

## UV 경화형 고분자/액정 복합체의 제조 조건에 따른 전기광학적 특성

박 세 광\* · 박 이 순<sup>†</sup> · 금 창 대 · 석 재 욱 · 안 원 슌\*\*

\*경북대학교 전기전자공학부, 경북대학교 고분자공학과, \*\*계명대학교 화학공학과  
(1998년 3월 14일 접수, 1998년 5월 6일 채택)

### Effects of Fabrication Conditions on Electro-optic Properties of UV-Cured Polymer/Liquid Crystal Composite Films

Se Kwang Park\*, Lee Soon Park<sup>†</sup>, Chang Dae Keum, Jae Wook Seok, and Won Sool Ahn\*\*

Department of Polymer Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*Department of Electric and Electronic Engineering, Kyungpook Univ. Taegu 702-701, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Keimyung Univ., Taegu 704-701, Korea

(Received March 14, 1998; accepted May 6, 1998)

**요 약:** 자외선 경화 반응에 의해 만들어지는 고분자/액정 복합막에서 자외선 광 개시제의 농도, 복합막의 두께 및 중합에 의한 상분리 시의 온도, 전기장의 영향 등 제조 외부 조건에 따른 복합막의 전기 광학적 특성의 변화에 대하여 조사를 하였다. 광개시제나 다관능성 단량체의 농도증가에 따라 고분자 매트릭스의 가교밀도가 증가하고 상대적으로 더 작은 액정상이 형성되며 그에 따라 액정과 고분자의 계면 면적이 넓어져 복합막의 구동전압이 증가하는 것이 관찰되었다. 분자량이 서로 다른 두 종류의 diacrylate 형의 올리고머를 사용하여 만든 복합막에 있어서는 분자량이 큰 PTDA-1000을 사용한 경우 복합막의 초기 투명도는 더 올라가지만 일정한 구동전압 이상에서 투명도의 포화 상태가 일어나는 데 반하여 분자량이 적은 PTDA-250을 사용한 경우에는 필름의 초기 투명도가 훨씬 더 낮아지는 대신 60 V 이상의 전압에서도 투명도의 포화 상태가 일어나지 않는 것이 관찰되었다. 중합에 의한 상분리 온도도 높아질수록 복합막의 초기 투명도는 높아지는 것이 관찰되었으며 이것은 액정/UV 경화 혼합물의 온도가 높아짐에 따라 점도가 낮아지고 용해도는 증가하여서 상대적으로 큰 액정상들이 복합막 내에 생기기 때문인 것으로 생각되었다. 한편 복합막의 두께가 얇을수록 구동전압은 비례적으로 낮아졌으며 중합에 의한 상분리 시에 인가되는 외부전기장의 효과는 전장이 초기 투과도 뿐 아니라 구동전압이나 응답시간에도 영향을 미치는 것이 관찰되었다.

**Abstract:** Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) composite films were made by polymerization induced phase separation method using UV-curing to investigate the effect of fabrication conditions, such as photoinitiator concentration, film thickness, polymerization temperature, and electric field during polymerization, etc., on the electro-optic properties. As the amount of photoinitiator increased, the driving voltage of PDLC device increased due to the increase of small-size liquid crystal phases. This was considered as the results from the increased interfacial area between liquid crystal (LC) and polymer matrix, since LC molecules at the interfacial regions were relatively difficult to response for the applied electric field. When the higher molecular weight oligomer (PTDA-1000) was used as matrix, the initial transmittance was observed to be relatively higher than that for the lower molecular weight oligomer (PTDA-250). Saturation transmittance for PTDA-1000 was observed at relatively lower voltage than that for PTDA-250, of which transmittance was not saturated even at 60 V. As polymerization temperature increased, the initial transmittance of resulting PDLC film increased due to the larger LC droplets formation and the more matched refractive index between LC and matrix than those cases for the lower polymerization temperature. Though driving voltage decreased for the thinner film, it was considered that optimum thickness of the film should be maintained to get some practical contrast, which is the ratio of off- and on-state transmittance. Furthermore, electro-optic properties such as initial transmittance, driving voltage, and response time were observed to be considerably affected by application of external field during polymerization.

