[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 6 (1999)

랭뮤어-블로젯법에 의한 양친매성 스쿠아릴리움 색소의 초박막 제작

정 순 욱
금오공과대학교 신소재시스템공학부

Fabrication as Ultra-thin Films of Amphiphilic Squarylium dye by the Langmuir-Blodgett Technique

Jeong, Soon-Wook
School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kum-Oh National University of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701

(1999년 3월 15일 받음, 1999년 5월 6일 최종수정본 받음)

초 록 LB법을 이용하여 친수성 처리된 유리기판에 양친매성 스쿠아릴리움 색소의 유기초박막을 제작하였다. 기-수 계면에서의 표면압-면적 등온선(π-A isotherm) 측정으로부터 양친매성 스쿠아릴리움 색소가 안정한 단분자막을 형성함을 알 수 있었다. 이로부터 LB법을 이용하여 Z-형 LB막을 제작하였다. 양친매성 스쿠아릴리움 색소의 LB막은 최대흡수파장이 684nm로서 클로로포름 용액의 경우(637nm)보다 현저하게 장파장쪽으로 이동되어, 이로부터 LB막에서 스쿠아릴리움 색소는 J-회합이 형성됨을 알 수 있었다.

Abstract Ultra-thin films of amphiphilic Squarylium dye were prepared on the hydrophilic glass substrate by Langmuir-Blodgett(LB) technique. From the measurement of the surface pressure-area(π-A) isotherm at air-water interface, it was found that amphiphilic Squarylium dye can form the stable monolayers. Using the LB technique, the Z-type monolayer assembly can be obtained. The amphiphilic Squarylium dye LB films exhibit λ_{max} at 684nm. The absorption is significantly red-shifted from solution of amphiphilic Squarylium dye(637nm in chloroform), suggesting that the Squarylium chromophores form J-aggregate in the LB film.

1. 서 론

Squarylium(이하 SQ)색소는 620~670nm에서 가늘고 강한 흡수를 가진 색소로, 몰 흡수계수는 $\sim 4\times10^5 cm^{-1}M^{-1}$에 달하며, 분자중에 4각형 고리를 가지고 있는 특이한 화학구조의 색소로서 1967년에 Sprenger[1] 등에 의해 최초로 합성되었다. 이 SQ색소는 최근 Optoelectronics를 출발점으로 하는 Hi-Technology의 발전에 따라 높은 광흡수를 가진 특성으로 인하여 기능성 색소의 하나로 주목받게 되었다.[2,3] 이러한 기능성을 이용하여 전자사진 감광체의 전하발생제, 레이져광에 의한 광기록매체, 태양전지용 흡광재료 등으로의 응용이 검토되어 현재 일부 실용화 되어있다.[4,5] 일반적으로 이들 기능성 색소를 감광체나 광기록용 소자로의 응용에는 색소분말을 binder중에 분산시키거나, 유기용제에 녹인 후 spin coating하는 등의 방법이 행하여지고 있다. 그러나 이들 방법으로는 비교적 얇은 막을 만들 수는 있어도 색소분자의 형태나 배향을 충분히 제어할 수 없다. 유기박막제작에 적용되는 여러 가지 방법들 중에서 수면상에서 분자의 흡착현상을 이용하는 Langmuir-Blodgett법[6,7](이하 LB법)은 수면상에 물리적으로 유기 단분자막을 형성한 후 고체기판상에 누적하는 방법이다. 이러한 LB법은 다른 박막성형기술에 비해 박막형성에 필요한 에너지가 현저하게 적고, 결함이 적은 막을 만들 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실험기술로 분자의 집합상태를 제어하는 것이 가능하고, 분자의 배열·충진 및 분자상호작용 등에 관한 많은 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 이러한 LB법으로 유기재료의 박막을 제작하기 위해서는 성막분자가 친수성기와 소수성기를 가진 양친매성이여야만 한다. 따라서 본 연구에서는 수면상의 단분자막을 1층씩 기판위에 누적하는 LB법을 이용하여 양친매성 SQ색소[8,9]를 성막물질로 한 유기초박막 제작 가능성 및 그 집합체의 회합상태를 분광학적으로 연구하여 SQ색소의 기능성을 충분히 나타낼 수 있는 초박막 소자의 개발 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 양친매성 SQ색소의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2-1 시약 및 기기

양친매성 SQ색소의 LB막 제작을 위한 분산용매는 Aldrich사의 클로로포름(HPLC급)을 정제없이 사용하였으며, subphase로 사용된 초순수(18MΩ-cm)의 제조에는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을, 분산용액 및 LB막의 흡광도 측정에는 Schmidt사의 UV-2300 Spectrophotometer를 이용하였고, LB막의 제작에는 NIMA Technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였다. 또한 기판의 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab의 UV-O_3 Cleaner를 사용하였다.

