

고분자 분산형 액정 셀에서 혼합물의 비율에 따라 노광 온도가 초기 산란도에 미치는 영향

Study on Initial Scattering State as a Function of Curing Temperature for Polymer Dispersed Liquid Crystal Cells with Different Mixing Ratio

김미숙¹, 서영현¹, 이명훈¹, 이종문¹, 이택수^{1,2}, 이승희^{1,a}

(M. S. Kim¹, Y. H. Seo¹, M. H. Lee¹, J. M. Rhee¹, T. S. Lee^{1,2}, and S. H. Lee^{1,a})

Abstract

We have fabricated the polymer dispersed liquid crystal (PDLC) cell where a control of phase separation is very important. The factors to influence the phase separation are mixing ratio of LC and polymer, curing temperature and UV intensity. In this paper, we inspected the change of a phase separation as a function of curing temperature for the mixture of E7 and NOA65 with different ratios. When the LC concentration is less than polymer such as LC:NOA65 = 40:60wt%, the PDLC cell is influenced strongly by the curing temperature. However, when the LC concentration is much less than polymer such as LC:NOA65 = 80:20wt%, it is influenced slightly by the curing temperature. The reason is because the mixture shows upper critical solution temperature behavior and therefore it is important to know the behavior of phase separation as a function of curing temperature of the mixture.

Key Words : PDLC, Phase separation, Curing temperature, Upper critical solution temperature

1. 서 론

액정 디스플레이 모드는 크게 투과형과 산란형으로 나뉜다. 투과형 모드는 twisted nematic (TN) 모드[1], in-plane switching (IPS) 모드[2], fringe-field switching (FFS) 모드[3,4] 등이 있다. 이러한 모드들은 편광판을 2장 사용해야 하기 때문에 광효율이 떨어지며 러빙 공정이 필요하다. 산란형 모드는 polymer dispersed liquid crystal (PDLC)[5-7] 모드가 대표적이며 이 모드는 편광판이 필요 없고 러빙 공정이 필요 없기 때문에 제조

공정이 간단한 장점이 있다. 일반적으로 PDLC 셀을 만들는데 노광 온도[8], 액정과 고분자의 혼합 비율[9], 노광 세기[10]등의 다양한 상분리 요소를 고려해야 한다. 혼합물의 경우 온도가 상분리에 미치는 영향은 매우 크다. 즉 두 가지 물질을 섞은 후 상분리 시킬 때 온도에 따라 upper critical solution temperature (UCST)와 lower critical solution temperature (LCST)의 두 가지 경향을 보인다[9]. 이러한 현상은 사용된 물질에 따라 다르게 나타나며 PDLC 셀 제작시 중요한 변수가 된다. 기존의 연구는 이러한 온도에 따른 상분리 현상을 혼합물의 비율을 고정시킨 상태에서 연구했으나 실제로 혼합물의 비율에 따라서 노광 온도가 상분리에 미치는 영향은 차이가 나게 된다. 본 논문에서는 노광 세기를 고정시킨 후 액정과 고분자의 혼합 비율을 변화시키면서 노광 온도가 상분리에 미치는 영향을 알아보았으며 PDLC 셀의 전기 광학 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

1 : 전북대학교 신소재공학부

(전북 전주시 덕진동 1가 664-14,

Fax : 063-270-2341

a : Corresponding Author: lsh1@moak.chonbuk.ac.kr)

