

## (고분자/액정) 복합막의 상분리구조와 전기광학 특성

박관선 · 노창호 · 사공동식 · 남기대\* · 카지야마\*\*

삼성종합기술원 신소재응용연구소  
\*충북대학교 공업화학과  
\*\*큐슈대학교 공과대학 응용물질화학과

## Phase Separated Structure and Electro-optical Properties of the (Polymer/Liquid Crystal) Composite Films

K. S. Park · C. H. Noh · D. S. Sakong · K. D. Nam\* · T. Kajiyama\*\*

*Materials & Devices Research Center, Samsung Advanced Institute  
of Technology Youngin, Kyongki-do 449-900, Korea*

*\*Dept. of Chemical Industry, Chungbuk National University,  
Cheongju, Chungbuk, Korea*

*\*\*Dept. of Chemical Science & Tech., Faculty of Engineering  
Kyushu University, Fukuoka, 812, Japan*

(Received Aug., 7, 1995)

### ABSTRACT

The phase separated structure and the electro-optical properties of the (polymer/liquid crystal : LC) composite film strongly depended on the weight fraction of LC in it. The continuous LC phase was formed in a three-dimensional polymer network when the LC weight fraction was above 40wt%.

The aggregation structure of the composite film could be controlled by controlling the solvent evaporation velocity during the film preparation process. The smaller LC domains or channels were formed in the case of the faster solvent evaporation velocity. The composite film exhibited reversible light scattering-light transmission switching upon electric field -OFF and -ON states, respectively. The light scattering properties of the composite film strongly depended on the spatial distortion of the nematic directors as well as the mismatch in refractive indices between matrix polymer and LC.

### I. 서 론

어떤 유기화합물 결정을 가열하면 어느 온도에서 백탁의 점도가 높은 액체로 되고 가열하면 투명한 액체로 된다. 이 고체와 액체의 중간상의 백탁의 상태를 액정이라고 한다. 액정분자는 대체로 막대기 모양의 봉상을 하고 있으며 분자의 장축과 단축방향의 전기적, 광학적 물성이 다른 특징을 갖고 있다. 특히 자장이나

전장에 의해서 분자의 배열을 변화시킬 수 있으며, 이 변화에 의해서 액정분자를 통과하는 빛의 광학적 물성을 변화시키는 전기광학 특성을 이용한 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에 많은 연구자들에 의해서 정력적으로 연구되어지고 있는 액정을 고분자에 분산시킨 (고분자/액정) 복합막은 3차원의 망상 구조를 갖는 매트릭스 고분자 내에서 액정이 연속상을 하고 있으며 이 막에서의 액정의 높은 분자 운동성이 물질 확산에 반영되어 뛰어난 기체 선택적 투과성을 나타낸다.<sup>1)</sup> 또

한 이 복합막에 도전성 투명 전극을 연결하면 외부로부터의 전장의 인가·무인가(印加·無印加)에 의해서 광투과-광산란의 광스위치 기능이 가능하다.<sup>2)</sup> 이 (고분자/액정) 복합막은 수면 전개법에 의해서 수백 nm 두께의 막의 제조가 가능하며, 용매 증발법에 의해서 수  $\mu\text{m}$  두께의 막 제조가 가능하다.<sup>3)</sup>

최근 수년 동안 새로운 액정 디스플레이 소자로서 (고분자/액정) 복합막을 이용한 연구가 활발하게 진행되어 제법을 달리하는 독특한 연구들이 보고되고 있다. 그 예로서 NCAP(nematic curvilinear aligned phase)<sup>4)</sup>와 PDLC(polymer dispersed liquid crystal)<sup>5)</sup> 등이 있다. 이들 복합막은 twisted nematic (TN) 디스플레이 시스템과는 달리 편광판을 사용하지 않기 때문에 시야각이 넓은 대면적의 홀렉시블(flexible)한 디스플레이로서 사용이 가능하며, 기존의 액정 디스플레이 보다 약 3배 정도의 밝은 화면을 제공할 수 있게 된다. 그러나 이 복합막에 두 장의 편광판을 사용한 디스플레이(PDN: polymer dispersed-LCD with crossed Nicols)도 가능하다.<sup>7)</sup> PDN-LCD의 구동원리는 TN과 같으나 배향막을 사용하지 않는다는 점이 TN과 다르다. 이 외에도 이 복합막의 높은 광효율을 이용한 새로운 투사형 또는 반사형 디스플레이에 대한 연구가 진행되고 있다.

(고분자/액정)복합막은 원리적으로 90% 이상의 빛을 그대로 사용할 수 있어서 높은 콘트라스트 즉(전장 인가시의 광투과율/전장 무인가시의 광투과율) X 100의 디스플레이가 가능하다. 이 복합막의 디스플레이 메카니즘은 전장 무인가시의 광산란에 기인하고 있다. 이때의 광산란의 원인으로서는 액정과 고분자의 계면에서의 굴절율의 차 및 네마틱액정 다이렉타(director)의 공간적 비틀림과 불연속성이 동시에 작용한다는 이론과<sup>8,9)</sup> 액정과 고분자의 굴절율차만이 기여한다는 이론으로 양분되어 왔다.<sup>4,5)</sup> (고분자/액정) 복합막의 광산란 상태는 복합막의 상분리 구조에 크게 의존하며 용매 증발법에 의한 복합막의 상분리 구조는 제막시의 용매의 증발속도에 따라서 상분리 구조가 크게 좌우된다.

본 연구에서는 (고분자/액정) 복합막의 상분리 구조와 광산란과의 관계를 검토하여, 복합막의 광산란 원인을 제안하여 실험적으로 증명하였다. 또한, 용매 증발에 의한 상분리 구조변화와 그에 따른 복합막의

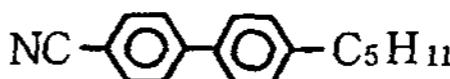
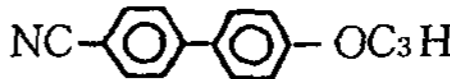
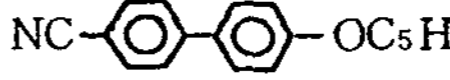
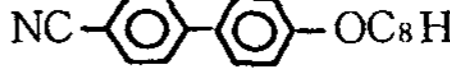
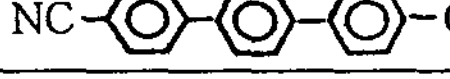
전기 광학 효과에 대한 것을 비교 검토하여 높은 광투과율과 콘트라스트를 갖는 복합막의 구조를 제시하였다.

## II. 실험방법

복합막을 구성하는 액정과 고분자의 화학적 구조와 물성을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 액정은 thermotropic 네마틱 액정으로서 정(正)의 유전 이방성을 갖는 시아노바이페닐계 혼합액정(E8, Merck社)이다. 시료인 액정 E8의 결정에서 네마틱의 상전이온도( $T_{KN}$ )와 네마틱에서 등방성에의 상전이온도( $T_{NI}$ ) 그리고 고분자의 유리전이온도( $T_g$ )는 Differential Scanning Calorimeter(DSC: Rigaku DSC-8230)를 이용해서 측정하였다. 복합막은 고분자와 액정을 녹인 클로로포름 용액을 도전성 Indium Tin Oxide(ITO) 코팅 유리 위에서 닥터 브레이드(doctor blade)를 사용하여 코팅한 다음, 실온에서 용매를 증발시켜 제막하였다. 제막시의 용액의 농도는 10wt%였으며, 액정의 분율은 0~95wt%까지 변화시켰다.

복합막 제조과정에서의 유기용매의 증발 속도에 따른 상분리구조의 제어는 Fig. 3의 장치를 제작하여 사용하였다. 제막과정에서의 용매의 증발 속도제어는 펌프와 밸브를 사용하였다. 제막된 복합막의 상분리구조는 Scanning Electronic Microscopy(SEM: Hitachi S-430)을 이용하여 관찰하였다. SEM 관찰을 위

Liquid crystal  
E8(Nematic mixture) (Merck LTD)

Code	Chemical structure	Wt. (%)
K-15	NC-  -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	45%
M-9	NC-  -OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	16%
M-15	NC-  -OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	12%
M-24	NC-  -OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	16%
T-15	NC-  -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	11%

$T_{KN}=261\text{K}$ ,  $T_{NI}=345\text{K}$   
 $n_{||}=1.774$ ,  $n_{\perp}=1.527$ ,  $\Delta n=0.247$   
 $n_{\text{AVE}}=1.609$

Fig. 1. Chemical structures and physical properties of E8 for composite films.

