

광 흡수 Spectra에 의한 메로시아닌 LB막의 구조제어

Structure Control of Merocyanine LB Films by Optical Absorption Spectra

신 훈규, 권 영수

동아대학교 공과대학 전기공학과

Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Abstract

Optical absorption were performed on LB films of binary mixtures of three kinds of merocyanine dyes [DO], [DS], and [6Me-DS], where [DS] and [6Me-DS] form J-like aggregates but not [DO] in single component films. The observed optical absorption spectra of mixed films were markedly dependent on the combination of dyes. $[DS]_{1-x}[DO]_x$ LB films show a sharp red shifted J-like band peak in the whole concentration range. We found the formation of J aggregates in a mixed merocyanine dyes containing a non J-aggregate forming dye [DO], in a single component case. Further investigations on the present and other mixed-dye films will be needed to clarify these points.

1. 서 론

21세기에는 분자소자가 핵심기술로 등장할 것으로 전망되는 가운데 전기·전자분야에서도 분자 1개 또는 수개를 이용하여 기존의 기술 한계를 뛰어넘고 새로운 분야를 개척하려는 분자전자기술이 관심을 모으고 있다.¹⁾

특히, 최근에는 전기·전자 기초분야에서 유기분자 집합체에 새로운 기능을 가지게 하려는 목적으로 물질의 설계 및 합성과 이들의 물성연구가 많이 이루어지고 있으며, 분자전자의 연구가 주목 받고 있다.²⁾

1930년대에 개발된 Langmuir-Blodgett(LB)법은 수면상에 형성된 단분자를 고체 기판위에 누적시키는 방법으로 현재 유기초박막 제작기술로서 널리이용되고 있다.³⁾

1960년대 H. Kuhn은 보다 간단한 박막제작기법의 개발과 동시에 유기색소 분자를 포함한 LB막의 분자배열질서와 그 구조제어의 가능성을 분광학적 방법을 이용하여 밝혔다.⁴⁾ 이후 메로시아닌 색소 LB막에 대한 물성 연구가 많이 이루어지고 있으며, 분자구조제어 가능성 등으로 관심이 증대되고 있다.^{5,6)}

본 논문에서는 메로시아닌 색소를 이용한 LB막의 분자배열질서 상태와 광흡수 반응, 농도변화에 따른 누적상태 및 분자구조 제어의 가능성 등을 광 흡수 스펙트럼으로 확인하고자 하였다. 또한, subphase가 J-aggregate형성에 미치는 영향과 메로시아닌 색소의 J-aggregate 형성을 확인하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

본 연구에서 LB막의 제작에 사용한 메로시아닌 색소는 [DO], [DS], [6Me-DS]의 3가지 종류를 사용하였으며, subphase는 $CdCl_2$, $KHCO_3$ 를 혼합

하여 사용하였다. 본 실험에 사용한 메로시아닌의 분자구조는 그림1과 같다.

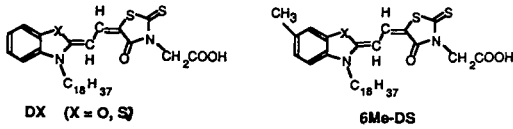


Fig. 1. Chemical structure of Molecular.

2.2 실험방법

LB막의 광흡수 스펙트라 측정은 유리 기판위에 수직부착법으로 cadmium arachidate (C_{20})를 친수기 부분이 누적되는 Y type으로 5층을 누적한 후, 메로시아닌 LB막을 누적하여 사용하였다.

메로시아닌 색소 다층 LB막은 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 $4 \times 10^{-4}\text{M}$ CdCl_2 와 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ KHCO_3 를 포함하는 subphase를 사용하여 25dyne/cm에서 누적하였고, 세가지 메로시아닌 색소 용액은 순수인 경우와 혼합한 경우로하여 π -A, 광흡수 스펙트라를 측정하였다. 실험조건을 요약하면 표 1과 같다.

Table. 1. Deposition condition of LB films.

