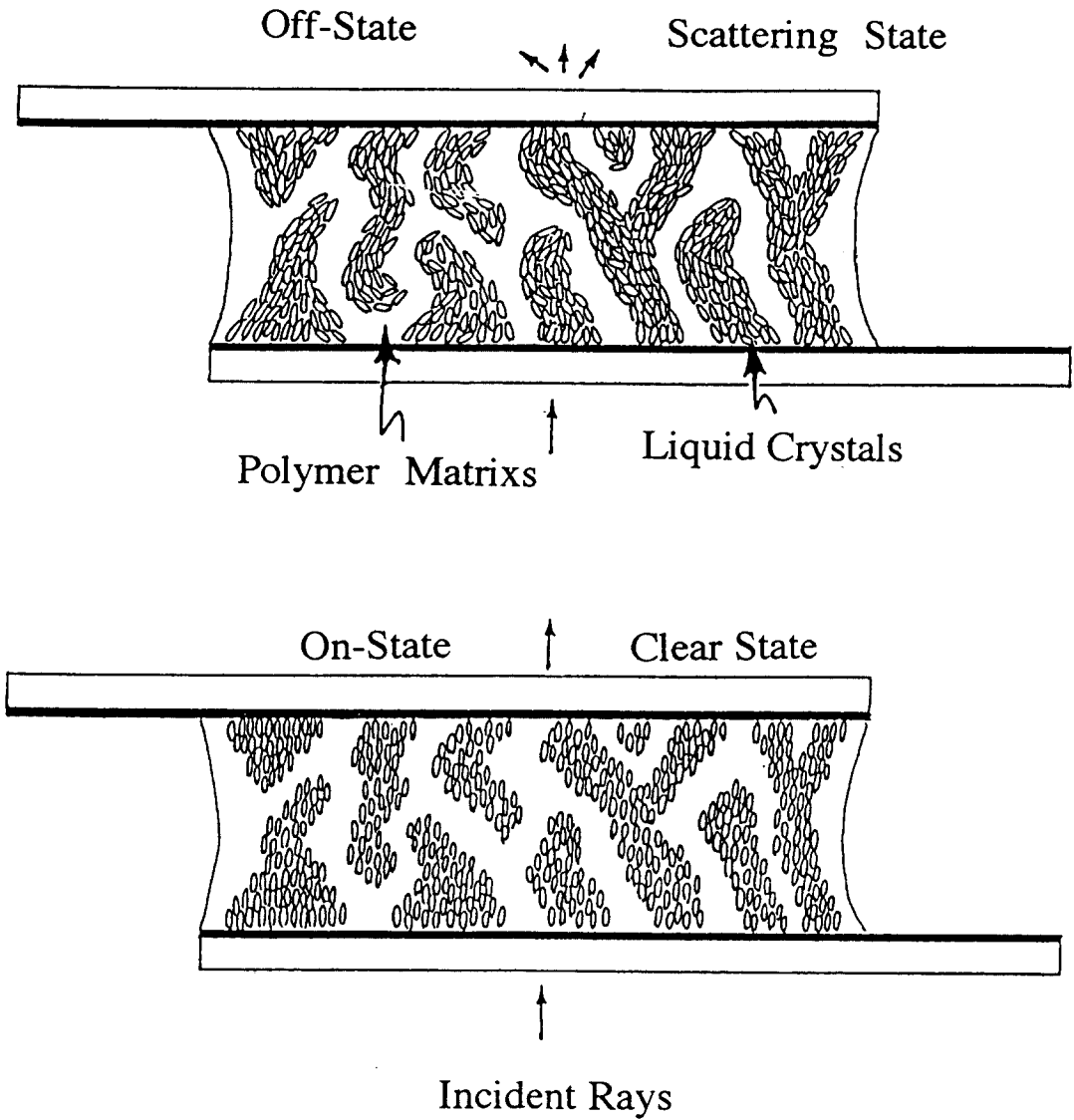


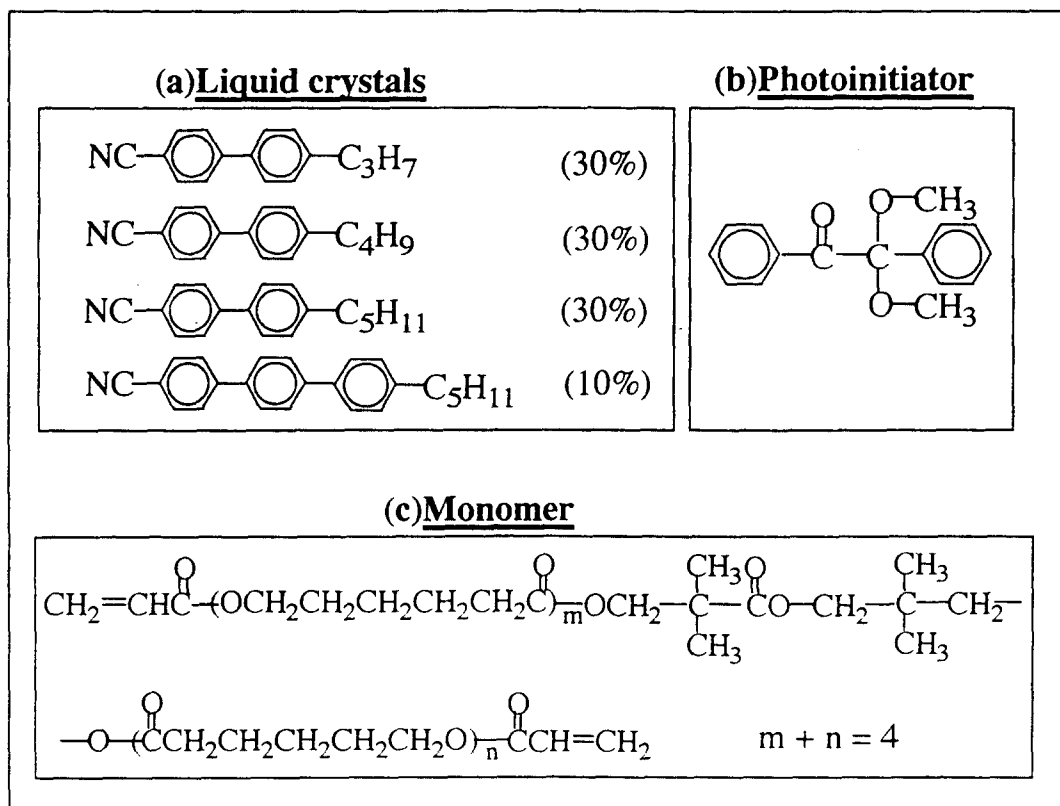
Fig.1 LCPC light shutter illustrating the opaque state (a) and the electro-optically switched transparent state(b).

2. 실험

2.1 시료

본 실험에 사용한 액정, 광개시제, monomer을 Table 1에 나타냈다.

Table. Chemical structures of liquid crystals(a), photoinitiator(b) and monomer(c)



액정(로닥제 RO-571)은 액정온도 범위를 넓히기 위하여 cyanobiphenyl계 및 cyanoterphenyl계의 혼합액정을 사용하였다. 결정-nematic 전이온도는 -40°C 이며 nematic-isotropic 전이온도는 63.9°C 인 액정을 사용하였다. Matrix재료로서는 저점도이며 용해성 및 가교성이 우수하고 유연성이 좋은 UV경화형 diacrylate계 monomer(일본화약 HX-620)을 사용하였다. UV광개시제로서는 반응성이 크며 열안정성이 우수한

2,2-dimethoxy-2-2-phenylacetophenone을 사용하였다.

2.2 복합막의 제작

복합막은 광개시제를 monomer에 먼저 용해시킨후, 이 용액을 액정과 혼합하고 멀티믹서로서 교반하여 균일한 용액으로 만들었다. 이 혼합용액을 ITO투명전극유리에 막의 두께를 조절하기 위하여 spacer(10 μ m)을 분산시킨 다음, UV광을 5분간 조사하여 복합막을 제작하였다.

2.3 전기 광학특성의 측정방법

전기 광학특성은 Fig. 2와 자작(自作)장치를 이용하여 인가 전압에 따른 투과율의 변화로서 검토하였다.

