

# 아크릴계 단량체 2-HEA와 EGPA의 조성에 따른 고분자 분산형 액정(PDLC)의 전기광학적 특성 평가

최종선\* · 김영대\* · 김소연\*<sup>\*,\*\*,\dagger</sup>

\*충남대학교 에너지과학기술대학원, \*\*충남대학교 사범대학 화학공학교육과  
(2019년 1월 3일 접수, 2019년 1월 29일 심사, 2019년 2월 7일 채택)

## Effect of 2-HEA and EGPA Composition on the Electro-optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal

Jongseon Choi\*, Young Dae Kim\*, and So Yeon Kim\*<sup>\*,\*\*,\dagger</sup>

\*Graduate school of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, South Korea

\*\*Department of Chemical Engineering Education, College of Education, Chungnam National University, Daejeon 34134, South Korea

(Received January 3, 2019; Revised January 29, 2019; Accepted February 7, 2019)

### 초 록

지난 수십 년 동안 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)은 전기광학적으로 전환이 가능한 특성으로 인해 빛의 투과도를 자유롭게 조절할 수 있는 smart window를 개발하는 물질로서 주목을 받아왔다. 본 연구에서는 높은 구동전압과 낮은 명암비 등의 PDLC 문제점을 해결하기 위해 아크릴계 단량체 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)와 ethylene glycol phenyl ether acrylate (EGPA)의 조성이 PDLC의 전기광학 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 상온에서 10 cps 이하의 낮은 점도를 나타내는 2-HEA와 EGPA 단량체를 사용하여 제조하는 경우 보다 쉽게 capillary action에 의해서 indium tin oxide (ITO) glass 사이에 주입하는 공정이 가능하였다. Phenyl group를 포함한 EGPA 단량체가 대부분으로 이루어진 1 : 9인 단량체 혼합물로 만들어진 PDLC cell의 경우 전기장을 인가하지 않은 경우에도 불투명한 상태가 관측되지 않았고 인가 전압에 따라 매우 불안정한 투과율을 나타내었다. Cell gap thickness가 증가함에 따라 문턱전압(threshold voltage,  $V_{th}$ )과 포화전압(saturation voltage,  $V_{sat}$ )도 증가하는 경향을 나타내었으며, 20  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell이 10과 40  $\mu\text{m}$ 의 경우 보다 상대적으로 높은 명암비를 나타내었다. 특히, 7 : 3 비율의 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물을 사용하여 제조된 PDLC cell의 경우가 낮은 구동전압과 높은 명암비의 가장 우수한 전기광학적 특성을 나타내었다.

### Abstract

Over the past several decades, the polymer dispersed liquid crystal (PDLC) has received particular attention as a material for developing smart window due to their electro-optical switchable properties. In this study, PDLC cells were fabricated using acrylate monomers, namely 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) and ethylene glycol phenyl ether acrylate (EGPA), and the effect of the monomer composition on their electro-optical properties was investigated. The monomer mixture with a low viscosity (~10 cps) was easily filled between indium tin oxide (ITO) glasses by capillary action at room temperature. PDLC cells prepared using the mixture ratio of 1 : 9 (2-HEA : EGPA) did not show a complete opaque state at a 0 V condition but exhibited unstable electro-optical properties under an electric field. As the LC composition increased in the reaction mixture for PDLC cell preparation, the  $V_{th}$  (threshold voltage) and  $V_{sat}$  (saturation voltage) values as well as contrast ratio (CR) increased.  $V_{th}$  and  $V_{sat}$  values also increased with the cell gap thickness. PDLC cells with a 20  $\mu\text{m}$  cell gap thickness exhibited higher CR than those with 10 and 40  $\mu\text{m}$  cell gap thicknesses. Particularly, PDLC cells prepared using the mixture ratio of 7 : 3 (2-HEA : EGPA) showed excellent electro-optical properties such as a low driving voltage and high contrast ratio.

**Keywords:** Polymer dispersed liquid crystal, Smart window, 2-HEA, EGPA, Electro-optical properties

## 1. 서 론

최근, 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)을 기반으로 한 smart window 및 smart glass를 개발하기 위해 전기장 하에 전기광학적으로 전환이 가능한 물질들이 많이 연구되고 있다 [1-3]. PDLC는 고분자 매트릭스 내에 micrometer 크기의 액정 droplet

<sup>\dagger</sup> Corresponding Author: Chungnam National University,  
Graduate school of Energy Science and Technology, Daejeon 34134, South Korea  
Tel: +82-42-821-5892 e-mail: kimsy@cnu.ac.kr

이 분산되어 있는 구조로서, 액정 입자와 고분자 간의 굴절률 차이에 의해 투과율이 조절된다[4,5]. 외부 전압을 인가하지 않은 상태에서는 고분자 매트릭스와 액정 입자 간의 굴절률이 다르기 때문에 입사광은 산란하여 불투명하게 되지만, PDLC에 전압을 인가하면 액정이 전기장 방향을 따라 배열되어 액정 입자의 굴절률은 고분자 매트릭스와 거의 일치하게 되어 그로 인해 빛을 투과시켜 투명한 상태로 전환된다[6,7]. PDLC는 제조공정이 간단하며, 편광자를 사용하지 않아 광이용 효율이 높아 고투과율의 밝은 표시가 가능할 뿐만 아니라 시야각이 우수하며 또한 기관으로 사용되는 물질에 따라 유연한 형태로도 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 PDLC의 우수한 광학적 특성, 간단한 제조 공정, 에너지 절감 및 장기 내구성으로 인해 건축 인테리어, 디스플레이, 운송 및 반도체 등과 같은 다양한 분야에 적용될 수 있다[8,9].

액정은 액체와 고체의 물리적, 광학적 특성이 결합된 물질로서, 액체처럼 흐를 수 있고, 복굴절(birefringence)과 같은 고체의 광학적 특성을 보인다[10]. 이러한 액정 특성으로 인해 display 분야에서 다양하게 적용이 되고 있다. 상업적으로 널리 사용되고 있는 nematic 액정인 E7은 cyanobiphenyl (CB)의 종류인 5CB (51%), 7CB (25%), 8OCB (16%)와 cyanotriphenyl (CT)의 종류인 5CT (8%)의 혼합물이다[11]. 또한, E7은 상대적으로 높은 복굴절률과 양의 유전율이방성(positive dielectric anisotropy)을 갖고, 이러한 특성으로 인해 E7은 PDLC 분야에 널리 사용되고 있다[12-14].