**Key words:** Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC, Polymer Network Liquid Crystal (PNLC), UV Curing

#### 1. 서 론

정보를 사람에게 전달하는 기기와 사람 간의 인터페이스인 디스플레이 중 액정표시장치 (liquid crystal display, LCD)는 CRT (Cathode ray tube)와 함께 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 장치 중의 한 가지이다. 그러나 현재 많이 쓰이고 있는 TN (twisted nematic)이나 STN (super twisted nematic) 모드를 이용

하는 LCD의 경우에는 광 손실 및 시야각의 제약 외에 복잡한 공정 때문에 대화면 표시장치 구현에 어려움이 많다. 최근 많이 연구되고 있는 새로운 액정표시장치로서 polymer dispersed liquid crystal (PDLC) 또는 polymer network liquid crystal (PNLC)이라 불리는 고분자/액정 복합체를 이용하는 것이 있다[1-3]. 이들은 고분자와 저분자 액정의 단일상을 냉각하여 상분리를 유도 (thermally induced phase separation, TIPS)하거나 고분자/액정 혼합물의 공용매를 증발시켜 상분리를 유도 (solvent induced phase separation, SIPS)하거나 또는 액정과 혼합되어 있는 monomer 또는 oligomer를 중합시킴에 의해 상분리를 유도 (polymerization

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)

induced phase separation, PIPS)하는 등의 다양한 상분리법을 이용하여 고분자/액정 복합체 박막을 제조하여 전기장에 의해 능동적으로 제어되는 대형의 light shutter, light modulator, 투사형 projector 등 다양한 응용 가능성을 보여주고 있다[4-12]. 이러한 고분자/액정 복합체를 이용한 액정 표시장치는 제조 공정이 간단하며, 편광 필름 및 배향막이 필요하지 않으므로 광손실이 적고, 휘도가 높으며 대형 디스플레이로의 제작이 용이한 특징이 있다[1, 6, 11].

액정과 혼합되어 있는 단량체 또는 올리고머 (oligomer)를 중합 시킴에 의해 상분리를 유도하는 방법인 PIPS는 가장 흔히 사용되고 있는 방법이다. 즉 열적으로 또는 UV 광에 의해 개시되는 중합반응이 진행됨에 따라 혼합물 속의 액정은 중합되는 고분자와 점점 더 용해도 특성이 달라지게 되고, 따라서 초기의 단일 용액 상으로부터 상분리가 일어나 궁극적으로는 LC-rich phase와 polymer-rich phase의 두 상으로 분리된다. 이러한 경우에 사용되는 저분자액정 및 고분자 매트릭스의 물리 및 화학적 성질이나 제조 조건은 고분자/액정 복합막의 안정성이나 내구성, 초기 투과도, 휘도, 구동전압, 및 응답시간 등의 전기 광학적 특성에 크게 영향을 미친다고 알려져 있다[4, 13]. 본 연구에서는 단관능성 및 다관능성 단량체와 새로이 합성된 분자량이 다른 UV oligomer 및 저분자 액정의 배합이 UV 광중합에 의한 PIPS법으로 고분자/액정 복합체 박막을 형성하는데 미치는 영향에 대해 조사하였다. 그리고 중합 온도, 필름 두께, 외부 전기장의 영향 등 박막 제조 조건이 고분자/액정 복합막의 전기 광학적 특성에 미치는 효과에 대해서도 고찰하였다.

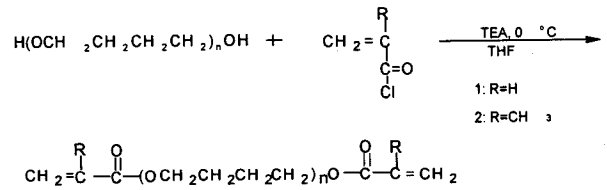
2. 실험

2.1. 시 약

저분자 액정으로는 BDH사에서 구입한 BL-001 ( $\Delta n = 0.2246$ ,  $T_N = 61\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = +13.8$ )을 그대로 사용하였다. 단관능성 단량체는 n-butyl methacrylate를 사용하고 다관능성 단량체는 1,1,1-trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)를 사용하였다. 광개시제로서는 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPA)을 사용하였다. Diacrylate형 UV 올리고머의 합성에 사용된 분자량이 각각 250 및 1000 g/mole인 poly (tetramethylene glycol) (PTMG)와 acryloyl 및 methacryloyl chloride는 Aldrich사의 시약급을 magnesium sulfate로 수분을 제거하고 사용하였다.

2.2. Diacrylate형 UV 올리고머의 합성 및 확인

Magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거한 분자량 200 및 1000 g/mole의 PTMG 10 g을 triethylamine (TEA) 8 g과 함께 tetrahydrofuran (THF) 100 mL에 녹여 0 °C로 유지되는 2구 플라스크에 넣은 다음 acryloyl chloride 10 g을 THF 30 mL에 녹인 용액을 1시간에 걸쳐 적하하고 25 °C에서 12시간 더 반응시켰다. 생성물을 여과한 후 회전 진공증발기를 이용하여 반응용매인 THF와 미반응 acryloyl chloride를 제거하고 증류수로 여러 번 씻어 잔류 염을 제거하였다. 생성물에 ethyl ether 30 mL를 첨가하고 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하고 여과한 후 다시 회전 진공증발기로 ethyl ether를 제거하여 poly (tetramethylene glycol) diacrylate (PTDA)형 UV 올리고머를 얻었으며 반응 경로를 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 UV 올리고머는 300 MHz Bruker AM300 <sup>1</sup>H-NMR과 Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of diacrylate oligomer.

