

液晶의 化學的性質과 應用的 可能性

(Chemical Characteristics of Liquid Crystals and Its Applicability)

金 俊 容*
(Kim, Joon Yong)

要 約

液晶은 이것을 構成하고 있는 分子의 位置에 關하여서는 流動的이지만 分子軸의 方向 變化에 對하여서는 彈性的인 것으로 그 탄성계수는 극히 적고 10^{-6} dyne 정도다. 液晶은 일반적으로 굴절율, 유전율, 磁化율, 擴散係數등에 있어 비교적 큰 비등방성을 가지는 것이 많다. 이와같은 液晶이 지니는 성질을 잘 組合하면 다양한 응용의 가능성을 가진다. 전자공업의 表示장치, 또는 熱효과를 이용한 비파괴 檢사의 응용, 檢知器 受容器의 응용, 시계, 광학기계, 분석기기에서의 응용성 등이 주목되고 있다. 이 총설은 필자가 1972년 동경대학생산기술연구소에서 연구한 nematic 液晶에 관한 전기화학적 및 광학적 연구를 최근의 液晶에 관한 기초적 화학지식과 응용의 가능성에 대하여 소개한다.

Abstract

Recently, nematic and nematic-cholesteric mixtures of substances have been discovered which have stimulated progress in electronics research and industry. In the liquid crystalline state, compounds with nematic mesophases possess the ability to scatter light, depending on the strength of an applied electric field.

The reawaking of interest in this fascinating but long-neglected area has occasioned the introduction of the subjects at the situation of the chemists. Since 1888 year, approximately 2000 compounds have been found to possess the unusual properties of what are commonly referred to as liquid crystals.

In this paper, a comprehensive review will not be attempted here. Nevertheless, some general information necessary to familiarize the reader with rather exotic field will facilitate an understanding of the new effect and its application.

I. 서 론

液晶이란 것은 어떤 온도 범위에서 액체로서의 유동성을 가지고 있으며 동시에 광학적 비등방성을 가지는 물질이다. 液晶을 처음으로 발견한 것은 1888년 Austria 식물학자 F. Reinitzer이다. 그는 cholesteryl benzoate가 온도를 높여주면 149°C 에서 일단 불투명한 상태가 되고 178°C 에서 투명한 유동성을 가지는 액체로 되는 것을 발견하였다.

그후 1922년대에 Friedel¹은 液晶의 유동성과 결정체가 지니는 複屈折性에 대한 광학적 측정연구에서 smectic 液晶, nematic 液晶, cholesteric 液晶의 3가지 형태가 있음을 발견하였다. 1930년대에 있어서 液晶의 연구는 주로 광학적성질, 또는 力學的성질 등의 물리현상에 關하여 많은 진전을 보였다. 그후 별다른 연구가 없다가 1958년 Westinghouse社의 Ferguson이 液晶의 분자구조와 전기 광학적 성질을 중심으로 전자공업면에서의 display device의 응용², 비파괴 檢사³의 응용성등을 발표하면서 부터 液晶의 응용개발연구는

* 서울大學校 工科大學 應用化學科

세계적으로 확정되었다.

전자공업의 응용으로 表示장치의 개발은 종래의 부라운관(CRT)의 대전력, 고전압동작에 대하여 소비전력이 수 $10\mu W/cm^2$ 이며 동작전압이 수 10볼트로 충분하다는 점이다. 특히 液晶은 그 자체가 발광하지 않는 受光型의 display인 점에서 전자계산기의 表示장치에 적합할 것이다. 이러한 연구는 RCA社에서 개발한 실온에서 동작이 가능한 nematic液晶의 합성과 RCA의 Heilmair⁴의 전기광학 효과에 대한 동적산란모드 (dynamic scattering mode)의 연구 공헌이 크다. 이와같이 현재 표시장치에 응용될 가능성이 있는 것은 주로 nematic液晶으로 보여지나, 단지 최대의 문제점은 1) 液晶의 동작온도범위, 2) 안정성 3) 콘트라스트 4) 液晶의 劣化 등이다.

液晶의 과학은 금후 급진적으로 발전될 것으로 본다. 그 이유는 순수한 물질이 많이 합성되어 있으며 이에 대한 물성연구가 진전되어 있어, 電子材料로서의 役割은 클것으로 본다. 한편 display device로서의 응용, 생물과학방면, 의학방면, 광학기계등의 응용에서 크게 발전될 것으로 본다. 이 총설은 nematic液晶에 대한 최근의 연구를 중심으로 화학 및 물성의 연구와 더불어 그 응용면을 기술하고자 한다.

液晶에 관한 많은 서적⁵ 및 총설⁶, 이 보고되어 있어 이 방면을 연구함에 참고되기를 바란다.

II. 液晶의 化學的性質

1. 液晶의 분류와 상변화, Friedel의 광학적 연구에 의해 液晶은 세가지 종류로 분류된다. 이 연구는 그후 각 방면의 연구로 그 타당성이 인정되었고 각각의 형태는 특정한 분자배열에 대응하여 있음이 알려졌다. 이들 液晶의 특성을 종합하면 표 1과 같다.

또한 각상태에서의 분자배열 모델을 본다면 그림 1과 같다. 그림에서 보다싶히 smectic液晶은 가는 분자가 층층으로 배열되어져 있고 각각 층내에서 분자는 장축이 층면에 대하여 수직으로 되어 있다. 층과 층 사이는 약간의 여유가 있어 이것이 유동성을 가지는 원인이 된다. nematic液晶은 가는 분자가 장축에 평행으로 정

표 1. 液晶의 特性

종 류	형상과 성질	구 조
smectic 液晶	混濁된 점성을 가진 상태. 비누와 비슷한 성질 광학적으로 폴러스*이며 광학불활성	가늘고 긴 분자가 층으로 배열되어 있다. 각 층내에서 분자의 장축은 층면에 수직으로 정돈됨.
nematic 液晶	混濁된 상태이나 smectic보다 流動性을 가진. 光學的으로 폴러스이며 光學불활성	가늘고 긴 分子가 장축을 층과 平行으로 배열되어 있다.
cholesteric 液晶	混濁된 流動性 性質 光學的으로 마이너스*, 光學活性 圓偏光 2色性	층내에서 분자의 장축이 층과 平行으로 되어 있고, 분자의 方向은 각층마다 약간 回轉되어 있어 나선 구조다.

*常光線에 관한 屈折率 n_o 가 異常光線에 대한 屈折率 n_e 와의 관계에 있어 $n_o > n_e$ 때는 positive, $n_o < n_e$ 이면 negative라고 한다.

