

반응성 메소겐의 최근 기술 동향

The Recent Application in Reactive Mesogens

이유진¹ · 김재훈¹ · 최이준² | You-Jin Lee¹ · Jae-Hoon Kim¹ · E-Joon Choi²

¹Department of Electronics and Communications Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daeha-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

E-mail: ejchoi@kumoh.ac.kr

1. 서론

액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 평판, 휴대성, 저소비전력, 고화질 등의 장점을 지니고 있어 모니터, TV, 스마트폰 등 모바일 기기에 응용되고 있는 대표적인 디스플레이이다. LCD는 디스플레이 성능을 높이기 위하여 다양한 연구 개발을 진행하고 있다. 휘도와 시야각을 개선하기 위해서 다양한 보상필름을 적용하고 있는데, 기존의 보상필름은 고분자 필름을 연신하여 필름의 복굴절을 제어하는 방법을 이용하여 제조되어 왔다. 하지만 이러한 고분자 광학필름을 보호층이나 접착제 등과 같이 사용되기 때문에 두께가 증가하게 되고, 광학적 보상에 한계를 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하고자 최근 액정을 이용한 고기능의 보상필름에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.¹⁻⁴ 또한 빠른 응답속도, 광시야각, 저전압 구동 특성 향상을 위해서는 in-plane switching(IPS), patterned vertical alignment(PVA), fringe-field switching(FFS) 등의 모드가 개발되었다.⁵⁻⁸ 또한 액정 물질 자체의 특성 개선을 통하여 디스플레이 품질 향상을 위한 연구를 진행하고 있었으나, 더 높은 디스플레이 표시 특성 확보를 위해서는 새로운 돌파구가 필요한 상황이다.

통상적으로 많은 경우에 액정 물질을 액정(liquid crystals)이라 혼용하여 부른다. 그러나 엄밀한 의미로 액정은 물질의 상(phase) 중에 하나이다. 액정상은 액체의 유동성과 고체 결정의 규칙성을 동시에 가지고 있는 중간상(mesophase)이다. 물질이 액정상을 형성하기 위해서는 메소겐성 구조(mesogenic structure)를 가져야 한다. 여기서 메소겐이란 보편적으로는 강직한 막대형(rigid rod-like) 분자구조를 이룬다. 물론 근래에 와서는 원

Author



이유진

1994-2001
2001-2002
2002-2005
2010

2010-2011

2011-현재

삼성SDI 책임연구원
태인시스템 책임연구원
일진디스플레이 차장
한양대학교 정보디스플레이
공학과 (박사)
한양대학교 정보디스플레이
공학과 (Post-Doc.)
한양대학교 융합전자공학과
연구조교수



김재훈

1987
1989

1996
1996-1999

1999-2000

2000-2004
2004-현재

서강대학교 물리학과 (학사)
University of Oregon 물리학과
(석사)
서강대학교 물리학과 (박사)
Kent State Univ. Research
Associate
삼성전자 AMLCD 사업부
선임연구원
한림대학교 조교수
한양대학교 융합전자공학부 교수



최이준

1982
1984
1988
1988-1989
1993-1994
2001 Summer
2003-2004
1989-현재

고려대학교 화학과 (학사)
고려대학교 화학과 (석사)
고려대학교 화학과 (박사)
Case Western Reserve Univ. (Post-Doc.)
Queensland Univ. Research Officer
Kent State Univ. Visiting Scholar
North Carolina Univ. Visiting Scholar
금오공과대학교 화학소재융합공학부 교수

판형(discotic), 굽은-핵형(bent-core) 등으로 다양한 구조의 메소젠이 개발되고 있다.⁹ LCD에서는 실온에서 액정상을 형성하는 액정혼합물이 두 개의 유리 기판 사이에 삽입되어 있다. 앞서 서술한 바와같이 만일 LCD의 성능을 향상시키기 위하여 액정물질을 광학적 코팅용으로 사용하려 한다면, cell 외부에서도 정상적으로 사용될 수 있도록 안정한 재료가 필요하다. 액정성 고분자가 이러한 용도로 적절하게 사용될 수 있다. 액정성 고분자에는 측쇄형(side-chain)과 주쇄형(main-chain)의 두 가지 부류가 있다.

주쇄형의 경우 Vectran 등으로 주로 초강력 섬유로 활용되고 있다. 반면 측쇄형의 경우가 이러한 광학적 코팅 용도로 주로 사용되는데, 그 이유는 고분자 주사슬이 가장 안정한 형태(stable conformation)를 이루려는 경향과 결사슬에 있는 메소젠이 배향하려는 경향이 어느 정도 독립적이게 분자구조를 설계할 수 있기 때문이다. 더불어 용해도 측면에서도 결사슬형이 주사슬형보다 유리하다. 물론 액정 고분자는 액정 화합물과 마찬가지로 복굴절성을 보이는 광학적 이방성을 나타낸다. 그러나 액정 고분자는 액정 화합물에 비해 상대적으로 훨씬 더 높은 회전점성도를 갖는다. 이로 인해 대면적 배향에 적용하기 어렵다.

1996년 Broer 등은 이에 대한 해결책으로써 반응성 액정(reactive liquid crystals)의 광중합 및 광가교를 제안하였다.¹⁰ 최근에는 이러한 반응성 액정을 반응성 메소젠(reactive mesogens, RM)이라 부르고 있다.¹¹⁻¹⁶ 화학적으로 RM이란 메조젠성 분자의 말단에 광 혹은 열에 반응하는 작용기를 갖는 물질, 즉 메소젠성 비닐 단량체의 관용적 명칭이다. 재료적으로 RM은 복굴절 특성을 가지면서 얇게 코팅이 가능하여 광학 필름용 등으로 활용이 가능한 광반응성 액정 전구체이다. 그러므로 RM을 이용하는 공정은 액정성 모노머의 특성에 기인하여 기판 위에 균일한 코팅성과 배향성을 확보할 수 있으며, 반응기를 통해 광중합하게 되면 균일한 배향을 유지하면서 고분자 network를 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 이와 같이 형성된 대면적의 액정 고분자 필름은 가교된 박막 형태를 가지고 있기 때문에 액정이 가지는 광학 이방성이나

유전율 등의 특성을 매우 안정하게 유지한다. 이처럼 RM은 용해도가 우수하여 코팅 후 광가교 반응 등의 공정을 통하여 쉽게 박막을 형성할 수 있기 때문에, 기능성 광학 필름, 적층된 박막 등 다양한 응용분야에 활용이 가능하다. 또한 중합하기 전의 RM은 저분자량 화합물이기 때문에 다른 물질(액정, 배향막, 절연막 등)에 혼합하여 복합계 형성이 용이하므로, 전기 광학 소자를 구성하고 있는 각 박막의 기능 강화 및 다른 기능을 부여할 수 있어 소자의 성능 향상에도 매우 중요한 역할을 할 수 있다. 본 고에서는 이러한 RM의 기본 특성과 응용 기술에 대해 알아본다.

2. RM의 화학적 연구개발 배경

RM의 기본적인 구조는 그림 2에 나타난 바와 같이 전형적인 막대형 액정 물질과 마찬가지로 메소젠기를 core group으로 지니며, UV light에 반응할 수 있는 반응기(전형적인 예로써, acrylate)를 1개 내지 2개를 포함하고 있다.

이처럼 말단에 acrylate 반응기를 갖고 있는 RM에 적정 파장대의 UV를 조사하게 되면 다음 그림 3과 같이 광중합(photopolymerization)을 통해 광학적 이방성의 고정상을 형성하게 된다.