2.3. 고분자/액정 복합체 박막의 제조 및 전기 광학적 특성 측정

먼저 약 2.5×2.5 cm 크기의 두 장의 인듐 틴 옥사이드 (ITO) 유리를 두께 약 10 μm의 polyester film (Myler Co.)을 스페이서 (spacer)로 사용하여 일정 두께로 붙여 ITO 셀 (cell)을 만들고 주위는 에폭시 수지를 사용하여 봉하였다. 다음 저분자 액정을 중량 비로 약 80%, 그리고 UV 올리고머, TMPTA 및 기타 단량체, 그리고 광개시제인 DMPA를 합해 약 20%가 되도록 잘 혼합하여 투명한 혼합용액을 만들고 이를 모세관 현상을 이용하여 얇은 ITO 셀에 주입하였다. 만들어진 고분자/액정 복합막 셀은 hot plate가 장착된 UV 광 조사장치 내에서 약 3분간에 걸쳐 노광 중합시켰다. 광 중합에 사용된 기기는 ORC사의 고압 수은 lamp로서 312 nm의 파장에서 4.2 mW/cm<sup>2</sup>의 광강도를 가졌다.

고분자/액정 복합막의 morphology는 복합막을 액체 질소로 냉각한 상태에서 파단하여 아세톤 용액으로 액정상을 씻어낸 후에 60 °C에서 12시간 방치한 후 진공 건조하여 주사 전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM)으로 표면을 관찰하였다.

고분자/액정 복합막의 전기 광학적인 특성을 관찰하기 위하여 복합막 외부의 ITO 전극에 lead선을 연결한 다음 이를 Zeiss Jenalab 투과현미경의 온도가 조절되는 장착대에 장착한 다음 lead 선을 전원에 연결하여 전압을 변화시키면서 복합막 셀을 투과하는 광의 세기를 측정하였다. 투과현미경의 카메라 포트에는 Hameg 408 digital oscilloscope에 연결된 photosensor를 장치하여 필름의 투과도 변화를 oscilloscope에서 직접 읽을 수 있도록 하였다. 이를 위하여 HP 8904A function generator에 의해 발생된 파형을 Kepco BOP500M amplifier를 이용하여 원하는 전압 세기와 파형을 컴퓨터 프로그램에 의하여 제어되는 on/off시간에 따라 주기적으로 인가하였고 oscilloscope의 데이터는 PC에서 직접 읽어 들여 처리할 수 있도록 하였다. 실험 장치의 개략적인 모양을 Figure 1에 나타내었다.

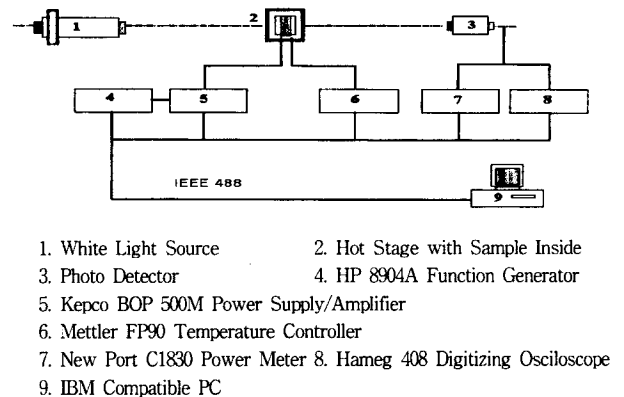


Figure 1. Schematic diagram of experimental set-up for the electro-optic measurement.

Table 1. Composition of Liquid Crystal/UV-curable Matrix System for the Preparation of Polymer/LC Composite Films

Code No.	Composition (wt %) before UV irradiation		
	LC(BL-001)	Oligomer(PTDA-250)	Initiator(DMPA)
P1-1	80	19.8	0.2
P1-2	80	19.6	0.4
P1-3	80	19.4	0.6
P1-4	80	19.2	0.8
P1-5	80	19.0	1.0
P1-6	80	18.8	1.2
P1-7	80	18.4	1.6
P1-8	80	18.2	1.8
P1-9	80	17.6	2.4
P1-10	80	17.0	3.0

