

디스플레이용 액정 소재

金鍾得 · 朴五鈺

(한국과학기술원 화학공학과)

차 례

- 1. 서 론
- 2. 액정의 종류와 용도
 - 2.1. 액정의 구조와 종류
 - 2.2. 네마틱 액정의 주요 성질
 - 2.3. 전기장에 의한 분자배열
 - 2.4. 주요 용도
- 3. 액정 물질
 - 3.1. 액정물질의 화학구조
 - 3.2. 혼합 액정
 - 3.3. Guest-Host 시스템
- 4. 제조 및 정제 방법
 - 4.1. 주요 제조방법
 - 4.2. 정제 방법
- 5. 끝맺는 말

1. 서 론

p-azoxyanisole과 같은 유기화합물을 고체 상태에서 가열하면 바로 액체로 변하지 않고 고체와 액체의 중간적인 성질을 나타내는 상태로 되었다가 좀 더 가열할 경우 등방성의 액체로 된다. 이와 같은 중간 상태(mesophase)를 액정(liquid crystal)이라고 하는데, 결정성 고체와 유사한 분자간 질서도를 갖지만 등방성 액체와 유사한 점성(10-100 cp)을 갖는다. 편광 현미경 하에서 이러한 액정의 구조를 쉽게 관찰할 수 있는데, 분자간 단거리 질서, 분자 배향에 따라서 여러가지 상(phase)을 나타낸다. 이와같이 용해하거나 용해하여 액정상을 만드는 물질을 메소젠(mesogen)이라고 하며, 오늘날 알려져 있는 유기화합물과 유기금속 화합물의 약 10% 정도가 이러한 성질을 나타내는 상태를 갖고 있으며, 혼합물로서도 이들의 한 성분이 친수-친유기를 갖고 있다면 액정 상태가 만들어진다.

또한 이들은 같은 상이라도 기하학적, 기계적, 전기·광학적 조건과 부수되는 한계조건, 즉 경계면의 표면성질, 시료의 두께, 순도, 전·자기장의 영향, 열 그리고 전처리에 의하여 각기 다른 형태(texture)로 유도될 수 있다. 예를들어 자발적으로 꼬인 형태를 갖는 네마틱(Twisted Nematic, TN)의 경우, 작은 온도 변화에도 그 광학적 활성이 변화하여 그 색상이 변하게 되고 작은 자장(수백가우스)이나 전장(10V/10 μ m 이하)에서도 결정의 배열상태가 변화하기도 한다. 이에따라 그 거시적 성질이 현저하게 변화하여 편광성, 흡수성, 반사 및 산란 그리고 색상의 변화를 나타내기 때문에 온도감지(temperature sensor), LCD(Liquid Crystal Display) 등 여러 용도에 이용되고 있다.

특히 최근에 관심의 대상이 되고 있는 LCD는 분자배열의 변화에 따라 가시광선을 선별 통과 혹은 반사시켜 색상의 변화를 제어 조절하여 조직적으로 구성된 전자적 신호를 광학적 형태

로 전환하는 시각적 전달 장치이다. 여기에 사용되는 액정은 그 구조적 특성에 따라 네마틱(nematic), 스멕틱(smectic) 그리고 콜레스테릭(cholesteric)상이 있으며, 그 성질에 따라 적절히 고안된 장치에 이용되고 있다. 실로 RCA에서 LCD를 발표한 이후 오늘날 CRT 다음으로 큰 디스플레이(display) 시장을 점유하게

되었는데(표1), 본고에서는 TNC(Twisted Nematic Cell)에 주로 사용되는 네마틱 액정을 중심으로, 먼저 2장에서 그 주요 성질을 알아보고 3장에서 여기에 사용되는 액정물질의 종류와 혼합물, 4장에서는 액정의 제조 및 정제법을 간단히 기술하고 끝으로 최근의 동향을 소개하고자 한다.

Table 1. Display market in U.S. and Japan

(A) Display market in U.S.(in million dollars). Total consumption in U.S. market as supplied by U.S. and Foreign manufacturers.										
DISPLAYS	1975	1977	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1987
ACTIVE DISPLAYS										
Cathode Ray Tubes										
(CRTs)										
TV	496	633	792.5	833.4	898.1	1146.2	1198.3	1209.4	1217	1231
non TV	29	40	47.3	49.3	61.1	74.6	84.1	87.5	92.1	103
Light Emitting Diodes										
multicharacter displays										
	26	41	53.2	60.6	65.4	92	98.1	106.5	115.2	137
lamp or single character display										
	23	35	42	46.2	45	48.1	51.8	56.9	61.8	72
Gas Discharge	27	41.5	72	82.2	102.8	102.7	107.2	123.5	134.3	161
Vacuum Fluorescent										
single character										
	1.5	2.0	2.3	5.2	5.6	6.2	6.7	7.3	8	8.5
multicharacter										
	2.0	2.2	6.1	7.1	8.0	8.5	16.7	17.4	18.7	23
Incandescent	14.3	5.2	4.8	5.0	5.3	5.6	6.1	6.5	7.0	7.5
Electroluminescent	3.0	2.3	4.2	5.2	5.2	5.5	6.5	8.0	10	13
PASSIVE DISPLAYS										
Liquid Crystal Displays										
	4.3	25	31.6	40.9	54.5	61.3	69.4	77.3	99.5	166
Electrochromic Displays										
Electrophoretic Displays										
Dispersed Particles										
In Development Stages										
Ferroelectric Displays										
Magneto-optic Displays										
(B) Display Market in Japan (in Billion Yen. Approx 220 Yen-\$1.00 U.S.)										
	1979	1980	1981	1982	1983					
Liquid Crystal Displays	30.4	35	44	55	65					
Light Emitting Diode	23.4	32	40	45	50					
Vacuum Fluorescent	21.1	28	32	38	42					
Plasma Displays	3.1	5	6	7	12					

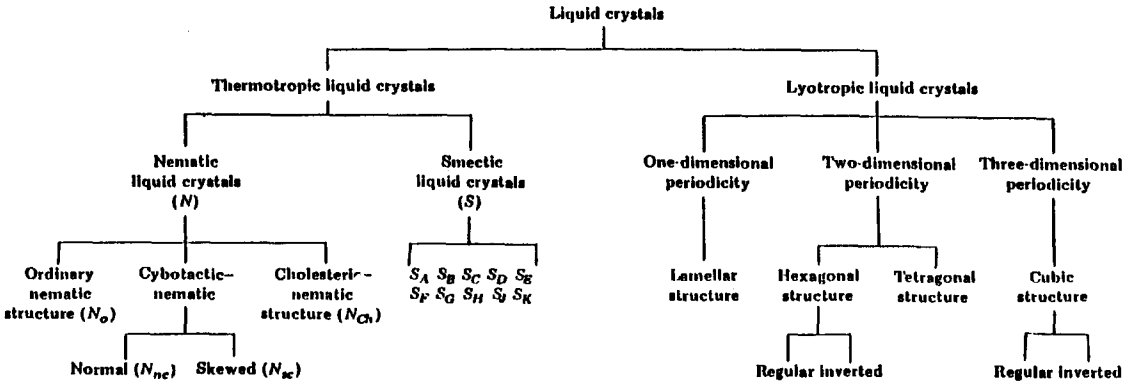


Fig. 1. Classification of Liquid Crystal Structures

2. 액정의 종류와 용도

2.1. 액정의 구조와 종류

그림 1에서 소개된 것과 같이 액정은 크게 열방성(thermotropic)과 친액성(lyotropic)으로 나눌 수 있으며, 둘 다 주어진 성분 혹은 그 혼

