

콜레스테릭 액정의 Planar 배열과 선택 반사 특성에 관한 연구

정갑하 · 서인선 · 이몽룡 · 최석원 · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술연구센터

(2009년 12월 30일 접수, 2010년 3월 12일 수정, 2010년 3월 12일 채택)

Study on Planar Orientation and Selective Reflection of Cholesteric Liquid Crystals

Gapha Jung, Inseon Seo, Mongryong Lee, Suk-Won Choi, and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display,

Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received December 30, 2009; Revised March 12, 2010; Accepted March 12, 2010)

초록: 선택 반사를 보이는 콜레스테릭 액정의 planar 배열과 선택적 반사 효율과의 연관성에 대하여 FTIR spectroscopy를 이용하여 정량적으로 조사하였다. Cholesteric liquid crystal(CLC) 내 planar 배열이 잘 유도될수록 선택 반사율이 높아짐을 알 수 있었고, 배향막을 사용하지 않고 shear force 효과에 의해서만 planar 배열을 유도할 수 있었지만 완전한 planar 배열을 유도하기 위해서는 배향막을 사용하는 것이 효과적이었다.

Abstract: FTIR spectroscopy has been employed in order to quantitatively investigate the relationship between planar arrangements and selective reflectance of cholesteric liquid crystals. It was found that the selective reflection was enhanced as the amount of planar arrangements in cholesteric liquid crystals increased. Although the planar arrangements of cholesteric liquid crystals can be induced only by the shear force effect, it was more effective to use the alignment layer to obtain the perfect planar arrangements.

Keywords: cholesteric liquid crystals, planar arrangement, selective reflection, FTIR.

서 론

콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal, CLC) 또는 카이랄 네마틱 액정(chiral nematic liquid crystal)은 네마틱(nematic) 액정에 주기적 나선구조를 유도하는 카이랄 도판트(chiral dopant)가 첨가된 액정으로, 네마틱 액정의 director가 나선 축을 따라 꼬이면서 층을 이루며 배열한 나선형의 구조를 가진다. CLC는 나선 축 방향이 배열된 형태에 따라 3가지의 구조로 나누어지는데, 기관 표면에 대하여 CLC 나선 축들이 수직으로 배열된 경우를 planar, 기관에 수평일 때를 homeotropic(vertical), 그리고 나선 축들이 random하게 배열된 형태를 focal conic 구조라고 한다. 이 가운데 CLC 배열이 planar 구조를 이루었을 때는 나선의 꼬인 방향과 반복구조의 피치(pitch, p)에 따라 빛을 선택적으로 반사하는 고유한 특성을 가지고 있다.¹⁻⁴ CLC에 입사하는 빛을 회전 방향이 서로 반대인 두 개의 원편광 빛의 합으로 표시할 때 CLC의 꼬인 구조와 같은 방향의 원편광 빛은 반사되고 반대 방향의 원편광 빛은 투과하는 특성을 가진다. 이때, 반사되는 빛의 파장 λ 는 액정의 평균 굴절률 \bar{n} 과 CLC 피치의 곱으로 $\lambda = \bar{n} \times p$ 표시되므로, 피치를 다양하게 가지는 CLC를

제조하면 반사되는 빛의 파장 영역이 넓은 필름을 얻을 수 있다.⁵⁻¹¹

TFT-LCD의 문제점 중 하나인 휘도 향상 문제를 해결하기 위하여 CLC의 선택 반사 특성을 이용하면 빛의 재활용을 통하여 LCD의 휘도를 향상시킬 수 있어 CLC를 사용한 반사형 편광 필름 제조에 많은 관심이 모이고 있다.¹²⁻²⁰ 반사형 편광 필름은 투과되는 편광을 제외한 나머지 빛을 흡수하지 않고 반사하는데, 이때 반사된 빛은 LCD 내부에서 재반사되며 그 편광 특성이 변하여 다시 필름으로 입사될 때 투과하게 되어 휘도가 향상되는 것이다. CLC 선택 반사에서 회전 방향이 서로 반대인 두 개의 원편광 빛 중 CLC의 꼬인 구조와 같은 방향의 원편광 빛만 반사되므로 선택 반사율은 이론적으로 50%가 되어야 하는데, CLC를 이용한 편광 필름 제조 공정에 따라 50%에 이르지 못하는 선택 반사율을 보이는 경우가 있다. 본 연구에서는 CLC의 planar 배열이 유도되는 현상과 planar 배열에 따른 선택 반사의 효율에 대하여 FTIR spectroscopy를 이용하여 정량적으로 조사하였다.

