

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 <u>이용허락규약(Legal Code)</u>을 미해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🚭



工學碩士 學位論文

서모트로픽 主鎖型 高分子液晶의 相轉移 現象과 誘電特性



李 在 勳

工學碩士 學位論文

서모트로픽 主鎖型 高分子液晶의 相轉移 現象과 誘電特性

指導教授 姜 大 夏

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2008 年 月

釜慶大學校 産業大學院

電氣工學科

李 在 勳

李在勳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2008 年 月

목 차

표 목차 ······iii
그림 목차 ···································
Abstract ······vi
제 1 장 서론1
제 2 장 유전이론3
2.1 분극 3 2.1.1 전자분극과 원자분극 3 2.1.2 쌍극자분극 4
2.1.1 전자분극과 원자분극3
2.1.2 쌍극자분극4
2.1.3 전극분극5
2.2 유도분극과 배향분극5
2.2.1 유도분극 6 2.2.2 배향분극 7 2.3 유전율 9
2.2.2 배향분극7
2.3 유전율9
2.4 유전완화11
제 3 장 액정16
3.1 액정의 분자구조16
3.2 액정 디바이스의 응용19
3.3 액정의 강유전효과22

3.4 고분자 액정 26
제 4 장 주쇄형 서모트로픽 고분자액정
BB-3(1-methyl)의 유전특성28
4.1 BB-n 폴리에스테르28
4.2 측정시료의 분자구조 및 각 상의 현미경 관측 형상20
4.3 측정시료 셀 및 측정방법
4.4 측정결과 및 검토
제 5 장 결론
अ सा थ

표 목차

표 3.1 액정디바이스의 응용 예 -------20



그림 목차

그림	2.1 유전율의 주파수응답	14
그림	2.2 콜-콜 플로트	15
그림	3.1 액정상의 분자구조	17
그림	3.2 강유전성 액정의 전기광학효과의 원리	25
그림	3.3 고분자액정의 분자구조에 의한 분류	26
그림	4.1 BB-n 폴리에스테르의 분자구조 ·····	29
그림	4.2 BB-3(1-methyl)의 온도에 따른 분자상태 ······	31
그림	4.3 액정글라스 4.4 액체글라스	32
그림	4.4 액체글라스	32
그림	4.5 액체글라스로부터 액정상이 되기 시작함(92 °C) ······	33
그림	4.6 글라스 전이점 근방에서의 액정상태(약 94 °C) ···································	33
	4.7 글라스 전이점이상에서의 액정상태(약 100 °C) ···································	
그림	4.8 융점 근방에서 액정이 용융하기 시작함(148 °C)	34
그림	4.9 액정의 용융상태(155 °C)	35
그림	4.10 액정 시료셀	36
그림	4.11 액정글라스 및 액체글라스의 유전온도분산 결과	39
그림	4.12 액정글라스 시료의 주파수분산 특성	43
그림	4.13 액체글라스 시료의 주파수분산 특성	44
그림	4.14 액정글라스 시료의 주파수분산 데이터(95 °C)에 대한	
	커브피팅 결과(실선)	47

그림	4.15	액체글라스 시료의 주파수분산 데이터(95 °C)에 대한	
		커브피팅 결과(실선)4	8
그림	4.16	유전완화강도 $\Delta\epsilon$ 및 완화주파수 f_m 의 온도특성5	0
그림	4.17	파라미터 eta 의 온도특성 \cdots 5	1



Phase transition and dielectric properties of a thermotropic main-chain type liquid crystalline polymer

Jae-Hoon Lee

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Industry

Pukyong National University

Abstract

In this study phase formations in thermotropic main-chain type liuid crystal polymer along to temperature were observed through the optical microscopic observation. As a result it was found that glass transitions of liquid crystal glass sample and liquid glass sample were different each other. For more detailed analyzing of these different transitions temperature and frequency dielectric dispersions were measured and the data were analyzed using curve fitting method. The results are follows.

- <1> Optical microscopic observation
- (1) In the glass transition of liquid crystal glass sample, frozen liquid crystal molecules become gradually flexible with the increase of temperature and then take liquid crystalline phase at Tg(glass transition temperature), while in liquid glass sample, it seems that isotropic amorphous phase performs very fast the transition to liquid crystalline phase at Tg.
- (2) Phase transition to amorphous phase from liquid crystalline phase are initiated at $148\,^{\circ}$ C and completed above $150\,^{\circ}$ C in not only liquid crystalline glass sample but also liquid glass sample.
- (3) In whole range of experimental temperature dielectric constants of liquid glass sample are larger than that of liquid crystalline glass sample. It seems that intramolecular binding force for spacer in liquid glass sample is

larger than that in liquid crystalline glass sample.

- (4) Above 150° C real part of dielectric constant was decreased rapidly. It means that the transition to amorphous phase from liquid crystalline phase appears at above 150° C.
 - <2> Dilelectric experiments
 - (1) Temperature dielectric dispersion
- 1) While increasing temperature real part of dielectric constant starts to increase at about 70° C in liquid crystalline glass sample and at about 9 2° C in liquid glass sample. These facts mean that above temperatures are Tgs in both samples.
- 2) The increase fo the real part is completed at about $105\,^{\circ}$ C and the real part shows saturation value as maximum value above $105\,^{\circ}$ C in each sample. These means that the glass transitions in both samples are completed at the same temperature $105\,^{\circ}$ C.
 - (2) Frequency dielectric dispersion
- 1) Dielectric strength $\triangle \varepsilon$ showed about 3 above 86°C liquid crystalline glass sample and about 4.9 above 90°C in liquid glass sample.
- 2) Below 88° C relaxation frequency f_m in liquid sample is much lower than that in liquid crystalline glass sample. This means that f_m depend largely on main-chain motion rather than local motion of intramolecular spacer.
- 3) Parameter β increases with the increase of temperature and β in liquid glass sample is larger than that in liquid crystalline glass sample. This fact means that β depends on not only interaction between molecules but also intramolecular binding force for spacer.

제 1 장 서론

액정(liquid crystal)은 액체와 같은 유동성과 결정과 같은 광학적 성질을 겸비한 독특한 물질이며, 기초과학적 측면뿐만 아니라 응용공 학적 측면에서도 매우 중요한 물질이다. 더욱이 액정에 관한 연구영 역은 국제적이며 산학 양쪽에서 기초연구나 응용연구가 활발히 진행 되고 있다.

F. Reinitzer가 1888년 최초로 액정을 발견한 이래 1세기를 훨씬 넘겨 액정의 역사는 제 2세기에 접어들어 있다. 이와 함께 액정응용 의 주축인 액정디스플레이(LCD)는 다양한 평판넬형 전자디스플레이 중에서도 고도의 성장을 거듭하여 이미 그 주역을 점하고 있다.

LCD(LCD: Liquid Crystal Display)의 응용은 TV표시로 대표되는 민생분야로부터 컴퓨터 단말표시 등의 정보산업 분야까지 다양한 분야에 걸쳐 있다. 이뿐만 아니라 액정은, 전자 샷터나 광변조기 등의 포토일렉트로닉스 디바이스, 온도·전계센서 등의 계측용도로서도 그 응용전개가 활발히 진행되고 있다. 또한 고분자액정은 고강도, 고탄성 등을 특징으로 하는 고기능성 물질로서 뿐만 아니라 기록매체나메모리소자와 같은 고기능성 고분자 재료로서도 그 활용이 기대되고 있다. 서모트로픽(thermotropic) 고분자액정은 지난 수년에 걸쳐 많은 주목을 받고 있다[1]. 이 물질은 서모플라스틱 수지와의 브랜드 물질내에 있어서 메트릭스의 보강성에 따라 좋은 가공조건과 탁월한 역학적 특성을 제공한다.

이러한 서모트로픽 고분자액정에 관한 산업 및 학술적 연구는 기술적 장점의 적당한 특성을 가진 적절한 화학구조를 만들기 위하여

구조적 특성관계를 이해하는데 그 초점을 두고 있다[2].

유전완화 특성에 관한 조사는 분자운동이 중간상(mesomorphic)구조에 필수적 역할을 하므로[2~5] 구조적 특성관계 연구에 필수적이다. 그러나 주쇄형 고분자액정은 종종 매우 복잡한 특성을 나타내기때문에 그 자세한 연구는 몇 가지 경우에 국한되어 있다[3~12]. 특히 이 물질에 있어서 저온 전이는 화학적 구조 및 열처리에 강하게의존한다. 유전 스펙트로스코피(spectroscopy)는 분자의 동특성을 조사하기 위한 강력한 기법이며[2], 특히 고분자액정의 경우는 더욱 그러하다[3, 5, 7, 9].

유전분석은 동적 역학분석에 비해 더욱 넓은 주파수범위에 걸쳐 수행할 수 있으므로 동적 역학분석 연구에 대한 보충적 정보를 제공 한다. 주쇄형 고분자액정의 유전분석에 대한 대부분의 보고는 강직뿐 만 아니라 반강직 폴리에스테르와 관련된다.

이러한 유전분석에 의하면 이 물질에서의 완화과정은 2가지의 형 식으로 이행된다. 그 하나는 글라스전이와 관련된 완화이며 다른 하 나는 방향성 링의 양변에 붙어있는 에스테르기의 국부적 운동에 의 한 완화이다[2~12]. 이러한 유전분석은 대부분 유전온도분산측정에 의한 것이며 더욱 자세한 분석을 위해서는 넓은 주파수범위의 주파 수분산 측정결과가 필요하다.

본 연구에서는 서모트로픽 고분자액정인 BB-3(1-methyl)의 분자 운동에 의한 상전이현상을 규명하는 것이 그 목적이다. 이를 위하여 온도변화에 따른 이 물질의 상태를 편광현미경을 통하여 관찰하였으 며 유전온도분산 측정결과와 유전주파수분산 측정결과를 토대로 상 전이현상을 분석하였다.