시 료	Merocyanine dyes [DO], [DS], [6Me-DS]
Arachidic acid 누적	5층, Ytype(친수기부분), $2 \times 10^{-2}\text{M}$
dipping speed	5-10 mm/min
누적표면압	25 dyne/cm
subphase	$4 \times 10^{-4}\text{M}$ CdCl_2 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ KHCO_3
온 도	$20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
기 판	slide glass

3. 실험결과 및 검토

그림 2는 메로시아닌 [DO], [DS]와 [6Me-DS] LB막의 광흡수 스펙트라이다. 흡수 스펙트라가 가시광선 파장에서 각각 다른 흡수 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

그림 3은 혼합막과 헤테로막에 대한 광흡수 피크를 측정된 결과이다. 그림 3에서 헤테로막이 혼합막보다 흡수피크가 낮은 것은 헤테로막의 메로시아닌 분자의 packing 상태가 좋지 않기

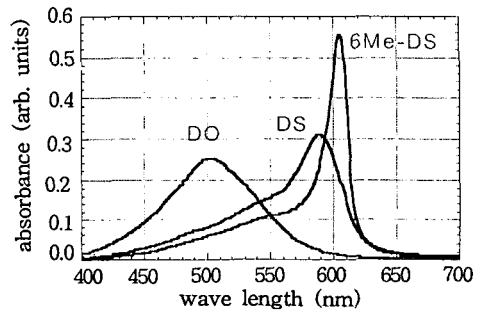


Fig. 2. Optical absorbance spectra of merocyanine

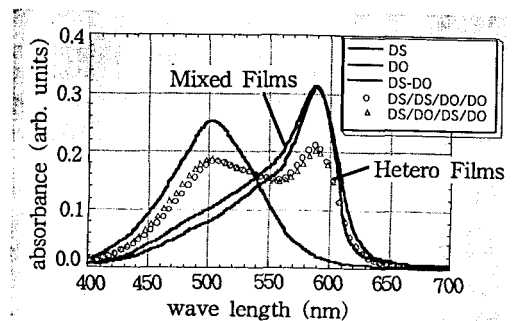


Fig. 3. Optical absorbance spectra of mixed & hetero LB film.

때문으로 생각된다. 즉, 혼합막의 경우에 메로시아닌 분자의 packing 상태가 양호하기 때문에 광 흡수 피크가 높게 나타나는 것이다.

그림 4는 3가지 형태의 메로시아닌 색소 [DO], [DS]와 [6Me-DS]의 1:1 혼합된 LB막의 광 흡수 Spectra이다.

$[\text{DS}]_{0.5} [\text{DO}]_{0.5}$ 와 $[\text{6Me-DS}]_{0.5} [\text{DO}]_{0.5}$ Spectra에서 가는 실선은 $[\text{DS}]$ Spectra + $[\text{DO}]$ Spectra로부터 얻어진 계산된 곡선이다.

그림에서 보여주는 것과 같이, $[\text{6Me-DS}]_{0.5} [\text{DO}]_{0.5}$ 와 $[\text{DS}]_{0.5} [\text{DO}]_{0.5}$ 막에서 얻어진 Spectra는 곡선은 $[\text{DS}] + [\text{DO}]$ 와 $[\text{6Me-DS}] + [\text{DO}]$ 와는 상당히 다르다는 것을 알 수 있다. 이것은 순수인 경우의 색소분자 형태와 J-aggregate 형태를 추측하게 한다.