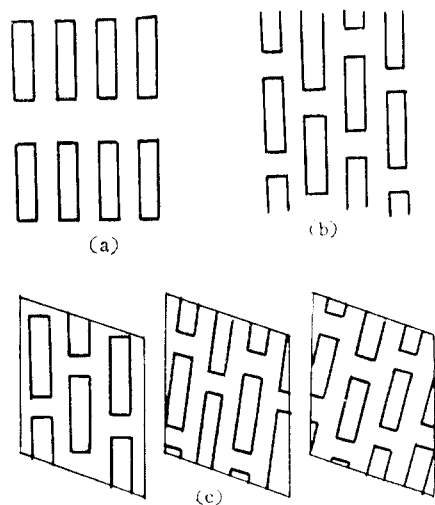


그림 1. 液晶의 종류

돈되어 배열하고 있으나 그 상호간의 위치는 불규칙이다.

cholesteric液晶은 층내에서 분자가 장축을 층과 평행으로 더욱이 한 方向으로 배열하여 있고 분자의 方向이 각층에 따라 조금씩 회전되어 전

표 2. 液晶相을 나타내는 化合物과 轉移溫度

化 合 物	狀態 및 전이온도
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \text{ (PAA)}$	$117^\circ\text{C} \rightleftharpoons 133^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons N \rightleftharpoons I_{S0}$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{CH}_3 \text{ (APAPA)}$	$83^\circ\text{C} \rightleftharpoons 100^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons N \rightleftharpoons I_{S0}$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \text{ (MBBA)}$	$21^\circ\text{C} \rightleftharpoons 41^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons N \rightleftharpoons I_{S0}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	$36^\circ\text{C} \rightleftharpoons 80^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons N \rightleftharpoons I_{S0}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	$K \rightarrow I_{S0}$ $\swarrow N \searrow 115^\circ\text{C}$
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{13}$	$107^\circ\text{C} \rightleftharpoons 125^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons N \rightleftharpoons I_{S0}$
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$124^\circ\text{C} \rightleftharpoons 133^\circ\text{C}$ $K \rightleftharpoons C \rightleftharpoons I_{S0}$

K, crystal; N, nematic; C, twisted nematic (Cholesteric); I_{S0}, isotropic.

체적으로 나선의 대칭성을 가진다. 液晶의 相변화에 대한 Reinitzer의 분류에 의하면 특정한 온도영역에서 가열 또는 냉각하였을 때 되는 液晶相을 thermotropic 液晶이라고 하며, 대부분의 液晶은 여기에 속한다. 그러나 어떤 종류의 물질은 결정격자를 용매로 파괴시킴으로써 얻어지는 것으로 친액성 液晶 lyotropic이라고 한다. smectic 液晶의 대부분은 이에 속한다. 예로서 비누가 물에 용해되어 S 液晶상태를 가지는 것은 잘 알려져 있다.

液晶연구의 초기에는 그 성질을 육안으로, 또는 현미경으로 관찰하여 구별하였다. 相변화의 측정은 두장의 유리판 사이에 液晶을 끼우고 시료가열장치에 부착시킨 편광현미경 또는 보통 현미경아래에서 시료의 온도를 올린다든가, 또는 냉각시키면서 相변화를 관찰한다.

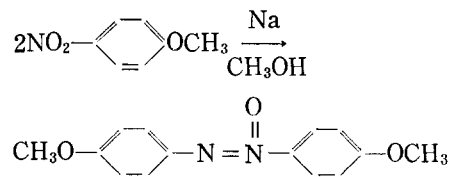
Thermotropic 液晶의 물질은 가열하면 어떤 온도 T₁에서 용해되어 液晶상태 (S相, 또는 N相)가 되고 더욱 가열하면 다른 온도 T₂에서 액체상태가 된다. 이에 는 다음의 세가지 종류가 있다.

- (a) 결정 $\xrightleftharpoons{T_1}$ N相 $\xrightleftharpoons{T_2}$ S相 $\xrightleftharpoons{T_3}$ 等方性液體
 - (b) 결정 $\xrightleftharpoons{T_1}$ S相 $\xrightleftharpoons{T_2}$ N相 $\xrightleftharpoons{T_3}$ 等方性液體
 - (c) 결정 $\xrightleftharpoons{T_2}$ 等方性液體
- \swarrow 液晶相 $\nearrow T_2$
 \rightleftharpoons 호변성 液晶 enantiotropic mesophase
 \rightarrow 단변성 液晶 monotropic mesophase
- 이와 같은 예를 다음 표 2에 종합하였다.

2. 몇 개의 nematic 液晶의 合成

표 2에 수록된 몇가지 nematic 液晶의 合成법을 소개하면 다음과 같다.

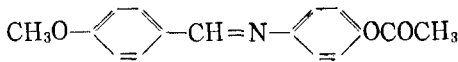
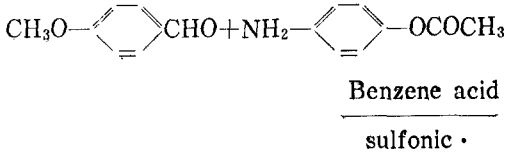
(a) p-anisol aminophenol(PAA)⁸:



메탄올 60cc에 금속나트륨 6g를 용해한 후, p-nitro anisol 10g를 넣어 온탕위에서 약 3시간

환류시킨다. 반응이 끝난후, 석출된 결정을 여과하여 메탄올로 재결정시킨다. 연한 황색 결정이 얻어지며, 117~134°C에서 nematic液晶이 된다.

(b) Anisyliden-*p*-aminophenol acetate (APAPA)⁹:



p-methoxy benzaldehyde 0.01mole과 *p*-amino phenol acetate 0.1mole을 benzene 150cc中에서 benzene sulfonic acid 0.1mole을 촉매로 온탕 위에서 2~4시간 환류시킨다. 반응중에 생성되는 물을 제거하여 계산량의 물이 모였을때 반응을 중지시키고 benzene을 증류제거한후, 잔류물을 hexane으로 재결정한다. 81.5~180°C 사이에서 nematic液晶이다.

(c) *N*-(*p*-methoxybenzylidene)-*p'*-*n*-butylaniline(MBBA)¹⁰.

p-methoxy benzylidene(6.8g, 0.05mole)과 *p*-butylaniline(7.5g, 0.05 mole)을 약 2시간 환류시킨 다음 감압증류하여 60°C에서 미반응 물질을 제거하면 80°C에서 불투명한 황색의 液晶물질이 얻어진다. 80°C에서 120°C로 증류하면 되고 온도가 너무 높으면 분해될 염려가 있다.

(d) Cholesterol의 ester化物(RCOO·C₂₇H₄₅)

Cholesterol 1.9g, *NN'*-dimethyl aniline 15cc와 酸 Chloride(RCOCl) 2mol를 100°C에서 1시간 가열한다. 반응물은 물 50cc 중에 넣어 ether로서 抽出한다. ether층은 2N-H₂SO₄로서 dimethyl aniline이 완전히 移行할 때까지 씻는다. 다음 H₂O, NaHCO₃수용액, 물의 순으로 씻는다. 氷초산과 ether로서 재결정 시킨다.

液晶物質의 純粹한 것을 얻으려면 再結晶法을 이용한다. 이것은 적당한 용매를 넣어 加熱한 후 不溶의 불순물을 제거하고 재결정시킨다. 이때 너무 급히 냉각시키면 미세한 결정이 나오게 되고 표면적이 커서 불순물이 흡착된다. 비교적 큰 결정을 만들 필요가 있다. 低融點을 가진 液晶에서는 대단히 어렵고 蒸留法을 이용한다. 特히 減

壓증류法이 유효하며 높은 순도의 液晶을 合成함에 있어서는 합성 원료의 충분한 정제가 必要하다.