하여 복합막 시료를 액체 질소 내에서 절단하여 노르말 육안으로 액정을 추출한 다음 진공감압시킨 것을 시료로 사용했다. 복합막의 빛 투과율 및 전기 광학 특성은 Fig. 4에 있는 장치를 사용하여 측정하였다. 여기서 복합막을 통과한 빛의 강도를 포토다이오드

(PD)에 의해서 검량하여 투과율을 계산하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

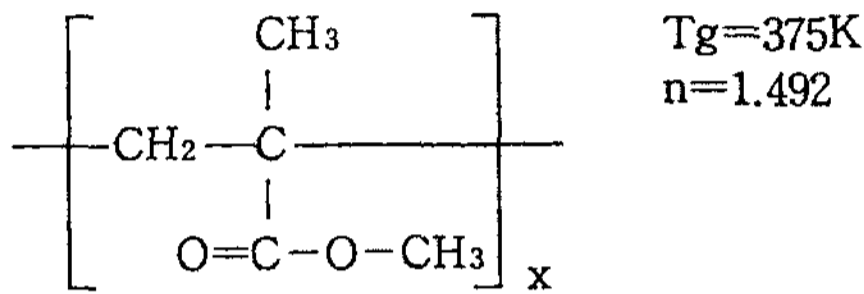
#### III-1. 복합막의 상분리구조

[Poly(diisopropylfumarate) : Pdi-iPF/E8=20/80wt%] 복합막의 액정 추출 후의 SEM 관찰한 것이 Fig. 5이다. 여기서 매트릭스 고분자는 삼차원적인 망상구조를 하고 있으며 액정상(검은 부분)은 완전한 연속상을 하고 있는 것을 알 수 있다. 복합막의 액정 추출 전과 후의 중량변화에 의해서 98% 이상의 액정이 추출된 것을 확인하였다. 그리고 액정과 고분자 서로 복잡하게 상분리하고 있는 복합막에서의 네마틱 액정의 배향은 매트릭스 고분자에 의해서 장거리적인 질서를 갖지 못하고 비틀리거나 불연속적으로 되는 것이 Fig. 5에 나타내었다. 이때의 액정의 배향은 고분자의 상분리구조, 고분자와 액정과 표면장력 관계 그리고 고분자의 액정에 대한 앵커링 파워(anchoring power)에 의존하게 된다. Fig. 5의 복합막(두께=10 μm)에 대한 전기광학 특성의 측정결과 전장을 인가하지 않은 상태에서의 광투과율이 1% 이하로 강한 광산란 상태를 나타내었다.

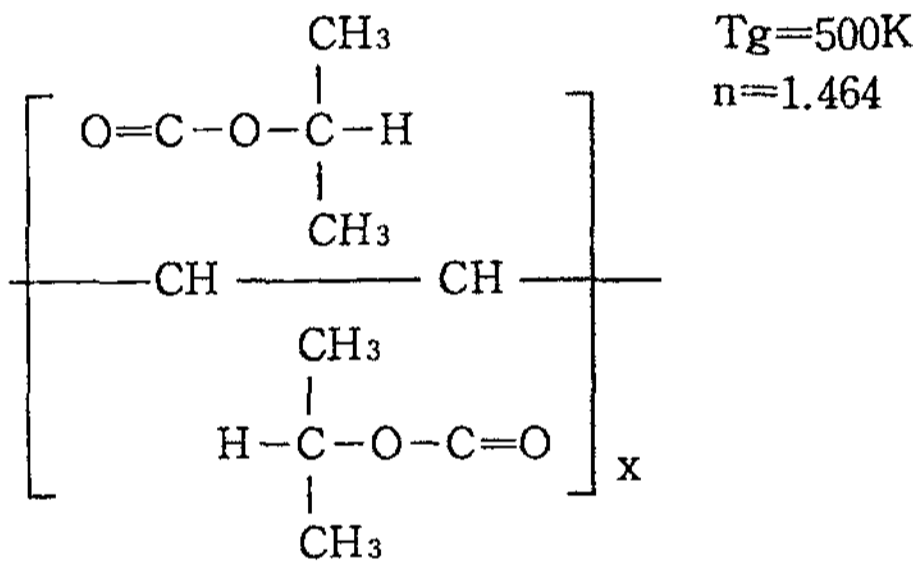
Fig. 5는 Fig. 4의 광투과율 장치를 사용하여 측정된 복합막의 액정 분율변화에 따른 광투과율 및 상분리구조를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 윗 그림에서 보는 바와 같이 전장 무인가시의 복합막의 광투과율은 액정분율의 증가와 함께 감소하다가 극소값(액정 분율, 80wt%)을 나타낸 다음 다시 증가하였다. 액정에 비해 고분자의 분율이 절대적으로 높은 복합막(A) (고분자/액정=80/20wt%)에서의 액정상은 독립된 원형 또는 타원형의 구조를 하고 있다. 이 경우는 액정도메인(domain)의 크기가 작고 독립되어 있기 때문에 도메인 안에서의 액정의 배향은 극성배향(bipolar)으로 되기 쉽고 액정의 다이렉타의 비틀림이나 불연속성에 의한 광산란은 약하게 된다. 따라서 복합막(A)의 광산란은 주로 액정과 고분자의 계면에서의 굴절률 차에 의해서 발생하게 된다. 액정의 분율이 증가하여 약 40wt%에 달하면 독립된 액정도메인이 서로 연결되어 연속상으로 되는 것이 관찰되었으며, 광투과율도 급격히 저하되었다. 여기서 광투과율의 급격한 저하, 즉 광산란의 증가는 액정의 연속상과 관계가 있는 것

Polymer

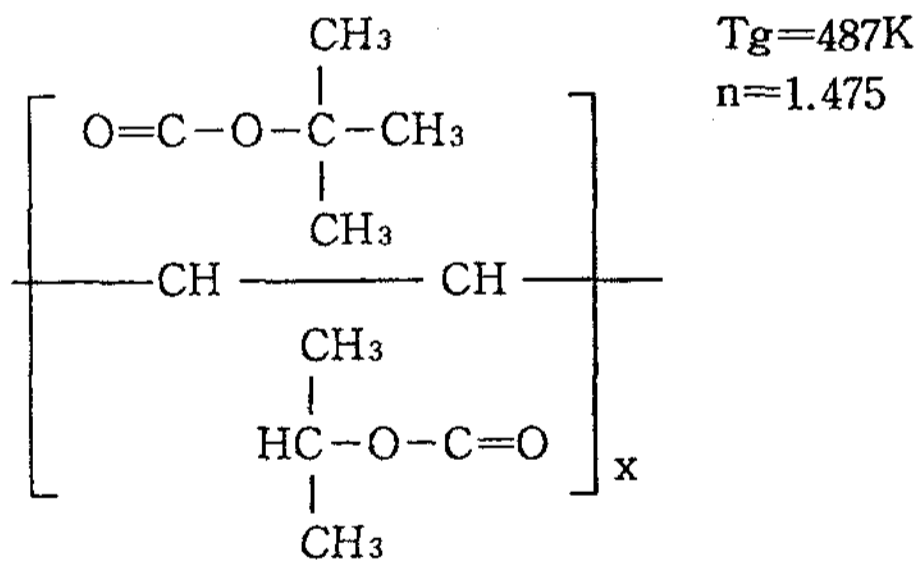
#### 1) Poly(methyl methacrylate)(PMMA)



#### 2) Poly(diisopropyl fumarate)(Pdi-ipF)



#### 3) Poly(isopropyl-ter.-butylfumarate)(PiP-tBtF)



#### 4) Poly(diter.-butylfumarate)(PditBtF)

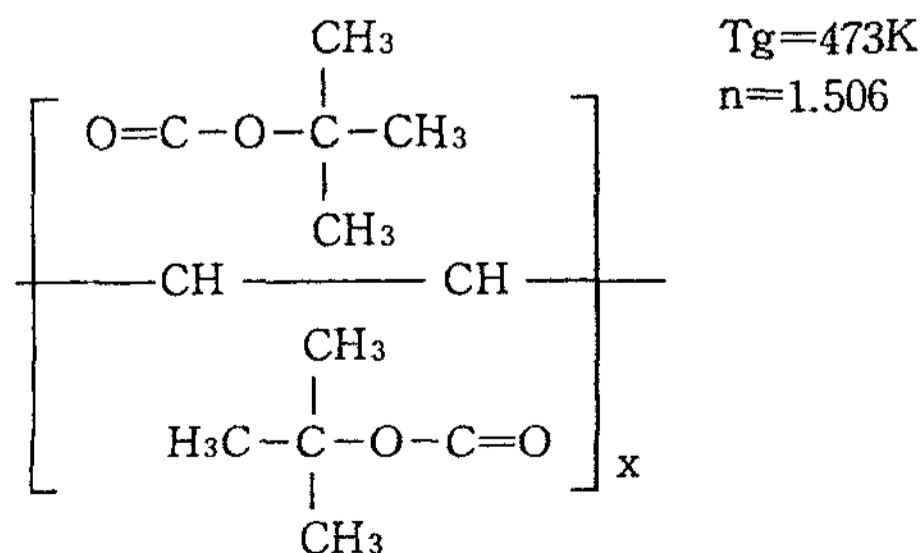


Fig. 2. Chemical structures and physical properties of matrix polymers for the composite film.