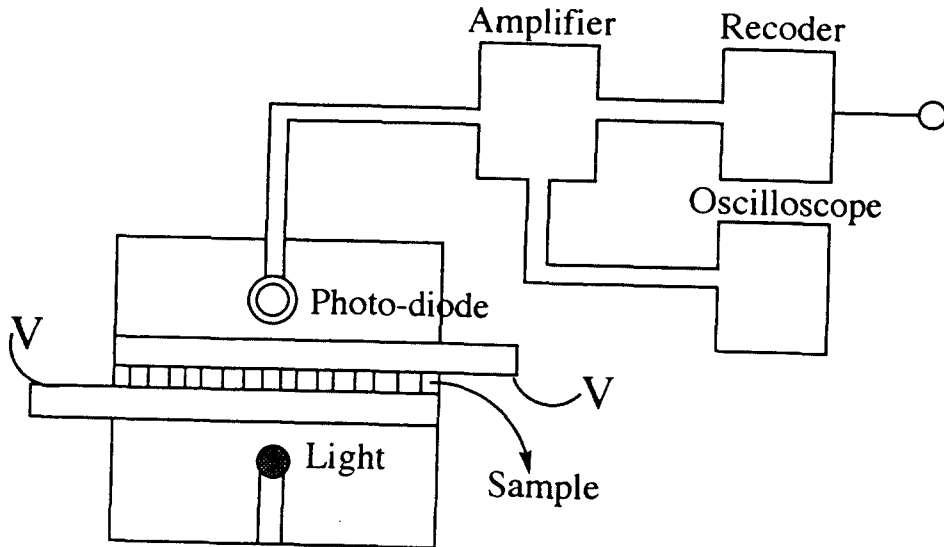


Fig.2 Experimental setup for measuring the electro-optical properties.

2.4 동적점탄성을 측정

동적 점탄성의 온도 의존성은 RSA II (rheometrics solid analyzer)을 이용하여 측정하였다. 측정조건 : 주파수 ; 10rad/sec, 온도 scanning time ; 0.4/min, 온도범위 ; -100~100 $^{\circ}$ C로 하였다.

3. 결과 및 고찰

복합막의 광산란은 그 응집구조에 기인한 것이지만⁸⁾, 이것이 전기, 자기, 열등과 같은 외부자극에 의해 응답성을 가지기 위해서는 액정분자와 고분자간의 계면문제가 상당히 중요하게 된다고 생각할 수 있다. 즉 액정과 monomer의 혼합비에 따라서 그 복합막의 내부 구조는 크게 영향을 받게 된다. 그래서 먼저 액정과 monomer의 혼합비에 따라서 전기 광학 특성과 내부구조가 어떠한 영향을 받는지를 검토했다.

먼저 액정과 monomer의 혼합비를 각각 50 : 50, 70 : 30, 80 : 20(w/w)으로하여 UV 광개시제를 monomer에 대해 2%첨가하여 UV광조사에 의해 제작한 복합막을 제작하였다. 이 복합막에 대해서 인가전압에 따른 투과율의 변화를 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타냈다. monomer량의 증가에 따라 광산란 정도는 증가하지만 인가전압에 따른 투과율이 저하 한다는 것을 알 수 있다. 액정과 monomer의 비가 70 : 30 및 80 : 20을 비교해보면, 전자가 후자에 비해 높은 contrast를 나타내고 있다.

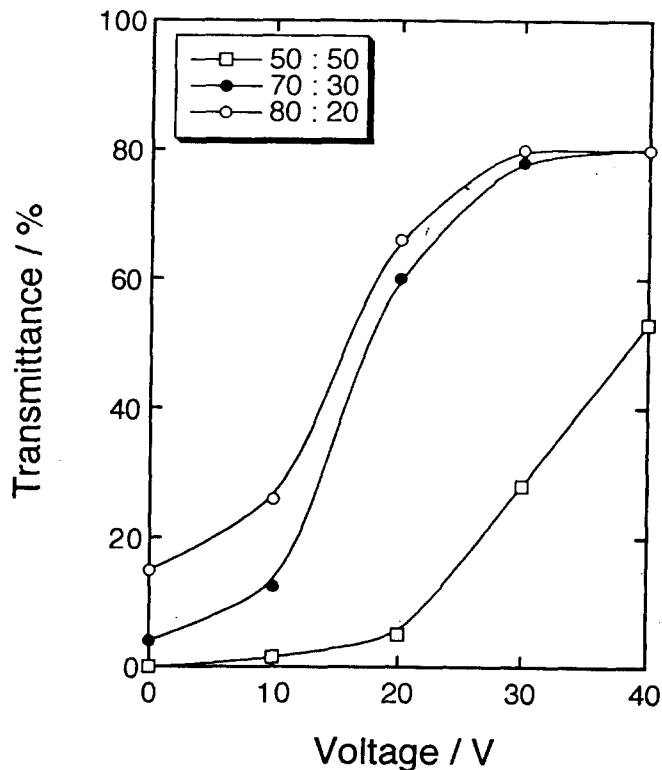


Fig.3 Transmittance-voltage curve of LCPC films with different mixing ratios.

