

자기조립성 3차원 액정 블루페이즈

Self-Assembled 3-Dimensional Liquid Crystalline Blue Phase

최석원 | Suk-Won Choi

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics, Kyung Hee University, 1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea
E-mail: schoi@khu.ac.kr

1. 서론

분자조직체에서 계(系, system)의 전체적인 안정구조와 국부적인 안정구조가 이율배반적(二律背反的)인 관계를 가지며, 그것들의 안정성이 서로 에너지적으로 팽팽할 때, 특이한 구조 형태가 발생하는 경우가 있다. 액정은 액체와 결정의 중간상으로 부드러운 질서 구조를 형성하기에 다양한 구조형태의 형성이 용이하며, 이러한 액정 상태가 나타내는 구조 형태 중에 블루상(Blue Phase, BP)이라고 불리는 특이한 액정 분자조직체가 존재한다. BP는 분자가 완만하게 비틀리면서 배열된 "나선 구조"의 기둥이 자발적으로 적층되어 가시광의 파장 크기의 "3차원 격자"를 형성하는 특이한 구조 양식을 가지며, 이 구조에 기인되는 3차원 방향으로 포토닉밴드 (photonic band)를 지녀, 광결정 (photonic crystal)으로서의 응용이 기대된다¹.

액정은 일반적으로 봉상(rod-like)의 강직한 분자가 서로 평행하게 배열한 구조이다. 액정 분자에 분자 비대칭성(Chirality)를 도입하면 인접하는 분자간의 비틀림이 생겨, 분자 배열에 나선 구조가 유도된다. 분자배열구조에 원통대칭성을 가지는 네마틱(nematic)액정에 카이랄분자를 도입하는 경우, 분자간의 비틀리려는 힘이 분자의 측면 방향으로 모든 방향과 위치에 동일하게 작용된다. 이 경우, 그림 1a와 같은 2중 비틀림배열이 가장 이상적인 분자 배열이 된다. 그러나, 2중 비틀림배열의 구조로 3차원의 공간을 연속적 채울 수 없기 때문에 3차원 공간을 2중 비틀림 구조로 채우기 위해서는 필연적으로 결함의 발생을 동반하게 된다. 그 결과, 2중 비틀림 배열을 단면 구조로 하는 원기둥 상의 기본 구조체(double twist cylinder, DTC, 그림 1b)가 3차원격자상에 적층된 구조(그림 1c)로 형성된다. 필연적으로 발생하는 결함으로 원기둥간의 틈새를 통과하듯 선결함(disclination, 그림 1d)이 발생하게 된다. 이 DTC의 입방격자와 선결함의 공존 상태가 BP이다. BP에는 저온으로부터 BPI, BPII, BPIII의 3종류의 존재가 알려져 있으며, 그림 1c는 BPI의 단위 격자를 나타내며, 모서리의 길이, 즉 격자상수(lattice constant)는 전형적으로는 200~300 nm이다. 저분자의 네마틱액정에 카이랄첨가제(chiral dopant)를 첨가함으로써 카이랄네마틱상(chiral nematic phase)이 유도되며, 그 카이랄첨가제의 첨가 농도에 따라 나선 구조의 pitch 거리를 적절하게 조절하면 카이랄네마틱상과 등방상(isotropic phase) 간의 전이(轉移)시에 약 1도 내외의 온도 범위에 걸쳐 BP가 발현된다.

2. BP의 배향제어

BP는 입방정계(등축정계, cubic system)의 등축대칭성(等軸對稱性)을 가지기에, 타 액정상에 비하여 단일

Author



최석원

1995 한양대학교 섬유공학과 (학사)
1998 Tokyo Institute of Technology 유기재료공학과 (석사)
2007 Tokyo Institute of Technology 이공학연구소 유기고분자물질전공 (박사)
2008-2012 경희대학교 정보전자신소재공학과 조교수
2012-현재 경희대학교 정보전자신소재공학과 부교수

도메인(mono domain)의 제작이 어렵다. 종래의 네마틱액정의 경우, 유리셀(glass cell)의 기판의 안쪽 면을 각 종 배향막으로 표면처리하여 비교적 쉽게 배향 방향을 규정할 수 있으나, BP에서는 항상 그러한 것만은 아니다. 표면 처리에 따른 BP 격자 구조에 관한 Kyushu University의 Kikuchi 그룹의 연구 성과를 소개한다².

