



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0086067
(43) 공개일자 2023년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1334 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/1334 (2021.01)
G02F 1/133382 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0174362
(22) 출원일자 2021년12월08일
심사청구일자 2021년12월08일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서용호
서울특별시 양천구 목동서로 280 801동 301호
수닐 쿠말르
서울특별시 광진구 동일로44길 17-11, 101호
나일라 나시르
서울특별시 광진구 천호대로116길 56
(74) 대리인
특허법인이상

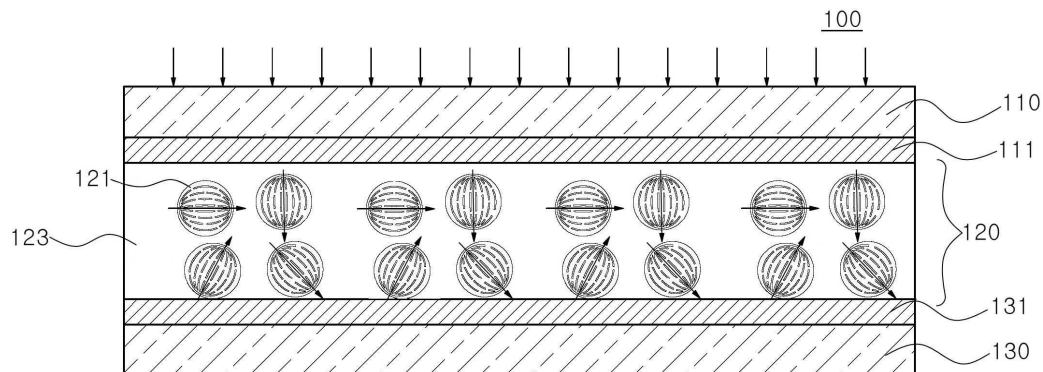
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 Mxene 투명전극을 구비하는 고분자 분산 액정 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

고분자 분산형 액정 소자를 제공한다. 상기 고분자 분산형 액정 소자는 상부 전극, 하부 전극, 및 이들 사이에 배치되고 다수의 액적들이 고분자 내에 분산된 고분자 분산형 액정층을 구비한다. 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 중 적어도 하나는 맥신(MXene) 필름이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 1/133711 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425139940
과제번호	S2561932(20210773)
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	WC300 R&D
연구과제명	멀티나노코팅 및 온도가변형 적외선 차단소재가 적용된 고투과 색변환 데코스마트글
라스 제조기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	성일이노텍
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

상부 전극,

하부 전극, 및

이들 사이에 배치되고, 다수의 액적들이 고분자 내에 분산된 고분자 분산형 액정층을 구비하고,

상기 상부 전극과 상기 하부 전극 중 적어도 하나는 맥신(MXene) 필름인 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 맥신 필름은 다수의 맥신 플레이크들이 측면으로 일부 중첩되면서 연속 배치된 패치 상태에 있는 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 맥신 플레이크는 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3)으로 표시되고, M 은 전이금속이고, X 는 탄소 또는 질소이고, T 는 말단기들로서 F, OH, 및/또는 O이고, z 는 1 내지 4의 정수인 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 맥신 플레이크는 $Ti_3C_2T_z$ 로 표시되는 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 맥신 필름은 상기 맥신 플레이크들이 5 내지 10층 적층된 것인 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 상부 전극의 상부에 배치된 상부 기판 및

상기 하부 전극의 하부에 배치된 하부 기판을 더 포함하고,

상기 상부 기판과 상기 하부 기판 중 적어도 하나는 고분자 필름인 고분자 분산형 액정 소자.

청구항 7

맥신 플레이크 분산액을 하부 기판 상에 코팅하여 맥신 필름을 형성하는 단계;

상기 맥신 필름을 어닐링하여 상기 하부 기판 상에 하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 상에 액정 분자들과 UV-경화성 고분자 전구체의 혼합물인 고분자 분산 액정 조성물층을 코팅하는 단계;

상기 고분자 분산 액정 조성물층 상에 상부 전극이 코팅된 상부 기판을 상기 상부 전극이 상기 고분자 분산형 액정층을 바라보도록 배치시키는 단계;

상기 상부 기판 혹은 상기 하부 기판을 통해 UV 조사하여, 상기 고분자 전구체를 경화시켜 고분자를 형성하고

상기 고분자로부터 상분리되어 형성된 액적 분자들인 다수의 액적을 형성하여 고분자 분산형 액정층을 형성하는 단계를 포함하는 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 맥신 플레이크의 분산액은,

$M_{n+1}X_n$ 단위층들 사이에 A층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로부터 A층을 식각한 후 얻어진 결과물을 박리하여 얻은 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3 ; M은 전이금속; X는 탄소 또는 질소; T는 말단기들로서 F, OH, 및/또는 O; z는 1 내지 4의 정수)으로 표시된 맥신 플레이크의 수분산액인 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 $M_{n+1}X_n$ 단위층들 사이에 A층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로부터 A층을 식각하는 것은 LiF/HCl 혼합용액을 사용하여 40 내지 60 °C의 온도로 수행하는 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 맥신 플레이크의 분산액을 코팅하는 것은 스핀 코팅을 사용하여 수행하는 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 맥신 필름을 어닐링하는 것은 150 내지 200도의 온도로 수행되는 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 맥신 필름을 어닐링하는 것은 공기 분위기에서 수행되는 고분자 분산형 액정 소자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고분자 분산 액정 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광의 투과율을 원하는 방향으로 자유롭게 조절할 수 있는 스마트 윈도우는 사용되는 소재의 종류에 따라 다양하게 나누어지고 있으며, 특히 고분자 분산 액정(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)을 이용한 스마트 윈도우는 대형화에 용이하며 그 활용도가 높다.

[0003] PDLC가 적용된 스마트 윈도우는 고분자 매트릭스에 미세한 액정방울들이 형성되어 있으며, 전압을 인가하면 액정방울들이 반응하여 인가된 전계 방향에 따라 일정한 방향으로 정렬되며, 정렬된 방향과 투과되는 빛의 방향이 일치하게 되어 빛을 투과시키는 원리로 작동된다.

[0004] 반대로, 스마트 윈도우에 전압을 인가하지 않는 경우 액정 방울이 방향성을 잃게되어 불규칙적으로 배열되기 때문에 빛이 투과하지 않고 산란된다.

[0005] 이러한 특성을 이용하여 스마트 윈도우는 창문, 거울, 디스플레이 장치에 적용할 수 있으며, 빛의 투과도 및 반사도를 조절하는 용도로 사용되고 있다. 일례로 스마트 윈도우를 건축물 또는 자동차에 적용하여 조광이 필요한

경우 태양광이 실내로 들어올 수 있도록 투명하게 조절할 수 있고, 반대로 태양광을 차단할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이러한 PDLC 스마트 윈도우는 턴-오프에 걸리는 시간이 비교적 길 단점을 가지고 있다. 이에 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 착안된 것으로서, 턴-오프에 걸리는 시간이 감소되는 등 빠른 동작이 가능한 PDLC 스마트 윈도우를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일측면은 고분자 분산형 액정 소자를 제공한다. 상기 고분자 분산형 액정 소자는 상부 전극, 하부 전극, 및 이들 사이에 배치되고 다수의 액적들이 고분자 내에 분산된 고분자 분산형 액정층을 구비한다. 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 중 적어도 하나는 맥신(MXene) 필름이다.

