

온도센서로서 액정잉크의 개발

남수용 · 이병직 · *김종원

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

*인천전문대학 화상매체과

(1998년 5월20일 받음, 1998년 6월25일 최종수정본 받음)

Development of thermo-sensor used liquid crystal-polymer composite films

*Su-Yong Nam · Byung-Jik Lee · Jong-Won Kim**

Dept. of Graphic Arts Information, Pukyong National University

*Dept. of Imaging Media Technology, Junior College of Inchun

(Received 20 May 1998, in final form 25 June 1998)

Abstract

Recently the study of the application of liquid crystal in industrial fields has developed rapidly. It is well known that the encapsulated liquid crystal is advantageous than raw liquid crystal for protection of surface pollution. This paper describes a new class of thermal sensor. It is that the liquid crystal polymer composite(LCPC) films consisting of a continuous LC phase embedded in a three-dimensional network of polymer matrix are formed by photopolymerization-induced phase separation. In this works, it has been demonstrated that consist of a 8:2 mixture of chiral nematic liquid crystal and HX-620 has the greatest domain and it was best discoloration.

1. 序 論

액정(liquid crystal)이란 이름 그대로 액체와 같은 유동성과 결정과 같은 이방성(anisotropic)을 가진 열역학적으로 안정한 상(phase)이다. 액체적인 성질과 결정적인 성질을 동시에 겸비할 수 있는 것은 한 개의 분자내에 딱딱한 부분(mesogen)과 유연한 부분(spacer)을 가지고 있기 때문이다. 이와같은 액정에는 그 분자배열에 따라서 크게 3가지로 구분된다. 즉 네마틱

(nematic), 스멕틱(smectic), 콜레스테릭(cholesteric 또는 chiral nematic)액정으로 나눌 수 있다. Fig.1에 3가지 액정의 분자배열 구조를 나타냈다.

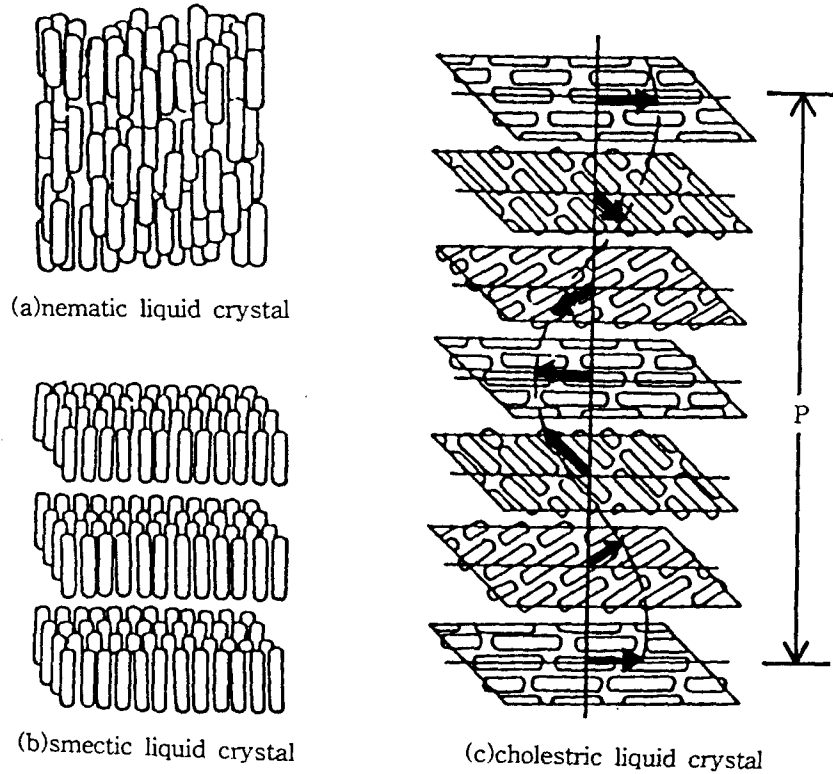


Fig.1. Molecular ordering in various liquid crystals.

네마틱액정의 특징은 분자중심에 관한 병진장거리 질서는 없지만 배향에 관한 장거리 질서를 가지고 있으며 액정중에서 가장 무질서한 상으로서 등방성액체에 가까운 온도에서 나타나는 것이다. 이와같은 네마틱액정은 액정중에서 가장 고온에서 형성되는 것이므로 점도가 낮으며 전계, 자계 등의 외부자극에 의해서 그 분자배열이 쉽게 변화되므로 각종 액정디스플레이(LCD)에 널리 사용되고 있다. 현재 네마틱액정을 사용하고 있는 액정디스플레이에는 TN(twisted nematic), STN(supertwisted nematic), TFT(thin film transistor)-LCD가 있다. 액정분자의 설계에서 말단 시아노기(-CN)를 불소기(-F)로 대용하여 최적화함에 따라서 동화상을 재현할 수 있는 고속응답성(20~50ms)이 가능하게 되었다.

