

광경화성 액정과 비반응성 네마틱 액정 혼합 필름의 분자 배향 및 광학 특성

이몽룡 · 신미영 · 김성현 · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술 연구센터

(2011년 6월 24일 접수, 2011년 8월 16일 수정, 2011년 8월 19일 채택)

Molecular Orientation and Optical Properties of Liquid Crystal Mixture Films of Photo-Reactive Mesogens and Non-Reactive Nematic Liquid Crystals

Mongryong Lee, Mi Young Shin, Sung Hyun Kim, and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display,

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

(Received June 24, 2011; Revised August 16, 2011; Accepted August 19, 2011)

초록: Reactive mesogen인 광경화성 액정은 광반응에 의해 분자들이 네트워크 구조를 형성하여 초기 액정 분자들의 배향을 유지한 상태로 필름을 만들 수 있다. 광경화성의 reactive mesogen과 광반응 그룹이 없는 네마틱 액정을 혼합하여 경화 전과 후의 액정 혼합물의 배향을 비교하였고, 비반응성 네마틱 액정의 양과 온도에 따른 액정필름의 복굴절 변화를 조사하였다. 네마틱 액정의 양에 따라 복굴절이 다른 필름을 얻을 수 있어 reactive mesogen을 이용한 광학 보상필름 응용 가능성을 확인하였다.

Abstract: Reactive mesogens were used to prepare photo-cured liquid crystal films in which orientations of liquid crystal molecules were preserved by crosslinked networks of cured reactive mesogens. The molecular orientations of liquid crystal mixtures of photo-reactive mesogens and non-reactive nematic liquid crystals were studied and compared before and after curing reactions. The effects of temperature and the amount of the non-reactive nematic liquid crystal in the mixture on birefringence of the liquid crystal films were investigated. It was found that optical compensation films with different birefringence could be prepared by controlling the amount of the nematic liquid crystals in the reactive mesogen mixtures.

Keywords: liquid crystals, molecular orientation, birefringence, retardation, photo-curing.

서 론

액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 저소비전력, 고화질, 평판, 경량화 등의 장점을 지니고 있어서 모니터, TV, 그리고 스마트폰 등 휴대용 기기에 이용되는 대표적인 평판 디스플레이로 성장해 왔다. LCD에는 휘도와 시야각을 보정하기 위하여 다양한 보상필름들이 포함되어 있는데, 기존에 사용되는 보상필름은 고분자 필름을 연신하여 필름의 복굴절을 제어하는 방법을 이용하여 제조하여 왔다. 하지만 이러한 고분자 광학필름은 보호층이나 점착제 등과 같이 사용되기 때문에 불필요하게 두께가 증가하게 되고 광학적 효율이 제한되는 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하고자 최근 액정을 이용한 고기능의 보상필름에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴

액정은 배향을 유도하는 방법에 따라서 homogeneous(planar), homeotropic(vertical), hybrid, 그리고 cholesteric 등의 액정 구조를 유도할 수 있다. 특히 분자 구조 말단에 acrylate 작용기가 있는 reactive mesogen, 즉 광반응성 액정 단량체의 경우, 액정의 배향을 특정 방향으로 유도한 상태에서 경화를 하면 분자들이 네트워크 구조를 형성하며 액

정 상태에서의 배향 상태를 유지하기 때문에 특정한 복굴절을 가지는 광학필름으로 제작할 수 있다. 기존의 연신 방법으로 제작한 광학필름보다 두께를 현저하게 줄일 수 있어서 LCD 전체의 두께와 무게를 줄일 수 있을 뿐 아니라, 액정 층의 두께를 조절함으로써 다양한 위상차(retardation)를 갖는 액정 필름을 박막으로 제작할 수 있어 기존에 사용되었던 각종 기능성 필름의 광학 특성을 대신할 수 있다.⁵⁻¹²

본 연구에서는 광반응성 액정을 이용한 위상차 필름 제조에서 중요 변수인 액정 배향에 영향을 미치는 인자에 대해 알아보고자 하였다. 광경화성 액정 단량체의 경화에 따른 액정 필름의 복굴절 변화를 측정하여 필름 내 분자 배향과 광학 특성 사이의 관계에 대하여 조사하였다. 이와 더불어 광반응성 액정 단량체에 비반응성 네마틱 액정을 혼합하여 농도에 따른 액정 혼합물의 배향 변화와 광학 특성 변화를 FTIR, UV/vis 등 분광 실험과 optical set up을 이용한 광학 실험, 그리고 필름의 시야각에 따른 위상차를 측정하는 장비를 이용하여 조사하였다.