합물이 하나 이상의 구조, 즉 동질이상(poly-morphism)을 가질 수 있다. 열방성 액정은 온도변화에 따라서 액정상을 나타내는 경우로서 크게 네마틱(nematic)과 스멕틱(smectic)으로 나누어진다. 반면 친액성 액정(lyotropic)은 일정 농도 이상으로 농축된 용액상에서 액정을 나타내는 것으로 막대형 분자의 용액에서 흔히 나타난다.

그림 2에서는 각 상의 분자배열을 도시하였는데, 그림 2a는 분자의 배위상의 질서와 반복위치에 따른 질서도를 갖고 분자의 중심이 일정한 거리의 층으로 배열한 경우로서 스멕틱 상의 특

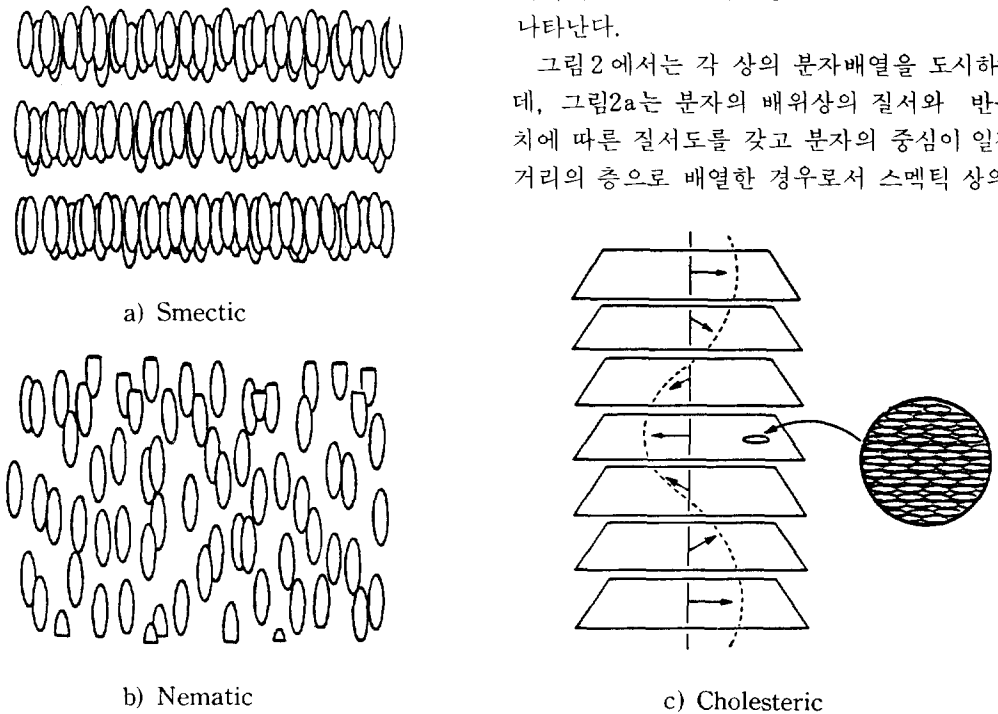
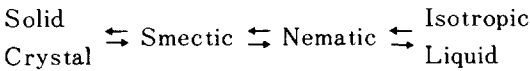


Fig. 2. Liquid Crystal Structures

정을 나타내고 있다. 이들은 배열 격자와 축의 방향에 따라 스멕틱 A에서 K까지 약 10가지 정도의 상이 확인되어 있다. 그림 2b는 분자의 장축이 분자들의 열적 요동에도 불구하고 거의 평행하게 한 방향으로 배열되어 있으나, 분자간의 상호 연관성은 비교적 약한 네마틱 상의 특징을 나타내고 있다. 이 상은 처음의 Schlieren형 (Schlieren texture) 이 발달하여 실과 같은 형태가 편광현미경으로 관찰되기 때문에, Friedel은 실(thread)에 해당하는 희랍어원에서 따온 네마틱 상이라고 명명하였다. 그림2c는 콜레스테릭상의 특징을 나타낸 것인데 네마틱 상의 일종으로 나선형 네마틱(chiral-nematic)이라고도 하며, 단거리 질서는 네마틱과 같으나 장거리 질서에서 나선형 구조(helical structure)를 갖고 있어서 광학적인 활성을 나타낸다.

이러한 액정상은 물질에 따라 고유한 것은 아니다. X선과 편광현미경 하에서 액정의 분자배열과 구조를 관찰하면, 열방성 액정의 경우 여러가지 내부 구조적 변화를 확인할 수가 있는데 이것을 동질이상(polymorphism)이라고 하며, 이때



로의 구조적 변화를 나타낸다. 위와같은 경우(enantiotropic) 외에도 여러가지 변형이 가능한데, 가열 혹은 냉가에 따라서 구조적 특성을 달리하는 경우(monotropic), 그리고 네마틱 상이 두번 나타나는 경우(reentrant) 등이 관찰되고 있다. 이때의 네마틱-등방성(nematic-isotropic)상 변환은 1차 전환(1st order transition)이고 스멕틱-네마틱(smectic-nematic)상변환은 친유기의 성질에 따라 다르며, 스멕틱 A-스멕틱C(smectic A-smectic C)상의 변 변환은 열역학적으로 2차 전환(2nd order transition)에 속한다.

LCD에 이용되는 TNC(Twisted Nematic Cell, 그림 3)에는 네마틱(nematic)상이 이용되며, 기억장치를 부여하기 위하여 소량의 콜레스테릭 첨가제를 사용하거나 순수콜레스테릭계

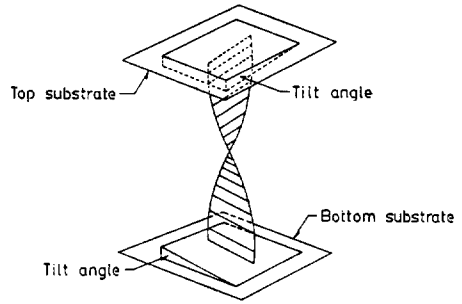


Fig. 3. The Geometry of a Twisted Nematic LCD

를 이용하는 연구도 수행하고 있으며, 빠른 반응시간이 요구되지 않는 400열 이상의 화상전환 장치에서는 스멕틱상이 이용되기도 한다.

