

## 기술 특 집

# FTIR Dichroism Technique for LC Alignment Mechanisms

하 기 룡 (계명대학교 화학공학과)

## I. 서 론

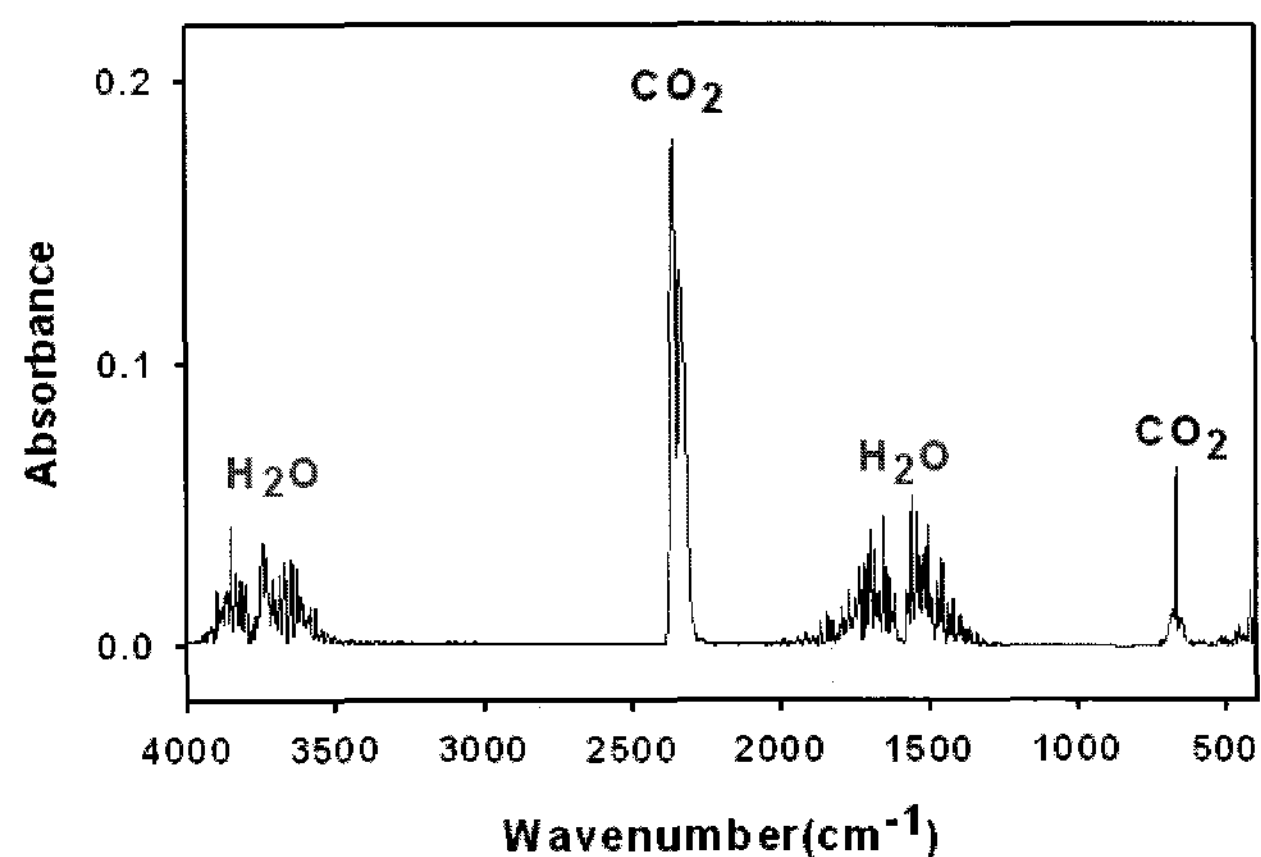
### 1. FTIR의 원리

FTIR은 Fourier Transform InfraRed를 의미하며, 널리 사용되는 적외선 분광법의 일종이다. 분광학(spectroscopy)이란 빛 즉 전자기 복사선(electromagnetic radiation)과 물질의 상호작용을 연구하는 분야이다. 전자기 복사선은 주파수(frequency) 또는 파장의 길이(wavelength)에 따라, X-선, 자외선(ultraviolet), 가시광선(visible), 적외선(infrared), microwave 및 radio wave 등의 영역으로 구분된다.<sup>[1]</sup> 이중 적외선 흡수에 의한 분자의 진동에너지 상태의 에너지 변화를 측정하여 분자의 구조를 연구하는 분광법을 적외선 분광학(InfraRed spectroscopy)이라고 한다. 적외선을 파장에 따라 근적외선, 중적외선 및 원적외선으로 구분할 수 있으며,  $2.5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$  ( $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ )의 중적외선 영역을 적외선 분광법에서 주로 사용한다. 적외선 분광법에서 적외선을 시료에 통과시키면 적외선의 일부는 시료에 의하여 흡수되고, 일부는 통과하게 된다. 그 결과 나타나는 적외선 스펙트럼(spectrum)은 적외선 파장에 따른 흡수(그 물질을 구성하는 원자들의 결합 사이의 진동주파수에 상응하는) 및 투과를 나타내며, 시료의 분자 지문(fingerprint)을 창조하게 된다. 사람의 지문과 같이, 분자 구조가 다른 시료들은 서로 다른 적외선 스펙트럼을 생성한다. 따라서, 적외선 분광법은 흡수되는 적외선 파장의 길이에 따른 작용기(functional group) 확인을 통한 재료들의 정성적 분석 및 스펙트럼 피크의 면적이 존재하는 물질의 양에 비례하는 원리(Beer-Lambert 법칙)를 이용하여 혼합물에서 각 성분의 양을 결정하는 정량적인 분석에 매우 유용하게 사용할 수 있다.<sup>[2]</sup>

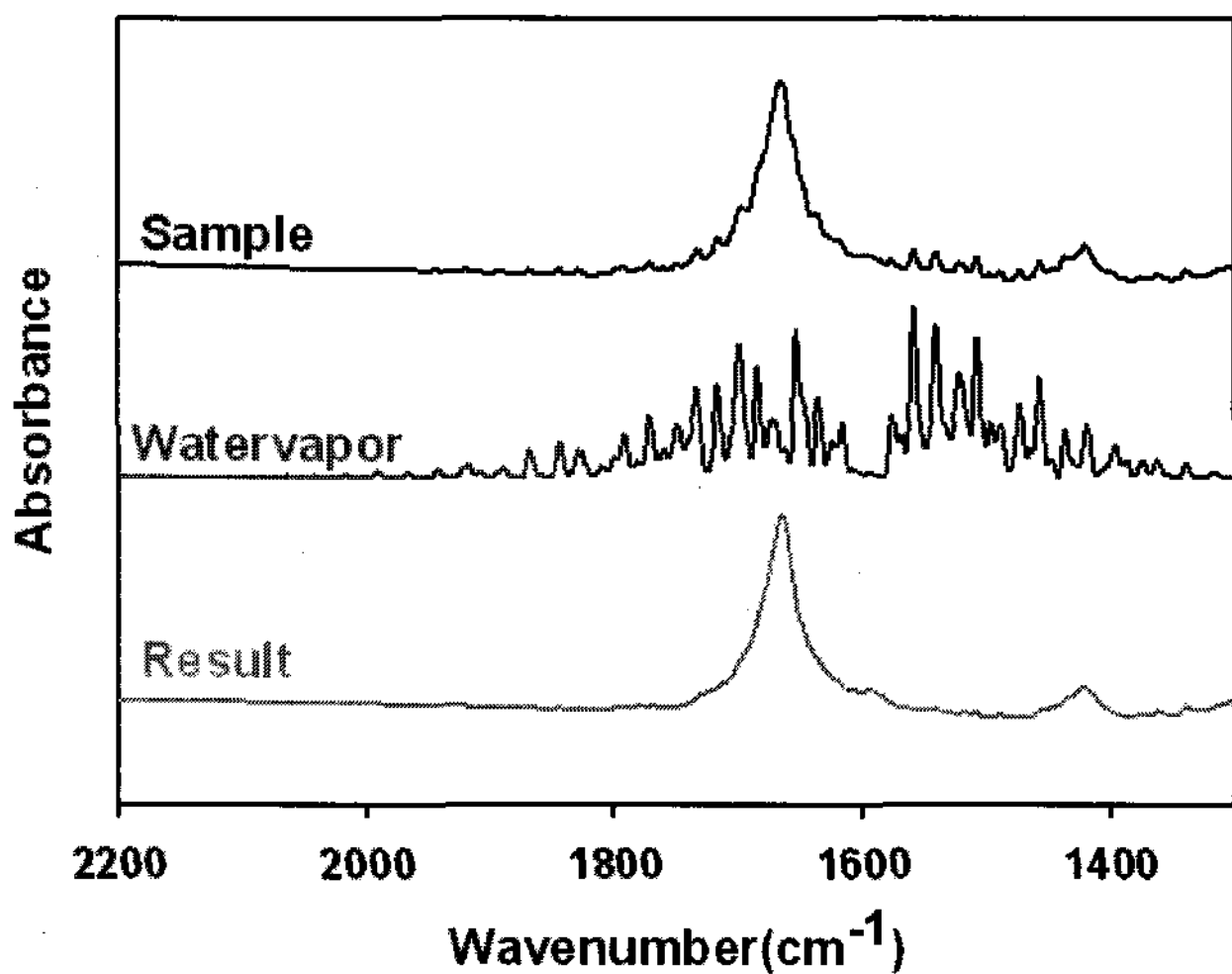
적외선 분광계는 종래에는 diffraction grating을 이용하여 빛을 분산하여 스펙트럼을 얻는 dispersive 적외선 분광계를 널리 사용하였으나, dispersive type 적외선 분광계의 느린 스캔공정을 간섭계(interferometer)를 사용하여 모든 적외선 영역을 동시에 측정하는 FTIR 분광계로 발전하였

