

폴리머 분산 액정의 전기 광학적 스위칭 특성에 대한 액정방울 크기의 효과

김인태 · 유연석[†]

청주대학교 이공대학 정보기술공학부 레이저광정보공학전공
☎ 360-764 충북 청주시 상당구 내덕동 36번지

(2005년 10월 10일 받음, 2006년 1월 17일 수정본 받음)

폴리머 분산 액정의 전기광학 스위칭 특성에 대한 액정 방울 크기의 효과를 실험적으로 연구 하였다. 액정 방울의 크기는 상 분리를 위해 조사하는 레이저 광원의 세기와 LC/oligomer의 혼합 비율에 따라 변화 되었다. 전기 광학적 스위칭 전압은 LC/oligomer의 혼합 비율과 액정의 방울 크기에 크게 의존 하였다. 실험 결과를 보면 상 분리용 조사 레이저광의 세기가 클 때 액정방울의 크기는 작아 졌고 포화투과도 전압은 상승 했지만 rise time은 짧아 졌다.

주제어 : Polymer dispersion liquid crystal, Optical switching, Liquid crystal droplet.

I. 서 론

정보기술의 발전에 따라 LCD(Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), OLED(Organic Electro-Luminescence Devices) 등의 정보표시 소자는 매우 중요한 연구 분야의 하나가 되었다. 특히 LCD에 대한 연구와 수요가 크게 확대되고 있다. 그러나 TN(Twisted Nematic), STN(Super Twisted Nematic) 형의 LCD는 응답속도와 구동특성으로 인하여 대용량 구동이 곤란하고 제조 공정이 복잡하며, 또한 편광판의 사용으로 시야각은 물론 빛의 손실이 매우 크다는 단점을 가지고 있다.^[1]

최근에 미세 액정 방울을 포함하는 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal ; PDLC) 필름을 이용한 빛 조절 및 응용에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 필름들은 전기장을 걸어줌으로서 빛을 산란시키는 상태에서 투명한 상태로 스위칭 될 수 있다. 분산형 액정 장치에서 투과도 변화는 전기장에 의한 액정의 재배열에 의한 액정방울과 고분자 매트릭스간의 굴절률의 일치 및 불일치에 의해 나타난다. 이 장치의 특징은 편광자를 필요로 하지 않으며 간단한 방법으로 제조가 가능하고, 기판으로 사용되는 물질에 따라 유연한 형태로 만들 수 있다는 점이다.^[2,3] 이러한 PDLC 필름은 display 소자로서 상당한 잠재성을 가지고 있어서, PDLC 재료 및 성능 개선에 대한 연구가 지속 되어 다양한 액정과 고분자 조합에의해 우수한 시스템이 새로이 만들어지고 있으며 여러 가지 디스플레이와 광학적인 응용이 전개되고 있다.^[1-8]

PDLC 필름을 만드는 방법은 크게 상 분리법(Phase Separation)과 유화법(Emulsification)으로 나눌 수 있는데 이 두 방법은 근본적으로 차이점을 갖고 있다. 상 분리법은 액정이 고분자나 prepolymer와 균일한 용액 상을 이루지만 서서히 액정이 용액으로부터 액정방울을 형성하면서 상 분리 되어

간다. 한편, 유화법은 처음부터 액정과 고분자 용액은 불균일 상을 형성하게 된다. 유화법의 경우 액정방울들이 에멀전(Emulsion)을 형성하기 위하여 PVA와 같은 수용성 고분자에 분산되고 투명한 전도성 기판에 코팅되고, 건조된 후 두 번째 전극 층을 적층시키면 고분자 고정체내에 액정 입자가 들어있는 형태의 셀을 만들게 된다. 이때 액정의 양이 너무 많으면 유화 액의 안정성이 떨어지고, 너무 적으면 산란강도가 떨어지면서 구동 전압이 급격히 증가하게 된다. 이 방법은 액정방울 크기가 불균일하고 물을 증발시켜야하는 등 공정이 비교적 까다롭다. 일반적으로 비 방법에 의하여 만들어진 액정방울 크기는 1~3 μm 의 범위를 갖는다.^[9]

다른 방법인 상 분리법은 먼저 액정과 고분자 화합물 혹은 Prepolymer를 균일한 용액 상태로 섞은 후 고분자의 겔(Gel) 화나 고화작용에 의해 액정이 균일한 용액에서 상 분리하여 방울을 형성하는 방법이다. 이 방법에는 고분자화에 의한 상 분리법(PIPS), 열에 의한 상 분리법(TIPS), 용매를 이용한 상 분리법(SIPS)의 세 가지 방법이 연구되어졌다.^[10-14] 고분자화에 의한 상 분리법(Polymerization Induced Phase Separation : PIPS)은 액정이 Prepolymer(혹은 Oligomer)와 잘 섞이는 경우에 유용한 방법이다.^[11,12] 먼저 액정과 Prepolymer를 균일하게 섞은 혼합용액을 만든다. 열 경화 에폭시와 액정을 혼합할 경우 적절한 온도에서 고분자화 시켜준다. 자외선에 경화되는 고분자와 액정을 섞은 경우에는 자외선을 비춰주어 고분자화 시킨다. 고분자화에 의해 고분자의 길이가 길어짐에 따라 액정의 용해도는 감소하여 상분리가 일어나고 방울을 형성하게 된다. 형성된 방울은 특유의 방울 형태를 이루며 고분자가 완전히 겔화 될 때까지 자라게 된다. 방울의 크기와 형태는 방울이 형성되어 겔화 되는 사이에 결정된다. 방울의 크기는 고분자화 되는 속도 외에도 액정과 사용되는 고분자의 형태나 점성도, 확산속도, 고분자에 대한 액정의 용해도 등과 같은 물리상수에 의해 영향을 받는다. 열에 의한 상 분