녹는 點(相轉移溫度)의 측정은 모세관 및 현미경을 장치한 시료 가열장치를 사용하며 豫相용점의 20°C 이하에서 강하게 가열하여도 되지만 그 이후는 배분당 1~2°C의 일정온도로 가열하여준다. 일반적으로 용점이 1°C 정도의 온도범위에서 완전히 녹으면 순수한 물질로 본다.

3. 液晶의 安定性. 液晶의 純度와 安定性의 관계에 대한 연구에 있어 구조적으로 안정하여야 한다는 것은 근본적으로 중요하다. 최근의 MBBA에 대한 연구에서 본다면 anil결합의 ortho 위치에 OH가 존재하면 질소와 산소간의 분자내 proton 운동이 활발하게 되어 anil결합의 안정성이 증가 된다고 보고¹¹되어 있다. I. Teucher¹² 등은 anil결합의 分子內 수소결합의 안정성을 증가시킬 목적으로 ortho 위치에 OH기를 도입한 *N*-(*p*-methoxy-*o*-hydroxybenzylidene)-*p'*-*n*-butylaniline(OHMBBA) (표4)를 합성하였다.

OHMBBA 液晶은 과냉각상태에서 8~64.5°C의 nematic실온 液晶으로 24μ sandwich cell에서, 電氣 광학적 효과를 측정할 결과 MBBA와 같으며 안정도는 MBBA보다 우수하다고 한다. 다음 표 3에는 MBBA형의 유도체 液晶을 표 4에는 OHMBBA의 유도체 液晶을 표시하고 있다.

표 3. anil형 *p*-alkylaniline유도체 液晶

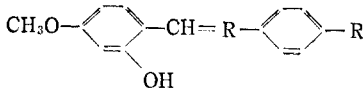
$$\text{R}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$$

R ₁	R ₂	nematic 온도범위 °C
CH ₃ O	- <i>n</i> -C ₃ H ₇	42—57°C
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67—70
C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	75—97
CH ₃ O	<i>n</i> -C ₄ H ₉	20—41
C ₂ H ₅ O	<i>n</i> -C ₄ H ₉	36—81
CH ₃ O	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	38—58

液晶을 만드는 물질¹³은 방향족, 지방족 또는 다환화합물 등에서 발견되며 현재 약 3000종류가 알려져 있다.

어떤 구조를 가지는 분자가 液晶相을 가지게 되는가 하는 것은 간단히 정의할 수 없다. 방향

표 4. Anil형 液晶과 ortho OH기 치환 유도체 液晶과의 비교



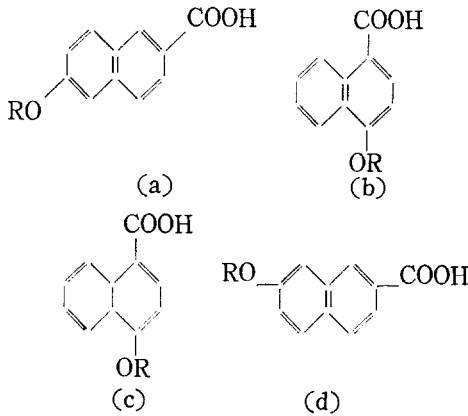
R	nematic range(°C)	o-Hydroxy substituted nematic range°C
-CN	106~117	141~147
-phenyl	161~177	169~197
-CH=CH ₂	97~111	111~124
-n-C ₄ H ₉	21→41(heat) 11←41(cool)	44→64.5(heat) 8←64.5(cool)

족화합물에는 많은 液晶물질을 볼수 있는데 일반적으로 液晶相 필요한 구조로서는 다음과 같은 項目이 조건으로 된다고 한다.

(i) 분자의 기하학적형상은 비대칭이며 가늘고 길다란 棒狀구조 또는 平板狀으로 되어야 한다.

(ii) 분자를 平行으로 配向시키는 分子間의 힘 즉 雙極子모멘트, 分極效果등을 가져야 한다.

이와 같은 예는 다음과 같은 화합물에서 설명할수 있다¹⁴.



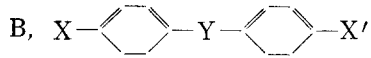
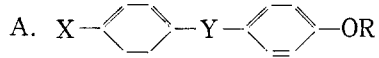
(c) 및 (d)는 棒狀구조의 분자구조가 안되고, (b)는 棒狀이나 폭이 넓어 液晶相을 만들지 못한다. 이에 反하여, (a)는 가는 板狀의 분자구조를 가지게 되어 液晶으로 된다.

(iii) 분자는 그 말단에 -CCl-, -COC-, -CH=N-, -OCOO- 등의 적당한 활성기류를 가져야 한다. 활성기류들이 분자의 양쪽에 대

칭적으로 있으면 smectic 液晶을 만들고 분자의 선단, 또는 중앙부분에 있으면 nematic 液晶이 된다.

이미 위에서 지적한 바와 같이 液晶相을 나타내는 同族계열 化合物에서 末端에 alkoxy基를 가졌을 때, 그 사슬이 길면 smectic, 짧으면 nematic, 中間정도이면 이 두가지의 相을 가질 때가 많다.

液晶相을 가지는 방향족 화합물의 기본구조는 일반적으로 다음과 같다.



A형에서 분자구조가 비교적 비슷한 동족계열 화합물¹⁵

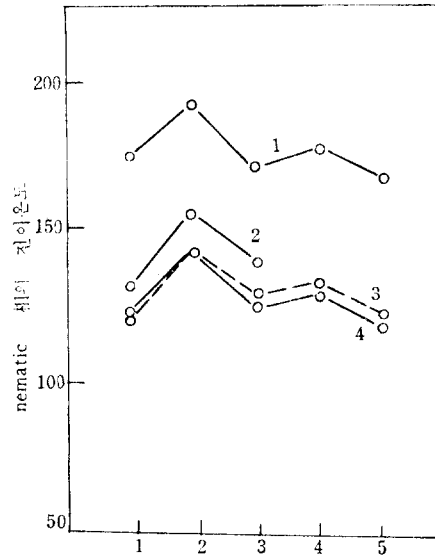


그림 2. X-c1ccc(cc1)Yc2ccc(cc2)OR형 화합물의 전이온도 변화

- 1: X = c1ccc(cc1), Y = -N=CH-
- 2: X = C₂H₅O-, Y = -N=N-
- 3: X = C₂H₅O-, Y = -CH=N-
- 4: X = C₂H₅O-, Y = -N=CH-

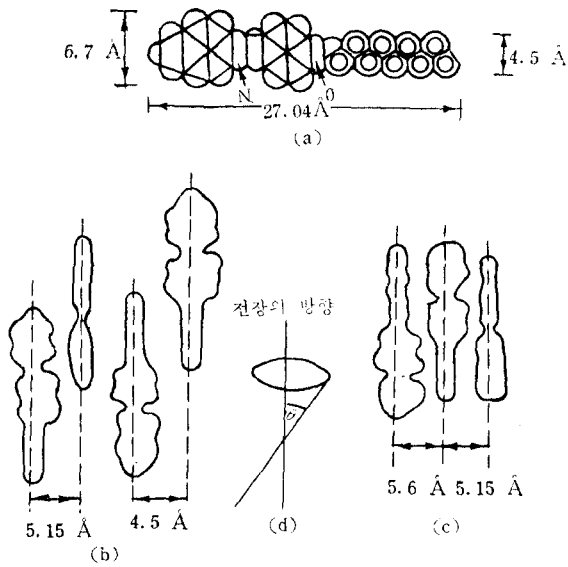
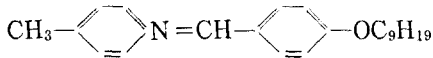


