

**STM을 이용한 Merocyanine Dye J-aggregation 특성관찰**

양창현<sup>1</sup>, 이지윤<sup>1</sup>, 최원석<sup>2</sup>, 권영수<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>동아대학교 전기공학과, <sup>2</sup>동아대학교 나노공학과

**The investigation into Merocyanine Dye J-aggregation of characteristic by STM**

Chang-Heon Yang<sup>1</sup>, Ji-yoon Lee<sup>1</sup>, Won-Suk Choi<sup>2</sup>, Young-Soo Kwon<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical Engineering, Dong-A University

<sup>2</sup>Department of Nano Engineering, Dong-A University

**Abstract** - We investigate characteristics of J-aggregation as take advantage of LB technic. In order to confirm the applications possible for the molecular electronic device, the morphological properties of merocyanine dye were investigated by AFM.  $\pi$ -A curves investigated the surface pressure of the LB film from a liquid to a solid state ranged between 90 and 100 mN/m. We observed aggregation and it's characteristics by using visible reflection spectroscopy. We have observed morphology of merocyanine dye on gold surface by STM. focuses on results obtained in mercocyanide dye of J-aggregation. When LB films of merocyanine dye are mixed with arachidic acid, J-aggregate formation is exhibited. J-aggregate formation has been serving as typical systems in revealing the physical and structural aspects of nano-sized molecular aggregates constructed as multilayers.

**1. 서 론**

현재의 나노소자 기술은 그 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어지고 있다. 따라서 이러한 기대에 부응할 수 있는 개념은 분자 전자(Molecular Electronic, ME)라 할 수 있다 [1]. 유기재료는 분자의 설계에 따라 무한의 구조를 얻을 수 있고 분자레벨에서 구조제어가 비교적 용이하기 때문에 유기분자를 이용한 극 미세구조를 갖는 유기 초박막을 제작하기 좋은 소재라는 장점을 가지고 있으므로 유기재료의 도전성, 유전성, 절연성, 기능성 등 소재의 물리적 특성을 이용하여 초박막이 제작 연구되어지고 있다 [2]. 유기 초박막 제작 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett(LB)법, 자기 조립법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 LB법은 수면 상에 단분자막을 형성시킨 후 일정한 표면 압력을 가하면서 형성된 단분자막을 고체기판위에 누적하는 기술로서, 널리 알려진 초박막 제작 기술 중에서 가장 손쉽게 일정한 균일 막을 제작할 수 있는 방법이다. 또한 다른 초박막 기술과 비교하여 분자 배향·배열의 제어가 용이한 장점을 가지고 있으며 1개의 분자에 소수성 그룹과 친수성 그룹으로 구성되는 양친매성 분자에 의해 초박막 제작이 가능하다 [3]. 본 논문에서는 광흡수 형광 스펙트럼을 통해 Merocyanine Dye의 J-aggregation 특성을 조사하였다 [4]. 또한 STM(Scanning Tunneling Microscope) 을 이용하여 LB박막의 표면이미지를 관찰하였다 [5].

**2. 실험**

본 논문에서 계면 활성 메로시아닌 색소를 사용하여 실험하였다. 메로시아닌 색소의 특징은 비대칭 구조를 가진 형태이며, 용액 상태와 막이 형성된 상태에서 독특한 광학적 반응이 일어나는 특징이 있다. 본 실험에서는 [6Me-DS] (616.9344 g/mol)와 Arachidic acid를 1:2의 볼비로 혼합하고, Chloroform을 용매로 하여  $3 \times 10^{-3}$  [mol/l] 의 농도로 전개 한 후,  $\pi$ -A 등온선을 통해 기체, 액체, 고체 상태의 상전이 현상을 관찰하였다. 메로시아닌 색소 다층 LB박막의 제작은 상온에서  $4 \times 10^{-4}$  mol의 Cd<sup>2+</sup> 이온을 포함하는 초순수의 Subphase를 사용하였다. LB박막 누적은 Two compartment trough Type 장치 (NIMA, Type 610, England)를 이용하여 수직부착법 Y-Type 으로 3층, 5층, 7층, 9층으로 누적하였다. Barrier speed는 30 [cm/min], 누적 속도는 하강시 10 [mm/min] 상승시 30 [mm/min]이었다. 누적시 사용한 기판은 광학용 슬라이드글라스와 골드를 사용하였다. 두 기판은 LB박막 누적을 위해 친수처리를 하였으며 초음파세척과 항온조