[0008] 상기 맥신 필름은 다수의 맥신 플레이트들이 측면으로 일부 중첩되면서 연속 배치된 패치 상태에 있을 수 있다. 상기 맥신 플레이트는 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3)으로 표시되고, M은 전이금속이고, X는 탄소 또는 질소이고, T는 말단기들로서 F, OH, 및/또는 O이고, z는 1 내지 4의 정수이다. 상기 맥신 플레이트는 $Ti_3C_2T_z$ 로 표시될 수 있다. 상기 맥신 필름은 상기 맥신 플레이트들이 5 내지 10층 적층된 것일 수 있다.

[0009] 상기 상부 전극의 상부에 상부 기판이 배치되고, 상기 하부 전극의 하부에 하부 기판이 배치될 수 있다. 상기 상부 기판과 상기 하부 기판 중 적어도 하나는 고분자 필름일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일측면은 고분자 분산형 액정 소자의 제조방법을 제공한다. 먼저, 맥신 플레이트 분산액을 하부 기판 상에 코팅하여 맥신 필름을 형성한다. 상기 맥신 필름을 어닐링하여 상기 하부 기판 상에 하부 전극을 형성한다. 상기 하부 전극 상에 액정 분자들과 UV-경화성 고분자 전구체의 혼합물인 고분자 분산 액정 조성물층을 코팅한다. 상기 고분자 분산 액정 조성물층 상에 상부 전극이 코팅된 상부 기판을 상기 상부 전극이 상기 고분자 분산형 액정층을 바라보도록 배치시킨다. 상기 상부 기판 혹은 상기 하부 기판을 통해 UV 조사하여, 상기 고분자 전구체를 경화시켜 고분자를 형성하고 상기 고분자로부터 상분리되어 형성된 액적 분자들인 다수의 액적을 형성하여 고분자 분산형 액정층을 형성한다.

[0011] 상기 맥신 플레이트의 분산액은, $M_{n+1}X_n$ 단위층들 사이에 A층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로부터 A층을 식각한 후 얻어진 결과물을 박리하여 얻은 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3 ; M은 전이금속; X는 탄소 또는 질소; T는 말단기들로서 F, OH, 및/또는 O; z는 1 내지 4의 정수)으로 표시된 맥신 플레이트의 수분산액일 수 있다.

[0012] 상기 $M_{n+1}X_n$ 단위층들 사이에 A층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로부터 A층을 식각하는 것은 LiF/HCl 혼합용액을 사용하여 40 내지 60 °C의 온도로 수행할 수 있다.

[0013] 상기 맥신 플레이트의 분산액을 코팅하는 것은 스핀 코팅을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 맥신 필름을 어닐링하는 것은 150 내지 200도의 온도로 수행될 수 있다. 상기 맥신 필름을 어닐링하는 것은 공기 분위기에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명을 따르면 고분자 분산형 액정 소자는 맥신 필름을 전극으로 구비함에 따라, 스핀 코팅 등 습식 공정을 사용하여 전극을 형성할 수 있어 제조 원가를 크게 줄일 수 있다. 또한, 상기 고분자 분산형 액정 소자는 윈도우에 적용할 경우, 양측에 유리가 배치되므로 공기의 침투가 완벽하게 차단될 수 있어, 맥신 필름 전극이 공기에 의해 산화되어 급격하게 열화되는 불안정성을 해소할 수 있다.

[0015] 이와 더불어, 맥신 필름 전극은 거친 표면을 가져 고분자 전구체가 경화되는 과정에서 액정 분자들이 액적으로 상 분리(segregated)되면서 핵자화(nucleated)되는 것이 촉진될 수 있어, 액적의 크기를 줄이면서 개수를 늘릴 수 있다. 그 결과, 고분자 분산형 액정 소자의 응답시간 구체적으로 턴오프(turn-off) 시간을 크게 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 분산형 액정 소자의 단면을 나타낸 개략도들로 각각 오프 상태와 온 상태를 나타낸다.

도 3은 Mxene 수분산액 제조 중 얻어진 분리된 MXene 플레이트의 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 이미지 (a), 박리된 MXene 플레이트의 AFM (Atomic Force Microscope) 이미지 (b), 해당 라인 프로파일 (c), 그리고 Mxene 투명전극 제조에 1로부터 얻어진 Mxene 투명전극 광학이미지 (d), FESEM 이미지 (e), 확대 이미지 (f), 광학 현미경 이미지 (g), Mxene 투명전극 제조에 1의 100 °C에서 어닐링 후 단면 FESEM 이미지 (h), 및 Mxene 투명전극 제조에 2의 170 °C에서 어닐링 후 단면 FESEM 이미지 (i)를 나타낸다.

도 4는 Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름의 XRD 스펙트럼 (a), 라만 스펙트럼 (b), 77K에서 얻은 질소 흡착 탈착(BET) 곡선 (c), 및 UV-vis 스펙트럼 (d)을 보여준다.

도 5는 Mxene 투명전극 제조예들 1 내지 3에서 얻어진 Mxene 필름들에 대해 반복적인 테이프 박리 시도에 따른 시트 저항 변화 (a), Mxene 투명전극 제조에 3에서 얻어진 Mxene 필름에 대한 박리 시도 횟수별 UV-vis 투과 스펙트럼 (b), Mxene 투명전극 제조에 2에서 얻어진 Mxene 필름에 대한 박리 시도 횟수별 UV-vis 투과 스펙트럼 (c), 첫 번째 및 1000 번째 굽힘 사이클에서의 상대 저항 변화 (d), 굽힘 및 해제 공정에 대한 변형률에 대한 상대 저항 변화 (e), 및 굽힘 사이클에 대한 상대 저항(R/R0) 변화 (f)를 나타낸다.

도 6은 바 코팅 방법을 사용한 MXene 기반 PDLC 제조의 개략도 (a), 제조된 PDLC의 OFF 상태를 촬영한 광학이미지 (b), 60V에서의 ON 상태를 촬영한 광학이미지 (c), 구부러진 상태에서 OFF 상태를 촬영한 광학이미지 (d), 및 구부러진 상태에서 ON 상태를 촬영한 광학이미지 (e)를 나타낸다.

도 7은 MXene 기반 PDLC의 서로 다른 전압에서 UV-가시광선 투과율 스펙트럼 (a), 550 nm에서의 전압 대 투과율 곡선 (b), 시간에 대한 스위칭 응답 동작 (c), 및 XYZ 변환기를 사용하여 굽힘 상태를 구현한 후 OFF 상태 (d)와 ON 상태 (e)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0018] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0019] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0021] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 분산형 액정 소자의 단면을 나타낸 개략도들로 각각 오프 상태와 온 상태를 나타낸다.

