특 집

고분자분산액정복합막

김 병 규 · 홍 은 영 · 김 선 희*

1. 서 론

근래 각종 OA 기기, 뉴스미디어기기, 개인 컴퓨터의 전자기기에 관련된 산업이 눈부시게 발전함에 따라 이에 부응하는 정보표시소자의 개발은 최근에 중요한 연구 분야의 하나가 되었다. 이제까지 표시소자의 독점적 위치를 차지했던 CRT (cathod ray tube)는 '부피가 크다, 무게가 무겁다, 소비전력양이 많다' 등의 결점이 있다. 이에 공간이용효율, 간편성, 경량, 저소비전력형의 특징을 가진 평판표시소자로서 LCD (liquid crystal display), VFD (vacuum fluorescent display), LED (light emitting diode), ELD (electroluminescent panel), PDP (plasma display panel) 등이 연구되고 있는데 특히 LCD에 대한 연구와 수요가 점점 증대되고 있다. 그러나 TN, STN형 LCD는 응답속도, 구동특성으로 인해 대용량구동이 곤란하고 제조 공정이 복잡하다. 게다가 편광판의 사용으로 시야각은 물론 빛의 손실도 크고 유리판을 사용하는 한 중량의 경감에도 한계가 있다.

새로운 액정사용기술인 고분자분산액정 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC)복합막은 switchable window, light shutter, spatial light modulator, 고화질 TV 등 다양한 디스플레이로의 광범위한 산업적 응용이 기대되는 첨단소재로서 그 연구가 점차 확대되고 있다. **그림 1**은 PDLC를 이용한 칼라 프로젝션 디스플레이의 화면이다.

처음 디스플레이 디바이스로 시도된 분산법은 1976년 Hilsum이 네마틱액정을 제2의 매질 (소다유리)에 분산시켜 전기적으로 구동할 수 있는 light shutter를 만들었으나 낮은 대비비로 디바이스로는 개발되지 못했다.

홍은영
1992~ 부산대학교 고분자공학과
1996 (공학사)
1996~ 부산대학교 대학원
현재 고분자공학과(석사과정)

김병규
1989~ 부산대학교 고분자공학과
1973 (공학사)
1980~ Ohio대학교 대학원(공학석사)
1981
1981~ Virginia Polytechnic Inst. &
1984 State Univ.(공학박사)
1978~ 울산대학교 화공과 전임강사
1988 조교수, 부교수
1988~ 부산대학교 고분자공학과
현재 교수

김선희
1990~ 부산대학교 고분자공학과
1994 (공학사)
1994~ 부산대학교 대학원
1996 고분자공학과(공학석사)
1996~ 삼성전관 LCD 개발 Group
현재

Polymer Dispersed Liquid Crystal

부산대학교 고분자공학과(Byung Kyu Kim and Eun Young Hong, Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National Univ., Pusan, Korea)
*삼성전관 LCD개발그룹(Seon Hee Kim, LCD Development Group, Samsung Display Device, Kyung-nam, Korea)

그림 1. Projection display from PDLC.

1982년에는 Craighead 등이 양의 유전율 이방성을 가진 네마틱액정을 다공성 고분자 내에 채워 디바이스를 만들었으나 역시 대비비와 응답시간 등의 문제점 때문에 디스플레이로 개발되지 못했다. 1985년에 이르러 비로소 상업적인 디스플레이로 응용할 수 있는 디바이스로 Fergason이[1] PVA 수용액에 액정을 분산시켜 이른바 NCAP (nematic curvilinear aligned phase)법으로 PDLC를 만들어 Taliq & Raychem사에서 상업화시켰다. 그 후, 미국의 Kent대학 액정연구소에서는 고분자 내에서 액적을 분산시키는 다양한 상분리 방법을 연구하고 있으며,[2] 현재 국내에서도 PDLC에 대한 관심이 날로 높아져 연구소뿐만 아니라 기업체 및 대학에서도 활발히 연구되고 있다.

2. PDLC의 제법

고분자 내에 액정을 액적 (droplet)으로 분산시키는 방법에는 크게 상분리법과 유화법이 있다. 이 두 방법은 근본적으로 다르다. 우선 상분리법은 처음에는 액정이 고분자나, prepolymer와 균일한 용액상을 이루지만, 서서히 액정이 용액으로부터 액적을 형성하면서 상분리되어 간다. 반면, 유화법은[1] 처음부터 액정과 고분자용액은 불균일상을 형성하게 된다. 상분리유도방법에는 다음의 3가지가 있다.

2.1 중합에 의한 상분리유도 (Polymerization Induced Phase Separation, PIPS)

PIPS방법은 prepolymer와 액정이 서로 잘 섞일 때 유용한 방법이다. Prepolymer와 액정은 처음에는 균일한 용액상이나, 열이나 빛에 의해 고분자의 중합이 진행되는 동안에 고분자와 액정간에 혼화성이 떨어지면서, 상분리가 일어난다. 중합이 진행되면서 액정의 용해도는 급격히 떨어지고, 액정끼리 모여서 액적을 형성하여 고분자가 액적의 지지체가 되는 PDLC가 만들어진다. 이때 액적의 크기는 사용되는 액정과 고분자, 개시제종류와 양, 중합속도, 점도, 고분자 내 액정의 용해도 등에 좌우되며, 이 때 만들어진 고분자는 주로 열경화성수지 (thermoset)가 된다. 또 형태학적으로 보면 경화속도와 상분리속도차에 의해 Swiss cheeses형태와 polymer ball형태로 나뉘어진다.[3] 일반적으로 Swiss cheeses형태는 응답속도가 빠르고, polymer ball형태는 decay특성이 느려 메모리 효과가 나타난다. 생산성이나, 가공성면에서 이 방법이 가장 상업성이 있는 것으로 알려져 최근에 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.2 열에 의한 상분리유도 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)

West는[4] 액정과 고분자를 고분자의 용융점이상으로 가열하여 균일한 용액을 만든 후, 냉각시키면서 PDLC를 제조했다. 이 TIPS공정은 용융온도가 열분해온도보다 낮은 열가소성 (thermoplastic)고분자에 유용하다. PIPS법에서는 경화속도와 경화정도가 중요한 인자이나, TIPS법에서는 냉각속도와 점도, 화학포텐샬 등의 물질변수가 중요하게 된다. 이 방법은 일반적으로 PIPS법보다 많은 양의 액정을 필요로 한다. 또 epoxy를 사용하는 경우, PIPS법에서 사용하는 가교성분 대신 사슬연장제를 사용하여 선형고분자로 만들기도 한다.

2.3 증발에 의한 상분리유도 (Solvent Induced Phase Separation, SIPS)[5,6]

SIPS법은 용융되기 전에 열분해가 일어나는 열가소성 고분자에 유용한 방법이다. 고분자와 액정을 공용매 (cosolvent)에 녹인 후 용매를 증발시키면서 고분자와 액정간의 상분리를 유도하는 방법이다. 이 방법은 용매의 종류, 용매증발속도 등이 입자크기를 좌우하는 중요한 인자가 된다. 또, 이 방법으로 필름을 만들어 적층시켜 annealing하여 상업적인 제조도 가능하다.

PDLC를 만드는 또 한 가지 방법은 유화법이다.[1] 이 방법은 주로 물에 녹는 고분자 (PVA 등)를 이용한다. 즉 고분자 수용액에 액정을 넣어 빠른 속도로 교반시키면 액정이 고분자로 둘러싸인 액적을 형성하여 백탁이 된다. 수용성 고분자 대신 유화제를 사용하기도 한다. 이 유화액을 도포하여 물을 증발시키면 고분자 binder내에 액정입자가 들어있는 NCAP 필름이 형성된다. 이 때 액정의 양이 너무 많으면 유화액의 안정성이 떨어지고, 너무 적으면 산란강도가 떨어지면서 구동전압이 급격히 증가하게 된다.

