

GH형 LCD에 있어서 액정 및 2색성 색소의 분자형상과 배향질서도와의 관계

논문
10-10-2

Relation between molecular structure and order parameter of liquid crystals and dyes in GH-LCD

박우상*

(Woo-Sang Park)

Abstract

In a Guest-Host cell, the orientational ordering of dyes doped into liquid crystals has been investigated. To evaluate the influence of the host liquid crystals on the ordering of the dyes, we have measured precisely the ordering parameters of the liquid crystals by using the dichroic ratio of the absorbances for infrared light polarized parallel and perpendicular to the director. Our experimental results show that the ordering of the dyes can be expressed as a function of not only the molecular structure of the dyes but also the order parameter of the liquid crystals. These functions are dependent on the kinds of the liquid crystals and the dyes. Particularly, the combination such as anthraquinone dyes doped into cyanobiphenyl liquid crystals show a very high ordering parameter. This is considered due to a strong intermolecular interaction between the dipoles of both liquid crystals and dyes.

Key word (중요 용어) : GH-LCD(GH형 액정 표시소자), Dichroic dye(2색성색소), Order parameter (배향질서도), Ordering parameter(배향도), Infrared absorbance(적외선 흡수)

1. 서 론

Guest-Host cell (GH cell)은 액정(host)에 2색성 색소(guest)를 첨가하여 색소의 흡수이방성을 이용한 것으로서, 선명한 칼라 표시가 가능하고 시야각이 넓으며, 방식에 따라서는 편광자가 필요없게 되는 등 많은 특징을 가지고 있다. 반면, GH cell은 전기광학 현상의 전압에 대한 threshold 특성이 완만하기 때문에 multiplex 구동이 어렵고 TN cell에 비해 contrast가 조금 떨어지는 문제로 인하여 폭넓게 사용되지는 못하였다. 그러나 최근 TFT-LCD가 notebook computer의 단말기에 본격적으로 적용됨에 따라 저소비전력을 실현시키기 위해 반사형에서도 밝은 표시가 가능한 GH cell에 대한 연구가 재차 활발히 진행되고 있다^{1~4)}. GH cell의 완만한

threshold 특성은 TFT-LCD와 같은 active matrix구동에서는 오히려 gray-scale을 높일 수 있는 장점으로 활용할 수 있기 때문에 GH cell에 의한 저소비전력의 반사형 LCD를 상용화 하기 위해서는 color contrast를 향상시키는 것이 가장 중요한 문제라 할 수 있다. GH cell의 color contrast는 색소의 2색성비(dichroic ratio)를 크게 함으로써 개선시킬 수 있다. 2색성비는 색소 자신의 분자구조 및 색소분자와 액정분자의 분자간 상호작용에 크게 의존한다. 지금까지 색소분자의 분자구조가 색소의 2색성비에 미치는 영향에 대해서는 어느 정도 보고되어 있으나^{5,6)}, 색소분자와 액정분자의 분자간 상호작용이 색소의 2색성비에 미치는 영향에 대해서는 거의 보고되어 있지 않은 실정이다^{7,8)}. 따라서 본 연구에서는 색소의 2색성비와 액정의 2색성비와의 상관관계에 주목하여 색소분자와 액정분자의 분자간 상호작용에 대하여 검토하였다.

* : 인하대학교 전자전기컴퓨터공학부

접수일자 : 1997년 7월 29일

심사완료 : 1997년 9월 24일

2. 실험

2.1 배향도 측정원리

긴 막대 모양의 분자구조를 취하고 있는 2색성 색소를 액정에 용해시키면 거시적으로는 색소분자의 장축이 액정분자의 평균배향방향(director) \vec{D} 에 대해 평행으로 배향한다. 그러나 각각의 색소분자의 장축 방향 \vec{M} 은 그림 1에 보이는 바와 같이 열적 동요에 의해 평균배향방향 \vec{D} 로부터 벗어나게 된다.