다. FTIR 분광계는 dispersive type의 분광계에 비하여, 1) slit이나 grating이 없기 때문에, 빛의 throughput이 커져서 signal/noise 비 증가, 2) Multiplex 장점에 의하여 스펙트럼을 얻는 속도가 빠르고, 3) laser를 이용하여 주파수의 정밀성을 증가시켜 정확한 위치에서 스펙트럼 피크를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 최근에는 거의 모든 실험실에서 FTIR 분광계를 사용하고 있다. FTIR은 기존의 dispersive 적외선 분광계에 비하여 장점이 많지만, single beam으로 측정하기 때문에 background 측정 및 시료 측정시의 주위의 습기 및 이산화탄소의 함량이 다르면 이산화탄소 및 공기중의 수증기에 의한 피크들이 [그림 1]과 같이 나타나게 된다.

CO<sub>2</sub>와 공기중의 수분의 영향을 최소화하기 위하여서는, FTIR로 background와 시료를 측정할 때 공기중의 CO<sub>2</sub>와 수증기의 함량이 같으면 서로 상쇄되어 시료만의 스펙트럼을 측정할 수 있다. 시료의 스펙트럼에서 CO<sub>2</sub>에 의한 피크는 다른 피크들과 중복이 되지 않기 때문에 별 문제가 없지만, 공기중의 수증기에 의한 피크들은 시료의 피크들과 겹쳐서 나타나서 문제가 되기 때문에 FTIR에 붙어 있는 컴퓨터를 이용한 공제(subtraction) 기능을 이용하는 것이 가능하다. 아래 식 (1)에서 보는 바와 같이 시료 스펙트럼을 수분



[그림 1] 공기의 FTIR 스펙트럼.



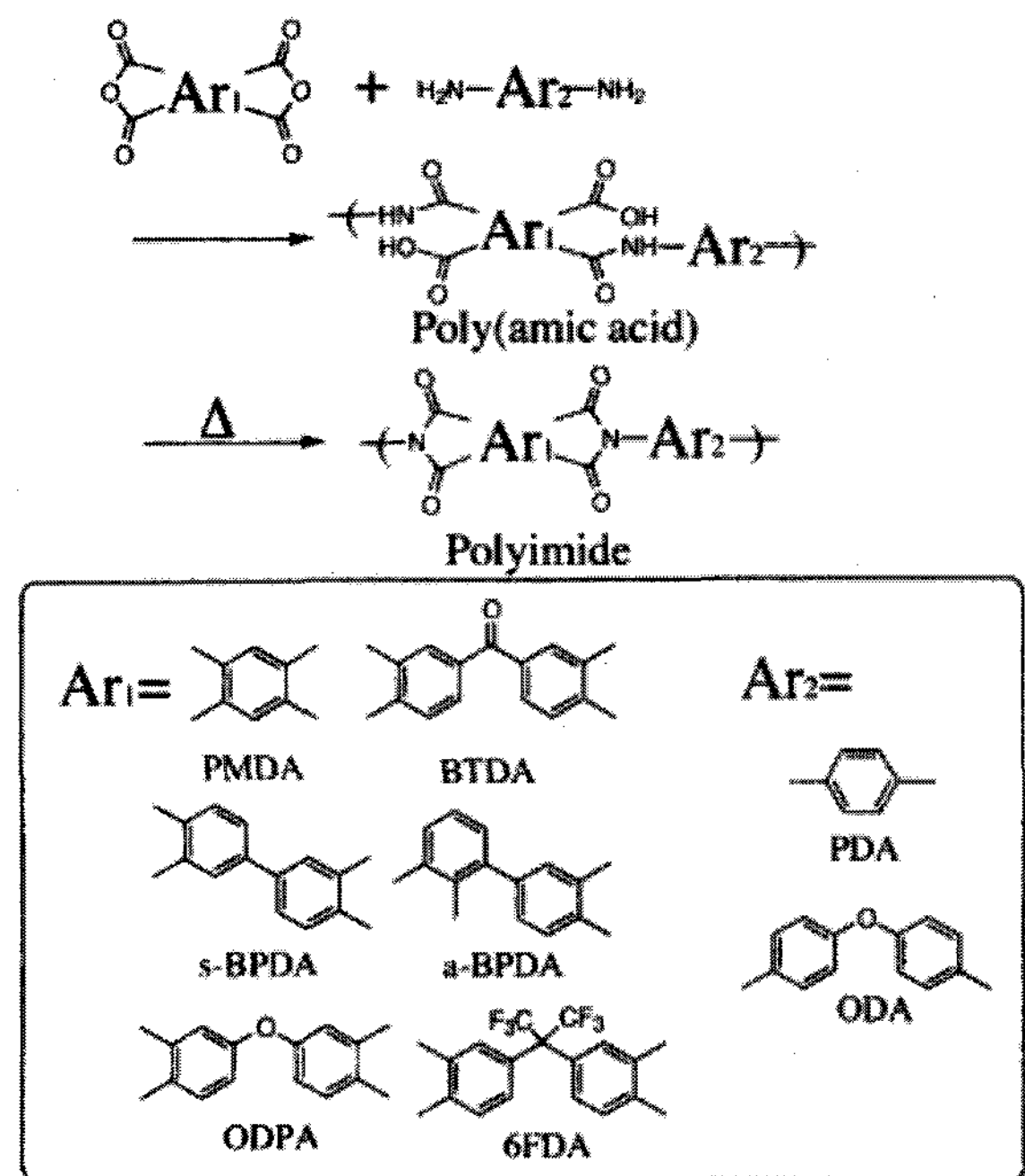
[그림 2] 시료 스펙트럼에서 수증기 스펙트럼 공제 결과.

피크가 있는 시료 스펙트럼으로 잡고 기준 스펙트럼을 공기의 수증기 스펙트럼으로 하여 공제계수의 값을 변화시켜 공제를 수행하면 [그림 2]와 같이 수증기의 영향이 거의 완벽히 제거된 시료 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이러한 공제 과정은 스펙트럼 사이의 변화를 측정하는 용도로도 유용하게 활용이 가능하다.

$$\text{차이 스펙트럼} = \text{시료 스펙트럼} - (\text{기준 스펙트럼} \times \text{공제계수}) \quad (1)$$

## 2. 배향막

액정 디스플레이에서는 액정을 원하는 방향으로 배향시키기 위하여, 열적 및 화학적으로 안정한 polyimide(PI)를 배향막으로 널리 사용한다. PI는 반복 단위내에 imide group를 함유하고 있는 고분자로서 불용·불용이기 때문에 precursor인 폴리아미드산(polyamic acid, PAA) 형태로 구입하여 사용하는 것이 일반적이다.<sup>[3]</sup> PAA 용액은 tetra-carboxylic acid dianhydride와 diamine을 다음 [그림 3]과 같이 극성 용매중에서 반응시켜 제조한다. 이렇게 제조된 PAA 용액을 ITO 유리에 spin coating 한 후에 열을 가하여 PI로 변화시킨 후 러빙(rubbing) 공정을 거침으로서 배향막 표면에 러빙 방향과 평행하게 미세 groove들이 생기게 하여 액정의 장축 방향이 groove와 평행하게 배향하게 된다. 이러한 러빙법은 배향막 표면에 먼지 입자의 생성, 정전기 발생 등과 같은 단점이 발생하며, 특히 넓은 시야각을 위한 multidomain LCD 제조에는 적용하기 어려운 문제점이 있다. 이러한 러빙법의 단점을 극복하기 위하여 최근에 편광자외선(Polarized UV) 조사를 통한 광배향법을 PI 배향막에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며<sup>[4]</sup> PUV 조사법은 multi-domain LCD 제조가 용이하다는 장점도 있다.<sup>[5]</sup> 따라서, 고분자 배향막의 편광자외선 및 러빙 처리에 따른 액정의 배향 메커니즘을 규명하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다.



