

제 3 장 액정결함구조 및 제어를 통한 액정형 자기조립시스템

김윤호

액정의 결함구조는 규칙적으로 배향된 액정분자들이 조금씩 틀어질 때 나타나는 구조로, 결함구조 내에서는 액정분자 배열이 특이하기 때문에 새로운 광학적 성질은 물론 물리적 해석 측면이나 응용 관점에서 매우 흥미로운 주제가 아닐 수 없다. 최근 10년간 결함구조 내의 액정분자에 대한 물리적 해석을 바탕으로 액정의 결함구조 제어가 액정연구분야의 새로운 패러다임을 형성하였다. 흔히 소자를 만들 때 결함구조를 없애려고 하는 기존의 생각과는 반대로 결함구조를 규칙적으로 배열함으로써 새로운 소프트 빌딩블록(building block)으로 활용할 수 있는 가능성이 보고된 것이다. 특히, 액정분자가 층상구조로 배열되어 있는 스멕틱(smectic) 액정의 결함구조들을 중심으로 리소그래피 활용에 관한 연구가 주목 받고 있으며, 육각형 배열의 TFCD(toric focal conic domain)^{3,4}나 정사각형 배열의 PFCD(parabolic focal conic domain), 1차원 라인형태의 실린더 결함구조^{8,9} 등이 그 예이다. 액정물질은 본래 자기조립성(self-assembly)을 가지고 있는 물질이지만 구조체 형성이 쉽지 않아 블록공중합체(block copolymer), 초분자체(supramolecule), 콜로이드(colloid), 계면활성제(surfactant) 등 타 자기조립 빌딩블록에 비해 크게 주목 받지 못했다. 하지만 액정물질만이 가지는 빠른 반응속도와 쉬운 액정분자배향처리 방법 등의 장점은 액정결함구조가 자기조립 빌딩블록으로써 충분히 경쟁력을 가지고 있다는 것을 보여주고 있으며, 간단하고 비용대비 효율이 높은 방법으로 초미세 패턴의 대량생산에 적합하다는 것을 보여주었다. 또한 액정물질의 결함구조 제어를 통해 규칙적인 배열을 만드는 것은 새로운 자기조립 템플레이트(template)로의 가능성 뿐만 아니라 액정을 이용한 광학적 소자로서의 응용가능성도 보여줄 것으로 예상된다.

1 액정결함구조

1.1 액정상과 결함구조

액정상(liquid crystal phase)은 액체상과 고체상의 중간상(mesophase)으로 액체의 유동적인 성질과 고체의 이방성(anisotropy) 결정성을 함께 가지고 있는 상을 의미한다. 액정분자는 형태에 따라 다양한 모양이 존재하지만 일반적으로 막대형태(rod-like)의 분자모양으로 표현한다. 막대모양의 분자는 장축과 단축을 가지고 있고 광학적으로는 각 축에 굴절률의 차이가 있음을 보여주며, 장축을 분자의 방향자(director)라 일컫는다. 대표적인 액정상으로는 1차원의 방향성만 가지고 있는 네마틱상(nematic phase)과 네마틱상의 꼬임변형(twist deformation) 형태의 키랄 네마틱(chiral nematic)상, 층상구조를 가지고 있는 스멕틱상 등이 있다. 각각의 상은 액정분자의 유동성과 구조적 자율성 때문에 변형이 일어나기 쉽다. 그래서 변형이 일어나면 액정분자가 한 방향으로 일정하게 배향되는 것이 아니라 방사형이나 접선형 혹은 꼬인 형태의 분자배향이 일어나 결함구조를 형성한다. 네마틱상과 스멕틱상에서의 일반적인 변형은 그림 1에 잘 나타나 있다. 방향자의 변형에 의해 생기는 다양한 구조들을 액정결함구조라 일컬으며, 결함구조 내의 액정분자들은 일정하게 배향된 액정분자들과는 다른 광학적 효과를 보여준다. 여러 가지 형태의 액정결함구조가 있고 주변에서도 쉽게 관찰할 수는 있지만, 이러한 결함구조를 제어하고 규칙적인 배열로 만들기는 쉽지 않다. 이 글에서는 액정결함구조를 규칙적으로 배열하여 자기조립형 빌딩블록으로 사용하는

