



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2012年 2月

碩士學位論文

아조 화합물을 함유한 고분자 분산
액정의 전기·광학적 특성 연구

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 燦 浩

아조 화합물을 함유한 고분자 분산
액정의 전기·광학적 특성 연구

Study of electro-optical properties of Polymer Dispersed
Liquid Crystals containing Azo compound

2012 年 2 月 24 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 燦 浩

아조 화합물을 함유한 고분자 분산
액정의 전기·광학적 특성 연구

指導教授 洪 鎭 厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2011 年 10 月

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 燦 浩

申 燦 浩의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 教授 洪 鎭 厚 印

委 員 朝鮮大學校 教授 金 炫 暻 印

2011 年 11 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES	IV
LIST OF FIGURES	V
ABSTRACT	VIII

제 1 장. 아조 화합물을 함유한 고분자 분산 액정의 전기·광학적 특성 연구

1. 서 론	1
1.1 연구 배경	1
2. 이 론	5
2.1 PDLC의 역사	5
2.2 PDLC의 구동 원리	6
2.3 PDLC의 제조 방법	8
2.3.1 상분리법	8
2.3.1.1 중합법(PIPS)	8
2.3.1.2 가열법(TIPS)	11
2.3.1.3 용매 증발법(SIPS)	11
2.3.2 유화법	11
2.4 PDLC의 상분리 거동	11
2.5 PDLC의 전기·광학적 특성	15

2.5.1 구동 전압(driving voltage)	15
2.5.2 이력현상(hysteresis)	17
2.6 아조 화합물의 특성	19
2.6.1 아조벤젠	19
2.6.2 광 이성화 (Photoisomerization)	21
3. 실험	23
3.1 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene 합성	23
3.2 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S) 합성	25
3.3 UV-Visible Spectroscopy	27
3.4 열적 거동 측정	27
3.5 PDLC 시편 제작	27
3.6 광중합 거동 측정	30
3.7 전기 전도도 측정	30
3.8 구동 전압 측정	30
3.9 SEM	30
4. 결과 및 고찰	32
4.1 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(AZO-S) 합성	32
4.2 Azo-S의 일반적 성질	34
4.2.1 Azo-S의 액정성 분석	34
4.2.2 Azo-S의 광학적 Trans-Cis 이성질화 반응	36
4.3 Azo-S가 액정 열적 특성에 미치는 영향 분석	38
4.4 Azo-S를 함유한 고분자 분산 액정의 전기·광학적 특성 연구	44

4.4.1 Azo-S을 함유한 PDLC의 전기·광학적 특성 연구	44
4.4.2 Intensity에 따른 PDLC의 전기·광학적 특성 연구	57
5. 결 론	69

LIST OF TABLES

Table 1.	Physical Properties of Liquid Mixtures.	29
Table 2.	Phase-Transition of Liquid crystal with Azo-S.	41
Table 3.	Kinetic Analysis Result for the Photo polymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Under condition described in the legend of Figure 21.	46
Table 4.	Electro-optical properties from Voltage-Transmittance Curve for PDLC samples.	55
Table 5.	Kinetic Analysis Result for the Photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of LED 405nm. under a given condition described in the legend of Figure 30.	60
Table 6.	Electro-optical properties from Voltage-Transmittance Curve of PDLC cell for before and after 365nm irradiation.	67

LIST OF FIGURES

Figure 1.	Transmittance principle of Polymer Dispersed Liquid Crystal. ...	4
Figure 2.	Operating principle of polymer dispersed liquid crystal.	7
Figure 3.	Diagram illustrating the evolution of a PDLC material through phase separation.	10
Figure 4.	Idealized representation of a binary phase diagram between a liquid crystal and an isotropic monomer or polymer.	13
Figure 5.	Calculation of the spinodal lines for phase separation in an idealized binary PDLC system as a function of increasing molecular weight of the polymer phase.	14
Figure 6.	Definition of electro-optical parameters of PDLC.	16
Figure 7.	Schematic for the two-stage rising and decay responses for PDLC film.	18
Figure 8.	Photoisomerization of Azobenzene compound.	20
Figure 9.	Energy diagram of azobenzene.	22
Figure 10.	Synthesis of 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene.	24
Figure 11.	Synthesis of 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene.	26
Figure 12.	Synthesis of 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene.	28
Figure 13.	The initiation and propagation steps for the NOA65 free radical step-growth photo-polymerization reaction.	29
Figure 14.	Typical photo-DSC thermogram.	31
Figure 15.	H-NMR spectrum of the Azo-S.	33
Figure 16.	DSC thermogram of the Azo-S at a heating rate of 10°C/min ·	35
Figure 17.	UV-visible absorption spectra of Azo-S in ethanol at room. ...	37
Figure 18.	DSC thermograms for phase change temperature of liquid crystal with Azo-S : (a) Before 365nm Irradiation, (b) After 365nm Irradiation.	40

Figure 19.	Schematic illustration of the mechanism to control the optical property of Azo-S between a light-scattering and a transparent state induced by the photochemical phase transition.	42
Figure 20.	Transmittance of liquid crystal film containing Azo-S.	43
Figure 21.	Photo-DSC exotherms for the photo-polymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Isothermal curing temperature : 25°C, Cure lamp, UV-LED 405nm, Cure time : 5min, light intensity : 13mW/cm ² , in nitrogen.	45
Figure 22.	Percentage conversion profiles for the photopolymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Under the conditions described in the legend of Figure 21.	46
Figure 23.	Monomer conversion and Relative Conductivity of the Photo-Polymerization of NOA65+E7 mixture as a function of time.	48
Figure 24.	Monomer conversion and Relative Conductivity of the photo-Polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of time.	49
Figure 25.	SEM micrograph of PDLC. (a) Not contain Azo-S, (b) Contain Azo-S.	50
Figure 26.	Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7 mixture and NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of applied voltage.	52
Figure 27.	Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of applied voltage. ; Irradiation intensity : 60mW/cm ² , Irradiation time : 30sec.	53
Figure 28.	Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7 mixture(◆) and NOA65+E7+Azo-S mixture(●) after 365nm irradiation of as a function of applied voltage.	54

Figure 29.	Schematic illustration of the mechanism to Transmittance change of PDLC cell containing Azo-S.	56
Figure 30.	Photo-DSC exotherms for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.	59
Figure 31.	Percentage conversion profiles for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture under the conditions described in the legend of Figure 30.	60
Figure 32.	Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.	61
Figure 33.	Change Time of Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.	62
Figure 34.	SEM of PDLC sample obtained by different light intensity of UV-LED 405nm. (a) 8mW, (b) 13mW, (c) 18mW, (d) 24mW ...	63
Figure 35.	Light transmittance of PDLC sample obtained by different light intensity of UV-LED 405nm.	65
Figure 36.	Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cell before and after 365nm irradiation of PDLC cell obtained by UV-LED 405nm as a function of applied voltage. (a) 8mW, (b) 13mW, (c) 18mW, (d) 24mW ; 365nm irradiation intensity, time : 60mW/cm ² , 30sec.	66
Figure 37.	Reverisible and repeatable change in transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cell obtained by 8mW/cm ² of LED 405nm. by periodic UV irradiation at 40V.	68

ABSTRACT

Study of electro-optical properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal containing Azo compound

Shin Chan Ho

Advisor : Prof. Hong Jin Who, Ph.D.

Department of advanced parts and materials & Engineering,

Graduate School of Chosun University

To investigate the effects of Azo compound on the electro-optical properties of Polymer Dispersed liquid crystal(PDLC), 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S) was synthesized. The Azo-S synthesized in this investigation were identified using FTIR, NMR, and estimated with elemental analysis. The photo-isomerization of the Azo-S was studied with Ultraviolet - visible(UV - vis) spectroscopy. And, The variation in the phase-transition temperature of liquid crystal after UV irradiation was investigated by Differential Scanning Calorimeter(DSC)

The effects of Azo-S and curing intensity on the photopolymerization behavior, the phase separation process, the electro-optical properties, and the morphology have been analyzed by Photo-DSC, Relative Conductivity, Visible Spectrometer and Scanning Electron Microscopy. The results show that Azo-S and Curing intensity are important parameters which influence the final electro-optical properties and the morphology of PDLC.

The PDLC containing Azo-S with an decrease in the curing Intensity resulted in the larger droplet size due to occurs phase separation gradually for Polymerization process. And Variation of Transmittance of PDLC film was increased by Photo isomerization of Azo-S after 365nm irradiation. Therefore PDLC contained Azo-S shows better transmittance with an decrease in the applied voltage than PDLC which doesn't contain Azo-S.

제 1 장. 아조 화합물을 함유한 고분자 분산 액정의 전기·광학적 특성 연구

1. 서 론

1.1 연구 배경

액정이란 액체와 고체의 성질을 모두 갖는 물체를 말하며, 보통의 물질은 고체, 액체, 기체의 3 가지 상태로 존재하여 고체가 녹는 온도인 용융온도에서 액체로 변화 하지만, 액정은 온도 증가에 따라서 고체에서 액체로 직접 변화하지 않고 그 중간의 상태를 거쳐서 액체로 변화하는 특성을 갖고 있다.

대부분의 액정은 수 나노미터 크기의 가늘고 긴 막대 모양의 분자 장축이 서로 평행하게 배열하고 있으며, 고체에서와 같이 견고하게 결합되어 있지 않아 자기장, 온도, 응력 조건 등의 외부 환경 변화에 분자 배열이 바뀌거나 변형되기가 쉽다. 이러한 성질을 이용한 액정 소자가 응용되고 있는데, 그 중에는 액정 디스플레이 (LCD: Liquid crystal Display)가 광범위하게 사용되고 있다.

액정 디스플레이는 특정한 초기 분자 배열에, 외부로부터의 전장의 인가나 열 등의 작용으로 분자 배열 상태를 변화시켜 각 반응에 따른 광학적 성질을 변화시킴으로써 시각 변화를 야기시키게 된다. 액정 디스플레이 종류는 네마틱 액정을 이용한 수동구동형의 TN, STN, EB LD와 능동구동형의 TFT LD가 있으며, 스멕틱 액정을 이용한 FL, 고분자가 분산되어 산란모드를 이용하는 PDL등이 연구되고 있다.

기존의 twisted nematic(TN)이나 super twisted nematic(STN)형의 액정표시소자는 두 개의 편광판을 사용하기 때문에 투과광의 원천적인 손실이 불가피하고 액정 셀 구성에 있어서 액정 배향을 위한 배향막 처리 등 공정 상 매우 복잡하고 시설 투자가 많이 필요하다. 또한 액정 자체의 흐름성이나 유리면의 평활도 등의 제약을 받아 대형의 LCD제작에는 많은 어려움이 있다.

이러한 단점들을 극복하기 위해서 새로운 액정표시장치로서 Polymer Dispersed Liquid Crystal(PDLC)로 불리는 고분자/액정 복합체를 이용하는 것이 있다. 광산란의 원리를 이용하는 PDLC는 편광판과 배향막이 전혀 필요하지 않으므로 투과광의 손실이 적고, 배향막의 형성이나 투명 유리 전극의 전 처리 등이 필요 없으므로 공정상 단순해지며 시야각이 넓어 고휘도의 flexible한 광학표시소자가 가능하며, 이러한 장점으로 인해 대형 디스플레이에 용이하고 switchable window, spatial light modulator, light shutter, display technology, projection screen, lampshade에도 응용되는 등 다양한 디스플레이로의 광범위한 산업적 응용이 기대되는 첨단소재로서 그 연구가 점차 확대되고 있다.

PDLC는 Figure 1.에서 볼 수 있듯이, 전압이 인가되지 않은 상태에서 도면의 하부로부터 상부로 광이 조사되면 하부 기판을 통해 입사된 광은 액정 방울에서 강하게 산란되어 결국 상부 기판 사이를 통과하지 못하게 되어 불투명하게 되며(a), 전압이 인가되면 액정의 굴절율과 주변 폴리머의 굴절률이 같게 되어 빛이 산란되지 않고 통과(b)하게 된다. 이상적으로는 기판 사이에 전압을 인가할 때 액정들이 전기장 방향으로 균일하게 배향(b)되면서 그 정상 굴절율이 폴리머의 굴절률과 같게 되고 전기장 방향으로 투과한 빛이 산란하지 않아야 한다. 그러나 Figure 1. (c)에서 볼 수 있듯이, 높은 전압이 인가되어 액정 방울안까지 전기장이 형성되었다 할지라도 액정 방울 표면 근처에서는 표면 효과로 인해 표면에 인접한 액정들은 액정 방울의 내부에 배치된 액정과 달리 방울의 표면을 따라서 둥글게 배열되어 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 높은 전압이 인가되었다 할지라도 액정 방울은 정상 굴절율을 얻지 못하게 되고 결국 100% 투과율을 얻지 못하는 문제점을 갖게 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, 온도를 이용하여 구동하는 PDLC 연구들이 소개되었다. 열경화 방식으로 고분자 중합에 의한 상분리법(PIPS)을 이용하여 PDLC Cell을 제작하고, 초기 Nematic phase에서 강하게 산란하고 있던 PDLC 셀을 액정의 상전이 온도까지 온도를 상승시켜줌으로써 Nematic phase에서 Isotropic phase으로 변화시켜 PDLC cell의 불투명 상태와 투명상태를 나타낸다. 또한 소량의 아조 화합물을 첨가하여 고온에서 아조 화합물의 광 이성화 반응을 통해 액정의 Nematic phase을 Isotropic phase으로 변화 시켜 구동하는 연구들이 소개되었다. 이와 같이 액정의 상전이 원리를

이용한 PDLC는 구동시키기 위한 전압이 필요 없으며, 온도를 제거 한 후에도 일정 시간 동안 투명한 메모리 상태를 유지하는 장점을 갖고 있지만, 능동적으로 PDLC를 구동시켜 원하는 투과도를 얻지 못하는 문제점을 가지고 있다. 열경화 방식으로 상분리를 유도하는 방법은 제조 공정 시간이 길어지는 동시에 사용되는 액정과 Polymer들이 오염이 될 수 있으며, 오염될 경우 액정의 점도 상승으로 인한 유전특성 및 응답특성에 영향을 받을 수 있다. 또한 PDLC의 전기 광학적 특성은 제조과정에서의 모노머의 중합속도, 액정-고분자 상 분리 거동에 의해 액정 droplet의 크기, 분포도, 모양, 액정 분자의 configuration과 같은 내부구조에 영향을 미치게 되는데, 이를 효율적으로 제어하기 힘든 단점을 갖고 있다.

따라서 고분자 분산 액정에 아조 화합물을 첨가하여 광중합 반응에 의해 상분리를 유도하여 PDLC Cell을 제조하고, 상온에서 UV 광을 조사하여 아조 그룹의 광 이성화 반응을 통해 액정 방울의 표면을 따라서 둥글게 배열되어 있는 액정 분자를 전기장 방향으로 움직여 줌으로써, 저 전압에서도 투과율이 개선되는 고분자 분산 액정을 구현할 수 있을 것이라고 예상된다.

따라서 본 연구에서는, 광 이성화 반응을 하며 액정성을 갖는 아조 화합물을 합성 한 후, 광중합 반응에 의해 PDLC Cell을 제조하고, 아조 화합물을 첨가한 PDLC cell의 전기·광학적 특성에 대해 알아보려고 한다.

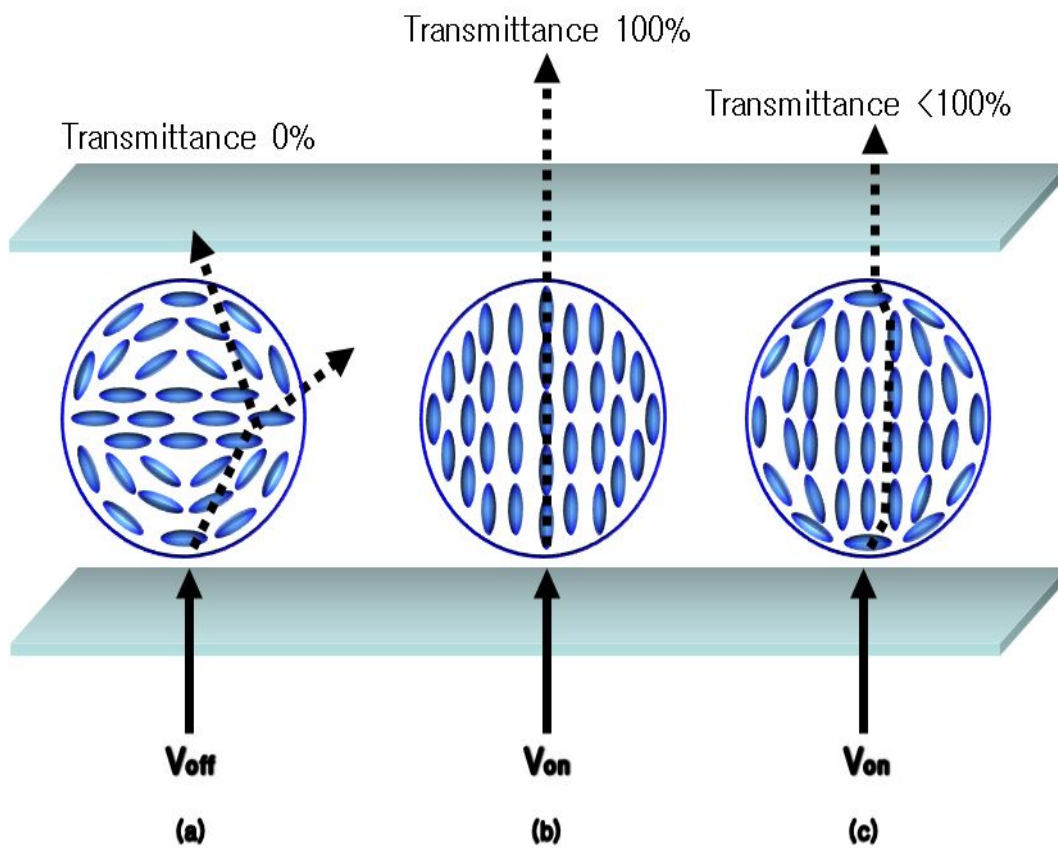


Figure 1. Transmittance principle of Polymer Dispersed Liquid Crystal.

2. 이 론

2.1 PDLC의 역사

1970년대에 전기적으로 조절이 가능한 디스플레이와 같은 몇몇 액정/고분자 복합체가 보고 된 바 있다. 몇 가지를 예를 들면, 열과 전기장의 적용에 의존하여 세 가지 다른 상태로 조절되는 콜레스테릭 액정을 캡슐화 한 것이 Churchill에 의해 보고되었다. 광대역 액정 디스플레이를 지지하는 고분자 바인더의 이용은 그 당시에 알려진 전기-광학 효과 이상으로 확장되지 못했던 개념임에도 불구하고 Shank에 의해 제안되었다. 액정이 분산되는 형태의 상분리 방법에 존재하는 동적 산란효과는 Taylor에 의해 제안되었다. 이러한 시스템 중 어떤 것도 지속적인 영향을 증명하지 못하였다. 그것은 아마도 전기-광학 효과가 실제 디바이스로서 사용되기에는 실용적이지 않았기 때문일 것이다[1].

처음 디스플레이 디바이스로 시도된 분산법은 1976년 Hilsum이 네마틱 액정을 소다 유리에 분산시켜 전기적으로 구동할 수 있는 light shutter를 개발하였으나, 낮은 대비로 디바이스로는 개발되지 못하였다. 1981년 Fergason이 고분자 분산 액정 시스템에서 새로운 전기-광학효과를 발표했을 때 이러한 상황은 극적으로 변화하였다. NACP(Nematic curvilinear Aligned Phase) 막은 PVA(Polyvinyl alcohol) 수용액에 액정을 분산시켜 만들어지고, 전도성 기질 위에 그 막을 캐스팅 한 뒤 건조한 다음 또 다른 전도성 기질을 적층시키면 디바이스가 형성 된다. 이 막은 전기장이 없는 상태에서는 높은 산란을 보이지만 충분히 강한 전기장을 인가하면 막은 투명하게 된다. 만약 액정이 이색성 염료를 포함하고 있으면 필름은 산란이 잘 되도록 광 흡수도를 조절할 수 있게 된다. 1982년에는 Craighead 등이 네마틱 공정을 다공성 고분자에 채워 디바이스를 만들었으나 역시 대비와 응답속도의 문제로 디스플레이로 개발되지 못하였다. 비로소 1984년 T.Kajiyama와 1985년 Fergason등에 의해 고분자 매트릭스 내에 액정을 분산시킨 PDLC재료를 사용하여 이들 문제점을 해결할 수 있는 새로운 형태의 디스플레이 방식이 소개되었다.

현재 전 세계에 걸쳐 PDLC에 대한 연구가 지속적으로 되고 있다. 액정과 고분자의 다양함을 통해 우수한 시스템이 지속적으로 만들어 지고 있으며 여러 가지 디스플레이와 광학적인 응용은 PDLC 필름을 통하여 나타나고 있다. 국내에서도 PDLC에 대한 관심이 날로 높아져 연구소뿐만 아니라 기업체 및 대학에서도 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.2 PDLC의 구동 원리

PDLC의 구조는 마이크론 크기의 액정 droplet들이 5~30 μm 두께의 고분자 필름에 분산된 형태(morphology)이다. 고분자에 분산된 액정은 일반적으로 bipolar 구조를 가지며 이 액정이 함유된 PDLC cell을 두 개의 투명전극 사이에 놓고 전기장을 걸어주면 액정의 방향자(director)가 전기장 방향으로 배향된다. 이러한 성질을 액정의 positive dielectric anisotropy라고 하며, 전기장과 반대 움직임을 보이는 액정의 성질을 negative dielectric anisotropy라고 한다.