2.2. 네마틱 액정의 주요 성질

네마틱 액정은 보통 액체와는 달리 분자의 장축이 전체액의 평균장 \vec{L} (mean-field)의 방향과 평행하게 배치하는 장거리 방향성 질서를 갖고 있으며, 무게 중심은 자유롭게 배치되어 장축 주위를 일정치 않게 움직인다. 그러나 이러한 장축 방향의 질서는 이들 분자 구조의 방향성과 일치하며, 액정의 방향성 배치는 이들 분자의 비대칭성에 좌우된다. 이러한 네마틱 액정의 한 예로서 4-methoxy-4'-n-butylbenzylideneaniline (이하 MBBA)의 중요한 물성을 소개하면 표 2와 같다.

네마틱 액정은 거시적으로 분자 배열상태(\vec{L})가 대류(convection flow), 표면효과 그리고 위치에 따라서도 다르다. 전자기장이 작용하지 않은 경우에도 표면의 영향에 의하여 적당한 분자 배열(surface-generated orientation)을 얻을 수가 있는데, 이는 이들에 가해지는 물리화학적 힘과 액정의 이방성의 탄성에 의한 기계적 적응능력에 기인한다. 표면을 적당하게 가공하면 후자가 주요인자로 작용하게 되어 내부의 분자 배열을 쉽게 조절할 수 있다. 이러한 배열 정도를 흔히 질서도(order parameter, S)로 표시하는데 완전히 평행하게 배열된 경우는 S=1로 정의되며, 등방성 액체처럼 방향성이 없어지면 S=0로 규정한다. 실제 네마틱 액정은 온도에

따라 S의 값이 달라지나 보통 0.4-0.7의 값을 갖는다. 이 질서도를 실험적으로 방법으로는 굴절율, 대자율, UV, IR, NMR, X-선 등을 이용한다.

이러한 분자배열을 유도제어하기 위하여 전기 혹은 자기장을 이용하며 (field-induced alignment), 이에는 점도, 굴절율의 이방성, 유전 이방성 (dielectric anisotropy), 탄성, 그리고 대자율 (magnetic susceptibility)의 이방성이 중요하다. 주좌표계에서 평행 및 수직방향의 성질을 각각 X_{11} , X_1 라 하면 그 이방성의 정도를 $\Delta X = X_{11} - X_1$ 로 두어, 이들의 양 혹은 음의 값의 크기에 따라서 외부장에 의한 분자배향이 결정된다. 유전 이방성의 경우 ΔX 가 양 혹은 음일 수 있으나 X_{11} 와 X_1 가 음이면 보통 네마틱의 경우 $|X_1|$ 가 $|X_{11}|$ 보다 크기 때문에 ΔX 는 양이어서

\vec{L} 는 전기장에 평행하게 배열한다. $-C \equiv N$ 기를 갖는 경우는 10-20의 매우 큰 양의 ΔX 를 갖는다.

평형상태의 분자에 외력을 가하여 원래의 배치를 변형시키면 이에따른 탄성에너지 밀도는 (g_ϵ)

$$g_\epsilon = \frac{1}{2}k_{11}(\nabla \cdot \vec{L})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\vec{L} \cdot \nabla \times \vec{L})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\vec{L} \times \nabla \times \vec{L})^2$$

로 표시할 수 있고 여기서 k_{11} , k_{22} , k_{33} 는 각각 부채꼴로 퍼짐 (splay), 꼬임 (twist), 그리고 휨 (bend) 탄성 계수이며, 대략 $10^{-5} - 10^{-6}$ dyn 정도의 값을 갖는다. 이 변형형태를 그림 4에 도시하였다. TNC의 경우 전기장이 끊기고 평행 구조로 배열하게 하면, 분자 장축의 변위는 점

Table 2. Properties of MBBA

Molecular structure	$CH_3O - \langle \bigcirc \rangle - CH=N - \langle \bigcirc \rangle - C_4H_9$	
Molecular weight		267
C-N transition temperature(°C)		21
N-I transition temperature(°C)		47
Order parameter at 20°C		0.618
Viscosity at 25°C	η_1 (cp)	121
	η_3 (cp)	23.8
	η_2 (cp)	41.6
Refractive index at 20°C	$n_0(n_1)$	1.543
	$n_e(n_{11})$	1.798
	$\Delta n = n_e - n_0$	0.255
Dielectric constant at 25°C	ϵ_1	5.2
	ϵ_{11}	4.7
	$\Delta \epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_1$	-0.5
Magnetic susceptibility	x_1 (emu/g)	-7.0×10^{-7}
	x_{11}	-5.8×10^{-7}
	$\Delta x = x_{11} - x_1$	5.3 1.2×10^{-7}
Elastic constant at 22°C	k_{11} (dyne)	2.2×10^{-7}
	k_{22}	2.2×10^{-7}
	k_{33}	7.45×10^{-7}
Conductivity at 25°C ($\Omega \cdot cm$)	σ_{11} / σ_1	1.5
		$\sigma_1 > 10^{11}$

* l=Perpendicular
11=Parallel

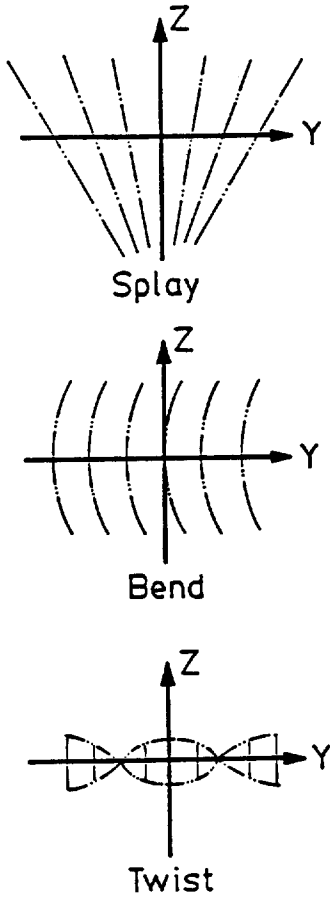


Fig. 4. Two-dimensional Illustrations of the Three Basic Curvature Deformations in the Nematic Phase

도(η_1)와 이에 상반되는 탄성에 의한 모멘트(Torque)로 결정되며, 이완시간(τ_{decay})을 다음 식으로 예측할 수 있다.

$$\tau_{decay} = \eta_1 d^2 / \pi^2 k_{22}$$

2차 상전환(인 네마틱-스멕틱) 전환 온도에서는 k_{22} 가 η_1 보다, 즉 twist 변형이 점성력에 의한 변형보다 빠르므로 이완시간(τ_{decay})이 매우 짧다. 전기장이 켜질때 작용 시간($\tau_{turn-on}$)은 다음식과 같다.

$$\tau_{turn-on} = \eta_1 (\Delta \epsilon E^2 / 4 \pi - \pi^2 k_{22} / d^2)^{-1}$$

이 작용 시간은 장의 변화가 연속적으로 사용되어야 하는 장치(field sequential color display)에서는 대단히 중요하며, 수 m sec의 짧은 시간을 요하게 된다. TNC의 경우 역방향 유체에 의한(backflow induced) 배열 때문에 이 값보다 훨씬 길어지고 따라서 TNC의 교차각도(Twist angle)의 조절이 중요하다.

