

네마틱 액정의 수면상 단분자막에서의 분자 배향 연구

A Study on the Molecular Orientation of Nematic Liquid Crystal Monolayers on the water Surface

조완제*, 송경호*, 박근호**, 강영수***, 박태곤*

*창원대학교 전기공학과 **창원대학교 공업화학과 ***부경대학교 화학과

*Wan-Je Cho, *Kyung-Ho Song, **Keun-Ho Park, ***Young-Soo Kang *Tae-Gone Park

* Dept. of Electrical Eng., Changwon National Univ.

** Dept. of Chemical Tech., Changwon National Univ.

*** Dept. of Chemistry., Pukyong National Univ.

Abstract -In this study, we used both displacement-current method and BAM(Brewster-Angle Microscope) to study on the molecular orientation of monolayer on the water surface.

The displacement-current method measured behaviors of molecules by current and BAM was shown to be sensitive to film anisotropy even when the molecules were not tilted as long as the unit cell was anisotropic. Every transition was visible with BAM technique, either as a dramatic change in degree of contrast or as a sudden alteration of the mosaic domain texture.

Key word : Displacement-current, Brewster-Angle Microscope, Molecular Orientation.

1. 서론

현대의 전기전자분야에서는 전자소자들의 고집적화, 초고속화, 고효율화 등을 위해서는 현재의 무기 재료(Si 반도체)는 한계에 도달했기 때문에 유기 재료를 이용한 분자 단위의 소자개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 분자 소자의 개발에 대한 연구 방법으로는 Langmuir-Blodgett Method (LB법)라는 기능성 유기 초박막법이 많은 연구자들에 의해 시행되고 있다. 이 LB법의 장점으로는 장치의 구조가 간단함에도 불구하고 분자의 배열, 배향이 용이하고 분자 단위에서 막의 두께를 조절할 수 있는 특징이 있어 전자 공학, 생체 공학 등의 여러 분야에서 중요한 역할을 할 것이 기대된다. 더구나 이 방법은 수면상에서 단분자막의 변위 전류를 측정하여 분자의 거동을 평가할 수 있어 수면상에서의 단층막 두께의 표면 구조를 직접 이미지로 관측할 수 있는 Brewster-Angle Microscope의 기본 과정으로 연구되어지고 있다.

이에 착안하여 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD)에 있어서 액정 분자의 균일한 배열을 위한 액정 배향법은 현재 러빙 처리법이 배향처리가 쉽고 프리틸트각의 제어가 용이하고 대량 생산에 적합한 장점이 있으나 러빙시 발생하는 정전기로 인해 TFT소자의 파괴와 먼지가 생기는 등의 단점이 있어 너러빙 배향 기술이 요구되고 있다.

본 연구에서는 수면상에서 8A5H와 네마틱 액정의

상전이를 보여주는 π -A isotherm을 이용하여 변위 전류와 BAM이미지를 얻고 이를 통해 네마틱 액정의 균일한 배향 조건을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 실험조건

실험에 사용된 시료는 8A5H(4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene)를 클로로포름 용매에 1×10^{-3} [mol/l]농도로 용해하여 사용하였고, 네마틱 액정(4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$): Sigma chem. co) 2종류를 각각 1×10^{-3} [mol/l], 0.6×10^{-3} [mol/l]농도로 용해하여 사용하였다.

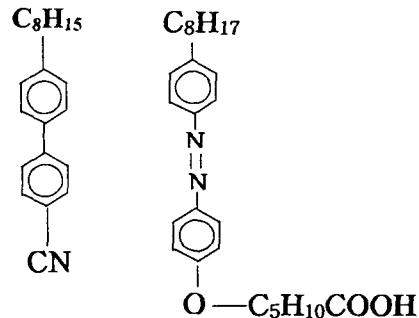


그림 1. 시료의 분자 구조

(a) 네마틱 액정 (b) 8A5H

Subphase로는 초순수(저항률: 18.2[MΩ·cm])를 사용하고, 베리어 속도는 40[mm/min.]로 압축하고, 상부 전극과 수면상의 거리는 1.5[mm]로 하여 측정하였다. 그리고, 실험실의 온도는 25[℃]이고 초순수의 온도는 냉동 항온 순환 수조를 이용하여 8A5H의 경우 23[℃], 네마틱 액정의 경우 35[℃]에서 실험을 시행하였다.

2.2 실험 장치

본 실험에서 사용한 변위 전류 측정장치는 그림 2과 같이 NLE(Nippon Laser & Electronics Lab)의 MDC Trough(NL-LB400-MDC)를 사용하였다.