그림 3. (a) BT 분자의 모형, (b) N相의 분자 배열 (c) S相의 분자 배열, (d) 배열의 方向

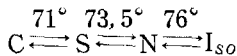
- 1: X = , Y = N=CH-
- 2: X = C₂H₅O-, Y = -N=N-
- 3: X = C₂H₆O-, Y = -CH=N-
- 4: X = C₂H₅O-, Y = -N=CH-

의 OR기 탄소원자수를 변화 시킬때 nematic液晶의 液體 전이온도 변화를 본다면 그림 2에서 보 는바와 같이 비교적 비슷한 온도 변화를 한다.

4. 분자배열과 질서도. X-선을 이용한 液晶내의 분자배열 연구의 하나로 호변성液晶인 다음 화합물을 소개한다¹⁶.



이 물질은



와 같은 전이온도를 가지고 변화한다.

그림 4의 (a)는 BT분자의 모형이며 (b)는 nematic相의 분자배열, (c)는 smectic相의 분자배치로 분자축 방향의 규정성이 없어져 있다.

이와같은 X-線회절 실험은 자장 또는 전장을 가해주어, 분자들이 정돈되어 있는 상태에서 관찰하고 있는데 液晶의 분자는 상당히 열운동을 하고 있어 그림 3의 모델과 같이 분자축이 받드

시 정돈되어 있지 않다. (d)에서 보다 깊이 전장과 분자의 축은 θ 의 각도를 가지게 되고 전장이 강하게 주어진다면 θ 값은 작아진다. 이 N相의 장거리 질서도 (S)는 다음과 같다.

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle$$

S값은 실험적으로 X-線산란, 굴절율 데이터로부터 구해지는데 轉移點에서 0.6~0.7정도이다¹⁷. 여기에서 $\langle \sin^2 \theta \rangle$ 는 平均值를 나타낸다.

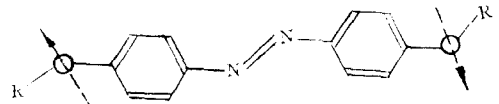
Ⅲ. 液晶의 誘電的性質과 電氣光學效果

液晶은 流動性을 가지고 있으며 동시에 결정과 같은 비등方的性質을 나타낸다. 또한 색깔, 투명도, 선광능등 광의 성질이 전장, 자장, 온도등의 外的조건에 대하여 민감하다. 이와같은 흥미로운 성질은 液晶이 가지는 분자배치에 기인된다. 이런 성질을 구명하기 위하여 여러 方面으로 物性 연구가 되어 있다. 여기에서는 몇가지의 중요한 성질에 대하여 설명하기로 한다.

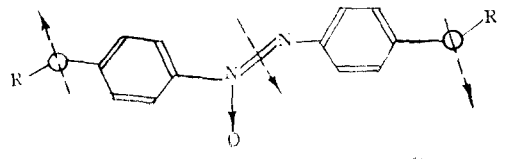
1. 誘電的性質¹⁸. nematic液晶의 유전성질의 연구는 液晶분자의 구조 연구에서 만이 아니라 후에 설명하려고 하는 전기광학효과와도 관련성이 크다.

nematic液晶의 誘電특성은 분자장축 方向의 유전율을 $\epsilon_{||}$, 수직방향의 유전율을 ϵ_{\perp} 라고 하면 N_n 형의 nematic은 유전적 비등方性이 프라스인 液晶으로 雙極子모멘트의 최대방향이 분자축과 평행으로 된 것이고, N_n 형은 반대로 유전적 비등方性이 마이너스인 물질로서 쌍극자 모멘트가 분자축과 수직으로된 구조를 갖는다.


예로서 Azo化合物은 N_n 로



azoxy化合物은 N_n 형으로 유전성의 거동이 전혀 다르다.



분자축에 平行된 $\epsilon_{||}$ 와 수직方向的 ϵ_{\perp} 의 周波數 특성을 본다면 그림 4와 같다. $\epsilon_{||}$ 와 ϵ_{\perp} 는 磁場을 걸어 분자축이 자장에 따라 정돈되는 과정으로부터 쉽게 측정된다.

N_p 형에서는 주파수의 전역에서, $\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$ 이며, 10^{10} cps부근에서 分散이 나타난다. 이것의 Azo 화합물의 의 회전에 대응한다. 한편 N_n 형에서는 10^{10} cps이상에서는 $\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$ 이지만 10^{10} cps 이하에서는 永久雙極子の 회전이 되어 이때는 분자축에 수직한 방향이 지배적이 되어 $\epsilon_{||} < \epsilon_{\perp}$ 이 된다. ϵ_{\perp} 는 分散되지 않고 $\epsilon_{||}$ 는 10^7 cps부근에서 수직축 주위의 분자 회전과 결합된 永久雙極子の 진동에 대응하는 分散을 나타낸다.

대개의 液晶分子는 반자성으로 반자성율의 최소방향은 분자축의 方向이 된다. 따라서 지금 N_p 에서 H 에 수직으로 전압 E 를 가한다든가, 또는 H 에 平行으로 H 를 가하면 E 의 어떤 전압에서 분자는 H 의 平行상태에서 수직방향으로 회전될 것이 豫測된다. Carr¹⁹등의 연구에서 보면 $H=2000$ Gauss에서 분자의 회전點이 800V/cm程度의 電界가 된다고 한다.

이제까지는 主로 液晶의 미소교류전장과의 상호작용을 설명하였으나 最近에 nematic液晶에 低周波電場을 걸어 주면 强誘電體와 비슷한 分域구조를 관찰할 수 있다. 이 현상은 후에 설명하고자 하는 Heilmair의 新電氣光學效果, 또는 William의 texture와 관련성이 깊다.

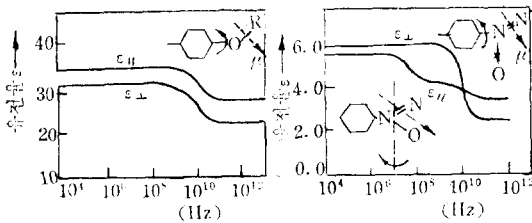


그림 4 nematic液晶의 유전율의 周波數特性
(a) N_p 형 nematic液晶 (b) N_n 형 nematic液晶

2. Nematic液晶의 光學의 성질. 液晶은 광학적으로 비등方性이며 강한 複屈折性を 나타낸다.

nematic液晶의 光軸은 분자의 장축과 일치되어 있어 광학적으로는 플러스의 一軸性 液晶이다. 보통 圓筒形에 가까운 형태의 분자로 한쪽 方向을 향하여 정돈되어 있어 전기분극율은 장축 즉 광축방면에서 크다.

nematic液晶은 보통 시험관등에 넣으면 白濁된 상태로 되어 있어 빛의 투과율이 좋지 못해서 광학적 측정이 되지 않는다. 그러나 이것을 두장의 유리판 사이에 끼우게 하면 분자의 배향이 정돈되어 투명하게 되고 광학적비등方性이 측정된다. 이런 분자의 배향은 液晶과 유리面의 상호작용에 관계되고 분자의 장축이 유리面에 平行하게 정돈될 경우와 직면으로 정돈될 때가 있으나, 유리面의 화학적처리, 또는 물리적처리에 관계된다. 물리적처리로는 보통 부드러운 천 또는 종이를 一定方向으로 마찰하는데 이와같이 하면 분자의 장축이 광축과 일치하게 되어진다.