그들은 Kossel선회절측정 방법을 이용하여, 기판 법선 방향과 기판 면내에 있어서의 BP의 배향 상태에 대한 평가를 시도하였다. 그림 2a는 표면처리를 하지 않고 제작된 고분자안정화 BPI의 어떤 한 종류의 platelet의 Kossel 선회절상이다. 얻어진 회절상으로부터 BP의 3차원의 입방격자가 체심입방 격자구조임을 알 수 있으며, 이 platelet의 (110)면이 기판에 평행하다는 것을 확인하였다. 같은 방식으로 수직배향막을 이용하여 제작한 고분자 BP에서의 Kossel선회절 측정을 진행하였다. (110)면이 기판에 평행한 경우의 Kossel회절모양으로부터 수직배향막을 이용하면 (110)면이 기판에 평행하게 됨이 확인되었다. 즉, 수직배향막 처리로 (110)축이 기판면에 수직한 일축배향이 달성되었다고 결론을 내릴 수 있었다. 그러나 Kossel 회절모양이 나타내는 기판 면내의 결정의 방위는 측정 위치에 따라 달라, 면내의 배향은 일정하지 않음을 알 수 있었다. 수평배향막으로 표면처리된 고분자 안정화 BP에 있어서도 (110)면이 기판에 평행한 경우와 동일한 Kossel 모양이 관측되었으며, 측정 장소를 이동시켜도 면내에 있어서 일정한 방향으로 (001)축이 배향된 단일 도메인이 달성됨을 확인할 수 있었다. 그림 2b에 각 배향조건에 따른

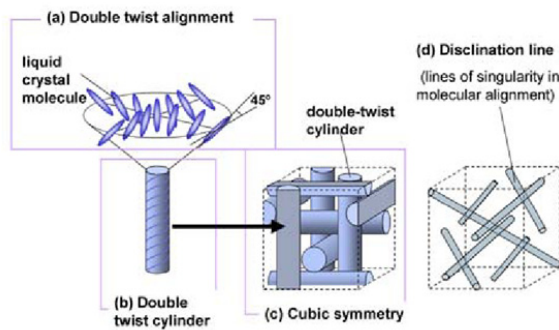


그림 1. BPI의 구조.¹

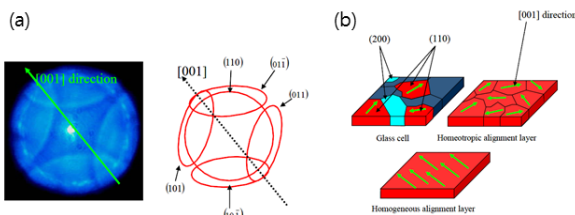


그림 2. (a) BPI의 적색 platelet의 Kossel회절상. (b) 각 배향막에 따른 BP의 배향상태의 모식도.²

고분자 안정화 BP의 배향 상태의 모식도를 나타낸다.

3. 고분자 안정화 BP에서의 Laser 발진

광학과장 길이로 주기적인 굴절률(유전율)의 공간적 변조(變調) 구조를 지니는 물질을 photonic crystal이라고 하며, 그 내부에는 빛의 전파가 금지되는 포토닉밴드가 나타난다. 광결정의 대표적인 응용으로 내부주기구조를 공진매체(共振媒體)로 이용하는 분포귀환형(分布歸還型, distributed feedback) 레이저의 발진이 있다. 여기서는 일단, 고분자 안정화 BP를 이용한 레이저발진에 대한 연구를 소개한다³.

Yokoyama는 BP에서의 레이저 발진을 위하여 형광색소로 PM597(Exiton Co., Ltd)를 첨가하여 조제(調劑)한 시료를 두께 13 μm 의 유리셀에 주입하였다. 실험에서 이용한 형광색소 PM597의 흡수 및 형광 스펙트럼은 그림 3과 같다. 흡수의 peak는 520 nm, 형광의 peak는 580 nm에 존재함을 알 수 있다. 편광현미경관찰을 통하여 크기 약 30 μm 의 BP platelet를 선택하여, 측정 위치를 확인 후, 레이저 발진을 위하여 고분자 안정화 BP에 분산된 형광색소의 여기(勵起) 광원으로 532 nm, 펄스폭 8 ns의 Nd:YAG의 2배 고주파를 입사시켰다.