광학적으로 정상 n_o 와 비정상 n_e 의 두 굴절율의 차이로부터 복굴절(Δn)이 나타나고 이 값이 양인 경우 투과광은 분자의 배열 방향과 일치한다. TNC의 경우 편광성 광선은 이 네마틱 배열축을 따라 재편광하게 되고 콜레스테릭상과 같이 자연적으로 꼬여진 네마틱(spontaneously twisted nematic)에서는 시료 수 mm당 수천도의 각 변위가 나타나며, 이에따라 색상의 변화가 유발되는데 이는 피치(pitch)의 크기에 따른 반사 때문이다.

2. 3 전기장에 의한 분자배열

실험적으로 걸어준 외부장에 의하여 생기는 질서도(order parameter, S) 상에서의 변화는 대단히 적지만 광학적 성질에 미치는 영향(electro-optic effect)은 대단히 크므로 디스플레이 장치에 직접 응용되고 있다. 이러한 현상을 크게 3가지로 나눈다면, (1) 유전효과(dielectric effect), (2) 압전효과(piezoelectric or flexoelectric effect), (3) 전기유동효과(electrodynamic effect)이다. (2)의 경우는 응용례가 없고 (3)의 경우는 광산란(dynamic scattering) 장치에 중요하며, (1)의 경우는 TNC에 이용된다. (1)의 유전 이방성(dielectric anisotropy)을 이용하는 경우는 분자배열 특성에 따라 크게 다음과 같이 나눌 수 있다.

가. 평행구조(Parallel Orientation, Friedricksz-effect)

그림5a에서 처럼 표면에 평행하게 배열된(homogeneous) $\Delta \epsilon > 0$ 인 액정에 전기장(E)을 걸어주면 분자 배열이 바뀌게 되며 표면에 수직할 배열(homeotropic)을 하게된다. 이때 이 액정 분자는 유전을 이방성에 의하여 전기장의 방향으로 배열하려는 회전모멘트(torque)가 작용하

Table 3. Response Time

Type	Dielectric Anisotropy	Associated Parameters		Response Time (msec)	
		k_{11}	η_1	Rise Time	Decay Time
TN	p	$k_{11} \cdot [k_{33} - 2k_{22}] / 4$	η_1	20-80	60-150
GH	p	k_{11}	η_1	70-150	90-200
	n	k_{33}	η_2	100-200	150-300
ECB	p	k_{11}	η_1	10-30	30-100
	n	k_{33}	η_2	20-50	50-200
PC	p	k_{22}	η_2	10-40	60-200
DS	n	k	η	10-50	30-150

는 반면, 경계면과의 작용으로 인한 탄성력 (elastic torque) 이 반대로 작용하게 되기 때문에 이를 극복하고 장에 따라 배열하도록 하기 위하여 일정전압 (threshold voltage, V_0) 이상을 걸어 주어야 한다. 이러한 분자배열의 전이현상은 분자의 유전율 이방성, 점 · 탄성력 그리고 외부전장의 세기와 액정층의 두께에 따라 결정된다. 이

러한 변형과 이완현상은 반응과 이완시간에 따라 특징지워지는 데 보통 사용되는 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 두께의 액정층에 대하여 반응시간 (rise time) 은 $10 \sim 30 \text{ms}$ 이고 이완시간 (decay time) 은 $30 \sim 100 \text{ms}$ 정도이다 (표 3).

나. 수직구조 (Perpendicular Orientation, Electrically Controlled Birefringence Effect)

유전율 이방성이 음인 ($\Delta\epsilon < 0$) 물질을 수직 배열 (homeotropic alignment) 로 하여 전기장을 걸어주면 그림 5b와 같이 구조의 재배치가 일어나게 된다. 이때 전기전도도가 대단히 적어 전기유동 (electrodynamics effect) 효과를 무시한다면, $V > V_0$ 의 경우 시료의 구조변형을 유도하게 되는데, 투과되는 광의 특성이 변화하게 되며, 이를 DAP (Deformation of Aligned Phase) 혹은 ECB (Electrically Controlled Birefringence) 라고 한다.

다. 경사구조 (Twisted Cell, Schadt-Helfrich Effect)

액정장치 (TNC) 의 표면구조를 적절히 가공하여 경사를 가지면서 그 경사각을 상하 90° 혹은 적절한 각도를 배치시켜 주면 액정의 배향이 그림 5c 혹은 그림 3과 같이 연속적으로 변해가도록 설계할 수 있다. 이 구조에 편광 (linearly polarized light) 을 통과시키면 다른 한쪽에서 90° 혹은 정해진 각도로 꼬여 (twist) 나오게 된다. 순수 네마틱은 역방향의 배향도 일어날 수 있어 이것을 피하기 위하여 소량의 배향 첨가제 (chiral additive, cholesteryl derivatives) 를

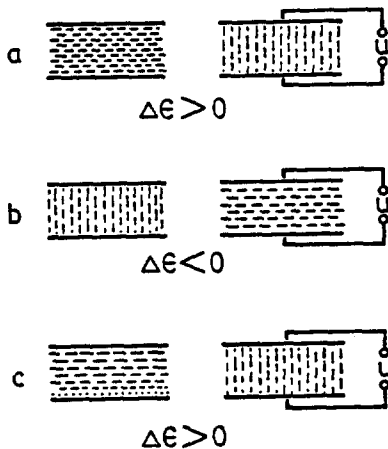


Fig. 5. Dielectric Deformations in a Nematic Liquid Crystal

- a) Parallel Orientation; Friedrichsz effect
- b) Perpendicular Orientation; DAP effect (electrically controlled birefringence)
- c) Twist Cell; Schadt-Helfrich effect

주입하여 일정한 방향으로 배열하게 한다.

2.4. 주요 용도

이와같이 액정물질의 주요성질과 분자배열의 특성을 이용하여 온도감지 장치(temperature sensor)와 디스플레이(LCD)에 주로 응용되고 있다. 온도감지 장치는 주로 네마틱 혹은 콜레스테릭 상을 이용하여 진단용 시료, 비파괴 검사, 전자파 감지장치(microwave, IR, UV, x-ray 등), 음파 및 압력 감지장치 등에 응용된다. LCD에서도 사용방법, 범위에 따라 여러가지 종류의 액정이 사용된다. 예를 들어 전통적인 LCD로서 리플레시형(refreshing type)의 TN-FE형(twisted nematic-field effect)에서는 네마틱 액정을, 기억형(memory type)의 SBE(supertwisted birefringence)디스플레이로서, 열과 전기에 의한 광특성 변화(thermo-electro-optic effect)를 이용하는 장치에서는 스멕틱A 액정을,

전기장(ferroelectric effect)을 이용하는 장치에서는 스멕틱C 액정을 사용한다.

