

## 고분자/액정 복합막의 전기광학적 성질

최치훈·옥영숙·김병규·조원제·신영조·T. Kajiyama\*

부산대학교 고분자공학과 · \*구주대학 응용화학과

(1991년 6월 10일 접수)

## Electro-optical Properties of Polymer/Liquid Crystal Composite Films

Chi Hoon Choi, Young Sook Ok, Byung Kyu Kim, Won Jei Cho,  
Young Jo Shin, and T. Kajiyama\*

*Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University Pusan 609-735, Korea*

*\*Dept. of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University Fukuoka 812, Japan*

(Received June 10, 1991)

**요약** : 클로로포름을 용매로 하여 Poly(diisopropyl fumalate) (PDF)와 액정(E8)의 복합막을 solvent-casting 방법으로 제조, 복합막의 조성, 인가 전압과 주파수 및 온도변화에 따른 복합막의 전기광학적 성질을 조사하였다. 전기장 제거시와 전기장 인가시(1KHz, 200V<sub>p-p</sub>) 투과광의 강도차이는 복합막의 조성이 40/60(PDF/E8)에서 최대였으며, 복합막의 전기광학적 성질은 인가전기장의 변화는 물론 온도에 따라 크게 달라짐을 알 수 있었다.

**Abstract** : Poly(diisopropyl fumalate) (PDF)/E8 composite films were prepared by solvent casting, and the electro-optical properties of the films were subsequently investigated as a function of film composition, applied voltage and frequency, and temperature. It was found that the light intensity difference between power-on and -off state was maximum at 40/60(PDF/E8) composition. In 40/60 composite film, the electro-optical properties were strongly dependant on the applied electric field as well as on the temperature.

## 서론

최근 TV, CATV(communitary antenna television), facsimile, videotex, OA(office automation) 기기등의 각종 전자, 정보통신 산업이 발전함에 따라 가볍고 구동소비전력이 낮은 액정표시소자(LCD :

Liquid Crystal Display)에 대한 수요가 증가하고 있다. 액정의 전기광학효과(electro-optical effect)로서는 상전이(PC : phase change)효과, 동적산란(DS : dynamic scattering) 효과, Guest-Host(GH) 효과, Twisted Nematic(TN) 효과, 그리고 복굴절 억제(ECB : electrically controlled birefringence) 효과

과 등이 있는데, 이들 성질을 이용한 액정표시소자는 유동성이 있어 액정주입이 곤란할 뿐아니라, cell 표면처리가 수반되며, 편광판을 사용해야하는 근본적인 문제점이 있다.<sup>1~3</sup>

1984년 T. Kajiyama, 1985년 Fergason 등에 의해 고분자 matrix 내에 액정을 분산시킨 PDLC(polymer dispersed liquid crystals) 재료를 사용하여 이들 문제점을 해결할 수 있는 새로운 형태의 Display 방식이 소개되었다.<sup>4~9</sup> PDLC 필름을 이용한 표시소자의 기본적인 작동원리는 고분자와 액정의 굴절률 차이에 의한 광산란 효과이다. PDLC 재료를 만드는 방법으로는 단량체에 액정을 녹여 중합을 시키면서 액정상이 상분리되게 하는 방법, 고분자 melt에 액정을 녹인 후 냉각시키면서 액정상이 상분리되게 하는 방법 및 고분자와 액정을 공용매에 녹여 용매를 증발시키는 방법 등이 있다.<sup>8,10,11</sup> 고분자/액정 복합막은 내구성이 좋아 자기지지형이 되며, 액정 cell 제작이 간단하므로 대형화면의 light valve나 display용으로 널리 연구되고 있다.<sup>12~15</sup>

본 연구에서는 Poly(diisopropyl fumarate) (PDF)와 E8을 공용매인 클로로포름에 녹여 실온에서 용매를 증발시켜 복합막을 만든 후, 복합막의 조성, 인가전압과 주파수, 온도변화에 따른 복합막의 전기광학적 성질을 고찰하였다.

