

Merocyanine dye LB막의 표면이미지 및 광학적 특성 연구

류길용, 박상현, 박재철, 권영수
 동아대학교 전기공학과, 영진전문대학 인터넷전자정보계열

Study on morphology and Optical Characteristics of merocyanine dye LB films

Kil-Yong Ryu, Sang-Hyun Park, Park Jae-Chul, Young-Soo Kwon

Abstract - Merocyanine dye (MD) has been extensively investigated due to its marked potential application to photo-electric devices. We fabricated the number of layers to control its optical characteristics using the Langmuir-Blodgett (LB) method. We evaluated the morphology and optical characteristics of MD LB films using Atomic Force Microscopy (AFM) and UV spectroscopy, PL spectroscopy. As a result, we obtained the quantitative morphology and optical characteristics of LB films from controlling the deposited layers.

2. 시료 및 실험 방법

본 연구에 사용된 메로시아닌 색소는 6Me-DS (616.9344 g/mol)로서 그림 1과 같이 비대칭 구조를 가지고 있다.

그리고 6Me-DS는 클로로포름을 용매로 하여 1mM의 농도로 제작하였다. 메로시아닌 색소 LB막은 광학용 유리 기판과 Au(111) 기판에 표 1의 방법으로 세척 및 친수처리를 하여 누적하였다.

표 1. 기판의 세척
 Table 1. cleaning of substrate

solution	method	time
acetone	ultrasonic cleaning	30 min
distilled water	washing	3 time
distilled water	ultrasonic cleaning	30 min
saturated potassium dichromate(H ₂ SO ₄)	sedimentation	12 hours
ultra pure water	washing	3 time
ultra pure water	ultrasonic cleaning	30 min × 5 time
desiccating	70~80 (°C)	1 hours

1. 서 론

최근 전기전자재료 분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목받고 있다. 유기재료는 구성하는 유기분자에 여러 가지 기능기를 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능 또는 무기 재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능기의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다[1].

이와 같이 분자 자체가 가지고 있는 기능을 추구하면 궁극적으로 분자소자(molecule device)처럼 분자를 1개씩의 단위로 조립할 수 있을 것이다[2]. 그러나 현실적으로 우리들 주변에 있는 기술로서 이와 같은 분자소자를 실현한다는 것은 아직 시기상조이지만, 집합체로서 유기분자를 활용하거나 분자가 가진 기능을 효율 좋게 이용할 수 있다면 현실적에서도 가능할 것으로 생각된다. 따라서 이를 위한 구체적인 방법으로서 박막화가 제시 되었으며, 그 수단으로서 유기초박막 제작 기술이 있다[3]. 유기초박막 제작 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett (LB)법, 플라즈마 증합법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 LB법은 다른 박막 기술과 비교하여 분자 배향·배열 제어가 용이한 장점을 가지고 있다[4].

본 연구에서는 Merocyanine dye (MD) LB 막 표면은 Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용하여 분석하였다. 또한, 이들 LB막의 광학적 특성은 UV-vis spectroscopy 및 Photoluminescence (PL) spectroscopy를 이용하여 광학적인 특성을 조사하였다.

아라키딕 산은 메로시아닌 색소를 유리기판에 누적시키기 위해 사용되었다. 아라키딕 산과 메로시아닌 색소를 누적하기 위하여 물/공기 계면에서 r-A 등은선의 극한단면적은 아라키딕 산에서 24[Å/mol], 메로시아닌 색소에서 32[Å/mol] 이었다. 분자당 단위면적이 줄어들어 따라 표면적이 단계적으로 증가하고 있으며 이를 통하여 분자들이 양호하게 배향·배열됨을 알 수 있다. 또한 누적 최적 압력인 고체상태의 표면압은 아라키딕 산에서 약 35[mN/m], 메로시아닌 색소에서 약 40[mN/m]였다. LB 막 누적은 Two compartment trough Type 장치(NIMA, Type 610, England)를 이용하여 수직 누적법으로 이루어졌으며 아라키딕 산을 유리기판에 Y형으로 5층 누적한 후 6Me-DS를 그 위에 Y형으로 14층, 16층, 18층, 20층 누적하였다. 이때, barrier speed는 25mm/min, 누적속도는 하강시 25mm/min, 상승시 20mm/min이었다.

또한 6Me-DS의 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (Perkin Elmer, Lambda 650, USA)를 사용하여 측정하였고, 흡광도는 통과되는 물질층과 농도에 비례하는 Lambert-Beer 법칙을 이용해서 막의 누적을 확인하였다. Lambert-Beer 법칙에 의하면 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -abc \quad \text{or} \quad \log \frac{I_0}{I_t} = abc \quad (1)$$

투광도 $T = \frac{I_t}{I_0}$ 일때, $\log \frac{1}{T} = abc$ 로 표현되며,

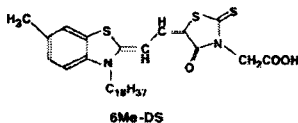


그림 1. 메로시아닌 색소의 화학구조식
 Fig. 1. Chemical structure of the merocyanine dyes

흡광도 $A = \log \frac{1}{T}$ 라 하면 $A = abc = abc$ 이다.

