

LANGMUIR - BLODGETT 박막 증착장치 제작 및
전반사감쇠법에 의한 phenylhydrazone
dye LB 박막의 광학적 성질 연구

고 해석, 이 건준, 정 미운, 임 동건
고려대학교 물리학과

Construction of Langmuir trough and
optical properties of phenylhydrazone
dye LANGMUIR-BLODGETT films by
attenuated total reflection

Hae Seog Koh, Geon Joon Lee, Mi Yun Jeong, Tong Kun Lim
Department of Physics, Korea University

abstract

We constructed Langmuir trough for the ultra-thin films (from a few tens Å to a few hundreds Å) of nonlinear optical organic materials. Surface pressure - area isotherma for the tetracosanoic acid which is a fatty acids, was recorded and Langmuir -Blodgett films was deposited using it. The homogeneity was investigated using scanning electron microscopy (SEM).

Because the surface plasmon resonance is a sensitive probe of metallic surfaces we have measured quantitatively the changes that occur in surface plasmon resonance from coatings of thin layers of phenylhydrazone dye on gold film. An attenuated total reflection(ATR) experimental arrangement was used. The complex dielectric constants and the complex refractive indices of of a phenylhydrazone dye were derived by fitting experimental reflectivity to Fresnel formular.

I 서 론

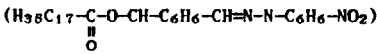
표면 플라즈몬은 두개의 다른물질(그중 하나는 보

통 금속이다) 사이의 경계면을 따라 진행하며, 진폭은 표면에 수직인 방향으로 지수함수적인 감소를 하는 표면 전자기파이다.¹⁾ 그러므로 표면 플라즈몬은 경계면에서 일어나는 약한 변화에도[본 연구의 경우 Langmuir - Blodgett(이하 LB라 약칭) 박막에 의한 변화임] 매우 민감하게 변한다. 이 변화를 광학적 방법으로 정확하게 연구할 수 있다. 전반사감쇠법^{2),3)} (attenuated total reflectron : ATR)을 이용하여 표면 플라즈몬의 어기를 이룰수 있고, 반사곡선의 공명각 이동과 공명선폭의 변화를 볼 수 있다. 또 표면 플라즈몬의 어기를 이루기 위하여 grating surface⁴⁾ 를 사용해도 같은 결과를 얻을 수 있다.

수층의 LB박막은 매우 얇기 때문에(수십 Å) 광학적 성질인 유전계수를 실험적으로 결정하는 것은 쉽지 않다. 유전계수를 측정하는 방법중 하나인 ellipsometry방법은 LB박막으로 부터 반사되는 빛의 진폭과 위상의 변화가 작기 때문에 고도의 정밀도를 요한다. 그런면에서 전반사감쇠법은 큰 각도의 이동을 가져온다는 점에서 매우 얇은 박막의 유전계수를 구하는데 편리한 방법이다.⁵⁾ ATR방법은 금속표면 연구를 위하여 1968년 Otto,²⁾ 1971년 Kretschmann³⁾에 의해 시작된 이래로, 금(Au)층위의 얇은 유기물질 박막의 효과,⁶⁾ 유기물질 dye의

광학적 성질,⁷⁾ 금속의 두께와 광학적 성질,⁸⁾ 유기 물질의 비선형 광학적 성질,⁹⁾ 등에 대한 많은 연구에서 이용되어져 왔다.

본 연구에서는 Langmuir trough를 제작하여 tricosanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$) LB박막을 만들어 시간에 따른 균일성의 변화를 SEM으로 관찰하였다. ATR 방법중 Kretschmann configuration을 사용하여 금박막으로부터 표면 플라즈몬이 여기됨을 볼 수 있었고, 또 금박막 위에 다음 구조식을 갖는 phenylhydrazone dye¹⁰⁾ LB박막을 증착하여



층수에 따른 공명각의 이동을 관찰하였고, 반사곡선을 구한후 이 실험적 반사곡선에 이론적 반사공식을 fitting 하여 LB박막의 광학적 성질인 유전계수를 결정하였다.^{8), 11)}

II 이론

(i) LB 박막의 성막이론

LB 방법으로 박막을 만들 수 있기 위해서는 친수성과 소수성을 갖고, 물에 녹지않는 양친매성 분자로 긴 사슬구조를 가져야한다. 대표적인 예로 지방산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$)과 diaoetylenes등이 있다.