스멕틱액정은 발견된 순서에 따라서 A~H까지 있으며 그 특징은 분자의 측간력이 강하기 때문에 층구조를 이루는 것이다. 스멕틱액정 중에서 광학활성(optical activity)을 가진 분자는 자발분극성이 있으므로 강유전성액정 또는 키랄스멕틱액정이라고 한다. 이것이 액정표시소자에 사용되고 있다.

콜레스테릭액정은 액정이 최초로 발견되었을 때 식물중의 콜레스테롤에서 발견되었기 때문에 그 이름이 부여된 것이다. 콜레스테릭액정의 특징은 층구조를 이루며 각 층마다 분자가 조금씩 비틀려져 나선구조를 이루고 있다는 것이다. 이 층구조가 약 2,000층이 하나의 주기로 되어있으며 이것을 나선핏치(helical pitch)라고 한다. 이 나선핏치가 온도, 전계, 자계, 가스 등의 외부 자극에 의해서 변화되므로 빛의 파장에 따라 선택반사를 발생시킨다. 즉 백색광을 투사하면 특정한 파장을 가진 타원편광이 산란되어 발색을 나타낸다. 산란광 파장 λ_0 는 나선구조의 핏치 P와 광축에 수직방향의 평균굴절율 n에 의해서

$$\lambda_0 = nP \text{ ----- (1)}$$

여기서 P는 온도에 의존하기 때문에 산란광의 색은 온도변화에 따라서 변화한다. 이와같이 콜레스테릭액정의 발색이 온도에 의존하는 특징을 응용한 온도분포나 화상정보의 표시방법이 응용되고 있다.¹⁻³⁾

최근에는 네마틱액정에 광학활성분자를 도입함으로써 콜레스테릭액정과 같은 나선구조를 취한다는 것을 알게된 이후 내광성, 화학적안정성, 광범위한 액정상 등의 면에서 우수한 키랄네마틱액정이 사용되고 있다. 그래서 이와같은 키랄네마틱액정을 마이크로캡슐화⁴⁻⁶⁾하여 각종 온도센서로서 사용되고 있는 몇가지 예를 <Table 1>에 나타냈다. 이것은 국내에서는 전혀 개발되지 않고 외국에서 수입되어 사용되고 있다.

Table 1. Typical applications for microcapsule liquid crystals

temperature range (°C)	applications
-30 ~ 0	frozen food, freezing or thaw indicator.
-10 ~ 0	freeze attention, stored blood.
0 ~ 20	wine label, cold drink, food preservation.
20 ~ 30	advertise plate, thermometer.
25 ~ 45	medical use, jewellery, clothing.
50 ~ 80	hot warning indicator, cooker.
90 ~ 100	boiling point indicator.
100 ~ 250	industrial use, overheating prevention.

본 연구에서는 상기와 같은 키랄네마틱액정을 이용하여 국내에서 처음으로 온도센서 개발을 연구목적으로 하였다.

2-2. 마이크로캡슐 제작

본 연구에서는 먼저 종래의 방법으로 문헌¹⁾을 참고로하여 액정마이크로캡슐법에 의한 온도센서를 개발하기 위해서 실험을 하였다. 실험방법은 다음과 같다. 혼합액정 8g과 클로로포름용액 2g을 혼합한 후, 젤라틴 10%수용액 15ml, 아라비아고무 10%수용액 15ml를 혼합한 후, 약 2,000rpm으로 교반하여 유화 분산시켰다. 유화시간은 5분, 유화온도는 40℃였다. 유화후, 40℃의 증류수 60ml를 첨가하여 전체를 희석하고, 다시 3분간 교반하여 10% 초산을 가해 혼합액의 pH를 4.0으로 조절하였다. 40℃의 증류수 100ml를 첨가하여 전체 양을 200g으로 조절하고, 30% 포르말린 1ml를 떨어뜨려 30분간 교반하였다. 교반이 완료된 뒤, 혼합용액을 5℃로 냉각시켰다. 젤라틴 경화를 완성시키기 위해서 10% 수산화나트륨 수용액을 투입하여 24시간 동안 실온에 방치하여 캡슐을 완성시켰다.

이 과정을 Fig.3에 나타냈다.