오늘날 사용중인 400열 이하의 LCD에는 주로 네마틱상(nematic mesophase)이 사용되고 있으며, 기억효과를 부여하기 위하여 소량의 배향조절 첨가제(cholesteric additives)를 첨가하거나 콜레스테릭계 혹은 광학이방성을 나타내는 분자구조를 갖는 물질을 주입하여 사용하는 연구도 수행되고 있다. 이 네마틱을 이용하는 방법은 1) 광산란(dynamic scattering), 2) 기억효과(memory effect), 3) 유도배열(induced alignment)로 나눌 수 있는데, 광산란(dynamic scattering)은 1968년 Heilmeyer에 의하여, 기억효과(memory effect)는 1969년 콜레스테르 유도체의 첨가로 얻을 수 있었다. 표면가공에 의한 꼬인 네마틱(twisted nematic)구조가 Chatain에 의하여 얻어졌으나 매트릭스 디스플레이(matrix display)에의 이용은 Schadt와 Hel-

Table 4. LC Display

Type	Principle	Material phase	$\Delta \epsilon$	Alignment Change	Biref. plate	Voltg (V)	Pheno.	Remark
TN	Dichr.	N	+	T to I	2	2-5	dark	*
GH	2 color	N +dye	+	Hg to I	1	4-10	color	
"	"	"	-	Ht to II	1	4-10	"	
"	"	Ch +dye	+	F to Ht	0	3-15	color	
"	"	Ch +dye	-	Ht to F	0	"	"	
ECB	difffrac.	N	-	Ht to II	2	1-10	multiple color	**
"	"	N	+	Hg to I	2	1-10	"	
"	"	N	\pm	Hd to I(II)	2	"	"	
PC	DS	Ch	+	F to I	0	5-20	turbid	***
DS	DS	N +cond	-	Ht to R	0	7-30	"	
"	"	"	+	Hg to R	0	"	"	
Thermal	DS	S	+	Hg to F	0	15-40	"	
"	"	Ch	+	Hg to F	0	"	"	

* Good display appearance, multiplex capability, low threshold voltage, narrow viewing field, needs uniform alignment

** Color uniformity, reproducibility

*** Rapid relaxation, high voltage

T : Twist

F : Focal Conic

TN : Twisted Nematic

DS : Dynamic Scattering

N : Nematic

I : Perpendicular

Hg : Homogeneous

Hb : Hybrid

GH : Guest-Host

ECB : Electrically Controlled Birefringence

S : Smectic

II : Parallel

Ht : Homeotropic

R : Random

PC : Phase Change

Ch : Cholesteric

frich에 의하여 소개되었다. 표 4 에는 오늘날 이 용되고 있는 LCD의 형태, 분자배열, 사용전압을 요약 정리하여 소개하였다.

이러한 액정은 사용되는 응용례와 주위 환경적 조건에 따라 다르나(표 5) TV용인 경우 대개 $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 에서 안정성을 유지할 것을 요구

하고 있다. 그러나 이 영역에서 만족스럽게 사용될 수 있는 단일 액정은 없고 주로 혼합물의 형태로 사용되고 있다(표 6). LCD 용으로는 Schiff-base형이 널리 사용되고 있는데 이는 가격이 싸고 쉽게 배열하기 때문이다. 그러나 습기에 민감하므로 장치의 제작에 특히 유의해야

Table 5. Temperature Requirements for Liquid Crystal Devices

Applications	Acceptable Temperature Range(°C)	
	Storage	Operating
Commercial Calculators, Clocks, Instrument Panels Multimeters, Controller	-45 to 70	0 to 45
Watches	0 to 55	8 to 48 Wrist Temp. of 28
Government Products	-55 to 90	-55 to 70
Automotive Products	-55 to 100	-55 to 70

Table 6. Some Commercially Available Nematic Liquid Crystals

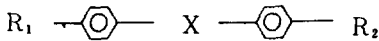
Liquid Crystal	Manufacturer	Nematic Range °C	Resistance $\Omega \cdot \text{cm}$ at 25°C
Tolane binary mixture	Anvar, France	0-59	
Nematic Mixture#11643	Eastman Kodak	15-97	
MBBA#11246	"	19-45	6×10^9
MBBA#36320	Riedel-DeHaen AG, Germany	21-44	
"	VARI-LITE	10-48	
"	Princeton Organics	22-48	50×10^9
Chlorostilbenes *16407-0 and 16408-9 40-60 mole % mixture	Aldrich Chem.	8-59	
Licristal Phase 4	E. Merck	16-76	
5	"	-5-75	
5A	"	-5-75	
6		-10-80	
LC 250	Princeton Organics	-5-65	5×10^9
260	"	15-85	
350	"	15-75	10^{11} at 250°C
Nematic Liquid Crystals	LC Industries	18-80	
		0-70	10×10^9
VL-(20)55-N	VARI-LITE	-20-55	4×10^9
VL-060-N	"	0-60	120×10^9

하며, Biphenyl형은 물에 안정하나 가격이 비싸고 분자배열이 힘들다. Azoxy형은 UV 방지 시설이 필요하며, Ester형은 한계 전위가 온도 변화에 둔감한 장점이 있어 보급되고는 있으나 반응시간이 느린 흠이 있다. TNC용 액정은 분자 구조상 강력한 양의 유전 이방성을 갖는 $C\equiv N$ 기를 이용하는 경우가 많으며, 최근에는 이러한 필요조건을 만족하면서도 반응시간을 줄이기 위하여 phenyl기 대신에 cyclohexane, pyrimidine 등을 도입하여 물질의 개선이 이루어지고 있다.

3. 액정 물질

3.1. 액정 물질의 화학구조

액정물질의 분자구조적 특성은 잘 알려져 있으며 주로 유연성이 없는 분자 내부축을 갖고 길게 늘어진 구조를 갖는 성분인 경우가 많다. 잘 알려진 액정의 전형적인 구조는



이다. 여기서 X는 이 분자의 비등방 성질을, R_1 과 R_2 는 제외되는 비등방성 상을 결정하는 분자군이며, 몇가지 예를 표 7에 소개하였다.

이러한 분자의 구조에 따라 액정과 등방성 액체와의 상변환 온도가 결정되며, 이 온도 이하에서 액정은 열역학적으로 안정하다. 분자의 극

성과 비대칭성이 증가하면 이 온도는 일반적으로 높아지고 액정 영역은 확대된다. 만약 ester 혹은 ether의 끝 관능기가 내부쪽의 산소와 연결되면 자유전자는 π -전자로 행세하게 되어 안정된 액정을 만들게 된다. 2중 결합을 갖는 2, 4 nonadienoic acid 액정을 만드나 n-alipatic carboxylic acid는 액정을 만들지 못하는 것도 이와같은 이유이다. 분자의 선형도 중요하여 trans-p-n-alkoxycinnamic acid는 액정을 만드나 cis-형은 만들지 못한다. 이는 carboxylic acid 등 강력한 수소 결합을 하는 물질은 액정을 만들지만 비선형 수소 결합을 하면 액정이 만들어지지 않는 것과 같다. 주위 분자와 결합력이 강하면 스멕틱이, 약하면 네마틱이 되기 쉽고 분자에 비대칭성 중심이 존재하면 콜레스테릭 액정이 만들어진다.