방법과 이를 이용한 응용연구에 대해서 서술할 것이다. 특히, 스멕틱 액정의 결함구조 중 매우 규칙적으로 육각형 배열을 할 수 있는 TFCD구조에 대해 설명 할 것이다.

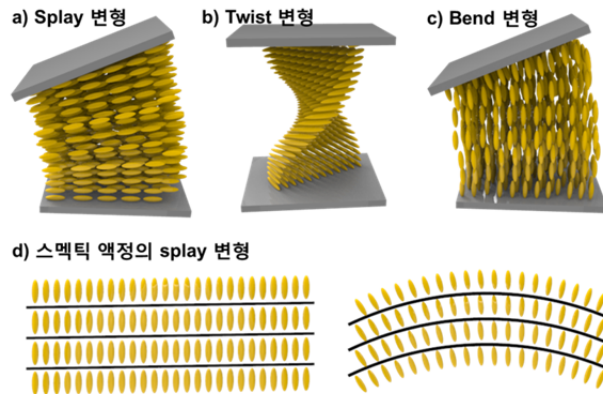


그림 1. 대표적인 액정상의 변형종류

1.2 TFCD (toric focal conic domain) 구조

스멕틱상의 가장 기본적인 형태는 스멕틱A 액정상이다. 스멕틱A상은 층상구조를 기반으로 액정 분자가 층의 90도 방향으로 향해 있고 층 내부에서 결정성이 없는 구조를 가진다. 스멕틱 층상구조는 신축성이 있어 그림 1d에서 보는 것과 같이 층 간격을 유지한 채 휘어지는 splay 변형이 쉽게 일어난다. 이런 성질을 바탕으로 스멕틱A상에서 대표적으로 나타나는 구조는 FCD(focal conic domain)구조이다. 이론적으로 보여주는 FCD구조는 그림 2a와 2b에서 보는 것과 같이 포물선과 타원 한 쌍의 결함라인(defect line)으로 이루어지고, 각각의 결함라인은 서로의 초점을 지나고 있는 구조를 기본으로 한다. 여기서 결함라인은 액정분자의 방향자가 일정하지 않은 곳을 이은 일종의 선으로 나타낸 것이며, 3차원으로 표현된 그림 2b를 보면 타원 결함라인은 동그란 형태의 스멕틱 층을 포함하는 선, 포물선 결함라인은 스멕틱 층이 빨려 들어가는 곡률을 형성하는 선이라고 말할 수 있다. 스멕틱 층이 일정한 길이를 유지하고 휘어지면서 한 쌍의 결함라인 주위를 감싸는 형태로 FCD구조가 형성된다. 이 모양을 Dupin cyclides라고 칭하며 표면의 성질이나 조건에 따라 에너지를 최소화하는 방향으로 스멕틱 층들이 배열된다. 스멕틱A상의 FCD구조는 일정한 모양을 가지고 있지는 않지만 표면조건이 변화함에 따라 액정분자 배향에 영향을 주어 그 모양을 변화시킬 수 있다.

