Appl. Chem. Eng., Vol. 31, No. 3, June 2020, 291-298
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1028

Article

투명 전도성 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름 적용을 위한 아크릴레이트 기반 고분자분산액정의 전기광학적 특성 최적화

조정대 · 김양배 · 허기석* · 김은미* · 홍진후,†**

(주)큐시스, *한국생산기술연구원, **조선대학교 생명화학고분자공학과
(2020년 4월 9일 접수, 2020년 4월 16일 심사, 2020년 4월 23일 채택)

Optimization of Electro-Optical Properties of Acrylate-based Polymer-Dispersed Liquid Crystals for use in Transparent Conductive ZITO/Ag/ZITO Multilayer Films

Jung-Dae Cho, Yang-Bae Kim, Gi-Seok Heo*, Eun-Mi Kim*, and Jin-Who Hong,†**

Institute of Photonics & Surface Treatment, Q-Sys Co. Ltd., Gwangju 61007, Korea
**National Center for Nanoprocesses and Equipment, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea*
***Department of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea*
(Received April 9, 2020; Revised April 16, 2020; Accepted April 23, 2020)

초 록

본 연구에서는 RF/DC 마그네트론 증착법을 이용하여 실온에서 유리 기판 상에 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극을 제조하였다. ZITO/Ag/ZITO (100/8/42 nm)로 이루어진 다층막 구조에 대해, 면저항이 9.4 Ω/m^{2}이고 550 nm에서 투과도가 83.2%인 투명 전도성 필름이 얻어졌다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 면저항 및 투과도 특성은 적외선(열선)을 효과적으로 차단할 수 있기 때문에 고분자분산액정(polymer-dispersed liquid crystal, PDLC) 기반 스마트 윈도우 적용에 매우 유용함을 알 수 있었으며 이로 인해 에너지 절약형 스마트 유리로서의 응용도 가능할 것으로 판단된다. 제조된 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극을 적용한 2관능성 우레탄 아크릴레이트 기반 PDLC 시스템에 있어서 PDLC 층 두께 및 자외선(ultraviolet, UV) 세기 변화가 전기광학적 특성, 광중합 동력학 및 표면 형태학에 미치는 영향을 조사하였다. 15 μm의 PDLC 층 두께를 가지며 2.0 mW/cm^{2}의 UV 세기로 광경화된 PDLC 셀이 우수한 off-state 불투명도, 높은 on-state 투과도 및 양호한 구동 전압을 나타냈다. 또한, 본 연구에서 제조된 최적 조건의 PDLC 기반 스마트 윈도우는 광을 효율적으로 산란시킬 수 있는 2~5 μm 크기의 양호한 마이크로 구조를 갖는 액정 droplet들이 형성되었으며, 이로 인해 우수한 최종 물성을 갖는 PDLC 셀이 제조되었다.

Abstract

ZITO/Ag/ZITO multilayer transparent electrodes at room temperature on glass substrates were prepared using RF/DC magnetron sputtering. Transparent conductive films with a sheet resistance of 9.4 Ω/m^2 and a transmittance of 83.2% at 550 nm were obtained for the multilayer structure comprising ZITO/Ag/ZITO (100/8/42 nm). The sheet resistance and transmittance of ZITO/Ag/ZITO multilayer films meant that they would be highly applicable for use in polymer-dispersed liquid crystal (PDLC)-based smart windows due to the ability to effectively block infrared rays (heat rays) and thereby act as an energy-saving smart glass. Effects of the thickness of the PDLC layer and the intensity of ultraviolet light (UV) on electro-optical properties, photopolymerization kinetics, and morphologies of difunctional urethane acrylate-based PDLC systems were investigated using new transparent conducting electrodes. A PDLC cell photo-cured using UV at an intensity of 2.0 mW/cm^2 with a 15 μm-thick PDLC layer showed outstanding off-state opacity, good on-state transmittance, and favorable driving voltage. Also, the PDLC-based smart window optimized in this study formed liquid crystal droplets with a favorable microstructure, having an average size range of 2~5 μm for scattering light efficiently, which could contribute to its superior final performance.

***Keywords**: ZITO/Ag/ZITO multilayer film, PDLC, Photopolymerization, Morphology, Liquid crystals*

1. 서 론

스마트 윈도우(또는 스위칭 필름, 스위칭 글레이징) 제조기술은 고분자분산액정(polymer-dispersed liquid crystals, PDLC), 전기변색(elec-

† Corresponding Author: Chosun University,
Department of Biochemical & Polymer Engineering, Gwangju 61452, Korea
Tel: +82-62-230-7121 e-mail: jhhong@chosun.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

trochromic), 열변색(thermochromic), 광변색(photochromic) 및 분극입자 현탁액 소자(suspended particle device)와 같은 다양한 재료를 사용하여 광범위하게 연구되어 왔다[1-6]. PDLC 기반 스마트 윈도우는 간단한 스위칭에 의해 빛을 조절할 수 있는 고유한 기능과 제조 공정의 편리성으로 인해 큰 관심을 받아왔으며 광학 셔터, 사생활 보호 스위칭 윈도우, 유연 디스플레이, 프로젝션 디스플레이 및 기타 조명 제어 장치와 같은 다양한 전기광학 응용분야에서 그 잠재력을 인정받고 있다[7-14]. 일반적으로 스마트 윈도우를 제조하기 위해서는 투명 전도성 산화물, 탄소 나노튜브, 전도성 고분자 및 은 나노 와이어와 같은 물질로 구성된 투명 전도성 전극의 사용이 필수적이다.

현재 ITO (indium tin oxide)는 뛰어난 광전자 특성으로 인해 스마트 윈도우 적용에 가장 널리 사용되는 투명 전도성 전극이다. 하지만 높은 비용, 비교적 낮은 일함수(~4.7 eV) 및 H_2 플라즈마에 대한 낮은 저항성이 차세대 평면 디스플레이 및 스마트 윈도우 분야에서의 응용성을 제한시키는 요인이 되었다[15,16]. 유연 기판 상에 증착된 다결정질 ITO 층막은 갈라짐 현상, 기판 변형, 열악한 유연성 및 에칭성 문제 등이 나타나는 것으로 보고되어 왔다[17,18].

ITO/Ag/ITO, ZITO/Ag/ZITO 및 IZO/Ag/IZO와 같은 oxide/Ag/oxide 다층막은 유망한 투명전극 물질로서 유기발광 다이오드, 염료감응 태양전지, 스마트 윈도우 및 유연 디스플레이 적용에 최근 많은 관심을 받아왔다. 왜냐하면, 유전체/금속/유전체 다층막 필름 시스템은 금속층으로부터의 반사를 억제하고 선택적 투명 효과를 얻을 수 있으며 우수한 유연성을 제공할 수 있기 때문이다. 실제로 oxide/Ag/oxide 다층막 전극이 뛰어난 전기적, 기계적 특성을 갖는 것은 물론 연성의 Ag 층 영향으로 인해 높은 투과도, 낮은 면저항 및 필름의 우수한 유연성을 부여한다는 보고가 많은 연구진에 의해 발표되었다[19-22].