실 험

재료. 중합에 사용된 반응형 액정 단량체인 LC242는 분자의 양쪽 말단에 acrylate 반응기를 가지고 있는 네마틱 액정으로 BASF사에서 구

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

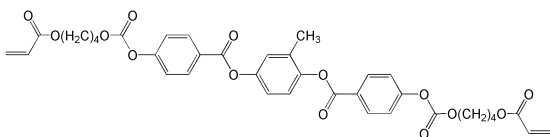


Figure 1. Chemical structures of photo-reactive liquid crystal (LC242).

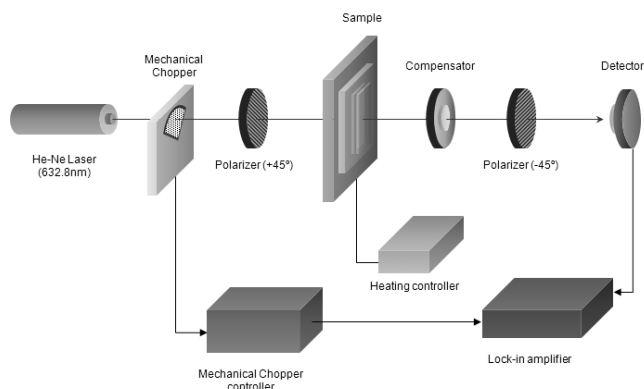


Figure 2. Schematic diagram of the experimental set-up for birefringence measurement with optical compensator.

입하여 사용하였다(Figure 1). 등방상 전이 온도(nematic to isotropic, T_{NI})가 58 °C의 네마틱 혼합 액정인 Merck사의 E7은 광중합에 참여하지 않는 비반응성 액정으로 LC242에 10 wt%와 30 wt% 농도로 각각 혼합하여 액정 혼합물의 광학특성 변화를 유도하는데 사용되었다. 라디칼 중합의 개시제로는 Ciba사의 Irgacure 907을 액정 혼합물에 3 wt% 농도로 혼합하여 사용하였다. 개시제가 첨가된 액정 혼합물은 180 °C에서 1시간 동안 stirring해서 균일하게 섞어주었다.

액정 셀 및 액정필름 제작. 수평 배향막인 polyimide(PI)를 스핀코터로 유리 기판 위에 3000 rpm으로 코팅하고 80 °C와 235 °C에서 각각 30분, 1시간 열처리를 해주어 이미드화 반응을 유도하였다. 러빙기로 2회 러빙 후 5 μ m의 spacer를 사용하여 액정 셀을 제작하였다. 액정 혼합물은 등방상이 나타나는 온도인 130 °C에서 모세관 효과를 이용하여 액정 셀 내부로 주입하였으며, 액정 배향 안정화를 위해서 10분간 온도를 유지한 후 실험에 사용하였다. 액정필름을 제작하기 위해서 액정 주입이 완료된 액정 셀에 500 mW의 high pressure mercury lamp로 1시간 동안 빛을 조사하여 광경화를 유도하였다.

특성 분석 및 측정. 액정의 열적 거동을 관찰하기 위해서 TA Instrument사의 Q100 DSC(differential scanning calorimeter)를 사용하였으며, 질소 분위기에서 5 °C/min로 heating과 cooling process를 진행하였다. 온도에 따른 액정의 상전이(phase transition) 온도를 확인하기 위해서 DSC용 pan에 2 mg의 시료를 넣고 뚜껑을 덮어 밀봉하여 샘플을 제작하였다. KRS-5 wire grid 편광판을 이용하여 편광된 IR 빔을 유도하고 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectroscopy를 사용하여 필름 내부의 액정 배향을 확인하였다. 편광 FTIR 분광 실험을 위해서 액정을 30 wt% toluene 용액으로 제작하여 배향막이 코팅된 KBr에 스핀 코팅 후 광조사를 통해 필름으로 제작하였다. 10 mW He-Ne laser (632.8 nm), Glan-Thomson 편광판과 818-SL silicon detector를 사용하여 복굴절 측정 실험을 하였다. 편광판과 시료 사이에 위치한 Babinet-Soleil compensator를 사용하여 시료의 위상