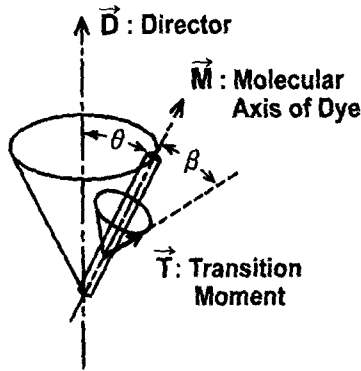


그림 1 액정중의 색소분자의 장축 \vec{M} 및 천이 moment \vec{T} 의 배향

Fig. 1. The orientation of the molecular axis \vec{M} and the transition moment \vec{T} of the dye in the liquid crystals.

여기서 편이상 색소의 배향질서도(order parameter) S_M 의 함수로서 배향도(ordering parameter)를 나타내는 파라미터 D_M 을 다음과 같이 정의하여 도입하기로 한다.

$$D_M = \frac{1+2 S_M}{1-S_M} \quad (1)$$

색소의 분자장축과 천이모멘트가 이루는 각도가 0° 인 경우는 색소의 배향도 D_M 이 2색성비와 같아지기 때문에 2색성비를 측정함으로써 배향질서도 혹은 배향도를 구할 수 있다⁸⁾. 한편, 액정의 배향도 역시 색소의 경우와 동일한 방법으로 액정의 배향질서도로부터 정의할 수 있다. 그러나, 액정의 배향질서도는 액정의 굴절률 및 밀도로부터 간접적으로 추정하거나⁹⁾, 혹은 제한된 액정에 대한 측정방법^{10~12)} 등이 보고되어 있는 정도이다. 본 연구에 사용된 액정

에 대하여는 표 1과 표 2에 보이는 바와 같이 benzene환의 para축상 및 cyano기의 결합축상에 존재하는 쌍극자 모멘트 방향이 액정분자 장축방향과

표 1. 실험에 사용한 액정의 분자구조

Table 1. The molecular structure of liquid crystals

Liquid Crystals	
5CB	<chem>C5H11-C6H4-CN</chem>
7CB	<chem>C7H15-C6H4-CN</chem>
LC42	<chem>CH3O-C6H4-N=N-C6H4-C4H9</chem>
LC53	<chem>C3H7-C6H4-COO-C6H4-OC2H5</chem>
LC55	<chem>C7H15-C6H4-COO-C6H4-CN</chem>
GR41	Mixture

표 2. 혼합 액정 GR41의 성분

Table 2. The components of the mixture of GR41

Component of GR41	Ratio (wt%)
<chem>C5H11-C6H4-CN</chem>	37.5
<chem>C4H9-C6H4-CN</chem>	21.6
<chem>C6H13O-C6H4-CN</chem>	11.7
<chem>C5H11O-C6H4-CN</chem>	8.6
<chem>C7H15O-C6H4-CN</chem>	8.0
<chem>C5H11-C6H4-C6H4-CN</chem>	7.7
<chem>C7H15-C6H4-C6H4-COO-C6H4-CN</chem>	4.9

일치하고 있기 때문에 이들 쌍극자 모멘트에 의한 적외선 흡수 2색성비를 측정하면 액정의 배향도를 측정할 수 있다. 더욱이 azoxy계 액정에서는 azoxy기의 근자외선 흡수의 2색성비로부터도 배향도를 측정할 수 있다. 본 실험에서는 어떠한 액정에도 적용할 수 있는 benzene환의 적외선 흡수 spectrum을 이용하여 배향도를 측정하였다.