Figure 2.에서 Polymer matrix의 굴절률은 n_p 이고, LC의 굴절률은 n_e (extraordinary refractive index)와 n_o (ordinary refractive index)이다. off 상태에서 고분자와 액정의 굴절률 차이로 인하여 PDLC cell은 불투명해진다. 이는 액정의 방향자(director)가 표면 anchoring energy에 의해 무질서화(randomization)되며 액정의 유효 굴절률인 $\Delta n = (n_e - n_o)$ 이 고분자의 굴절률(n_p)로부터 크게 벗어나 발생하는 굴절률의 불일치(mismatch)에 의한 계면 광산란으로 인한 것으로 알려져 있다. n_p 와 Δn 의 차이가 클수록 넓은 각도에 걸쳐 산란이 일어나 표면으로부터 반사되고, 일부는 역방향으로 산란을 일으키며, 빛에 의하여 흡수되기도 한다. on 상태에서는 positive dielectric anisotropy의 성질을 띠는 액정의 경우, LC는 전계와 같은 방향으로 장축(ordinary)이 배열하게 된다. 이 때 n_o 와 n_p 가 비슷하게 값을 가지면 빛의 산란이 없어지고 PDLC cell은 투명하게 된다. $n_p = n_o$ 를 만족하게 되면 PDLC는 최대의 투과도를 보인다[2~6].

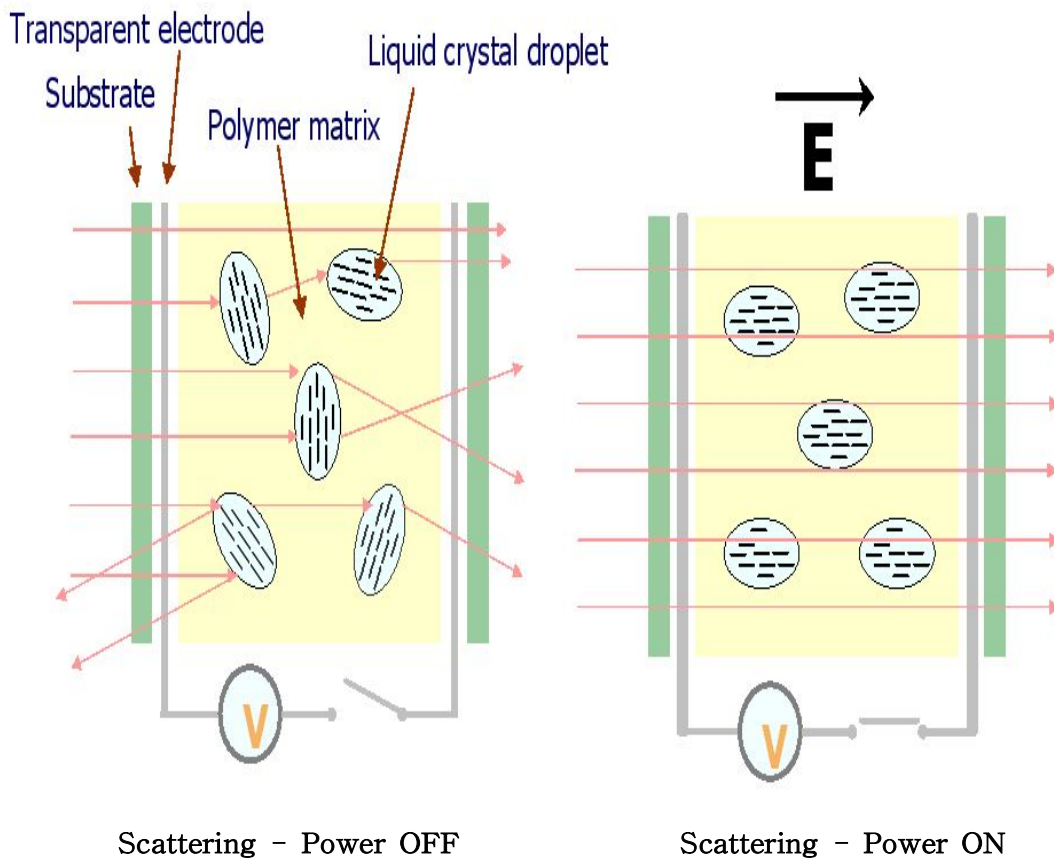


Figure 2. Operating principle of polymer dispersed liquid crystal.

2.3 PDLC의 제조 방법

고분자 내에 액정을 액적(droplet)으로 분산시키는 방법에는 상분리법(phase separation)[7,8]과 유화법(emulsion)[5,6,9]으로 나누어진다. 이 두 가지 방법은 근본적으로 크게 다르다. 상분리 방법은 처음에는 액정이 고분자나, prepolymer와 균일한 용액상을 이루지만, 서서히 액정이 용액으로부터 droplet을 형성하면서 상분리되어 간다. 반면 유화법은 고분자 용액 내에 액정 emulsion을 형성한 후 이를 코팅, 건조하여 만들어진다. 상분리 유도방법에는 다음의 3가지 있다.

2.3.1 상분리법

상분리법(phase separation)은 고분자와 액정의 상분리 성질을 이용한 것으로, 액정과 prepolymer의 균일한(homogeneous) 등방성 용액을 제조한 다음 prepolymer를 중합시킴으로써 중합도의 증가에 따라 액정의 용해도가 감소되어 액정이 상분리되어 나오게 하는 방법이다. 이 방법은 droplet 크기가 균일한 필름을 얻을 수 있으며 droplet 크기를 쉽게 조절 할 수 있다.

이러한 상분리에 제조는 다시 중합법(Polymerization Induced Phase Separation, PIPS)[8~11], 가열법(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)[8], 그리고 용매증발법(Solvent Induced Phase Separation, SIPS)[8]으로 분류된다.

2.3.1.1 중합법(PIPS)

중합에 의한 상분리방법은 Doane에 의해 최초로 소개되었다. PIPS법은 액정이 prepolymer와 잘 섞이는 경우에 유용하다[12].

투명전극이 코팅된 기체에 균일한 용액상의 prepolymer와 LC 혼합물을 도포하여 UV나 열에 의해 중합을 시킴으로써 PDLC cell을 형성하는 방법이다. 중합과정에서 고분

자와 액정 간에 상용성이 감소함에 따라 상분리가 진행되어, 고분자 matrix안에 액정들이 droplet을 형성하고, 고분자 matrix가 완전히 겹화될 때까지 droplet이 성장 한다.

상분리 과정은 Figure 3.의 time-line diagram으로 나타내었다. 여기서 droplet size는 경화속도, 액정과 고분자의 종류, 경화온도, 액정과 고분자의 혼화성 등과 같은 물리적 상수에 크게 영향을 받는다[4].

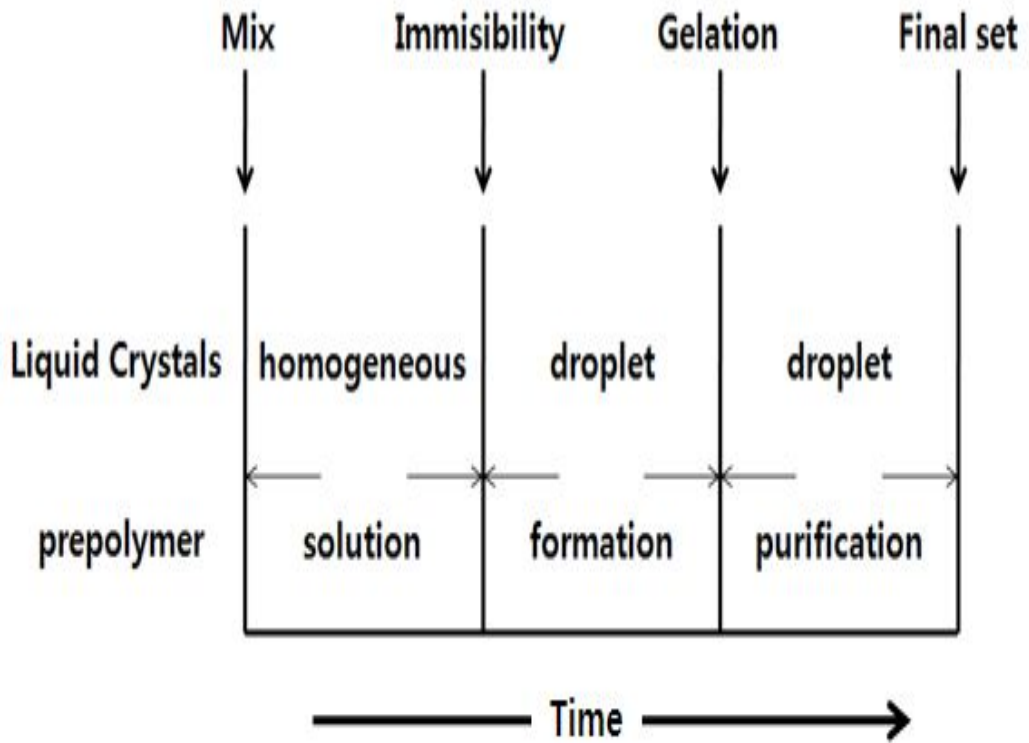


Figure 3. Diagram illustrating the evolution of a PDLC material through phase separation.

2.3.1.2 가열법(TIPS)

가열법(TIPS)[8]은 West에 의해 처음 소개된 방법으로서 액정과 prepolymer 혼합물을 고온으로 가열하여 homogeneous한 등방성 용액을 형성시킨 후, 시간이 지나면서 cooling rate를 조절하여 droplet 크기를 조절하면서 상을 분리하는 방법이며, 매질로는 열가소성 수지를 사용한다. 이 때 droplet의 크기는 cooling rate에 따라 달라지며 점도, chemical potential 등의 여러 가지 인자에 의해 달라진다.

2.3.1.3 용매 증발법(SIPS)

용매증발법(SIPS)[8,13]은 액정과 고분자를 같이 녹이는 용매에 녹여 homogeneous한 등방성 용액을 만든 후, 용매를 증발시켜 상을 분리하는 방법이며, 매질의 용융온도가 분해온도보다 높은 경우 또는 용액을 박막으로 형성할 때 유용하다. 액정이나 매질이 특정 용매에 녹는 경우, 두 물질을 용매에 용해시켜 균일한 혼합 용액을 얻을 수 있고, 용매를 증발시켜 droplet을 형성한다. 이 때 droplet size는 용매가 증발되는 속도에 따라 droplet의 크기가 결정되어 진다.

2.3.2 유화법

유화법은 Fergason의 광 셔터 응용을 위한 고분자에 액정을 분산시키는 방법으로부터 개발되었다[11]. PVA(polyvinyl alcohol)과 같은 수용성 고분자를 사용하여 적당한 농도의 수용액을 만들고 여기에 액정을 유화시키는 방법이다. 처음부터 액정과 고분자 수용액이 불균일상을 형성하고 있다가 물이 증발되면서 액정이 고분자에 의해 캡슐(capsule)화 된다. 이 방법은 수용성 고분자가 액정에 대해 유화제(emulsifier)와 binder 역할을 겸하여 제작방법이 아주 간단하나 droplet의 크기나 분포를 조절할 수 없는 단점이 있다.

2.4 PDLC의 상분리 거동

Figure 4.는 액정과 고분자 혼합물의 전형적인 Phase diagram을 나타낸 것이다. 액

정의 함량이 작고 온도가 높을수록 액정과 고분자는 높은 상용성을 갖는다. Figure 5. 은 중합반응에 의해 고분자의 분자량이 증가함에 따른 phase diagram의 변화를 나타낸 것이다. 중합반응에 의해 고분자의 분자량이 증가하게 되면 고분자와 액정의 사용성이 점차 감소하여 액정과 고분자의 상분리로 인해 고분자내에 액정이 droplet을 형성하게 된다.

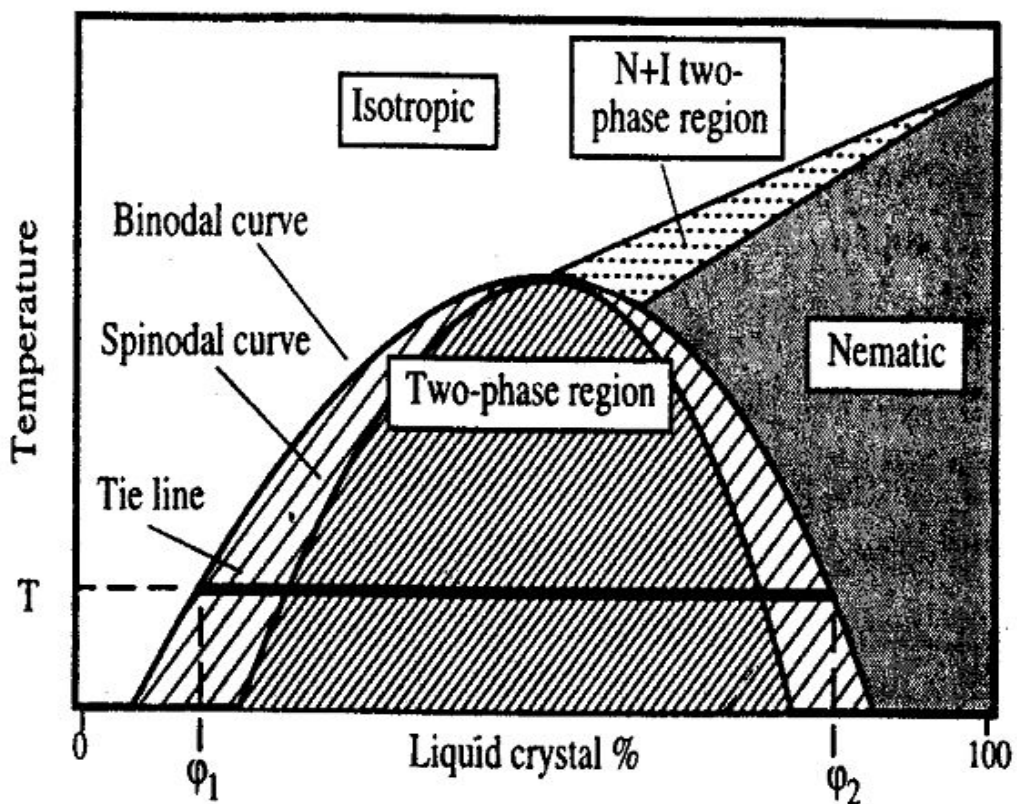


Figure 4. Idealized representation of a binary phase diagram between a liquid crystal and an isotropic monomer or polymer.

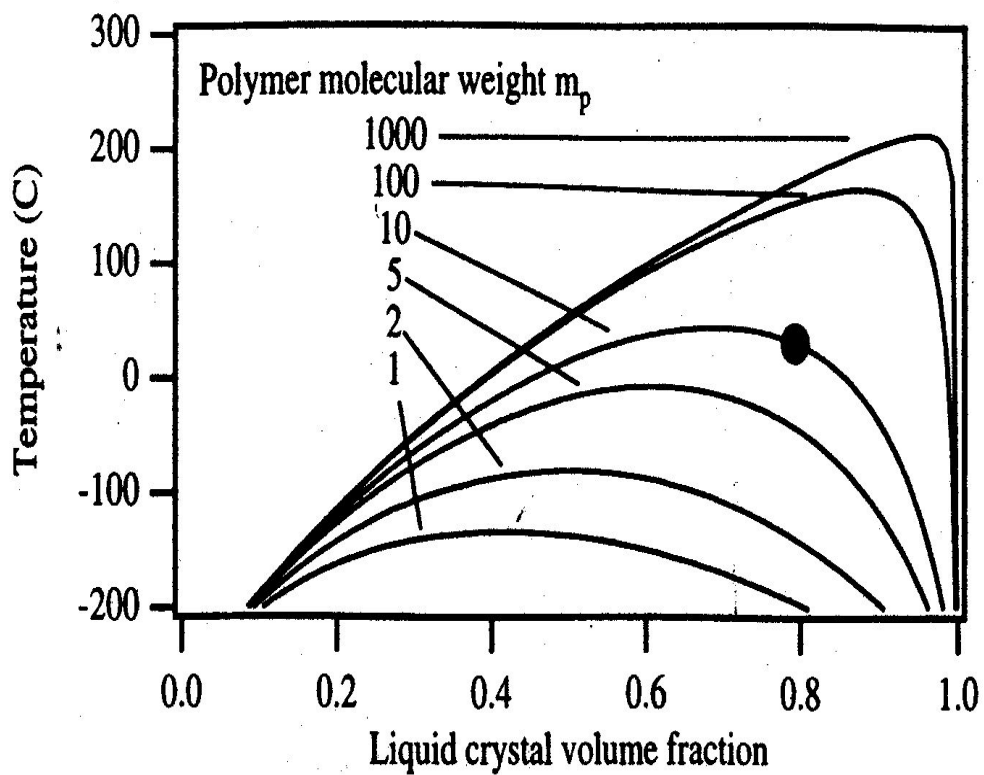


Figure 5. Calculation of the spinodal lines for phase separation in an idealized binary PDLC system as a function of increasing molecular weight of the polymer phase.

2.5 PDLC의 전기·광학적 특성

액정은 복굴절의 이방성과 유전율 이방성의 특성을 갖는다. 액정의 복굴절 (birefringence) 이방성은 액정의 단축 방향과 장축 방향으로 입사된 빛이 각각 서로 다른 굴절율을 갖게 되는 현상으로, extra-ordinary refractive index(n_e)와 ordinary refractive index(n_o)의 차가 클수록 복굴절 현상은 심하게 일어난다. 또 하나의 특성인 유전율 이방성(dielectric anisotropy)현상은 액정의 장축 및 단축 방향으로의 유전율 차이에 의해서 양 또는 음의 극을 가지게 되고, 이에 따라서 일정한 voltage 이상의 외부 전기장에 대해서 전기장의 방향에 평행 또는 수직으로 액정 분자들이 배열하는 현상이다.

2.5.1 구동 전압(driving voltage)

PDLC의 전기·광학적 특성에서 고분자 matrix와 액정의 굴절율 차이에 의한 산란 정도는 PDLC 시편의 투과도를 측정함으로써 해석이 가능하다. Figure 6.는 전형적인 PDLC 전압과 투과도 곡선으로 나타낸 것이다, Figure 4에서 T_0 와 T_{100} 은 각각 PDLC의 최소투과율과 최대투과율을 나타내며, V_{10} 과 V_{90} 은 상대 투과율이 각각 10% 및 90%가 되는 문턱전압(threshold voltage), 구동전압(operating voltage)을 나타낸다. contrast ratio는 최대투과율과 최소투과율의 비로 정의한다.

PDLC의 구동전압은 식(1)에 나타낸 것과 같이 droplet내에서의 액정의 배향, droplet size, droplet 계면에서 고분자의 인력으로 생기는 anchoring strength에 크게 의존 한다.[14]

$$V_{op} = \frac{1}{C} \frac{d}{R} (L^2 - 1)^{1/2} \left(\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 R 은 droplet radius, d 는 film thickness, L 은 droplet anisotropy를 나타내고, K 는 elastic constant이며 ϵ_0 는 free space permittivity, $\Delta \epsilon$ 는 dielectric anisotropy를 의미한다.

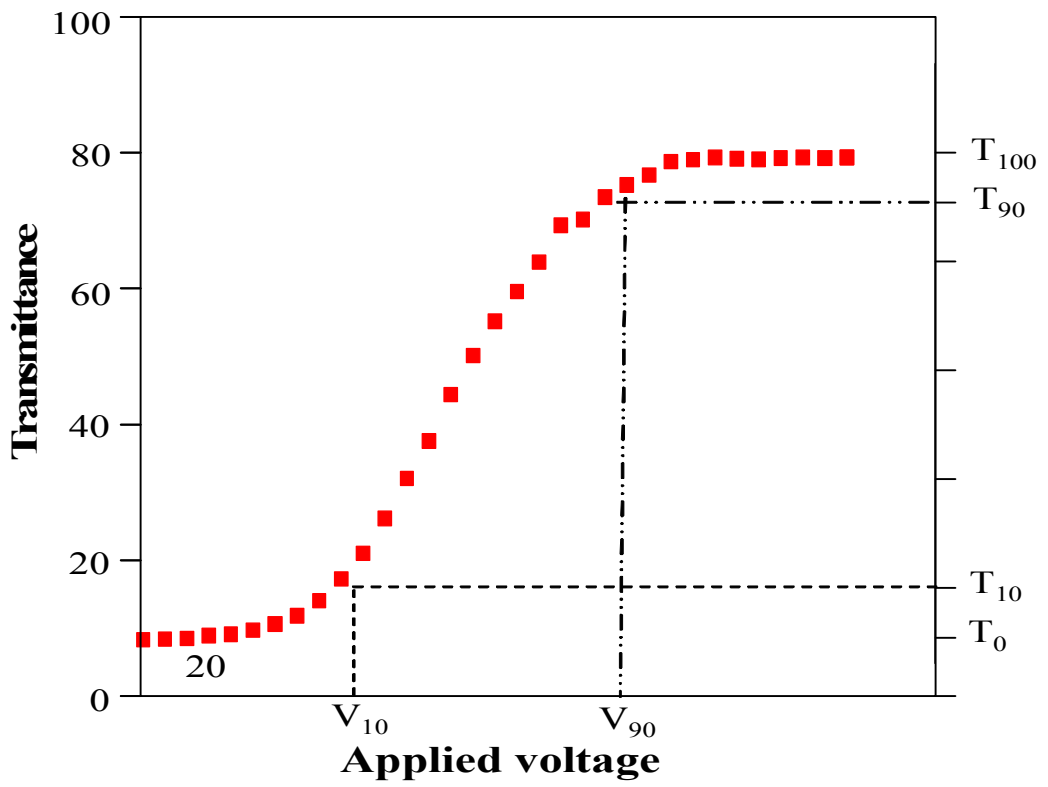


Figure 6. Definition of electro-optical parameters of PDLC.