이전 연구[23,24]에서, ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극이 UV 광경화 PDLC 기반 스마트 윈도우에 처음으로 적용되었으며 기존 ITO 투명전극에 비해 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극 적용 PDLC 셀이 낮은 구동전압, 효과적인 적외선(infrared, IR) 및 UV 차단, 양호한 투과 특성을 나타냈다고 보고하였다. 또한, ITO 전극을 사용하여 아크릴레이트 기반 PDLC 시스템에서 아크릴레이트 모노머의 함량 비율이 전기광학 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 광경화 속도 및 액정 droplet 크기를 제어하여 PDLC의 전기광학 특성을 최적화하였다. 하지만 ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극 적용 아크릴레이트 기반 PDLC 시스템의 광경화 조건에 따른 전기광학적 및 형태학적 특성 최적화 연구는 충분하게 수행되지 않았다. 전기광학 특성이 상이한 투명 전도성 전극의 종류에 따라 UV 세기, UV 조사 시간, 광경화 온도 및 PDLC 층 두께와 같은 광경화 조건들은 PDLC 셀의 최종 물성에 결정적 영향을 미친다. 왜냐하면 이러한 광경화 조건들에 의해 광중합 속도, 액정과 prepolymer 사이의 상분리 속도, 액정 droplet 크기 및 고분자 매트릭스의 가교밀도 등 주요 특성들이 달라지기 때문이다.

본 연구에서는 RF/DC 마그네트론 증착법을 이용하여 실온에서 유리 기판에 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름을 제조하였고, 광시차주사열량분석법(photo-differential scanning calorimetry, photo-DSC), 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 전기광학 측정 장치를 이용하여 ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극이 적용된 2관능성 우레탄 아크릴레이트(difunctional urethane acrylate) 기반 PDLC 시스템의 광중합 동력학, 표면 형태학 및 전기광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

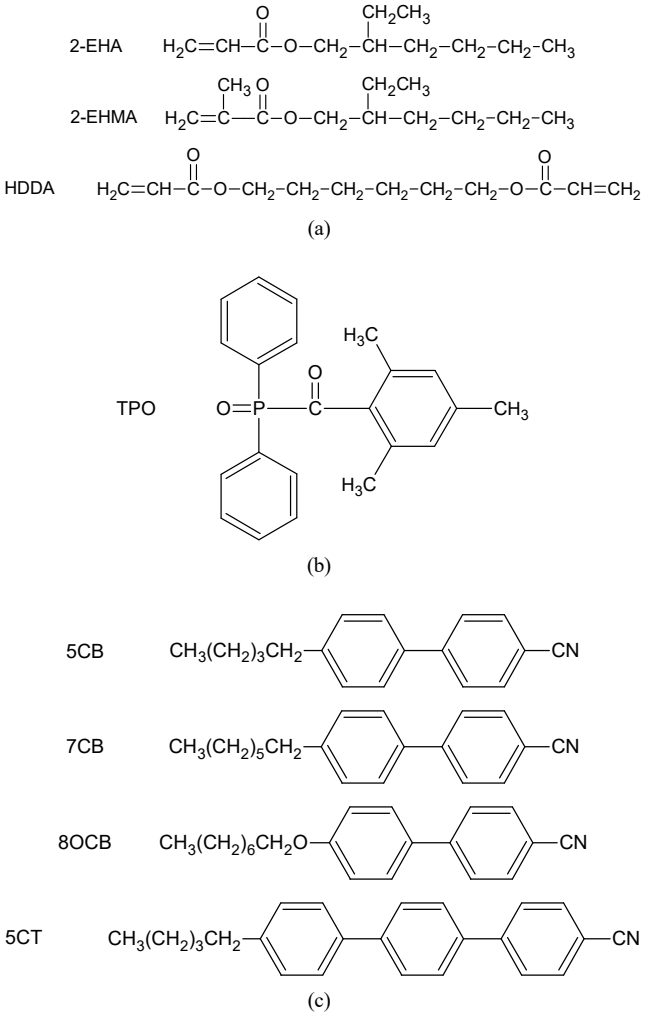


Figure 1. Chemical structures of (a) the monomers and cross-linker, (b) the photoinitiator, and (c) the LC mixture of E7.

2. 실 험

2.1. 재료

Aliphatic urethane diacrylate oligomer (EB 230, SK-CYTEC)가 수지로서 사용되었고, 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA, Aldrich)와 2-ethylhexyl acrylate (EHA, Aldrich)가 모노머로서 사용되었으며 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA, Aldrich)가 가교제로서 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphineoxide (TPO, Ciba Specialty Chemicals)가 광개시제로서 사용되었다. 네마틱(nematic) 액정으로는 Merck사의 cyanobiphenyl계 액정 혼합물인 E7을 사용하였으며, E7은 51%의 5CB (n-pentylcyanobiphenyl), 25%의 7CB (n-heptylcyanobiphenyl), 16%의 8OCB (n-octyloxycyanobiphenyl), 및 8%의 5CT (n-pentylcyanoterphenyl)로 혼합되어 있다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 사용되었고, Figure 1에 본 연구에 사용된 물질들의 화학구조식을 나타내었다.

2.2. 증착 방법

RF/DC 마그네트론 증착 시스템(SELCOS-01)을 이용하여 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름을 유리 기판에 증착시켰다. 이전 연구 결과[23,25]를 토대로 300 W의 RF power에서 ZITO 층을 증착하기 위해 ZITO

[99.9%, 8 in., $ZnO/In_2O_3/SnO_2$ (16.1/75.5/8.4 at.%)] 증착 타겟(sputtering target)이 사용되었다. 90 sccm의 Ar 가스를 사용하여 필름 증착의 작업 압력은 0.33 Pa로 유지되었고, 증착 챔버의 진공압력은 ≤ 6.7×10^{-5} Pa로 유지되었다. 기판-타겟의 수직거리는 150 mm이었고 증착 시 기판 홀더가 회전하였다. 중간에 삽입되는 Ag 층 증착을 위해, Ag (99.99%, 8 in.) 타겟이 사용되었다. DC 마그네트론 증착법을 이용하여 Ag 층은 DC power 200 W에서 증착되었으며, 이 때 작업 압력은 0.33 Pa, 사용된 Ar 가스는 90 sccm이었다. 증착공정 동안 기판은 실온에서 유지되었다.

증착된 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 총 두께를 150 nm로 유지하기 위해, 유리 기판상에 증착된 하부 ZITO 층막의 두께는 100 nm로 고정하였고, 중간의 Ag 층막의 두께는 6~12 nm로 변화시키면서 동시에 상부 ZITO 층막의 두께는 44~38 nm로 변화시켰다. 4-point probe 측정기(NAPSON RT-3000/RG-100)를 이용하여 면저항을 측정하였고 UV-visible-NIR (near infrared light, 근적외선) 분광광도계(Varian Cary 5000)를 사용하여 필름의 광학 특성을 조사하였다.