PDLC devices을 제조하는 방법에는 solvent-induced phase separation (SIPS), polymerization-induced phase separation (PIPS) 그리고 thermally-induced phase separation (TIPS) 세 가지가 있다[15]. 그중에서 PIPS 방법은 polymerable monomers, photoinitiator 그리고 액정 균일한 혼합물로부터 free radical polymerization의 메커니즘에 의해 polymerization이 되는 방법을 의미한다[12,16]. 또한, PIPS 방법은 curing parameter를 독립적으로 선택할 수 있고[17,18], UV 조사 하에 가장 보편적으로 사용되는 전도성의 투명전극인 indium tin oxide (ITO)가 coating된 glass plate 사이에서 추가적인 공정이 없이 곧바로 PDLC를 얻을 수 있어 제작이 편리하고 빠르다는 장점이 있다[19]. 따라서 PIPS 방법은 다른 제조 방법보다 더 선호되는 추세이다.

특히, PDLC의 전기광학적 특성은 고분자 매트릭스와 액정 입자와의 친화성, 액정 입자의 크기, 형상 및 균일도에 따라 크게 달라진다. 본 연구에서는 smart window와 같은 switchable window의 중요한 특성인 높은 명암비와 낮은 구동전압을 갖는 PDLC를 제조하기 위해 다양한 volume ratio로 혼합된 아크릴계 모노머와 nematic LC인 E7을 이용해 cell gap의 두께를 달리하며 PDLC cell을 PIPS 방법으로 제조하였고, 그에 따른 문턱전압(threshold voltage,  $V_{th}$ ), 포화전압(saturation voltage,  $V_{sat}$ ), 명암비 (contrast ratio, CR) 및 투과율(transmittance) 등과 같은 전기광학적 특성들을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Ethylene glycol phenyl ether acrylate (EGPA), 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone는 Sigma-Aldrich Chemical에서 구입하였고, 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA), acetone (99.5%)은 Samchun pure chemical에서 구입하였다. Nematic LC인 E7 (ordinary refractive index ( $n_o$ ) = 1.521, extraordinary refractive index ( $n_e$ ) = 1.746)은 Merck, Ltd로부터 구입하였고, ITO glass는 Daehan Scientific Co., Ltd에서 구

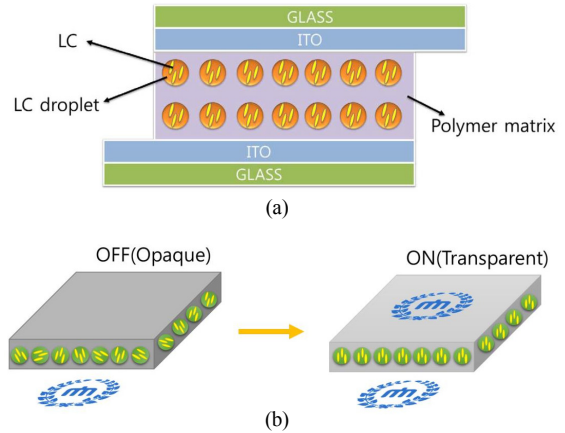


Figure 1. Schematic diagram of (a) PDLC cell structure, (b) operation principle of PDLC cells.

입하였다. 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2. PDLC cell 제작

아크릴계 단량체인 2-HEA와 EGPA 혼합물을 다양한 volume ratio로 제조한 뒤, nematic 액정인 E7과, 균일한 혼합물이 되도록 섞어준다. 다음으로, 광개시제인 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (혼합물의 1 wt%)를 넣어 투명한 상태가 될 때까지 잘 분산시킨 후 빛에 노출되지 않도록 보관한다. 그리고 투명전극 ITO가 증착된 ITO glass 2장을  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  크기로 절단한 뒤 acetone으로 깨끗하게 세척하였다. 10, 20 그리고  $40 \mu\text{m}$  두께의 spacer를 사용하여 2장의 ITO glass의 간격을 조절한 후, Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 샌드위치 형태로 접착시켜 PDLC devices의 template를 제작하였다. 그 다음 앞서 제조한 단량체와 LC 및 광개시제 균일혼합물을 capillary action에 의해서 ITO glass cell 사이에 넣어준다. 샘플을 UV lamp ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) 아래 놓고, 완전경화를 위해서 10 min 동안 UV를 조사했다. 조사된 UV 강도는  $500 \text{ mW/cm}^2$ 이고, 경화 온도는 상온에서 진행되었다.

### 2.3. Characterization

아크릴계 단량체 2-HEA와 EGPA의 volume ratio에 따른 각 샘플의 굴절률을 Abbe 굴절계(AR4, KRUSS)로 분석하였다. PDLC devices 제작에 사용된 단량체 및 LC의 반응 전후의 화학구조를 FT-IR spectra (FT/IR-460 Plus spectrometer, JASCO)를 사용하여 분석하였다. 제조된 PDLC cell의 액정 droplet 크기와 균일성을 광학현미경(CKX41, Olympus)을 통해 확인하였다.

### 2.4. PDLC cell의 transmittance 측정

제작된 PDLC cell의 transmittance는 670 nm NIR laser를 조사한 후에 digital optical power & energy meter (Thorlabs, Inc.)를 이용하여 laser의 intensity 변화값을 측정하여 확인하였다. 670 nm NIR laser는  $100 \text{ mW/cm}^2$ 의 intensity로 조사하였고, 0~160 V의 전압범위 안에서 10 V씩 변화시켜가며 laser의 intensity 값을 확인하였다. 이때, 고분자 매트릭스와 액정 층이 없는 2장의 ITO glass만을 서로 겹친 샘플을 control로 사용하였다. PDLC cell의 transmittance가 각각 0% ( $T_0$ )일 때와 100% ( $T_{sat}$ )일 때의 비인 CR를 측정하였고, 또한 PDLC cell의 transmittance가 10%일 때의 전압인  $V_{th}$ 과 90%일 때의  $V_{sat}$  값을 분석하였다. ITO glass 사이의 간격이 10, 20 및  $40 \mu\text{m}$ 인 샘플들을 준비하