그리고 혼합비에 따른 복합막의 내부구조를 조사하기 위하여 SEM(scanning electron microscopy)로 관찰한 결과를 Photo. 1에 나타냈다.

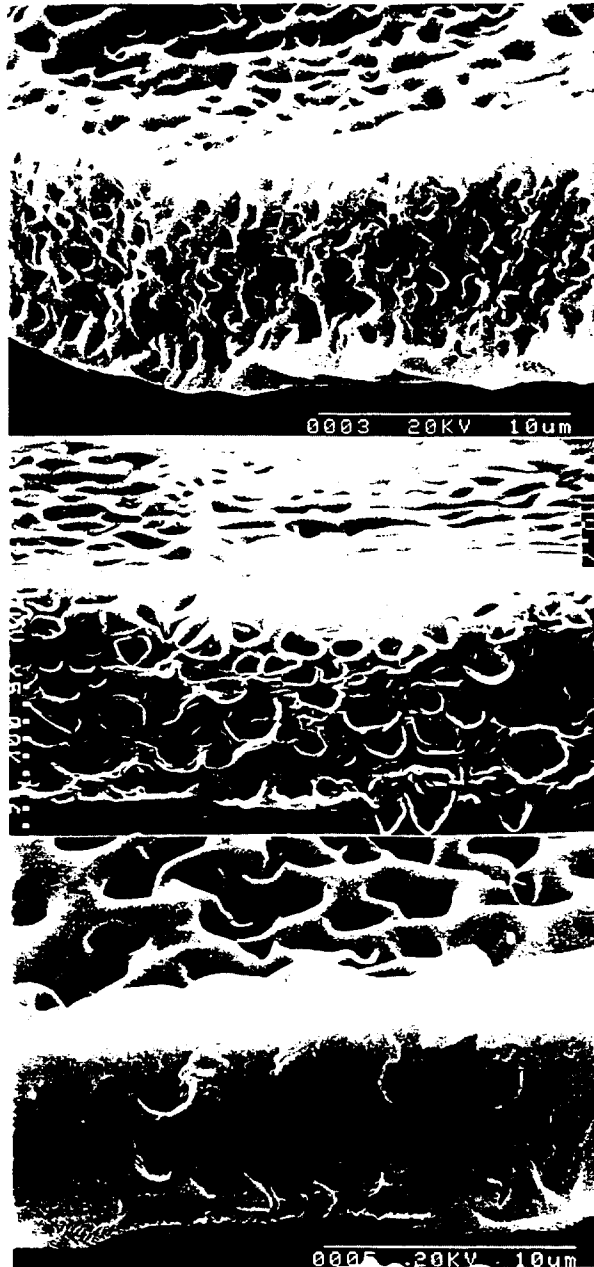


Photo.1 SEM pictures showing LCPC films with different mixing ratios, LC/monomer : (a) 50/50, (b) 70/30 and (c) 80/20wt%. LCPC films extracted with methanol.

Photo. 1에 나타낸 SEM사진은 뜨거운 methanol로 액정을 추출한 다음 복합막의 단면적을 촬영한 것이다. 복합층의 액정상은 액정분율의 증가에 따라서 독립되어진 액정 droplet에서 그들이 융합되어 연속 액정채널(channel)상태로 변한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 액정분율의 증대에 따라서 고분자 망목(網目)에 영향을 작게 받게 되므로서 액정의 랜덤성이 떨어지게 된다. 그 결과 인가전압에 따라서 액정분자는 고분자와 계면간의 상호작용에 의해 쉽게 응답 할 수 있게 된다고 생각된다. 이러한 결과로부터 액정과 monomer의 혼합비가 70 : 30이 각종 디스플레이의 응용에 가장 적합하다고 생각할 수 있으므로, 이후의 실험은 이와 같은 혼합비로 고정시켜 실험을 하였다.

액정과 고분자로부터 이루어진 복합막은 monomer의 중합이 진행됨에 따라서 상분리가 형성되므로 중합속도는 내부구조와 밀접한 관계가 있다고 생각할 수 있다. 그래서 광개시제의 농도, 즉 반응속도가 복합막에 미치는 영향을 검토하였다. 먼저 광개시제를 monomer에 대해 1, 2, 4% 3단계 농도로 용해시켜 복합막을 제작하여 인가전압에 의한 투과율을 측정하여 Fig. 4에 나타냈다.