## 실 험

### 시 료

고분자/액정 복합막의 광산란 특성을 이용하여 전기광학소자 재료로 응용할 경우, matrix 고분자는 투명성이 높고 광학적 등방성을 가지고 있어야 한다. 따라서 고분자 matrix로서는 이러한 기본적인 성질을 만족하는 무정형 고분자인 polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinyl chloride), polycarbonate, poly(vinyl alcohol) 등이 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 위의 기본적인 성질을 만족하며 PMMA에 비하여 주쇄의 강직성과 탄성이 좋을 것으로 기대되는 PDF( $n_p=1.464$ ,  $M_w=2.45 \times 10^5$ ,

$M_w/M_n=2.3$ )를 고분자 matrix로 선정하여, 이를 양용매에 녹여 메탄올에 두번 재결정한 것을 사용하였다. 한편 네마틱액정재료로서 요구되는 조건은, 네마틱상의 온도 범위가 실온영역 주위에서 넓고 화학적으로도 안정하며 전기장에 대한 응답성이 빠르고, 광산란을 일으키기 위해서 적당한 복굴절성( $\Delta n$ )을 가지고 액정의 ordinary refractive index( $n_o$ )와 고분자의 굴절률( $n_p$ : refractive index of polymer)이 비슷해야 한다.<sup>7</sup> 본 연구에서는 액정재료로서 BHD사의 혼합액정 E8( $n_e$ (extraordinary refractive index)=1.774,  $n_o=1.527$ ,  $\eta(298\text{ K})=54\text{ cps}$ ,  $T_{KN}=261\text{ K}$ ,  $T_{NI}=345\text{ K}$ )을 사용하였다. 용매로서는 Aldrich제 특급시약인 클로로포름을 사용하였다.

### 복합막의 제조

본 연구에서는 solvent casting 방법으로 복합막을 제작하였다. 우선 용액중의 고분자/액정의 전체농도는 10 wt%로 고정시켰으며, 고분자/액정의 무게분율을 바꾸어 가며 여러 조성의 용액을 만들었다. 이 용액을 ITO(Indium-Tin-Oxide)로 coating된 glass 기판이나 PET 필름위에 적당량 부은 후, doctor blade를 사용하여 복합막을 제작하였다. 복합막의 상분리 구조는 고분자/액정의 조합, 용매의 종류, 용매 증발속도, 증발온도 등에 의해 변화하는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 용매증발온도나 증발속도를 엄밀하게 조절하지 않고 실온에서 대기 중에 건조시켜 제조하였으며, 마이크로미터로 측정한 막의 두께는 11  $\mu\text{m}$ 이었다.

### 복합막의 광산란특성

복합막의 광산란특성은 막의 표면에 수직하게 He-Ne laser( $\lambda=632.8\text{ nm}$ )를 쏘아 투과광 강도를 photodiode에 의해 검출한 후 계산하였다. Cell 표면으로부터 photodiode까지의 거리는 305 mm였다. 인가전압과 주파수는 function generator(NF electronic Instruments, Japan)로 조절하였으며, 투과광의 강도는 digital storage oscilloscope(KDS-102, Kawasaki제)에서 읽었다. 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

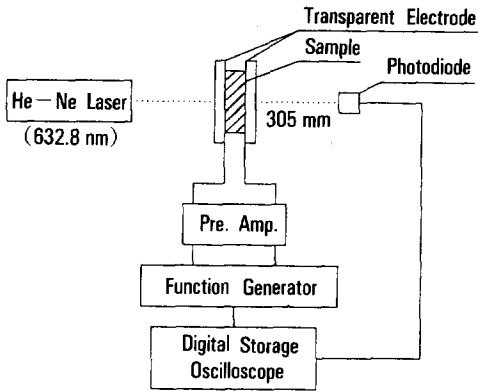


Fig. 1. Schematic diagram of the measuring system for electro-optical properties.