3. 결과 및 고찰

3.1. 광개시제의 영향

보통의 경우 고분자/액정 복합막에서 액정상의 조성은 초기의 액정 혼합물 조성과는 다르게 된다. 이것은 고분자중합에 사용된 모노머나 올리고머, 또는 광개시제의 일부가 액정상에 섞여있거나 액정 혼합물 중의 일부 성분이 고분자 매트릭스 내에 존재하게 되기 때문이다. 이러한 경우 상분리되는 두 상의 순도는 액정상의 nematic-to-isotropic 온도 ( $T_{NI}$ )의 변화로 알 수 있다. 또한 이렇게 달라지는 액정상의 순도나 액정 상의 크기, 모양 등은 복합체 필름의 전기 광학적인 성질에도 영향을 미치게 된다. 여기서는 저분자 액정으로서 BL-001을 사용하고 액정과 매트릭스의 비율 80:20 wt %로 한 고분자/액정 복합체 시료의 매트릭스 부분에서의 조성비 변화에 따른 특성을 조사하였다. 먼저 diacrylate계 올리고머인 PTDA-250과 광개시제인 DMPA 만으로 20 wt %에 해당하는 매트릭스 부분을 만들고 광 개시제의 농도 변화에 대해 조사하였다. Table 1에 매트릭스를 이루는 조성비를, 그리고 Figure 2에는 두께가 11.7  $\mu\text{m}$ 되는 복합체 필름에서 광개시제의 구동전압의 변화를 나타내었다. Figure 2에서 광개시제 함량이 증가함에 따라 구동전압은 1.2 wt %까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 개시제의 함량이 1.2 wt %까지는 가교반응 정도가 증가하여 더 조밀한 구조의 액정 영역이 형성되므로 구동전압이 증가한 것으로 설명할 수 있다[14,15]. 한편, 초기 혼합물 중의 가교제 함량이 증가할수록 더 일찍 상분리가 시작되고 이로 인한 올리고머의 가교도 증가로 인해 상분리된 액정상과의 간섭을 더 심하게 일으킬 것이 예상된다. 그러나 초기의 0.2 wt %의 개시제가 투입된 경우 개시제 함량이 너무 작아 충분한 중합을 하지 못한 matrix 부분의 불순물 효과로 인해 초기 구동전압이 증가한 것으로 생각이 된다. 1.2 wt % 이상의 개시제 농도에서는 분해된 개시제가 matrix 형성에 완전히 사용되지 못하고 액정상에 일부 섞이게 되며 또한 상대적으로 올리고머의 양이 적어짐으로 인한 액정상의 분율 증가에 기인하는 구동전압의 감소 경향이 개시제의 증가로 인한 구동전압의 증가효과를 능가하게 된 데 기인한다고 생각된다.

3.2. 올리고머의 분자량 영향

고분자/액정 복합막의 매트릭스를 형성하는 올리고머의 분자량은 가교반응에 의해서 일어나는 액정상의 크기와 모양에 영향을

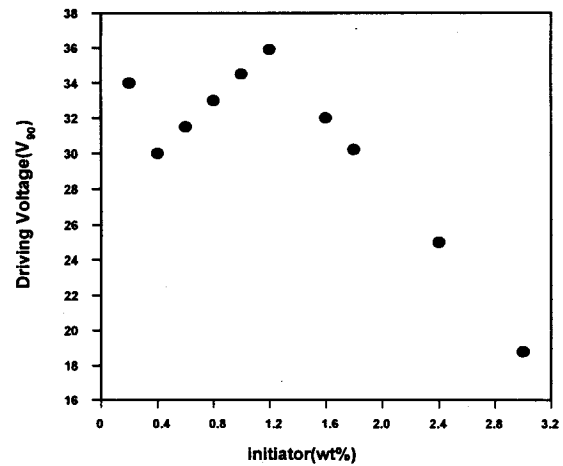


Figure 2. Effect of photoinitiator concentration on the driving voltage of polymer/LC composite films at 25 °C. Film thickness: 11.7  $\mu\text{m}$ , Composition: 20/80 (PTDA-250/DMPA)/LC(BL-001).

Table 2. Composition of LC/UV-curable Matrix System with Different Molecular Weight of Oligomers Samples

Code No.	LC (BL-001) (wt %)	Oligomer (9.6 wt %)		TMPTA (wt %)	n-Butyl methacrylate	Initiator (DMPA) (wt %)
		PTDA-250	PTDA-1000			
P3-1	80	100	0	5	5	0.4
P3-2	80	0	100	5	5	0.4