2.5.2 이력현상(hysteresis)

Hysteresis는 필름에 전압을 증가시키면서 측정한 투과율 곡선과 전압을 감소시키면서 측정한 투과율 곡선 사이에 차이가 생기는 현상이다[10,15~17]. 즉 같은 전압에 대하여 전압을 감소시키면서 측정한 투과율이 전압을 증가시키면서 측정한 투과율보다 더 커지는 현상이다. 다음의 Figure 7.는 전기장을 인가할 때와 제거할 때의 droplet 안에서 액정의 거동을 보여준다.

전기장을 인가하면, 먼저 벽에서 멀리 떨어진 내부의 액정분자가 전기장 방향으로 향하고, 다음 벽면을 따라 배열된 액정분자와 점결함(point defect) 위치의 액정분자가 계면 인력을 극복하고 전기장 방향으로 향하여 액정의 방향자(director)와 전기장 방향이 일치하게 됨으로써 빛이 투과된다. 전기장을 제거하면 내부의 액정분자가 초기의 상태로 되돌아가고, 이어서 벽면을 따라 배열된 액정분자와 점결함 위치의 액정분자가 초기상태로 되돌아간다. 이런 식으로 전기장을 인가할 때와 전기장을 제거할 때, droplet 벽면을 따라 배열된 액정분자와 내부의 액정분자들의 반응속도가 다르므로 인가한 전압을 제거하여도 인가했을 때의 상태를 유지한다[17,18].

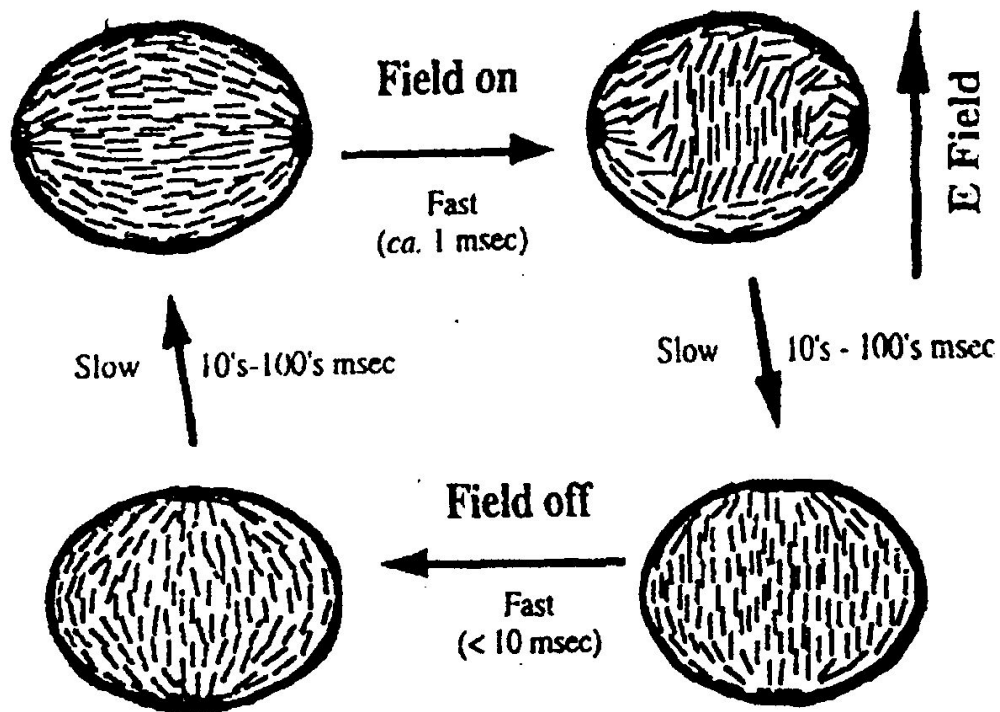


Figure 7. Schematic for the two-stage rising and decay responses for PDLC film.

2.6 아조 화합물의 특성

2.6.1 아조벤젠

아조벤젠 고분자는 스틸벤(stilbene)에서 이중 결합된 탄소들이 질소들로 대체되어 만들어진 방향족 아조 화합물 고분자이다. Figure 8.에서처럼 아조벤젠은 막대 모양의 trans 상태와 바나나 모양의 cis 상태의 두 이성질체를 갖는다[19]. Trans는 일반적으로 cis보다 더 안정적이다[19,20,22]. Cis상태에서 Trans상태로 열적 이성화를 한다. Trans분자와 Cis분자의 길이는 각각 1.0nm와 0.56nm정도이고, Trans분자가 Cis로 상전이 할 때 쌍극자 모멘트의 크기가 0.5D에서 3.1D로 증가한다[21,22].

아조벤젠 고분자는 고분자내에서 아조기를 함유하는 위치에 따라 주 사슬과 측면 사슬로 분류된다. 측면 사슬 아조 고분자가 주 사슬 아조 고분자 보다 더 유용하며, Polyesters, polyamides, polyureas, polysilicones, polycarbonates, polyphosphazenes, polysilanes, polysiloxanes 등과 같이 주사슬에 여러 가지 구조를 지닌 아조 고분자들이 계속 연구되고 있다[20].

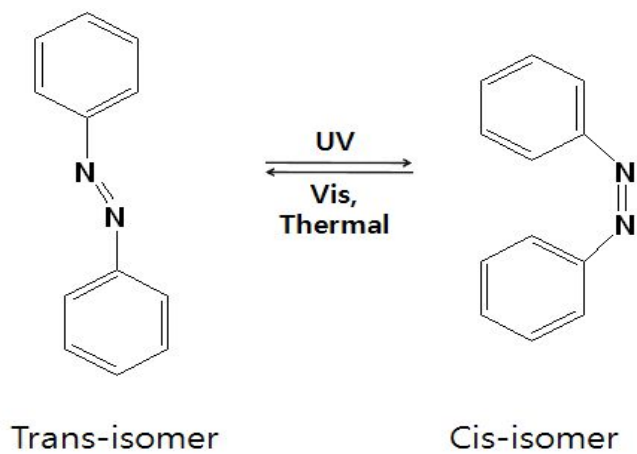


Figure 8. Photoisomerization of Azobenzene compound.

2.6.2 광 이성화 (Photoisomerization)

'zo'라는 이름은 그들의 탄소 이중결합 때문에 붙여졌다. 이 이중결합 때문에 아조벤젠은 Trans 와 Cis 의 두 가지 이성화 상태를 갖는다. 각각의 상은 빛을 흡수함으로써 다른 상으로 이성화 될 수 있다.

Trans 상은 Cis 상에 비해 더 안정적이고 Cis 상은 열적 또는 가시광선에 의해 Trans 상으로 이성화 될 수 있기 때문에 초기 상태에서 고분자는 대부분 안정적인 Trans 상으로 존재한다.

Figure 9.와 같은 간단한 에너지 준위 구조는 일반적으로 아조벤젠 분자들에게 적용된다[23~26]. Trans 와 Cis 이성체는 각각 S_0 와 S_0' 의 바닥상태를 가진다. S_0 상태는 S_0' 보다 낮은 상태의 에너지 준위를 갖는데, 이것은 Cis 상태에 비해 Trans 상태가 더 안정적이라는 것을 의미한다. 고분자에 광을 조사함으로써 적당한 에너지를 주고 있는 상태에서 Trans 이성체는 빛을 흡수하여 첫 번째 여기 단일 상태인 S_1 으로 여기 된다. 그리고 이것은 Intersystem crossing process 에 의해서 Cis 상태의 가장 낮은 Triple 상태인 T_1 으로 붕괴된다. T_1 상태의 분자는 두 가지 길을 가지는데, 첫 번째는 S_0 로 relaxation 하는 것이고 다른 하나는 Lowest triple state T_1' 으로 전이되는 것이다. Triple 상태 T_1' 에서 바닥상태 S_0' 로 전이되는 것은 쉽게 일어나고 또 다른 방법인 T_1 으로의 전이 또한 가능하다. 과장이 Cis 이성체의 흡수 밴드와 같은 빛이 조사된다면, 앞에서 설명한 Trans 상태와 비슷한 이성화 과정이 일어난다[27,28]. 게다가 S_0' 상태에서 그보다 더 안정적인 S_0 상태로의 직접전이가 열적으로 가능하다. 이 모든 전이율은 Trans 와 Cis 이성체의 흡수 계수와 상태들 간의 양자 계수에 따라 다르다.

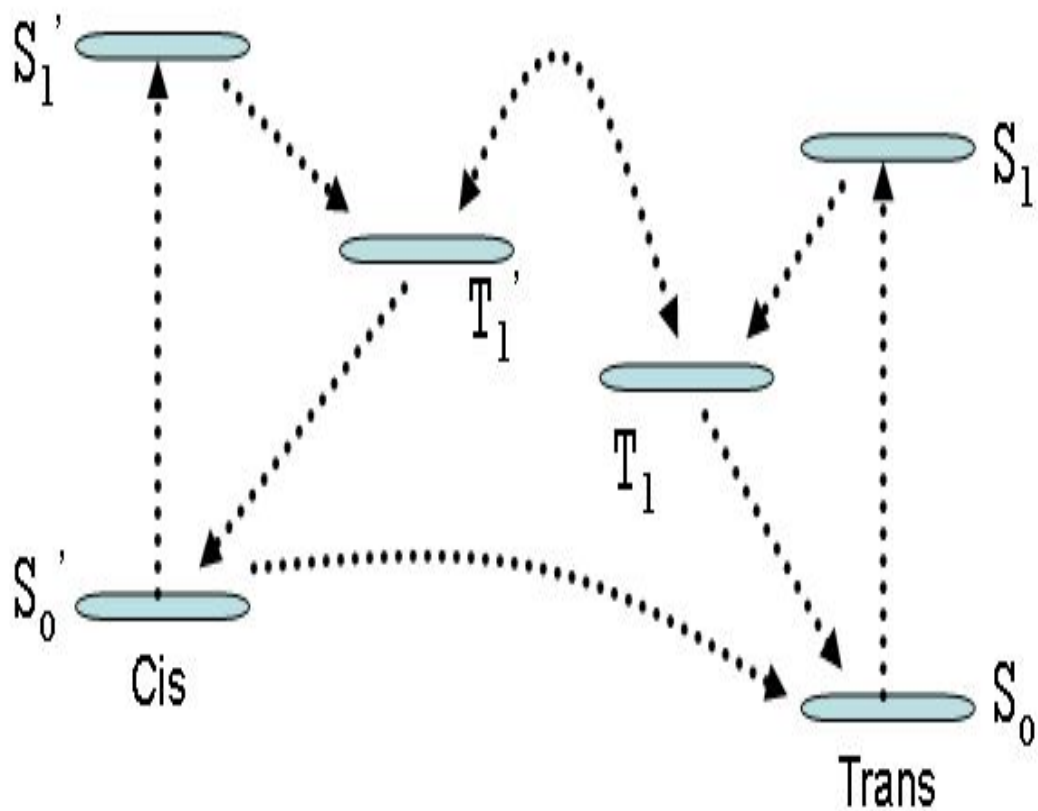


Figure 9. Energy diagram of azobenzene.

3. 실험

3.1 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene 합성

250ml의 3구 둥근 플라스크에 81.20mmol *p*-anisidine 10g와 1.5M 수용액 HCl 100ml을 넣은 후 0℃를 유지시켜주면서 30분간 교반시켜준다. 증류수 20ml에 86.96mmol Sodium nitrite 6g을 녹인 다음 적하 관넬에 넣고, 상기 둥근 플라스크에 0℃를 유지시켜 주면서 약 30분 동안 적하시킨다.

500ml의 3구 둥근 플라스크를 준비하여 증류수 80ml와 0.21mol Sodium hydroxide 8.4g과 89.26mmol phenol 8.4g을 첨가하고 -2℃를 유지시켜주면서 30분 동안 교반 시킨다. 250ml의 3구 둥근 플라스크에서 반응시킨 혼합물을 적하 관넬에 넣어 주고 500ml 3구 둥근 플라스크에서 반응하고 있는 용액에 1시간 동안 적하 시켜준다. 반응온도는 적하 시키는 1시간 동안 -2℃를 유지시켜주며, 적하가 끝난 후 동일한 반응 온도에서 1시간 동안 반응 시켜 준다.

반응이 완결되면 400ml 증류수를 삼각 플라스크에 채운 후 위의 반응물을 조심스럽게 넣어 주고 2M 수용액 HCl을 주입하여 PH 2를 맞춘다. 이 생성물을 증류수로 수차례 세척한 다음 메탄올을 이용하여 재결정 한 후 60℃에서 진공 건조 하여, 노란 가루 형태의 최종 생성물을 얻을 수 있었으며 수득률은 81%이었다. 합성 경로는 Figure 10.에 나타내었다.

합성된 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene의 구조 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR(FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 300MHz, 용매는 Aldrich사의 Chloroform-d (CDCl₃)를 사용하였다.

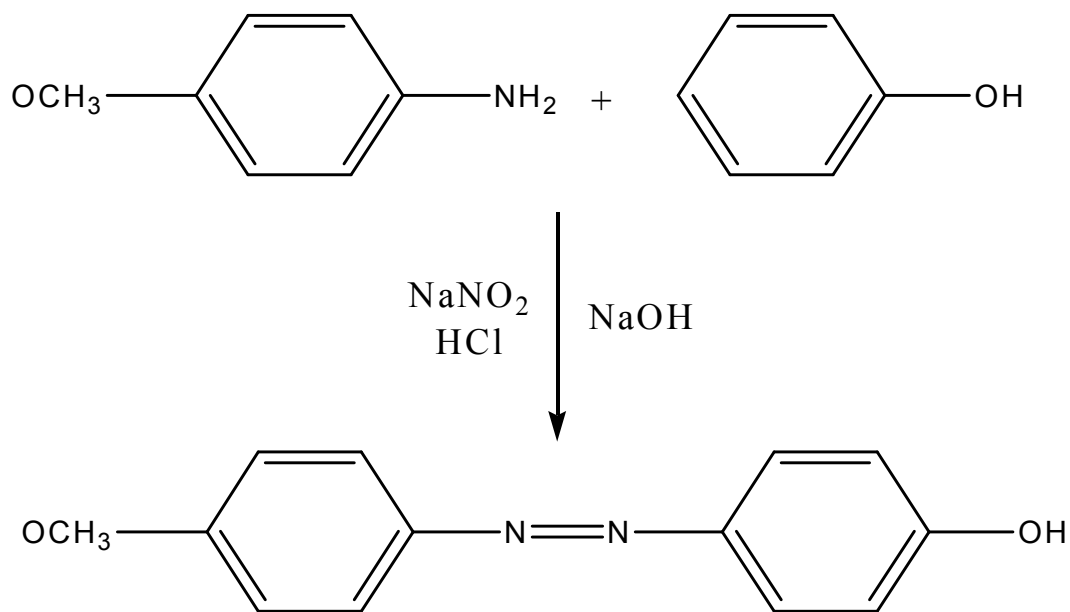


Figure 10. Synthesis of 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene.

3.2 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S) 합성

250ml의 3구 둥근 플라스크에 적하 판넬과 온도계를 설치 한 후 14.58mmol 4-hydroxy-4-methoxy-azobenzene 3.3g과 N,N-dimethyl formamide 40ml를 넣고 약 20분간 교반 한 뒤, 15ml 증류수에 45.94mmol Potassium carbonate 6.35g을 녹인 용액을 위의 적하 판넬에 넣고 30분간 적하 시킨다. 또 다른 적하 판넬에 N,N-dimethyl formamide 30ml와 15.94mol 1-bromo-propane 2.631g을 넣은 후, 위의 250ml 둥근 플라스크에 1시간 동안 적하 시켜 준다. 반응 온도는 120℃를 24시간동안 유지시켜주었다.

반응 완결되면 삼각 플라스크에 400ml 정도의 증류수를 채운 후 위의 반응물을 조심스럽게 넣어 준다. 이 혼합물을 증류수로 수차례 세척 한 다음 60℃에서 진공 건조 한 후. 이 생성물을 메탄올로 재결정하여, 노란 가루 형태의 최종 생성물을 얻을 수 있었으며 수득률은 85%이었다. 합성 경로는 Figure 11.와 같다.

합성된 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene의 구조 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR(FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 300MHz, 용매는 Aldrich사의 Chloroform-d (CDCl₃)를 사용하였다

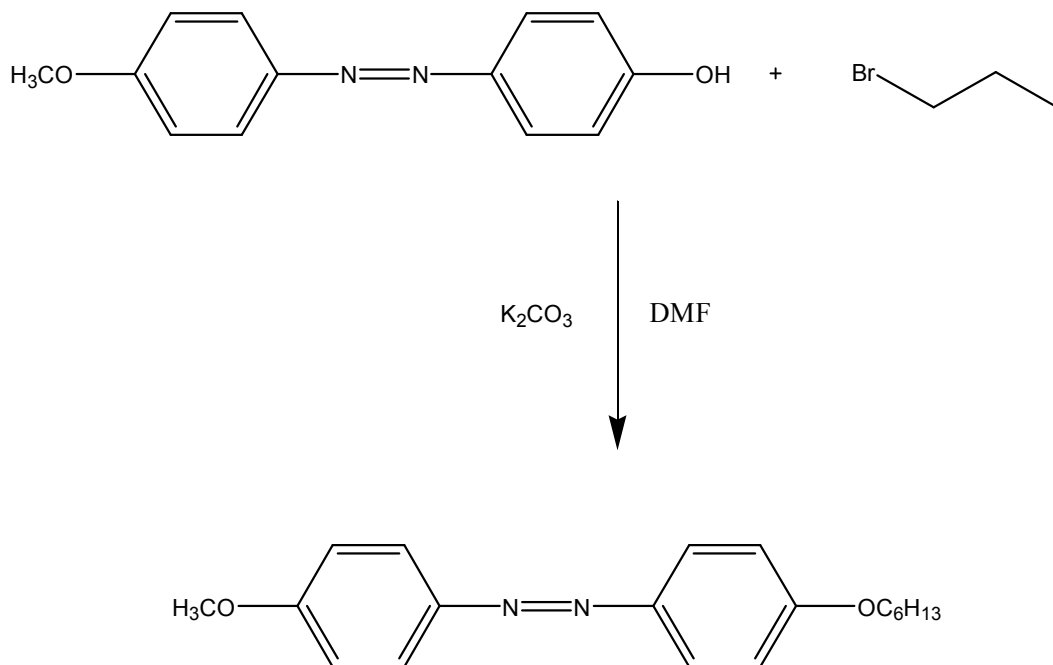


Figure 11. Synthesis of 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S).

3.3 UV-Visible Spectroscopy

UV-Vis Spectrophotometer(OPTIZEN 2120UV)을 이용하여 합성된 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S)을 0.01wt% 비율로 에탄올에 희석 한 후 석영 셀을 사용하여 200~600nm 범위에서 흡광도를 측정하였다.

3.4 열적 거동 측정

Differential Scanning Calorimetry (N-650, Scinco)를 사용하여 합성된 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S)의 열적 특성과 액정 상전이 온도(T_{NI})를 측정하였다.

3.5 PDLC 시편 제작

본 연구에서 Prepolymer로 Norland 社의 NOA65와 액정은 Cyan계 액정인 Merck 社의 E7을 사용하였다. Figure 12.에 NOA65의 광중합 메커니즘을 나타내었고, 액정 E7의 구조와 물리적 특성을 Figure 13.과 Table 1.에 나타내었다. Prepolymer NOA65와 액정 E7을 3:7의 비율로 배합하였으며, 여기에 합성된 Azo-S을 6phr로 고정시켰으며, 장파장 개시제 Irgacure 819을 사용하였다.

액정과 Prepolymer의 혼합물을 상온에서 교반하여 액정과 Prepolymer의 균일한 용액을 형성하도록 하였다. 이와 같이 제조된 액정과 Prepolymer 용액을 ITO coated glass 위에 도포하고 또 하나의 ITO coated glass를 엇갈려 덮고 일정한 압력으로 가압한 후 405nm UV-LED 램프를 사용하여 5분간 조사하여 PDLC 시편을 제작하였다. 이때 PDLC 시편의 두께를 일정하게 유지하기 위하여 20 μ m 크기의 spacer를 사용하였다.