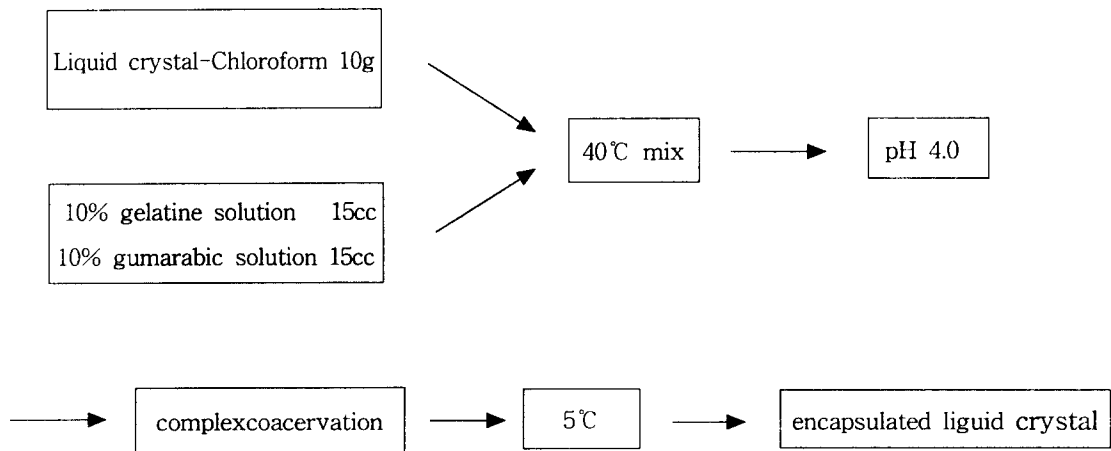


Fig.3. Forming of encapsulated liquid crystal.

2-3. 액정-고분자복합막 제작

Fig.2와 같은 관능기간 거리가 서로 다른 3가지 UV경화형 모노머를 이용하여 액정-고분자복합막을 제작하였다. 관능기간 거리가 서로 다른 3가지를 선택한 이유는 고분자매트릭스내에 액정이 이루는 채널의 크기에 따른 변색효과를 검토하기 위해서이다.

먼저 광중합개시제 5wt%를 고온(55℃~65℃)에서 완전히 용해시킨 다음, 액정과 관능기간 거리가 가장 긴 모노머 HX-620과의 비율을 각각 5:5, 7:3, 8:2로 혼합하여 완전히 투명한 등방성액체로 될 때까지 교반 한 후에 시료로서 사용하였다. 또한 산소에 의한 UV중합 장애를 방지하기 위해서 두장의 글래스사이에 스페이서로 일정한 두께(10μm)를 유지시켜 샌드위치한 후

에 고압수는 UV램프(120W)로 약 10분간 조사하여 복합막을 제작하였다.

그 외의 다른 2가지 모노머에 대해서는 HX-620의 실험결과, 액정과 모노머의 비가 8:2일때가 온도에 따른 변색특성이 가장 우수했기 때문에 이 비율에 대해서만 실험을 하였다.

제작한 복합막의 온도에 따른 변색특성을 검토하기 위해서는 핫스테이지가 부착된 현미경이 필요했기 때문에 핫스테이지를 제작하여 편광현미경에 부착시켜 변색특성을 검토하였다. 변색특성과 복합막의 내부구조 관계를 검토하기 위해서 액정을 추출한 다음 단면을 SEM으로 촬영하였다.

3. 結果 및 考察

액정을 마이크로캡슐화하여 온도센서로서 활용하기 위하여 Fig.3과 같은 종래의 방법으로 마이크로캡슐을 제조한 결과를 편광현미경으로 관찰한 사진을 Fig.4에 나타냈다. 이 캡슐과 PVA의 비를 5:5로 혼합하여 스크린(150mesh/inch)인쇄한 결과를 Fig.5에 나타냈다. 이 인쇄물은 저온에서는 불투명한 상태에서 온도를 올리면 적색을 나타내지만 액정본래의 변색특성인 R→G→B순으로 변색되지는 않았다.



Fig.4. Encapsulated liquid crystals.



Fig.5. Printing of encapsulated liquid crystals.

그래서 우리들은 보다 간단한 방법으로 온도에 따른 변색특성이 양호한 액정잉크를 제작하는 방법이 없을가 여러 가지로 검토해 본 결과 LCPC(liquid crystal polymer composite) film을 생각하였다. 즉 고분자매트릭스에 액정을 연속상(domain)으로 존재하게 함으로써 액정분자들은 안정하게 보호된다고 할 수 있다. LCPC의 메카니즘^{7, 10)}을 Fig.6에 나타냈으며 이것은 모노머가 UV조사에 의해 중합이 시작되어 상분리가 진행된다는 것을 보여주고 있다.