[그림 3] PI 합성 반응, 화학구조 및 단량체 생략어

## 3. Dichroism 기술

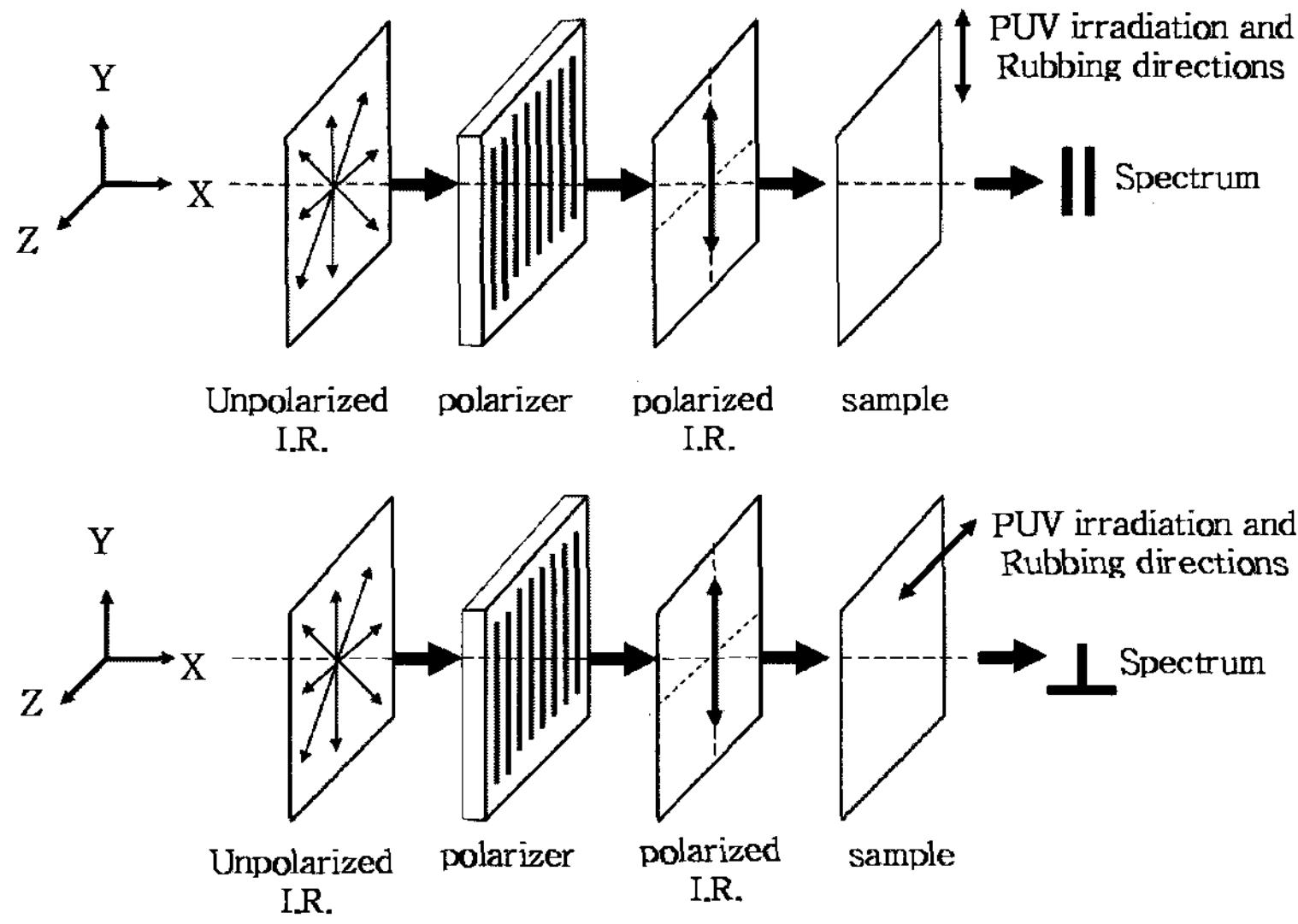
시료의 FTIR 스펙트럼을 측정하는 방법은, 투과(transmission) 및 반사법(specular reflection, diffuse reflection, internal reflection 및 external reflection)들이 있으며, 투과법이 시료의 스펙트럼을 얻기가 편리하기 때문에 널리 사용되고 있다. 고분자 필름이나 유기박막의 배향성을 측정하기 위하여 편광화되어 조사되는 적외선의 편광 방향에 따른 흡수 세기의 변화를 측정하는 이색성 측정법(dichroism technique)이 널리 사용되고 있다. 식 (2)는 FTIR 이색성 측정법의 기본 개념으로서, IR 흡수 피크의 세기는 극성기의 전이 모멘트 벡터(vector)에 대한 IR 빛의 electric 벡터의 각도에 의존하고 있음을 나타낸다.

IR 흡수 피크의 세기,

$$I = C \times (E \cdot M)^2 = C \times (E \cdot M \cdot \cos\theta)^2 \quad (2)$$

C=비례 상수,  
E=IR 빛의 electric 벡터,  
M=진동 모드의 전이 모멘트 벡터  
 $\theta$ =두 벡터 사이의 각.

IR 흡수 피크의 세기는 편광 적외선의 electric 벡터와 작용기들의 진동 모드의 전이 모멘트 벡터 및 두 벡터 사이의 각도  $\theta$ 의  $\cos\theta$ 의 값을 곱한 값의 자승에 비례하여 변화하게 된다. 즉 IR 빛의 electric 벡터와 작용기들의 진동 모드의 전이 모멘트 벡터 각도가 0도 일 때 흡수세기가 가장 커지고, 각도가 90도가 되면 흡수세기는 0이 됨을 나타낸다. 따라서 작용기의 분자 축에 대한 전이 모멘트 벡터 방향과 편광 적외선을 이용하여 측정된 스펙트럼의 상대적인 IR 흡수 피크 세기의 차이를 통하여, 실제 작용기가 포함된 분자



[그림 4] 편광 FTIR 측정의 도식적 그림.

들의 배향 방향을 확인할 수 있다. [그림 4]는 편광 적외선 분광법의 이색성 측정법에 관한 간략한 모식도를 나타내고 있다.  $\parallel$  스펙트럼은 조사되는 적외선의 편광 방향과 러빙 처리나 조사된 편광자외선의 편광 방향이 평행할 때의 IR 스펙트럼을 나타내며,  $\perp$  스펙트럼은 편광 적외선 조사 방향과 러빙처리나 조사된 편광 자외선의 편광 방향이 수직일 때의 IR 스펙트럼을 각각 나타낸다.

#### 4. IR Crystal 선택 기준

투과법으로 시료의 적외선 스펙트럼을 측정할 때, 시료만 사용하여 IR 스펙트럼을 구할 수도 있으나, 시료가 액체이거나 매우 얇은 경우에는 IR 결정 위에 coating하여 IR 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이러한 경우에 IR 결정을 선택하는 기준은 아래와 같다.

##### 1) 결정의 화학적 및 물리적 성질

결정은 시료와 화학적 및 물리적으로 양립할 수 있어야 한다. 즉 IR 결정이 시료에 용해하거나 반응을 하지 않아야

한다. 또한 딱딱한 시료의 경우에는 IR 결정의 긁힘 (scratch)과 움푹하게 되는 것 (indentation) 현상이 발생하지 않아야 한다.

##### 2) 투과스펙트럼 영역

모든 결정들은 투과법으로 스펙트럼을 측정할 때 투과범위가 다르다. 예를 들면  $\text{CaF}_2$  결정은 아래 [표 1]에서 보는 바와 같이  $79,500\sim 896\text{cm}^{-1}$  ( $0.126\mu\text{m}\sim 11.16\mu\text{m}$ ) 범위에서 투과가 되는 것을 알 수 있다. 따라서,  $\text{CaF}_2$ 를 crystal window로 사용할 경우에는  $896\sim 400\text{cm}^{-1}$  범위에서 나타나는 시료의 피크들은  $\text{CaF}_2$ 의 강한 흡수 때문에 측정할 수 없음을 알 수 있다. 또한 crystal를 통하여 crystal에 coating되어 있는 시료에 자외선을 조사하려면 자외선 영역에서도 투과성이 우수한  $\text{CaF}_2$ 와  $\text{BaF}_2$ 가 선택 가능하며, 수용액 시료를 사용하는 경우에는 물에 대한 수용성이 낮은  $\text{CaF}_2$ , Ge 및  $\text{ZnSe}$ 가 선택 가능함을 알 수 있다. 아래 [표 1]에 널리 사용되는 결정재료들에 대한 대표적인 특징들을 나타내었다.

[표 1] 적외선 투과 재료의 성질

재료	투과범위 ( $\text{cm}^{-1}$ )	굴절율	용해도 ( $\text{g}/\text{H}_2\text{O}$ 100g)	경도 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	용융점 ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH 범위	비 고
$\text{BaF}_2$	66600~691	1.45	0.17	82	1280	5-8	
$\text{CaF}_2$	79500~896	1.4	0.0017	158	1360	5-8	
Ge	5500~432	4	0	780	936	1-14	깨어지기 쉽고, 고온에서 불투명하게 됨
KBr	48800~345	1.52	53	6	730	NA	가장 널리 사용
KRS-5	17900~204	2.37	0.05	40	414	5-8	독성이 매우 강함
NaCl	52600~457	1.49	36	18	801	NA	
ZnSe	15000~461	2.4	0	120	1526	5-9	