[†] E-mail: chsscan@hanmail.net

리법(Thermally Induced Phase Separation : TIPS)^[13,14]은 열분해 온도보다 낮은 온도에서 용융되는 열가소성 플라스틱에 유용하다. 열가소성 플라스틱의 용융 액에 액정을 섞어 만든 균일한 혼합용액을 냉각시켜 고분자 분산 형 액정물질을 준비하는 방법이다. 액정 방울의 크기는 냉각속도와 점성도, 그리고 Chemical Potential을 포함하는 물질상수에 의해 결정된다. 용매를 이용한 상 분리법(Solvent Induced Phase Separation : SIPS)은 액정이나 열가소성 플라스틱이 분해되는 온도보다 녹는점이 높은 경우나, 용액으로 박막을 형성할 때 유용하다.^[10] 어떤 공통용매에 액정과 열가소성 플라스틱이 녹는 경우 두 물질을 용매에 용해시켜 균일한 혼합용액을 얻을 수 있다. 균일한 혼합용액에서 용매를 증발시켜 상 분리를 유도하여 PDLC를 얻는다. 용매가 증발함에 따라 고분자 화되어 액정방울이 형성된다. 고분자가 완전히 고화 될 때까지 방울 형태를 형성하며 방울의 크기가 커지게 된다. 결과적으로 용매가 증발되는 속도에 따라 방울의 크기가 결정되며, 고분자막에 액정 방울이 갇힌 구조를 얻을 수 있다. 위의 방법 가운데 PIPS 방법을 많이 이용하는데 그 이유는 액정을 고분자 precursor와 균일하게 혼합할 수 있고 빛이나 열에 의해 중합하는 동안 상 분리가 발생하며 빠르고 간단하기 때문이다.

본 논문에서는 PIPS 방법을 사용 하여 PDLC를 제작함에 있어 액정/올리고머의 혼합비율, 셀 간격 등의 조건을 변화시켜 고분자 분산형 액정 셀을 제작하고 조사 광의 세기에 따른 상 분리 특성과 LC droplets들의 크기 변화가 액정 셀에 인가한 전압에 따른 투과도 변화와 rise time, decay time 그리고, Hysteresis 등의 전기 광학적 특성에 미치는 영향을 실험적으로 연구하여 display소자를 비롯한 전기 광학적 스위칭 소자로서의 가능성을 검토해 보았다.

II 이 론

2.1 시료의 혼합과 셀의 제작

PDLC는 고분자 막 사이에 수 μm 크기의 네마틱 액정 방울이 분산되어 있는 구조를 갖는다. 일반적으로 고분자 화합물의 굴절률 n_p 는 액정분자의 굴절률 n_e, n_o 와는 다른 값을 갖는다. 이러한 굴절률의 차이는 액정 방울로부터의 심한 광 산란을 유도하여 불투명한 상태를 나타낸다. 만약 시편에 전압이 인가되면 액정분자들은 전기장과 평행하게 배열된다. 이때 액정의 정상 굴절률(n_o)과 고분자 화합물의 굴절률(n_p)을 일치시키면 방울 경계면에서 광 산란이 감소하여 거의 투명한 상태를 나타낸다. PDLC는 고분자 화합물과 액정 방울의 굴절률 차이로부터 유도되는 산란을 조절하는 산란 모드 전기광학 특성을 나타낸다. 이 방식에서는 시편에 전압을 인가하지 않은 상태(Off state)에서는 액정의 정상굴절률(n_o)과 주위의 폴리머의 굴절률(n_p)이 서로 다르기 때문에($n_p \neq n_o$) 입사된 빛이 액정에서 강하게 산란되어 다중 산란으로 인해 빛이 필름을 통과하지 못하게 된다.^[9,10] 필름에 전기장을 인가하면

(On state) 투과하는 빛이 보는 액정방울의 굴절률과 주변 폴리머의 굴절률이 같게 되어($n_p = n_o$) 빛이 거의 산란하지 않고, 투과하는 기술을 이용해서 정보를 표시한다.

디스플레이 소자나 스위칭 소자들은 전압을 인가하거나 제거하였을 때 빠른 응답특성이 중요하다. 일반적으로 전기장을 인가하였을 때 투과도 변화가 10%에서 90%로 될 때까지 걸린 시간을 rise time이라 하고 전기장 제거 시 90%에서 10%로 감소할 때까지 걸리는 시간이 decay time이라 한다. 단일 액정 방울에 대해서 이들 응답시간은 다음과 같은 식으로 근사 될 수 있다.^[15,16]

$$\tau_R^{-1} = \frac{1}{\eta} \frac{9\varepsilon_0 \Delta \varepsilon V^2}{d^2 (\rho_p / \rho_{LC} + 2)^2} + \frac{K(l^2 - 1)}{\eta a^2} \quad (1)$$

d, a, ρ , l, K, η , ε_0 , 그리고 $\Delta \varepsilon$ 은 각각 필름의 두께, 액정 방울의 major dimension, 저항, 액정 방울의 형상비, 탄성계수, 액정의 회전점도, 진공 중에서의 유전상수 및 유전율 이방성을 나타내며, 하첨자 P, LC는 각각 고분자와 액정을 나타낸다. 식 (1)에서 rise time은 인가전압이 증가할수록 짧아지고 decay time은 액정의 점도와 탄성계수에 크게 의존함을 알 수 있다.

PDLC의 제작에서 액정의 선택은 전기-광학 특성에 매우 중요한 영향을 미친다. 양의 유전율 Δn 과 $\Delta \varepsilon$ 값은 보다 높은 광학적 투과도 특성과 낮은 구동전압을 갖게 하므로 액정의 선택에 중요한 요소로 작용한다. 또한 액정의 정상 굴절율은 경화된 폴리머의 굴절률에 근사한 값을 가져야 한다는 점에서 중요하다.^[17,18]