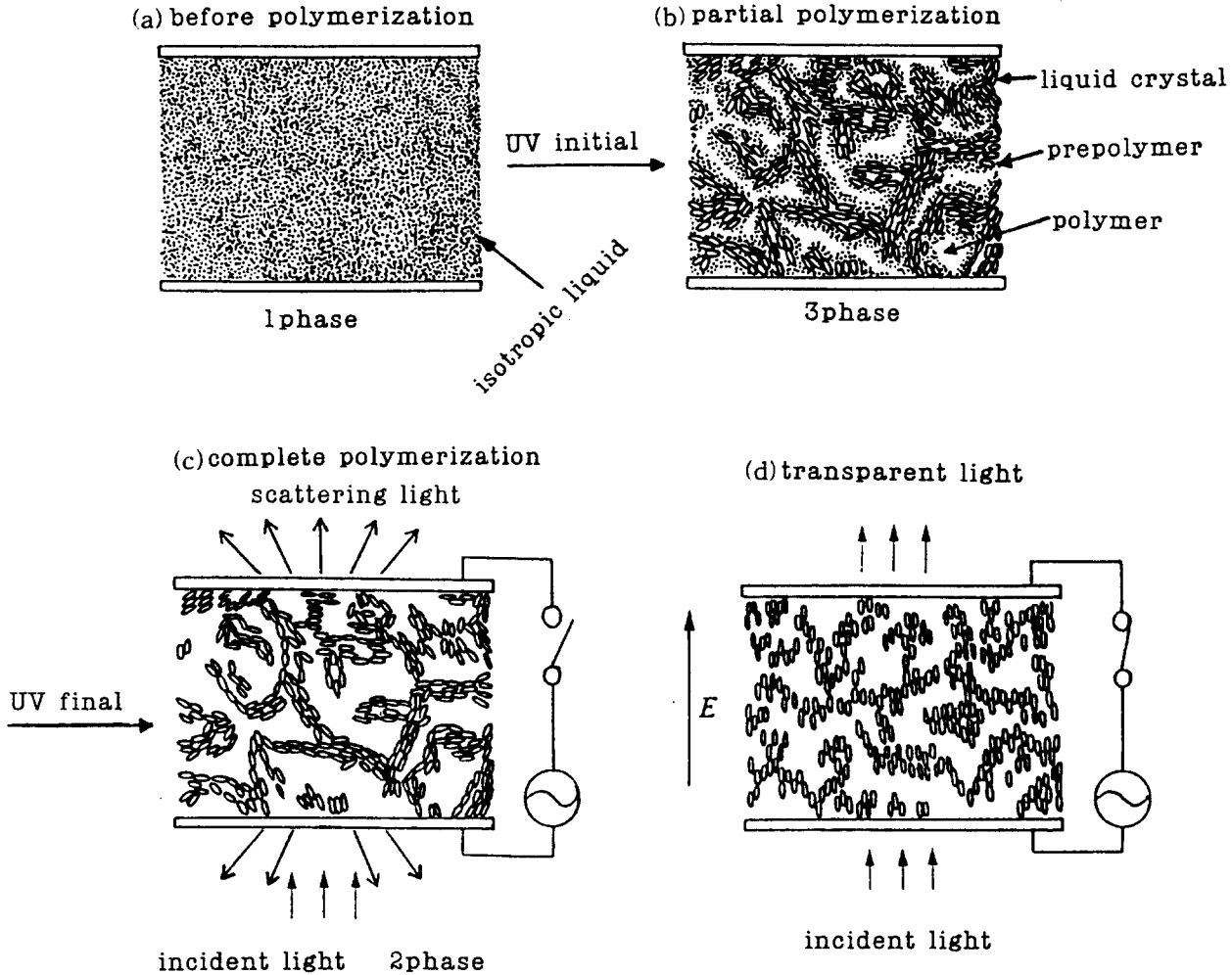


Fig.6 . Diagram showing photopolymerization-induced phase separation process.