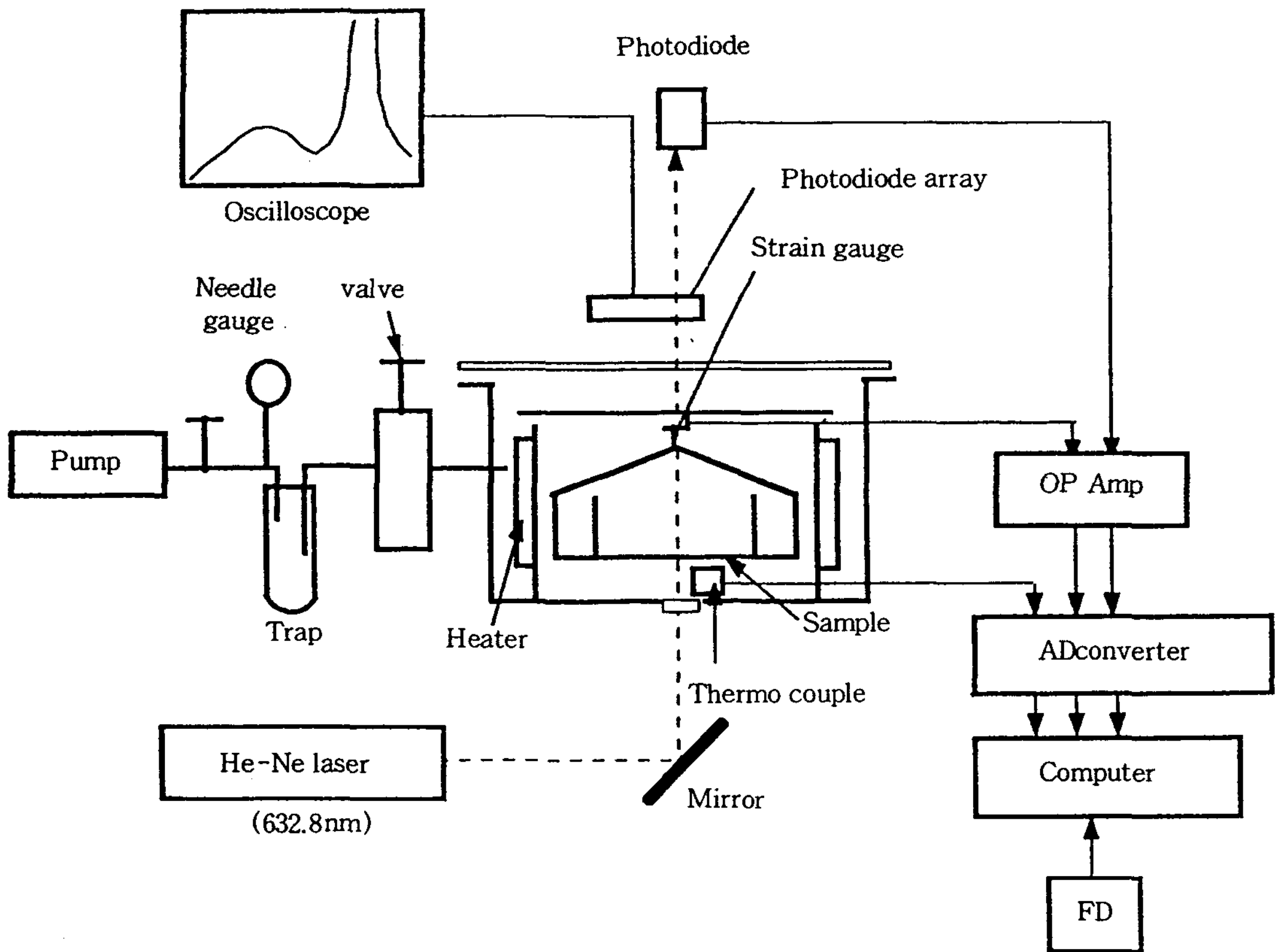


Fig. 3. Measuring system of the light scattering intensity and weight change of the solution during the film formation process.

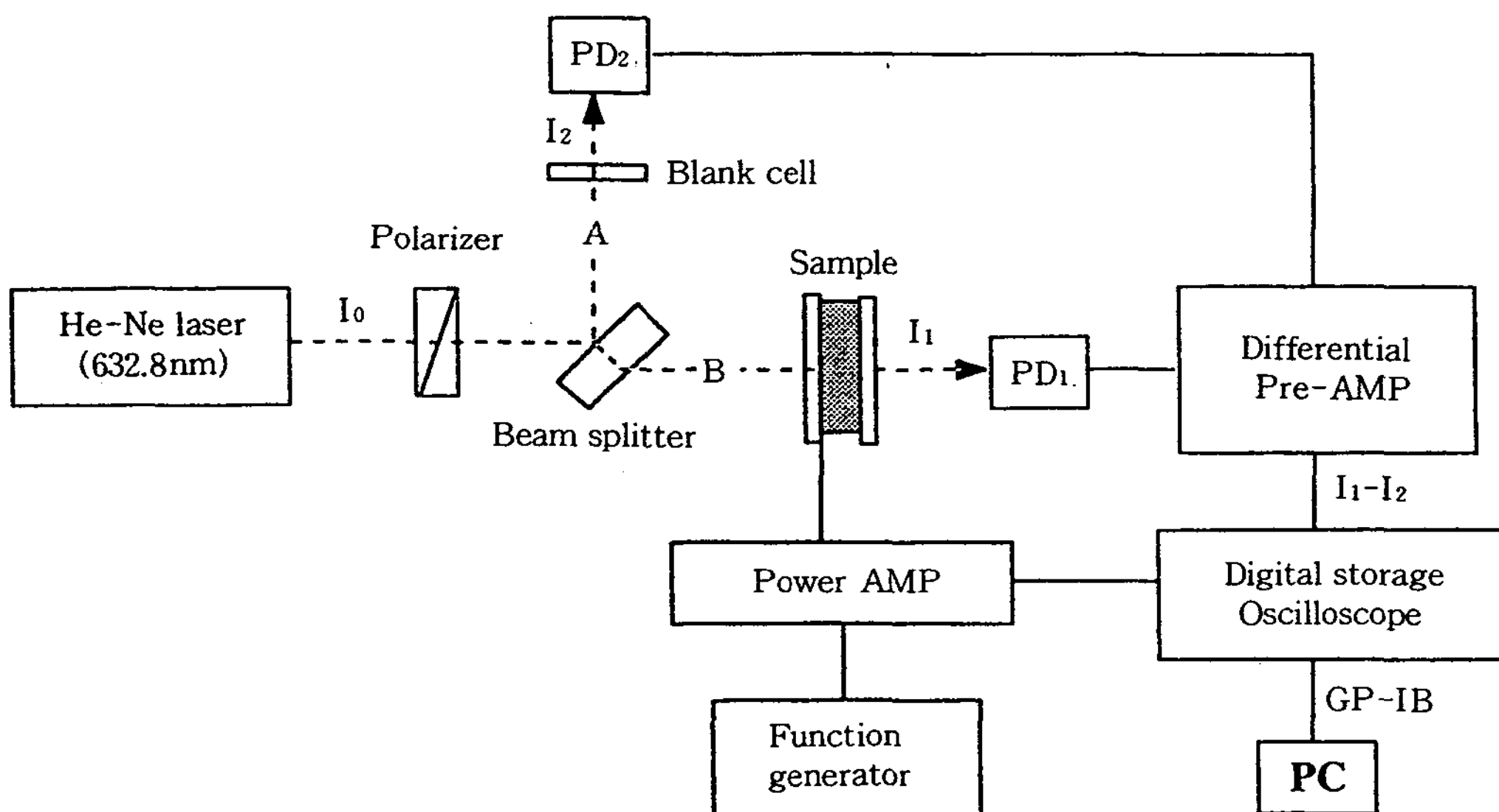


Fig. 4. Schematic diagram of the measuring system for electro-optical properties.

으로 사료된다.

복합막(B)(고분자/액정=40/60wt%)는 삼차원의 망상 구조의 고분자 내에서 액정이 완전한 연속상을 하고 있으며 강한 광산란을 나타냈다. 이 복합막의 전

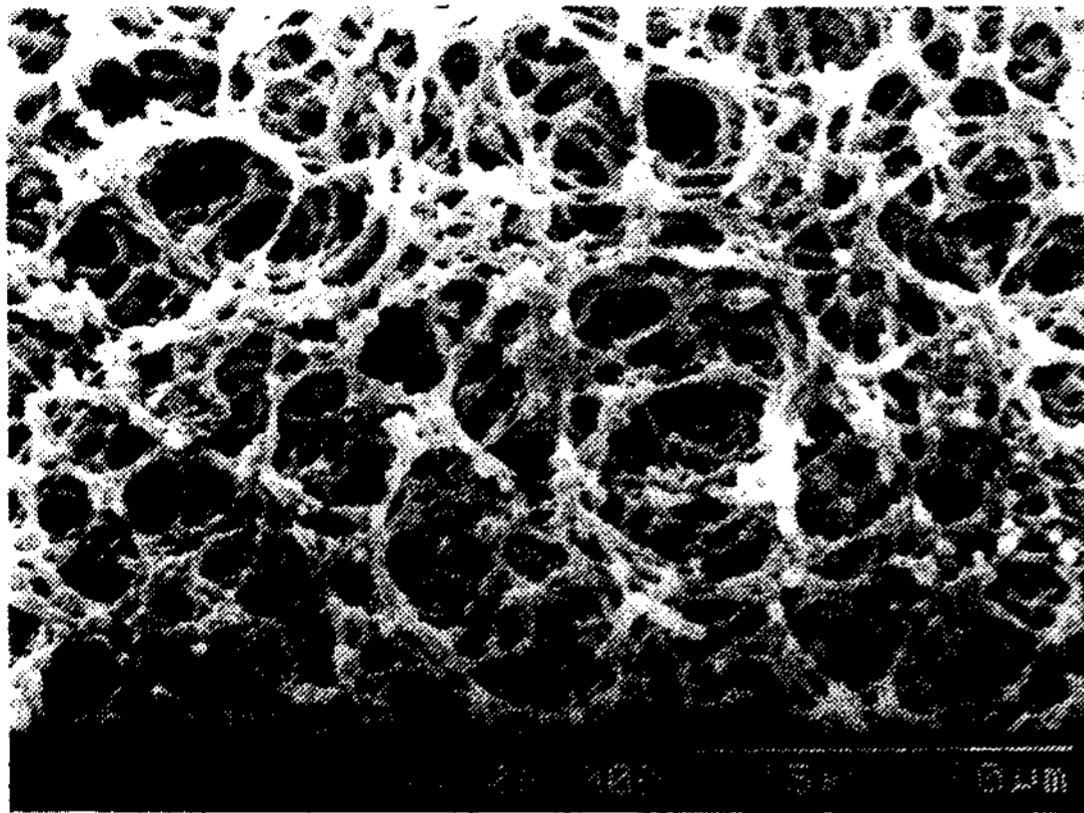


Fig. 5(a). SEM photograph of (Pdi-iPF/E8=20/80wt%) composite film after extraction of LC.