상부 전극(Electrode 1: 유효 면적 45.6[cm²])은 투명 전극(transparent SnO₂-coated glass)이고 하부 전극은 전도도가 뛰어나고 내부식성이 좋은 금선으로 수중에 설치되었다. 이 두 전극은 Electrometer (Keithley 617)에 연결되어 [fA]급까지 측정이 가능하다.

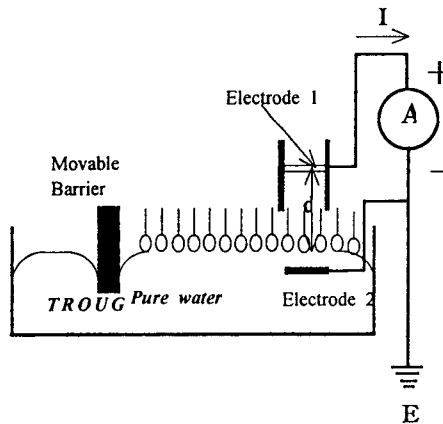


그림 2. 변위 전류 실험 장치도

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압력에 따른 변위 전류 특성

수면상에 시료를 전개하여 유기 단분자막이 형성되면 상부 전극 아래에는 다음의 전하 Q가 유기된다.

$$Q = -\frac{m_z}{d} N - \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \phi_s \quad (1)$$

여기서,

ϵ_0 : 진공유전율 ϵ : 공기의 비유전율

S : 전극 1의 면적 N : 전극 아래 수면상의 분자수

ϕ_s : 수면의 표면전위 d : 전극과 수면과의 거리

m_z : 분자의 쌍극자 모멘트의 수직성분의 평균치.

이러한 수면상 단분자막에 베리어를 이동시켜 압력을 가하게 되면 유극성 분자의 움직임이 발생하고

쌍극자 모멘트에 의해 전류가 유기되는데 식(1)을 시간 t에 관해 미분하면

$$I \left(-\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt} \quad (2)$$

와 같이 된다.

여기서, 첫째항은 분자의 배향상태의 변화, 두 번째항은 상부전극 아래 분자의 수의 변화 그리고 세 번째항은 수면의 표면전위의 변화이다.

대부분의 변위 전류 I는 분자의 배향에 따른 쌍극자 모멘트의 수직 성분의 변화에 기인한다.

그림 3과 같이 8A5H의 분자점유면적에 대한 변위 전류 특성을 보면 최대 변위전류는 액체 응축막 상태에서 발생하는데 이것은 8A5H는 2중 분자구조를 가지기 때문에 수면의 수소분자와 결합력이 약한 산소분자가 수면과 2차 분리될 때 쌍극자 모멘트가 최대가 되어 변위 전류도 최대가 되는 것으로 보이고, 표면압의 처음과 끝이 동일하게 나타나는 것은 베리어의 압축에 의한 단분자막의 부분적인 용해, 부분적인 붕괴로 인한 막의 소멸이 없기 때문이다.

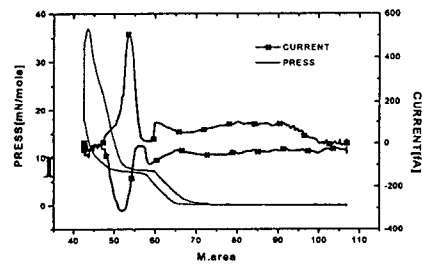
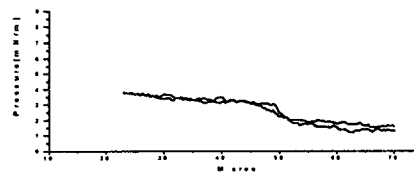
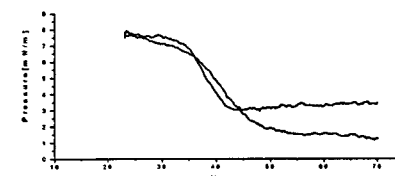


그림 3. 8A5H의 변위 전류와 표면압 특성 곡선



(a) CH₃(CH₂)₇C₆H₄C₆H₄CN



(b) CH₃(CH₂)₄C₆H₄C₆H₄CN

그림 4. 네마틱 액정의 표면압 특성 곡선

그러나, 네마틱 액정 물질들은 여러 온도 범위(15~50[°C])에서 표면압을 측정했으나 그 특성은 35[°C]에서 가장 크게 나타났지만 변위전류의 특성은 거의 나타나지 않았는데 이것은 산소와의 결합을 가지는 친수기 부분이 없어 분자가 압력에 대한 동적 거동을 나타내지 못하고 수면상에 전개된 단층막은 압축이 됨에 따라 다층막을 형성하므로 약간의 표면압 상승만이 있는 것으로 사료되며, 8A5H와는 달리 표면압이 확장이후 더 낮게 떨어지는 것은 단분자막의 용해와 도메인의 형성으로 수중에 일부가 가라앉는 것으로 보인다.