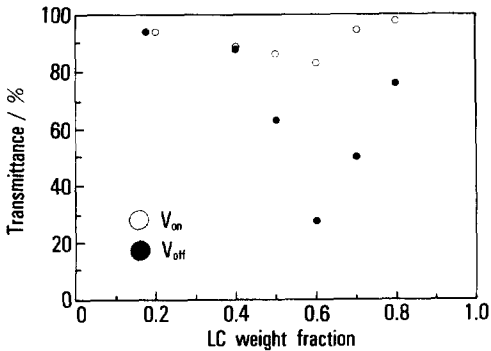


Fig. 2. Transmittance as a function of LC weight fraction (1KHz, 200V<sub>p-p</sub>, 298 K).

### 결과 및 고찰

#### 액정의 중량분을 변화에 의한 광산란특성 측정

Fig. 2는 PDF/E8 복합막에 전기장을 가하지 않았을 때(filled circle,  $V_{off}$ )와 1 KHz, 200 V<sub>p-p</sub>의 교류 전기장을 가했을 때(open circle,  $V_{on}$ )의 투과도를 복합막 내의 액정의 중량분율에 따라 나타낸 그림이다. 측정온도는 298 K이었다. 전기장 무인가시에는, 액정의 중량분율이 증가할수록 투과도가 급격하게 감소하다가 액정의 중량분율이 0.6에서 가장 낮은 값을 가졌으며 0.6이상에서는 다시 투과도가 증가하고 있다. 그러므로 이 조성에서 광학적 불균일성이 최대가 됨을 알 수 있다. 전기장 인가시에는, 투과

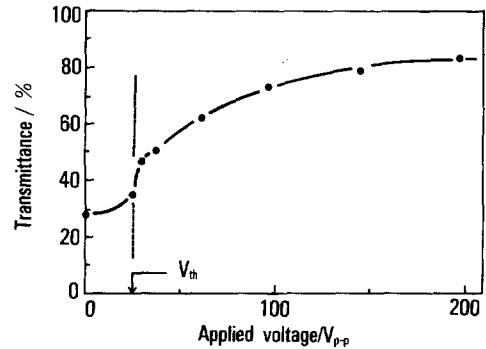


Fig. 3. Transmittance as a function of applied voltage (1KHz, 298 K, 11 $\mu$ m).

도는 PDF/E8(40/60)에서 83.5%로서 다른 조성에 비해 낮은 값을 가지나 투과광의 강도 차이는 최대 임을 알 수 있다. 액정은 고가이므로 복합막 제조시 될 수 있으면 액정을 적게 사용하는 것이 바람직하며, 가공면에서도 충분한 막강도를 가지려면 고분자를 많이 포함하는 조성이 유리하다.<sup>5</sup> 이러한 점들을 종합해 볼 때 충분히 큰 광산란-광투과강도의 대비를 가지고 아울러 좋은 기계적 강도를 가지는 고분자/액정의 중량조성은 40/60이 최적이라고 생각된다.

#### 고분자/액정 복합막의 인가전압 의존성

액정에 전기장을 가해주면 nematic director가 변형을 일으켜 전기장과 평행하게 배향한다. 이때 탄성력이 저장되어 액정의 nematic director가 원래의 위치로 되돌아 가려는 성질을 갖게 되는데 이는 surface alignment에 의해 결정된다. 이러한 액정의 dielectric torque와 elastic torque간의 상호작용에 의해 threshold voltage( $V_{th}$ )가 결정된다고 알려져 있다.<sup>2</sup> E8는 (+)의 유전이방성( $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} > 0$ )을 가지고 있으므로 복합막에  $V_{th}$ (threshold voltage) 이상의 전기장인가시 nematic director들이 전기장 벡터방향으로 배향을 하게된다. Fig. 3은 PDF/E8(40/60) 복합막에 대한 투과도의 인가전압 의존성을 보여주고 있다. 전기장을 가하지 않았을 경우에는 고분자와 액정상간의 굴절률 차이에 의해 광산란이 일어나 milky한 상태이나, 인가전압을 증가시켜 줄수록 복합막 내부에서 액정 분자의 배향정도가