2.2 실험방법

실험에 이용한 guest의 2색성색소는 (株)日本感光色素研究所의 azo계 색소 및 anthraquinone계 색소로

표 3. 실험에 사용한 색소의 분자구조
Table 3. The molecular structure of dyes

	Structural Formular of Dyes	(l/d)*
G205	<chem>C4H9-c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)/N1CCCC1</chem>	3.86
G156	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)/N1CCCC1</chem>	3.40
G159	<chem>C7H15O-c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/[N+](=O)[O-]</chem>	2.48
G298	<chem>O=C(N)C1=CC=C(C(=O)N)C=C1N(C(=O)OCC2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	3.20
G280	<chem>O=C(N)C1=CC=C(C(=O)N)C=C1N(C(=O)OCC2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	2.64
G301	<chem>O=C(N)C1=CC=C(C(=O)N)C=C1N(C(=O)OCC2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	2.16

그 분자구조는 표 3에 보인 바와 같다. 여기서 (l/d)*는 형상 parameter로서 그림 2에 보이는 바와 같이 색소분자의 유연성을 고려하여 분자에 외접하는 원통의 길이 l과 직경 d와의 비로부터 구하였다⁵⁾. Host 액정에 대한 색소의 첨가량은 0.7%이다. 측정용 cell은 그림 3에 보인 바와 같은 구조로 하여 시료를 교환하여 가면서 반복하여 사용할 수 있도록 하였다. Cell은 세정한 유리기판을 5 wt%의 polyvinylalcohol (중합도 n=50)로 표면 처리한 후 rubbing하여 제작한 homogeneous cell로서 cell gap은 9 μm이다. Rubbing 조건은 roller 직경 2.5 cm, roller 하중 1.4 kg, roller 회전수 140 rpm, 기판이동 속도 0.3 cm/sec 이다. 그림 4는 2색성비를 측정하기 위한 장치의 block diagram을 나타낸다. 한편 host 액정으로는 Chisso의 cyanobiphenyl 액정(5CB, 7CB) 및 biphenyl계 혼합물(GR41), Fuji Sikiso의 azoxy계 액정(LC42), Dainippon Ink의 LC53 및 Roche의 LC55의 ester계 액정을 사용하였다. 측정 cell의 기판으로는 비교적 적외선 투과 특성이 좋은 Si wafer를 사용하였다. Si wafer는 두께 280 μm, 저항 8~12 Ωcm, 결정방향 (100)인 n형으로 투과율은 4000~400 cm⁻¹의 영역에서 50% 정도이다.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 가시영역에서의 색소의 편광흡수 spec-

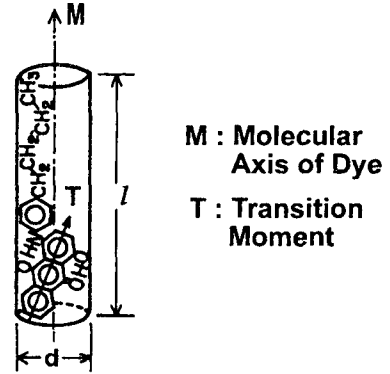


그림 2. 색소 분자의 외접원통
Fig. 2. The circumscribed cylinder of a dye molecule

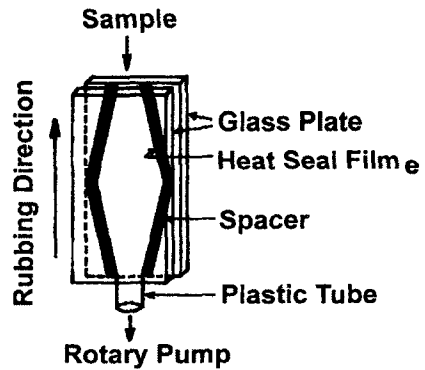


그림 3. 측정에 사용한 액정 cell의 구조
Fig. 3. The structure of the test cell

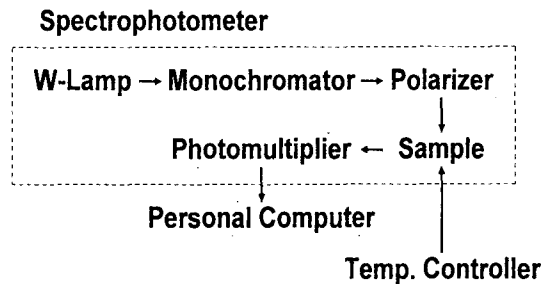


그림 4. 측정계의 block diagram
Fig. 4. The block diagram of the measurement system

trum과 2색성비를 표시한 것이다. 그림으로부터 2색성비는 흡수가 일어나는 파장영역에서는 거의 일정함을 알 수 있다. 색소의 배향도는 최대흡수 파장에

