

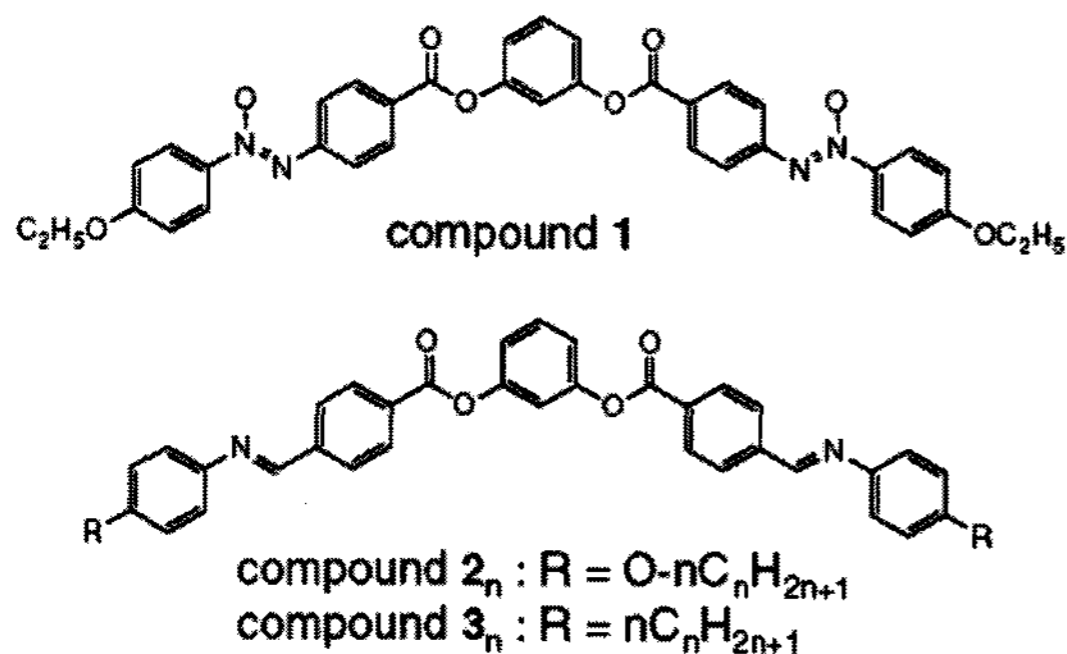
기술특집

# 바나나-형(굽은-핵) 액정

최이준 (금오공과대학교 신소재시스템공학부)

## I. 서론

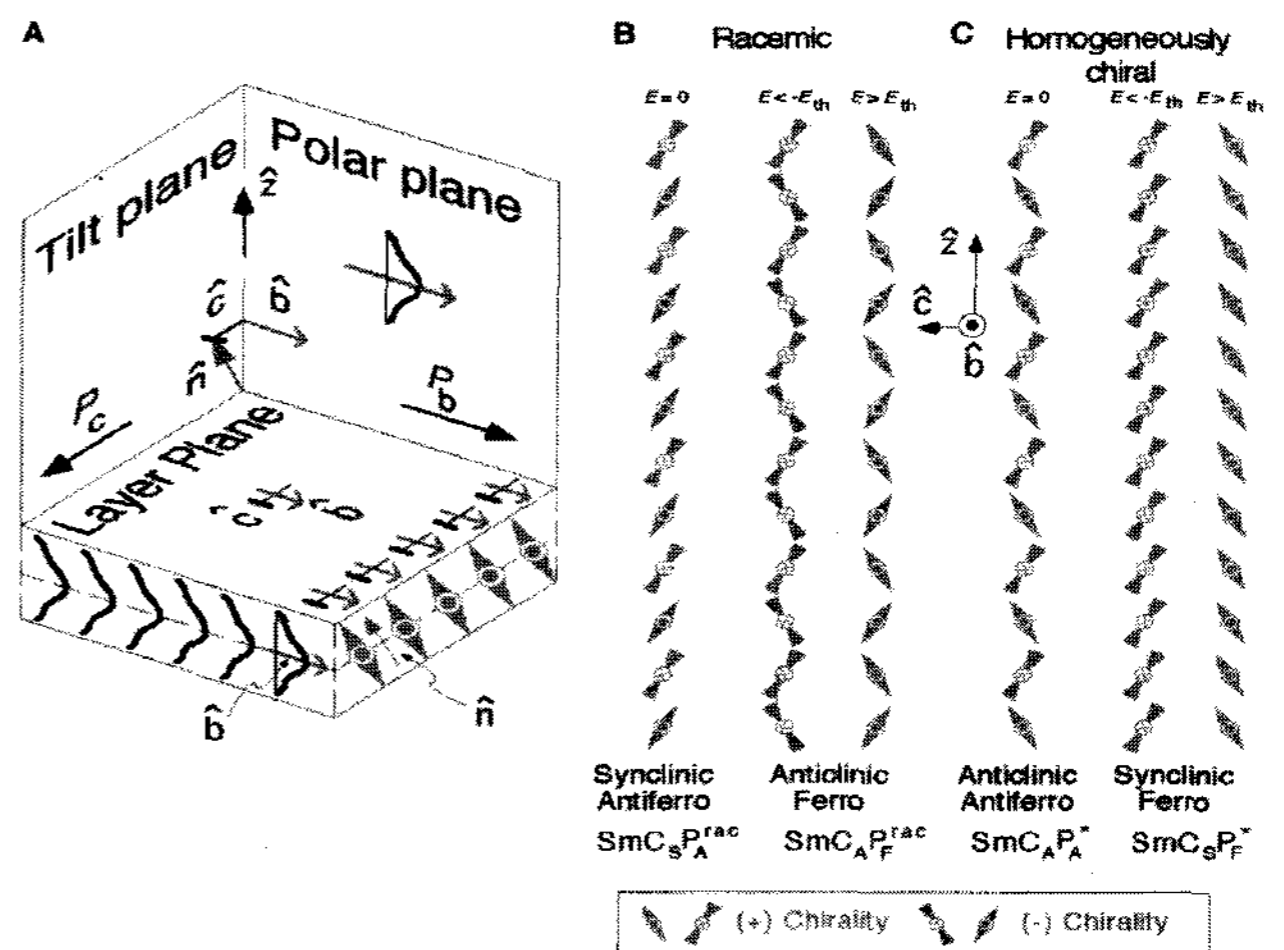
전통적으로 어떤 분자가 액정상을 발현시키기 위해서는 분자가 길이 대 축비(axial ratio 혹은 aspect ratio)가 어느 이상인 선형 막대형 구조를 가져야 한다고 받아들여져 왔으며, 굽은 구조는 액정상을 형성하기에 불리한 구조로 취급되어졌다.<sup>[1]</sup> 따라서 굽은-핵(bent-core) 분자는 polar switching이 발견되기 이전에는 거의 합성되어지지 않았다. 이러한 측면에서 Vorländer<sup>[2,3]</sup>는 이러한 액정분자의 합성 분야에서 가히 선구자<sup>[4,5]</sup>라 할 수 있겠다. 그는 1929년에 몇 가지 굽은-핵 액정을 합성하여 그 메소상의 성질을 보고 하였다. 그 후 한참 뒤인 1991년에 와서 Matsunaga와 공동 연구자<sup>[6-9]</sup>들이 bent-core mesogen의 합성을 리바이벌 한 적이 있었다. 그러나 이러한 분자의 중요성이 참되게 알려지게 된 동기는 역시 [그림 1]에 나타낸 1,3-phenylene bis [4-(4-n-octyloxyphenyliminomethyl) benzoate]로부터 polar switching을 발견한 일이다. 이 이전에는 이미 이론적인 예측과 기합성된 굽은-핵 분자의 존재에도 불구하고, 누구도 이러한 흥미로운 분야에 쉽게 뛰어 들지 못하였다. 한편, Watanabe 교수는 굽은-형 이합체에 관한 연구를 수행하여 오고 있었으므로 해서 이에 대한 중요성을 인식하



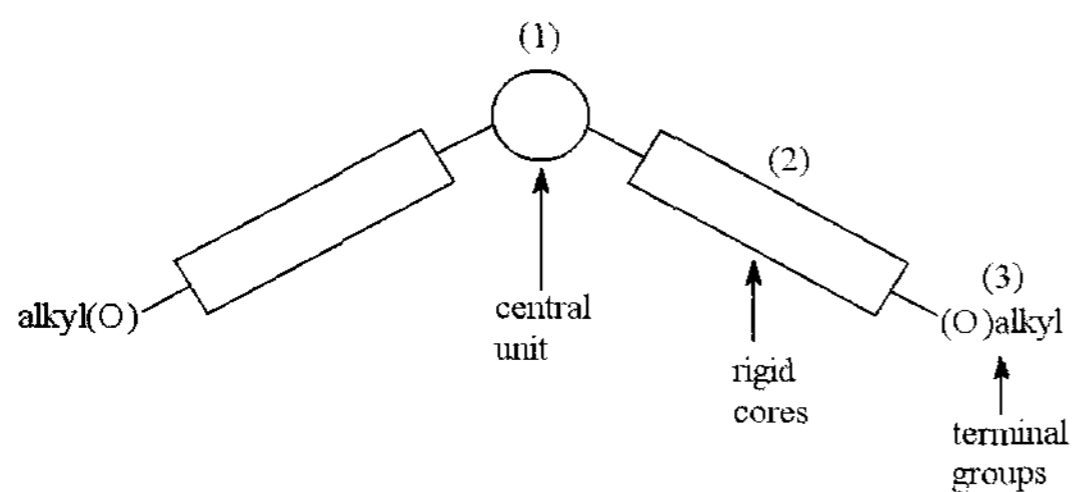
[그림 1] 역사적인 굽은-핵 분자의 구조: (a) Vorländer가 합성한 화합물의 구조식, (b) 최초로 polar switching이 발견된 화합물(P-n-(O)PIMB)의 구조식.

여,<sup>[10]</sup> Matsunaga의 분자들과 동일한 분자들을 합성하여 Takezoe 교수에게 보내게 되었다. 이렇게 하여 굽은-핵 분자의 polar switching이 처음으로 발견되었던 것이었다.<sup>[11]</sup> 이후 Kent에서 개최된 International Liquid Crystal Conference에서 Takezoe 교수가 그 결과를 발표한 이래, 이 주제와 관련하여 10년 사이에 총설을 포함하여 무려 500편 이상의 논문이 출판되었다.<sup>[12-15]</sup>

굽은-핵 분자의 또 다른 중요한 특성은 키랄성이다. 1997년에 Colorado 연구진과 Berlin 연구진이 chirality에 관한 새로운 장을 열었다. Link 등<sup>[16]</sup>은 [그림 2]에 나타낸 바와 같이 스멕틱 층에서 비키랄성 굽은-핵 분자가 기울어짐에 의하여 키랄성이 도입됨을 처음으로 이해하게 되었다. 한편 Berlin 연구진<sup>[17]</sup>과 Sekine 등<sup>[18,19]</sup>도 nontilted phase에서 자발적인 chiral resolution이 있음을 처음으로 이해 하였다.



[그림 2] 바나나-형 분자가 형성하는 경사진 스멕틱(SmC)상의 6가지 초분자 구조: S=synclinc tilt; A=anticlinic tilt; P=polar; A=AFE; F=FE. 두 개의 분자 형태(conformation)가 세 개의 입체적 요소를 갖고 있을 때 최대 가능한 입체이성질체의 수는 2<sup>3</sup>=8이 된다(물론 실제로는 분자 대칭 중심이 존재할 수 있어 이보다 작아진다).



[그림 3]  $C_{2v}$  대칭성을 갖는 굽은-핵 분자의 구조 변환은 일반적으로 (1) 각이 있는 중앙 부분, (2) 선형 강직 막대 부분, (3) 유연한 말단 부분을 포함하고 있다.

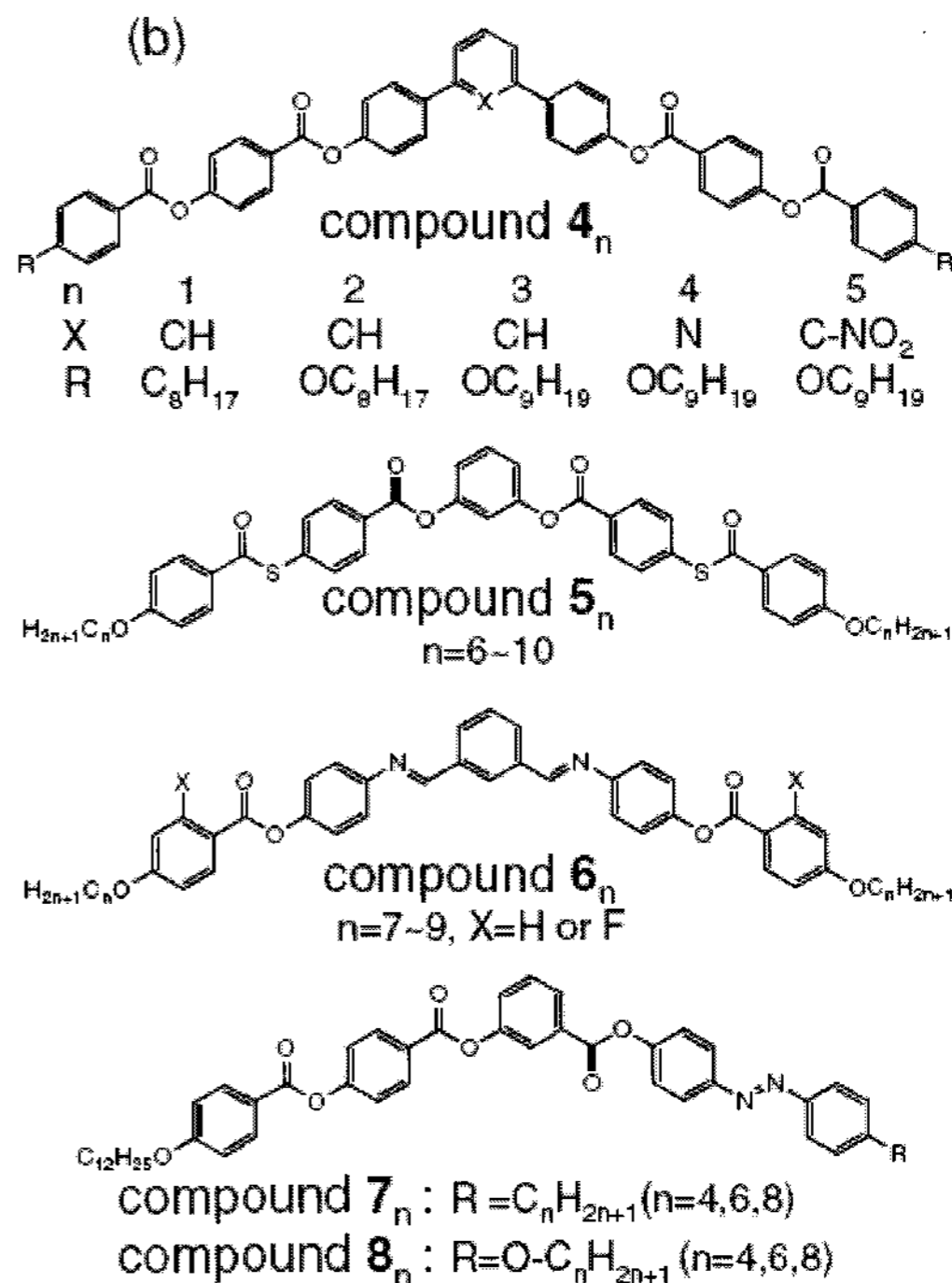
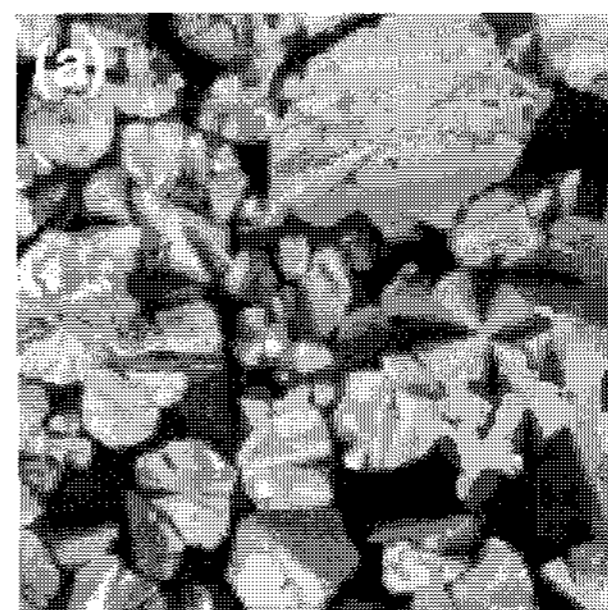
굽은-핵 메소젠은 다음과 같은 면에서 과학자들의 흥미를 유발시켜 왔다: (1) 극성 질서의 개념이 분명하고, (2) 분자 구조를 비교적 쉽게 변화시킬 수 있으며([그림 3] 참조), (3) 다양한 메소상을 형성하며, (4) 메소상의 극성 뿐 아니라 키랄성도 흥미로운 현상을 많이 유발시킨다. 따라서 본 고에서는, 바나나-형(banana-shaped) 분자가 형성하는 바나나 상(banana-phase)을 정의하고 그 polarity와 chirality 위주로 소개하고자 한다. 특히 본 고의 집필시점에 즈음하여 Takezoe와 Takanishi 교수가 *Jpn. J. Appl. Phys.*에 초청 총설을 게재한 바 있었으므로,<sup>[20]</sup> 본 고의 작성시 이 총설을 많이 참조하였음을 미리 밝혀두는 바이다.

## II. 바나나 액정상의 분류

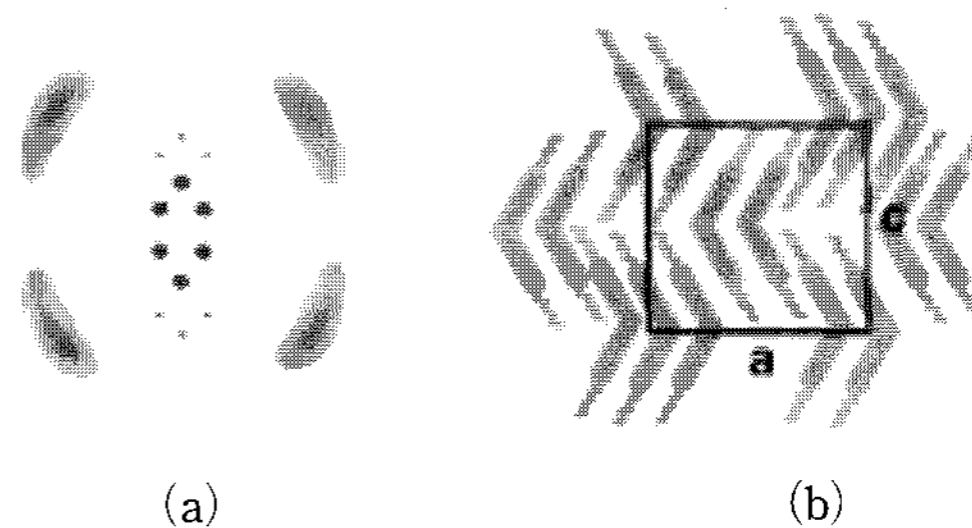
1997년 독일, Berlin사에서 “Banana-shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules” 주제로 개최된 Workshop에서 바나나-형 분자가 나타내는 메소상의 종류를 B1-B7으로 code화 하기로 결정하였으며, 현재까지 이 명명법이 사용되고 있다. 이때 “B”는 bent, banana, bow 및 boomerang을 의미한다. 후에 하나의 상(B8)이 더 발견되었으며, 이러한 굽은-핵 mesogen이 형성하는 메소상을 전통적인 calamitic(rodlike) mesogen이 형성하는 메소상과 구분짓기위하여 “바나나 상”이라 부른다.