증가하며 굴절을 차이가 줄어들어 광산란정도가 줄어든다.<sup>7</sup> 일반적으로 양호한 contrast를 얻기 위해서 적어도  $V_{on} \geq V_{th} + \Delta V$  이고  $V_{off} \leq V_{th}$  이어야 하는데,<sup>1</sup> 본 실험에서 제작한 cell의  $V_{th(10,0,25)}$  (25°C에서 인가전압에 대한 투과도의 증가치가 0%에서 10% 될 때의 전압)는 25  $V_{p-p}$ 였으며, 이 부근에서 투과도가 급격히 증가하여 150  $V_{p-p}$  이상의 전압에서는 투과도가 거의 일정하게 유지되었다. 이 결과로부터  $V_{th}$  이상의 좁은 범위의 전압에서 nematic director의 배향이 급격하게 변화하고, 150  $V_{p-p}$  이상에서는 거의 완전하게 배향되어 있음을 알 수 있다.

TN형, GH형, ECD형, DS형등의 전기광학현상에서 나타나는 외부조건의 변화에 따른 응답시간의 관계식은 아래와 같다.<sup>1,3</sup>

$$\tau = \eta d^2 / (\epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon \cdot V^2 - k\pi^2) \quad (1)$$

여기서  $\eta$ 는 점도,  $d$ 는 cell의 두께,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $\Delta \epsilon$ 는 유전이방성,  $V$ 는 인가전압,  $k$ 는 탄성계수를 나타낸다. Fig. 4는 PDF/E8(40/60) 복합막의 응답시간의 인가전압 의존성을 나타내고 있다. 인가전압이 증가할 수록 rise time( $\tau_{rise}$ ; 투과도의 증가치가 10%에서 90%까지 변하는데 소요되는 시간)은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 만약  $k\pi^2$  항이  $\epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon \cdot V^2$  항에 비해 무시할 정도로 작다고 본다면,  $\tau_{rise}$ 는  $1/V^2$ 에 비례하는데 고분자/액정 복합막의 경우에도 (1)식은 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. (1)식의 분모항에서  $V=0$ 인 경우 decay time

( $\tau_{decay}$ ; 전기장 제거시 투과도의 감소치가 90%에서 10%로 변하는데 소요되는 시간)에 관한 식  $\tau_{decay} = \eta d^2 / k\pi^2$ 이 얻어진다.<sup>3</sup> 광투과 상태에서 전기장을 제거시키는 순간 액정과 고분자 표면의 상호인력에 의한 elastic force에 의해 원래의 광산란상태로 되돌아가서 재배열하게되는데 인가전압이 커질수록 elastic force가 증가하여  $\tau_{decay}$ 가 줄어든다고 생각된다.

#### 고분자/액정 복합막의 인가주파수 의존성

액정은 외부자극(전기장, 자기장, 응력 등)에 의해 아주 용이하게 변화하는데, 유도굴절률의 주파수응답은 낮은 주파수에서부터 유전이방성이 변화하는 주파수범위까지 일정하다고 알려져 있으므로 이것으로서는 주파수 변화에 따른 투과도의 변화를 설명할 수 없다.<sup>2</sup> 교류전기장을 가해 줄 경우 액정의 space-charge separation은 전기장에 평행하게 되어 전도도에 영향을 주게 되고 아울러 배향이 일어나게 된다. 또한 전압이 일정할 때 어떤 일정 주파수이하( $f < f_c$ )에서 space charge는 driving signal과 같은 주파수로 진동하며 이에 따라 photodiode에서 검출되는 투과도는 2배의 주파수로 진동하게 된다. 이 영역은 유전완화주파수보다 낮은 범위에 있으므로 전도영역(conduction regime)이라 부른다. 만약 인가주파수가  $f_c$  이상이면 space charge는 충분히 oscillation하지 못하고 인가전기장과의 인력으로 유전영역(dielectric regime)을 만든다.<sup>2,5</sup> Fig. 5는 PDF/E8(40/60) 복합막의 경우, 교류전압을 200  $V_{p-p}$  정현파로 고정시킨 후 여러가지 주파수에서의 투과도 변