2.3. Prepolymer 배합과 PDLC 샘플 셀 제조

Prepolymer 배합은 45 wt% EB230, 25 wt% 2-EHA, 20 wt% 2-EHMA, 9 wt% HDDA 및 1 wt% TPO를 혼합하여 제조되었다. PDLC 배합물은 65 wt% E7 액정 혼합물과 35 wt% prepolymer를 실온에서 5 h에 걸쳐 교반함으로써 제조되었고, UV 광경화를 위한 광반응성 혼합물로서 사용되었다. PDLC 셀 샘플은 2장의 전도성 ZITO/Ag/ZITO 투명전극이 증착된 유리 기판(50 × 50 mm^2) 사이에 PDLC 배합물을 삽입하여 UV 경화시킴으로써 제조되었다. 셀 갭(cell gap) 유지를 위해 고분자 볼 스페이서(polymer ball spacers)를 사용하였으며 두께는 10~25 μm까지 조절되었다. 이 때 사용된 UV 램프는 365 nm 파장의 black-light 램프(ENF-240, Spectronics)를 사용하였으며 UV 세기는 0.5~2.5 mW/cm^2이었고 UV 조사 시간은 3 min이었다.

2.4. Photo-DSC

광열량 측정 액세서리(TA 5000/DPC System)가 장착된 시차주사열량계를 사용하여 photo-DSC 실험을 수행하였으며, 광개시를 위한 UV 광원은 365 nm 파장의 black-light 램프(ENF-240, Spectronics)를 사용하였다. 이 때 UV 세기는 0.5~2.5 mW/cm^2이었다. 기준 알루미늄 팬(reference aluminum pan)은 비워두었고, 무게 1.0 ± 0.1 mg의 PDLC 시료는 뚜껑을 닫지 않은 알루미늄 팬에 적하하여 photo-DSC 장치에 거치 후 UV를 조사하여 실험을 진행하였다. 모든 광경화 실험은 25 ℃의 등온(isothermal) 온도에서 수행되었다. 100 ℃에서 UV 경화반응에 의해 측정된 PDLC 시료의 발열값은 109 J/g이었으며, 이 값은 완전 UV 경화된 PDLC 복합체에 대한 총 발열량(ΔH_{total})으로 간주하였다. 이 측정값은 이후 모든 PDLC 시료의 발열량 측정의 비교 분석에 활용되었고, 모든 발열량은 prepolymer의 질량에 따라 정규화(normalized) 되었다. 또한, photo-DSC 실험의 모든 데이터 값은 TA Instruments 소프트웨어를 사용하여 얻어졌다.

2.5. SEM

PDLC 샘플 셀 내의 고분자 매트릭스의 표면 형태는 15 kV의 가속전압에서 SEM (JSM-6460LV, JEOL)을 이용하여 주의 깊게 관찰되었다. 실험을 위해 유리 기판을 조심스럽게 제거한 다음, 액정 분자를 추출하기 위해 실온에서 잔류 PDLC 층을 hexane 용액에 24 h 동안 침지시켰다. 이후 용매 제거를 위해 고분자 매트릭스를 진공 오븐에 넣어 24 h 동안 건조시켰다. 고분자 매트릭스에 gold 증착 후, 고분자 매트릭스의 미세 구조는 SEM을 이용하여 관찰되었다.

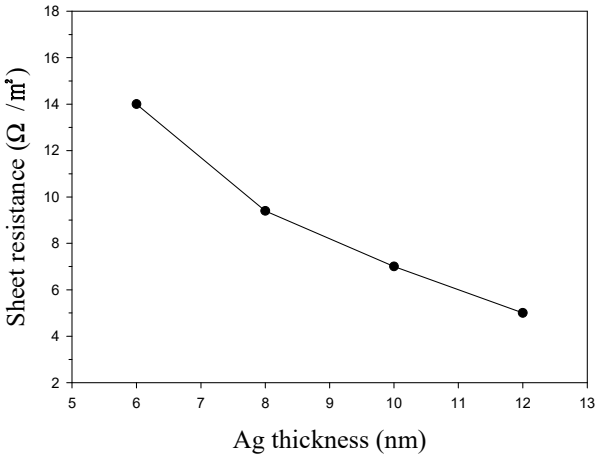


Figure 2. Sheet resistance values of the ZITO/Ag/ZITO multilayer films deposited on glass substrates at room temperature as a function of thickness of each ZITO/Ag/ZITO layer.

2.6. 전기광학 특성 측정

할로겐 램프 광원과 CCD 검출기(AvaSpec-2048, Avantes) 및 샘플 스테이지가 장착된 광학 실험 장치(AvaLight-Hal, Avantes)를 이용하여 550 nm에서 평행광 투과도가 측정되었다. 투과된 광의 수집 각도(collection angle)는 약 ± 3°이었다. PDLC 셀에 외부 전압을 인가함으로써, 인가전압 대 투과도 곡선이 얻어졌다. 구동 전압(V_d)은 투과도가 포화값(T_s)에 도달하게 하는 전기장을 생성하는 데 필요한 전압으로 정의하였다.

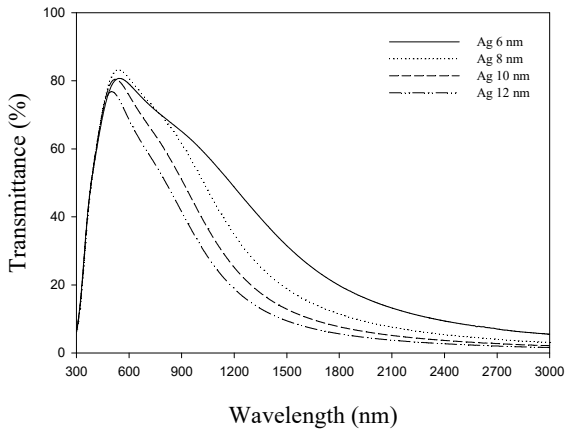
3. 결과 및 고찰

3.1. ZITO/Ag/ZITO 다층막 증착

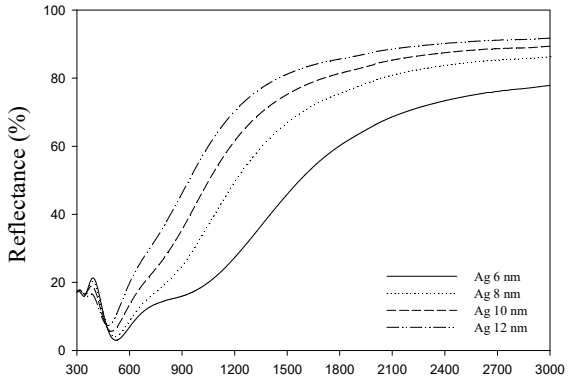
두께 조성이 다른 여러 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름이 실온에서 유리 기판 상에 증착되었고, Figure 2에 Ag 층의 두께에 따라 얻어진 면저항 값을 도시하였다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 면저항 값은 Ag 두께가 증가함에 따라 현저히 감소하였고, Ag 두께 8 nm 이상인 경우 금속 필름에 적용 가능한 충분히 낮은 저항 값(≤ 10 Ω/m^2)이 얻어졌다. 이전 논문을 통해 유전체/금속/유전체 다층막 시스템에서 Ag 두께 증가에 따른 면저항 감소의 원인은 독립된 막에서 연속된 막으로의 Ag 원자 전이에 기인한다고 보고된 바 있다[23].