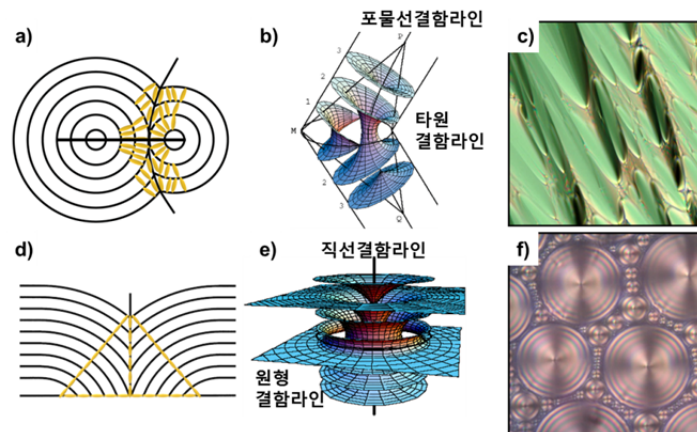


그림 2. 스멕틱 결함구조인 FCD의 a)단면도, b)입체도, c)편광현미경 사진과 TFCD의 d)단면도, e)입체도, f)편광현미경 사진

TFCD는 앞서 설명한 FCD 결함구조 중 하나로써, 원형의 FCD 형태를 의미한다. TFCD의 구조는 그림 2d와 2e에서 보여주는 대로, FCD의 타원 결함라인과 포물선 결함라인이 표면조건에 의해 각각 원형결함라인과 직선 결함라인으로 변형이 일어나 원형의 결함라인의 중심으로 직선 결함라인이 수직하게 지나가는 형태가 된다. TFCD구조의 형성은 위아래 쪽 기판 간의 표면 anchoring energy의 차이 때문에 일어나는데, 아래쪽 기판은 수평배향(planar) 처리를 하고, 위쪽 기판은 수직배향(homeotropic) 처리를 함으로써, 상하 기판 사이에 큰 anchoring energy 차이를 만들 수 있다. 그 결과, 아래쪽 기판에서는 액정분자가 누우려고 하는 성향이 강하고 위쪽 기판에서는 서려고 하기 때문에, 스멕틱A상을 이루고 있는 층이 위에서 아래로 갈수록 구부러지는 형태의 TFCD 구조가 만들어진다. 그림 2e와 같이 negative Gaussian 곡률을 가지는 움푹 파인 딩플(dimple) 형태의 독특한 표면 구조를 가지게 된다.

2 TFCD의 제어

TFCD구조가 가지는 딩플 형태의 특이한 표면구조와 내부의 독특한 액정분자의 배열은 물리적 특성이나 광학적 특성에 큰 영향을 준다. TFCD는 원형 형태의 결함라인을 가지기 때문에 콜로이드 입자의 자기조립현상과 마찬가지로, 육방밀집구조(hexagonal closed packing)를 가질 때 에너지적으로 가장 안정적이다. 규칙적인 배열을 가지는 TFCD 결함구조의 크기조절과 대면적에서의 형성은 광학적 소자 응용에 있어 필수적이며, 이번 절에서는 TFCD 결함구조의 제어를 위한 두 가지 방법에 대해 기술할 것이다. 하나는 마이크로 크기의 채널 내에서 TFCD의 크기와 배열을 제어하는 공간적 제한조건을 이용하는 방법이고, 다른 하나는 표면처리를 통해 규칙적인 TFCD 정렬구조를 대면적에 형성하는 방법이다.

2.1 제한조건 제어

다량의 구슬을 여러 모양의 홈에 넣으면 홈의 모양에 따라 배열이 달라지듯이, 블록공중합체나 콜로이드와 같은 소프트 빌딩블록들도 마이크로 채널이나 특정모양의 구조 내에 가두면 생성되는 나노 구조체의 크기나 배열을 조절할 수 있다. 이런 방법을 제한조건 제어 방법이라고 하며, 스멕틱 액정 또한 마이크로 채널 내에 채워 넣음으로써 안정적으로 TFCD의 규칙적인 육각형 배열을 만들 수 있다. 제한조건 내에서 생성되는 TFCD의 크기는 스멕틱 액정필름의 두께에 큰 영향을 받는다. 그 결과, 제한조건을 형성하는 마이크로 채널의 폭과 높이를 다양하게 변화시킴으로써 TFCD의 크기와 배열을 손쉽게 제어할 수 있었다.