지연 값을 보상하고, 투과도를 측정하였으며 실험 장치의 구성을 Figure 2에 나타내었다. UV/Vis 분광 실험은 Hitachi U-2000 double beam UV/Vis spectrometer를 사용하였고, 편광 UV/vis 분광 실험을 위해서 sheet 형태의 선형 편광판을 이용하였다. 온도에 따른 액정 분자의 배향 변화를 확인하기 위해서 Mettler FP80Hp hot stage를 사용하여 10 °C/min으로 온도를 조절하였다. Otsuka사의 위상차 측정장비인 RETS는 회전 검광자법(rotation analyzer method)을 이용하여 시료의 복굴절을 측정하는데, 편광판과 검광판이 서로 직교한 상태에서 샘플의 투과도를 얻은 후, 검광판이 90° 회전하여 편광판과 투과축이 평행하도록 맞춰 다시 시료의 투과도를 측정하여 두 투과도 스펙트럼을 통해서 복굴절이 있는 필름과 액정 셀의 위상차를 측정하였다. 입사되는 빛의 각도를 -50°에서 50°까지 조절하여 시야각에 따른 위상차를 측정하여 E7의 농도에 따른 위상차 변화와 시야각에 따른 위상차 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

DSC를 이용한 액정의 열거동 분석. 액정은 액체와 고체의 중간 상으로 액체의 유동성과 고체 결정의 규칙성을 동시에 가지는 물질을 의미하는데, 이와 같은 액정으로 이루어진 분자 말단에 광 반응기가 붙어 있어 경화에 의하여 필름을 만들 수 있는 물질을 reactive mesogen이라 한다. 열적 특성은 결정에서 액정으로 상전이가 일어나면 엔탈피의 변화가 일어나고, 액정에서 등방상으로 액체로 상 전이되면 다시 엔탈피의 변화가 발생한다. 일반적으로 엔탈피 변화의 크기는 물질의 상전이가 일어날 때 발생하는 구조적 규칙성의 변화에 비례하는데, 예를 들어 결정에서 액체로의 상전이와 같은 규칙성의 변화가 큰 경우에 약 30~50 kJ/mol 엔탈피 변화가 나타나며, 액정에서 다른 구조의 액정 또는 등방상으로의 상전이와 같은 구조적인 규칙성의 변화가 적은 경우에는 약 1~2 kJ/mol 정도의 상대적으로 작은 엔탈피 변화가 발생한다.¹³ 따라서 물질의 열역학적 거동을 측정하는 DSC를 이용하면 물질의 엔탈피 변화를 측정할 수 있어 물질의 상을 유추할 수 있을 뿐 아니라 액정의 온도 구간을 확인할 수 있다.

Figure 3은 광반응성 액정인 LC242의 온도를 변화시키면서 측정하는 DSC 측정 데이터를 나타내고 있다. LC242의 경우 1st heating에서 66 °C와 123 °C 두 개의 흡열 피크를 관찰할 수 있는데, 각각의 엔탈피 변화량은 38.7과 2.2 kJ/mol로 나타났다. 66 °C에서의 엔탈피 변화량은 결정에서 액정이나 액체로 상전이가 발생할 때 나타나는 크기 정도이며, 123 °C의 작은 크기 변화는 액정에서 액체로의 상전이가 일어날 때의 엔탈피 변화량과 비슷한 크기를 보여주고 있다. 따라서 66 °C와 123 °C에서 나타난 흡열 피크는 LC242의 액정 상전이 온도(crystal to nematic transition)와 등방상 전이 온도를 각각 의미하며, 이 온도 구간에서 액정이 발현된다는 것을 알 수 있다. 1st cooling에서는 등방상에서 액정상으로 다시 상전이가 일어나는 발열 피크를 볼 수 있지만 액정상에서 다시 결정상으로 미처 변화하지 못하여 재결정 피크가 나타나지 않았으며, 2nd heating에서는 등방상으로 전이만 관찰할 수 있었다. 이는 LC242가 액체 상태에서 액정으로 상전이 후 다시 재결정을 할 때는 충분한 시간이 필요하다는 것을 의미하는 것으로, 이와 같은 열적 특성에 의하여 LC242의 액정이 발현되는 온도구간이 넓어져 reactive mesogen으로 광경화를 용이하게 할 수 있는 장점이 있다.

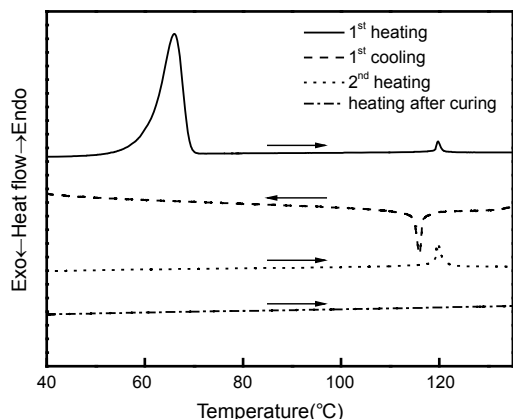


Figure 3. DSC thermogram of LC242 during heating/cooling process.