이것을 좀더 구체적으로 설명하면 먼저 투명전극이 부착된 한 장의 ITO(indium tin oxide)glass에 두께를 조절하기 위해서 10 μ m 정도의 스페이서를 분산시킨 후, 액정과 모노머를 일정한 비율로 혼합하여 등방성상태로 완전히 용해시킨 혼합용액을 글래스위에 넣고 다른 한 장의 글래스로 샌드위치시켜 공기로부터 래디컬중합 장애를 방지한다. 이때는 Fig.5(a)와 같은 상태로 등방성액체로 한가지 상으로 존재한다. 여기에 UV를 조사하게 되면 (b)와 같이 모노머의 중합에 의해서 상분리가 시작된다. 그래서 일부 중합된 폴리머, 미중합 프리폴리머, 액정으로 3가지상이 공존하게 된다. 그리고 여기에 UV를 계속해서 조사를 하게 되면 (c)와 같이 모노머의 중합이 완료되어 폴리머와 액정 두 개의 상이 존재하게 된다. 이때 액정은 폴리머의 영향을

받아 랜덤하게 배향되어 있기 때문에 빛을 강하게 산란시킨다. 여기에 (d)와 같이 일정한 전압을 인가하게 되면 액정의 프리데릭스전이(Freedericksz transition)의 하나인 유전율이방성에 의해 액정분자는 전계방향으로 배열되어 복합막은 불투명 상태에서 투명한 상태로 변하게 된다. 이것이 액정-고분자복합막의 원리이다.

상기와 같은 원리를 이용하여 네마틱액정 대신에 분자배열이 전혀 다른 키랄네마틱액정을 사용하여 온도에 따라서 나선피치를 변화시키는 것이 가능한지를 검토하였다.

여기에서 먼저 경화성이 빠르고 유연한 고분자매트릭스를 얻을수 있는 UV중합형모노머를 매트릭스재료로 선택하였다. 우선 액정과 모노머의 혼합에 따른 상분리거동을 검토하기 위하여 액정과 모노머의 비를 5:5, 6:4, 7:3, 8:2로 하여 등방성상태에서 서서히 온도를 내리면서 측정하였다. 그 결과를 Fig.7에 나타냈다.

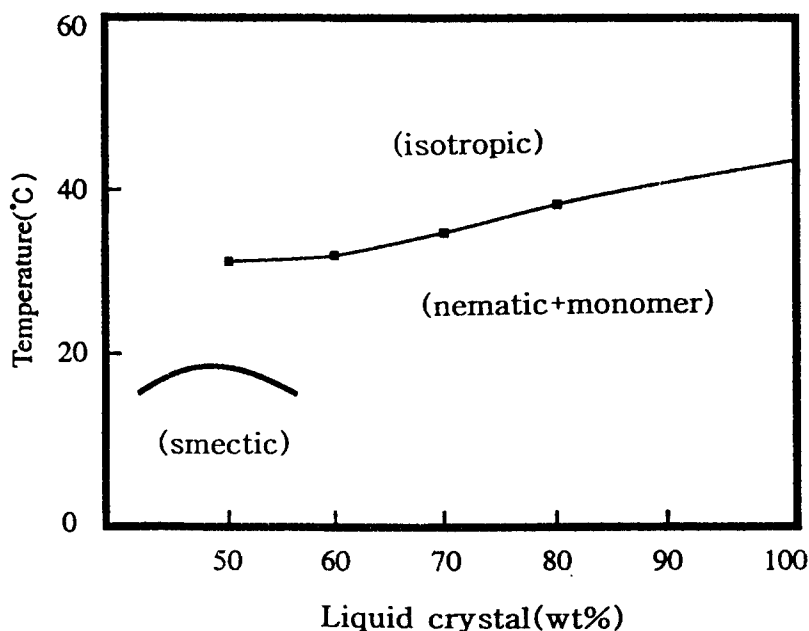


Fig.7. Phase diagram for LC-monomer mixtures.

순수 키랄네마틱액정의 상전이온도는 그 물질고유의 값을 취하지만, 여기에 모노머가 혼합되면 모노머가 불순물로서 작용하기 때문에 상전이온도가 저하하게 된다. 이것은 응고점강하곡선에서 쉽게 볼 수 있는 거동이다. 이와같은 결과로서 보다 균일한 상분리효과를 얻기 위해서는 등방성상태에서 UV중합을 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

우리들은 이전에 액정-고분자복합막(LCPC film)으로 네마틱액정을 이용하여 새로운 디스플레이제작을 검토한 경험이 있기 때문에 어느정도의 기본 노하우는 가지고 있었다. 그래서 이 액

정-고분자복합막으로 액정잉크 제조에 착수하였다. 여기에 사용한 UV경화형 모노머로서는 폴리머화 하였을 경우, 망목구조(network structure)가 다르게 되므로 유연성이 다를 것이라고 생각하여 관능기간 거리가 서로 다른 3종류의 모노머를 선택하였다.