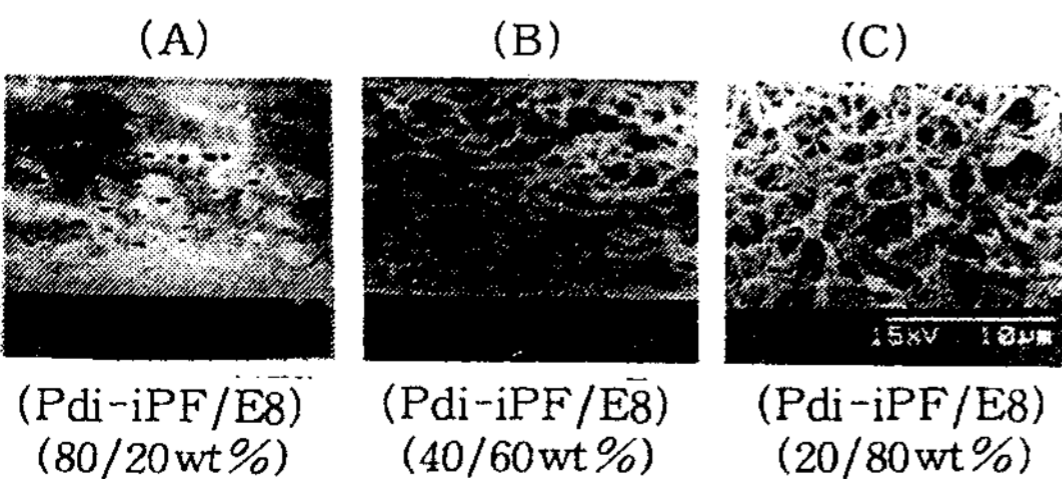
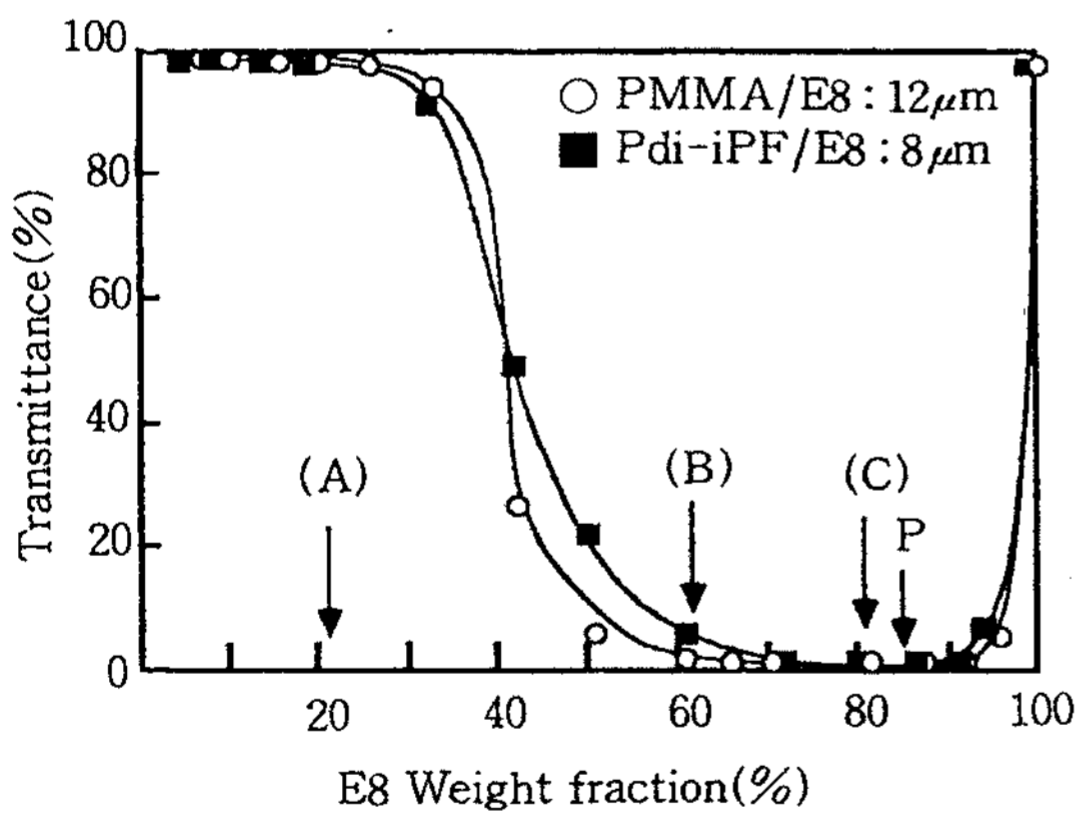


Fig. 6. Variations of the transmittance of composite films with the E8 weight fraction and SEM photographs of the (Pdi-iPF/E8) composite films at points (A), (B) and (C).

장 무인가시의 강한 광산란은 아래의 Fig. 7에서 설명하고 있듯이 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차와 복잡한 상분리구조의 고분자와 액정의 벽면에 의해 유기되는 액정의 다이렉타의 공간적 비틀림과 불연속성에 의해 생긴다고 생각되어 진다. 이 복합막을 투명 전극 사이에 넣고 전장을 인가하면 액정의 장축이 전장의 방향으로 배합됨으로서 액정의 다이렉타가 없어지게 되어 복합막의 광산란은 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율에 의존하게 된다. 제막면에 대하여 법선 방향으로부터 입사한 광의 광산란은 액정의 상광굴절율( $n_o$ : ordinary refractive index)과 고분자의 굴절율( $n_p$ )과의 차에 의존하게 된다. 액정은 굴절율 이방성을 갖고 있기 때문에 입사광의 입사각에 의해 굴절율이 변한다. 그렇기 때문에 제막에서의 고분자와 액정의 굴절율 차는 입사광의 입사각 의존성을 나타내게 된다.<sup>10)</sup> 복합막(C)의 액정상은 복합막(B)와 비슷한 연속상을 하고 있고, 고분자상은 섬유상의 삼차원 망상 구조를 하고 있다. 복합막(C)에서는 액정과 고분자가 미세한 형태로 상분리가 되어 고분자는 섬유상의 구조를 갖게 되며, 막내부에서는 액정과 고분자의 접촉면적이 넓게 되고 섬유상의 고분자에 의해서 유기되는 액정의 다이렉타의 비틀림과 이 복합막(B)에서 보다 크기 때문에 복합막(B)보다도 강한 광산란을 일으키고 것으로 생각된다. 복합막에서 고분자의 양이 감소하여 20wt% 이하인 경우는 고분자의 양이 감소하면 광투과율이 증가되어 광산란이 감소되었다. 이와