일반적으로 이러한 RM 물질은 유기 용매에 녹여, LCD 내의 다른 종류의 막 코팅에 사용되는 장비를 이용하여 용이한 방법으로 코팅이 가능하다. 코팅된 RMS(reactive mesogen solution)을 열처리 공정을 통해 유기 용매를 증발시키고 그 위에 UV를 노광하여 줌으로써 필름 제작이 가능하다.

메소상을 배향된 그물구조(network)를 만드는데 이용하려는 아이디어는 놀랍게도 지금으로부터 무려 약 50년 전인 1960년대 중반부터 시작되었다.^{17,18} 그러나, 실질적인 액정성 경화물(liquid crystalline thermosets, LCT)은 그 후 약 10년이 지난 1973년에 Strzelecki 등에 의하여 최초로 합성·보고되었다.¹⁹⁻²² 이 연구에서는 diacrylate Schiff base 모노머를 액정 상태에서 열적으로 부가중합시켰다. 비슷한 시기에 Blumstein도 그림4에 보여준 diacrylate Schiff base 메소

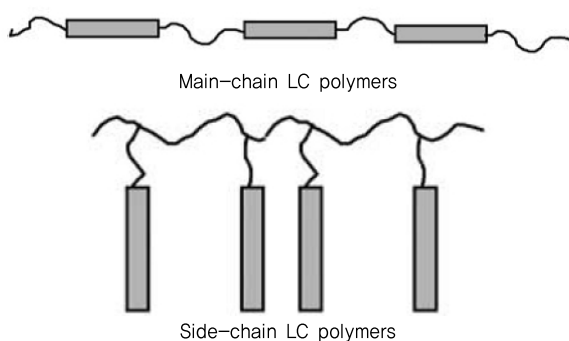


그림 1. 주쇄형(main-chain) 및 측쇄형(side-chain) 액정고분자.

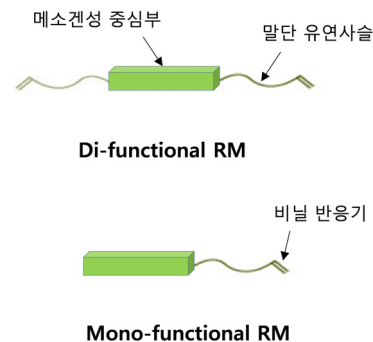


그림 2. RM의 화학적 구조 모식도.

겐의 중합반응에 대하여 경쟁적인 연구를 수행하였다.^{23,24}

이러한 LC network에 대한 초기의 연구 수행 이후 학계 및 산업계의 연구자들에 의하여 이 주제에 대한 상당수의 연구 개발이 지속되었다.²⁵ 그러다가 1980년대 중반에 Celanese 사가 비등방성, 열경화성 아세틸렌 말단기를 갖는 메소겐과 그 LCT에 대한 몇 편의 특허를 출원하면서부터 이에 대한 연구가 다시 활기를 띄게 되었다. 이 특허에서 사용된 diacrylate 메소겐은 그림 5에 나타난 바와 같이 diester 계열로 오늘날 사용되고 있는 RM의 효시라 할 수 있겠다.²⁶⁻²⁹ 이 특허에서는 열분해전까지 액정상을 유지하는 LCT의 강한 복굴절성이 보고되었으나 더 이상의 자세한 전자/광학적 특성은 언급되지 않았다.

이후 Broer 등은 대면적 배향을 얻기 위한 한가지 방법으로서 에스테르 반응성 액정(reactive liquid crystals)의 현장-적용(*in situ*) 광중합 및 광가교를 제안하였다.³⁰⁻³⁸ 이 공정은 매우 얇게 입혀진 고분자 배향막의 러빙된 표면 위에 소량의 라디칼 광개시제와 액정의 혼합물을 용융시키거나 또는 그러한 혼합물의 용액을 코팅하는 방식이다(예: 스핀 코팅). 이때 액정 단량체를 사용하므로 상대적인 점도가 중합체에 비해 낮아 모노 도메인 배향을 대면적에 걸쳐 용이하게 얻을

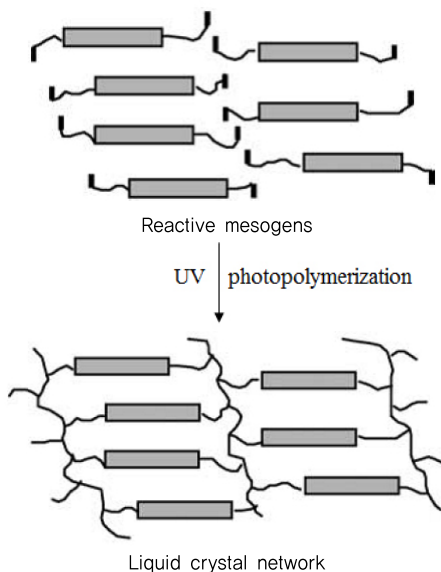


그림 3. UV 조사에 의한 RM의 가교화.³⁰⁻³⁸

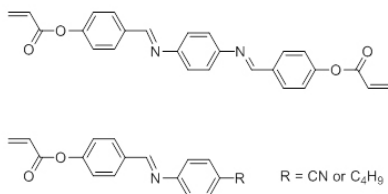


그림 4. Acrylate 말단기를 갖는 Schiff 염기 메소겐.

수 있었다. 이때 모노머의 비등방성 광학 특성을 안정화시키기 위해 네마틱상을 배향시킨 후, 빠르게 UV를 조사시켜 광중합반응을 개시시킴으로써 광경화를 시작한다. 두 개 이상의 작용기를 가진 단량체를 사용하면 더 조밀하게 가교 결합된 네트워크가 광경화에 의해 생성된다. 즉 액정단량체의 반응기의 수(functionality)를 조절함으로써 얻어지는 열경화성 액정고분자의 가교 밀도를 조절할 수 있다.

동일 연구진은 그림 6에 나타난 diacrylate 액정 단량체를 광중합시 얻어지는 가교 밀도가 높은 LCT의 제조에 대한 일련의 연구결과를 보고하였다. 이 연구에서는 rubbed polyimide layer와 같이 표면 처리된 기질을 사용하여 acrylate 액정단량체의 액정상을 선배향 시킨후 광중합시켰다.

이 연구에서는 알킬 유연격자의 길이와 방향족고리의 치환기 종류의 변화에 따른 여러 액정 단량체의 특성변화에 대하여 조사하였다.³³⁻³⁸ 결과로써 $n \geq 6$ 일 경우 네마틱 및 스멕틱 C(S_C) 액정상의 거동을 보였으며, $n \leq 5$ 일 경우 오직 네마틱 상만을 나타내었다. 또한, 중앙의 벤젠 고리에 methyl기가 치환된 구조에서는, 가열 및 냉각시 모두 네마틱 상만을 나타내었다. 이는 methyl기가 메소겐의 길이대 축비를 감소시켜 모노머의 분자질서도를 감소시키기 때문이다. 광중합은 라디칼 광개시제인 *a,a*-dimethoxydeoxybenzoin을 사용하여 개시하였다. 이때 액정 단량체에 2%의 광개시제를 첨가하여주면 아주 약간의 전이온도의 감소만 발생할 뿐 메소겐 자체의 LC 특성에는 거의 영향을 미치지 않았다.