[0022] 도 1 및 도 2를 참조하면, 고분자 분산형 액정 소자 (100)는 서로 대향되게 배치되는 상부 전극(111), 하부 전극(131), 이들 사이에 배치된 고분자 분산형 액정층(120)을 구비한다. 상기 상부 전극(111)의 상부에 상부 기판 (100)이 배치될 수 있고, 상기 하부 전극(131)의 하부에 하부 기판(130)이 배치될 수 있다.

[0023] 상부 기판(110) 및 하부 기판(130)은 서로에 관계없이 유리 또는 고분자 필름일 수 있다. 상기 고분자 필름은 PET (polyethylene terephthalate) 필름일 수 있다.

[0024] 상부 전극(111)과 하부 전극(131)은 투명전도성필름(transparent conductive film; TCE)으로, 이들 중 적어도 하나는 맥신(MXene) 필름일 수 있다.

[0025] 상기 맥신(MXene) 필름은 2-차원(2-dimensional) 전이금속 산화물 혹은 전이금속 질화물 필름일 수 있다. 이러한 맥신 필름은 다수의 맥신 단일층 플레이트들 혹은 맥신 플레이트들이 측면으로 일부 중첩되면서 연속배치된 것 즉, 패치 상태(patch state)일 수 있다.

- [0026] 상기 맥신 단일층 플레이크 혹은 맥신 플레이크는 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3)으로 표시되는 전이금속 카바이드 혹은 전이금속 나이트라이드일 수 있다. 이 때, M 은 전이금속이고, X 는 탄소 또는 질소일 수 있고, T 또는 T_z 는 다수개의 다양한 말단기들로서 F , OH , 및/또는 O 일 수 있고, z 는 1 내지 4의 정수일 수 있다. 상기 전이금속 (M)은 구체적으로 Nb , Mo , W , Ti , V , Y , Zr , Hf , Cr , Sc , Ta , 또는 이들 중 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1, 2$, 또는 3)는 2 내지 4개의 전이금속 층들(구체적으로 전이금속 원자층들(M)) 중 서로 인접하는 전이금속 원자층들(M) 사이에 탄소 혹은 질소층(X)(구체적으로 탄소 혹은 질소 원자층)이 끼워져 상기 전이금속에 공유결합하는 구조를 가질 수 있다. 상기 전이금속 원자층은 하나의 전이금속을 포함하거나 둘 이상의 서로 다른 전이금속을 포함할 수 있다. 혹은 적층된 전이금속 원자층들은 동일한 전이금속 원자층들이거나 혹은 서로 다른 전이금속 원자층들일 수 있다. 또한, 적층된 탄소 혹은 질소층들(X)은 모두 탄소층들이거나 질소층들이거나 혹은 일부층은 탄소층이고 나머지 일부층은 질소층일 수 있다.
- [0028] 상기 $M_{n+1}X_n$ ($n=1$)은 Ti_2C , V_2C , Nb_2C , Mo_2C , Ti_2N , V_2N , Mo_2N , $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$, $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2C$, 또는 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2C$ 일 수 있다. 상기 $M_{n+1}X_n$ ($n=2$)은 Ti_3C_2 , Ti_3CN , Zr_3C_2 , Hf_3C_2 , $(Ti_{0.5}V_{0.5})_3C_2$, $(Cr_{0.5}V_{0.5})_3C_2$, $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3C_2$, $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_3C_2$, Mo_2TiC_2 , 또는 Cr_2TiC_2 일 수 있다. 상기 $M_{n+1}X_n$ ($n=3$)은 Ti_4N_3 , V_4C_3 , Nb_4C_3 , Ta_4C_3 , $(Nb_{0.8}Ti_{0.2})_4C_3$, $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_4C_3$, $(Mo_{0.5}Ti_{0.5})_4C_3$, 또는 $Mo_2Ti_2C_3$ 일 수 있다. 일 예로서, MXene 단위층은 $Ti_3C_2T_z$ 일 수 있다.
- [0029] 상기 맥신 플레이크의 표면에는 음의 전하를 갖는 작용기들(T_z) 일 예로서, O^- , OH^- 또는 F^- 가 위치할 수 있다.
- [0030] 상기 맥신 플레이크는 수백 nm에서 수십 μm 구체적으로, 0.2 내지 10 μm 일 예로서 약 0.3 내지 1, 구체적으로 0.4 내지 0.7 μm 의 평균 크기를 가질 수 있다. 또한, 상기 맥신 필름은 0.5 내지 1.5 nm의 두께를 갖는 상기 맥신 플레이크들이 두께 방향으로 수 내지 수십층 적층된 것으로, 일 예로서, 상기 맥신 플레이크들이 5 내지 100층, 구체적으로, 6 내지 10층 일 예로서 7 내지 8 층 적층된 것일 수 있다.
- [0031] 이러한 맥신 필름은 MAX 상을 갖는 물질 즉, $M_{n+1}X_n$ 단위층들 사이에 A층 구체적으로 A 원자층이 끼어있는 구조를 갖는 물질로부터 A층을 식각한 후 얻어진 결과물을 박리하여 얻을 수 있다. A는 Al일 수 있다. 이 때, 식각은 일 예로서, 식각은 LiF/HCl 혼합용액을 사용하여 수행하며 약 40 내지 60 $^{\circ}C$ 일 예로서, 50 $^{\circ}C$ 의 온도에서 수행할 수 있다. 박리과정은 식각에 의해 얻어진 결과물을 과량의 탈이온수를 사용하여 세정한 후 원심분리하고, 원심분리 과정에서 얻어진 상청액에 다시 탈이온수를 추가한 후 반복적으로 세정한 후, 결과물을 추가 초음파 처리하고 수회 원심분리하여 수행할 수 있다. 이러한 박리과정을 통해 맥신 수분산액을 얻을 수 있다.
- [0032] 상기 맥신 수분산액을 상기 상부 기관(110) 또는 하부 기관(130) 상에 코팅한 후 어닐링하여 상기 상부 전극(111) 또는 하부 전극(131)을 얻을 수 있다.
- [0033] 상기 코팅은 스핀 코팅일 수 있다. 또한, 상기 어닐링은 공기 중에서 약 90 내지 250도의 온도 구체적으로, 약 150 내지 200도의 온도로 수행될 수 있다. 일 예로서, 약 160 내지 180도의 온도로 진행될 수 있다. 이 때, 어닐링 온도는 상기 기관이 변형을 최소화할 수 있는 온도 이하에서 진행될 수 있다. 이 과정에서 기관에 대한 맥신의 접착력이 현저히 개선되어 굽힘 스트레스 등 기계적 스트레스에 의한 열화가 억제될 수 있고, 전도도가 향상될 수 있으며 투과율 또한 향상될 수 있다.
- [0034] 상기 고분자 분산형 액정층(120)은 액정 분자들과 UV-경화성 고분자 전구체의 혼합물인 고분자 분산 액정 조성물을 상기 하부 전극(131) 상에 코팅 일 예로서 바코팅하여 고분자 분산 액정 조성물층을 형성한 후, 고분자 분산 액정 조성물층에 UV를 조사하여 형성할 수 있다. 상기 UV 조사는 상기 고분자 분산형 액정 조성물층 상에 상부 전극(111)이 코팅된 상부 기관(110)을 상기 상부 전극(111)이 상기 고분자 분산형 액정 조성물층을 바라보도록 배치시킨 후, 상기 상부 기관(110) 혹은 상기 하부 기관(130)을 통해 수행될 수도 있다.
- [0035] 상기 액정 분자들은 네마틱, 스멕틱 및 콜레스테릭 액정 분자들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 액정 분자들은 네마틱 액정으로 비페닐 혹은 트라이페닐기의 말단에 시아노기를 갖는 시아노계 액정 분자들일 수 있다. 상기 액정 분자들은 상기 고분자 분산 액정 조성물 총 중량에 대하여 50 wt% 내지 70 wt%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0036] 상기 UV-경화성 고분자 전구체는 모노머 또는 프리폴리머로서, 폴리에스테르 아크릴, 우레탄 아크릴, 에폭시 아크릴, 폴리에테르 아크릴, 폴리티올 아크릴 유도체, 폴리티올 스피로 아세탈계, 에폭시 수지 등이 바람직하나