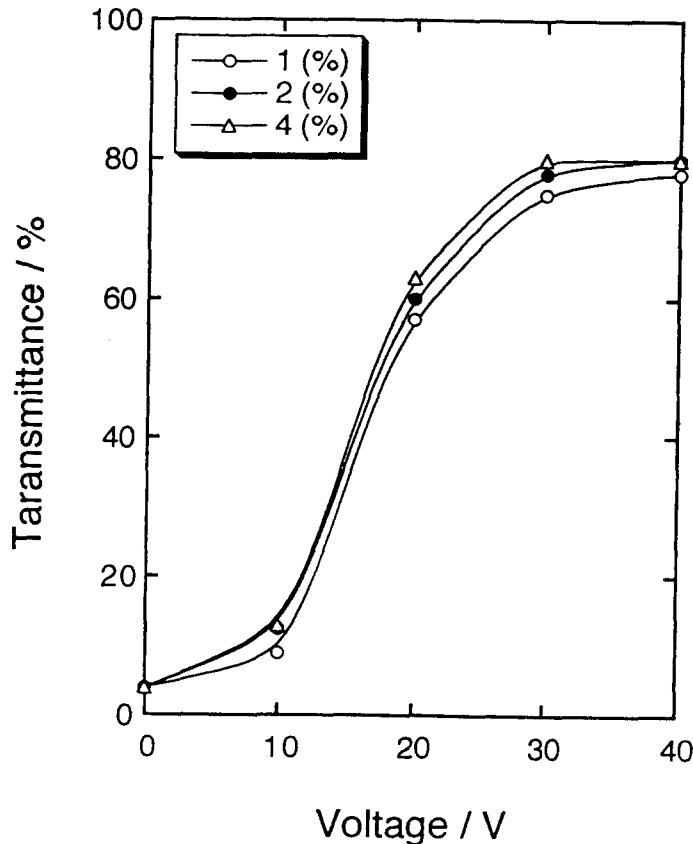


Fig.4 Transmittance-voltage curve of LCPC films with different curing rates.

광개시제의 농도의 변화에 따라 인가전압에 의한 투과율에서는 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 그래서 이들 복합막의 내부구조를 조사해 보았다. 그 결과를 Photo. 2에 나타냈다.

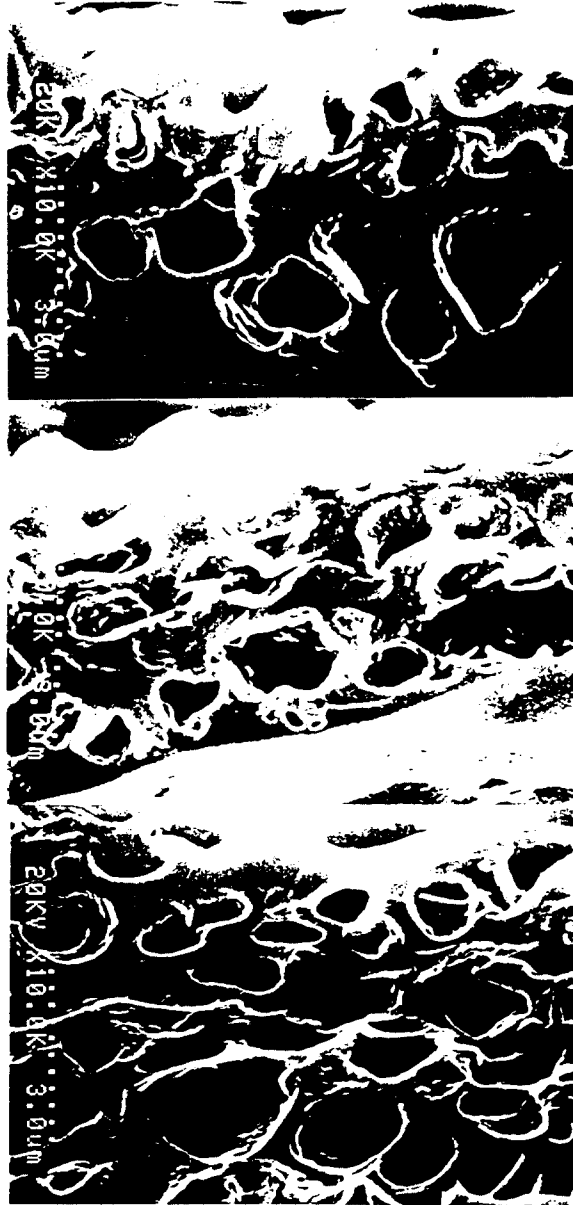


Photo.2 SEM pictures showing LCPC films with different curing rates controlled by the amount of photoinitiator : (a) 1%, (b) 2% and (c) 4%. LCPC films extracted with methanol.