2 : (주)나노텍

2003년 5월 7일 접수, 2003년 7월 2일 1차 심사완료,
2003년 7월 15일 최종 심사완료

2. 실험

혼합물의 비율에 따라 노광 온도가 초기 산란도에 미치는 영향을 알아보기 위해 PDLC 셀을 제작했다. 이때 사용한 prepolymer는 Norland Optical Adhesive 65 (NOA65-trimethylolpropane diallyl ether, trimethylolpropane trithiol, and isophorone diisocyanate ester, $n=1.524$) 이며 액정은 cyanobiphenyl compounds인 E7 ($\Delta\epsilon = 14.5$, $T_{NI} = 59^\circ\text{C}$, $\Delta n = 0.2225$, $n_e = 1.7464$, $n_o = 1.5211$, $\lambda = 589.3\text{ nm}$)이다. 혼합물의 비율에 따라 노광 온도가 초기 산란도에 미치는 영향을 알아보기 위해 액정 대 고분자의 비율을 80:20wt%, 그리고 40:60wt%으로 나누어서 실험을 수행했다. 셀 제작 과정은 다음과 같다. 먼저 spacer, 액정, prepolymer를 섞은 후 ITO 전극이 코팅된 유리기판 위에 떨어뜨린다. 이때 20 μm 지름을 가지는 ball spacer를 사용한다. ITO 전극이 코팅된 다른 유리기판으로 기포가 생기지 않게 덮은 후 UV를 조사해 상분리가 일어나게 한다. 198mW/cm²의 강한 노광 세기에서 30초 동안 조사했으며 노광 온도는 상온(25 $^\circ\text{C}$)과 액정의 T_{NI} (59 $^\circ\text{C}$)보다 높은 고온(70 $^\circ\text{C}$)에서 수행했다. 이때 노광 세기를 강한 조건에서 짧은 시간 조사한 이유는 노광을 오래할 경우 발생하는 열로 인한 온도의 영향을 줄이기 위함이다. 전기 광학 특성을 살펴보기 위해 Helium-Neon 레이저를 사용했으며 광원의 파장은 632.8nm 이다. 광학 테이블을 사용해 전압 인가전후 셀을 통과한 빛의 투과율 변화를 photo detector를 통해 측정해 전압에 따른 투과율 변화를 알아보았다(그림1).

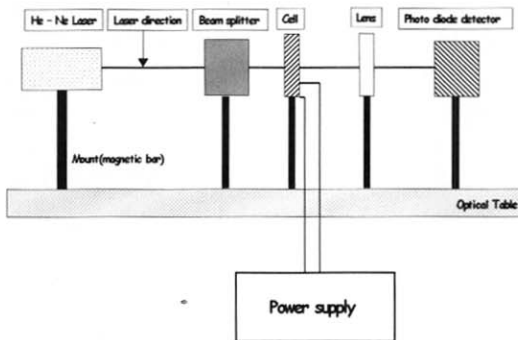
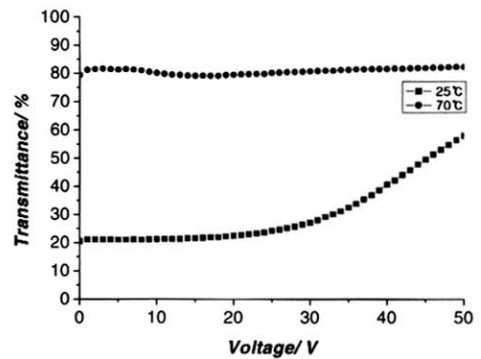


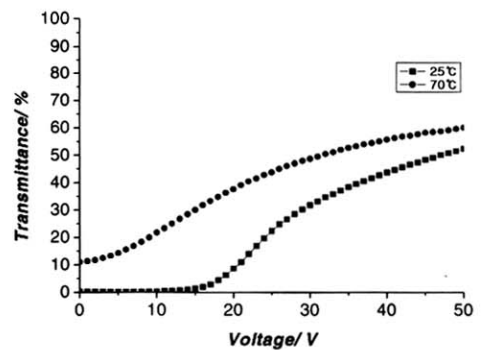
그림 1. PDLC 셀에서 전기 광학 특성 측정 장비.
Fig. 1. The apparatus for electro-optic measurements in the PDLC.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 혼합물의 비율을 달리한 후 전압에 따른 투과율 변화를 나타낸다. 그림 2(a)는 액정 대 고분자의 비율이 40:60wt%로 고정된 경우로 노광 온도가 상온일 때와 고온일 때를 나타낸다. 그림 2 (b)는 액정 대 고분자의 비율이 80:20wt% 이면서 노광 온도가 상온일 때와 고온일 때를 나타낸다. 혼합물의 비율에 상관없이 노광 온도가 상온일 때가 고온일 때보다 더 좋은 초기 산란도를 보이거나 액정 대 고분자의 혼합 비율이 40:60wt% 이면서



(a)



(b)

그림 2. PDLC 셀에서 전압에 따른 투과율 곡선:
(a) 액정 대 고분자 비율 = 40:60wt% (b) 액정 대 고분자비율 = 80:20wt%.

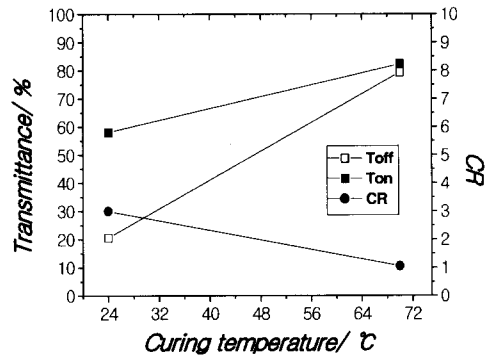
Fig. 2. Voltage-dependent curve in the PDLC cell: (a) LC:polymer = 40:60wt%, and (b) LC:polymer = 80:20wt%.

