

분자 확산에 의한 콜레스테릭 액정 필름의 피치 변화

권영진 · 이원주 · 김범경 · 김인선* · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술 연구센터, *아이컴포넌트

(2006년 6월 7일 접수, 2006년 9월 21일 채택)

Pitch Variations in Cholesteric Liquid Crystal Film by Molecular Diffusion

Youngjin Kwon, Wonju Lee, Beomkyung Kim, Insun Kim*, and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display,

Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea

*I-components, Pyongtaek, Gyeonggi-do 451-805, Korea

(Received June 7, 2006; accepted September 21, 2006)

초록 : 콜레스테릭 액정은 주기적인 나선구조 때문에 빛을 선택적으로 반사하는 특성을 보이는데, 반사파장 대역이 넓은 cholesteric liquid crystal (CLC) 필름을 서로 다른 피치를 가지는 두 cyclic siloxane CLC의 열확산이나 저분자 물질에 의한 확산을 이용하여 제조하였다. 확산에 의한 CLC 액정 셀 내에 형성된 다양한 CLC 피치 분포를 SEM으로 관찰하였고, UV/Vis spectrometer를 이용하여 CLC 피치 분포 변화를 조사하였다.

Abstract : Due to their periodic helical structure, cholesteric liquid crystals (CLC) have a unique ability to selectively reflect visible light. CLC films reflecting a broad wavelength band were prepared by inducing a pitch gradient in CLC layers through a diffusion of small molecules and through a thermal mixing of cyclic siloxane CLC molecules with different pitch lengths. Various pitch gradients in the CLC cell were observed using UV/Vis spectrometer and SEM technique.

Keywords : cholesteric liquid crystal, selective reflection, diffusion, pitch variation.

서 론

콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal: CLC)은 네마틱(nematic) 액정에 주기적인 나선구조를 유도하는 카이랄(chiral) 성분의 물질이 더해진 액정혼합물로, 네마틱 액정의 director가 액정 축에 수직으로 꼬여서 돌아가는 나선 구조를 가지고 있다. CLC의 homeotropic, focal conic 등 여러 배열 가운데 나선 축 방향이 기판 표면에 수직으로 균일하게 배열된 planar 구조일 때, 나선의 꼬인 방향과 반복구조의 피치(pitch)에 따라 빛을 선택적으로 반사하는 고유한 특성을 가지고 있다.¹⁻⁶ CLC에 입사하는 빛을 회전 방향이 서로 반대인 두 개의 원편광 빛의 합으로 표시할 때 CLC의 꼬인 구조와 같은 방향의 원편광 빛은 반사되고 반대 방향의 원편광 빛은 투과하는 특성을 가진다. 이때 반사되는 빛의 파장은 Bragg relation에 따라 액정의 평균 굴절률과 CLC 피치(p)의 곱으로 $\lambda = \bar{n} \times p$ 표시되므로, 피치를 다양하게 가지는 CLC를 제조하면 반사되는 빛의 파장 영역이 넓은 필름을 얻을 수 있다.

TFT-LCD의 문제점 중 하나인 휘도향상 문제를 해결하기 위하여 CLC의 선택 반사 특성을 이용하면 빛의 재활용을 통하여 LCD의 휘도를 향상시킬 수 있어 CLC를 사용한 반사형 편광필름 제조