양친매성 분자를 휘발성 용매(ether, chloroform 등)에 녹여 물에 떨어뜨리면 용매는 증발하고 분자는 그림1(a)처럼 물위에 제 멋대로 퍼지게 된다. 다음 Langmuir trough의 이동성 벽(movable barrier)을 반성한계내에서 옆으로 밀면 물위의 막은 백백한 고체막처럼 된다(그림1(b)). 다음 그림1(b)의 왼쪽과 같이 이미 물속에 있던 친수성 기판을 서서히 끌어 올리면 기판과 유기물질 막의 접촉면이 그림1(c)처럼 위로 올라오는 모양이 되며 분자의 친수성 부분이 친수성 기판에 붙으면서 한층이 입혀진다. 이것이 첫번째 층이다. 이때 물의 표면압력을 일정하게 유지한다. 다시 기판을 내릴때 그림1(d)처럼 두번째 막이 입혀진다. 이와같이 반복해서 여러층을 만들 수 있다. 기판이 소수성일때는 기판을 물속으로 내리면서 첫층을 만든다.^{12), 13), 14)}

(ii) ATR 이론

두개의 선형 광학적 방법이 일반적으로 금속과 유전물질 사이의 경계면에서 표면 플라즈몬을 여기서

키는 방법으로 사용된다. Otto configuration은 프리즘과 금속사이에 유전매질이 있고(프리즘-공기-금속), Kretschmann configuration은 프리즘과 금속아리에 유전매질이 있다(프리즘-금속-공기).

Kretschmann configuration(그림 2(a))에서 TM 파가 프리즘 쪽으로 부러 입사할때 반사율은 18)

$$R(\theta) = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(i2K_{1z}d)}{1 + r_{01} r_{12} \exp(i2K_{1z}d)} \right|^2 \quad (1)$$

이다. 이때 Fresnel coefficient r_{ij} , 파수벡터의 Z성분 K_{jz} , 및 입사파의 경계면에 나란한 파수벡터 K_x 는

$$r_{ij} = \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{jz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{jz}}$$

$$K_{jz} = \left[\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_j - K_x^2 \right]^{1/2} \quad j=0,1,2$$

$$K_x = (\omega/c) n_p \sin \theta$$

이다. 여기서 0,1,2는 각각 프리즘, 금속, 공기를 나타내고, θ 는 프리즘에서 금속으로의 입사각, d는 금속의 두께이다. 만일 입사각 θ 가

$$1 + r_{01} r_{12} \exp(i2K_{1z}(\theta)d) = 0$$

를 만족하는 값에 도달하면 반사율 $R(\theta)$ 는 거의 영(zero)으로 떨어진다. 이것은 입사파에 의해 표면 플라즈몬이 강하게 여기졌음을 나타낸다. 매질의 광학적 상수인 유전계수를 모두 알면 (식 1)로부터 전체 반사곡선을 구할 수 있다. 역으로 반사곡선을 실험적으로 구했을때 이 반사곡선으로부터 매질의 유전계수를 결정할 수 있다.

θ 가 θ_{ATR} (공명각) 근처일때 반사율은 $\epsilon_1'' \gg \epsilon_1'$ 이라는 가정하에서 다음과 같이 근사식으로 표현될 수 있다.⁸⁾

$$R(\theta) = 1 - \frac{4 \text{Im}(K^0) \text{Im}(K^R)}{[K_x - \text{Re}(K)]^2 + \text{Im}(K)^2} \quad (2)$$

여기서 $K = K^0 + K^R$ 이고 K^0, K^R 는 다음과 같다.

$$K^0 = \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \frac{\omega}{c} \quad (3)$$

$$K^R = \frac{\omega}{c} \frac{[K_{1z} \epsilon_3 - K_{3z} \epsilon_1]}{[K_{1z} \epsilon_3 + K_{3z} \epsilon_1]} K_x = K^0 \left(\frac{2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \right) \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{3/2} \times \exp \left[i \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^{1/2}} \right] \quad (4)$$

표면 플라즈몬의 복소수 파수벡터 K 의 구성인자중 K^0 는 그림2(a)의 금속(1)-공기(2) 위에 프리즘(3)이

없을때 복소수 파수벡터이고, K^R 은 프리즘이 있을때 K^0 에의 섭동항이다. 이때 K_x 는 실수, K 는 복소수이므로

$$\theta = \theta_{ATR} = \sin^{-1}[\operatorname{Re}(K) c/n\omega] \quad (5)$$

에서 $K_x(\theta) = \operatorname{Re}(K)$ 인 근사적인 어기를 이룰 수 있다.