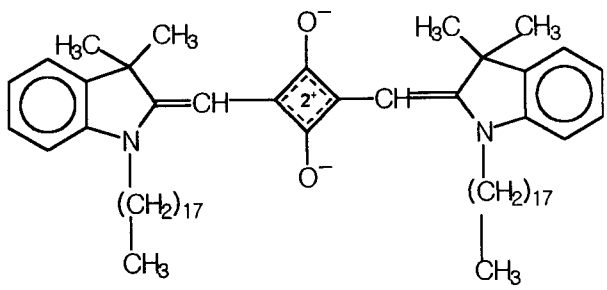


Fig. 1. Structure of Amphiphilic Squarylium dye.

2-2 표면압-면적 등온선(π-A isotherm) 측정

π-A 등온선은 subphase 위에 양친매성 분자들이 분산되었을 때 분산된 분자들이 2차원적으로 점유하고 있는 면적과 표면압사이의 평형관계를 나타낸 곡선으로 이를 통해 막 누적시의 적정 표면압과 subphase 위에서 분자들의 상변화, 운동상태 등을 예측할 수 있다. 본 연구에서 양친매성 SQ색소의 π-A 등온선 측정에 사용된 분산용액은 분산용매로 클로로포름을 사용하여 10^{-3}M의 농도로 하였으며, subphase는 초순수(18MΩ-cm)를 사용하였다. 이때 barrier 압축속도는 40cm^2/min으로 하여 subphase의 온도 15℃에서 분산용액의 양을 40, 50 및 60$\mu\ell$로 각각 변화시켜 π-A 등온선을 측정하였다.

2-3 표면압-면적-시간 특성 측정

Subphase 위에 형성된 단분자막을 기판으로 누적하기 위해서는 주어진 표면압에서 시간 변화에 따라 일정한 면적을 유지하여야만 안정한 LB막을 제작할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 고체상태의 막을 유지할 수 있는 일정 표면압을 양친매성 SQ색소 단분자막에 가한 후 시간 변화에 따른 면적 변화를 측정하여 단분자막의 안정성과 LB막으로의 누적 가능성을 알아보았다.

2-4 LB막의 제작

양친매성 SQ색소의 LB막 제작을 위해 사용한 기판인 slide glass (7.6cm×1.3cm×0.1cm)의 친수성 처리과정을 Table 1에 나타내었다.

Table 1과 같이 처리한 기판을 dipper에 장착한 후 subphase에 담그고, 시료 용액을 일정량 분산한 후 약 10분간 방치하여 분산용매를 완전히 증발시켜 주어진 표면압에서 수직 침지법에 의해 Z-형 LB막을 제작하였으며, 이때의 제작조건을 Table 2에 나타내었다.

2-5 LB막의 누적상태 측정

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 기판에 LB막을Z-형으로 각각 3, 5, 7, 9 및 11층 누적하여 그의 누적상태를 전이비 측정과 UV-vis Spectrophotometer로 확인하였다.

2-6 LB막의 회합상태 평가

2-4와 같이 누적된 LB막의 회합상태를 UV-vis spectrophotometer로 평가하였다.

Table 1. Hydrophilic treatment procedure of substrate.

order	Washing solution	Washing method	Washing time
1	Acetone	Ultrasonic	30min
2	Distilled water	Washing	·
3	Distilled water	Ultrasonic	30min
4	Saturated potassium dichromate washing solution	Dipping	24hr
5	Ultrapure water	Washing	·
6	Ultrapure water	Ultrasonic	30min

Table 2. The condition of Amphiphilic Squarylium dye LB film deposition.

order	Factor	Condition
1	Subphase	Ultra pure water
2	Temperature	15℃
3	Solvent	Chloroform
4	Solvent concentration	10^{-3}M
5	Surface pressure	18mN/m
6	Compression speed	40cm^2/min
7	Dipping type	Z-type
8	Dipping speed	12mm/min(up) 6mm/min(down)