최근에는 PVA 수용액에 제3의 경화성분 (단량체나 올리고머 등)을 도입함으로써 PVA와 액정계면간의 anchoring strength를 줄이고 응답특성이 우수한 필름이 개발되고 있다.[1] 그러나, 이 방법은 물을 증발시켜야 하는 등 공정이 비교적 까다롭다.

3. PDLC의 구동원리

PDLC는 TN형 LCD에 비해 편광판을 사용하지 않으므로 빛의 손실이 적고 대비비(contrast ratio)가 크며, 휘도(brightness)를 증가시킨다. 또 플라스틱과 같은 크고 유연한 기판을 유리판 대신 사용할 수 있으므로 flexible한 대형화면, 굴곡화면 등의 제작은 물론 경량화를 이룰 수 있다. 거기다 액정과 고분자의 산란을 이용한 구동방식으로 액정을 달리 배향시킬 필요가 없으므로 배향막이 필요치 않아 제작이 간단하고 경제적이며 고분자를 이용해 자기지지(self-supported)형이 되는 등 여러 장점을 가지고 있다. 그러나 아직 온도 변화에의 적응성, 내환경성, 내구성, 안정성, 및 구동전압과 응답시간의 최적제어 등의 문제가 있다.[2-10]

3.1 PDLC와 PNLC (Polymer Network Liquid Crystal)

PDLC는 액정의 함량에 따라 구조적으로 두 가지로 제작될 수 있다. 하나는 액정이 아주 작은 입자로 고분자 매트릭스 중에 분산되어 있는 형(PDLC), 다른 하나는 액정이 3차원 고분자 망목구조에 연속적으로 들어 있는 형(PNLC)이다.[11] 기본적으로 인가된 전압에 의해 광을 투과·산란하는 점은 같으나 광이 산란되는 주원리가 약간 다르다. PDLC는 액적 간의 방향자 방향으로 굴절율이 다른 성질을 이용한다. 이에 비해 PNLC는 액정분자 배향의 불규칙성을 이용한다. **그림 2**는 SIPS법으로 제조한 PSMA (poly(styrene-*co*-maleic anhydride))/LC 필름의 on, off상태에서의 투과도를 나타낸다. 액정을 60% 함유할 때 초기 산란강도가 높고 on상태의 투과도도 가장 높게 나타난다. **그림 3**은 PS/LC 복합막에서 액정을 메탄올로 추출 후 찍은 SEM 사진인데 액정의 함량이 증가할수록 액적의 크기와 수가 증가하고 액정의 함량이 50%일 때부터 액정이 고분자 매트릭스에 분산된 형태에서 연속형으로 되는 것을 보여준다.[6] PDLC와 PNLC를 흔히 PDLC라 통칭하는데 현재는 주로 구조적으로 산란강도가 높고 구동전압은 낮은 PNLC형으로 만들어진다.

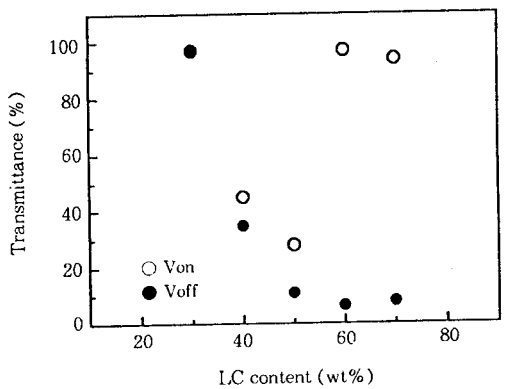


그림 2. Variations of the transmittance with LC(ZLI-3417-100) weight fraction.

3.2 PDLC의 구동 원리

기존의 TN-LCD는 전기장 무인가시 입사광을 투과하

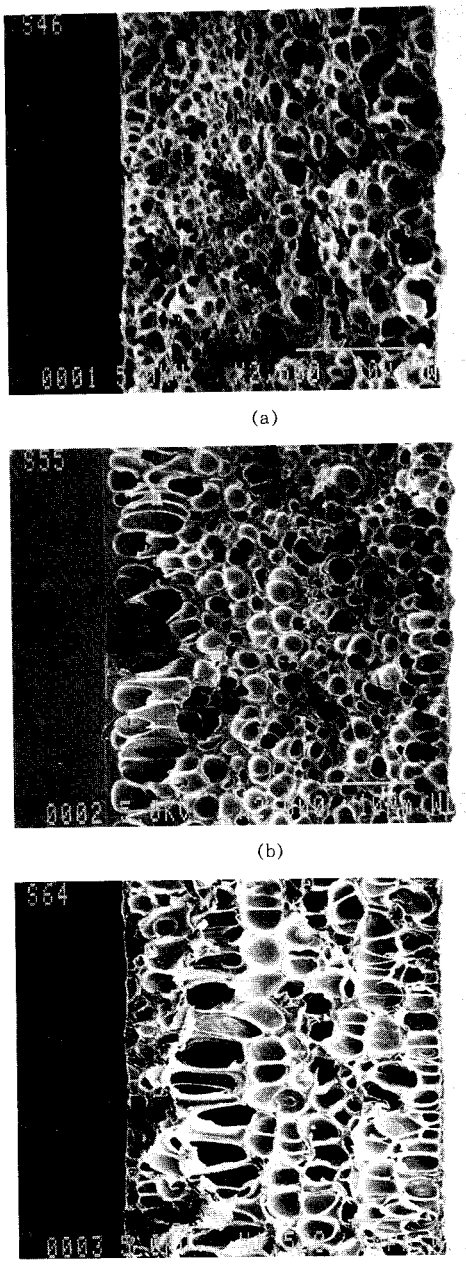


그림 3. SEM photographs of the PS/ZLI-3417-100 composite films: (a) PS/ZLI-3417-100; 60/40, (b)50/50, (c)40/60.

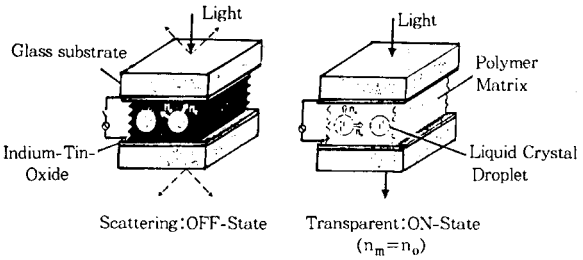


그림 4. Principle of nematic normal mode PDLC light shutter operation.

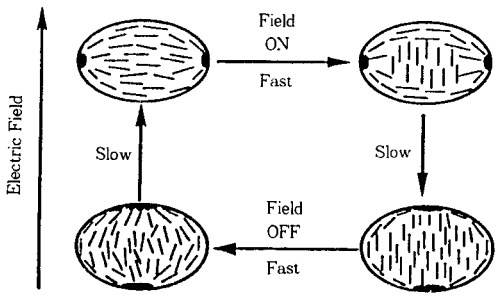


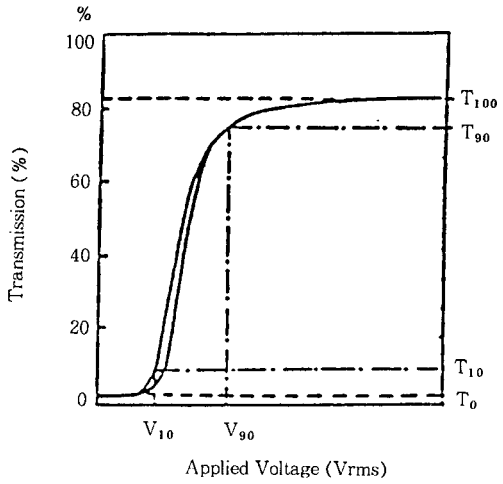
그림 5. Model for the two-stage rise time and decay time response of droplets.