Nematic液晶의 單結晶(domain)을 편광현미경으로 관찰하면 이 domain의 광축이 유리面에 수직으로 되어 있을 때, 교차 Nicol에 의하여 시야는 어둡게 보이며, $N-I$ 轉移온도에서 어두운 시야속에 밝은 점이 나타난다. 이것으로 nematic相의 domain은 어떤 종류의 분자집합체(swarm)²⁰이로 되어 있다고 본다. 이 swarm 内部의 分子配列이 균일하다고 하면, 열운동에 의하여 swarm의 光軸이 domain의 光軸으로부터 기울어져 있을 때 밝은 점이 관찰하게 될 것이다. 光散亂으로부터 얻은 swarm의 크기는 지름이 $0.2 \sim 0.3 \mu$ (10^7 정도의 분자), 자기모멘트로 구한 값은 10^4 분자 정도이다.

3. 電氣光學效果와 그 應用. 液晶은 外部로 부터의 적은 힘에 의하여 分子의 配向이 쉽게 변화한다. 즉 外力에 의하여 탄성체로서 거동하고 그 탄성계수는 10^{-5} dyne 정도다. 이 변화를 광학적으로 검지할 수 있는 때가 많다. 따라서 직접가해지는 應力뿐만이 아니라 電場, 磁場등에 의하여서 변화시킬 수 있다. 또한 열, 미량의 化合物 질 등에 의하여서도 가능하다.

지금 투명전극으로 된 sandwich cell 中에 분자축을 한쪽 方向으로 정돈되도록 液晶을 注入하면 光學적으로 一軸性的 cell이 얻어진다. 이

nematic 液晶의 얇은 층(10~100 μ 정도)에 전장을 외부로부터 가해주면 분자의 配向이 변화하게 되고 光軸의 변화로 液晶은 光學系中에서 하나의 變調器라고 볼 수 있다²¹. 즉 液晶에 주어진 電氣的 入力이 液晶의 光學的 성질을 변화시키게 되어 지므로 液晶층을 통과한 光은 變調를 받게 된다.

그림 5의 cell은 이 목적에 사용한 것으로 전극은 얇은 유리판의 일면과 일단면에 Ni를 증착시킨 것이다. 이것은 1 \times 1cm²의 별도 유리基板 위에 고착하여 있다.

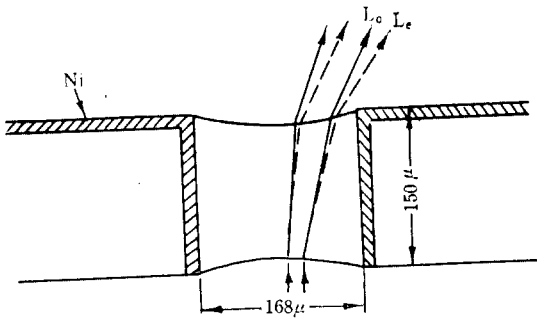


그림 5. 모형 cell과 液晶의 形狀

L_o, L_e 는 각각 常光 또는 異常光의 光路이다.

液晶에 주어진 전기적 入力은 液晶층을 통과하는 빛에 대하여 변조를 받게 된다. 만일 외부로부터 전장을 가해주지 않았을 때는, 분자는 분자축을 전극면에 수직으로 서게되고 표면에서 떨어져 짐에 따라 분자축과 표면과의 각도는 점차로 적어지게 되어 중앙부근에서는 전극면에 대하여 平行으로 된다. 이 配向은 편광현미경을 사용하여 液晶을 투과한 常光成分을 관찰함으로써 확인된다²².

入射되는 직선편광의 편광면을 전극면에 平行으로부터 垂直方向으로 回轉시키면 암시야는 cell의 중앙부로부터 전극면 쪽으로 이동된다. 지금 4.5볼트의 D.C.를 가해주면 中央部는 波狀의 變位가 일어나고, 이상태를 그림 6에서 본다²³. 사진에서 黑色부분은 분자축이 전극면에 대해 수직으로 되어 있고, 白色부분은 平行으로 된 부분이다.

Williams²⁴는 nematic 液晶의 연구에서 sandwich cell에 전장을 주었을 때 얼룩무늬의 조직

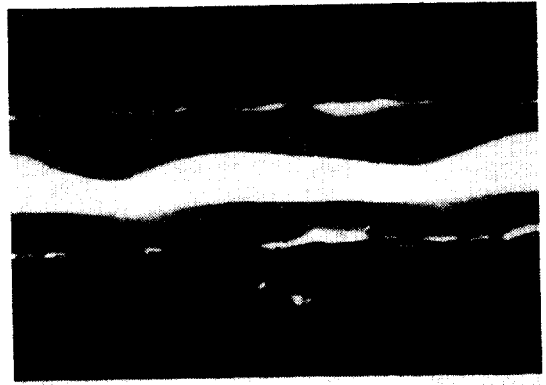


그림 6. William's texture의 단면 *N-p'*-anisilidene-*p-n*butylaniline (25°C 가전압 5volt. 入射光의 편광면은 전극면에 수직)

(이것을 Williams texture라고 함)이 나타나는 것을 보고 하였다. 本多와 鋤柄등은 MBBA 연구에서 그림 7와 같은 Williams texture를 얻었다. 光軸에 따라 분자축의 주기적 變位(회전)가 있는 것을 볼 수 있다.

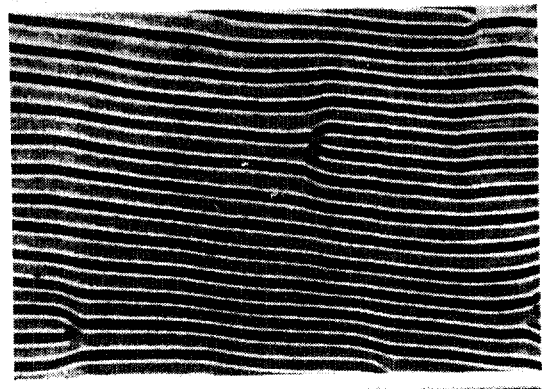


그림 7. 투명 sandwich cell에서 관측된 William texture의 (形成MBBA. 電壓4,5, D.C. 平行 nicols)

그림 8의 현상에서 전압을 높이면 wave의 彎曲도 커지게 되고 더욱 전압을 올려주면 液晶은 양극간에서 운동을 개시하고 光散亂의 현상을 나타낸다.