Figure 3(a)는 Ag 층 두께에 따라 실온에서 유리 기판 상에 증착된 ZITO/Ag/ZITO 다층막의 투과도 그래프(유리 기판으로 정규화 되지 않음)를 나타낸 그림이다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름은 550 nm에서 74% 이상의 비교적 우수한 투과도 값을 나타내는 것으로 확인되었다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 투과도 곡선은 삽입된 Ag 층의 두께에 따라 다양하게 변화하였다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 투과도는 NIR 영역에서 감소하였고, 또한 이들 투과도 곡선의 peak 점도 Ag 층의 두께가 증가함에 따라 단파장 영역으로 이동하였다. 이러한 거동은 Figure 3(b)와 같이 IR 영역에서 금속성인 Ag의 막 두께가 증가함에 따라 빛의 반사가 증가한 것이 원인으로 추측된다[9,10].

ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름은 대체로 Ag 층이 8 nm 보다 두꺼울



(a)



(b)

Figure 3. Curves of (a) UV-vis-NIR transmittance and (b) reflectance of the ZITO/Ag/ZITO multilayer films deposited on glass substrates at room temperature as a function of the thickness of each ZITO/Ag/ZITO layer.

때 적외선(열선)의 강한 차단을 나타냈다. ZITO/Ag/ZITO 다층막의 550 nm에서의 투과도 값은 Ag 층의 두께에 따라 변화하였으며, Ag 두께가 6 nm일 경우 550 nm에서 투과도는 80.7%이었고, Ag 두께가 8 nm일 때 가장 높은 83.2%의 투과도를 나타냈다. Ag와 유전층 사이의 높은 굴절률은 효율적인 플라즈몬 결합(plasmon coupling)을 유도하여 우수한 가시광 투과도를 달성할 수 있다[20,23,26]. 하지만 Ag 두께가 10 nm 이상으로 증가하면 더 낮은 면저항에도 불구하고 투과도가 감소되었다. 이렇듯 Ag가 특정 두께까지 투과도가 증가하다 그 이상에서 다시 투과도가 감소하는 이유는 Ag 금속이 박막화 되는 과정으로 설명할 수 있다. Ag 박막 증착 시 낮은 두께에서는 Ag 결정이 island 형태로 불규칙하게 형성되다 두께가 점차 증가되면 Ag 결정 island가 서로 결합하면서 박막화가 진행되는데 초기 박막화가 되는 두께를 임계 두께(critical thickness)라고 한다. 이와 같은 임계 두께 이하에서는 두께가 증가할수록 Ag island에 의한 산란이 점차 감소하면서 광투과도는 증가하지만, 임계 두께 이상에서는 Ag layer (박막층)로 형성되기 때문에 금속의 광반사 특성에 의해 투과도가 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이와 같은 경향으로 본 연구에서는 최적 임계 두께가 8 nm임을 확인하였고, 이에 따라 다층 박막의 Ag 금속 삽입층 최적 두께를 8 nm로 선정하였다. 본 연구에서 얻어진 ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 투과도 곡선은 가시광선 범위에서 우수한 투과도를 나타냈을 뿐만 아니라 기존 ITO 전극에 비해 IR 및 UV 광선을 효과적으로 차단할 수 있기 때문에 PDLC 기반 스마트 윈도우로의 적용이 유용할 것으로 판단된다.

Table 1. Electro-Optical Properties of PDLC Cells according to the PDLC Layer Thickness

PDLC layer thickness (μm)	Transmittance (%)		V_d^c (V)
	T_o^a	T_s^b	
10	6.9	75	12
15	4.2	73	15
20	2.1	66	20
25	1.3	61	23

[a] T_o: Initial off-state transmittance.
[b] T_s: Transmittance at the saturation level.
[c] V_d: Driving voltage defined as the electric field required to reach T_s.

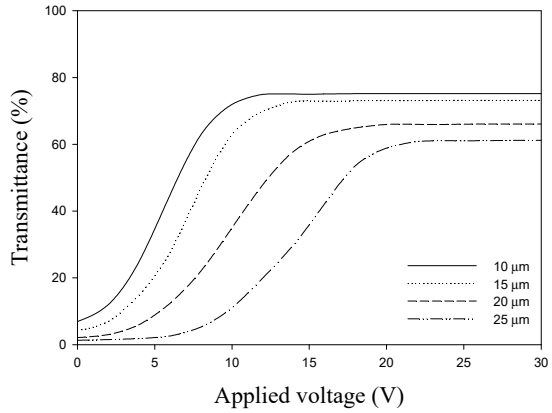


Figure 4. Curves of transmittance versus voltage for PDLC cells according to the PDLC layer thicknesses.

3.2. 전기광학 특성 및 광경화 동력학

본 연구에서 새롭게 개발된 투명 전도성 전극을 활용한 UV 광경화형 PDLC 기반 스마트 윈도우의 최종 물성을 최적화하기 위해서는 우선 PDLC 층 두께 및 UV 세기 변화가 어떻게 PDLC 복합체의 기계적 및 전기광학 특성에 영향을 미치는지를 이해해야 하며, 또한 광중합 속도, 액정 분자와 prepolymer 사이의 상분리 속도, 액정 droplet 크기 및 고분자 매트릭스의 가교 밀도에 미치는 영향에 대해서도 이해할 필요성이 있다.