일반적인 PDLC의 경우 BL계열과 TL계열 두 가지 종류의 nematic 액정이 사용된다. 이 중 cyanobiphenyl계의 혼합물인 BL계열의 액정은 0.21-0.28 가량의 Δn 값과 13-18 정도의 $\Delta \varepsilon$ 값을 가진다. cyanobiphenyl계열 액정의 장점으로는 acrylate 나 Norland 계열의 모노머와 혼용할 수 있다는 점이다. 이 계열의 액정은 제거하기 매우 어려운 ionic impurity들을 함유하고 있어서, 장치의 전기적 성능, 특히 장시간 수명 안정도와 전력 소모에 영향을 미치고, 350 nm까지 강한 흡수를 보이기 때문에 UV에 대한 안정성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 또 다른 종류의 액정은 chloro나 fluoro기로 치환된 mesogen들의 혼합물인 TL 계열의 액정으로 이들은 높은 환경 안정도와, $1 \times 10^{12} \Omega$ 이상의 높은 저항, 높은 전압유지비율 (> 90%), 그리고 1 V/ μm 보다 낮은 전기 광학적 특성을 가진다. TL 계열의 액정은 mesogen에 할로겐이 치환되어 있어서 다른 형태의 모노머들과의 용해도에는 제약을 받는다는 단점을 가지고 있다. 액정의 N-I(Nematic-Isotropic) 전이온도 또한 액정의 선택에 있어 중요한 요소이다. PDLC에서 액정의 전이온도는 체적 상태에서보다 낮아지게 되는데, 이는 보다 높은 온도에서 구동되어야 하는 장치에서는 아주 중요한 문제이다. PDLC 연구에서 가장 보편적으로 사용되는 액정인 E7은 59°C 근처에서 N-I 전이가 일어나고, BL 계열의 액정은 70~80°C, TL 계열의 액정은 77~91°C의 N-I 전이 온도를

가진다. PDLC를 제작하기 위하여 양의 유전율 이방성을 갖는 액정, 빠른 고분자화를 유도하기 위한 평균 4 이상의 functionality를 갖는 모노머/올리고머, 자외선이 아닌 짧은 파장의 가시광선 영역의 레이저를 사용하기 위해 첨가하는 혼용개시제 RB와 NPG, 계면의 표면 장력을 떨어뜨리는 작용과 구동 전압을 낮추기 위한 계면활성제 Sorbitan monooleate의 혼합물을 사용한다. 또한 광개시제(photo-initiator) 염료는 기본적으로 가시광선 영역에서 빛을 흡수하여 free radical 고분자화가 가능해야하고, 조사 광원의 파장영역에서 흡수가 잘 일어나야 하며 혼용개시제(co-initiator)와의 반응성이 좋아야한다. 고분자화는 매우 빠르게 진행되므로, 광 개시제는 빠르고 영구적인 표백이 일어나고, 여기상태 반응에서 색소로부터 형성된 전이 물질이 혼용개시제로부터 형성된 radical과 반응하지 않아야 초기 반응 과정에서 효율이 떨어지지 않는다. PDLC에서 주로 사용되는 염료는 삼중상태 양자효율이 높고 삼중상태 수명이 길고(μs), 삼중상태에서의 반응성이 높은 물질이 사용된다.

여기서는 PDLC를 제작함에 있어 적합할 것으로 예상되는 양의 유전율 이방성 값이 16.4, N-I 전이 온도가 100°C가 넘는 Merck사의 상용 nematic 액정 BL038과 UCB Radcure사의 Trifunctional oligomer(No.4866), Hexafunctional oligomer(No.8301), 그리고 Sigma-Aldrich사의 혼용개시제인 Rose Bengal (RB), N-phenylglycine(NPG)과 계면활성제인 Sorbitan monooleate를 사용하였다.

UV-Vis Spectrophotometer를 사용하여 측정된 RB 색소를 첨가한 film 시료의 투과도 곡선을 그림 1에 나타내었다.

Oligomer No.8301과 No.4866을 질량비 50:50으로 혼합한 oligomer 혼합물과 그 밖의 첨가물의 질량비는 다음과 같다. 개시제와 계면활성제의 경우 RB와 NPG를 질량비 50:50으로 혼합한 혼합물을 질량비 50:50으로 Sorbitan monooleate와 혼합하였다. (이하 BL038+개시제+계면활성제의 혼합물을 LC혼합물로 통칭 함.)

각 비율로 섞은 혼합물에 Spin bar를 넣고 혼합물의 등방적 온도인 약 40°C에서 Magnetic Stirring(Hot plate stirring)을 이용하여 혼합한다. 이때 빛이 들어가지 않도록 암실에서 실시하며 완전한 혼합을 위하여 2-3일 가량 혼합하였다. 준비된 시료를 혼합물의 등방적 온도인 약 40°C에서 두 개의

ITO가 코팅된 유리 기판 사이에 주입한다. ITO 유리 기판은 20, 40, 55 μm 의 Spacer와 UV epoxy를 이용하여 그림 2와 같이 균일한 간격으로 사이를 띄워 시료를 주입할 수 있는 셀(cell)의 형태가 되도록 한다. 이때 사용된 ITO기판의 저항은 200 Ω/cm 이다. 준비된 셀에 잘 섞인 혼합액을 주입한 후 10분 정도 등방적 온도에 그대로 두어 셀에 주입된 액정이 완전히 등방적 상태가 되었을 때 약 20°C에서 Argon ion laser의 514.5 nm 파장의 빛을 조사시켜 고분자화 하였다.

2.2 PDLC의 상 분리 및 전기광학 특성 측정

액정 혼합물과 올리고머 혼합물의 혼합 비율에 따른 상분리 속도특성과 전체적인 노출세기를 측정하기 위하여 수행하였다. 제작된 시편을 그림 3과 같이 설치하였다. 조사된 Argon ion laser의 파장은 514.5 nm이고 파워는 8 mW/cm^2 이고 탐사광으로는 투과도 곡선(그림 1)에서 보는 바와 같이 시료에서 흡수가 거의 없는 He-Ne 레이저의 633 nm 파장의 빛을 사용하였다.

전기광학 특성은 633 nm파장의 He-Ne 레이저광을 상 분리가 끝난 시료에 조사 하여 인가전압에 따른 투과광의 강도를 측정하였다. PDLC에 입사하는 광의 세기를 I_0 로 하고 인가전압에 따른 투과광의 세기를 I_T 로 나타내었다. 이에 따른 투과율 측정 장치도는 그림 4와 같다. 액정/올리고머의 혼합 비율에 따른 전기-광학적 특성을 조사하는 실험에서는 PDLC 시편의 셀 간격은 20 μm 로 고정하였으며 셀 간격에 따른 특성을 조사하는 경우에는 액정/올리고머의 혼합비율을 70:30으로 고정하였다.