미쳐 고분자/액정-복합체 필름의 모폴로지 변화로 나타나고 전기 광학적인 특성이 달라지게 된다. Table 2에 보이는 바와 같이 복합막의 20%를 이루는 매트릭스의 다른 조성비는 고정하고 분자량이 서로 다른 두 종류의 diacrylate 형의 올리고머, PTDA-250 또는 PTDA-1000을 사용하여 만든 복합체 필름의 전압에 따른 투명도 변화를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 분자량이 상대적으로 큰 PTDA-1000을 매트릭스로 사용한 경우에는 필름의 초기 투명도는 더 올라가지만 일정한 구동전압 이상에서 투명도의 포화 상태가 일어난다. 이에 반하여 분자량이 적은 PTDA-250을 매트릭스로 사용한 경우에는 필름의 초기 투명도가 훨씬 더 낮아지는 반면에 60 V 이상의 전압에서도 투명도의 포화 상태가 일어나지 않으며 따라서 PTDA-1000을 사용한 샘플에 비해서 투명도도 훨씬 낮은 현상을 나타내고 있다. 이러한 전기광학 특성의 변화는 Figure 4에서 보이는 편광현미경으로 관찰되는 모폴로지의 차이로부터 설명이 가능하다. 즉, 분자량이 적은 PTDA-250을 매트릭스로 사용하는 경우에는 저분자 액정상의 크기가 PTDA-1000을 매트릭스로 사용한 경우에 비해 매우 작은 것이 관찰된다. 실제로 고분자/액정 복합체에서 가장 강한 광산란은 액정상의 크기가 입사광의 파장과 유사할 때 일어나게 되므로 분자량이 작은 diacrylate 올리고머인 PTDA-250의 경우에는 상대적으로 더 작은 액정상을 형성한다고 가정할 때 초기 투명도 저하는 예측할 수 있는 결과라고 생각할 수 있다. 또한 전압의 증가에 따른 필름 투과도의 증가가 완만한 것은 지나치게 적은 크기의 액정 영역이 많이 생겨 고분자 벽면과의 접촉면적이 증가하여 PDLC소자가 구동할때 액정 방울을 잡아주는 anchoring force가 증가하여 포화 투명도에 도달하는 것이 어려워지기 때문인 것으로 해석이 되며 그로 인해 포화

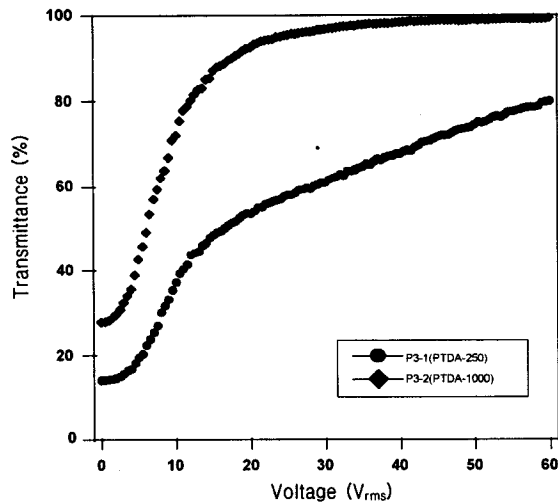


Figure 3. Effect of molecular weight of oligomers on the transmittance of 20/80 polymer/LC composite films. P3-1: A film with PTDA-250 as lower molecular weight oligomer, P3-2: A film with PTDA-1000 as higher molecular weight oligomer.

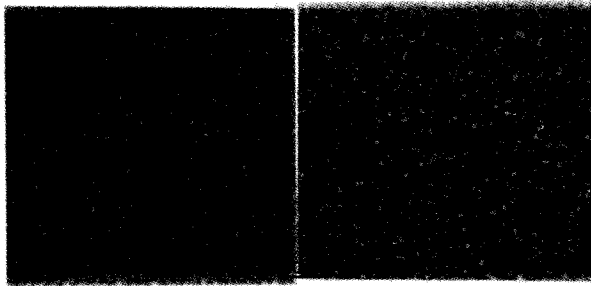


Figure 4. Cross polarized optical micrographs of 20/80 polymer/LC composite films: (a) P3-1: A film with PTDA-250 as lower molecular weight oligomer, (b) P3-2: A film with PTDA-1000 as higher molecular weight oligomer.

투과도에 도달하기 위해서는 더 높은 구동전압이 필요하다. 따라서 전반적으로 투명도가 낮게 보이는 것은 PTDA-1000에 비해서 PTDA-250가 더 높은 전압에서 포화 투명도에 도달하므로 전반적인 투명도가 낮게 보이는 것이다.

### 3.3. 저분자 액정의 종류에 의한 영향

Table 3에 보이는 바와 같이 유전율 이방성 ( $\Delta\epsilon$ )과 굴절률 이방성 ( $\Delta n$ )이 서로 다른 저분자 액정들을 이용하여 고분자/액정 복합체 필름을 제작하고 앞에서와 같이 인가전압에 따른 투명도 변화를 조사하였다. Figure 5에 나타난 것과 같이 유전율 이방성과 굴절률 이방성이 가장 큰 액정 (BL-002)을 사용하여 제작된 필름의 경우에 가장 낮은 구동전압과 가장 높은 대비비 (contrast ratio)를 나타내었으며 TL-205의 경우에는 60 V 이상의 매우 높은 구동전압에서도 투명도의 포화상태를 나타내지 않았다. 한편, 정확히 그 조성비는 알려져 있지 않으나 Merck사의 액정혼합물 들 중에 BL-series와 TL-series는 구성물질이 서로 다른 저분자 액정혼합물로 알려져 있으며 따라서 액정상 내의 functional group이 달라지면 이에 따라 상분리되어 있는 매트릭스 고분자와 벽면에서의