최적화 실험 수행을 위해 첫째, UV 세기를 1.0 mW/cm^{2}로 고정시킨 후 PDLC 층 두께 인자가 2장의 ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극을 사용하여 제조된 PDLC 샘플 셀의 전기광학 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 4는 PDLC 층 두께에 따른 PDLC 셀 투과도의 전압 의존성을 나타낸 그림이며, 얻어진 데이터 값은 Table 1에 정리하였다. Figure 4와 Table 1을 살펴보면 PDLC 층 두께가 증가함에 따라 초기 off-state 투과도(T_o) 및 T_s가 점차 감소하였는데, 이는 PDLC 층이 두꺼워질수록 더 많은 광을 산란시켜 더 높은 off-state 불투명도를 유도하였음을 의미한다. 또한, Figure 4에서 PDLC 층 두께가 얇을수록 구동전압에 따라 더 빠른 전압에서 T_s를 나타냈는데 이는 두께가 얇아지면 droplet 내 액정들을 전기장 방향으로 배향시키는 데에 상대적으로

Table 2. Kinetics Analysis Results for the Photopolymerization of PDLC Compound

UV intensity (mW/cm^2)	ΔH (J/g)	Conversion (%)	Induction time (s)	Peak maximum (min)	$R_{p,max}$[a] (min^{-1})
0.5	73.8	67	4.37	0.67	1.49
1.0	77.5	71	3.66	0.51	1.95
1.5	82.4	75	3.32	0.44	2.36
2.0	86.9	79	2.61	0.41	3.43
2.5	90.8	83	2.57	0.39	3.68

[a] $R_{p,max}$: Maximum polymerization rate ($R_p = da/dt$, where a is the fraction of resin converted).

더 적은 전압을 필요로 하기 때문으로 판단된다. 하지만, PDLC 층 두께에 따라 V_d는 증가하였는데, 이는 액정 분자를 전계 방향으로 정렬시키기 위해 더 높은 세기의 전압이 필요함을 의미한다. 또한 Figure 4에서 구동전압 20 V 이후에서 PDLC 층 두께가 두꺼워질수록 낮은 T_s를 나타냈는데 이는 두께가 두꺼울수록 액정 droplet에 의한 산란 특성이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 더욱이 PDLC 층 두께가 두꺼워지면 UV 경화된 고분자 매트릭스 내에 미반응 단량체의 양도 많아질 것으로 추측되는데 이러한 미반응 단량체는 고분자 매트릭스와 액정 droplet들 간의 굴절률 차를 더욱 증대시켜 투과율 저하에도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 실험을 통해 PDLC 층 두께 인자에 따른 PDLC 셀의 전반적인 전기광학 특성을 고려하면, 15 μm 두께일 때 PDLC 셀이 가장 만족할 만한 off-state 불투명도, on-state 투과도 및 V_d를 나타냄을 알 수 있었다.

둘째, UV 세기 인자가 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극 적용 PDLC 샘플 셀의 광경화 동력학 및 전기광학 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 화합물의 광중합 공정을 알아보기 위해 photo-DSC를 이용하여 광경화 동력학을 조사하였다. Photo-DSC 실험을 통해 열흐름(heat flow) 데이터가 얻어지면 이를 바로 전환율로 변환시킬 수 있으며 중합 속도로도 전환이 가능하다. 이를 통해 얻어진 동력학 데이터는 샘플의 전반적 광경화 반응을 반영하게 된다[27-29].

Photo-DSC 실험은 광경화 공정에서 측정된 heat flow가 전환 속도(rate of conversion)를 반영한다고 가정한다. 이 가정은 단일 반응이거나 휘발성 성분의 증발, 전환에 따른 열용량의 상당한 변화 또는 엔탈피 완화와 같은 다른 엔탈피 거동이 없는 물질에 적합하다. 이러한 가정 하에서 전환율 변화 속도는 다음과 같이 정의될 수 있다[30,31]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\triangle H_{total}}\left(\frac{dH}{dt}\right)_T \quad (1)$$

여기서 $d\alpha/dt$는 중합 속도 또는 전환 속도이고, $(dH/dt)_T$는 일정 온도 T에서 측정된 heat flow이다. 전환율은 Eq. (1)을 적분하여 얻어진다:

$$\alpha = \frac{1}{\triangle H_{total}}\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right)_T dt \quad (2)$$

위의 정의에서, 반응물은 $\alpha = 0$일 때는 광경화 반응이 일어나지 않은 것으로 간주되고 $\alpha = 1$일 때는 완전히 광경화된 것으로 간주된다.

Figure 5는 365 nm에서 UV 세기 0.5에서 2.5 mW/cm^{2}까지 변화시켜 광경화된 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 화합물의 광중합 photo-DSC 발열 그래프를 나타낸 그림이다. Figure 5로부터 도출된

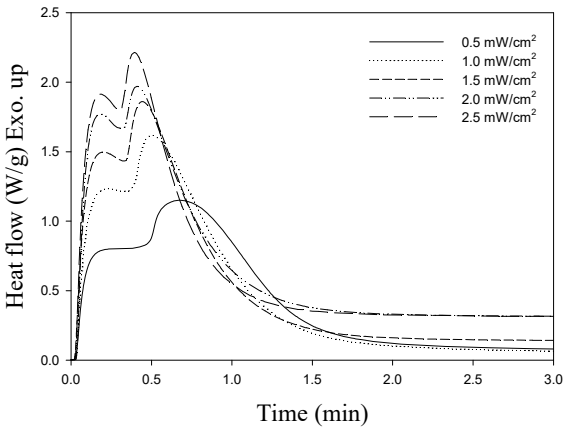


Figure 5. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of PDLC compound.

발열량, 최종 전환율, 유도 시간(induction time), 최대 피크(peak maximum) 및 최대 중합 속도($R_{p,max}$)에 대한 데이터 값은 Table 2에 정리하였다. 발열량과 전환율은 광경화 정도와 관련이 있으며, 유도 시간, 최대 피크 및 $R_{p,max}$는 광경화 속도와 관련이 있다. Figure 5에서 흥미로운 현상은 여러 UV 세기에서 광경화된 PDLC 화합물들이 2개의 발열 피크를 보였다는 점이다. 이러한 현상은 PDLC 화합물 성분들이 광중합 반응성에 있어서 본질적인 차이를 가지고 있음을 반영하는 것인데, 본 실험에서 나타난 발열량의 이정점(bimodal) 특성은 UV에 의해 유도된 라디칼 중합반응에 있어서 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 반응속도 차이 때문에 나타난 결과로 생각되며, 일반적으로 중합반응속도 측면에서는 아크릴레이트가 메타크릴레이트보다 훨씬 더 빠르다고 알려져 있다[32].