실 험

본 연구에서 사용된 CLC는 Merck사의 네마틱 혼합 액정인 E7과 카이랄 도판트(chiral dopant)인 BASF사의 RI011을 95:5 비율

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

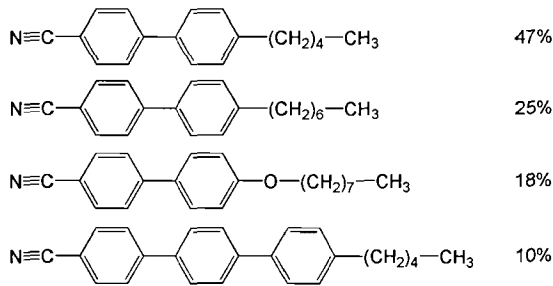


Figure 1. Chemical structure of E7 (nematic LC).

(wt%)로 70 °C에서 혼합하여 사용하였다(Figure 1). 액정 배향을 유도하기 위한 고분자 배향막으로는 Nissan의 polyimide 7492 K를 사용하였으며, ITO가 코팅된 유리 기판 위에 polyimide 용액을 스핀 코팅(3000 rpm, 30 sec)하고 90 °C에서 15분 동안 건조시킨 후, 235 °C에서 다시 40분 동안 가열하여 이미드화 반응을 진행시켰다. 이렇게 기판 위에 입혀진 polyimide 필름은 러빙기(rubbing machine)를 이용하여 일정 조건으로 3회 러빙하였다. 액정 셀(cell)은 유리 기판 2장을 겹쳐 4.75 μm의 cell gap을 갖는 빈 셀(empty cell)을 제작한 후 액정을 모세관 효과를 이용하여 주입하고 epoxy를 이용하여 sealing하였다. 액정 주입시 모세관 효과에 의하여 유도된 shear force 때문에 형성되는 planar 구조들은 셀을 액정의 상전이 온도 (nematic to isotropic transition temperature, T_{NI})인 58 °C 이상에서 30분간 유지한 후 상온으로 냉각하여 random 구조의 CLC 셀로 제조하였다. E7 액정 분자에 포함되어 있는 C≡N 그룹 진동 운동에 수반되는 transition dipole의 방향을 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer로 측정하여 액정 셀 내에 주입된 CLC의 배열 형태를 조사하였고, CLC의 특정 파장에서의 선택 반사율은 Jasco V570 UV/Vis spectrometer로 측정하였다.

결과 및 토론

Planar 구조로 배열된 CLC에 전기장을 인가하였을 때 CLC 배열이 전기장의 크기에 따라 planar에서 random 또는 homeotropic하게 변화하는 것을 FTIR spectroscopy를 이용하여 볼 수 있다. 55 V의 전압이 CLC 층에 인가되면 planar 구조의 CLC 배열이 무너지면서 random 배열의 focal conic 구조로 변화하고, 더 큰 전압(175 V)이 가해지면 homeotropic 배열로 변화하는 것을 알 수 있다(Figure 2). E7 네마틱 액정의 말단에 붙어 있는 C≡N 그룹의 신축 진동 운동은 액정 축과 평행하게 움직이면서 분자 내 다른 그룹 진동 운동들과 분리되어 있어, 2226 cm⁻¹에서 나타나는 infrared(IR) 흡수 피크는 액정 director의 측정에 많이 사용된다.^{21,22} 진동 운동의 IR 흡수 피크 세기는 $[I] = (M \cdot E)^2 \cdot \cos^2 \alpha$ 로 나타낼 수 있는데, M 은 분자 진동 운동의 transition dipole, E 는 IR beam의 electric field이며, α 는 electric field와 transition dipole moment가 이루는 각을 의미한다. FTIR spectrometer로 CLC 셀을 측정할 때, Figure 2에서 보듯이 IR beam은 항상 기판과 평행하게 입사하게 되므로 CLC의 배열 상태에 따라 IR beam의 electric field와 C≡N 그룹 진동 운동 dipole moment가 이루는 각이 달라진다. CLC가 planar 배열을 하고 있을 때는 기판과 E7 액정 축이 평행을 이루어 α 값이 작아지므