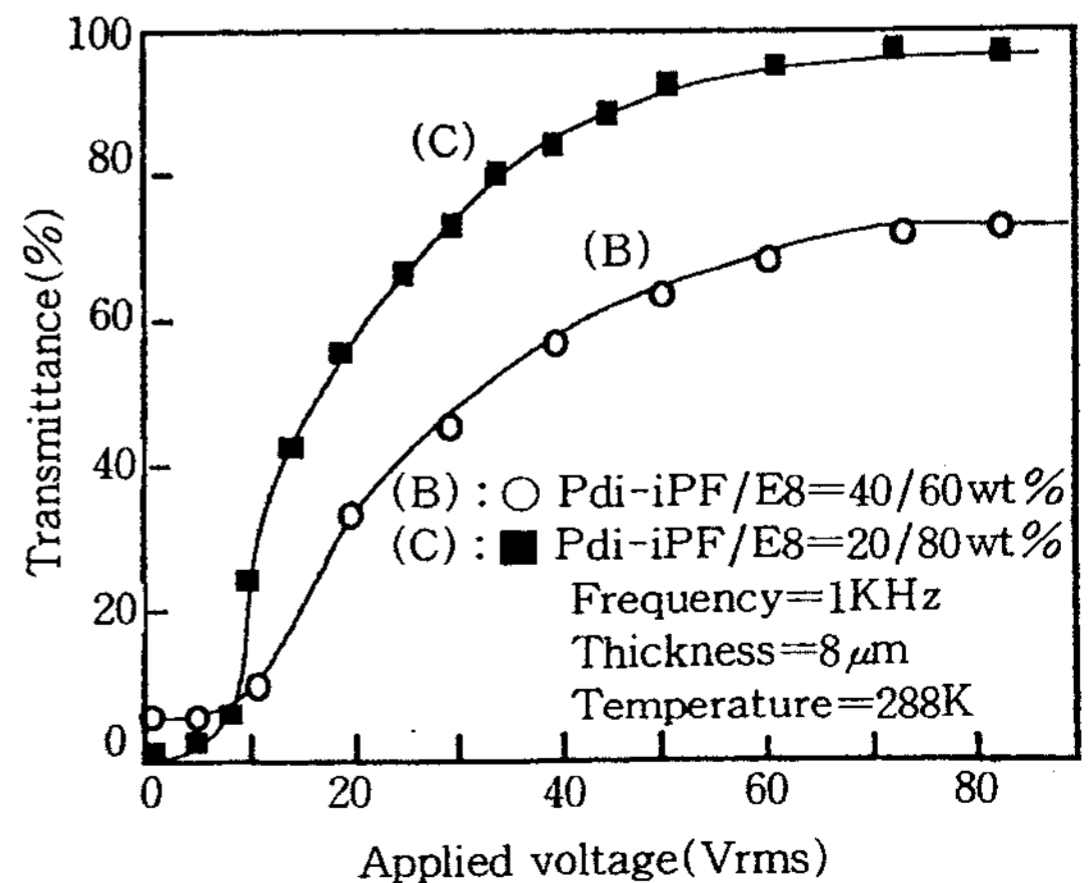


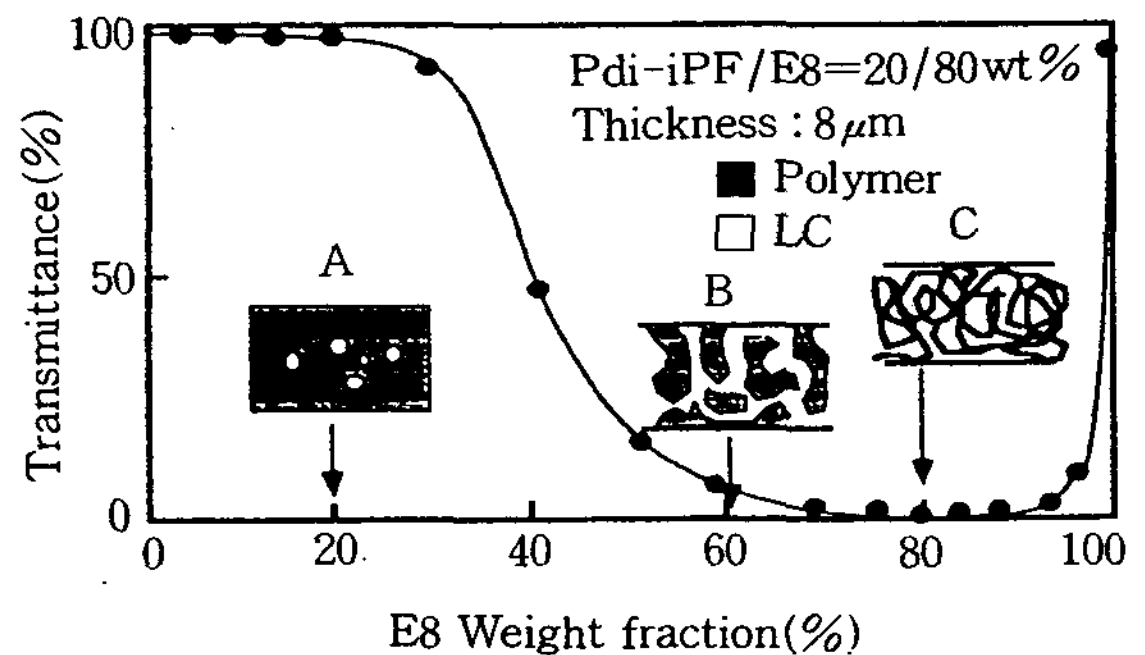
Fig. 7. Variations of the composite films (B) and (C) in Fig. 6 with an applied voltage.

같은 경향은 복합막에서 고분자의 양이 액정에 비하여 절대적으로 적으면 고분자에 의해서 유기되는 액정의 디렉터의 비틀림이 적고, 섬유상으로 상분리된 고분자의 굵기가 입사광의 파장보다 작아서 액정과 고분자의 계면에서의 광산란이 약하기 때문으로 생각되어진다.

Fig. 7은 (Pdi-iPF/E8) 복합막(Fig. 6의 복합막 B, C)에 대한 광투과율의 인가 전압 의존성을 나타내고 있다. 복합막(C)의 포화 투과율은 93%로서, 복합막(B)의 포화 투과율 75%와 비교하면 상당히 높다. 전장 인가시의 제막면에 대한 법선 방향에서 입사한 광의 산란은 액정의 상광굴절율( $n_o$ )과 고분자의 굴절율의 차에 의존하게 된다. 전장 인가시에 있어서 복합막(B)과 (C)에서 복합막(B)의 포화 광투과율이 복합막(C) 보다 낮은 이유로서 고분자와 액정의 계면에서의 광산란량이 복합막(C) 보다 많다는 것을 나타낸다. 즉, 전장 인가내에서 유전 이방성 정(正)의 액정은 액정 분자의 긴축이 전장의 방향으로 배열됨으로서 이 상태에서는 액정의 유전 이방성의 흔들림에 의한 광산란은 거의 일어나지 않게 된다. 전장 인가시의 복합막의 광산란은 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차에 의해서 일어나게 된다. 한편, Fig. 7에서 전장을 인가하지 않은 경우(인가 전압 0V)의 복합막(B)의 광투과율이 복합막(C)의 투과율 보다 높았다. 이 결과는 전장 인가시의 결과와는 상반되는 것이다. 만일 전장 무인가시의 복합막의 광산란이 액정과 고분자의 굴절율의 차만 의존한다고 가정하면, 전장 인가의 결과로부터 전장 무인가시의 복합막(B)의 광투과율은 복합막(C) 보다 낮아야 한다. 그런, 전장 무인가시에 있어서의 복합막(B)의 광투과율이 복합막(C)의 광투과율 보다 높은 것은 전장 무인가시의 복합막의 광산란 인자로서 고분자와 액정의 굴절율의 차 이외에 다른 인자가 관여하고 있다는 것을 명백하게 나타내 주는 것이라 생각된다. 복합막(B)와 복합막(C)은 액정과 고분자의 비율이 다를 뿐 매트릭스 고분자(Pdi-iPF)와 액정(E8)은 같기 때문에 액정과 고분자 간의 굴절율의 차는 같게 된다. 여기서 전장 무인가시 액정과 고분자의 굴절율의 차이에 의한 광산란 외에 복합막의 광산란 인자로서 복합막 소재인 고분자와 액정을 고려해 볼 필요가 있다.

본 연구에서 사용한 고분자는 무정형의 투명성이 뛰

어나는 것을 사용하였기 때문에 전장 무인가시의 복합막의 강한 광산란의 원인으로서는 되지 않는다. 이것으로부터 복합막의 전장 무인가시의 강한 광산란의 원인으로 액정이 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 복합막 내에서 네마틱 액정은 망상구조의 매트릭스 고분자에 의해서 장거리적인 배향벡터(director:  $n$ )를 갖지 못한다. 여기서 액정의 배향 비틀림의 파장이 작으면 작을수록 자유 에너지의 증가는 크게 되고,  $n$ 의 흔들림은 항상 열적으로 기여되어 있게 된다. 액정의 배향 벡터의 흔들림은 광축의 흔들림과 같으므로 강하게 광을 산란하게 된다. Fig. 7의 복합막(B)와 (C)의 광산란 특성으로부터 복합막이 높은 콘트라스트 및 광투과율을 나타내기 위해서는 전장 무인가 상태에서의 광산란이 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차 보다는 복합막 내에서 3차원의 망상 구조에 의해서 유기되는 네마틱액정의  $n$ 의 공간적 비틀림 또는 불연속성에 의존하는 것이 바람직하다. 이러한 광산란 특성을 갖는 복합막이 되기 위해서는 매트릭스 고분자의 상분리구조가 복잡한 섬유상의 형태를 취하므로써 전장무인가시 액정의 디렉터를 복잡하게 변형시켜 강한 광산란



Film	Light scattering origins
A	Very weak light scattering by the mismatch of the refractive indices between polymer and LC
B	Strong light scattering by the distortion of nematic directors and mismatch of the refractive indices between polymer and LC
C	The strongest light scattering largely by the strong distrotion of nematic directors

Fig. 8. Aggregation structure-light scattering property relationships of the (Pdi-iPF/E8) composite film with E8 weight fraction.