고 인가시 투과하지 못한다. **그림 4**는 PDLC의 기본적인 구동 원리를 보여주는데 전기장 무인가시 고분자의 굴절율(n_p)과 액정의 굴절율의 차와, 액정의 방향자가 액적에 따라 서로 다른데 기인하여 광산란이 일어나며, 전기장 인가시에는 액정이 전기장 방향으로 배열한다. **그림 5**는 전기장 인가시 액적 안에서의 액정의 거동을 보여준다. 전기장을 가하면 액적 내의 액정이 먼저 전기장 방향으로 배향하고 그 다음 고분자의 벽면을 따라 배향된 액정이 계면인력을 극복하고 전기장 방향으로 배향하여 액정의 방향자와 전기장 방향이 일치하게 되어 빛을 투과한다.[12-13] 액정의 상굴절율(n_o)과 고분자의 굴절율(n_p or n_m)의 차에 의해 투과도가 결정된다. 다시 전기장을 제거하면 처음의 상태로 돌아온다.

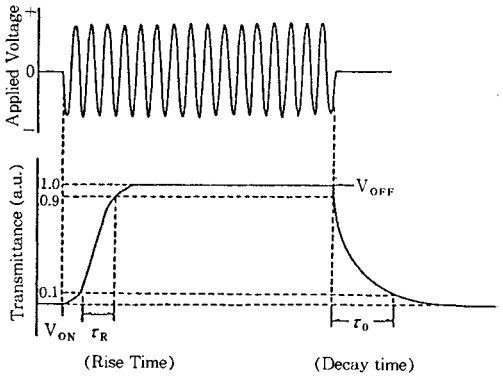
최근에는 기존의 액정에 광감성 액정을 첨가해 광으로 구동하는 PDLC가 제작되었다. 즉 azobenzene 액정이 들어간 PDLC 셀에 366 nm 파장의 UV를 조사시키면 azobenzene 액정이 trans-이성질체에서 cis-이성질체로 광학적 이성화가 일어난다. 그러면 초기 nematic phase에서 강하게 산란하고 있던 셀이 isotropic phase로 상전이가 일어나 투명한 상태가 되고 400 nm 이상의 파장을 가지는 UV를 조사하거나 보통광에 두면 다시 cis-에서 trans-상태로 돌아오게 됨으로 초기 산란 상태로 돌아오게 된다.

3.3 전기광학적 특징

PDLC에서 투과도는 전기장뿐만 아니라 자기장의 세



(a) T_{100} : Maximum transmittance(%)
T_0 : Minimum transmittance(%)
V_{90} : driving voltage(Vrms)
V_{10} : threshold voltage(Vrms)
CR = T_{100}/T_0 : contrast ratio



(b) response time of PDLC

그림 6. Electrooptical behaviors of PDLC.

기, 승온에 의해서도 증가한다. 전압과 투과도 곡선은 **그림 6(a)**에서처럼 전형적인 S-S curve를 나타내는데 투과도의 변화가 10%될 때의 전압을 문턱전압(threshold voltage)이라 하고 투과도 변화가 90%될 때의 전압을 구동전압(driving voltage)이라 한다. 구동전압의 세기는 액정구적 내에서의 액정의 배향, 액적의 크기, 액적계면에서의 고분자와의 인력으로 생기는 anchoring strength에 크게 의존한다. 특히 액적의 크기는 초기 산란강도, 구동전압, 그리고 응답시간에도 영향을 미친다. 액적 내에 배열된 액정의 기본적인 구조는 **그림 7**에서처럼 radial, axial, bipolar를 들 수 있다. Radial 배열은 액적의 벽에 액정분자가 수직하게 anchoring될 때 나타나는데 중심에 point defect를 요구한다. Axial 배열은 만약 표면에 수직하게 anchoring된 분자가 남아 있다면

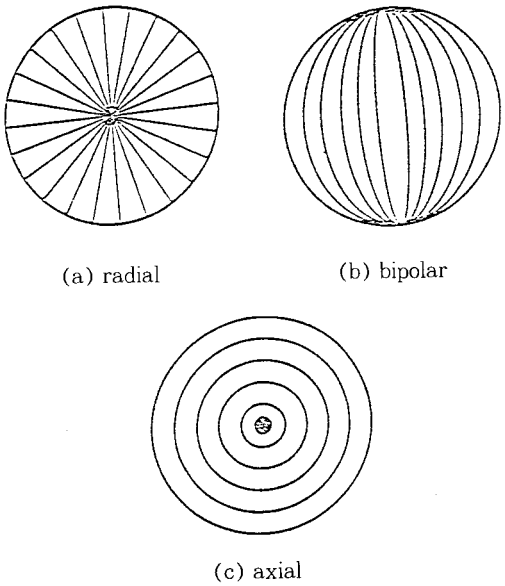


그림 7. Typical director orientation in PDLC. (a)radial, (b)bipolar, (c)axial.

equatorial line defect를 가지게 되고 bipolar 배열은 액적벽에 접선적으로 액정분자가 배향한 것으로 액적의 장축 방향으로 평행하게 배향할 때 액정의 bend, twist 변형에너지를 극소화하는 것으로 PDLC에서 지배적인 배향으로 알려져 있다. 같은 고분자와 액정을 사용해도 상분리 온도, UV의 세기 등 다양한 방법으로 액적의 크기 조절이 가능한데 적당한 크기의 액적을 균일하게 분산시키는 것이 중요하다.

또한 디스플레이 소자는 전압을 인가하거나 제거하였을 때의 빠른 응답특성이 중요하다. 일반적으로 **그림 6 (b)**에서 알 수 있듯이 전기장을 인가하였을 때 투과도 변화가 10%에서 90%로 될 때까지 걸리는 시간을 rise time이라 하고 전기장 제거시 90%에서 10%로 감소할 때 걸리는 시간이 decay time이라 한다. 단일 액적에 대해서 이들 응답시간은 다음과 같은 식으로 근사될 수 있다.

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

$$\tau_{OFF} = \frac{\eta a^2}{K(l^2-1)} \qquad (2)$$

d, a, ρ, l, K, η, ε_0, 그리고 $\Delta\varepsilon$은 각각 필름의 두께, 액적의 major dimension, 저항, 액적의 형상비, 탄성계수, 액정의 회전점도, 진공에서의 유전상수, 유전율이방성을 나타내며 하첨자 P, LC는 각각 고분자와 액정을 나타낸다. 식에서 rise time은 인가전압이 증가할수록 짧아지고 decay time은 액정의 점도와 탄성계수에 크게 의존함을 알 수 있다.

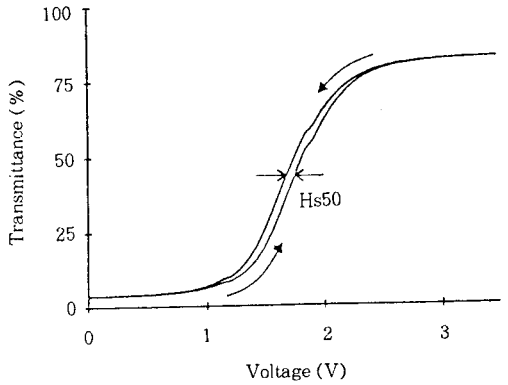


그림 8. Transmittance vs. voltage of PDLC.

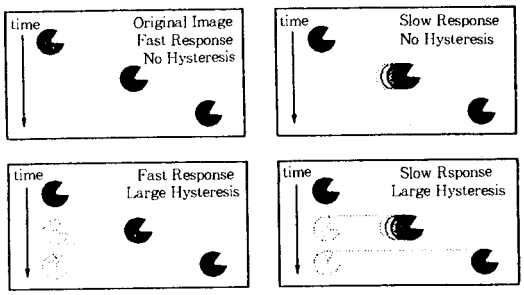


그림 9. Simulated moving images.