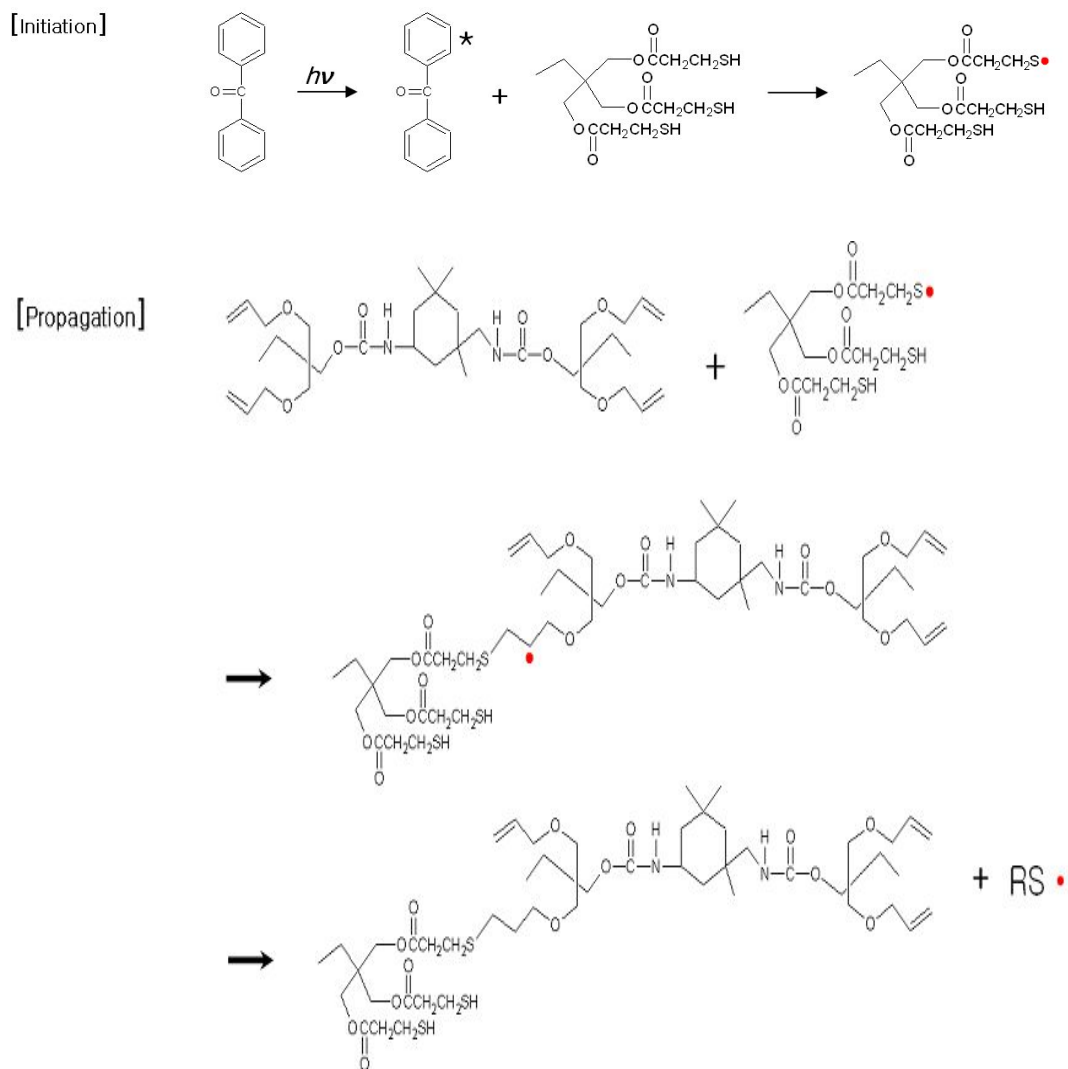


Figure 12. The initiation and propagation steps for the NOA65 free radical step-growth photo-polymerization reaction.

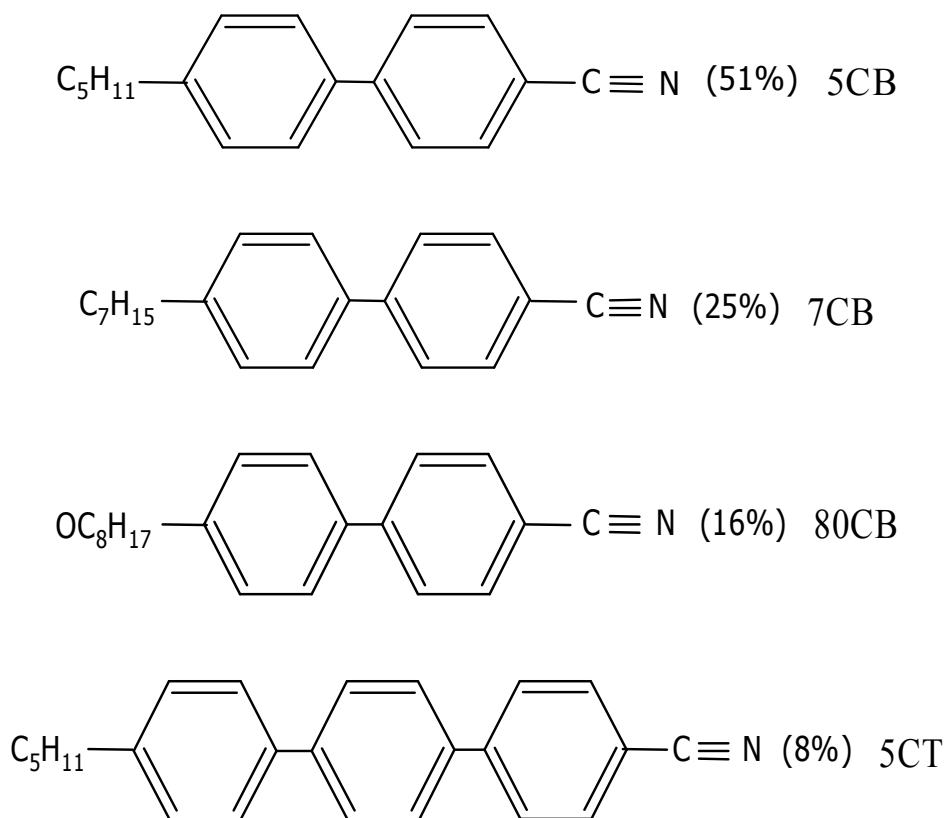


Figure 13. Chemical composition of E7.

Table 1. Physical Properties of Liquid Mixtures.

	N-I [°C]	Viscosity [cSt]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{\parallel}	Δn	no	K11	K33
E7	+61	40	+13.8	19.0	0.224	1.521	11.1	17.1

3.6 광중합 거동 측정

Photo-DSC 실험은 TA Instruments사의 TA 5000/DPC System 기기를 이용하여 진행하였다. 광원은 405nm UV-LED 램프를 사용하였다. 각 시료는 약 3.0 mg 정도로 질소 분위기 하에서 경화되었다. Photo-DSC 실험결과는 TA Instruments Software를 이용하여 분석하였다.

Figure 14.은 전형적인 Photo-DSC thermogram을 나타낸 것이다. 시간에 따른 Heat Flow(W/g)값을 적분하면 실험적인 ΔH_t (J/g) 즉 총 반응열을 얻을 수 있고, 이론적인 반응열을 ΔH_r 을 구하여 전환율(경화도)를 구할 수 있다.

3.7 전기 전도도 측정

Gel-timer (GEL INSTRUMENTE AG사의 GELNORM-DE)를 사용하여 자외선 조사에 의한 prepolymer의 상대적 전기전도도(Relative conductivity)를 측정하였으며, Relative conductivity 측정 장치는 시료를 자외선에 노출 시켰을 때 시료가 액체 상태에서 고체 상태로 변화할 때의 전기적인 변화를 측정하는 장치이다.

3.8 구동 전압 측정

Visible Spectrometer (Avantes. Crop., Avaspec-2048)를 사용하여 $\lambda = 650\text{nm}$ 에서 5volt씩 전압을 가하면서 측정하였고 Light source로는 Halogen lamp (Avantes. crop., Avalight-HAL)을 사용하였다.

3.9 SEM

SEM 측정을 위해 PDLC cell을 n-hexane에 30분 침적시켜 droplet내의 액정을 제거한 후, 이를 상온에서 3시간동안 건조하여 시료를 준비하였다. JEOL사의 JSM-6490 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 준비된 시료의 표면 morphology를 관찰하였다.

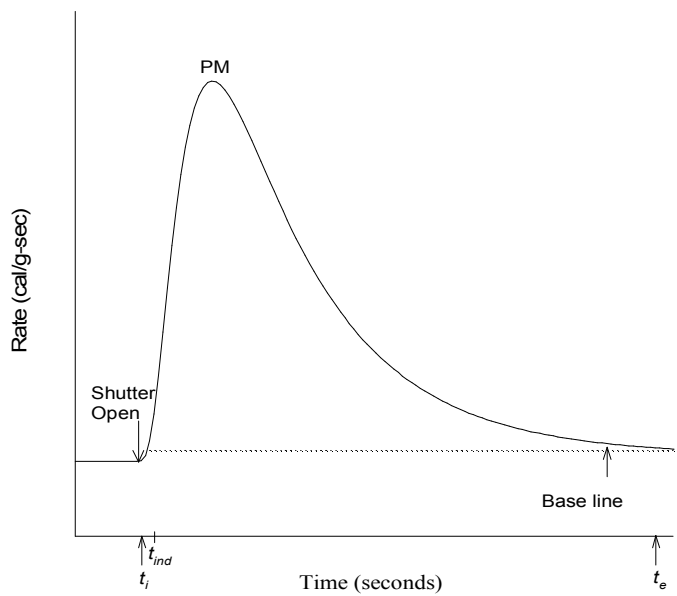


Figure 14. Typical photo-DSC thermogram.

4. 결과 및 고찰

4.1 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(AZO-S) 합성

Azo coupling 반응에 의해서 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S)을 합성하였다. 합성한 4-Hydroxy-4-methoxy-azobenzene의 구조를 FT-IR을 통해 3419cm^{-1} (-OH)을 확인하였고, H-NMR을 통해 δ 7.0 ~ 7.88 ppm(m, 8H, aromatic), δ 3.9 ppm(s, 3H, AroCH₃)을 확인함으로써 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(AZO-S)의 구조를 FT-IR을 통해 3419cm^{-1} (CH₂), 1497cm^{-1} (N=N)피크를 확인하였고, ¹H-NMR(FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)을 이용하여 Figure 15.과 같이 δ 0.89 ~ 0.94 ppm(m, 3H, CH₃-), δ 1.33 ~ 1.81 ppm(m, 8H, -CH₂-), δ 3.88 ppm(s, 3H, AroCH₃), δ 4.01 ~ 4.05 ppm(t, 2H, OCH₃), δ 7.0 ~ 7.01 ppm(m, 4H, Ar-O), δ 7.85 ~ 7.88 ppm(m, 4H, Ar-N)에서 확인하였다. 각각의 Chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(AZO-S)가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.

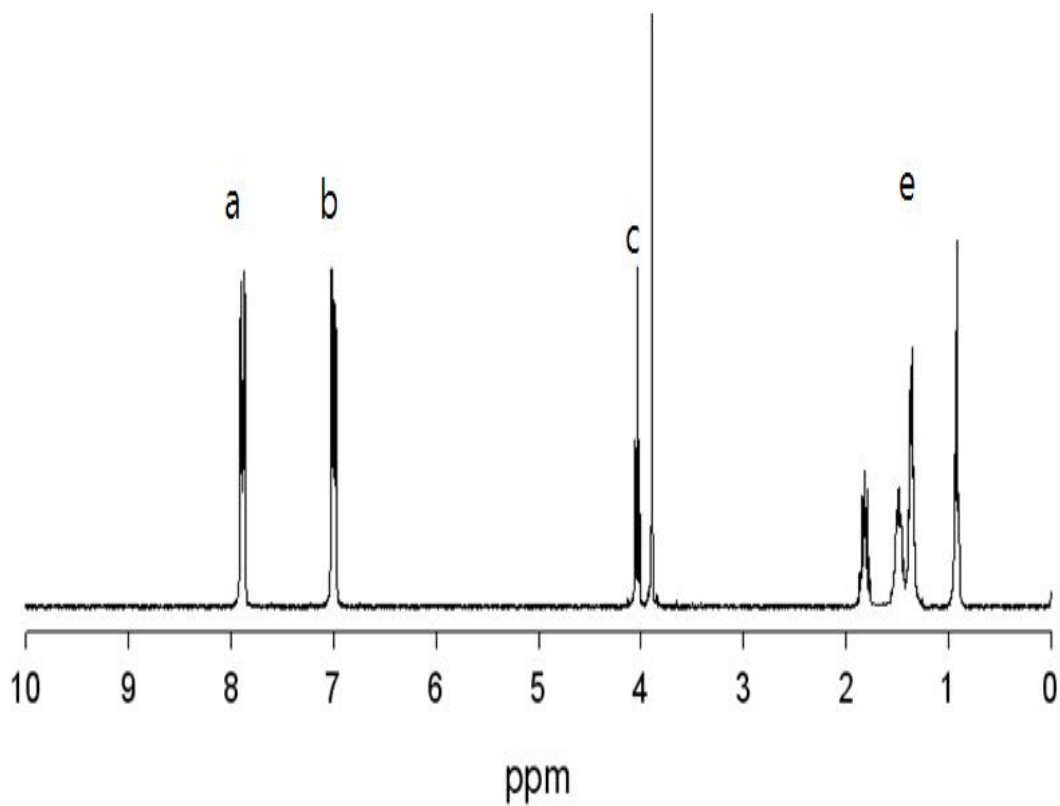
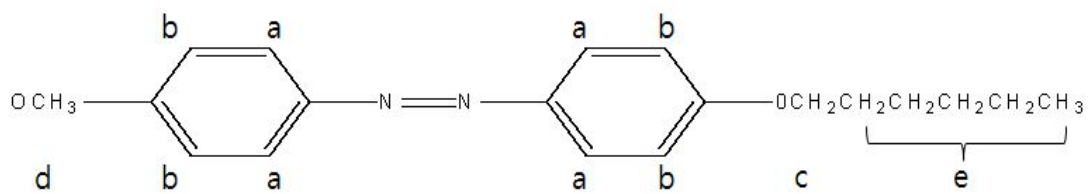


Figure 15. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the Azo-S.

4.2 Azo-S의 일반적 성질

4.2.1 Azo-S의 액정성 분석

액정은 어떠한 특정한 온도 범위에서 상전이를 하게 되는데 저온에서 고온으로 가면서 고체 → Smetic → Cholestric → Nematic → 액체로의 전이를 하게 된다. 이와 같이 전이를 나타내는 경계의 온도를 상전이 온도라고 부른다.

본 연구에서 합성된 Azo-S 화합물이 PDLC에 적용하기 위해서는 액정이 갖는 성질 중 하나인 상전이 온도가 존재해야 하며, 상분리 되는 과정에서 액정과 함께 고분자 matrix에서 상분리 되어 액정 방울 안으로 정렬되어야 한다. 본 실험에서는 DSC thermogram을 통해 합성된 Azo-S의 상전이 온도(T_{NI})를 분석하였다. Figure 16.에서 볼 수 있듯이 105°C 부근에서 상전이 온도(T_{NI})를 볼 수 있으며, 네마틱(N)에서 아이소트로픽(I)으로 전이되기 위해서는 1.3J/G의 열량이 필요하다는 것을 확인하였다.

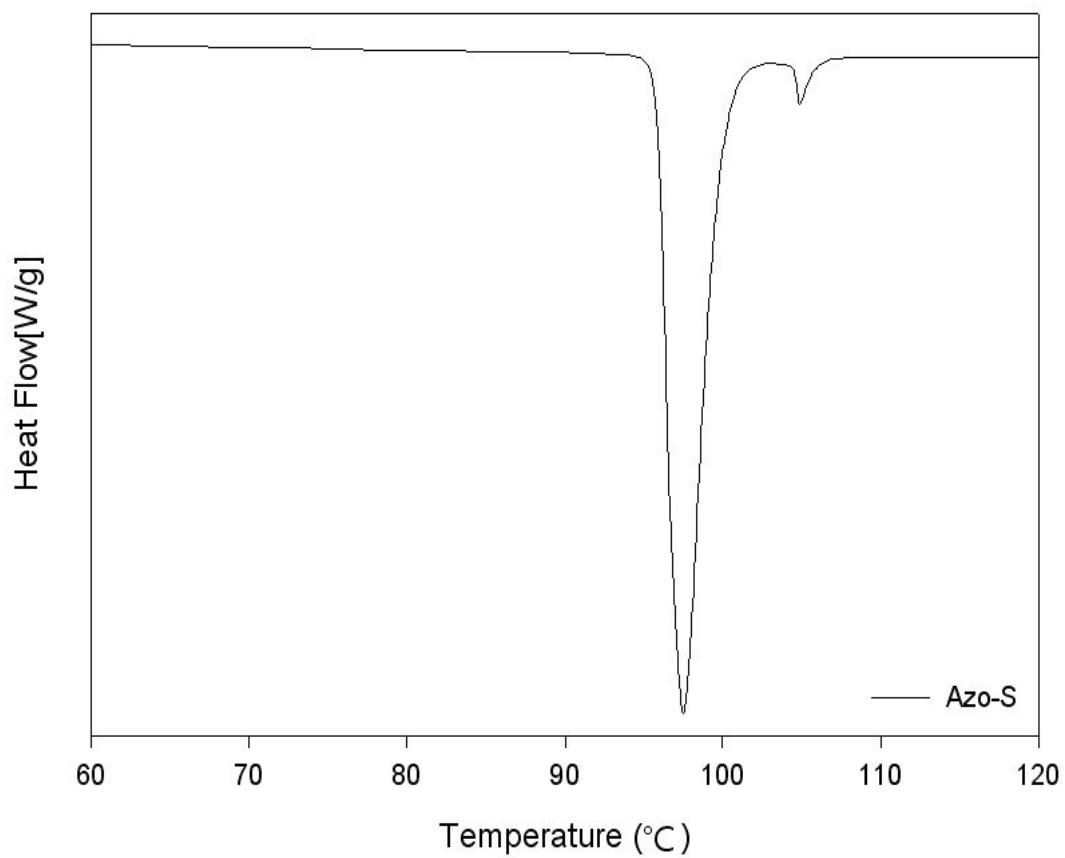


Figure 16. DSC thermogram of the Azo-S at a heating rate of 10°C/min.

4.2.2 Azo-S의 광학적 Trans-Cis 이성질화 반응

합성된 Azo-S 화합물의 광 이성질화 특성을 확인하기 위해 UV-visible spectroscopy를 사용하여 분석하였다.

Figure 17.에서 볼 수 있듯이, 합성된 Azo-S는 365nm 광을 조사할 경우, 아조 그룹 -N=N- 결합에서 이중결합의 $\pi-\pi^*$ 전이에 의해 365nm의 부근에서 최대 흡광도가 나타났으며, 450nm에서 약한 흡광도를 나타내었다. 365nm 광을 조사 시 25초 후 흡광도 Peak는 초기 상태의 Azo-S에서 나타난 흡광도 Peak와 비교하였을 때 뚜렷한 흡광도 차이를 보여주었다. 또한 Visible 500nm 광을 조사 시 Cis형태의 Azo-S가 Trans로 형태로 변화되면서 20초 후에는 초기 상태로 돌아오는 것을 볼 수 있었다.

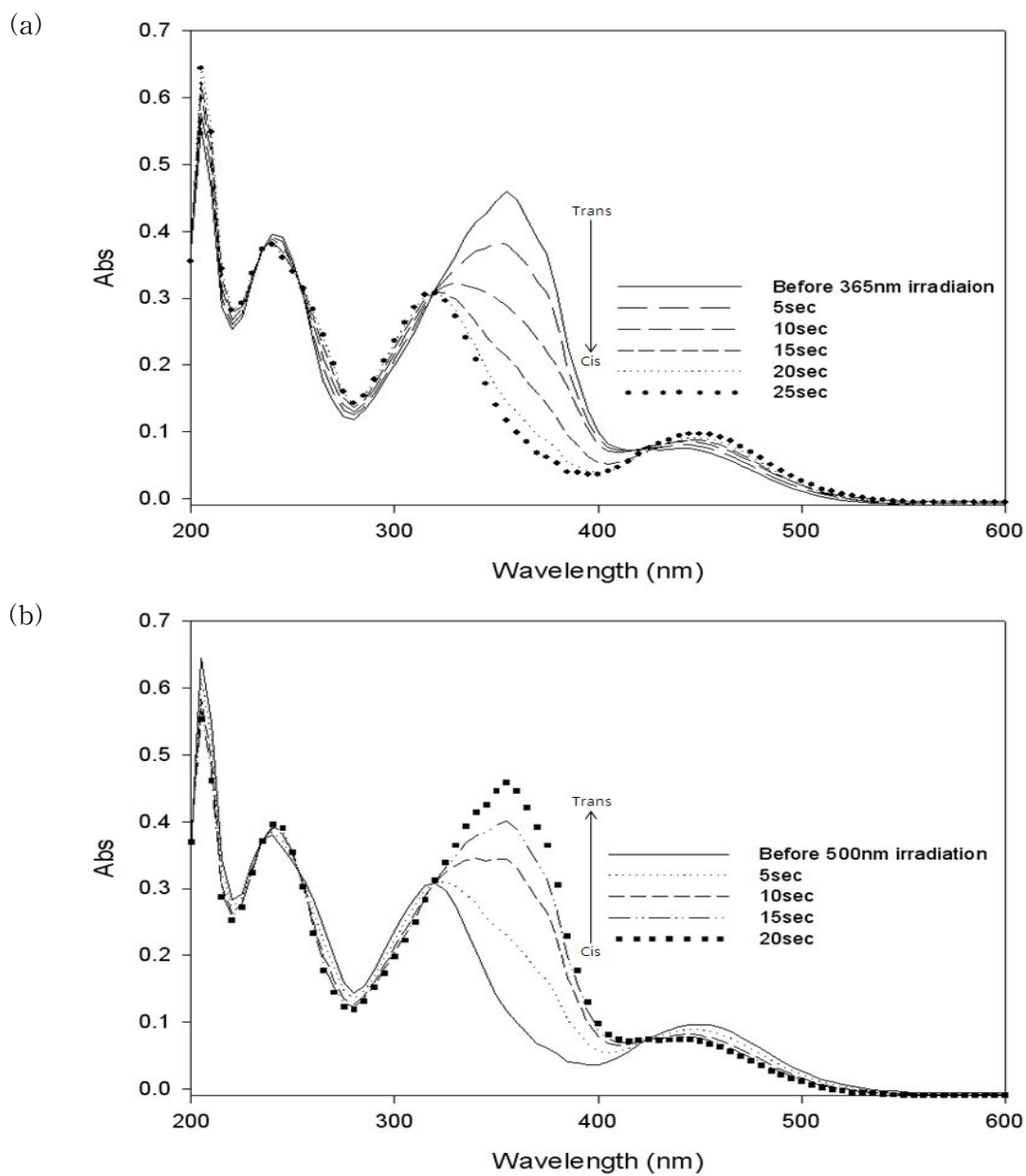


Figure 17. UV-visible absorption spectra of Azo-S in ethanol at room temperature : (a) Trans-to-Cis by 365nm Irradiation, (b) Cis-to-Trans by visible 500nm.