에 많은 관심이 모이고 있다.⁷⁻¹⁸ 반사형 편광필름은 투과되는 편광을 제외한 나머지 빛을 흡수하지 않고 반사하는데, 이때 반사된 빛은 LCD 내부에서 재반사되며 그 편광 특성이 변하여 다시 필름으로 입사될 때 투과하게 되어 휘도가 향상하는 것이다. 하지만 CLC 필름은 피치에 해당하는 특정 파장의 빛만 선택적으로 반사하므로, 반사되는 빛의 파장 영역을 넓혀 가시광 영역 전부를 반사시킬 수 있는 CLC 필름을 제조하는 연구는 빛의 재활용에 의한 LCD 휘도 향상 기술에서 해결해야 하는 문제이다. 본 연구에서는 CLC를 사용하여 제조한 반사형 편광필름 내에 서로 다른 피치를 가지는 CLC들을 형성하여 반사되는 빛의 파장 영역을 넓히는 방법에 대하여 조사하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 독일 Wacker사의 CLC는 낮은 중합도를 갖는 cyclic siloxane에 결사슬로 non-chiral mesogen과 chiral mesogen이 같이 붙어있는 구조이다(Figure 1). Chiral mesogen의 함량에 따라 CLC 피치가 변하여 선택 반사되는 빛의 파장이 변화하는데, chiral mesogen의 함량이 50% 함유된 cyclic siloxane(CLC blue)은 420 nm 파장의 빛을 반사하고 chiral mesogen이 전체의 30%인 cyclic siloxane(CLC red)은 680 nm 빛

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

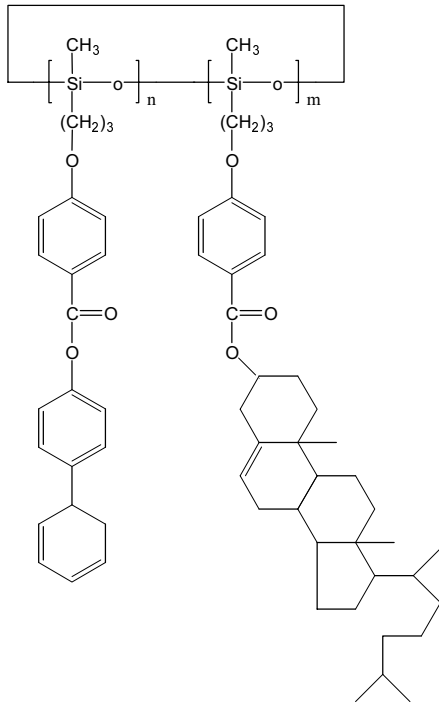


Figure 1. Structure of cyclic siloxane cholesteric liquid crystal.

을 선택적으로 반사하였다. CLC red 또는 CLC blue를 톨루엔에 20 wt% 용액으로 녹여 유리 위에 casting한 후 하루 동안 상온에서 건조하여 용매를 증발시켜 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 focal conic 배열의 CLC 필름을 120 °C에서 slide glass를 덮어 shear force를 가하면 planar 배열이 유도되었다. Planar 구조의 CLC blue와 CLC red 두 필름을 120 °C에서 13.3 μm 유리 간격자를 사용하여 서로 겹쳐 샌드위치 셀(cell)로 제조하였다. 피치 길이가 서로 다른 두 CLC 필름이 겹쳐진 셀은 Mettler FP82HT Hot stage를 사용하여 특정 온도에서 열처리하고 급히 상온으로 급랭시켜 온도 변화에 따른 CLC 분자들의 층간 확산에 대하여 조사하였다. 작은 분자량의 스티렌 분자를 CLC 필름 내에 확산시키는 실험에서는 40% 스티렌이 포함된 unsaturated polyester resin에 hydrogen peroxide을 섞은 용액을 유리 위에 코팅하여 필름을 만든 후 앞에서 제조한 CLC red 필름을 13.3 μm의 간격자를 이용하여 겹쳐 120 °C에서 샌드위치 셀로 제조하였다. 온도, 경화제 등에 따른 선택반사 파장영역의 변화는 Hitachi U-2000 UV/Vis spectrometer를 이용하여 조사하였고, 셀 단면의 CLC 피치를 Leica Stereoscan 440 SEM(scanning electron microscope)를 이용하여 관찰하였으며 cyclic siloxane CLC의 상전이 온도를 알아보기 위해 TA model Q-100 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하였다.