3. 결과 및 고찰

3-1 π-A 등온선 실험

양친매성 SQ색소를 분산용매로 클로로포름을 사용하여 분산량을 40, 50 및 60$\mu\ell$로 변화시켜 π-A 등온선을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 π-A 등온선은 분산량에 관계없이 거의 일정하였다. 따라서 LB막 제작에는 분산량을 50$\mu\ell$로 하여 실험을 행하였다. 한편 표면압이 어느 정도

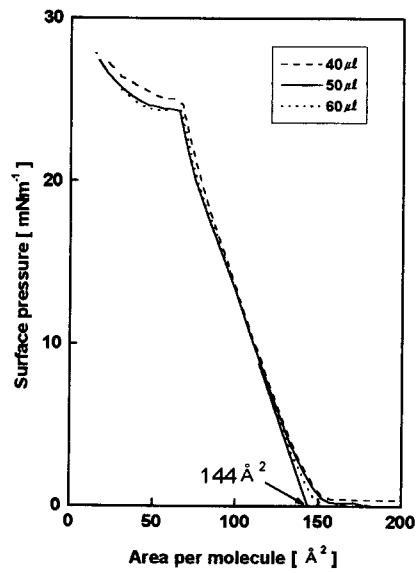
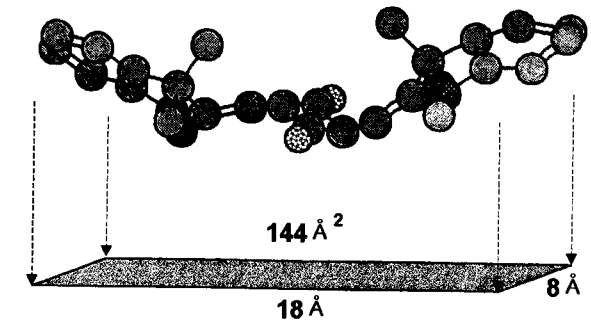
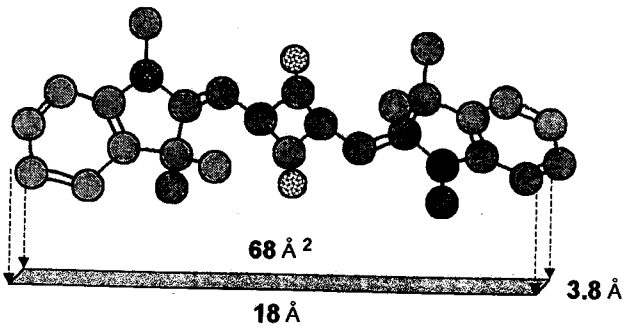


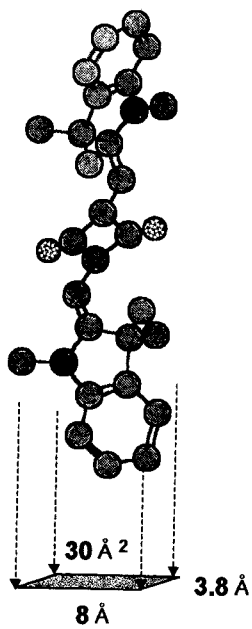
Fig. 2. π-A isotherm of Amphiphilic Squarylium dye monolayer.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Traditional formation and area in amphiphilic squarylium dye monolayers on subphase.

증가하게 되면 subphase 표면에 분자들이 빽빽이 늘어선 고체막이 형성되는데, 양친매성 SQ색소의 π-A 등온선으로 보면 고체막을 형성하는 표면압은 6~23mN/m이었으며, 본 실험에서는 18mN/m의 표면압에서 LB막을 제작하였다. 또한 양친매성 SQ색소 단분자막이 subphase 위에서 취할 수 있는 배향으로 Fig. 3의 세가지 상태를 생각할 수 있다. 이러한 배향상태는 π-A 등온선 실험으로부터 어느 정도 예상할 수 있는데, Fig. 2에서 보는 바와 같이 양친매성 SQ색소 단분자막의 극한 점유면적은 144Å^{2}이었다. 이것은 양친매성 SQ색소 분자가 subphase표면에 빽빽이 늘어섰을 때 한 분자가 차지하는 면적을 나타내는데, Fig. 3의 (a) 경우와 같이 양친매성 SQ색소 분자가 subphase위에 4각형 고리를 수평으로한 배향을 하고 있을때의 면적과 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 양친매성 SQ색소 단분자막은 subphase 위에서 Fig. 3의 (a)와 같은 배향을 하고 있는 것으로 생각된다.