RCA社의 Heilmeyer²⁵는 新電氣光學效果라고 하여 넓은 용도에 應用될 수 있는 研究를 하여 electronics 면에서 이용 가능성을 보여주었다.

Heimeier는 많은 *N* 液晶中에서 contrast가

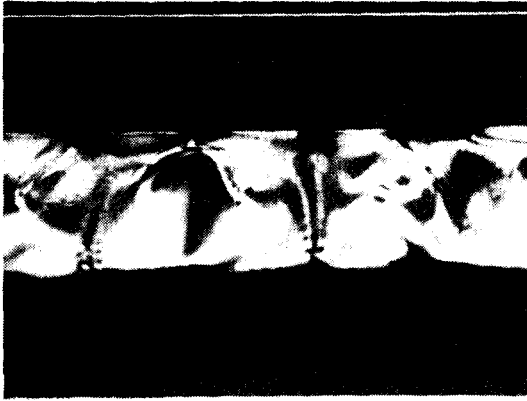


그림 8. 動的散亂 직전의 배향상태(전압 12V, 平行 nicols)

장 좋은 APAPA의 光散亂기구를 다각도로 연구하였다. APAPA의 sandwich cell에 $5 \times 10^3 \text{V/cm}$ 정도의 D.C. 전압을 가해주면 투명하던 液晶이 乳白色으로 되고 광을 散亂하게 된다. Heilmeyer는 이 현상을 해명하기 위하여 動的散亂모드(dynamic scattering mode: DSM)를 제창하였다. 이 mechanism은 電界方向과 分子集團의 雙極子모멘트가 一致되어 있는 상태가 走行이온의 接線應力を 받아 그 配向이 변화하는 점을 기초로 두고 있다. 즉 어떤 電界에 달하게 되면 中性分子的 해리, 또는 음극으로 부터의 電子등으로

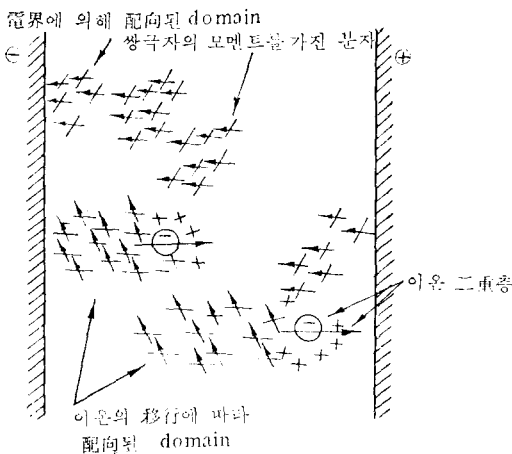


그림 9. 動的散亂 모드(DSM)의 설명도

인해 생기는 음이온은 그림 9에서 보다싶이 하나의 集團으로 走行하고 分子集團은 그 分子軸이 이온走行 方向에 정돈되는 힘을 받는다. 따라서 통과한 이온 길에는 液晶의 分子長軸이 이온走行方向과 같은 方向으로 回轉된다. 이와같이 하여 液晶내부는 亂流상태가 되고 液晶물질의 강한 광학적 비등방성 때문에 屈折率이 틀리는 영역이 생기게 되어 光散亂이 일어난다.

Heilmeyer의 APAPA 실험에서 얻어진 電流-電壓特性은 그림 10과 같으며, $J \propto \exp V^{1/2}$ 의 관계가 성립된다. 이것은 DSM의 해리 모델을 잘 설명하여 주고 있다.

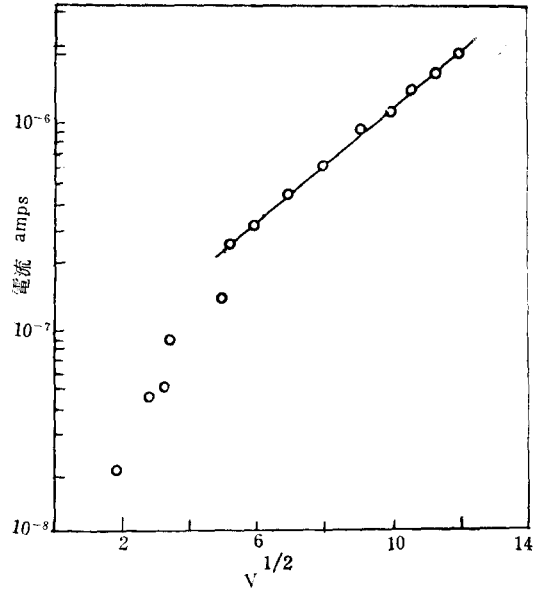


그림 10. APAPA cell의 電流電壓 特性

4. Guest-Host 相互作用(최근의 발전). 유전적으로 플러스인 nematic 液晶에 色素를 용해하여 sandwich cell에 注入하였을 때, cell全體로서 液晶의 분자가 특정한 方向으로 配向되어 있지 않을때는 용해되어 있는 色素分子는 全體적으로 여러 方向으로 配向되어 있을 것이다. 이와같은 cell에 전압을 가해 주면 어떤 값 이상에서 液晶의 분자는 전극면에 수직으로 配向하고 色素분자의 배향도 液晶분자의 配向에 따라 변화한다. 色素의 可視域의 吸收를 나타내는 遷移는 例컨데

분자축의 방향이 遷移雙極子を 가질 때는 cell 에 수직으로 入射된 光은 가시부에서 吸收 당하게 되어 色 변화가 관찰된다.

Heilmair²⁶의 실험에 依하면 *p-n*-butoxy benzoic Acid 에 0.1~1%의 methylred를 넣어 12 μ 정도 부피의 sandwich cell에 注入, 4 $\times 10^4$ V/cm의 電場을 주었을 때 cell의 色은 赤橙色에서 부터 黃色으로 변화한다. 이때 發生되는 時間은 1~5msec. 感쇄시간은 100msec 정도이다. 이와같은 비등方性은 광범위한 응용 가능성을 기대케한다. 그림 11는 Heilmair에 의한 nematic 液晶의 Guest-Host 상호 작용을 설명한 mechmism을 말한다.

液晶은 受光體인 동시에 乳白色亂의 反射體인 고로 display device로서 應用할때, 다른 發光體素子를 사용한 display device에 비교하여 contrast 면에서 좋치 못한고로 液晶을 着色시키는 연구가 進行되어 있다.

