

에멀전 방식의 고분자 분산형 액정의 전기 광학 특성에 미치는 액적 크기 분포의 영향

유희상, 오남석, 김 안, 권순범^a

호서대학교 디스플레이공학과

Droplet Size Distribution Effect on the Electro-Optical Properties of Emulsion Type Polymer Dispersed Liquid Crystal

Hee Sang Yoo, Nam-Seok Oh, Jin Yan, and Soon-Bum Kwon^a

Department of Display Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received December 23, 2014; Revised May 7, 2015; Accepted June 9, 2015)

Abstract: We established the emulsion method using membrane filter with precise control of LC droplet distribution in PDLC. PDLC cells with various LC droplet size distributions such as single droplet sizes of 1.0 μm , 1.9 μm and 3.5 μm , the mixture of two different LC droplet sizes and the mixture of three different LC droplet sizes were fabricated and the electro-optical properties of the emulsion type PDLC cells with various droplet size distribution were investigated. In the appropriate droplet size range, the PDLCs with the single droplet sizes distributions have good electro optical properties than those with the mixture of three different LC droplet sizes. In addition, the PDLC cells with the mixture of two different LC droplet sizes have the better electro optical properties than those with single droplet sizes distribution. The PDLC cell with dual droplet size distribution of 1.0+1.9 μm shown the best electro optical properties than the PDLC cells with other size distributions. This method enabled us to find the proper LC droplet size distribution for achieving both high transmittance and contrast ratio.

Keywords: PDLC, Emulsion, Membrane filter, Droplet size, Flexible

1. 서 론

고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)은 고분자 매트릭스 속에 액적(LC droplet)이 분산된 형태의 액정 모드로, 액정 셀에 전압 무인가 시 액정과 폴리머의 굴절률 차이로 빛의 산란이 일어나 불투명한 상태가 되고 전압 인가 시 액정

의 굴절률과 폴리머의 굴절률이 일치하게 되어 투명해지는 특성을 가지고 있다 [1]. PDLC는 편광자를 사용하지 않아 투과도가 높고 액정층이 고분자 매트릭스 구조로 되어 있어 충격 안정성이 우수한 장점으로 인해, 최근 투과도 가변 기능의 필름 소자로 그 활용 범위가 확대되고 있다 [2-4].

PDLC가 투과도 가변 소자로 응용될 때 요구되는 것은 투과 모드에서 고투과율, 산란 모드에서 고 차광률의 전기 광학 특성을 달성하는 것이다. PDLC의 상기 전기광학 특성에 큰 영향을 미치는 핵심 인자 중 하나는 액적 크기이다 [5,6]. 실제적으로 액정 셀 내에 어떤 크기의 액적이 어떤 분포를 이루는 것이 가장 좋은

a. Corresponding author; sbkwon@hoseo.ac.kr

전기 광학 특성을 나타내는 가에 대한 체계적인 연구는 아직까지 수행된 바가 없다. 이러한 연구를 위해서는 먼저 액적 크기를 균일하게 만드는 방법, 액정 셀 내에 다른 크기의 균일한 액적을 임의로 분포시킬 수 있는 방법이 요구된다. 일반적으로 PDLC 셀 제조 방법으로 가장 널리 사용되는 PIPS (polymerization induced phase separation) 방식 [7,8]의 경우 액적 크기를 균일하게 만들기가 어렵다.

본 논문에서는 액적 크기를 균일하게 조절할 수 있고 액적 분포를 임의로 조절할 수 있는 방법으로, 멤브레인 필터를 사용 [9]하여 에멀전 방식(emulsification) [10]으로 액적을 만들고 폴리머에 액적이 분산된 에멀전을 이용하여 PDLC 액정 셀을 만드는 방법을 도입. 다른 크기의 균일한 액적을 이용하여 단일 액정 층 및 복합 액정 층을 갖는 액정 셀을 제작하고 액적 크기 분포에 따른 전기 광학 특성을 조사함으로써 PDLC의 고투과율 및 고 차광률을 실현하는 방법을 제시하였다.

2. 실험 방법

2.1 고분자 분산형 액정 에멀전의 제조

에멀전 방식의 PDLC는 수용성 고분자에 소수성의 성질인 액정을 분산시키는 방법으로 수용성 고분자의 안정성, 투과 모드 시 고투과를 위한 액정 단축 방향의 굴절률과의 일치가 중요한 인자이며, 본 논문에서 제안하는 멤브레인 필터를 사용하기 위해서는 분산에 적합한 점도 특성이 요구된다.