을 일으키는 구조를 갖어야 한다. 특히 복합막에서 섬유상으로 상분리된 고분자의 굵기를 빛의 파장 또는 그 이하로 제어함으로써 액정과 고분자의 굴절율의 차에 관계없는 높은 콘트라스트의 복합막이 가능하게 된다.<sup>11)</sup> 복합막에 전장을 인가하지 않은 상태에서는 액정과 고분자의 굴절율의 차에 의한 광산란은 전장 인가에 의해서 약간 변할 뿐 사라지는 않기 때문에, 복합막의 콘트라스트를 향상시키는 데는 크게 기여하지 못하게 된다. 복합막(C)는 액정의 상광굴절율이 1.527로 고분자의 굴절율 1.464에 비하여 차이가 크고 계면의 수가 많음에도 불구하고 93% 이상의 포화 광투과율을 나타낸 결과로 복합막(C)에서는 액정과 고분자의 계면에서의 굴절율의 차에 의한 광산란은 대단히 적은 높은 콘트라스트의 이상적인 복합막에 접근했다는 것을 알 수 있다.

액정과 고분자의 재료 선택시 액정의 상광굴절율과 고분자의 굴절율의 차가 없거나 작은 재료를 사용함으로써 복합막의 면에 대한 법선 방향에서의 콘트라스트를 향상시킬 수 있겠지만, 전장인가시 광선이 법선과 이루는 입사각이 커질수록 고분자와 액정의 굴절율의 차는 커지게 되어 광산란량이 증가하게 되어 콘트라스트는 감소하게 된다. Fig. 8은 Fig. 6과 Fig. 7로부터 얻어진 결과에 근거한 복합막의 액정 분율에 따른 상분리구조와 그에 따른 광산란 특성 및 산란 원인에 대하여 나타낸 것이다.

### III-2. 복합막의 상분리구조 제어

용매 증발법에 의한 (고분자/액정) 복합막의 상분리구조는 용매에 대한 액정과 고분자의 용해도, 상분리 과정에서의 용매의 증발속도 등에 영향을 받을 것으로 생각되어 진다. Fig. 9는 (Fumalate/E8=40/60wt%)의 복합막에 대하여 용매의 Fig. 3의 장치내에서 증발속도를 각각 다르게 제어하는 방법에 의해 제조한 제막들의 SEM 관찰에 의한 상분리구조 사진이다. 이 관찰구조에서 알 수 있듯이 용매증발에 의한 복합막의 제조에 있어서 복합막의 상분리구조는 용매의 증발속도가 빠를수록 액정과 고분자의 상분리 단위의 크기가 작아져 미세한 상분리구조를 나타내는 경향을 보이고 있다. 이와같이 복합막의 상분리 과정에서 용매의 증발속도가 빠를수록 미세한 상분리구조를 나타내는 것은 용매가 증발하는 과정에서 액정상과 고분자상이 완전히 분리되기 전에 용매에 대한 용해도가 액정에 비해 상대적으로 작은 고분자가 고상으로 되어 더 이상의 상분리가 진행되지 않기 때문이다. 이와같이 용매의 증발속도를 빠르게 하여 복합막의 상분리구조를 미세하게 하여 복합막에서의 액정과 고분자의 계면의 면적을 넓게 함으로서 복합막에 대한 전장인가시 액정에 대한 고분자의 앵커링 효과(anchoring effect)를 높일 수 있을 것으로 기대되어 진다. 따라서 Fig. 6에서 복합막(C)와 같이 광산란이 액정의 네마

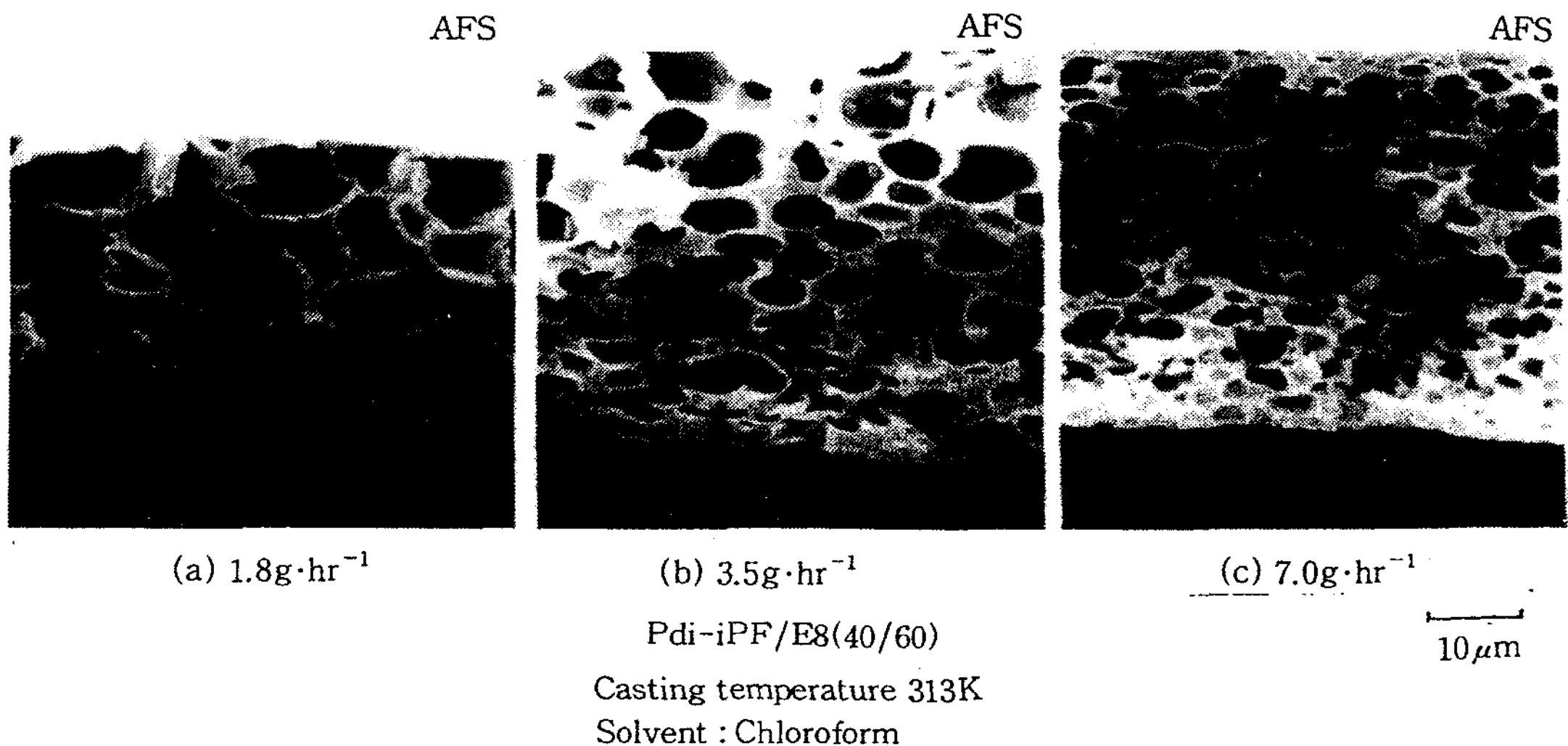


Fig. 9. SEM photographs of the (Pdi-iPF/E8=40/60 wt%) composite films prepared under the different solvent evaporation velocity by the experimental instrument.

텍 다이렉터의 비틀림이나 불연속에 주로 의존하는 복합막의 상분리구조를 제어함으로써 높은 광투과율과 콘트라스트를 갖는 복합막의 제조가 가능할 것으로 생각된다. 이 복합막의 상분리 과정에 대한 연구는 복합막의 상분리구조를 제어하여 보다 낮은 구동전압의 높은 콘트라스트의 복합막의 구축을 가능하게 해줄 것으로 기대된다.

Ⅲ-3. 높은 광투과율과 콘트라스트를 갖는 복합막의 구조설계 및 제조

Fig. 7과 Fig. 8의 설명에 의거해서 액정과 고분자의 굴절율의 차에 관계없이 높은 콘트라스트와 투과율

을 갖도록 복합막의 상분리 구조를 설계하는 것이 가능하리라 생각되며, Fig. 6과 Fig. 7에서 설명한 것처럼 복합막(C)는 그와같은 구조에 대단히 접근해 있다는 것을 알 수 있다. 복합막(C)의 상분리 구조를 보다 정밀하게 제어함으로써 전장 무인가시의 복합막의 광산란이 액정과 고분자의 굴절율의 차에 의해서는 일어나지 않고 무질서한 액정의 다이렉타에 의해서만 일어나도록 상분리 구조를 제어할 수 있을 것으로 기대된다. 이것은 빛의 산란 개념에서 복합막의 매트릭스 고분자의 상분리 구조를 섬유상으로 하고 그 굵기를 입사광 파장 이하로 제어하는 것에 의해서 가능할 것이다. 복합막에서 입사광의 파장보다 얇은 섬유상의 고