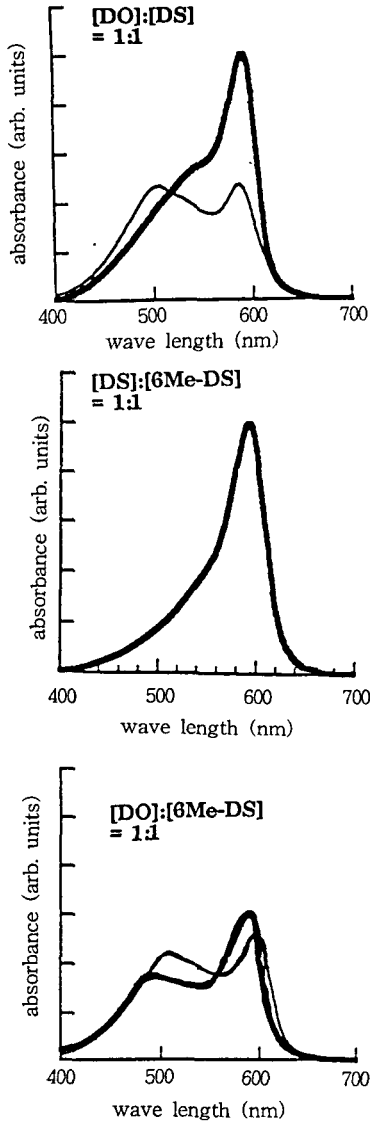


Fig. 4. Optical absorbance spectra of 3-types merocyanine dyes ([DS], [DO], [6Me-DS]) and its mixed LB films

그림 5는 $[DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합 LB막의 광흡수 스펙트라이다. 점선은 각 부분에서 [DS] + [DO] Spectra로부터 얻어진 계산된 곡선이다.

$[DS]_{1-x}[DO]_x$ 막에서 얻어진 Spectra는 [DS] + [DO] Spectra와는 상당히 차이가 있다. $x=0.7$ 에서는 [DS]가 J-band에서 600nm부근의 피크와 더 긴 파장으로의 이동이 관찰되었으며, [DO]는 $x=0.5$ 이하에서 아래로 감소하는 것이 관찰되었다.

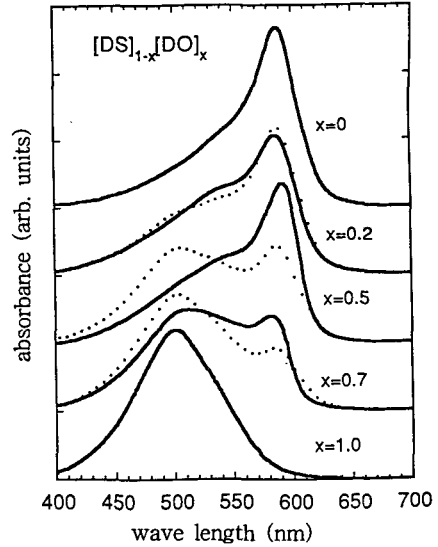


Fig. 5. Optical absorbance spectra of $[DS]_{1-x}[DO]_x$ mixed LB film for concentration ratio.

그림 6은 $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합 LB막의 광흡수 스펙트라이다. 그림 5와 같이 혼합 농도비에 따라서 흡수 피크가 다른 것을 알 수 있으며, 또한 이것은 농도비에 따라서 광흡수 피크를 조절할 수 있으며, 분자배열 질서의 구조제어가 가능함을 나타내는 것으로 생각된다.

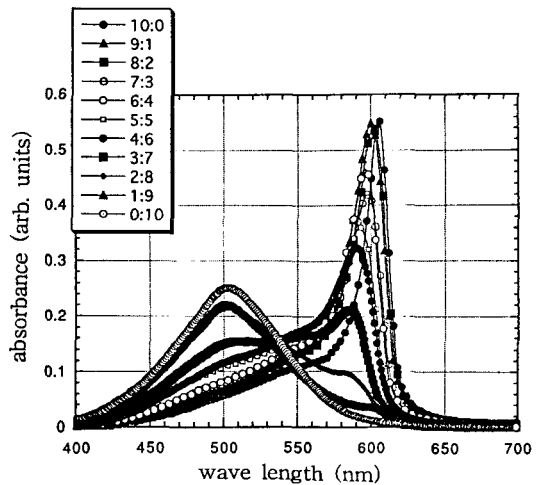


Fig. 6. Optical absorbance spectra of $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ mixed LB film for concentration ratio.