### 1. B1 phase

B1 상은 원주형 구조를 가지므로 원주형(columnar: Col) 상으로 분류되어진다.<sup>[21-26]</sup> [그림 4(a)]에서처럼 편광현미경상에서 전형적인 모자이크(mosaic) 광학 조직이 관찰되어진다. 이 액정상은 디스크형(discotic) 액정의 Col 상과 유사한 구조를 갖는다. Weissflog등<sup>[27]</sup>에 의하여 보고된 동족계열 화합물의 NMR 측정에 따르면, 배향 질서도(orientational order parameter)는 0.84이며 분자의 굽은 각도는 약  $120^\circ$ 이며, 이 두 값은 온도에 무관하다. [그림 4(b)]에 B1 상을 형성하는 몇 가지 화합물을 보여주었다. 분말상을 가열하여 B1 상을 생성시켜 X-선 회절 측정을 행하면 광각영역에서는 펼쳐진 무딘 피크가 관찰된다. 이것은 이상이 층간에서는 액체와 유사한 질서를 갖고 있음을 의미

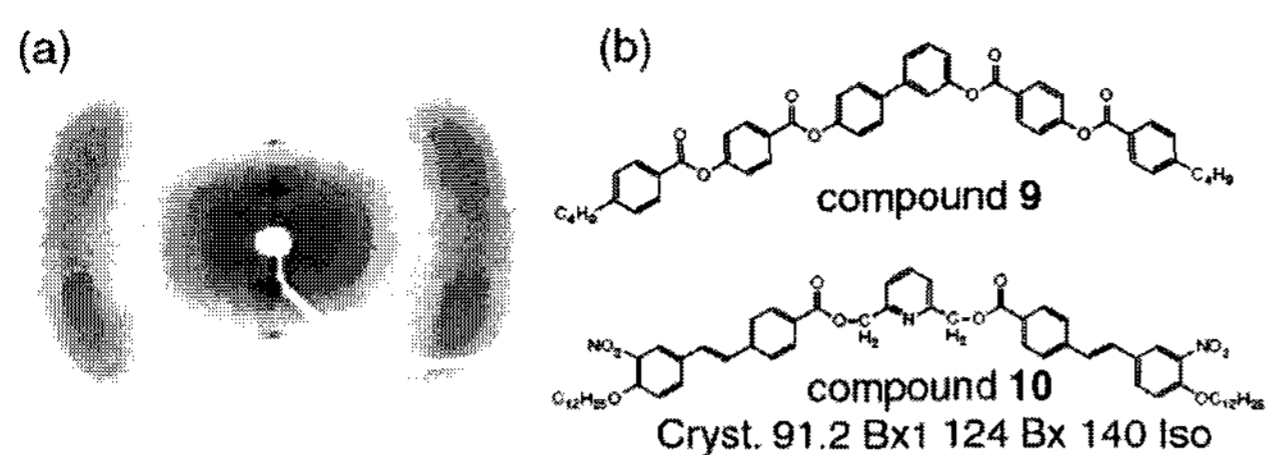


[그림 4] (a) 화합물 26(P-6-OPIMB)의 B1 상에서 관찰된 모자이크 영역(mosaic domain)의 현미경 사진. (b) B1 상을 형성하는 몇 가지 화합물들.

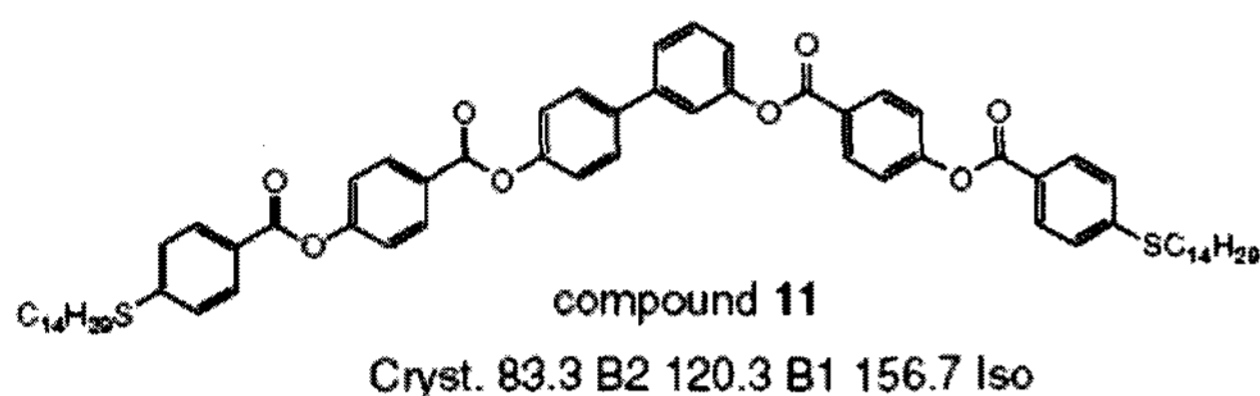


[그림 5] (a) B1 상의 배향시킨 2D X-선 패턴. (b) B1 상에서 제안된 분자 배열 구조: 2D rectangular cell을 보이는 columnar phase의 구조 모형.

한다([그림 5] 참조). 그러나, 소각영역에서는 예리한 피크가 관찰된다.<sup>[28]</sup> 소각 영역에서는 두 개의 피크가 나타나는데 이는 스멕틱 층에 해당하는 1차- 및 2차 회절 피크가 아니라 이차원적(2D) 위축된 층 구조(frustrated layer structure)에 기인한다고 밝혀졌다. Watanabe 등<sup>[21]</sup>은 부분적으로 배향된 X-선 회절연구에서 B1 상의 분자 구조를



[그림 6] (a) 화합물 9의 B1 상에서 얻어진 배향된 2D X-선 패턴. (b) 화합물 9<sup>[24]</sup> 및 10의 분자식.



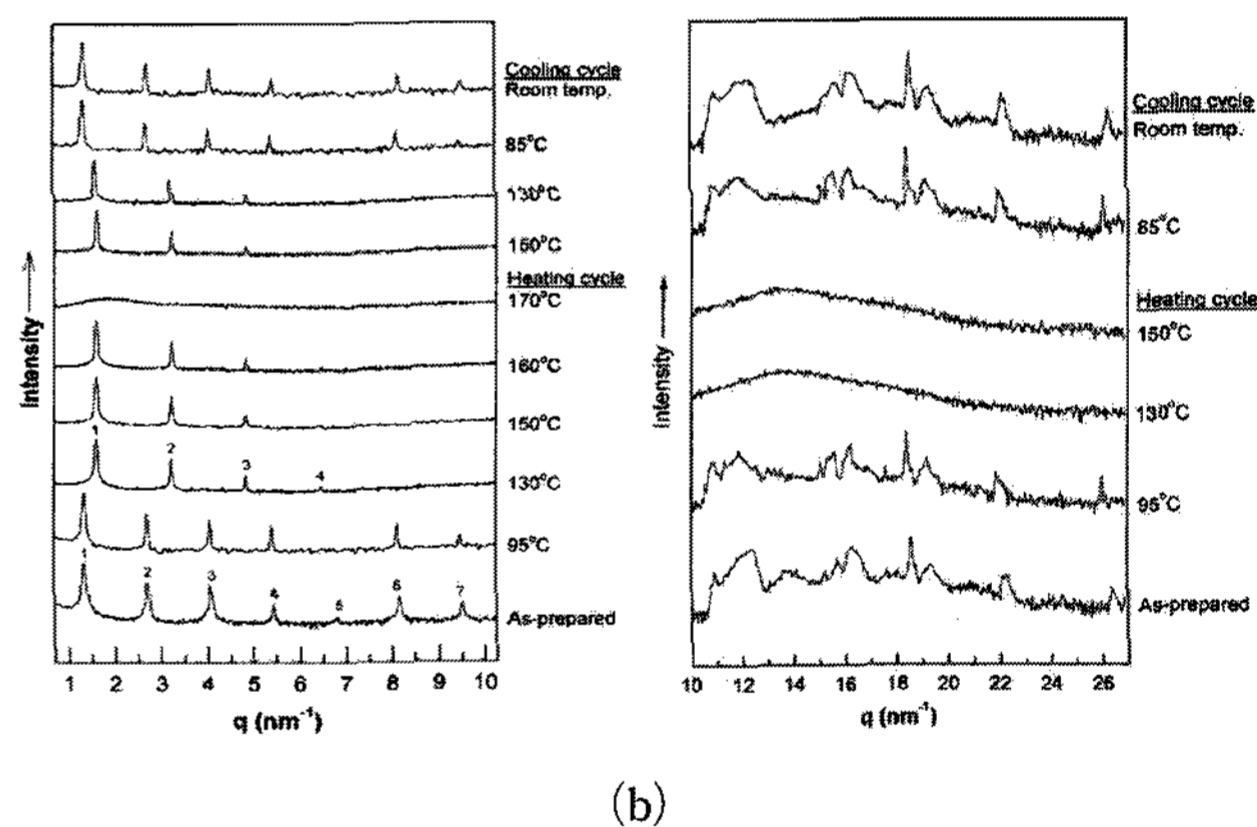
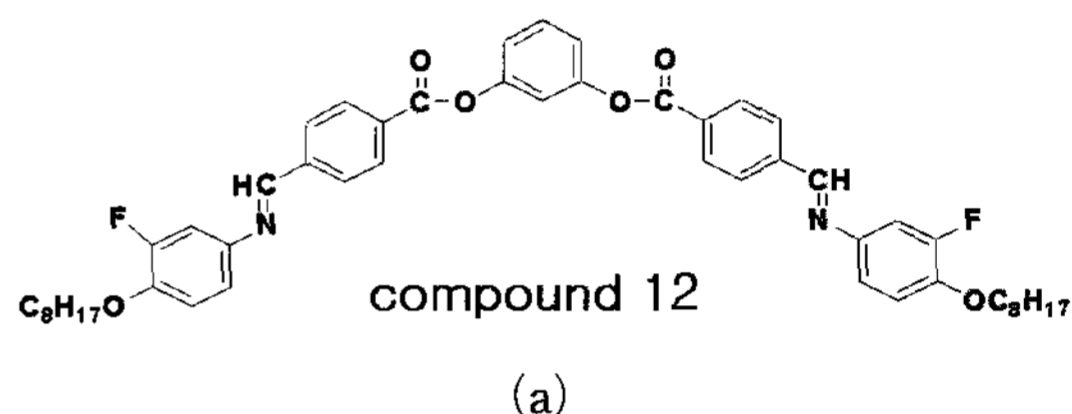
[그림 7] B1-B2 상전이를 보이는 화합물 11의 구조식.

2D rectangular lattice로 할당할 수 있었다. 후에 Halle 연구진은 화합물 9의 B1 상으로부터 [그림 6(a)]와 같이 선명한 X-ray 배향 패턴이 얻어짐을 보고하였으며,<sup>[24]</sup> 몇몇 연구진도 유사한 결과를 보고한 바 있었다.<sup>[12, 21-26]</sup> 최근에는 전형적인 B1 상<sup>[21, 24]</sup>의 층 구조의 2D 변조된 상(B1<sub>rev</sub>)<sup>[28, 29]</sup>과 B1<sub>rev</sub>의 경사진 유형(B1<sub>revtilt</sub>)<sup>[28]</sup>까지도 보고되고 있다. 한편 B1-B2 전이는 매우 희귀하여<sup>[24, 30-32]</sup> [그림 7]에 나타난 오직 하나의 화합물 11에서만 쌍방향성으로(enantiotropically) 보고되어졌다.

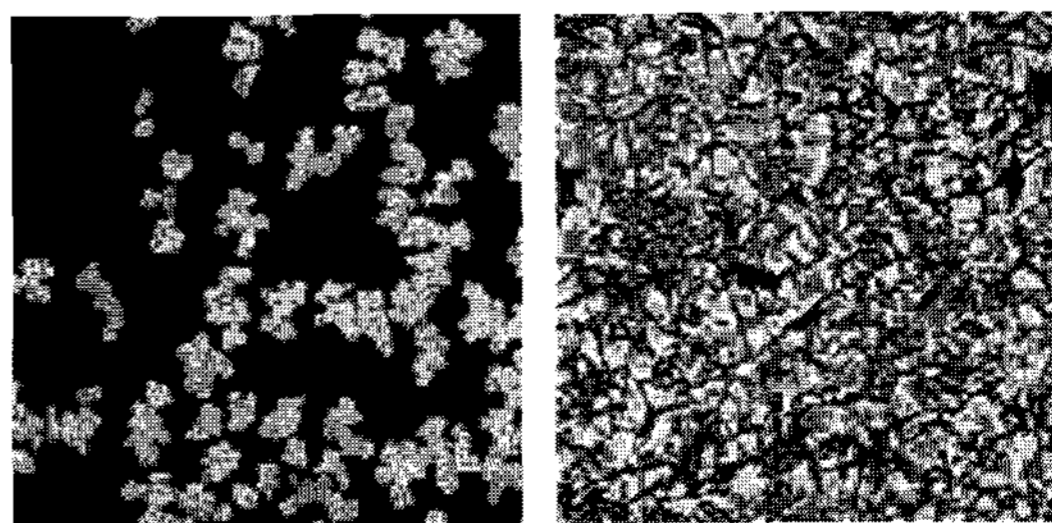
## 2. B2 phase

B2 상은 바나나상 가운데 가장 많이 연구되어졌다. Niori 등<sup>[11]</sup>은 처음으로 자발 분극에 기인한 강유전성(ferroelectric)으로 보이는 스위칭 전류를 관찰하였다. 또한 C<sub>2v</sub> 대칭 축에 따라 굽은 방향으로 스멕틱 층에서 분자의 독특한 밀착 쌓임(close packing)에 근거하여 극성 질서(polar order)를 설명하였다. 이처럼 분자가 비키랄성을 갖더라도 극성 스위칭 성질이 존재한다는 사실은 지금까지도 과학자들의 관심을 끌게 하는 동기가 되고 있다. 연구 초기에 Sekine 등<sup>[18, 33]</sup>은 막대형 분자의 키랄 SmC 상에서 관찰되는 것과 같은 줄간 광학 조직(striped texture)에 기인하여 외부장 부재 하에 헤리칼(herical) 구조의 존재를 제안하였다. 어쨌든 뒤에 Weissflog 등<sup>[27]</sup> 및 Heppke 등<sup>[34]</sup>은 반강유전성(antiferroelectric)으로 보이는 스위칭 전류를 발견하였으며, Link 등<sup>[16]</sup>은 더 세밀한 전기광학적 실험을 행하여 정상 층을 기준으로 하여 분자가 기울어져 있음을 확인하여 더 명확하게 구조 모형을 제안하게 되었다. [그림 2]에서처럼 B2 상에선 네 가지 극성 구조가 가능하다: SmC<sub>s</sub>, A<sub>P</sub>F, A.<sup>[35]</sup> 이 명명법에서 C의 하첨자 S 및 A는 인접한 층사이에 synclinic 및 anticlinic을 뜻하며, P의 하첨자 F 및 A는 ferroelectric 및 antiferroelectric을 의미한다.

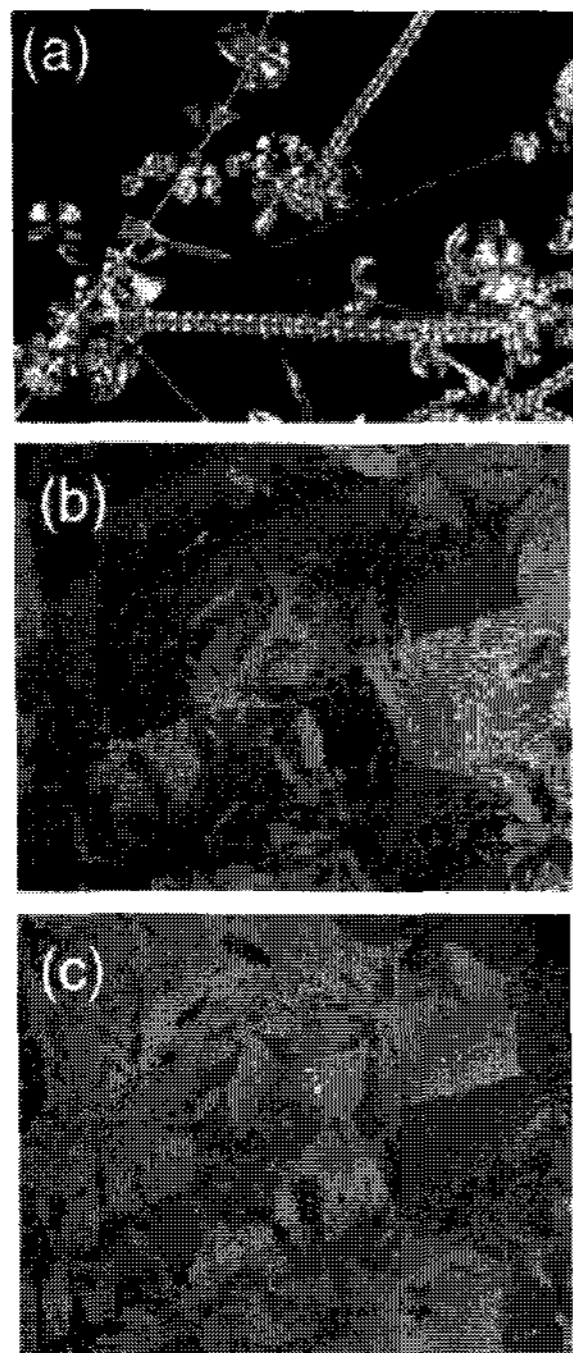
SmC<sub>s</sub>P<sub>A</sub> 및 SmC<sub>A</sub>P<sub>F</sub>에서 한층에서 다른층으로 옮길 때 각 층의 키랄성이 변경되므로 라세믹이다. 역으로 SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> 및 SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>에서 층은 단일키랄성이다. 그러므로 한 개의 라세믹 층이 가능하며, 동일 존재 가능성이 있는 두 개의 단일키랄 영역이 존재하게 된다. P-8-OPIMB에서 SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> 및 SmC<sub>s</sub>P<sub>A</sub>가 처음 발견되었다.<sup>[16]</sup> SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>는 B7 상에서 처음으로 발견되었지만,<sup>[35]</sup> 후에 B2 상에서도 SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub> 및 SmC<sub>A</sub>P<sub>F</sub>가 발견되어졌다.<sup>[36, 37]</sup> 분말상 시료를 가열하여 얻은 B2 상을 X-선 회절측정하면 SmA 및 SmC형의 회절양상이 얻어진다.<sup>[19]</sup> 즉 [그림 8(b)]에서처럼 소각 영역에서 예리하게 층에 대한 회절이 나타나며 광각 영역에서는 펼쳐진 확산 피크가 관찰된다.<sup>[38]</sup> [그림 9]에 B2 상의 광학 조직 사진의 한 예를 보여주었다.<sup>[38]</sup> 한편, 지난 몇 년간 보고된 B2-형 상은 [그림 10]에 나타난 바와 같이 이전에



[그림 8] (a) 1,3-Phenylene bis[4-(3-fluoro-4-n-octyloxyphenyliminomethyl)benzoate] (PBFOB)의 구조식. (b) PBFOB의 B2 상으로부터 주어진 조건에서 얻은 소각(왼편) 및 광각(오른편) X-선 회절곡선: 포함 광가속기를 사용함으로써 훌륭한 결과가 얻어졌다.<sup>[38]</sup>



[그림 9] PBFOB가 형성하는 B2 상의 광학 조직의 편광현미경 사진: 등방성 액체상을 냉각시 복굴절 영역이 자라난다.<sup>[38]</sup>

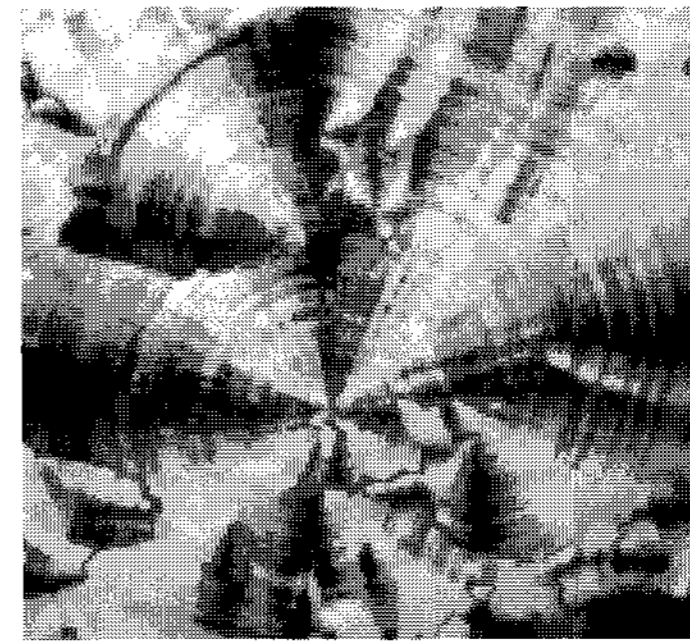


[그림 10] B2-형 광학 조직의 현미경 사진 (a) spiral texture.<sup>[40]</sup> (b) 키랄 분리 영역(chiral separated domain): 두 가지 상은 직교 편광자를 약간 돌려줌으로써 구분할 수 있다.

