

# BAM(Brewster-Angle Microscope)으로 관측한 Langmuir막의 상전이에 관한 연구

## The Study on the Phase Transition of Langmuir Film by Brewster-Angle Microscope

조완제, 송경호, 박태곤, 박근호\*

창원대학교 전기공학과 \*창원대학교 공업화학과

Wan-Je Cho, Kyung-Ho Song, Tae-Gone Park, \*Keun-Ho Park

Dept. of Electrical Eng., Changwon National Univ.

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

**Abstract** -In this study, we used Brewster-Angle Microscope(BAM) to study on the molecular orientation of monolayer on the water surface. The behaviors of molecules on three different subphase have been observed. Reproducible  $\pi$ -A isotherm have been obtained only on information about phase transition by molecular area. BAM facilitates the observation of morphology by optical anisotropy and thickness in monolayer and multilayers as BAM is shown to be sensitive to anisotropy of film.

Every transition was found by BAM technique, either as a dramatic change in degree of contrast or as a sudden alteration of molecular action and  $\pi$ -A isotherm.

**Key word** : Brewster-Angle Microscope,  $\pi$ -A isotherm, Molecular Orientation.

### 1. 서론

수면상의 단분자막은 무정형성 분자들의 가장 기본적인 상태이며, 또한 표면 화학 연구의 가장 중요한 주제이기도 하다. 게다가, 분자 전자, 바이오센서, 광학 소자와 같은 분야에서 응용 가능한 기능성 유기 초박막으로서 Langmuir-Blodgett(LB)막에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 LB법의 장점으로는 장치의 구조가 간단함에도 불구하고 분자의 배열, 배향이 용이하고 분자 단위에서 막의 두께를 조절할 수 있으며, 성막 과정에서 에너지가 적게 든다는 특징이 있다. 그리고, 변위 전류법과 BAM(Brewster-Angle Microscope) 또한 유기 단분자막의 연구에 크게 기여하고 있는 것이 사실이며 수면상 단분자막의 특성 연구에 더 효과적이다.

이 방법들은 특히 여러 측정 방법 중 가장 널리 사용하는 표면압-분자점유면적곡선( $\pi$ -A isotherm)을 이용하여 단분자막의 상전이에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이에 착안하여 현재 디스플레이 소자로 각광 받고 있는 LCD(Liquid Crystal Display)의 재료인 네마틱 액정의 상전이에 따른 BAM 이미지를 통해 Langmuir막의 특성을 파악하였다.

본 연구에서는 수면상에서 8A5H와 네마틱 액정의  $\pi$ -A isotherm을 이용하여 각 시료의 상전이에 따른 BAM 이미지를 바탕으로 분자의 거동 확인과 성막 조건을 결정하였다.

### 2. 실험방법

본 연구는 진동에 대단히 민감하므로 진동 방지 테이블위에 Trough와 함께 설치되었다.

광학 이론의 Brewster조건인 Brewster-Angle을 계산하여 Trough의 양쪽에 장비의 정렬을 이루어야 하는데 그 모양은 V자 형태와 같다. 장비의 정렬이 이루어지면 순수상에서의 Brewster조건을 찾고 시료를 전개하여 표면압에 따른 상전이를 통해 분자 도메인의 구조 변화, 즉 배향, 배열 등의 변화를 관찰하였다.

#### 2.1 시료 및 실험조건

실험에 사용된 시료는 8A5H(4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentam-etylleneoxy)-azobenzene)를 클로로포름 용매에  $1 \times 10^{-3}$ [mol/l]농도로 용해하여 사용하였고, 네마틱 액정(4'-octyl-4-biphenylcarboxitrile( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), (Sigma chem. co)를  $1 \times 10^{-3}$ [mol/l]농도로 용해하여 사용하였다. 또한, 액정 물질의 표면압 특성을 개선하기 위해 두 시료를 1:1의 비율로 혼합하여 혼합막을 형성하였다.

Subphase로는 AQUAPURI(Young-Lin instrument Co.)와 Mill-Q plus(Millipore Co.)로 제조한 초순수(저항률:  $18.2[\text{M}\Omega \cdot \text{cm}]$ )를 사용하고, 베리어 속도는  $40[\text{mm}/\text{min}]$ 로 압축하고, 실험실의 온도는  $23[^\circ\text{C}]$ 이고 초순수의 온도는 냉동 항온 순환 수조를 이용하여 조절이 가능하게 되어있다.