전반적인 광경화도의 관점에서 보면, UV 세기를 증가시키면 발열량 및 전환율이 점차적으로 증가하였는데, 이는 UV 세기가 증가할수록 광경화된 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 복합체 내부의 고분자 네트워크의 가교밀도가 증가하였음을 나타낸다. UV 광경화 속도 관점에서는, UV 세기가 커질수록 유도 시간(1%의 전환율에 도달하는 시간, 즉 광개시제 효율과 관련이 있음) 및 최대 피크(최대 발열 피크에 도달하는 시간)는 감소하였으나 $R_{p,max}$는 증가하였는데, 이는 더 높은 UV 세기가 PDLC 화합물로 하여금 더 빠른 속도의 광중합반응을 유도하였음을 보여준다. 예상한 바와 같이, UV 세기의 증가는 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 시스템의 전반적인 광경화도 및 광경화 속도 모두를 증가시켰다. 실험을 통해 UV 세기 변화는 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 화합물의 광경화 거동에 상당한 영향을 미쳤음을 알 수 있었으며, 분석된 광경화 동력학적 데이터는 UV 세기 조절을 통해 광경화형 PDLC 시스템의 액정 droplet 크기,

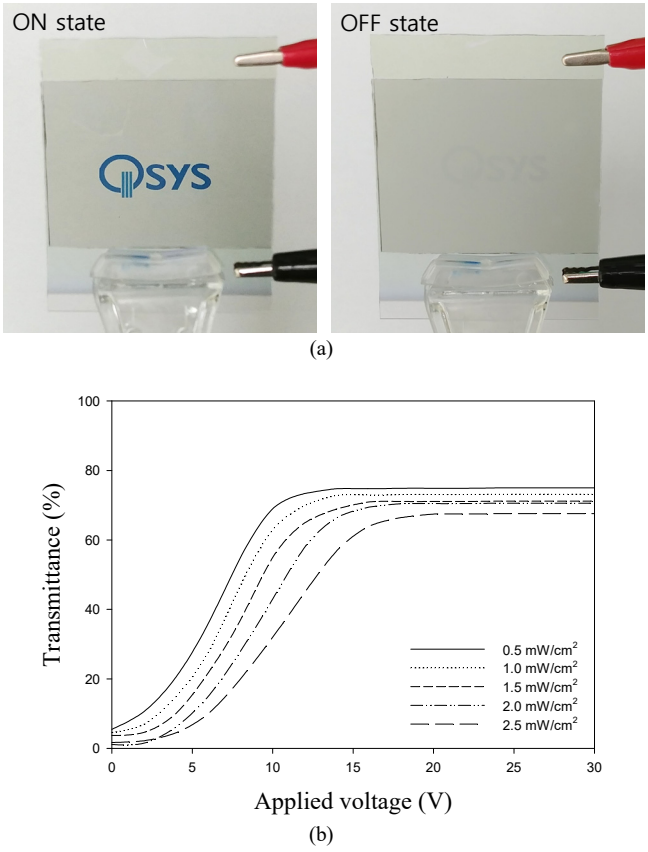


Figure 6. (a) ON/OFF state images of PDLC-based smart window samples (50 × 50 mm^2) with ZITO/Ag/ZITO electrodes and (b) curves of transmittance versus voltage for PDLC cells according to the UV intensities.

광중합 속도 및 전기광학 특성이 제어될 수 있음을 보여주는 결과이다.

셋째, ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극 적용 UV 경화형 PDLC 기반 스마트 윈도우의 최종 성능을 최적화하기 위해 0.5~2.5 mW/cm^{2}의 UV 세기 하에서 두께 15 μm로 고정된 PDLC 셀의 전기광학 특성을 조사하였다. Figure 6(a)는 2.0 mW/cm^{2}의 UV 세기로 광경화된 ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극 적용 PDLC 샘플 셀(50 × 50 mm^2)의 on-/off-state 이미지를 보여주는 그림이다. 이 셀은 PDLC 기반 스마트 윈도우의 전형적인 on-/off-state 동작 거동을 나타냈다. Figure 6(b)는 UV 세기에 따라 15 μm의 두께를 갖는 PDLC 층에 대한 PDLC 셀의 투과도의 전압 의존성을 나타낸 그림이며, 얻어진 데이터 값은 Table 3에 정리하였다. Figure 6(b)와 Table 3은 UV 세기가 2.0 mW/cm^{2}까지 증가함에 따라 T_o가 점차 감소한 후 UV 세기가 더 높아진 2.5 mW/cm^{2}에서는 T_o가 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 즉, off-state에서의 불투명도는 UV 세기 2.0 mW/cm^{2}에서 가장 우수한 특성이 나타남을 알 수 있었다. 또한, Table 3에서 UV 세기가 증가할수록 T_s가 저하되었는데 이는 UV 세기가 증가하면 액정 분자와 prepolymer 사이의 상분리 속도가 빨라져 상대적으로 작은 액정 droplet들이 형성되었고 이로 인해 산란 특성이 증대되어 투과도가 저하된 것으로 생각된다. 한편, UV 세기 2.5 mW/cm^{2}에서는 서브마이크론(submicron) 또는 1~2 μm 크기 내외의 액정 droplet을 포함하는 PDLC 셀에서 주로 발생하는 "red bleed-through" 현상이 다소 나타났는데[2], 이는 서브마이크론 및 1~2 μm 크기의 droplet들이 선택적으로 청색광은 산란시키고 적색광은 투과시켜 PDLC 셀이 전체적으로 붉은 색조를 띠는 현상을 말한다.

Table 3. Electro-Optical Properties of PDLC Cells according to the UV Intensity

UV intensity (mW/cm^2)	Transmittance (%)		V_d[c] (V)
	T_o[a]	T_s[b]	
0.5	5.3	74	13
1.0	4.2	73	15
1.5	3.5	71	16
2.0	1.7	70	17
2.5	1.9	67	19

[a] T_o: initial off-state transmittance.
[b] T_s: transmittance at the saturation level.
[c] V_d: driving voltage defined as the electric field required to reach T_s.

Photo-DSC 실험결과에서 보듯 UV 세기 증가가 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 시스템의 광경화도 및 광경화 속도 모두 증가시켰음을 알 수 있다. 이는 액정 분자와 prepolymer 사이의 상분리 속도를 증가시키는 결과를 초래하였고, 특히 2.5 mW/cm^{2}의 UV 세기에서는 상분리 속도가 더욱 빨라져 1~2 μm 내외의 또는 서브마이크론 크기의 액정 droplet들이 다소 형성되었음을 유추할 수 있다. 반면에, UV 세기가 1.0 mW/cm^2 이하일 때는 상분리 속도가 느려지고 액정 droplet들이 커져 산란이 불충분하게 일어나기 때문에 PDLC 셀의 off-state 불투명도가 저하되는 경향이 있었다. 한편, T_s는 PDLC 셀에서 UV 세기가 증가함에 따라 점차 감소하는 것으로 관찰되었다. V_d의 경우는 UV 세기가 증가할수록 증가하는 경향을 보였는데, 이는 UV 세기 증가에 따라 더 작은 액정 droplet들의 생성으로 인해 전기장 방향으로 액정 분자들을 정렬시키는데 더 큰 전압이 필요하기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 형태학적 특성

UV 광경화된 PDLC 복합체는 제조되는 광중합 조건에 따라 물리화학적 및 기계적 물성에 크게 영향을 받는다. 특히, UV에 의해 개시된 광중합 공정의 광경화 속도는 prepolymer와 액정 분자 사이의 상분리 거동, 액정 droplet의 미세 구조, 광투과도 및 V_d와 같은 형태학적 또는 전기광학적 특성을 결정짓는 데 중요한 역할을 한다. 따라서 UV 경화형 광중합 공정에 있어서 광경화 속도를 제어하는 것은 PDLC 스마트 윈도우 제조공정에서 전반적인 물성을 결정짓는 대단히 중요한 인자라 할 수 있겠다. 이전 섹션에서 UV 세기 변화가 ZITO/Ag/ZITO 다층막 전극 적용 PDLC 기반 스마트 윈도우의 광경화 동력학 및 전기광학 특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 여기서는 SEM을 이용하여 UV 세기 변화에 따른 PDLC 복합체의 형태학 및 전기광학 특성과의 상관관계를 조사하였다.