Diacrylate 단량체는 액정상 내에서 빠르게 광중합을 일으키는 것으로 알려져 있다. DSC 실험을 통하여 액정 diacrylate의 중합속도가 계산되었으며, 이중결합의 전환율에 대하여 도시되었다. 이때 중합 곡선은 그림 7에 도식적으

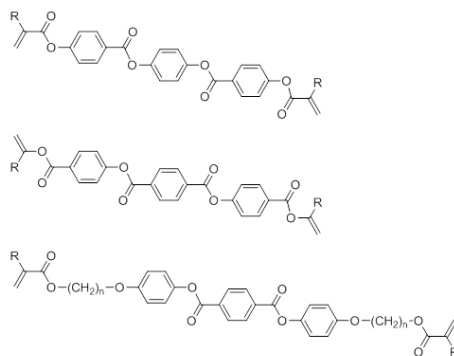


그림 5. 에스테르 연결기를 갖는 막대형 diacrylate 메소겐.

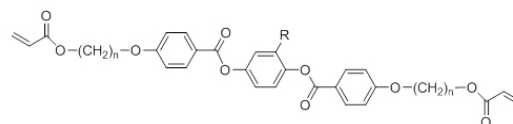


그림 6. 선배향시킨후 광중합시킨 대표적인 diacrylate 액정 단량체의 구조.

로 나타낸 형태를 보였다.

이 그림에서 최대 중합 속도는 이중 결합의 전환율이 약 20% 정도에서 발생하였다. 전환율이 이보다 큰 경우, 유리화(vitrification)가 발생하게 되어 미반응 acrylate기의 유동성이 급격히 격감하게 된다. 계속해서 전환율 80%까지 이동도가 감소되므로 중합속도는 영으로 근접된다.

또한 이들 diacrylate 단량체와 LCT의 배향 매개변수가 굴절률 및 이색성 기법을 통해서 결정되었다.^{33,34} 이때 (i) 유연 사슬의 길이, (ii) 중앙 고리에 있는 치환기, (iii) 모노머의 초기 order parameter가 최종 네트워크에서 분자의 배향성에 미치는 효과가 조사되었다.³⁴ 그림 8에는 배향된 matrix에 있는 비 중합된 dye guest의 굴절률로부터 얻은 질서도 매개변수 $[P_2]_n$ 와 UV-VIS 이색성도 $[P_2]_G$ 를 격자 길이(X)의 함수로써 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 격자길이(X)가 6보다 클 때부터 격자의 길이가 길어질수록 배향 매개변수가 약간만 감소하였다.

2000년대 초에 광전자 산업에 활용을 위한 광경화 코팅용

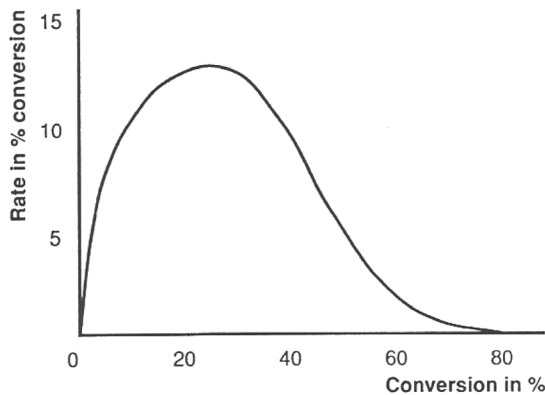


그림 7. 120 °C에서 이중결합의 전환율과 중합속도와의 함수관계.³⁵

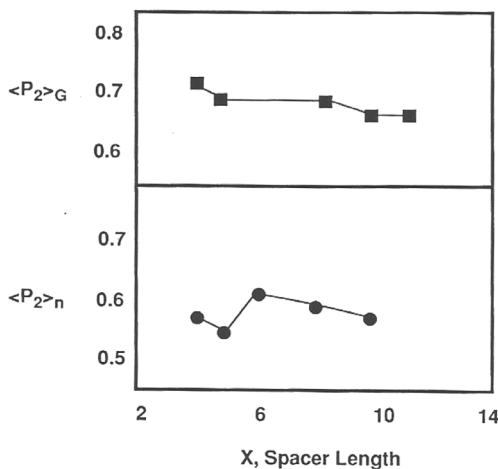


그림 8. 굴절률과 UV-Vis dichroism으로 얻어진 LCT의 질서 매개변수와 유연격자의 길이(X)간의 함수관계에 대한 그래프. 초기 모노머의 배향 매개변수는 ~ 0.58 이다.³⁴

으로 di- 및 mono-acrylate 네마틱 화합물이 보고되었다(그림 9).³⁹ 이들 분자들은 ester 연결기를 갖고 있으며 115~155 °C에서 네마틱상을 나타낸다.

그림 10에는 그림 9에 보여준 diacrylate 화합물을 용융 상태에서 배향시킨 후 복굴절성을 온도의 함수로 나타낸 그래프를 나타내었다. 이 그림에서 단량체의 복굴절성은 온도 변화에 따라 크게 변화되지만 120 °C로 광가교시킨 재료의 복굴절성은 온도 변화에 무관하게 거의 일정하게 관찰되는 것을 알 수 있다.

열적 개시 공정에 비해 광개시 공정의 이점은 가장 최적의 상과 분자 질서도의 선택을 가능하게 하도록 중합 온도의 선택이 자유롭다는 점이다.⁴⁰ 이 공정의 또 다른 이점은 복잡한 분자 구조의 선택적 가교가 가능하게 한다는 것이다. 표면 방향자의 경사 각도를 변경할 때 코팅 두께 함수로서 얻어지는 복잡한 구조는 광경화 공정에 의해 안정화될 수 있다. 이러한

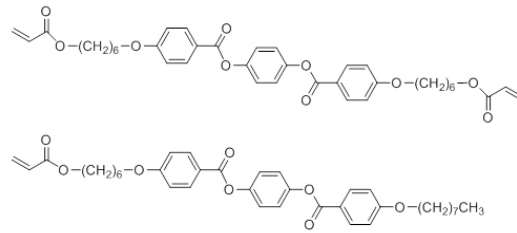


그림 9. 대표적인 네마틱 di- 및 mono-acrylate 단량체의 구조의 예.

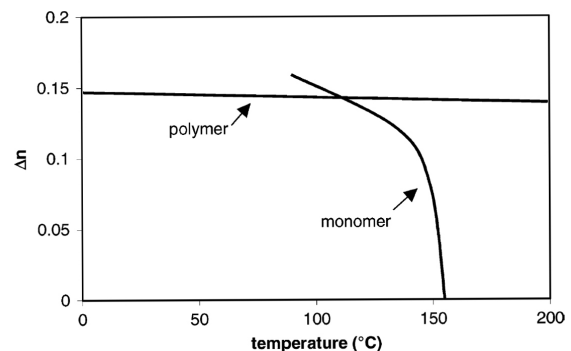


그림 10. 120 °C에서 광가교 전후에 측정된 네마틱 diacrylate 단량체의 복굴절성과 온도간의 함수관계에 대한 그래프.³⁹

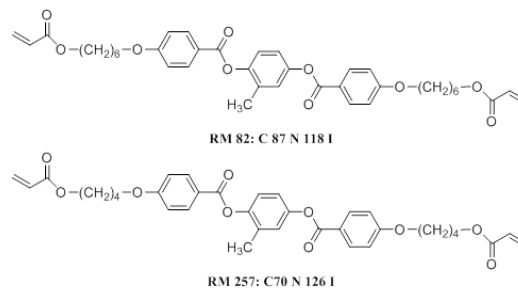


그림 11. RM 82 및 RM 257의 구조 및 전이온도.