제 2 장 유전이론

물질이 전계에 의하여 분극(polarization)을 일으키는 성질을 유전성이라 한다. 분자가 국부전계 7중에 놓이면 분자를 구성하는 전자는 힘을 받게 되며 분자는 전계 7방향으로 평균 쌍극자능률
를 갖게 된다. 분자가 고유한 쌍극자능률 를 갖는 경우에도 전계 7에 의하여 쌍극자가 배향하게 되며 7방향의 평균 쌍극자능률
를 발생한다. 7가 그다지 크지 않을 경우 < 는 7에 비례하므로 식 (2.1)과 같이 표현할 수 있다.</p>

(2.1)

여기서, ♠를 분자의 분극율(polarizability)이라 한다. 이 를 발생하는 주요 기구는 다음과 같다.

2.1 분극

2.1.1 전자분극과 원자분극

유전체는 부전하의 전자운과 정전하의 원자핵으로 이루어져 있는 분자들로 구성되어 있다. 외부에서 인가되는 전계 가는 이들의 각 전하에 의 힘을 작용하여 변위를 일으키게 한다.

대칭분자에서는 정전하 및 부전하의 중력·중심이 일치하므로 분자는 외부에 전계를 발생하지 않는다. 분자에 있어서 원자핵에 대한 전자운의 상대적인 변위는 외부전계가 존재할 때만 가능하게 되며 유

도 쌍극자능률이 발생한다. 이와 같이 하여 발생하는 분극을 전자분 극(electronic polarization)이라 한다.

서로 다른 원자들로 구성되어 있는 분자에서는 전자각(electronic shell)이 보다 강하게 결합하고 있는 전기적 부성원자 방향으로 변위를 일으킨다. 예를 들면 기분자에서 부전하의 중력중심은 기원자를 향하여 변위 되고, 분자의 쌍극자능률은 결합방향(bond direction)과 평행하며 기원자를 향하는 방향이다. 이와 같이 하여 분자에 있어서 원자들은 각기 다른 부호의 전하를 갖게 되며 외부전계가 그들에 인가될 경우 그들의 평형위치 변화를 초래하게 된다. 이와 같이하여 발생한 분극을 원자분극(atomic polarization)이라 한다.

2.1.2 쌍극자분극

서로 다른 원자들로 구성되어 있는 분자에 있어서 정·부 전하의 중력중심은 겹칠 수가 없다. 따라서 이렇게 본다면 이러한 분자는 외부전계의 유무에 관계없이 영구 쌍극자(permanent dipole)능률 /를 갖게 될 것이다. 그러나 통계적으로 볼 때 무질서하게 분포되어 있는 등방성 매질에서는 이들의 쌍극자능률이 서로 상쇄되어 유전체 외부에는 전계를 발생하지 않는다. 외부전계 기가 인가되면 쌍극자의 회전력은 식 (2.2)과 같이 표현되며 쌍극자들은 전계방향으로 배열하려고 한다.

$$\mathbf{T}$$
 (2.2)

이와 같은 현상을 배향분극(orientational polarization) 또는 쌍극자 분극(dipolar polarization)이라 한다.

2.1.3 전극분극

유전체 내에 있는 원자 또는 분자에 구속되어 있는 전하나 전하캐리어 등은 전계 인가 시 구속에서 벗어나 양 전극 가까이에 모여 일종의 분극을 일으킬 수 있으며, 정전용량의 증가를 가져온다.

이러한 분극을 전극분극(electrode polarization) 또는 공간전하분극 (space-charge polarization)이라 한다.

유전체의 분극은 이상의 4가지 분극현상이 중첩되어 나타나며 합 성분극율 α 는 식 (2.3)과 같다.

(2.3)

단, 전자분극율

원자분극율

쌍극자분극율

전극분극율

교번 전계하에서는 전계 기와 분극 기사이에 위상변위가 일어나 므로 분극 기는 복소량으로 주어진다.

2.2 유도분극과 배향분극

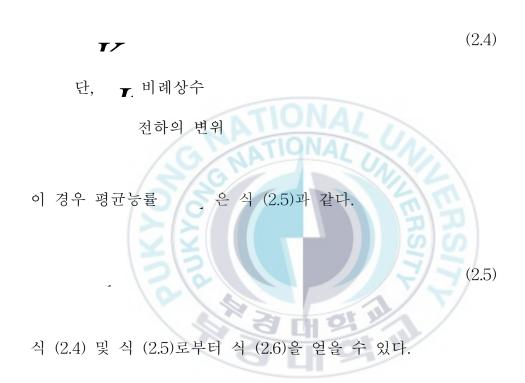
유도분극은 전계 인가 시 전하분포의 변형에 의하여 발생한 분극을 말하며 전자분극과 원자분극이 이에 속한다.

배향분극은 분자의 영구 쌍극자능률에 미치는 전계의 방향 효과에 기인하며 쌍극자분극을 말한다. 따라서 이 배향분극은 전계를 인가하기 전에도, 영구 쌍극자능률을 갖고 있는 분자로 구성되어 있는 매질

에서 일어난다고 볼 수 있다.

2.2.1 유도분극

전하의 변위가 전계 7에 대하여 선형적으로 변한다고 가정하면 (약한 전계) 전하 7에 작용하는 힘은 식 (2.4)과 같이 나타낼 수 있다.



(2.6)

한 개의 분자가 일정수의 전하로 구성되어 있고, 또 분자가 점유하고 있는 공간의 전계가 일률적으로 같다고 하면 그 분자에 있어서

전체의 평균 쌍극자능률 🗸 은 식 (2.7)과 같다.

(2.7)

따라서 한 분자의 유도분극율 는 식 (2.8)과 같이 나타낼 수 있다.

(2.8)

이종의 원자로 이루어져 있는 분자에 있어서 유도분극은 정전계혹은 저주파 전계에서는 전자분극 및 원자분극을 분리할 수 없으며, 광학적 이상의 주파수 영역에서 발생하는 유전분산 효과에서만 측정할 수 있다.

2.2.2 배향분극

분자(고분자의 경우는 그 구성단위)는 고유의 쌍극자능률 을 갖지만 전계가 인가되지 않을 때는 그 방향이 무질서하여 전체적으로는 분극을 나타내지 않으나 전계 7가 인가될 경우 전계 방향으로 배향분극을 나타낸다. 지금 전계 방향으로 발생하는 평균 쌍극자능률 를 고려하면 식 (2.9)과 같다.

단, / 1와 / 사이의 각

▼ 쌍극자에 작용하는 외력에 의한 포텐셜 에너지

1_ 볼쯔만 상수

 Ω : 입체각

가장 간단한 경우로서 완전히 자유로운 쌍극자의 경우를 고려하면, 쌍극자에 작용하는 힘은 전계 기에 의한 것뿐이므로 식 (2.10)과 같이 된다.

어기서, 이 된다. (2.10) (2.11) 로 놓으면, 식 (2.9)는 식 (2.11)과 같

역기서, → 은 Langevin 함수를 나타낸다. 식 (2.11) 을 Tailor 급수로 전개 하면 식 (2.12)과 같다.

(2.12)

전계 7가 약하여 _ . 인 경우는 식 (2.13)과 같다.

(2.13)

그러나 고분자의 주쇄에 붙어 있는 쌍극자는 결코 자유롭게 회전할 수 없다. 즉 쌍극자는 주쇄에 의하여 강하게 결합되어 있으며 고분자의 집합계 중에서는 인접 고분자로 부터도 힘을 받고 있다. 측쇄에 붙어 있는 쌍극자라도 부근의 원자와의 상호작용 때문에 완전히자유롭게 되지는 않는다.

2.3 유전율

분극 **)**는 물질의 단위체적당 쌍극자능률로서 식 (2.14)과 같이 나타낼 수 있다.

 $\mathbf{\Gamma} \tag{2.14}$

단, 🐧 단위체적당 쌍극자수

또한 거시적 외부 전계 기에 비례하는 것으로 하여 식 (2.15)과 같이 표현한다.

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E = (\varepsilon - \varepsilon_0)E \tag{2.15}$$

여기서, 을 유전율이라 한다. 또 이므로 식 (2.14),(2.15)에 의하여 식 (2.16)과 같이 나타낼 수 있다.

(2.16)

이 식에서 우변의 1은 진공의 비유전율이며, 이것과 전자분극에 의한 비유전율의 합은 광의 굴절율 1/의 수승과 같으므로 식 (2.17)과 같이 나타낼 수 있다.

(2.17)

에는 적외선 흡수에 관련되는 원자분극의 기여도 포함되어 있으나 일반적으로 매우 작다. 분자를 구형으로 가정하고 주위분자의 배향은 중심분자와 근거리 상관관계가 없는 것으로 하면 식 (2.18)과 같다.

(2.18)

또한 1는 본래의 물질 중에 있어서의 쌍극자능률이므로 진공 중

에서의 쌍극자능률 와는 식 (2.19)과 같은 관계가 있다.

(2.19)

따라서 식 (2.17)은 식 (2.20)과 같이 주어진다.

(2.20)

단,

2.4 유전완화

물질에 전계를 인가할 때, 전자분극 및 원자분극은 거의 순간적으로 일어나지만 배향분극은 분자의 회전을 위한 시간을 필요로 한다. 따라서 유전율은 시간의 함수로 되며 이와 같은 현상을 유전완화 현상이라 하고, 또한 이때의 시간을 유전완화 시간이라 한다. 고체분자에 있어서는 쌍극자의 회전이 제한되며 저주파 영역으로 부터 고주파 영역에 걸쳐 유전완화가 매우 현저함과 동시에 유전손실을 발생한다.

일반적으로 완화시간 τ 를 갖는 배향분극 τ 는 식 (2.21)과 같은 완화 방정식을 만족한다.

(2.21)

7 7

단, ; 정전계하의 분극

(2.22)

이 식을 식 (2.15)과 관련시켜, 진공 및 유도분극에 의한 기여분 을 고려하면 식 (2.23)을 구할 수 있다.