그림 4는 색소가 첨가된 고분자 안정화 BP의 적색platelet의 UV-Visible 영역에서의 흡수 및 반사스펙트럼을 나타낸

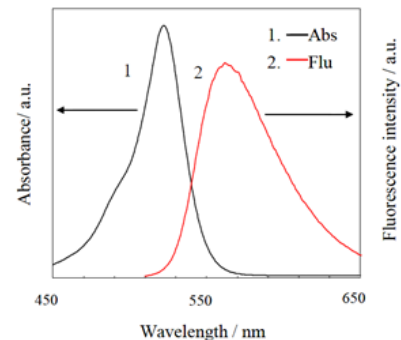


그림 3. PM597의 흡수 및 형광스펙트럼.³

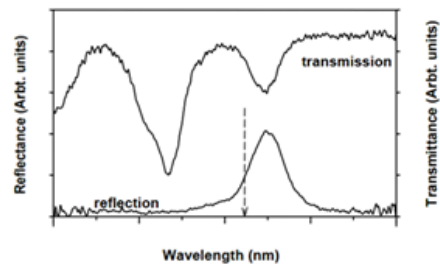


그림 4. 색소함유 고분자 안정화 BP의 적색 platelet에서의 흡수 및 반사스펙트럼.³

다. 647 nm 부근의 반사는 적색 도메인의 (110)면으로부터의 반사에 기인된다. 536 nm 부근의 큰 흡수는 분산시킨 색소의 흡수에 따른 것이다. 형광스펙트럼의 해석의 결과, (110)으로부터의 발광은 오른쪽 원편광(r-cp)에서는 (110)의 포토닉밴드 부근에서 감소되고 있으나, 왼쪽 원편광(l-cp)에서는 등방적으로 분산된 색소로부터 기대되는 스펙트럼과 유사한 profile를 얻을 수 있었다(그림 5a). 펄스 레이저의 여기(勵起)에 따른 오른쪽 원편광의 단일모드 발진 레이저 피크(peak)가 그림 5b에 나타나어 있다. 레이저 발진 파장과 반사스펙트럼의 비교로부터, 발진 피크가 포토닉밴드의 밴드 끝 단(edge)에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 이로부터, 레이저 발진이 BP 격자구조의 포토닉밴드효과에 기인되었다고 할 수 있다. 그림 5b에 나타냄과 같이 레이저 발진은 원편광의 방향에 민감하며, 오른쪽 원편광에서만 선택적으로 일어남을 알 수 있다. 이것 또한 레이저 발진이 BP의 격자구조의 포토닉효과에 기인됨을 뒷받침한다. 또, 레이저 피크의 선폭은 0.09 nm로, 일반적인 분포귀환형의 레이저 발진과 동일 수준이었다.

그림 6은 발진 강도의 여기에너지에 따른 의존성을 나타낸다. 레이저 발진의 문턱 에너지 값(threshold energy)은 8.3 nJ/pulse(0.42 mJ/cm²)였으며, 이 값은 종래 관측되었던 카이랄네마틱상에서의 레이저 발진에 비하여 매우 낮은 값이다. 이러한 결과는 고분자 안정화 BP의 질서 구조가 높은 주기성을 지니고 있음을 의미한다. 고분자의 존재가 액정 분자의 열 운동을 억제하고 있는 것이 원인이라 할 수 있겠다.

그림 7은 레이저 발진의 파장과 문턱 에너지값의 온도의 의존성을 나타내었다. 고분자로 안정화되어 있지 않은 경우, 1도 정도의 온도범위에서 발진이 관측되는 것에 비하여, 고분

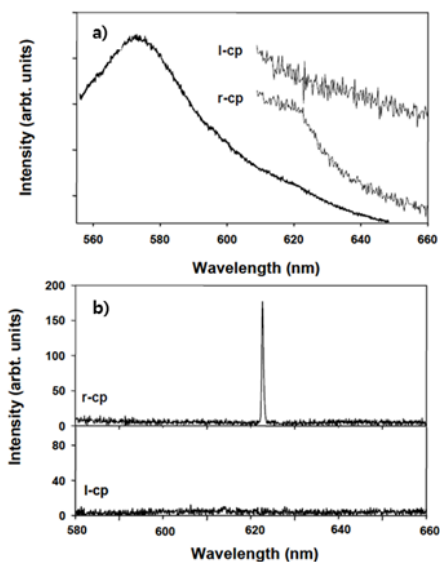


그림 5. (a) 형광스펙트럼 및 (b) 레이저 발진 스펙트럼(r-cp: 오른쪽 원편광, l-cp: 왼쪽 원편광).³

자 안정화 BP에서는 넓은 온도 범위에서 안정된 레이저 발진이 관측되었다.