사각형 형태의 채널 바닥과 양쪽 벽면에서는 액정분자가 수평배향을 하고 위쪽 공기 표면에서는 액정분자가 수직배향이 되면서 높은 밀도의 규칙적인 TFCD구조가 안정적으로 만들어진다. 이 연구에 사용된 물질은 스멕틱A 상을 갖는 막대기형태의 불소기 액정물질로써, 다량의 불소기가 함유된 이 스멕틱 액정은 말단이 알킬기(alkyl)인 다른 스멕틱 액정에 비해 안정적으로 스멕틱 층 구조를 형성할 수 있다. 불소기 스멕틱 액정은 층 구조가 소프트 크리스탈 같은 상태로 안정적이기 때문에, 상온에서도 구조가 잘 유지된다. 불소기 스멕틱 액정의 이런 특성 때문에 주사전자현미경(scanning electronic microscopy, SEM)을 이용하여 쉽게 내부구조를 관찰할 수 있었다. 사각형 채널(그림 3a) 안에서 형성된 TFCD의 움푹 파인 딩플 구조와 스멕틱 층 구조를 직접적으로 관찰할 수 있으며 (그림 3b), 이를 그림 3c와 같이 모식적으로 나타낼 수 있었다. 또한 편광현미경을 통해서도 제한조건 내에서 형성된 균일한 크기의 TFCD가 일렬로 잘 정렬되는 것을 관찰할 수 있

었다. (그림 3d)

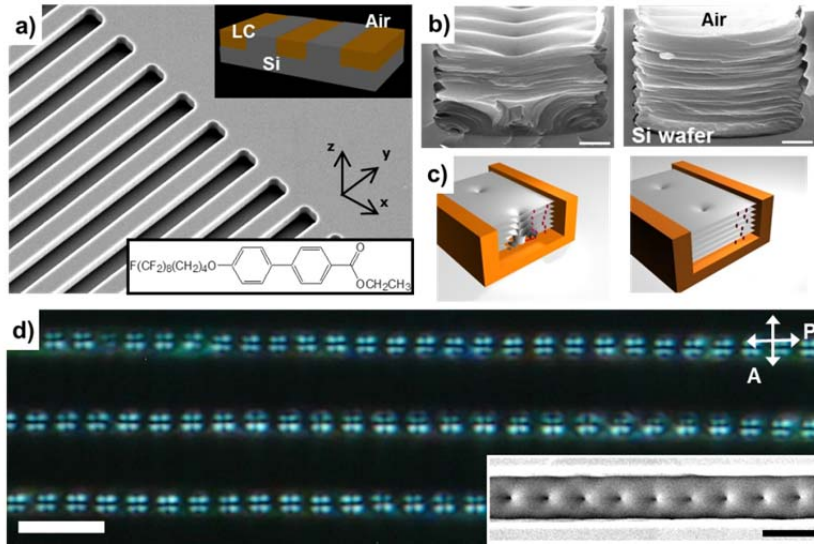


그림 3. 제한조건 제어방법. a)사각형 채널의 주사전자현미경 사진과 불소기 스멕틱 액정분자. b)TFCD의 내부구조의 주사현미경사진과 c)모식도. d)TFCD가 사각형 채널 내부에서 일렬로 정렬된 편광현미경사진

실험적으로 채널의 폭과 높이가 각각 5 μm 인 사각형 채널을 이용하였을 때, TFCD구조 중심 간의 간격이 약 2.5 μm 가 되고 움푹 파인 정도는 약 300 nm 정도 되는 것을 확인하였다. 또한 채널 폭과 높이를 다양화 함으로써, 사각형 채널 (제한조건) 에서 생성되는 TFCD의 거동을 관찰할 수 있었다. 그 결과, 사각형 채널의 폭과 높이가 커질수록 TFCD구조의 크기가 커진다는 것 보여 줄 수 있었고, 특히 채널의 높이가 TFCD의 크기에 더 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다.