(2.23)

단, 🧸 정전계 🖊 시의 유전율

∼ 고주파 / 시의 유전율

▲ 유전완화강도

이와 같은 형태의 방정식을 일반적으로 Debye형 완화 방정식이라

한다. 복소 유전율 을 로 정의하면 식 (2.23)으로부터 식 (2.24)를 구할 수 있다.

(2.24)

또, 유전손실 🚜는 식 (2.25)과 같이 표현된다.

(2.25)

위의 식 (2.24) 및 (2.25)을 Debye 방정식이라 한다. 및 을 주파수평면에 도시하면 Fig. 2.1과 같다. 이 Fig. 2.1에서 가 최대인점은 ___의 관계가 있으므로 유전율의 주파수 특성 측정으로부터완화시간 7를 결정할 수 있다. 이것을 복소 평면상에 나타내면 Fig. 2.2와 같은 반원의 콜-콜(Cole-Cole) 궤적이 된다.

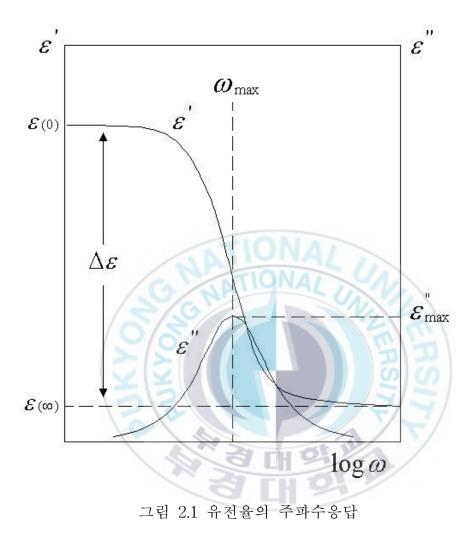
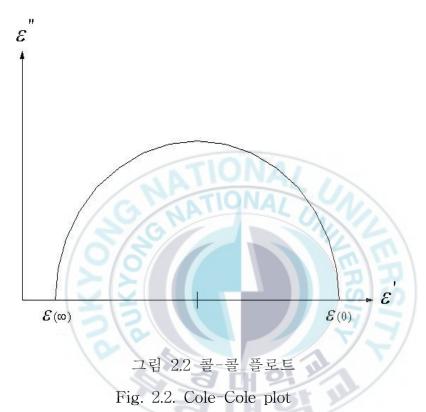


Fig. 2.1. Frequency response of dielectric constants



@ rll 3

제 3 장 액정

3.1 액정의 분자구조

보통의 고체는 승온에 의해 융점에서 투명한 액체로 변화한다. 그러나 특수한 분자구조를 갖는 일련의 물질은 고체에서 액체로 직접으로는 전이하지 않고 액정(liquid crystal)이라고 하는 중간상태를 거쳐 보통의 액체로 변화한다. 보통의 고체, 액체, 기체의 어느 것에도속하지 않는, 물질의 제 4상태라고 해야 할, 이 중간 상태의 액정은외관적으로는 유동성이 있는 탁한 액체임과 동시에 광학적 이방성결정으로서 특유한 복굴절성을 나타낸다.

이와 같이 어느 일정 온도 범위에서 액체와 결정 양쪽의 성질을 나타내는 물질을 액정(液晶)이라 한다. 액정성을 갖고 있는 물질의 대다수는 대체적으로 가늘고 긴 봉상 또는 편평한 판상의 분자구조 를 갖는 유기화합물로 되어 있으며 현재 약 10000 여종의 액정물질 이 알려져 있다. 이러한 액정의 형은 그림 3.1과 같이 스멕틱 (smectic), 네마틱(nematic), 콜레스테릭(cholesteric)의 3 종류로 분류 된다.

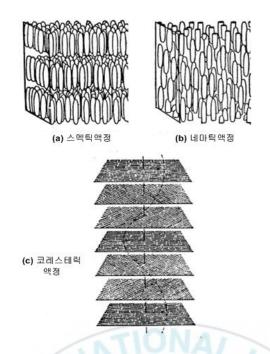


그림 3.1 액정상의 분자구조

fig. 3.1 molecular structures of liquid crystal phases

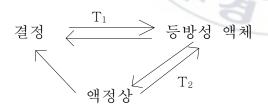
스멕틱 액정은 봉상의 분자가 충상 구조를 하고 있으며, 각각의 분자는 충의 면에 수직 또는 어느 각도를 갖고 배열되어 있다. 이 분자 충들의 결합은 비교적 약하여 서로 미끄러지기 쉬우므로 스멕틱 액정은 2차원적 유체의 성질을 나타낸다. 이 액정에서는 분자 충에 수직인 방향의 광속도는 분자 충에 평행한 방향의 광속도보다 늦다. 즉, 분자 축 방향의 광속도가 늦은, 광학적으로 (+)의 복굴절성을 나타낸다. 또한 보통의 액체에 비해 점성이 매우 크다는 특징이 있다.

네마틱 액정의 경우도 봉상의 분자가 평행하게 배열하여 분자 축 방향은 유지하고 있으나 스멕틱 액정에서 나타나는 층상 구조는 존 재하지 않는다. 이 액정의 경우도 광학적으로 (+)의 복굴절성을 나타 낸다. 또한 스멕틱 액정에 비해 점도가 낮고 유동성이 풍부하다. 이유동성은 네마틱 액정의 경우, 각각의 분자가 장축방향으로 비교적자유로이 움직이기 쉬움을 의미한다.

콜레스테릭 액정은 스멕틱 액정과 같이 층상 구조를 갖고 있으나 층 내의 분자구조는 네마틱 액정의 경우와 비슷하며 분자장축(分子長軸)은 층 내에서 평행배열로 되어 있다. 이 액정형의 특징은 각 층의 분자 축 방향이 인접 층의 분자 축 방향과 조금씩 틀어져 있어액정 전체적으로는 나선(helical)구조를 형성하고 있다. 나선의 피치는 가시광의 파장 오더이다. 콜레스테릭 액정이 나타내는 선광성(旋光性), 선택광산란(選擇光散亂), 원편광2색성(圓偏光2色性) 등의 광학적성질은 이와 같은 특수한 나선구조에 기초를 두고 있다. 스멕틱 액정이나 네마틱 액정과는 달리 광학적으로 (-)의 복굴절성을 갖고 있다.

이상의 액정 상들은 다시 승온함으로써 어느 일정 온도에서 등방 성의 투명액체로 전이한다. 이와 같은 액정물질의 전이에는

와 같이 전이온도 T_1 , T_2 $(T_1 < T_2)$ 에서 각각 가역적으로 변화하는 호변전이(互變轉移)형과



와 같이 냉각 시(과냉각 상태: $T_1 > T_2$)만 액정 상을 형성하는 단변 전이(單變轉移)형이 있다. 또한 1개의 액정 물질에서 2종류이상의 다 른 형을 가진 액정 상을 나타내는 것이라든가 몇 가지의 스멕틱 상 을 나타내는 것이 있다. 이상에서 설명한 바와 같이 분자구조의 상위 (相違)에 기초를 둔 스멕틱, 네마틱, 콜레스테릭 등의 액정 분류법외에 액정상의 생성수단의 차이에 의해 서모트로픽(thermotropic)과 리오트로픽(lyotropic)액정으로 분류하는 방법이 있다. 서모트로픽 액정은 어떤 종류의 물질을 가열 또는 냉각에 의해 액정이 되는 물질을 말하며 대부분의 액정이 여기에 속한다. 리오트로픽 액정은 어떤 종류의 물질에 용매를 가하여 용액화 함으로써 얻어지는 액정을 말하며 자연계 특히 생체조직에 풍부하게 존재한다[14].

3.2 액정 디바이스의 응용

액정의 분자배열구조는 유연하고 변형이 쉬우므로 전계, 자계, 열, 응력, 이종물질의 흡착 등 외부 자극의 영향으로 분자배열이 비교적용이하게 재배열 또는 변형됨으로써 액정의 광학적 이방성을 기초로하는 제 특성은 변화를 받는다. 액정에 있어서 이와 같은 유연한 분자배열이야 말로 액정 디스플레이디바이스, 액정광학디바이스, 액정 계측・센서 등을 대표하는 디바이스 응용의 기초가 된다. 표 3.1은 액정디바이스 응용의 대표적인 예를 나타낸 것이다.

(1) 액정디스플레이 디바이스

액정디바이스 응용의 주축을 이루는 액정디스플레이 디바이스에서는 액정의 특정 초기 분자배열을 전계인가나 열 등의 작용으로 다른 분자배열 상태로 변화시켜, 이 분자배열에 수반되는 액정셀의 복굴절성, 선광성, 2색성, 광산란성, 선광분산(旋光分散) 등의 각종 광학적성질변화가 시각변화로 변환된다.

표 3.1 액정디바이스의 응용 예 Table 3.1 examples of application for liquid crystal device

이 LCD는 박형, 경량, 저전압 동작, 저전력 소비 등의 특징을 겸비함과 동시에 점차적으로 그 기술혁신도 이루어지고 있어 평판넬형전자디스플레이 디바이스 중에서도 주역을 담당할 만큼 성장을 계속하고 있다. 또한 표 3.1에 나타낸 바와 같이 그 응용은 민생분야로부터 산업분야에 걸쳐 다방면에서 이루어지고 있다.

(2) 액정 광학디바이스

액정디바이스 응용분야 중에서 LCD 못지않게 그 실용화가 기대되고 있는 것이 각종 액정광디바이스이다. 이 광학디바이스에서는 주로 전계인가에 의해 액정분자배열의 변화에 수반되는 액정셀의 광변조현상이 동작원리로 되어 있다. 광학디바이스에 사용되는 다른 전자광학재료에 비해 액정은 저전압, 저소비전력으로 광학적 성질을 대폭적으로 변화시킬 수 있으며 성형가공을 행할 필요가 없어 디바이스제작이 비교적 용이하다는 장점이 있다.