## II. 본 론

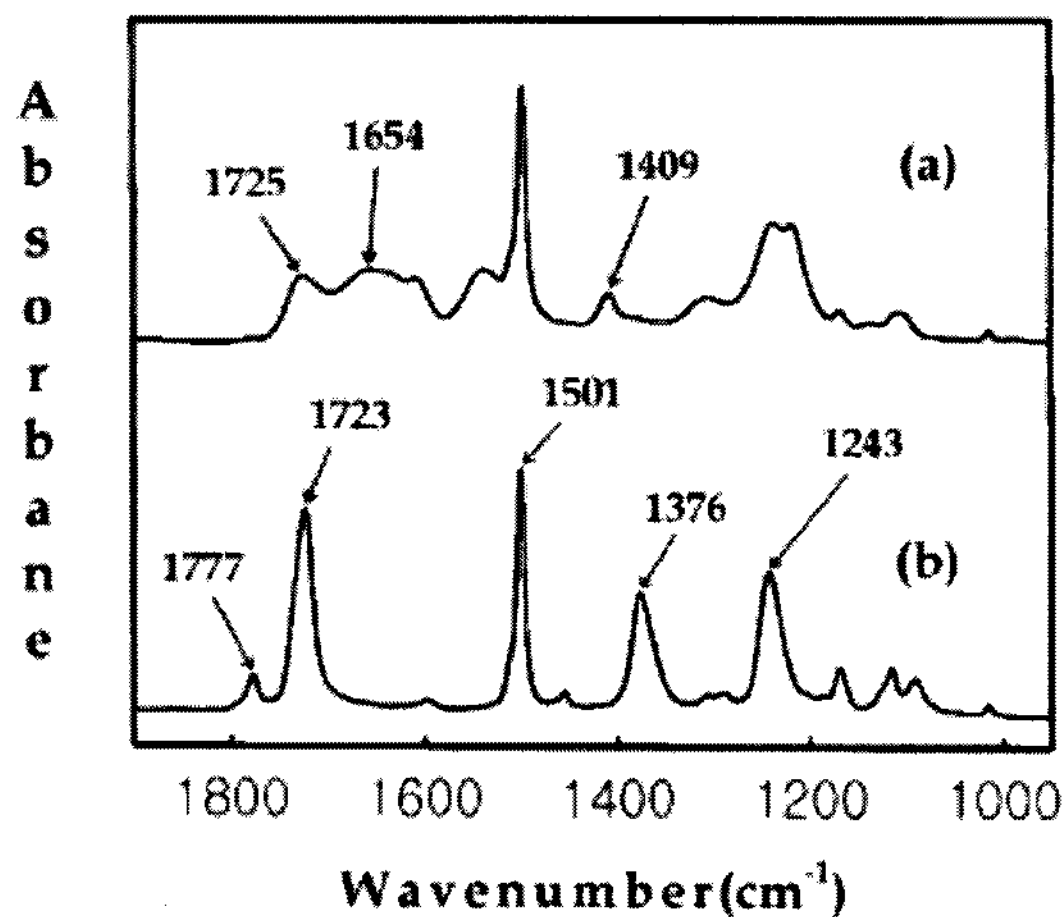
PI를 사용한 열이미드화, 러빙 및 편광자외선 조사에 의하여 생성되는 이방성(anisotropy)은 PMDA-ODA {poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline)}, Nissan 610(trade name), Nissan 7492(trade name), DuPont PI-2555 등 여러 종류의 PI에 대하여 실험을 행한 결과 같은 경향을 나타내었기 때문에 PMDA-ODA 결과를 중점적으로 설명하고자 한다.

### 1. PAA의 열이미드화 속도 측정

PAA 용액을 기판에 spin-coating 후에 열을 가하여 이미드화를 시킬 때 이미드화의 정도를 측정하려면 PAA 및 PI의 작용기들이 나타나는 피크들의 위치 및 피크들의 면적이 필요하다. 위 [그림 3]에서 나타나 있는 것과 같이 PAA 용액의 -COOH기의 -OH는 이미드화가 진행되면 이미드 ring으로 변화하면서 (CNC) axial imide가 생성되고, -COOH의 C=O기는 imide ring의 C=O로 변화가 일어남을 알 수 있다. 이러한 변화에 의하여 FTIR 스펙트럼에서 나타나는 피크의 위치변화를 아래 [표 2]에 요약하여 나타내었다.

PMDA-ODA PI의 precursor인 PAA 형태의 poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline) 용액을 CaF<sub>2</sub> crystal에 spin coating 한 후, 용매를 제거하기 위하여 85°C에서 10분간 soft baking 한 후의 FTIR 스펙트럼과 soft baking 한 시료를 260°C에서 1시간 hard baking 하여 열로 이미드화를 시킨 후의 스펙트럼들을 각각 [그림 5] (a) 및 (b)에 각각 나타내었다.

아래 [그림 5] (a)를 보면 PAA의 -COOH기들이 열이미드화에 의하여 이미드기로 변화됨으로써 1409cm<sup>-1</sup>에서 나



[그림 5] PMDA-ODA의 PAA 용액을 (a) 85°C에서 10분 가열 후, (b) 260°C에서 1시간 가열 후의 FTIR 스펙트럼.

[표 2] 1900-1000cm<sup>-1</sup> 영역의 FTIR 피크 할당.<sup>[6,7]</sup>

Material	Peak (cm <sup>-1</sup> )	Polarization tendency <sup>a</sup>	Assignment
PAA	1725		$\nu$ (C=O), acid
	1654		$\nu$ (C=O), amide I
	1538		$\delta$ (CNH), amide II
	1499		$\nu$ (1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	1409		$\delta$ (OH), acid
PI	1777		$\nu$ (C=O) in-phase (imide I)
	1723	⊥	$\nu$ (C=O) out-of-phase (imide I)
	1501		$\nu$ (1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	1376		$\nu$ (CNC) (axial-imide II)
	1243		$\nu_{as}$ (COC)

<sup>a</sup> ||, parallel transition moment tendency;  
 ⊥, perpendicular transition moment tendency.

타나던 -COOH기의 -OH bending에 의한 피크가 없어지고, 1376cm<sup>-1</sup>에 (CNC) (axial imide II)의 연신에 의한 피크가 나타남을 알 수 있다. 260°C에서 3시간 열이미드화를 시켰을 때 100% 이미드화가 되었다면, para-위치에 치환된 benzene의 C-C 연신이 PAA 및 PI 모두 1501cm<sup>-1</sup>에서 나타나기 때문에 내부기준으로 선택하여 열 이미드화에 따른 변화를 아래 식 (3)으로 계산하여 측정할 수 있다.<sup>[8]</sup>

$$\text{이미드화 \%} = (A_{1376}/A_{1501}) / (A_{1376}/A_{1501})_{3h \text{ at } 260^\circ\text{C}} \times 100 \quad (3)$$

여기서 A<sub>1376</sub> 및 A<sub>1501</sub>는 1376cm<sup>-1</sup> 및 1501cm<sup>-1</sup>에서의 피크 면적을 각각 나타낸다.

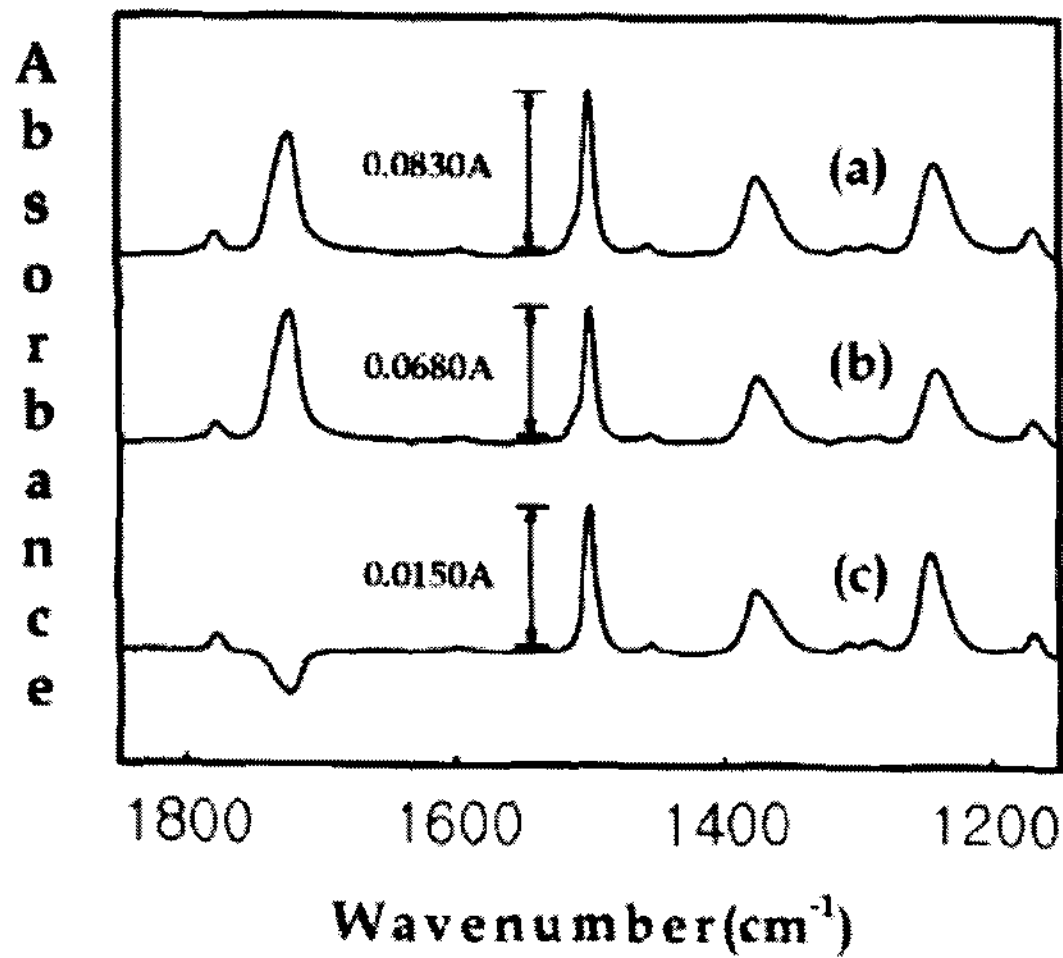
이미드화 반응 초기에는 잔류하는 용매로 인한 chain의 높은 이동성으로 인하여 이미드화 반응이 빠르게 일어나지만, 이미드화가 진행될수록 잔류하는 용매 감소 및 PAA가 PI로 변화하면서 분자의 움직임이 감소하여 이미드화 반응이 느려짐을 알 수 있다.