LC242를 액정상 온도인 80 °C에서 광경화 후 측정된 액정의 DSC data에서는 heating과 cooling 과정에서 아무런 피크가 나타나지 않는다. 이는 광경화 전에는 액정 분자들이 상전이가 온도 변화에 따라 일어나지만, 액정분자 내 acrylate 그룹이 광반응하여 crosslink 네트워크를 형성하게 되면 액정분자의 움직임이 고정되어 열을 가하여도 규칙적인 배열이 더 이상 무너지지 않고 남아있기 때문에 엔탈피의 변화가 없는 것을 보여 주는 것이다.

FTIR 분광법을 이용한 액정의 배향 분석. 분자의 배향 정도를 정량적으로 분석할 수 있는 방법 중 FTIR 분광 실험은 보편적이면서도 신뢰도가 높은 분석 방법이다. 선편광된 infrared(IR) 빔을 이용하는 편광 FTIR 분광 실험은 IR 빔의 전기장 방향과 분자의 transition dipole 방향이 이루는 각도에 따라서 IR 흡수 피크의 세기가 변하게 된다. 따라서 편광 FTIR 실험에서 시료와 선편광된 IR 빔 방향에 따른 흡수 피크의 세기 변화를 조사하면 시료 내 분자들의 배열에 관한 정보를 얻을 수 있다.¹⁴⁻¹⁸ Figure 1에 나타난 LC242의 화학구조를 보면, 1736 cm⁻¹에서 나타나는 두 벤젠 ring 사이에 있는 ester 그룹 C=O 진동운동의 transition dipole이 LC242 분자의 장축과 수직인 방향으로 움직이는 것을 알 수 있다. 선편광된 IR 빔을 러빙 방향과 수직으로 입사하게 되면, 러빙 방향으로 늘어서는 LC242 분자의 C=O transition dipole 방향은 IR 빔과 평행하게 되어 C=O 피크 세기가 최대가 된다.

Dichroic ratio(DR)는 편광된 빛을 기준으로 IR 빔에 평행한 경우의 피크 흡수도(A_{par})를 수직일 때의 흡수도(A_{per})로 나눈 값 $A_{\text{par}}/A_{\text{per}}$ 을 의미하므로, DR 값이 1인 경우는 분자들의 배열이 랜덤한 상태이고, 1보다 큰 경우에는 수평 배향, 작은 경우에는 수직 배향이 각각 많은 상태인 것을 의미한다.^{18,19} Figure 4는 광경화 전과 후의 1736 cm⁻¹ 피크의 DR 값을 온도에 따라 측정한 결과인데, 광경화 전 DR 값은 1.8에서 시작해서 온도가 올라감에 따라 액정 분자들의 배향이 흐트러지며 점점 낮아지다가 액체로 변하는 등방상 온도 이후에는 거의 1에 가까워져 랜덤 배열이 되는 것을 알 수 있다. 반면에 광경화를 통해 네트워크 구조를 가진 액정필름으로 제작한 경우에는 DR 값의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 이 결과는 광경화 후에는 LC242 분자 내 액정부분의 배향 상태가 고정되어 등방상 온도 이상에서도 액정상에서의 배향 상태를 유지한다는 것을 의미한다.

Optical Compensator를 이용한 액정의 복굴절 특성 분석.

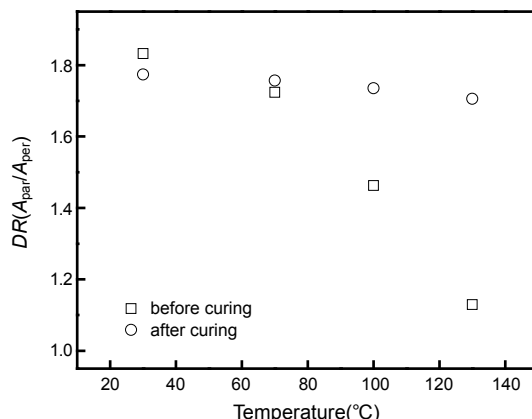


Figure 4. Dichroic ratio changes of ester C=O stretching 1736 cm⁻¹ peak before and after LC curing.