(3) 액정·계측센서

액정·계측센서의 경우에도 액정이 갖는 각종 물리적 성질이 이방 성을 나타내며 전계, 자계, 열, 응력, 가스흡착 등 각종 외부 장의 작 용으로 액정의 분자배열이 용이하게 변화한다는 것이 동작원리로 되 어 있다. 따라서 액정은 전기, 자기, 온도, 압력, 각종 기체 등을 계 측·검출하는 다양한 센서로서의 응용이 크게 기대되고 있다.

3.3 액정의 강유전효과

강유전성 액정(FLC:ferroelectric liquid crystal)은 카이랄 스펙틱 C(chiral smectic C (Sc*))액정으로서 자발분극을 나타내는 스펙틱 액 정재료에 속한다. 이 강유전성 액정에서 전계인가 시에 나타나는 고 광속 스위칭현상이나 메모리현상 등의 제반 전기광학현상을 강유전성 전기광학효과라 한다. 이러한 강유전성효과는, 전계 무인가 시 초기분자배열의 차이에 따라 비메모리(단안정성)형과 메모리(쌍안정성)형으로 분류되며, 대용량 디스플레이나 메모리형 디스플레이, 고속 광샷타, 광변조디바이스 등의 응용연구가 진행되고 있다. 그림 3.2는 강유전성 액정의 전기광학효과의 원리를 나타낸 것이다.

(1) 비메모리(단안정성)형

평행배향처리 후 라빙(robing)을 행한 기판사이에 Sc*액정을 헬리컬 피치 z에 비해 상당히 두껍게 샌드위치 형태로 액정셀을 제작한다. 이 후막 Sc*액정셀의 전계 무인가 시 초기분자배열은, 전극기판면을 지면과 같다고 하면, 그림 3.2의 (a)로 나타낼 수 있다. 즉 액정 층의 법선방향에 대하여 각 θ로 경사 배열된 액정분자로 되어 있는 각각의 스멕틱 층이 전극기판면에 대해 수직으로 배열하며, 헬리컬 축은 이 전극기판 면에 평행이고 스멕틱 층에는 수직인 방향을 따르게 된다. 따라서 층의 법선과 액정분자 장축을 포함하는 면에 수직인 방향으로 존재하는 영구쌍극자능률에 의한 자발분극의 방향은 층에서 층으로 헬리컬 축에 따라 회전하며 액정셀 전체로서는 서로 상쇄되어 자발분극이 나타나지 않는다(그림3.2 (a)). 그러나 액정셀을 구성하는 각각의 스멕틱층 내에서는 영구쌍극자능률이 일정방향으로 배열되어

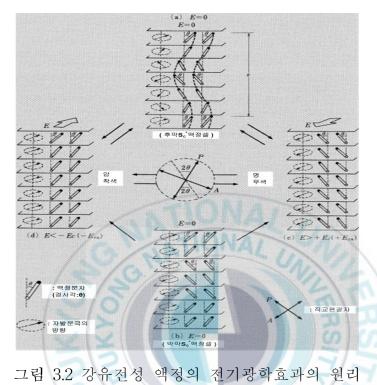
있으므로 유한의 자발분극이 나타난다. 이와 같은 후막 S_c^* 액정셀에 직류전계를 인가하면 자발분극 P_s 와 전계 E의 상호작용력 $P_s \cdot E$ 로써 전계의 증가에 따라 헬리컬 피치 Z가 늘어나게 되며 최종적으로는 항전계 E_c 이상의 전계 $(E \geq \pm E_c)$ 에서 Z가 무한대로 되어 헬리컬 구조가 소멸된다. 소멸된 액정셀의 분자배열상태는 스멕틱 C의 분자배열구조에 해당하며 그림 3.2 (c) 또는 (d)로 나타낼 수 있다. 이와 같이 자발분극의 배열방향은 인가전계와 같은 방양이므로 인가전계의 정부(+,-) 극성의 절환으로 액정분자의 경사각을 전극면내에서 스멕틱증의 법선에 대해 $\pm \theta$ 의 각을 스위칭할 수 있다. 이상에서 설명한비교적 두꺼운 강유전성 S_c^* 액정셀에서는 헬리컬 구조가 소멸된 그림 3.2 (c) 및 (d)의 분자배열상태는 전계를 제거하면 다시 헬리컬 구조 (a)로 돌아오므로 메모리 디바이스로는 이용할 수 없다. 즉 전계무인가(E=0) 시에 가장 안정한 분자배열상태는 그림 3.2 (a)의 단 한가지뿐이며 이것이 단안정성형에서의 비메모리형이라고 하는 이유이다.

(2) 메모리(쌍안정성)형

표면처리배향, 자계인가배향, 전계인가배향, 에피텍셜배향 등의 적절한 배향제어를 행한 전극기판 사이에 강유전성 S_c^* 액정을 헬리컬 피치 z에 비해 상당히 얇게 샌드위치 형태로 액정셀을 제작한다. 이박막 S_c^* 액정에서 전계 무인가(E=0) 시의 초기분자배열 상태는 계면 배향력에 의해 그림 3.2 (b)와 같이 헬리컬 구조가 소멸된 스펙틱 C구조에 해당하는 상태가 된다. 이러한 분자배열 상태에서는 지면과 동일한 면인 전극기판면에 수직으로 배열된 각 스펙틱 층은 이 층의 법선에 대하여 각 $+\theta$ 또는 $-\theta$ 로 일제히 경사 배열된 액정분자로 된

다. 따라서 액정셀 전체로서의 분자배열상태는, 일반적으로 완전히는 동일한 상태가 아니지만, 헬리컬 구조가 소멸되어 있으므로 전체의액정분자는 전극기판면에 평행배열을 하게 된다. 그러므로 각 스멕틱층의 자발분극 배열방향은 지면에 대하여 표면방향 또는 그 반대방향을 지향한다. 이러한 분자배열상태(그림 3.2 (b))의 박막 S_c^* 액정셀에 일정값의 전계 E_{th} 를 초과하는 직류전계 E를 인가하면 그림 3.2 (c) 또는 (d)와 같이 자발분극 P_s 와 전계 E의 상호작용력 $P_s \cdot E$ 에의해 액정셀 전 영역에 걸쳐 P_s 의 배열방향이 전계 E의 극성과 동일한 방향으로 일제히 배열한다. 따라서 후막 S_c^* 액정셀의 경우와 마찬가지로 인가전계의 방향절환으로 액정분자의 경사각을 스멕틱층

그러나 박막 S_c^* 액정셀의 경우에는 후막 S_c^* 액정셀과는 달리, 전계를 0으로 하여도 그림 3.2 (c) 또는 (d)의 상태를 그대로 유지하여기억된다. 즉 한번 전계를 인가한 후 전계 무인가(E=0) 경우의 안정한 분자배열상태는 자발분극의 배향방향이 일제히 지향한 그림 3.2의(c) 또는 (d)의 양쪽이 되며, 이러한 2가지 분자배열상태의 에너지는기본적으로 동등하다. 따라서 박막 S_c^* 액정셀의 FLC 전기광학효과는 메모리형으로서 쌍안정성이라고 한다.



그님 3.2 강규선성 액성의 선기광막요파의 원디

Fig. 3.2 the priciple of photo-electric effects for ferroelectric liquid crystal.

3.4 고분자 액정

현재까지 실용화되어 있는 액정의 대부분은 저분자액정이다. 그러나 고분자 중에서도 액정성을 나타내는 물질이 개발되어 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[6~12]. 이 고분자액정(LCP: liquid crystalline polymer)은 고분자 골격과 강직한 핵정형성요소 (mesogen: 이하 메소겐 기라 함)의 결합형식에 따라 그림 3.3과 같은 형식으로 분류된다.

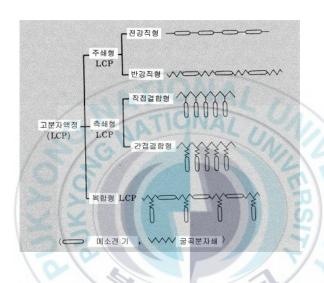


그림 3.3 고분자액정의 분자구조에 의한 분류

Fig. 3.3 classification by molecular structure of liquid crystalline polymer.

메소겐 기가 고분자 골격 중에 존재하는 주쇄형 LCP는 메소겐 기들이 직접 결합되어 있는 전강직형과 굴곡분자쇄를 매개로 하여 메소겐 기가 결합되어 있는 반강직형으로 분류된다. 한편 메소겐 기가

고분자 측면에 결합되어 있는 측쇄형 LCP는, 메소겐 기가 고분자골 격의 측면에 직접 결합되어 있는 직접결합형과 굴곡분자쇄를 매개로 하여 결합되어 있는 간접결합형으로 분류된다. 복합형 LCP는 주쇄형 LCP의 굴곡분자쇄나 메소겐 기의 측면에 메소겐 기가 결합되어 있는 분자구조를 가지고 있다. 고분자액정에서도 저분자액정과 마찬가지로 승온이나 강온의 온도변화과정에서 결정성을 형성하는 서모트로픽(thermotrpic: 열용융형) 고분자액정과 용매를 가하여 용액화 함으로써 액정성을 형성하는 리오트로픽(lyotrpic: 용액형) 고분자액정 이 존재한다. 고분자액정이 나타내는 액정상도 저분자액정과 마찬가지로 네마틱(N), 스멕틱(S), 코레스테릭(Ch), 디코틱(D)과 같은 형식으로 분류되며, 각각의 액정상에 고유한 성상과 분자구조를 나타낸다.

고분자액정의 응용으로서 주쇄형 LCP는 분자구조와 분자배열구조에 기초를 둔 고강도, 고탄성률, 고내열성 등을 발휘할 수 있는 고성능 고분자재료의 개발(예:고강도 섬유, 고강도 성형품 등)이 주류를이루고 있으며, 측쇄의 메소겐 기가 저분자액정과 유사한 거동을 나타내는 측쇄형 LCP는 저분자액정의 전기광학 효과와 우수한 성형가공성을 갖춘 고기능성 고분자재료(예:기억매체나 메모리 소자등)의 개발이 주류를 이루고 있다.