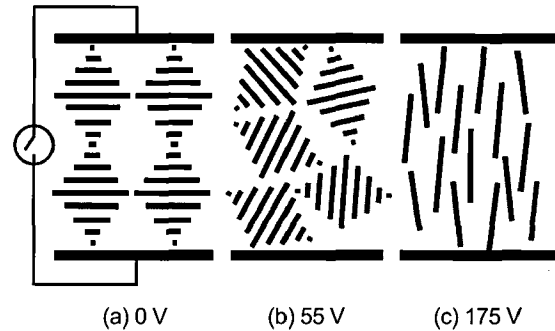
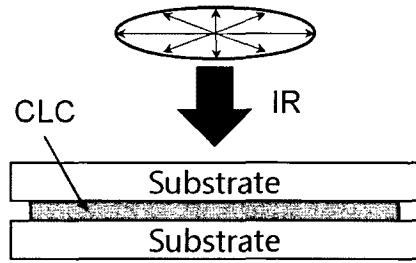


Figure 2. Schematic models of different arrangements in CLC cell with electric field applications: (a) planar; (b) focal conic (random); (c) homeotropic(vertical) structures.

로 C≡N 진동 운동 흡수 피크의 세기는 최대값을 가지게 되며, 전기장을 걸어 유도한 homeotropic 배열 즉 vertical 경우는 α 가 90°에 접근하여 흡수 피크 세기가 0이 되어야 하고, 액정이 random 배열을 가지는 경우는 이 두 가지 배열 상태 사이의 값을 나타내게 된다.

CLC로 제조한 액정 셀에 각각 다른 크기의 전기장이 걸렸을 때 FTIR 스펙트럼을 구해서 Figure 3(a)에 C≡N 신축 운동 영역 부근만 나타내었다. CLC가 planar 배열을 했을 경우 C≡N 피크 세기가 0.42로 가장 크게 나타났고, 55 V 전장이 걸렸을 때는 focal conic 배열로써 피크 세기가 0.25, 그리고 175 V 경우 homeotropic 배열을 하여 0.08의 피크 세기를 보여주었다. 하지만, homeotropic 배열의 경우 E7 액정의 director와 C≡N transition moment 방향이 정확하게 일치한다면 흡수 피크의 세기가 0이 되어 IR 피크가 나타나지 않아야 하는데, C≡N transition moment 방향이 E7 액정의 축 방향에서 약 20° 정도 틀어져 있기 때문에 $\alpha=70^\circ$ 이어서 피크가 나타나는 것으로 여겨진다.^{23,24} FTIR 실험에 사용하였던 동일한 CLC 셀들을 사용하여 선택 반사율을 UV/Vis spectrometer를 사용하여 측정하였다. Figure 3(b)의 반사 스펙트럼은 CLC 셀에 전기장을 인가하여 CLC의 배열 구조를 변화시켰을 때 셀을 투과하지 못하고 반사되는 가시광 영역의 빛을 적분구(integrating sphere)를 이용하여 측정한 결과이다.

액정의 배열이 homeotropic 구조를 갖는 경우에는 선택 반사 현상이 나타나지 않기 때문에 모든 빛이 CLC를 투과하는 것을 볼 수 있으며, focal conic 구조에서는 CLC의 random 배열로 인해 일부 빛이 산란되어 투과하지 못하는 것을 볼 수 있다. 그리고 planar 구조였을 때는 CLC 나선 구조의 피치에 해당하는 영역인 625 nm 부근에서 50%의 선택 반사 현상을 나타내었다. 이와 같이 선택 반사를 일

