

CD-R 기록층의 나노구조 및 성분 분석을 위한 화학분석 설계 사례

A Design of Chemical Analysis for the CD-R Recording Layer's Nano-structure and Composition Analysis

조 남 준*

Namjun Cho*

요 약

화학분석 설계의 한 사례로서 디지털 기록매체 중 하나인 CD-R (Compact Disc Recordable) 기록층의 단면 구조와 기록층의 주요성분인 염료의 구성성분 및 화학구조를 분석하기 위해 분석계획을 수립하고 분석을 수행하는 전 과정을 기술하였다. 미지시료의 화학분석은 많은 경험과 지식을 요하는 복잡한 과정이기 때문에 학생들이 화학분석을 위한 설계 절차를 수립하고 분석방법의 선택이나 자료해석 등에 어려움을 겪고 있어 이해를 돕기 위한 사례로서 CD-R 개발단계에서 실제로 수행했던 한 제품분석의 전 과정을 제시하였다.

본 연구에서는 SEM을 사용하여 CD-R의 substrate (기판) 및 기록층 (Dye 층)의 단면적 구조를 확인하였다. 기록층인 염료는 적절한 용매를 이용하여 용해 수집한 후 TLC (얇은 막 크로마토그래피)를 이용해 성분별로 분리하였다. 분리된 각 성분을 UV-Vis 흡수분광법으로 흡광도를 측정하여 정량하였고, GC-MS와 NMR을 이용해 각 성분의 화학구조를 분석하고 질량분석법을 통해 최종적으로 질량을 확인하였다.

Key Words : CD-R, NMR, GC-MS, Dye, Recording Layer, chemical analysis

ABSTRACT

It is described that the total analysis of CD-R, a digital recording media, including the planning and performing chemical analysis of cross sectional structure of recording layer, dye composition and chemical structure as an example of design for chemical analysis. Since chemical analysis of unknown sample is often involved the complicated process requiring many experiences and knowledge, students feel difficulties in planning the procedure of chemical analysis and selecting analytical methods. Thus, an example of chemical analysis is provided here to help student understanding the hole procedure of CD-R analysis.

In this study, SEM is used to determine the cross sectional structure of PC substrate and recoding layer of CD-R. The dyes in recording layer is dissolved with solvent and separated with using TLC, analyzed with using UV-Vis absorption spectrometer. Then, the chemical structure of each component is determined with using GC-MS, NMR and mass spectrometer.

* 한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부(njuncho@kut.ac.kr)

제1저자 (First Author) : 조남준, 교신저자 : 조남준

접수일자 : 2012년 11월 27일

수정일자 : 2012년 12월 17일

확정일자 : 2012년 12월 21일

I. 서론

화학적 성분이나 구조 등을 전혀 모르는 미지시료의 성분과 함량 및 구조를 분석하는 일은 결코 쉬운 일은 아니며 많은 경험과 지식을 필요로 한다. 하지만 시료에 대한 사전 정보를 수집하고 분석목적에 맞는 적절한 분석방법을 선택하여 화학분석을 설계하고 분석계획에 따라 분석을 수행한다면 그리 어려운 것만은 아니다. 따라서 본 논문에서는 화학분석을 설계함에 있어 고려해야 할 중요한 사항들을 논의하고 실제 분석 사례로서 CD-R (Compact Disk Recordable) 분석의 전 과정을 제시하고자 한다[1].

화학분석의 설계에 있어 분석대상에 대한 기본정보를 수집하는 것은 매우 중요하며 이를 바탕으로 시료를 어떻게 다루고 처리해야 할지를 결정한다. 또한 분석목적에 따라 분석방법을 결정해야 하는데 분석방법의 선택에 있어서 먼저 고려해야 할 사항은 다음과 같다. 요구되는 정밀도, 사용가능한 시료의 양, 측정 농도범위, 방해물질의 존재, 시료를 포함한 matrix의 물리화학적 특성 및 측정해야 할 시료 수에 따른 측정시간 등 여섯 가지 사항에 따라 분석방법의 선택이 달라질 수 있다. 또한 이러한 사항들이 명확하게 정의된 후에는 선택하려고 하는 분석방법이 다음의 성능특성의 기준을 충족하고 있는지 확인하여야 한다. 정밀도, 편차 (bias), 감도, 검출한계, 동적범위 (dynamic range) 및 선택성 등의 수치적 기준에 대한 적합여부를 고려하여 분석방법과 검정방법을 결정하게 된다.