제 4 장 주쇄형 서모트로픽 고분자액정 BB-3(1-methyl)의 유전특성

4.1 BB-n 폴리에스테르

BB-n 폴리에스테르는 전형적인 서모트로픽 주쇄형 고분자액정으로서 p,p- bibenzoic acid의 dimethyl ester와 탄소수 n의 diol과의 용용에스테르 교환숙중합체(交換宿重合体)이며, BB-n의 n은 굴곡쇄에해당하는 알킬(alkyl)쇄의 쇄장(鎖長)의 수를 나타낸다. 또한 BB-n은일반적으로 스멕틱상을 취한다. 이 굴곡쇄에 메칠(methyl)기를 도입하여 부재탄소(不齋炭素)를 갖게 하면, 저분자 강유전성 액정에서 특징적인 카이랄 스멕틱(chiral smectic) 상을 취하게 된다. 카이랄 스멕틱상은 강유전성을 갖는 것으로 알려져 있다.

자발분극을 갖는 강유전성 고분자액정은 전계에 의해 분자의 배열 방향이 협동적으로 변화하고, 그 결과 광학적 성질이 현저하게 변화 하는 특성을 갖고 있으며 디스플레이 표시소자로서의 응용 등 신소 재의 개발이 기대되고 있다.

그림 4.1은 BB-n 폴리에스테르의 분자구조를 나타낸다.

$$- \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \end{bmatrix} C00 - (CH_2) n - 0 \end{bmatrix}_m$$

(a) BB-n



(b) BB-n(i-methyl)

그림 4.1 BB-n 폴리에스테르의 분자구조

Fig. 4.1 molecular structures of BB-n polyester.

4.2 측정시료의 분자구조 및 각 상의 현미경 관측형상

본 연구의 유전특성실험에 사용한 고분자액정시료는 BB-3(1-met hyl)로서 반강직 고분자액정에 해당된다. 그 분자구조는 그림 4.2와 같이 메소겐 기 주쇄의 굴곡부 첫 번째 탄소에 메칠기가 도입되어 부재탄소를 갖는 구조를 취하고 있다. 이 물질은 180 ℃이상의 용융상태로부터 냉각시켜 가면 글라스화 되지만, 냉각의 방식에 의해 스멕틱상 그대로 동결된 액정글라스와 무정형상 그대로 동결된 액체글라스라고 하는, 성질이 다른 2 가지의 고체상태를 얻을 수 있다는 특징이 있다.

이러한 2가지의 물질은 고체의 색, 유전 스펙트럼, 글라스전이 온도 등이 다른 성질을 갖고 있다. BB-3(1-methyl)은 분자의 집합상태가 등방적인 용융상태로부터 냉각시켜 가면 150 ℃ 부근에서 스멕틱상의 액정상으로 상전이를 이행한다. 더욱 냉각시켜 가면 이 액체는 유동성을 잃고 스멕틱상 그대로 글라스상태로 된다. 이것을 액정글라스라고 한다. 또한 용융상태로부터 실온까지 순간적으로 단번에 급냉시키면 무정형 액체가 그대로 동결되어 글라스화 된다. 이것을 액체글라스라 하며 급냉은 순간적으로 30 ℃/초의 속도로 행한다. 액정글라스는 백색의 고체이며 액체글라스는 무색투명한 고체이다.

그림 4.2는 온도변화에 따른 BB-3(1-Me)의 분자상태를 나타낸 것이다. 액정글라스에서는 액정상의 분자배열로 동결되어 있으며 온도상승과 함께 글라스 전이점 근방에서 유동성을 갖고 T'에서 액정상을 형성한다. 이에 대해 액체 글라스에서는 분자가 등방적으로 배향하여 T'에서 글라스 상태가 녹아 유동성을 갖고 액정상을 형성한다. 본 연구에서는 이상의 액정상태의 형상을 보기 위하여 편광현미경을 통한 관찰을 행하였다. 이 현미경 관찰은 온조내에 시료(유리접시에넣음)를 넣고 온도를 상승시켜 가면서 행하였다. 그림 4.3 ~ 그림 4.6 은 글라스상, 액정상 및 용융상태의 무정형상을 200배의 편광현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 4.3은 액정글라스 상태이며 그림 4.4는 액체그라스 상태를 나타낸 것이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 액정글라스는 결정 형상이 보이며 액체글라스는 무색의 고체로서그 상태를 확실히 구분할 수 있다. 그림 4.5는 온도 상승 시 글라스전이점근방(전이점보다 낮음)에서 액체글라스를 촬영한 것으로서 액정상이 형성되기 시작함을 알 수 있다.

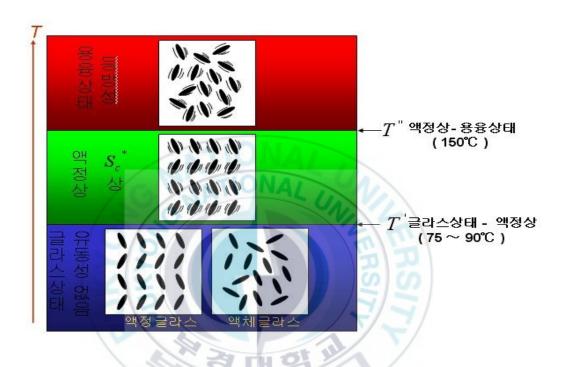


그림 4.2 BB-3(1-methyl)의 온도에 따른 분자상태

Fig. 4.2 mloecular states of BB-3(1-methyl) according to temperature variation.

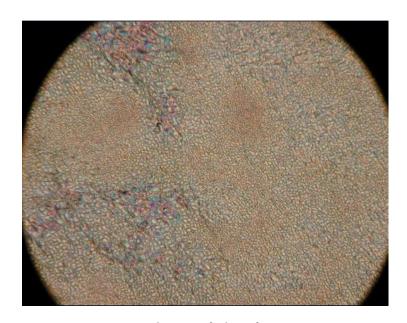


그림 4.3 액정글라스 Fig. 4.3 liquid crystal glass



4.4 액체글라스 Fig. 4.4 liquid glass

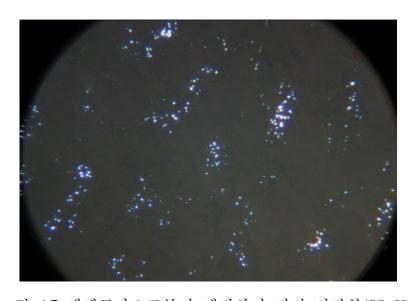


그림 4.5 액체글라스로부터 액정상이 되기 시작함(92 ℃)
Fig. 4.5 beginning of liquid crystal phase formation from liquid glass(92 ℃)



그림 4.6 글라스 전이점 근방에서의 액정상태(약 94 ℃) Fig. 4.6 state of liquid crystal near glass tramsition point (ca. 94 ℃)

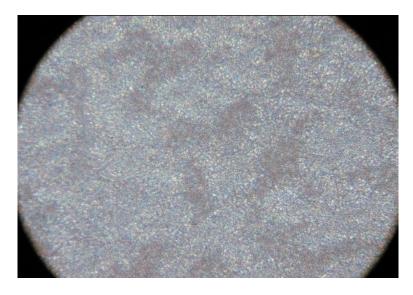


그림 4.7 글라스 전이점이상에서의 액정상태(약 100 ℃) Fig. 4.7 state of liquid crystal above glass tramsition point (ca. 100 ℃)

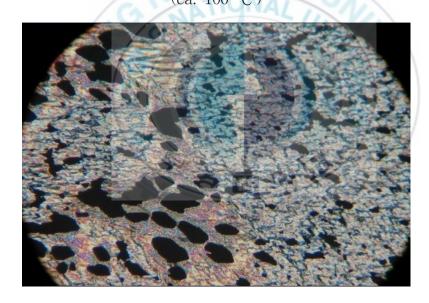


그림 4.8 융점 근방에서 액정이 용융하기 시작함(148 ℃)
Fig. 4.8 melt-beginning of liquid crystal near melting point
(148 ℃)

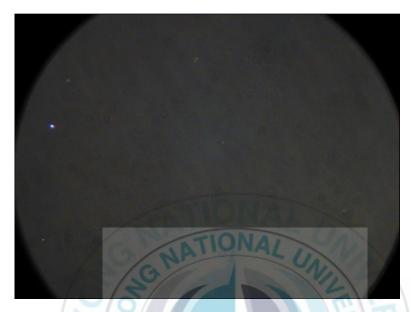


그림 4.9 액정의 용융상태(155 ℃)

Fig. 4.9 melting state of liquid crystal(155 $^{\circ}$ C)

그림 4.6은 글라스 전이점 근방에서 액체글라스를 촬영한 것으로서 액정상이 거의 완성되어 있음을 알 수 있다. 그림 4.7은 그라스전이점이상에서의 액정상을 나타낸 것으로서 액정글라스의 경우와액체글라스의 경우가 거의 동일한 형상을 나타낸다. 그림 4.8은 융점근방에서의 액정 사진으로서 액정상이 용융하기 시작함을 알 수 있다. 그림 4.9는 융점이상에서 액정상이 완전히 용융한 것으로 액체글라스의 형상과 거의 같음을 알 수 있다.

4.3 측정시료 셀 및 측정방법

고체 시료를 입경 10 μ m의 글라스 비즈스페이서 와 함께 글라스 전극 기판에 그림 4.10과 같이 샌드위치 상태로 넣어 가열, 용융시켜 급냉시킨 후 에폭시계 수지접착제로 봉인하고 전극 리드선을 은페이 스트로 접합하여 시료셀을 제작하였다.