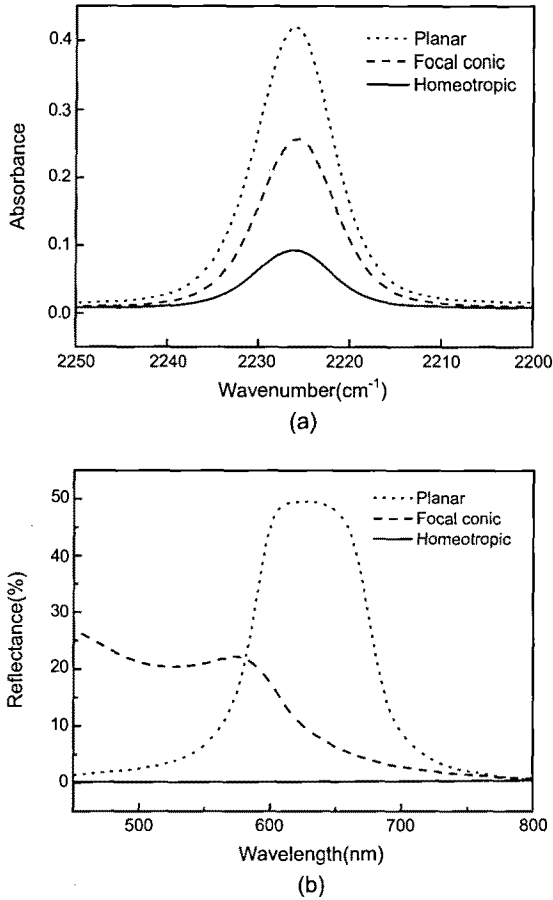


Figure 3. CLC cells with electric field applications: (a) FTIR spectra of C≡N stretching region; (b) reflection spectra.

으키는 CLC planar 구조의 경우, FTIR spectrometer를 이용하여 CLC 나선 구조의 배열 상태를 확인할 수 있을 뿐만 아니라 CLC 내 planar 구조의 정량적 정보 및 완성도를 측정할 수 있어 UV/Vis 선택 반사율에 대한 분자 차원에서 설명이 가능하리라 본다.^{25,26}

온도에 따른 CLC의 선택 반사율 변화를 UV/Vis spectrometer로 조사하고 FTIR을 이용하여 CLC planar 배열 상태의 흐트러진 정도를 측정하였다. E7을 사용하여 planar 배열의 CLC 셀을 제조한 경우, 58 °C 이하에서 액정 상태를 유지하고 있음에도 불구하고 온도가 증가함에 따라 선택 반사율이 줄어들고 반사되는 빛의 파장이 짧아지는 것을 Figure 4(a)에서 볼 수 있다. 선택 반사의 파장 영역이 온도가 올라감에 따라 점점 짧은 파장 쪽으로 이동하는 것은 높은 온도에서 카이랄 도판트 R1011의 helical twist power가 강해져 CLC 나선 구조의 pitch가 짧아지기 때문이다.²⁷ 액정 온도가 등방상으로 전환되는 온도에 근접한 55 °C에서도 선택 반사를 유지하는 것은 CLC가 계속 planar 구조를 유지하는 것을 의미한다. 하지만, 선택 반사율이 상온에 비하여 현저히 떨어지는 것으로부터 액정 배열이 흐트러져 완전한 planar 구조를 유지하지 못하게 된 것을 알 수 있다. CLC 셀 내 액정 분자들의 배열에 관하여 정량적인 정보를 얻을 수 있는 Figure 4(b)의 FTIR 실험 결과를 보면, 상온에서는 C≡N 흡수 피크 세기가 0.42로 4.75 μm 두께의 셀 내 모든 액정들이 기판에 평행하게 배