방식으로 LCD의 시야각 의존성의 개선을 위한 광학적 코팅이 이루어졌다.⁴¹ 물론, 이 당시에는 액정 모노머에 초점을 맞춘 RM이라는 용어보다는 액정 경화물에 초점을 맞추어 LCT라는 용어가 사용되었다. 그리고 이러한 비등방성 배향성 그물 구조(LCT)에 대한 활용 가능 분야로서 반도체 봉지(electronic packaging)용 박막 등이 검토되는 정도였다.²⁵

한편, RM(반응성 메소겐)이라는 용어는 2000년대에 와서 Merck사가 특허에서 사용하기 시작하였으며,⁴² 그 전에는 앞에서 서술한 바와 같이 중합가능성 액정화합물(또는 polymerizable LC compound)이나 반응성 액정화합물(Reactive LC compound) 등으로 불렸다.²⁵ RM의 예으로써 가장 대표적으로 알려진 구조는 Merck사의 RM 257이다.

초기 RM 257은 분자구조 및 광학적 비등방성을 보이는 고분자 입자의 제조 등에 주로 활용되기도 하였다.⁴³ 이때 RM의 일반식은 그림 12와 같았다.

그림 12에서 Z⁰는 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, C≡C-, CH=CH- 및 단일결합 등이다. P⁰는 acryl 및 methacryl, acrylamide등과 같은 중합가능 반응기이다. L은 F, Cl, CN이나 할로젠화 알킬, 알콕시, 알콕시카르보닐기 등이다. 이때 r = 0, 1~4사이의 정수이다. 또한 x와 y는 개별적으로 0이거나, 1에서 12사이의 정수이다. z는 0 또는 1이며, z가 0일 경우 x 및 y는 당연히 0이 된다.

3. 반응성 메소겐의 응용

최근 RM을 이용한 다양한 응용 분야가 제안되고 있는데 크게 나누어 고분자 광학 필름이나 디스플레이 내부의 in-cell 필름, 소재 복합체를 이용한 전기 광학 소자에서의 응용으로 나누어 볼 수 있다. 본 장에서는 RM의 이러한 응용

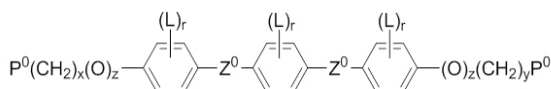


그림 12. 특허에 나타난 RM의 기본식.⁴³

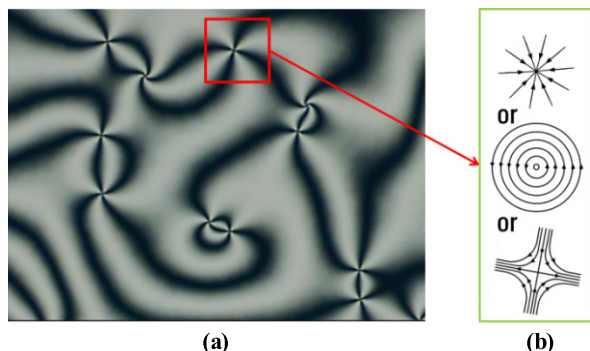


그림 13. (a) 무배향 액정의 편광 현미경 사진, (b) 결점(defect)에서의 액정 분자 배열 방향 모식도.

분야에 대하여 알아보려고 한다.

3.1 유기분자 정렬 시각화

유기분자의 정렬 방향을 알아보기 위해서는 현미경 등을 이용한 광학적 방법이나 XRD(X-ray diffraction) 등을 이용한 간접적인 방법이 대부분이다. 그러나 이러한 방법은 고가의 장비가 필요하며, 측정법이 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한 편광 현미경을 통한 사진을 이용할 경우 그림 13에서 보는 바와 같이 실제 액정 분자의 배열이 다르게 나타나더라도 동일한 현미경 사진을 얻게 되어 구분이 불가능하다.

이 경우 RM을 이용하면 쉽게 확인이 가능하다.⁴⁴ 우선 RM을 수직 배향막에 혼합한 후 ITO 기판 위에 코팅하고, 두 개의 기판을 합착하여 액정 셀을 제작한다. 셀에 전압을 인가한 후 UV를 조사하게 되면 액정 분자를 따라 배향된 RM이 중합하여 배향 상태를 유지하면서 경화되게 된다. 이후 상판을 제거하고 액정을 씻어내게 되면, 고분자화된 RM을 관찰할 수 있다.

그림 15a는 UV 경화 후 상판을 제거하기 전 현미경으로 관찰한 광학조직(optical texture)이다. 그림 13에서와는 달리 3가지의 액정 배열 상태를 직접적으로 확인할 수 있다. 또한 상판 및 액정을 제거한 후 기판의 SEM 및 AFM 사진을

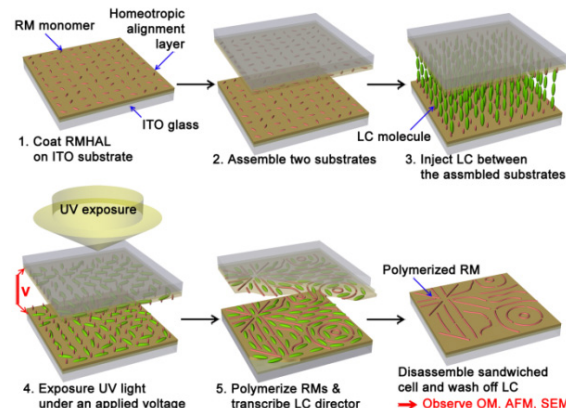


그림 14. 액정 분자 방향자의 시각화를 위한 공정 모식도.

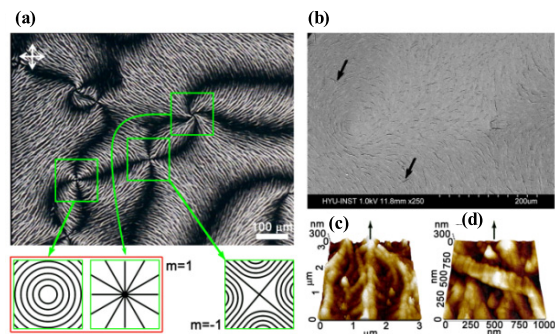


그림 15. (a) RM 경화후의 현미경 사진, (b) 배향막 표면의 SEM 사진, (c, d) 화살표 부분에서의 AFM 사진.

보면 고분자화된 RM이 기판 위에 액정 분자의 배열 방향을 따라 정렬하고 있음을 확인할 수 있다. 이 방법을 이용하게 되면 광학적으로 동일한 특성을 나타내는 유기 분자의 정렬도 쉽게 구분하는 것이 가능하므로, 유기 분자 정렬 제어를 위한 연구에 널리 활용이 가능하다.

3.2 In-Cell 광학 부품

In-cell 광학 부품이란 LCD, OLED의 외부에 부착하여 사용하는 편광판, 위상지연판 등을 셀 내부에 박막 형태로 제작한 것을 말하는 것으로, 보다 얇은 디스플레이의 제작 및 비용 절감이 가능하며, 필름 두께로 인한 시차(parallax)를 줄일 수 있고, 플렉서블 디스플레이에 적용하였을 경우 여러 장의 필름을 겹쳐 사용하게 되었을 때 발생하는 문제점을 해결할 수 있는 매우 유용한 기술이다. 본 장에서는 휘도 및 시야각 조절을 위한 위상 지연판과 3D 디스플레이에 활용 가능한 패턴된 위상 지연판에 관하여 소개하고자 한다.