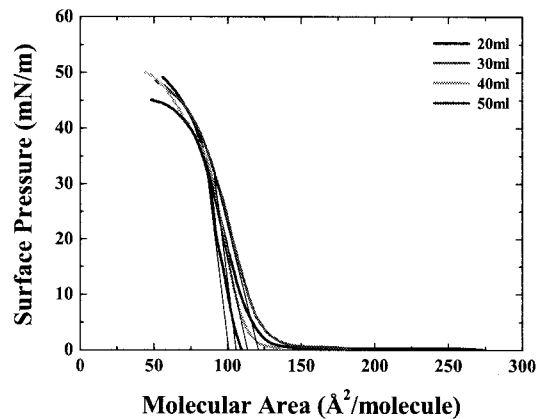
에서 건조를 반복하였다. 실험 조건을 요약하면 표 1과 같다. 누적층수에 따른 LB막의 분자 배향상태와 분자구조 제어의 가능성을 조사하기 위해 광흡수·형광 스펙트럼을 분석하였다. 또한 배향·배열 특성을 STM이미지를 통하여 관찰하였다.

**표 1. LB박막의 누적 조건**

materials	Merocyanine Dye.
concentration	3 mM.
solvent	CdCl <sub>2</sub> + KCO <sub>3</sub>
barrier speed	30mm/min.
Target Preassure-Area	30mN/m
Layers	1,3Layers
Substrate	mica
Deposition	vertical dipping method up: 30 down:10

**3. 결과 및 검토**

일정 온도에서 수조상의 단분자막에 Barrier를 이용해 단분자막의 면적을 변화시켜 표면압을 분자 면적의 함수로서 측정하는 것을 표면압-면적 등온선 또는  $\pi$ -A 등온선이라 부른다. 그림 1은 누적 최적 압력을 구하기 위해 측정된  $\pi$ -A 등온선이다. 전개 농도에 의한 분자 점유면적의 변화는 없어야 한다. 측정결과 극한 단면적은 약 100 [Å<sup>2</sup>/molecule]로 농도가 증가하여도 분자들의 극한 단면적은 변화가 일어나지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 전개량·농도·온도를 변화하여 실험하였을 때도 극한단면적은 변화가 없었다. 또한 누적 최적 압력인 고체상태의 표면압은 30 ~ 40 [mN/m]임을 확인하였다.



**그림 1. Merocyanine Dye:Arachidic Acid  $\pi$ -A 등온선**

광흡수 스펙트라의 분석방법 중에서 편광자를 이용한 편광 분석은 박막에서 분자들이 친이 모멘트를 구성하는 성분들의 분석이 가능하다. 특히 이 방법은 광흡수 스펙트라에서 편광자를 이용한 박막내의 구성 요소를 간단하게 확인 가능하고 보다 미세한 분자 구성 특성을 알 수 있다. 그림 2는 Merocyanine Dye의 표면압 35Å일 때의 광흡수 스펙트럼이며 이것은 막이 형성하는 구조와 배향·배열의 변화로 광흡수 피크로서 가능한 것을 나타낸다. 특히, 색소 분자에 의해 J-회합체가 형성되는 조건을 흡수 피크의 변화로 확인할 수 있었다. 그림에서 메로시아닌 색소는 625nm 부근의 J-like 흡수 피크를 보여준다. 따라서 메로시아닌 색소에서는 정전인력에 의해 단분자층으로 안정하게 누적하고, 누적 횟수의 증가에 따라 결정 성장형태로 회합체가 형성 가능하다는 결론을 얻을 수가 있었다.

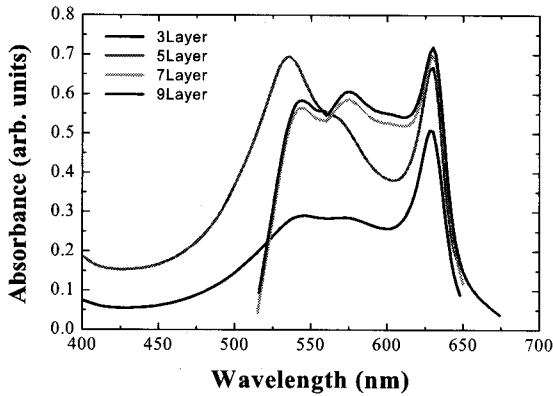


그림 2. 배향·배열된 UV스펙트럼

STM은 SPM중에서 제일 먼저 개발된 분석기기로 날카로운 탐침이 시료 표면에 수 Å 이내로 접근하면 탐침과 시료 사이의 전압 차에 의해 탐침과 시료의 접촉 없이도 electron tunneling 현상이 일어나게 되고 이때 발생하는 tunneling current를 전자적인 피드백 함수로 제어 함으로써 시료표면의 이미지가 얻어진다. 그림 3은 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 표면의 LB 박막 1층 누적시 STM 이미지이다. STM 이미지를 통하여 HOPG 표면에 누적된 Merocyanine Dye의 모폴로지를 알 수 있었다. 또한 roughness를 구한 결과 0.674 nm로 박막이 형성되었다는 것을 알 수 있었고, aggregation이 일어났다는 결론을 얻을 수가 있었다. 그림 3과 같이 STM 표면 모폴로지를 관찰한 결과 착체 형성된 시료는 둥근 모양의 형태를 가지고 있으며 높이는 약 4.053nm로 확인되었다.