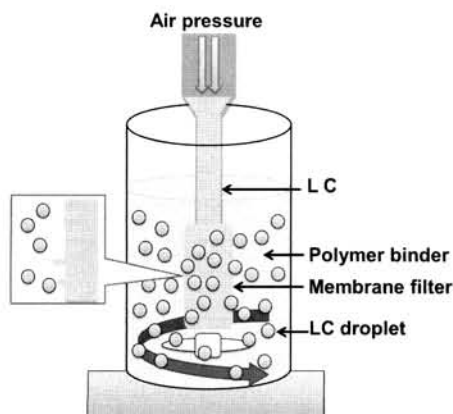


Fig. 1. A schematic diagram of emulsification equipment using membrane filter.

Table 1. Liquid crystal dispersing conditions.

Filter Pore Size (μm)	Air Pressure (kN/m^2)	Stirring Speed (revolution/min)
0.2	340	700
0.6	120	650
1.1	80	600

고분자 매트릭스 재료로는 PVA가 가장 많이 사용되는데 본 실험에서는 수용액 상태에서 투명하며, 수분이 증발하였을 때의 굴절률이 사용된 액정(SLC-9023, $n_o = 1.517$, $\Delta n = 0.251$, Slichem.)의 단축 굴절률과 거의 일치하는 특성을 지니는 PVA_205 ($n=1.511 \sim 1.516$, Kuraray.)를 사용하였다. PVA_205를 10 wt%의 농도로 Di-water에 녹여서 고분자 수용액을 만들고 그림 1과 같이 멤브레인 필터(pore size: 0.2 μm , 0.6 μm , 1.1 μm)를 이용하여 분산 장치를 구성하였다.

멤브레인 필터를 이용한 에멀전 제조 방법에서 액정 분산에 영향을 주는 공정 요소로는 액정에 가해지는 압력, 폴리머 바인더의 농도, 폴리머 바인더의 교반 속도이며 셀 제작 시 사용한 공정 조건은 표 1과 같다.

위와 같은 조건으로 제작된 에멀전을 사용하여 그림 2에 나타난 제조 공정에 따라 PDLC 셀을 제작하였다. 고분자-액정 에멀전은 코팅 방법이 쉬우며 대면적 공정이 용이한 나이프 코터를 이용하여 코팅을 하고 상온에서 에멀전의 수분을 증발시킨 뒤 그 위에 스펀 코터로 Negative PR(Dong-jin Semichem.)을 0.1 μm 두께로 코팅하였다. 그리고 액정층의 구동을 위해 나이프 코터로 투과율이 높은 은나노 전극(면저항=8~150 ohm/sq, 투과율>90%)을 코팅하여 2차 전극을 형성하였다. 플라스틱 기판으로는 polycarbonate 필름(Tejin.)을 사용하였다. 이렇게 제작된 PDLC 셀은 한 장의 플라스틱 기판에서 구동이 되며 2장의 기판을 사용한 PDLC 셀 보다 높은 플렉서블 특성을 갖게 된다.

제작된 액적의 크기 분포는 현미경 사진을 통해 Image J 프로그램으로 측정하였으며 코팅된 에멀전의 두께는 Nanoview를 이용하여 측정하였다. 셀의 전기 광학 특성은 그림 3에 나타난 측정 시스템을 이용하여 측정하였다. 백라이트에서부터 나오는 빛이 샘플을 거쳐 휘도계(BM7)로 입사하는 구조로, 샘플의 구동을 위해 파형 발생기(function generator)에서 출력되는 교류 전압을 증폭기(amplifier)로 증폭(10배)시켜 최종 출력을 0~100 Volt까지의 전압 범위에서 5 V 단위로 전압을 변화, 인가하면서 구동 전압에 따른 투과율을 측정하였다.