3.4 Hysteresis와 동적 응답의 영향

Hysteresis와 동적 응답은 gray scale의 이미지에 큰 영향을 미친다. 가장 느린 동적 응답을 보일 때는 off상태에서 낮은 전압으로 갈 때인데 이것은 TN과 유사하나 PDLC쪽이 훨씬 느리다. 이유는 **그림 5**와 같이 TN에서보다 PDLC에서 광학적으로 더 큰 액정배향이 요구되기 때문이다. Hysteresis란 **그림 8**에서 알 수 있듯이 같은 전압에서 전기장이 증가할 때와 감소할 때 나타나는 투과도 차이를 말하는데 보통 전자가 낮게 나타난다. **그림 9**에서 느린 동적 응답으로 인해 짧은 시간이지만 잔상을 볼 수 있고, hysteresis로 인해 image sticking을 볼 수 있다.[14] Hysteresis는 on상태의 전기장 세기와 off상태의 액정의 탄성력뿐만 아니라 고분자와 액정계면에서의 anchoring force에도 영향을 받는다. 동적 응답은 액적의 크기가 작고 모양이 뒤틀릴수록 빨라지고, hysteresis는 액정장축 방향이 랜덤하게 될수록 작아지며, 초기산란강도도 높아진다. 고화질의 밝은 스크린상을 얻기 위해서는 동적 응답을 빨리하고 hysteresis를 없애야 한다.

3.5 온도의 영향

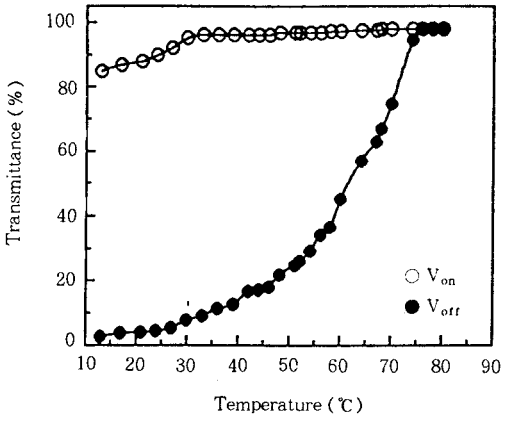


그림 10. Effect of temperature on transmittance for phenoxy/LC film.

그림 10은 phenoxy/액정복합막의 전기장 on, off상태에서의 온도에 따른 투과도 곡선이다. Off상태에서 온도가 증가할수록 투과도가 증가하는데 이것은 온도가 증가할수록 액정의 이상굴절율 (n_e)은 감소하고 상굴절율 (n_o)은 증가해 복굴절율이 감소하고 고분자상에 대한 액정의 용해도는 증가하기 때문이다. 복굴절율의 온도의존성은 다음식으로 주어진다.

$$\Delta n \propto \left(1 - \frac{0.98T}{T_{NI}}\right) \tag{3}$$

여기서 T는 절대온도이고, T_{NI}는 액정의 네마틱에서 등방성으로의 전이온도이다. 어떤 PDLC 셀은 전기장을 제거한 후에도 투명한 메모리상태를 유지한다. 메모리상태는 셀을 약간의 전기장을 가하면서 가열, 냉각시킴으로서 나타날 수 있는데 전기장을 가하지 않고도 등방성상태에서 네마틱상태로의 상전이에 의해 초기산란상태로 전환되는 것을 이용해 열적으로 구동/소거되는 디스플레이(thermally addressed and erasable displays)를 가능하게 한다.[15] **그림 11**은 처음 전기장을 인가해 최대 투과도에 이른 후 다시 전기장을 제거해도 처음의 산란 상태로 돌아오지 않는 메모리 효과를 보여주는데 이 상태가 아주 오랫동안 지속이 된다. **그림 12**는 문턱전압을 걸어주면서 측정한 온도-투과도 곡선이다. 온도에 따라 문턱전압이 감소하므로 투과도가 증가하다가 PDLC필름을 등방성상태에서 네마틱상태로 냉각시켜도 처음 상태보다는 높게 나타나고 전기장을 제거해도 처음의 상태로 돌아가지 않는다. 이것은 전기장이나 온도를 제거한 후에도 액정 분자가 배열되어 있기 때문으로 흔히 형태학적으로 'polymer ball', 'reversed' 타입에서 나타난다.

3.6 Guest-Host 영향

일정한 분자배열을 가진 액정(host)에 이색성 염료를

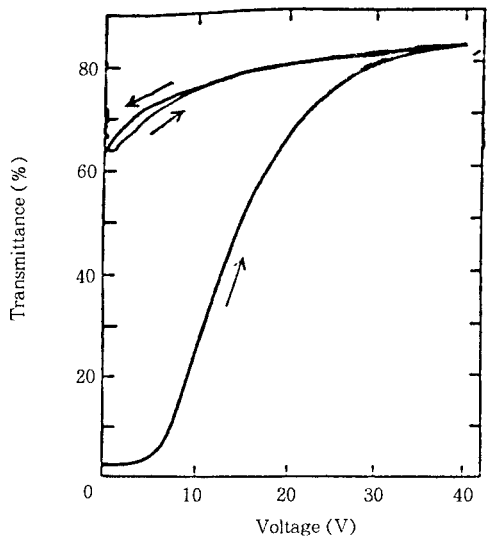


그림 11. Transmittance vs. voltage of PDLC.

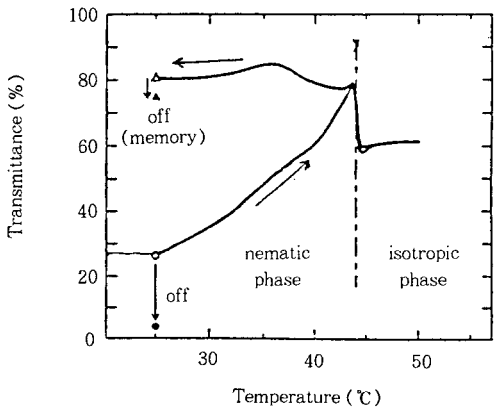


그림 12. Temperature dependence of transmittance with threshold voltage applied.

용해하면 이색성 염료(guest)의 가늘고 긴 분자는 액정분자와 평행하게 배열된다. **그림 13**은 guest-host형의 전기광학적 영향을 보여준다. Host 액정의 분자배열을 전기장에 의해 변화시킬 수 있으므로 guest 염료의 배열도 변하여 2색성 염료에 의한 가시광선의 흡수량이 전기적으로 제어된다.

PDLC에 존재하는 염료는 액적의 크기와 밀도를 변화시키고, 염료의 long-wave absorption oscillator의 방향이 광학밀도를 증가시키거나 감소시킨다. Positive dichroism에서 염료의 비율이 높을수록, negative dichroism에서 염료의 비율이 낮을수록 상대비(phase contrast)가 높아진다. 또한 염료의 중요한 역할은 산란강도를 높이는 것으로 PDLC 셀에서는 입사경로가 길기 때문에 염료의 흡수 강도도 높아져 기존의 LCD에 높은 비율의 염료를 넣는 것보다 PDLC에 order parameter가

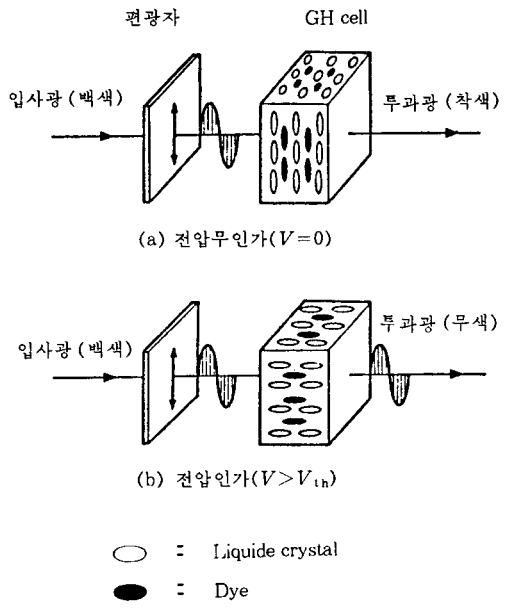


그림 13. Principle of electrooptical effect in GH type.