4. 넓은 파장 가변성을 지니는 BP 레이저

이상과 같이 고분자 안정화 BP에서 넓은 온도 범위에 걸쳐, 날카롭고 낮은 문턱 에너지값을 지니는 BP격자의 포토닉 효과에 따른 레이저 발진이 관측되었다. 그러나, 이러한 고분자 안정화 BP에서의 레이저 발진에 있어서 발진 피크의 가변 범위의 선택성이 약 3 nm 정도로, 선택성이 한정되어 있어 액정 레이저의 장점인 가변성(tunability)을 살리지 못하는 단점이 있었다(그림 7a). 이와 관련하여 고분자 안정화 BP에서의 단점을 개선한 넓은 파장 가변성을 지닌, 굽은 모양(bent-core) 분자를 이용한 저분자 BP에서의 레이저의 발진에 대한 본 연구그룹의 연구 성과를 설명한다.

4.1 굽은 형(Bent-Core) 분자 계에서의 BP

본 연구그룹에서는 일찍이 굽은 모양(bent-core) 분자가 나타내는 네마틱상에 카이랄 첨가물을 도입하면, 넓은 온도 범위를 지니는 BP를 발현시킬 수 있다는 점을 세계 최초로 실험적으로 밝혀내었다⁴. 뿐만 아니라, 옥스퍼드의 연구 그

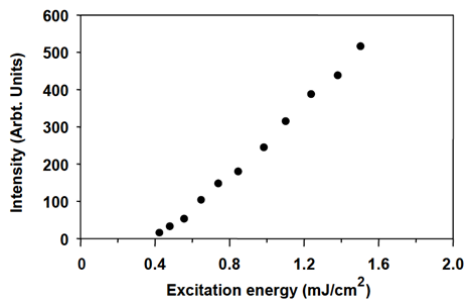


그림 6. 레이저 발진 강도의 여기에너지 의존성.³

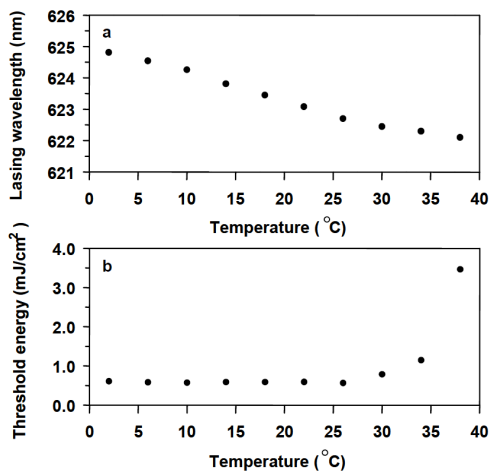


그림 7. 레이저 발진의 파장과 문턱 에너지값의 온도 의존성.³

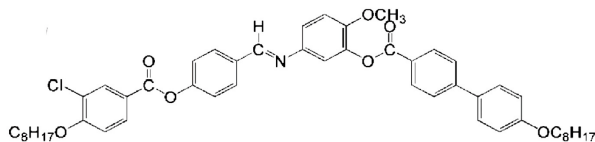


그림 8. 굽은 모양 분자의 화학구조.⁶

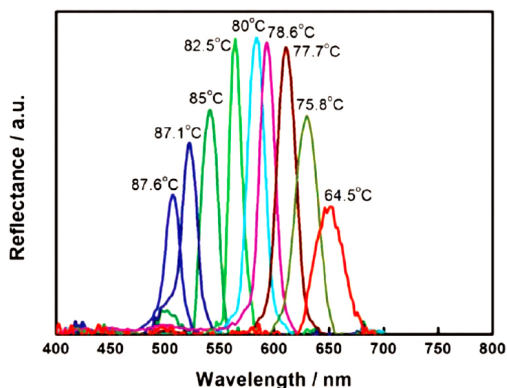


그림 9. 포토닉 밴드의 온도의존성.⁶

를에 의하여 이론적으로 알려졌던, 액정 재료의 탄성계수와 BP의 온도 범위 간의 상호 관계를 일반적인 봉상(rod-like)의 네마틱 액정상에 굽은 모양(bent-core) 분자를 첨가하여 액정상의 탄성 계수를 연속적으로 변화시킴으로써 실제로 BP의 발현 범위에 어떤 영향을 미치는 지를 실험적으로 규명하여 학계에서 많은 관심을 받았다.⁵

4.2 파장 가변형 BP 레이저

본 그룹에서는 BP가 넓은 영역의 파장에서 선택적인 파장의 lasing 효과, 즉 광영역대의 파장 가변형 BP 레이저를 얻기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다.