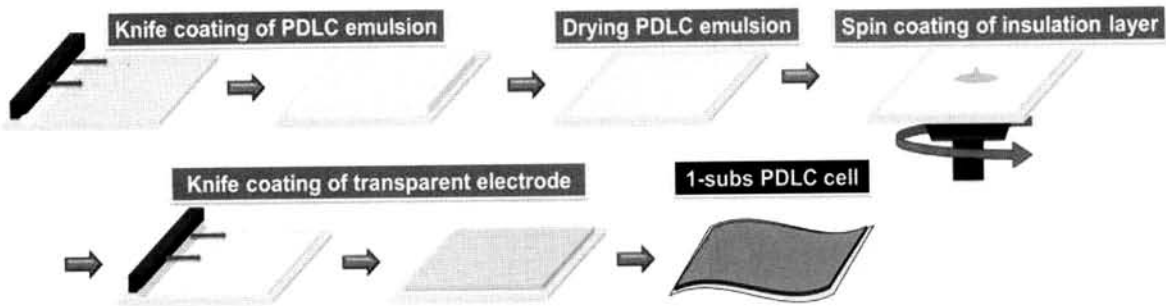


Fig. 2. A schematic diagram of one substrate PDLC cell fabrication process.

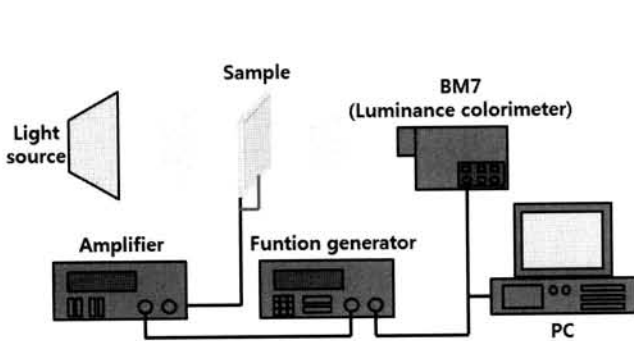


Fig. 3. Electro-optical property measurement system for PDLC cell.

3. 결과 및 고찰

액적의 크기는 멤브레인 필터의 pore size에 크게 좌우되며 폴리머의 농도, 액정의 점도, 폴리머 수용액의 교반 속도, 액정에 가해지는 압력의 세기에 의해 결정이 된다.

그림 4는 pore size 0.2, 0.6, 1.1 μm 의 세 가지 멤브레인 필터를 이용하여 제조된 고분자-액정 에멀전의 현미경 사진이다. 본래 투명하지만 액정과 명확한 식별을 위해 파랗게 처리된 바탕은 폴리머 바인더인 PVA 수용액이다. 원형의 방울로 보이는 것은 멤브레인 필터를 통과하여 분산된 액정 droplet이다. 친수성 폴리머인 PVA 수용액 속에 분산된 친유성의 액정은 폴리머 수용액과 섞이지 않으며 마치 물에 기름이 방울로 떠다니는 에멀전 형태가 된다.

그림 5는 세 가지 액적의 크기 분포를 측정한 결과이다. Pore size가 0.2, 0.6, 1.0 μm 인 멤브레인 필터에 의해 형성된 액적의 평균 크기는 각각 1.0, 1.9, 3.5 μm 로 측정 되었으며 기존의 에멀전 방식보다 크기 편차가 매우 작은 액적이 형성되었다.

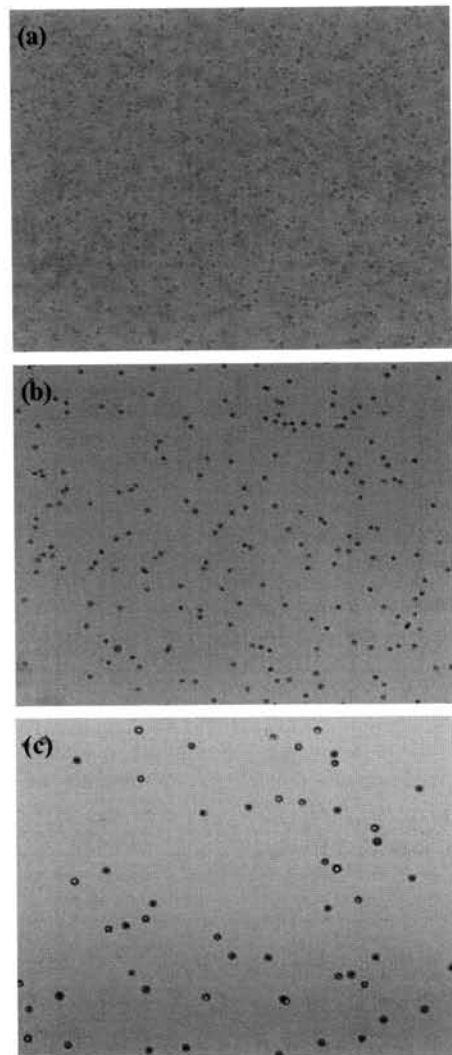


Fig. 4. Microscopic images of LC droplets dispersed in PVA solution made by using membrane filter with pore size of (a) 0.2 μm , (b) 0.6 μm , and (c) 1.1 μm .