4.3 Azo-S가 액정 열적 특성에 미치는 영향 분석

앞에서 제시된 것처럼, 아조 화합물을 함유한 PDLC는 UV 광을 조사하여 아조 화합물의 광학적 이성화 반응을 통해 Nematic phase을 Isotropic phase으로 변화되는 것을 가속화 시켜 줌으로써 액정의 상전이 온도보다 낮은 온도에서 불투명에서 투명한 상태로 빠르게 변화시켜 준다.

본 연구에서 합성된 Azo-S을 Trans-Cis 광학적 이성화 반응 과정에서 액정의 배열을 방해 할 수 있는지 확인하기 위해 Azo-S의 광 이성화반응에 의한 액정의 상전이 온도(T_{NI})을 DSC를 통해 분석하였다. E7 액정에 Azo-S을 0 ~ 6%로 그 함량비를 다르게 하여 실험하였다.

Figure 18. DSC 열곡선에서 볼 수 있듯이, 액정 E7는 59°C에서 액정 상을 보이며, Azo-S 함량이 증가 할수록 액정의 상전이 온도(T_{NI})가 상승하는 것을 볼 수 있으며, 6%가 첨가 되었을 때 66°C까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 액정 E7보다 높은 상전이 온도(T_{NI})를 갖는 Azo-S에 의한 결과로 볼 수 있다. 반면에 365nm 파장을 갖는 광을 조사할 경우 상전이 온도(T_{NI})는 액정 E7의 상전이 온도(T_{NI})보다 낮은 온도 범위에서 나타나는 것을 볼 수 있었다. 특히 Azo-S 6%가 첨가될 경우, 51°C까지 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

이는 Figure 19.에서 볼 수 있듯이, 365nm 광을 조사하기 전 Trans 형태인 Azo-S는 액정과 함께 나란히 배열되어 있으며 안정한 상태인 액정 상 구조로 존재하지만, 365nm 광을 조사 할 경우 Trans 형태인 Azo-S는 Trans 상태와 Cis 상태를 반복하면서 기하적인 형상을 보이다가 Cis 상태로 변화게 되는 광학적 이성화 반응을 하게 되며, 이러한 과정에서 규칙적으로 배열되어 있는 액정의 Nematic phase을 무질서한 Isotropic phase으로 빠르게 변화시켜 액정의 상전이온도(T_{NI})보다 낮은 온도 범위에서 상전이 온도가 보이는 것으로 판단된다.

이러한 결과를 바탕으로 Azo-S의 광 이성화 반응 과정에서 액정의 배열을 변화시켜 Cell 투과율이 변화는지 확인하기 위해 Visible Spectrometer 통해 분석하였다. ITO가 코팅된 유리에 액정과 Azo-S를 도포하고 또 하나의 ITO가 코팅된 유리를 엇갈려 덮고 일정한 압력으로 가압한 후 50°C에서 초기 투과율을 측정후 365nm 광을 60mW

광량으로 30초간 조사하여 투과율 변화를 측정하였다.

Figure 20.에서 볼 수 있듯이, Azo-S가 첨가되지 않은 셀에서는 365nm 광원을 조사에 의한 투과율 변화가 없었지만, Azo-S 함량이 증가할수록 365nm 광을 조사 시 투과율 변화가 크게 바뀌는 것을 확인 할 수 있었다. 특히, Azo-S 6%가 첨가 될 경우, 0.6% 투과율에서 1.9% 투과율로 변화되는 것을 확인 할 수 있었으며, 365nm 광 조사에 의해 광 이성화반응을 보이는 Azo-S가 실제 셀 안에서도 액정의 Nematic 상을 Istropic 상으로 변화시켜 투과율을 변화시킬 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

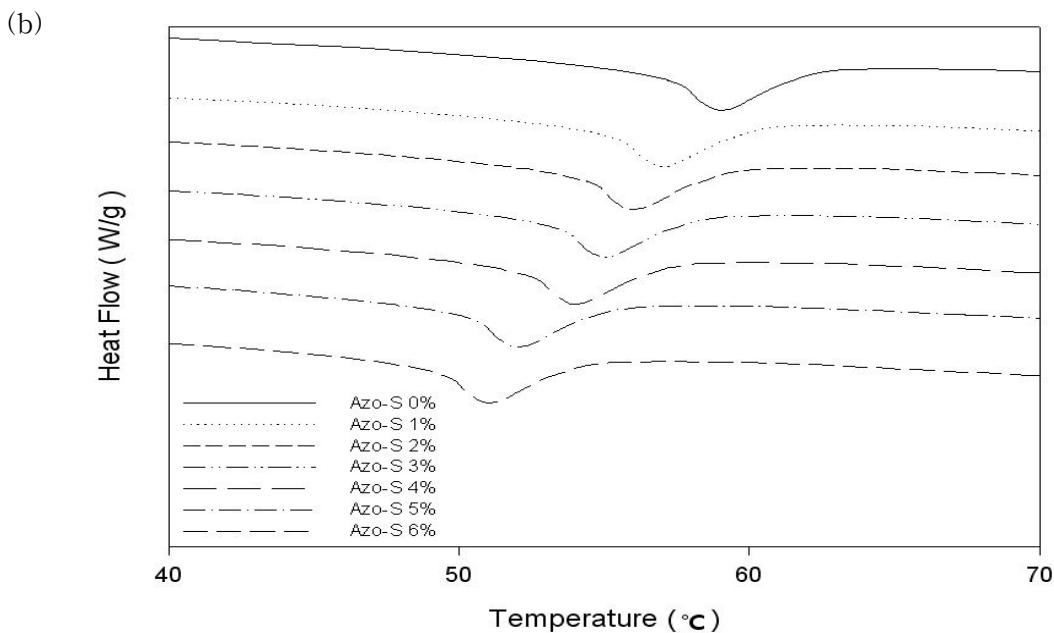
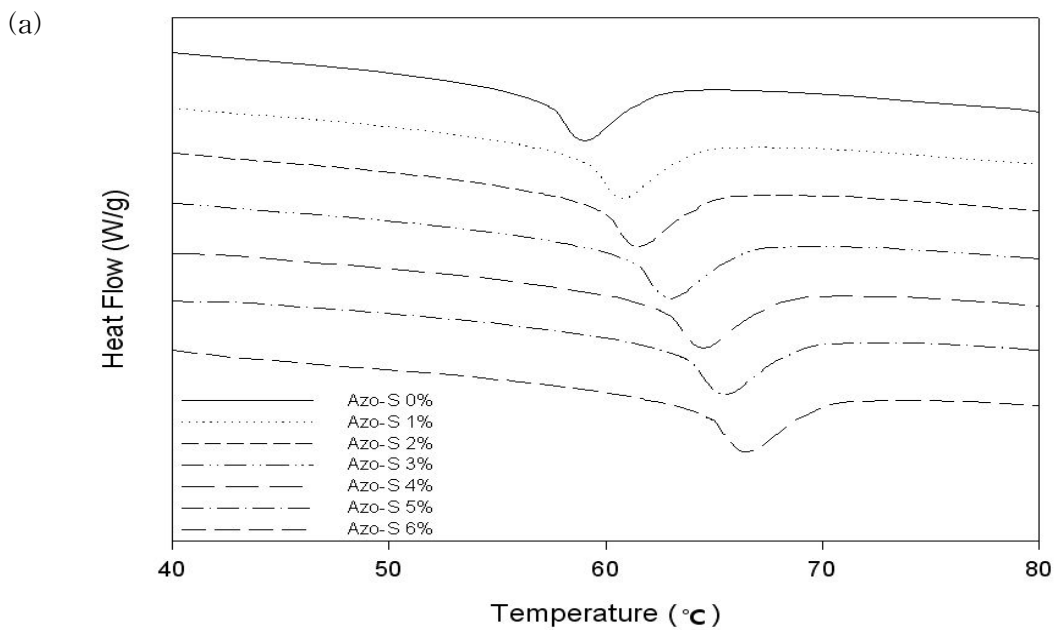


Figure 18. DSC thermograms for phase change temperature of liquid crystal with Azo-S : (a) Before 365nm Irradiation, (b) After 365nm Irradiation.

Table 2. Phase-Transition of Liquid crystal with Azo-S.

Azo-S content(%)	Before UV	After UV
	T_{NI}^a (°C)	T_{NI} (°C)
0	59	59
1	60	57
2	61	56
3	63	55
4	64	54
5	65	52
6	66	51

^a Phase change temperature from nematic to isotropic

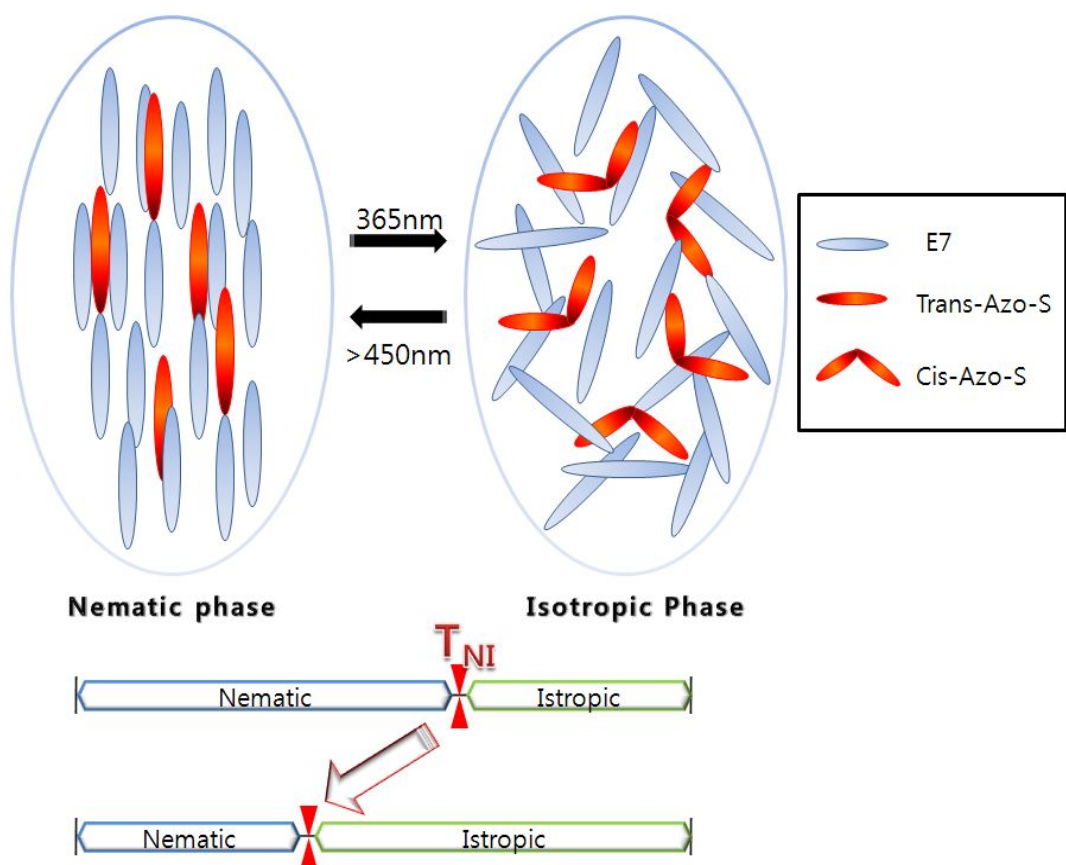


Figure 19. Schematic illustration of the mechanism to control the optical property of Azo-S between a light-scattering and a transparent state induced by the photochemical phase transition.

Figure 20. Transmittance of liquid crystal film containing Azo-S.

4.4 Azo-S을 함유한 고분자 분산 액정의 전기·광학적 특성 연구

4.4.1 Azo-S을 함유한 PDLC의 전기·광학적 특성 연구

Figure 21.은 배합물의 Photo-DSC thermogram을 나타낸 것이다. Photo-DSC thermogram을 통해 액정 모노머 혼합물내의 모노머의 광중합 반응 거동을 비교하기 위해 각각 thermogram을 모노머의 중량으로 normalization하였다. Figure 21.에서 볼 수 있듯이, Azo-S을 함유할 경우 중합 반응이 서서히 일어나는 것을 볼 수 있으며, 반응이 끝나는 시간도 크게 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었다. Figure 22.은 시간에 대한 전환율(Conversion)변화를 나타내었고, 두 thermogram을 통해 측정된 Induction time, peak maximum, Conversion을 Table 3에 나타내었다. Azo-S가 첨가 되지 않은 Prepolymer-액정 배합물에서는 중합 반응 속도 및 전환율 증가 속도가 빠르나, 최종 전환율에서는 Azo-S가 첨가된 Prepolymer-액정 배합물에서 더 높은 전환율을 보여주었다. NOA65와 E7을 함유한 배합물인 경우 중합반응에서 액정의 상분리가 충분히 일어나지 못하고 액정 분자가 고분자 matrix내에 존재함으로써 불순물로 작용하여 낮은 전환율을 보여준 것으로 예상된다. 그러나, Azo-S을 함유한 NOA65와 E7 배합물 경우 Azo-S가 LED 405nm의 빛을 흡수함으로써 13mW가 아닌 더 낮은 광량에서 중합 반응이 일어나며, 중합 과정에서 고분자 matrix에서 Azo-S와 액정의 상분리가 충분히 일어나는 시간을 주며, 고분자 matrix내에 액정 분자가 가소제 역할을 하기 때문에 겔화되는 것을 지연 시켜 더 높은 전환율에 도달한 것으로 판단된다.

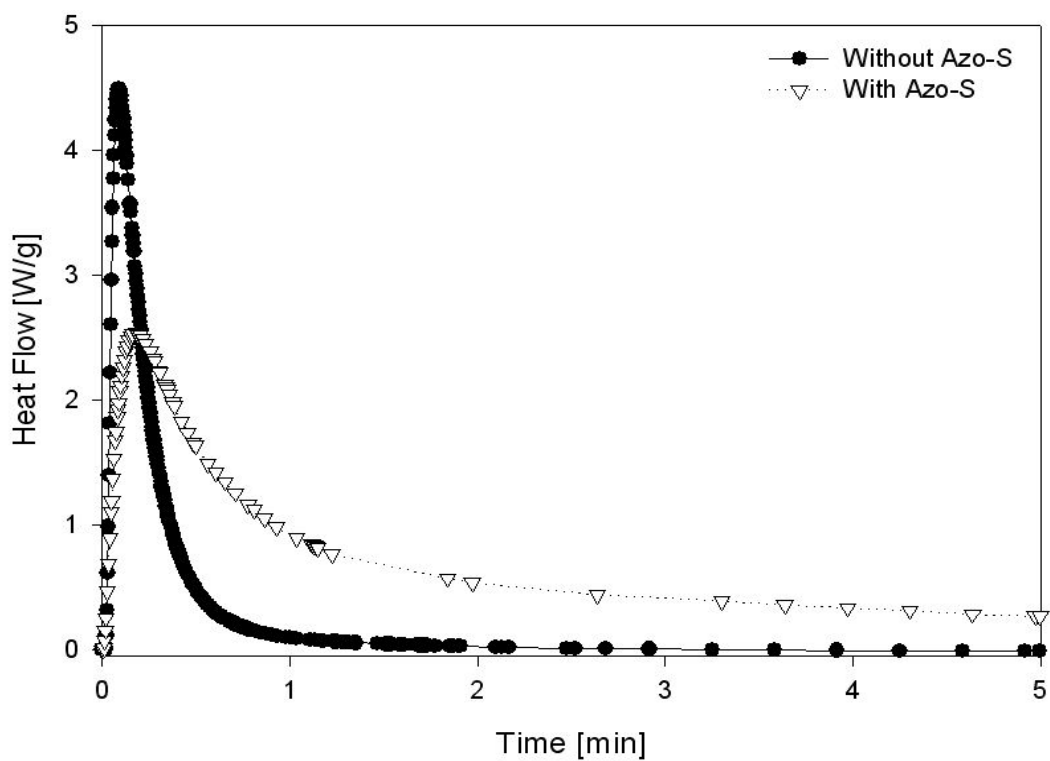


Figure 21. Photo-DSC exotherms for the photo-polymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Isothermal curing temperature : 25°C, Cure lamp : UV-LED 405nm, Cure time : 5min, light intensity : 13mW/cm², in nitrogen.

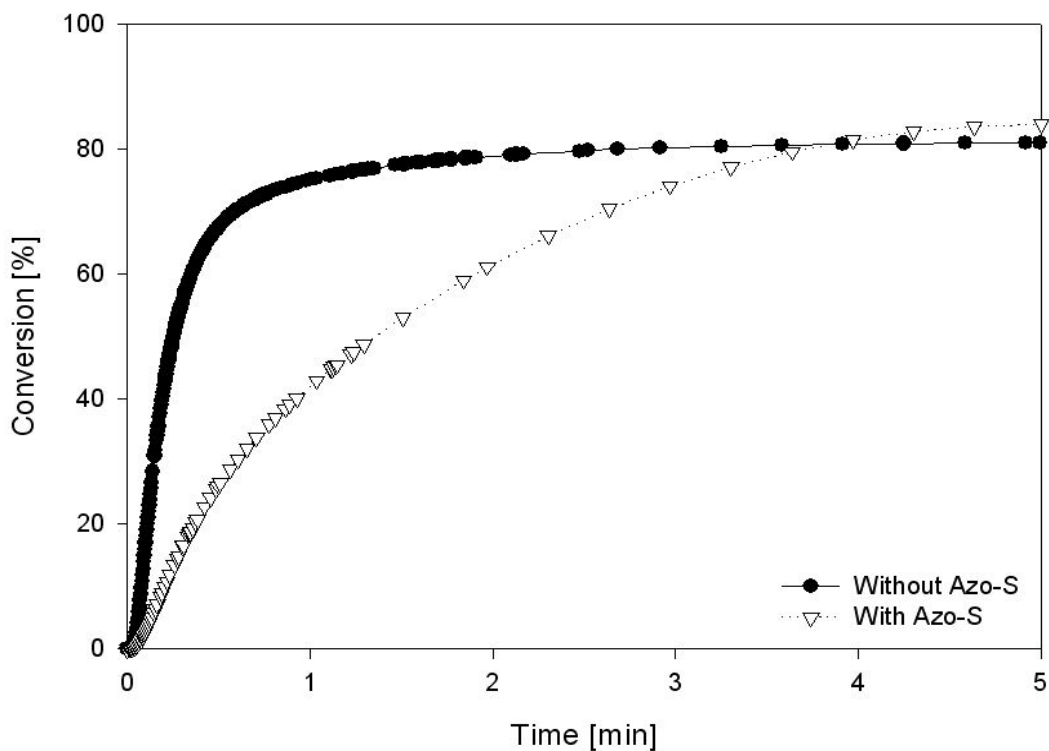


Figure 22. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Under the conditions described in the legend of Figure 21.

Table 3. Kinetic Analysis Result for the Photo polymerization of NOA65+E7 and NOA65+E7+Azo-S mixture. Under condition described in the legend of Figure 21.

	Induction Time (sec)	Peak maximum (min)	ΔH (J/g)	Conversion (%)
Without Azo-S	0.03	0.08	140	81
With Azo-S	0.07	0.19	145	84

Figure 23, 24은 반응시간에 따른 전환율(Conversion)과 Relative conductivity를 나타낸 그래프이다. Figure 25에서 볼 수 있듯이, Azo-S 첨가되지 않은 Prepolymer-액정 배합물에서는 전환율이 50초까지 급격하게 증가하다가 50초 이후에는 전환율 증가가 완만하게 나타나는 것을 관찰하였다. Relative Conductivity에서 볼 수 있듯이 Conductivity가 50초까지 급격하게 감소하였다가 50초 이후에는 전환율 결과와 같이 완만하게 나타나 반응이 끝나는 것을 보여주었으며, 반응시간에 따른 전환율 그래프와 Relative conductivity 그래프가 비슷한 거동을 보이고 있음을 확인 하였다.

반면, Figure 24.에서 Azo-S 첨가된 Prepolymer-액정 배합물에서는 200초까지 전환율이 급격하게 증가하다가 그 이후에는 전환율이 점점 완만하게 나타나는 것을 관찰하였고, Relative conductivity 그래프에서도 동일한 변화를 보여주었다.