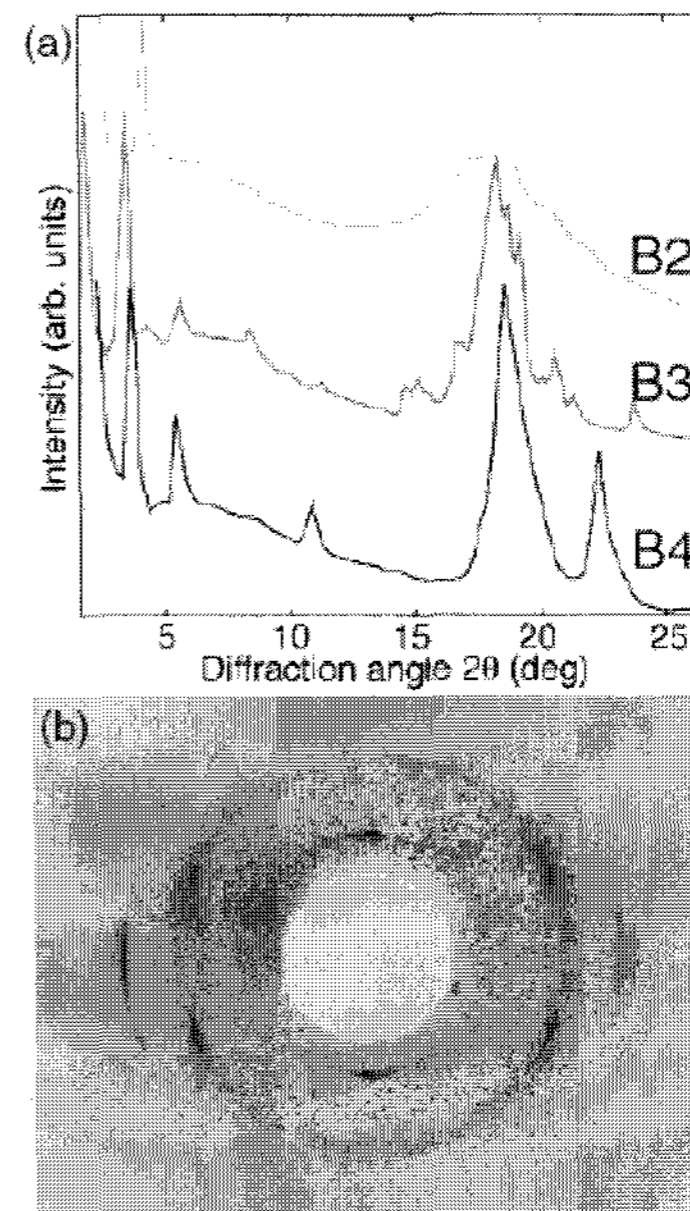
보고된 B2 상과 일치하지 않는다: <sup>[39-45]</sup> 이들의 특징은 (1) B7-형 구조인 spiral 광학 조직과, <sup>[39-41, 43]</sup> (2) 다른 키랄성 영역이 현미경적으로 분리된 광학 조직이다.<sup>[41, 42, 46]</sup> 이때 B2 상은 SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> 및 SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>의 homochiral 구조를 형성하는 것으로 생각되어진다.

### 3. B3 phase

B3 상은 B2 및 B4 사이에 자주 나타나며 다른 B<sub>n</sub> 상들에 비해서 그 구조와 성질이 덜 알려져 있다. [그림 11]에 나타낸 바와같이 B2 상을 급냉시켜 얻은 광학조직은 B2 상과 유사한 조직을 보이며, 천천히 냉각시키면 그 영역들이 무너진다. 전기광학적 응답 특성이 없다고 보고되어 왔으나, 150nC/cm<sup>2</sup> 이상에서 큰 자발 분극을 나타내는 강유전성 스위칭 전류가 관찰되기도 하여 분명치 못하다. X-선 회절 측정에서, [그림 12]에 나타내었듯이 소각 영역에서 여러 개의 예리한 피크에 더하여 광각 영역에서 수많은 예리한 피크가 관찰된다.<sup>[19, 47]</sup> 이러한 사실로부터, B3 상은 평면내 고차원 스멕틱 상이라기 보다는 결정상으로 간주되기도 하였다.<sup>[48]</sup> P-n-PIMB 동족계열에서 B3의 층간 간격은 B2 상보다 길고<sup>[16]</sup> B4 상보다 짧으며<sup>[19, 47]</sup> 결정 상과 동일하다고 보고되었다. B3에서 층간격이 전부 trans 형태를 갖는 분자의 길이보다 짧고 호미오토로픽 배열에서 높은 광학적 복굴절성을 갖는 광학 조직이 관찰되어 정상 층으로부터 분자가 기울어져 있음을 추정할 수 있다. 한편 분자 동력학적으로 B3 상이 결정상 보다는 B2 상과 유사하다는 보고<sup>[49, 50]</sup>는, B3 상이 고차원의 스멕틱 상일 수 있음을 강하게 시사한다.



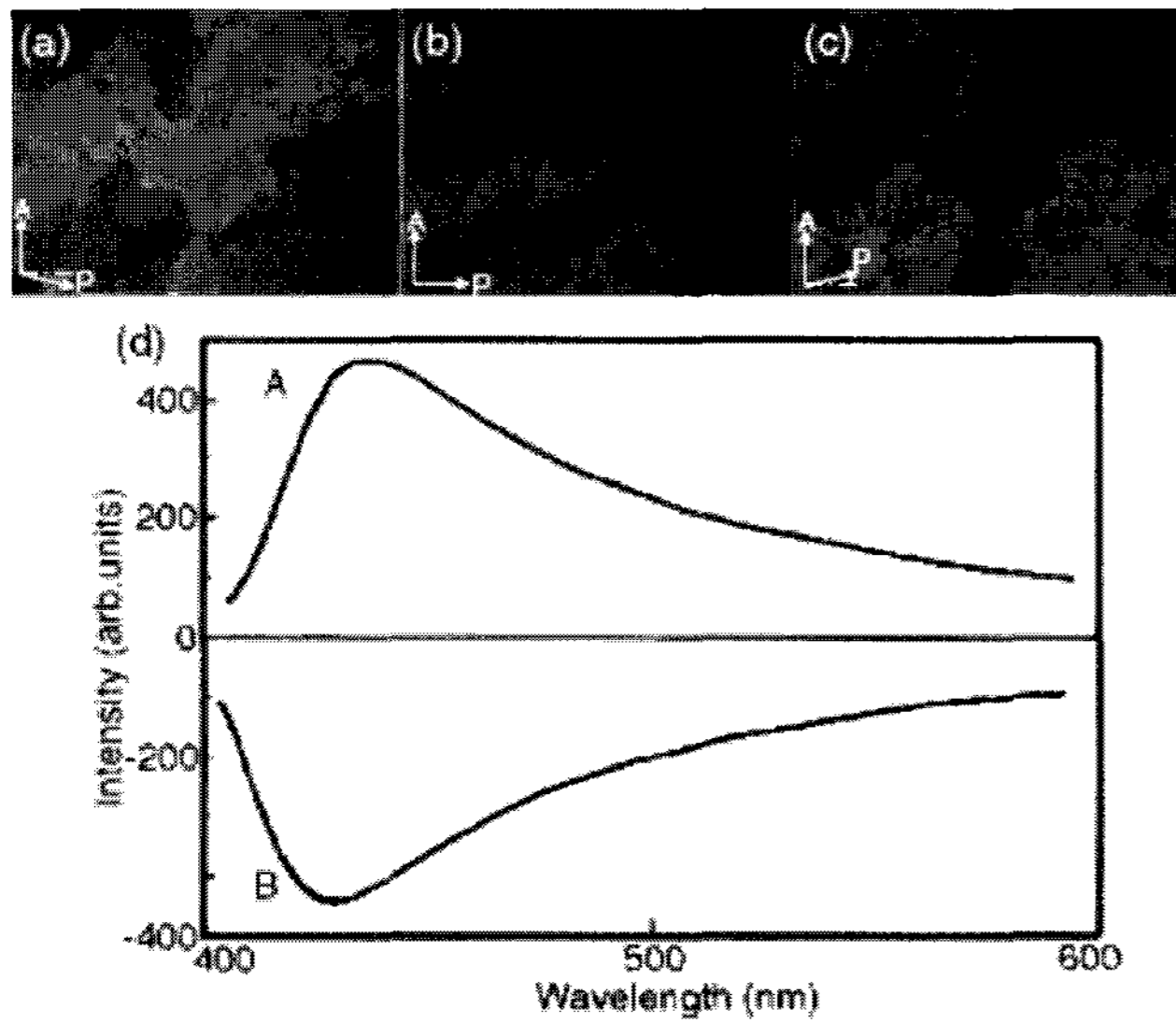
[그림 11] P-8-OPIMB [2<sub>8</sub>]의 B3 상의 현미경 사진.



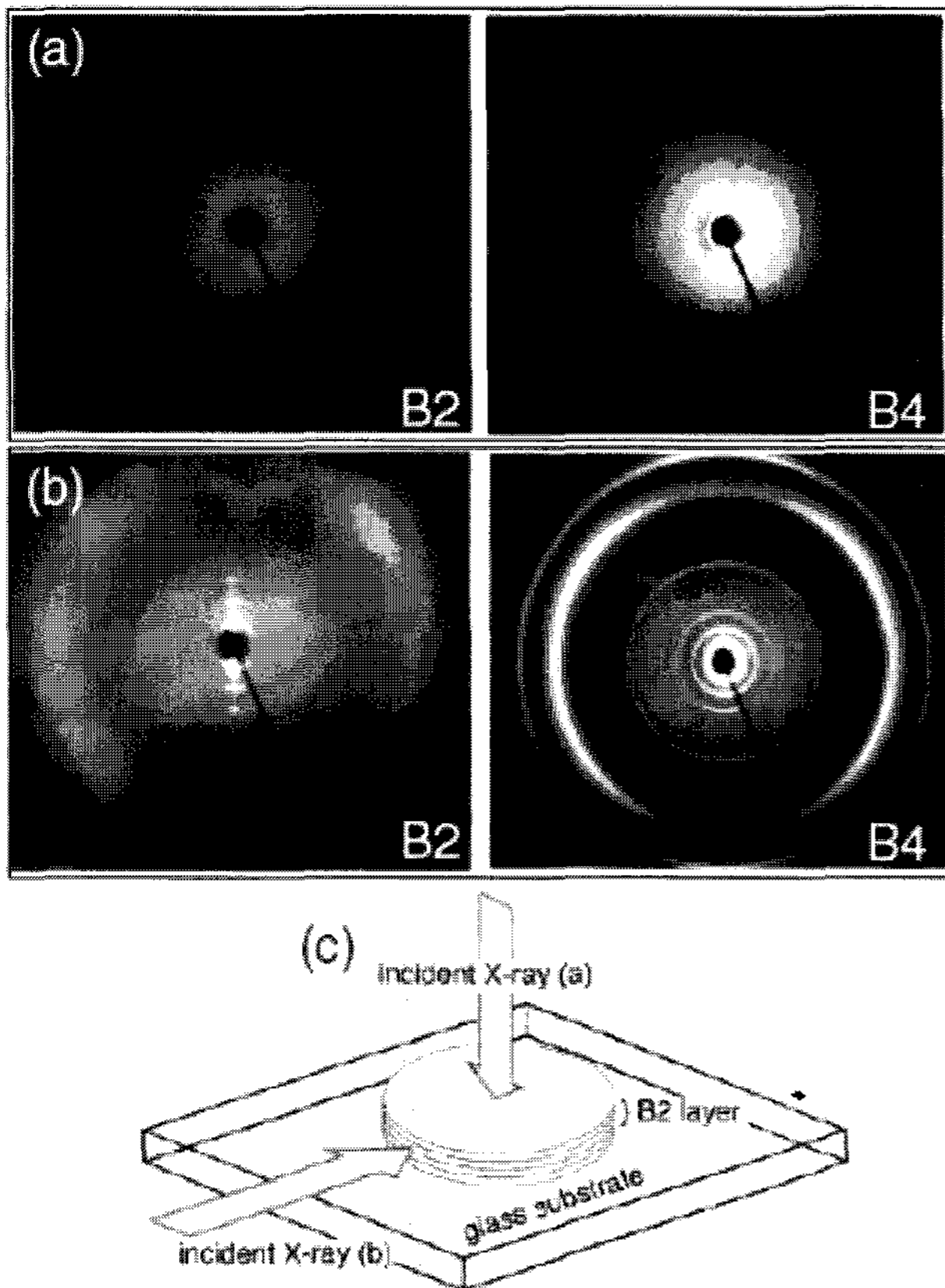
[그림 12] (a) P-8-OPIMB [2<sub>8</sub>]의 B2, B3 및 B4 상의 X-선 회절곡선. (b) P-8-PIMB [3<sub>8</sub>]의 평면 배향시킨 B3 상에서 얻어진 2D X-선 패턴.

### 4. B4 phase

B4 상은, 특히 키랄 계의 관점에서, 광범위하게 연구되었다. 굽은-핵(bent-core) 분자 계에서는 가장 낮은 온도 영역에서 메소상을 나타낸다. [그림 13]에 나타내었듯이 편광 현미경으로 관찰시 B4 상의 광학 조직은 투명한 진한 청색 영역으로 나타난다. 초기에는 이러한 청색은 TGB(twist-grain-boundary) 상<sup>[51]</sup>에서처럼 해리칼 구조<sup>[18, 19]</sup>에 기인한 선택적 반사 때문으로 여겨졌었다. 후에, 근자외선 영역에서 중첩되는 일종의 Rayleigh 광산란으로 설명된 바 있으나,<sup>[12]</sup> 청색조의 근원은 단순치 않다. 직교된 편광판을 비직교화 시키면 다른 밝기의 두 개의 영역이 나타나고, 편광판을 시계 방향 및 반시계 방향으로 돌려주면 한 영역의 밝기는 다른 영역과 교체되어진다. [그림 13(d)]<sup>[52]</sup>에 나타낸 바와같이 각 영역으로부터 상반된 CD 분광분석도가 얻어지므로, B4 상은 키랄성 구조이며 이러한 밝기 변화는 광학 회전에 기인한다고 볼 수 있다. B4 상의 X-선 회절 실험



[그림 13] P-8-OPIMB [2<sub>8</sub>]의 B4 상의 편광현미경 사진: (b) 직교 편광 상태; (a) 한 편광자를 시계 방향으로 조금 돌린 상태; (c) 반시계 방향으로 조금 돌린 상태. (d) N-12-OPIMB [23<sub>12</sub>]의 각 키랄 영역으로부터 얻은 CD 분광분석도.<sup>[52]</sup>



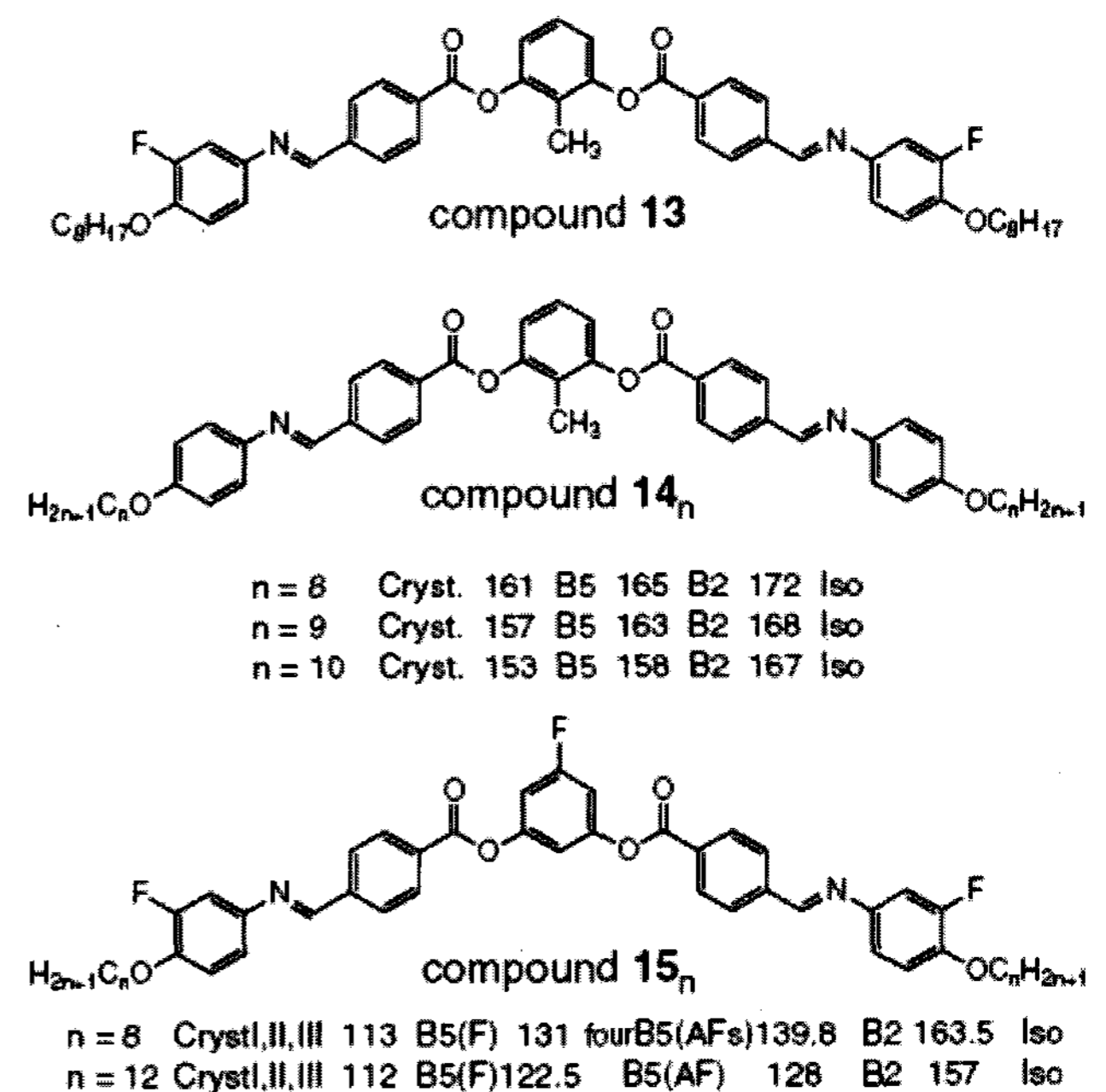
[그림 14] (a) 기질에 입사광을 수직으로 쏘일 때, 또는 (b) 수평으로 쏘일 때 얻어진 B2 및 B4 상의 2D X-선 패턴.<sup>[47]</sup> (c) X-선 조사 방향.