노광 온도가 고온일 때 전압 인가 전 투과율이 80% 이상이 되면서 산란 상태를 표현하지 못하고 셀의 전기 광학 특성을 급격하게 떨어뜨린다. 혼합물의 비율에 따른 PDLC 셀의 전기 광학 특성 변화를 자세히 알기 위해 노광 온도에 따른 투과율 변화와 contrast ratio(CR) 변화를 살펴보았다.

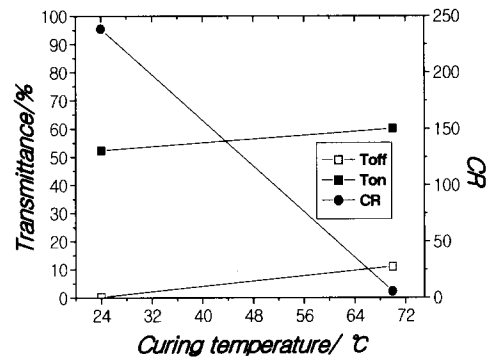
$$\text{contrast ratio}(CR) = T_{on}/T_{off} \quad (1)$$

그림 3은 노광 온도에 따른 투과율 변화를 나타내는 그림이며 그림 3(a)는 액정 대 고분자의 혼합 비율이 40:60wt%인 경우를 나타낸다. 이 경우를 통해 노광 온도를 상온에서 고온으로 높일 때 초기 상태의 산란정도가 급격하게 떨어지는 것을 알 수 있었다. 노광 온도가 상온일 때 CR값은 3이며 고온일 때는 1.05로 CR 값이 거의 1에 가깝다. 이때는 셀의 초기산란도가 전압 인가 후 상태와 거의 비슷하다. 그림 3(b)는 액정 대 고분자의 혼합 비율이 80:20 wt%인 경우를 나타낸다. 이때 노광 온도가 상온일 경우의 CR 값은 238:1이며 고온인 경우 5.5:1로 액정 대 고분자의 혼합 비율이 40:60wt%인 경우에 비해 80:20 wt%인 경우가 CR 값이 훨씬 크며 좋은 전기 광학 특성을 가진다. 액정 대 고분자의 혼합비율이 40:60wt%인 경우 고온에서 노광시 전압 인가 전 투과율이 80%이상이 되면서 PDLC 셀의 전기 광학 특성을 급격하게 떨어뜨리는 이유를 알아보기 위해 각각의 경우 노광 온도에 따른 상분리 거동을 살펴보았다. 일반적으로 2가지 이상의 물질을 섞을 때 온도가 상분리에 미치는 영향에 따라 UCST와 LCST로 나뉜다(그림 4참조). 예를 들어 UCST의 경향을 보이는 혼합물은 UCST curve 위 영역에서 두 가지 물질을 균일하게 섞은 후 UCST curve내에서 상분리 시켜야 한다. 즉 내용물을 균일하게 섞은 온도와 이 혼합물을 노광시키는 온도가 동시에 중요하게 된다. 특히 노광 온도는 상분리에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 PDLC 셀 제작에서 매우 중요한 요소이다. 그림 5는 혼합물의 비율을 달리하면서 노광 온도를 변화시킬 때의 상분리 도표이다. A와 B는 액정과 고분자의 비율이 40:60wt%이면서 노광 온도가 상온일 때와 고온일 때를 나타내며, C와 D는 액정과 고분자의 비율이 80:20wt%이면서 노광 온도가 상온일 때와 고온일 때를 나타낸다. A와 같이 액정과 고분자의 비율이 40:60wt%이면서 노광 온도가 상온일 때 상분리 영역 내부에 위치하기

때문에 초기 산란 정도가 좋은 셀을 만들 수 있었으며 B의 경우는 상분리 영역을 벗어난 경우로 이러한 노광 온도 조건에서 상분리 시킬 때는 초기 산란 정도가 매우 나쁜 셀이 만들어졌다. 액정과 고분자의 비율이 80:20wt%인 경우는 노광 온도가 상온인 경우나 $T_{Ni}(59^{\circ}\text{C})$ 이상인 고온(70°C)인 경우 모두 상분리 영역 내에 존재하기 때문에 초기 산란 정도가 좋은 PDLC 셀을 제조할 수 있다. 즉 혼합물의 비율을 다르게 하면서 노광 온도에 따른



(a)



(b)

그림 3. PDLC 셀에서 노광 온도에 따른 투과율 곡선: (a) 액정 대 고분자 비율 = 40:60wt%, (b) 액정 대 고분자 비율 = 80:20wt%.