광중합 반응에서 전환율 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 시점과 Relative conductivity가 변화되지 않은 시점은 상분리 거동과 morphology을 예측 할 수 있다. 중합 반응 과정에서 전환율이 증가하는 것은 고분자의 분자량이 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 그 결과 고분자 matrix의 mobility가 감소하여 더 이상 상분리가 일어나지 못한다. Azo-S가 첨가 될 경우 Relative conductivity가 변화되는 시점에서 더 이상 감소하지 않고 일정해지는 시점이 길어지는 것을 보아, 고분자 matrix에서 액정 및 Azo-S의 상분리가 충분이 일어나는 것을 예측 할 수 있으며, 그 결과 Liquid crystal droplet 크기가 더 커질 것을 예상 하였다.

Figure 25.의 SEM 결과에서 Azo-S를 함유한 Prepolymer-액정 배합물에서 Liquid crystal droplet의 크기가 더 커진 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 결과는 혼합물의 Photo-DSC 결과 및 Relative conductivity 결과에서 예상했던 Morphology와 SEM으로 관찰한 Morphology가 일치하는 것을 알 수 있었다.

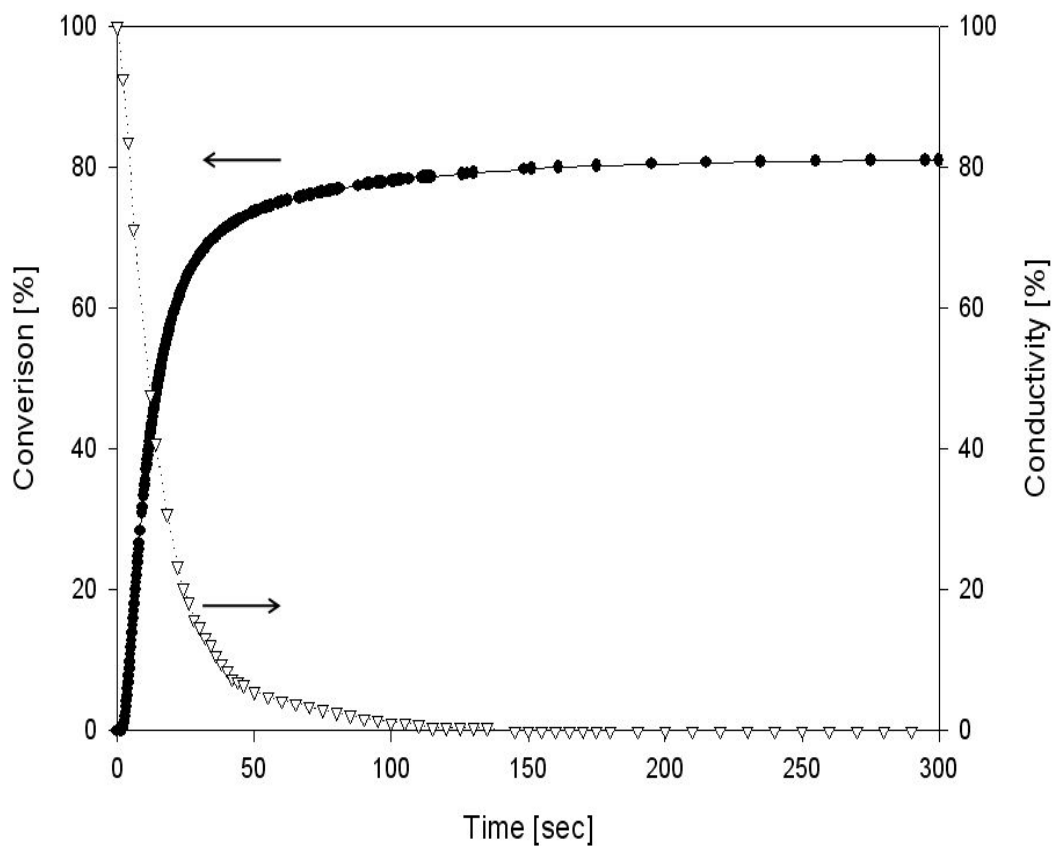


Figure 23. Monomer conversion and Relative Conductivity of the Photo-Polymerization of NOA65+E7 mixture as a function of time.

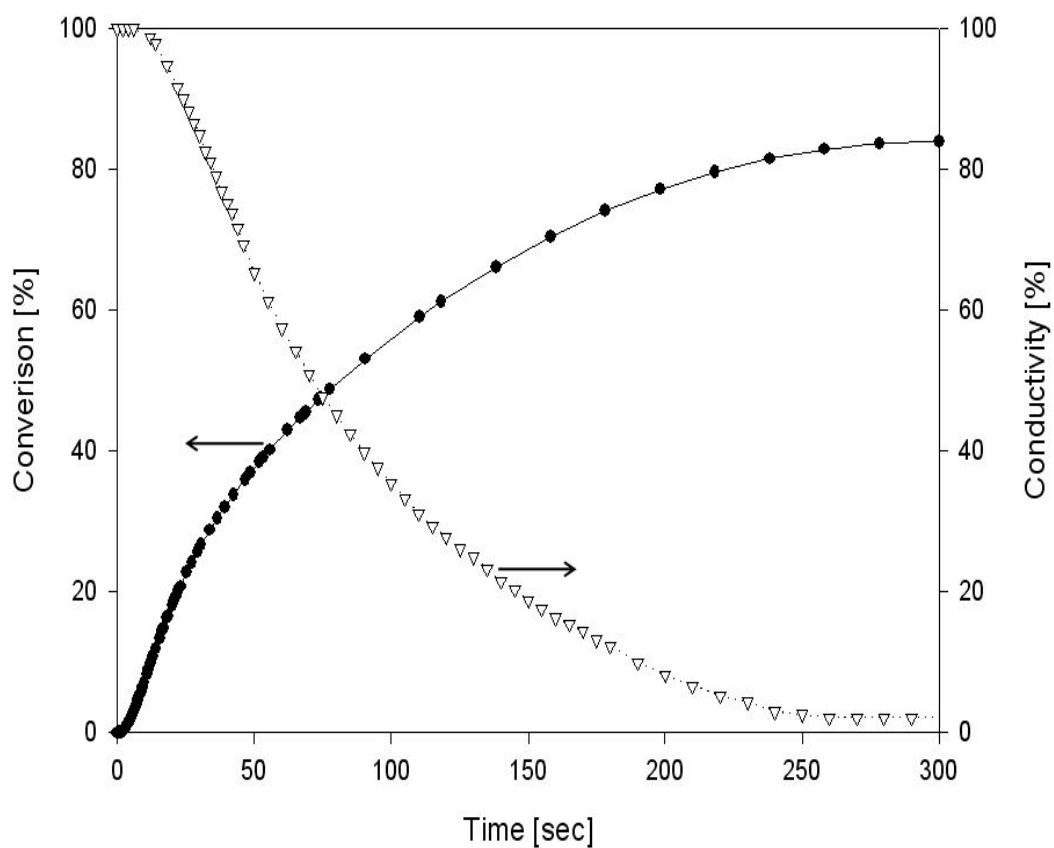


Figure 24. Monomer conversion and Relative Conductivity of the photo-Polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of time.

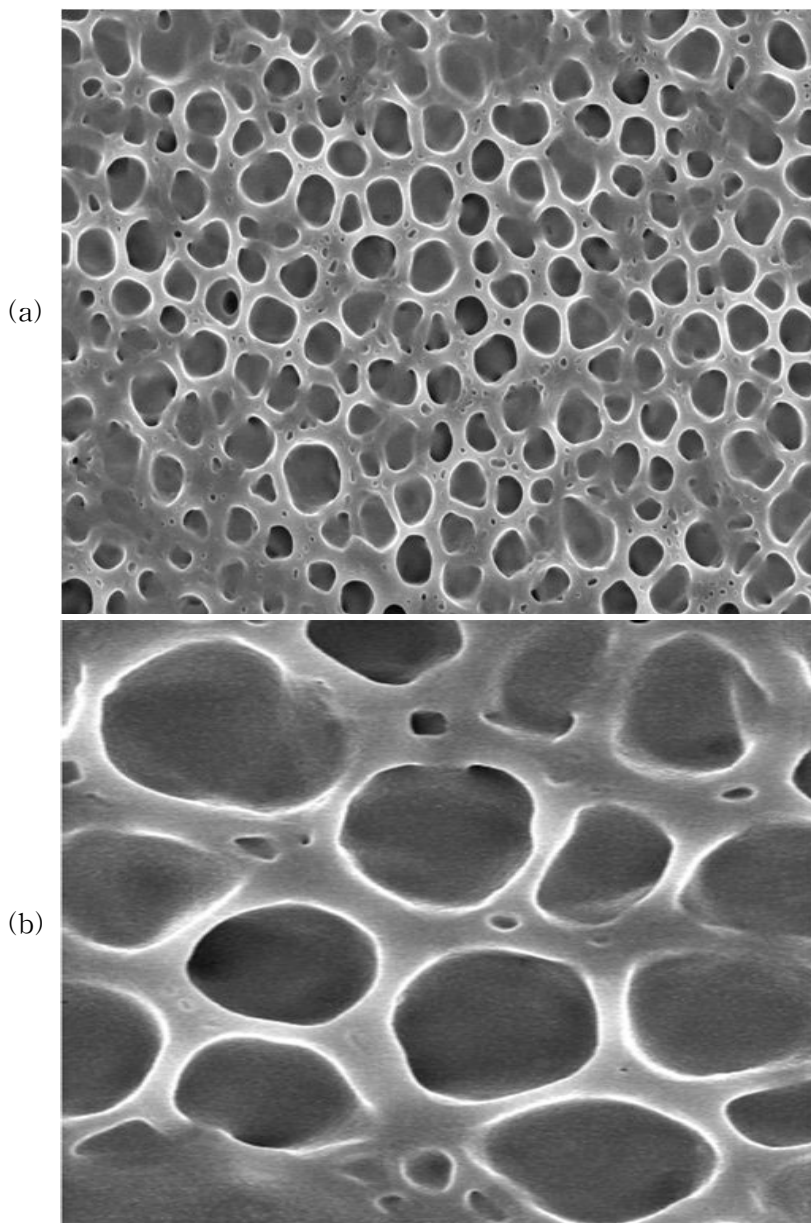


Figure 25. SEM micrograph of PDLC. (a) Without Azo-S, (b) With Azo-S

PDLC cell의 인가전압에 대한 투과율 변화를 Figure 26, 27, 28에 나타내었으며, 투과율 및 구동전압을 Table 5에 나타내었다. Figure 26에서 볼 수 있듯이, Azo-S를 함유한 PDLC cell의 경우 액정과 Prepolymer로 구성된 PDLC cell보다 전압이 인가된 후 최대 투과율에서 1% 차이가 나지만, 구동 전압은 50V에서 32V로 낮아지는 것을 볼 수 있었다. PDLC의 구동전압은 액정 droplet의 크기에 역수에 비례한다는 식(1)에서 볼 수 있듯이. Figure 25에서 SEM 실험을 통해 관찰된 액정 Droplet 크기와 PDLC cell의 구동전압의 관계가 일치하는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 27.은 Azo-S를 함유한 PDLC cell의 전압이 인가된 후 투과율 변화와 동일 조건에서 특정 광원을 갖는 광을 60mw 광량으로 30초간 조사한 후 투과율 변화에 대한 그래프이다. 200~700nm 파장과 320~480nm 파장을 갖는 광을 각각 조사할 경우 투과율 변화 및 구동전압의 차이가 뚜렷하게 변화되지 않았지만, 365nm 광원을 갖는 광을 조사할 경우 최고 투과율이 70%에서 74%로 투과율이 상승하는 것을 볼 수 있다. 그 결과 Figure 28.에서 볼 수 있듯이 Azo-S가 첨가된 후 365nm 광원을 갖는 광을 30초간 조사 시 Azo-S가 첨가되지 않은 PDLC cell보다 투과율이 향상 되는 것을 볼 수 있으며, 더 낮은 전압에서 투과율이 최고치에 이르게 되는 것을 볼 수 있었다.

이는 Figure 29.에서 볼 수 있듯이, 전압이 인가되지 않은 상태(a)에서 Azo-S는 액정 droplet안에서 액정들 사이에 Trans 형태로 존재하게 되고 액정 방울에서 강하게 산란되어 불투명한 현상을 보이게 된다. 전압이 인가되면(b) 액정들과 Azo-S는 전기장 방향으로 배향하게 되고 입사된 광은 통과하게 되어 투명한 상태가 된다. 이 상태에서 60mW 광량을 갖는 365nm 광원으로 30초간 조사하였을 때(c) Azo-S는 Trans 상태와 Cis 상태로 반복하면서 기하학적인 형상을 달리하다가 Cis 형태로 바뀌게 되며, 이 과정에서 완전히 배향 되지 못한 액정들과 액정 표면에 둥글게 배열되어 있는 액정들을 움직여 줌으로써 투과율이 향상 된 것으로 판단된다.

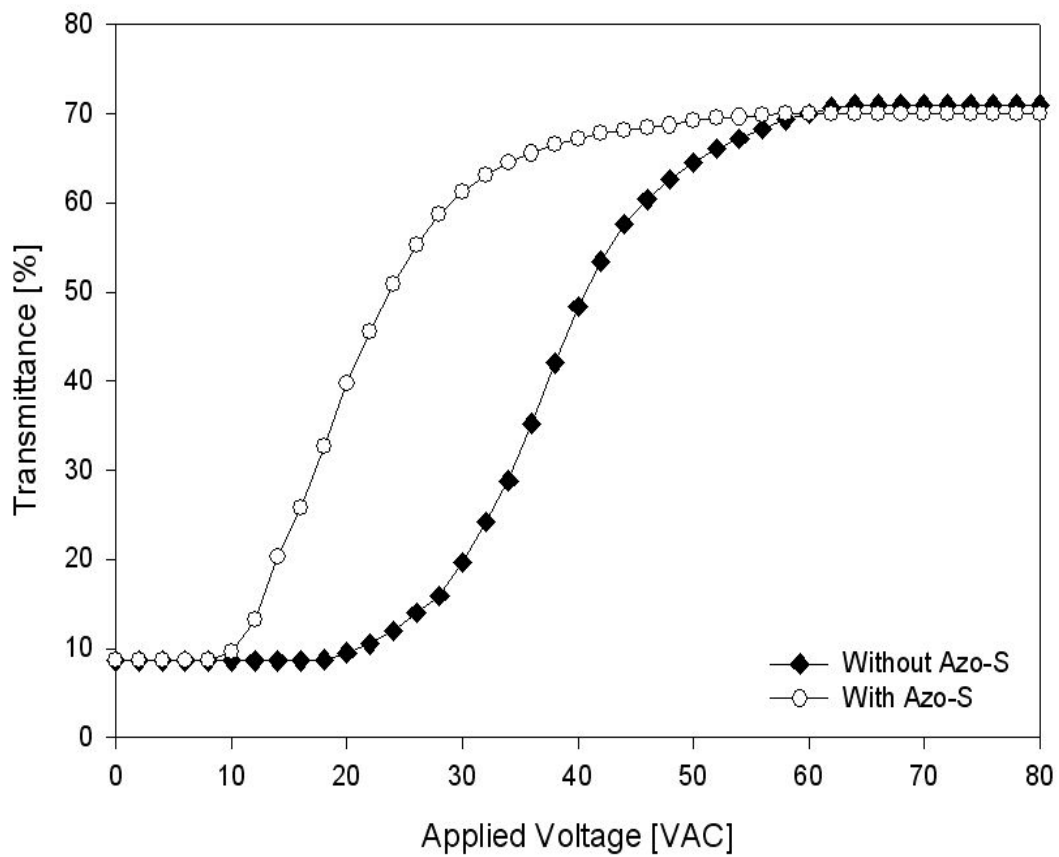


Figure 26. Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7 mixture and NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of applied voltage.

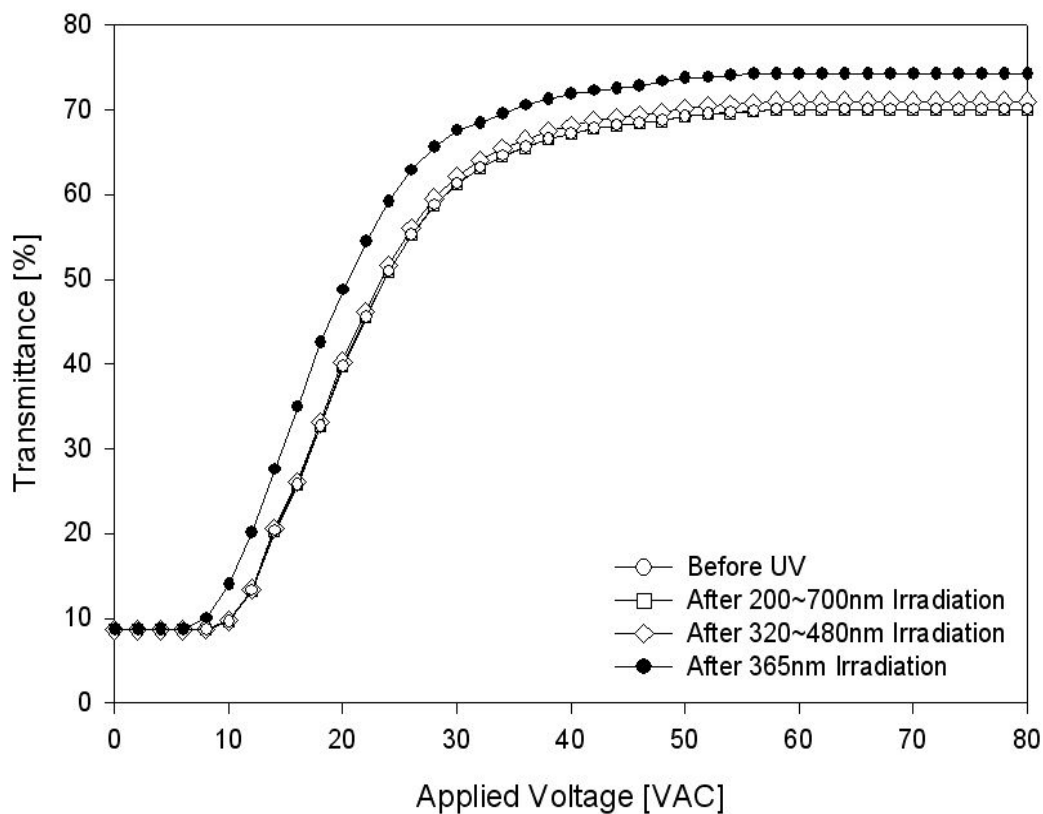


Figure 27. Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7+Azo-S mixture as a function of applied voltage. ; Irradiation intensity : $60\text{mW}/\text{cm}^2$, Irradiation time : 30sec.

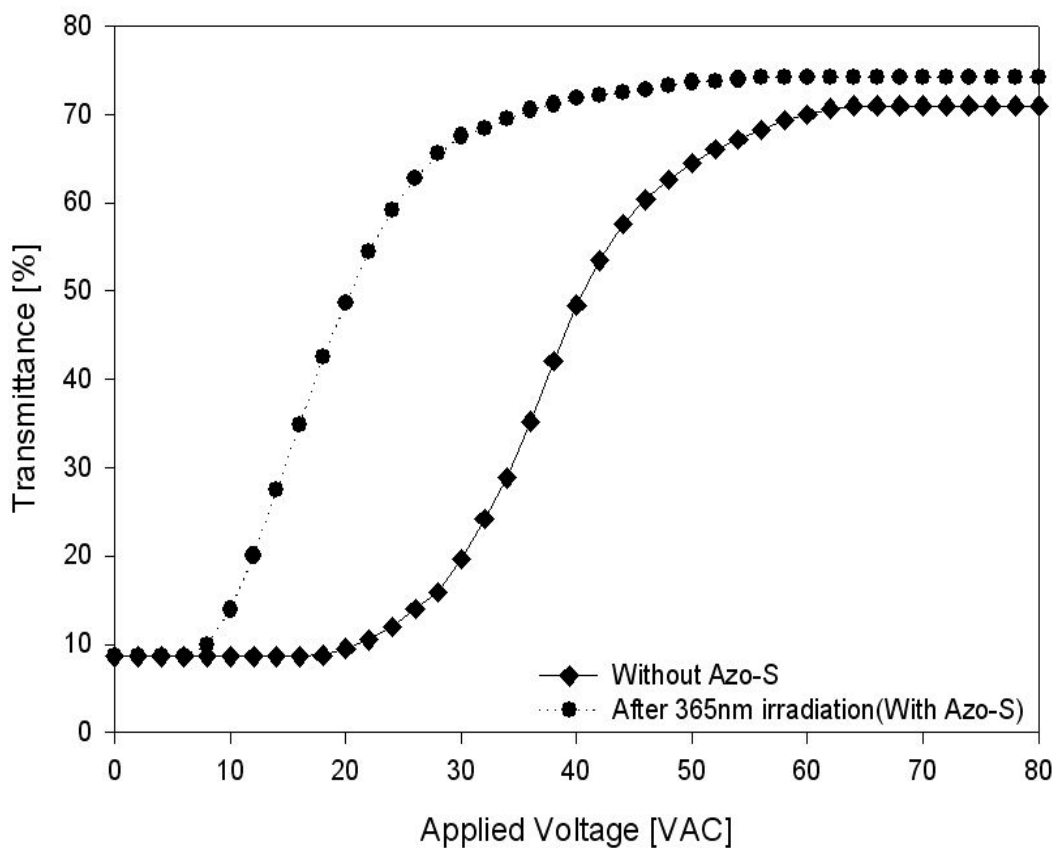


Figure 28. Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cells of NOA65+E7 mixture(◆) and NOA65+E7+Azo-S mixture(●) after 365nm irradiation of as a function of applied voltage.