으로부터 소각영역에서 스멕틱 층 간격에 해당하는 3차원 이상의 고차 회절이 관찰되었다. B4 상의 층 간격은 B<sub>n</sub> 상

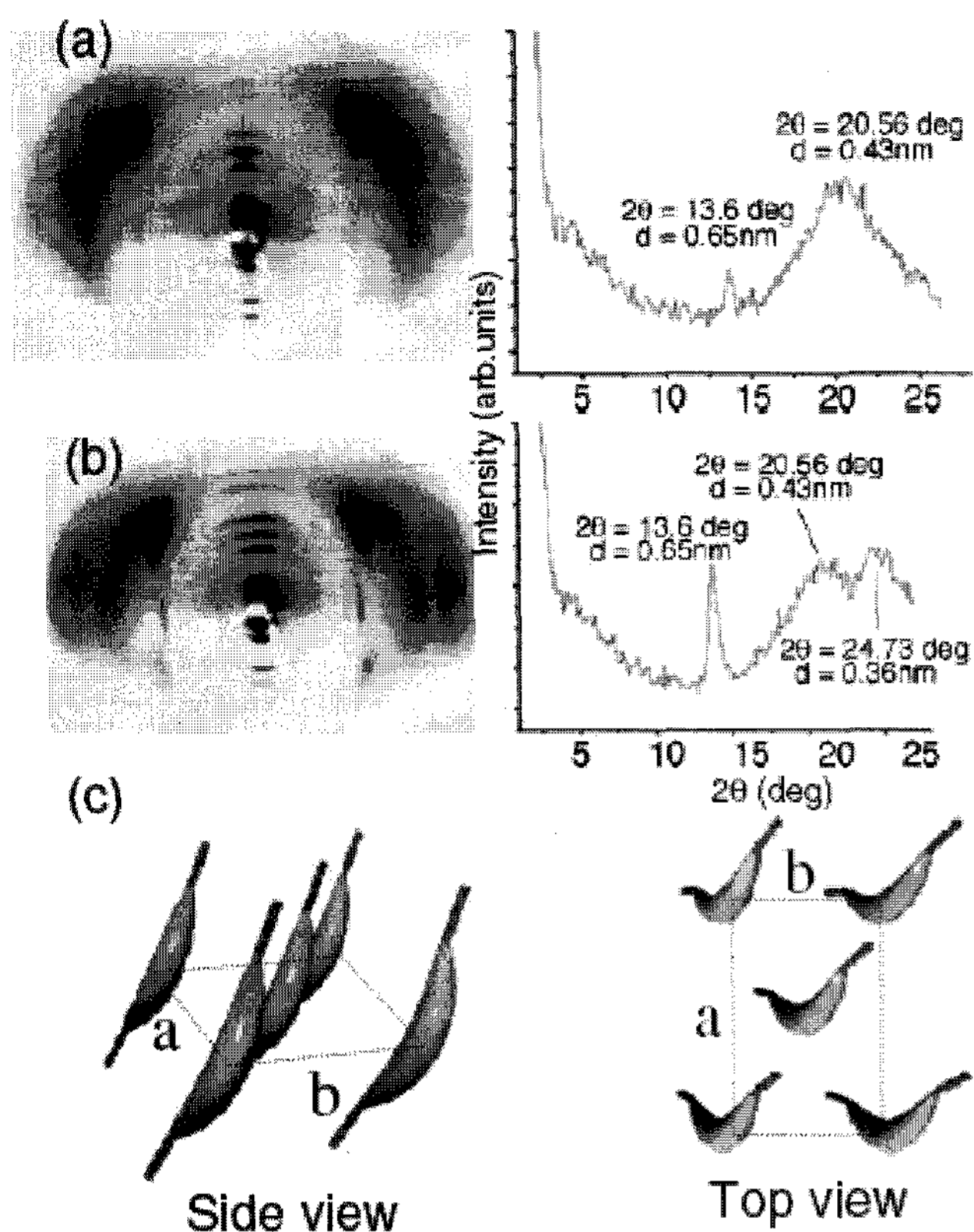
들 가운데서 가장 커서 경사지지 않은 상으로 제시되었다.<sup>[19]</sup> 한편, 광각 영역에서 B3 상과 비교하여 회절 피크의 수는 감소하고 너비는 증가하였다.<sup>[48, 53]</sup> 이는 B4 상이 평면 내 질서를 가지며 상관 길이가 B3 상보다 길지 않음을 나타낸다. B4 상은 유전 상수가 낮고 전기장에서 스위칭 특성이 없지만, 외부 전기장의 부재시에도 SHG가 관찰된다.<sup>[45, 52, 54]</sup>

### 5. B5 phase

1988년에 역시 처음으로 관찰되었으며, 지금까지 극히 적은 수만 보고되어 있다.<sup>[12, 41, 55, 56]</sup> [그림 15]에 최근에 보고된 B5 상을 형성하는 분자의 예를 나타내었다.<sup>[55, 56]</sup> 상전이 서열상 B5 상은 B2 상 다음에서 나타나며 두 상간의 전이 엔탈피 차이는 크지 않다. 높은 전도성 때문에 대응하는 스위칭 전류 피크를 얻지 못했지만 화합물 13 및 14에서 삼안성(tristable) 광학적 응답이 관찰되었다. 한편, 화합물 15의 B5 상에서는 강유전성 쌍안성(bistable) 스위칭과 반강유전성 삼안성 스위칭이 관찰된 바 있었다. 두 상은 말단 지방족 사슬이 층외로 요동되는 synclinic 구조를 갖는다고 설명되고 있다.<sup>[56]</sup> B5 상에 해당하는 광학 조직 및 전기광학적 응답성은 B2 상과 유사하지만, 광각 영역의 X-선 양상은 크게 다르다. [그림 16]<sup>[55, 56]</sup>에 나타낸 바와 같이 표면 배향 시료로부터 얻은 2D X-선 양상에서, 광각 영역의 회절은 소각 영역에 수직하게 나타난다. B2 상에 비하여 좁은 너비의 세 개의 최고치를 갖는 회절양상으로부터 층내에 2D rectangular cell이 존재한다고 제시되었다. 이 세 가지 피크는 역격자 공간에서 (110), (220), 및 (210)면에 해당한다. 화합물 13 및 15(n=12)에서 격자상수는 각각 a=0.90nm, b=0.64nm<sup>[57]</sup> 및 a=0.65nm, b=0.35nm<sup>[56]</sup>이었다. [그림 16(c)]에서처럼 B5 상의 평면내 분자 쌓임이 제안되었



[그림 15] B5 상을 나타내는 분자의 구조식.

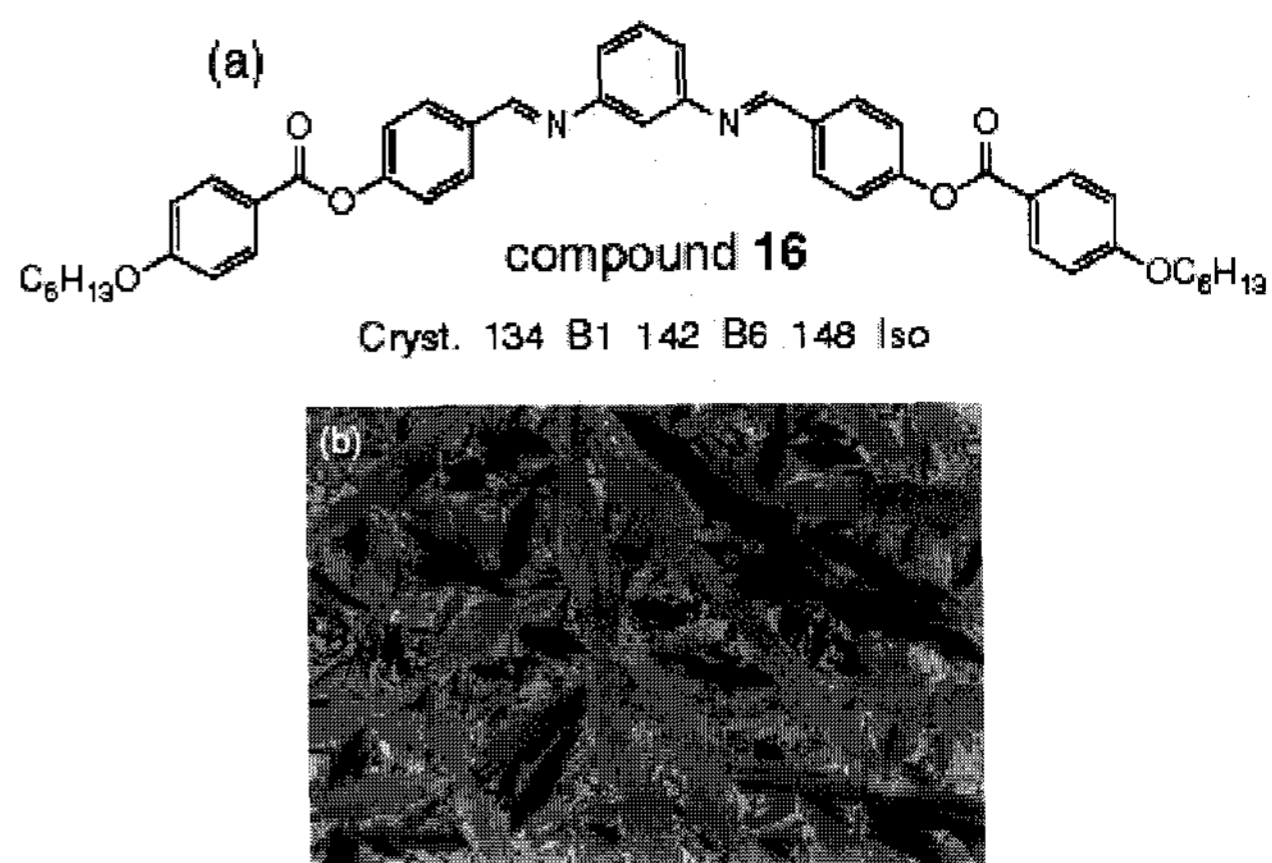


[그림 16] [(a) 및 (b)] 두 개의 B5 상이 보여주는 배향시킨 2D X-선 양상 및 회절곡선.<sup>[56]</sup> (c) B5 상에서 제안된 분자 배열 구조.

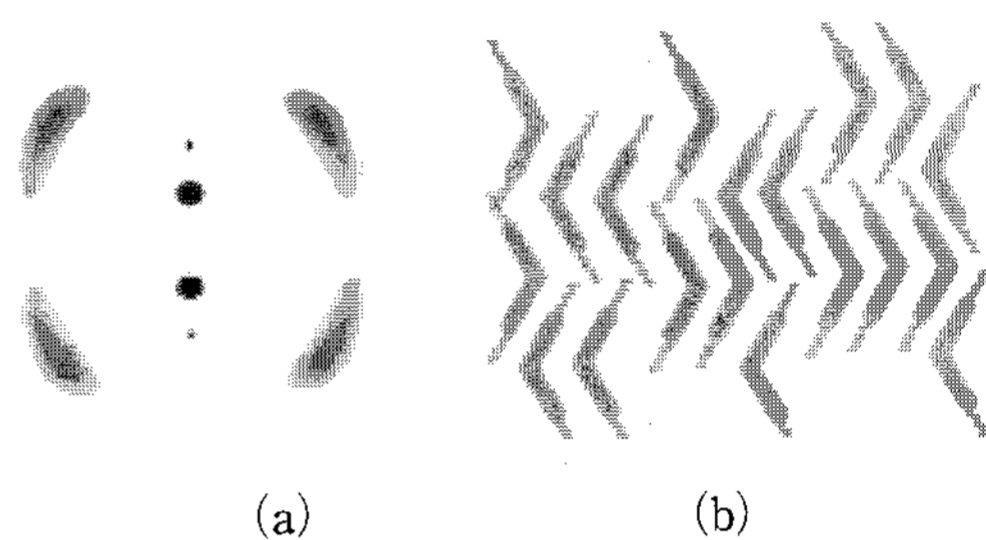
다.<sup>[12, 55]</sup> 소각 영역에서는 스멕틱 층간격에 해당하는 6차원 이상의 높은 차수의 회절이 관찰되었다. 그러나 정상 층을 기준으로 분자가 기울어져 있는지<sup>[56]</sup> 그렇지 않은지<sup>[55]</sup>에 대하여 연구보고가 일치하고 있지 않으며, 이러한 모순점을 없애기 위하여서는 더욱 연구가 필요한 실정이다.

### 6. B6 phase

[그림 17(a)]에 나타난 화합물 16에서 B6 상이 처음으로 보고되었으며,<sup>[12]</sup> 지금까지 비교적 적은 수의 화합물에서 이상이 확인되어 졌다. [그림 17(b)]에 나타난 바와 같이 B6 상에서는 막대형 분자의 SmA 상에서 관찰되는 긴 팬형(long fan-shaped) 광학 조직이 자주 관찰되며,<sup>[26]</sup> 호미오트로픽 광학조직은 거의 관찰되지 않는다.<sup>[25]</sup> [그림 18(a)]에 자기장에 의하여 배향된 시료로부터 얻어진 2D X-선 패턴을 나타내었다.<sup>[12, 57]</sup> 소각 영역에서는 분자 길이의 반보다 작은 주기에 해당하는 하나의 회절만이 단지 보인다. 이러한 주기성은 B6 상이 [그림 18(b)]에서처럼 층간삽입(intercalated) 구조를 가짐을 의미한다. 또한, 분자는 층 내에서 기울어져 있으며 경사 각도는 화합물 16 및 15에서 각각 약 25°<sup>[12]</sup> 및 10°<sup>[58]</sup>로 구해졌다. 한편, 광각 영역에서 네 개의 무디고 펼쳐진 회절 피크가 관찰되었으며 이로부터 평면 내 액상 질서가 제안되었다. 굽은-핵 분자계에서는 동족계열의 말단 사슬의 길이가 증가할수록 B6로부터 B1 및 B2로



[그림 17] (a) B6 상이 처음 관찰된 화합물 16의 구조식. (b) B6 상에서 관찰되는 전형적인 광학조직.

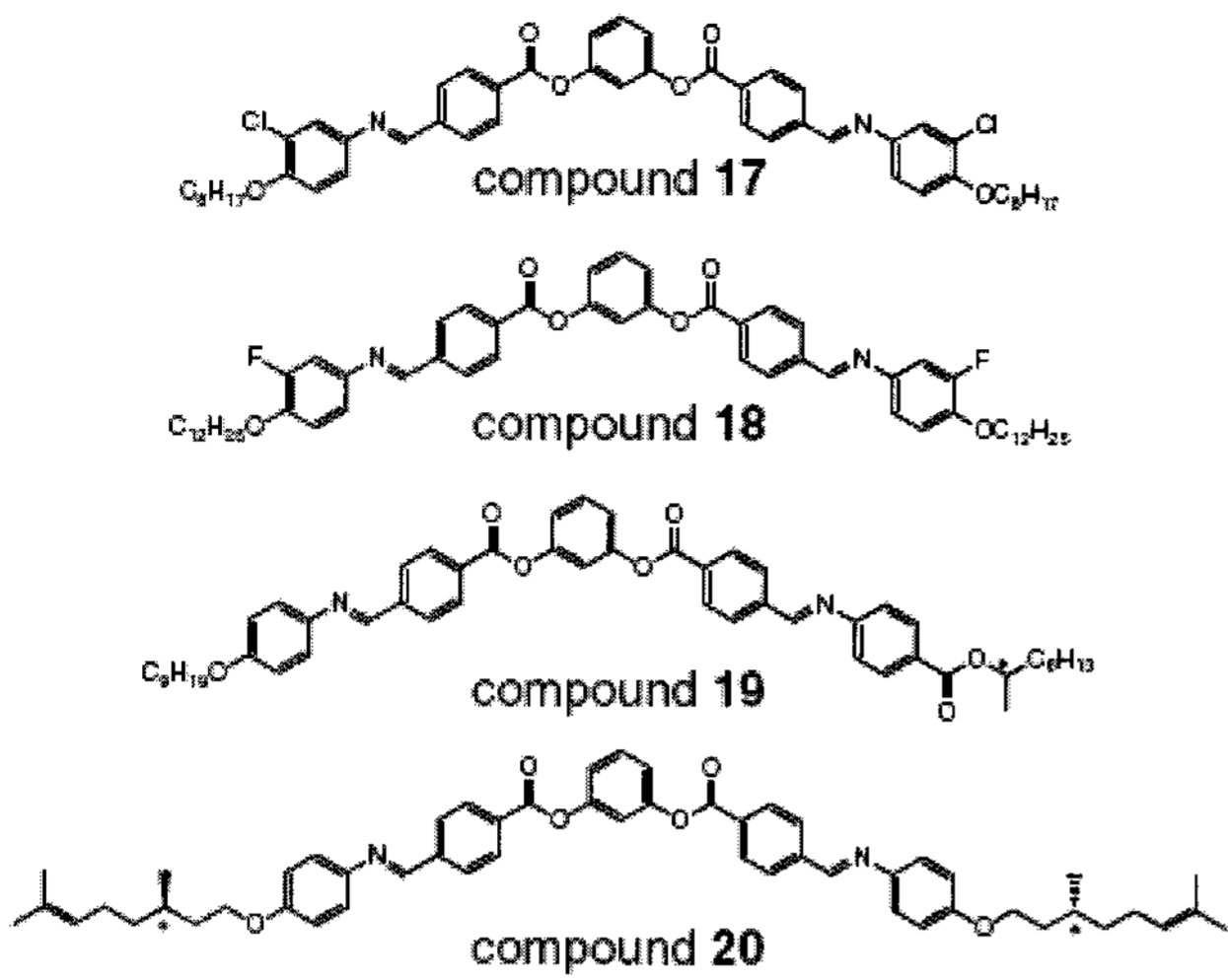


[그림 18] (a) B6 상의 배향시킨 2D X-선 패턴. (b) B6 상에서 제안된 분자 배열 구조: 층 간격이 굽은-핵 분자의 길이의 1/2보다 작음.

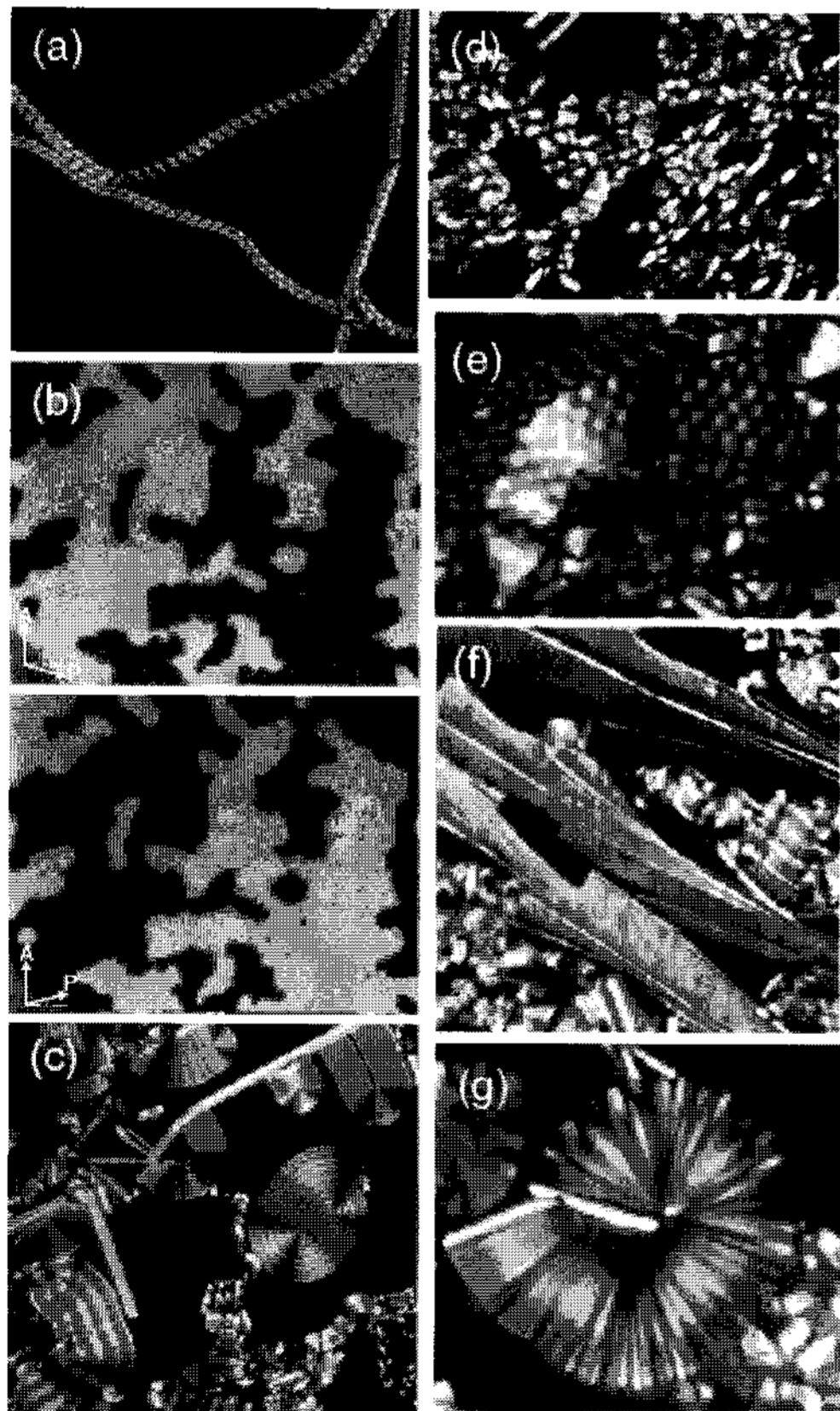
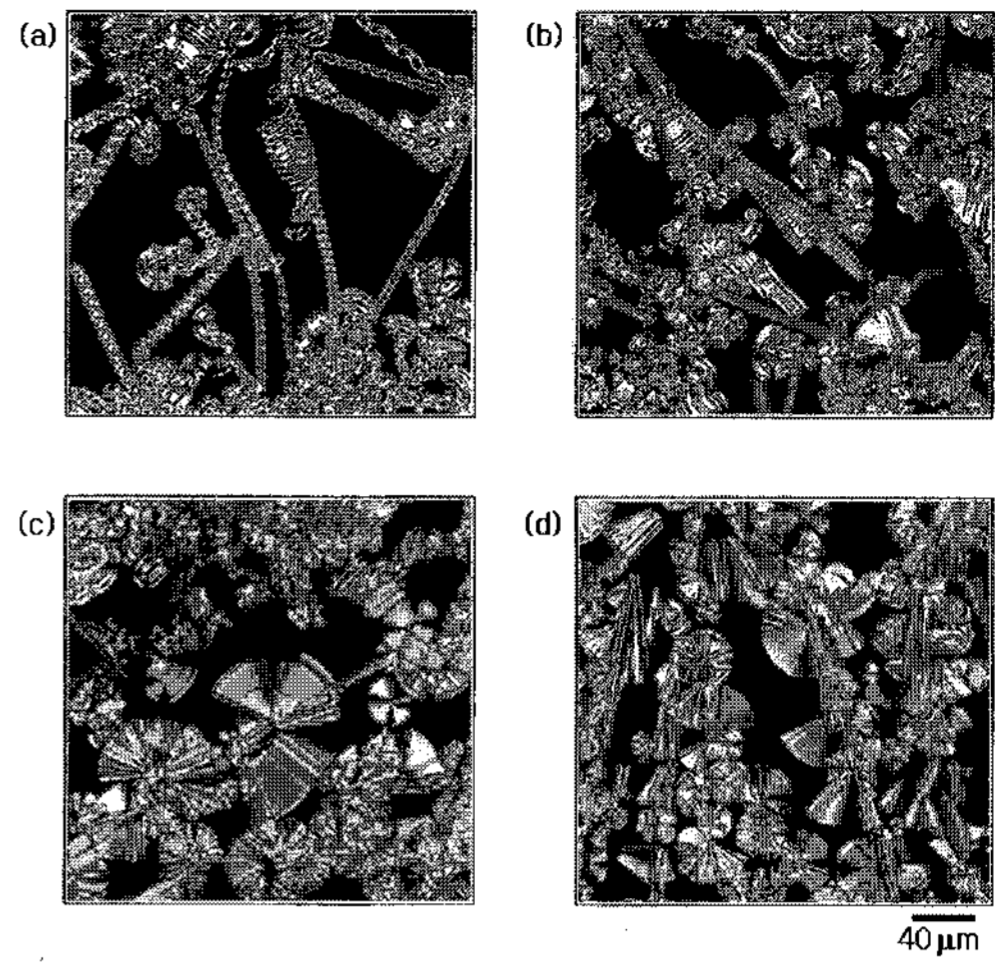
변화되는 상전이 서열의 경향을 보이지만,<sup>[26, 57-59]</sup> 단일 화합물로부터 B1-B2 상전이 서열이 보고된 경우는 거의 없었다.<sup>[30, 60, 61]</sup>