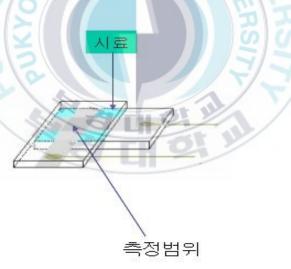


그림 4.10 액정 시료셀 Fig. 4.10 specimen cell

실험은 분자운동에 관한 정보를 얻기 위하여 복소유전율을 측정하였다. 복소유전율의 온도분산 측정은 온도범위 30 ℃로부터 200 ℃ 까지 승온 시켜가면서 주파수 10 kHz로 측정하였다.

온도조절에는 META-FP90(Seavergna 사)를 사용하였으며 유전율 측정 에는 4284A(Hewlett packard 사)를 사용하였다. 주파수분산 측 정은 60 ℃에서 150 ℃까지 5 ℃간격으로 행하였으며 글라스상태에 서 융점의 상전이 온도까지는 1 ℃간격으로 보다 상세하게 측정하였다.

측정주파수 범위는 1 Hz로부터 1 MHz로 하였다. 유전주파수분산 측정에는 4284A(Hewlett packard 사) 외에 R9211CFFT Servo Analyzer(Advantest 사)를 사용하였다.

4.4 측정결과 및 검토

유전율의 측정은 측정장치(4284A, 4285A) 모두 정전용량(c') 및 유전손실계수($\tan\delta$)의 측정에 의해 이루어지므로, 이들을 복소유전율로 변환하여야 한다. 시료의 전극면적 A 및 두께 t에 대하여 복소유전율 ϵ 과 복소정전용량 C의 관계는 다음 식으로 주어진다.

$$\epsilon = \frac{t}{A}C\tag{4.1}$$

한편 복소정전용량 C 및 유전손실계수 $tan\delta$ 는 다음 식으로 표현할수 있다.

$$C = C' - jC''$$
, $\tan \delta = \frac{C''}{C'}$ (4.2)

여기서 일반적으로 정전용량이라 함은 C'를 말한다. 따라서 복소

유전율 ϵ 은 식 (4.1) 및 식 (4.2)에 의하여 식 (4.3) 및 식 (4.4)로 변환할 수 있다.

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''
= \frac{t}{A} (C' - jC'')$$
(4.3)

$$\epsilon^{'} = \frac{t}{A}C^{'}, \epsilon^{''} = \frac{t}{A}C^{'}\tan\delta$$
 (4.4)

그림 4.11은 액정글라스 및 액체글라스 시료의 유전온도분산 측정 결과를 나타낸 것으로서 실선은 액정글라스, 파선은 액체글라스의 경 우를 나타낸 것이다.



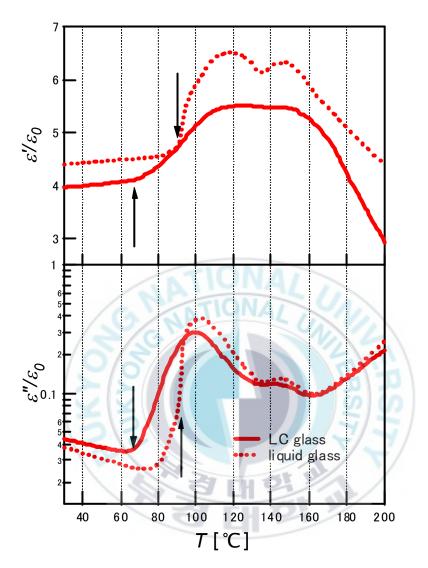


그림 4.11 액정글라스 및 액체글라스의 유전온도분산 결과 Fig. results of temperature dispersion for liquid crystal glass and liquid glass

그림에서 알 수 있는 바와 같이 액정글라스의 경우에는 70 ℃근 방에서부터 유전율의 실수부가 서서히 증가하여 105 ℃에서 거의 포화상태에 이르며 150 ℃근방에서 급격히 감소하고 있다. 허수부는 약 95 ℃에서 큰 피크, 145 ℃ 근방에서 작은 피크를 나타낸 후 다시 급증현상을 보이고 있다. 반면에 액체글라스의 경우에는 실수부가 92 ℃근방에서 급증하여 약 117 ℃ 및 147 ℃에서 2개의 피크를 나타낸 후 다시 급감함을 알 수 있다. 또한 허수부는 약 103 ℃에서 큰 피크, 147 ℃에서 작은 피크를 나타낸 후 다시 급증한다.

이상의 결과로부터 유전율의 허수부에 있어서 액정글라스의 95 ℃ 및 허수부의 103 ℃의 피크는 글라스 전이와 관련이 있다. 이상 의 측정결과로부터 글라스전이온도는 액정글라스의 경우가 약 70 ℃, 액체글라스의 경우가 약 92 ℃로 볼 수 있다.

일반적으로 고분자 액정물질에 있어서 글라스전이온도 이하에서는 주쇄의 운동이 동결되며 그 유전율은 에스터기의 국부적 운동에 의존하므로[2, 3, 5, 6, 7] 그 유전율이 비교적 작다. 반면에 글라스전이온도이상에서는 분자의 운동은 유동성이 증가하여 세그멘트 모드에의한 주쇄의 운동에 의존하므로 그 유전율의 실수부가 증가하게 된다. 이러한 유전율 실수부의 증가는 분자의 유동성이 클수록 전계방향의 쌍극자배향이 용이하므로 더욱 크게 된다. 실험결과로부터 전측정온도 범위에 걸쳐 액체글라스의 유전율의 실수부가 크다는 사실은 액정글라스의 경우보다 액체글라스의 경우가 에스테르 기의 국부적 운동에 대한 구속력이 작은 것으로 사료된다. 그러나 액체글라스는 글라스전이온도 이하에서 액정글라스보다 주쇄가 등방적으로 더

욱 강하게 동결되어 글라스전이 온도가 높고 유전율의 증가가 높은 온도에서 시작된다고 할 수 있다.

글라스전이 온도 이상에서는 글라스상태가 유동성이 풍부한 액정상이 되므로 유전율의 실수부가 크다. 실험결과에서 액정글라스 및액체글라스의 유전율 실수부가 글라스전이 온도 이하의 경우보다 큰것은 액정상의 풍부한 유동성에 의해 주쇄의 전계방향 쌍극자 배향정도가 크기 때문이다. 그러나 액정상의 온도 범위에서 액체글라스의경우 2 개의 피크현상은 에스테르 기의 국부적 운동이 액정글라스의경우보다 불안정하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 액정글라스의경우보다 불안정하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 액정글라스의경우는 에스테르 기가 결정에 비교적 강하게 구속되어 그 운동이 안정적이나 액체글라스의 경우는 에스테르기에 대한 구속력이 비교적 약하므로 그 운동이 불안정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 허수부에 있어서 147 ℃의 피크현상은 에스테르기의 국부적 운동에 의한 유전완화로볼 수 있다. 이 국부적 운동에 의한 완화현상은 액정글라스의 경우에도 나타나지만(145 ℃ 피크) 그 정도는 아주 약한 정도이다.

한편 약 148 ℃의 고온 측에 있어서 유전율 실수부의 급감현상은 액정상으로 부터 무정형상으로의 상전이현상을 반영한다. 즉 이 무정형상은 등방성 액체로서 용융상태를 나타내며 상전이온도가 약 145 ℃임을 의미한다. 이러한 고온의 무정형상태에서는 분자가 랜덤한 방향으로 배열되어 있으며 전계에너지보다 열적 에너지가 크므로 쌍극자가 전계방향으로 배향하기 어렵게 되며 유전율의 실수부가 작아진다. 한편 이러한 용융상태에서는 불순물 이온의 운동도 활발해지므로 도전율이 증가하며 유전율의 허수부도 증가한다.

이상에서 알 수 있는 바와 같이 글라스 전이현상에 있어서 액정글라스와 액체글라스에 차이가 있으므로 글라스전이점 근방에서의 특성을 더욱 상세히 고찰하기 위하여 주파수분산 특성을 분석하였다. 그림 4.12는 액정글라스 시료에 대한 주파수분산 특성을 나타낸 것이며 그림 4.13은 액체글라스 시료에 대한 주파수분산 특성을 나타낸 것이다. 그림 4.12와 그림4.13의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 유전율의 실수부에 있어서 액정글라스의 경우는 70 ℃에서 90 ℃ 사이의 변화가 비교적 완만한 증가를 보이고 있으나 액체글라스의 경우는 85 ℃에서 90 ℃사이의 변화가 급격한 증가로 나타나 있어 그림 4.11의 온도분산의 결과와 일치함을 알 수 있다. 이 주파수 분산특성을 자세히 분석하기 위하여 식 4.5와 같은 Havriliac-Negami[13]의 경험식을 사용하여 실제의 주파수분산 데이터에 커브피팅을 행하였다.

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta \epsilon}{\left\{1 + (j\omega \tau)^{\beta}\right\}^{\alpha}} \tag{4.5}$$

여기서 ϵ_{∞} 은 순간유전율, $\Delta\epsilon$ 은 유전완화 강도, ω 는 각 주파수, β 는 완화시간폭 지수이며, α 는 선형지수로서 일반적으로 1을 나타낸다. 또 τ 는 완화시간을 나타내는 파라미터로서 완화주파수 f_m 에 대하여 식 4.6의 관계가 성립한다.