Table 3. Composition of LC/UV-curable Matrix System with Different Liquid Crystal Samples

PNLC Cell No.	Composition (wt %)			Initiator (DMPA)
	LC (80 wt %)	(PTDA-250)	TMPTA	
P4-1	BL-001	18.8	1	0.2
	$\Delta n = 0.2246,$ $\Delta \epsilon = +13.8$			
P4-2	BL-002	18.8	1	0.2
	$\Delta n = 0.2460,$ $\Delta \epsilon = +15.6$			
P4-3	TL-203	18.8	1	0.2
	$n = 0.2013,$ $\Delta \epsilon = +13.0$			
P4-4	TL-205	18.8	1	0.2
	$\Delta n = 0.217,$ $\Delta \epsilon = +5.01$			

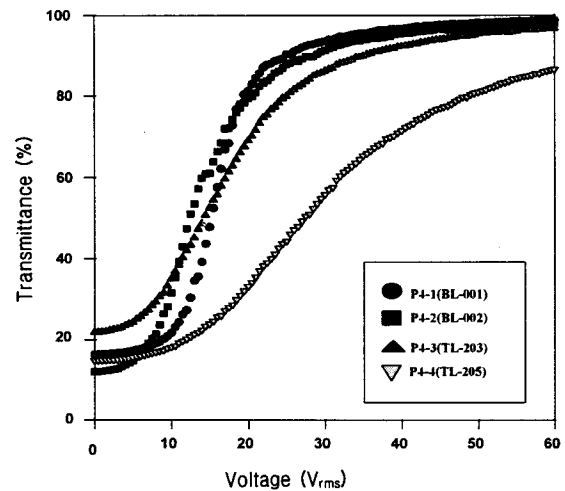


Figure 5. Effect of different low molecular weight liquid crystals on the transmittance of 20/80 polymer/LC composite films. P4-1: BL-001, P4-2: BL-002, P4-3: TL-203, P4-4: TL-205.

간섭도 상당히 달라질 것으로 예상된다. 이로부터 매트릭스와 저분자 액정간의 굴절률을 매칭시키는 것 이외에도 고분자/액정 간의 계면간섭이 전기 광학적 특성에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 광가교 온도 영향

저분자 액정 (BL-001)과 매트릭스의 비를 80:20 wt %로 하고 이중 20 wt %의 매트릭스를 구성하는 성분들의 조성을 PTDA-250 : TMPTA : DMPA = 94 : 5 : 1 (wt %)로 한 초기 혼합 용액을 두께 11.7  $\mu\text{m}$ 인 ITO 셀에 삼투압을 이용하여 주입하고 UV 광원에 노출시킬 때 온도의 영향을 조사하였다. Figure 6에서 보듯이 가교 시의 온도가 증가함에 따라서 형성된 복합체 필름의 초기 (off 상태) 투과도는 증가하였으나 구동전압은 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따라서 저분자 액정과 매트릭스 구성 성분과의 용해도 증가와 혼합물의 점도 감소에 기인한 것으로 해석된다. 즉, 광가교온도의 영향에 따른 구동전압의 감소는 온도의 증가에 따른 시스템의 반응물의 점도 희석 효과와 이에

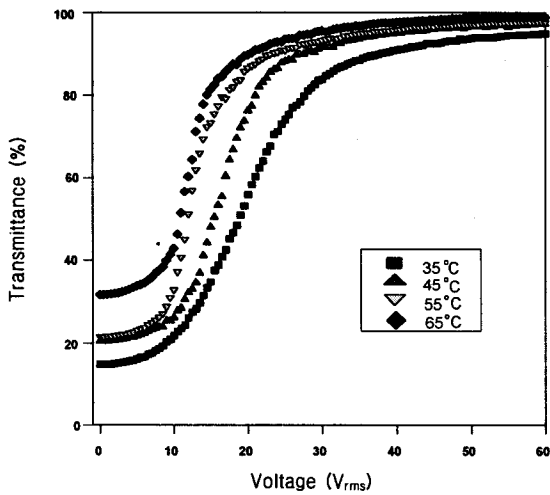


Figure 6. Effect of polymerization temperature during UV irradiation on the transmittance of polymer/LC composite films. Composition: 20/80 (18.8/1.0/0.2 PTDA-250/TMPTA/DMPA)/LC(BI-001), wt/wt.