Figure 7은 0.5~2.5 mW/cm^{2}의 UV 세기에서 제조된 2관능성 우레탄 아크릴레이트계 PDLC 복합체의 고분자 매트릭스 표면의 SEM 사진을 나타낸 그림이다. 이 그림을 통해 UV 세기가 증가할수록 PDLC 복합체의 매트릭스 내에서 액정 droplet의 크기가 점차 감소됨을 확인할 수 있는데, 이는 앞에서도 설명하였듯이 UV 광경화 속도가 빠를수록 액정 분자와 prepolymer 사이의 상분리 시간이 단축되어 액정 droplet의 크기가 작게 형성된다는 것을 의미한다. 특히, 2.5 mW/cm^{2}의 UV 세기에서 광경화된 고분자 매트릭스 내의 액정 droplet 크기가 가장 작아짐을 관찰할 수 있었는데, 이는 Table 3의 전기광학 특성에서 살

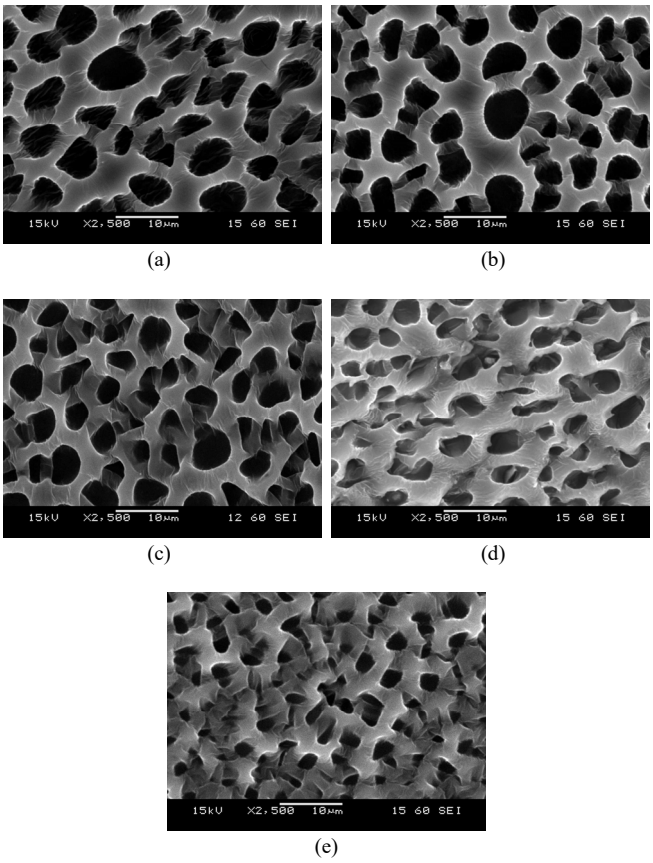


Figure 7. SEM photographs of the surface of the polymer matrix of the PDLC composites at various UV intensities (the scale bar is 10 μm in length): (a) A (0.5 mW/cm^2), (b) B (1.0 mW/cm^2), (c) C (1.5 mW/cm^2), (d) D (2.0 mW/cm^2), and (e) E (2.5 mW/cm^2).

펴본 바와 같이 액정 droplet 크기가 감소할수록 액정 분자를 정렬시키는 데 더 높은 전기장이 필요하게 되어 V_d 값 상승으로도 이어졌음을 알 수 있었다. 또한 Table 3에서 UV 세기가 증가할수록 T_s가 저하되었는데, 이는 UV 세기가 증가하면 액정 분자와 prepolymer 사이의 상분리 속도가 빨라져 상대적으로 작은 액정 droplet들이 형성됨으로 인해 산란 특성이 증대되어 투과도가 저하된 것으로 설명하였는데, Figure 7의 SEM 사진들을 통해서 이러한 설명이 뒷받침됨을 확인할 수 있었다. 일반적으로 UV 경화형 PDLC 스마트 윈도우의 액정 droplet 크기는 0.1~10 μm 범위의 직경을 갖는 것으로 알려져 있으며, 1~5 μm의 droplet 크기가 가장 보편적이다[2]. 본 연구에서도 Figure 7에서 보는 바와 같이 전반적으로 양호했던 전기광학 특성을 나타낸 2.0 mW/cm^{2}의 UV 세기에서 광경화된 PDLC 셀의 경우 대략 2~5 μm 범위의 크기를 갖는 바람직한 액정 droplet 미세 구조가 얻어졌다.

4. 결 론

RF/DC 마그네트론 증착법을 이용하여 실온에서 유리 기판 상에 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극을 제조하였다. ZITO/Ag/ZITO (100/8/42 nm)로 이루어진 다층막 구조에 대해, 면저항이 9.4 Ω/m^{2}이고 550 nm에서 투과도가 83.2%인 투명 전도성 필름이 얻어졌다. ZITO/Ag/ZITO 다층막 필름의 면저항 및 투과도 특성은 적외선(열선)을 효과적으로 차단할 수 있기 때문에 PDLC 기반 스마트 윈도우 적용에 매우 유용함을 알 수 있었으며 이러한 특성으로 인해 에너지 절약형 스마트 유리로서의 응용도 가능할 것으로 판단된다.

Photo-DSC, SEM 및 전기광학 측정 장치를 이용하여 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극을 적용한 2관능성 우레탄 아크릴레이트 기반 PDLC 시스템에 있어서 PDLC 층 두께 및 UV 세기 변화가 전기광학 특성, 광중합 동력학 및 표면 형태학에 미치는 영향을 조사하였다. 최적의 전기광학 및 형태학적 특성을 고려할 때, 15 μm의 PDLC 층 두께를 가지며 2.0 mW/cm^{2}의 UV 세기로 광경화된 PDLC 셀이 우수한 off-state 불투명도, 높은 on-state 투과도 및 양호한 구동 전압을 나타냈다. 또한, 본 연구에서 제조된 최적 조건의 PDLC 기반 스마트 윈도우는 광을 효율적으로 산란시킬 수 있는 2~5 μm 크기의 양호한 마이크로 구조를 갖는 액정 droplet들이 형성되었으며, 이로 인해 우수한 최종 물성을 갖는 ZITO/Ag/ZITO 다층막 투명전극 적용 PDLC 셀이 제조되었다.