결과 및 토론

CLC는 나선의 꼬인 방향과 반복 구조의 피치에 따라 빛을 선택적으로 반사하는 특성을 가지고 있는데, 선택 반사되는 빛의 파장은 CLC 피치에 비례하므로 피치의 분포를 넓혀서 선택반사의 파

장 대역을 넓힐 수 있다.^{4,9} 본 연구에서는 균일한 피치를 가지고 있는 CLC 필름의 반사파장 대역을 넓히기 위해 피치가 서로 다른 CLC red 필름과 CLC blue 필름을 겹친 후 온도를 올려 두 CLC 분자들의 확산에 의하여 필름 내 CLC 피치의 변화가 일어나도록 유도함으로써 피치의 분포를 넓게 유지하고자 하였다. CLC red 또는 CLC blue를 사용하여 planar 구조를 유도한 필름을 제조한 후 가시광 영역에서의 투과 스펙트럼을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 가시광 영역 대부분의 빛은 반사하지 않고 투과하나, CLC 피치에 액정의 굴절률을 곱한 값과 동일한 파장의 빛은 두 원편광 중 CLC 나선과 같은 방향으로 꼬인 원편광만 선택 반사되어 50%의 투과율을 보이고 있다. 680 nm 파장의 빛을 선택적으로 반사하는 CLC red와 420 nm 빛을 반사하는 CLC blue의 투과 스펙트럼으로부터 평균 굴절률이 약 1.5인 CLC red와 blue의 피치는 Bragg relation에 따라 각각 453 nm와 280 nm임을 알 수 있다. CLC red와 blue를 용액 상에서 1:1로 섞어서 planar 구조의 CLC 필름을 만들었을 때 CLC red와 blue 반사파장의 중간 부분인 540 nm에서 반사피크가 나타나는데 이는 두 CLC가 완전하게 섞이며 두 CLC의 농도 비율에 따라 피치를 변화시킬 수 있는 것을 의미하는 것이다.

초기 반사파장 대역이 80 nm인 CLC red와 CLC blue 필름을 겹친 셀을 100 °C에서 열처리시키며 UV/Vis spectrometer로 반사파장 대역의 변화를 조사하여 Figure 3에 나타내었다. CLC red의 DSC heating 실험에서 콜레스테릭 액정 상이 60 °C에서 나

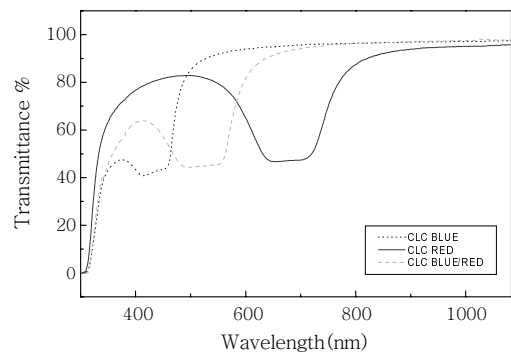


Figure 2. Transmission spectra of CLC red and CLC blue.

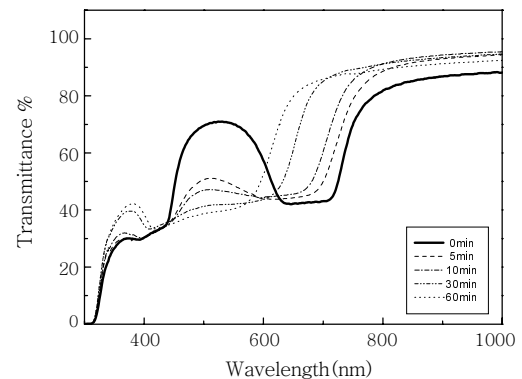


Figure 3. Transmission spectra of a sandwiched cell of CLC red and CLC blue after thermal diffusion at 100 °C.