Fig. 3. Curing temperature-dependent transmittance curve in the PDLC cell: (a) LC : polymer = 40 : 60wt%, (b) LC : polymer = 80:20wt%.

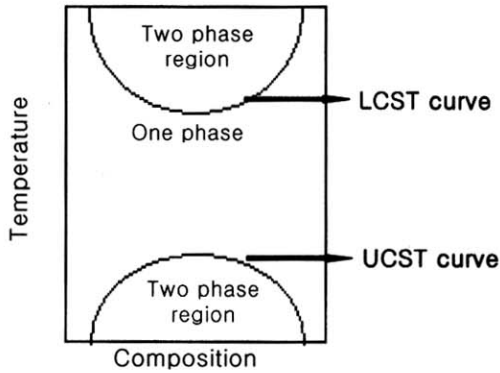


그림 4. 혼합물에서의 상분리 도표.
Fig. 4. Phase diagram for the mixture.

상분리 분석을 통해 각 비율에 따른 최적 노광 온도 범위가 존재함을 알 수 있었으며 액정 대 고분자의 비율이 40:60wt% 인 경우 액정의 T_{NI} 온도가 최적 노광 온도를 결정짓는데 중요한 기준이 됨을 알 수 있었다. 또한 광학 현미경을 이용해 전압 인가 유무에 따른 PDLC 셀 내부의 형상을 관찰하였다. 그림 6의 (a)와 (b)는 액정 대 고분자의 혼합 비율이 40:60wt%이면서 노광 온도가 상온일 때의 전압 인가 전 후 광학 현미경 측정 결과이다. 그림 6의 (a)에서 보이는 것처럼 노광 온도가 상온인 경우 적은 양의 액정 방울들이 고분자 네트워크 내에 존재한다. 이때 액정 방울의 지름은 2~3 μm 이며 전압이 인가되지 않은 상태로 액정과 고분자의

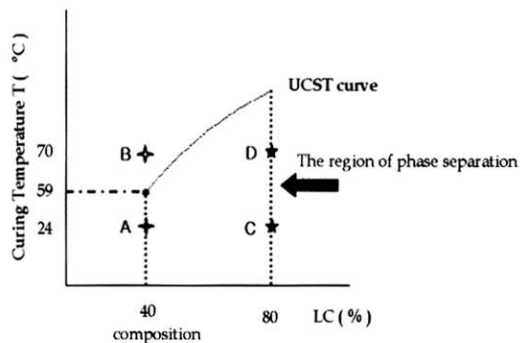


그림 5. PDLC 셀 노광시 상분리 도표.
Fig. 5. Phase diagram for curing PDLC cell.

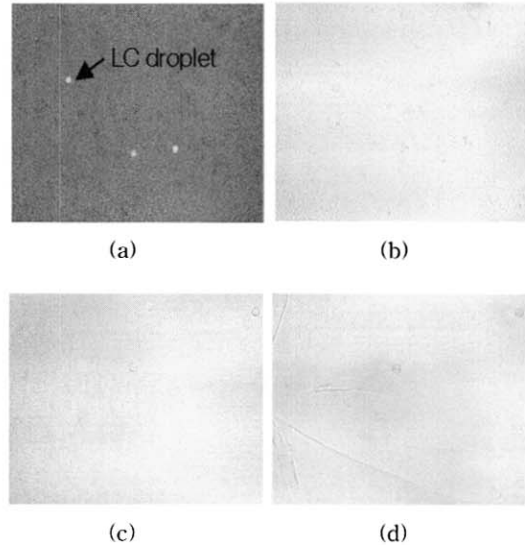


그림 6. 광학 현미경을 통한 PDLC 셀 관찰 결과 : (a) Voff (0V), (b) Von (50V) [액정대 고분자의 혼합 비율 = 40:60wt% (노광 온도-상온)], (c) Voff (0V), (d) Von (50V) [액정 대 polymer의 혼합 비율 = 40:60wt% (노광 온도-고온)].