여기서 I_0 : 물질에 입사된 빛의 강도, I : 입사된 빛이 물질을 투과된 후의 빛의 강도, a : 흡광계수, b : 흡수용기나 막의 두께, c : 물질 농도, ϵ : mole 흡광계수이다.

PL스펙트럼은 photoluminescence spectrometer (Perkin Elmer, LS45, USA)를 사용하여 측정하였다. 누적된 LB막은 Nanoscope[®] (DI, multimode, USA)를 이용하여 tapping mode에서 Pt/Ir 탐침으로 표면 이미지를 관찰하였다. 이 때 Integral gain 0.4, Propef gain 0.7, Amplitude setpoint 0.7329V 였다.

표 2는 LB막 제작시 누적조건들을 정리한 것이다.

표 2. 누적 조건
Table 2. deposition conditions

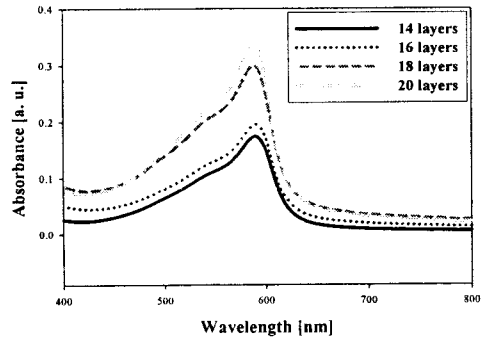
materials	merocyanine dye [6Me-DS], Arachidic acid
concentration	1 mmol/l
samples	Y- type multilayer
substrate	slide-glass
solute	6Me-DS 1×10^{-3} mol/l Arachidic acid 1×10^{-3} mol/l
solvent	CHCl ₃
deposition	vertical dipping method
surface pressure	35mN/m, 40mN/m
barrier speed	25mm/min
deposition	vertical dipping method dipping speed = up : 25mm/min down : 20mm/min
buffer	Cdcl ₂ / KHCO ₃ pH(7.1~7.2) / temperature 20±1t

3. 결과 및 검토

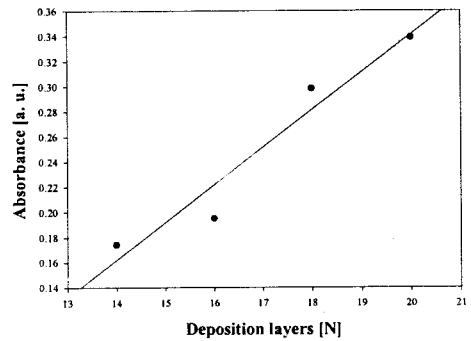
3.1 메로시아닌 색소의 광특성

색소 LB막을 만드는 방법은 색소를 수면에 전개한 후 기판에 누적하는 방법이 일반적이다. 광학적인 분석방법을 이용할 경우 색소막의 흡광·PL스펙트럼을 조사함으로써 누적막의 혼합상태에 따른 흡광·PL 피크의 변화로 누적상태를 간접적으로 조사할 수 있는 장점을 가지고 있다[5].

따라서 메로시아닌 색소 LB막을 누적층수를 변화 시키면서 유리기판에 누적한 후 흡광·PL 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 그림 2에서와 같이 메로시아닌 색소의 누적층수가 증가할 수록 흡광 피크값(610nm 부근)이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 같은 방법으로 그림 3에서 PL피크를 살펴보면 누적층수가 증가할 수록 PL 피크값(700nm부근)이 증가하는 것도 관찰할 수 있었다.



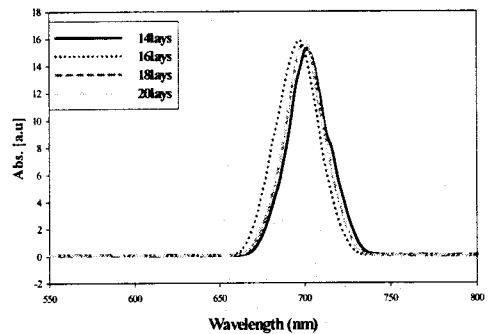
(a)



(b)

그림 2. 메로시아닌 색소의 (a) 흡광스펙트럼과 (b) 누적층수에 따른 흡광피크

Fig. 2 Optical (a) absorption spectra of merocyanine dye and (b) absorption peak according to deposition layers



(a)