### 2. Rubbing 및 편광자외선 조사에 의한 PI 배향

PI 배향막에 대하여 러빙 혹은 편광자외선 조사에 따른 PI chain의 배향 방향 변화를 측정하기 위하여서는 PI 배향막을 구성하는 각 작용기들의 전이모멘트 벡터의 방향을 이해하는 것이 필요하다. 위 [표 2]에 PI의 각 작용기들의 전이모멘트 방향에 대하여 나타내었다. PI 배향막에 대한 러빙공정 후, PI 표면에 생성되는 groove는 광학현미경으로 관찰이 가능하지만, PI chain의 배향 방향 변화 및 화학변화는 편광 FTIR을 사용하여 측정이 가능하다. 다음 [그림 6]은 CaF<sub>2</sub>에 coating된 PI를 velvet 천으로 5번 러빙한 후에 측정한 편광 FTIR 스펙트럼들을 나타내었다. [그림 6] (a)는 IR의 편광방향이 러빙 방향과 평행할 때의 FTIR 스펙트럼이고, [그림 6] (b)는 IR의 편광방향과 러빙 방향이 수직일 때의 FTIR 스펙트럼이다.

[그림 6] (c)에서는 [그림 6] (a)와 [그림 6] (b)의 차이점을 자세히 나타내기 위하여 식 (1)의 공제계수를 1로 하여 [그림 6] (a)에서 [그림 6] (b)를 공제 한 스펙트럼이다. [그림 6] (c)에서 보면, 진동모드의 전이 모멘트 벡터의 방향이 PI의 주 chain에 대하여 수직인 (C=O) out-of-phase

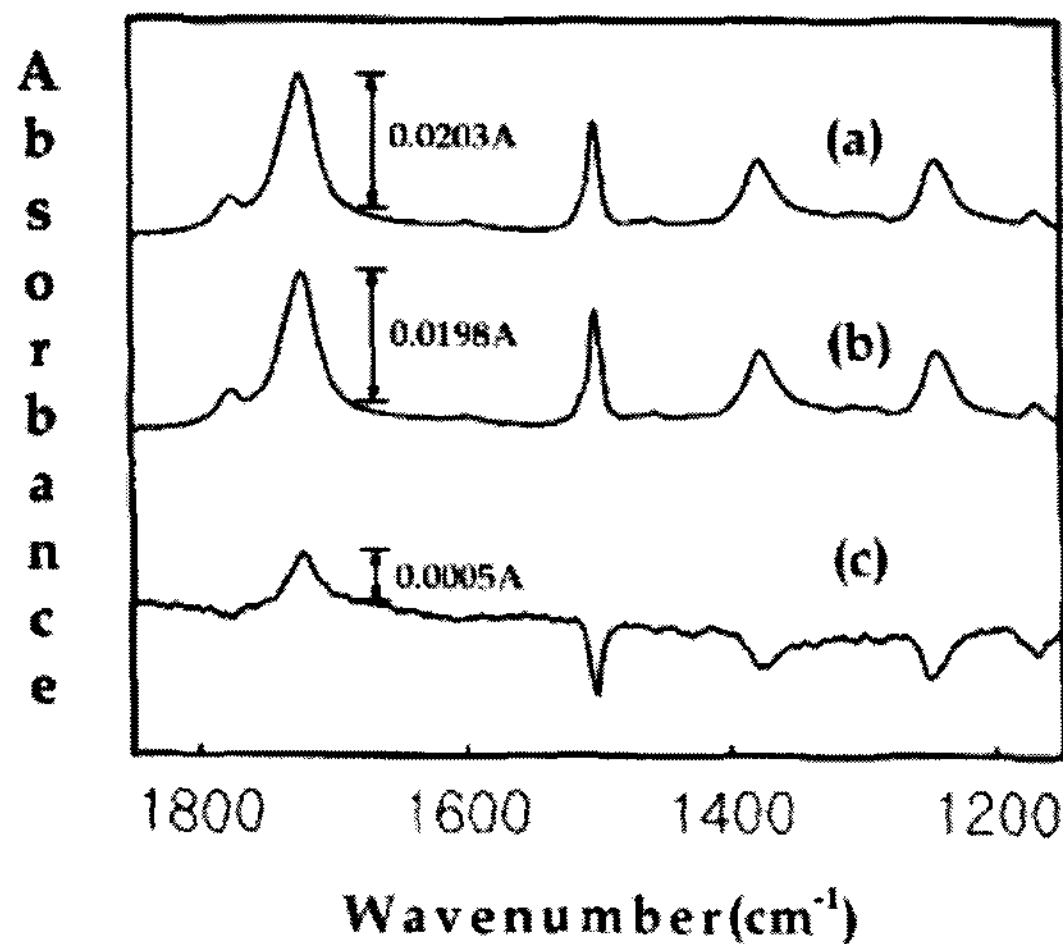




[그림 6] 러빙된 PI의 FTIR 스펙트럼: (a) IR 편광방향 || 러빙방향; (b) IR 편광방향 ⊥ 러빙방향; (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).

(imide I)에 의한 피크인  $1723\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 음의 값을 나타내고, PI 주 chain에 대하여 전이모멘트 벡터의 방향이 평행인 다른 나머지 피크들은 양의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 러빙에 의하여 PI chain들이 러빙 방향에 대하여 평행하게 배열하였음을 나타낸다.

액정을 배향시키기 위하여 편광 자외선을 조사하여 광배향법으로 액정을 배향시킬 때 PI 배향막에서 일어나는 변화를 연구하기 위하여 편광자외선 조사 전후의 편광 FTIR 스펙트럼을 아래 [그림 7]에 나타내었다. 러빙에 의한 이방성 차이인 [그림 6](c) 및 편광자외선 조사에 의한 이방성 차이인 [그림 7](c)를 비교하여 보면, 서로 반대되는 경향을 나타내기 때문에 러빙 및 편광자외선 조사에 의해 유도되는 이방성의 방향이 서로 반대인 것을 알 수 있다. 또한 1440분의 편광자외선 조사에서 나타나는 이방성 차이가 러빙에 의



[그림 7] 편광 자외선이 1440분 조사된 PI의 FTIR 스펙트럼: (a) IR 편광방향 || 자외선 편광 방향; (b) IR 편광 방향 ⊥ 자외선 편광 방향; (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).

한 이방성 차이보다 작음을 알 수 있다. 이러한 결과를 종합하여 보면, PI를 러빙하면 PI 분자 chain들이 러빙 방향으로 평행하게 배열됨으로서 이방성이 도입됨을 알 수 있다. 반면에, 편광자외선 조사에서는 편광자외선 조사 시간에 따라 PI 스펙트럼의 피크들의 크기가 계속 감소하기 때문에, 편광자외선 방향에 평행하는 PI chain들이 선택적으로 분해됨을 알 수 있다. 따라서, 편광자외선 편광 방향에 대하여 수직인 PI chain들이 남아 있게 되어 결국 PI chain들이 편광자외선 편광 방향에 대하여 수직으로 배향됨을 알 수 있다.

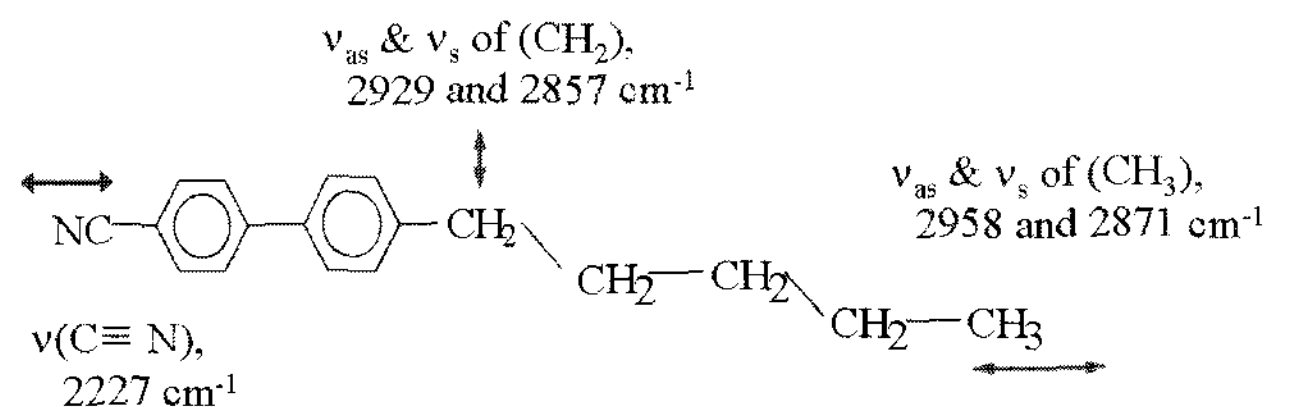
### 3. 액정 배향

배향막의 러빙, 편광자외선 조사 및 유도화 반응을 통한 배향막 표면 개질 후의 액정의 배향 방향을 측정하기 위하여 FTIR의 dichroism 기술을 이용할 수 있다. 이러한 dichroism 기술을 이용하기 위하여서는 액정분자들의 전이모멘트 벡터의 방향에 대한 지식이 필요하다. 아래 [그림 8]에 널리 사용되는 5CB(4'-pentyl-4-cyanobiphenyl) 액정의 전이모멘트 방향에 대하여 나타내었다.