표 5. 시료들의 혼합비율 (단위:wt%)

시료	BL038	Oligomer 혼합물	개시제 +계면활성제
1	20	70	10
2	30	60	10
3	40	50	10
4	50	40	10
5	60	30	10

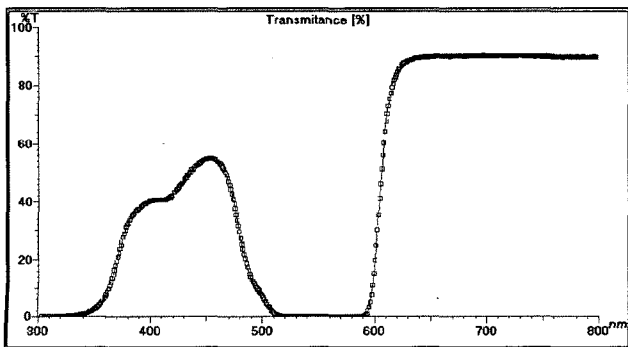


그림 1. Rose Bengal 색소를 첨가한 시료의 투과도 곡선.

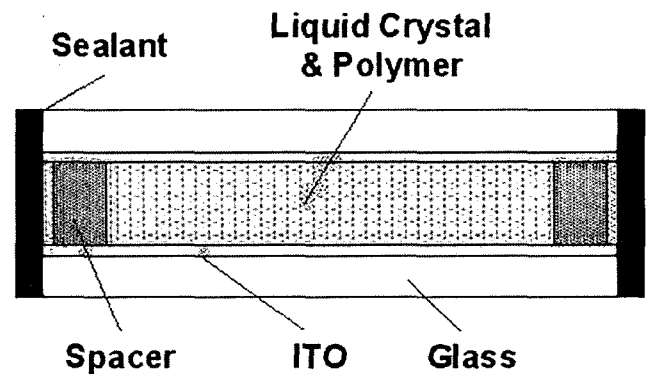


그림 2. 제작된 PDLC Cell의 구조.

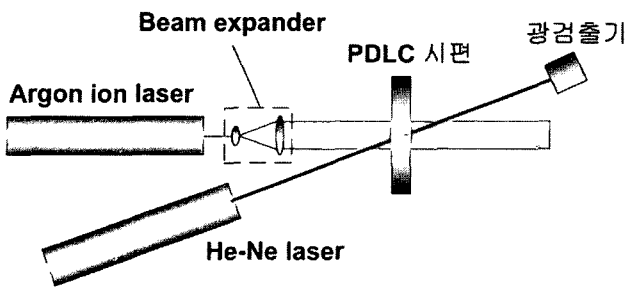


그림 3. 상 분리와 상 분리 시간 측정을 위한 실험장치도.

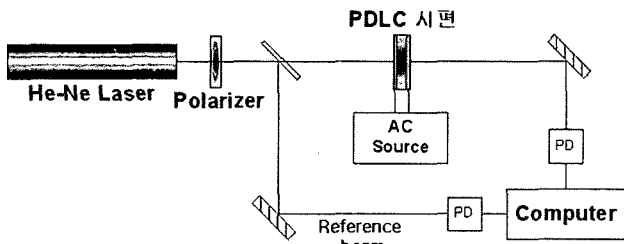


그림 4. 전압에 따른 투과율 측정을 위한 실험장치도.

III. 결과 및 고찰

3.1 상분리 시간의 측정

PDLC의 제작에 있어 액정/올리고머의 혼합비율에 따른 빛의 노출량을 측정하기 위하여 상분리가 일어나기까지 걸린 시간을 탐사광의 투과도 변화를 이용하여 측정하였다. 이때 셀에 조사된 Ar-ion 레이저의 파워는 8 mW/cm^2 로 고정하였다. 그 결과 그림 5와 같이 일정한 시간이 흐르면 투과되는 빛의 세기가 급격히 줄어들음을 알 수가 있다. 상분리가 일어나기까지 걸리는 시간은 액정 혼합물의 비율이 높을수록 증가함을 알 수가 있다. 그 이유는 액정혼합물의 양이 많을수록 매트릭스의 경화를 방해하는 효과가 나타나는 것으로 생각 된다.

3.2 LC/Oligomer혼합 비율과 조사 광의 세기에 따른 액정 방울의 크기

상 분리 시 조사 광의 세기와 액정방울의 형태와 관계를 알아보기 위하여 레이저의 세기를 5 mW/cm^2 와 20 mW/cm^2 로 하여 각각의 혼합비율을 가지고 있는 cell에 각각 144 초와 36 초간 노출하여 총 조사 강도는 720 mW/cm^2 로 동일하게 하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되었다. 400배율의 투과형 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 20에서 보여준다.

그림 6에서 보면 경우 액정/올리고머의 혼합비율이 70:30인 경우 액정 방울의 크기는 (a)조사 강도 5 mW/cm^2 에서는 평균 $30 \mu\text{m}$ 정도의 크기로 나타났고 (b)조사 강도 20 mW/cm^2 인 경우에는 평균 $12 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다. 혼합 비율이 60:40인 경우는 (c)조사 강도 5 mW/cm^2 인 경우에는 평균 $13 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었고, (d)조사 강도 20 mW/cm^2 인 경우

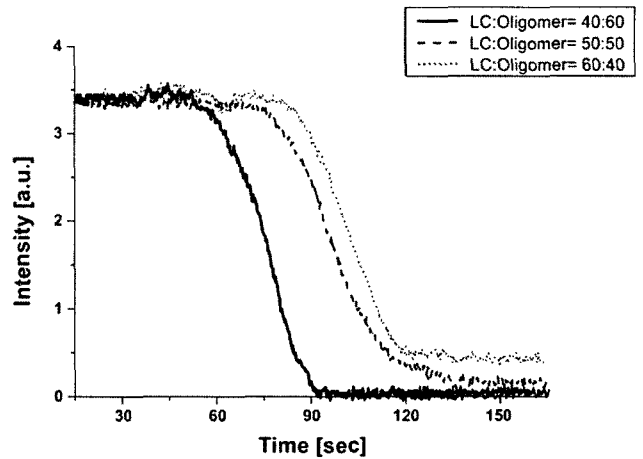


그림 5. LC/oligomer의 혼합비율에 따른 상 분리 시간 셀 간격 : $20 \mu\text{m}$, Laser power : 8 mW/cm^2