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} \tag{4.6}$$

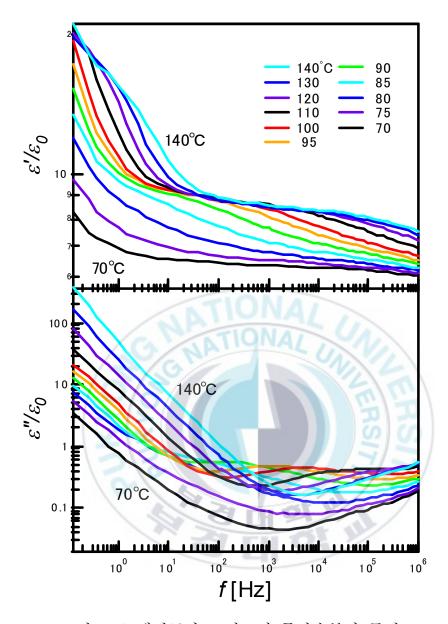


그림 4.12 액정글라스 시료의 주파수분산 특성

Fig. 4.12 frequency dispersion of lquid crystal glass sample

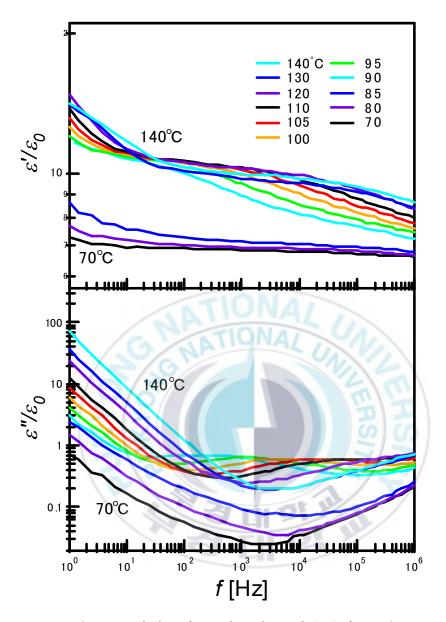


그림 4.13 액체글라스 시료의 주파수분산 특성

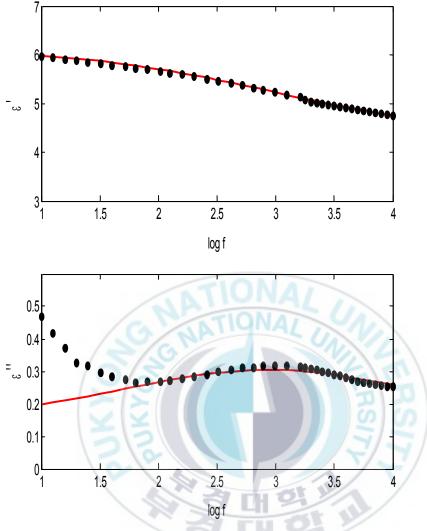
Fig. 4.13 frequency dispersion of liquid glass sample

그림 4.14 및 그림 4.15는 95 ℃에 있어서 각각 액정글라스 및 액체글라스 시료의 주파수분산 특성에 대한 커브피팅 결과를 예로서나타낸 것이다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 유전율의 실수부는 전주파수범위에 걸쳐 실측치와 피팅결과(실선)가 잘 일치하고 있으며허수부는 저주파영역에서 실측치가 피팅 결과보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다. 이와 같은 허수부의 불일치는 불순물 이온 등에 의한직류전도의 영향 때문이다. 액정글라스 및 액체그라스의 차이는 액체글라스의 경우가 액정글라스의 경우 보다 유전율 실수부의 크기가크다는 점이다. 이와 같은 사실은 온도분산 특성에서도 분석한바와같이 액체글라스의 경우가 분자내의 에스테르기에 대한 구속력이 약하므로 에스테르기가 갖는 쌍극자의 배향이 용이하여 실수부의 크기가 크다고 생각할 수 있다.

본 연구에서는 파라미터 $\Delta \epsilon$, f_m 및 β 에 대한 온도변화에 주목하기로 한다. 그림 4.15는 온도변화에 대하여 유전완화강도 $\Delta \epsilon$ 및 완화주파수 f_m 을 도시한 것이다 . 유전완화강도 $\Delta \epsilon$ 은 액정글라스의 경우 85 $^\circ$ C 이상에서 약 3, 액체글라스의 경우 약 90 $^\circ$ C 이상에서약 4.9 정도로서 거의 일정한 값을 나타내고 있으며, 분자내의 에스테르기에 대한 구속력의 정도가 영향을 미쳐 액체글라스의 경우가더 큰 값을 나타내고 있다. 유전완화주파수 f_m 은 분자운동의 용이성을 나타내는 파라미터로서 이 주파수가 클수록 분자의 운동이 빠름을 의미한다. 이 f_m 은 85 $^\circ$ C $^\circ$ 88 $^\circ$ C의 온도범위에서 액정글라스의경우가 액체글라스의 경우보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다.

이와 같은 사실은 글라스전이온도가 액정글라스의 경우 약 70 ℃ 로서 이미 주쇄의 운동이 시작되어 액정상의 형성이 시작되고 있는 상태이며, 반면에 액체글라스의 경우는 주쇄의 운동이 아직 동결되어 있는 상태 때문이라고 생각할 수 있다.





4.14 액정글라스 시료의 주파수분산 데이터(95 ℃)에 대한 커브피팅 결과(실선)

Fig. 4.14 curve-fitting result(solid line) for frequency dispersion data (at 95 $^{\circ}\mathrm{C}$) of liquid crystal glass sample

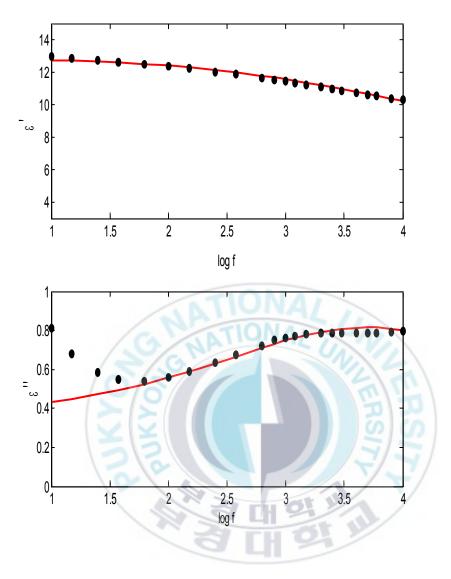


그림 4.15 액체글라스 시료의 주파수분산 데이터(95 °C)에 대한 커브피팅 결과(실선)

Fig. 4.15 curve-fitting result(solid line) for frequency dispersion data (95~%) of liquid glass sample

90 $\mathbb C$ 이상에서는 액정글라스 및 액체글라스 모두 f_m 이 거의 동일하며 100 $\mathbb C$ 이상에서 포화현상을 보인다. 이상의 사실로부터 액정글라스의 경우는 글라스전이온도 70 $\mathbb C$ 에서 주쇄의 운동과 함께 액정상의 형성이 서서히 진행되어 약 90 $\mathbb C$ 근방에서 액정상의 형성이완료되며, 액체글라스의 경우는 글라스전이온도 92 $\mathbb C$ 이하에서는 주쇄의 운동이 거의 동결되어 있으나 92 $\mathbb C$ 근방에서 빠른 주쇄의 운동과 함께 액정상의 형성이 빠르게 진행되는 것이라 할 수 있다. 이와같이 액정상의 형성이 완료되어 더욱 온도가 상승되면 열적 에너지에 의한 쌍극자배향의 방해 때문에 f_m 의 증가가 둔화되는 것으로볼 수 있다.

그림 4.17은 파라미터 β 의 온도 변화를 도시한 것이다. 완화시간 폭을 나타내는 β 는 주파수분산 특성에서, 이 값이 클수록 유전율 허수부의 피크폭이 좁아진다. 또한 이 값은 분자내 및 분자간의 상호 작용이 클수록 작아지는 경향이 있다. 그림 4.17에서 알 수 있는 바와 같이 액체글라스의 경우가 액정글라스의 경우보다 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 앞서 고찰한 바와 같이 액정글라스에 비해 액체글라스의 경우가 분자내의 구속력 즉, 에스테르기에 대한 구속력이 약하기 때문으로 생각되며 글라스전이온도 이상에서의 분자간의 상호 작용 즉, 주쇄에 대한 상호작용은 거의 같을 것으로 생각된다. 이 β 의 값은 온도가 높을수록 분자내 및 분자간의 상호작용이 약해지므로 커지게 된다.

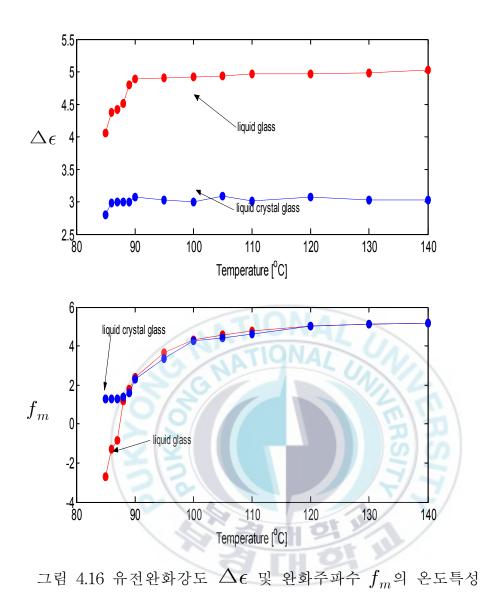


Fig. 4.16 temperature properties of dieelectric relaxation strength $\Delta\epsilon$ and relaxation frequency f_m

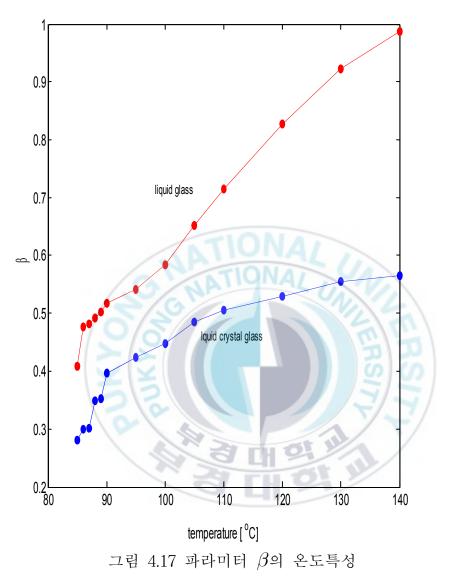


Fig. 4.17 Temperature characteristics of parameter β

제 5 장 결론

본 연구에서는 서모트로픽 주쇄형 고분자액정 BB-3(1-methyl)에 대하여 편광현미경 관찰을 행함으로써 온도변화에 따른 상의 변화를 조사한 결과 액정글라스 및 액체글라스의 글라스전이현상이 다름을 확인하였다. 이러한 상전이 현상을 더욱 자세히 분석하기 위하여 온도변화에 따른 유전온도분산 측정과 유전주파수분산 측정을 행하였다. 주파수분산 데이터에 대한 분석방법으로서 커브피팅법을 이용하였다. 이상의 현미경 관찰과 유전실험에 대한 결과 및 결론은 다음과 같다.