3.2. 혼합액정

상업적으로 이용되는 액정 시스템은 대부분이 혼합액정으로서 그 정확한 혼합조성은 공개되어 있지 않으나 둘 혹은 그 이상의 혼합액정 임이 알려져 있다. 혼합액정은 순수한 성분에서 보다 물성이 크게 향상되는데, 예를들면 MBBA는실온 근처에서 네마틱상을 나타내며 고체-네마틱 전환온도 T_{CN} 이 20°C , 네마틱-액체 전환온도, T_{NI} 가 47°C 이나 이와 유사한 물질인 EBBA와의 공용(Eutactic) 혼합물은 0°C 이하에서도 네

Table 7. X, R_1 and R_2 of Nematic Liquid Crystals ($R_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - X - \text{C}_6\text{H}_4 - R_2$)

X	Compound	End Groups R_1, R_2
$-\text{CH}=\text{CH}-$	Trans-Stilbene	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ Alkyl
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Tolans	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$ Alkoxy
$-\text{N}=\text{N}-$	Azobenzene	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}-$ Carboxyl
$-\text{N}=\text{H}-$	Azoxybenzene	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCOO}-$ Carbonic acid ester
$-\text{CH}=\text{N}-$	Nitrones	CN-
\downarrow O		NO_2-
$-\text{CH}=\text{N}-$	Schiff's base	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCH}=\text{CH}-$ Cinnamates
\downarrow O		Halogens
$-\text{O}-\text{C}-$	Ester	
\parallel O		
-	Biphenyls	

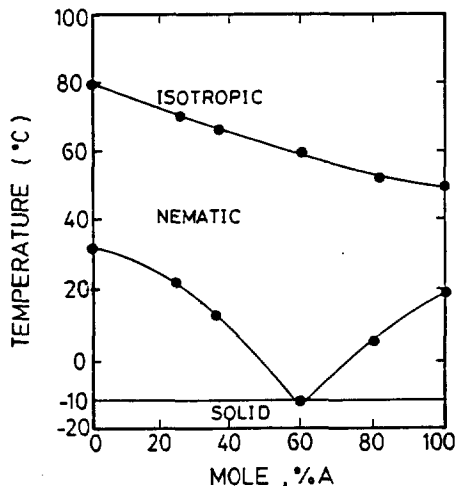
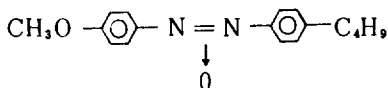


Fig. 6. Binary Phase Diagram for MBBA (component A) and EBBA (component B)

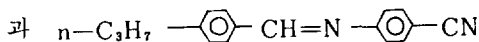
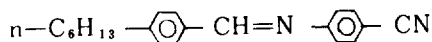
마틱상을 나타낼 수 있음이 알려져 있다. 그림 6은 이들의 상태도를 나타내었는데 약 60%의 MBBA 혼합물에서 공용 혼합물을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 Schiff-base는 쉽게 가수분해되기 때문에 기술적으로 이용하기 힘들다.

azoxy기를 갖는 경우



네마틱 범위가 16°C/76°C인데 이 azoxy는 두가지의 N→O 이성체의 혼합물이며 이들의 혼합물에서 네마틱 범위가 -5°C/75°C까지로 확대시킬 수 있다.

어느 한 p-위치에 붙은 단말기에 따라 네마틱 범위가 크게 변화하는데 여기서 -CN기가 위치하면 유전이방성도 크게 증가하는 것이 알려졌다. 최근 -CN군인



의 혼합비를 2 : 1로 하면 네마틱 범위가 -30°C

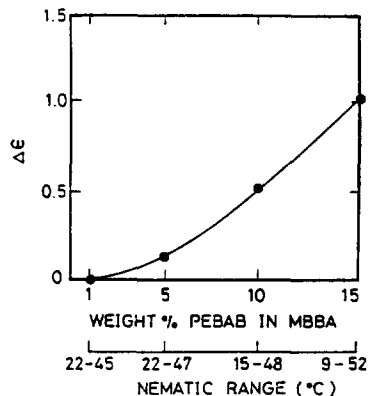
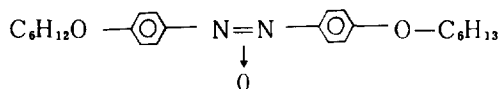


Fig. 7. Dielectric Anisotropies and Nematic Temperatures Range for PEBAB-MBBA Mixtures

/62°C이며, 유전이방성은 +14가 됨이 알려졌다. 그러나 PEBAB와 MBBA의 혼합물의 유전이방성과 네마틱 범위를 조사한 결과(그림7)서로 반비례하는 것이 알려졌다.

cholesteryl 유도체는 콜레스테릭 혹은 스멕틱상을 가지며, 전체를 균일하게 배열할 수는 없지만 cholesteryl chloride (or Br)와의 적정량을 혼합하면, 만들어진 네마틱(compensated nematic) 혼합물을 만들 수 있다. 이때 그 혼합물의 피치는 온도에 따라 크게 변화하여, 10°C ~ 150°C에서 네마틱 지역이 존재한다. 몇가지의 cholesteryl ester 및 비나선형 4-4'-di-n-hexyloxyazoxyl-benzene



과 cholesteryl chloride로 구성된(compensated) 혼합물에 대하여 네마틱 온도가 cholesteryl chloride의 양에 따라 단조 감소하며, 전 온도구간에서 대단히 민감하게 변화하고 있음이 알려져 있다. 이밖에 보통 네마틱 액정 물질의 단말기에 cinnamate와 같이 광학적으로 비대칭인 탄소가 존재하는 물질의 경우에도 콜레스테릭상이 존재하는 경우도 있다. 또한 소량의 첨

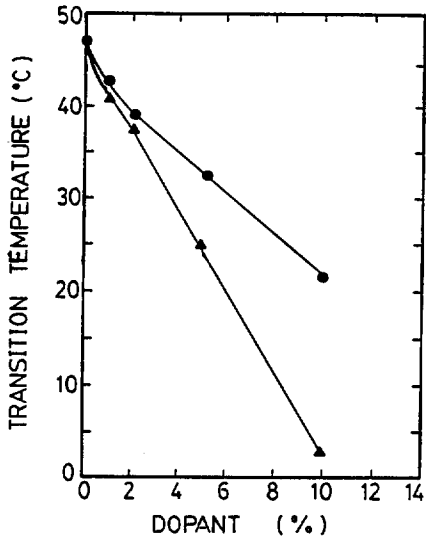


Fig. 8. Change in Nematic to Isotropic Transition Temperature of MBBA with added p-Anisaldehyde (●) and p-n-Butylaniline (▲)

가제(dopant)로서 MBBA에 anisaldehyde 혹은 p-n-butylaniline을 첨가하면 이 T_{NI} 온도가 크게 떨어지는 것을 알 수 있다(그림 8).