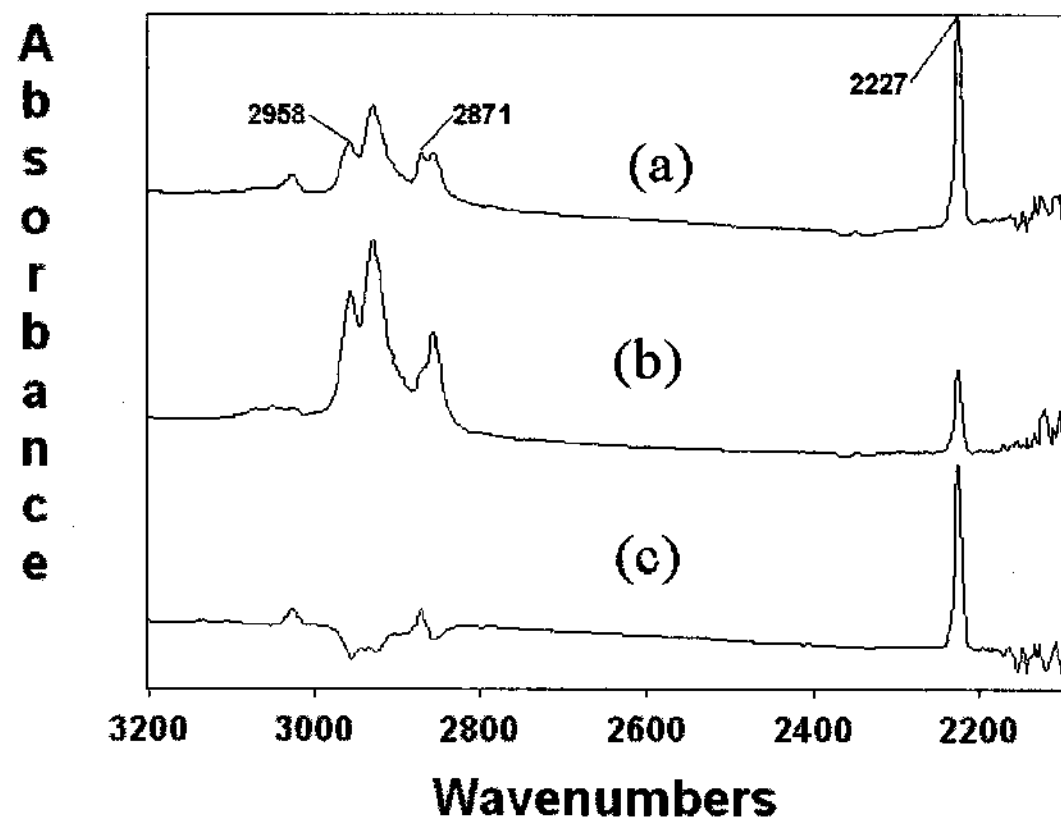
아래 [그림 8]에서 보면,  $2227\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $\text{-C}\equiv\text{N}$  연신 피크는 5CB 분자축에 대하여 완전히 평행하고,  $2927$  및  $2857\text{cm}^{-1}$  나타나는  $\text{-CH}_2$ 의 비대칭 및 대칭 연신은 5CB 분자축에 대하여 수직 경향이 큼을 알 수 있다. 또한  $2958$  및  $2871\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는  $\text{-CH}_3$ 의 비대칭 및 대칭 연신은 5CB 분자축에 대하여 평행 경향이 강함을 알 수 있다. 따라서, 편광 FTIR을 측정하여, 위 피크들의 상대적인 강도를 비교하면 상대적인 5CB의 배향 방향의 측정이 가능하다.

ITO 유리를 사용하여 액정 셀을 제조하여 편광 IR로 액정의 배향을 측정하기 위하여서는, ITO 유리 자신의 흡광도 (absorbance)를 고려하여야 한다. ITO 유리 1장에 대한 흡광도를 측정하여 보면,  $4000\text{cm}^{-1}$ 에서 0.10이면서 조금씩 흡광도가 증가하여  $2227\text{cm}^{-1}$ 에서 약 0.87,  $2200\text{cm}^{-1}$ 에서 약 1.03 및  $2100\text{cm}^{-1}$ 에서 1.69로 흡광도가 급격히 증가한다. 액정 셀(cell)을 제조하기 위하여 2장의 ITO 유리를 사용함을 고려하더라도, ITO 유리를 사용하여 제작한 액정 셀에 대하여 측정한 FTIR 스펙트럼에서,  $2200\text{cm}^{-1}$  이하는 유리자신의 높은 흡광도 때문에 문제가 있지만  $4000\sim 2200\text{cm}^{-1}$  영역의 FTIR 스펙트럼은 액정의 배향 방향에 대한 유용한 정보를 제공할 수 있다고 판단된다.

다음 [그림 9]에 ITO 유리에 coating된 PI 배향막에 대



[그림 8] 5CB 액정의 전이모멘트 방향.



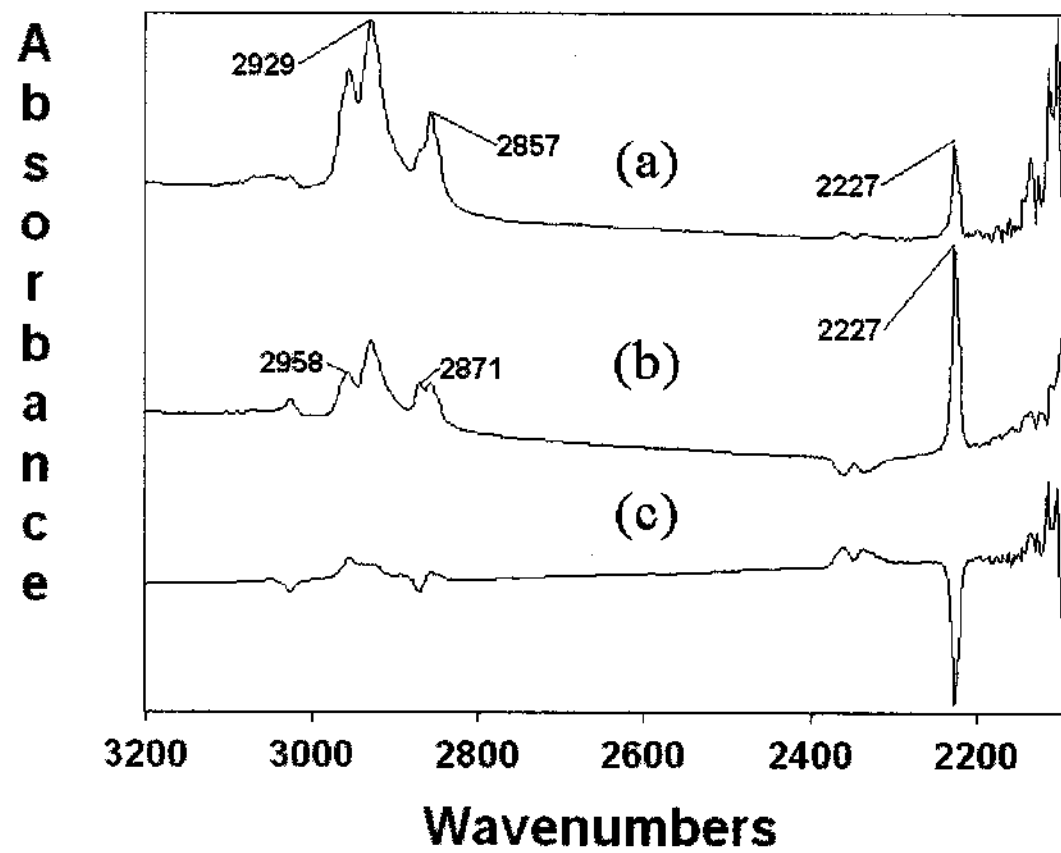
[그림 9] 러빙된 PI 배향막을 가지는 ITO 유리 액정 셀의 FTIR 스펙트럼. (a) IR 편광방향 || 러빙방향, (b) IR 편광방향 ⊥ 러빙방향, (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).

하여 편광자외선을 조사하여 제작한 액정 셀에 대하여 FTIR 스펙트럼을 측정된 다음, 식 (4)를 사용하여 계산한 FTIR 스펙트럼을 나타내었다.