Figure 2에서와 같이 직교하는 두 개의 편광판 사이에 광학 이방성이 있는 시료를 놓으면 선편광된 빛이 시료를 지나면서 위상차가 발생하기 때문에 두 번째 편광판을 지나 검출기에 도달하게 된다. 이 때, 시료와 두 번째 편광판 사이에 optical compensator를 놓고 위상차를 보상하면 다시 빛이 나오지 않는 상태가 되고 compensator 값을 읽어서 보정한 위상차의 값을 얻을 수 있다. 위상차(δ)는 식 (1)로 나타낼 수 있는데,

$$R = \Delta n d \quad (1)$$

여기서 Δn 은 시료의 복굴절, 그리고 d 는 시료의 두께를 의미한다.²⁰⁻²⁵

액정 분자들의 거시적인 집합체에서는 분자 배열에 의한 규칙성이 중요한 의미를 갖는데, 모든 분자들의 배열이 일정하게 유도된 액정 셀과 같은 액정 집합체에서는 액정 분자들이 한 방향으로 평행하게 배향되어 시료 전체 영역이 가지는 복굴절이 하나의 액정 분자가 가지고 있는 복굴절과 일치하게 된다. 하지만 온도가 올라가 액정 분자들의 배향이 흐트러지기 시작하면 액정 분자 자체의 복굴절은 변하지 않지만 액정 집합체의 규칙성이 변하면서 복굴절이 변화하게 되며, 특히 등방상 온도에서는 규칙성이 완전히 깨져 복굴절이 사라지게 된다.^{26,27}

Figure 2에 나타난 optical compensator를 이용한 복굴절 실험을 이용하여 광경화 전과 후의 복굴절 변화를 상온에서 등방상 온도까지 측정하여 얻은 결과를 Figure 5에 나타내었다. 광경화 전의 액정 셀의 복굴절은 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 감소하다가 등방상 전이 온도 T_N 부근에서 급격하게 작아진다. 124 °C에서 복굴절이 0이 된다. 이 결과는 Figure 3과 Figure 4에서 얻은 결과와 일치하는데, 온도를 올리면 액정 분자의 움직임이 활발해져 액정 배열의 규칙성이 무너지며 배향이 흐트러지기 시작하여 복굴절이 감소하기 시작하고, 등방상이 되면 액정 배향이 완전히 사라져 복굴절이 0이 되는 것이다.

Reactive mesogen인 LC242는 분자 말단에 붙어있는 acrylate 그룹의 광경화 반응에 의해서 분자들이 네트워크 구조를 형성하며 액정 분자들의 배향이 유지된 상태로 필름으로 만들어진다. 이 때 광반응 그룹이 없는 네마틱 액정인 E7을 LC242와 혼합하여 광경화 반응을 진행하면 E7은 반응에 참여하지 않지만 LC242가 형성한 고분자 네트워크 내부에 E7 액정 분자들이 균일하게 분산된 상태로 고정되므로, 두 종류의 액정이 섞인 필름을 만들 수 있다. LC242와 E7의 복굴절은 각각 0.182와

0.225의 값을 가지며 두 액정 혼합물의 농도를 조절하면 복굴절을 조절할 수 있기 때문에 광학 필름으로 응용이 가능해진다.

Figure 6(a)와 (b)는 E7의 농도와 온도에 따른 복굴절 변화를 측정된 결과이다. Figure 6(a)에 나타난 광경화 전 LC242와 E7 액정 혼합물의 복굴절은 상온에서 E7의 농도가 0에서 10, 30 wt%로 증가함에 따라 복굴절 값이 0.182, 0.136 그리고 0.110으로 각각 감소하였으며, 온도 증가에 따라 모든 복굴절 값이 점차 감소하다가 등방상 온도에서 복굴절이 사라졌다. 하지만, 광경화 후에는 LC242 내 acrylate 그룹의 반응에 의해 네트워크 구조가 형성되어 액정들의 배향이 유지되므로 복굴

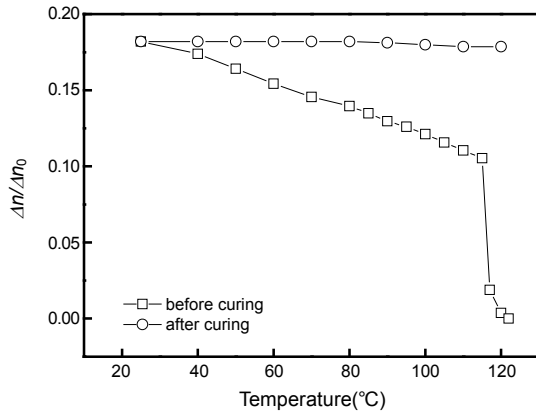


Figure 5. Birefringence changes of LC242 before and after LC curing.