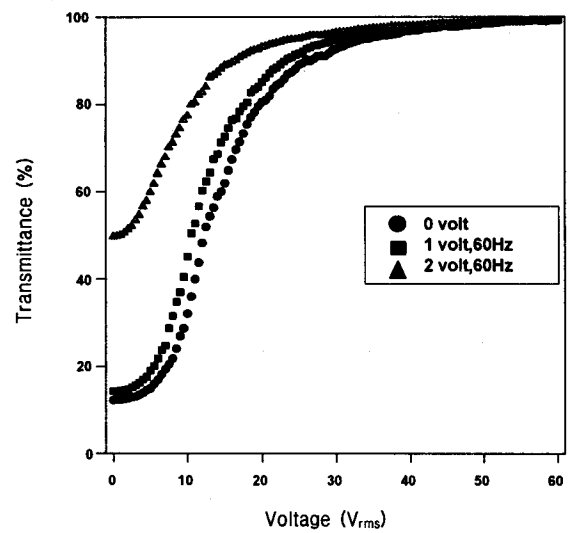


Figure 8. Effect of applied voltage during UV irradiation on the transmittance of 20/80 polymer/LC composite films.

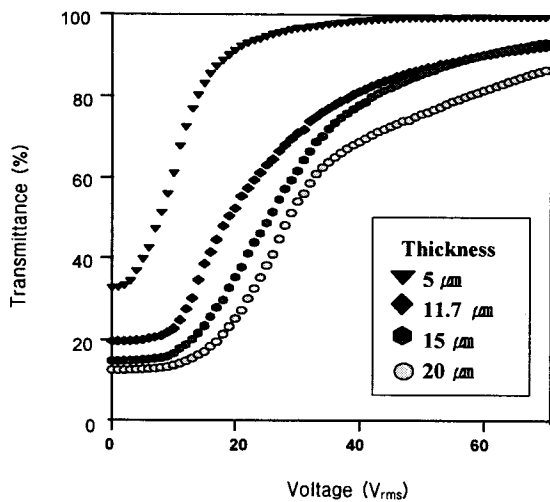


Figure 7. Effect of cell thickness on the transmittance of 20/80 polymer/LC composite films.

따른 가교 속도와의 경쟁상태로 해석할 수 있다. 시스템의 점도 회색의 효과로는 저분자액정의 용해도 증가와 반응물 내의 액정 분자들의 이동성 증가에 따른 보다 큰 액정상의 형성을 유도하게 되고 가교속도의 증가는 이와 반대현상을 일으킬 것으로 생각된다. Figure 6의 결과는 온도증가에 따른 보다 큰 액정상의 형성이 상대적으로 유리하게 작용한 결과로 생각된다. 또한 광중합시 온도를 증가시키면 올리고머와 저분자액정 사이의 용해도 증가가 상분리 속도를 저하시킴으로써 중합 후 매트릭스에 남은 저분자 액정이 증가하게 되고, 또한 반응물의 점도가 낮아지게 되어 액정분산상의 크기가 커지게 된다. 이는 결과적으로 매트릭스와 저분자 액정과의 굴절률차이를 감소시킴으로써 투명성은 증가하게 되는 것으로 생각된다.

### 3.5. 복합막 두께의 영향

고분자/액정 복합체 필름의 두께에 따른 투명도 변화를 Figure 7에 나타내었다. 필름의 두께가 얇아질수록 필름의 초기 상태에서의 투과도는 증가하고 구동전압은 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 이 경우에도 구동전압이 필름의 두께에 비례해서 변하는 것은 아님을 보여 주고 있다. 즉, 5 μm 두께 필름은 초기 투명도가 33%인데 반해 약 20 V의 인가전압에서 이미 포화투명도를 나타내는데 반해, 20 μm 두께의 필름은 초기 투명도가 13%이지만 포화투명도를 나타내기 위해서는 60 V 이상의 높은 구동전압을 요구한다. 이러한 결과로부터 낮은 초기투명도와 저구동전압을 요구하는 PDLC 필름에서의 적절한 대비비 (contrast ratio)를 얻기 위해서는 적절한 필름 두께를 가져야 한다는 것을 알 수 있다.