**Table 1. Refractive Indices of Monomer Mixture according to 2-HEA : EGPA Volume Ratio**

2-HEA ( $\mu\text{L}$ )	EGPA ( $\mu\text{L}$ )	Refractive index	Volume ratio (2-HEA : EGPA)
0	400	1.518	0.0 : 10.0
20	380	1.514	0.5 : 9.5
40	360	1.508	1.0 : 9.0
80	320	1.503	2.0 : 8.0
120	280	1.495	3.0 : 7.0
160	240	1.488	4.0 : 6.0
200	200	1.480	5.0 : 5.0
240	160	1.474	6.0 : 4.0
280	120	1.468	7.0 : 3.0
320	80	1.464	8.0 : 2.0
360	40	1.457	9.0 : 1.0
400	0	1.450	10.0 : 0.0

여, cell gap의 변화 및 단량체 혼합물의 조성에 따른 전기광학적 특성들을 분석하였고 모든 실험은 같은 샘플을 3회 반복하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PDLC film의 제조

본 연구에서는 아크릴계 단량체인 2-HEA와 EGPA의 volume ratio를 변화시켜가며 nematic 액정인 E7과의 혼합물을 제조한 후, 고분자화 상분리 방법인 PIPS 방법으로 PDLC cell을 제조하고 특성분석을 진행하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 2-HEA의 굴절률은 1.450, EGPA의 굴절률은 1.518로 측정이 되었고, 예상된 바와 같이 2-HEA와 EGPA의 혼합물은 1.450~1.518 사이의 값들을 나타냈다. 또한, 단량체 혼합물 중 phenyl group를 가진 EGPA의 volume ratio가 증가함에 따라 혼합물의 굴절률이 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. E7과 혼합하여 PDLC cell을 제조했을 때, 굴절률에 따른 전기광학적 특성 변화를 살펴보기 위해 2-HEA와 EGPA 단량체의 조성비가 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 및 9 : 1인 5종류의 단량체 혼합물을 이용하여 PDLC cell을 제조하였다.

Figure 1(a)에 나타낸 바와 같이 단량체 혼합물 및 E7, 광개시제 혼합물을 2장의 ITO glass 사이에 주입하고, UV lamp를 사용하여 상온에서 10 min간 조사함으로써 고분자화 상분리를 유도하였다( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ mW/cm}^2$ ). 단량체의 라디칼 중합반응이 일어나면서 중합도의 증가에 따라 액정의 용해도가 감소되어 액정의 상분리가 일어나게 된다. 따라서 분산되어 있던 액정들이 droplet을 형성하게 되고, 이 droplet들은 무질서하게 고분자 매트릭스 내부에 분산되어 투과하는 빛을 산란시키고 PDLC cell을 불투명한 상태로 만들게 된다. 즉, 고분자 매트릭스 내에 무질서하게 존재하고 있는 액정 droplet은 전기장이 가해지지 않았을 경우에는 빛을 산란시켜 불투명한 상태를 유지하지만 전기장이 가해지면, 그와 같은 방향으로 액정 droplet들이 규칙적으로 일정하게 배열되어 고분자 매트릭스의 굴절률과 일치하게 된다. 그로 인해 불투명한 상태에서 투명한 상태로 전환되어 빛을 투과시키게 된다(Figure 1(b)). PDLC 제조에서 일반적으로 많이 사용되는 상용화된 prepolymer인 NOA65 (Norland Product Inc.)의 경우 상온에서의 viscosity가 1,200 cps로 상당히 높은 값을 갖는 반면에 아크릴계 단량체

인 2-HEA와 EGPA는 각각 6 cps와 5~10 cps의 값을 갖는다. 그로 인해 NOA65를 사용하여 PDLC cell 제조 시 ITO glass의 간격이 좁은 경우 capillary force에 의해 혼합물을 주입하는 데 어려움이 있다. 하지만, 낮은 점도를 갖는 2-HEA와 EGPA의 단량체 혼합물을 사용해 PDLC cell을 제조할 경우 상온에서 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다.

각각의 단량체와 E7 및 PIPS 반응 전후의 혼합물의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. 2-HEA, EGPA, E7의 공통적인 특성 peaks는  $\sim 2,957 \text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $\sim 1,620 \text{ cm}^{-1}$  (C=C)에서 나타났고, 2-HEA의 경우  $\sim 3,322 \text{ cm}^{-1}$  부근의 강한 OH group의 특성 peak를 확인할 수 있었다(Figure 2(a)). 또한, cyanobiphenyl과 cyanotriphenyl기를 포함한 nematic 액정혼합물인 E7은 C $\equiv$ N group의 특성 peak가  $\sim 2,224 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었다(Figure 2(c)). Figure 2(d)는 UV 조사 전 혼합물의 FT-IR spectra를 나타낸 것인데, 각각의 단량체 2-HEA와 EGPA, E7의 특성 peaks이 전부 나타나는 것을 알 수 있었다. 반면에 Figure 2(e)에 나타낸 바와 같이 UV 조사 후에는  $\sim 1,620 \text{ cm}^{-1}$  부근의 C=C 특성 peak가 사라진 것을 확인할 수 있었다. 이는 PIPS 방법에 의해 중합반응이 일어남으로써 성공적으로 PDLC cell이 제조되었다는 것을 의미한다.

단량체의 조성비에 따른 전기광학적 특성 변화를 평가하기 위해 아크릴계 단량체인 2-HEA와 EGPA의 volume ratio를 변화시켜가며 PDLC cell을 제조하였다. 이때 단량체 혼합물과 액정 E7의 비율은 1 : 1 (volume ratio)로 고정하였고, 광개시제는 전체 단량체와 액정혼합물의 1 wt%로 첨가하였으며, 2장의 ITO glass의 cell gap thickness는 20  $\mu\text{m}$ 로 고정하여 실험을 진행하였다. 또한, ITO glass의 cell gap thickness에 따른 특성변화를 알아보기 위해 두 가지 단량체 2-HEA : EGPA의 비율을 7 : 3으로 고정하고 ITO glass의 cell gap thickness를 10, 20, 및 40  $\mu\text{m}$ 로 변화시키면서 PDLC cell을 제조하였다.