광개시제의 농도를 증가시킴에 따라서 복합막 전체에 균일한 상분리가 일어나지만 액정 채널의 크기($1 \pm 0.1 \mu\text{m}$)에는 별차이가 없었다. 광개시제 농도를 변화시켜 제작한 복합막에 대해서 응답속도를 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

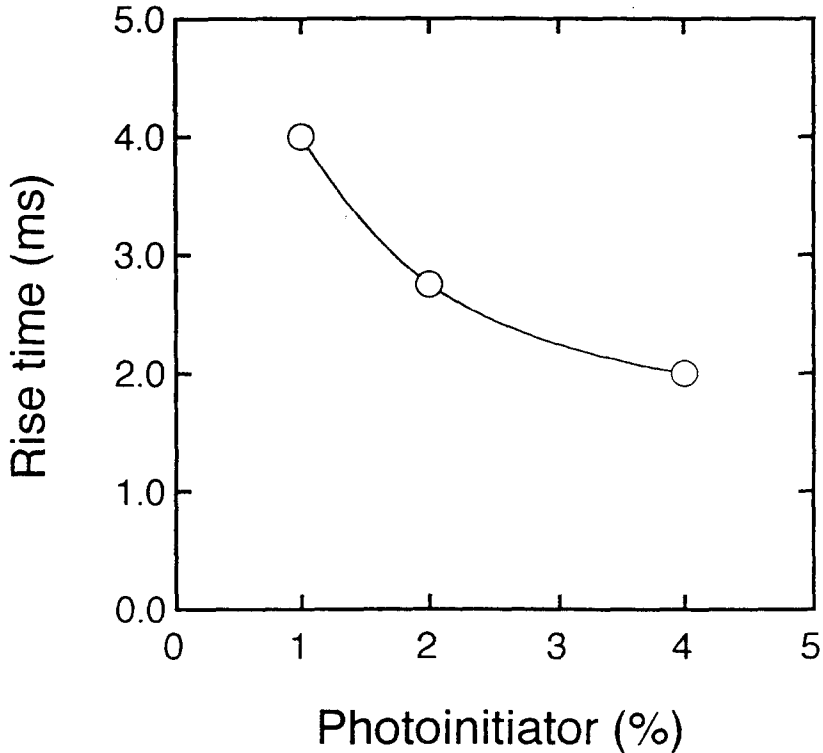


Fig.5 Plot of response time against concentration of photoinitiator.

여기서 응답속도는 액정분자가 랜덤한 배향상태에서 인가전압에 의해 고분자간의 상호작용을 배제하고 전계방향으로 재배향하는데 걸리는 시간을 말한다. 본 실험에서는 투과율이 90% 달할 때 까지 걸리는 시간을 응답속도(rise time)로 하였다. 그 결과는 광개시제의 농도증가에 따라 조금 빨라지는 것을 알 수 있다. 이것은 상분리구조의 차이에 의한 것이라고 생각된다. 이와 같은 응답속도는 TN형액정 셀(cell)에 비해 10배이상 빠르다는 것을 알 수 있다. 이것은 액정상이 submicron order에서 수micron order라는 액정 채널에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

이상의 실험결과로부터 그 내부구조를 SEM으로 관찰해 본 결과 실제 액정혼합비에 비교해 액정이 차지하고 있는 부분(구멍부분)이 작다는 것을 알 수 있다. 따라서 중합에의

해 석출하지 않은 잔류액정을 고분자 matrix속에 남아 있다고 생각할 수 있다. 그래서 이것을 확인하기 위해서 고분자 matrix의 동적 점탄성을 측정하였다. 먼저 고분자만으로 형성된 matrix의 동적 점탄성의 온도의존성을 Fig. 6에 나타냈다.