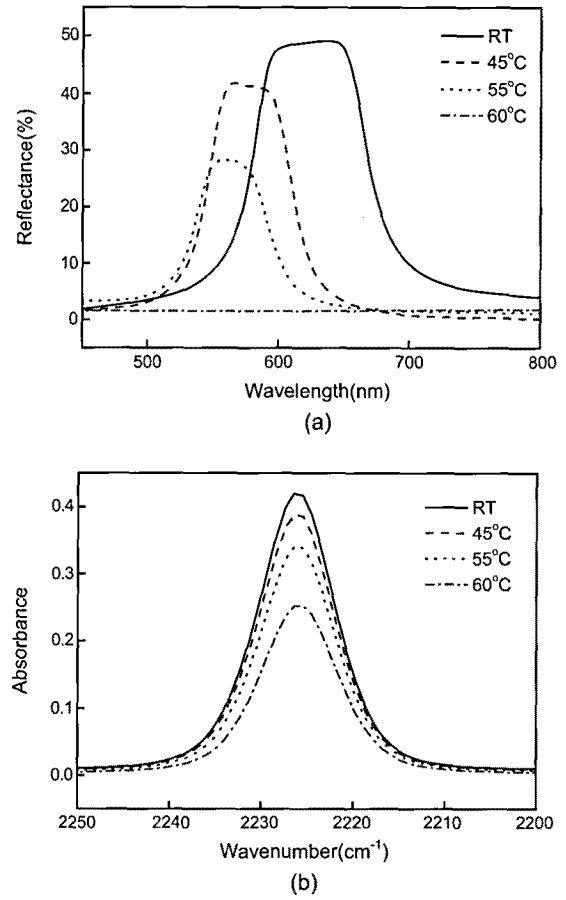


Figure 4. CLC cells with polyimide alignment layer at different temperatures: (a) reflection spectra; (b) FTIR spectra of C≡N stretching region.

향을 한 planar 상태인 것을 의미하는데, 온도가 증가하면서 피크 세기가 점점 감소하다가 액정들이 등방상으로 변한 60 °C에서는 Figure 3(a)의 focal conic 상태에서와 같이 random 배열의 피크 세기인 0.25로 줄어든 것을 보여준다. 이는 네마틱 액정의 경우에 온도가 T_{NI} 에 가까워질수록 액정 배열이 흐트러져 액정 축이 뒤틀리는 현상이 나타나는 것과 같이,²⁸ CLC에서도 T_{NI} 에 접근할수록 CLC 나선 구조를 구성하는 액정들의 배열이 흐트러지며 planar 구조를 더 이상 유지할 수 없기 때문에 여겨진다. 그러므로, 온도가 올라갈수록 기판과 평행하던 액정 축이 뒤틀려서 CLC 나선 형태가 무너지면서 planar 구조를 유지할 수 없어 infrared 흡수 피크가 줄어들고 선택 반사율이 줄어드는 것이다.

CLC의 planar 구조 형성에 미치는 배향막의 영향을 알아보기 위하여 CLC 셀을 제조할 때 polyimide 배향막을 리빙하여 사용한 경우와 리빙하지 않은 경우를 비교하여 조사하였다. 셀의 기판 사이로 모세관 효과에 의하여 액정이 주입될 때 나타나는 shear force에 의해 CLC의 planar 배열이 유도되는 것은 리빙하지 않은 배향막을 사용할 때 뿐만 아니라 배향막 없이 유리 기판만으로 이루어진 CLC 셀을 제조할 때도 볼 수 있었다. 하지만, Figure 5(a)에서 보듯이 리빙하지 않은 배향막으로 제조한 셀의 경우 infrared C≡N 흡수 피크 세기가 0.35로 리빙한 배향막을 사용한 경우의 피크 세기 0.42에 비하여 작게 나

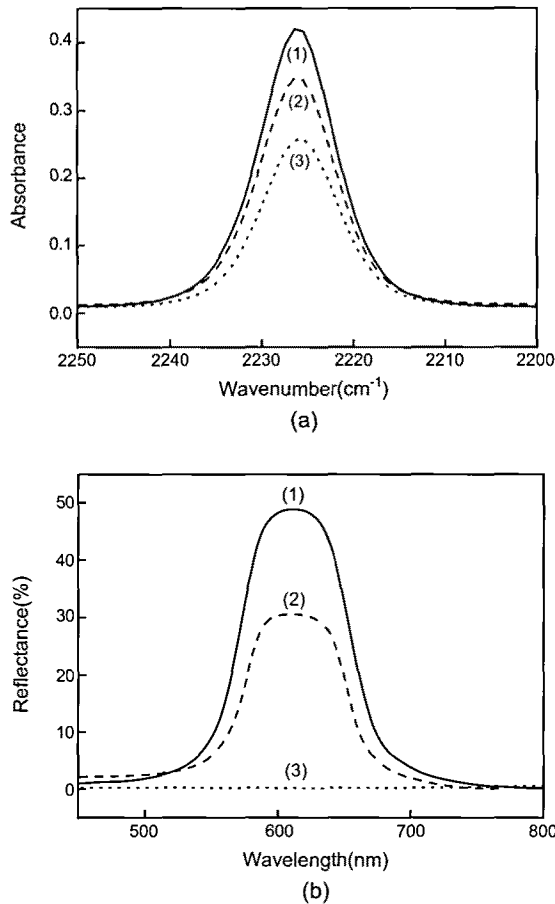


Figure 5. (a) FTIR spectra; (b) reflection spectra of CLC cells: (1) with rubbed polyimide alignment layer, (2) with non-rubbed polyimide alignment layer, (3) with non-rubbed polyimide alignment layer after heating.