반사율은 공명각(θ_{ATR})에서 Lorentz dip을 갖고 반치폭 W 와 [이때 $\operatorname{Im}(K) < \operatorname{Re}(K)$], 반사율의 최저값 R_{min} 은 다음과 같이 표현된다.

$$W = 2 \operatorname{Im}(K) \cos(\theta_{ATR}) c/n\omega \quad (6)$$

$$R_{min} = 1 - 4\eta / (1+\eta)^2 \quad (7)$$

$$\eta = \operatorname{Im}(K^0) / \operatorname{Im}(K^R) \quad (8)$$

그리고 다음 과정을 통해서 입사각에 따른 반사곡선으로부터 금속 박막의 유전상수 ϵ 와 두께를 구할 수 있다. ① 측정된 θ_{ATR} 을 식(5)에 대입하여 $\operatorname{Re}(K)$ 을 계산한다. ② $\operatorname{Re}(K^R) < \operatorname{Re}(K^0)$ 이므로 $\operatorname{Re}(K^0) = \operatorname{Re}(K)$ 라 놓는다. ③ 식(3)의 실수부로부터 ϵ' 를 결정한다. ④ 측정된 θ_{ATR} 과 W 를 식(6)에 대입하여 $[\operatorname{Im}(K^0) + \operatorname{Im}(K^R) = \operatorname{Im}(K)]$ 를 결정한다. ⑤ R_{min} 을 식(7)에 대입하여 $\operatorname{Im}(K^0) / \operatorname{Im}(K^R)$ 를 결정한다. ⑥ 단계 ④, ⑤로부터 $\operatorname{Im}(K^0)$, $\operatorname{Im}(K^R)$ 를 구한다. ⑦ ϵ'' 와 $\operatorname{Im}(K^0)$ 를 식(3)의 허수부에 대입하여 ϵ'' 를 결정한다. ⑧ θ_{ATR} , ϵ' , ϵ'' 과 $\operatorname{Im}(K^R)$ 을 식(4)의 허수부에 대입하여 d 를 결정한다. 이 값을 초기값으로 하여 식(2)로 실험적으로 구한 반사곡선에 fitting하여 금속의 ϵ 와 d 를 구한다.

한편 Kretschmann configuration을 그림 2(b)처럼 확장하면 막이 없다는 가정, 즉

$$|K_{4z}d_n| \ll 1, \quad \text{단, } K_{4z} = \left[\epsilon_4 \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{K^2}{\epsilon_4} \right) \right]^{1/2}$$

이라는 가정하에 근사반사율은 다음식으로 확장될 수 있다.¹¹⁾

$$R(\theta) = 1 - \frac{4 [\operatorname{Im}(K^0) + \operatorname{Im}(K^R)] \operatorname{Im}(K^R)}{[K_x - \operatorname{Re}(K)]^2 + \operatorname{Im}(K)^2} \quad (9)$$

여기서 $K = K^0 + K^R + K^T$ 이고

$$K^T = 1 \left(\frac{2\pi d_n}{\lambda} \right) \left(\frac{\omega}{c} \right) \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{1}{(\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} (\epsilon_2 - \epsilon_1)} \times \left[\epsilon_4 + \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_4} - \epsilon_1 - \epsilon_2 \right] \quad (10)$$

이다. d_n 는 막의 두께, λ 는 입사파의 파장이다.

III 실험 및 논의

(i) Langmuir Trough제작 및 Langmuir-Blodgett

박막제작 (4.16)

본 실험에서는 LB박막을 만들기 위하여 Langmuir trough를 제작하였다 (그림3). 이 trough의 크기는 60(L)×10(W)×3(H) cm³이고, 재질은 두랄루민이고, 표면을 PTFE(polytetrafluoroethylene) foil로 처리했다.