### 7. B7 phase

B7 상은 중앙의 페닐 고리에 니트로기가 치환된 P-n-OPIMB 유도체에서 [그림 20]<sup>[62-68]</sup>에 나타난 바와 같은 특징적인 광학조직이 관찰된 이래 매우 관심을 끌고 있다. 이 화합물 이후 B7 상을 형성하는 화합물들은 더 많이 합성·보고되어졌다([그림 19] 참조).<sup>[63]</sup> 가장 전형적인 광학조직은 [그림 20(a)]에 나타난 나선형 필라멘트(spiral filament)이다. Jáklí 등은 좌선성(left-handed)와 우선성(right-handed) spiral이 동일하게 존재하며, 나선형 조직이 단일, 이중 또는 삼중 코일로 형성된 스멕틱 필라멘트로 구성되어 있음을 보여주었다.<sup>[68]</sup> [그림 20(b)]에 나타난 B4 상에서와 유사한 키랄성 micromosaic domain도 관찰된 바 있다. 또한 [그림 20(c)-20(g)]에 나타난 바와 같이 myelinic-형, accordion-형, checker-board-형, banana-leaf-형 및 circular domain 광학조직도 관찰된 바 있었다. 전기장 인가시 iso-B7 상전이온도보다 조금 낮은 온도에서 ferroelectric-형 전기광학 스위칭이 관찰된다.<sup>[63]</sup> B7 상의 X-선 연구는 매우 흥미로운 양상을 보인다. [그림 21]에서

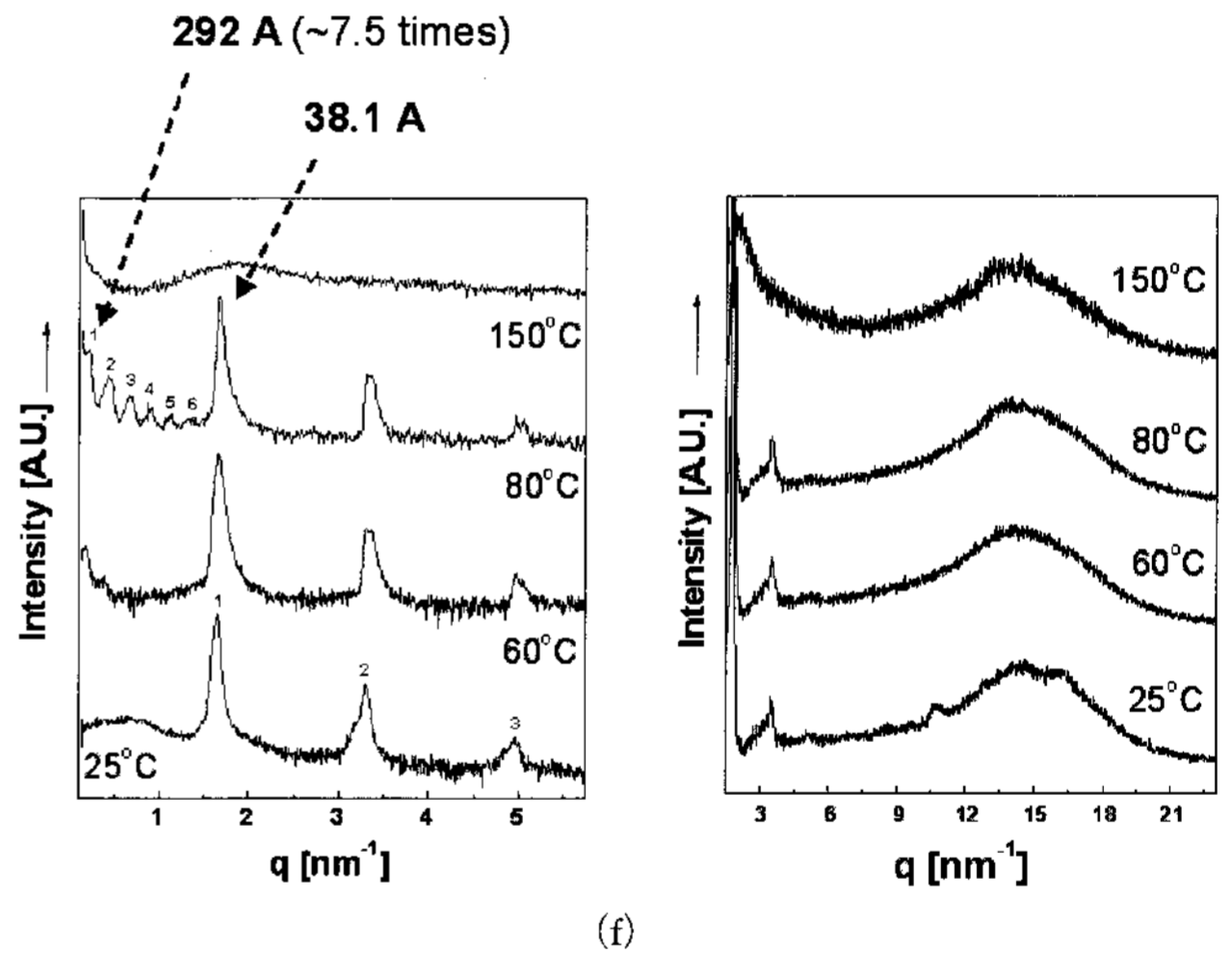
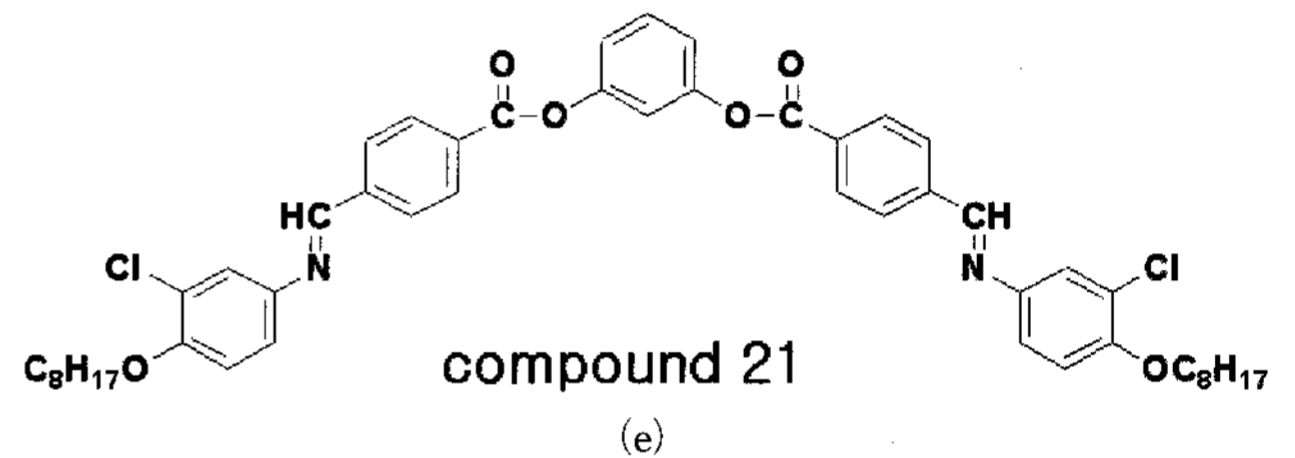


[그림 19] B7 상을 나타내는 몇 가지 화합물의 구조식.

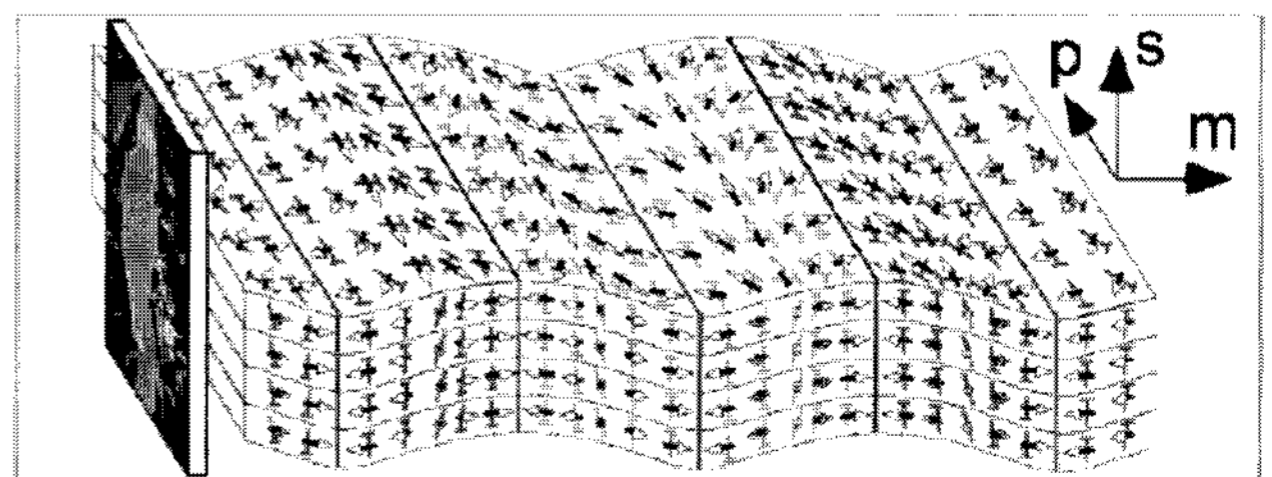


[그림 20] B7 상에서 관찰된 전형적인 광학 조직: (a) 나선형, (b) chiral separated microdomain,<sup>[67]</sup> (c) circular, (d) myelinic-형, (e) checker-board-형, (f) 바나나잎-형 및 (g) accordion-형 영역.

처럼 고분해능 입자광속기를 사용하여 조사하면 광각영역에서 B2 상에서 관찰된 것과 같이 액체형의 넓게 펼쳐진 scattering이 관찰되고, 소각영역에서는 B2 상에서와 마찬가지로 경사진 스멕틱 층의 층간격에 해당하는 회절과 더불어 helical 구조에 의한 회절도 관찰되어진다.<sup>[69]</sup> 또한 [그림 22]에 나타낸 바와 같이 B7 상은 편극변조구조(polariza-



[그림 21] (a)-(d) PFCOB의 등방성 액체상을 냉각시 얻어진 B7 상의 편광현미경 사진. (e) 1,3-Phenylene bis[4-(3-chloro-4-octyloxyphenyliminomethyl)benzoate] (PFCOB)의 구조식. (f) PFCOB의 B7 상으로부터 주어진 온도에서 얻은 소각(왼편) 및 광각(오른편) X-선 회절곡선: 포항 광속기를 사용함으로써 훌륭한 결과가 얻어졌다.<sup>[69]</sup>

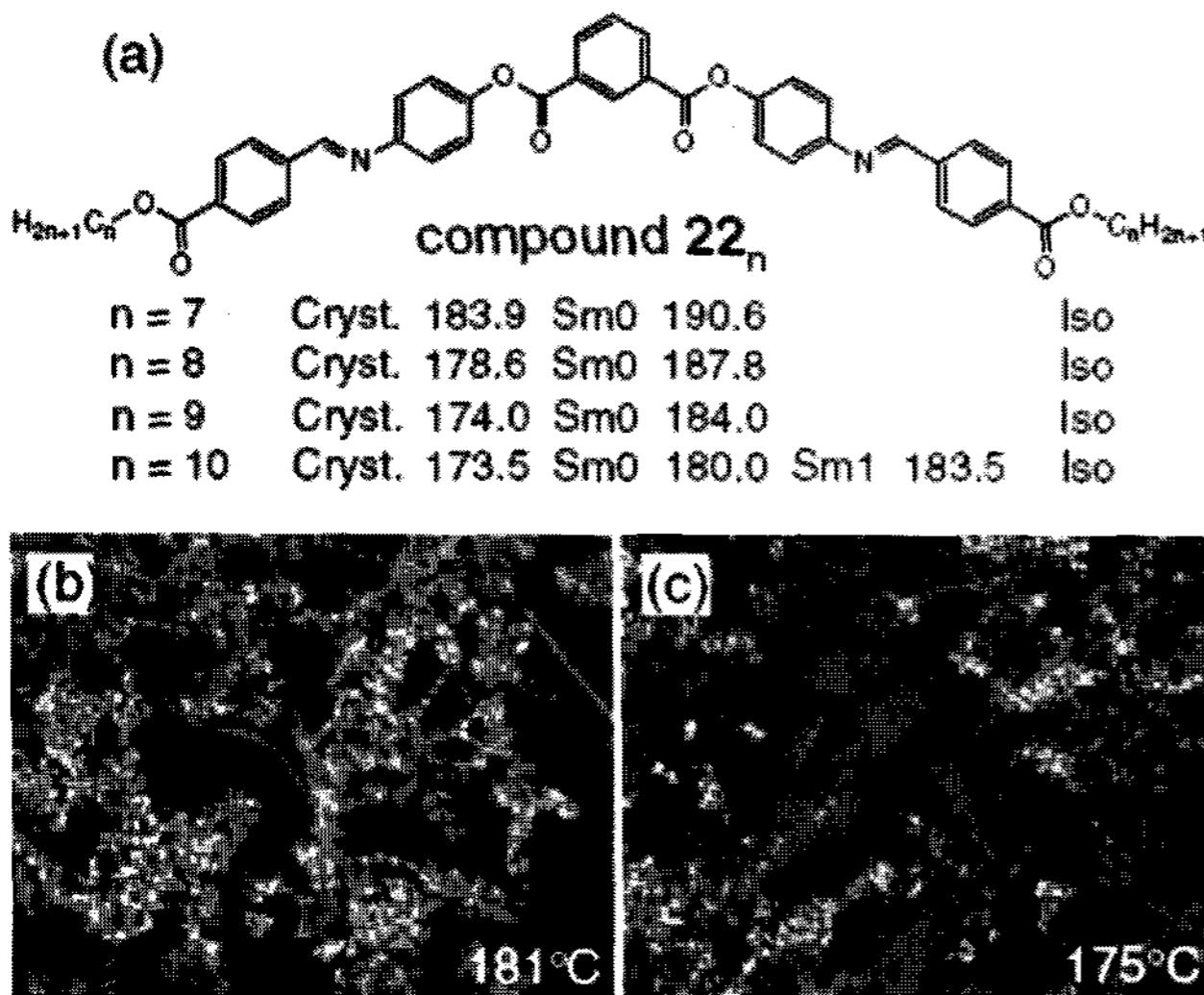


[그림 22] B7 상에서 제안된 편극 변조 구조.<sup>[72]</sup>

tion modulated structure)를 갖는다고 제안되었다.<sup>[70]</sup> 결과적으로, 특징적인 광학조직에 근거하여 B7 상을 확인할 수 있겠으나, 때때로 조심해야 할 필요가 있겠다. 즉 어느 액정상이 spiral 및 ribbon domain 광학조직을 보인다고 해서 반드시 B7 상은 아니다.<sup>[39-41, 43, 45, 71]</sup> 한편, 냉각시 B7-B2(SmCP)<sup>[72, 73]</sup> 및 B2(SmCP)-B7<sup>[74, 75]</sup> 상전이 서열도 확인된 바 있었다.

### 8. B8 phase

B8 상은 Bn 상 가운데서 가장 나중에 발견되었다. [그림 23(a)]에 나타낸 decyl 말단사슬을 갖는 대칭성 굽은-핵 분자인 화합물 22는 B8 상을 나타내었다.<sup>[76]</sup> 더 짧은 말단 사슬을 갖는 이 화합물의 동족 계열은 B8 상을 보이지 않았다. [그림 23(b) 및 23(c)]에 B8 상의 현미경 사진을 나타내었다. 등방성 상을 점진적으로 냉각시키면 B7 상의 경우에서처럼 나선형 영역이 자라난다. 이를 더 냉각하여 주변 반강유전성 스위칭 특성을 갖는 fan형 조직이 생성된다. 배향된 시료로부터 B2 상에서 관찰되는 것과 같이 층간격에 해당하는 예리한 회절 피크가 검출되었으며 더 높은 차수의 질서가 기준 층을 따라 검출되었다. B5 상에서 층 간격은 46.5Å ( $q=0.135\text{Å}^{-1}$ )이며, 이로부터 경사각도는 25°로 계산되었다. 한편,  $q/2(=0.068\text{Å}^{-1})$ 에 해당하는 회절로부터 B8 상이 이중층(bilayer) 구조를 갖는다고 제안되었다.



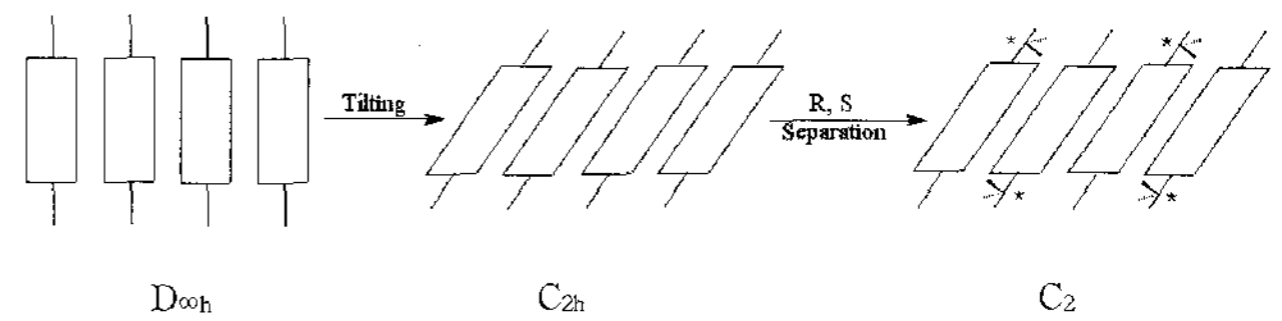
[그림 23] (a) B8 상을 나타내는 화합물 22의 구조식. [(b) 및 (c)] B8 상에서 얻어지는 광학조직의 현미경 사진.<sup>[76]</sup>

## III. 극성(Polarity)

### 1. 대칭성

강유전성 액정은 1975년 Meyer 등<sup>[77]</sup>에 의하여 키랄성 스멕틱 C(SmC\*)에서 처음으로 발견되었다. 일반적으로 영

구 쌍극자 모멘트를 가진 막대형 액정 분자는  $D_{\infty h}$ 의 대칭성을 가지므로 그 액정상의 대칭성이 충분히 커서 강유전성 형성에 필요한 자발분극을 나타내지 못한다. 따라서 자발적 전기분극이 가능한 극성 대칭성(polar symmetry)을 나타내기 위해서는 또다른 구조적 요소를 도입시켜야만 한다. 한 가지 방법은 스멕틱 액정분자에 키랄 구조를 도입하는 것이다. 키랄 액정 분자가 스멕틱 C상을 형성하는 경우 거시적 대칭성이  $C_{2h}$ 에서  $C_2$ 로 감소하여 자발분극이 가능해져 강유전성을 나타낼 수 있게 된다. 즉 키랄 분자의 경사진 스멕틱 상은 극성 대칭이 가능하다. 여기서  $C_2$ 축은 경사면(tilt plane)에 수직하다.