타나고 188 °C에서 등방성의 액체로 변하는 것을 알 수 있는데, 액정 상이 나타나기 전 온도인 55 °C에서 열처리한 셀은 초기상태 반사파장이 변하지 않았다. 하지만 액정 상이 유지되는 100 °C에서 열처리한 경우에는 CLC의 반사 피크가 CLC red는 파장이 짧은 쪽으로 그리고 CLC blue는 긴 쪽으로 열처리 시간에 따라 서서히 움직이며 넓어지는 것이 보인다. 이는 두 CLC red와 blue 필름 사이에서 CLC 분자들의 상호 확산이 일어나 섞이며 각 필름 내 CLC 피치의 길이가 변하기 때문이다. 두 필름 사이로 CLC 분자들의 확산이 일어나면 CLC red 필름 내로 피치가 짧은 CLC blue 분자가 섞이면서 CLC red 필름의 피치가 짧아지고, 반대로 CLC blue 필름에서는 피치가 커져 초기의 반사피크가 변화하는 것이다. 이와 같은 설명은 CLC red와 blue를 용액 상에서 미리 섞은 후 필름을 만들었을 때 두 CLC 구성에 따라 반사파장의 위치가 변화하는 경향과 동일한 것으로 증명할 수 있었다. 열처리에 의한 CLC 분자의 열 확산 시간이 길어짐에 따라 두 CLC 분자들이 서로 섞여 피치의 분포가 다양해지며 피치가 짧은 CLC blue는 피치가 길어지고, 피치가 긴 CLC red는 피치가 짧아져서 초기 80 nm 정도의 파장 대역을 가지는 두 반사 피크가 점진적으로 합쳐지며 반사파장 대역이 200 nm 이상으로 넓어진 하나의 피크로 변하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 열확산에 의하여 다른 피치를 갖는 두 CLC 물질이 서로 섞이면서 피치의 분포가 다양한 필름이 형성되는 것이다.

위와 같이 100 °C에서 30분간 열처리하여 열확산 실험을 한 셀 단면을 SEM으로 관찰하여 셀 내에 형성된 다양한 CLC 피치 분포를 확인하였다. Figure 4의 셀 단면 사진을 보면 밝고 어두운 줄무늬가 일정하게 배열되어 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 나선의 축을 따라 액정의 director가 주기적으로 변화하기 때문에 줄무늬 하나가 나선 피치의 1/2에 해당되는 것이다. 이 사진의 아랫부분에 나타난 줄무늬 두 개의 평균 간격은 450 nm로 이와 같은 피치 간격에 의하여 반사되는 빛의 파장을 Bragg relation에 의해 계산하면 675 nm이다. 이 값은 Figure 2의 CLC 필름 투과 스펙트럼에서 planar 형태로 배열된 CLC red의 반사 피치 위치 680 nm와 거의 일치하는 것으로, CLC blue 분자의 확산이 이 부분까지는 일어나지 않은 순수 CLC red 분자들로부터 이루어진 필름 부분이다. 하지만 SEM 사진 아랫부분의 줄무늬 간격이 윗부분으로 올라갈수록 점점 작아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 앞에서 설

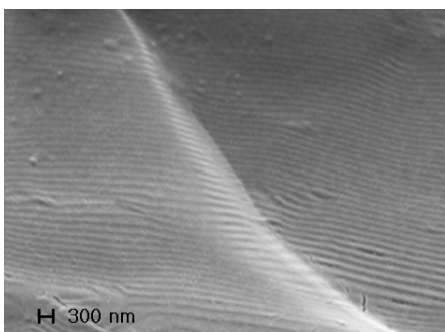


Figure 4. SEM picture of a sandwiched cell of CLC red and CLC blue after thermal diffusion.

명하였듯이 두 CLC가 열 확산에 의하여 섞이며 피치가 줄어들었기 때문이다.

