

전폴리머 조성에 따른 고분자 분산형 액정의 전기 광학 특성 평가

양기정¹, 윤도영^{1,a}

¹ 광운대학교 화학공학과

Electro-Optical Characterization of Polymer Dispersed Liquid Crystals for Various Concentrations of Prepolymer

Kee-Jeong Yang¹ and Do-Young Yoon^{1,a}

¹ Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 26, 2010; Revised October 5, 2010; Accepted October 15, 2010)

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) films were prepared by the phase separation method using the liquid crystal (E7) and prepolymers. This work investigated the electro-optical characteristics of various PDLC films. In order to have good contrast ratio, the polymer refractive index must be adjusted to the ordinary refractive index of the liquid crystal. The driving voltage of PDLC films were mainly affected by elastic deformation. E7-Ebecryl810-IOA-TMPTA-HMPPO system had good threshold voltage and driving voltage and E7-Ebecryl810-EHA-PEGDA-HMPPO system had good contrast ratio.

Keywords: PDLC, Prepolymer, Electro-optical, Droplet size, Flexible display

1. 서 론

액정과 고분자 재료의 혼합물은 현재 디스플레이에서 광서터 또는 광스위치로 응용이 가능한 재료이다. 이들 재료의 특성을 이용해 smart window, microdisplay, 그리고 flexible display 등에 응용이 가능하다 [1]. 그 중에서 고분자 분산형 액정 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC)은 고분자 구조에 마이크로 크기의 액정 droplet으로 이루어진 구조를 가지고 있다 [2]. PDLC의 광학적 특성은 다른 액정 기술에서 편광된 빛에 의해 좌우되는 것과는 달리 산란된 빛에 영향을 받는다 [3,4]. 액정-고분자 복합체는 외부 전압에 의해 광산란과 투과 상태로 전환될 수 있다. 광 투과 상태는 액정 droplet의 굴절률 (no)과 고분자의 굴절률 (np)의 일차에 의해서 구현된다 [5].

또한 PDLC의 전기 광학적 특성은 액정 droplet과 고분자 계면에서의 표면 에너지, 액정 droplet 크기와 모양, 그리고 이러한 특성을 결정하는 전폴리머 조성에 의해 결정된다 [6]. 그러나 PDLC를 디스플레이에 적용하기 위해서는 높은 구동 전압과 낮은 대비비 등의 단점을 가지고 있다. 최근에는 이를 극복하기 위해 다양한 조성의 액정-고분자 조성이 개발되고 있다. 본 연구에서는 고분자 중합에 의한 상분리를 이용한 PDLC 제조 방법을 이용했으며, 전폴리머의 조성에 따른 PDLC의 광학 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 액정과 고분자의 혼합체를 UV 경화 방법을 통해 PDLC film을 형성하는 방법을 사용하였다. 액정과 고분자의 혼합 조성은 표 1과 같다. 액정

a. Corresponding author; yoondy@kw.ac.kr

Table 1. LC-polymer composites for experiment (unit : wt%).

	LC	Prepolymer			
#01	E7, 80	Ebecryl810, 2	EHA, 17	TMPTA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#02					HMPPO, 0.4
#03					DMAP, 0.4
#04				TPGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#05					HMPPO, 0.4
#06					DMAP, 0.4
#07			PEGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#08				HMPPO, 0.4	
#09				DMAP, 0.4	
#10			HDDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#11				HMPPO, 0.4	
#12				DMAP, 0.4	
#13		IOA, 17	EHA, 17	TMPTA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#14					HMPPO, 0.4
#15					DMAP, 0.4
#16				TPGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#17					HMPPO, 0.4
#18					DMAP, 0.4
#19			PEGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#20				HMPPO, 0.4	
#21				DMAP, 0.4	
#22			HDDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#23				HMPPO, 0.4	
#24				DMAP, 0.4	
#25		IDA, 17	EHA, 17	TMPTA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#26					HMPPO, 0.4
#27					DMAP, 0.4
#28				TPGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4
#29					HMPPO, 0.4
#30					DMAP, 0.4
#31			PEGDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#32				HMPPO, 0.4	
#33				DMAP, 0.4	
#34			HDDA, 0.6	Darocur4265, 0.4	
#35				HMPPO, 0.4	
#36				DMAP, 0.4	

은 E7(Merck Inc.) 80 wt%를 사용하였으며, 액정과 혼합을 이루는 전폴리머는 희석제, resin, 가교제와 개시제로 이루어진 혼합물을 20 wt% 적용하였다. 희

석제로는 2-Ethylhexyl acrylate (EHA), Isooctyl Acrylate (IOA), 그리고 Isodecyl acrylate (IDA)가, 가교제로는 Trimethylolpropane Triacrylate (TMPTA),

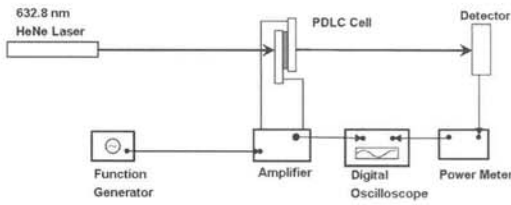


Fig. 1. Electro-optic measurement system.