3.2.1 내부(In-Cell) 위상지연판

LCD의 경우 액정 분자의 거동에 따라 복굴절 변화로 인하여 위상 지연이 발생하게 되고, 이를 이용하여 디스플레이를 구현하게 된다. 이 때 위상지연 값은 보는 각도에 따라 달라지게 되므로 광시야각 특성을 확보하기 위해서는 위상지연판을 이용하여 시야각을 보상해 주어야 한다.

현재의 위상지연판의 경우 고분자 필름을 사용하는데 이를 내부 위상지연판을 사용하게 되면 앞에서 소개한 바와 같

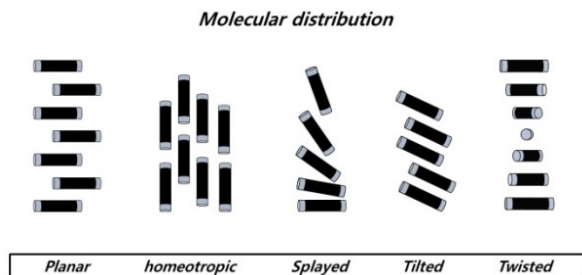


그림 16. 다양한 형태의 RM 배열.

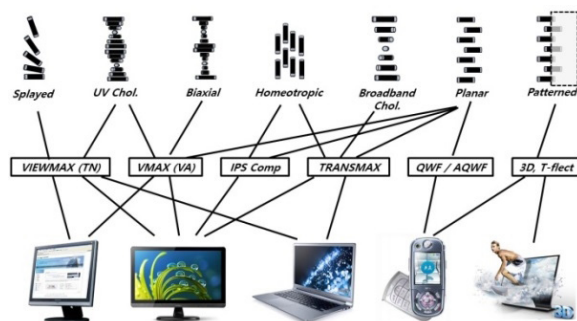


그림 17. 다양한 위상지연판의 응용.

이 다양한 장점을 얻을 수 있다. 이 때 사용되는 액정의 경우 막대 모양의 calamitic 액정이나 디스크 타입의 액정이 모두 사용될 수 있으며, 중합을 위한 작용기로는 주로 아크릴 계가 사용되고 있다. RM은 그 종류나 배향막의 배향 특성에 따라 다양한 배열 상태를 얻을 수 있으며 이를 그림 16에 나타내었다. 이렇게 제작된 in-cell 위상지연판은 각 액정 모드 별로 필요에 따라 적용이 가능하며(그림 17), LCD의 영상 품질을 향상시키는데 매우 유용하다.

3.2.2 패턴된 내부(In-Cell) 위상지연판

3D 디스플레이를 구현하기 위한 다양한 방법 중 인간의 좌우 양안에 다른 영상을 보이게 하는 스테레오스코픽(stereoscopic) 기법을 구현하기 위해서는 디스플레이 외부에 미세 패턴된 위상지연판이나 미세 패턴된 편광판을 사용해야 한다. 그러나 이 경우 유리 기판, 필름 두께 등으로 인하여 시차가 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제는 내부 위상지연층을 이용하면 해결할 수 있다.

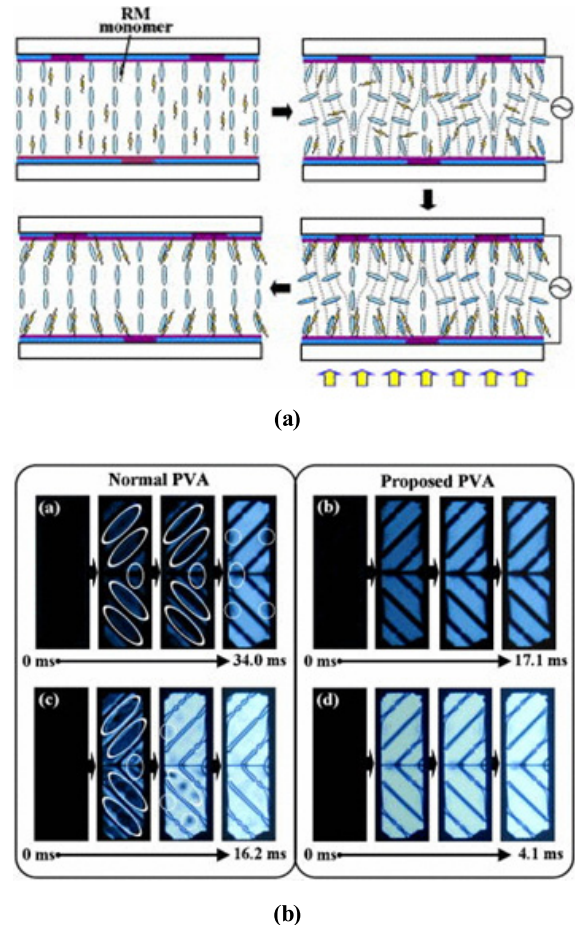


그림 18. (a) RM, 액정 복합계를 적용한 PVA 셀 제작 공정 모식도, (b) 일반 PVA와 RM이 적용된 PVA 모드의 스위칭 시의 편광 현미경 사진 및 응답속도 특성.

패턴된 위상지연판은 다양한 방법을 이용하여 제작이 가능한데 RM은 이를 위한 매우 유용한 물질이다. RM은 액정 특성을 가지고 있기 때문에 온도에 따라 복굴절 값이 변화하며 상전이 온도 이상에서는 액체상을 나타내게 되어 복굴절 특성을 잃게 된다. 따라서 설계한 복굴절 값을 나타내는 온도에서 UV를 이용하여 광중합할 경우 위상지연 값을 고정시킬 수 있으며, photomask를 이용하여 위치별로 다른 위상지연 값을 가지는 패턴된 위상지연판을 제작할 수 있다.⁴⁵

3.3 반응성 메소겐을 이용한 디스플레이

최근 RM을 이용하여 액정의 배향을 제어하거나 안정화시키는 연구가 진행되고 있고, 이는 액정 디스플레이의 특성을 향상시키거나 새로운 액정 모드를 구현하는데 응용되고 있다. 본 장에서는 RM을 이용하여 LCD의 특성 향상, 새로운 액정 모드 연구에 대한 소개를 하고자 한다.

3.3.1 PVA 모드의 디스플레이 특성 향상 연구

국내의 서울대 연구진에서는 RM과 액정 혼합물을 PVA 모드에 적용하여 디스플레이 특성 향상에 대한 연구를 진행하였다.⁴⁶ 음의 유전율 이방성을 가지는 액정에 RM을 섞은 혼합물을 PVA 셀에 주입하고, 전압을 인가한 상태에서 UV를 조사하여 RM을 광중합시켰다. 초기의 RM은 액정 분자의 배향을 따라 수직 방향으로 정렬하고 있으며, 전압을 인가하였을 때 액정 분자의 방향자가 회전하게 되면 RM도 따라서 회전하게 된다. 이 때 UV를 조사하게 되면 RM은 기판 쪽으로 이동하면서 중합하게 되어 기질 표면에서 고분자 네트워크를 형성하게 된다. 결과적으로 고분자 네트워크는 표면에서 선경사각(pretilt angle)을 형성하게 되어 전압을 제거하여도 표면에 존재하는 액정 분자가 배향 방향을 기억하게 된다(그림 18). 선경사각은 RM의 농도, 인가 전압, 광 조사량 등을 조사함으로써 조절이 가능하며, 도메인 별로 형성되어진 기억된 선경사각으로 인하여 문턱 전압이 낮아지고 빠른 응답속도 특성을 구현할 수 있다.