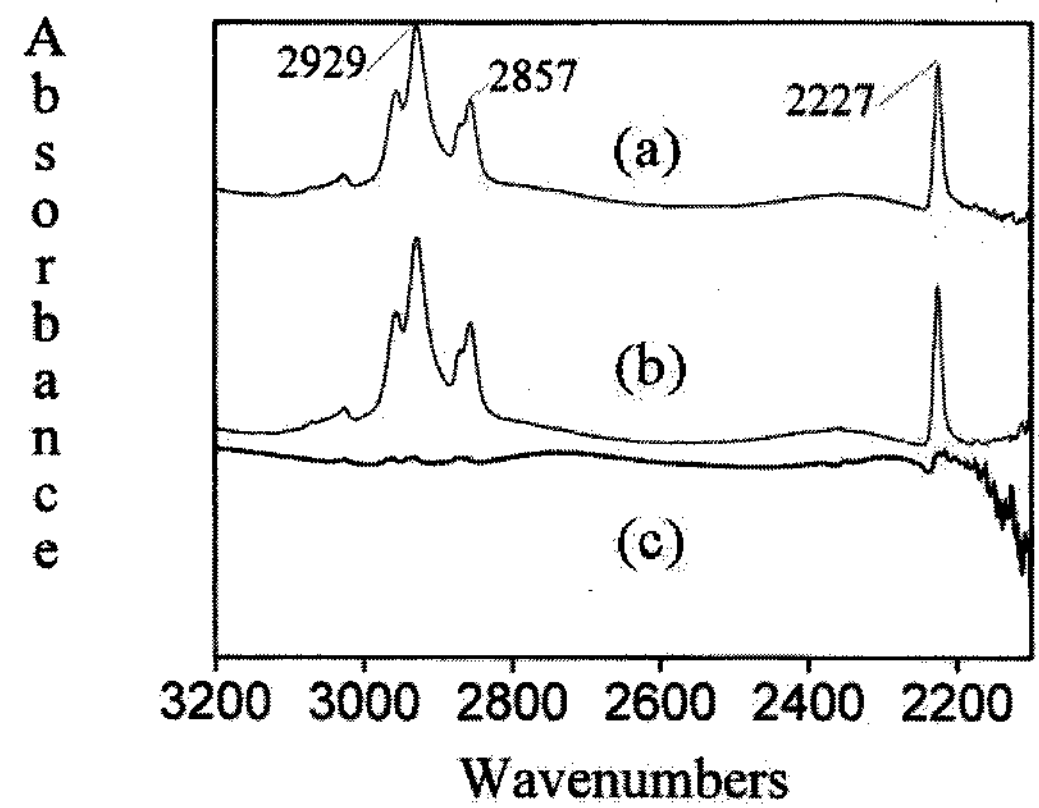
$$\text{액정 스펙트럼} = \text{ITO 액정 셀 스펙트럼} - (2 \times \text{ITO 유리 스펙트럼}) \quad (4)$$

[그림 9]의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, IR 편광방향과 러빙 방향이 평행인 경우에  $2227\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 5CB의  $-\text{C}\equiv\text{N}$  피크가 IR 편광방향이 러빙 방향에 대하여 수직인 경우보다 더 강하게 나타난다. 이는 5CB 액정분자들이 액정 셀 안에서 러빙 방향에 대하여 평행하게 배향을 하기 때문이다.

그러나 편광자외선이 조사된 경우인, [그림 10]의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, IR 편광방향과 편광자외선 편광 방향이 평행인 경우에  $2227\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는  $-\text{C}\equiv\text{N}$  피크가 IR



[그림 10] 편광자외선이 조사된 PI 배향막을 가지는 ITO 유리 액정 셀의 FTIR 스펙트럼. (a) IR 편광방향 || 편광자외선 편광방향, (b) IR 편광방향 ⊥ 편광자외선 편광방향, (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).



[그림 11] 아무 처리 하지 않은 PI 배향막을 가지는 ITO 유리 액정 셀의 FTIR 스펙트럼. (a) IR 편광방향 || 사각액정 셀의 수직방향, (b) IR 편광방향 ⊥ 사각액정 셀의 수평방향, (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).

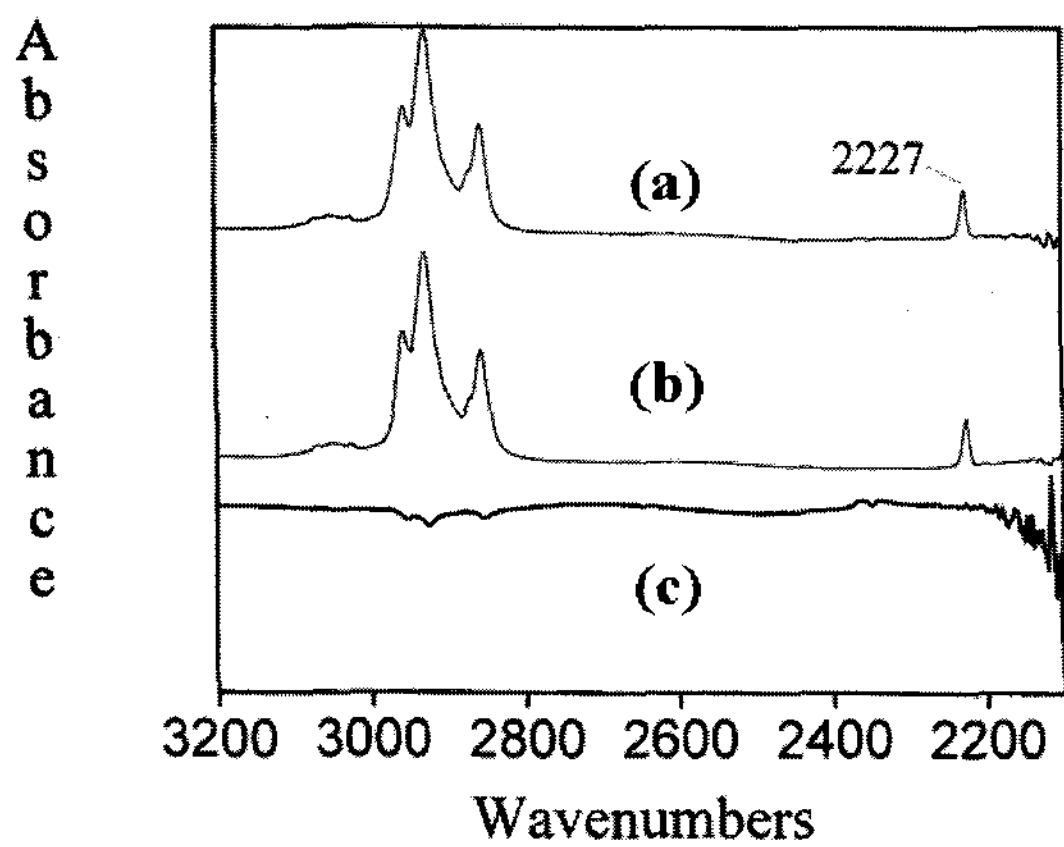
편광방향에 대하여 수직인 경우보다 더 약하게 나타난다. 이는 5CB 액정분자들이 액정 셀 안에서 편광자외선 편광 방향에 대하여 수직으로 배향하기 때문으로 판단된다.

러빙이나 편광자외선 조사를 행하지 않은 경우에는 [그림 11]의 스펙트럼에서 보는 바와 같이  $2227\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는  $-\text{C}\equiv\text{N}$  피크의 크기가 거의 같으며, 차이 스펙트럼인 [그림 11](c)에서 보는 바와 같이 흡광도가 거의 0으로 됨을 알 수 있다. 이는 액정 셀에서 액정이 어떤 선호하는 방향이 없이 무질서하게 배향되어 있음을 나타낸다.

PI 대신에 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 액정 배향막으로 사용할 수도 있으며, PVA를 액정 배향막으로 사용하는 경우에는, pretilt angle이 거의  $0^\circ$ 의 homogeneous 배향을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 PVA를 배향막으로 사용한 ITO 유리를 trifluoroacetic anhydride를 사용하여 증기상에서 유도화반응을 일으켜서 PVA의  $-\text{OH}$ 기들을  $-\text{O}-\text{COCF}_3$ 로 변화시키면 말단의  $-\text{CF}_3$ 로 인하여 표면장력이 많이 감소하게 된다. 이렇게 제작한 액정 셀들을 편광현미경을 사용하여 관찰하여 보면, homeotropic 배향을 함을 알 수 있다.<sup>[9]</sup>