[1] 편광현미경 관찰

- 1) 액정글라스의 글라스전이 현상은 글라스전이 온도에서 동결되어 있던 액정분자가 서서히 유동성을 갖고 액정상으로 전이하지만, 액체글라스의 글라스전이 현상은 등방성 무정형상에서 액정상으로 전이하며 글라스전이 온도가 높고 액정상으로의 전이 완료가 빨리진행됨을 확인하였다.
- 2) 액정상에서 무정형상으로의 상전이는 이상의 액정글라스 및 액체글라스 모두 약 148 ℃에서 시작되어 150 ℃이상에서 완료됨을 확인하였다.

[2] 유전 실험

- (1) 유전 온도분산
- 1) 온도분산 측정결과에서, 온도증가에 따른 유전율 실수부의 증가는, 액정글라스에서는 약 70 ℃에서 시작되며 액체글라스의 경우는 약 92 ℃에서 시작된다. 이와 같은 사실은 이러한 유전율 실수부의

증가온도가 액정글라스 및 액체글라스의 글라스전이 온도임을 의미 한다.

- 2) 유전율 실수부의 증가는 액정글라스 및 액체글라스 모두 약 105 ℃ 근방에서 종료되어 최대값에 이르게 된다. 이것은 액정글라스 및 액체글라스 모두 글라스상태에서 액정상으로의 상전이가 거의 동일 온도에서 완료됨을 의미한다.
- 3) 전 측정온도 범위에서 액체글라스의 경우가 액정글라스의 경우보다 유전율 실수부가 큰 값으로 나타났다. 이것은 액체글라스의 경우가 분자내의 굴곡부 즉 에스테르기에 대한 구속력이 약하기 때문인 것으로 생각된다.
- 3) 약 150 ℃이상의 온도에서, 액정글라스 및 액체글라스의 유전 율 실수부에 급감현상이 나타났다. 이것은 액정상에서 무정형 용융상 태에로의 상전이 현상을 나타내며 이 상전이온도가 약 150 ℃임을 의미한다.
 - (2) 유전 주파수분산
- 1) 유전완화강도 $\Delta \epsilon$ 은 액정글라스의 경우 86 $^{\circ}$ 이상에서 약 3, 액체글라스의 경우 약 90 $^{\circ}$ 이상에서 약 4.9 정도로서 거의 일정한 값을 나타낸다.
- 2) 유전완화주파수 f_m 은 88 $^{\circ}$ 이하의 온도에서 액체글라스의 경우가 액정글라스의 경우보다 훨씬 작은 값을 나타내고 있다. 이와 같은 사실은 f_m 이 분자내의 굴곡부의 국부적 운동보다는 주쇄의 운동에 크게 의존함을 의미한다.
 - 3) 파라미터 eta는 온도의 증가에 따라 증가현상을 나타내며 액체

글라스의 경우가 액정글라스의 경우보다 큰 값으로 나타났다. 이와 같은 사실은 β 가 분자간의 상호작용력 뿐만 아니라 분자내 굴곡부에 대한 구속력에도 의존함을 의미한다.



[참고문헌]

- [1] Roggero A.: Thermotrpic Liquid Crystal Polymer Blends, Technomic Phlishing Company, vol. 6, pp. 157,1993
- [2] I. Campoy, M.A. Go'mez, C. Marco, J.G. Fatou, "Dielectric study of the main-chain liquid crystal polyesters poly(alkyl terephthaloyl-bis-4-oxy

bezoate)s and poly(alkyl-4,4 diphenoxy terephthalate)s", Polymer, vol. 40, pp.111 ~ 116, 1998.

- [3] J. A. Puertolas, R. Diaz Calleja and L. Oriol, "Thermal, mechanical and dielectric studies of a metallomesogenic polyester", Polymer, vol.36, no.24, pp. 4579 ~ 4585, 1995.
- [4] E. Malmstro, A. Hult, U. W. Gedde, F. Liu and R. H. Boyd, "Relaxation processes in hyperbranched polyesters: influence of thermal groups", Polymer, vol. 38, no. 19, pp. 4873 ~ 4879, 1997.
- [5] Hang Gao and Julie P. Harmon, "Para-substituted polystyrenes: Stress relaxation, creep, dynamic mechanical and dielectric analyses", Thermochinica Acta, vol. 284, vol. 1, pp. 85 ~ 102, 25 July 1996.
- [6] L. L. Burshtein, T. I. Borisova, S. V. Zhukov, N. A. Nikonorova, D. N. Asinovskaya and S. S. Skorokhonodov, "Local intramolecular mobility in linear polyesters simulating the structure of thermotropic polymers", Polymer, vol. 40, no. 7, pp. 1881 ~ 1887, 1999.
- [7] N. Suarez, E. Laredo et al, "Dielectric relaxations and phase transitions in thermotropic polymer liquid crystals: poly(N-ethylene oxide terephtaloyl bis(4-oxybenzoate))s", Polymer, vol. 37, no. 15,

- pp. 3207~ 3213, 1996.
- [8] M. Pizzoli, M. Scandola and G. Ceccorulli, "Molecular motions in polymer-diluent systems: Polystyrene-tritolylphosophate", Euro. Polym. J., vol. 23, no. 11 pp. 843 ~ 846, 1987.
- [9] Peter Avakian, John C. Cburn, Ma가 S. Cnnolly, and B亚무 B. Sauer, "Dynamic mechanical and dielectric relaxation in series of main chain thermotropic liquid crystalline polyesters", Polymer, vol. 37, no. 17, pp. 3843 ~3850, 1996.
- [10] M. A. Gomez, F. Roman, C. Marco, J. del Pino and J. G. Fatou, "Relaxations in poly(tetra methylene terephthaloyl-bis-4-oxybenzoate): effect of substitution in the mesogenic unit and in the flexible spacer", Polyme, vol. 38, no. 21, pp. 5307 ~ 5311, 1997.
- [11] Carlos Marco Rocha, Marian A. Gomez Jose G. Fatou et al, "Investigation of phase transition in main chain liquid crystals: poly[tris(oxymethylethylene) oxycarbonyl-1,4-phenyleneoxy -terephthaloyloxy-1,4-phenylenecarbonyl]", Polymer, vol. 38, no. 7, pp. 1601 ~ 1606, 1997.
- [12] L. -L. Lin and J. -L. Hong, "Semi-rigid thermotrpic polyester containing a rigid, bent spirobicromane moieties- primary characterizations and the thermal behavior", Polyme, vol. 41, no. 2, pp. 4501 ~ 4512, 2000.
- [13] S. Harvriliak and K.Sekine, "A Complex Plane Analysis of α-dispersion in Some Polymer Systems", J. Polym. Sci.-C, Vol. 14, pp. 99-117, 1966
- [14] 鈴木 等: 液晶 弟4章, 共立出版, 1972

감사의 글

오늘이 있기까지 학업 중에 부족한 저에게 많은 분들의 격려와 도움이 논문을 완성할 수 있었던 가장 큰 힘이 되었다고 생각해 봅니다.

아울러 여러 주위 분들의 은혜에 조금이나마 보답하기 위하여 앞으로 최 선을 다하는 모습을 보이겠다는 다짐을 약속하면서 감사의 글을 올립니다.

바쁘신 중에도 본 논문이 완성되기까지 제자의 부족함을 너그러움과 사랑으로 감싸주시고 학문적 가르침과 인격도야는 물론 평소 학업 중에 항상열심히 하라는 용기의 말씀을 아끼지 않으셨던 강대하 지도교수님께 먼저머리 숙여 깊은 존경과 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 본 논문이 완성될 때까지 충고와 격려를 아끼지 않으시며 부족한 논문을 보완할 수 있도록 지도해 주신 홍순일 교수님과, 박한석 교수님께도 감사의 인사를 드립니다.

또한 항상 학자의 자세로 지도해주신 부경대학교 전기공학과의 모든 교 수님들에게도 감사의 마음을 전합니다.

본 학업을 열심히할 수 있도록 배려해주신 모든 분들께 감사드리며 고전 압 및 재료 연구실에서 격려를 아끼지 않고 많은 도움으로 본 논문을 완성 할 수 있도록 도와주신 이영식 선배님과 노일수 선배님, 박정은 선배님, 조 용호 부장님에게 고마움의 마음을 전합니다.

오늘의 제가 있기까지 인생의 바른길로 인도하여 주신 존경하는 아버님, 항상 따뜻한 사랑으로 힘이 되어주신 너그러우신 어머님, 본 학업을 충실히 할 수 있도록 시간을 할애 하여주신 (주)대신이엔씨 허웅 사장님, 항상 격 려를 아끼지 않고 힘이 되어 준 친구 지훈, 한수, 대영, 대원, 길원, 성일 에 게도 고마움을 전하고 이 기쁨을 함께 하고자 합니다.

마지막으로 본 논문이 결실이 되기까지 많은 지원을 베풀어주신 주위의 모든 분들께 다시 한번 감사를 드리며 이 논문의 완성으로 이제는 사회에 대한 또 다른 도전을 준비하고 있는 저를 주위에서 항상 지켜봐 주시고 항상 최선을 다하고 노력하는 모습으로 모든 분들께 보답하고자 합니다.

2008년월이 재 훈 올림