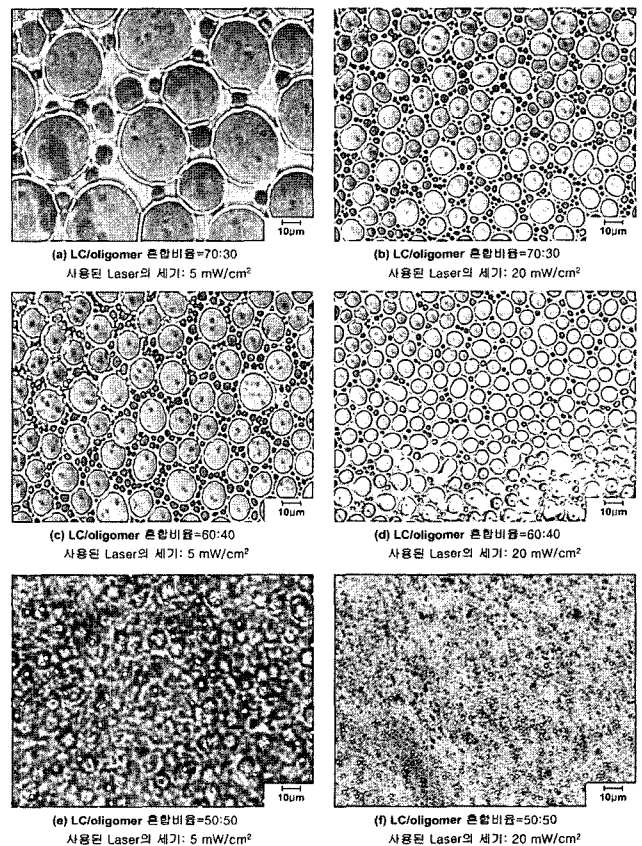


그림 6. LC/Oligomer의 혼합비율과 조사 광의 세기에 따른 액정 방울 형상(총 노출 강도는 720 mW/cm^2 로 고정).

에는 평균 $8 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다. 또한 혼합비율이 50:50인 경우에는 (e)조사 강도 5 mW/cm^2 인 경우에 평균 $5 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타냈고 (f)조사 강도 20 mW/cm^2 인 경우에는 평균 $3 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타냈다. 혼합비율이 40:60인 경우에는 (g)조사 강도 5 mW/cm^2 인 경우에 평균 $3.5 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타냈고 (h)조사 강도 20 mW/cm^2 인 경우에는 평균 $1.5 \mu\text{m}$ 의

크기를 나타내었다. 따라서 상 분리를 위하여 조사한 레이저 광의 세기가 5 mW/cm^2 일 때보다 20 mW/cm^2 일 때 액정방울의 크기가 더 작아진 것을 확인 할 수 있다. 이결과로 볼때 액정의 혼합 비율이 커지면 액정 방울의 크기는 더욱 커지고 조사 강도가 커질수록 방울의 크기는 작아 졌다.

3.3 액정/올리고머의 혼합비율 및 액정방울의 크기에 따른 전기-광학 특성

액정/올리고머의 혼합비율 및 액정방울의 크기에 따른 전기-광학 특성 및 hysteresis 특성과 대비비의 변화를 조사하였다. 그림 7에서 보면 액정 혼합물 비율이 70%일 때 상대적으로 낮은 전압에서도 투과도가 최대값으로 포화되는 전기-광학 특성을 보였다. 액정의 농도가 80% 이상이 되면 액정의 고분자에 대한 최대 용해도를 지나 포화상태가 되어 고분자에 액정이 고르게 섞이지 못하여 성능의 저하를 가져온다. 반면 액정의 농도가 작아질 경우에는 액정 방울의 크기가 작아져 산란 효율이 감소하기 때문에 대비비가 감소한다. 따라서 고분자에 대한 액정의 용해도 내에서 액정의 혼합비율이 증가할수록 전기-광학 특성이 좋아진다. 그림 7에서는 그림 6에서 측정된 시료들의 전압에 따른 투과도 특성을 보여준다. 그림(a)는 조사강도 5 mW/cm^2 인 경우로 액정 방울의 크기가 평균 $30 \mu\text{m}$, $13 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $3.5 \mu\text{m}$ 인 경우의 전압에 따른 투과도이고 그림(b)는 조사강도 20 mW/cm^2 인 경우로 액정방울의 크기가 평균 $12 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ 인 경우의 투과도를 그림 7(a)의 결과와 비교 하여 보여준 인가전압에 따른 투과도이다.

그림 7에서의 시편 중 투과도가 포화된 액정/올리고머의 혼합비율에 대한 hysteresis 특성 곡선을 그림 8에서 보여준다. Hysteresis 특성 그래프를 나타내는 그림 8에서 V_{th} 와 V_{sat}