Subphase로 임차증류수를 사용하였고, 성막물질로는 지방산의 일종인 tetracosanoic acid와 색소의 일종인 phenylhydrazone dye를 사용했다. 전개용매(spreading solvent)로 chloroform을 사용했고, 1×10⁻⁴M 농도로 용액을 만들었고, 용액을 부린후 용매가 완전히 증발한 30분 후에 표면압력을 영(Zero)으로하여 시작하였다. 기판은 현미경용 유리판을 1×2.5 cm²로 잘라 사용했다. Acid의 경우 기판표면을 dimethyldichlorosilane을 사용하여 소수성으로 만들었다.¹⁷⁾

Langmuir trough의 동작특성과 LB박막의 증착조건을 구하기 위하여 먼저 acid의 Isotherm (surface pressure-area per molecule)을 얻었고(그림 4), collapse되기전, 즉 그림 4와 같이 분자들이 물위에 규칙적으로 배열하게 배열된 liquid condensed 영역인 1st 압력 13(arbitrary)에서 LB박막을 만들었다. 이 LB 박막의 SEM(scanning electron microscopy) 사진(그림 5)에서 A,B,C는 모두 배율이 7,500배이고, 150-200Å 으로부터 금 coating하였고, 가속전압은 25 keV에서 관찰하였다. C는 일정하지않은 압력하에서 만든 6층의 박막으로 균일하지않고 전체표면이 부분부분으로 뭉친것처럼 심하게 울퉁거리는 물결모양이 나타나는데 반해, A,B는 일정한 압력하에서 만든 2층의 박막으로 표면이 균일하게 나타났다. 또 A는 만든후 15시간후의 사진으로 표면의 색이 일정하게 밝은데 비해 B는 75시간이 지난후의 사진으로 A에 없던 얼룩이 박막 전면에 1-5 μ m 크기로 나타났는데 이는 시간이 지남에 따라 박막의 질이 떨어짐을 보여준다.

Dye의 경우는 광학실험을 위하여 같은 크기의 유리판위에 금(Au)을 입혀 기판으로 사용하였고 이 금 박막위에 dye LB박막을 2층, 4층, 6층으로 만들었다.

(ii) ATR 방법에 의한 LB박막의 광학적 성질측정

사용한 측정장치는 프리즘을 rotating table 위에

고정하고 ATR 방법으로 반사율을 측정하는 실험장치이다. 실험장치의 개략도는 그림 6과 같다.

이 실험에서는 Kretschmann형 (프리즘-금-공기, 프리즘-금-LB박막-공기)을 사용하였다. 99.9999%의 금을 유리판에 진공도 1×10^{-6} Torr 에서 진공증착하였고, 이 유리판과 프리즘 사이를 oil을 사용하여 index matching 시켰다. 사용한 광원은 헬륨-네온 레이저 (파장 632.8nm, 4mW Melles-Groit 사)이고, 입사파는 편광자에 의해 TM파로 만들어졌다. 프리즘을 0.3° 까지 잘 수 있는 회전판위에 고정하고 검출기를 회전판에 부착된 팔위에 고정하여 입사각에 따른 반사율을 측정하였다.

실험은 3개의 단계로 하였다. 첫째 금을 증착하지 않은 프리즘만으로 입사각에 따른 반사율을 측정하여 각도에 따른 절편반사율을 보정했으며, 두번째로 금을 증착하고 입사각에 따른 반사율을 측정하여 입사각에 따른 반사곡선을 구했고, 이 반사곡선을 (식 2) - (식 8)을 이용하여 금의 유전계수를 결정하였다. 세번째로 이 금을 증착한 유리판위에 phenylhydrazone dye 의 LB 박막을 2층, 4층 6층으로 입혀 각각에 대한 반사곡선을 구했고, 각각에 대해서 (식9), (식10), (식3), (식4)를 사용하는 fitting에 의해 dye LB박막의 유전계수 구했고, 유전계수로부터 굴절률을 계산했다. 또 공명각의 이동과 공명선폭의 변화도 볼 수 있었다(표 1 과 그림 7). 이때 금의 두께와 유전계수는 각각 391 Å, $\epsilon_{Au} = -10.8 + 1.26i$ 이었다. 박막 1 층의 두께는 37 Å으로 직접 측정하지 못하고 계산값을 취하였다.

Table 1. Optical properties of phenylhydrazone dye obtained by fitting measured reflectivity curves to Fresnel formula at fixed wavelength (632.8nm).

