

UV/VIS Spectrophotometer를 이용한 OR莫斯의 투광특성

김구대[†] · 이동아 · 강현규 · 문지웅

한국과학기술연구원 세라믹스부

(1993. 12. 2. 접수)

A Study on the Characteristics of ORMOSIL as a Dye Host by Measurement of UV/VIS Spectrophotometer

Goo-Dae Kim[†], Dong-A Lee, Hyun-Gyu Kang, Ji-Woong Moon

Ceramic Division, Korea Institute of Science and Technology, 136-791, Seoul, Korea

(Received Dec. 2, 1993)

요약 : 졸-겔법에 의해 dye host로 사용될 수 있는 무기 / 유기 복합체(ORMOSIL)를 제조하였으며, 이 복합체가 dye host로 적합한 조건을 갖췄음을 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 90% 정도의 투광성을 얻음으로써 알 수 있었다. 이 투광성은 졸-겔 공정 중 촉매로 쓰이는 염산의 양이 적고 묵힐시간이 짧을수록 커짐을 알 수 있었다. 또한 이렇게 제조된 Host에 Rhodamine 6G Perchlorate를 도핑하여 유기염료의 형광 및 투광성을 측정한 결과 겔화온도가 증가될수록 형광 강도는 증가하며 투광성은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

Abstract : Through sol-gel process, inorganic/organic composite as a dye host was made. It was observed that this composite has about 90% of transmittance by UV/VIS spectrophotometer. The transmittance is the most important requirement to decide whether the composite could apply or not as the dye host. The transmittance was increased with decreasing HCl as a catalyst, aging time, and amount of PDMS. Also, fluorescent and transmittant characteristics of Rhodamine 6G Perchlorate that was doped into OR莫斯 were measured. The fluorescent intensity was increased and the transmittance was decreased with rising gel-ling temperature.

Key words : transmittance, ORMOSIL, UV / VIS Spectrophotometer

1. 서론

졸-겔 공정을 통해 고분자 출발물질인 PDMS(Polydimethyl Silanol)와 무기 출발물질인 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)를 결합시키는 두 물질의 조성에 따라 균일하고 투명한 복합체를 얻을 수 있었다.^{1,2} 이 투명한 특성을 광학적으로 응용한 것이 레이저염료

의 host 물질이다. 습식화학 과정이 저온에서 진행되므로 열적으로 민감한 유기염료 분자를 화학적으로 망목에 쉽게 결합시킬 수 있으며 플라스틱과 같은 고분자물질과는 달리 광학적 안정성을 갖는다는 장점이 있다. 졸-겔법에 의해 제조된 유기염료의 host 물질은 염료분자를 겔 cage에 가두게 되기 때문에 염료의 자유도를 없게 하여 분자간의 충돌확률을 감소시킴으로써

염료분자의 응거짐을 피할 수 있다. 그리고 염료분자가 고립되므로 광학과정 중에서 발생된 불순물분자가 염료에 영향을 미치지 못하게 한다.^{3,4} 또한 많은 플라스틱이 자외선 영역에서 흡수를 일으켜 Rayleigh scattering이 발생되지만 콜-겔 공정에 의한 유리는 가시선 영역 이상까지도 이 광학적 장애를 피할 수 있다. 본 실험에서 제조된 겔에 유기염료를 도핑하는 데는 mass-dyeing과 infiltration의 두 가지 방법이 필수적이다. Mass-dyeing법은 복합체 제조 과정 중 용액상의 콜에 유기염료 분자를 혼합하여 유기염료 분자를 겔에 균일하게 분산시키는 방법이다. 그리고 infiltration법은 겔 제조 후 그 기공 내의 용매를 제거한 후 매개 용액을 통해 겔의 기공대로 밀어 넣는 방법이다. 이 경우는 기공벽 표면을 따라 흡수가 된다. 두번째 방법은 매개 용액의 선택이 중요하고 그 용액의 제거 과정이 포함되어 복잡하므로 본 연구에서는 첫번째 방법인 mass-dyeing법을 선택하였다. 이 첫번째 방법은 콜 용액 자체에 유기염료가 용해되기만 하면 가능하기 때문이다. 본 연구에서는 열적으로 안정하고 유사한 구조(-Si-O-Si-)를 가진 TEOS와 PDMS를 90/10(T/P)의 비로 채택하여 H₂O와 HCl량의 변화가 이 복합체의 구조에 미치는 영향을 UV/VIS Spectrophotometer, SEM을 이용하여 연구하였다. TEOS/PDMS의 비가 90/10인 경우가 복합체의 투과율이 좋아서 유기염료의 host로 적당함을 알 수 있었다.^{5,6}