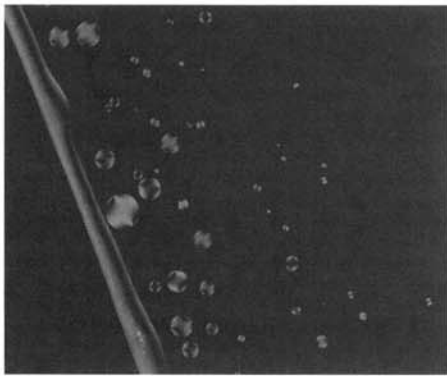


Fig. 2. LC configuration of LC-prepolymer system (#01).

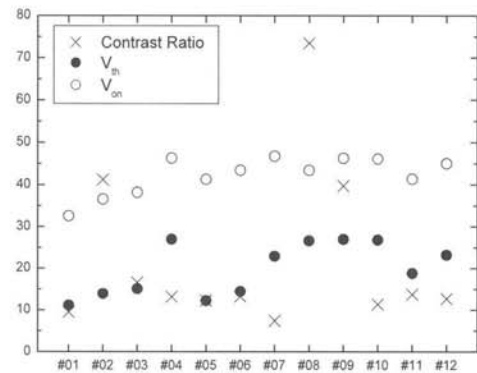
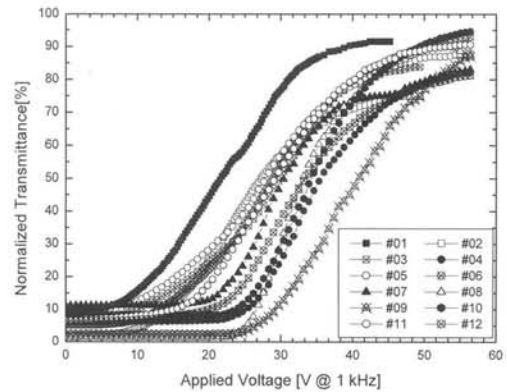


Fig. 3. I-V characteristics and of sample # 1-12.

Tri (Propylene Glycol) Diacrylate (TPGDA), Poly (Ethylene Glycol) Diacrylate (PEGDA), 그리고 1,6-Hexanediol Diacrylate가, 개시제로는 Darocur 4265 (Ciba Inc.), 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propane-1-one (HMPPPO), 그리고 2,2-Dimethoxy 2-phenylacetophenone (DMAP)가, 그리고 resin으로는 Ebecryl 810이 각각 일정한 질량비로 사용되었다. 액정과 고분자 혼합 조성은 Indium Tin Oxide (ITO)가 증착된 glass가 합착된 cell gap 7 μm 의 빈 cell에 모세관법에 의해 주입되었으며, 주입이 완료된 시료는 365 nm 파장의 UV 경화로 PDLC film을 형성하였다. 완성된 시료는 그림 1과 같은 측정 시스템으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3, 그림 4, 그림 5는 PDLC의 전기 광학적 특성 평가 결과이다. 문턱전압(V_{th}) 특성과 구동전압(V_{on}) 특성은 #01과 #14 시료가 우수한 특성을 보이고 있다. 액정-고분자 혼합 상에서 액정은 bipolar 형태를 나타내고 있다(그림 2). 따라서 V_{th} 와 V_{on} 은 다음