References

1. J. W. Doane, Polymer Dispersed Liquid Crystal Display, in: B. Bahadur (Ed.), *Liquid Crystals: Applications and Uses*, 361, World Scientific, Singapore (1990).
2. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
3. J. B. Whitehead Jr., S. Zumer, and J. W. Doane, Light scattering from a dispersion of aligned nematic droplets, *J. Appl. Phys.*, **73**, 1057-1065 (1993).
4. D. Kim, Study of electrochemical and electrochromic properties of 9-methy1-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene in dichloromethane-TFA-TFAn(I), *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 73-78 (1997).
5. M. Möller, S. Asaftei, D. Corr, M. Ryan, and L. Walder, Switchable electrochromic images based on a combined top-down bottom-up approach, *Adv. Mater.*, **16**, 1558-1562 (2004).
6. D. Barrios, R. Vergaz, J. M. Sánchez-Pena, B. García-Cámara, C. G. Granqvist, and G. A. Niklasson, Simulation of the thickness dependence of the optical properties of suspended particle devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **143**, 613-622 (2015).
7. T. Fujisawa, M. Hayasi, H. Nakada, S. Matumoto, Y. Tani, M. Yada, and M. Aizawa, A study of reflectivity on the liquid crystal/polymer composite films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 229-238 (2000).
8. C. E. Hoyle, T. Y. Lee, and T. Roper, Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5301-5338 (2004).
9. S. H. Hwang, K. J. Yang, S. H. Woo, B. D. Choi, E. H. Kim, and B. K. Kim, Preparation of newly designed reverse mode polymer dispersed liquid crystals and its electro-optic characteristics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **470**, 163-171 (2007).
10. T. J. White, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, and C. A. Guymon, Contribution of monomer functionality and additives to polymerization kinetics and liquid crystal phase separation in acrylate based polymer dispersed liquid crystals (PDLCs), *Liq. Cryst.*, **34**, 1377-1385 (2007).
11. D. Hatice, M. Scott, K. Namil, H. Jun, K. Thein, V. N. Lalgudi, P. T. Vincent, and J. B. Timothy, Kinetics of photopolymerization-induced phase separation and morphology development in mixtures of a nematic liquid crystal and multifunctional acrylate, *Polymer*, **49**, 534-545 (2008).
12. Y. S. No and C. W. Jeon, Effect of alignment layer on electro-optic

properties of polymer-dispersed liquid crystal displays, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **513**, 98-105 (2009).
13. M. Kashima, H. Cao, Q. Meng, H. Liu, D. Wang, F. Li, and H. Yang, The influence of crosslinking agents on the morphology and electro-optical performances of PDLC films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3434-3440 (2010).
14. K. J. Yang and D. Y. Yoon, Electro-optical characteristics of dye-doped polymer dispersed liquid crystals, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 543-548 (2011).
15. T. Minami and T. Miyata, Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films, *Thin Solid Films*, **517**, 1474-1477 (2008).
16. D. S. Liu, C. S. Sheu, C. T. Lee, and C. H. Lin, Thermal stability of indium tin oxide thin films co-sputtered with zinc oxide, *Thin Solid Films*, **516**, 3196-3203 (2008).
17. Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and S. W. Tang, Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2699-2701 (1996).
18. J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P. Lee, N. R. Armstrong, and T. Marks, Indium tin oxide alternatives-high work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **13**, 1476-1480 (2001).
19. M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers, *Thin Solid Films*, **326**, 67-71 (1998).
20. J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, and D. Temple, Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3450-3452 (2004).
21. S. W. Cho, J. A. Jeong, J. H. Bae, J. M. Moon, K. H. Choi, S. W. Jeong, N. J. Park, J. J. Kim, S. H. Lee, J. W. Kang, M. S. Yi, and H. K. Kim, Highly flexible, transparent, and low resistance indium zinc oxide-Ag-indium zinc oxide multilayer anode on polyethylene terephthalate substrate for flexible organic light light-emitting diodes, *Thin Solid Films*, **516**, 7881-7885 (2008).
22. K. H. Choi, H. J. Nam, J. A. Jeong, S. W. Cho, H. K. Kim, J. W. Kang, D. G. Kim, and W. J. Cho, Highly flexible and transparent InZnSnOx/Ag/InZnSnOx multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 223302 (2008).
23. E. M. Kim, I. S. Choi, J. P. Oh, Y. B. Kim, J. H. Lee, Y. S. Choi, J. D. Cho, Y. B. Kim, and G. S. Heo, Transparent conductive ZnInSnO-Ag-ZnInSnO multilayer films for polymer dispersed liquid-crystal based smart windows, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 095505 (2014).
24. J. D. Cho, S. S. Lee, S. C. Park, Y. B. Kim, and J. W. Hong, Optimization of LC droplet size and electro-optical properties of acrylate-based polymer-dispersed liquid crystal by controlling photocure rate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 3098-3104 (2013).
25. G. S. Heo, I. G. Kim, J. W. Park, K. Y. Kim, and T. W. Kim, Effects of substrate temperature on properties of ITO-ZnO composition spread films fabricated by combinatorial RF magnetron sputtering, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2937-2940 (2009).
26. X. Liu, X. Cai, J. Qiao, J. Mao, and N. Jiang, The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films, *Thin Solid Films*, **441**, 200-206 (2003).
27. S. C. Clark, C. E. Hoyle, S. Jönsson, F. Morel, and C. Decker, Photopolymerization of acrylates using N-aliphaticmaleimides as photoinitiators, *Polymer*, **40**, 5063-5072 (1999).
28. J. D. Cho and J. W. Hong, Curing kinetics of UV-initiated cationic photopolymerization of divinyl ether photosensitized by thioxanthone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1345-1351 (2005).
29. J. D. Cho, H. T. Ju, and J. W. Hong, Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 658-670 (2005).
30. J. D. Nam and J. C. Seferis, Application of the kinetic composite methodology to autocatalytic type thermoset prepreg cures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1555-1564 (1993).
31. F. Y. C. Boey and W. Qiang, Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system, *Polymer*, **41**, 2081-2094 (2000).
32. N. S. Allen, M. S. Johnson, P. K. T. Oldring, S. Salim, in: P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings Inks & Paints*, Vol. 2, 237, SITA Technology, London (1991).

Authors

Jung-Dae Cho; Ph.D, Vice-director, Institute of Photonics & Surface Treatment, Q-Sys Co. Ltd., Gwangju 61007, Korea; jdcho@q-sys.co.kr

Yang-Bae Kim; Ph.D, Director, Institute of Photonics & Surface Treatment, Q-Sys Co. Ltd., Gwangju 61007, Korea; ybkim@q-sys.co.kr

Gi-Seok Heo; Ph.D, Senior Researcher, National Center for Nanoprocesses and Equipment, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea; gsheo@kitech.re.kr

Eun-Mi Kim; Ph.D, Senior Researcher, National Center for Nanoprocesses and Equipment, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea; kimeunmi@kitech.re.kr

Jin-Who Hong; Ph.D, Professor, Department of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea; jhhong@chosun.ac.kr