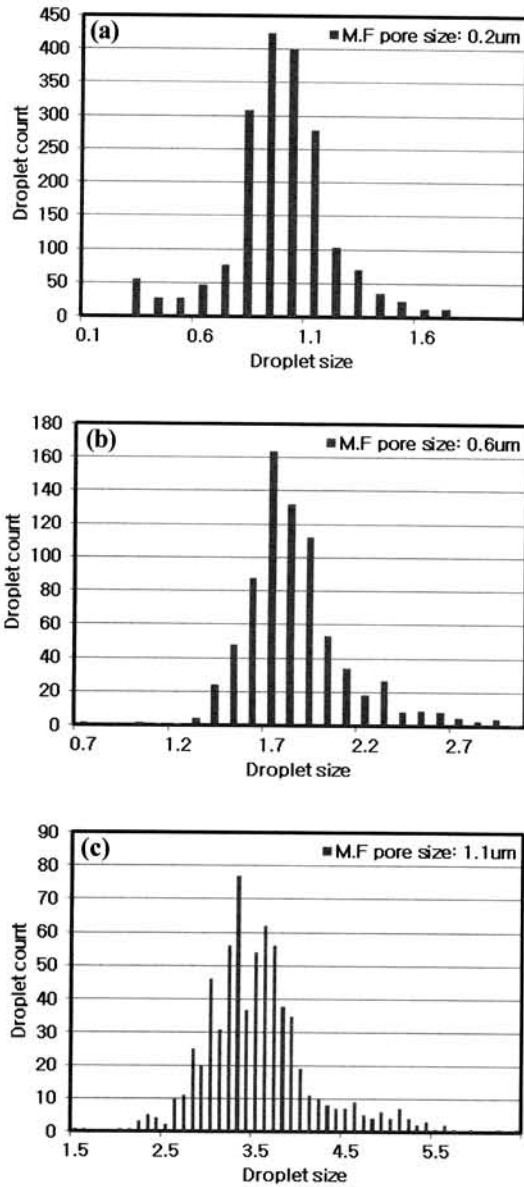


Fig. 5. Liquid crystal droplet size distribution of emulsion made by using membrane filter with pore size of (a) 0.2 μm, (b) 0.6 μm, and (c) 1.1 μm.

표 2는 나이프 코터의 높이를 각각 80, 90, 100 μm로 고정하여 에멀전을 코팅한 후 수분을 증발시키고 나서 형성되는 액정층의 두께를 측정한 결과이다. 같은 조건으로 제작된 샘플 4개 각각의 x-축과 y-축의 높이를 측정하여 평균 높이를 구하고 4개 샘플의 총 평균 높이를 다시 도출하였다. 액정층 두께의 표준 편차가 0.2~0.3 μm로, 형성된 액정층의 두께가 매우 균일함

Table 2. LC layer thickness measured after drying water from the emersion coated by knife coater with coating height. (a) 80 μm, (b) 90 μm, and (c) 100 μm.

Coating height=80 μm					
(a)	x-axis	y-axis	Average height	Whole average	Standard deviation
1	7.5	7.4	7.4	7.3	0.2
2	7.1	7.0	7.1		
3	7.5	7.4	7.4		
4	7.5	7.4	7.4		
Coating height=90 μm					
(b)	x-axis	y-axis	Average height	Whole average	Standard deviation
1	7.5	7.8	7.6	8.0	0.3
2	7.8	8.1	8.0		
3	8.3	8.4	8.3		
4	8.2	8.3	8.3		
Coating height=100 μm					
(c)	x-axis	y-axis	Average height	Whole average	Standard deviation
1	8.5	8.1	8.3	8.7	0.3
2	8.5	8.4	8.4		
3	9.0	9.1	9.1		
4	9.3	8.8	9.0		

을 보여준다. 실제 전기 광학 특성 측정용 PDLC 샘플은 100 μm의 나이프 코터 높이로 제작된 것으로 수분 건조 후의 액정층 두께는 8.7±0.3 μm이었다. 액적 크기에 따른 전기 광학 특성을 조사하기 위해 멤브레인 필터의 세 가지 pore size에서 분산된 세 가지 크기의 단일 액적 에멀전, 두 가지 크기의 액적을 혼합한 에멀전, 세 가지 크기의 액적을 혼합한 에멀전을 사용하여 제작한 PDLC 셀의 전기광학 특성을 측정하였다.