이에 한정되지 않는다. 상기 UV-경화성 고분자 전구체는 상기 고분자 분산 액정 조성물 전체 중량에 대하여 25 wt% 내지 45 wt% 포함될 수 있다.

[0037] 상기 고분자 분산형 액정층(120)은 액정 분자들이 고분자(123)로부터 상분리된 액정 방울인 액적(121)을 구비할 수 있다. 그 결과, 상기 액적(121)은 고분자(123) 내에 분산되어 있을 수 있다. 상기 액적(121)의 크기는 100 내지 500nm 일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 고분자 분산형 액정 소자(100)는, 상부 전극(111)과 하부 전극(131) 사이에 전기장의 인가 유무에 따라, 고분자(123)와 액정의 굴절률의 차이를 변화시킴으로써 빛을 산란시키거나 투과시키는 것일 수 있다. 상부 전극(111)과 하부 전극(131) 사이에 전압을 인가하면, 고분자 분산형 액정층(120) 내에 전기장이 인가될 수 있다. 고분자 분산형 액정층(120)에 전기장이 인가되면, 전기장과 액적(121) 내의 액정들은 나란한 방향으로 정렬되는 것일 수 있다.

[0039] 자세하게는, 도 1을 참조하면, 고분자 분산형 액정 디스플레이 소자(100)에 전기장이 인가되지 않은 경우, 각 액적(121)의 내의 액정들은 무질서하게 배열될 수 있다. 따라서, 외부로부터 백색광이 상부 기판(110)과 상부 전극(111)을 통하여 고분자 분산형 액정층(120)에 입사되면, 입사된 백색광은 산란되어 하부 전극(131)과 하부 기판(130)을 통해 투과되지 않을 수 있다 (오프 상태).

[0040] 도 2를 참조하면, 고분자 분산형 액정 소자(100)에 전기장이 인가된 경우, 액정 분자들은 인가된 전기장을 따라 정렬되면서 고분자 분산형 액정 소자(100)는 투명해질 수 있다 (온 상태).

[0041] 상기 고분자 분산형 액정 소자(100)는 외부 광을 차단 또는 투과시키는 스마트 윈도우로 적용될 수 있다. 또한, 이러한 고분자 분산형 액정 소자(100)는 맥신 필름을 전극으로 구비함에 따라, 스핀 코팅 등 습식 공정을 사용하여 전극을 형성할 수 있어 제조 원가를 크게 줄일 수 있다. 상기 고분자 분산형 액정 소자(100)를 건축물 등의 윈도우에 적용하는 경우 매우 유리할 수 있다. 또한, 상기 고분자 분산형 액정 소자(100)는 윈도우에 적용할 경우, 양측에 유리가 배치되므로 공기의 침투가 완벽하게 차단될 수 있어, 맥신 필름 전극이 공기에 의해 산화되어 급격하게 열화되는 불안정성을 해소할 수 있다.

[0042] 이와 더불어, 맥신 필름은 앞서 설명한 바와 같이 거친 표면 즉, 표면 거칠기가 높는데, 이로 인해 고분자 전구체가 경화되는 과정에서 액정 분자들이 액적으로 상 분리(segreated)되면서 핵자화(nucleated)되는 것이 촉진될 수 있어, 액적의 크기를 줄이면서 개수를 늘릴 수 있다. 그 결과, 고분자 분산형 액정 소자(100)의 응답시간 구체적으로 턴오프(turn-off) 시간을 크게 줄일 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0046] Mxene 수분산액 제조예

[0047] 에칭제 준비를 위해 1.6g의 LiF 분말을 30mL의 HCl(12M)과 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물에 1.6g의 MAX 상 Ti_3AlC_2 를 천천히 첨가하고 50℃에서 24시간 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 3500 rpm (또는 1509 RCF)에서 원심분리하고 pH ~6에 도달할 때까지 탈이온수를 사용하여 반복적으로 세척했다. MXene 플레이크의 더 나은 박리를 위해 MXene을 DI water에서 30분 동안 추가로 초음파 처리하고 다시 2000rpm (또는 493 RCF)에서 30분 동안 원심분리했다. 상층액을 다른 튜브로 옮기고 3500rpm에서 10분간 원심분리하여 더 박리된 MXene을 얻었다. 상층액을 추출하여 MXene 수분산액을 얻었다.

[0049] Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2

[0050] MXene 수분산액 제조예에서 얻어진 MXene 수분산액에 DI water(3배)를 첨가하여 희석하고, 산소 플라즈마 처리된 PET 필름(두께 ~125 μm)에 5000 rpm으로 스핀 코팅하였다. MXene과 PET 필름 사이의 더 나은 접착을 위해 MXene 코팅된 PET 필름을 핫 플레이트에서 10분 동안 어닐링했다. 어닐링은 100℃ (MXene 투명전극 제조예 1) 또는 170℃ (MXene 투명전극 제조예 2)에서 진행하였다.