는 상대 투과율이 각각 10%와 90%가 되는 문턱전압과 구동 전압을 나타낸다. Hysteresis 특성을 나타내는 H_{50} 는 전압을 증가시킬 때 상대 투과율이 50 %인 전압 값과 전압 제거 시에 투과율 50 %를 보일 때의 전압값의 차이이다. 액정/올리고머의 혼합비율이 70:30이고 액정의 크기가 평균 $30 \mu\text{m}$ 경우 V_{th} 는 18 V, V_{sat} 는 60 V, H_{50} 는 2.3 V로 측정되었고, 혼합비율 60:40이고 액정의 크기가 평균 $13 \mu\text{m}$ 인 경우 V_{th} 는 22.5 V, V_{sat} 는 77 V, H_{50} 는 2.5 V로 각각 측정되었다. Hysteresis 특성 그래프를 나타내는 그림 8에서 T_0 와 T_{100} 은 각각 PDLC의 최소 투과율과 최대 투과율을 나타낸다. 대비비는 최대 투과율과 최소 투과율의 비로 정의한다. 대비비의 경우 셀 간격이 $20 \mu\text{m}$ 일 때 17.6, $40 \mu\text{m}$ 일 때 42.5, $55 \mu\text{m}$ 일 때 80으로 오히려 셀 간격이 클수록 더 큰 값을 나타내고 있다. 이는 셀 간격이 작을 경우 V_{OFF} 상태에서 입사광을 완전히 차단하지 못하고 투과되는 광이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. Hysteresis 현상은 계면에서의 anchoring 에너지, 탄성에너지, 전기적 에너지 등이 서로 평형을 이루는 상태에서 결정되는 것으로 생각 할 수 있다. 그림 8에서 H_{50} 는 약 2.3 V로 나타났다.

3.4 PDLC의 셀 간격에 따른 특성

문턱전압과 대비비에 크게 영향을 미칠 것으로 예상되는 셀 간격을 최적화하기 위하여 액정/올리고머의 혼합비율은 70:30으로 고정하고 셀 간격의 변화에 대해 그 특성을 조사 하였다. 그림 9는 셀 간격에 따른 전기 광학 효과의 변화를 보여준다. 셀 간격이 $20 \mu\text{m}$ 인 경우 문턱전압이 18 V이며, $40 \mu\text{m}$ 의 경우 22 V, $55 \mu\text{m}$ 의 경우 25 V로 셀 간격이 증가할수록 문턱전압 또한 증가함을 알 수 있다.

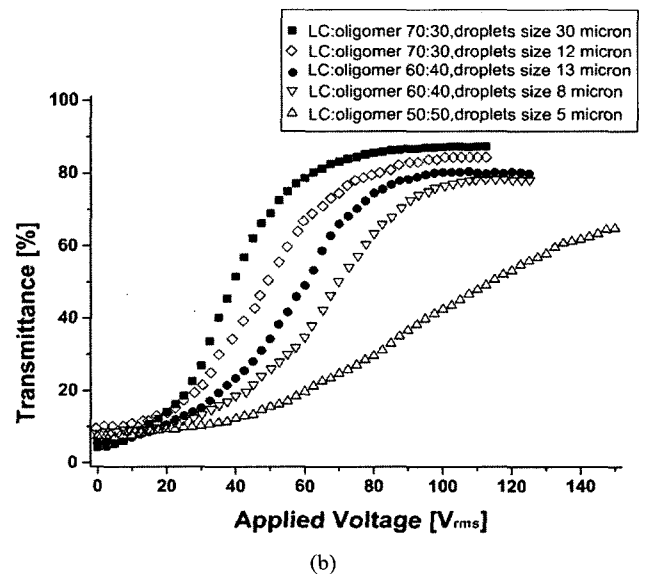
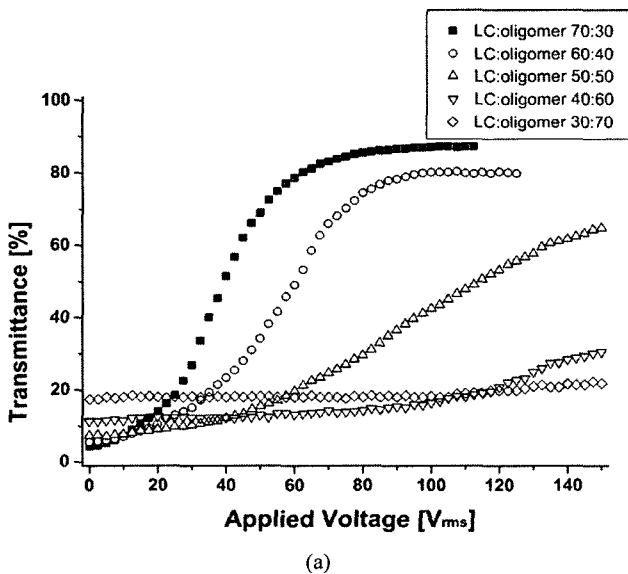


그림 7. LC/oligomer의 혼합비율 및 액정 방울의 크기에 따른 전기-광학 특성 (a) 조사강도 5 mW/cm^2 , (b) 조사강도 20 mW/cm^2 인 시료와 20 mW/cm^2 인 시료들의 투과도 비교

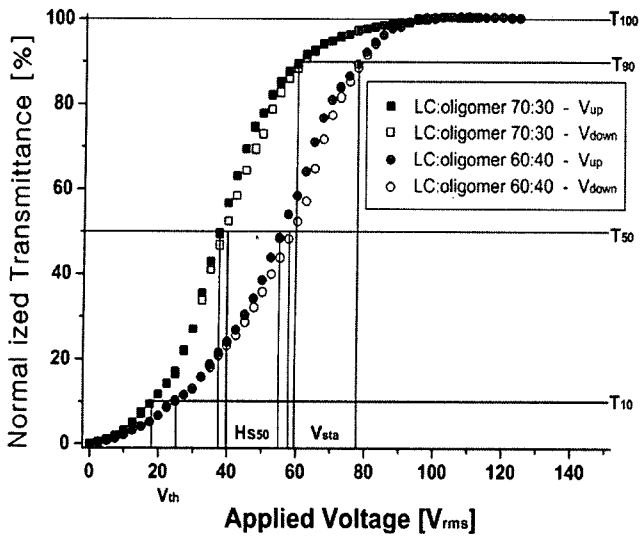


그림 8. LC/oligomer의 혼합비율이 70:30(액정방울 크기 30 μm), 60:40(액정방울 크기 13 μm)인 경우의 hysteresis 특성 곡선