서의 배향방향에 평행 및 수직인 편광에 대한 흡광도의 2색성비 (DR = A_{\parallel}/A_{\perp}) 로부터 구하였다. 단 색소의 천이 moment의 방향이 분자의 장축방향과 일치하지 않을 경우에는 다음 식에 의해 배향도를 구하였다⁶⁾.

$$D_M = \frac{2DR - DR \sin^2 \beta - 2 \sin^2 \beta}{2 - DR \sin^2 \beta - 2 \sin^2 \beta} \quad (2)$$

여기서 β 는 분자장축과 천이moment가 이루는 각도이다. 먼저 특정한 액정에 각종의 색소를 첨가한

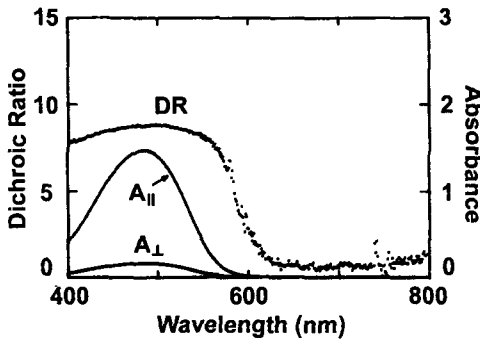


그림 5. 색소(G205)의 편광흡수 스펙트럼과 2색성비
Fig 5. The dichroic ratio and absorbance spectrum of a dye(G205) for a polarized light.

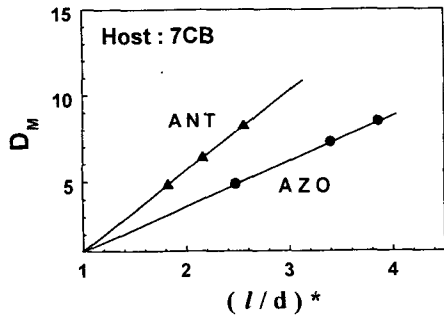


그림 6. 2색성 색소의 배향도와 형상파라미터와의 관계 (ANT : anthraquinone)
Fig 6. The relation between ordering parameters and structure parameters of the dyes

경우 색소의 배향도 D_M 과 형상파라미터 $(l/d)^*$ 와의 상관성을 그림 6에 보였다. 그림으로부터 양자 사이의 관계를

$$D_M - 1 = k \{ (l/d)^* - 1 \} \quad (3)$$

와 같이 표현할 수 있다. 여기서 k 는 액정과 색소의 조합에 의해 결정되는 파라미터이다. 또한 각종의 액정에 특정 색소를 첨가한 경우 색소의 배향질서도 S_M 과 액정의 배향질서도 S_{LC} 와의 관계를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 직선의 기울기를 a , 절편을 b 라 하면 S_M 과 S_{LC} 와의 관계는 다음과 같은 실험식으로 표현할 수 있다.

$$S_M = a S_{LC} + b \quad (4)$$

식(3), (4)로부터 색소의 배향도 D_M 혹은 배향질서도 S_M 은 색소의 형상파라미터 $(l/d)^*$ 와 액정의 배향질서도 S_{LC} 에 의해 복합적으로 결정됨을 알 수 있다. 따라서 식(3)의 k 와 S_{LC} 와의 사이, 식(4)의 a , b 와 $(l/d)^*$ 와의 사이에도 일련의 상관관계가 존재함을 예측할 수 있다. 먼저 k 의 S_{LC} 의존성을 조사하여 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에 보이는 바와 같이 cyanobiphenyl계 액정중의 anthraquinone계 색소가 가장 높은 배향도를 나타내었다. 이것은 cyanobiphenyl계 액정의 cyano기에 존재하는 쌍극자 모멘트와 anthraquinone계 색소 특유의 쌍극자 모멘트 사이의 전기적 상호작용에