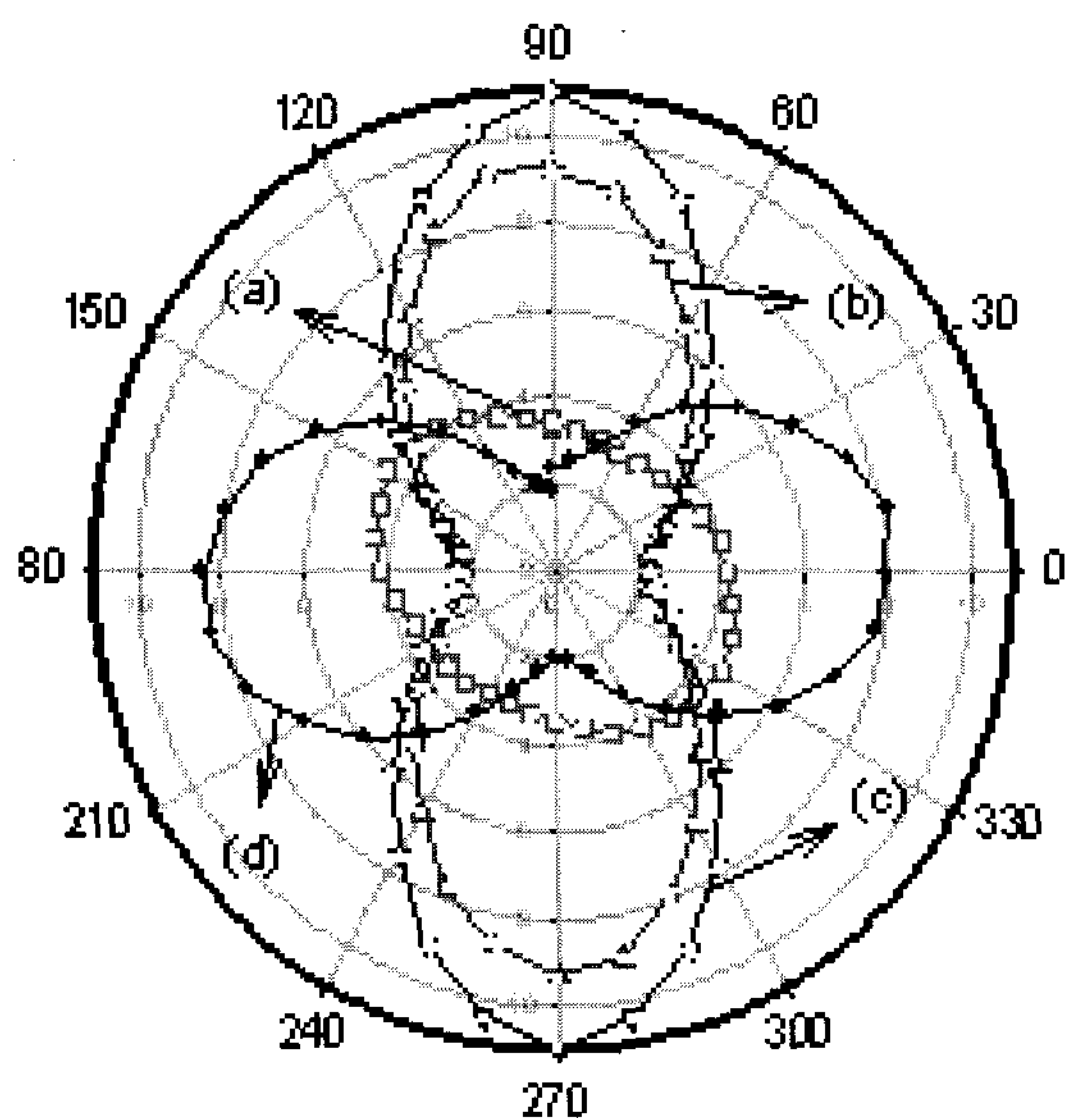
이렇게 homeotropic 배향을 가지는 액정 셀을 사용하여 FTIR 스펙트럼을 측정하여 보면, 러빙의 영향은 없어지고, 액정들이 homeotropic 배향을 함으로써  $2929$  및  $2857\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $-\text{CH}_2$ 에 의한 피크들의 크기가  $2227\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는  $-\text{C}\equiv\text{N}$  피크의 크기보다 상대적으로 매우 크게 나타남을 [그림 12]를 보면 알 수 있다. 이는 액정 셀 안의 5CB 액정들이 액정셀의 배향막에 대하여 수직으로 즉 homeotropic하게 배향함으로써  $-\text{C}\equiv\text{N}$  신축에 의한 피크들이 매우 약하게 됨을 알 수 있다.

Polyvinylcinnamate(PVCN) 계통의 고분자들은 편광자외선이 조사되면 편광 자외선 편광방향과 평행으로 존재하는 cinnamoyl기의  $-\text{C}=\text{C}-$  결합들의 우선적인 [2+2] cycloaddition 반응으로 인하여, 이방성이 도입되어 액정분



[그림 12] PVA 배향막을 러빙후에 TFAA로 처리한 배향막을 가지는 ITO 유리액정셀의 FTIR 스펙트럼. (a) IR 편광방향  $\parallel$  러빙방향, (b) IR 편광방향  $\perp$  러빙방향, (c) 차이 스펙트럼=스펙트럼 (a)-스펙트럼 (b).

자들이 편광자외선 편광방향과 수직으로 배향하는 것으로 알려져 있다.<sup>[10]</sup> 본 실험에서는 polyvinylcinnamate 말단에 -F가 치환된 polyvinylfluorocinnamate(PVCN-F)를 배향막으로 사용하여 편광자외선 조사 및 러빙 처리한 액정 셀의 액정배향 방향을 측정하기 위하여 액정셀의 시료 각도를  $10^\circ$ 씩 변화시켜 가면서 측정한  $-C\equiv N$  피크의 면적변화를 시료의 회전각에 따라 [그림 13]에 나타내었다. [그림 13](a)의 아무처리도 하지 PVCN-F의 경우에는 거의 원형으로 나타나지만 [그림 13](b) 및 [그림 13](c)를 보면 편광자외선에 노광된 액정 셀의  $-C\equiv N$  피크는 편광방향과 수직인 방향으로 긴 타원으로 나타났다. [그림 13](d)의 러



[그림 13] PVCN-F 배향막을 가지는 ITO 유리 액정 셀의 액정 배향. (a) 처리하지 않은 PVCN-F 배향막, (b) 편광 자외선 56초 조사 PVCN-F 배향막, (c) 편광 자외선 86초 조사 PVCN-F 배향막, (d) 5번 러빙한 PVCN-F 배향막.

빙 처리된 액정 셀의  $-C\equiv N$  피크의 변화를 보면 러빙 방향으로 5CB액정 분자들이 배열되는 것을 나타내고 있다.<sup>[11]</sup> 이러한 결과는 액정에 이색성 염료를 첨가하여 액정 셀을 제작한 후 UV/vis 분광 실험으로 이색성 염료 피크의 흡광도를 측정하여<sup>[10]</sup> 액정 셀의 액정 배향 방향을 측정하는 방법에 비하여 이색성 염료를 추가하는 작업이 필요 없기 때문에 간단하다는 장점이 있다.

### III. 맺음 말

본 글에서 설명한 바와 같이 FTIR 분광법을 사용하여 측정한 스펙트럼에서 피크의 위치는 작용기의 종류를 나타내고, 피크의 면적은 Beer-Lambert 법칙에 따라 작용기들의 농도에 비례하다는 FTIR의 원리를 적절히 이용하면 배향막 처리과정에서 나타나는 여러 가지 화학적 변화를 정량적으로 측정할 수 있다. 또한 IR dichroism 기술을 사용하면, 배향방법에 따른 배향막 및 액정 분자의 배향 변화도 측정이 가능하다. 따라서, FTIR 분광법의 원리를 이해하고 이를 적절히 활용한다면 FTIR 측정법도 여러 측정 기술과 함께 액정 분야의 연구에 크게 기여할 수가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 본인의 글이 FTIR의 원리를 이해 하고 이를 액정을 포함한 여러 분야의 분석에 적용하려는 분들에게 작지만 도움이 되었으면 한다.

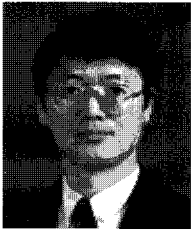
### 참고 문헌

- [1] 송기국, 5장 "IR 및 Raman 분석" in "제17회 고분자 기기분석" (사단법인) 한국고분자학회 (1995).
- [2] Thermo Nicolet Corporation, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry" (2001).
- [3] M. Hasegawa and K. Horie, Prog. Polym. Sci., 26, 259 (2001).
- [4] 김일형 · 김옥수 · 하기룡, 폴리머, 26(4), 431 (2002).
- [5] G. P. Bryan-Brown and I. C. Sage, Liquid Crystals, 20(6), 825 (1996).
- [6] H. Isida, M. T. Huang, Spectrochim Acta A, 51, 319-331 (1995).
- [7] S. E. Molis, In Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization; C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath, Eds. Elsevier: New York, pp. 659-672 (1989).
- [8] M. Kotera, T. Nishino, K. Nakamae, Polymer, 41, 3651 (2000).
- [9] K. Ha and John L. West, Liquid Crystals, 31(6), 753 (2004).
- [10] 임지철, 최시혁, 김환기, 김성수, 송기국, 폴리머, 29(4), 413 (2005).
- [11] 김동수 및 하기룡, 미발표 자료.

---

**저 자 소개**

---

**하 기 룡**

1979 서울대학교 공업화학과, 학사,  
1981 서울대학교 대학원 공업화학과,  
석사, 1990 University of Connecticut,  
Ph.D., 1983~현재 : 계명대학교 화학공  
학과 교수, 미국 IBM Almaden Re-  
search Center, Kent State Universi-

ty 액정연구소, 일본 동경공업대학, 우크라이나 물리연구소  
방문과학자, DGIST 겸임연구원