낮고, 적은 비율의 염료를 넣는 것이 더 효과가 크다.[16] 그리고 order parameter가 낮은 염료의 경우 고분자에 용해되든 액정에 용해되든 크게 중요하지 않은데 2색성 염료의 경우 액정에 많이 용해될수록 대비비가 높아진다.

4. 고분자 지지체의 영향

종래 PDLC에 관한 연구는 주로 물리학자들에 의해 주도되어 왔으며 고분자 지지체의 역할은 상대적으로 소홀하게 다루어져 온 것이 사실이다. 그러나 PDLC의 광산란-광투과 특성은 물론 구동전압 및 응답시간 등 기본적인 전기광학특성이 고분자와 액정간의 상호 작용에 의해 크게 좌우됨을 고려하면 고분자 지지체의 역할은 액정못지 않게 중요하며 PDLC 복합막의 실용화를 위해서는 액정과 지지체의 개발이 병행되어야 한다.

4.1 분자량의 영향

용매증발법으로 PDLC필름을 제작하는 경우 고분자 지지체의 분자량이 클수록 용액의 점도가 증가하여 용매증발과정에서 액정의 합일이 어려워지므로 보다 큰 액적이 형성되는 것이 보통이다.[19] 액적이 클수록 전체적인 고분자와 액정 간의 계면이 감소하여 지지체 벽에 접선방향으로 배향된 액정분자의 숫자가 감소한다. 이로 인해 전기장 인가시 극복해야 할 anchoring energy가 감소하여 낮은 전기장에서 쉽게 구동할 수 있으나, 탄성 energy의 감소로 전기장 제거시 광산란상태로 돌아오는 시간(decay time)이 다소 길어진다.

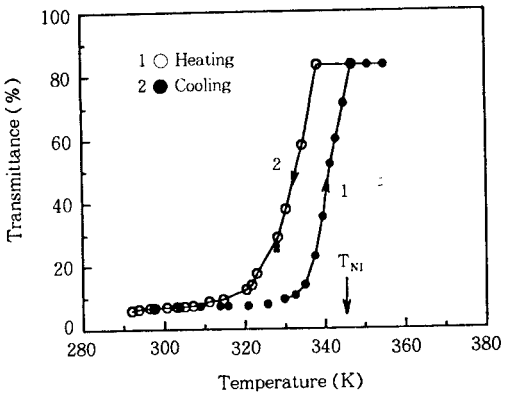


그림 14. Transmittance as a function of temperature in the absence of external field.

4.2 화학적 친화성

고분자 지지체와 액정화합물간의 화학적 친화성이 높을수록 상용성 증대에 기인하여 액적이 작아진다. 예로서 cyanobiphenyl형 액정(E8)과 AN함량이 6.3~35%인 SAN(styrene-*co*-acrylonitrile)으로 제작된 복합막에서 용해도 parameter가 유사할수록 보다 작은 액적이 얻어졌으며 전기광학특성 역시 액적의 크기에 의존하였다.[18]

4.3 내열성 고분자

PDLC용 고분자 지지체는 높은 투명성은 물론 끊임없이 반복되는 on, off조작에 대한 내열성 및 내 hysteresis특성이 우수해야 한다. 그리고 미반응 단량체나 oligomer에 의한 액정의 오염이 최대한 배제될 수 있어야 하고 적절한 망목구조를 가지며 유리전이온도(T_g) 및 조성의 제어가 비교적 용이해야 한다. 이러한 특성을 만족하는 수지로 최근에는 주로 UV 경화 acrylate계를 PDLC의 매트릭스로 사용한다. **그림 14**는 내열성이 우수한 PFS(poly(diisopropyl fumarate-*co*-styrene))/E8(40/60 by weight) 복합막의 승온 및 감온에 따른 투과특성을 나타내었다.[19] **그림 14**에서 냉각과정의 투과특성이 가열과정과 거의 일치(냉각과정에서는 가열에 따른 사슬이동도의 차이로 delay가 있음)함을 볼 수 있으며 이는 고분자 지지체인 PFS의 내열성에 기인한다.

4.4 공중합체 조성[20-22]

고분자의 굴절율과 액정의 굴절율은 PDLC의 투과도에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 이에 공중합체의 체계적 조성 변화를 통해 고분자 지지체의 굴절율을 액정의 상굴절율 이하에서 이상에 이르기까지 임의로 조절함으로써 PDLC를 각인식 filter로도 응용할 수 있다. $n_p=n_o$의 경우 최대 투과도가 수직입사에서 나타나며 시야각이 최대이다. $n_p<n_o$의 경우에는 최대투과도는 수직입사에서 일어나지만 굴절율 mismatch에 의하여 시야각이 좁고, 구동전압이 높다.

한편 $n_p>n_o$의 경우에 식 (4)에서와 같이 액적의 유

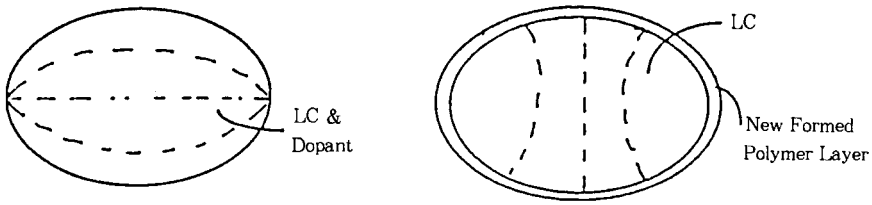


그림 15. (a) Random bipolar structure and (b) axial structure.

효굴절율(n_{eff})이 n_p와 일치되는 임의의 입사각(수직입사가 아닌) θ에서 투과도가 최대가 되므로 이러한 각인식 film을 태양광조절용 filter 등으로의 응용이 기대된다.

$$n_{eff} = \frac{n_e n_o}{n_e^2 \cos^2\theta + n_e^2 \sin^2\theta} \quad (4)$$

4.5 UV가교 PU Acrylate

Merck사 등에서 고대비비, 저구동전압, 높은 VHR (voltage holding ratio) 등을 목적으로 특정 액정과 결부하여 상품화하고 있는 대부분의 수지가 UV가교 PU acrylate 혹은 acrylate이다. UV가교로 미반응 단량체나 저분자량의 oligomer가 없으므로 액정이 오염되지 않아 액정의 점도 상승으로 인한 유전특성 및 응답특성의 저해가 없으며, 반응성 희석제의 적절한 관능기수 조절로 액적의 크기 조절과 아울러 가교 도입에 따른 내열성, 내 hysteresis특성 향상 등을 도모할 수 있다.

5. PDLC 응용

5.1 PDLC/TFT에의 응용

기존의 TFT/TN (thin film transistor/twisted nematic) 소자는 편광필터를 사용하는 방식이라 투과되는 빛은 입사광의 10-15% 정도여서 주위환경이 어두워야 하는 단점이 있다. 그러나, PDLC는 높은 대비비를 가지며, 편광필터를 사용하지 않으므로 약한 빛의 사용이 가능하고 효율도 높다. 또한 막의 두께가 다른 LCD에 비해 크게 중요하지 않다. 이런 점들을 이용해 상업화하려는 노력들이 Merck, NHK, 삼성과 같은 기업체에서 활발히 시도되고 있다.