먼저 우리들은 이전의 연구에서 HX-620에 대해서 동적점탄성률(dynamic visco-elastic modulus)을 측정해 본 결과 상당히 유연성이 풍부하다는 것을 알 수 있었기 때문에 먼저 이것에 대해서 실험했다. 모노머와 액정의 비율을 5:5, 7:3, 8:2에 대해서 복합막을 제작하여 온도변화에 따른 변색특성을 검토하였다. 그 결과 5:5 및 7:3으로 제작한 복합막은 온도변화에 따른 변색특성이 나타나지 않았으나, 8:2에 대해서는 양호한 변색특성이 나타났다. 그 결과를 Fig.8에 나타냈다. 온도에 따라서 순수 액정과 마찬가지로 red→green→blue순으로 나타남을 알 수 있다.

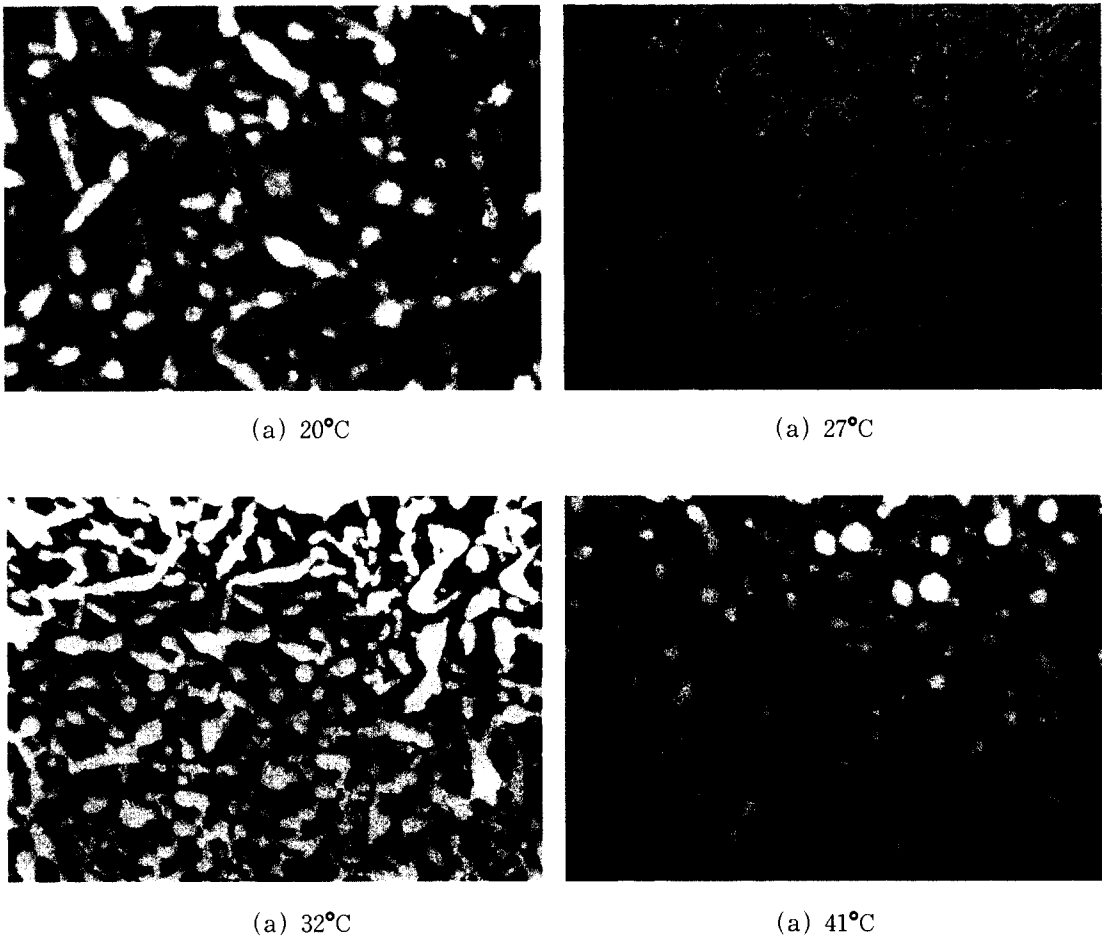


Fig.8. The color changes of LC:HX-620(8:2) at various temperatures.

그래서 다른 2종류의 모노머에 대해서도 액정과 모노머의 비를 8:2로 결정하여 복합막을 제작하였다. 이들의 복합막에 대해서 편광현미경에 핫트스테이지를 부착하여 온도에 따른 변색특성을 관찰하여 그 결과를 Fig.9에 나타냈다.