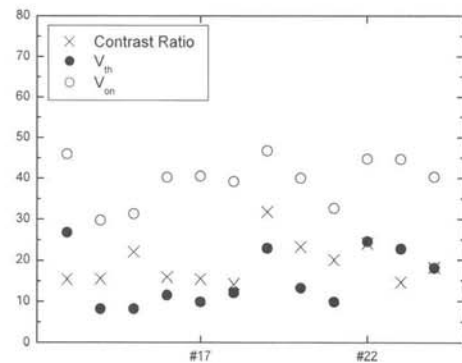
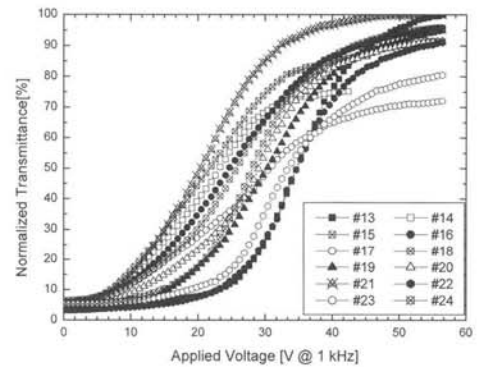


Fig. 4. I-V characteristics and of sample #13-24.

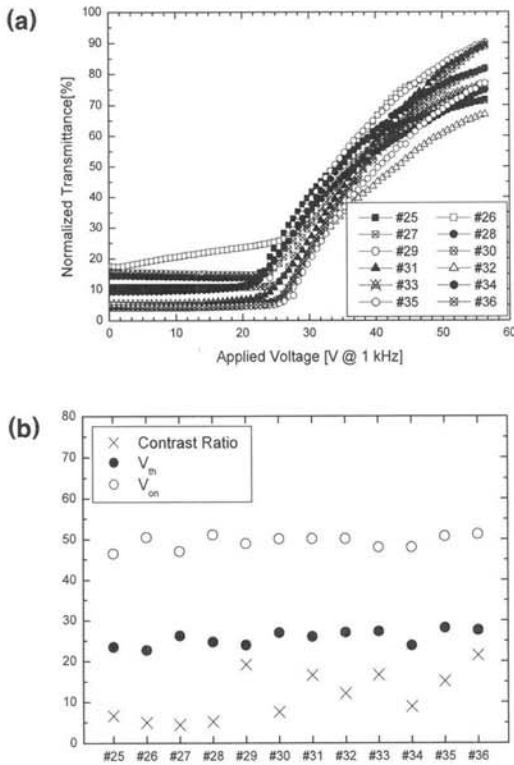


Fig. 5. I-V characteristics and of sample #25-36.

과 같이 나타낼 수 있다 [7].

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\Delta\epsilon}} \tag{1}$$

$$V_{on} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{lc}} + 2 \right) \sqrt{\frac{K(L^2 - 1)}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}} \tag{2}$$

수식에서 R은 액정 droplet의 평균 반지름, d는 cell gap의 크기, a는 액정 droplet 장축 방향 길이, b는 액정 droplet의 단축방향 길이, L은 액정 반지름의 비율 (L=a/b), pp는 액정 droplet 표면에 대한 고분자 표면의 저항값, ρ_{lc}는 고분자 표면에 대한 액정 droplet 표면의 저항값, K는 탄성계수, K₁은 spray 탄성계수, ε₀는 액정의 dielectric permittivity, 그리고 Δε는 액정의 dielectric anisotropy를 나타낸다.

동일한 액정에 대해서 V_{th}는 spray 탄성 계수에 영향을 받는다. 조성이 서로 다른 전폴리머에 대해, UV 경화에 따라 액정의 droplet과 경화되어 형성된 고분자 망상구조간의 spray 탄성 계수의 변화가 V_{th}를 결

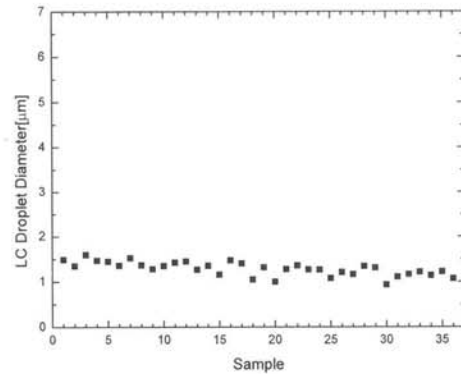


Fig. 6. LC droplet size.

정한다고 볼 수 있다. 액정-고분자 혼합상이 UV에 의해 경화 공정을 거치면서, 최대 30 %의 액정이 고분자에 용해되어 포함될 수 있다 [2]. 이는 구조적인 변형으로 나타나게 되고, V_{th}의 차이를 보이게 되는 것이다. 희석제가 EHA일 경우는 TMPTA-Darocur4265 조합에서, 희석제가 IOA에 대해서는 TMPTA-HMPPO 조합에서 가장 낮은 V_{th}를 나타내고 있다. 역시 동일한 액정에 대해서 V_{on}은 액정 droplet 크기와 탄성 계수의 영향을 받는다.