3-2 표면압-면적-시간 특성

LB막 제작시 주어진 표면압에서 subphase 위의 양친매성 SQ색소 단분자막에 대한 시간 변화에 따른 면적의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 주어진 표면압에서 양친매성 SQ색소의 단분자막이 subphase 위에 100분 이상 붕괴없이 매우 안정하게 형성되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 π-A 등온선으로부터 설정한 표면압(18mN/m)에서 연속적인 LB막의 누적이 가능함을 확인하였다.

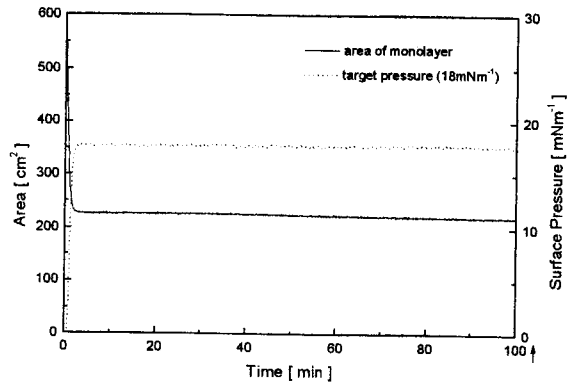


Fig. 4. Pressure-area-time plot of amphiphilic squarylium dye monolayers.

3-3 LB막의 누적 평가

양친매성 SQ색소 LB막의 누적상태를 평가한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 LB막의 누적시 각 층의 전이비는 약 1.0으로 나타났으며, 이로부터 subphase 위의 단분자막이 기판으로 비교적 양호하게 누적되었음을 알 수 있었다. 첫 번째 층의 누적시 전이비가 다른층에 비해 다소 높게 나타난 것은 기판으로 사용한 slide glass의 표면거칠기 때문인 것으로 생각되었다. 그리고, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 누적층수와 누적막의 UV-vis spectra의 최대흡수파장(λ_{max})에서 흡수강도가 양호한 직선관계를 나타내고 있어 비교적 균일한 누적이 행하여졌음을 확인할 수 있었다.

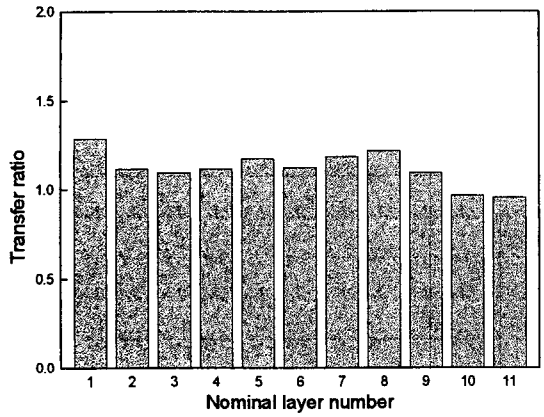


Fig. 5. Transfer ratio of amphiphilic squarylium dye LB films.

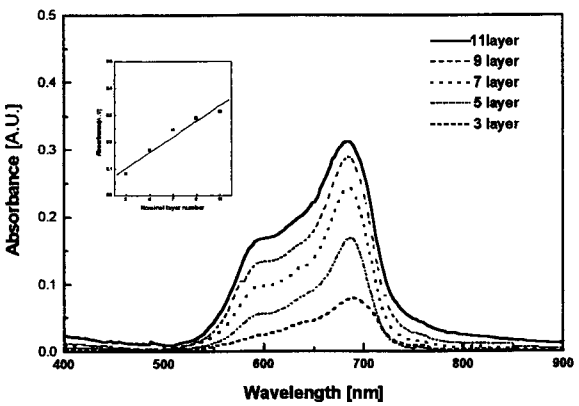


Fig. 6. Nominal layer number vs. maximum absorbance of amphiphilic squarylium dye LB films.