Figure 3에는 PDLC cell에 0 V에서 160 V까지 40 V씩 voltage를 상승시키면서 전기장을 인가했을 경우의 state 변화를 측정할 사진을 나타내었다. 2장의 ITO glass의 cell gap thickness를 20  $\mu\text{m}$ 로 고정하고, 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물의 조성비를 변화시켰을 경우, 1 : 9 샘플은 0 V일 때 opaque state가 관측되지 않았고, 전압을 상승시켜도 큰 변화를 나타내지 않았다(Figure 3(A)(a)). 이는 phenyl group를 포함한 EGPA 단량체가 대부분으로 이루어진 1 : 9 단량체 혼합물의 경우 UV irradiation에 의해 효율적인 라디칼 중합반응이 일어나지 않아서, 액정 droplet들이 상분리에 의해 완전하게 형성되지 못하여 빛을 산란시키지 못하고 투과시키기 때문으로 생각된다. 하지만 Figure 3(A)(b)~(e)에 나타낸 바와 같이 이외의 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1의 2-HEA : EGPA 단량체 조성비를 가진 PDLC cell의 경우 UV irradiation에 의한 중합반응 후에 고분자와 액정의 상분리에 의한 불투명한 상태를 나타내었고, 인가전압을 상승시키기에 따라 점차 투명한 상태로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 2-HEA : EGPA 단량체 조성비가 3 : 7, 5 : 5인 것과 비교하여 2-HEA 단량체가 EGPA 단량체 보다 함량비가 높은 샘플인 7 : 3, 9 : 1인 샘플이 40 V의 인가 전압에서도 투명한 상태로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 2-HEA의 양이 EGPA의 양보다 더 많아졌을 때 상대적으로 낮은 전압에서도 state의 변화가 일어난다는 것을 의미한다. Figure 3(B)는 2-HEA : EGPA 단량체 조성비를 7 : 3으로 일정하게 유지하면서 ITO glass의 cell gap thickness를 10, 20 및 40  $\mu\text{m}$ 로 변화시켜 제조한 PDLC cell에 전압을 인가했을 때의 사진을 나타낸 것이다. ITO glass의 cell gap thickness가 10  $\mu\text{m}$  두께일 경우, 20, 40  $\mu\text{m}$ 일 때보다 40 V에서 더 투명한 상태를 나타내었지만 전압이 인가되지 않았을 경우에도 완전히 불투명한

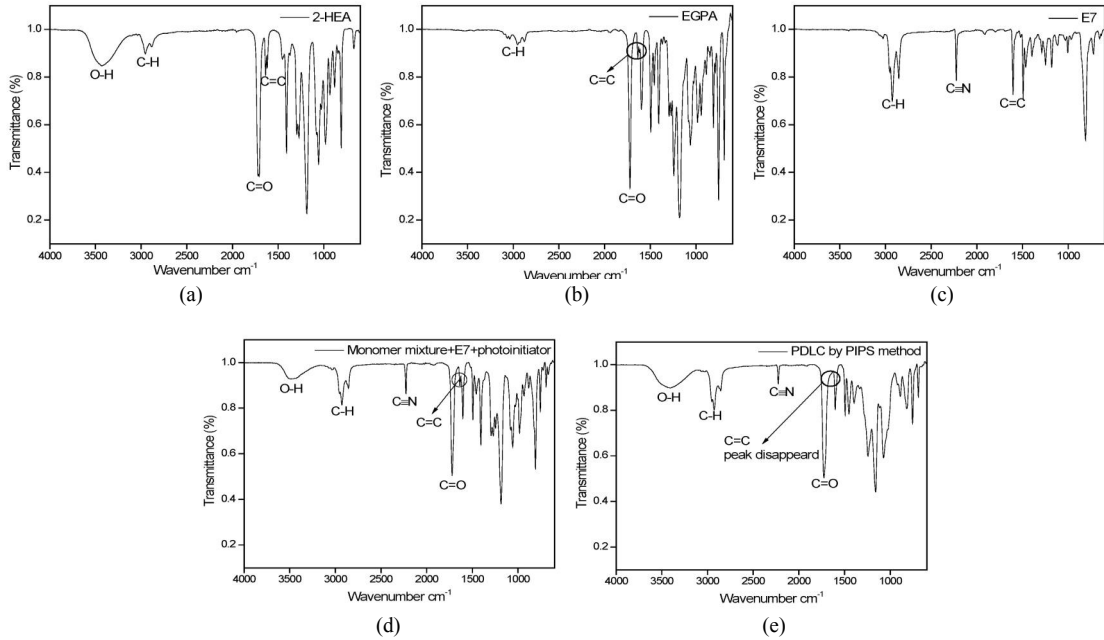


Figure 2. FT-IR spectra of (a) 2-HEA, (b) EGPA, (c) E7, (d) monomer/E7/photoinitiator mixture, and (e) PDLC film by PIPS method.

