

SNOAM에 의한 LB막의 표면모폴로지 및 광투과상 해석

Analysis of Surface Morphology and Optical Transmission Features in LB Films by SNOAM

이 승준, 정 상범, 유 승엽, 신 훈규, 박 재철[#], 권 영수
Seung-Jun Lee, Sang-Burm Jung, Seung-Yeop Yoo, Jae-Chui Park[#], Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과, [#]영진전문대 전자과
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, [#]Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

Abstract

We will illustrate the topographical structure and optical structure of the merocyanine dye LB films obtained by the scanning near-field optical/atomic force microscopy (SNOAM). SNOAM was recognized as a powerful tool to modify the surface as well as to characterize the topography of the surface at atomic resolution, especially for optical reaction materials. SNOAM images showed that the topographical and optical structures of these films were not only depended on the chemical property but also physical property. In the continuous measurement on these dyes, the appearance of near-field optical transmission images showed a certain dependence on the kinds of dyes and the mutual mixing ratios of dyes. These experimental results suggest that there is a certain kind of interaction between these two dyes.

Key Words(중요용어) : SNOAM (주사형근시야원자간력현미경), Topography(형상), Optical Transmission Image(광투과 이미지)

1. 서 론

최근, 표면평가 및 분석장치의 하나인 주사형탐침현미경 (Scanning probe microscope, SPM)의 개발 및 발전으로 인하여 박막의 원자·분자 레벨에서의 연구가 급속한 진전을 가져오고 있다. 지금까지의 박막연구는 기능을 이용하기보다는 물리·화학적 이론의 해석에 치우친 경향이 있었으나, SPM의 개발로 실제적인 박막의 구조와 표면특성 등을 직접적으로 관찰이 가능함으로써 기초·응용 분야 뿐만 아니라 공학 전반에 미친 파급효과가 상당히 크다고 할 수 있다¹⁾.

SPM은 시료의 표면을 Nano-scale로 3차원 관찰이 가능하며 고분해능이기 때문에 Microscopic 해석을 위해 활발하게 이용되고 있다. 대표적으로 주사형터널현미경 (Scanning tunneling microscope, STM)²⁾에 의해 실증된 탐침-시료간을 원자크기로 제어하는 기술은, 다양한 물리량이 측정 가능한 SPM으로 발전되었다. 원자간력현미경 (Atomic force microscope, AFM)³⁾은 그 중의 하나로서,

STM에서는 관찰할 수 없는 절연성의 시료의 관찰이 가능하다. SPM은 상당히 높은 분해능 (1nm이하)을 가지면서도, 측정환경을 선택하지 않고 진공중, 대기중, 가스중 및 용액중에서의 측정이 가능하다⁴⁾.

본 연구에서는 광학적인 반응의 관찰이 가능한 주사형근시야원자간력현미경 (Scanning near-field optical/atomic force microscope, SNOAM)⁵⁾을 이용한 연구결과를 보고한다. SNOAM에서는 표면형상과 광투과 이미지를 얻을 수 있으며, 이를 통해 색소 LB에 대한 실제적인 표면구조 분석이 이 시스템의 이미지 관찰에서 이루어졌다.

2. 실험

SNOAM은 Bent type의 광화이버 탐침(probe)을 이용해서 AFM제어와 같은 시료와 탐침 사이의 거리 제어 방식을 채용하고 있다. 이 중에서 캔틸레버형으로 가공한 광화이버 탐침은 bimorph위에 부착, 일반적으로 시료면에 대하여 수직방향으로 진동

시커, 다이내믹 모드 (Dynamic mode) AFM의 원리로 시료-탐침간의 거리를 제어하고 있다. 스프링 상수가 낮은 탐침을 이용하는 경우에는 진동시키지 않고 접촉 모드(contact mode)로 측정을 하는 것도 가능하다. 이 장치에는 시료를 피에조스캐너 (Piezoscanner)에 의해서 XYZ방향으로 이동시켜, AFM이미지(topography)와 동시에 광투과 이미지(optical transmission image)를 동시에 관찰한다⁶⁾.

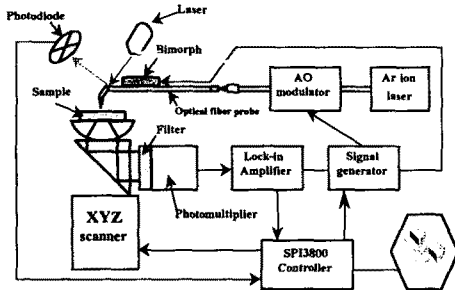


그림 1. SNOAM의 측정 장치 구성 모식도

3. 결과 및 검토

SNOAM은 광화적인 특성을 가진 물질의 광반응 특성을 조사하는 데 아주 적합한 장치의 하나이다. 색소박막은 광화적인 반응을 가지는 광에 아주 민감한 물질이며 고유의 흡수피크를 가지는 특징이 있다. 여기서 사용된 색소는 [6Me-DS], [DS], [DSe]와 [DO]를 사용하였다⁷⁾. 따라서, SNOAM이 가지는 광학적 특성을 조사하는 데 아주 유용하며, 색소가 가지는 광투과 반응을 조사함으로써 색소 LB막이 가지는 특성이 확인 가능하다.