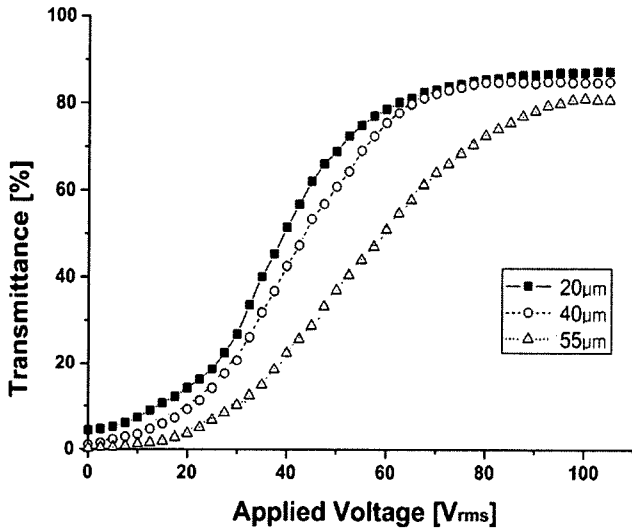


그림 9. PDLC의 셀 간격에 따른 전기 광학 효과(LC:oligomer = 70:30, 액정방울 크기 30 μm).

3.5 Rise time과 Decay time

응답 시간은 전원의 변화에 의하여 PDLC의 투과도가 정상 상태의 10%에서 90%에 도달하는 시간으로 액정에 전원을 인가하여 포화 투과도의 90%에 도달 하는데 걸리는 Rise time과 인가된 전원을 제거한 후 투과도가 10%로 감소하는데 걸리는 Decay time으로 나누어 측정하였다.

그림 10과 11은 그림 6에 주어진 혼합비율이 70:30, 60:40 이고 조사강도가 5 mW/cm^2 인 액정방울의 평균 크기가 (a)30 μm , (b)13 μm 인 경우와 노출강도가 20 mW/cm^2 으로써 액정방울의 평균크기가 (c)12 μm , (d)8 μm 이고 cell간격 20 μm 인 PDLC시료들에서 측정한 rise time과 decay time특성이다. LC:oligomer의 혼합비율이 70:30 이고, 액정의 평균 크기가 30 μm 인 경우 포화 투과도는 약 85 volt에서 나타났지만 액정의

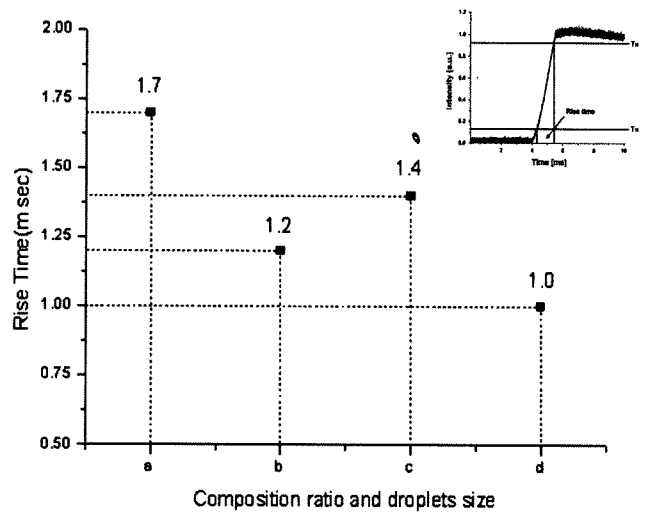


그림 10. 혼합비율 및 액정방울의 크기에 따른 Rise time 특성.

- (a) LC:oligomer, 70:30, 액정방울 크기 : 30 μm
- (b) LC:oligomer, 60:40, 액정방울 크기 : 13 μm
- (c) LC:oligomer, 70:30, 액정방울 크기 : 12 μm
- (d) LC:oligomer, 60:40, 액정방울 크기 : 8 μm inset: Rise time 측정

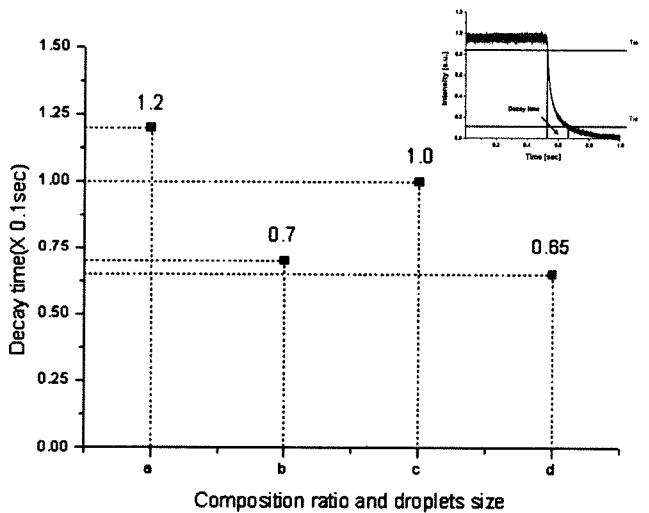


그림 11. 혼합비율 및 액정방울의 크기에 따른 Decay time 특성.

- (a) LC:oligomer, 70:30, 액정방울의크기 : 30 μm
- (b) LC:oligomer, 70:30, 액정방울의크기: 12 μm
- (c) LC:oligomer, 70:30, 액정방울의크기: 13 μm
- (d) LC:oligomer, 70:30, 액정방울의크기: 8 μm inset : Decay time 측정

크기가 12 μm 인 경우에는 약 105 volt에서 포화투과도가 나타났다. 이때 rise time은 각각 1.7 msec와 1.4 msec로서 같은 혼합 비율이라도 액정의 크기가 작아진 경우에 rise time 값은 낮아 졌다. 또한 LC:oligomer의 혼합 비율이 60:40이고 액정의 평균 크기가 13 μm 인 경우와 8 μm 인 경우의 포화 투과도는 각각 90 volt와 110 volt에서 나타났고, rise time은 각각 1.2 msec와 1.0 msec를 나타냈다. 혼합비율이 50:50 및 40:60

인 경우는 투과도 포화전압이 상대적으로 높아서(140 V이상) PDLC cell 전극사이에서 방전현상이 발생하여 포화 투과도를 얻을 수 없어서 측정에서 제외했다. 그림에서 보는 바와 같이 액정의 혼합비율이 큰 시료에서는 액정방울의 크기가 커지고 rise time이 증가하였다.