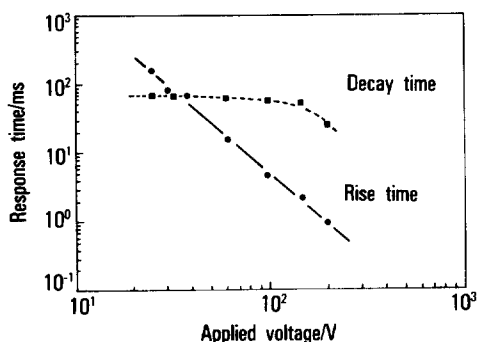


Fig. 4. Response times as a function of applied voltage (1KHz, 298K, 11 $\mu$ m).

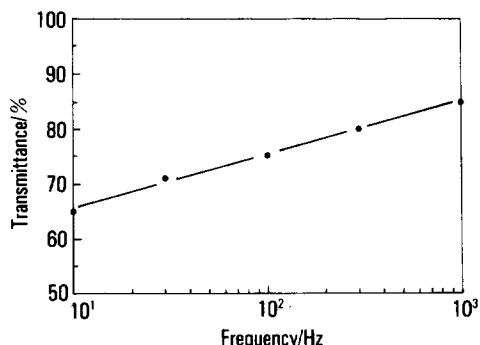


Fig. 5. Transmittance as a function of applied frequency (200 $V_{p-p}$ , 298K, 11 $\mu$ m).

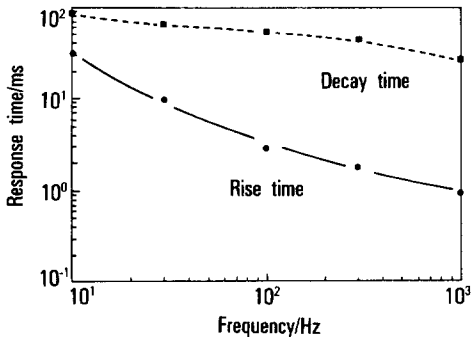


Fig. 6. Response times as a function of applied frequency (200V<sub>pp</sub>, 298K, 11μm).

화를 나타내고 있다. 완전하게 전도영역과 유전영역이 구별되어 나타나지는 않지만 저주파수 영역에서 고주파수 영역으로 갈수록 유전완화가 완전하지 못하게 되어 투과도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 6은 PDF/E8(40/60) 복합막의 주파수 변화에 따른 응답시간의 변화를 나타내었다. 인가전압 의존성과 마찬가지로, 고주파수 영역에서는  $\tau_{rise}$ 과  $\tau_{decay}$ 가 감소하고 있다. 외부 인가전압은 matrix 고분자와 액정상에 분산되어 부가 되는데,<sup>5</sup> 교류전기장 인가시 액정상 내의 nematic director 거동은 근본적으로 주파수에 따라 진동하게 되어 있다. 그러므로 주파수가 증가함에 따라 응답속도도 빨라져  $\tau_{rise}$ 과  $\tau_{decay}$ 는 감소하게 된다.