단일 크기의 액적을 사용한 PDLC 셀의 전기 광학 특성은 그림 6과 같다. 1.0 μm에서 3.5 μm로 액적 크기가 증가할수록 PDLC 셀의 구동전압은 감소하고 최대 투과율[T(100V)] 및 최소 투과율[T(0V)]은 증가했다. PDLC의 투명모드에서의 투과도는 최대 투과율로, 차광모드에서 차광률은 '1-최소 투과율'로 정의한다면, 이 결과는 액적 크기가 클수록 투과도는 증가하고 차광률은 감소하는 것으로, 액적 크기가 클수록 산란이 작아지기 때문에 나타나는 일반적인 현상이다.

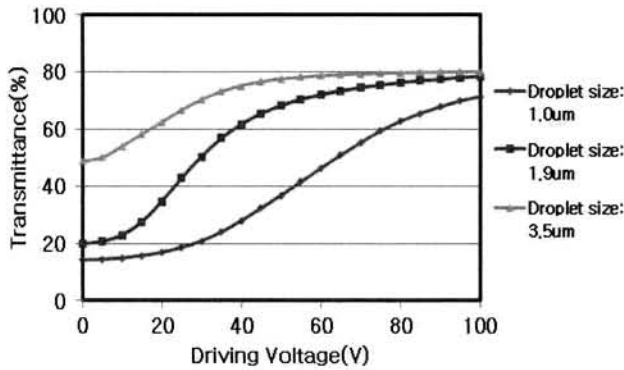


Fig. 6. Electro-optical properties of PDLC cells with single LC droplet sizes of 1.0, 1.9, and 3.5 μm .

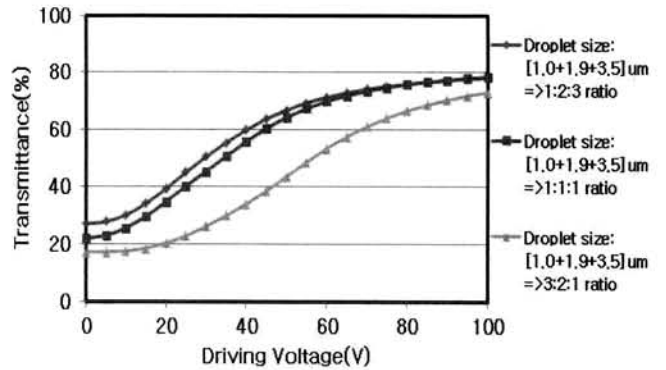


Fig. 8. Electro-optical properties of PDLC cells with triple size droplets and different mixing ratio of 1.0, 1.9 and 3.5 μm LC droplets: (a) 1 : 2 : 3, (b) 1 : 1 : 1, and (c) 3 : 2 : 1.

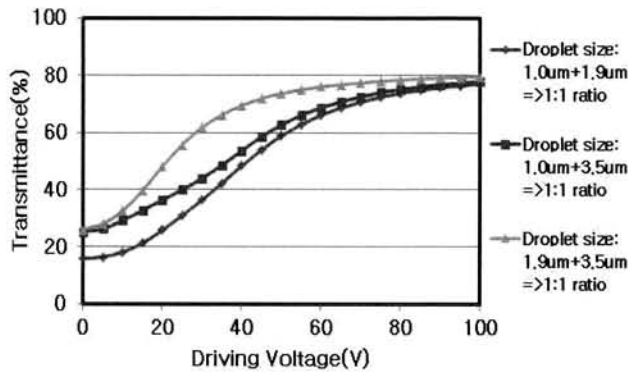


Fig. 7. Electro-optical properties of PDLC cells with dual size droplets: (a) 1.0 μm +1.9 μm , (b) 1.9 μm +3.5 μm , and (c) 1.0 μm +3.5 μm .