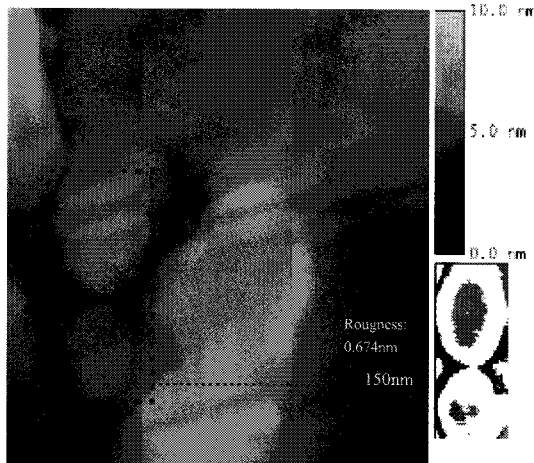


그림 3. Merocyanine Dye의 STM Image

그림 3에서 정의된 서로 다른 2개의 site에서 I-V특성을 살펴본 결과는 그림 4와 같다. STM이미지가 얻어지면 이를 고정된 후 팁의 위치를 변화시켜 I-V 특성을 파악하였다. STM 각 site에서 point spectroscopy 가능함을 이용하여 분자들이 형성되어 있는 지점의 I-V특성을 분석하였다. bias voltage 0.18mv 부근에서 전류가 흐르기 시작하여 0.12mv 근처에서 다시 전류가 줄어든다는 것을 알 수 있었다. 그림 4의 I-V특성을 통하여 전자가 이동한다는 결론을 얻을 수가 있었다.

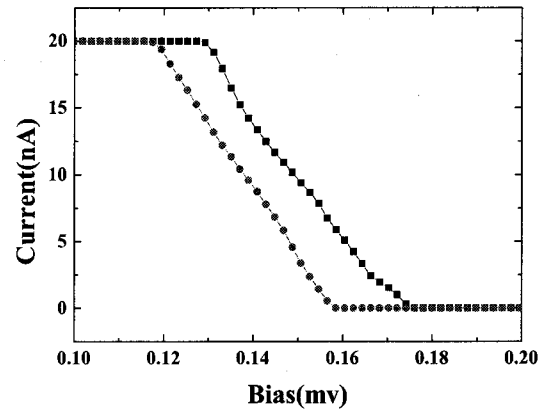


그림 4. Merocyanine Dye:Arachidic Acid 의 STS Image

#### 4. 결 론

본 논문에서는 Merocyanine Dye를 시료로 사용하여 광학용 유리 기판에 LB막을 Y-type으로 누적하고 배향·배열 제어된 박막의 분자 회합체를 광흡수 스펙트럼을 통하여 조사하였으며 분자의 배향·배열이 LB법으로 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 배향·배열 제어된 박막을 STM(Scanning tunneling Microscopy)으로 측정하였다. 또한 표면이미지를 조사한 결과 Merocyanine Dye가 누적된 표면의 분자들이 회합체를 구성하여 막을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 배향·배열이 제어된 박막을 제작하고 광학적 특성과 표면이미지 분석을 조사한 결과, 본 연구에서 얻어진 광학적인 각종 정보는 향후 광메모리 및 디스플레이 분야의 분자전자소자 연구(molecular electronic devices)를 위한 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] 권영수, "초박막기술과 센서의 개발동향", 전기전자재료학회 논문지, 6, 4, 290, 1993
- [2] W. S. Kim, K. I. Chung, C. Y. Kim, D. W. Park, and Y. K. Choi, "Electrochemical Method for Determining the Kinetic Parameters of Rancidity in Linoleic Acid", J. Ind. Eng. Chem., 10, 614, 2004
- [3] D. Y. Takamoto, E. Aydil, J. A. Zasadzinski, A. T. Ivanova, D. K. Schwartz, T. Yang, and P. S. Cremer, "Stable Ordering in Langmuir-Blodgett Films", Science 293, 1292, 2001
- [4] Shin-ichi Kuroda, "J-aggregation and its characterization in Langmuir-Blodgett films of merocyanine dyes", Advances in Colloid and Interface Science, 111, 181, 2004
- [5] Nam-Suk Lee, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, "Investigation of negative differential resistance properties of self-assembled dipyridinium using STM", Colloids and Surfaces A, 290, 77, 2006