3.1 UV 조사에 의한 흡수 스펙트럼 변화

메로시아닌 색소는 광 흡수 스펙트럼에 의해 고유의 흡수파장이 형성되는 특징을 가지고 있다. 그림 2에서와 같이 본 실험에서 사용한 시료의 고유 흡수 파장이 형성되는 것이 흡수 스펙트럼으로 확인되었다. SNOAM을 이용하여 표면 모폴로지의 측정은 Non-contact mode의 AFM과 같은 방법을 사용하기 때문에 특별히 요구되는 성막조건이 없으며, 광 투과 이미지는 UV파장을 조사하여 시료가 가지는 광화적인 반응에 의해 이미지가 형성된다.

따라서, 본 실험에서 사용한 시료가 광화적인 조사에 의해 흡수 피크의 이동이 발생하거나 강도의 변화는 이미지를 얻는 데 중요한 요인이 된다. 그림 2와 같이 UV 조사에 의해 색소 LB막은 흡수 피크의 이동은 발생하지 않고 흡수강도의 변화만 형성되는 것을 확인하였다. 이 결과는 광 조사에 의

해 모폴로지의 변화보다는 시료가 형성하는 회합체에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

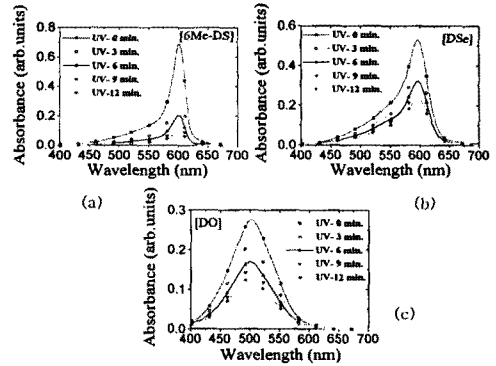
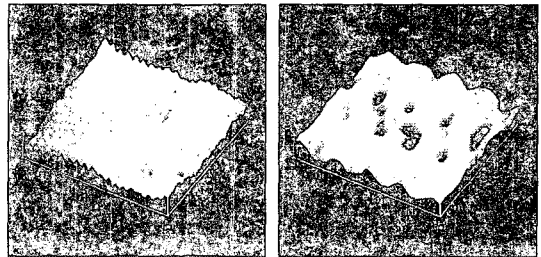


그림 2. UV조사에 의한 흡수 스펙트럼

3.2 광학적 반응의 변화 이미지

그림 3은 광학적 이미지 관찰에서 중요한 표면 모폴로지의 균일성 및 이미지 측정의 분해능을 비교하기 위해 LB막으로 제작한 색소박막의 표면구조를 측정한 것이다. LB법은 비교적 균일한 막을 형성하는 것을 이미지로서 확인하였다.



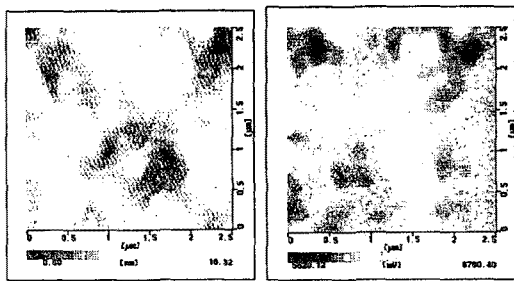
(a)크기 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (b)크기 $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$
그림 3 SNOAM에 의한 LB막의 표면 모폴로지

그림 4에서는 색소박막의 근접장광에 의한 반응의 변화, 특히, 투과광에 대한 특성을 이미지로서 조사하였다. SNOAM의 연속적인 스캔을 위한 근접장 광은 488 nm의 Ar ion laser를 사용하였다. 그림 4의 이미지 측정은 같은 위치에서 두 번의 연속적인 광 조사(스캔)에 의해 이루어졌다.

실험결과, 그림 4(a)가 형성하는 구조에서 투과되는 광이 박막에 미치는 영향을 그림 4(b)의 투과 이미지에서 투과량의 변화로 확인하였다. 즉, 투과량이 적은 부분이 광 조사에 의해 투과량이 점점 증가하는 현상이 나타났다. 동일 면적에 근접광을 조사하면 연속적으로 투과량이 증가하는 부분이 발

생하였으며 동시에 투과량의 증가가 이동하는 이미지가 측정되었다.