최근 RCA社의 J. A. Castellano등은 nematic 液晶인 C4H9O-C6H4-CH=N-C6H4-COCH3

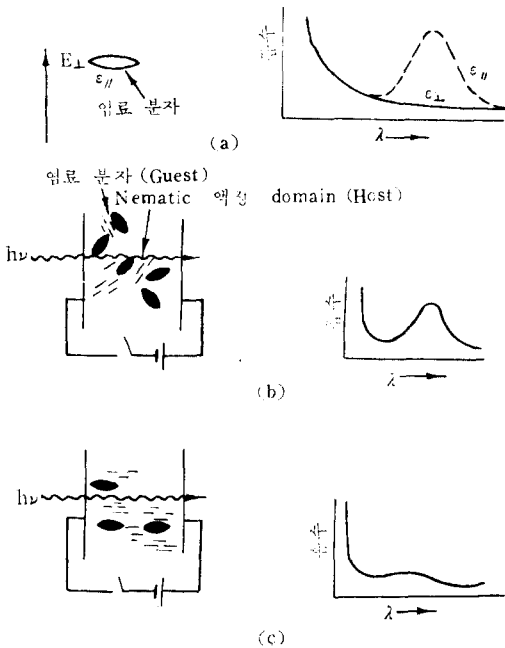


그림 11. Nematic 液晶의 Guest-Host 상호작용
 (a) 染料分子의 광학적거동
 (b) Zero 電界에서의 Guest-Host
 (c) Guest-Host 상호작용

에 1%의 Indophenol blue를 混合하여 電界를 주었을 때 靑色의 亂反射를 일으킨다고 보고되어 있어 매우 흥미로운 일이다. 위에서 간단히 설명하였으나 현재 液晶은 여러面에서 改良되어가고 있으며 display device로서의 應用이 가능하다.

5. 傳導度 및 전기화학적 성질 液晶은 본래 절연체로 전기저항은 극히 높고 比抵抗은 10¹⁰ Ω .cm 정도이다. Heilmair의 DSM에서는 전술한 바와같이 전기전도가 중요한 의미를 가지고 있으며 液晶의 전도 mechanism의 확립이 필요하다. Heilmair는 DSM을 이끄는 음이온은 APAPA 분자의 직접해리에 기인될 것이라 처음에는 생각하였으나, 共存하는 H₂O 분자에 의존하게 된다. 즉 H₂O 분자가 共存하면 그 親和力이 커지게 되고 쉽게 cathode에서 전자를 받아 음이온으로 되고 anode에 이동되어 전자를 中性化한다고 한다²⁶. Heppke²⁹등은 MBBA의 N 液晶에서 Tetrapropylammonium picrate를 7 $\times 10^{-6}$ ~5 $\times 10^{-5}$ mole/l 가하여 전도도를 측정 한 실험치를 Fuoss 및 Kraus의 방법으로 해석하였으며, 이것은 nematic 液晶內의 電氣光學效果의 해석과 관련하여 흥미가 있다. 또한 Kusabayashi와 Labes³⁰는 液晶의 遷移온도에서의 전도도를 측정하였다. 저자는 傳導기구 및 液晶의 劣化문제에 주목하여 nematic 液晶의 전기화학적 성질로서 MBBA의 polarography, cyclic voltametry에 의한 환원기구를 연구한 결과 DMF 용매중에서 Tetraethyl ammonium bromide를 支持鹽으로 사용하였을 때, 환원전압은 대략 -1.3~-1.5V volt(vs Hg pool)의 二段波로서 이것은 rotating disk 電極에서도 같은 결론을 얻고 있다.

이것은 -CH=N-基의 1電子遷元이며 anion radical 生成 반응으로 생각된다. 또한 proton 供與體로서 물, phenol 등을 첨가하면 제 2波가 減少 당하게 된다. 이 mechanism은 다음과 같이 풀

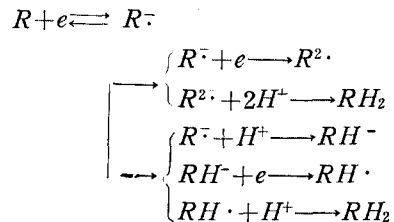


表 5. 活性化에너지와 轉位온도

試料	活 化 · 에 너 지 (eV)			轉 位 溫 度 (°C)	
	固 體	液 晶	液 體	Solid nem	nem. →liq.
<chem>COc1ccc(cc1)/C=N/c2ccccc2</chem>	1.7	0.52	0.52	58	—
<chem>COc1ccc(cc1)/C=N/C</chem>	0.80	0.42	0.42	169	—
<chem>COc1ccc(cc1)/C(O)=N/C(=O)OC</chem>	2.1	0.44	0.16	82	109
<chem>COc1ccc(cc1)/C(=O)N=C/C(=O)OC</chem>	0.95	0.15	0.15	120	135

이 된다.

즉 多量의 proton의 存在下에서는 protonation을 포함한 化學反應이 일어나게 되어 反應速度가 빨라서 radical의 검출은 불가능 하다.

長浦, 戶田³¹등은 4'-methoxy benzylidene-aniline의 유도체로 된 nematic 液晶의 電導度를 測定하여 溫度依存性의 $\sigma = \sigma_0 \exp^{-\Delta E/kT}$ 의 關係로 부터 각 nematic 試料에 대한 活性化에너지를 구하였다(表 5).

한편 光勵起起電流의 測定에서 보면 紫外보다는 可視領域의 응답이 크며 이것은 熱的인 活性化에너지 값과 一致한다. 液晶상태에서의 光勵起起流는 固體에 比하여서 적고 液晶의 電導에 참여하는 電子의 役割은 적을 것이라고 報告되어 있다.

IV. 應用的 可能性

위의 설명에서 液晶의 化學 및 物性에 關하여 검토하였다. 液晶의 有用性에 대해 비교적 많은 보고가 되어 있는데 그 分野는 大별하여 보면 다음과 같다.

1. display, soft-copy에의 應用
2. 檢知器, 受容器로서의 應用
3. 分析化學 또는 合成化學에의 應用

(1)에 있어서는 主로 液晶의 전기광학적거동, 熱的性質이 利用되고 (2)에서는 液晶의 熱的性質外에 剪斷力의 效果, 가스吸收에 의한 cholesteric 液晶의 色 변화, 光起電力 등에 利用된다. (3)의 應用은 主로 電場 또는 磁場에서의 液晶分子의 배열의 分光學的연구, 또는 중합반응에서의 異方性용매의 利用이다. chromatograph用의 吸着劑로서의 應用例도 보고되어 있다. 또는 NMR

spectrum의 分解能을 向上시키는 면에서도 利用되고 있다.

기타 의학상의 應用, 生體과학의 應用. 液晶을 사용한 數字表示의 時計, 光學機械등 많은 應用面이 있다. 液晶을 사용한 표시장치의 발전은 電子工業의 장래에 있어 큰 役割을 할 것으로 본다.

특히 電子工學에서의 液晶의 應用可能性은 위에서 說明한 電氣光學的 效果의 응용이 클 것이다. 光學系 또는 入力방식의 適當한 선택으로 다양한 응용이 기대되는데 그 利點은 다음과 같다.

1) cell內에서의 液晶分子의 配向은 어느 정도 임의로 조절 또는 제어할 수 있다.

2) 低전압에서 動作이 可能하며 利用하는 전기광학효과 종류에 달려 있으나 대체로 1V에서 數 10V이면 된다.

3) 消費전력이 적어도 된다. 液晶 cell內의 抵抗은 1~10MΩ 정도이므로 소비전력은 1cm² 당 μW의 정도가 될 것이다.

4) 液晶 cell의 부피는 數 mm 정도로 장치의 부피를 적게 할 수 있을 것이며 이와 같이 많은 利點을 가지고 있으나, 다음과 같은 短點도 있어 문제가 될 것이다.