먼저 그림 8과 같은 네마틱상을 가지는 굽은 모양 분자에 카이랄 도펀트를 첨가하여 넓은 온도 범위에서의 BPI의 발현을 확인하였다. 그 후, 온도에 따른 (110)면 주기의 선택 반사의 의존성을 확인하여, 포토닉 밴드의 온도에 따른 가변성(tunability)을 그림 9와 같이 확인하였다.

온도에 따라 약 150 nm의 포토닉 밴드를 변화시킬 수 있는 이 혼합물에 소량의 발광색소(laser dye)를 첨가하여, 액정셀에 주입하였다. 발광 색소의 흡수파장의 Nd:YAG의 2 배고주파로 여기(勵起)하여, 그림 10과 같이 BPI의 (110)면의 주기에 대응하는 레이저의 발진이 확인되었다. 그림 10a는 약 580 nm에서 발광 색소의 발광의 최대값을 나타내는 발광색소가 첨가된 액정셀(Sample 1)에서의 레이저의 발진을, 그리고 그림 10b는 약 510 nm에서 발광 색소의 발광의 최대값을 나타내는 발광색소가 첨가된 액정셀(Sample 2)에서의 레이저의 발진을 각각 나타낸다. Sample 1과 Sample 2의 온도에 따른 레이저 발진 파장을 합쳐, 약 150 nm의 넓은

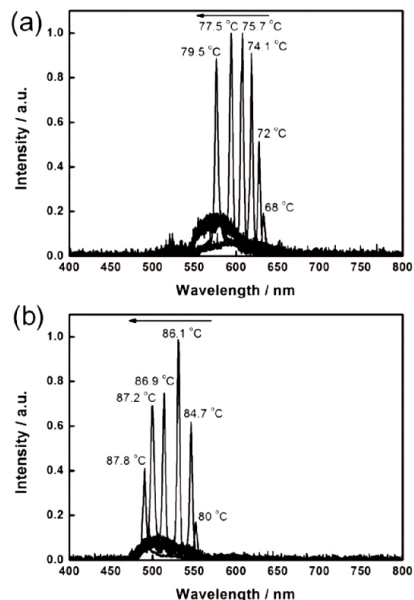


그림 10. BPI의 (110)면의 주기에 대응하는 레이저의 발진의 온도의존성.⁶

파장 범위에서 온도를 조절함에 따라, 파장 가변성이 달성됨을 확인하였다.

4. 결론

자기조립 3차원의 BP의 광결정으로서 배향제어 특성과 온도 가변(可變) 분포귀환형 laser 소자로서의 가능성에 대하여 간단히 소개하였다. BP는 고속응답이 가능한 액정재료로 표시 소자로서의 적용가능성에 대한 관심뿐만 아니라, 광결정, 향후엔 메타재료(metamaterial)로서의 적용 가능성 또한 제시되고 있는, 본인과 같은 자기조립성의 연성재료(soft material)를 연구하는 연구자에게 너무 나도 매력적인 재료이다. 향후, 이 BP의 자기조립성에 기인된 신비로운 특징을 잘 살린 많은 연구자의 훌륭한 연구 성과를 기대한다.

참고문헌

1. H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, **1**, 64 (2002).
2. K. Uchida, H. Kikuchi, and T. Kajiyama, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 819 (2004).
3. S. Yokoyama, S. Mashiko, H. Kikuchi, K. Uchida, and T. Nagamura, *Adv. Mater.*, **18**, 48 (2006).
4. M. Lee, S.-T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S.-W. Choi, and H. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5813 (2010).
5. S.-T. Hur, M.-J. Gim, H.-J. Yoo, S.-W. Choi, and H. Takezoe, *Soft Matter*, **7**, 8800 (2011).
6. S.-T. Hur, B. Lee, M.-J. Gim, K.-W. Park, M. H. Song, and S.-W. Choi, *Adv. Mater.*, **25**, 3002 (2013).