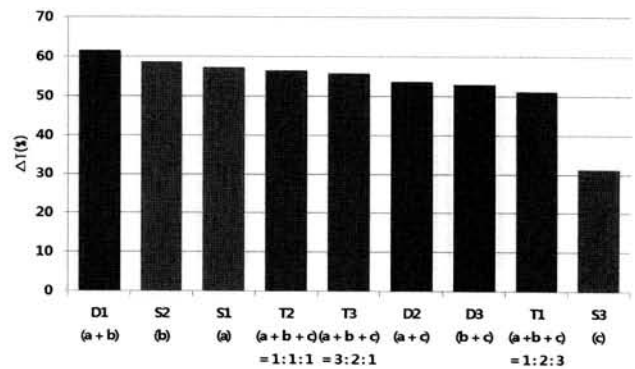


Fig. 9. Comparison of ΔT values of PDLC cells with single, dual and triple droplet compositions: (a) 1.0 μm , (b) 1.9 μm , and (c) 3.5 μm .

하지만 투과도의 증가나 차광률의 감소는 액적 크기에 선형적으로 비례하지 않는다. 그림 6에서 보듯이 액적 크기가 1.0 μm 에서 1.9 μm 로 커질 때 투과도의 증가분에 비해 차광률의 감소분이 적고, 1.9 μm 에서 3.5 μm 로 커질 때는 투과도의 증가보다 차광률의 감소가 현저히 크게 나타난다. 이 결과로부터 투과도와 차광률을 동시에 고려할 때 종합적으로 특성이 가장 우수한 액적 크기(여기서는 1.9 μm)가 존재함을 알 수 있다. 투과도와 차광률을 동시에 고려하는 평가 척도로 투과율 변화($\Delta T = \text{최대 투과율} - \text{최소 투과율}$)의 차이 = '투과도와 차광률의 합' - 1)를 도입하면 1.9 μm 의 경우 ($\Delta T = 58.5\%$)가 1.0 μm ($\Delta T = 57.1\%$)나 3.5 μm ($\Delta T = 31.3\%$)에 비해 좋은 특성을 보인다.

그림 7은 일정 pore size에서 분산된 세 가지 크기의 액적 중 두 가지씩 1:1 비율로 혼합한 상태의 액적 분포를 갖는 PDLC 셀의 전기 광학 특성 그래프를 나타낸다. (a)의 경우가 (b)와 (c)에 비해 투과도는 거의 비슷하면서 차광률은 월등히 높은 것을 볼 수 있다. ΔT 값으로 비교해보면 (a)의 경우가 61.5%로 (b)의 53.6%, (c)의 52.8% 보다 월등히 크게 나타난다. 두 가지 크기의 액적을 혼합하면 투과도는 투과도가 높은 에멀전의 특성에 가깝게 나타나고, 차광률은 차광 특성이 좋은 에멀전에 가깝게 나타나는 경향을 보인다. (a), (b), (c)가 비슷한 투과도를 보이지만 차광률 측면에서 살펴보면 액적 크기가 큰 3.5 μm 가 섞인 에멀전 때문에 차광률이 떨어져 투과율의 변화 폭이 작아진다.

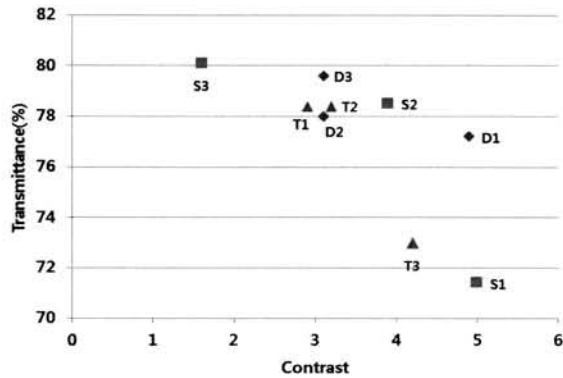


Fig. 10. Transmittance and contrast ratio properties of PDLC cells with single, dual and triple droplet compositions: (S1) 1.0 μm , (S2) 1.9 μm , (S3) 3.5 μm , (D1) 1.0 μm + 1.9 μm , (D2) 1.0 μm + 3.5 μm , (D3) 1.9 μm + 3.5 μm and (T1) 1.0 μm + 1.9 μm + 3.5 μm = 3 : 2 : 1 (T2) 1.0 μm + 1.9 μm + 3.5 μm = 1 : 1 : 1 (T3) 1.0 μm + 1.9 μm + 3.5 μm = 1 : 2 : 3.