- [0052] Mxene 투명전극 제조예 3
- [0053] 어닐링을 진행하지 않은 것을 제외하고는 Mxene 투명전극 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 Mxene 투명전극을 제조하였다.
- [0055] 고분자 분산 액정 소자 제조예 1
- [0056] Mxene 투명전극 제조예 1에서 얻어진 MXene 코팅된 PET 필름을 ~50mm X 50mm 크기로 절단했다. NOA65 단량체 ((Norland Products Inc., 미국) 및 LC (QYPDLC-7, Qingdao QY Liquid Crystal Co., Ltd., 중국, no =1.52, ne = 1.73)를 45:55 (w:w)로 혼합한 PDLC 혼합물을 바 코팅 방법을 사용하여 상기 MXene 코팅층 상에 적용되었다. 그런 다음, 다른 MXene 코팅된 PET 필름을 PDLC 코팅층의 상단에 놓고 상단 레이어의 한쪽 끝을 먼저 접촉시키고 기포가 갇히는 것을 방지하기 위해 부드럽게 롤아아웃했다. 이 셀에 10분 동안 UV광(Hg 램프, 전력 1kW)을 조사하여, PDLC 혼합물을 완전히 경화했다.
- [0058] 고분자 분산 액정 소자 제조예 2
- [0059] Mxene 투명전극 제조예 1 대신에 Mxene 투명전극 제조예 2에서 얻어진 MXene 코팅된 PET 필름을 사용한 것을 제외하고는, 고분자 분산 액정 소자 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 고분자 분산 액정 소자를 제조하였다.
- [0061] 고분자 분산 액정 소자 제조예 3
- [0062] Mxene 투명전극 제조예 1 대신에 Mxene 투명전극 제조예 3에서 얻어진 MXene 코팅된 PET 필름을 사용한 것을 제외하고는, 고분자 분산 액정 소자 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 고분자 분산 액정 소자를 제조하였다.
- [0064] 도 3은 Mxene 수분산액 제조 중 얻어진 분리된 MXene 플레이크의 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 이미지 (a), 박리된 MXene 플레이크의 AFM (Atomic Force Microscope) 이미지 (b), 해당 라인 프로파일 (c), 그리고 Mxene 투명전극 제조예 1로부터 얻어진 Mxene 투명전극 광학이미지 (d), FESEM 이미지 (e), 확대 이미지 (f), 광학 현미경 이미지 (g), Mxene 투명전극 제조예 1의 100 °C에서 어닐링 후 단면 FESEM 이미지 (h), 및 Mxene 투명전극 제조예 2의 170 °C에서 어닐링 후 단면 FESEM 이미지 (i)를 나타낸다.
- [0065] 도 3을 참조하면, 평균 크기가 ~ 0.5 μm인 분리된 MXene 플레이크를 확인할 수 있다(a). 또한, 분리된 MXene 플레이크의 두께는 ~ 1.5 nm로 추정되었다(b, c). 단일층 MXene의 두께는 일반적으로 ~1 nm로 알려져 있는 것을 고려할 때, 위와 같이 분리된 MXene 플레이크의 두께가 크게 나타난 것은 샘플 사이의 반데르발스 힘의 차이로 인한 AFM의 부정확성에 기인하는 것으로 볼 수 있다.
- [0066] Mxene 투명전극 제조예에서 얻어진 Mxene 투명전극은 매우 투명한 상태를 가짐을 알 수 있다(d). 또한, Mxene 투명전극 제조예에서 얻어진 Mxene 투명전극 즉, Mxene 필름은 PET 필름의 대부분을 덮으며, MXene의 패치 상태에 있는 것을 알 수 있다(e, f).
- [0067] Mxene 투명전극 제조예에서 얻어진 Mxene 필름 내에서 Mxene 플레이크는 평균 크기가 1 μm 미만이며(g), Mxene 필름의 두께는 100°C에서 어닐링한 경우 (Mxene 투명전극 제조예 1) 약 50 nm인 것을 알 수 있고(h), 170°C에서 어닐링한 경우 (Mxene 투명전극 제조예 2) 약 20 nm인 것을 알 수 있다(i). 이러한 두께 차이는 Ti₃C₂T_x 단위층들 사이의 에어갭에 기인한 것으로 추정되었다. 이러한 Mxene 필름에서 Ti₃C₂T_x 단위층의 수는 10 미만 일 예로서 7-8 개인 것으로 나타났다. 이를 바탕으로 할 때, 에어갭을 제외한 실제 MXene 필름 두께는 두 경우 모두 10nm 미만이다. 이와 같이, 어닐링 온도를 증가시킬 때 열활성화 에너지가 불순물을 제거하여 층 사이에 강한 결합을 제공함에 따라 에어갭을 줄일 수 있는 것으로 추정되었다.
- [0068]
- [0069] 도 4는 Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름의 XRD 스펙트럼 (a), 라만 스펙트럼 (b), 77K에

서 얻은 질소 흡착 탈착(BET) 곡선 (c), 및 UV-vis 스펙트럼 (d)을 보여준다.

[0070] 도 4(a)를 참조하면, MAX 상 (Ti_3AlC_2)의 XRD 패턴이 (002), (004), (101), (103), (104), (105), (106) (JCPDS 52-0875)로 인덱싱된 피크들을 가지고 있고, Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름들은 (002), (006), (008), (0010) 및 (0012) 피크들을 나타내는데 이들은 기존에 알려진 Mxene 피크들과 일치한다. MAX 상 (Ti_3AlC_2)의 XRD 패턴 대비 (002) 및 (004) 피크가 더 낮은 각도로 이동하는 것은 층간 구조의 층간 간격이 넓어진 것을 의미하고, Ti_3AlC_2 와 관련된 (104) 피크가 $\sim 39^\circ$ 에서 사라지는 것은 Al을 식각하여 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 상의 형성을 나타낸다. 또한, MXene이 170°C 에서 가열됨에 따라, (002) 피크는 더 높은 각도로 약간 이동하는데, 이는 MXene 층이 가열에 따라 더 조밀해짐을 나타낸다.

[0071] 도 4(b)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름들은 모두 202, 281, 365, 390, 585, 621 및 718 cm^{-1} 에서 피크를 나타낸다. 202, 585 및 718 cm^{-1} 의 피크는 산소 기반 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ MXene의 A_g 모드에 기인하고, 281 및 621 cm^{-1} 의 피크는 각각 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 의 E_g 모드에서 비롯된 것으로 알려진 라만 스펙트럼과 일치한다. 365 및 390 cm^{-1} 주위에 중심을 둔 피크는 MXene의 다른 위치에서 2개의 말단 그룹인 -O와 -OH를 갖는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 시트의 이질적인 특성에 할당될 수 있다. 따라서, Raman 분석을 통해 -O, OH 및 -F 말단기를 갖는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene이 형성된 것을 알 수 있다. 100 및 170°C 로 가열된 MXene에서는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 어닐링이 층 내의 화학 구조에 영향을 미치지 않음을 의미한다.

[0072] 도 4(c)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름들은 Ti_3AlC_2 MAX 상의 표면적이 $0.568\text{ m}^2/\text{g}$ 인 반면, 100 및 170°C 에서 가열된 MXene은 각각 10.98 및 $8.84\text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내어 알려진 것과 같이 다공성 구조를 가짐을 알 수 있다. 여기서, 170°C 에서 어닐링 후 비표면적이 감소하는 것은 SSA는 MXene 층 사이의 층간 간격이 감소된 것을 의미할 수 있다.

[0073] 도 4(d)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조예들 1 및 2에서 얻어진 Mxene 필름들은 550 nm 에서의 투과율이 각각 각각 ~ 86 및 $\sim 87\%$ 로 추정되어, 투명전극으로서 사용가능함을 보여준다. 또한, 이러한 결과는 Mxene 필름들이 9개 미만의 MXene 단위층들을 가짐을 의미한다. 나아가, Mxene 투명전극 제조예 2에서 얻어진 170°C 에서 가열한 Mxene 필름은 Mxene 투명전극 제조예 1에서 얻어진 100°C 에서 가열한 Mxene 필름에 비해 투명도가 더 향상되었다.