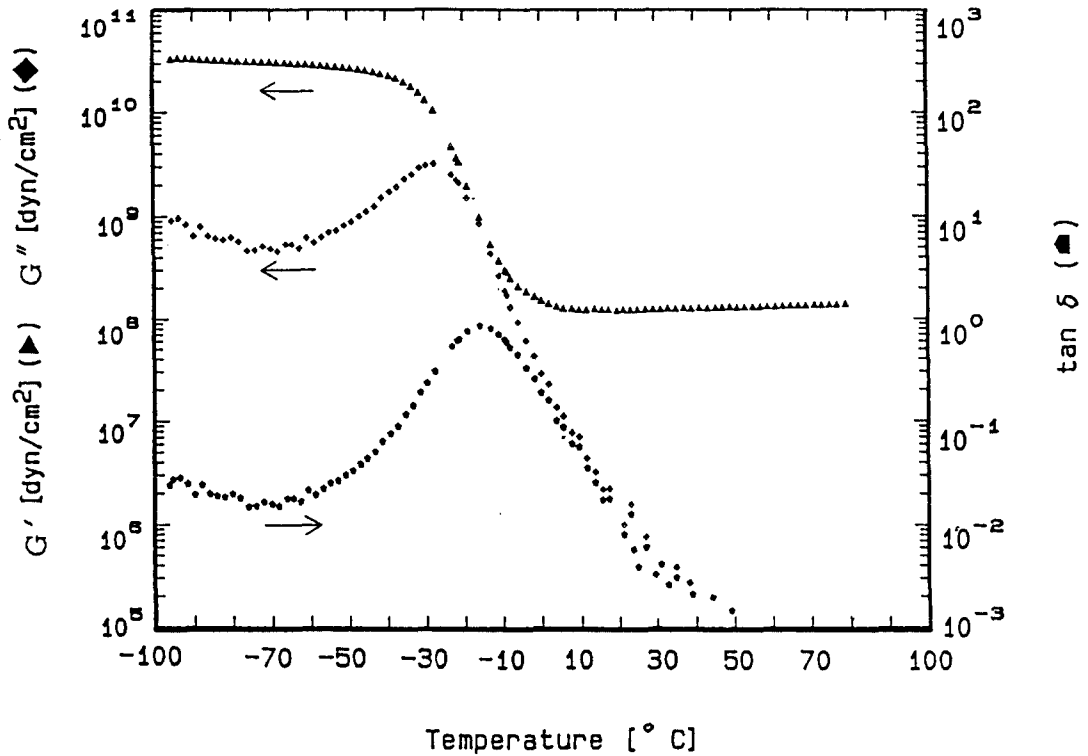


Fig.6 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity behavior of polymer film without liquid crystals.

Fig. 6에 나타낸 고분자의 점탄성 전이영역에 특징적인 거동이 나타나 있다는 것을 알 수 있다. 즉 다른 UV경화형에 비해 전이온도(-15.8°C)가 낮다는 것이다.

액정과 monomer의 혼합계로 부터 제작한 복합막의 동적점탄성 측정결과를 Fig. 7에 나타냈다.