그림 8은 일정 pore size에서 분산된 세 가지 크기의 액적을 비율을 달리해서 혼합한 에멀전으로 만들어진 PDLC 셀의 전기광학 특성 그래프이다.

1.0, 1.9 및 3.5 μm 크기의 세 가지 액적이 1 : 1 : 1의 비율로 섞인 에멀전(b)을 기준으로 비교를 하면 3.5 μm 크기의 액적이 더 많이 첨가된 셀(a)은 투과 특성은 비슷하지만 차광 특성이 떨어지고, 1.0 μm 액적이 더 많이 첨가된 셀(c)은 투과도와 차광률이 각각 저하되는 특성을 보였다. 액적 크기가 작은 1.0 μm 액적이 더 많이 첨가된 셀(c)의 전기 광학 특성이 같은 비율로 혼합된 셀(b)에 비해 전기 광학 특성의 변화가 큰 것으로 보아 PDLC의 액적 크기가 작을수록 전기 광학 특성에 미치는 영향은 더 크다는 것을 알 수 있다.

투과율 변화(ΔT)의 측면에서 도출되는 특성은 (a), (b), (c) 각각 51.0%, 56.4%, 55.8%로 (b)의 경우가 상대적으로 특성이 좋은 것으로 나타났다.

세 가지 다른 크기의 액적을 각각 사용한 PDLC 셀 (single) 세 가지, 두 가지씩 액적을 혼합해 만든 PDLC 셀(dual) 세 가지, 세 가지 액적을 비율을 달리 해서 만든 PDLC 셀(Triple) 세 가지에 대해 측정값으로부터 계산된 ΔT 값을 그림 9에 도시하였다. Dual cell D1이 가장 큰 ΔT (61.5%)를 나타냈고, 이어서 S2(58.5%), S1(57.1%), T2(56.4%), T3(55.8%)의 순으로 ΔT 값이 크게 나타났다.

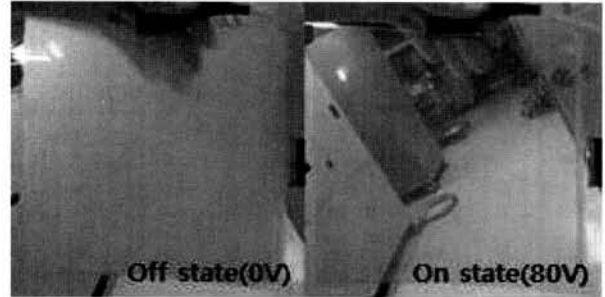


Fig. 11. Electric switching image of the PDLC cell with proper LC droplet size distribution.

그림 10은 single, dual, triple 액적 분포를 갖는 PDLC 셀의 전압 투과 특성으로부터 얻어진 투과율(최대 투과율)과 명암 대비비[T(100V)/T(0V)]의 값을 도시한 그래프다. S1, T3를 제외한 나머지 셀들의 투과율은 77.2~80.1%의 범위 내에 존재하고 명암 대비비는 S3, T1을 제외한 나머지 셀들에서 3.1~5.0의 범위 내의 값을 보인다. 1.0 μm 로 액적 크기가 가장 작은 셀 S1은 투과율 측면에서, 3.5 μm 로 크기가 가장 큰 셀 S3는 대비비 측면에서 특성이 크게 떨어지며 크기가 중간에 속하는 1.9 μm 의 셀 S2는 투과율과 대비비가 상대적으로 우수하게 나타났다. 두 가지 크기의 액적을 혼합한 셀(D1, D2, D3)과 세 가지 액적을 혼합한 셀(T2)의 경우 S2와 유사하게 투과율과 대비비가 비교적 좋은 값을 보였다. 그 중에서 특히 셀 D1은 투과율은 약간 떨어지나 매우 높은 대비비를 갖는다. 또한 앞에서 기술한 바와 같이 ΔT 값이 가장 크다. 즉, 종합적인 면에서 가장 우수한 전기광학 특성을 나타내고 할 수 있다.