CLC red와 blue 분자들이 열 확산에 의하여 CLC 필름의 반사파장 대역을 넓히는 방법과 더불어 작은 분자량의 분자를 CLC 필름 내에 확산시켜 CLC 필름의 반사파장 대역을 넓히는 방법을 조사하였다. 스티렌이 포함된 unsaturated polyester resin을 유리 위에 코팅하여 필름을 만든 후 CLC red 필름을 겹쳐 스티렌 분자가 CLC 필름 내로 확산되는 것을 관찰하였다. 초기 680 nm에서 나타나는 CLC red의 선택반사 피크가 시간의 경과에 따라 장파장 쪽으로 이동하는 것을 Figure 5(a)에서 볼 수 있는데 이는 스티렌이 CLC 필름 내로 확산되며 CLC 피치를 증가시켰기 때문이다. 초기 80 nm이던 선택반사 파장대역은 스티렌이 확산되며 150 nm 이상으로 넓어지다가 15분이 경과한 다음부터는 다시 줄어들기 시작하였다. 스티렌의 확산이 계속되며 반사피크는 줄어든 파장대역을 유지하면서 장파장 쪽으로 계속 이동하는데 60분 후 830 nm까지 이동한 후 더 이상 움직이지 않았다. 확산 초기에는 스티렌이 CLC red 필름의 윗부분 CLC 층에만 확산되어 들어가 피치를 증가시키므로 필름의 위와 아랫부분이 서로 다른 피치를 가지게 되어 피치의 분포가 넓어지게 된다. 하지만 확산이 계속되어 필름의 아랫부분의 CLC 피치가 다시 같아져 반사파장 대역이 확산 초기에 비하여 줄어들게 되는 것이다. 확산에 의하여 전체적으로 늘어난 CLC 피치 때문에 반사파장의 위치는 장파장 쪽으로 계속 이동하다가 60분 후 평형상태에 도달하면 더 이상 움직이지 않는 것으로 여겨

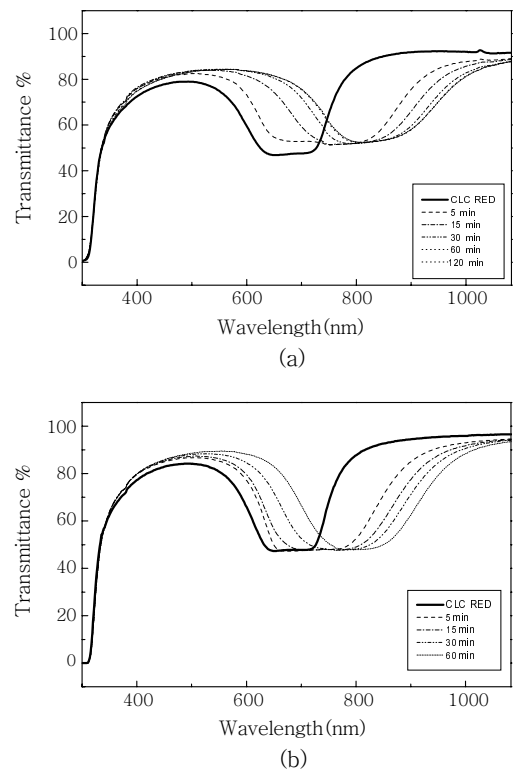


Figure 5. Transmission spectra of CLC red film after styrene diffusion: (a) without hydrogen peroxide and (b) with 2.8% hydrogen peroxide.

진다.

확산된 스티렌 저분자를 경화하는 것과 더불어 선택반사 피크의 파장대역과 피크가 장파장으로 이동하는 속도를 조절하기 위하여 hydrogen peroxide를 경화제로 첨가하여 실험을 수행하였다. 2.8%의 peroxide를 첨가하여 경화를 유도하며 확산을 시킨 경우 선택반사 파장대역이 스티렌 확산에 의하여 넓어진 상태를 유지할 수 있었으며 반사피크의 이동도 100 nm 이하로 유지하는 것을 Figure 5(b)에서 볼 수 있다. Peroxide의 함량이 더 증가할수록 확산 초기에 나타나는 반사파장 대역은 줄어들고 선택반사 피크의 장파장 쪽으로 움직이는 속도가 점점 느려지는 것을 알 수 있었다. 이는 peroxide의 양이 증가할수록 스티렌의 반응이 더 빠르게 일어나 경화 반응이 이루어져 스티렌이 확산되어 들어가기 전에 CLC 피치가 고정되기 때문이다. 그러므로 peroxide를 이용하여 스티렌이 CLC 필름 내로 확산되는 속도를 조절하면 CLC 선택반사의 파장대역을 조절할 수 있으리라 본다.