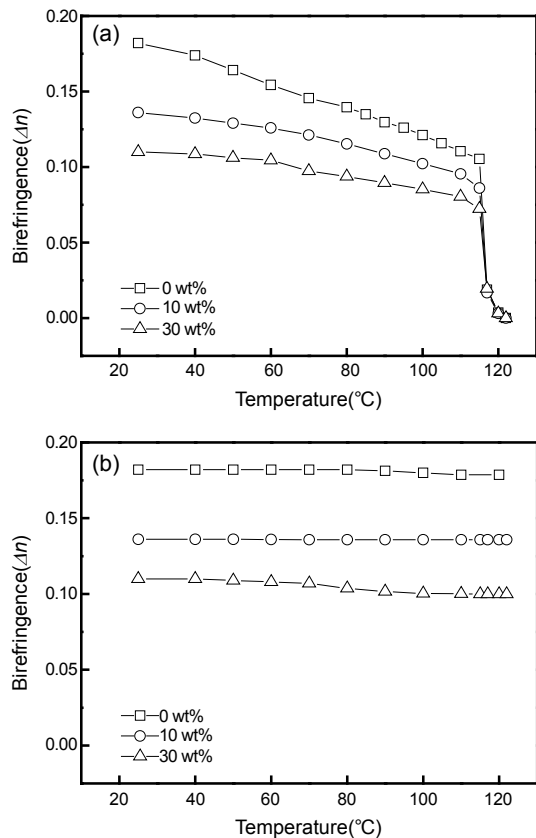


Figure 6. Birefringence changes for LC cell with different amount of E7: (a) before; (b) after LC curing.

절 값의 변화가 거의 없이 광경화 전 액정 상태에서의 값과 비슷하고, 시료의 온도를 올려도 복굴절 변화가 거의 없이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다(Figure 6(b)).

복굴절은 이상굴절률과 정상굴절률의 차이($\Delta n = n_e - n_o$)를 의미하므로 액정의 배향이 완벽할 때 복굴절이 최대가 되고 배향이 흐트러지면 복굴절이 점점 작아지다가 배향이 완전히 사라진 랜덤 배열의 등방상에서는 복굴절이 0이 된다. Figure 6(a)와 (b)의 복굴절 측정 결과에서는 액정 분자 고유의 복굴절 값이 큰 E7의 농도가 높아짐에 따라서 시료의 복굴절이 증가하지 않고 감소한 결과를 얻었다. 이는 시료의 전체 평균 복굴절 값은 액정 분자들의 배열에 우선하여 영향을 받기 때문이다. LC242의 균일한 배열에 E7 분자들이 섞이며 전체적으로 분자들의 배열 상태가 흐트러졌으며, E7의 양이 증가하면서 LC242 분자 사이에서 분자간 상호작용을 방해하여 액정 분자들의 배열 상태가 점점 더 나빠졌기 때문으로 여겨진다.

UV/Vis 분광법을 이용한 액정 분자의 배향 분석. 두께가 5 μm 인 액정 셀을 사용한 UV/vis 분광 실험에서는 액정 층이 너무 두꺼워 광원에서 나온 빛이 액정에서 모두 흡수되므로 UV/vis 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 그러므로 액정의 배향방향을 UV/vis 분광 실험으로 관찰하기 위하여 액정과 섞여 동일하게 배열하는 이색성 염료(dichroic dye) 소량을 액정과 혼합하여 셀을 제조한 후 이색성 염료의 배향을 관찰함으로써 액정의 배향 방향을 유추하였다. 흡수피크가 520 nm에서 나타나는 이색성 염료인 disperse red 13을 사용하였는데, disperse red 13 분자의 장축과 액정 분자의 장축이 평행하게 배향되므로 UV/vis 분광 실험 결과로부터 액정의 장축 방향에 관한 정보를 얻을 수 있다.²⁸⁻³⁰

Figure 6에 나타난 LC242와 E7의 액정 혼합물의 배향 정도를 확인하기 위해서 UV/vis 분광 실험을 진행하였다. 이색성 염료인 disperse red 13의 입사각에 따른 흡수 피크의 세기 변화 결과를 Figure 7(a)에 나타내고, 각 온도에 따른 액정의 배향 변화를 확인하기 위해서 액정 셀을 360° 회전하며 측정된 흡수 피크의 세기 변화를 Figure 7(b)에 나타내었다. 액정 셀의 온도가 27 °C인 경우에 편광판과 액정 셀의 배향방향이 이루는 각도가 평행한 0°에서부터 수직인 90°까지 흡수 피크 차이가 점점 줄어들다가 다시 180°로 갈수록 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 액정의 배향 방향이 0°와 평행하며, 러빙 방향과 평행하게 액정 분자의 장축이 배향되어 있다는 것을 의미한다. 온도를 증가시킬수록 이러한 배향 특성이 점점 사라지다가 등방상 온도 이상에서는 이색성 염료의 흡수 피크의 세기가 각도에 따른 변화가 사라져 원 모양으로 변화하였다. 이것은 모든 각도에서 흡수 피크의 차이가 없어져 액정 분자의 배향이 사라졌다는 것을 의미하는 것으로, LC242의 상변화에 따른 배향 변화로 해석할 수 있다. E7의 농도를 10과 30 wt%로 높여서 진행한 실험도 같은 경향성을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 DSC 결과와 FTIR의 DR 변화와 복굴절 변화에서 나타난 결과와 같은 경향을 나타낸다.