국내의 한양대 연구진에서는 RM을 배향물질에 혼합한 복합계를 이용한 PVA 모드에서 응답속도 개선에 대한 연구를 진행하였다.⁴⁷ 패턴된 전극 위에 RM, 수직 배향막 복합계를 코팅한 후 셀을 합착하고, 음의 유전율 이방성을 가지는 액정을 주입하여 셀을 제작하였다. 이 때 배향막 표면의 RM 분자들은 액정 분자들의 배열을 따라 수직으로 배열하고 있으며, 외부에서 전압을 인가하였을 때 액정 분자의 움직임에 따라 RM 분자도 따라서 배열하게 된다. 이 상태에서 UV를 조사하게 되면 배열 상태를 그대로 유지한 채로 중합하여 광경화 된다. 결과적으로 인가한 전압을 제거하여도 가교된 RM 분자는 액정의 배향 방향을 기억하게 되어 셀의 전 영역에서 선경사각을 가지게 되어 고전압을 인가하여도 분자의

재배열 과정을 거치지 않아 빠른 응답속도를 구현할 수 있게 된다. 또한 미반응 RM 단분자, 중합된 RM 들이 배향막 표면에만 존재하고 액정층에는 없기 때문에 잔류 RM으로 인하여 발생하는 문제점을 막을 수 있다는 장점을 가진다.

이 연구 결과를 이용하면 배향막 표면에서 선경사각을 조절할 수 있기 때문에 픽셀 내부에 영역별로 다른 선경사각을 형성하면 PVA모드의 측면 시야각을 개선할 수 있다는 장점이 있다.⁴⁸ 더욱이 PVA 모드의 한 픽셀 내부에서 인가한 전

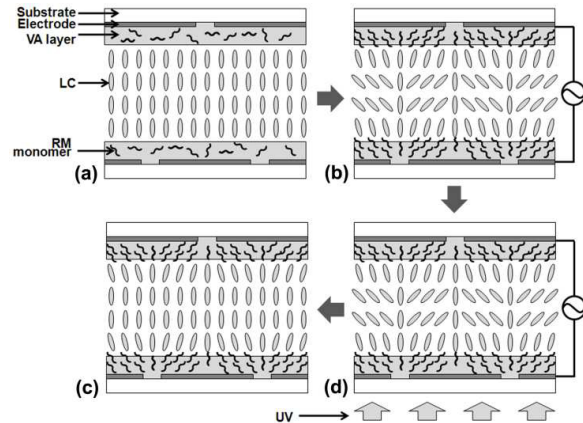
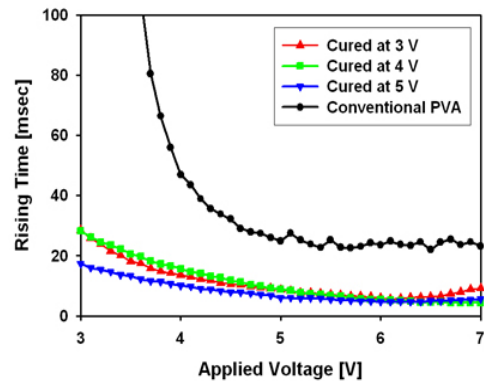
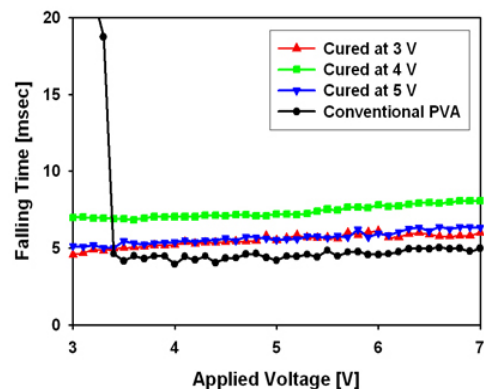


그림 19. 수직배향막, RM 복합계를 적용한 PVA 셀 제작 공정 모식도.



(a)



(b)

그림 20. RM이 적용된 PVA 모드의 응답속도 특성.

압을 달리하면서 UV를 조사하여 다른 선경사각을 형성하는 8-domain을 구현하여 측면 시야각을 크게 개선할 수 있었다 (그림 21, 22).

PVA 모드뿐만 아니라 패턴된 전극을 가지고 있지 않은 VA 모드에도 적용이 가능하였다. 러빙하지 않은 VA 모드용 셀에서는 스위칭시 움직이는 방향이 정해져 있지 않기 때문에 2단계에 걸쳐 배향이 안정화 되므로 응답속도가 매우 느려 디스플레이에 적용이 어렵다. 그러나 위의 연구 결과를 적용하면 빠른 응답속도를 확보할 수 있으며, 픽셀에 슬릿 영역이 없어 개구율이 높으며, 따라서 높은 휘도 특성을 확보할 수 있다는 장점을 가진다.⁴⁹

3.3.2 IPS/FFS 모드의 응답속도 향상 연구

앞 장에서 살펴본 바와 같이 RM을 이용하면 액정 혹은 유기 분자의 배향을 제어할 수 있다. 유기 분자의 배향 특성은 방향과 크기로 나눌 수 있는데, 앞의 결과는 배향의 방향을

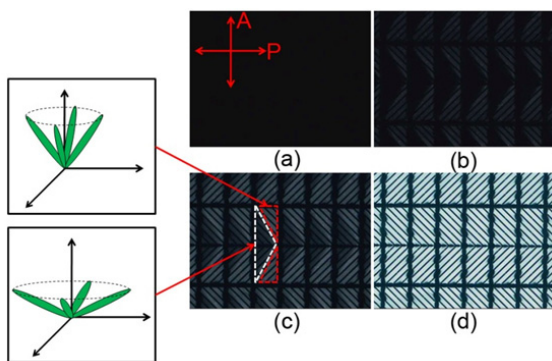


그림 21. (a) 0 V, (b) 3.2 V, (c) 4.5 V, (d) 10 V를 인가하였을 때의 현미경 사진. 왼쪽의 상자는 각 위치에서의 액정 분자 배열 모식도.

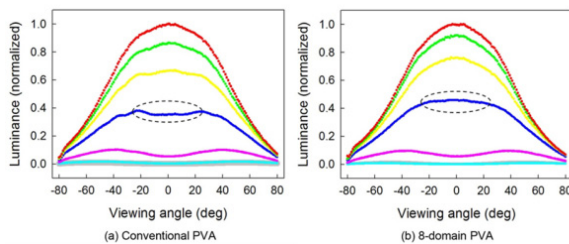


그림 22. 4-, 8-도메인 PVA 시야각 특성.

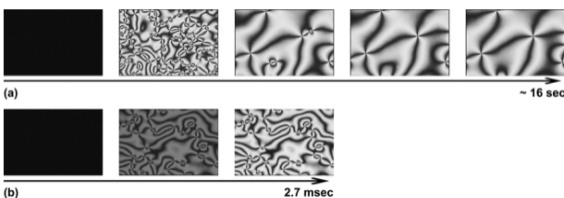


그림 23. 시간 변화에 따른 일반 VA 모드와 RM이 적용된 VA 모드의 스위칭 시 현미경 사진.