	Gold(Au)	Two dye layers on Gold	Four dye layers on Gold	Six dye layer on Gold
Thickness	391 Å	391Å + 37Å × 2	391Å + 37Å × 4	391Å + 37Å × 6
Complex dielectric constant	- 10.8 + 1.26i	1.8 + 0.0i	2.7 + 2.3i	3.9 + 1.8i
Complex refractive index	0.19 + 3.29i	1.34 + 0.0i	1.77 + 0.65i	2.02 + 0.45i
Resonance angle	44.1°	44.8°	46.5°	48.2°

Dye LB층이 2층, 4층, 6층일때 굴절률은 각각 1.34, 1.77, 2.02로 증가하나, 증가하는 양이 줄어들었다. 이는 층수가 증가함에 따라 surface성질에서 bulk성질로 변화하기 때문이며, 층수가 좀더 많아지면 증가하다 일정한 값[bulk 값]에 도달하고 더 이상 증가하지 않을 것이다. 한편 금과 금+LB2층 사이의 흡수계수와 공명각이동은 금+LB2층과 금+LB4층, 금+LB4층과 금+LB6층 사이의 흡수계수와 공명각이동보다 현저히 적게 측정되었다. 그 이유로는 dye의 소수성부분이 소수성기판인 금표면에 첫층으로 입혀질때 금표면 거칠기에 영향을 받아 등성등성하게 흡착되기 때문이라 생각한다.¹⁹⁾ 실제로 첫층을 금기판에 입힐때 기판과 물표면과의 접촉면에서 상태가 정상적일때 나타나는 초승달(meniscus)모양(그림 1을 참고)이 되지않았고 두번째 층부터 정상적인 초승달모양이 나타났다. 그래서 첫 층이 다음 층들에 비해서 등성등성하게 만들어져 위와같은 결과가 나타난 것으로 생각한다.

IV 결 론

LB 박막을 만들기 위하여 Langmuir trough를 제작하였고, fatty acid 의 Isotherm을 측정하여 성막물질의 본산과정과 압축과정을 연구하고, LB 박막의 증착조건을 알았다. 이를 이용하여 fatty acid의 LB박막 수층(약 30Å 에서 300Å) 두께의 초박막을 만들었다. 증착된 박막의 SEM 사진을 찍어서 균일성이 양호함을 확인했다.

전반사감쇠법을 이용해서 금표면으로부터 표면 플라즈몬의 에기를 이룰 수 있었고, LB 방법으로 만든 phenylhydrazone dye층의 선형 광학적 성질인 유전계수를 반사곡선을 측정하여 반사공식으로 fitting하여 구했고, 이로부터 굴절률(1.34-2.02)을 계산하였다. 또 층수에 따른 공명각의 이동과 공명선폭의 변화도 볼 수 있었다.

Reference

1. a) V.M.Agranovich, D.L.Mills, "Surface Polaritons" (North-Holland, Amsterdam, 1982)
b) Y.R.Shen, "The principles of Nonlinear optics" (John Wiley and Sons, Inc., 1984)
2. A.Otto, Z.Phys. 216, 398(1968)
3. E.Kretschmann, Z.Phys. 241, 313(1971)
4. 정 치섭, 박 광서, 김 영덕, 엄 상영, 조 철구, 세

물리 27(6), 588(1987)

5. I. Pockrand, J.D. Swalen, R. Santo, A. Brittanté and M.R. Philott, *J. Chem. Phys.* 69 (9), 4001 (1978)
6. J.G. Gordon II and J.D. Swalen, *Optics Comm.* 22(3), 374(1977)
7. I. Pockrand, J.D. Swalen, J.D. Gordon II and M.R. Philott, *Surface sci.* 74, 237(1977)
8. W.P. Chen and J.M. Chen, *J. Opt. Soc. Am.* 71(2), 189(1981)
9. G.H. Cross, I.R. Girling, I.R. Peterson and N.A. Cade, *Electron. Lett.* 22(21), 1111(1986)
10. D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann, A. Laschewsky, H. Ringsdorf and I. Ledoux, *J. Opt. Soc. Am.* B5(2), 300(1988)
11. W.P. Chen, J.M. Chen, *Surface Sci.* 91, 601(1980)
12. R.H. Tregoid, *Rep. Prog. Phys.* 50, 1690(1987)
13. V.K. Agarwal, *Phys. Today* June, 40(1988)