다음의 CD-R 분석 사례에서는 이러한 것을 고려하여 분석항목을 설정하고 분석과정과 분석결과에 대한 자료해석 등의 전 과정을 기술하였다.

II. 분석항목 및 분석방법의 설정

분석항목 및 방법의 설정에 앞서 수집된 기본정보로부터 CD-R의 기본구조가 그림 1과 같음을 확인하였다. PC (polycarbonate) 기판에는 Groove라는 홈이 파져있고 이 홈은 중앙으로부터 바깥쪽으로 나선형으로 확산된다. Groove와 Groove 사이의 간격을 Land라 한다. 이 PC 기판 위에 유기염료로 된 기록층이 수십~수백 nm 두께로 코팅되어 있으며 Groove에 코팅된 염료층에 Laser를 이용하여 정보를 기록하고 읽게 된다. 기록층 위에는 반사층이 코팅되어 있으며 대개 금 (Gold)을 sputtering 방식으

로 코팅을 한다. 그 위에는 보호층으로 Lacquer 코팅을 하고 인쇄층이 인쇄된다.

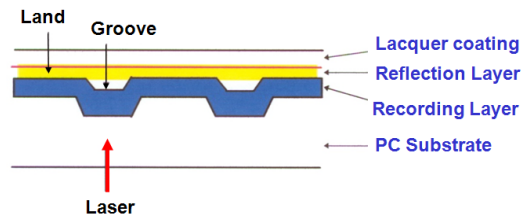


그림 1. CD-R 단면적의 기본구조
Fig. 1. General structure of CD-R cross section

이러한 CD-R 구조에서 알고자하는 분석항목은 PC 기판과 기록층의 단면적 구조와 치수를 정확히 분석하고 기록층에 사용되는 염료 (Dye)의 성분조성 및 화학적 구조를 분석항목으로 설정하였다. 이러한 분석목적에 달성하기 위해 선택한 분석방법들을 아래의 표 1에 간략히 요약하였다.

표 1. 분석항목 및 분석방법
Table 1. Items of Analysis and Analytical Methods

	분석항목	분석방법	분석목적
1	기판, 기록층 단면구조	SEM	Stamper 및 Substrate 제작을 위한 기초확립
2	염료성분 분리	HPLC, TLC	Dye Formulation 시 성분조성
3	염료 정량	UV-Vis 흡수분광법	
4	염료의 구조	NMR, MS, GC-MS	염료성분의 구조

CD-R 단면적의 구조 및 치수측정을 위해서는 수 nm까지 측정이 가능한 주사전자현미경 (SEM)을 사용하고 기록층 염료의 성분 및 조성 분석을 위해서는 크로마토그래피법을 이용한 분리와 UV-Vis 흡수분광법을 통한 정량분석을 수행하고 염료의 화학구조 분석을 위해 NMR (핵자기공명분광법) 등을 활용하기로 분석방법을 선정하였다.

III. 분석수행절차 및 분석결과

위에서 설정한 분석항목별로 분석을 수행하기 위해 세부 분석절차 및 방법을 수립하고 분석을 수행하였으며 분석항목별로 아래에 기술하였다.

1. CD-R 단면의 구조분석

주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 CD-R 단면적의 구조 및 치수측정을 위해서는 우선 CD-R을 그림과 같이 잘라 깨끗한 단면적을 가진 시료제조가 중요하다. 따라서 깨끗한 단면적을 얻기 위한 절차 및 방법을 아래 표 2에 요약하였다.