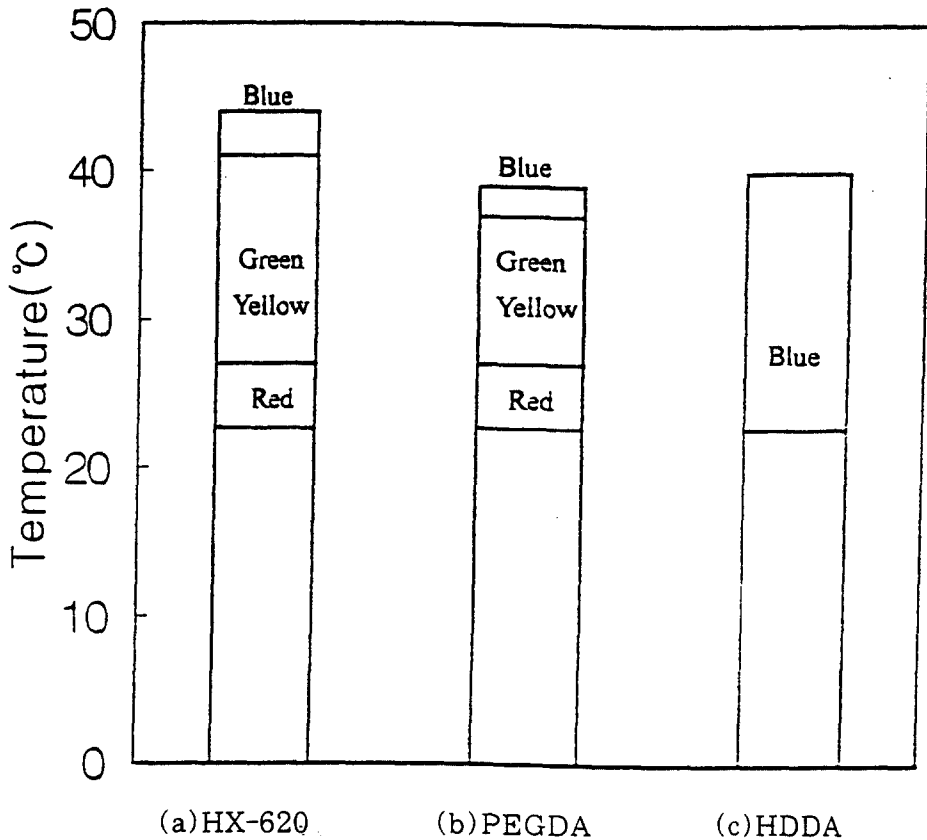
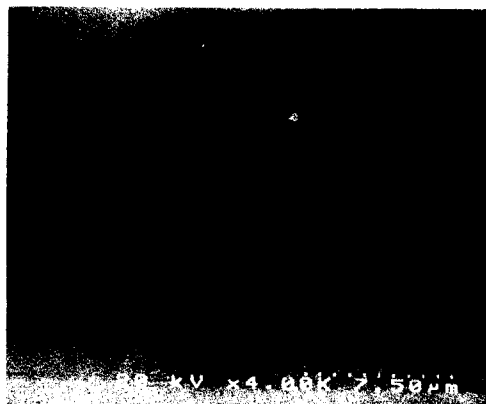
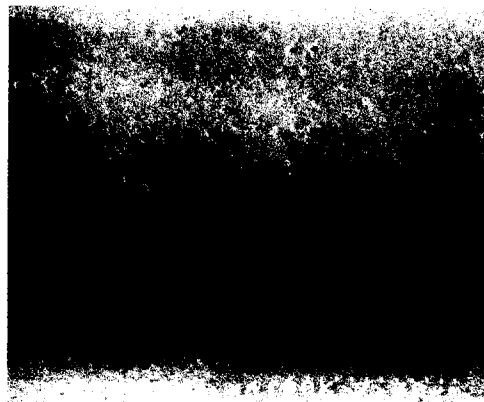


Fig.9. Discoloration properties of (a)HX-620, (b)PEGDA and (c)HDDA.

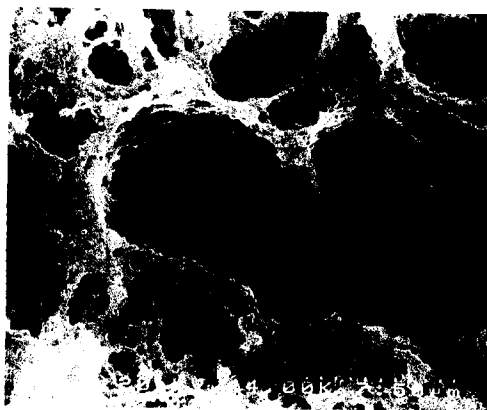
HX-620이 변색특성이 가장 양호하고 그 다음에는 PEGDA라는 것을 알 수 있다. 그리고 HDDA는 온도에 따른 변색특성이 나타나지 않았다. 이들의 결과를 고찰하기 위해서 복합막의 내부구조를 파악하는 것이 중요하기 때문에 액정을 에탄올(55~60℃)로 추출한 후에 전자현미경(SEM)으로 그 단면을 촬영해 보았다. 먼저 HX-620에 대해서 액정과 모노머의 비율을 5:5, 7:3, 8:2에 대한 결과 및 PEGDA 및 HDDA의 8:2에 대한 결과를 Fig.10에 나타냈다.