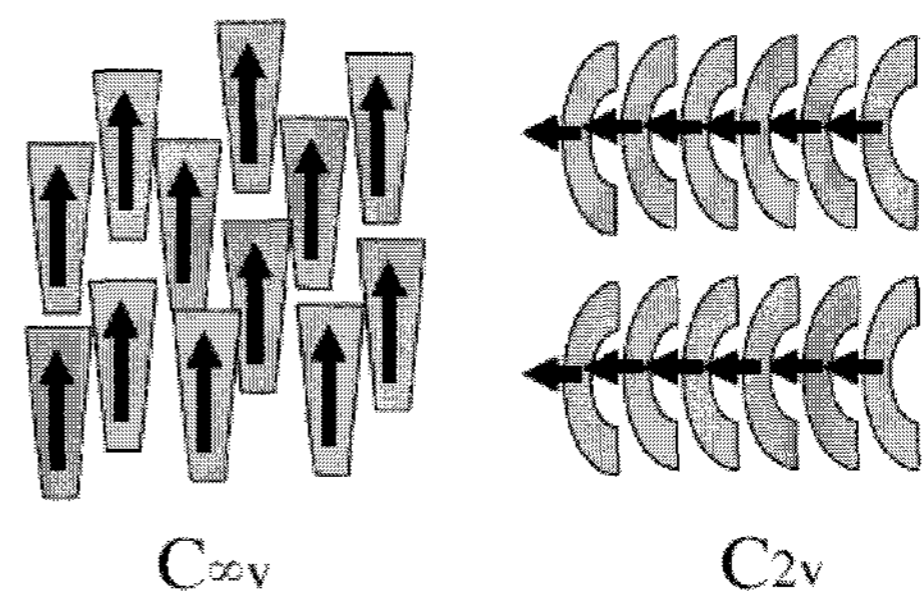


[그림 24] 막대형 분자의 대칭성 변화 과정에 대한 개념도.

이처럼 강유전성 SmC\*상이 발견된 이래 오랫동안 이러한 키랄성 LC 상들만이 강유전성을 발현할 수 있다고 알려져 왔다. 그러나, 실제적으로는 또다른 강유전성 구조가 가능하다. 구체적으로, 강유전성 상을 발현시키기 위해서는  $C_n$  ( $n=1, 2, 3, 4, 6$ ),  $C_s$  및  $C_{nv}$  ( $n=2, 3, 4, 6$ ) 중 하나의 point symmetry를 가지면 된다. 즉, SmC\*가 나타내는  $C_2$ 는 단지 이중 하나에 지나지 않는다.

[그림 25]에 비키랄성이지만 강유전성 액정의 발현이 가능한 분자 배향을 나타내었다. 대부분 막대형 분자는 극성이다. 그럼에도 불구하고 이러한 극성 분자들은 극성 질서도가 상쇄되게 배열하는 경향이 있다. 따라서  $C_{2\infty}$  대칭성을 갖고 극성 배향 질서를 보이기 위해서는 축 방향 이외의 부가적 극성 상호작용이 필요하다. 쌍극자-쌍극자간 인력이 적절한 강유전성 상을 발현시키는데 유효하리라 본다.<sup>[78]</sup> 실제로, 폴리펩티드<sup>[79-81]</sup> 및 방향족 폴리에스터<sup>[82]</sup>에서 자발적으로 극성 질서도를 가지리라 제안되기도 하였다.

또다른 중요한 상호작용은 입체적 상호작용이다. 만약 분자가 막대-형이 아니고 디스크형도 아니며 비대칭적이라면, 예로써 굽은-형 및 원추-형의 경우, 조밀 쌓임 유형에서 스멕틱 층구조나 원주형 간상체를 형성한다. 이때 분자들이 굽



[그림 25] 비키랄성 계에서 가능하다고 제안된 극성 구조의 모형.

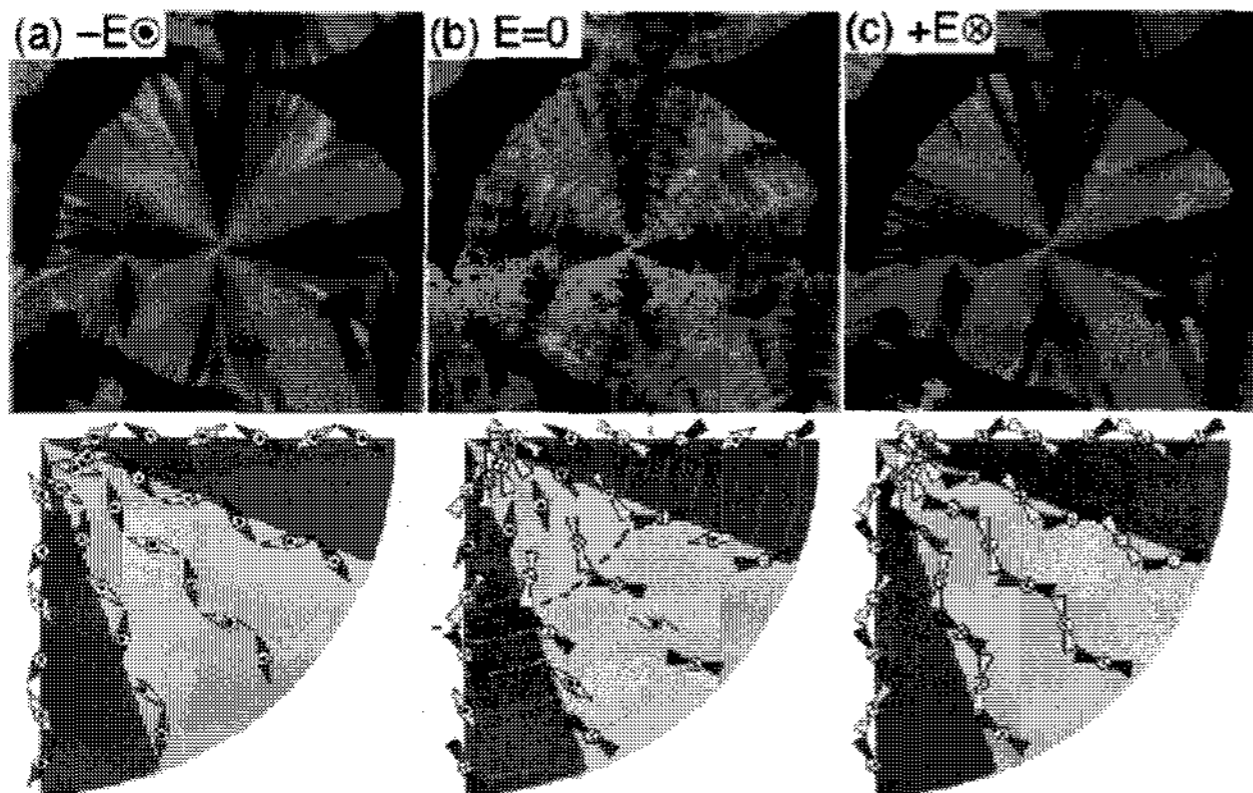


은 방향이나 꼭지점 방향을 따라 쌍극자 모멘트를 가져  $C_{2v}$  및  $C_{\infty v}$  대칭으로 부터 polar order가 발생하게 된다. 극성 스위칭을 위한 필요 요건은 쌓임이 비교적 강하되 너무 강해지면 안된다는 점이다. 비키랄성 바나나-형 분자는 스멕틱 층 상에서 굽은 분자들이 보다 효율적으로 쌓일 수 있으며,  $C_{2v}$  대칭성을 갖고 있어 강유전성을 나타낼 수 있다. 따라서, 굽은-핵 분자야 말로 유일하게 극성 질서를 발현하는 예이다.

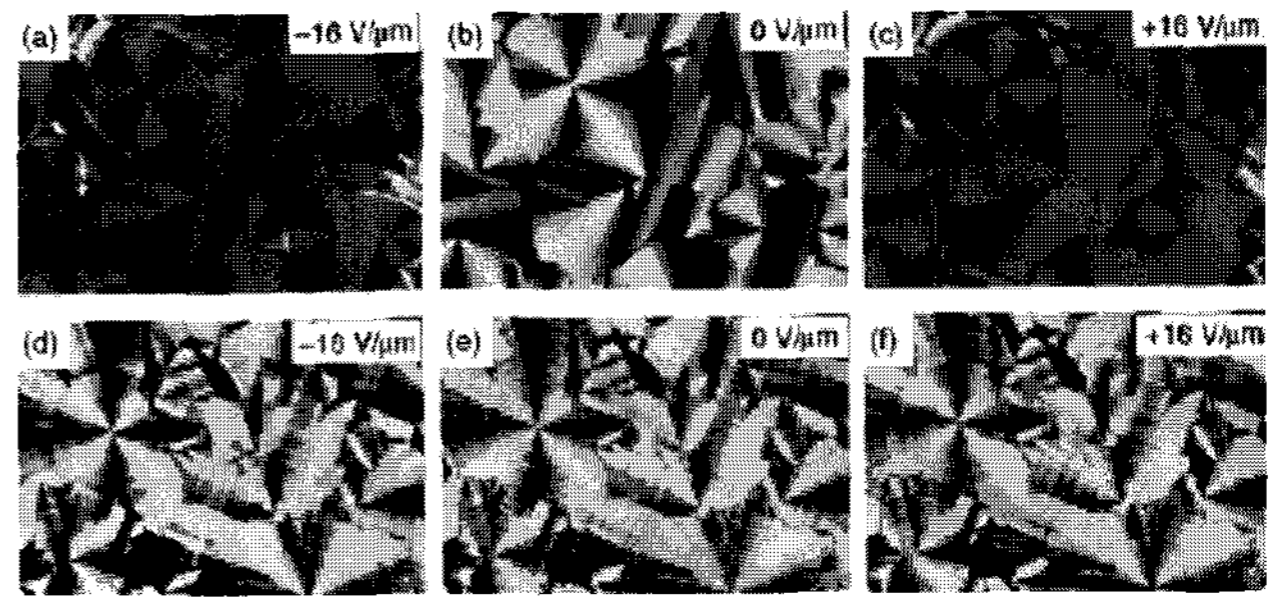
### 2. B2 상의 강유전성 및 반강유전성

Niori 등<sup>[11]</sup>은 처음으로 B2 상에 삼각-파 전압을 인가시 단일 스위칭 전류 피크를 관찰하여, 이 상을 강유전성으로 보고하였다. 그러나, 실제로 이 상은 반강유전성이다.<sup>[56, 83, 84]</sup> [그림 2]에 보여준 바와 같이  $SmC_sP_A$  상태에서 분자의 말단 사슬들이 서로 평행하게 배치할 수 있어 안정하므로, 지금까지 보고된 대부분의 B2 상은  $SmC_sP_A$  상태를 가진다. 그런데  $SmC_sP_A$  상태는 라세미이다. 즉, 층의 키랄성은 한 층에서 다른 층으로 갈 때 달라진다. 경사도(clinicity) 역시 거시적으로 보아 바뀐다. 즉, 오른쪽으로 경사진 영역은 왼쪽으로 바뀐 후 다시 오른쪽으로 바뀐다. 결과적으로 [그림 26(b)]에 보여준 특성적 fringe 조식을 보이게 된다. 외부 전기장을 인가하면 라세미 상 구조를 유지한 채로  $SmC_A P_F$  상태가 유도된다. 반대의 극성을 가진 두 개의  $SmC_A P_F$  상태는 anticlinic 구조를 갖고 있음으로 해서 [그림 26(a) 및 26(c)]에서처럼 광학적으로 구별이 불가능하다. 이 상태는 선호되지 않는 층간 배열 형태(configuration)이다. 따라서 [그림 27]에서처럼  $SmC_A P_F$  상태(라세미 층)는 사각-파를 인가시  $SmC_s P_F$  상태(순수키랄 층)로 변환한다. 반면, 삼각-파는 라세미 구조를 안정화시켜, 순수키랄 층을 다시 라세미 층으로 변환시킨다.<sup>[84-86]</sup>

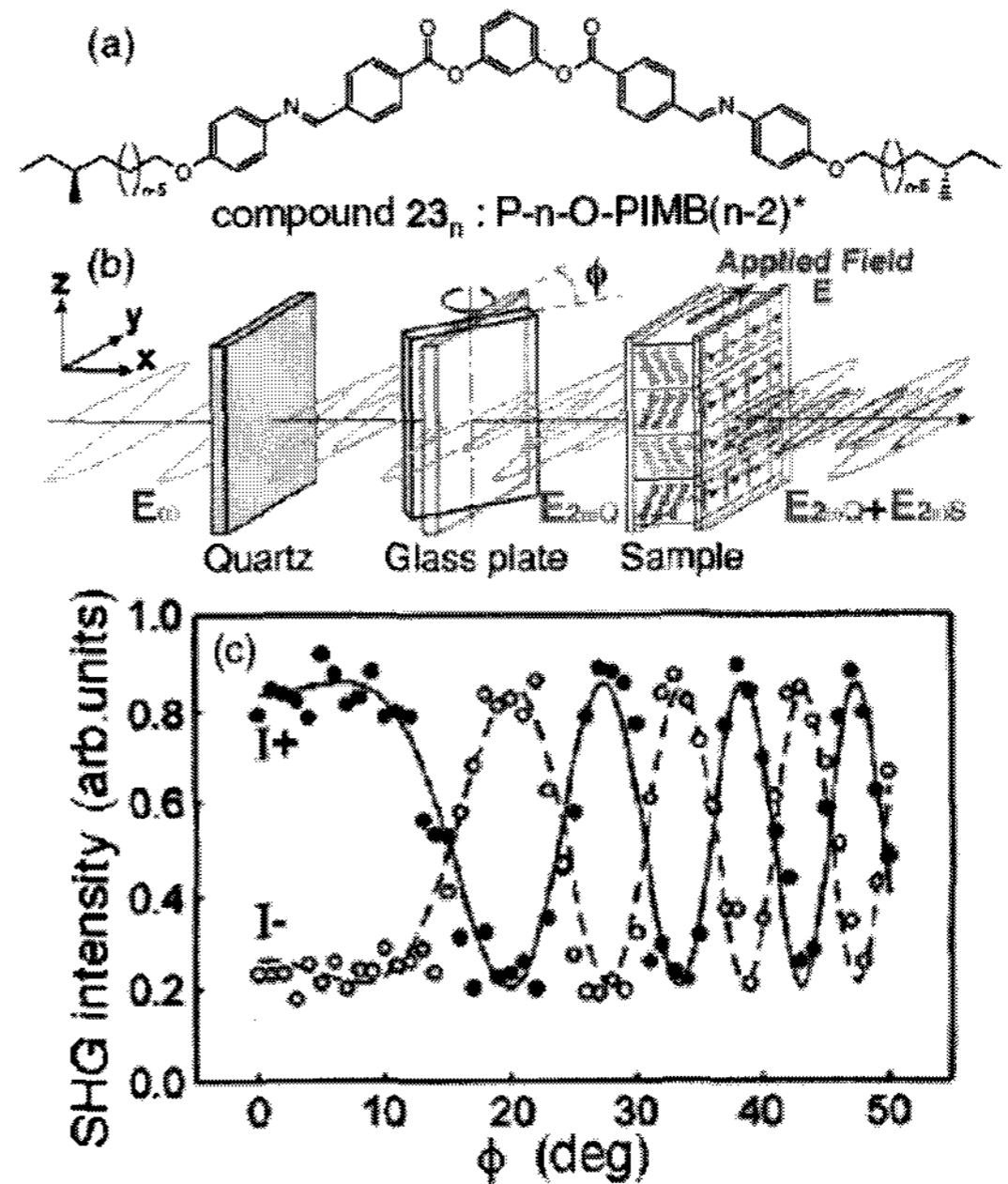
강유전성 상태를 확인하는 방법 가운데 하나는 SHG를 측정하는 것이다.<sup>[87-89]</sup> [그림 28(b)]에서처럼 SHG 활성 매체인 석영결정과 시료사이에 삽입된 유리 기판을 회전시킬 때 유리 기판의 회전각도( $\phi$ )의 함수로써 SHG inter-



[그림 26] 전기장의 인가 유무에 따른 라세미 B2 상의 현미경 사진.<sup>[84]</sup> [(a) 및 (c)] 전기장하에 형성된  $SmC_A P_F$  구조. (b) 전기장 부재시 형성된  $SmC_s P_A$  구조. 사진 아래는 분자 배향 방식을 보여주고 있다.



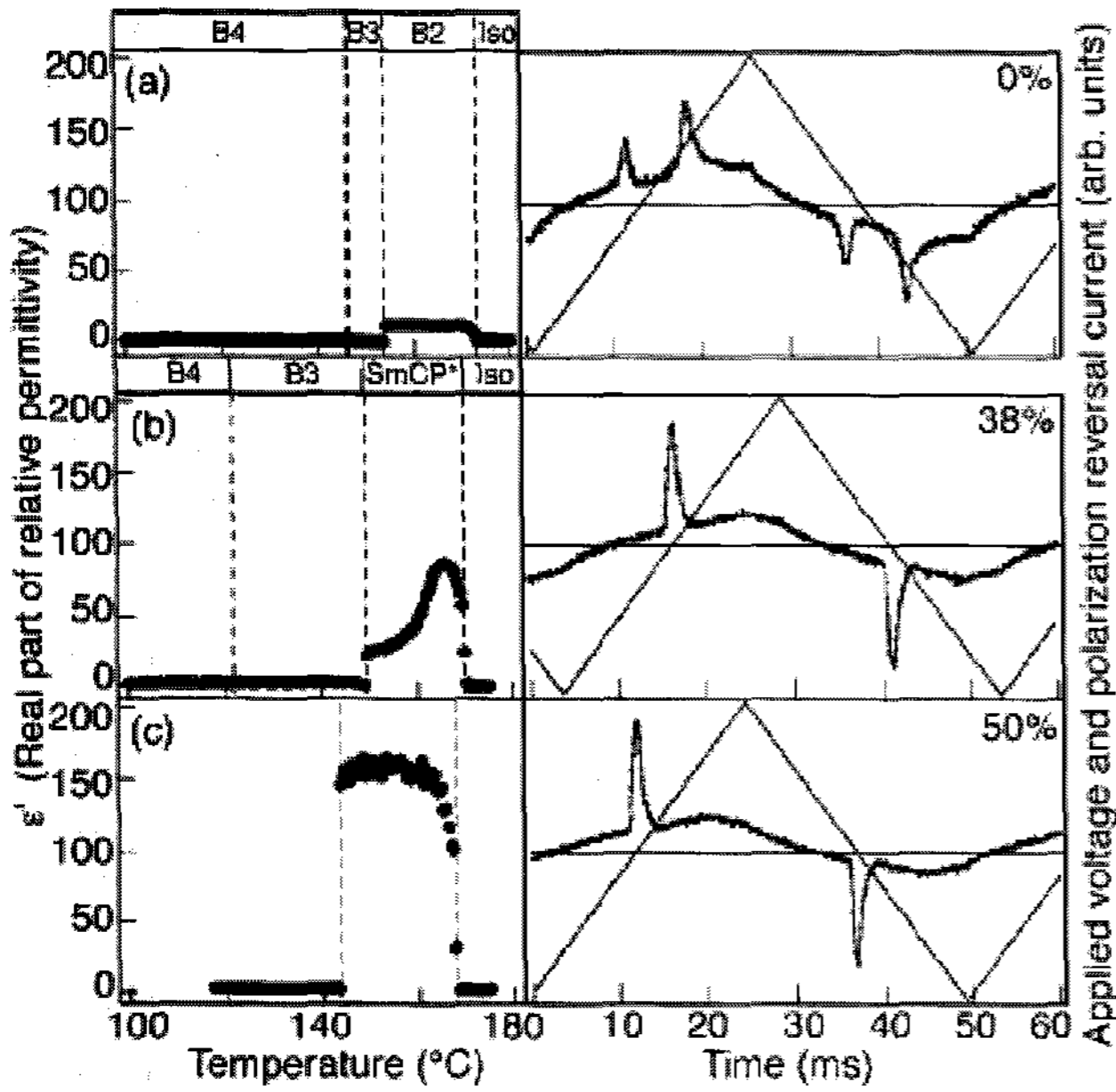
[그림 27] (a)-(c) 직각파 및 (d)-(f) 삼각파 인가시 관찰된 B2 상의 현미경 사진.<sup>[86]</sup>



[그림 28] (a) 강유전성 B2 상을 나타내는 화합물 23의 구조식. (b) SHG 간섭측정법(interferometry)의 광학 배열. (c) 양성 및 음성 전기장 인가후 P-8-O-PIMB6 [23a]의 면-배향 B2 상으로부터 얻어진 SHG 간섭그림(interferogram).<sup>[37]</sup>

ferogram이 얻어진다.<sup>[37]</sup> [그림 28(c)]에 처럼 cell 표면에 평행한 양성 장(닫힌 원) 및 음성 장(열린 원)을 인가후 외부장 부재하에서 각각 얻어지는 I+ 및 I- SHG는 P-8-O-PIMB6의 평면 배향된 B2 상이 강유전성 상태임을 나타낸다.