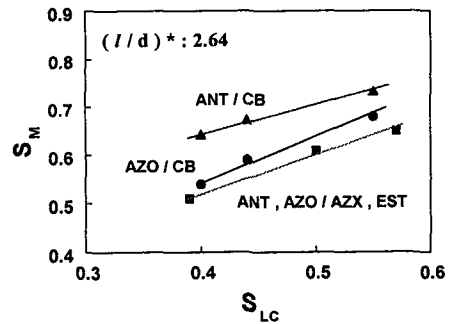


그림 7. 각종 액정과 색소의 배향질서도의 관계 (CB : cyanobiphenyl, AZX : azoxy, EST : ester)

Fig 7. The relation between the order parameters of liquid crystals and that of dyes

의해 강한 분자간 인력이 나타난 것으로 생각할 수 있다. 그림 9, 10은 각각 a , b 와 $(l/d)^*$ 와의 상관관계를 보인 것이다. 상수 a 는 액정의 배향질서도 변화가 색소의 배향에 미치는 영향을 나타내는 파라미터라 할 수 있다. 그림에서 형상 파라미터가 커지면 a 값이 작아지게 되는데 이것은 색소분자가 커질수록

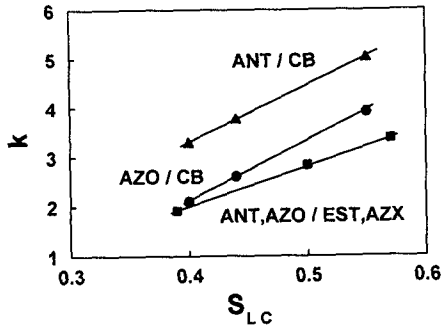


그림 8. 계수 k의 형상 파라미터 의존성
 Fig 8. The dependence of k on the structural parameters of the dyes

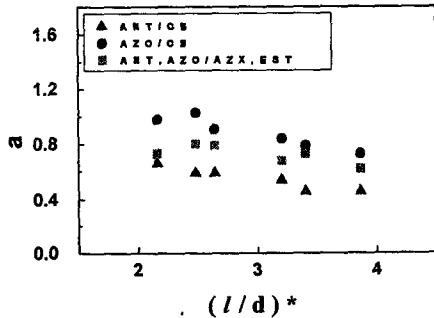


그림 9. 기울기 a의 형상 파라미터 의존성
 Fig. 9. The dependence of the slope a on the structural parameter.

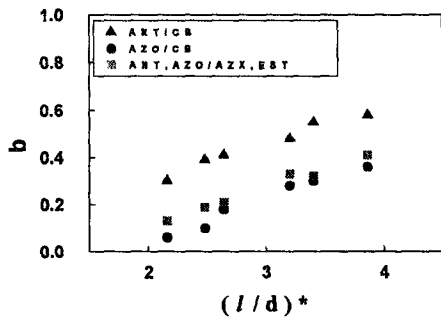


그림 10. 절편 b의 형상 파라미터 의존성
 Fig 10. The dependence of the intercept b on the structural parameter

액정의 배향도 변화가 색소의 배향도에 미칠 수 있는 영향이 줄어드는 것을 의미한다. 또한 cyanobiphenyl계 액정에 anthraquinone계 색소가 혼합된 경우 a값이 가장 작음을 알 수 있는데 이는 이

들 사이의 강한 분자간 인력이 이들 특유의 고배향도의 원인으로 액정의 배향질서도의 증감은 색소 배향도에 크게 기여하지 못하는 것으로 생각된다. 한편 식 (4)는 $S_{LC}=0$ 즉, 액정 단독으로는 그 배향이 완전히 무질서한 경우에도 색소는 b정도의 배향질서도를 보이는 것을 나타내는데 이것은 액정 중에 막대 모양의 색소가 혼입됨으로서 양자 사이에 분자간 상호작용이 작용하여 액정과 색소에 어느 정도의 배향성이 나타나는 것을 의미하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 b값은 분자간 상호작용이 가장 큰 cyanobiphenyl계 액정과 anthraquinone계 색소의 조합이 가장 크고 또한 형상 파라미터가 커질수록 분자간 인력이 크게 작용하여 b값이 커지는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