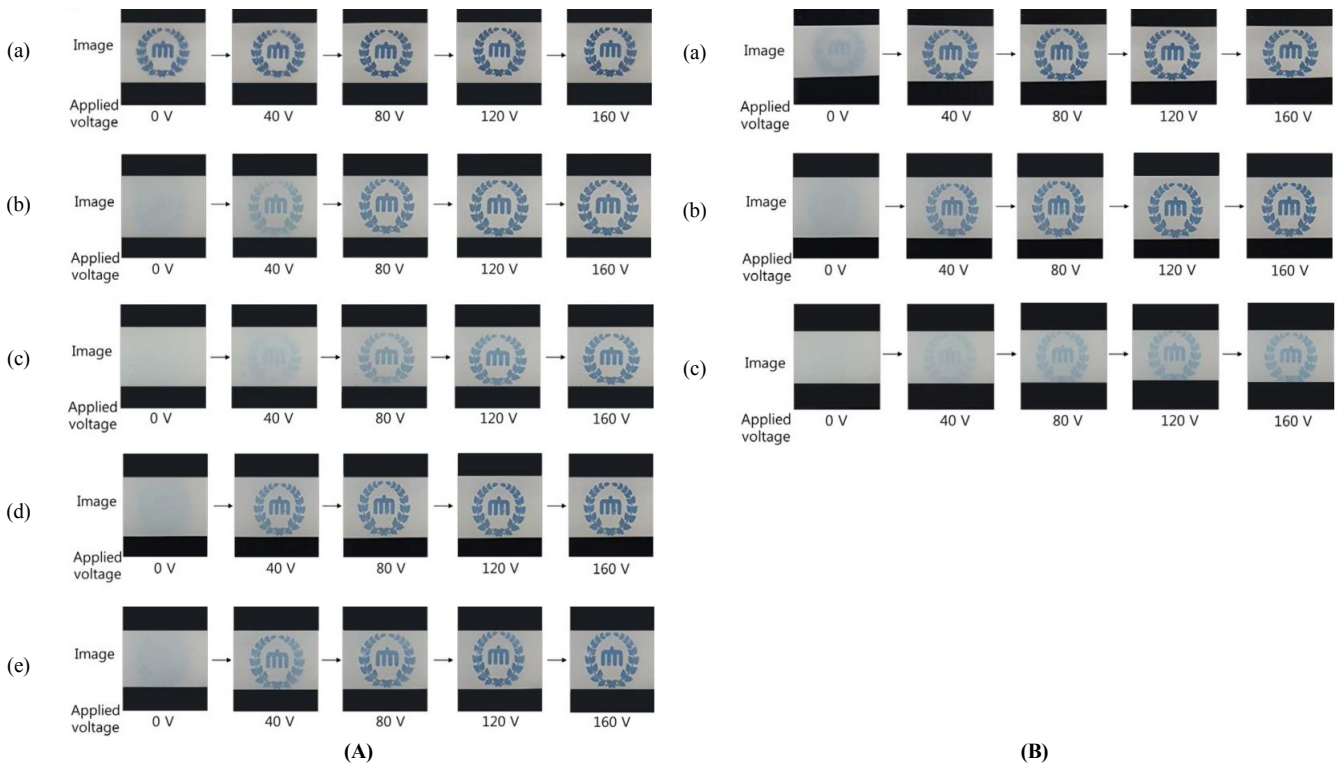


Figure 3. (A) Images of PDLC cell under applied electric field according to various composition of 2-HEA : EGPA monomer mixture, (a) 1 : 9, (b) 3 : 7, (c) 5 : 5, (d) 7 : 3, and (e) 9 : 1 with 20  $\mu\text{m}$  cell gap; (B) Images of PDLC cell prepared using 2-HEA : EGPA monomer mixture (7 : 3 ratio) with (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 20  $\mu\text{m}$ , and (c) 40  $\mu\text{m}$  cell gap thickness.

상태를 나타내지 않았다. 40  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell의 경우 0 V일 때의 불투명한 상태는 우수하였지만 160 V의 높은 인가전압 조건에서도 완전히 투명한 상태로 변화되지 않음을 알 수 있었다(Figure 3 (B)(c)). 따라서 10, 40  $\mu\text{m}$  두께보다는 20  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 PDLC cell의 경우가 불투명한 상태에서 완전히 투명한 상태로의

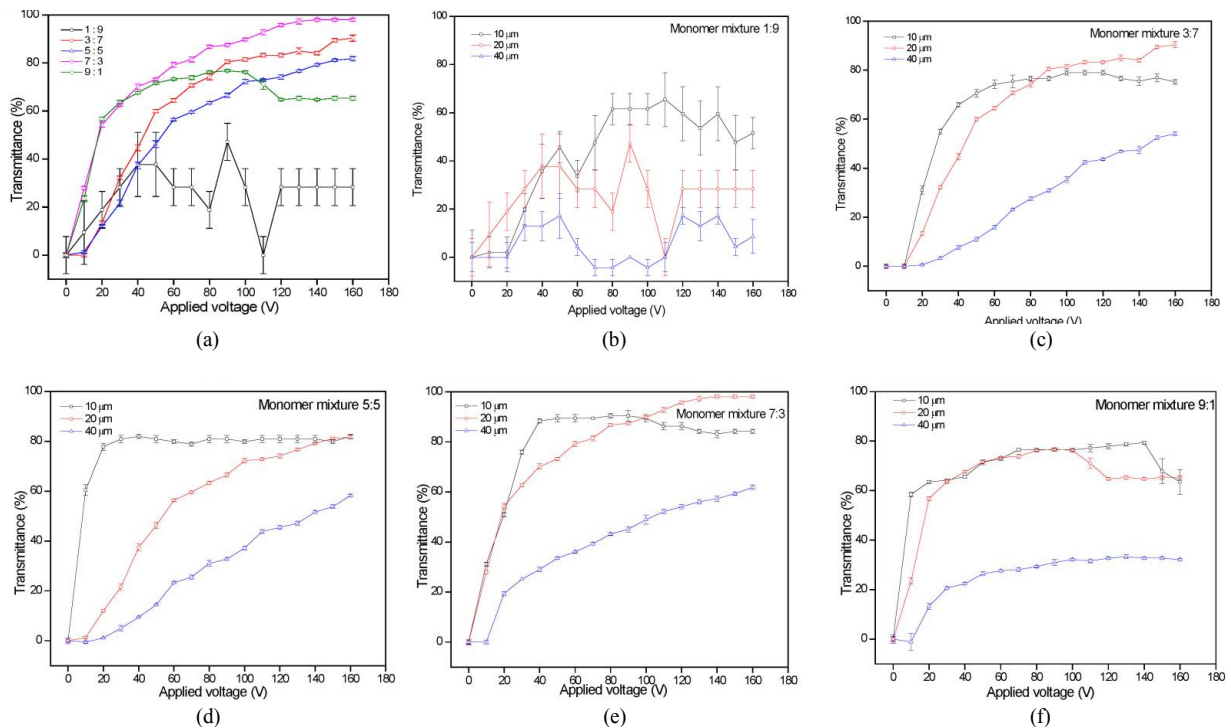
전환이 가능하여 switchable window로의 적용에 가장 적합하다는 것을 확인하였다.