3.3. Guest-Host 시스템

LC가 전기장 하에서 상호 보완적으로 배열하는 능력을 갖는 염료 분자를 게스트(Guest)로 배열시켜 이 분자의 광흡수 영역을 이용하여 투과광의 색깔을 전기적으로 차폐할 수 있다(그림 9). 양의 유전이방성을 갖는 네마틱 액정에 무게비로 0.1~1%wt의 염료분자 즉, isolar green M, methyl red등을 Guest로 사용하며, methyl-red를 용액상에서 사용하면 전자장하에서 용액의 색깔은 붉은 오렌지색에서 노란색으로 변화하게 된다. 이러한 색깔의 스위칭은 전자장의 강도에 비례하며, 이 pleochroic dye가 균일하게 배열하면 색상의 높은 선명도를 얻게 된다. 이 G-H 시스템은 음의 유전이방성을 갖는 수직구조(homeotropic)에서도 사용할 수 있고 콜레스테릭상에서도 사용된다. 적용된 전자장, dye의 농도등에 따른 투과광의 밀도를 측정

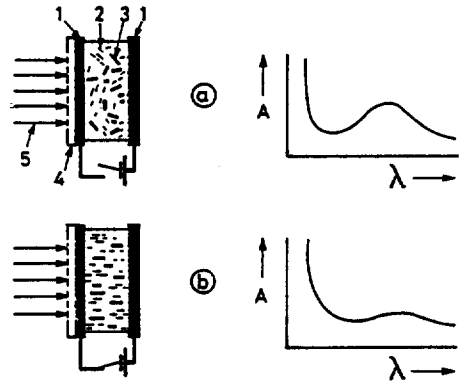


Fig. 9. Electrical Color Switching in Liquid Crystal Cells with Pleochroic Dye Molecules Embedded in the Liquid Crystal Layer

- 1 Transparent electrode
- 2 Nematic domains
- 3 Pleochroic dye molecules
- 4 Polarizer
- 5 Incident light
- A Absorption
- λ Wavelength of Incident light

하여 비교해 본 결과 선명도는 염료의 농도가 1% 이하에서 최대화 되었는데 이러한 현상은 네마틱상은 단지 제한된 수의 염료분자만을 재배열할 수 있음을 나타낸다.

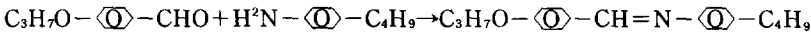
4. 제조 및 정제방법

4.1. 주요 제조 방법

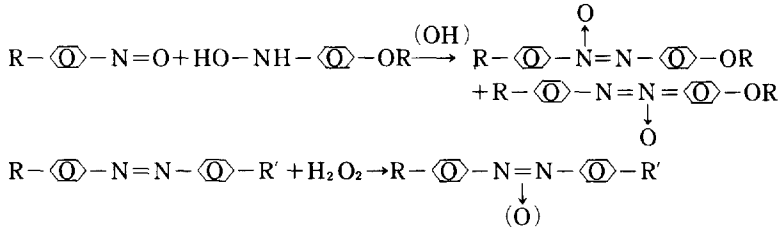
액정물질은 표 7에서 소개한 바와같이 각 군의 분자구조적 특성에 따라 여러가지이며, 이 화합물의 합성방법은 경우에 따라 다르다. Schiff-base의 경우 aldehyde와 amine의 축합반응에 의하여 제조되며, azoxy, ester 및 stilbene의 경우 중요한 합성방법을 요약하면 표 8과 같다. 그밖에 단일반응 시스템에 의하여 얻어질 수 있는 이성체들도 표 9에 예시되어 있다.

Table 8. Examples of Synthetic Routes of Liquid Crystals

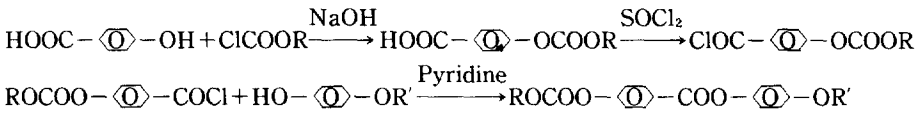
1) Schiff's Bases



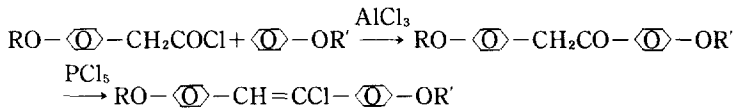
2) Azoxy



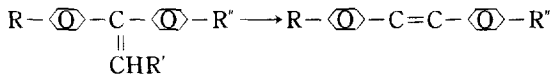
3) Esters



4) Chlorostilbene



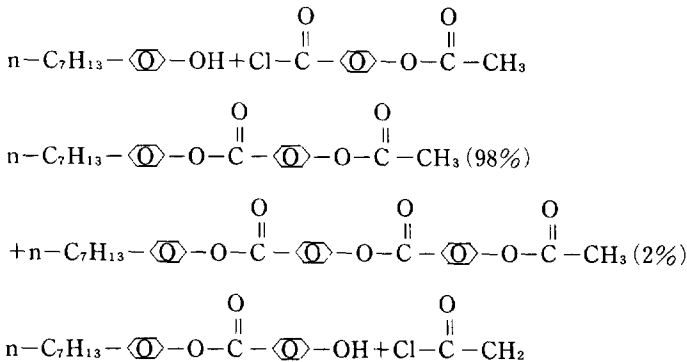
5) Tolans



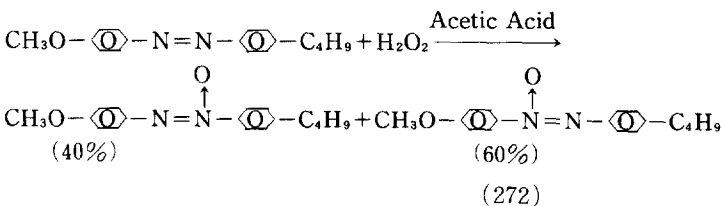
where R, R', and R'' are all alkyl.

Table 9. Synthesis Pathways Yielding Mixtures of LC

Reaction 1. Two different methods producing a mixture of esters in which the minor constituent has a high nematic temperature range and the major component is monotropic.



Reaction 2. Oxidation of azobenzenes yields roughly equal amounts of the two possible isomers.