#### 고분자/액정 복합막의 온도의존성

Fig. 7은 PDF/E8(40/60) 복합막에 전기장을 가해주지 않은 상태에서 온도를 증가시키면서 투과도의 변화를 관찰한 결과이다. 온도가 증가할수록 서서히 투과도가 증가하다가  $T_{NI}$  부근에서는 급격히 증가하여,  $T_{NI}$  이상에서는 일정한 값을 가짐을 볼 수 있다. 이는 온도가 증가할수록 고분자와 액정상 내의 굴절율이 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 즉,  $n_p$ 는 온도의존성이 미약한데 비하여, 액정의 복굴절율은 온도증가와 더불어 서서히 감소하다가  $T_{NI}$  부근에서는 급격하게 감소하여 등방성 액정의 복굴절율( $n_o$ )을 갖게 된다.<sup>7</sup> 그러므로  $V_{off}$  상태에서 온도가 올라갈수록 고분자와 액정상의 굴절율 차이가 줄어

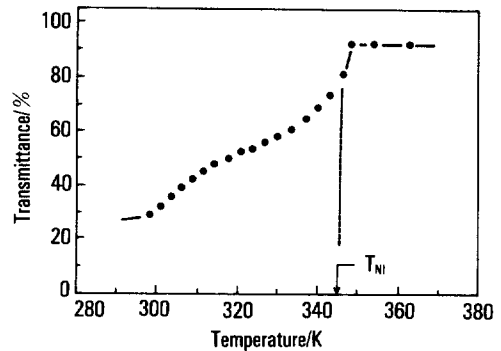


Fig. 7. Transmittance as a function of temperature in the absence of external field (11μm).

들어 투과도는 서서히 증가하다가  $T_{NI}$  부근에서는 급격히 증가하여 일정한 값을 갖게 된다. 또한,  $T_{NI}$  (nematic-to-isotropic transition temperature) 이상에서도 100% 광투과는 일어나지 않는데 이는 matrix 고분자와 액정상간의 굴절율 차이( $n_i - n_p \neq 0$ )에 기인된 optical heterogeneity가 남아 있음을 말해준다.<sup>7</sup>

#### 참 고 문 헌

1. 松本 正一, 角田 市朗, "液晶의 最新技術", 工業調査會, 東京, 1983.
2. E. B. Priestly, Peter J. Wojtowicz, and Ping Sheng, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press, New York, 1974.
3. Norman March and Mario Tosi, "Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids", Plenum Press, New York, 1984.
4. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
5. A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, and T. Kajiyama, *New Polymeric Mater.*, **2**, 1 (1990).
6. W. D. McIntyre and D. S. Soane., *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **29**, 197 (1988).
7. N. A. Yaz and G. P. Montgomery, Jr., *J. Appl. Phys.*, **62**(8), 3161 (1987).

8. J. W. Doane, N. A. Yaz, B. G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 2142 (1986).
9. J. L. Fergason, U. S. Patent 4,616,903 (1986).
10. J. L. West, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
11. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**(6), 2142 (1986).
12. L. Lawrence Chapoy, "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", Elsevier Science, New York, 1986.
13. T. Kajiyama, S. Washizu, A. Kumano, I. Terada, M. Takayanagi, and S. Shinkai, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.* **41**, 327 (1985).
14. T. Kajiyama, S. Washizu, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3955 (1984).
15. T. Kajiyama, H. Kikuchi, A. Miyamoto, and Y. Morimura, "Frontiers of Macromolecular Science", IUPAC, p 505, 1989.
16. T. Kajiyama, H. Kikuchi, A. Miyamoto, S. Moritomi, and J. C. Hwang, *Chem. Lett.*, **1989**, 813 (1989).
17. H. Kikuchi, A. Kumano, T. Kajiyama, M. Katayanagi, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1987**, 423 (1987).
18. T. Kajiyama, H. Kikuchi, and S. Shinkai, *J. Membr. Sci.*, **36**, 243, (1988).
19. T. Kajiyama, H. Kikuchi, and A. Miyamoto, *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. and Ind. Chem.*, 434 (1990).