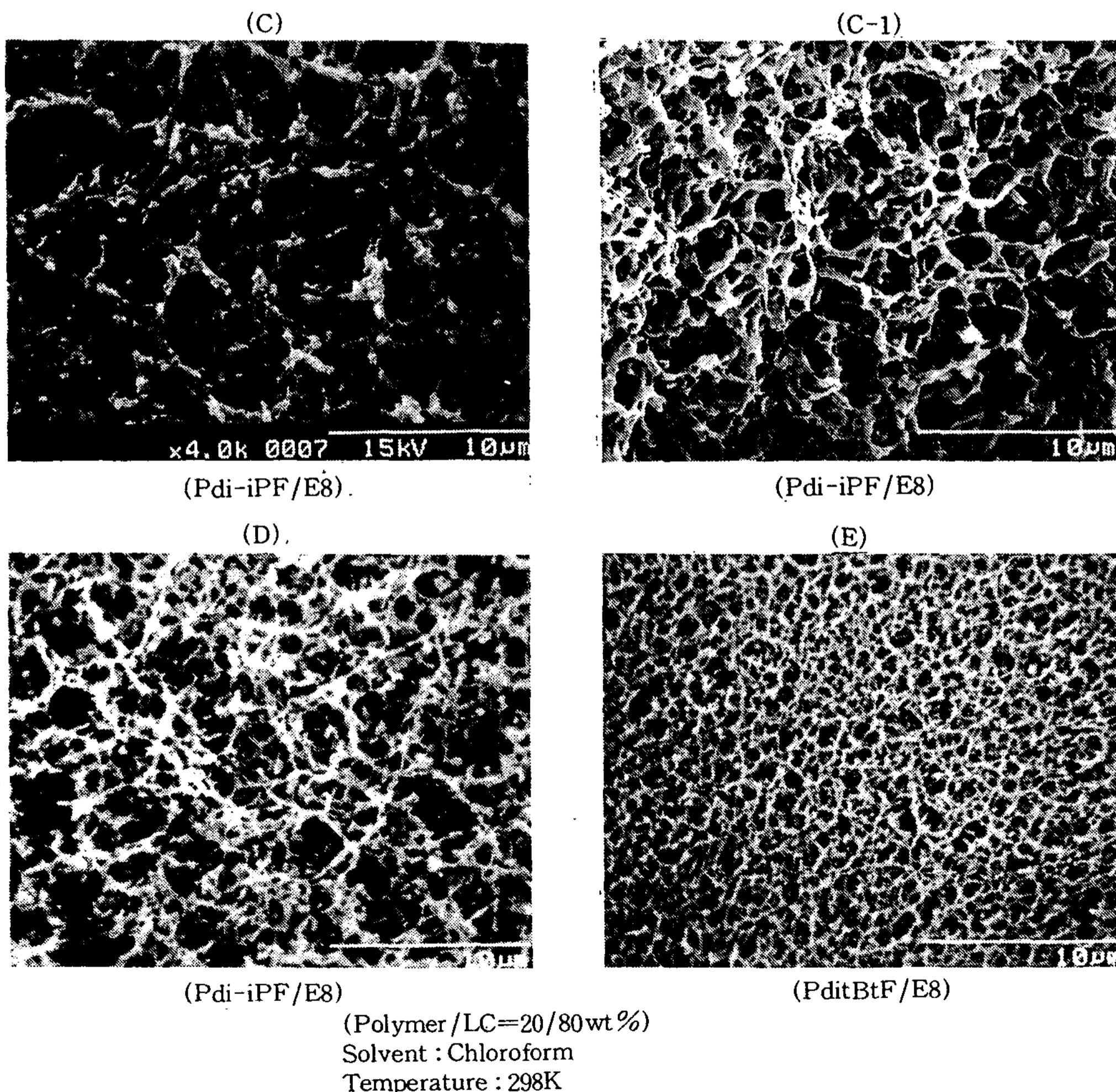


Fig. 10. SEM photographs of (polymer/LC=20/80wt%) composite films of which matrix polymers are fumarate derivatives[(C-1) was prepared at  $2.7 \times 10$  Pa in a chamber].



분자는 전장 무인가시 액정의 다이렉타가 무질서하여 광을 산란시키지만, 전장 인가에서는 액정과 굴절율의 차에 관계없이 광산란(액정과외의 계면에서)이 대단히 약하게 일어나는 최적화된 구조의 복합막의 제조가 가능하게 될 것이다.

Ⅲ. 2에서의 결과로부터 용매 증발법에 의한 복합막의 제막에 있어서 상분리 구조는 용매의 증발 속도를 조절하거나, 또는 용매에 대한 용해도가 다른 고분자를 이용하는 방법 등에 의해서 복합막의 상분리 구조를 제어하여 위에서 설계한 최적화된 구조에 접근한 상분리 구조의 복합막의 제조가 가능할 것이다.

Fig. 10은 Fig. 2에서 Fumalate계 고분자를 매트릭스로 하는 각각의 (고분자/액정=20/80wt%) 복합막의 상분리 구조이다. 복합막복합막(C-1)은 복합막(C)를  $2.7 \times 10^3$  Pa(20mmHg)의 감압하에서 용매의 증발 속도를 빠르게 해서 제막한 막이다. (고분자/액정=20/80wt%)의 복합막에 있어서 복합막(C)와 (C-1)의 상분리 구조 관계로부터 같은 소재의 경우는 Ⅲ-2의 결과와 마찬가지로 용매의 증발속도가 빠를수록 미세한 상분리 구조가 나타나서 전체적으로 섬유상 고분자의 굵기가 보다 가늘어지는 구조를 나타내고 있다. 그러나 복합막(C-1)의 제막과정에서 보다 빠른 속도로 용매를 증발시켜도 더 이상의 미세한 상분리 구조는 얻을 수 없었다. 복합막(D), (E)의 매트릭스 고분자는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 것처럼 복합막(C), (C-1)의 Pdi-iPF보다 큰 사이드 체인을 갖는 고분자이다. 본 연구에서 복합막 제조시 용매로 사용한 클로로포름에 대한 (C), (D), (E)의 고분자의 용해도는 (C)>(D)>(E) 순으로 나타났다. 이 구조들로부터 복합막 제조시 용매에 대한 고분자의 용해도가 작은 고분자일수록 미세한 상분리 구조를 갖는다는 것을 추론할 수 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 (고분자/액정=20/80)의 복합막들에 대한 전계인가 및 전계무인가시의 광투과율을 나타내고 있다. Fig. 6에서 설명한 것처럼 Fig. 11의 복합막들처럼 복합막에서의 액정의 분율이 80중량% 이상의 막에서의 광산란과 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율차에 의한 광산란은 액정에 네마틱 다이렉타의 비틀림이나 불연속성에 의존하게 된다. Fig. 11에서 미세한 상분리 구조일수록 전장인가시의 광투과율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이 결과는 복합

막을 구성하는 고분자의 굴절율과 액정의 상광굴절율의 미세한 상분리 구조의 복합막일수록 액정과 고분자의 계면이 증가함으로써 전장인가시의 광투과율이 감소해야 한다는 단순계산과는 정반대되는 결과를 나타내는 것이다. 같은 재료와 분율의 소재로된 복합막(C)와 (C-1)에 있어서의 상분리 구조단위는 이에 대한 해석을 가능하게 해준다. 즉, 복합막(C)와 (C-1)에서 보다 많은 계면을 갖고 있는 복합막(C-1)의 전장인가시의 광투과율이 복합막(C) 보다 높은 것은 복합막(C-1)의 상분리된 섬유상 고분자의 굵기가 복합막(C) 것 보다 적는데 원인이 있는 것으로 해석된다. 그리고 복합막(C-1)의 섬유상 고분자 중에서 본 연구에서 이용한 광원 He-Ne 레이저의 파장(632.8nm) 보다 적은 것들이 복합막(C)의 파장보다 많은 것이 원인으로 생각되어 진다.

전장무인가시 복합막(C), (C-1), (D)의 광투과율은 비슷했으나 복합막(E)의 광투과율이 급격히 증가한 것은 복합막(E)의 상분리 구조가 너무 미세하여 전장 무인가시의 광산란의 가장 큰 원인 중의 하나인 굴절된 이방성을 갖는 액정의 도메인의 크기가 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 입사광의 파장보다 작은 것들이 많이 존재하는 것이 그 원인으로 생각된다. 복합막이 표시소자로 사용될 경우 가시광의 파장(400~800nm)을 고려하고 Fig. 11에서의 결과 및 해석을 고려