오는데, 이는 러빙한 polyimide 배향막을 사용하지 않고 CLC 셀을 제조하면 CLC의 완전한 planar 배열을 유도할 수 없는 것을 의미하는 것이다. 그러므로, Figure 5(b)의 CLC 셀의 선택 반사 실험에서도 러빙한 배향막을 사용한 셀의 경우는 CLC가 모두 planar 구조를 형성하여 50%의 선택 반사율을 보여주는 반면 shear force에 의해서만 planar 구조를 유도한 경우인, 러빙하지 않은 배향막을 사용한 셀에서는 선택 반사가 불완전한 30%의 반사율을 보여주었다. 액정 주입 시 수반되는 shear force에 의한 planar 구조 유도 효과를 제거하기 위해 CLC 셀을 T_N 이상으로 온도를 올려 등방상으로 만든 후 온도를 낮추어 다시 액정 상태를 유도하였다. 러빙한 polyimide 배향막을 사용한 셀의 경우는 C≡N 피크 세기와 선택 반사율이 온도를 변화시키기 전후에 변화가 없는데 반하여 러빙하지 않은 배향막을 사용한 셀의 경우는 C≡N 피크 세기가 0.35에서 0.25로 줄었으며 선택 반사가 전혀 나타나지 않았다. CLC의 planar 배열이 shear force에 의해서만 유도된 경우인, 러빙하지 않은 배향막을 사용한 셀에서는 액정이 등방상으로 변화하다가 CLC 액정 상으로 돌아올 때 planar 구조를 다시 형성하지 못하고 focal conic 구조로 존재하기 때문에 C≡N 피크 세기가 random 배열일 때의 0.25 값을 가지며 선택 반사가 일어나지 않는 것이다. 온도를 올려 액정 상이 사라지면 없어지는 shear force 효과

와는 다르게 배향막의 러빙에 의하여 planar 구조가 유도되는 효과는 계속해서 유지되는 것을 러빙한 배향막을 사용한 셀의 실험 경우에서 볼 수 있다.

CLC 내에 planar 구조가 전혀 없을 때, 즉 선택 반사율이 0% 경우 C≡N 흡수 피크 세기가 0.25이고, CLC가 완벽한 50% 선택 반사율을 보여줄 때, 즉 planar 구조가 100% 존재할 때의 C≡N 피크 세기가 0.42이므로 FTIR 실험의 C≡N 피크 세기를 이용하면 CLC 내에 포함된 planar 구조의 양을 정량적으로 계산할 수 있고 CLC의 선택 반사가 불완전하게 나타나는 현상을 설명할 수 있다. 그 예로 불완전 선택 반사를 보여주는 러빙하지 않은 배향막으로 제조한 셀의 경우 C≡N 피크 세기가 0.35로 관찰되는데 이는 CLC 내에 planar 구조가 59% 존재하는 것을 의미하며, 이 결과는 동일 셀의 선택 반사율이 이론적 50% 값에 미치지 못하는 30%로 나타난 것과 잘 일치한다.^{25,26} 그러므로, CLC 선택 반사에서 반사율은 CLC 내 planar 구조의 양에 비례하여 나타나며, 이론적 선택 반사율 50%에 미치지 못하는 이유는 CLC 내에 planar 구조가 제대로 유도되지 못했기 때문으로 여겨진다.