1) 比較的 많은 液晶물질은 자외선 또는 가시광선에 대하여 약한 고로 受光體 cell 등에 대한 특별한 장치가 필요하게 될 것이다.

2) 動的散亂과 같은 電氣光學效果에서는 電解가 일어날 可能性이 있어 이것이 液晶分子 또는 전극面에서의 전기화학적인 劣化 原因이 될 것이다.

3) 液晶相을 나타내는 온도범위는 현재 알려져 있는 液晶으로서의 그다지 크지 않으며 더욱 개

받이 요망된다.

液晶의 應用에 대하여 생각할때, 液晶의 여러 가지 物性值를 알 必要가 있다.

다음 表 6는 잘 알려져 있는 nematic 液晶 p-azoxyanisol(PAA, 116°C~136°C, enantiotropic 液晶)에 관한 物性值를 나타낸다. 液晶의 應答特性을 表現하는 式이 얻어지게 되면 表의 物性치를 알게되므로 개략적인 계산에 도움이 될 것이다.

表 6. p-azoxyanisol의 物性值

誘電率	$\epsilon_{ }=5.62, \epsilon_{\perp}=5.83(120^{\circ}\text{C})$
磁化率	$x_{ }=-4.6 \times 10^{-7}, x_{\perp}=-5.9 \times 10^{-7}(120^{\circ})$
屈抗率	$n_0=1.561, n_e=1.849(117^{\circ}\text{C})$
彈性係數	$k_{11}=7.0 \times 10^{-7}\text{dyn}, k_{22}=4.3 \times 10^{-7},$ $k_{33}=1.7 \times 10^{-6}(120^{\circ}\text{C})$
電導度	$\sigma=10^{-10}\sim 10^{-11}\Omega\text{cm}^{-1}, (\sigma_{ }-\sigma_{\perp})/\sigma_{\perp}=0.5$
粘 度	$\eta_1=0.092\text{gcm}^{-1}\text{sec}^{-1}, \eta_2=0.024,$ $\eta_3=0.034, \tau_{12}=0(122^{\circ}\text{C})$
秩序度	$S=0.6(120^{\circ}\text{C})$
相關距離	$300\text{\AA}^{\circ}(N_s < 10^3\text{分子})(152^{\circ}\text{C})$ $1900\text{\AA}^{\circ}(N_s \sim 10^6\text{分子})$

참 고 문 헌

1. G. Friedel, *Ann. phys.*, **18**, 273(1922); G. Friedel. "Colloidal Chemistry" (ed. J. Alexander), Vol.1, p. 102. The chemical Catalog Co., N. Y., (1926).
2. J.L. Ferguson, *Sci. Amer.*, **221**, 77(1964), *ibid.*, *Mol. Cryst.*, **1**, 293(1966).
3. J.L. Ferguson, *Appl. Opt.*, **7**, 1729 (1968).
4. G.H. Heilmair, *Sci. Amer.*, **222**, 100 (1970).
5. Books: G.H. Brown, J.W. Doane and V.D. Neff, "Critical Review of Solid State Physics" **1**, 303 (1971); G.H. Brown, (editor), "Liquid Crystals 2," Part I and II, Gordon and Breach Sci. Pub. Inc., N. Y.; G. W. Gray, "Molecular structure and the Properties of Liquid Crystals," Acad. Press. N. Y. (1962); 小林, "液晶 그 성질과 응용," 日刊工業新聞社, 1970.
6. Review: L. Verbit, *J. Chem. Edc.*, **49**, 36 (1972); G. H. Brown, *Anal. Chem.*, **41**, 26A (1969); G.H. Brown, *Chemistry*, **40**, 10 (1967); 青柳, 鳥山, *有機合成化學* **28**, 309 (1970); 艸林,

- 化學과 工業 **22**, 1429, (1969); 古畑, 鳥山, 野村 *固體物理*, **4**, 242 (1969); 小林, *應用物理*, **40**, 532, (1971); 科學 **41**, 442 (1971); 藤本, *化學과 工業* **25**, 420 (1972); 野村, *電氣材料*, **51**, No.12 (1968); 上原 稻葉, *化學의 領域*, **23**, 893 (1969) *Electronics*, **14** No. 12 (1969) 液晶特集號
7. 古畑, 鳥山, 野村, *固體物理* **4**, 242 (1969).
8. W. Davies, R. A. Rodger, *J. Chem. Soc.*, ((1929) 523 上野, 小林, *應物* **40**, 523 (1971).
9. I. A. Castellano, et. al., *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 3501; 小林, "液晶" 日刊工業社 p.46, (1970)
10. L. Verbit, *J. Chem. Edc.*, **49**, 36 (1972); H. Kelker, and B. Scheurle, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8**, 884 (1969).
11. D.T. Teaney, A Migliori, *J. Appl. Phys.*, **41**, 998 (1970).
12. I. Teucher, C.M. Paleos, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **11**, 187 (1970).
13. G.H. Brown. W.G. Shaw, *Chem. Rev.*, **57**, 1049 (1957).
14. G.W. Gray, B. Jones, *Nature*, **167**, (1951); *ibid*, 170, (1952)
15. J.S. Dave, P.R. Patel, "Liquid Crystals," Gordon and Breach, Sci. Pub., 1965.
16. E. A. Kosterin, I.G. Chistyakov, *Soviet phys.* **13**, 229 (1962).
17. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturf.*, **130**, 564 (1958); *ibid.*, **16**, 816 (1961)
18. J. A. Davies, J. Denhartog, et al.; *Canadian J. Phys.* **45** (1967) 467; J. W. Mayer, J. A. Davies, *Appl. Phys. Letters* **11**, 365 (1967).
19. E. F. Carr, *J. Chem. Phys.*, **42**, 743 (1965); *ibid.*, **43**, 3905 (1966); R.P. Twitchell, E. F. Carr, *J. Chem Phys.*, **44**, 2765 (1967).
20. E. Bose, *Phys. Z.*, **10**, 32, 230 (1909); W. A. Slamb, E. J. Lofgren, *Rev. Sci. Inst.*, **27**, 906 (1955).
21. M. Sukigara, O. Nagasaki and K. Honda, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **45**, 959 (1972)
22. R.B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 918 (1969); W. Helfrich, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2755 (1969); *ibid.*, **51**, 4092 (1969).
23. 長崎, 鋤柄, 本多, *化學의 領域* **26**, A-23 (1972).

24. R. Williams *J. Chem. Phys.*, **39**, 384 (1963)
25. G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni, L. A. Barton, *Proc. IEEE*, **56**, 1162 (1968).
26. G.H. Heilmeyer, L.A. Zanoni, *Appl. Phys., Lett.*, **13**, 91 (1968); *ibid*, **13**, 91 (1968), *ibid*, **13**, 132 (1968).
27. T. Svedberg; *Ann Physik*, **4**, 437 (1916).
28. 小林, “液晶” p. 63 日刊工業社 (1970).
29. V.G. Heppke and F. Schneider, *Ber. Bunsen Gesellschaft*, **75**, 1231 (1971).
30. S. Kusabayashi and M.M. Labes, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **7**, 395 (1969).
31. 長浦, 戸田, 日本電気化學 第39回 講演要旨集 B123 (1972).