[0075] 하기 표 1은 Mxene 투명전극 제조예 2에서 얻어진 170°C 에서 가열한 Mxene 필름의 전기적 특성을 나타낸다.

표 1

[0076] carrier concentration (cm^{-3})	1.601×10^{22}
sheet-resistance ($\Omega/\text{sq.}$)	4.240×10^2
Hall coefficient (cm^3/C)	-3.898×10^{-4}
conductivity (S/cm)	2.358×10^3

[0077] 표 1을 참조하면, 음의 홀 계수를 갖는 높은 캐리어 농도는 Mxene 필름이 금속 특성을 나타냄을 의미하며, 다른 전기적 특성은 Mxene 필름이 투명전극으로서 사용되기에 충분함을 보여준다.

[0079] 도 5는 Mxene 투명전극 제조예들 1 내지 3에서 얻어진 Mxene 필름들에 대해 반복적인 테이프 박리 시도에 따른 시트 저항 변화 (a), Mxene 투명전극 제조예 3에서 얻어진 Mxene 필름에 대한 박리 시도 횟수별 UV-vis 투과 스펙트럼 (b), Mxene 투명전극 제조예 2에서 얻어진 Mxene 필름에 대한 박리 시도 횟수별 UV-vis 투과 스펙트럼 (c), 첫 번째 및 1000 번째 굽힘 사이클에서의 상대 저항 변화 (d), 굽힘 및 해제 공정에 대한 변형률에 대한 상대 저항 변화 (e), 및 굽힘 사이클에 대한 상대 저항(R/R_0) 변화 (f)를 나타낸다.

- [0080] 도 5(a)를 참조하면, 테이프 박리 테스트는 Scotch Tape Peeling을 사용하여 4회 반복되었고, 각 시도에서 Rs가 측정되었다. Mxene 투명전극 제조에 3과 같이 어닐링되지 않은 필름은 MXene 단위층들 간의 접착력이 약해 Rs가 급격히 증가하였고, 4차 박리 시도 후에는 Rs가 약 3배 증가하였다. Mxene 투명전극 제조에 1과 같이 필름을 100 °C에서 어닐링했을 때 약간 개선된 반면, Mxene 투명전극 제조에 2와 같이 170 °C에서 어닐링했을 때 Rs는 ~15%만 증가하여 어닐링된 필름이 현저하게 안정적이고 견고해짐을 알 수 있다. 이와 같이 170 °C 어닐링된 필름의 기계적 안정성에 대한 가능한 이유는 MXene 단위층들 사이의 강화된 접착력으로 이해되었다.
- [0081] 도 5(b), (c)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조에 3과 같이 어닐링되지 않은 필름(b) 대비 Mxene 투명전극 제조에 2와 같이 170 °C에서 어닐링한 필름(c)은 각 박리에 의한 투과율 변화가 미미한 것을 알 수 있다.
- [0082] 도 5(d)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조에 2와 같이 170 °C에서 어닐링한 MXene 필름을 ~21 mm의 굽힘 반경(r)으로 1000번의 굽힘 사이클을 진행한 결과, 굽힘 전의 초기 저항(R_0)에 대한 저항 변화($R - R_0$)의 정도 즉, 상대 저항 변화를 보여준다. 저항은 굽힘 반경이 작아질수록 증가하는데, 이는 신장 변형에 의해 인접한 박편 사이의 박리 또는 약화된 접촉에 기인하는 것으로 이해되었다. 상대 저항 변화는 첫 번째 사이클에서 ~1.2%, 1000번째 사이클에서 ~1.5%로 관찰되었으며, ~0.3%의 변화로 우수한 장기 사이클 안정성을 나타낸다. 이는 가열 효과로 인해 인접한 MXene 층과 PET 기판 사이의 강한 접착력 때문일 수 있다. 또한 저항을 낮추는 MXene의 잘 연결된 침투 네트워크는 가열 효과 외에도 좋은 굽힘 안정성에 기여할 수 있다. 따라서, 필름 굽힘 동안 인접한 MXene 층은 서로 완전히 분리되지 않고 서로 접촉 상태를 유지하여 저항 변화가 낮다.
- [0083] 도 5(e)를 참조하면, Mxene 투명전극 제조에 2와 같이 170 °C에서 어닐링한 MXene 필름은 굽힘 및 폴립 과정에서 히스테리시스 없는 낮은 저항 변화를 나타내는데, 이는 MXene 층의 높은 압축성을 유지하면서 필름이 늘어나고 압축될 때 MXene 플레이크가 단단히 중첩되고 접촉 상태를 유지함을 나타낸다.
- [0084] 도 5(f)를 참조하면, 1000번 굽힘 후 피로에 의한 상대저항 변화(R/R_0)는 약 ~ 1.2로 추정되었으며, 약 20%에 해당하는 이러한 변화는 1000번의 굽힘 사이클 후에도 우수한 피로 저항을 나타낸다.
- [0086] 도 6은 바 코팅 방법을 사용한 MXene 기반 PDLC 제조의 개략도 (a), 제조된 PDLC의 OFF 상태를 촬영한 광학이미지 (b), 60V에서의 ON 상태를 촬영한 광학이미지 (c), 구부러진 상태에서 OFF 상태를 촬영한 광학이미지 (d), 및 구부러진 상태에서 ON 상태를 촬영한 광학이미지 (e)를 나타낸다.
- [0087] 도 6을 참조하면, MXene 기반 투명전극 상에 바 코팅 방법을 사용하여 단량체와 LC의 혼합물을 코팅하고 이의 상부에 다른 MXene 기반 투명전극을 배치하여 PDLC를 조립하였다(a). 제작된 PDLC는 OFF 상태(b)에서 불투명하고 60V의 ON 상태(c)에서 완벽하게 투명했다. 또한, 제작된 PDLC는 구부러진 상태에서도 OFF 상태(d)에서 불투명하고 ON 상태(e)에서 투명했다.
- [0089] 도 7은 MXene 기반 PDLC의 서로 다른 전압에서 UV-가시광선 투과율 스펙트럼 (a), 550 nm에서의 전압 대 투과율 곡선 (b), 시간에 대한 스위칭 응답 동작 (c), 및 XYZ 변환기를 사용하여 굽힘 상태를 구현한 후 OFF 상태 (d)와 ON 상태 (e)를 나타낸다.
- [0090] 도 7을 참조하면, PDLC가 낮은 임계 전압(<10V)을 가지며, 투과율의 포화는 30V에서 나타나기 시작하며 50-60V에서 거의 유사하게 나타남을 알 수 있다(a, b). PDLC의 턴-온 시간은 수 마이크로초인 반면 턴-오프 시간은 비교적 더 긴(~15ms) 것으로 관찰되었다(c). 제작된 PDLC는 반경이 ~4mm인 굽힘 동안 안정적인 ON/OFF 상태를 나타냈고, MXene 기반 스마트 창은 ~4mm 굽힘 반경에서 그대로 유지됨을 알 수 있다(d, e).
- [0092] 이와 같이, $Ti_3C_2T_x$ MXene 기반의 투명하고 유연한 전도성 전극을 PET 기판 위에 제작했으며, LC와 NOA65 단량체를 추가하여 유연한 스마트 윈도우에 적용하였다. 증온에서 고농축 산으로 식각된 MXene을 사용하여 제작된 MXene 코팅 PET 필름은 최대 28일 동안 연구된 주변 조건에서 산화에 대한 높은 안정성을 나타내며, 170°C에서 열처리된 스핀 코팅된 MXene 필름은 처리하지 않은 필름과 비교하여 유연하고 견고하며 안정적인 것으로 나타났다. 이 MXene 필름은 높은 신뢰성을 가지며 투과율이 ~87%이고 시트 저항이 ~424 Ω /sq이다. MXene 필름의 굽힘은 굽힘 반경이 ~3.9mm인 0.017의 변형률에서 <1.5% 저항 변화를 나타낸다. 1000번의 굽힘 사이클 후 저항 변화가 ~20%로 증가하여 우수한 내피로성을 나타내며 1000번째 사이클의 상대 저항 변화는 ~1.5%로 첫 번째 굽힘 사