표 2. 단면적 측정을 위한 SEM 시료의 제조 절차
Table 2. Sample preparation for SEM measurement of CD-R cross section

<p>가. Freeze and Fracture (동결 파쇄)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 면도칼을 사용하여 PC 기판의 약 2/3 정도의 깊이로 홈을 낸다. 2) 액체질소에 담가 동결(1~2 분간) 시킨 후 3) 홈이 진 부분에 힘을 가해 단면을 얻는다. 4) SEM 용도에 맞게 약 10×5 mm 정도의 크기로 만든다. <p>나. 상온 절단</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 액체질소에 담그는 것을 제외하고는 동결 파쇄 방법과 동일.

위의 두 가지 방법으로 시료를 제조하였으며 관측 결과 동결파쇄 방법으로 절단하였을 경우에는 비교적 깨끗한 단면적을 얻을 수 있었으나 Gold 층이 박리되는 단점이 있었다. 따라서 동결 절단시 Gold 층이 박리되는 것을 방지하기 위해 상온에서 절단하는 방법을 시도하였으나 PC 기판과 염료층의 깨끗한 단면을 얻을 수 없었다.

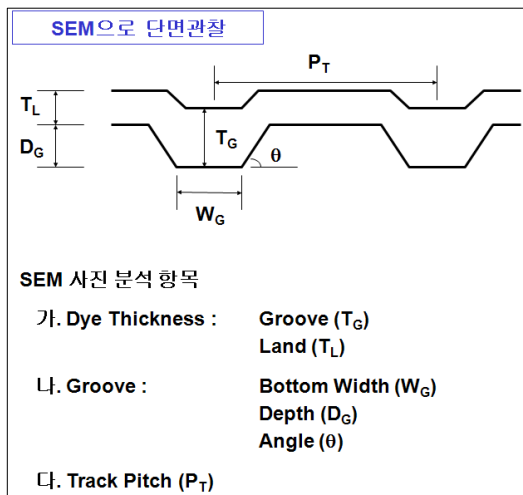


그림 2. CD-R 단면의 분석항목
Fig. 2. Items of CD-R cross section analysis

따라서 동결파쇄로 얻은 시료를 선택하여 SEM 측정을 위한 적절한 처리 후에 SEM을 측정하였으며 이로부터 얻은 분석항목들을 그림 2에 표시하였다. SEM 측정결과를 그림 3에 보여주고 있으며, (a)는 Phthalocyanine 계 염료를 사용한 CD-R의 SEM 사진이며 (b)는 Methinecyanine 계 염료를 사용한 제품의 경우이다.

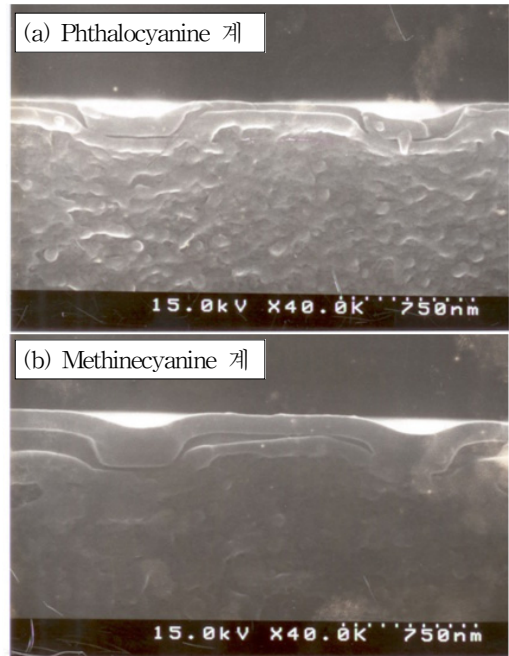


그림 3. CD-R 단면의 SEM 이미지
Fig. 3. SEM image of CD-R cross sections

위 그림 3으로부터 측정된 각 분석항목들의 측정치를 표 3에 수록하였다. 표에서 보는 바와 같이 두 가지 서로 다른 종류의 염료를 사용한 경우 PC 기판의 groove의 깊이 및 너비 그리고 염료층의 groove 와 land에서의 두께 등의 수치가 각각 상이하였으나 track의 pitch는 약 1.7 μm 정도로 동일하였다.