IV. 결 론

PDLC 셀의 전기 광학적 특성 개선을 목표로 PIPS 방법을 사용 하고 BL038, 올리고머 No.4866, No.8301, RB, NPG, Sorbitan monooleate 등의 시약을 사용하여 PDLC 셀을 제작하였다. PDLC 셀은 액정/올리고머의 혼합비율, 조사 광의 세기 및 조사 시간 등의 조건을 변화 시켜 상 분리 특성 및 액정 방울의 크기가 다른 전기광학 셀을 제작 하여 인가전압에 따른 투과도 변화와 rise time, decay time 그리고, hysteresis 등과 같은 전기 광학적 특성에 미치는 효과를 연구하였다.

액정/올리고머의 혼합 비율에 따른 형태학적 특성 실험에서 50% 이상의 액정 함량에서는 상 분리 시에 액정 층과 폴리머 층에 잔여 액정이 남아 큰 액정 방울을 형성하고 두 층에 존재하는 잔여액정에 의하여 층간의 굴절률 차이를 감소시켜 투과도에 영향을 주게 되며, 관찰된 형태에서도 보듯이 액정방울의 크기는 고분자화를 유도 하는 조사 광의 세기와 LC:oligomer의 혼합 비율에 크게 의존 하여 직경이 수십 μm 로부터 sub- μm 크기를 이루고 있음을 알 수 있다. 문턱 전압과 구동 전압 또한 LC:oligomer 혼합비율 및 형성된 액정방울의 크기에 의존함을 알 수 있었고, 셀의 두께에 따라 대비가 차이가 났다. LC:oligomer의 혼합 비율이 동일한 경우에도 상 분리에 사용되는 조사 광의 세기에 따라 액정의 크기를 변화 시킬 수 있었고 이에 따라 포화 투과도 구동 전압 및 전기 광학적 rise time 및 decay time을 변화 시킬 수 있음을 알 수 있었다

참고문헌

[1] B. K. Kim, E. Y. Hong, S. H. Kim, *Polymer Science & Technology*, vol 7, 738, 1996
 [2] H. Kizerow, *Liquid Crystal*, Vol. 16, No. 1, 1, 1994
 [3] Valery. P. Shibaev, Lui Lam, "Liquid Crystal and Mesomorphic polymers," Springer-Verlag New York, Inc. 1993.
 [4] 이정훈, 성기영, 이상조, 김기현, 조영길, 광중훈, 송재봉, 이운우, "홀로그래픽 고분자 분산 액정을 이용한 홀로그램 이중 초점 렌즈 제작," 한국광학회지, vol.

14, no. 2, 109, 2003.
 [5] Beatrys M. Lacquet, Pieter L. Swart, Stephanus J. Spammer, "Polymer Dispersed Liquid Crystal Fiber Optic Electric Field Probe," *IEEE Trans. on Inst. and Meas.*, vol. 46, no.1, 31, 1997.
 [6] Claire Gu, Yuan Xu, Yisi Liu, J J Pan, Fengqing Zhou, Henry He, "Applications of unconventional photorefractive materials in fire optic devices," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 5, S420, 2003.
 [7] T. Loukina, R. Chevallier, J. L. de Bougrenet de la Tocnaye, M. Barge, "Dynamic spectral equalizer using free-space dispersive optics combined with a polymer-dispersed liquid-crystal spatial light Attenuator," *J. of Lightwave Tech.*, vol. 21 No. 9, 2067, 2003.
 [8] P. Chanclou, B. Vinouze, M. Roy, C. Cornu, H. Ramanitra, "Phase-shifting VOA with polymer dispersed liquid crystal," *J. Lightwave Tech.*, vol. 21, no. 12, 3471 2003.
 [9] J. L. Ferguson, U. S. Patent, 4435047, March 6, 1984.
 [10] J. J. Wu, C. M. Wang, "Electro-optical Properties of Aligned Polymer Dispersed Liquid Crystal Film," *Physics Letter A*, 132, pp. 149-154, 1997.
 [11] B. G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* 62, 3925, 1987
 [12] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 146, 1, 1987.
 [13] T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, *Chem. Lett.* 813, 1989.
 [14] B. K. Kim, Y. S. Ok, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 32, 561, 1994.
 [15] J. W. Han, "Effect of the Nematic-Isotropic phase transition on the electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal films," *J. of the Kor. Phy. Soc.*, vol. 40, no. 5, 849, 2002.
 [16] F. Bruyneel, H. de Smet, A. V. Calster, "Reduction of the switching time of polymer-dispersed liquid crystal using field oriented addressing," *IEEE Elec. Dev. Lett.*, vol. 23, no. 7, 401, 2002.
 [17] H. Ono, H. Shimokawa, A. Emoto, N. Kawatsuki, "Effects of droplet size on photorefractive properties of polymer dispersed liquid crystals," *Polymer*, vol. 44, 7971, 2003.
 [18] L. Petti, P. Mormile, W. J. Blau, "Fast electro-optical switching and high contrast ratio in epoxy-based polymer dispersed liquid crystals," *Opt. and Las. in Eng.*, vol. 39, 369, 2003.

Effect of droplets size on electro-optical switching properties of polymer dispersed liquid crystals

Kim In Tae and Yu Yeon Serk[†]

Chungbuk Cheongju Sangdang Gu Naeduk Dong 36, 360-764

[†]*E-mail: chsscan@hanmail.net*

(Received October 10, 2005, Revised manuscript January 1, 2006)

Effects of liquid-crystal droplets size on electro-optical properties of the polymer dispersed liquid crystals are investigated experimentally. The liquid crystal droplets size was varied by controlling the Laser power for phase separation and LC/oligomer composition ratio. Electro-optical switching voltage is dependent on the LC/oligomer composition ratio and liquid crystal droplet size. The experimental results showed droplet size will be small and saturation voltage is increased but rise time will be short at high power illumination laser light for phase separation.

OCIS Codes : 070.0070, 230.3720, 090.2880.