강유전성과 반강유전성을 측정하는 또다른 방법은 스위칭 전류 및 유전상수의 측정이다. [그림 29]에 B2 상이 각각 반강유전성  $SmC_s P_F$  및 강유전성  $SmC_A P_F$ 인 P-8-OPIMB 및 P-8-OPIMB6의 혼합물에서 측정된 결과를 나타내었다.<sup>[90]</sup> 스위칭 전류의 측정은 iso-B2 상전이 약 3°C 아래에서 행하여졌으며, 유전 상수의 측정은 5kHz에서 온도의 함수로써 얻어졌다. P-8-OPIMB6가 0wt% 및 50wt%인 시료에서 각각 전형적인 반강유전성(두 개의 스위칭 전류 피크 및 낮은 유전 상수) 및 강유전성 거동(한 개의 스위칭 전류 피크 및 높은 유전 상수)이 관찰되었다. 한편, P-8-

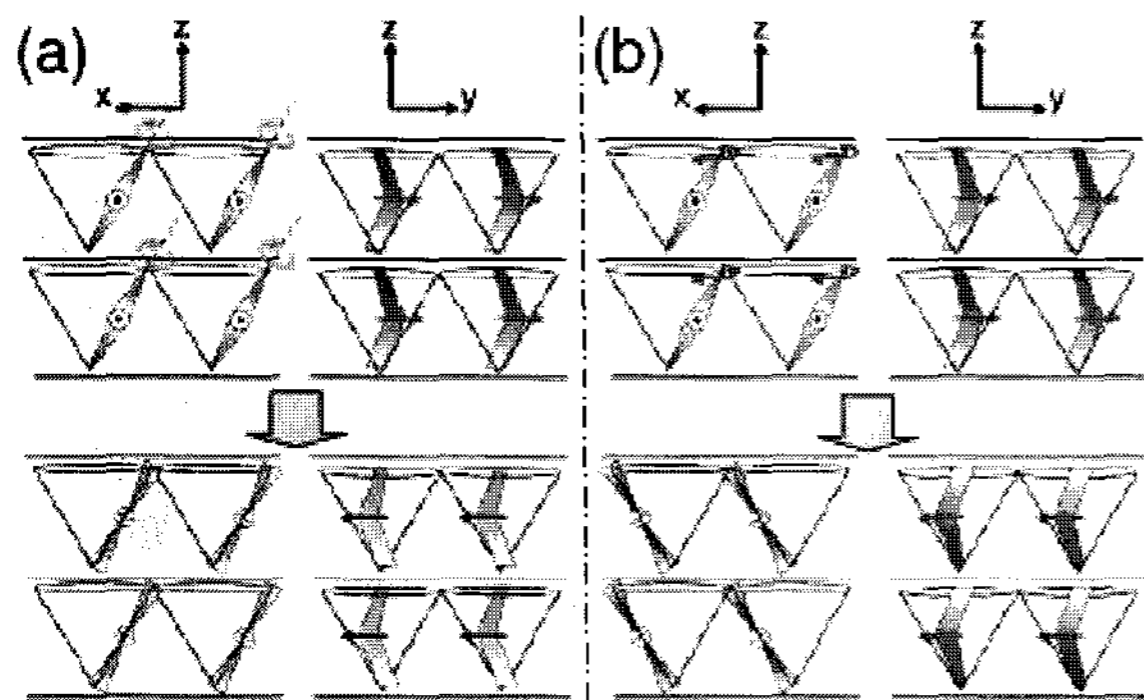


[그림 29] P-8-PIMB6[23<sub>8</sub>]과 P-8-OPIMB[2<sub>8</sub>]의 세 가지 혼합비의 혼합물에서 삼각과 인가시 얻어진 5kHz에서의 dielectric constant 및 switching current 양상.<sup>[90]</sup>

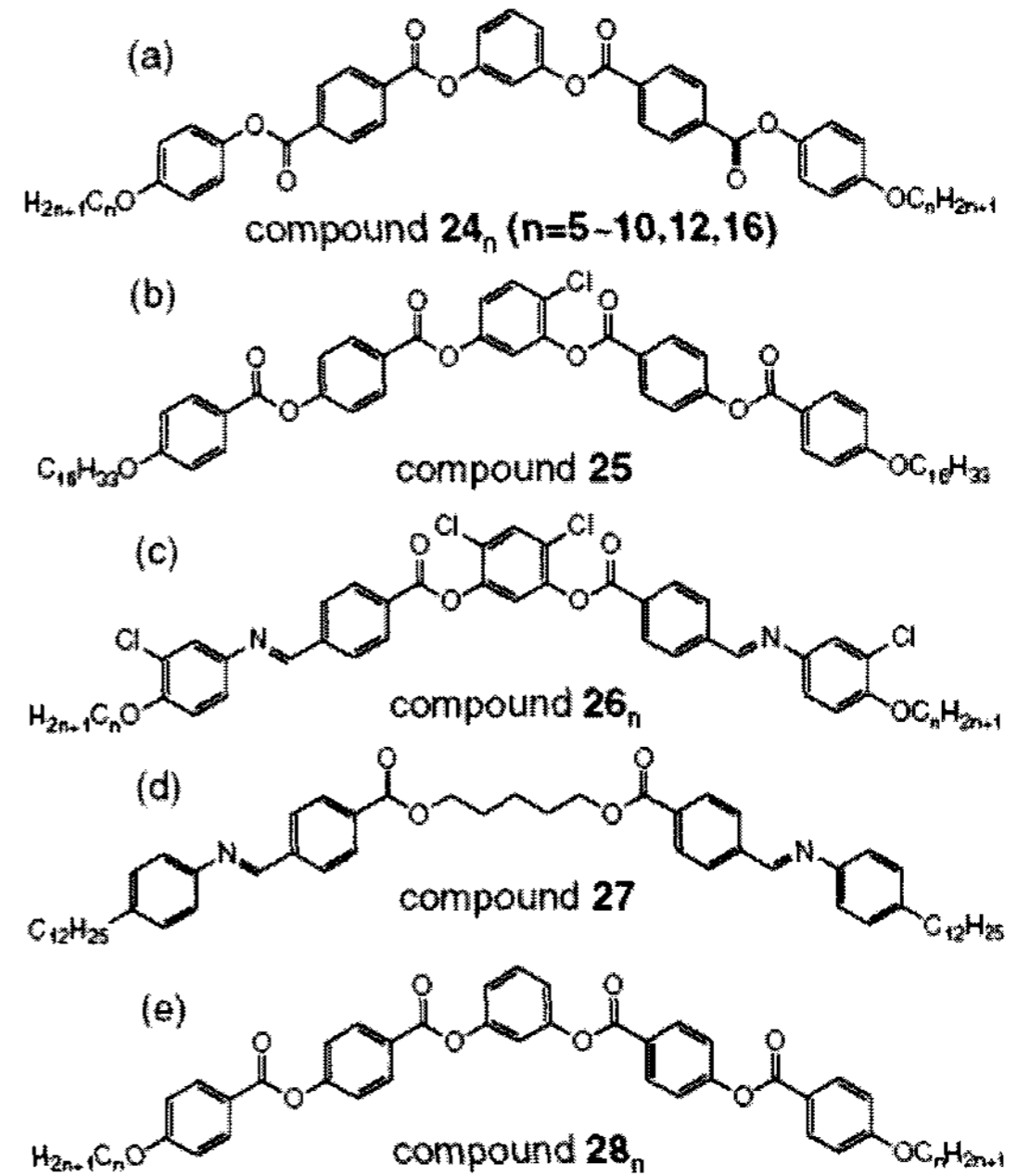
OPIMB6가 38wt%인 시료에서 유전 상수는 온도에 따라 100에서 20으로 변화되었다. 이것은 온도를 낮출 때 강유전성 상에서 반강유전성 상으로 상변화가 일어남을 의미한다.

### 3. 키랄성의 스위칭

일반적으로 키랄성은 변화되지 않는 물질의 고유한 성질이다. 실제로 강유전성 SmC\* 및 반강유전성 SmC<sub>A</sub>\*에서 키랄성의 변화없이 스위칭이 발생한다. 그러나 앞에서 이미 언급한 바와 같이 층키랄성(layer chirality)에서는 외부 직각과 인가시 라세미에서 순수키랄로 변환될 수 있다. 이러한 과정에서, 분자가 분자 장축을 따라 회전함이 분명하며, 키랄성의 스위칭과 동시에 편극(polarization)의 스위칭도 발생하게 된다. 한편, 이러한 현상은 전통적인 키랄성 강유전성 및 반강유전성 상에서는 전혀 발생된 바 없었다. [그림



[그림 30] (a) 분자 장축 및 (b) tilt cone 주위로 분자가 스위칭하는 것에 대한 개념도.<sup>[20]</sup>



[그림 31] 분자의 장축을 따라 스위칭(chirality switching)을 한다고 보고된 화합물의 구조식.

30(a) 및 30(b)]에 분자 장축 방향으로 스위칭하는 경우와 경사진 원추체(cone) 주위로 일어나는 스위칭을 도식적으로 보여 주었다. [그림 31]에 보여준 몇 가지 화합물에서 분자 장축 방향으로의 스위칭이 관찰되었다.<sup>[91-95]</sup> 대부분의 경우에 이러한 스위칭은 높은 전기장, 낮은 주파수 및 높은 온도의 특별한 조건하에 발생하게 된다.

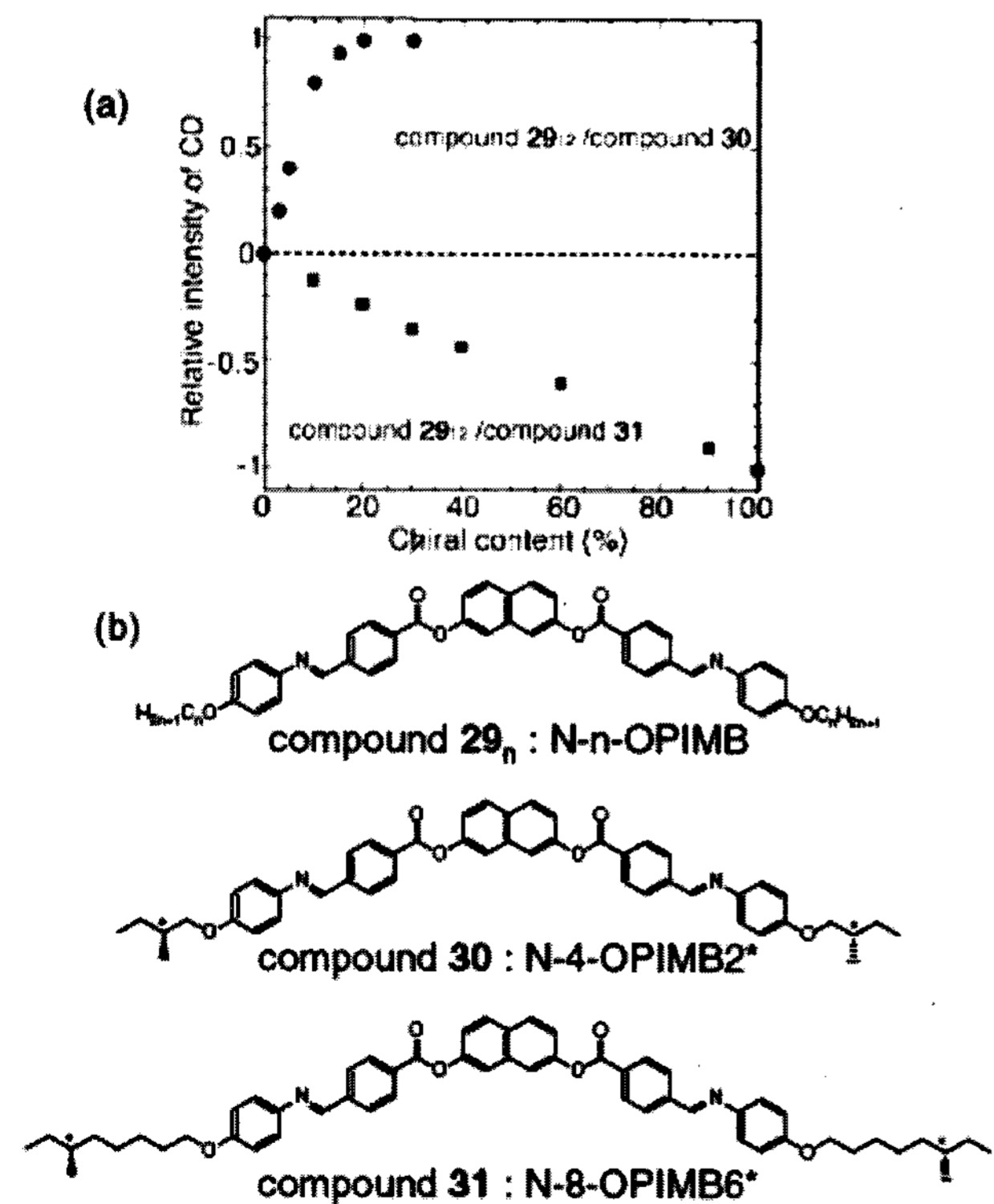
## IV. 키랄성(Chirality)

### 1. 자발적 키랄 분리

이미 앞에서 언급한 바와 같이 비키랄성 굽은-핵 액정은 발견 초기 단계부터 키랄성의 발현이 보고되었다.<sup>[19]</sup> 이때 가장 인상적인 점은 B4 상에서 자발적인 키랄 분리(resolution)가 관찰된다는 것이다.<sup>[17]</sup> 예로써, P-8-OPIMB가 형성하는 B4 상의 현미경 사진을 살펴보면, [그림 13(b)]에서처럼 직교된 편광자 사이에서 균일한 광학 조직을 보이고, [그림 13(a)]에서처럼 편광자를 직교 상태에서 5° 벗어나게 할 때 뚜렷하게 명암 영역이 구분되며, [그림 13(c)]에서처럼 검광자를 역으로 돌려주면 광학 조직상의 명암 영역이 반대로 된다. 이러한 결과는 이 두 상이 키랄 영역이라는 것을 의미한다. 굽은-핵 분자는 본래 비키랄성이므로, 분자가 키랄성 거울상체(enantiomer)로 구성되어 있더라도 전체 계는 라세미이다. 따라서 B4 상이 자발적으로 키랄 분리를 한다는 점은 매우 놀라운 사실이다. 더욱이 흥미로운 사실은 B2 상은 B4 상에 비하여 훨씬 더 유동적임에도 불구하고 적절히 조건을 조절하면 두 개의 순수키랄 영역을 형성한다는 점이다.

비키랄성 굽은-핵 분자와 두 개의 키랄성 거울상체의 고

전적인 라세미 혼합물간에 중요한 차이점은 두개의 거울상 이성질체간의 균형에 있다. 후자의 경우 두 이성질체간의 비율이 항상 50:50이겠으나 전자의 경우 두 이성질체간의 균형이 깨질 수 있다. 어쨌든 굽은-핵 액정의 경우 외부에서 키랄성 도입이 없다면 격리된 키랄성 영역의 면적비는 50:50이다. 계의 키랄성을 조정하는 가장 간편한 방법 가운데 하나는 키랄성 분자를 소량 첨가하는 것(doping)이다. 보통의 거울상체 혼합물에서 거울상 초과량(ee)은  $(N_R - N_S) / (N_R + N_S)$ 로 정의된다. 여기서  $N_{R(S)}$ 는 R(S) 이성질체의 수이다. 라세미 혼합물에서 ee는 0이며 광학 활성 이성질체에서 ee는 1이다. 만약 20%의 R 이성질체를 dope시키면, ee는 2/12가 된다. 그러나 굽은-핵 메소젠에서는 상황이 달라진다. 키랄성 분자를 20%만 dope하여 줌으로써도 ee=1가 되게 할 수 있다. [그림 32(a)]에서처럼, 표준화 원편광 이색성(CD) 신호는 키랄 함량의 증가에 따라 증가하다가 포화되어진다.<sup>[96]</sup> [그림 32(b)]에는 host와 dopant가 말단 사슬을 제외하고는 동일한 구조를 갖는 경우를 나타내었다. 도핑 효과는 말단 사슬이 더 짧을 때, 즉 키랄 위치가 핵에 더 가까울 때, 더 확실하게 나타났다. 반면, 더 긴 말단 사슬을 갖는 dopant를 첨가시에는 키랄 함량의 증가에 따라 거의 선형적으로 CD 신호의 세기가 변화되었다. 이로부터, 굽은-핵 분자는 두개의 키랄 유형을 가지며, 비섭동상태에서 계는 라세미이지만, 두 키랄 유형의 비율은 고정되어 있지 않고, 키랄성 dopant에 의하여 매우 심하게 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다.

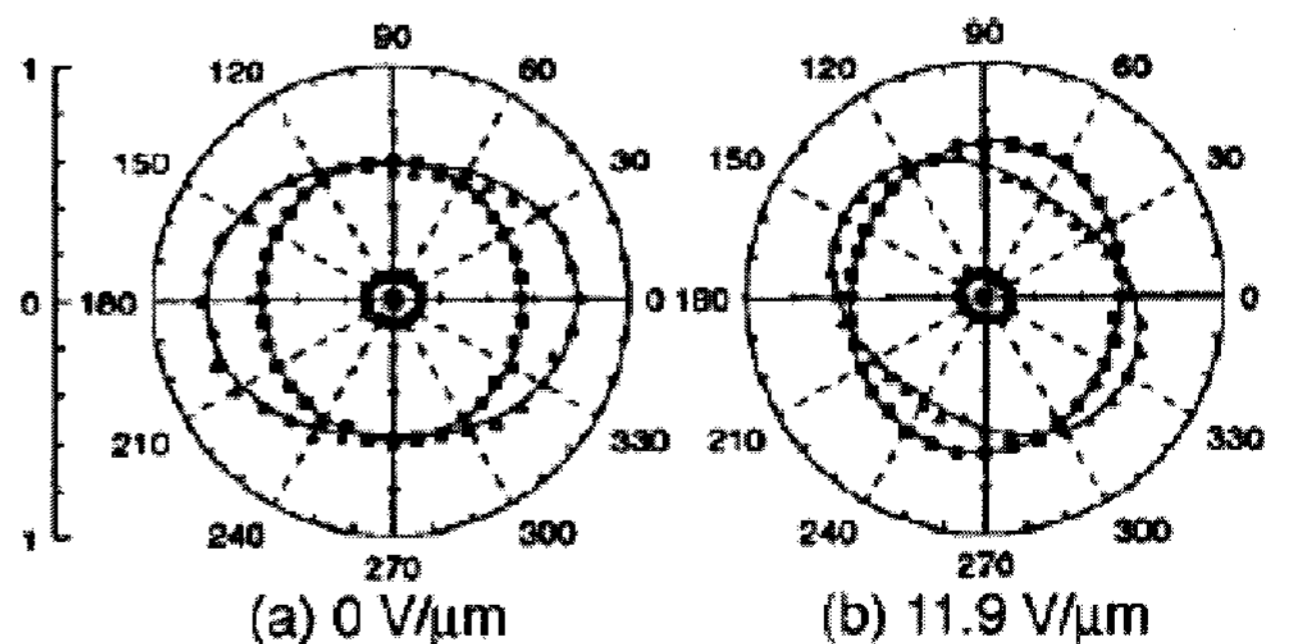


[그림 32] (a) 키랄성 함량의 함수로써 표준화 원편광 이색성(CD) 신호 세기: N-4-OPIMB2(달린 원); N-8-OPIMB6(달린 네모).<sup>[96]</sup> (b) N-n-OPIMB, N-4-OPIMB2 및 N-8-OPIMB6의 구조식.