3.2. 인가전압에 따른 PDLC cell의 transmittance 특성변화 앞서 인가전압을 달리하면서 PDLC cell의 상태 변화를 살펴보았지

**Table 2. Electro-optical Properties of PDLC Cell with 7 : 3 Monomer Volume Ratio Depending on Cell Gap Thickness**

Cell gap thickness ( $\mu\text{m}$ )	Threshold voltage ( $V_{th}$ ) <sup>a</sup>	Driving voltage ( $V_{sat}$ ) <sup>b</sup>	Contrast ratio <sup>c</sup>	Off state transmittance (%) <sup>d</sup>	Transmittance max (%) <sup>e</sup>
10	2.7	29.9	99.2	0.84875	84.20
20	3.5	93.4	134.2	0.73032	98.04
40	12.4	124.9	67.9	0.91093	61.84

<sup>a</sup>  $V_{th}$  = Voltage at 10% of transmittance, <sup>b</sup>  $V_{sat}$  = Voltage at 90% of transmittance, <sup>c</sup> Contrast ratio (CR) = Transmittance (max) / Transmittance (off), <sup>d</sup> Transmittance (off) = transmittance value at  $V = 0$ , <sup>e</sup> Transmittance (max) = transmittance value at  $V = 160$



**Figure 4. Voltage-transmittance curves of PDLC cell with (a) 20  $\mu\text{m}$  cell gap thickness and various monomer compositions; (b) 1 : 9 monomer ratio, (c) 3 : 7 monomer ratio, (d) 5 : 5 monomer ratio, (e) 7 : 3, monomer ratio, and (f) 9 : 1 monomer ratio.**

만, 전기광학적 특성을 보다 체계적으로 정량화하기 위해 670 nm NIR laser ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )를 사용하였다. 인가전압을 10 V씩 점차적으로 증가시키면서 PDLC cell을 통해 투과되는 670 nm laser의 intensity 변화량으로부터 transmittance를 계산하였다.

Figure 4(a)는 ITO glass의 cell gap thickness를 20  $\mu\text{m}$ 로 고정하고 2-HEA : EGPA 단량체 조성비를 변화시키면서 제조된 PDLC cell의 인가전압에 따른 transmittance 곡선이다. 2-HEA : EGPA 단량체 조성비가 7 : 3인 경우에 가장 높은 투과도 변화율을 나타내었고, 1 : 9일 때가 가장 낮은 투과도 변화율을 보였다. 또한, 같은 단량체 조성비에서 ITO glass의 cell gap thickness를 10, 20, 및 40  $\mu\text{m}$ 로 변화시켰을 때 인가전압에 따른 전기광학적 특성변화를 Figure 4(b)~(f)에 나타내었다. 2-HEA : EGPA 단량체 조성비가 1 : 9인 샘플의 경우 모든 cell gap thickness에서 가장 불안정한 투과도 변화율을 보였다(Figure 4(b)). 이는 phenyl side group를 갖는 EGPA 단량체의 양이 많아짐으로써 UV irradiation에 의해 효과적인 라디칼 중합반응이 일어나지 않아 상분리에 의한 액정 droplet의 형성이 완전하게 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 이는 앞서 설명한 Figure 3(A)(a)와 일치하는 결과로서, 동일한 경향성으로 나타낸다고 말할 수 있다.

또한, ITO glass의 cell gap thickness 면에서 살펴보면 cell gap

thickness가 감소함에 따라 낮은 인가전압 하에서도 saturation 되는 것을 알 수 있었고(Figure 4(c)~(f)), 반면에 40  $\mu\text{m}$ 일 경우 10, 20  $\mu\text{m}$ 일 때보다 같은 인가전압 하에서 투과도의 변화율이 상대적으로 더 낮으며 saturation이 더 높은 인가전압에서 일어나는 것을 확인할 수 있었다(Figure 4(c)~(f), blue lines).

Figure 4(e)에 나타낸 바와 같이 2-HEA : EGPA 단량체 조성비가 7 : 3이고, ITO glass의 cell gap thickness가 20  $\mu\text{m}$ 를 갖는 PDLC cell이 최대 전압에서(160 V), 10과 40  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell (84.20, 61.84%)보다 더 높은 투과율(98.04%)을 나타내었고, 2-HEA : EGPA 단량체 조성비가 1 : 9(28.3%), 3 : 7(90.34%), 5 : 5(81.75%) 및 9 : 1(65.29%)인 경우에 비하여 7 : 3인 경우(98.04%) 가장 높은 투과율을 보였다. 따라서 7 : 3 비율의 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물로 20  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell을 제조하였을 경우 switchable window로서의 응용에 적합한 전기광학적 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 동일한 2-HEA : EGPA 단량체 조성비 7 : 3을 갖는 PDLC cell에서 cell gap thickness에 따른  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$  값을 측정하였다. Table 2와 Figure 5(a)에 나타낸 바와 같이 ITO glass의 cell gap thickness가 증가함에 따라  $V_{th}$ 는 2.7 V에서 12.4 V로 증가했고(black line),  $V_{sat}$ 의

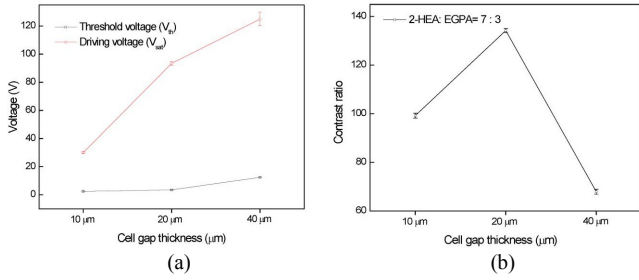


Figure 5. (a) Threshold voltage ( $V_{th}$ ) and saturation voltage ( $V_{sat}$ ) depending on cell gap thickness, (b) contrast ratio (CR) according to cell gap thickness.

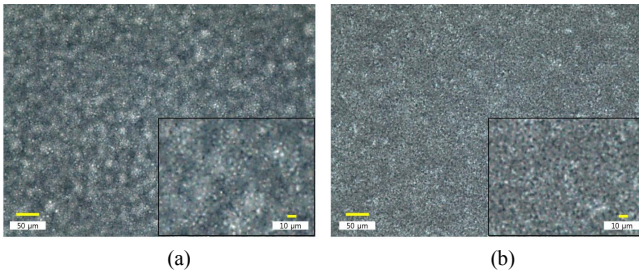


Figure 6. (a) Optical microscope images of PDLC cells prepared using reaction mixture composed of NOA65 and E7, (b) Optical microscope images of PDLC cells prepared using reaction mixture containing 2-HEA, EGPA and E7.