결 론

본 연구에서는 균일한 피치를 가지는 CLC 필름의 반사파장 대역을 넓히기 위해 열확산에 의하여 피치가 서로 다른 CLC 분자들을 확산시키는 방법과 작은 분자량의 분자를 CLC 필름 내에 확산시켜 반사파장 대역을 넓히는 방법을 조사하였다. CLC red와 CLC blue 필름을 겹친 셀을 100 °C에서 열처리시키면 CLC red는 파장이 짧은 쪽으로 그리고 CLC blue는 긴 쪽으로 움직이며 초기 80 nm 정도의 파장 대역을 가지는 두 반사 피크가 점진적으로 합쳐지며 반사파장 대역이 200 nm 이상으로 넓어진 하나의 피크로 변하였다. 이는 두 필름 사이에서 CLC 분자들의 상호 확산이 일어나 섞이며 각 필름 내 CLC 피치의 길이가 변하기 때문이다. CLC 분자들의 확산이 일어나면 CLC red 필름 내로 피치가 짧은 CLC blue 분자가 섞이면서 CLC red 필름의 피치가 짧아지고, 반대로 CLC blue 필름에서는 피치가 커져 초기의 반사 피크의 넓이와 위치가 변화하는 것이다.

작은 분자량의 분자를 확산시켜 CLC 필름의 반사파장 대역을 넓히는 방법으로 스티렌이 CLC 필름 내로 확산되는 것을 관찰하였다. 초기 680 nm에서 나타나는 CLC red의 선택반사 피크가 시간의 경과에 따라 장파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있는데 이는 스티렌이 CLC 필름 내로 확산되며 CLC 피치를 증가시켰기 때문이다. 초기 80 nm이던 선택반사 파장대역은 스티렌이 확산되

며 150 nm 이상으로 넓어지다가 다시 줄어들었고 반사피크는 줄어든 파장대역을 유지하면서 장파장 쪽으로 계속 이동하였다. 확산된 스티렌 저분자를 경화하는 것과 더불어 선택반사 피크의 파장대역과 피크가 장파장으로 이동하는 속도를 조절하기 위하여 hydrogen peroxide를 경화제로 첨가하여 실험을 수행하였는데, peroxide를 이용하여 스티렌이 CLC 필름 내로 확산되는 속도를 조절하여 CLC 선택반사의 파장대역을 조절할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 경기도에서 지원한 지역협력연구센터 (GRRC) 사업에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. D. J. Broer, J. Lub, and G. N. Mol, *Nature*, **378**, 467 (1995).
2. F. H. Kreuzer, D. Andrejewski, W. Haas, N. Haberle, and P. Spes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **199**, 345 (1991).
3. S. V. Belayen, M. Schadt, M. I. Barnik, and K. Schmitt, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, 634 (1990).
4. P. Palffy-Muhoray, *Nature*, **391**, 745 (1998).
5. M. L. Tsai and S. H. Chen, *Macromol.*, **23**, 1908 (1990).
6. L. Li, and M. Faris, *SPIE*, **2873**, 202 (1996).
7. M. Mitov, A. Boudet, and P. Sopena, *Eur. Phys. J. B*, **8**, 327 (1999).
8. T. J. Bunning, and P. T. Mather, *Liq. Cryst.*, **26**, 557 (1999).
9. C. Binet, M. Mitov, and A. Bouet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **339**, 111 (2000).
10. L. Li and S. M. Faris, *SID 96 Digest*, 111 (1996).
11. P. J. Shannon, *Macromol.*, **17**, 1873 (1984).
12. D. J. Broer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **261**, 513 (1995).
13. Y. J. Kwon, W. J. Lee, S. H. Paek, I. Kim, and K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 325 (2002).
14. R. Hikmet and H. Kemperman, *Nature*, **392**, 476 (1998).
15. C. Binet and M. Mitov, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1730 (2001).
16. F. H. Kreuzer and G. W. Gawhary, U. S. Pat 4410,570 (1983).
17. H. Park, B. Kim, W. Kim, I. Kim, and K. Song, *Polymer (Korea)*, **30**, 182 (2006).
18. S. J. Clarson, K. Dodgson, and J. A. Semlyen, *Polymer*, **26**, 930 (1985).