표 3. CD-R 단면적 측정 결과
Table 3. Results of CD-R cross section measurement

	Phthalocyanine 계	Methinecyanine계
T_G	110 \pm 10 nm	216 \pm 4 nm
T_L	34 \pm 4 nm.	110 \pm 7 nm.
W_G	500 \pm 50 nm	360 \pm 7 nm
D_G	150 \pm 7 nm	190 \pm 8 nm
θ	47 \pm 5	63 \pm 2

2. CD-R 염료의 성분 조성 분석

CD-R 기록층의 염료의 성분 및 조성 분석과 염료의 화학적 구조를 분석하기 위한 절차를 그림 4에 flow chart로 정리하였다.

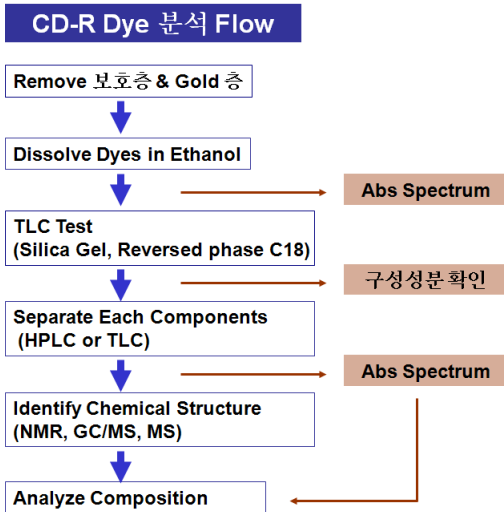


그림 4. CD-R 염료의 분석 흐름도
Fig. 4. Flow chart for CD-R dye analysis

그림에서 보는 바와 같이 CD-R 기록층의 염료의 성분 및 조성을 분석하기 위해서 우선 염료를 기판으로부터 분리하여 포집하는 것이 필요하다. 본 논문에서는 용매를 이용해 염료를 용해 분리하는 방법을 사용하였고, 이를 위해 먼저 보호층과 반사층을 집착 테이프를 이용해 제거하였다. 염료의 용해를 위해서는 ethanol을 사용하였다. acetone의 경우는 PC 기판 자체를 용해하므로 사용할 수 없었다.

용해된 염료용액은 각 구성성분을 분리하기 위해 RP-C18 TLC (Thin Layer Chromatograph) 판으로 테스트 한 결과 전개 용매를 EA (ethyl acetate) 와 MeOH (methanol)의 비를 6:4로 하였을 때 좋은 분리성능을 보였다. TLC 테스트 결과를 이용해 분취용 컬럼을 사용하여 HPLC로 분리분취할 수 있다. 그러나 이 연구에서는 그림 5에서 보는 바와 같이 20 × 25cm TLC 판을 이용해 분리한 후 분리된 각 성분의 띠를 지지체와 함께 긁어내어 EA 용매로 용해하여 분리하였다.

그림 5는 프탈로시아닌계 염료를 사용한 CD-R 제품의 TLC 분리 결과로 그림에서 보는 바와 같이 분리된 성분은 B, C 두 개의 진한 띠와 A, D 두 개의

약한 띠로 분리되었다. 각각의 성분을 따로 분취하여 UV-Vis 흡수분광법으로 흡수스펙트럼을 측정하여 확인하였다.