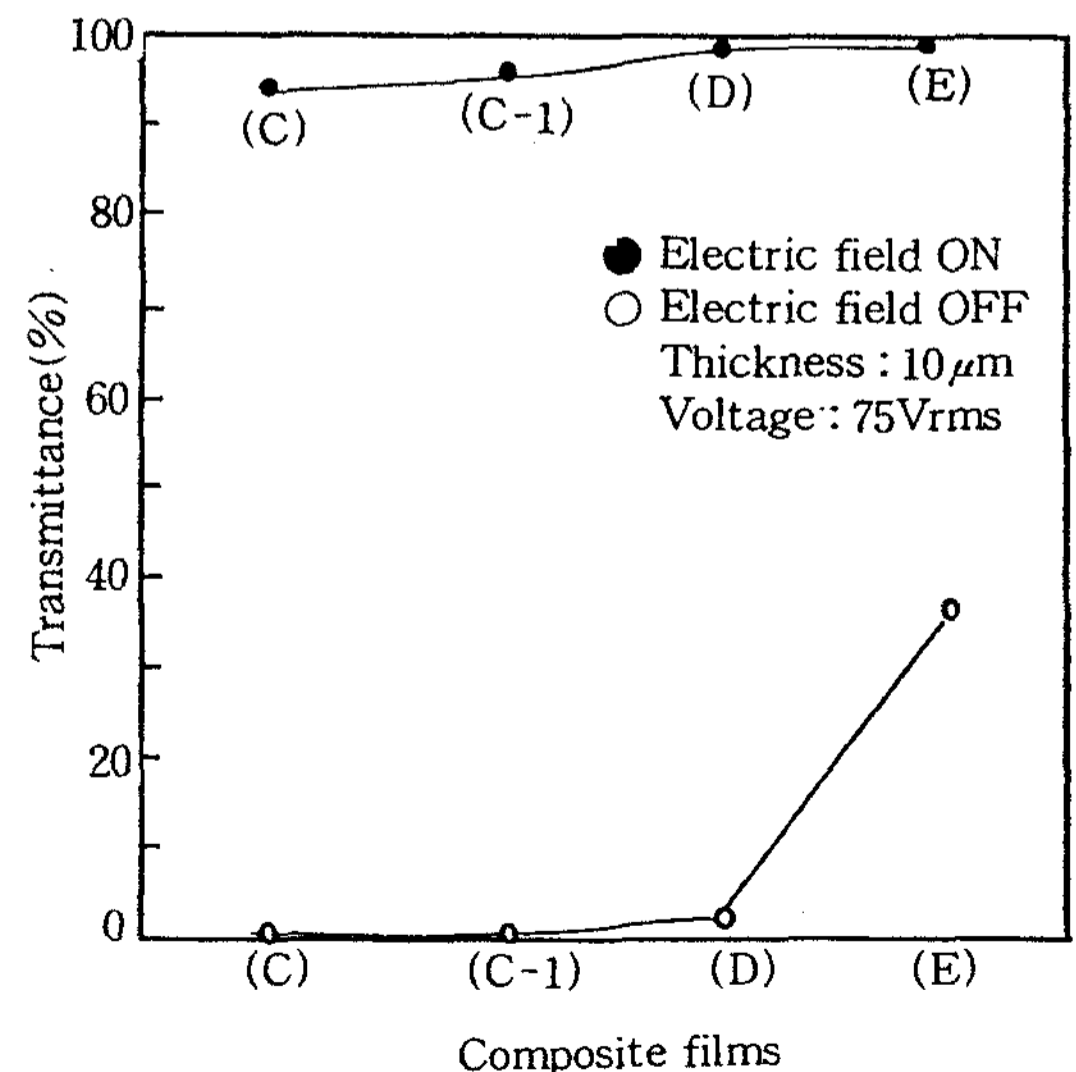


Fig. 11. Transmittance of the composite films in Fig. 10 upon electric field -ON and -OFF states.

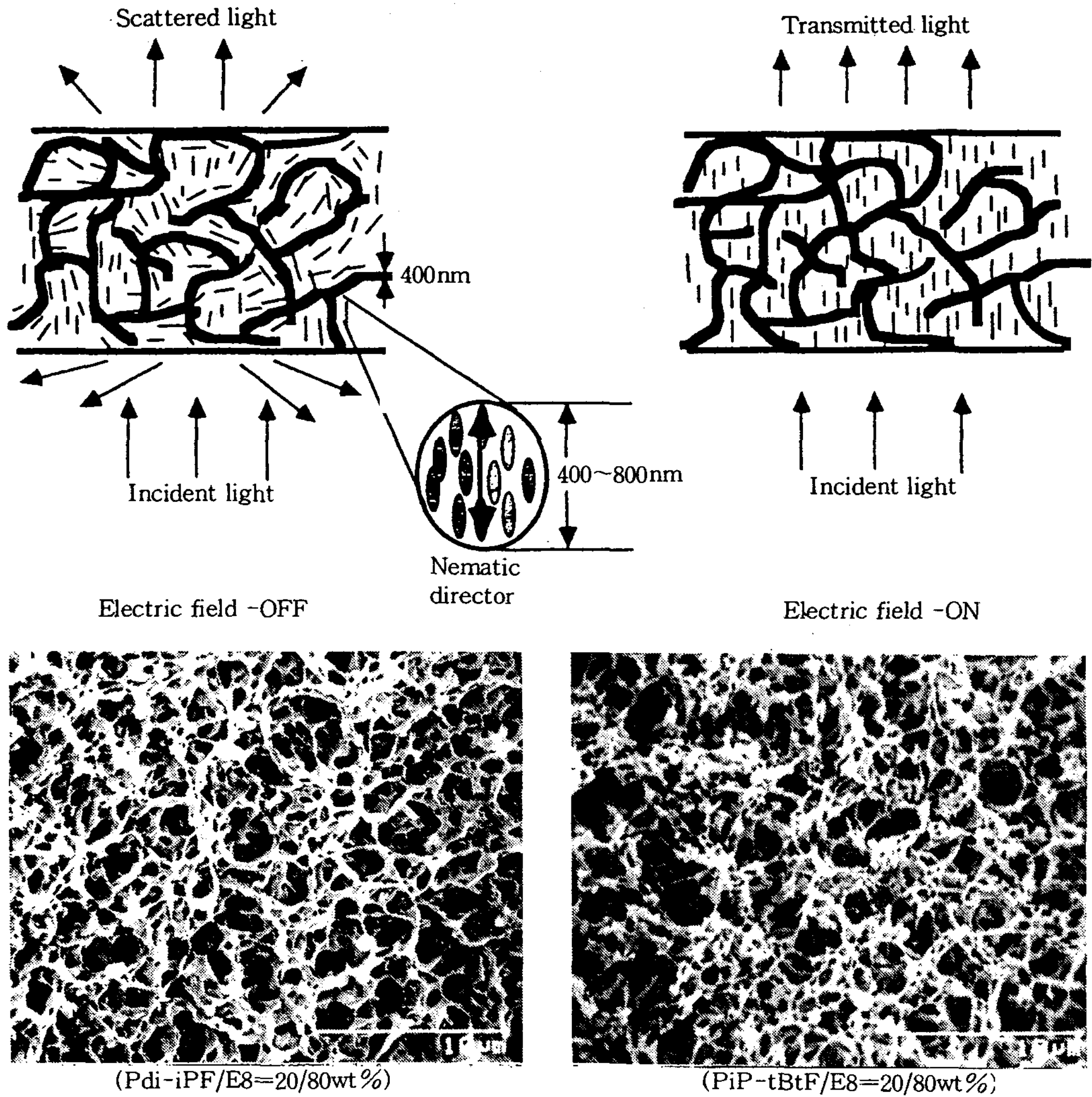


Fig. 12. Ideal aggregation structure of the composite film for high contrast and transmittance.

하면 높은 투과율과 콘트라스트의 복합막의 최적화된 상분리 구조로서 Fig. 12와 같은 설계가 가능하다.

본 연구에서는 Fig. 11에서의 복합막(D)의 구조가 최적화된 구조에 가장 접근하고 있다. 최적화된 Fig. 12의 상분리 구조를 갖는 복합막은 복합막의 소재의 선택과 용매증발 속도를 조절함으로써 가능하게 될 것이다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 복합막에서의 상분리 구조와 그에 따

른 광투과율의 변화를 조사하여 복합막에서의 광산란의 원인이 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차이 및 액정의 네마틱 다이렉타의 비틀림에 의존하며, 액정의 분율이 80 중량% 이상인 막에서의 복합막의 광투과율은 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차이에 의한 것보다는 망상구조의 고분자에 의해서 유기되는 액정의 네마틱 다이렉타에 주로 의존한다는 것을 증명하였다. 또한 제막과정에서 용매의 증발속도를 제어함으로써 복합막의 상분리 구조를 제어하고 이를 통하여 광투과율을 제어할 수 있었다. 복합막의 제어된 상분리 구조와 광투과율의 관계로부터 높은 광투과율

과 콘트라스트를 갖는 복합막의 최적화된 상분리 구조를 설계하고 용매증발 속도의 제어에 의해서 그에 근접한 복합막을 제조할 수 있었다.

### 문 헌

- 1) T. Kajiyama, Y. Nagata, X. Maemura and M. Takayanagi, Chem. Lett. 1979, 679(1979).
- 2) T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi and Y. Morimura, Chem. Lett., 1989, 813(1989).
- 3) T. Kajiyama, H. Kikuchi, M. Katayose and S. Shinkai, New Polym. Mater., 1, 99(1988).
- 4) J. L. Ferguson, SID Int. Symp. Dig. Technol., 16, 85(1985).
- 5) J. W. Doan, N. V. Vaz, B. G. Wu and S. Zumer, Appl. Phys. Lett., 48, 269(1986).

- 6) M. Schadt and W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 16, 127(1971).
- 7) 電子技術, 36, No. 6, 36(1994).
- 8) A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura and T. Kajiyama, New Polym. Mater., 2, 27 (1990).
- 9) T. Kajiyama and H. Kikuchi, J. Chem. Soc. Jpn., Chem. & Ind. Chem., 10, 1019(1992).
- 10) K. S. Park, H. Kikuchi and T. Kajiyama, Transact. of Mater. Resear Soc. Jpn, 13, 17 (1993).
- 11) a. K. S. Park, H. Kikuchi and T. Kajiyama, Polymer Jr., Jpn, 26, 895(1993).  
b. K. S. Park, H. Kikuchi and T. Kajiyama, J. Polymer, Jpn., In press.