PDLC/TFT로 활용되기 위해서는 저전압에서도 구동이 가능해야 한다. 저전압구동을 위해서는 대개 75-80%의 액정을 사용하고, 고분자는 높은 탁도를 가질 수 있는 것을 선택한다. 또 PDLC는 일반적으로 VHR이 낮으므로 적합한 소재개발이 요구된다. 액정의 VHR을 높이기 위해 기존의 cyan계 화합물 대신 halogen계 화합물로 대체하는 연구도 진행되고 있다. 고분자도 높은 VHR을 갖는 물질을 개발하는 것이 시급한 실정이다. 마지막으로 PDLC는 전기장이나, 자기장, 온도에 대한 이력(hysteresis)현상을 가지는데, 적은 이력을 가지는 소자 개발이 요구된다. 액정은 온도 증가에 따라 상굴절율은 증가하고, 이상굴절율은 감소하며, T_{NI}이상에서는 단일 굴절율을 가진다. PDLC에서도 온도가 증가함에 따라 전기장 무인가시 투과도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서, 내열성과 유전율이 큰 고분자를 도입하거나, 고분자 내에 가교를 도입함으로써 전자기 및 이력을 줄이려는 연구가 진행되고 있다.

5.2 Reverse-Mode PDLC

이 디스플레이는 전기장 무인가시 광을 투과하고 전기장을 인가하면 불투명해진다. 전기장 무인가시 투명해야 하므로 액적의 모양, 크기 등을 고려하여 액적의 평균 굴절율과 고분자의 굴절율이 match되게 해야 한다. 처음 이 mode는 negative dielectric anisotropy를 가지는 액정을 사용했다. 그리고 **그림 15**는 Friedel-Creagh-Kmetz (FCK) rule을 적용해 고분자의 표면에너지가 액정의 표면에너지보다 작으면 액적 내에서 고분자계면에 액정분자가 수직하게 설 수 있게 하고 고분자계면과도 반응할 수 있는 계면 활성제를 첨가했을 때의 액적 내에서의 액정의 배열을 보여준다.

현재는 낮은 주파수에서 유전율 이방성이 positive이고 높은 주파수에서 유전율 이방성이 negative인 이중주파수구동(dual frequency addressable, DFA) 액정혼합물을 사용한다.[23] 문제점은 유전율이 positive에서 negative로 변할 때의 주파수(crossover 주파수)가 온도가 증가함에 따라 증가한다는 것으로 높은 주파수에서 구동할수록 전력소비가 커지므로 가능한 낮은 온도에서 구동시켜야 한다는 것이다.

5.3 Reflective Direct View Displays

이 표시소자는 Taliq사에 의해 처음으로 상업화되었다. 구동방식은 스위치로 전기장을 걸어주면 PDLC필름 뒤쪽에 있는 칼라반사경에 있는 색깔이 나타나게 된다. 이때 PDLC필름에 적당한 염료를 넣어 원하는 색상으로 조절할 수도 있고, 칼라반사경 대신 은색 배경으로 높은

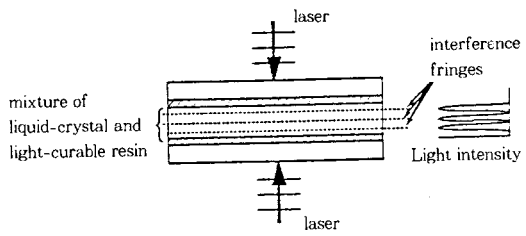


그림 16. Fabrication method for holographic PDLC.

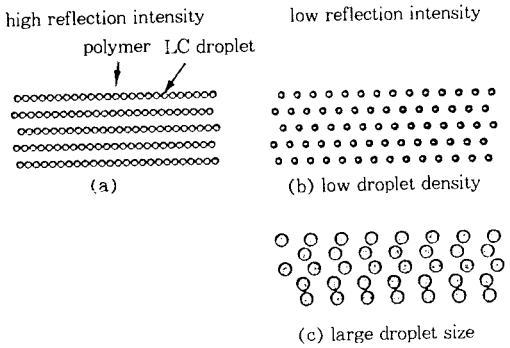


그림 17. Schematic structure of holographic PDLC.

대비비를 가진 디스플레이로 응용가능하다. 이 때, 필름 두께, 염료 농도, 질서도, 산란정도를 적당하게 조절해야 한다. 일반적으로 산란은 액정의 복굴절율과 액정 크기에 의존하며, 두께가 두꺼울수록 산란강도는 높아지지만, 구동전압이 높아지므로 적당한 조절이 필요하다.

반사형 PDLC는 LCD에 비해 편광자가 필요 없으므로 휘도는 높지만 forward scattering (투과)이 높아 반사형 모드로서는 다소 불충분하다. 홀로그래픽기술을 도입한 PDLC는 편광판이나 칼라필터 없이 반사형 칼라디스플레이에서 반사율을 전기적으로 조절가능하여 밝은 반사와 낮은 소비전력으로 휴대용 정보 디바이스로 적당하다.[24] 이 디바이스는 기존의 PDLC와 재료는 같으나 구조가 기본적으로 다르다. **그림 16**과 같이 두 ITO유리사이에 액정과 prepolymer를 넣고 두 레이저를 양쪽에서 입사시키면 레이저가 간섭 회절하는 홀로그래픽기술로 광중합에 의한 상분리가 LC와 고분자를 미세하고 주기적인 구조를 가지게 분리시킨다. 그리고 필름의 전기광학적 성질은 이 고분자/LC 분리구조에 크게 의존하는데 액정의 크기가 작고 밀도가 높을수록, 즉 **그림 17**의 (a)와 같은 구조일 때 반사효율이 좋아진다.

Back light의 밝기를 강화하기 위해 만들어진 prism array sheets를 이용하여[25] **그림 18**과 같이 back scattering (반사) 강도를 높이면 PDLC두께를 감소시켜 구동전압을 낮추고, 디스플레이의 휘도를 증가시킬 수 있다.

5.4 프로젝션 디스플레이

LCD projector는 편광판으로 인해 밝은 광 하에서는

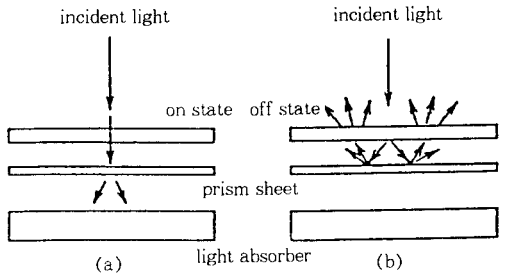


그림 18. Schematic illustration for back scattering enhancement with prism sheet.

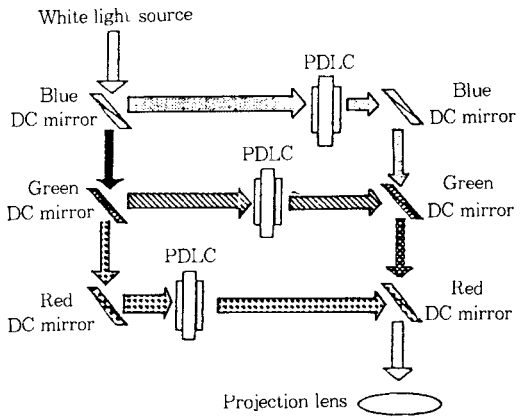


그림 19. Schematic of a method to achieve full color projection using PDLC shutter.