2. 실험

2.1. 시편 제조

복합체의 무기성분에 해당하는 물질은 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)로서 시약급을 사용하였고, 유기성분에 해당하는 물질은 PDMS(Polydimethyl Silanol)를 채택하였다. 이 TEOS와 PDMS를 용매로 사용되는 2-Propyl alcohol과 THF(Tetrahydrofuran)와 혼합하면서 80℃로 유지되는 환류장치에서 혼합시킨다. 균일한 혼합상태가 되도록 일정 시간 동안 혼합한 후, 가수분해 반응을 일으키는 H₂O 3 mole에 촉매인 HCl 0.48~1.20 mole이 혼합된 용액을 환류장치에 있는 플라스크에 첨가하여 30분 동안 반응시킨 후 이 용액을 상온까지 냉각시켜 실린더 형태를 가진 용기에 넣고 겔화가 일어나는 동안 상온에 방치하였다. 그 후

겔화된 시편을 서서히 전조되도록 비이커에 방치하였다. 묵힘 시간은 겔화 이후에 얼마나 밀폐용기에서 유지하였는가를 기준으로 하였다. 이렇게 전조된 원통형의 복합체 특성을 SEM 및 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 관찰하였다. 또한 일반적으로 레이저염료 물질로 많이 사용되는 Rhodamine 6G Perchlorate를 콜의 제조에 사용된 용매를 기준으로 6.0×10⁻⁴ M, 3.0×10⁻⁴ M, 6.0×10⁻⁵ M 농도 첨가하여 UV/VIS Spectrophotometer로 투과율 및 형광을 측정해 보았다.

2.2. 측정기구 및 분석조건

복합체의 투명성 측정을 위해서 UV/VIS Spectrophotometer(Hewlett Packard, 8451-A)를 사용하여 촉매인 염산의 양과 묵힘 시간을 변화한 시편에 대해 200mm~800mm 영역에서 측정하였다. 이 투명한 시편의 미세구조의 관찰에는 SEM(AKASHI, DS-130)을 사용하여 각각을 ×20000에서 관찰하였다. 또한 레이저염료로 많이 사용되는 Phodamine 6G Perchlorate를 6.0×10⁻⁴ M, 3.0×10⁻⁴ M, 6.0×10⁻⁵ M 첨가된 재료를 UV/VIS Spectrophotometer 및 Luminescence Spectrometer(Perkin-Elmer, LS-5)를 사용하여 투과율 및 형광강도를 측정해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ORMOSIL의 투광성 관찰

복합체 합성시에 촉매인 염산의 농도를 변화하여 제조한 후 그 물질의 투광성을 측정한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. TEOS/PDMS의 비가 90/10인 경우에 있어서 염산의 첨가량이 증가될수록 투광도가 감소됨을 알 수 있다. 그리고 동일 양의 염산을 첨가한 경우에는 TEOS/PDMS의 비가 80/20(투명 가능한 범위의 T/P 조성의 선택에 의해 80/20이 채택)으로 PDMS의 비율이 증가될 때 투광도가 역시 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 PDMS가 TEOS의 망목에 결합될 때 그 망목에 확대된 구조를 형성시키기 때문에 불균일한 기공분포 등에 의해 일종의 결합구조가 되어 계의 투광도가 감소되는 것으로 생각해 볼 수 있다. 이와 유사한 결과가 묵힘 시간이 길어짐에 따라 투광도가 감소되는 현상으로서, 그 결과는 Fig. 2에 주어져 있다. 묵힘 시