14. G.L. Gains, Jr., "Insoluble monolayer at liquid-gas interface" (Wiley, New York, 1966)
15. K.C. Chu, C.K. Chen and Y.R. Shen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 59, 97(1980)
16. C.W. Pitt, L.M. Wilpita, *Thin Solid Films* 68, 101(1980)
17. E.P. Honig, J.H. Th. Hengst and D. DEN Engelson, *J. Colloid Interface Sci.* 45, 92(1973)
18. A.W. Adamson, "Physical chemistry of surface", 4th ed. (Wiley New York 1982), p100
19. Ref. 14, p330

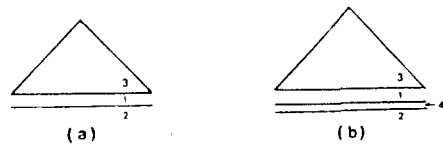


FIG. 2 Geometries of (a) a prism-metal-vacuum (b) a prism-metal-transition layer-vacuum Kretschmann configuration

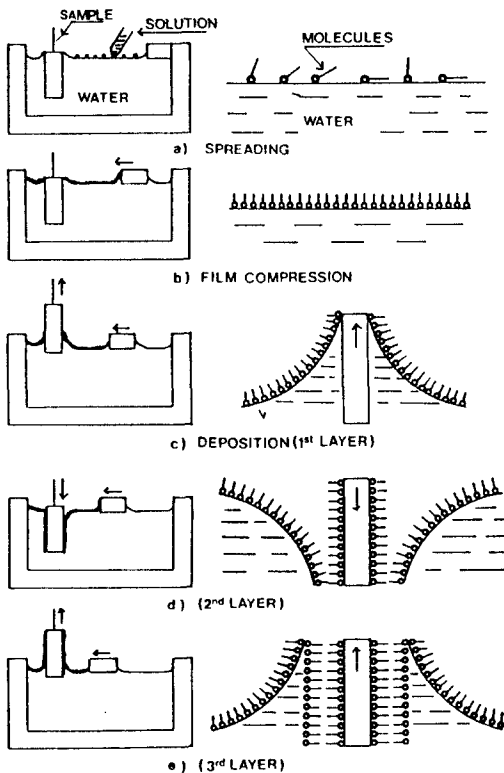


FIG.1 The Langmuir sequence : spreading, compression, deposition.

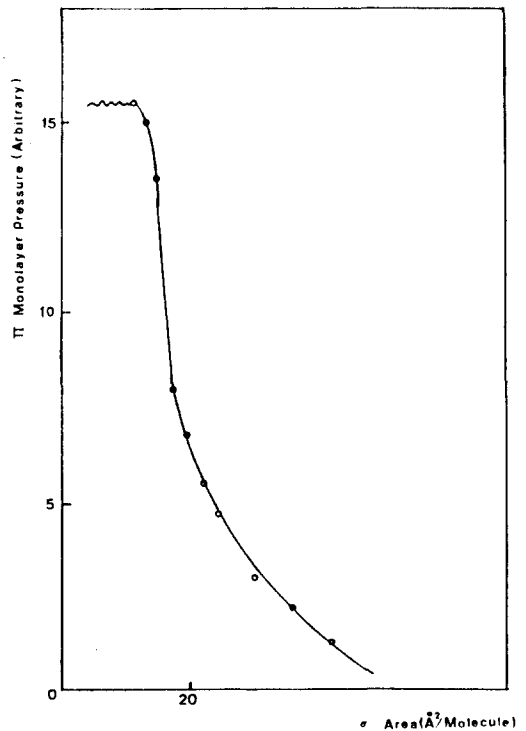


FIG.4 Isotherm (surface pressure-area/molecule) for tetracosanoic acid.