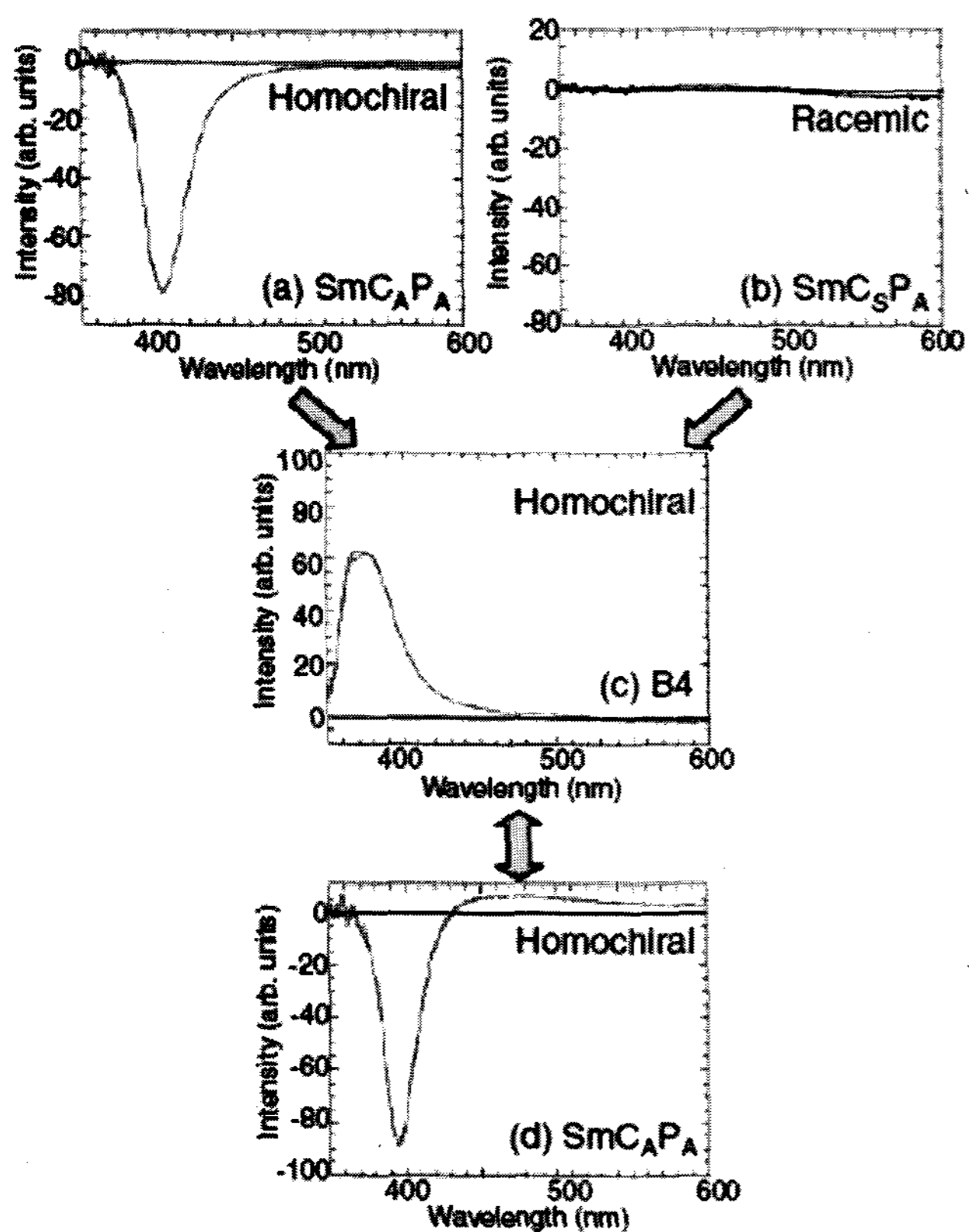
## 2. B2 및 B4 상의 키랄성의 근원

이미 앞에서 B2 상의 키랄성이 층내에서 분자가 경사짐으로써 유도되어진다고 언급한 바 있었다. 그러나, B4 상은 비경사 상이므로 분자의 경사짐이 키랄성의 근원이 될 수 없다. 그렇다면 B4 상의 키랄성의 근원은 무엇일까? 고체-상태 <sup>13</sup>C NMR 측정이 P-14-OPIMB의 B2 및 B4 상에 대하여 행하여 졌으며, B2-B4 상전이가 관찰되었다.<sup>[97]</sup> 두 상 모두의 NMR 신호에서 에스터 연결기에 있는 카르보닐기는 이중선(doublet)으로 나타났다. 이는 꼬인 형태(twisted conformation)에 의하여 두 개의 카르보닐기의 전자기적 환경이 달라졌기 때문으로 설명되어 졌다. 또한 B2 상을 FT-IR법으로 분석하면 C=O 신축(1736cm<sup>-1</sup>), 페닐 신축(1600cm<sup>-1</sup>), 및 C-O-C 비대칭성 신축(1258cm<sup>-1</sup>)의 편광 특성이 얻어진다.<sup>[98]</sup> [그림 33]에 균일한 키랄 영역에서 얻어진 세 개의 흡수 피크에 대한 극성 좌표 plot을 나타내었다. 외부장의 부재시, 전이 모멘트가 분자의 장축에 평행한 페닐 고리 신축 및 C-O-C 비대칭성 신축에 대한 최대 흡수치는 편광자 회전 각도( $\omega$ )가 0° 및 180°에서, 다시말해 층의 법선 방향에서 출현한다. 이러한 결과는 흡광 방향이 층의 법선에 평행한 SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> 상태의 anticlinic 분자 질서와 모순이 없다. 11.9V/ $\mu$ m의 외부장이 인가될 때, C-O-C 신축에 대한 최대값은 약 35°까지 회전한다. 이것은 광학조직에 의하여 결정된 겉보기 경사각과 거의 같은 값이다. 대조적으로, C=O 신축에 대한 최대치는  $\omega=80^\circ$ 에서 출현한다. 이러한 상황은 분자 장축주위로의 회전이 강하게 방해받고 두 개의 에스터 기가 중앙의 페닐 고리를 기준으로 꼬여 있으며 분자의 장축에 수직인 경우에만 설명이 가능하다. 이러한 C=O 신축의 편광 FT-IR 결과로 부터 최소한 B2 상에서 거울 대칭성이 없으며 굽은-핵 분자가 꼬인 형태를 가진다고 강하게 제안할 수 있다.

그렇다면 어떻게 완전히 다른 상구조와 광학조직을 보이는 B2 및 B4 상간에 꼬인 형태가 유지될 수 있을까? 이러한 질문에 대한 답은 B2와 B4 상 사이에 직접적인 상전이를 보이는 P-12-OPIMB의 CD 측정에 의하여 얻어질 수 있다.<sup>[99]</sup> [그림 34(a)]에서처럼 순수키랄 SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> 상태에서 음성 CD 신호가 관찰된 반면, [그림 34(b)]에서처럼



[그림 33] 외부장의 부재 여부에 따른 평면 배향된 P-10-PIMB [310]의 B2 상에서 C=O, 페닐 및 C-O-C 신축으로 할당된 IR 흡수 피크 세기의 polar angle 의존도.



[그림 34] 온도 순환 조건에 따른 P-12-OPIMB의 CD 신호의 변화. B4의 CD의 부호는 언제나 B2의 CD와 반대이다.<sup>[99]</sup>

라세미 상태에서는 아무런 신호가 얻어지지 않았다. [그림 34(c)]에서처럼 cell을 B4 상까지 냉각시키면, 양성 신호가 나타난다. 일단 이러한 CD 신호를 보이는 영역이 얻어진 후에는, B2와 B4 상 사이에서 더 많이 온도를 순환시키더라도 계속적으로 각각 음성 및 양성 신호를 준다. 다시말해 키랄성은 온도 순환과정 동안 보존되어진다. 실제로 cell을 B2 상까지 가열하여 주더라도 B4 상의 특징적 광학 조직은 키랄성 영역의 모양을 그대로 유지한다. 따라서 키랄성 근원이 서로 다른 B2와 B4 상 사이에 키랄성이 보존된다고 말할 수 있다. 결론적으로, 두 상의 키랄성의 근원은 B2 상의 경우는 분자의 경사짐에 의한 층 키랄성이며, B4 상의 경우는 형태 키랄성이다.

### V. 맺음 말

강유전성 액정은 자발분극을 갖고 있어 학술적으로 흥미로우며, 고속-응답 특성을 갖고 있어 고화질의 동화상 구현이 가능한 디스플레이 제작에 활용이 가능하다는 점에서 산업적으로 가치가 높다. 따라서 본 고에서는 비키랄성 분자 구조를 갖지만 굽은형 분자 구조에 기인하여 메소상이 강유전성 및 반강유전성을 발현할 수 있는 바나나-형 분자를 소개하였다. 먼저 바나나 상을 분류하여 정의하여 보았으며, 특히 메소상의 극성과 키랄성에 관하여 고찰하였다. 그러나

지면에 한계가 있어 최근에 크게 관심이 집중되고 있는 biaxial 네마틱 상 등에 관하여는 다루지 못하였다.

### 참고 문헌

- [1] G. R. Luckhurst and G. W. Gray: *The Molecular Physics of Liquid Crystals* (Academic Press, New York, 1979).
- [2] D. Vorländer: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62 (1929) 2831.
- [3] D. Vorländer and A. Apel: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 65 (1932) 1101.
- [4] G. Pelzl, I. Wirth and W. Weissflog: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 969.
- [5] D. W. Bruce, K. Heyns and V. Vill: *Liq. Cryst.* 23 (1997) 813.
- [6] M. Kuboshita, Y. Matsunaga and H. Matsuzaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 199 (1991) 319.
- [7] T. Matsuda and Y. Matsunaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 2192.
- [8] H. Matsuzaki and Y. Matsunaga: *Liq. Cryst.* 14 (1993) 105.
- [9] T. Akutagawa, Y. Matsunaga and K. Yasuhara: *Liq. Cryst.* 17 (1994) 659.
- [10] J. Watanabe, H. Komura and T. Niori: *Liq. Cryst.* 13 (1993) 455.
- [11] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe: *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1231.
- [12] (a) G. Pelzl, S. Diele and W. Weissflog: *Adv. Mater.* 11 (1999) 707; (b) W. Weissflog, H. N. Shreenivasa Murthy, S. Diele, and G. Pelzl: *Phil. Trans. R. Soc. A* 364 (2006) 2657.
- [13] C. Tschierske and G. Dantlgraber: *Pramana—J. Phys.* 61 (2003) 455.
- [14] M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente and C. L. Folcia: *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5093.
- [15] (a) E.-J. Choi, J.-C. Ahn, L.-C. Chien, C.-K. Lee, W.-C. Zin, D.-C. Kim, and S.-T. Shin: *Macromolecules* 37 (2004) 71; (b) V. Domenici, L. A. Madsen, E.-J. Choi, E. T. Samulski, and C. A. Veracini: *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 318.
- [16] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova and D. M. Walba: *Science* 278 (1997) 1924.
- [17] D. Krüerke and G. Heppke: presented at Gordon Conf. Liquid Crystals, 1997, New Hampshire; Banana-shaped Liquid Crystal Workshop, 1997, Berlin.
- [18] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi and H. Takezoe: *J. Mater. Chem.* 7 (1997)

- 1307.
- [19] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6455.
- [20] H. Takezoe and Y. Takanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 597.
- [21] J. Watanabe, T. Niori, T. Sekine, T. Furukawa and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L 139.
- [22] D. Kardas, M. Prehm, U. Baumeister, D. Pocięcha, R. A. Reddy, G. H. Mehl and Ch. Tschierske: *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1722.
- [23] H. N. S. Murthy and B. K. Sadashiva: *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2056.
- [24] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth and C. Tschierske: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1593.
- [25] R. A. Reddy, V. A. Raghunathan and B. K. Sadashiva: *Chem. Mater.* 17 (2005) 274.
- [26] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth and C. Tschierske: *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 661.
- [27] W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele and H. Kruth: *Proc. SPIE* 3319 (1998) 14.
- [28] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pocięcha and D. Guillon: *Phys. Rev. E* 67 (2003) 031702.
- [29] K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister and S. Diele: *Liq. Cryst.* 30 (2003) 1151.
- [30] J. Ortega, M. R. de la Fuente, J. Etxebarria, C. L. Folcia, S. Diez, J. A. Gallastegui, N. Gimeno, M. B. Ros and M. A. Perez-Jubindo: *Phys. Rev. E* 69 (2004) 011703.
- [31] H. N. S. Nurthy and B. K. Sadashiva: *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2813.
- [32] G. Dantlgraber, D. Shen, S. Diele and C. Tschierske: *Chem. Mater.* 14 (2002) 1149.
- [33] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L 1201.
- [34] G. Heppke, D. Kröerke, C. Löhning, D. Löttsch, S. Rauch and N. K. Sharma: presented at Feributuger Arbeitstagung Flüssige Kristalle, 1997, Freiburg.
- [35] D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser and N. A. Clark: *Science* 288 (2000) 2181.
- [36] E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe: *Phys. Rev. E* 62 (2000) R4524.
- [37] M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1301.
- [38] C.-K. Lee, J.-H. Kim, E.-J. Choi, W.-C. Zin, and L.-C. Chien: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1749.
- [39] W. Weissflog, H. Nadasi, U. Duneman, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin and H. Kresse: *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2748.
- [40] J. Mieczkowski, J. Szydłowska, J. Matraszek, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio and D. Guillon: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3392.
- [41] J. Svoboda, V. Novotna, V. Kozmik, M. Glogarova, W. Weissflog, S. Diele and G. Pelzl: *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2104.
- [42] A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, H. Kresse, H. Nadasi, K. Fodor-Csorba, E. Gacs-Baitz and W. Weissflog: *Liq. Cryst.* 29 (2002) 775.
- [43] R. A. Reddy and B. K. Sadashiva: *Liq. Cryst.* 31 (2004) 1069.
- [44] J. Etxebarria, C. L. Folcia, J. Ortega and M. B. Ros: *Phys. Rev. E* 67 (2003) 042702.
- [45] J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno and M. B. Ros: *Phys. Rev. E* 68 (2003) 011707.
- [46] Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishiakwa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida: *Phys. Rev. E* 68 (2003) 011706.
- [47] J. Thisayukta, H. Takezoe and J. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 3277.
- [48] H. Chan and I. Dierking: *Phys. Rev. E* 70 (2004) 021703.
- [49] J. Saletnikova, H. Schalfuss, H. Nadasi, W. Weissflog and H. Kresse: *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1663.
- [50] Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Yamashita and K. Kawase: *Phys. Rev. E* 71 (2005) 061701.
- [51] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak and J. S. Patel: *Nature* 337 (1989) 449.
- [52] J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe and J. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7441.
- [53] N. Nadasi, Ch. Lischka, W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl and H. Kresse: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 399 (2003) 69.
- [54] P. Collings et al.: *Abtr. Workshop Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules*, 1997, Berlin, p. 15.
- [55] S. Diele, H. Grande, H. Kruth, Ch. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog and I. Wirth: *Ferroelectrics* 212 (1998) 169.
- [56] H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S.

- Diele, B. Das and S. Grande: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1316.
- [57] W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfluss, T. Schoss and A. Wurflinger: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1603.
- [58] J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen and M. F. Achard: *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2946.
- [59] H. N. S. Murthy and B. K. Sadashiva: *Liq. Cryst.* 29 (2002) 1223.
- [60] H. N. S. Murthy and B. K. Sadashiva: *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2813.
- [61] G. Dantlgraber, D. Shen, S. Diele and C. Tschierske: *Chem. Mater.* 14 (2002) 1149.
- [62] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen and M. F. Achard: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2214.
- [63] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, Ch. Lischka, I. Wirth and W. Weissflog: *Liq. Cryst.* 26 (1999) 135.
- [64] C.-K. Lee and L.-C. Chien: *Liq. Cryst.* 26 (1999) 609.
- [65] R. A. Reddy and B. K. Sadashiva: *Liq. Cryst.* 30 (2003) 273.
- [66] H. N. S. Murthy and B. K. Sadashiva: *Liq. Cryst.* 30 (2003) 1051.
- [67] G. Heppke, D. D. Parghi and H. Sawade: *Liq. Cryst.* 27 (2000) 313.
- [68] A. Jakli, Ch. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl and A. Saupe: *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1405.
- [69] C.-K. Lee, A. Primak, A. Jákli, E.-J. Choi, W.-C. Zin, and L.-C. Chien: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1293.
- [70] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe and N. A. Clark: *Science* 301 (2003) 1204.
- [71] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen and M. F. Achard: *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1411.
- [72] D. Walba, E. Körblova, R. Shao and N. A. Clark: *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2743.
- [73] P. G. de Gennes: *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [74] A. Jakli, D. Krüerke, H. Sawade and G. Heppke: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5715.
- [75] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadası and W. Weissflog: *Phys. Rev. E* 67 (2003) 021702.
- [76] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen and M. F. Achard: *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1285.
- [77] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: *J. Phys. (Paris)* 36 (1975) L69.
- [78] E. M. Terentjev, M. A. Osipov and T. J. Sluckin: *J. Phys. A* 27 (1994) 7047.
- [79] B. Park, Y. Kinoshita, H. Takezoe and J. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L136.
- [80] J. Watanabe, Y. Hirose, M. Tokita, T. Watanabe and S. Miyata: *Macromolecules* 31 (1998) 5937.
- [81] H. Takezoe and J. Watanabe: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 328 (1999) 325.
- [82] T. Watanabe, S. Miyata, T. Furukawa, H. Takezoe, T. Nishi, M. Sone, A. Migita and J. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L505.
- [83] G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jakli, Ch. Lischka, H. Kresse, H. Schmalfluss, I. Wirth and W. Weissflog: *Liq. Cryst.* 26 (1999) 401.
- [84] M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe and H. Takezoe: *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2775.
- [85] A. Jakli, S. Rauch, D. Lotzsch and G. Heppke: *Phys. Rev. E* 57 (1998) 6737.
- [86] M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 3536.
- [87] S. W. Choi, J. Watanabe and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 3408.
- [88] F. Kentischer, R. Macdonald, P. Warnick and G. Heppke: *Liq. Cryst.* 25 (1998) 341.
- [89] R. Macdonald, F. Kenitischer, P. Warnick and G. Heppke: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4408.
- [90] M. Nakata, D. R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe: *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2694.
- [91] R. A. Reddy and B. K. Sadashiva: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2627.
- [92] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog: *Phys. Rev. E* 67 (2003) 020702.
- [93] M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog: *ChemPhysChem* 5 (2004) 99.
- [94] W. Weissflog, U. Dumemann, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse and S. Grande: *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 939.
- [95] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen and M. F. Achard: *Phys. Rev. E* 69 (2004) 061702.
- [96] J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe and J. Watanabe: *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2717.
- [97] H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Thisayukta, M. Sone, H. Takezoe and J. Watanabe: *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 4674.

- [98] M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe and H. Takezoe: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 366 (2001) 693.
- [99] H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe and J. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14889.

### 저 자 소 개



#### 최 이 준

1982년 고려대학교 화학과 이학사,  
1984년 고려대학교 화학과 이학석사,  
1988년 고려대학교 화학과 이학박사,  
1988~1989년 : Case Western Reserve  
대학교 Post-Doc., 1993~1994년 :  
Queensland대학교 Research Officer,  
2001년 Kent 주립대학교 액정연구소 방문교수, 2003~2004  
년 : North Carolina대학교 Visiting Scholar, 1989년~현  
재 : 금오공과대학교 신소재시스템공학부 교수