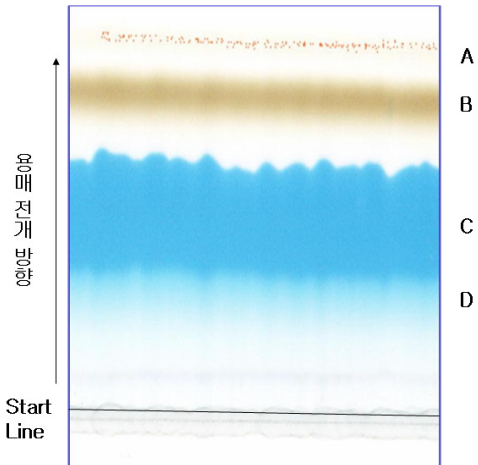


그림 5. RP-C18 TLC를 이용한 CD-R 염료의 분리; 용리액 = EA(6) / MeOH(4)
Fig. 5. CD-R dye separation using RP-C18 TLC; Eluent = EA(6) / MeOH(4)

그림 6은 TLC로 분리한 그림 5의 각 성분 A, B, C, D를 측정한 UV-Vis 흡수스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 성분 A와 B는 약 435 nm에서 최대 흡광도를 보이고, C와 D는 약 662 nm에서 최대 흡광도를 보였다. 이러한 스펙트럼의 특징으로 볼때 A는 B 염료가 분리과정에서 일부 발생된 분해생성물이고, D는 C 염료의 분해생성물로 생각된다. 따라서 이 제품에서는 두종류의 염료가 사용되었는데 C 성분이 기록층의 주성분이며 B 성분은 염료의 광분해를 방지하기 위한 UV quencher인 것으로 생각된다.

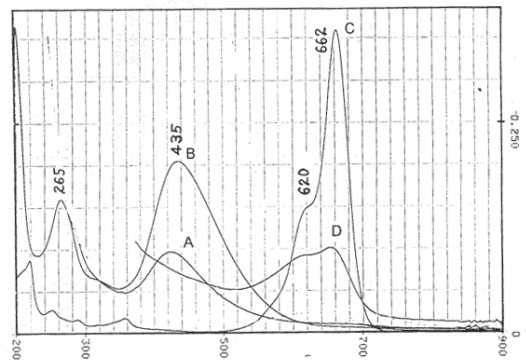


그림 6. TLC로 분리된 CD-R 염료의 성분별 UV-Vis 흡수스펙트럼
Fig. 6. UV-Vis absorption spectrum of each CD-R dye separated by TLC

3. CD-R 염료의 화학구조 분석

복잡한 유기물질의 정확한 구조를 분석하기 위해서는 여러 가지 분석방법들이 필요하다. 일반적으로는 원소분석 및 FT-IR을 사용하여 원소조성과 작용기 등에 대한 정보를 취득한 후 NMR 스펙트럼으로부터 세부적인 구조를 유추하고 Mass를 이용하여 분자질량을 확인함으로써 유추한 구조와 부합하는지 여부를 확인한다. 이 실험에서는 CD-R 기록층에 사용된 염료의 화학적 구조를 분석하기 위해 먼저 GC-MS를 이용하여 열분해 생성물들의 구조를 확인하여 작용기들에 대한 정보를 얻었다.

그림 5의 C 성분에 대한 GC-MS 스펙트럼을 그림 7에 수록하였다. 그림에서 보는 바와 같이 몇 가지 특징적인 프탈로시아닌계 염료의 작용기들의 피크가 확인되었다.

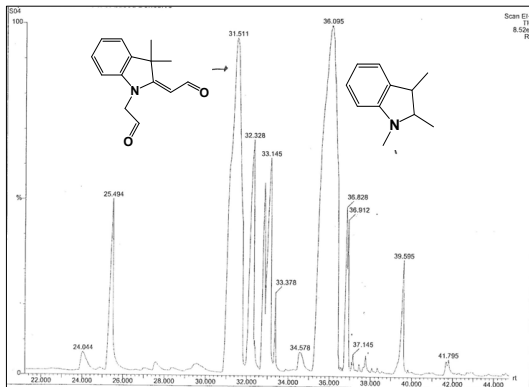


그림 7. 그림 5의 C성분의 GC-MS 스펙트럼
Fig. 7. GC-MS spectrum of component C in Fig. 5

GC-MS 스펙트럼으로부터 얻은 기본 정보로부터 좀더 세부구조를 알기 위해 C성분에 대한 NMR 분석을 실시하였다.