대비비의 감소로 선명한 화면을 얻기 힘들다. 그러나 그 필요성의 증대와 더불어 사람들은 프로젝션화면을 보면서 동시에 읽거나 쓸 수 있기를 바라게 되었다. 밝은 광에서 사용하기 위해서는 프로젝터에서 빛의 출력을 증가시켜야하는데 그 방법으로 polarization converter와 microlens를 이용했으나 전자는 너무 부피가 크고 후자는 효율이 낮다.[26] TNLC 대신에 PDLC를 사용할 경우 편광판 자체를 사용하지 않아 프로젝터의 빛 효율을 두배 이상 올릴 수 있다. PDLC를 광벨브로 사용한 프로젝션은 **그림 19**와 같이 조사광이 collimator 렌즈에서 방출되어 왼쪽에 있는 3개의 dichroic mirror에 의해 분리되어 각각의 칼라광은 PDLC 셀을 통과해 다시 오른쪽의 dichroic mirror로 합쳐지고 프로젝션 렌즈에 모아져 화면으로 투사된다. PDLC는 TNLC에 비해 **그림 20**에서 보여주는 것처럼 밝은 빛에서 대비비가 더 높다. **그림 21**에서는 TN과 비교해 PDLC 쪽이 더 선명한 화면을 볼 수 있다.

5.5 대형 화면, Flexible 화면, Switchable 창

PDLC의 주요 장점은 크기제한이 없다는 것이다. 또 러빙공정 등이 필요치 않으므로 다양한 코팅방법이나, 적

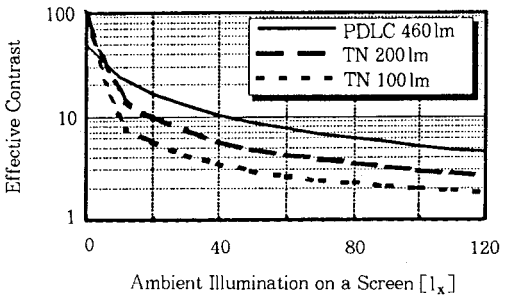


그림 20. Effective contrast of projectors.

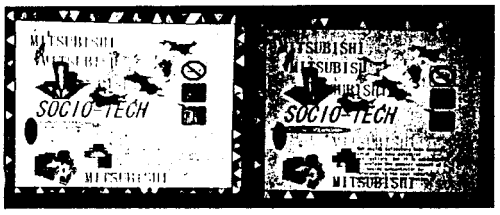


그림 21. Projected image on a screen.

층방법도 응용가능하다. 또 ITO를 입힌 폴리에스터필름을 이용하면 굴곡화면을 제작할 수도 있다. 이미 Taliq사에서는 NCAP법을 이용하여 대형 옥외간판이나 게시판용으로 개발한 바 있다. 이 재료는 형광후면 등이나 볼록렌즈 등을 함께 사용하였다.

또, 자동차나 개인사무실, 상담소 등 사생활보장을 위한 곳에 privacy 창으로도 사용될 수 있다. 이런 창으로 이용하는 데는 높은 투명도를 가지면서 시야각이 넓어야 한다. 그러나, 일반적으로는 TN방식의 소자와 같이 PDLC도 시야각이 좁다. 따라서 시야각 개선을 위해 지속적인 연구가 행해지고 있다.

5.6 고화질 공간광변조기

통과해 오는 입사광의 비율을 조절하는 데 쓰이는 소자를 광 밸브라 하고, 이 빛의 비율을 조절할 수 있는 능력을 가진 소자를 공간광변조기 (spatial light modulator : SLM)라 한다. 최근 컴퓨터 관련 기술이 급진적으로 발전함에 따라 전자소자의 작동시간을 단축시키는 연구가 진행되고 있다.[27] 지금까지 설명한 디스플레이는 전기적으로 구동되었으나, SLM은 광학적으로 구동되어 해상도가 더 높고, 응답속도도 빠르다. 이 때 PDLC 필름은 광전도층과 직렬로 놓이고 이 층은 입사되는 빛의 양에 따라 저항이 달라진다. 전압이 PDLC 필름과 광전도에 인가되어 적은 양의 빛이 입사되면 PDLC 필름에는 적은 전압이 걸리고, 많은 양의 빛이 입사되면 상대적으로 큰 전압이 걸린다. PDLC 필름을 반사방식으로 작동되도록 설계되어 있다면, 반대면에서 입사된 밝은 빛은 이 화면에 밝은 화상을 만든다. 또, 화상을 만드는데 어떤 지연

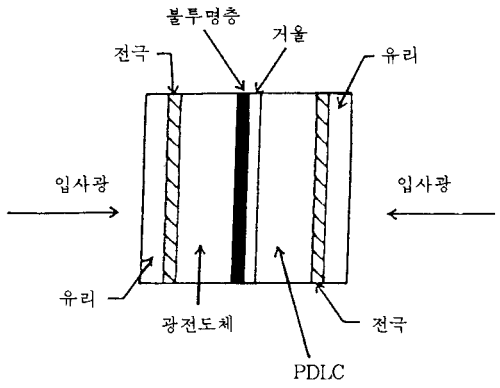


그림 22. Spatial light modulator.

요소가 없기 때문에 실제시간(real time)의 화상이 되므로 기존의 어떤 소자보다 화상처리속도가 빨라 화상을 처리하는데도 유용하게 사용될 수 있다. 즉, **그림 22**에서 보는 것과 같이 전하 결합 소자(charge-coupled devices : CCD)들과 직렬로 연결하여 이미 포착된 정보를 국소화된 전하 다발로 저장하며, 모든 전하는 PDLC 시편에 확산되고, 존재하는 전하량에 의존하는 다른 정도의 변형을 만든다.

5.7 그 밖의 응용

카이랄네마틱액정은 아주 적은 온도 범위에서도 현저한 색깔의 차이를 보이는데 이를 이용해 의료용이나 그 밖의 다른 소재에의 응용이 기대된다. 또 PDLC는 액정의 특유한 배향성으로 말미암아 기체나 액체 분리막 등에 이용가치가 크며, 이것은 다른 분리막소재들보다 훨씬 효율이 큰 것으로 알려져 있다.

5.7.1 PDS (Smectic) LC

스메틱A 액정은 긴 시간의 액정구조메모리를 보인다. 그래서 PDLC에 사용해 높은 메모리능력을 가진 flexible하고 가벼운 대용량정보 디스플레이나 메모리 디바이스가 기대된다. 그러나 네마틱액정을 사용한 PDLC에 비해 낮은 해상도, 높은 구동전압 등 아직 많은 문제점이 있다. 또 카이랄 스메틱C 액정(강유전성액정)을 사용하면[28] 액정이 가지는 영구 전기 쌍극자와 전기장에 의해 꺼짐과 켜짐 상태 전이가 일어남으로 해서 빠른 전기광학 응답성을 보인다. 강유전성액정을 이용하여 두 가지 형이 시도되고 있는데 하나는 기존의 강유전성 액정디스플레이와 같이 **그림 23**에서처럼 액정의 광축을 바꿀 수 있게 PDLC 셀을 직교 편광판사이에 두는 것이고, 다른 하나는 PDLC와 마찬가지로 굴절율차를 이용한 것이다. 또, 강유전성 액정에 메소젠기를 가진 단량체와 혼합해 광중합시킴으로써 체적안정화강유전성 디스플레이로도 응용이 가능하다.