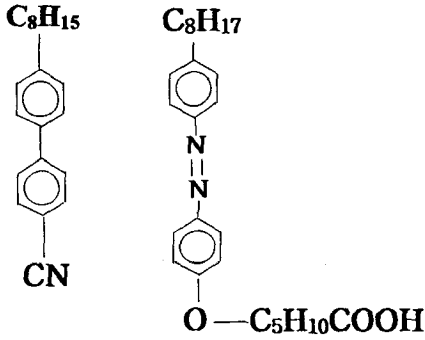


Fig. 1 The structure of materials  
(a) Nematic Liquid Crystal (b) 8A5H

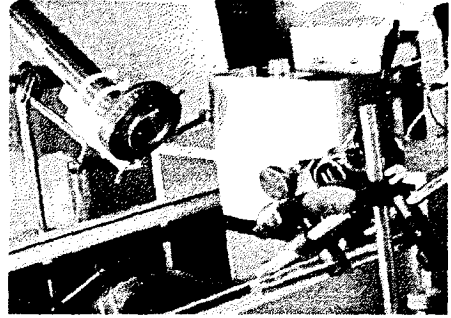


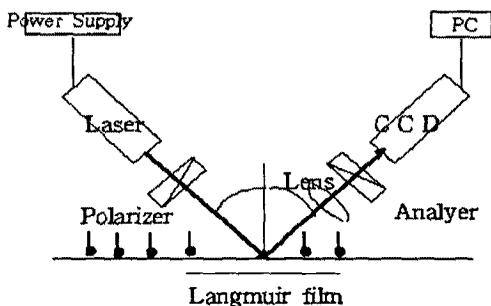
Fig. 2 The set up of BAM

## 2.2 실험 장치

본 실험에서는 NLE(Nippon Laser & Electronics Lab.)의 MDC Trough(NL-LB400-MDC)를 사용하고, 그 주위에 BAM이 장치되었다. 다음 그림 2는 BAM장치의 개략도를 나타낸 것으로 이 광학-기계적 유닛을 편의상 샘플이전을 광원부, 샘플 이후를 수광부라 칭하였다. 광원은 He-Ne 레이저로 633[nm]의 적색빛을 내고 출력은 4[mW]급으로 비편광된 원통형 레이저이고, 편광자를 이용 p-편광을 얻는다. 수광부의 대물렌즈는 1[mm]정도의 레이저 빔 직경을 확대하여 박막의 미세 구조에 대한 영상을 관측한다. 따라서 그 배율은 장비의 분해능과 밀접하다하겠다. 본 실험에서는 대물 렌즈  $\times 6$ 와 집안 렌즈  $\times 20$ 을 사용하여 최적의 조건을 얻었다. 대물 렌즈의 배율이 커짐에 따라 초점거리가 너무 짧아 미세한 조정이 필수적이다. 검광자는 Brewster조건에서 p-편광의 반사 빛을 없애야 하나, 실제로는 기판 표면의 미세한 비등방성 등으로 생기는 극미량의 반사를 제거한다. 또한, 검광자를 사용하므로 빛의 대비(contrast)효과는 더욱 확실해진다.

CCD카메라는 샘플의 비등방성으로 인한 반사신호를 비디오 화상으로 바꾸어 모니터로 볼 수 있게 한다. CCD카메라는 일본의 CE Co.의 CV-M50을 사용하였다. 촬상면적은 6.45[mm](H) $\times$ 4.84[mm](V)이며, 유효화소는 768(H) $\times$ 494(V)(380,000 approx.)의 흑백 전용 CCD로서 단색광을 광원으로 쓰는 BAM 용도에는 적합하다.

CCD카메라에 의해 얻어진 영상은 모니터로 이미지 컨버터 보드(Image/VGA-450  $\mu$  Tech Co.)를 이용하여 모니터로 나타내었다.



## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 표면압에 따른 유기 단분자막의 상전이

이  $\pi$ -A isotherm은 분자점유면적에 대한 수면 상 단분자막의 상전이를 나타내는 것으로 분자 거동의 자유도를 짐작할 수 있다. 즉, 분자의 움직임이 자유로운 기체막에서 시작하여 액체막을 거쳐 분자의 밀도가 높아져 분자의 배열이 규칙적인 고체막이 형성된다.

그림3은 8A5H의  $\pi$ -A isotherm을 나타낸다.

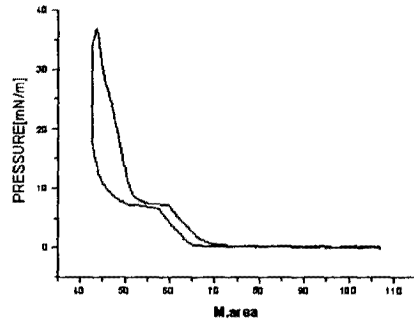


Fig. 3 The  $\pi$ -A isotherm of 8A5H

여기서, 8A5H가 2차적인 표면압의 상승을 보이는 것은 8A5H의 분자의 소수기 부분이 2중 분자구조를 하고 있기 때문이며, 표면압의 처음과 끝이 동일하게 나타나는 것은 베리어의 압축에 의한 단분자막의 부분적인 용해, 부분적인 붕괴로 인한 막의 소멸이 없으며, 막의 수축으로 인한 영킹이 없어 재현성이 좋은 것을 확인할 수 있다.

그러나, 네마틱 액정들은 여러 온도 범위(15[ $^{\circ}$ C] ~ 50[ $^{\circ}$ C])에서 표면압을 측정하였지만, 현저한 표면압의 변화는 없었다. 이것은 점성이 강하여 막의 수축 후 영킹 도메인의 침하 등의 이유로 재현성은 없는 것으로 보인다. 실용면에서 점성이 강한 재료는 응답시간이 길어지므로 피하는 것이 좋으며 점성을 약화시키는 재료와 혼합하기도 한다. 그림 1.의 네마틱 액정의 분자 구조에서 벤젠고리의 파라 말단에  $\text{NO}_2$  및 CN과 같은 극성이 큰 치환기를 도

입하면 전이 온도 뿐 아니라 유전 이방성도 변한다. 파라 위치에의 극성기 도입이 양의 유전 이방성이 증가하는 데 기여하는데 이것은 CN의 쌍극자 모멘트 방향이 분자 축 방향과 거의 일치하기 때문이다. 이는 극성이 큰 시아노기를 도입함으로써 유전 이방성이 커져 동작 전압을 낮출 수 있음을 나타낸다. 그리하여, 표면압에 있어서 재현성이 양호한 8A5H와 네마틱 액정의 혼합을 통해 표면압의 변화로 상전이를 짐작할 수 있도록 하여 다음 그림과 같은  $\pi$ -A isotherm을 얻었다. 8A5H에서 볼 수 있는 뚜렷한 변화는 없지만 전체적인 표면압의 상승을 얻었다.  $\pi$ -A isotherm의 완만한 변화는 액정의 점성 때문인 것으로 보이며 압축전과 확장이후의 차이는 단일 액정막에서와 같이 막의 부분적 소실로 인한 것으로 사료된다.

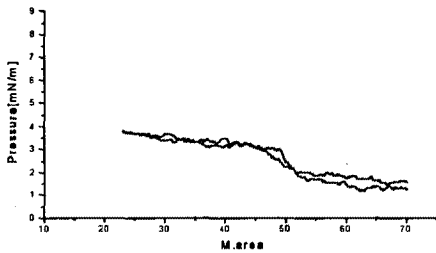


Fig. 4 The  $\pi$ -A isotherm of NLC

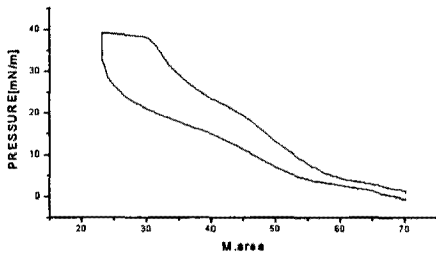


Fig. 5 The  $\pi$ -A isotherm of mixed monolayer

### 3.2 BAM에 의한 유기 단분자막의 상전이

TM-편광의 경우 굴절율이 다른 두 매질의 경계에 빛이 입사되면 반사 계수가 “영”이 되는 특수한 입사각이 존재하는데 이 각을 Polarizing angle 또는 Brewster angle이라 한다. 이 조건을 Brewster 조건이라 한다.