위상차 측정 장비를 이용한 액정 필름의 위상차 분석. E7의 농도를 바꿔서 제작한 액정 셀의 위상차 값을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 액정 혼합물의 복굴절을 측정된 결과를 통해 예상할 수 있듯이 E7의 농도가 증가할수록 위상차 값이 감소하는 경향을 Figure 8에서 확인할 수 있다. 시야각이 0°인 경우는 액정 셀을 정면에서 바라볼 때의 입사각을 의미하며 이때의 복굴절 값의 변화와 위상차 값의 변화 경향이 같다는 것을 알 수 있다. 그리고 시야각을 $\pm 50^\circ$ 로 바꿔주면 위

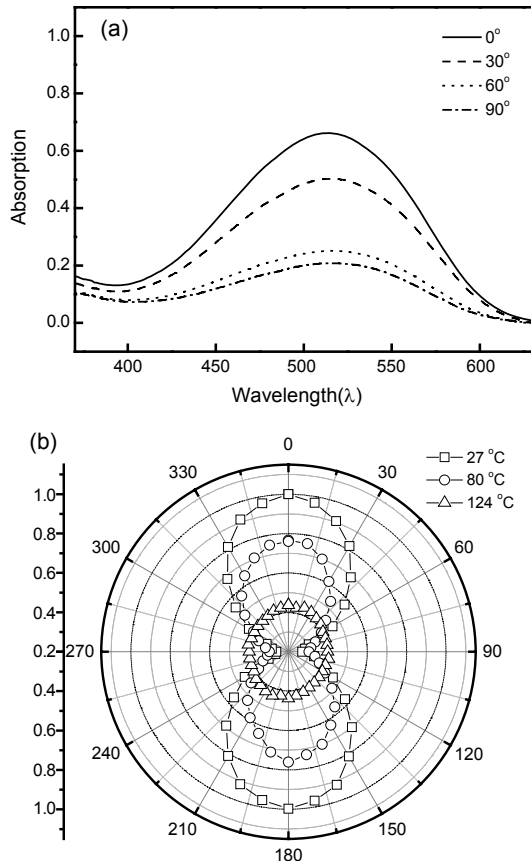


Figure 7. (a) Polarized UV/Vis spectra with variable incident angles obtained at 27 °C; (b) angular dependence of UV/vis absorbance of LC 242 with dichroic dye ($\lambda_{\max}=520$ nm).

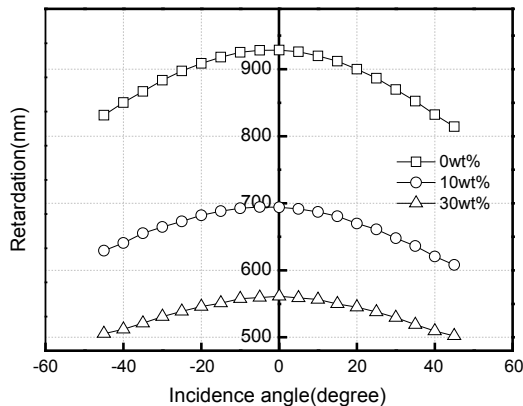


Figure 8. Retardation changes of LC cell with different amount of E7.

상차 값이 감소하는 경향이 나타나는데, 이것은 시야각에 따라 액정 분자의 복굴절이 감소하기 때문에 나타나는 결과이다.

결 론

LC242와 같은 reactive mesogen인 광경화성 액정은 배향 방법에 따라서 액정 분자의 배향을 조절할 수 있으며, 광경화를 통해 액정의 배향

상태를 쉽게 고정할 수 있다. 액정이 가지고 있는 광학적 이방성인 복굴절 특성은 액정의 규칙성에 따라 변하는데 배향이 유도된 액정 셀은 하나의 액정 분자의 복굴절과 같아지며, 광경화를 통해 필름으로 제작된 액정 필름의 복굴절은 등방성 온도 이상에서도 유지되기 때문에 고기능의 광학필름으로 응용할 수 있다.