그림 8은 C성분에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이며, 각 피크에 해당하는 작용기들을 분자구조와 함께 삽입된 그림에 표시하였다. 물론 삽입된 그림에 표시한 것처럼 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼만으로 이러한 복잡한 유기물의 구조를 결정하기는 어렵다. 이를 위해서는 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼과 함께 다중 펄스를 이용한 DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer)와 2 Dimensional technique인 COSY (H-H Correlation Spectroscopy)와 HETCOR (Heteronuclear Correlation Spectroscopy) 등의 고급 NMR technique이 필요하며 이런 스펙트럼을 해석한 결과로부터 추론한 염료구조를 삽입그림에 보여주고

있는 것이다[2-7].

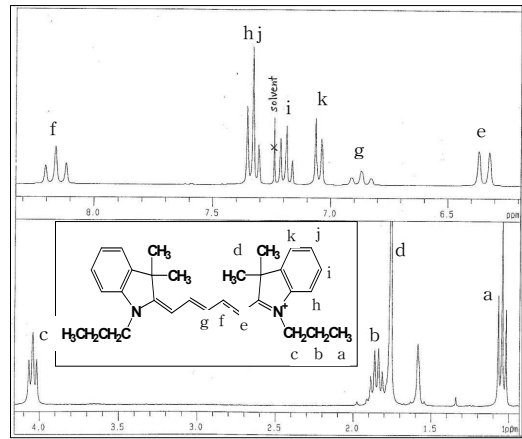


그림 8. C-성분의 양성자 NMR 스펙트럼
Fig. 8. proton NMR spectrum of component C in Fig. 5

그림 9는 C-성분에 대한 DEPT 스펙트럼을 보여주며, 이로부터 각 탄소성분의 작용기들과 지방족 및 방향족 탄소들의 peak assignment가 가능하다.

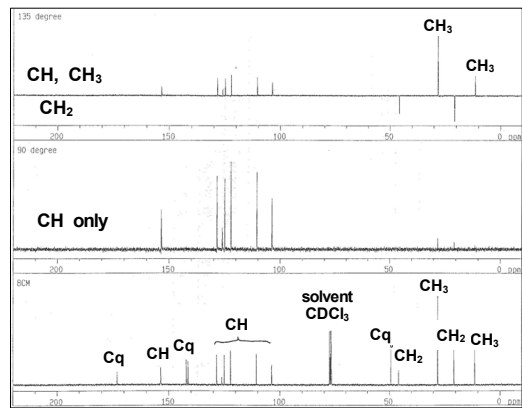
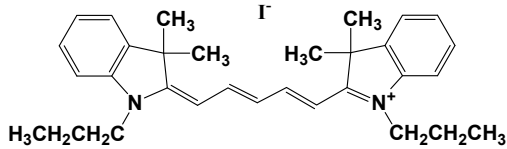


그림 9. C-성분의 $^{13}\text{C-NMR}$ 및 DEPT 스펙트럼
Fig. 9. $^{13}\text{C-NMR}$ and DEPT spectrum of component C

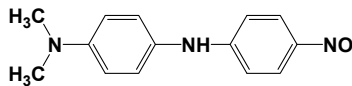
또한 여기에 수록하지는 않았으나 C-성분에 대한 COSY 및 HETCOR의 2D-스펙트럼은 H-H 상호작용과 C-H 상호작용에 대한 정보를 통해 이 유기염료의 구조해석에 추가적인 중요한 정보를 제공한다. 또한 NMR 분석으로부터 유추된 염료구조의 확인을 위해 Mass spectrum을 분석하였다[8-9]. 장탈착 (Field Desorption) 방식으로 이온화된 질량 스펙트럼은 뚜렷하게 질량수 439.39에서 D^+ (염료 양이온)에 해당하는 피크를 나타냈고, 또한 작지만 질량수

565.23에서 DI-H⁺에 해당하는 피크를 보여주어 염료의 음이온이 요오드 (I⁻) 성분임을 추가로 확인할 수 있었다.