이것은 그림 2의 UV-vis 스펙트럼 등과 같은 원거리 광학측정 시스템에서는 얻을 수 없는 결과이었다. 이미지의 변화는 박막이 가지고 있는 고유의 광 반응성이 중요하겠지만, 색소막이 가지는 J-회합체의 형성이 광 반응에 영향을 주는 것으로 생각된다. 일반적인 광학적 측정법은 측정되는 광학시료의 전체면적에 대한 평균적인 반응인데 비하여 SNOAM과 같은 SPM은 국소적인 반응에 대한 관찰이 가능하다는 장점이 있다. 따라서, 색소박막이 형성하는 원거리 광학측정시스템에서 확인된 구조적인 변화와 동시에 근접 투과광에 대한 이미지의 변화는 색소 LB막이 가지는 J-회합체의 광학적인 반응에 의한 결과라고 생각된다.



(a)형상 (b)광 투과이미지

그림 4. 광 조사에 의한 광투과 이미지 변화

LB막의 전체적인 변화는 국소적인 변화에서 시작하여 점진적으로 광학적인 반응(투과량)이 증가하는 것으로 관찰되었으며, 이들의 변화는 LB막의 광학적인 반응에 기초한 것으로 생각된다. 근접광에 의한 광 조사는 외부에서 에너지를 부여하는 역할을 하고 있으며, 원거리 측정법에 비하여 근거리 광에 의한 반응의 세기는 여기시키는 광의 강도에 의존한 것으로 생각된다. 그리고 이러한 광학적인 반응에 대하여 LB막의 고유 반응인지 혹은 J-회합체에 의한 영향인지 등을 계속 조사중에 있다.

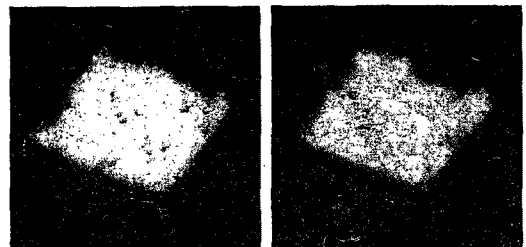
그림 4(a)의 SNOAM을 이용한 표면형상의 관찰에서 색소 LB막은 균일한 막을 형성하지 않는 것으로 관찰이 되며, 이것은 여러 가지 원인이 있을 것으로 생각된다. 여기서 실험된 색소 LB막은 다층막(10층) 형태로 관찰되었기 때문에 누적 층수가 증가함에 따른 막의 부분적인 표면구조 변화와 박막은 아라킨산을 혼합한 형태로 누적된 것이므로 아라킨산에 의한 구조적인 변화도 예상되었다.

투과 이미지는 광을 흡수하고 투과시키는 정도에 따라 이미지를 형성하므로 막의 광학적인 반응

특성을 확인하는 것이 가능하다. 일반적으로 광 흡수는 형성된 막의 두꺼운 부분이 얇게 형성된 부분보다 상대적으로 흡수량이 커서 투과되는 빛의 양이 적은 검은색으로 표시된다. 그리고 그림 4(b)와 같이 투과량이 상대적으로 많은 부분은 측정장치의 검출부에서 빛을 많이 검출하기 때문에 흰색에 가까운 오렌지색으로 표시된다.

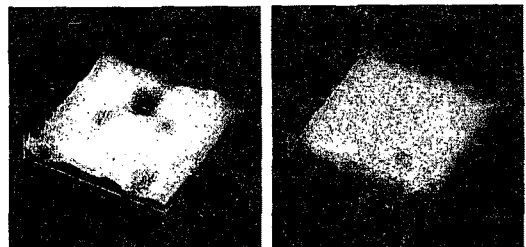
3.3 혼합에 의한 광학적반응 이미지

그림 5와 6에서 표면형상은 혼합비가 크게 작용하여 표면구조를 형성하는 데 크게 영향을 주고 있음을 이미지로 확인하였다. LB막의 J-회합체 형성은 회합 분자수가 아주 중요한 요인의 하나이다. 혼합비에 따른 색소 LB막에서 관찰된 투과량이 큰 차이를 보이는 것은 J-회합 상태가 가지는 회합분자의 구성이 용액과 같은 3차원적인 움직임이 가능하거나 투과량이 많은 부분이 적은 부분에 비하여 용액 상태에 가까운 막을 형성하는 것으로 예상되었다.