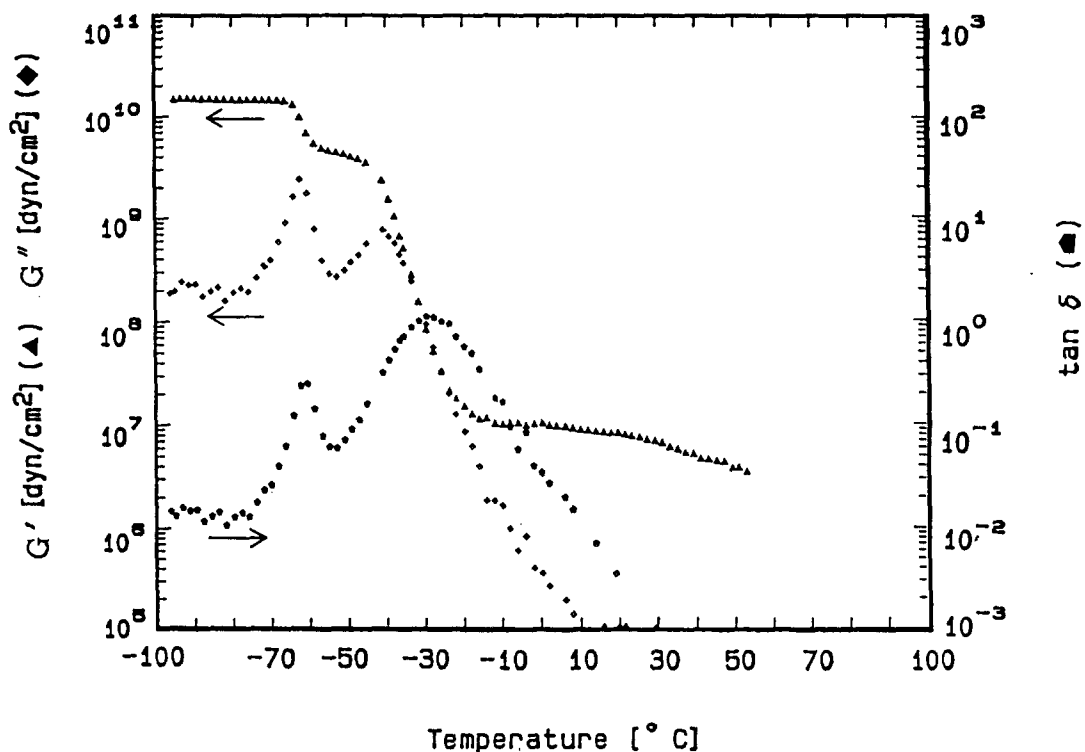


Fig.7 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity behavior for LCPC films. The mixing ratio of liquid crystal/monomer is 70 : 30wt%.

복합계 특유의 점탄성 온도의존성을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 첫번째 나타난 피크(peak)는 결정-액정전이에 해당되는 것이며 두번째 피크는 고분자 matrix의 전이피크에 의한 것이며, 이 온도가 -27.8°C이다. 이와같은 고분자 matrix의 전이온도는 순수고분자로 이루어진 matrix의 전이온도(-15.8°C)에 비해 -12°C정도 낮게 나타나 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 UV광중합에 의해 석출되지 않았던 잔류액정은 고분자 matrix속에서 가소제 역할을 하고 있으므로, 전이온도에 차이가 생긴 것이라고 생각할 수 있다.

5. 결 론

- 1) 액정과 monomer의 혼합비가 70 : 30(광개시제4%)의 경우에 전기광학특성이 가장 우수한 복합막이 얻어진다는 것을 알 수 있었다.
- 2) 복합막의 내부구조를 전자현미경(SEM)으로 관찰해 본 결과, 중합속도가 빠를수록 막전체에 균일한 상분리가 형성되어 액정채널의 크기가 $1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 정도 이다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 복합막의 동적점탄성 측정결과로부터 중합에 의해 석출되지 않았던 잔류액 정은 고분자matrix속에 남아 있다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) T. Kajiyama, Y. Nagata, Z. Maemura and M. Takayanagi, *Chem. Lett.*, 679(1979).
- 2) T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi and Y. Morimura, *Chemistry Letters*, 813(1989).
- 3) G.W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 180, 201(1990).
- 4) J. R. Havens, D. B. Leong and K. B. Reimer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 178, 89(1990).
- 5) G. W. Smith, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 225, 113(1993).
- 6) D. S. Parmar and J. J. Singh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 225, 183(1993).
- 7) T. Kajiyama and H. Kikuchi, *化學と工業*, 42, 89(1989).
- 8) Y. Morimura, A. Miyamoto, S. Kobayashi, H. Kikuchi and T. Kajiyama, *polymer preprints, Japan*, 38, 4200(1989).
- 9) T. Kajiyama and H. Kikuchi, *Koubunsh*, 38, 899(1989).
- 10) *Nikkei New Materials*, 52(1990).
- 11) K. Takizawa, H. Kikuchi and H. Fujikake, *応用物理*, 60, 45(1991).
- 12) H. G. Craighead, J. Cheng and S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 22(1982).
- 13) T. Kajiyama, *EID89-103*, 15(1990).
- 14) T. Kajiyama, A. Takahara and H. Kikuch, *Matuda 團研究報告*, 1, 23(1989).
- 15) Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai and T. Gunjima, *Proc. SPIE*, 1257, 2(1990).

14 한국인쇄학회지 제 13 권 제 2 호 1995.

16) Nuno A. Vaz, George W. Smith and G. Paul Montgomery, JR., *Liq. Cryst.*, 146, 1(1987).

17) J. D. Margerum, A. M. Lackner, E. Ramos, K. C. Lim and W. H. Smith, Jr., *Liq. Cryst.*, 5, 1477(1989).

18) T. Fujisawa, H. Ogawa, K. Maruyama, *Japan Disply* '89, 690(1989).

19) D. Nolan, M. Tillim and D. Coates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, 8, 129(1992).

20) George W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 241, 77(1994).