조절 한 결과이다. RM과 수평 배향막 복합계를 사용하면 표면 고정 에너지, 즉 배향의 크기를 조절 할 수 있다. 수평 배향막에 RM을 혼합한 배향 물질을 IPS 혹은 FFS 모드에 적용할 경우 방위각 표면 고정 에너지(azimuthal surface anchoring energy)의 크기를 향상시킬 수 있다.⁵⁰

그림 25는 배향막에 혼합하는 RM의 농도를 변화시켰을 때 방위각 표면 고정 에너지를 나타낸 것이다. 농도가 높아질수록 에너지는 커지게 되고, 높은 표면 고정 에너지는 응답속도 특성을 향상시킬 수 있다.

그림 26은 RM 복합계를 사용한 FFS 셀의 응답속도 특성이다. 일반적인 FFS 모드에 비하여 인가 전압 전 영역에서 rising time과 falling time 모두가 향상된 것을 볼 수 있다.

3.3.3 새로운 액정 모드 연구

RM을 이용한 PVA 모드의 경우 고 대비비, 고속 응답속도의 특성을 보이고 있으나, 전압을 인가하였을 때 액정 분자의

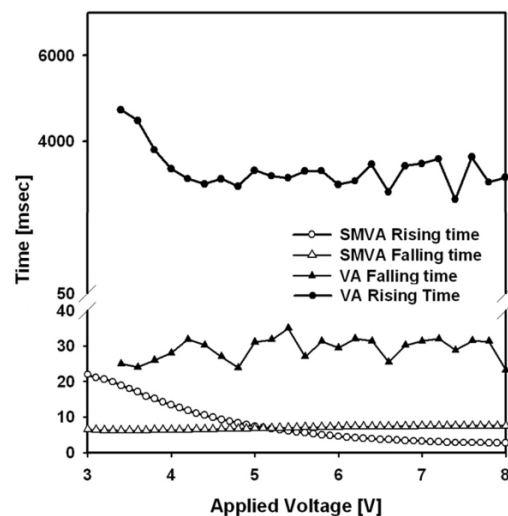


그림 24. 일반 VA 모드와 RM이 적용된 VA 모드의 응답속도 특성.

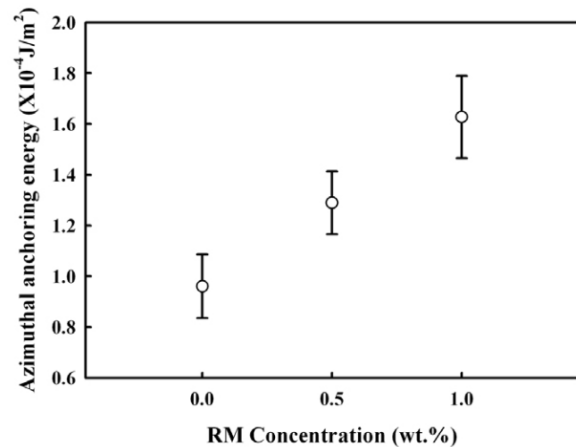


그림 25. 수평 배향막에 혼합한 RM 농도에 따른 표면 고정 에너지.

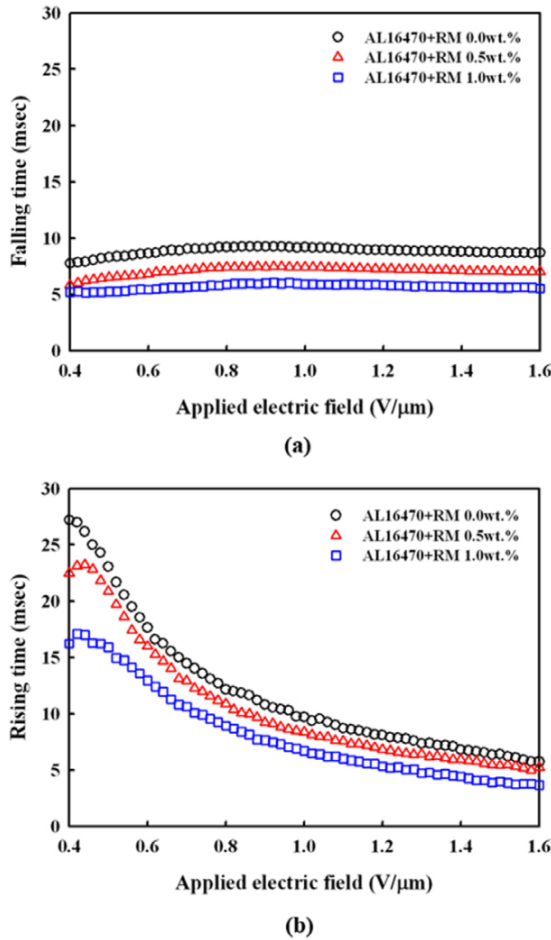


그림 26. RM 농도에 따른 응답속도 특성.

정렬 방향을 결정하기 위하여 슬릿이 필요한데 이로 인하여 개구율이 감소하여 휘도가 감소할 수 있다는 단점이 있다. 이를 극복한 patternless surface-controlled patterned vertical alignment mode(SC-PVA)가 제안되었다.⁵¹

PVA 모드에서 한 쪽 기판의 슬릿을 제거하면 스위칭 시에 액정 분자는 2-step 거동을 하기 때문에 매우 느린 응답속도를 나타내게 된다. 그러나 RM을 적용하게 되면 액정 분자의 방향자(director)의 방향을 미리 결정하게 되어서 빠른 응답속도 특성을 확보할 수 있다. 또한 한쪽 기판의 슬릿을 제거할 수 있어 고 개구율, 고 휘도 특성을 확보할 수 있다.

4. 맺음말

본 고에서는 RM의 기본 개념과 이를 이용한 응용 연구 분야에 대하여 알아보았다. RM은 액정 상을 가지고 있으면서 UV 조사 등에 의하여 중합하여 고분자화 되며, 액정 상일 때의 배열 및 광학적 특성을 그대로 유지하면서 필름 형태로 제조가 가능하다. 용액상으로 코팅 공정이 가능하여 대면적 제품 제작이 용이하며, 열, 기계적 안정성이 뛰어난 장점을

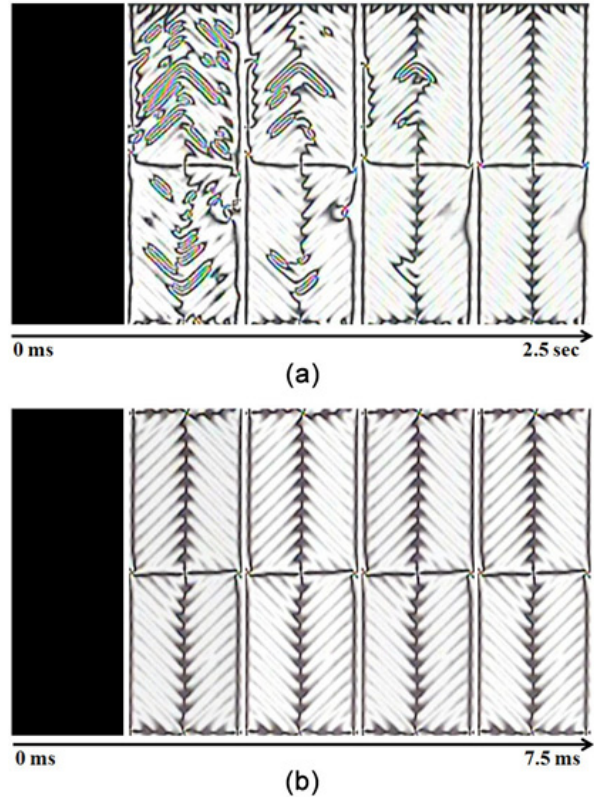


그림 27. (a) 일반적인 patternless PVA 모드와 (b) RM01 적용된 SC-PVA 모드의 시간 변화에 따른 스위칭의 현미경 사진.