(a)HX-620(5:5)



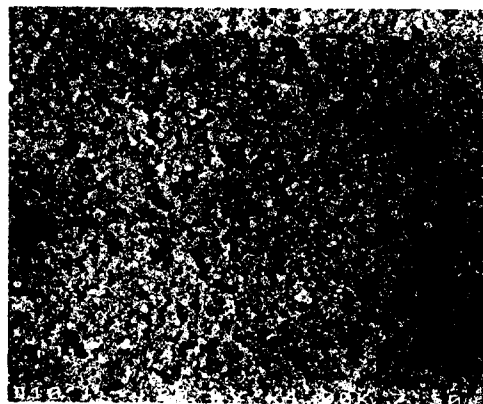
(b)HX-620(7:3)



(c)HX-620(8:2)



(d)PEGDA(8:2)



(e)HDDA(8:2)

Fig.10. SEM pictures showing network structures of (a)HX-620, (b)PEGDA and (c)HDDA.

HX-620의 5:5와 7:3에서는 액정이 차지하는 채널의 크기가 상당히 작기 때문에 액정분자가 외부자극에 의해서 응답할 수 없는 상태이므로 온도에 의해 변색특성이 나타나지 않는다고 생각된다. PEGDA의 경우는 HX-620과 마찬가지로 액정채널의 크기가 어느정도 있으나 HDDA의 경우는 상당히 조밀한 망목구조로 형성되어 있다는 것을 알 수 있다. 이 결과로써 조밀한 망목구조내에서는 온도변화에 따라서 키랄네마틱액정이 나선구조를 변화시킬 수 없기 때문에 변색특성이 나타나지 않는다고 생각할 수 있다. 그래서 정확한 액정채널(망목구조)의 크기가 어느 정도가 가장 변색특성이 양호한가에 대해서는 앞으로 좀더 연구해 보아야 알 수 있지만, 현재로서는 이것이 큰폭이 우수하다는 결과가 얻어졌다.

4. 結 論

액정-고분자복합막을 이용하여 온도센서를 개발하는 것을 목적으로 하여 실험해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 복잡한 액정 마이크로캡슐화 방법을 채택하지 않아도 온도센서를 제작할 수 있다는 것을 알았다.

2) 액정-고분자복합막을 제작할 때 UV경화형 모노머는 관능기간 거리가 먼 것이 우수한 변색특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

3) 액정-고분자복합막을 이용하여 온도센서를 제작하면 액정 마이크로캡슐을 피인쇄체에 인쇄하고자 할 때 사용해야하는 바인더는 사용하지 않아도 된다. 왜냐하면 UV경화형 모노머의 접착성이 양호하기 때문이다. 또한 액정 마이크로캡슐의 경우는 그 크기를 균일하게 조절하는 것은 상당히 어려우며, 아주 미립자로 제작하기는 불가능하기 때문에 낮은 스크린메쉬(90~150line/inch)를 선택해야 하지만, 액정-고분자복합재료를 이용하면 일반적으로 정밀인쇄에 사용되는 고메쉬(~350line/inch)를 사용할 수 있다.

Reference

- 1) W. E. Woodmansee, *Appl. Optics*, **7**, 1721(1968).
- 2) C. F. Augustine, *Electronics*, **41**, 118(1968).
- 3) J. R. Hanson, *Trans*, ED-15, 896(1968).
- 4) S. Kubo and H. Arai, *Publication of Chiba University*, **21**, 163(1970).
- 5) E. Onotera, *Japan Printer*, **55**, 3(1972).
- 6) M. Ueta, H. Hori, B. Katou, and S. Arima, *Japan Printer*, **55**, 11(1972).
- 7) A. V. Nuno, W. S. George, and G. P. Montgomery, *Liquid Crystals*, **146**, 1(1987).

한국인쇄학회지 제16권 제1호 1998.

- 8) G. Chidichimo, G. Arabia, and A. Golemme, *Liquid Crystals*, **5**, 1443(1989).
- 9) H. Takatsu, *J. of the Japaness Society of Printing Science and Tech.*, **33**, 166(1996).
- 10) S. Y. Nam and Y. Otsubo, *J. of the Korean Printing Society*, **14**, 101(1996).