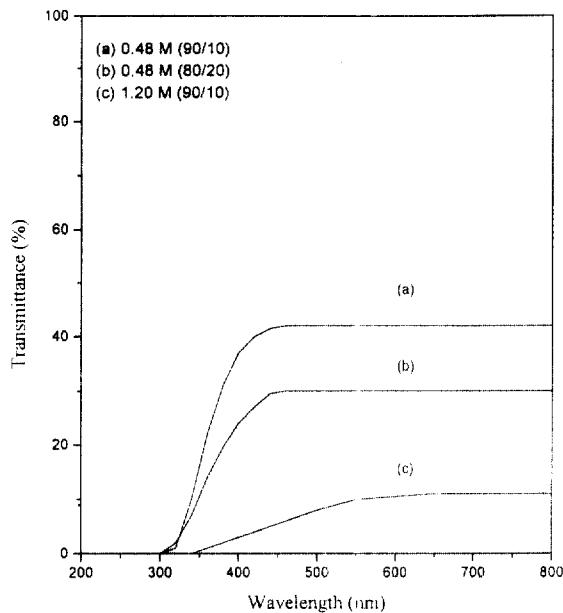


Fig. 1. Transmission spectra of ORMSIL with HCl / TEOS ratio(TEOS / PDMS = 90 / 10, 2cm thick).

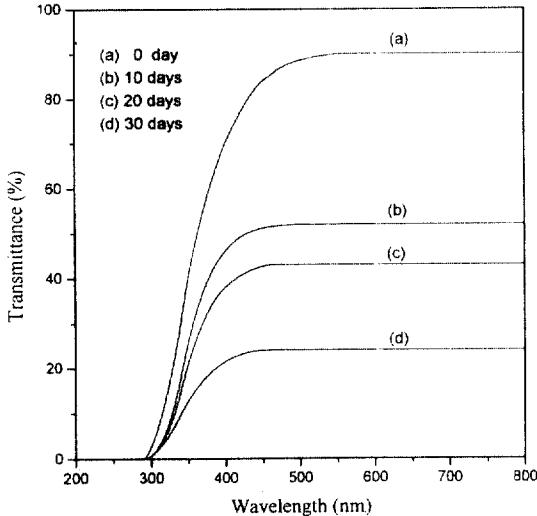


Fig. 2. Transmission spectra of ORMSIL with aging time(TEOS / PDMS = 90 / 10, HCl / TEOS = 0.48, 1cm thick).

간의 측정은 젤화 시점을 기준으로 얼마간 유지하였는가로 측정하였다. 이는 염산의 양이 증가되거나 시간

이 지남에 따라 젤의 구조가 기공을 많이 함유하게 되고 그 기공의 크기가 초기 상태에 비해 크기 때문에 빛의 파장에 더욱 근접하게 되어 기공의 구조로서의 역할이 커져 흡수되는 양이 많기 때문에 사료된다. 그림의 경우는 Fig. 1에 비해 투광도가 매우 크게 나타나 있는데, 이것은 시편의 제조시 Fig. 1에서 측정된 시편 두께의 절반으로 제조되었기 때문이다.