Guest-Host cell의 표시품위를 좌우하는 색소의 배향도에 관하여 실험적 검토를 행한 결과 host를 특정한 액정에 고정하고 색소를 변화시킨 경우 색소의 배향도는 그 실험적 형상 파라미터 $(l/d)^*$ 에 비례함을 확인하였다. 이러한 사실은 다음과 같은 실험식으로 기술할 수 있으며 여기서 k는 액정과 색소의 조합에 의해 결정되는 파라미터이다.

$$D_M - 1 = k \{ (l/d)^* - 1 \}$$

또한 각종 액정의 배향도를 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 정확히 측정하고 여기에 색소를 첨가하여 색소의 배향도를 측정하였다. 이 결과 양자간에 다음과 같은 관계가 있음을 알았다.

$$S_M = a S_{LC} + b$$

상수 a, b는 액정과 색소의 분자간 인력에 의해 결정되는 값이다.

* 본 연구는 인하대학교 1995년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

5. 참고 문헌

1. H. Kanoh, E. Mizobata, H. Ikeno and S. Kaneko, "A 23cm diagonal bright reflective

- Guest-Host TFT-LCD", SID '95 Digest, pp. 333~336, 1995.
2. H. Suzuki, Y. Iwamoto, H. Koimai, Y. Iimura, S. Kobayashi, T. Hashimoto, T. Sugiyama and K. Katoh, "Polarizer-free reflective amorphous N*-GH-LCD using a developed black dye", Proc. 15th Int. Display Res. Conf., pp. 611~614, 1995.
 3. H. Seki, N. Sugiura, M. Shimizu and T. Uchida, "A new reflective Guest-Host display using a light scattering film", SID '96 Digest, pp. 614~617, 1996.
 4. Y. Nakai, T. Ohtake, A. Sugahara, et al, "A reflective tri-layer Guest-Host color TFT-LCD", SID '97 Digest, pp. 83~86, 1997.
 5. T. Uchida, S. Miyazaki, M. Matsuda and Y. Shibata, Int. Liq. Cryst. Conf., M-043-AP, 1986.
 6. M. Y. Kok, A. J. Est, and E. E. Burnell, Liquid Crystals, Vol. 3, No. 4, p. 485, 1988.
 7. R. Kiefer, G. Baur, "On the correlation between the order parameters of dichroic dyes and liquid crystal hosts for various nematic liquid crystal classes", Proc. 4th Int. Display Res. Conf., pp. 61~64, 1984.
 8. W. S. Park and 8. T. Uchida, "Effect of molecular structure of a dichroic dye and the ordering of a liquid crystal on the dichroism of the dye-liquid crystal binary", Liquid Crystals, Vol. 5, No. 5, pp. 1405~1413, 1989.
 9. S. Nagappa, K. Nataraju and M. Marthandappa, "Order parameter of mixtures of nematic compounds", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 197, pp. 15~20, 1991.
 10. N. Kirov and P. Simova, "Influence of a.c. electric field on infrared absorption spectra of liquid crystals and determination of orientational order parameter by infrared dichroism", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 58, pp. 258~298, 1980.
 11. N. Kirov and P. Simova, "Influence of a.c. electric field on infrared absorption spectra of liquid crystals and determination of orientational order parameter by infrared dichroism", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 58, pp. 299~309, 1980.
 12. J. S. Prasad, M. M. M. Abdoh, C. I. V. Shastry and N. C. Shivaprakash, "Infrared and far-infrared studies on the nematogenic homologous series trans-4-alkyl-cyclohexanes", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 104, pp. 141~152, 1984.

저자소개



박우상

1960년 2월 14일생. 1981년 경북대학교 전자공학과 졸업. 1983년 경북대학교 전자공학과 졸업(석사). 1989년 일본 東北대학 전자공학과 졸업(공학). 1984년-'95년 LG 전자 부장 LCD연구소장. 1995년-현재 인하대학교 전자전기컴퓨터공학부 조교수.