### 3.6. 외부 전기장에 의한 영향

일반적으로 고분자/액정 복합체 필름의 초기 (off) 상태에서의 광산란은 주로 매트릭스의 굴절률과 저분자 액정의 굴절률의 차이에 의해서 일어나거나 저분자 액정 영역과 이웃하는 액정 영역사이의 네마틱 방향자의 불연속적인 변화에 기인한다. Figure 8에 나타낸 것과 같이 외부 전기장을 인가한 상태에서 두께 11.7 μm의 복합체 필름을 50 °C의 노광 온도에서 제작하는 경우에는 off 상태에서의 산란강도가 인가된 외부 전기장에 매우 민감하게 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 일정한 전압 이상의 외부 전기장이 인가된 상태에서 UV 광에 의해 중합되는 도중에 상분리가 일어나는 경우에는 저분자 액정의 방향자가 전기장 방향으로 배열된 상태에서 상분리가 진행되므로 앞에서 설명한 필름의 광 산란효과가 크게 감소하게 된다. 따라서 외부 전기장이 클수록 구동전압 ( $V_{90}$ )은 감소하고 초기 투과율은 증가하는 현상이 나타나게 된다. 한편 이와 같이 외부 전기장에 의한 복합체 필름의 투과도 변화에 관한 연구는 매트릭스의 조성비가 상대적으로 큰 PDLC필름의 경우에 더욱 뚜렷이 나타나게 되며 복합체 필름의 전기광학적 성질만 크게 달라지는 것이 아니라 필름에서의 액정과 고분자 벽면과의 계면간섭에 관한 중요한 정보를 제공할 수 있다는 것이 알려져 있어 흥미롭다[16,17].

## 4. 결 론

UV 경화 system에 의해 만들어지는 고분자/액정 복합막에서 개시제 농도, 필름의 두께 및 중합에 의한 상분리 시의 온도, 외부 전기장의 영향 등 제조 외부 조건에 따른 복합막의 전기 광학적 특성의 변화에 대하여 조사를 하였으며 주요 결과는 다음과 같다. 광개시제나 다관능성 단량체를 매트릭스에 도입하면 농도에 따라 가교밀도가 증가하고 상대적으로 더 작은 액정상이 형성되며 그에 따라 액정과 고분자의 계면 면적이 넓어져 복합막의 구동전압이 증가하는 것이 관찰되었다. 분자량이 서로 다른 두 종류의 diacrylate 형의 올리고머, PTDA-250 또는 PTDA-1000을 사용하여 만든 복합막에 있어서는 분자량이 큰 PTDA-1000을 사용한 경우 복합막의 초기 투명도는 더 올라가지만 일정한 구동전압 이상에서 투명도의 포화 상태가 일어나는 데 반하여 분자량이 적은 PTDA-250을 사용한 경우에는 필름의 초기 투명도가 훨씬 더 낮아지는 대신 60 V 이상의 전압에서도 투명도의 포화 상태가 일어나지 않는 것이 관찰되었다. 중합에 의한 상분리시 온도가 높아질수록 복합막의 초기 투명도는 높아지는 것이 관찰되었으며 이것은 액정/UV 경화 혼합물의 온도가 높아짐에 따라 접도가 낮아지고 용해도는 증가하기 때문에 일어나는 현상으로서 상대적으로 큰 액정상들이 복합막내에 생기기 때문인 것으로 생각되었다. 한편 복합막의 두께가 얇을수록 구동전압은 비례적으로 낮아졌으며 중합에 의한 상분리 시에 인가되는 외부전기장의 효과는 전원이 off 상태에서의 투과도 뿐 아니라 구동전압이나 응답시간에도 영향을 미치는 것이 관찰되었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(95-0300-20-01-3)의 신소재 부문 지원 사업의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. L. Fergason, *SID (Society for Information Display) Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, **16**, 68(1985).
2. J. L. West, *Technological Applications of Dispersions*, (Surfactant Science Series 52), 349(1994).
3. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., and B.-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511(1988).
4. C. H. Noh, J. E. Jung, J. Y. Kim, D. S. Sakong, and K. S. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **237**, 299(1993).
5. T. Fujisawa, H. Ogawa, and K. Maruyama, *Proc. of the 9th international Display Research Conf., Kyoto*, Oct.(1989).
6. N. A. Vaz, G. W. Smith, and G. P. Montgomery, JR., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **146**, 17(1987).
7. T. Kajiyama, A. Miamoto, H. Kikuchi, and Y. Morimura, *Chem. Lett.*, **1089**, 813(1989).
8. J. W. Doane, A. N. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zimmer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 286(1986).
9. Y. Hirai, S. Niyama, H. Kumai, and T. Gunjima, *Proc. SIPE*, **1257**, 2(1990).
10. D. Coates, *Displays*, **14**, 94(1993).
11. J. W. Doane, in *Liquid Crystals-Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific Publishing, **1**, 361 (1990).
12. L. S. Park, K. R. Ha, S. N. Lee *Mol. Cryst.*, **293**, 175(1997)
13. C. Grand, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **22**, 287(1997).
14. G. W. Smith and N. A. Vaz, *Liq. Cryst.*, **3**, 543(1988).
15. C. Grand, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **22**, 287(1997)
16. W. Ahn, D. Y. Kim, Y. C. Kim, and C. Y. Kim, *Ferroelectrics*, **156**, 191(1994).
17. W. Ahn and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **21**, 154(1997).