가지고 있다. 또한 디스플레이에서 기능성 박막으로 적용할 수 있으며, 소자 내부의 각 박막 층에 혼합하여 새로운 기능을 부여하거나 박막 층의 특성을 향상시키는 역할을 하기도 매우 유용한 물질이라 할 수 있다. RM에 대한 연구는 물리, 화학, 고분자공학, 전자공학 등 다양한 분야에서 개별적, 융합적으로 진행되고 있으며, 향후 다양한 유기전자광학 소자에도 매우 유용하게 적용이 가능할 것이라 예견된다.

참고문헌

1. J. Schirmer and T. Schmidt-Kaier, *Opt. Commun.*, **176**, 313 (2000).
2. J. Lbu, D. J. Broer, R.T. Wegh, E. Peeters, and B. M. I. van der Zande, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **429**, 77 (2005).
3. S. Hwang, Y. Lim, M. Lee, S. Lee, G. Lee, H. Kang, K. Kim, and H. Choi, *Cur. Appl. Phys.*, **7**, 690 (2007).
4. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polymer*, **35**, 493 (2011).
5. M. Oh-e and K. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3895 (1995).
6. S. H. Lee, S. L. Lee, and H. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2881 (1998).
7. I. H. Yu, I. S. Song, J. Y. Lee, and S. H. Lee, *J. Phys. D*, **38**, 2367 (2006).
8. K. H. Kim, K. Lee, S. B. Park, J. K. Song, S. N. Kim, and J. H.

- Souk, *Proceeding of the 18th international Display Research Conference Asia Display*, 383 (1998).
9. E.-J. Choi, T.-J. Park, H.-K. Kim, J.-H. Lee, and H. Lee, *Poly Sci. Tech.*, **25**, 214 (2014).
 10. D. J. Broer, J. P. Fouassier, and J. F. Rabek, Editors, in *Radiation Curing in Polymer Chemistry and Technology, -Polymerisation Mechanisms*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 3, Chapter 12 (1996).
 11. M. H. Lee, *Information Display*, **10**, 2 (2009).
 12. Z. Suna, A. Qina, Z. Chena, and Y. Wanga, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
 13. A. Y.-G. Fuh, C.-K. Liu, K.-T. Cheng, C.-L. Ting, C.-C. Chen, P. C.-P. Cha, and H.-K. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 161104 (2009).
 14. D. Coates, O. Parri, M. Verrall, K. Slaney, and S. Marden, *Macromol. Symp.*, **134**, 59 (2000).
 15. L. H. Wu, S. Luo, C. S. Hsu, and S. T. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5899 (2000).
 16. F. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **37**, 5321 (1996).
 17. J. Herz, F. Reiss-Husson, P. Rempp, and V. Luzzati, *J. Polym. Sci., Part C*, 1275 (1963).
 18. A. Blumstein, R. B. Blumstein, and T. H. Vanderspurt, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 236 (1969).
 19. L. Strzelecki and L. Liebert, *Bull. Soc. Chem. (France)*, **597** (1973).
 20. L. Liebert and L. Strzelecki, *Bull. Soc. Chem. (France)*, **603** (1973).
 21. L. Strzelecki and L. Liebert, *Bull. Soc. Chem. (France)*, **605** (1973).
 22. Y. Bouligand, P. E. Cladis, L. Liebert, and L. Strzelecki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 233 (1974).
 23. A. Blumstein, Editor, *Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C., Vol. **74** (1978).
 24. L. Chapoy, Editor, *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, London, 1985.
 25. C. C. Barclay and C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 899 (1993).
 26. A. B. Conciatori, E. W. Choe, and G. Farrow, U.S. Pat. 4,440,945 (1984).
 27. A. B. Conciatori, E. W. Choe, and G. Farrow, U.S. Pat. 4,452,993 (1984).
 28. A. B. Conciatori, E. W. Choe, and G. Farrow, U.S. Pat. 4,514,533 (1984).
 29. R. W. Slackman, U.S. Pat. 4,683,327 (1987).
 30. D. J. Broer, H. Finkelmann, and K. Kondo, *Makromolek. Chem.*, **189**, 185 (1988).
 31. D. J. Broer, G. N. Mol, and G. Challa, *Makromolek. Chem.*, **190**, 19 (1989).
 32. D. J. Broer, G. J. Boven, N. Mol, and G. Challa, *Makromolek. Chem.*, **190**, 2255 (1989).
 33. D. J. Broer, R. A. M. Hikmet, and G. Challa, *Makromolek. Chem.*, **3201** (1989).
 34. D. J. Broer, G. N. Mol, and G. Challa, *Makromolek. Chem.*, **192**, 59 (1991).
 35. D. J. Broer, R. G. Mol, and G. Ghalla, *Angew. Makromolek. Chem.*, **183**, 45 (1990).
 36. D. J. Broer and I. Heynerickx, *Macromolecules*, **23**, 2474 (1990).
 37. D. J. Broer and G. N. Mol, *Polym. Engng. Sci.*, **31**, 625 (1991).
 38. R. A. M. Hikmet and D. J. Broer, *Polymer*, **32**, 1627 (1991).
 39. J. Lub, D. J. Broer, and P. van de Witte, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 211 (2002).
 40. R. A. M. Hikmet and J. Lub, *Prog. Pol. Sci.*, **21**, 1165 (1996).
 41. P. van de Witte, J. Van Haaren, J. Tuijtelars, J. Lub, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 748 (1999).
 42. R. Harding, A. L. May, S. Greenfield, J. Lub, C. Doornkamp, and R. WEGH, WO Patent, WO 2005015298 A1 (2005)
 43. L. Ramon-Gimenez, J. H. Wilson, O. L. Parri, M. J. Goulding, R. Kemp, and L. D. Farrand, WO Patent, WO 2012152409 A1 (2012)
 44. Y.-J. Lee, C.-J. Yu, Y.-K. Kim, S. I. Jo, and J.-H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 033106 (2011).
 45. J.-H. Jeong, K.-S. Bae, J.-H. Kim, and C.-J. Yu, *18th International Display Workshops 2011*, p 1579 (2011).
 46. S. G. Kim, S. M. Kim, Y. S. Kim, H. K. Lee, S. H. Lee, G.-D. Lee, J.-J. Lyu, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 261910 (2007).
 47. Y.-J. Lee, Y.-K. Kim, S. I. Jo, J. S. Gwag, C.-J. Yu, and J.-H. Kim, *Opt. Exp.*, **17**, 10298 (2009).
 48. Y.-J. Lee, S. I. Jo, J.-H. Kim, and C.-J. Yu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **49**, 030209 (2010).
 49. Y.-J. Lee, Y.-K. Kim, S. I. Jo, K.-S. Bae, B.-D. Choi, J.-H. Kim, and C.-J. Yu, *Opt. Exp.*, **17**, 23417 (2009).
 50. Y. Kim, Y.-J. Lee, D.-H. Kim, J.-H. Baek, J.-H. Lee, B.-K. Kim, C.-J. Yu, and J.-H. Kim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 485306 (2013).
 51. Y.-J. Lee, Y.-K. Kim, S. I. Jo, A.-R. Yoon, C.-J. Yu, and J.-H. Kim, *16th International Display Workshops 2009*, p 747 (2009).