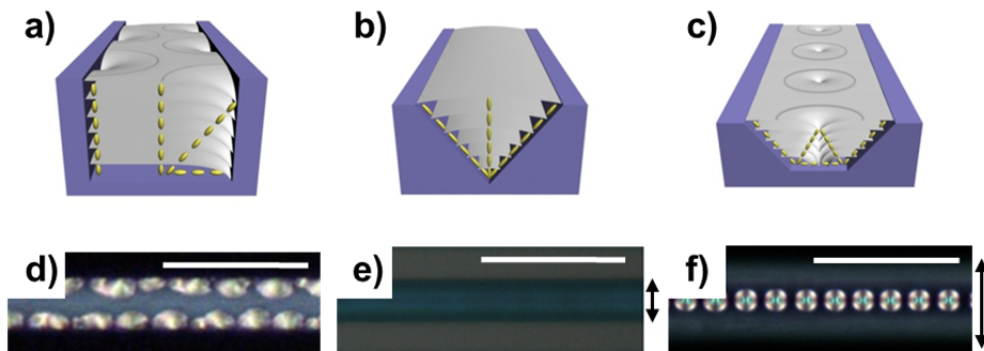


그림 4. 다른 형태의 채널에서의 TFCD구조 제어. a), d)반원형태의 구조가 나타나는 사각형 채널 b), e) 구조가 나타나지 않는 삼각형 채널 c), f) 원형의 TFCD 구조가 나타나는 사다리꼴 채널

제한조건의 제어는 사각형 채널에서뿐만 아니라 다른 형태의 채널에서도 진행되었다. 사다리꼴 형태의 채널은 자기조립 성질이 우수한 불소기 함유 액정이 아닌 유동성이 높은 범용 스멕틱 액정인 8CB(4'-*n*-octyl-4-cyano- biphenyl)의 TFCD를 제어하기 위해 사용되었다. 불소기 함유 액정의 경우 사각형 채널 내에서도 TFCD의 모양과 육각형 배열이 잘 형성되는데 반해, 8CB의 경우 사각형 채널 내에서 양쪽 벽면 부근에서 TFCD가 아닌 반원 형태로 나오는 결함구조가 나타났다.(그림

4a, 4d) 사다리꼴 채널은 양 쪽 벽면에서 액정분자가 벽면을 따라 기울어지게 배열함으로써, 반원 형태가 나오는 것을 방지하고 보다 완벽한 TFCD를 채널 내에 안정적으로 만들 수 있음을 보여주었다.(그림 4c, 4f) 또한 사다리꼴 채널의 폭과 높이를 변화시킴으로써, TFCD의 크기와 배열 정도 또한 제어할 수 있음을 보여주었다.