본 실험에서 사용한 LC242의 광경화 전과 후의 온도에 따른 상전이를 확인하기 위해서 DSC를 이용하였다. 광경화 전에는 상전이 피크가 나타나지만 광경화 후에는 액정 분자들이 고분자 망상구조를 형성하기 때문에 상전이가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 액정 배향에 영향을 미치는 중요한 변수인 온도에 따른 배향 변화를 FTIR spectroscopy를 사용하여 확인하였다. LC242 분자의 장축에 수직인 방향으로 진동 운동하는 ester 그룹 1736 cm^{-1} 피크의 dichroic ratio를 구하여 액정 분자들의 배향에 관한 정보를 얻는데 이용하였다. 온도를 올리면 배향이 유도된 액정 분자의 규칙성이 깨지기 시작하는데, 이러한 액정의 배열 상태 변화를 실험적으로 관찰하였다. 비반응성 액정인 E7을 광반응성 LC242와 혼합하여 온도에 따른 시료의 복굴절 변화를 optical compensator를 이용하여 측정하였다. 광경화 전에는 온도에 따라서 복굴절이 감소하다가 등방성 온도 이상에서는 복굴절이 0이 되어 액정 배열이 완전히 랜덤해졌으며, UV/vis spectrometer를 이용한 분광 실험에서도 동일한 결과를 얻었다. 광경화 후에는 LC242 내 acrylate 그룹의 반응에 의해 네트워크 구조가 형성되어 액정들의 배향이 유지되므로 복굴절 값의 변화가 거의 없이 광경화 전 액정 상태에서의 값과 비슷하고, 시료의 온도를 올려도 복굴절 변화가 거의 없이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 reactive mesogen을 이용한 광학필름의 응용 가능성을 확인하기 위해서 광경화를 통해 필름으로 제작한 LC242와 E7 혼합액정 필름의 위상차를 측정하여 시야각 특성을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 산업원천기술과제(과제번호: 10031740) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Lub, D. J. Broer, R. T. Wegh, E. Peeters, and B. M. I. van der Zande, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **429**, 77 (2005).
2. J. Schirmer and T. Schmidt-Kaler, *Opt. Commun.*, **176**, 313 (2000).
3. S. Hwang, Y. Lim, M. Lee, S. Lee, G. Lee, H. Kang, K. Kim, and H. Choi, *Cur. Appl. Phys.*, **7**, 690 (2007).
4. D. Kwon, Y. Lim, E. Jeon, D. Kim, J. Kim, P. Kumar, M. Lee, and S. Lee, *Cur. Appl. Phys.*, **11**, 725 (2011).
5. L. H. Wu, S. Luo, C. S. Hsu, and S. T. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5899 (2000).
6. F. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **37**, 5321 (1996).
7. C. D. Hoke, H. Mori, and P. J. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L642 (1999).
8. Z. Suna, A. Qina, Z. Chena, and Y. Wanga, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
9. W.-Y. Wu, C.-C. Wang, and A. Y. Fuh, *Opt. Express*, **16**, 17131 (2008).
10. A. Y.-G. Fuh, C.-K. Liu, K.-T. Cheng, C.-L. Ting, C.-C.

- Chen, P. C.-P. Chao, and H.-K. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 161104 (2009).
11. D. Coates, O. Parri, M. Verrall, K. Slaney, and S. Marden, *Macromol. Symp.*, **154**, 59 (2000).
 12. Y.-C. Yang and D.-K. Yang, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **11**, 105502 (2009).
 13. P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd., London, 1997.
 14. F. M. Mirabella, Jr., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 591 (1986).
 15. G. Jung, M. Lee, I. Seo, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **35**, 272 (2011).
 16. G. Jung, I. Seo, M. Lee, S.-W. Choi, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **34**, 242 (2010).
 17. Y. V. Kissin and L. A. Rishina, *Eur. Polym. J.*, **12**, 757 (1988).
 18. J. Ok and K. Song, *Polymer(Korea)*, **20**, 1042 (1996).
 19. R. Banga and J. Yarwood, *Langmuir*, **11**, 618 (1995).
 20. M. Martinelli, *Opt. Commun.*, **72**, 341 (1989).
 21. S.-T. Wu, U. Efron, and L. D. Hess, *Appl. Opt.*, **23**, 3911 (1984).
 22. B. Wang and W. Hellman, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4066 (2001).
 23. N. K. Sinha, *Phys. Chem. Glass.*, **18**, 65 (1977).
 24. J. R. Izatt and L. J. F. Boyle, *Appl. Opt.*, **12**, 68 (1973).
 25. I. J. Hodgkinson and Q. H. Wu, *Birefringent Thin Films and Polarizing Elements*, World Scientific, Singapore, 1997.
 26. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Second edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
 27. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
 28. J.-C. Lim, S.-H. Choi, W. Kim, S. S. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **29**, 413 (2005).
 29. N. Kaya, F. Akkurt, and A. Alicilar, *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **19**, 262 (2011).
 30. A. A. Rodriguez-Rosales, R. Ortega-Martinez, and O. G. Morales-Saavedra, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **274**, 012138 (2011).