경우도 마찬가지로 29.9 V에서 124.9 V로 점차적으로 증가함을 알 수 있었다(red line). 이는 2장의 ITO glass 사이의 액정 droplet이 분산된 고분자 매트릭스 층의 두께가 증가할수록 더 높은 전압을 걸어주어야 액정 droplet 내에서 액정분자가 전기장 방향으로 배향하여, 불투명한 상태에서 투명한 상태로의 변화가 일어날 수 있음을 의미한다. 또한, ITO glass의 cell gap thickness가 10, 20 및 40  $\mu\text{m}$ 일 때의 CR 값은 99.2, 134.2, 67.9로 각각 측정되었다(Table 2). 10  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness일 경우  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$ 은 가장 낮은 수치를 나타내지만 CR 값은 20  $\mu\text{m}$ 일 때보다 낮았고, 40  $\mu\text{m}$ 의 경우는  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$  값이 가장 높을 수치를 나타내었고 CR 값은 가장 낮게 측정되었다. 즉, 20  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 가질 때 상대적으로 낮은  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$  값을 가지면서, 가장 높은 CR을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다(Figure 5(b)).

PDLC 제조에서 일반적으로 많이 사용되는 상용화된 prepolymer인 NOA65와의 비교를 위하여 동일한 cell gap thickness와 액정 혼합비율의 조건 하에서 NOA65와 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물(7 : 3)을 사용하여 제조된 PDLC cell의 광학현미경 사진을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에 나타낸 바와 같이 NOA65로 제조된 경우 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물(7 : 3) (Figure 6(b))로 제조된 것에 비해 상대적으로 액정 droplet의 크기가 더 크다는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 상온에서의 viscosity가 1,200 cps로 높은 viscosity를 갖는 NOA65에 비해 상대적으로 2-HEA와 EGPA로 이루어진 단량체 혼합물이 10 cps 이하의 낮은 viscosity를 보이기 때문으로 생각된다. 일반적으로 액정 droplet의 크기분포는 Stoke's equation으로 설명할 수 있다[20].

$$V_t = \frac{2g(\rho_p - \rho_{LC}) \cdot R^2}{9\mu} \quad (1)$$

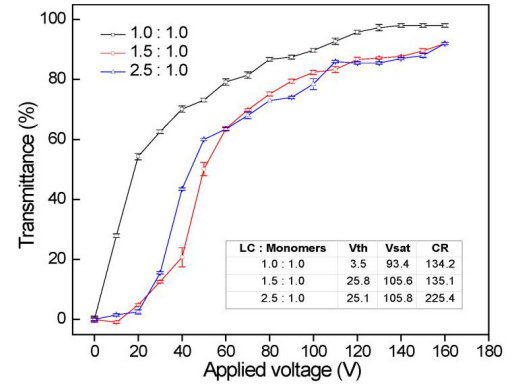


Figure 7. Voltage-transmittance curves of PDLC cells with 20  $\mu\text{m}$  cell gap thickness depending on the composition of LC: monomer mixture.

여기서,  $\mu$ 는 prepolymer의 viscosity,  $\rho_p$ 와  $\rho_{LC}$ 는 각각 prepolymer와 액정의 밀도를 의미하며,  $R$ 은 고분자 매트릭스 내에 분산된 액정 droplet의 크기를 나타낸다. 위 식에 의하면, 액정 droplet의 크기와 균일성은 prepolymer의 viscosity에 의존하게 된다. 즉, prepolymer의 viscosity가 증가함에 따라 액정 droplet의 크기는 증가하는 경향을 나타내게 되므로 Figure 6 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.

액정 droplet의 크기는 PDLC cell의 전기광학적 특성 중 특히 CR에 영향을 주게 된다. 즉, 최대 투과율( $T_{sat}$ )은 액정이 전기장 방향으로 모두 배열된 상태에서 얻어지는 투과율이므로 액정방울의 크기와 무관하게 일정하지만 투과율 0%일 때의 투과율  $T_0$ 는 액정 droplet의 산란 능력에 따라 달라지게된다[21, 22]. 따라서 액정 droplet의 크기가 감소할수록 scattering 되는 빛의 양이 많아져  $T_0$ 가 작아지게 되고, 그로 인해 CR 값이 상승하게 되는 결과를 가져오게 된다. 그러므로 같은 조건에서 NOA65를 사용해 제조된 PDLC cell보다 acrylate계 단량체인 2-HEA와 EGPA의 혼합물로 제조된 PDLC cell이 더 높은 명암비를 나타낼 수 있음을 의미한다.

또한 Figure 7에 나타낸 바와 같이 액정과 단량체 혼합물의 혼합 비율을 변화시켜 제조한 PDLC cell의 전기광학적 특성을 살펴보았다. 액정과 단량체 혼합물의 혼합비율이 1.5 : 1.0과 2.5 : 1.0일 경우  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$  값은 큰 차이를 보이지 않았지만 CR 값은 큰 차이를 보였다. 또한, 액정 : 단량체 혼합물의 혼합비율이 1.0 : 1.0에서 2.5 : 1.0으로 증가했을 때 최대 전압( $V = 160 \text{ V}$ )에서의 투과율은 감소했으며, CR 값은 약 1.7배,  $V_{sat}$ 는 약 1.13배, 그리고  $V_{th}$ 는 약 7배 이상 각각 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 액정의 혼합비율이 높아질수록 빛의 scattering이 많아서 CR 값은 증가하지만 그만큼 PDLC devices가 작동하기 위해서 필요한 구동 전압이 점차적으로 증가한다는 것을 의미한다. 따라서 액정과 단량체 혼합물 1.0 : 1.0의 비율로 만들어진 PDLC cell의 경우가 더 낮은 전압에서 효율적으로 상태변화가 일어날 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 아크릴계 단량체인 2-HEA와 EGPA의 조성비를 변화시켜가며 nematic 액정인 E7과의 혼합물을 제조한 후, 다양한 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell을 제조하고 전기광학적 특성분석을 진행하였다. 상온에서 10 cps 이하의 낮은 점도를 나타내는 2-HEA와 EGPA 단량체를 사용하여 제조하는 경우 보다 쉽게 capillary action에