스넬의 법칙에서 입사파와 반사파의 각은 같으므로  $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r$ 이 성립한다. 따라서, Brewster각은  $\tan \theta_{Br} = n_2 / n_1$ 이 되어 두 매질의 굴절률이 결정되면 쉽게 구할 수 있다. 예로, 두 매질을 각각 공기( $n=1$ )와 물( $n=1.33$ )이라 할 때 Brewster각은 경계면에 대해서 약  $53^\circ$ 가 된다. BAM 이미지에서 분자의 움직임에 의한 빛의 변화와 먼지 등의 결함에 의한 변화의 구별이 쉽지 않은 것이 사실이나 분자의 tilt에 의한 변화는 단분

자막 도메인의 이동 속도와 같으나 먼지 등으로 인한 것은 이동속도에 비해 대체로 빠름을 알 수 있다. 그림 6·7은 베리어의 압축과 확장에 의한 8A5H의 BAM 이미지이다. 이것은  $\pi$ -A isotherm의 변화가 현저하고 상의 변이에 따른 도메인의 형상도 뚜렷해짐을 알 수 있다. 이는 단분자막이 압축되는 동안 boundary의 뚜렷한 꼬임의 발생으로 기인하고 막의 붕괴로 인해 P-편광된 빛의 난반사로 매우 밝아짐을 확인하였다. 표면압과 변위전류에서도 8A5H의 재현성이 아주 좋은 것으로 확인되었듯이 BAM 이미지의 관찰에서도 반복 실험에 대한 재현성은 아주 양호하였다. 다만, 1차 압축과 2차 압축의 기체막 상황이 차이가 있는데 이것은 상전이의 과정에서 생긴 도메인이 계속 유지되기 때문인 것으로 사료된다. 네마틱 액정의 경우도 같은 양상이다.

그리고, 네마틱 액정의 경우(그림 8.)는 subphase의 온도를 변화시키면서 실험하였는데 온도가 올라갈수록 표면압의 상승은 현저함을 알았지만 BAM 이미지의 관측에는 어려움이 많아 상온에서 실험을 실시하였다. 액정 물질의 점성 때문에 표면압을 통한 상전이를 판단하기는 어려우나 BAM 이미지를 통해 분자들의 배향에 의한 tilt각의 변화와 단분자막의 aggregate로 인한 반사 빛을 관측함으로써 상전이를 확인할 수 있었다.

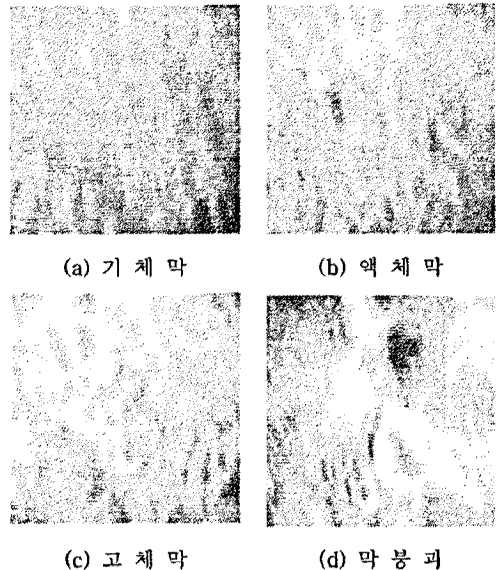
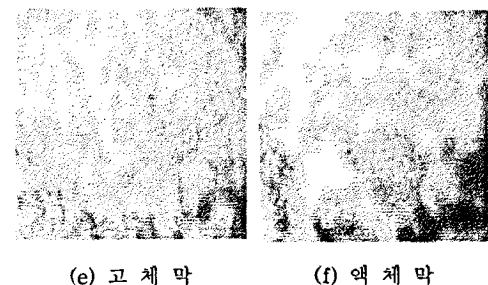
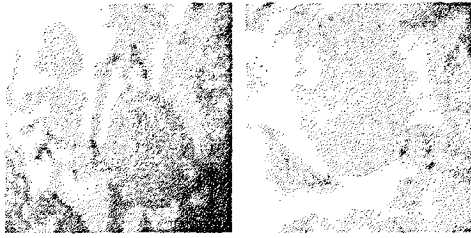