Fig. 6. PDLC cell observed results by optical microscope: (a) Voff (0V), (b) Von (50V) [LC:polymer = 40:60wt% (curing temperature-room temperature)], (c) Voff (0V), and (d) Von (50V) [LC: polymer = 40:60wt% (curing temperature-high temperature)].

굴절률 차이에 의해 입사광이 산란하게 된다. 전압 인가시 전기장 방향을 따라 움직이는 유전율 이방성이 양인 액정들이 기관에 수직으로 정렬되면서 액정과 고분자의 굴절률 차이가 감소되고 그림 6(b)처럼 투명한 상태가 된다. 상분리 영역을 벗어난 고온에서 노광할 경우 그림 6(c)에 보이는 것처럼 초기 산란도가 안 좋은 투명한 PDLC 셀이 만들어진다. 전압 인가시 액정들이 전기장 방향을 따라 정렬되면서 그림 6(d)처럼 투과율이 약간 증가하게 되지만 그 차이가 매우 적게 된다. 그림 7의 액정 대 고분자의 혼합 비율이 80:20wt%이면서 노광 온도가 상온일 때의 전압 인가 전 후 광학 현미경 측정 결과이다. 그림 7(a)에서 보이는 것처럼 전압 인가 전 많은 액정 분자들이 형성된

다. 이때 액정 분자들의 지름은 평균 4~5 μm 이며 셀의 초기 산란정도가 매우 우수하다. 전압 인가시 그림 7(b)와 같이 액정들이 전기장 방향으로 정렬하면서 투과율이 발생한다. 액정 대 고분자의 비율이 80:20wt% 이면서 노광 온도가 고온인 그림 7(c)의 경우 역시 초기 산란 정도가 우수한 PDLC 셀이 만들어지며 전압 인가시 그림 7(d)처럼 투과율이 발생하게 된다. 이때 액정 분자들의 지름은 평균 3~4 μm 이며 이 조건에서 만든 셀 역시 전기광학 특성이 우수하다. 액정 대 고분자의 비율이 80:20wt%인 경우의 초기 산란도가 40:60wt%인 경우보다 더 좋은 이유는 PDLC 박막 속에 생기는 액정 방울이 40:60wt%인 경우보다 더 큰 액정 방울들이 많이 만들어지면서 액정과 고분자 사이의

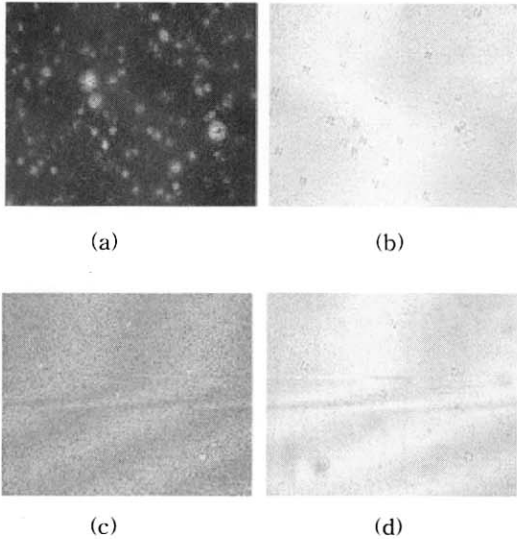


그림 7. 광학 현미경을 통한 PDLC 셀 관찰 결과 : (a) Voff (0V), (b) Von (50V) [액정대 고분자의 혼합 비율 = 80:20wt% (노광 온도-상온)], (c) Voff (0V), (d) Von (50V) [액정대 고분자의 혼합 비율 = 40:60wt% (노광 온도-고온)].

Fig. 7. PDLC cell observed results by optical microscope: (a) Voff (0 V), (b) Von (50V) [LC:NOA65 = 80:20wt% (curing temperature-room temperature)], (c) Voff (0 V), and (d) Von (50 V) [LC:polymer = 80:20wt% (curing temperature-high temperature)].

굴절률 차이에 의한 산란도를 증가시키기 때문이다. 그림 8은 scanning electron microscope (SEM) 사진을 통해 얻은 PDLC 셀의 고분자 network 형상이다. 그림 8(a)는 액정과 고분자의 비율이 40:60wt%이면서 상온에서 노광한 경우이며 그림 8(b)는 액정과 고분자의 비율이 80:20wt%이면서 상온에서 노광한 경우이다. 그림에서 검은 부분들은 액정이 빠져나간 부분이며 고분자 양이 많은 왼쪽의 경우가 오른쪽 경우보다 더 많은 고분자 network를 형성했으며 액정과 고분자의 비율이 80:20wt%인 경우 많은 액정 방울을 형성해 초기 산란도가 더 우수한 것을 알 수 있었다.