Fig. 3은 TEOS / PDMS의 비율이 90 / 10으로 고정된 경우에 염산의 농도를 변화하면서 유기 / 무기 복합체의 구조를 관찰한 전자현미경 결과이다. 전체적인 계는 균일한 기공 분포를 가지며 각각의 기공들은 서로 연결된 형태를 유지함을 알 수 있고 염산의 농도가 증가될수록 기공의 크기 및 기공의 양이 전체적으로 증가되고 있음을 관찰할 수 있다. 이것은 TEOS와 PDMS의 종결-(OH) 군이 가수분해 후 응축반응에 의해 결합되면서 고분자형 oligomer가 잘 형성되기 때문이다. 염산의 양이 0.48~1.20M까지 증가되는 동안 복합체 시편은 여전히 투광성을 유지하는데, 기공의 크기가 빛의 파장(가시부 파장, 400nm~800nm)보다는 작으면서 균일하게 분포되어 있기 때문으로 생각된다. Fig. 3에서 볼 수 있는 정도의 기공 크기에서 빛의 가시부 투광성의 정도는 UV / VIS Spectrophotometer 결과로 뒷받침되어야 할 것이다.

3. 2. ORMSIL Host에 도핑된 유기염료 분자의 거동

유기염료로 사용된 Rhodamine 6G Perchlorate의 농도를 용매의 양을 기준으로 하여 6.0×10^{-4} M, 3.0×10^{-4} M, 6.0×10^{-5} M으로 점차적으로 변화하면서 그 흡수특성을 관찰하였다(Fig. 4(a), (b), (c)). 염료의 농도가 낮을수록 유기염료의 중첩에 의한 복잡한 흡수 피크가 소멸됨을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 4(c)에 나타난 420nm~580nm 영역의 broad한 피크는 단량체와 이량체가 혼합되어 있음을 보여 준다. 상대적으로 자외선 영역에서 이량체 피크가 관찰됨을 Mechanzie 등⁷이 밝히고 있다. 젤의 구조가 유기염료를 완전히 서로에 대해 격리시킬 수 있다면 이 이중의 피크가 단일 피크로 발전될 것이다. 이러한 젤의 구조에 도달하기 위해서는 젤 기공의 균일한 분포에 의해 host 물질이 최대 투광성에 도달해야 하며, 그 후 유기염료를 host에 첨가하면 유기분자들이 기공내에 완전히 고립되어 이량체 형성을 어렵게 할 것으로 생각된다. 또한 흡수율