4.2. 정제방법

반응 생성물은 다단 재결정법과 같은 전통적인 방법으로 정제할 수 있으나 Steinstraßer 등에 의하면 p-n-heptylphenyl-p'-acetoxy-benzoate를 합성할 때 5 단계 재결정으로 녹는점 53°C, 청정 온도 51°C를 얻었으나 최종적으로 제조용 크로마토그래피로 정제한 결과 녹는점 53°C, 청정 온도 47.5°C를 얻었으며, 이때 부산물은 106~215°C에서 네마틱인 물질이었다. 크로마토그래피 분리법은 LC성분의 이성체를 분리하는 방법이 되지만 azobenzene의 산화에 의하여 얻어진 두 이성체 성분의 혼합물은 각각의 순수 성분보다 우수한 네마틱 범위를 갖고 있어 기기 장치에 사용할 때에는 분리할 필요가 없다. 여러가지 LC들은 제조용 GC를 사용하여 분리회수 하거나 "진공증류"시켜 회수할 수 있으며, MBBA의 경우도 진공증류로 단일 성분을 얻을 수 있었다. 그밖에 melting에 의하여 용매추출, 결정화에서 보다 순도가 높은 물질을 회수하였으나, ethy-p-((p-methoxybenzylidene) amino) cinnamate의 경우에는 잘되지 않았다.

기기장치용 LC의 순도는 유기성분 이외에도 이온성 물질이나 수분 등에 대단히 민감한 경우가 있기 때문에 이 이온의 제거가 외부장의 효과를 이용하는 장치에서 광산란성, 전기화학적 반응, 신뢰성 등에 특히 중요하다. 저항을 높이기 위한 실험에는 nitrobenzene과 같은 유기물을 이용하기도 한다. 이온성 오염물질은 진공증류 등으로는 제거되지 않아 이온교환 기법을 사용한다. 이온교환 막을 이용하는 전기투석 기법을 이용하면 MBBA의 경우 저항을 $3 \times 10^9 \Omega \text{m}$ 까지도 높힐 수 있었다. Kashnow와 Cole등은 MBBA에 대하여 에탄올로부터의 다단 재결정법, 진공증류를 거쳐 불순물 흡착제 (molecular sieve) 상에 보관한 경우와 비교하여 우수함을 보였다.

5. 끝맺는 말

액정은 비 등방성 구조를 갖고 광학적으로 특

수한 성질을 이용하여 온도감지 장치, LCD 용으로 이용되고 있다. 특히 LCD에의 이용은 급속한 속도로 증가하고 있는데(표 1), 이것은 다른 디스플레이 장치보다 전력 소모가 적고 크기의 조정이 용이하며, 낮은 전압으로 운전가능하여 현재 사용중인 IC와 같이 사용하기가 쉽기 때문이다. 오늘날 광산란, TN, GH효과, ECB, 그리고 열에 의한 스택틱A 혹은 C상이 이용되고 있으나 LCD시장의 약 99%는 TN형 디스플레이이다. 이 액정 cell에는 주로 네마틱 상이 이용되며, 순수성분, 액정혼합물, 기타 혼합물 액정 (compensated mixture or chiral dopant)을 주입하여 수평구조, 수직구조 혹은 경사구조를 만들어 전기장하에서 유전이방성에 따라 변화하는 변형을 이용하고 있다.

이 액정 물질로는 Schiff-base계가 싸고 배열이 쉬우나 습기에 약하고 azoxy계는 UV보호장치가 필요하다. 최근 최소전위가 온도에 따라 변하지 않는 ester형이 사용되나 반응시간이 느린 것이 흠이다. 극성으로 $-C \equiv N$ 기를 사용하면 만족스런 온도 범위를 조절 할 수 있으며, 최근에는 cyclohexane계의 이용으로 반응시간을 단축시키고 있다. 이러한 반응시간의 단축이 중요한 과제로서 그림 10에 최근에 개발되고 있는 물질을 이 반응시간의 관점에서 요약하였다.

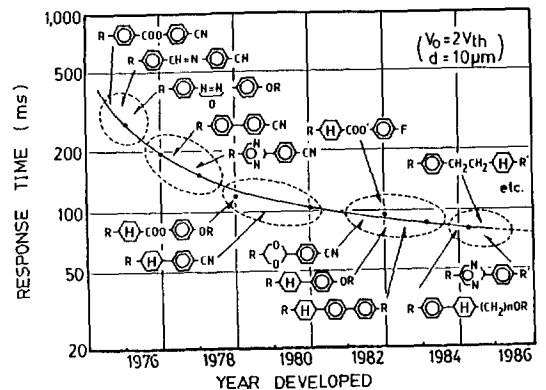


Fig. 10. Shortening of Response Time of Liquid Crystal Display Cell and Typical Liquid Crystal Materials

Literatures

- Bahadur, B., "Liquid Crystal Displays," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 109, 3(1984)
- Brown, G. H. and J.W. Doane, "Liquid Crystals and Some of Their Applications," *Appl. Phys.* 4, 1(1974)
- Chandrasekhar, S., "Liquid Crystals," Cambridge U. Press, Cambridge, 1977
- Creagh, L. T., "Nematic Liquid Crystal Materials for Displays," *Proc. IEEE* 61, 814(1973)
- de Gennes, P. G., "The Physics of Liquid Crystals," Clarendon Press, Oxford, 1975
- de Jeu, W. H., and J. van der Veen, "Liquid Crystals for Numerical Displays," *Phillips Tec. Rev* 37, 131(1977)
- Dupre, D. B., "Liquid Crystals," in *Encyclopedia of Chem. Tech.*, Vol 14, ed. M. Grayson, et. al., 1981
- Eiji, K., "Directly Addressed Matrix Liquid Crystal Panel with High Information Constant," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 139, 81(1986)
- Gray, G. W., "Comments on Some Recent Developments in the Field of Liquid Crystals," *Mole. Cryst. Liq. Cryst.* 63, 3(1981)
- Gray, G. W., "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals," Academic, N.Y., 1962
- Hakemi, H., Jagodzinski, E. F. and D. B. DuPre, "Temperature Dependence of Anisotropy of Turbidity and Elastic Constants of Nematic Liquid Crystal Mixture E7," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 91, 129(1983)
- Kahn, F. J., "The Molecular Physics for Liquid Crystal Devices," *Physics Today*, May 1982, p66
- Kallard, T., "Liquid Crystal Devices," Optosonic Press, 1973
- Kelker, H. and R. Hatz, "Handbook of Liquid Crystals," Verlag Chemie, Weinheim, W. Ger, 1980
- Lister, J. D. and R. J. Birgeneau, "Phases and Phase Transition," *Physics Today*, May 1982, p26
- Meier, G., E. Sackmann, J. G. Grabmaier, "Applications of Liquid Crystals," Springer Verlag, N.Y., 1975
- Priestly, E. B., P. J., Wojtowicz, and P. Sheng, "Introduction to Liquid Crystals," Plenum Press, N. Y., 1979
- Rao, N. V. S., "Molecular Alignment in Nematic Liquid Crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108, 232(1984)
- Vaz, N. A. P., Z. Yaniv and J. W. Doane, "New Variant of Reentrant Polymorphism in Liquid Crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 101, 47(1983)
- Williams, E. L., "Liquid Crystals for Electronic Devices," Noyes Data Co., Park Ridge, N.J., 1975
- 松本正一, 角田市良, "液晶の最新技術," 工業調査會, 1983
- 中田一郎, 堀文一, "液晶の製法と應用," 幸書房, 日本, 1974