Table 4. Electro-optical properties from Voltage-Transmittance Curve for PDLC samples.

	T(OFF)	T(ON)	V(Sat)
Without Azo-S	8.6	71	50
With Azo-S	8.6	70	32
After 200 ~ 700nm Irradiation (With Azo-S)	8.6	70	32
After 320 ~ 480nm Irradiation (With Azo-S)	8.6	71	32
After 365nm Irradiation (With Azo-S)	8.6	74	30

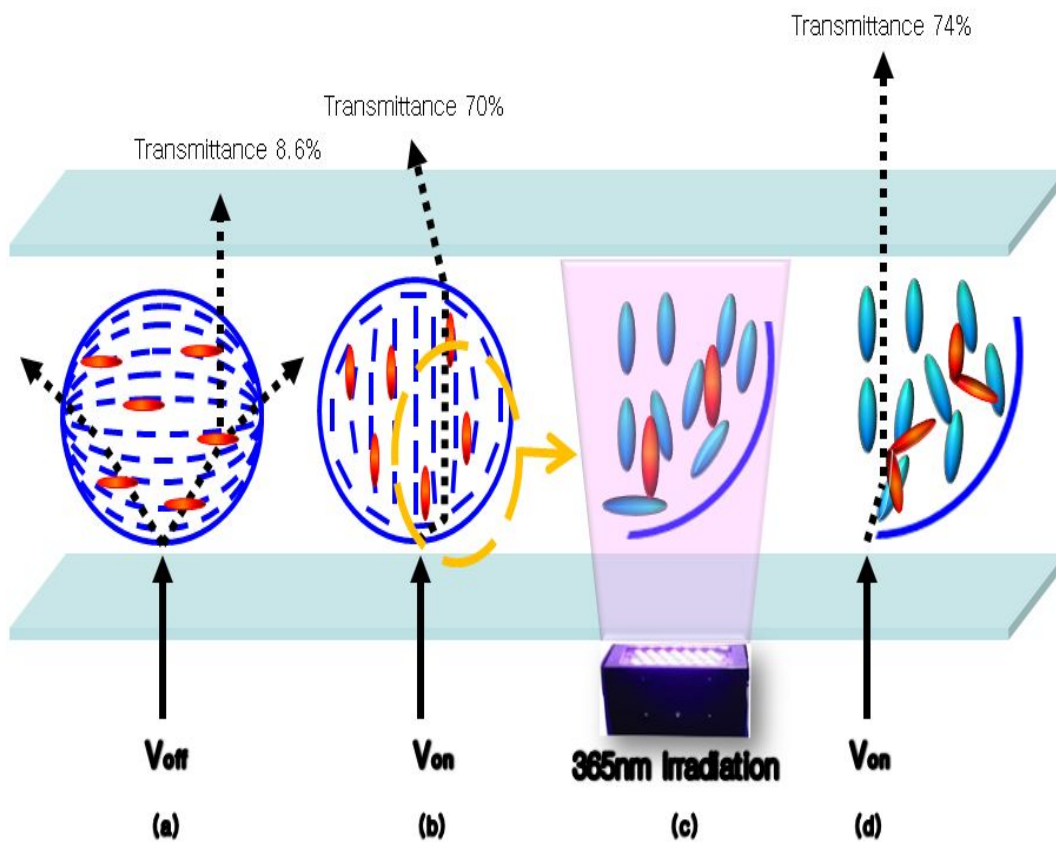


Figure 29. Schematic illustration of the mechanism to Transmittance change of PDLC cell containing Azo-S.

4.4.2 Intensity에 따른 PDLC의 전기·광학적 특성 연구

Prepolymer-액정에 Azo-S를 함유한 PDLC cell인 경우, 전압 인가 후 365nm 광원에 의해 투과율이 향상되며, 낮은 전압에서 구동이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 본 실험에서는 액정 Droplet 크기에 따른 Azo-S를 함유한 PDLC cell의 전기·광학적 특성을 살펴보았다. 액정 Droplet 크기는 사용되는 Prepolymer 및 액정의 종류, 혼합비율, 경화 조건 등에 영향을 미치며, 본 실험에서는 중합에 사용되는 UV-LED 405nm의 광량을 변화시켜줌으로써, 액정 Droplet 크기에 따른 Azo-S를 함유한 PDLC cell의 전기·광학적 특성에 대해 살펴보았다.

Figure 30, 31은 LED 405nm의 광량에 따른 Photo-DSC thermogram을 나타낸 것이며, Table 6은 Photo-DSC thermogram에 대한 Induction Time, Peak Maximum Time, Conversion을 나타내었다. 광량이 증가 할수록 중합 반응 속도 및 Induction Time이 빠른 경향을 볼 수 있으며, 최종 전환율에서는 광량 8mW를 사용할 경우 높은 전환율을 나타내었다. 광량 24mW를 사용할 경우 중합반응에서 액정이 상분리를 충분히 일어나지 못하고 고분자 matrix내에 존재함으로써 중합반응에 Azo-S 및 액정 분자가 불순물로 작용하여 낮은 전환율을 보여준 것으로 판단한다. 그러나, 광량 8mW를 사용할 경우 상분리가 서서히 일어나며, 이러한 과정에서 droplet 내부로 상분리 하지 못하고 고분자 matrix내에 존재하는 액정 분자가 가소제 역할을 하며, 고분자의 mobility가 증가하여 상대적으로 높은 전환율에 도달하는 것으로 보인다.

Figure 32.은 405nm UV-LED의 광량을 다르게 하여 시간에 대한 Relative conductivity를 나타낸 그래프이다. 광량 3mW에서는 Relative conductivity가 변화되지 않았으며 PDLC cell을 제작하는데 3mW 이상의 광량이 필요하다는 것을 확인하였다. 또한 8mW에서 24mW로 광량이 증가 할수록 Relative conductivity가 더 이상 변화하지 않는 시점이 상대적으로 빨리 나타나는 것을 확인하였다.

Photo-DSC thermogram에서 볼 수 있듯이, 광량에 따른 전환율이 증가하는 속도에서는 큰 차이를 볼 수 없으나, Relative conductivity가 변화되는 속도에서는 큰 차이를 볼 수 있다. 이는 Photo-DSC는 시료의 발열량만으로 측정하기 때문에 자외선을 조사하였을 때 광개시제가 한꺼번에 반응하여 이중결합을 공격하여 발열량이 급격하게 증

가하는 것처럼 보이나, Relative Conductivity를 측정하는 gel-timer는 고분자의 분자량 증가에 의한 고분자 matrix의 점도 변화를 측정하기 때문에 Conductivity 변화와 Photo-DSC의 발열량 변화가 다르게 나타나는 것으로 판단된다.

광중합 반응에서 전환율 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 시점과 Relative Conductivity가 더 이상 변화되지 않은 시점은 고분자 matrix의 mobility가 감소하여 더 이상 상분리가 일어나지 못하는 것을 예측할 수 있으며, 상분리 거동 및 Morphology를 예측할 수 있다. Figure 33.에서 볼 수 있듯이 Conductivity의 변화가 시작되는 시점과 더 이상 변화하지 않는 시점에 대한 시간을 ΔT 로 정의 하였을 때, 8mW일 경우 액정과 Azo-S의 상분리가 일어날 수 있는 충분한 시간을 주며, 그 결과 Liquid crystal droplet 크기가 더 커질 것을 예상하였다.

Figure 34.의 SEM 결과에서 광량이 24mW에서 8mW로 감소함에 따라 Liquid crystal droplet의 크기가 더 커지는 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 결과는 Photo-DSC 및 Relative Conductivity 결과에서 예측했던 morphology와 SEM으로 관찰한 morphology가 일치하는 것을 알 수 있었다.

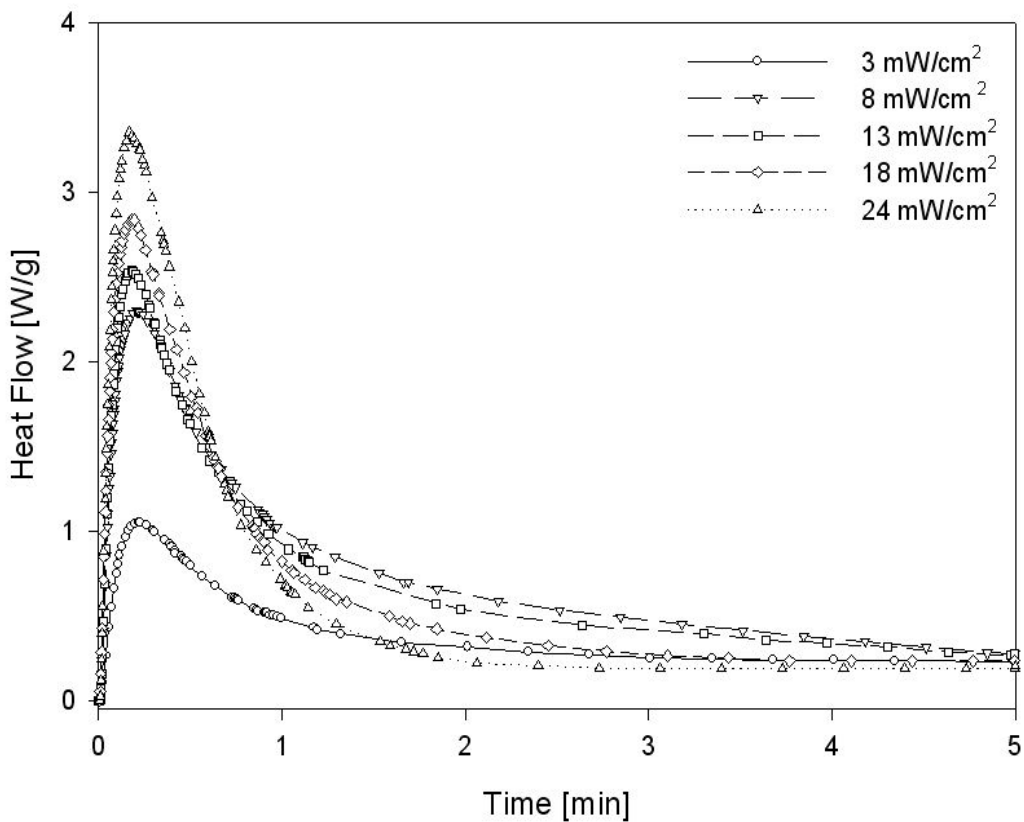


Figure 30. Photo-DSC exotherms for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.

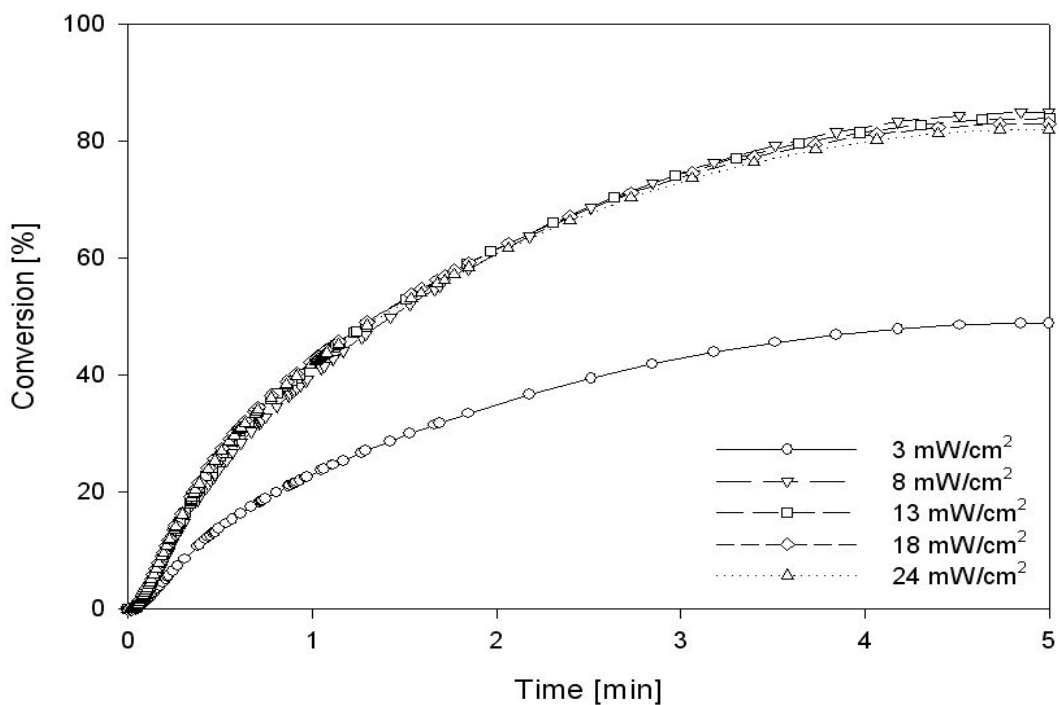


Figure 31. Percentage conversion profiles for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture under the conditions described in the legend of Figure 30.

Table 5. Kinetic Analysis Result for the Photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of LED 405nm. under a given condition described in the legend of Figure 30.

	Induction Time (sec)	Peak maximum (min)	ΔH (J/g)	Conversion (%)
3mW/cm ²	0.08	0.22	85	49
8mW/cm ²	0.07	0.20	147	85
13mW/cm ²	0.06	0.19	145	84
18mW/cm ²	0.06	0.18	143	83
24mW/cm ²	0.05	0.17	141	82

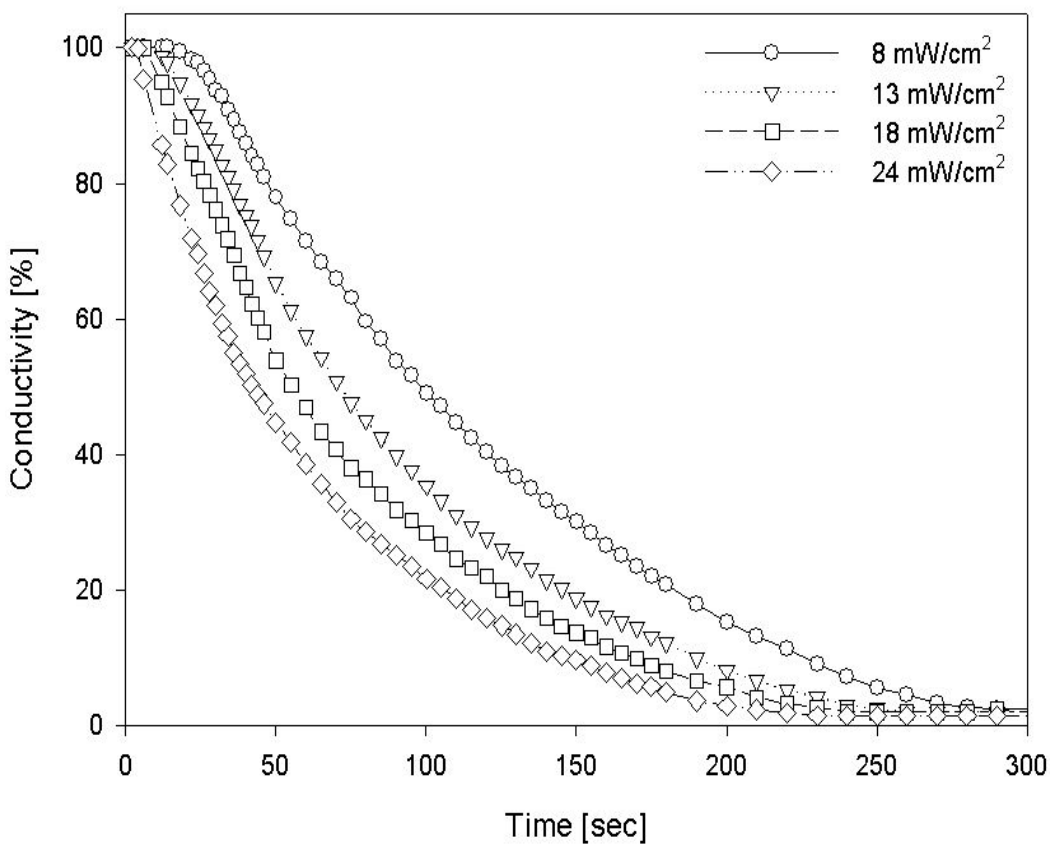


Figure 32. Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.

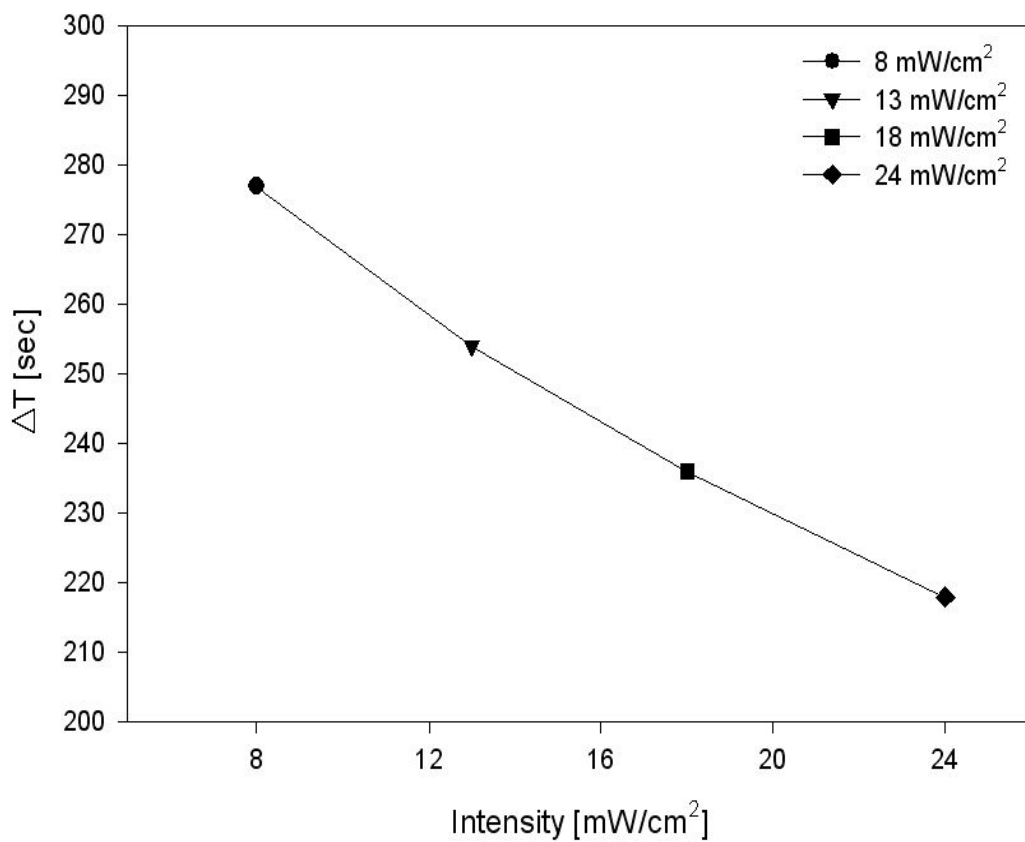


Figure 33. Change Time of Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7+Azo-S mixture for different light intensity of UV-LED 405nm.

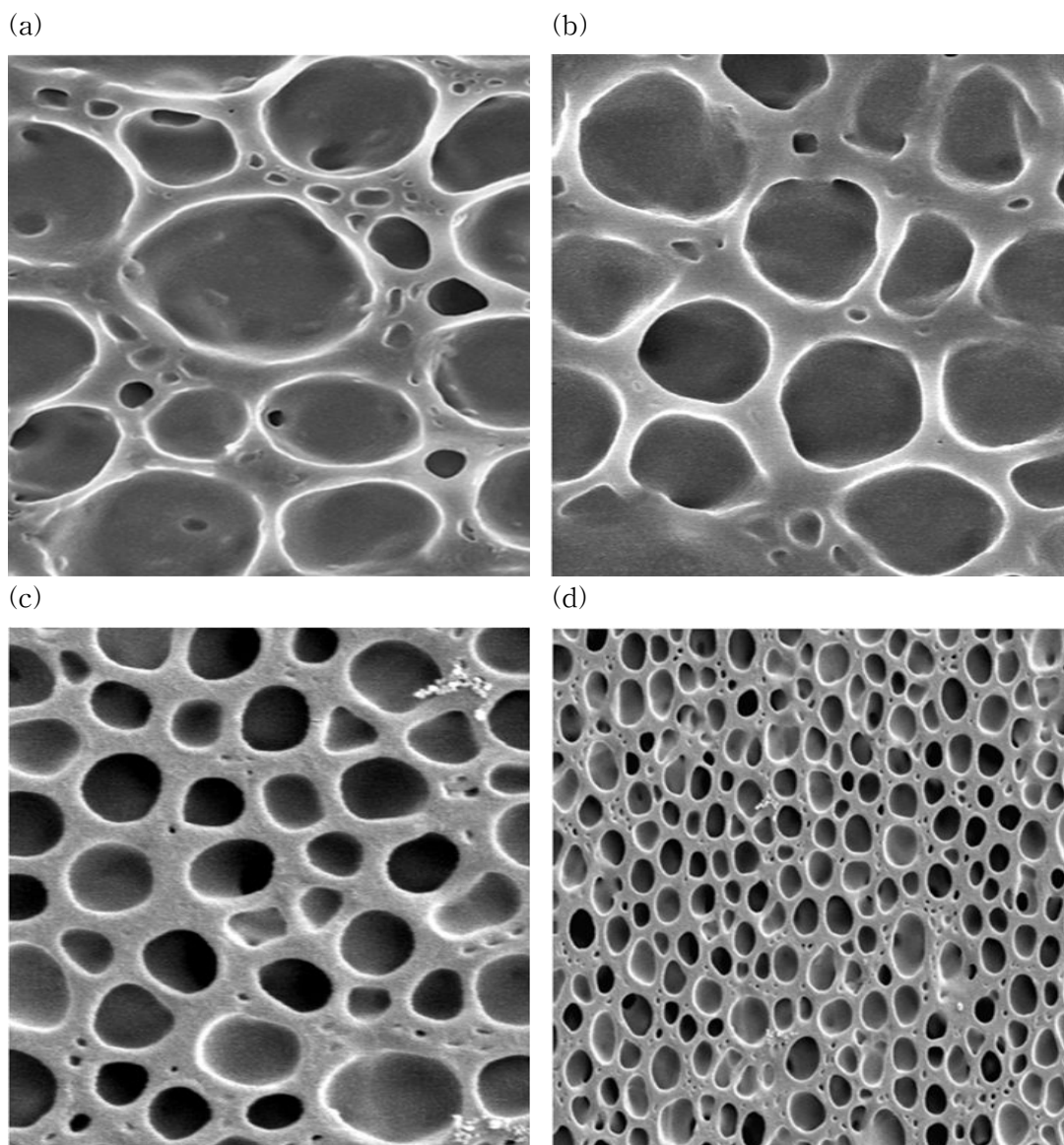


Figure 34. SEM of PDLC sample obtained by different light intensity of LED 405nm. (a) 8mW, (b) 13mW, (c) 18mW, (d) 24mW.