2.2 대면적 제어

마이크로채널을 이용한 제한조건 제어방법은 TFCD구조체의 크기와 배열조절을 쉽게 할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 특수 제작한 기판을 필요로 하기 때문에, 실제적인 응용에 있어 한계를 가진다. 그래서 TFCD의 정렬구조를 채널이 아닌 대면적으로 제작할 수 방법을 고안하게 되었다. 그림 5b는 대면적 TFCD 정렬구조를 제작하는 과정을 보여주고 있으며, 여기에 사용한 물질은 자기조립성이 매우 우수한 불소기 함유 스�멕틱 액정이다. TFCD를 형성하기 위해서는, 아래쪽 기판은 액정분자가 수평하게 배향되도록 표면처리를 해야 하고 위쪽 기판은 액정분자가 수직하게 배향되도록 표면처리를 해야 한다. 그 조건을 만족시키기 위해 아래쪽 기판은 실리콘 웨이퍼의 표면을 PEI(polyethyleneimine)로 스프인코팅(spin coating)하여 무작위 수평배향(random planar anchoring) 처리를 하였고, 위쪽은 아무 처리 없이 공기 중에 노출시켜 액정분자가 수직배향을 할 수 있도록 하였다. 스프인코팅을 한 PEI는 액정분자에 대해 좋은 젖음성(wettability)을 가지고 있어 PEI 표면에서 액정분자의 수평배향이 매우 잘 일어나도록 도와준다. 불소기 스�멕틱 액정을 우선 액체상태로 만들기 위해 등방성 전이온도(isotropic transition temperature) 이상으로 올려 PEI가 코팅된 실리콘 웨이퍼에 캐스팅한다. 그 다음, 스�멕틱A 상전이온도까지 일정한 속도(약-10°C/min)로 냉각시키면, 그림 5c에서 보는 것과 같이 대면적에 걸쳐 매우 규칙적인 육각형 배열의 TFCD 정렬구조가 형성된다. 액정분자가 2~3 nm 정도의 크기로 매우 작아서 좋은 이동성을 가지고 있으며, 실제로 스�멕틱A 상으로 전이가 일어날 때, 수 초 안에 TFCD가 대면적에 걸쳐 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

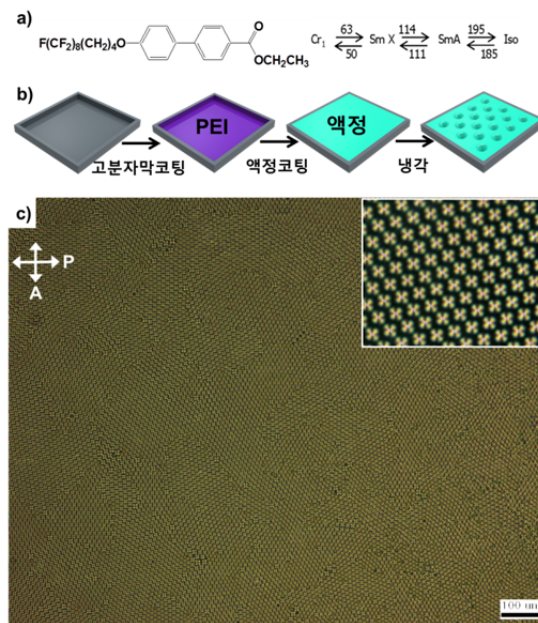


그림 5. a)TFCD 정렬구조의 대면적 제어에 사용된 불소기 액정과 상전이온도. b)대면적 TFCD 정렬구조를 만드는 과정. c)대면적 TFCD 육각형 배열구조의 편광현미경 사진

이러한 규칙적인 TFCD 결함구조 배열은 다른 소프트 빌딩블록에 비해 매우 빠르고 간단하게 만들어지는 장점을 갖는다. 또한, TFCD의 구조가 불소기 말단기에 의해 매우 안정적으로 형성되기 때문에 상온에서도 소프트 크리스탈 형태로 TFCD의 구조가 잘 유지된다. 그림 5c에서 보여주는 TFCD의 편광현미경 사진은 각각의 작은 원형 도메인이 TFCD임을 보여주고 있으며, 매우 균일한 크기로 육각형 배열을 잘 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 대면적으로 규칙적인 육각형 배열의 TFCD정렬구조는 정교한 온도 제어로 필름의 두께를 조절할 수 있으며, 이를 통해 TFCD크기와 밀도를 정밀하게 제어하는 것이 가능하다. 이 대면적 제어 방법은 정교한 표면처리와 열처리 과정을 통해, 특수한 공간적 제한조건 없이도 균일한 크기와 높은 주기성을 갖는 액정결함의 정렬구조를 대면적에 제작할 수 있음을 보여주었다. 그리고 이 방법은 새로운 자기조립형 마이크로, 나노 패터닝의 주형으로써의 활용가능성을 보여주었고, 앞으로 설명할 다양한 광전자소자에 대한 응용연구를 가능하게 하였다.