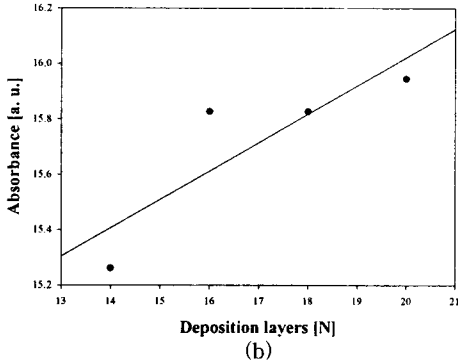


그림 3. 메로시아닌 색소의 (a) PL스펙트럼과 (b) 누적층 수에 따른 PL피크

Fig. 3 Optical (a) fluorescence spectra of merocyanine dye (b) fluorescence peak according to deposition layers

3.2. 메로시아닌 색소의 표면이미지 특성

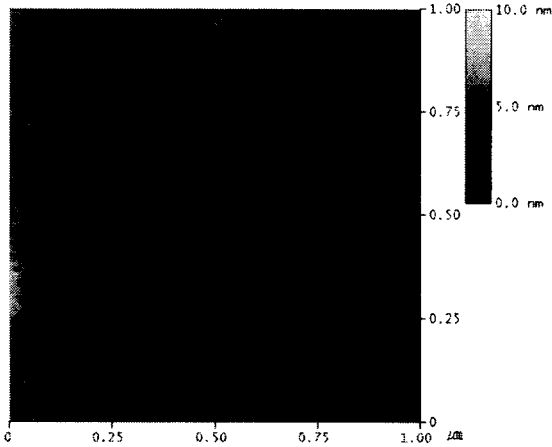


그림 4. 유리기판의 표면이미지
Fig. 4 surface image of slide glass

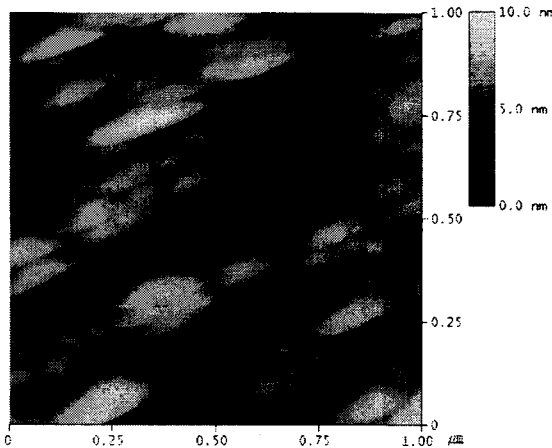


그림 5. 메로시아닌 색소 LB막의 표면 이미지
Fig. 5 surface image of MD LB film

그림 4는 전처리 한 광학용 유리기판을 scan size 1 μ m, data scale 10nm로 tapping mode에서 촬영한 표면 이미지이다. roughness는 0.758nm이다.

그림 5은 아라키디산이 5층 누적된 유리기판 위에 메로시아닌 색소를 16층 누적하여 scan size 1 μ m, data scale 10nm로 tapping mode에서 관찰한 표면 이미지이다. roughness는 1.890nm이다. 그림 4와 비교해 보면 roughness 값이 크게 증가 한 것을 확인할 수 있다. 이것은 유리기판 위에 LB막이 조밀하게 누적 되지 못하였기 때문이다. 또한 그림 5에서 밝은 색으로 보이는 곳이 메로시아닌 LB막이다.

4. 결 론

본 연구에서는 광학용 유리기판 위에 메로시아닌 색소를 누적하였고 메로시아닌 색소 LB막의 광학적 특성과 표면 이미지 특성을 확인하였다. 누적층 수에 따라 흡광스펙트럼과 PL 스펙트럼이 비례적으로 증가하는 것을 통해 간접적으로 누적상태를 확인할 수 있었고 유리기판과 메로시아닌 LB 막의 표면 이미지 비교를 통해서 누적상태를 직접적으로 확인해 보았다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

[참 고 문 헌]

- [1] S.M Sze, "Physis of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1981, p250
- [2] G.G Robert, Langmuir-Blodgett, Plenum Press, New York, 1990
- [3] 옥진영, 손정호, 신훈규, 권영수, "Staff-type 고분자를 이용한 단분자막의 제작과 전기적 특성조사" 대한전기학회 전기물성·응용부문회 추계학술대회 논문집, p250, 2002
- [4] 정상범, 유승엽, 박은미, 김정균, 박재철, "G4-48PyA 덴드리머 박막의 금속이온 착체 효과, 대한전기학회 전기물성·응용부문회 추계학술대회 논문집, p131, 2001
- [5] Kurata Takao, Izawa Jun, Kusama Shigeru, Suzuzi Kouhei, "Development of SO3 Concentration Measurement System", IHI Engineering Review, 36, 3, 2003