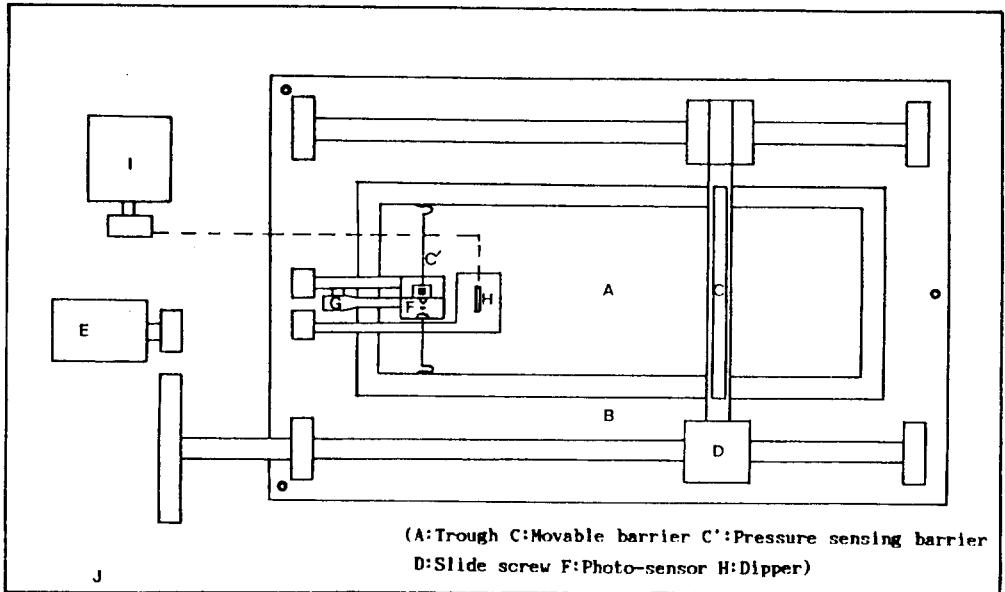


FIG.3 Langmuir trough

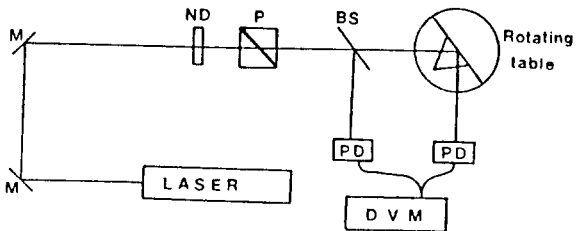


FIG.5 Schematic diagram of ATR experiment

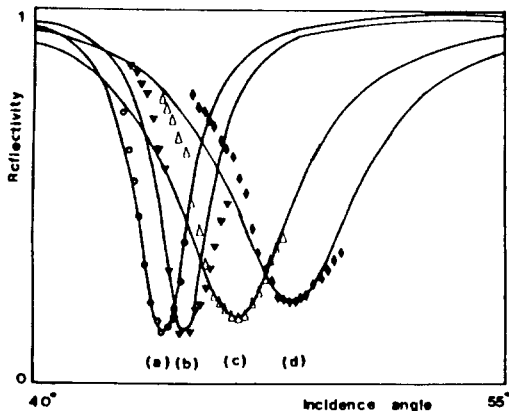


FIG.7 Reflectivity versus angle of incidence at fixed frequency (632.8nm). Curve (a) is for a bare gold film. Curve (b) and (c) and (d) are for the same film covered with 2 and 4 and 6 layers, respectively, of phenylhydrazine dye. The o, v, Δ and \diamond are experimental points for gold, 2, 4 and 6 layers respectively and solid lines are the calculated curves.

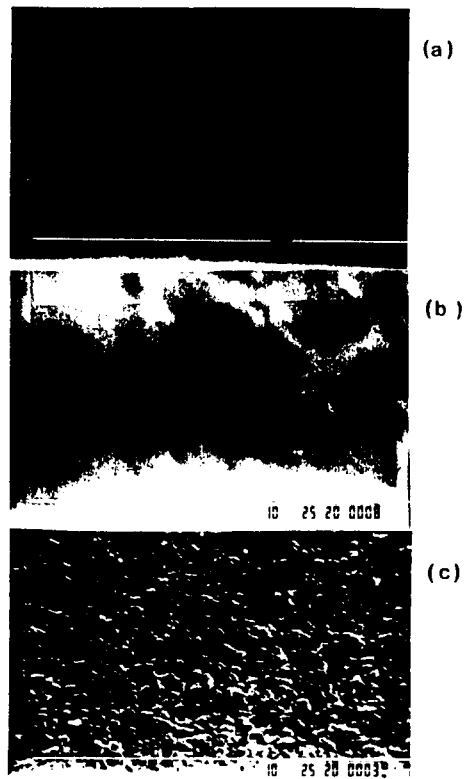


FIG.8 Scanning electron micrographs of tetracosanoic acid: (a) 2nd layers at constant pressure after 15 hours, (B) 2nd layers at constant pressure after 75 hours, (c) 6th layers at unstable pressure.