결론

본 연구에서는 CLC의 planar 배열이 유도되는 현상과 planar 배열에 따른 선택 반사의 효율에 대하여 FTIR spectroscopy를 이용하여 정량적으로 조사하였다. CLC 셀을 제조할 때 polyimide 배향막을 러빙하여 사용한 경우와 러빙하지 않은 경우를 비교 조사하여 CLC의 planar 구조 유도에 미치는 배향막의 영향을 알아보았다. 러빙한 배향막을 사용한 셀의 경우는 50%의 선택 반사율을 나타낸 반면 러빙하지 않은 배향막을 사용한 셀에서는 선택 반사가 불완전한 30%의 반사율을 보여주었는데, 이는 러빙한 배향막을 사용하지 않은 경우 59%의 CLC만이 planar 구조를 형성했기 때문으로 infrared C≡N 흡수 피크 세기를 조사하여 설명할 수 있었다. CLC 선택 반사에서 회전 방향이 서로 반대인 두 개의 원편광 빛 중 CLC의 꼬인 구조와 같은 방향의 원편광 빛만 반사되므로, 선택 반사율은 이론적으로 50%가 되어야 한다. 하지만, planar 구조가 제대로 유도되지 못한 경우에는 선택 반사율이 CLC 내 planar 구조의 양에 비례하여 나타나기 때문에 50%에 못 미치게 나타나는 것이다. 배향막을 사용하지 않고 shear force 효과에 의해서만으로도 planar 배열이 유도될 수 있지만 완벽한 planar 배열을 유도하기 위해서는 배향막을 사용하는 것이 효과적이고, CLC의 planar 배열이 잘 유도될수록 선택 반사율이 높아짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도에서 지원한 지역협력연구센터 (GRRC) 사업에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Oxford Clarendon Press, Oxford, 1993.
2. N. Boiko and V. Shibaev, *Inter. J. Polym. Mater.*, **45**, 533 (2000).

3. M. Schadt and P. Gerber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **65**, 241 (1981).
4. D. Dunmur and K. Toriyama, *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
5. B. Fan, S. Vartak, J. N. Eakin, and S. M. Faris, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 061101 (2008).
6. D. J. Broer, G. N. Mol, and J. A. M. M. van Haaren, *J. Adv. Mater.*, **11**, 573 (1999).
7. Y. J. Kwon, W. J. Lee, S. J. Paek, I. Kim, and K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 325 (2002).
8. Y. Kwon, W. Lee, B. Kim, I. Kim, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **30**, 422 (2006).
9. D. C. Zografopoulos, E. E. Kriezis, M. Mitov, and C. Binet, *Phys. Rev. E*, **73**, 061701 (2006).
10. M. Lee, J. Jang, S.-W. Choi, and K. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 1625 (2009).
11. J. Park, B. Kim, W. Kim, I. Kim, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **30**, 182 (2006).
12. N. Leroux, W. J. Fritz, J. W. Doane, and L.-C. Chien, *Mol. Cryst. Liq. Sci. Technol., Sect. A*, **261**, 465 (1995).
13. H. Guillard and P. Sixou, *Liq. Cryst.*, **28**, 933 (2001).
14. M. Mitov, E. Nouvet, and N. Dessaud, *Eur. Phys.*, **90**, 1730 (2001).
15. D. J. Broer, J. Lub, and G. N. Mol, *Nature*, **378**, 467 (1995).
16. R. A. M. Hikmet and H. Kemperman, *Nature*, **392**, 476 (1998).
17. C. Binet, M. Mitov, and A. Boudet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **399**, 111 (2000).
18. T. J. Bunning and P. T. Mather, *Liq. Cryst.*, **26**, 557 (1999).
19. M. Mitov, A. Boudet, and P. Sopena, *Eur. Phys. J. B*, **8**, 327 (1999).
20. P. J. Shanno, *Macromol.*, **17**, 1873 (1984).
21. K. Ha, H.-J. Ahn, and C. Son, *Liq. Cryst.*, **33**, 8, 935 (2006).
22. R. Bhargava, B. G. Wall, and J. L. Koenig, *Appl. Spect.*, **54**, 4 (2000).
23. A. Hatta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **72**, 195 (1981).
24. A. Kazunori, I. Atsuko, and K. Shunsuke, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6482, Part1, 12A (1998).
25. L. M. Lee, H. J. Kwon, J. H. Kang, R. G. Nuzzo, and K. S. Schweizer, *J. Chem. Phys.*, **125**, 024705 (2006).
26. A. R. Noble-Luginbuhl, R. M. Blanchard, and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3917 (2000).
27. J. Guo, L. Yu, F. Liu, R. Guo, G. Ma, H. Cao, and H. Yang, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1562 (2008).
28. L. M. Lee, H. J. Kwon, R. G. Nuzzo, and K. S. Schweizer, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15782 (2006).