(a) [6Me-DS:DO](2:8) (b) [6Me-DS:[DO] (8:2)

그림 5. 혼합 색소LB막의 표면형상

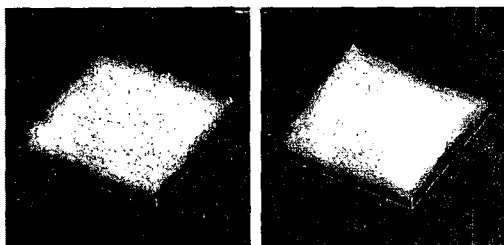


(a) [6Me-DS:DO](2:8) (b) [6Me-DS:[DO] (8:2)

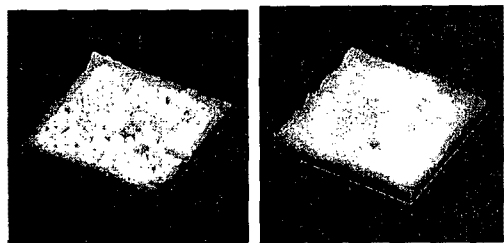
그림 6. 혼합 색소LB막의 광투과 이미지

색소 LB막에서는 두께의 차이가 크지 않으므로 실질적으로 균일한 흡수와 투과가 발생할 것으로 예상되었다. 그러나, 실험결과 그림 5와 6에서 보여주는 것과 같이 부분적으로 투과량이 많은 흰색이 나타나며, 그 이외의 부분은 상대적으로 흡수량이

많은 부분으로 나누어져 관찰되었다. 두께의 변화 없이 흡수량과 투과량이 균일막에서 나타나는 것은 흥미 있는 결과라고 생각된다. J-회합체가 형성될 때 회합하는 분자의 수가 적은 경우와 많은 경우에 있어서 이런 현상은 뚜렷하게 나타나는 것으로 생각된다. 물론 광투과 이미지도 혼합되는 색소의 차이에 의해 지배적인 물질, 즉, 여기서는 6Me-DS가 광학적인 반응이 강하므로 광학적인 영향에 미치는 정도가 크게 작용하는 것으로 생각되었다.



(a)형상 (b)광 투과 이미지
그림 7. 상호 혼합[DS][DO](1:1) LB막의 표면형상 및 광 투과 이미지



(a)형상 (b)광 투과 이미지
그림 8. 상호 혼합[DSe][DO](1:1) LB막의 표면형상 및 광 투과 이미지

그러나 단일막의 이미지는 구조적인 변화가 크지 않아 혼합되는 용액의 차이에 대한 영향과 이들에 대한 상호관련 특성을 조사하기 위하여 광학적인 반응이 있는 색소를 상호 혼합시켰을 때의 광학적인 상호관계를 이미지로 조사하였다. 그림 7은 DS와 DO색소를 1:1의 혼합비로 상호 혼합한 경우이며, 그림 8은 DSe와 DO색소를 1:1의 혼합비로 상호 혼합하였을 때의 혼합에 의한 지배적인 영향을 조사한 것이다.

실험결과 이미지에서 상호 혼합한 LB막의 경우는 혼합에 따른 광학적인 변화가 부분적으로 확인되었으며, 혼합에 의한 구조적인 변화도 관찰 가능하였다. 즉, 혼합비가 다른 경우는 표면형상에서 모폴로지 형성이 불규칙적이며, 그 크기가 혼합에 의한 영향으로 크게 변화하는 것이 관찰되었다.

색소용액을 상호 혼합시켜 막을 제작하여 관찰한 것에서도, 표면구조의 변화와 동시에 투과 이미지도 혼합에 의존한 것이 관찰되어 이러한 사실을 증명하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 광학적인 반응을 가진 물질의 광 반응을 조사하기 위해 아주 우수한 분해능과 안정성을 가진 SNOAM을 이용하였다. 즉, 색소박막이 가지는 고유의 광학적 반응이 흡수 스펙트럼의 피크 강도 감소, 구조적인 변화와 투과량의 차이에 의한 이미지로 관찰되었다.

특히, 혼합막은 혼합비가 가지는 영향과 광학적인 반응이 강한 색소가 구성하는 구조적인 변화에서 관찰된 투과량 이미지가 큰 차이를 보였다. 이것은 회합 상태가 가지는 회합 분자의 구성이 용액과 같은 3차원적인 움직임이 가능하거나 투과량이 많은 부분이 적은 부분에 비하여 용액상태에 가까운 막을 형성하기 때문으로 생각되었다.

참 고 문 헌

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
2. G. Binnig et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 40, No. 2 (1982) 178.
3. G. Binnig, C. F. Quate, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, No. 9 (1982) 930.
4. H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar, Phys. Rev. Lett., Vol. 65, No. 19 (1990) 2418.
5. H. Muramatsu et al, Ultramicroscopy, Vol. 57 (1995) 141.
6. H. Muramatsu, N. Chiba, T. Ataka, S. Iwabuchi, N. Nagatani, E. Tamiya and M. Fujihira, Optical Review, 3(6B) (1996) 470.
7. K. Murata, H. K. Shin, S. Kuroda and K. Saito, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 294 (1997) 113.