5.7.2 PDCh (Cholesteric) LC

네마틱액정에 콜레스테릭액정을 적절히 첨가하여 콜레

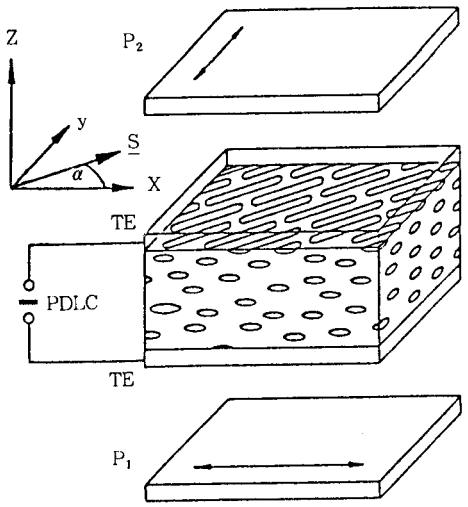
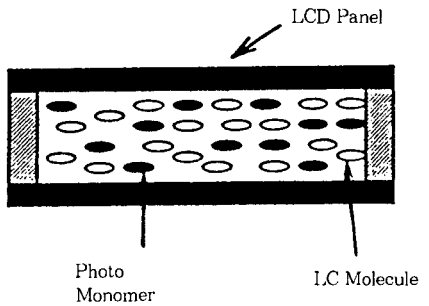
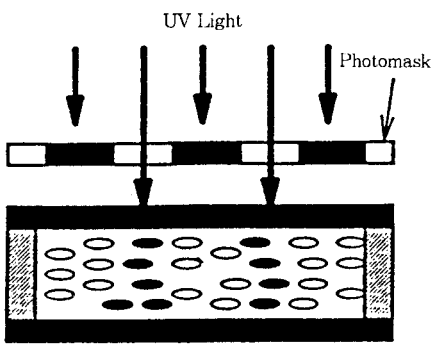


그림 23. Schematic presentation of the ferroelectric PDLC display.



(a) injection of premixture



(b) irradiation of UV light

그림 24. Fabrication process of PM-STN-LCD. (a)injection of premixture and (b)irradiation of UV light.

스테릭 twisting power와 고분자계면에서의 영향을 적절히 조절하여 탁도와 낮은 구동전압, 높은 투과도를 가진 광학 셔터로 이용할 수 있다. Crook과 Yang 등은 콜레스테릭액정을 사용해 전압에 따른 반사 증가율이 작은

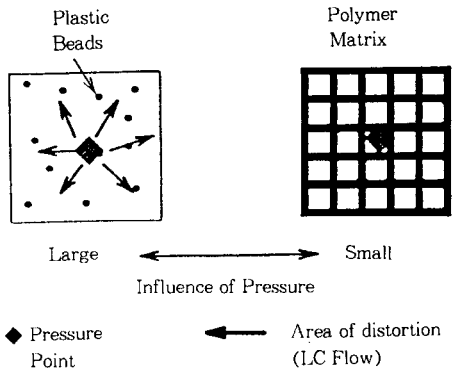


그림 25. Distortion of the display image.

특성을 이용, 정확한 반사율 조절을 할 수 있는 반사형 칼라 PDLC를 제작했다.

5.7.3 Pen-Based Potable PM (Polymer Matrix)-STN LCD

기존의 LCD 판넬의 표면을 펜으로 누르면 화면상에서의 이미지가 쓰는 동안 쉽게 변형이 가게 되므로 누르는 펜의 압력에 견디고 화면도 밝은 rigid LCD판넬이 필요하다. 여기에 PDLC에서 액정을 고분자가 지지하여 압력에 대해 크게 영향을 받지 않는다는 점을 이용해 압력에 대한 저항이 아주 우수한 새로운 STN-LCD가 만들어졌다.[29] **그림 24**는 photo mask를 이용한 photo-PIPS법으로 PM-STN의 막제조법을 보여준다. Photo mask를 이용하면 UV가 선택적으로 조사되어 각각의 화소가 고분자 벽으로 둘러싸인 구조가 되도록 한다. 즉, 무수히 많은 미세한 셀로 이루어진 STN판넬이 된다. 이 셀들이 압력에 의한 LC의 흐름을 막고 셀두께도 일정하게 유지하게 한다. **그림 25**는 펜 압력에 의한 디스플레이의 이미지 변형을 보여주고 있다.

6. 결 론

평판디스플레이가 점점 CRT를 대체함에 따라 텔레비전은 더 이상 방 한쪽에서 많은 공간을 점유하지 않는 액자처럼 벽이나 테이블 위에 놓이게 될 것이다. 또한 경량, 저소비전력으로 간편하게 휴대할 수 있어 장소에 구애받지 않고 이용가능하다. 현재까지 PDLC에 대한 연구가 아주 급속히 진행된데 비해 아직 기초적 연구는 미흡하나, 그 부가적 응용과 미래 재료로서의 충분한 가능성을 보여주고 있다. 그리고 대부분의 디스플레이에 응용된 PDLC는 간단한 구조와 높은 투과도를 가지는 네마틱액정을 이용한 것으로 이것의 문제점이었던 높은 구동전압과 낮은 대비비도 많이 개선되었다. 이에 비해 다른 종류의 액정인 콜레스테릭액정과 카이스메틱 등을 이용한 연

구는 아직 시작단계이다. 이를 위해 PDLC분야에서 개개의 액정의 특성을 이용한 연구와 그를 지지해 주는 고분자의 연구를 병행함으로써 아주 우수한 디스플레이소자의 개발에 대한 무한한 잠재적 가능성이 있다.

참 고 문 헌

1. J. L. Fergason, U. S. Patent, 4435047 (1984).
2. J. W. Doane, "Liquid Crystals-Applications and Uses", edited by B. Bahadur, vol. 1, World Scientific, 1990.
3. R. Yamaguchi and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(4A), 1616 (1991).
4. J. L. West, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
5. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, and Y. Morimura, *Chem. Lett.*, 813 (1989).
6. B. K. Kim and Y. S. Ok, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 561 (1994).
7. K. Skarp and M. A. Handschy, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **165**, 439 (1988).
8. M. Schadt, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **165**, 405 (1988).
9. J. M. Gilli and M. Kamaye, *Liq. Cryst.*, **12**, 545 (1992).
10. J. W. Doane, A. Golemme, B. G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269 (1986).
11. T. Fujisawa, H. Ogawa, and K. Maruyama, Japan Display '89 Digest, 690 (1989).
12. P. S. Drzaic, *Liq. Cryst.*, **3**, 1543(1988).
13. M. Mucha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 175(1991).
14. S. Niiyama, Y. Hirai, Y. Ooi, and M. Kunigita, *SID 93*, 869 (1993).
15. R. Yamaguahi, H. Ookawara, M. Ishigame, and S. Sato, *SID*, **1**(3), 347 (1993).
16. J. L. West, Tamura-Lis, and R. Ondris, *Proc. SPIE*, 1080, 48 (1989).
17. B. K. Kim, Y. S. Ok, and C. H. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 33, 707 (1995).
18. B. K. Kim and Y. S. Ok, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1769 (1993).
19. C. H. Choi, B. K. Kim, H. Kikuchi, T. Kajiyama, N. Amaya, and Y. Murata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2217 (1993).
20. C. H. Choi, B. K. Kim, and T. Kajiyama, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **247**, 303 (1994).
21. B. K. Kim, S. H. Kim, and C. H. Choi, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **261**, 605 (1995).
22. 옥영숙, 김병규, 한국고분자학회 추계 학술회의 초록, p. 359-360, (1992).
23. D. Coates, *Displays*, **14(2)**, 94 (1993).
24. K. Tanaka, K. Kato, M. Date, and S. Sakai, *SID 95*, 267 (1995).
25. K. Takizawa, H. Kikuchi, and H. Fujikake, *Optical Engineering*, **32**(8), 1781 (1993).
26. J. W. Doan, J. L. West, J. B. Whitehead, and D. S. Fredley, *SID 91 Dig.*, 571 (1992).
27. G. P. Montgomery, Jr., J. *Opt. Soc. Am.*, B5, 774 (1988).
28. H. Kitzerow, *Liquid Crystals*, **16**(1), 1 (1994).
29. T. Shinomiya, K. Fujimori, S. Yamagishi, and K. Nishguchi, *Asia Display 95*, 255 (1995).