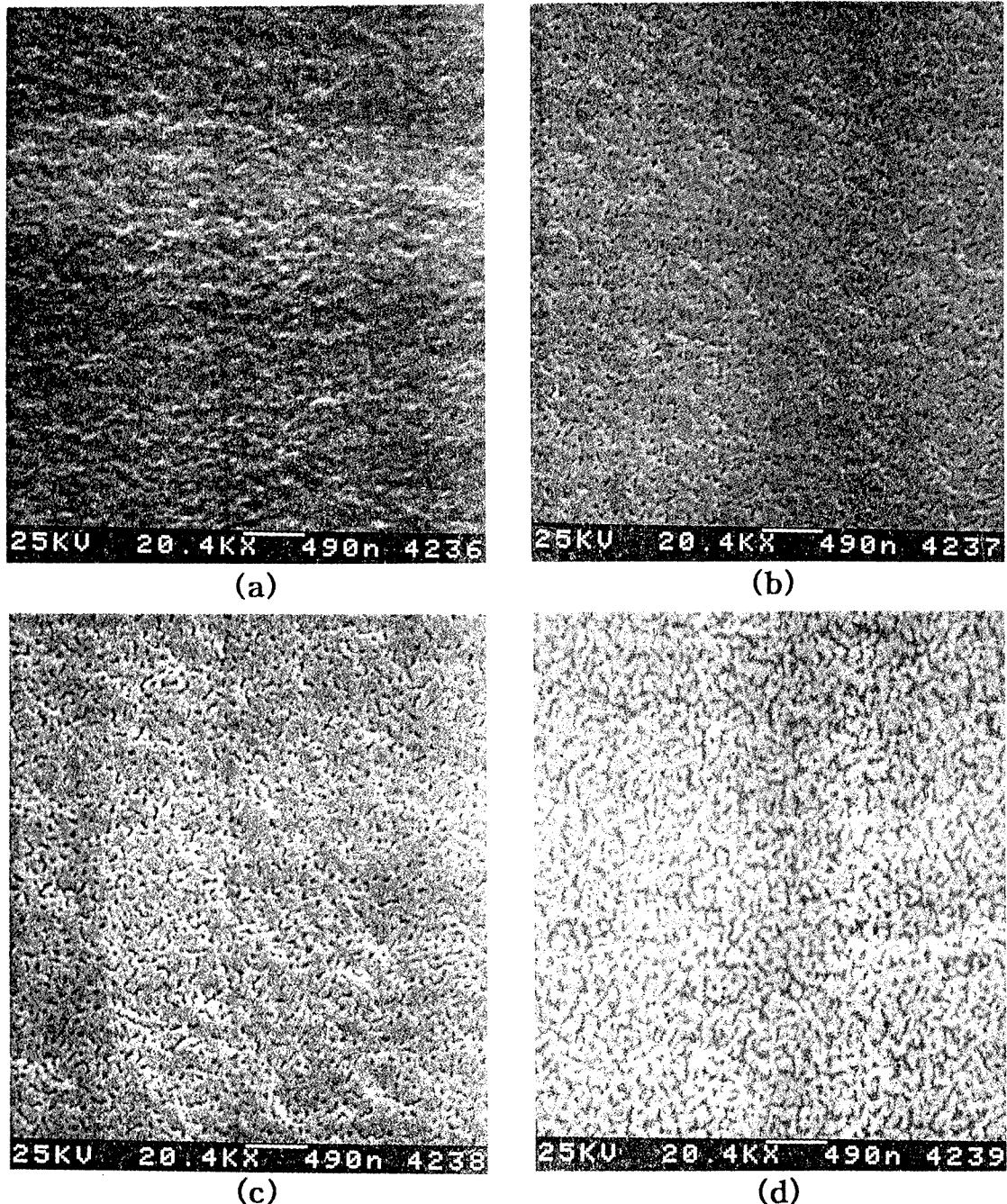


Fig. 3. SEM photographs of ORMOSIL with change of HCl/TEOS(TEOS/PDMS = 90/10).