3.2 BAM에 의한 단층막에서의 분자 배향 관측
BAM의 원리는 P편광된 빛이 굴절률이 다른 두 매질의 경계에 입사하면 반사율과 투과율에 따라 입사된 빛의 모두가 반사가 전혀 일어나지 않는 각도 조건이 존재한다. 바로 이 입사각이 Brewster Angle로 정의되고 만일, 수면상에 단층막이 전개된 상황이라면 반사광이 생기게 되는데 그로 인해 발생한 명암의 차이로 단층막의 두께에 대한 정보를 얻을 뿐 아니라, 상의 모양으로 막의 현상을 직접 눈으로 관찰할 수가 있는 것이다.

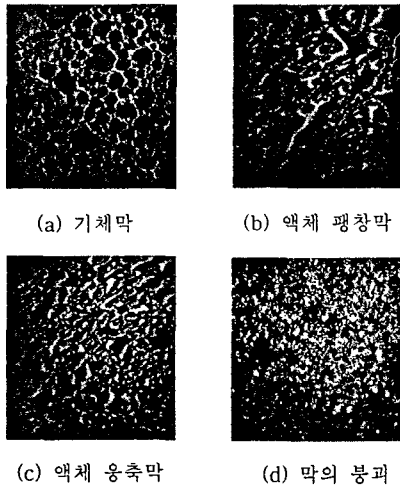


그림 6. 8A5H의 상의 변화에 의한 이미지
단분자막이 압축되는 동안 바운더리의 뚜렷한 꼬임이 발생하는 이것은 도메인들이 단분자막의 형태로 뭉치게 되는 것으로 보인다.

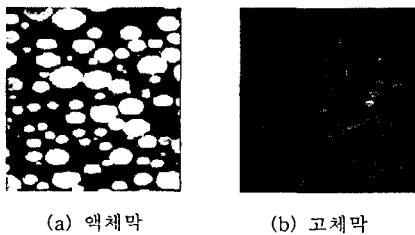


그림 7. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ 의 이미지(35[°C])

그리고 파편이 생긴 것은 막의 붕괴로 인해 P편광된 빛의 난반사 때문이다.

도메인사이의 contrast는 tilt방향에 기인한 비등방성에서 나오고 비교적 tilted phase에서 강하고, 어두운 부분은 다른 azimuth의 tilt방향에 일치하는 것으로 생각되며 압축과 확장의 반복에 의해 단분자막의 용해가 일어난 것으로 보인다.

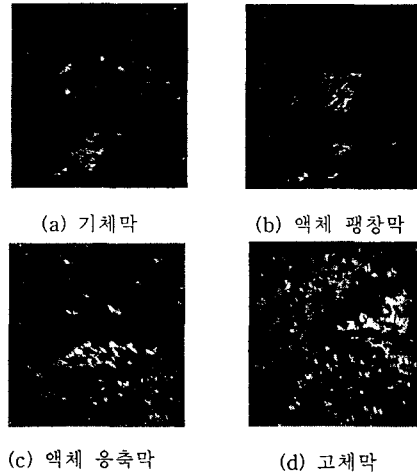


그림8. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ 의 이미지(35°C)
압축이 되어감에 따라 aggregate되면서 단분자막이 형성되고 결국에는 표면에 도메인이 형성되는 것 같다.

4. 결 론

우리는 Langmuir막에서 변위전류와 BAM을 이용하여 8A5H와 2종류의 네마틱 액정 물질의 고분자 사슬에 의한 분자의 미시적인 거동을 관측하였다. 아조벤젠기를 가지는 8A5H는 변위 전류와 BAM 이미지에서 이성질체의 특성을 관측할 수 있었지만, 친수기가 없고 단지 시안(-CN-)기만을 가진 네마틱 액정 물질들은 분자의 거동을 나타내는 변위 전류의 반응은 거의 나타나지 않았고 압력에 대한 상전이를 BAM이미지로 관측할 수 있었다. 이것은 Langmuir막에서 탄소 꼬리의 tilt angle을 추론할 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

1. Gareth Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press
2. Michael c.Petty, "Langmuir-Blodgett Films an Introduction"
3. S.Riviere, D.K.Schwartz "Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and polarized fluorescence microscope study - J. Chem. phys.101(11), 1 December 1994