투과도 가변의 범위를 나타내는 ΔT 와 투과율 및 대비비 특성을 함께 고려하면 single 셀에서는 S2, S1, S3 순으로, dual 셀에서는 D1, D2, D3 순으로, triple 셀에서는 T2, T3, T1 순으로 특성이 우수했고 종합적으로는 D1, S2, T2 순으로 특성이 우수했다.

위의 결과로부터 “적정한 액적 크기 범위 내에서, 액적 크기의 분포가 가장 넓은 것보다 효과적인 한 가지 크기에 집중되어 있는 것이 특성이 더 좋고, 또한 그 것 보다는 두 가지 적절한 크기에 집중되어 있는 것이 더 효과적이다”라는 해석이 가능하다. 이 해석을 일반화하기 위해서는 다양한 크기의 액적 조합에 대해 여러 가지 경우의 수를 조사하여 같은 결론에 도달하는 것이 필요하지만, 적어도 PDLC의 전기광학 특성의

최적화를 위한 액적 크기 분포는 단순한 선형관계 추론만으로는 도출하기 어렵다는 결론을 내릴 수 있겠다.

그림 11은 특성이 가장 좋은 액적 분포 조건에서 제작한 PDLC 샘플의 스위칭 특성을 보여준다.

4. 결 론

에멀전 방식의 PDLC 제조법에 멤브레인 필터를 도입하여 기존의 에멀전 방법에서 조절이 어려웠던 액적의 크기를 균일하게 제조하였다. 일반적으로 알려진, PDLC의 우수한 전기광학 특성을 구현할 수 있는 범위 내에서 액적의 평균 크기가 1.0, 1.9, 3.5 μm 인 세 가지 액적 에멀전을 제작하고 세 가지 단일 액적을 갖는 PDLC 셀(S1, S2, S3), 그 중 두 가지씩 혼합하여 만든 PDLC 셀(D1: 1.0 + 1.9, D2: 1.0 + 3.5, D3: 1.9 + 3.5), 세 가지를 혼합하여 만든 PDLC 셀(T1: 농도비 = 3 : 2 : 1, T2: 농도비 = 1 : 1 : 1, T3: 농도비 = 1 : 2 : 3)에 대하여 전기광학 특성을 조사하였다.

조사 결과, 투과도 가변의 범위를 나타내는 ΔT 와 투과율 및 대비비 특성을 함께 고려할 때, single 셀에서는 S2, S1, S3 순으로, dual 셀에서는 D1, D2, D3 순으로, triple 셀에서는 T2, T3, T1 순으로 특성이 우수했고 종합적으로는 D1, S2, T2 순으로 특성이 우수했다.

이 결과로부터 상기 세 가지 크기의 액적을 사용하여 셀을 만드는 경우에 '적정한 액적 크기 범위 내에서, 액적 크기의 분포가 가장 넓은 것보다 한 가지 크기에 집중되어 있는 PDLC가 특성이 더 좋고, 또한 그것 보다는 두 가지 적절한 크기에 집중되어 있는 것이 더 효과적이다'는 결론을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 미래산업선도기술개발사업(과제번호: 10042421)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
- [2] A. Masutani, T. Roberts, B. Schüller, N. Hollfelder, P. Kilickiran, A. Sakaigawa, G. Nelles, and A. Yasuda, *J. SID*, **16**, 137 (2008).
- [3] K. J. Yang, S. C. Lee, and B. D. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 05EA05 (2010).
- [4] J. E. Jung, G. H. Lee, J. E. Jang, K. Y. Hwang, F. Ahmad, J. Muhammad, J. W. Lee, and Y. J. Jeon, *J. Opt. Mater.*, **34**, 256 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.027>].
- [5] G. P. Montgomery Jr, J. L. West, and W. Tamuralis, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1605 (1991).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.347256>].
- [6] R. Barchini, J. G. Gordon II, and M. W. Hart, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6662 (1998).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.37.6662>].
- [7] P. S. Drazic, *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific, 1995) p. 33. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/2337>].
- [8] P. Malik, K. K. Raina, *J. Opt. Mater.*, **27**, 613 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.07.012>].
- [9] F. Spyropoulos, D. M. Lloyd, R. D. Hancock, and A. K. Pawlik, *J. Sci. Food. Agric.*, **94**, 613 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6444>].
- [10] J. L. Fergason, *Encapsulated Liquid Crystal and Method*, US Patent 4,435,047 (1984).