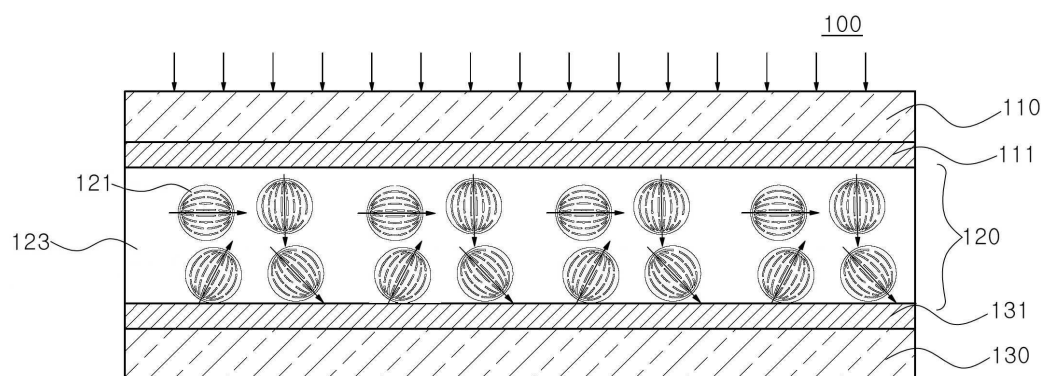
이클의 상대 저항보다 0.3%만 높다. MXene 기반 TCE 사이에 끼워진 LC와 단량체 혼합물은 UV 조명 하에서 경화하여 PDLC를 제조하였을 때, 임계 전압이 10V 미만이고 포화 전압이 ~50V인 이 스마트 창은 ~4mm 굽힘 반경에서도 유연하다. 결과적으로 MXene 기반 PDLC의 전기 광학적 특성은 ITO 기반 PDLC와 비슷하지만 기계적 특성은 그보다 우수하다.

[0094]

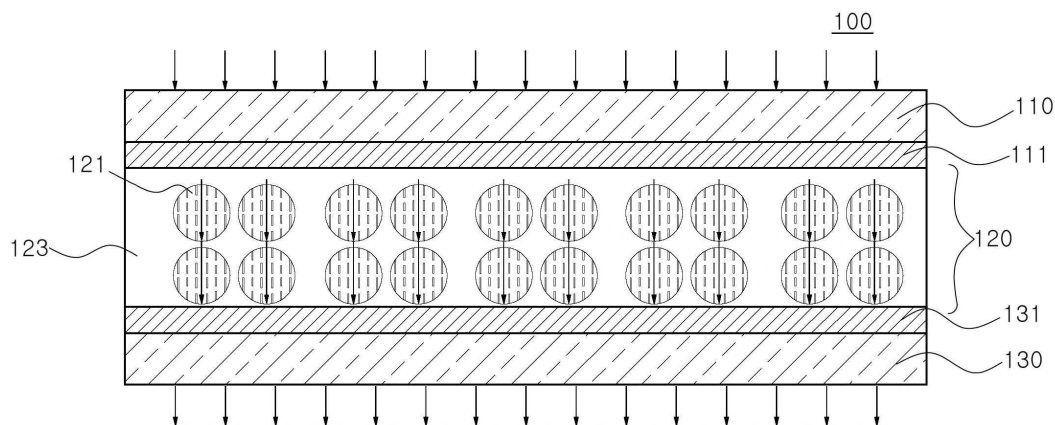
한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