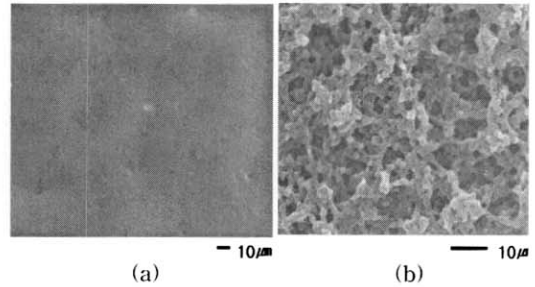


그림 8. 상온에서 노광시 시차 주사 현미경을 통해 관찰한 고분자 네트워크 형상: (a) 액정 대 고분자 비율 40:60wt%, (b) 액정대 고분자 비율 80:20wt%.

Fig. 8. Polymer network morphology by the scanning electron microscope when curing at the room temperature: (a) LC:polymer=40:60wt%, and (b) LC:polymer = 80:20wt%.

4. 결론

고분자 분산형 액정 디스플레이를 위한 PDLC 셀 제작시 노광 온도, 혼합물의 비율, 노광세기 등 사용하는 물질의 적절한 상분리 조건을 아는 것이 매우 중요하다. 노광 온도의 경우 섞이는 혼합물의 비율에 따라 상분리에 미치는 영향이 다르게 되며 비율에 따른 최적 노광 온도 범위가 존재한다. 본 실험에서는 사용된 액정 E7과 NOA65의 경우 노광온도에 따라 UCST 상분리 경향을 보이며 UCST curve 내부 영역의 온도에서 상분리를 해야 초기 산란도가 좋은 PDLC 셀을 제작할 수 있다.

이때 액정 대 고분자의 비율이 40:60wt%인 경우 즉 액정의 비율이 낮은 경우는 액정의 T_{NI} 온도가 상분리에 중요한 변수로 작용하며 이 온도 이내에서 상분리 해야만 좋은 PDLC 셀을 만들 수 있다. 반면 액정 대 고분자의 비율이 80:20wt%인 경우 즉 액정의 비율이 높은 경우는 노광 온도 범위가 액정의 T_{NI} 이상으로 올라간다. 따라서 PDLC 셀 제작시 혼합물의 비율에 따른 최적 노광 온도범위를 고려해야 전기 광학 특성이 우수한 셀을 만들 수 있다.

참고 문헌

- [1] H. Yoshida and J. Kelly, "Light behavior analysis of twisted nematic liquid crystal", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 2116, 1997.
- [2] H. Y. Kim, I. S. Song, and S. H. Lee, "Rubbing angle effects on the electro-optic characteristics of in-plane switching liquid crystal display", Transactions on electrical and electronic materials, Trans. on EEM, Vol. 4, No. 1, p. 24, 2003.
- [3] 김향율, 고재완, 노정동, 서대식, 이승희, "유전율 이방성이 음인 액정을 이용한 이중 도메인 FFS 모드의 전기광학 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 720, 2002.
- [4] 김미숙, 김향율, 이승희, "Fringe-Field Switching (FFS) 모드에서 액정의 유전율 이방성에 따른 동력학 안정성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 3호, p. 224, 2003.
- [5] H. Nomura, S. Suzuki, and Y. Atarashi, "Electrooptical properties of polymer films containing nematic liquid crystal microdroplets", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, p. 522, 1990.
- [6] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, and L. V. Natarajan, "Electrically switchable volume gratings in polymer-dispersed liquid crystals", Appl. Phys. Lett., Vol. 64, p. 1074, 1994.
- [7] J. Ding, H. Zhang, J. Lu, and Y. Yang, "Restructuring of polymer-dispersed nematic droplets in external electric field", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 1928, 1995.
- [8] G. W. Smith, "Curing parameters and phase behavior of an ultraviolet-cured polymer-dispersed liquid crystal", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 196, p. 89, 1991.
- [9] G. W. Smith, "Mixing and phase separation in liquid crystal/matrix systems: determination of the excess specific heat of mixing", Phys. Rev. Lett., Vol 70, No. 2, p. 198, 1993.
- [10] H. Ren, and S-T Wu, "Inhomogeneous nanoscale polymer-dispersed liquid crystals with gradient refractive index", Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 19, p. 3537, 2002.