메로시아닌 LB막에서 J-aggregate의 주목할 만한 특징은 색소분자가 LB막에서 이방적인 배향 질서를 가지고 있는 것이다. 일반적으로 LB막은 기판에 대해 수직방향에서는 높은 배향질서를 가진 층상구조로 되어 있지만 LB막의 수평방향에 대해서는 배향질서성이 무질서하여 분명하지는 않다.

그림 7은 수직부착법에 의해 제작된 메로시아닌 LB막의 편광 흡수스펙트럼이다. 실선은 편광 방향이 부착방향에 평행한 방향(0°)의 스펙트라이며, 점선은 부착방향에 대하여 90°의 편광 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 실선의 흡수강도가 점선보다 큰 것은 LB막에서 분자의 친이 쌍극자 배향 분포가 부착방향에 대해 기울어져 있는 것을 알 수 있다.

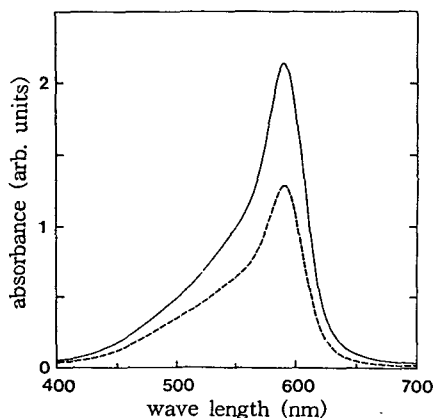


Fig. 7. Optical absorbance spectra of polarizer for mixed LB film.

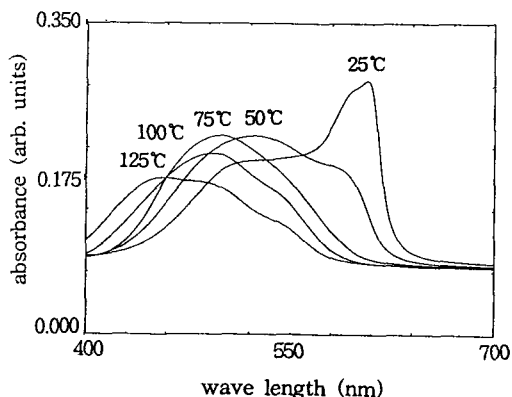


Fig. 8. Optical absorbance spectra of an as-grown [DS]-[DO] film.

그림 8의 열처리 전·후의 흡수 피크는 용액중의 메로시아닌 색소분자의 monomer가 나타내는 흡수 피크와 위치가 일치하므로 J-aggregate가 해리한 것을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 이 결과는 색소 LB막이 온도에 따라 구조 유연성을 나타낸 것으로 생각된다.

4. 결론

혼합 메로시아닌 색소 LB막이 가시광선 파장대에서 각각 다른 고유의 광 흡수 피크를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 색소 LB막의 구조 유연성 등에 의해 J-aggregate 형성 및 해리 등을 확인하였다.

메로시아닌 색소의 J-aggregate 형성시 혼합 농도비에 따라서 흡수피크 조절이 가능한 것은 분자 배열 질서의 구조제어가 가능함을 나타내는 것이었다. 그리고 LB막의 분자 배향 질서는 편광에 큰 의존성이 있음을 광흡수 스펙트럼으로 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 권 영수, "분자전자개발연구회", 과학재단소식, 통권 117호, 10월호, 한국과학재단, 1995, pp.20-21
- 2) F.L.Carter, et al, " Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, 1982.
- 3) 岩本光正, 森泉豊榮 外, " 小特輯, 電氣電子材料 からみた有機超薄膜の製造法と期待される應用分野 ", 日本電氣學會紙, 107卷 9號, pp.871-895, 1987.
- 4) H.Kuhn, et al : Techniques of Chemistry, B Vol.1, Pt.3B, ed A.Weissberger and B.W.Rossiter, Wiley, New York, 1973, p.577
- 5) S. Kuroda, et al, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 190, p165 1990
- 6) S. Kuroda, Int. Jour. Modern Physics B, 9(3), pp.221-260, 1995