따라서 프탈로시아닌계 CD-R 기록층의 주된 염료는 아래와 같은 구조를 가지며, 662 nm에서 최대 광흡수 파장을 가지는 염료임이 확인되었다.



또한 그림 5의 성분 B는 동일한 분석과정을 거쳐 분석한 결과 아래와 같은 구조를 가지며 435 nm에서 최대 흡수파장을 보이는 UV quencher 임이 확인되었다.



V. 결론

본 논문에서는 화학분석 설계의 한 사례로서 디지털 기록매체 중 하나인 CD-R 제품 분석의 전 과정을 제시하였다. 기관 및 기록층의 단면의 구조와 기록층의 주요성분인 염료의 구성성분 및 화학구조를 분석하기 위해 분석계획을 수립하고 분석을 수행하는 전 과정을 기술하였다. CD-R 제조 시 Stamper 및 기관 제작을 위한 기초 자료가 되는 기관 및 기록층의 단면적 구조를 SEM을 이용하여 분석하였고, 기록층 코팅에 필요한 Dye Formulation의 성분조성을 알기 위해 크로마토그래피 분리와 UV-Vis 흡수분광법을 이용한 성분 분석, 그리고 염료성분의 화학적 구조를 GC-MS, NMR, FD-Mass 등을 이용해 분석하고 자료의 해석과정을 기술하였다.

화학적 성분이나 구조 등을 전혀 모르는 미지시료의 성분과 함량 및 화학적 구조를 분석하는 일은 결코 쉬운 일은 아니지만, 본 논문에서 제시된 바와 같이 시료에 대한 정보를 수집하고, 분석목적에 맞는 분석항목 설정하고, 기기들의 성능특성과 시료에 대한 제한 사항 등을 고려하여 각 분석항목에 대한 적절한 분석방법을 선택하여 화학분석 설계를 하고 분

석을 수행함으로써 더 효율적인 분석결과를 얻을 수 있음을 보여 주었다.

참고 문헌

- [1] F. Rollet, S. Morlat-Thérias, J.-L. Gardette, J.-M. Fontaine, J. Perdereau, J.-D. Polack, "Identification of parameters involved in the photochemically induced degradation of CD-R phthalocyanine dye" J. Cultural Heritage, 2008, 9, 234.
- [2] E. D. Becker, High resolution NMR: Theory and Chemical Applications, 3rd ed. Academic Press, San Diego, CA, 2000.
- [3] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. John Wiley and Sons, New York, 2005.
- [4] S. Berger, and S. Braun, 200 and More NMR Experiments, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [5] H. Friebolin, Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, 3rd rev. ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [6] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, Introduction to Spectroscopy, 4th ed., Brooks/Cole, Belmont, CA, 2009.
- [7] E. Pretsch, J. P. Buhlmann, and C. Affotter, Structure Determination of Organic Compounds., 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [8] J. Sokolowska-Gajda, D. Hinks, C. A. Haney, H. S. Freeman, Ma. Tanaka, "Field desorption mass spectral analysis of some nonmutagenic benzidine-based pigments" Dyes and Pigments, 1998, 39, 159.
- [9] F. Hillenkamp, A. Tzarbopoulos, M. L. Gross "Focus on desorption ionization and macromolecular mass spectrometry" J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2008, 19, 1041.

조 남 준 (Nam-jun Cho)

정회원



1984년 2월 : 충북대학교

사범대 과학교육과 (이학사)

1986년 2월 : 고려대학교

화학과 (이학석사)

1994년 12월 : U. of Pittsburgh

화학과 (이학박사)

1995~1996. 6월 : UCLA, 연구원

1996~1998. 2월 : SKC 중앙연구소 선임연구원

1998년 3월~현재 : 한국기술교육대학교

에너지·신소재·화학공학부 교수

<관심분야> 전자정보소재, nano-bio 환경소재,

신재생에너지, 환경/화학분석