의해서 ITO glass cell 사이에 혼합물을 주입하는 공정이 가능하였다. 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물의 혼합비율이 1 : 9인 PDLC cell은 전기장을 인가하지 않은 경우에도 불투명한 상태가 관측되지 않았으며, 인가 전압에 따라 매우 불안정한 투과율을 나타내었다. 또한, ITO glass의 cell gap thickness가 증가함에 따라 PDLC cell의  $V_{th}$ 와  $V_{sat}$ 도 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 20  $\mu\text{m}$ 의 cell gap thickness를 갖는 PDLC cell이 10과 40  $\mu\text{m}$ 의 경우보다 더 높은 CR 값을 나타냈다. 또한, 비교를 위해 상용화된 prepolymer NOA65로 제조된 PDLC cell보다 동일한 조건에서 더 작은 액정 droplet size를 관찰할 수 있었으며 그로 인해 더 높은 명암비를 나타내었다. 특히, 7 : 3 비율의 2-HEA : EGPA 단량체 혼합물을 사용하여 제조된 PDLC cell의 경우가 낮은 구동전압과 높은 명암비를 나타내어 가장 우수한 전기광학적 특성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제조한 2-HEA와 EGPA 단량체 혼합물로 이루어진 PDLC cell의 경우 switchable window 분야에서 우수한 성능을 보일 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 충남대학교 학술연구진흥사업 자체연구과제 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

1. E. L. Runnerstrom, A. Llordes, S. D. Lounis, and D. J. Milliron, Nanostructured electrochromic smart windows: Traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals, *Chem. Commun.*, **50**, 10555-10572 (2014).
2. A. M. Osterholm, D. E. Shen, J. A. Kerszulis, R. H. Bulloch, M. Kuepfert, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, Four shades of brown: Tuning of electrochromic polymer blends toward high-contrast eyewear, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1413-1421 (2015).
3. H. H. Khaligh, K. Liew, Y. N. Han, N. M. Abukhdeir, and I. A. Goldthorpe, Silver nanowire transparent electrodes for liquid crystal-based smart windows, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **132**, 337-341 (2015).
4. C. W. Su and M. Y. Chen, Polymer-dispersed liquid crystal applied in active-matrix transparent display, *J. Disp. Technol.*, **10**, 683-687 (2014).
5. S. Park and J. W. Hong, Polymer dispersed liquid crystal film for variable-transparency glazing, *Thin Solid Films*, **517**, 3183-3186 (2009).
6. Z. Ma, X. Meng, X. Liu, G. Si, and Y. J. Liu, Liquid crystal enabled dynamic nanodevices, *Nanomaterials*, **8**, 871-891 (2018).
7. V. N. John, S. N. Varanakkottu, and S. Varghese, Flexible, ferroelectric nanoparticle doped polymer dispersed liquid crystal devices for lower switching voltage and nanoenergy generation, *Opt. Mater.*, **80**, 233-240 (2018).
8. Y. Kim, K. Kim, K. B. Kim, J.-Y. Park, N. Lee, and Y. Seo, Flexible polymer dispersed liquid crystal film with graphene transparent electrodes, *Curr. Appl. Phys.*, **16**, 409-414 (2016).
9. S. H. Chung and H. Y. Noh, Polymer-dispersed liquid crystal devices with graphene electrodes, *Opt. Express*, **23**, 32149-32157 (2015).
10. J. Cooper, Compositional analysis of Merck E7 liquid crystal intermediates using ultraperformance convergence chromatography (UPC2) with PDA detection, *Waters Application Note 720004814en*, 1-7 (2013).
11. H. Park, E. P. J. Parrott, F. Fan, M. Lim, H. Han, V. G. Chigrinov, and E. Pickwell-MacPherson, Evaluating liquid crystal properties for use in terahertz devices, *Opt. Express*, **20**, 11899-11905 (2012).
12. A. I. Mouquinho, K. Petrova, M. T. Barros, and J. Sotomayor, New polymer networks for PDLC films application, in: A. D. S. Gomes (ed.), *New Polymers for Special Applications*, Chapter 5, 139-164, IntechOpen, London, UK (2012).
13. L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, and U. Maschke, Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane, *Polymers*, **45**, 6555-6560 (2004).
14. M. Mucha, Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 837-873 (2003).
15. G. W. Kim, R. Lampande, D. C. Choe, I. J. Ko, J. H. Park, R. Pode, and J. H. Kwon, Next generation smart window display using transparent organic display and light blocking screen, *Opt. Express*, **26**, 8493-8502 (2018).
16. F. Roussel, J. M. Buisine, U. Maschke, and X. Coqueret, Phase diagrams and morphology of polymer dispersed liquid crystals based on nematic-liquid-crystal-monofunctional-acrylate mixtures, *Phys. Rev. E*, **62**, 2310-2316 (2000).
17. C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, and F. J. Touwslager, Polymerization-induced phase separation. 2. Morphology of polymer-dispersed liquid crystal thin films, *Macromolecules*, **29**, 7690-7698 (1996).
18. F. Roussel, J.-M. Buisine, U. Maschke, and X. J. L. C. Coqueret, Photopolymerization kinetics and phase behaviour of acrylate based polymer dispersed liquid crystals, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 555-561 (1998).
19. D. Coates, Normal and reverse mode polymer-dispersed liquid-crystal devices, *Displays*, **14**, 94-103 (1993).
20. P. Malik, J. K. Ahuja, and K. K. Raina, Effect of polymer viscosity on morphological and electro-optic properties of aligned polymer dispersed ferroelectric liquid crystal composite films, *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 325-329 (2003).
21. Y. S. No and C. W. Jeon, Electro-optic properties of polymer dispersed liquid crystal displays: Effect of BDVE (butanediol vinyl ether) & temperature stability, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 938-944 (2008).
22. S. J. Klosowicz and M. Aleksander, Effect of polymer-dispersed liquid crystal morphology on its optical performance, *Opto-electron. Rev.*, **12**, 305-312 (2004).