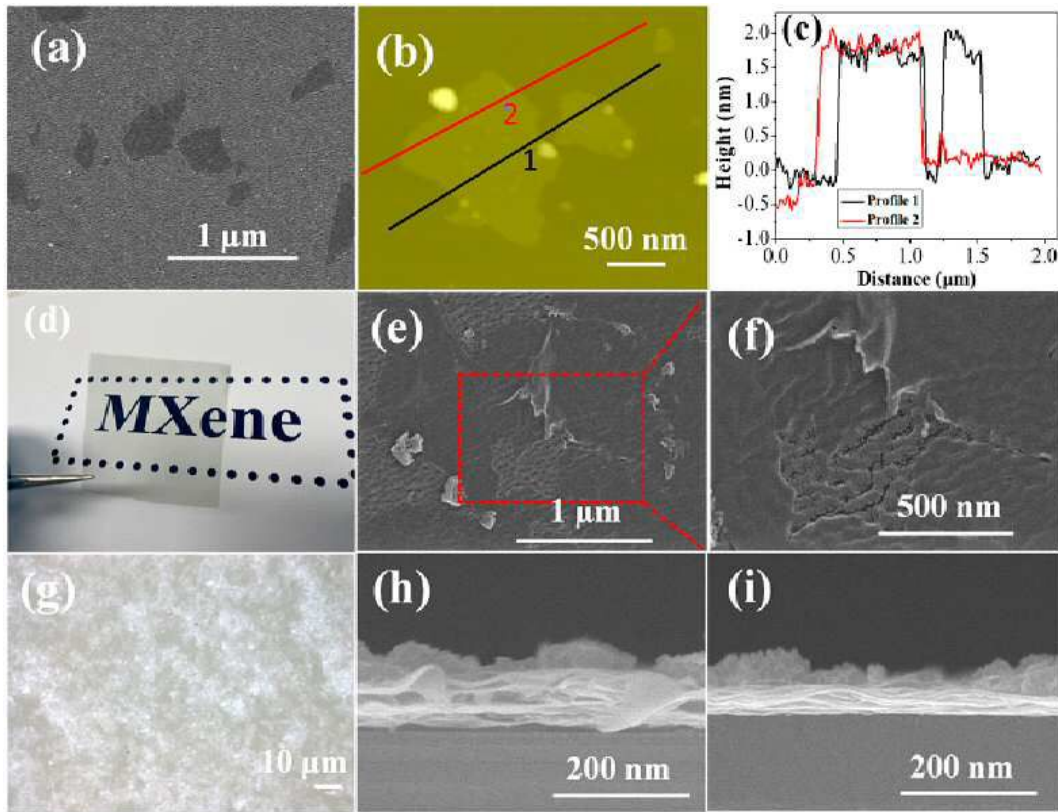
도면1



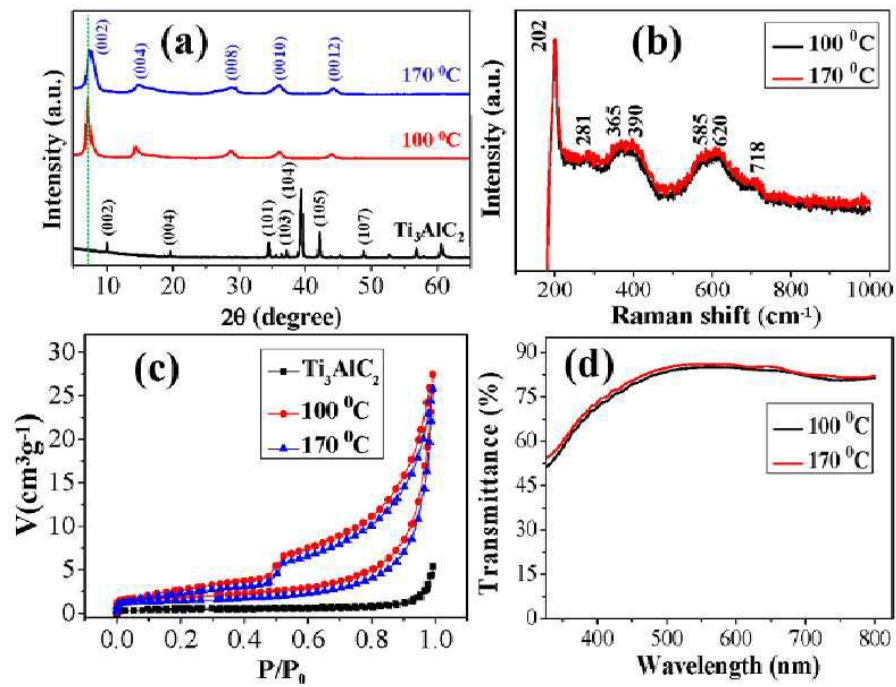
도면2



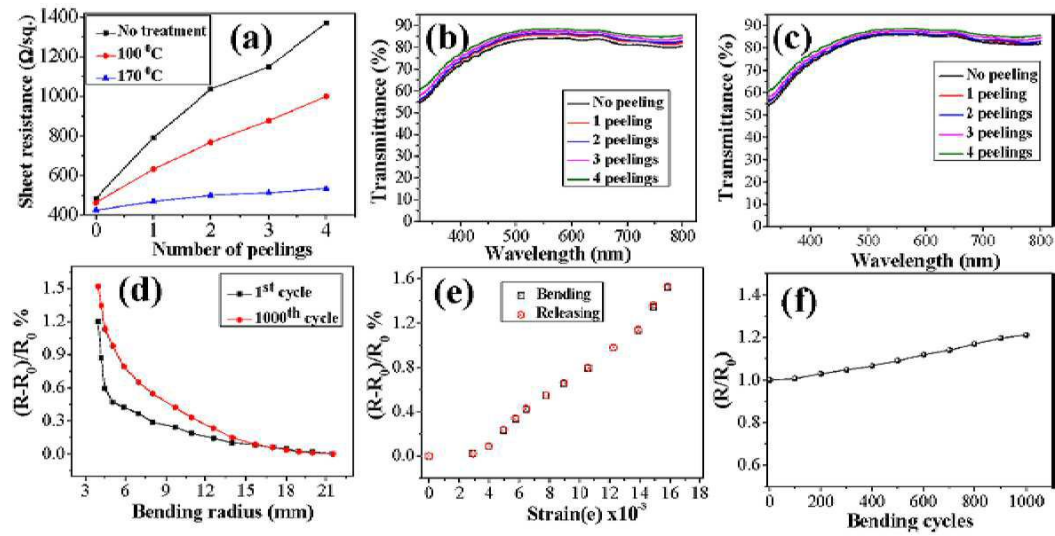
도면3



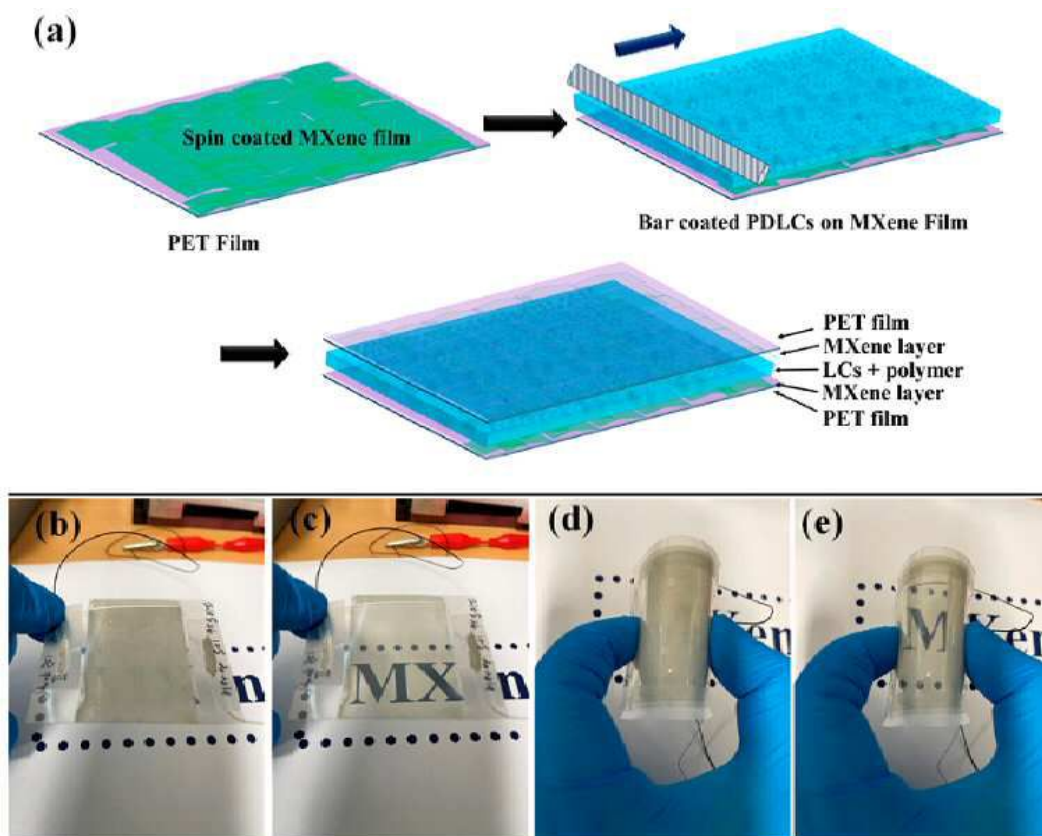
도면4



도면5



도면6



도면7