3-4 양친매성 SQ색소의 회합

양친매성 SQ색소의 용액상태와 11층 누적된 LB막의 UV-vis spectra를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 양친매성 SQ색소 용액의 흡수 곡선은 637nm에서 최대흡수(λ_{max})를 나타내고 있으나, LB막의 경우 최대흡수파장은 684nm로 용액보다도 장파장쪽으로 47nm 이동되어 나타나고 있으며, 피크 또한 용액에 비해 broad한 것을 알 수 있다. 이것은 양친매성 SQ색소가 용액상태에서는 비교적 안정한 상태를 유지하지만 LB막과 같은 고체상태가 되면 분자내 전하 이동이 일어나 회합(aggregate)상태가 되므로 흡수 스펙트럼은 broad하고 최대흡수영역이 변화하는 것으로 생각된다. 즉, Fig. 1에 나타낸 양친매성 SQ색소 분자 내 donor-acceptor기 사이에 전하이동의 상호작용의 결과로 양친매성 SQ색소의 발색단이 LB막에 있어 회합체를 형성하는 것으로 생각된다.[10] 따라서 양친매성 SQ색소는 LB막에서 분자상호작용에 의하여 최대흡수파장이 장파장쪽으로 이동된 J-회합(J-aggregation)이 형성되는 것을 알 수 있었다.

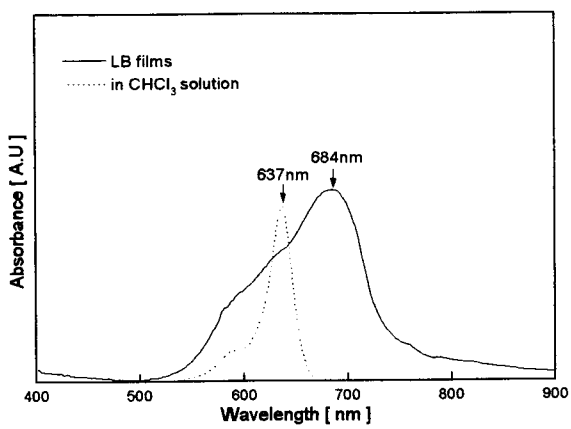


Fig. 7. Absorption spectra of amphiphilic squarylium dye.

4. 결 론

기능성 색소인 SQ색소에 소수성기를 부여하여 spin coating법 등에 의해서 진행되어 오던 유기 박막화를 LB법에 적용하여 누적, 배향 및 회합상태에 대하여 알아보았다. 양친매성 SQ색소는 15℃에서 분산량에 관계없이 일정한 표면압-면적 등온선을 나타내었으며, 고체막을 형성하는 표면압은 6~23mN/m였고, subphase 위에 4각형 고리를 수평으로 한 상태로 배향한 단분자막을 형성하며, UV-vis spectra의 최대흡수파장(λ_{max})에서 흡수강도가 LB막의 층수변화에 따라 직선적으로 변하고 있어 Z-형 LB막의 제작은 매우 양호하였다. 따라서 기능성 색소인 SQ색소도 분자수준에서 두께 및 배향조절이 가능한 LB법으로의 응용이 가능하며, 이와 같이제작된 LB막은 분자상호작용 및 전하이동에 의해 흡수곡선이 broad하고 최대흡수파장이 장파장쪽으로 47nm 이동된 J-회합체가 형성됨을 알 수 있었으며, 앞으로 이러한 회합체가 가지는 특성을 이용한 소자화의 검토가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 금오공과대학교의 교내 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Sprenger, H. E, Ziegenbein, W, *Angew, Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 530 (1968).
2. Law. K. Y., *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).
3. R. V. Loutfy, C. K. Hsiao and P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.*, **27**, 5 (1983).
4. V. B. Jipson, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 105 (1981).
5. R. B. Champ, M. D. Shattuck, U. S. patent, **3**, 824, 99 (1974).
6. 福田清成, 新實驗化學講座, **18**, 441 (1977).
7. 정순욱, 한국유화학회지, **7** (1), 1 (1990).
8. M. Tanaka, T. Sekiguchi, Y. Kawabata, T. Nakamura and E. Manda, J. *Jpn. Chem. Soc.*, **4**, 714 (1987).
9. S. H. Kim and S. H. Hwang, Dyes and pigment, **35** (2), 111 (1997).
10. M. Matsumoto, Bull. *Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2737 (1987).