Figure 35.은 인가전압에 대한 투과율 변화를 나타낸 것이다. 전압이 인가되지 않을 경우 8.5~8.6% 투과율을 보였으며, 전압이 인가 된 후 70% 투과율을 보여주었다. 그러나, 8mW 광량일 경우 구동전압이 24mW로 가장 낮았고, 광량이 증가함에 따라 구동전압이 높아짐을 보였다. 이는 SEM 실험을 통해 관찰된 액정 Droplet 크기와 구동전압의 관계가 잘 일치하는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 36은 PDLC cell의 인가전압에 대한 투과율 변화와 동일 조건에서 365nm 광원을 60mW/cm² 광량으로 30초간 조사하였을 때의 투과율 변화를 나타낸 것이며, Table 6에 365nm 광을 조사하기 전과 후의 투과율 변화 및 구동전압을 나타내었다. 광량이 감소할수록 구동전압이 낮아지는 것을 볼 수 있었으며, 365nm 광을 조사하기 전과 후의 투과율 변화가 뚜렷하게 차이가 나는 것을 확인하였다. 특히 8mW 광량으로 만들어진 PDLC cell은 365nm 광을 조사 할 경우 투과율이 70%에서 76%로 6% 상승한 것을 볼 수 있으며 구동전압 또한 24V에서 22V로 감소하였다.

이는 PDLC cell을 형성하는 과정에서, 광량이 낮을수록 액정 droplet 내부로 Azo-S와 액정이 고분자 matrix에서 상분리가 충분히 일어나며, 결국 droplet 크기가 커지는 동시에 액정 droplet 안으로 액정과 함께 배열되어 있는 Azo-S의 함량이 증가 할 것으로 판단된다. 또한 Azo-S의 Trans-Cis 변화를 원활하게 할 수 있는 충분한 공간을 만들어 주게 되며, Azo-S의 광학적 이성화 반응 과정에서 표면에 둥글게 배열되어 있는 액정 분자들을 움직여 줌으로써 투과율이 향상 되는 동시에 저 전압에서도 높은 투과율을 보이는 것으로 판단된다.

Figure 41. UV-LED 405nm으로 8mW 광량으로 만들어진 PDLC cell의 특정 광원에 따른 투과율 변화에 대한 그래프이다. 40V 전압을 인가 할 경우 70% 투과율을 보이며, 365nm 광을 조사 시 투과율이 점차 상승하여 25초 후에는 투과율이 76%가 된다. 또한 동일 조건에서 500nm 광을 조사 시 투과율이 감소하여 20초 후에는 초기 투과율과 같게 된다. 365nm 광을 조사 시 투과율 변화 속도보다 500nm 광을 조사 시 투과율 변화 속도가 빠른 것을 볼 수 있으며, 이는 불한정한 Cis상태의 Azo-S는 안정한 Trans 상태로 돌아가려는 성질이 있기 때문에, 광학적 이성화 반응 시간에서 차이가 나는 것으로 판단된다.

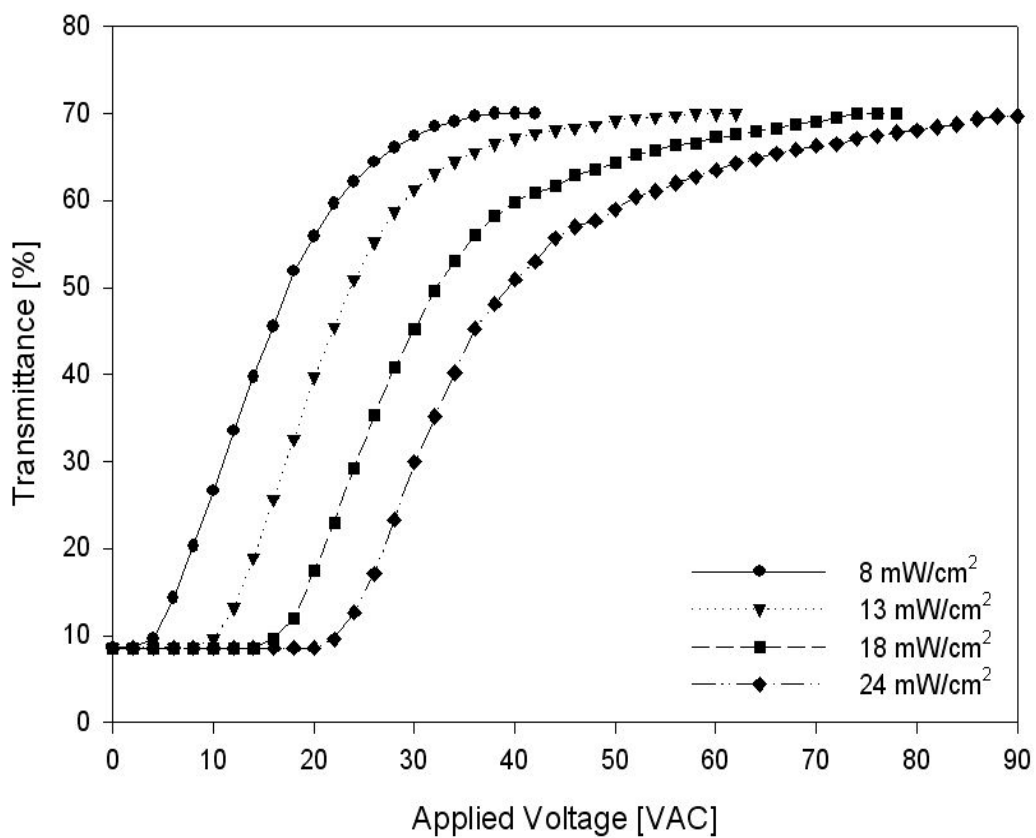


Figure 35. Light transmittance of PDLC sample obtained by different light intensity of UV-LED 405nm.

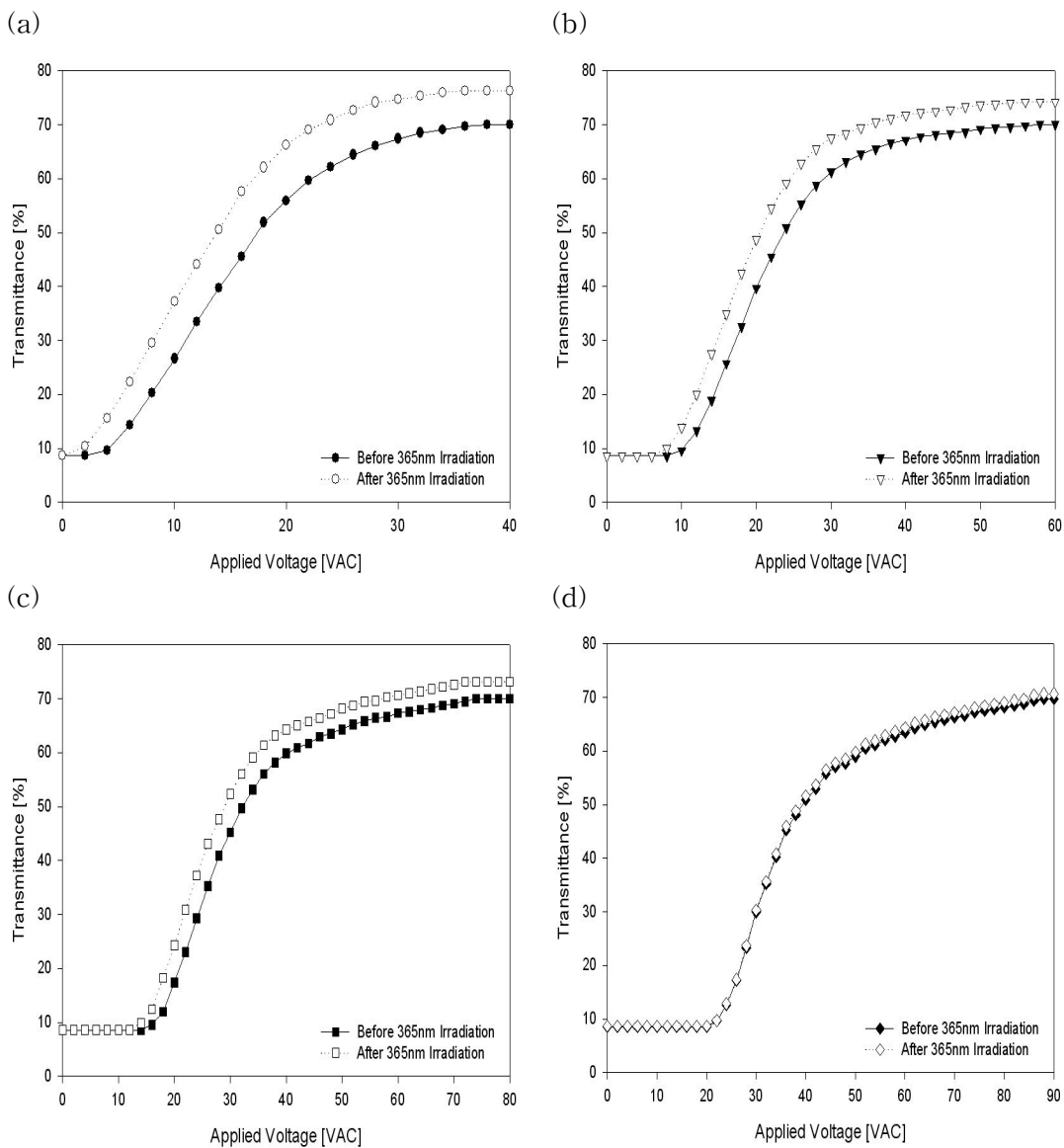


Figure 36. Light transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cell before and after 365nm irradiation of PDLC cell obtained by UV-LED 405nm as a function of applied voltage. (a) 8mW, (b) 13mW, (c) 18mW, (d) 24mW ; 365nm irradiation intensity, time : 60mW/cm², 30sec.

Table 6. Electro-optical properties from Voltage-Transmittance Curve of PDLC cell for before and after 365nm irradiation.

Intensity	Before 365nm Irradiation			After 365nm Irradiation		
	T(OFF)	T(ON)	V(SAT)	T(OFF)	T(ON)	V(SAT)
8mW/cm ²	8.6	70	24	8.6	76	22
13mW/cm ²	8.6	70	32	8.6	74	30
18mW/cm ²	8.6	70	46	8.6	73	44
24mW/cm ²	8.5	70	58	8.5	71	58

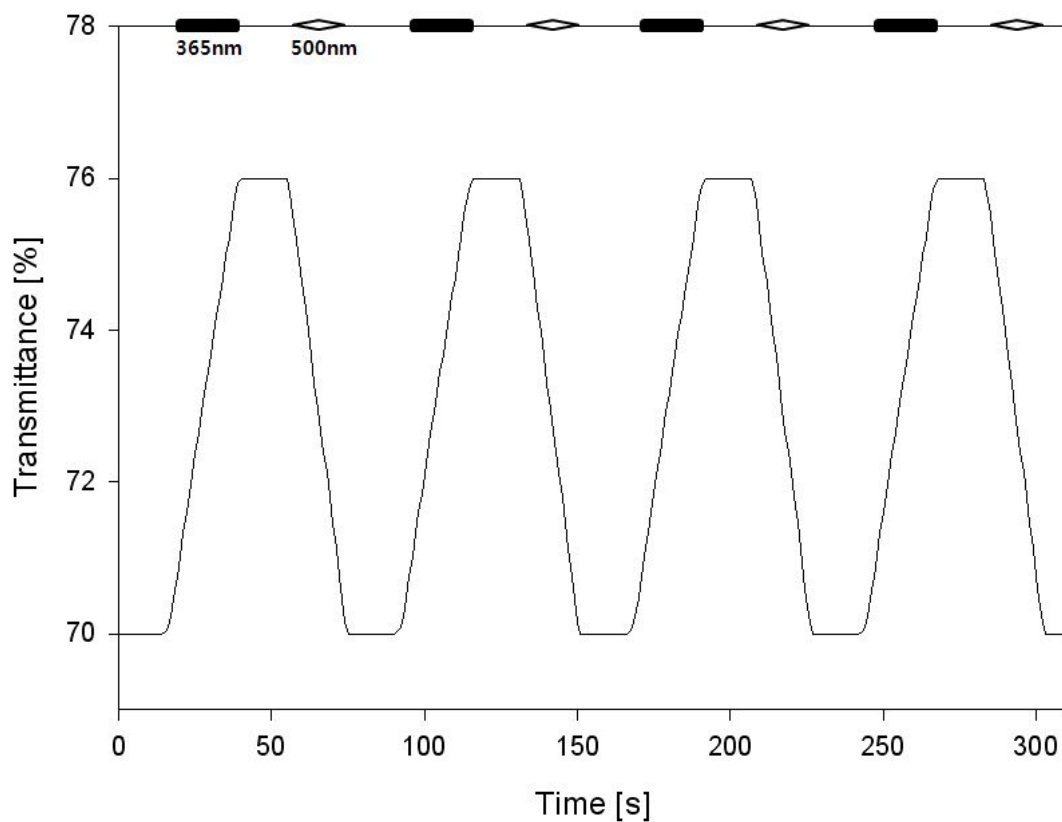


Figure 37. Reversible and repeatable change in transmittance at $\lambda=650\text{nm}$ of PDLC cell obtained by $8\text{mW}/\text{cm}^2$ of UV-LED 405nm . by periodic UV irradiation at 40V .

5. 결 론

본 연구에서는 액정성을 보이며 광학적 이성화 반응을 하는 아조 화합물을 합성하고 PDLC에 적용하여 전기·광학적 특성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

본 실험에서 합성된 4-Hexyloxy-4-methoxy-azobenzene(Azo-S)는 105°C 부근에서 액정성을 확인하였고, 365nm 광원에 의한 Trans-Cis 광학적 이성화 반응을 통해 액정의 Nematic phase을 Isotropic phase으로 빠르게 변화 시켜 액정의 상전이 온도(T_{NI})를 낮추며, 액정과 Azo-S을 함유한 Cell의 투과율 또한 변화되는 것을 확인하였다.

Azo-S을 함유한 PDLC는 중합반응 동안 고분자 matrix에서 액정과 Azo-S의 상분리가 충분이 일어나 액정 Droplet 크기가 커진 것을 확인하였고, Azo-S을 함유하지 않는 PDLC보다 낮은 구동전압을 보이는 것을 확인하였다. 또한, 중합반응에서 UV-LED 405nm 광량이 낮을수록 더 낮은 인가전압에서도 구동이 가능하며, UV 조사 시 최대 투과율 또한 증가하는 것을 보여주었다. 이는 광량이 낮을수록 상분리가 충분이 일어나며, 결국 액정 Droplet 크기가 커지는 동시에 Droplet 안으로 액정과 함께 배열되어 있는 Azo-S의 함량이 증가하게 되고, Azo-S의 Trans-Cis 변화를 원활하게 할 수 있는 충분한 공간을 만들어 줌으로써 더 낮은 인가전압에서 최대 투과율이 향상되는 것으로 판단된다.

이번 연구를 통하여 고분자 분산 액정에 Azo-S을 첨가하고, 광중합 반응에 의해 상분리를 유도하여 PDLC Cell을 제조하고, 상온에서 Azo-S의 광학적 이성화 반응을 통해 기존의 고분자 분산 액정에 비해 더 낮은 인가전압에서 투과율이 향상되어 디스플레이로 응용할 때 선명한 이미지를 구현할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Paul. S. Drzaic, "Liquid crystal Dispersion", World Scientific, 1995.
2. D.K. Yang, S.T. Wu, "Fundamentals of Liquid Crystal devices", Wiley, UK 2006.
3. S.T. Wu, D.K. Yang, "Reflective Liquid Crystal Displays", John Wiley & Sons, 2001.
4. 전략기술경영연구원, "LCD PDP OLED Materials & Components Market Forecast", 전략기술경영연구원, 2005.
5. J. L. Fergacon, U.S. Patent, 4435047, 1984.
6. J. L. Fergacon, SID Symposium Digest of Technical Papers, 16, 68, 1985.
7. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, B. G. Wu, Molecular Crystals & Liquid Crystals, 165, 511, 1988.
8. J. L. West, Molecular Crystals & Liquid Crystals, 157, 427, 1988.
9. J. W. Doane, N. A. Vaz, B. G. Wu, S. Zumer, Applied Physics Letters, 48, 269, 1986.
10. N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, Molecular Crystals & Liquid Crystals, 146, 17, 1987.
11. N. A. Vaz, G. W. Smith, Liquid Crystals, 3, 543, 1994.
12. C. Decker, C. Bianchi, F. Morel, S. Jonsson, S. Clark, C. Hoyle, Macromolecular Chemistry and Physics 201, 1493, 2000.
13. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, Chemistry Letters, 813, 1989.
14. E. Nastal, E. Zuranska, M. Mucha, Journal of Applied Polymer Science, 71, 455, 1999.
15. R. Yamaguchi, S. Sato, Liquid Crystals, 14, 929, 1993.
16. R. Yamaguchi, S. Sato, Japan Journal of Applied Physics, 31, 254, 1992.
17. A. Glushchenko, H. Kresse, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, O. Yaroshchuk, Liquid Crystals, 23, 241, 1997.
18. P. S. Drzaic, Liquid Crystals, 3, 543, 1994.
19. Rau, H. In Photochemistry and Photophysics; Rabek, J. F., Eds.; CRC press; 119, 1990.
20. S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, Chem. Mater. 5, 403, 1993.
21. J. Stumpe, T. Geue, T. Fischer, and H. Menzel, Thin Solid Film 606, 284, 1996.

22. V. P. Shibaev, in *Polymers as electrooptical and photooptical active media*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Chapter 2, NY, 1996.
23. H. J. Rau, *Photochem.* 26, 221, 1984.
24. M. Schonhoff, M. Mertesdorf, and M. Losche, *J. Phys. Chem.* 100, 7558, 1996.
25. Z. Sekkat and M. Dumont, *Synth. Metals* 54, 373, 1993.
26. M. Dumont, G. Froc, and S. Hosotte, *Nonlinear Opt.* 9, 327, 1995.
27. H. Stegemeyer, *J. Phys. Chem.* 66, 2430, 1962.
28. J. S. Hwang, G. J. Lee, and T. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 27, 392, 1994.

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워 준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 학술적인 지도는 물론 인성 교육의 중요성을 일깨워 주시고 제가 많은 방황에서 이 자리까지 올수 있게 물심양면으로 도와주신 홍진후 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 또한 많은 격려와 애정 어린 질책으로 긴장의 끈을 놓지 않도록 도와주신 김현경 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 지금도 후배님들과 선배님들에게 양질의 교육과 바른 가르침을 주기 위해 불철주야 노력해주시는 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 최재곤 교수님, 조훈 교수님 그리고 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 더불어 본 연구에 있어 많은 도움을 주신 큐시스의 김양배 박사님, 조정배 박사님, 박수철 박사님, 이상섭 선배님, 김권석 선배님, 김 철 선배님과 관심과 배려를 아끼지 않으신 큐시스 임직원 분들께도 감사 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 아람이누나, 희주형, 종수와 성윤, 그리고 옆에서 많은 도움과 힘이 되어준 환석이형, 상진이형, 동훈이형, 진석이형에게 진심으로 감사합니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 준휘, 대웅, 재량, 정인, 장우, 홍석, 형윤, 가을, 고을, 수민, 상미 그리고 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 형, 누나와 염려와 관심으로 지켜봐 주신 친지분들에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2011年 12月

申 燦 浩

본 논문은 교육 과학 기술부와 한국 연구재단의 지역 혁신 인력 양성의 연구결과임

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20107137	과 정	석사
성 명	한글 : 신찬호 한문 : 申 燦 浩 영문 : Shin Chan Ho				
주 소	광주 광역시 남구 방림동 방림휴먼시아 101동 804호				
연락처	E-MAIL : sch-1029@nate.com				
논문제목	한글 : 아조 화합물을 함유한 고분자 분산 액정의 전기·광학적 특성 연구 영어 : Study of electro-optical properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals containing Azo compound				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대()

2012년 2 월 일

저작자: 신 찬 호 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하