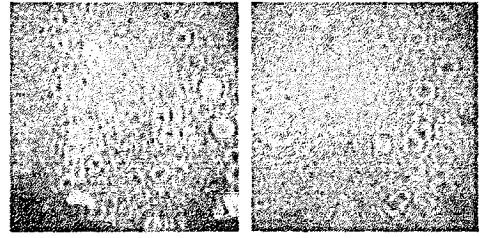
Fig. 6 BAM images of 8A5H by compression





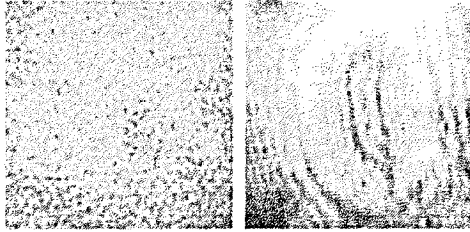
(g) 기 체 막 (h) 확장 후

Fig. 7 BAM images of 8A5H by expansion



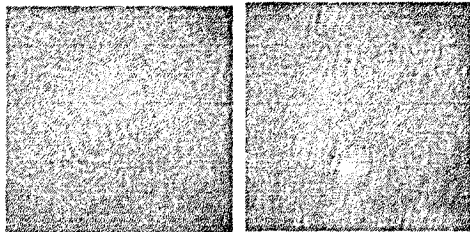
(g) 기 체 막 (h) 확장 후

Fig. 10 BAM images of mixed monolayer



(a) 압축 전 기체막 (g) 확장 후 기체막

Fig. 8 BAM images of NLC

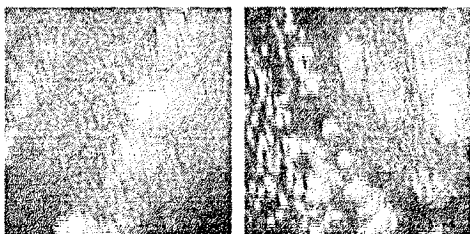


(a) 기 체 막 (b) 액 체 막



(c) 고 체 막 (d) 막 붕괴

Fig. 9 BAM images of mixed monolayer



(e) 고 체 막 (f) 액 체 막

그림 10.에서는 혼합막의 상전이에 따른 BAM 이미지는 압력이 가해짐에 따라 막의 비등방성으로 인해 더욱 복잡한 형태의 배열 구조를 보이고 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 단분자막의 상전이에 따른 BAM 이미지를 통해 도메인의 상태와 성장, 분자들의 극적인 변화 등을 관측할 수 있었다. 도메인을 형성하는 원인은 분자의 동일한 azimuth angle의 분자 그룹으로 구성된다고 보고되어 있으며, 도메인간의 boundary의 contrast는 막의 두께, 밀도, 비등방성 등으로 결정된다.

변위 전류의 발생 원인 중 분자의 배향에 의한 쌍극자 모멘트가 큰 영향을 주므로 BAM 이미지에서 막 붕괴 이전에 발생하는 갑작스런 contrast의 변화와 일치할 것으로 추정되며, 앞으로 두 방법의 동시적 관측을 통해 분자의 거동을 더욱 정확하게 확인을 할 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.
4. Mitsumasa Iwamoto, Akihiko Sugimura "Phase transition of molecular orientation at the liquid-air interface" -the American Physical Society. Vol.50 July 1994
5. D.Honig and D.M. Bius, Thin Solid films 210, 64 (1992)
6. Peter J. Collings "Liquid Crystals-Nature's Delicate Phase of Matter"
7. 이근길, 강영수 "액정 일렉트로닉스의 기초와 응용" -기전연구사 pp. 77-101
8. Teiji KATO, Atsushi Tatehana "Development of a Precisely Temperature-Programmable Langmuir Trough for Measuring Properties of Insoluble Monolayers at the Water Surface as Function of Temperature." - Jpn.J.Appl.Phys. Vol.34(1995) pp. L911-L914