그림 6과 같이 액정 droplet의 크기는 cell gap 7 μm에 대해서 0.935~1.602 μm의 값을 보이고 있다. 액정 droplet 크기가 1.490 μm(#01), 1.358 μm(#14)인 시료에 대해서는 Von이 상대적으로 낮은 32.58 V(#01), 29.74 V(#14)를 보이고 있으나, 0.935 μm(#30)에 대해서는 상대적으로 높은 50.13V의 값을 보이고 있다. 이는 액정 droplet 크기와 반비례로 거동한다는 것을 잘 반영하고 있다. 액정 droplet이 작아질수록 액정 표면에 대한 고분자의 저항이 높아지기 때문에, 액정이 전압에 반응하기 위해서는 높은 전압이 요구되기 때문이다. 또한 V_{th}에서 논의된 바와 같이, 구조적인 변형에 의한 탄성 계수의 차이로 인해 전폴리머의 조성에 따른 Von의 차이가 발생하게 된다. 대비비는 4.46~73.50의 값을 보이고 있다. 대비비는 투과율이 포화상태에서의 투과율과 0 V에서의 투과율 비로 나타낸다. 액정 droplet의 크기에 있어서는 우수한 대비비를 나타내기 위한 최적의 크기가 존재한다. 따라서 대비비에 가장 큰 영향을 주는 것은 액정과 고분자의 굴절률 차이이다. 고분자의 굴절률 (np)과 액정의 굴절률 (no)의 차이에 의한 빛의 산란에 의해서 투과율이 결정되게 된다. 고분자의 굴절률은 UV 경화 과정에서 액정이 최대 30%까지 고분자에 용해되어 포함될

수 있기 때문에 처음의 굴절률 np와는 다른 np'를 나타내게 된다. 액정의 굴절률이 고분자의 굴절률보다 다소 높은 값을 나타내기 때문에 UV 경화 후의 고분자 굴절률 np'는 처음의 굴절률 np보다는 다소 높은 값을 보이게 된다. 따라서 우수한 대비비 특성을 확보하기 위해서는 np=no의 특성을 확보해야 하기 때문에, 경화 후 고분자의 굴절률 상승을 고려하여 np는 no보다 다소 낮은 값으로 설계되어야 한다. 전폴리머 조성 중에서 가교제로 사용되는 TMPTA (n=1.474) 및 PEGDA (n=1.470)는 TPGDA (n=1.450) 및 HDDA (n=1.456)보다 높은 값을 나타내고 있다. 특히 Ebecryl810 (n=1.478) - EHA (n=1.436) - TMPTA (n=1.474) - HMPPO (n=1.533)과 Ebecryl810 (n=1.478) - IOA (n=1.436) - TMPTA (n=1.474) - HMPPO (n=1.533) 조합에서 우수한 CR 특성을 보이고 있다. 이러한 조합에서 경화 시에 no와 유사한 np'를 구현할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 다양한 조합의 전폴리머 조성으로부터 PDLC 필름의 전기 광학적 특성을 평가하였다. 실험에 적용된 시스템에서의 액정은 bipolar 구조를 보

이고 있었으며, 이에 따른 전기적 특성을 평가한 결과, 액정 droplet의 크기가 클수록 우수한 동작 전압 특성을 확인할 수 있었고, UV 경화에 의한 액정과 고분자간의 변형이 작을수록 탄성 계수가 미치는 영향이 작아지게 되어 우수한 문턱전압 및 동작 전압 특성을 확인할 수 있었다. 디스플레이 특성 중에서 중요한 인자 중 하나인 대비비는, 경화에 따른 고분자의 굴절률과 액정의 굴절률간의 차이를 고려하여 전폴리머가 설계되어야 우수한 특성을 확보할 수 있음을 알았다.

REFERENCES

- [1] D. Armitage, I. Underwood, and S. T. Wu, *Introduction to Microdisplays*, Wiley, U.K (2006).
- [2] P. S. Drzaic, *Liquid crystal dispersions*, World Scientific, NJ (1995).
- [3] D. K. Yang and S. T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal devices*, p. 307, Wiley, U.K., (2006).
- [4] E. Lueder, *Liquid Crystal Displays*, p. 123, Wiley, U.K., (2001).
- [5] M. Mucha, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, p. 837 (2003).
- [6] S. T. Wu and D. K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, US (2001).
- [7] K. Amundson, *Phys. Rev.*, **53**, no. 3, p. 2412 (1996).