- | | |
|----------|----------|
| (a) 0.48 | (b) 0.72 |
| (c) 0.96 | (d) 1.20 |

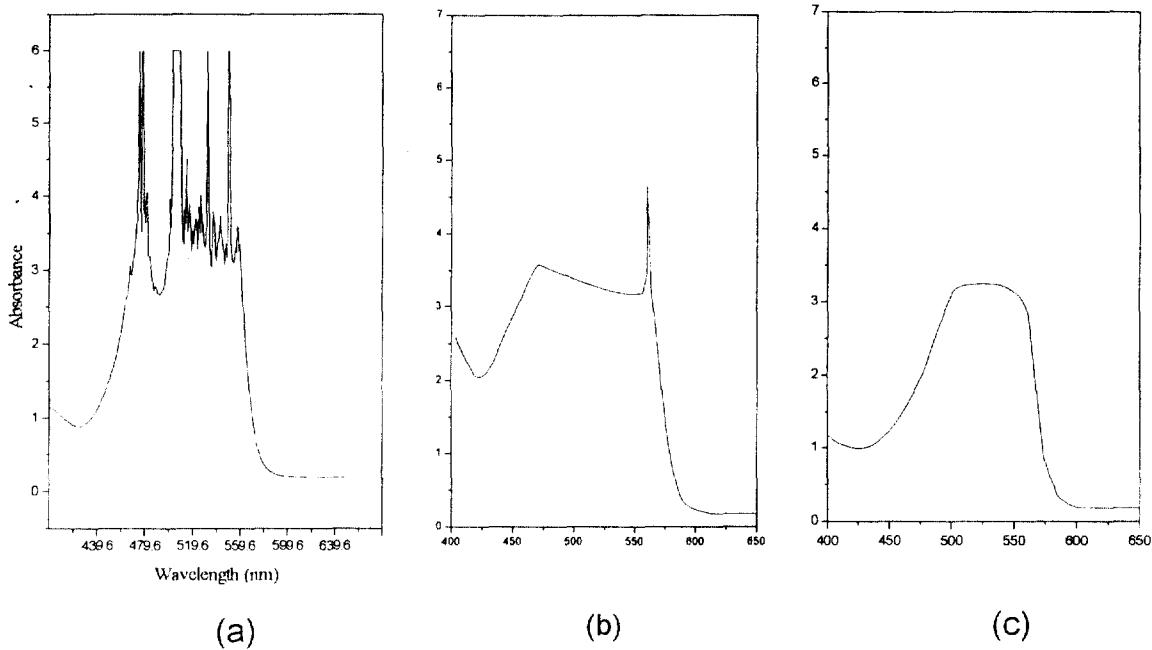


Fig. 4. Absorption spectra of Rhodamine 6G Perchlorate hosted in ORMSIL matrix with dye concentration.

- (a) 6.0×10^{-4} M
- (b) 3.0×10^{-4} M
- (c) 6.0×10^{-5} M

에 의해 이량체와 단량체를 구별하는 것이 형광에 의한 방법보다 실제적으로 더 유용한데, 그 이유는 형광의 경우에 있어서는 둘째 상태에서 바닥상태로 떨어질 때의 시간이 상온에서는 극히 짧아서 그것을 감지하기가 어렵기 때문이다. 그래서 액화온도가 상당히 낮은 매개물 등을 사용하여 그 시간을 늘리는 방법이 요구된다. 그러나 이것은 어려운 방법이기 때문에 본 연구에서는 흡수율에 의한 방법을 선택하였다. 균일하게 유기염료를 분산시키는 것이 흡수율 피크 내의 이량체 피크를 없애기 위한 가장 중요한 목표라고 생각된다. 이를 위해서는 앞서 언급된 기공분포와 더불어 유기염료의 농도를 더욱 낮추고 콜 상태에서 더욱 균일하게 혼합되도록 하여야 한다.⁸

3. 3. 유기염료의 투광성 및 형광특성

유기 레이저염료 도핑시 가장 중요한 점은 host로 쓰이는 복합체 매트릭스의 물성과 상태이다. 복합체 매트릭스에 염료를 첨가하는 경우에 있어 형광강도는

염료물질의 진동 및 회전운동의 감소에 의해 안정되게 얻어지며 본 복합체는 다른 dye host에서와 달리 균일성이 좋기 때문에 첨가되는 염료가 고농도인 경우에도 쉽게 사용할 수 있다. 액체상태나 플라스틱 재질의 host보다는 유리 재질의 host가 가지는 장점이 큰 이유는 염료를 기공 cage에 가두게 되므로 염료의 자유도를 감소시켜 안정된 형광을 얻는다는 것과 둘뜨기 및 바닥 상태화 등으로 광분해(photodecomposition)가 일부 일어나더라도 이동을 하지 못하므로 더 많은 광분해를 방지할 수 있다는 것과 일반적인 세라믹이 갖는 장점인 열안정성 등이 있다. 또한 염료분자의 고립에 의해 응집(aggregation)이 없어 고농도 염료의 첨가도 가능하다는 것이다. Fig. 5는 겔화시 유지되는 온도에 따른 투과율 결과이고, Fig. 6은 역시 이 온도에 따른 형광강도 측정 결과이다. 투과율은 콜에서 겔로 변화하는 온도에 따라 감소되는 경향이 있는데, 이는 여기된 빛이 겔화 온도 증가에 따라 염료분자에 의해 더 많이 흡수되기 때문일 것이다. 그러나 형광은 겔화

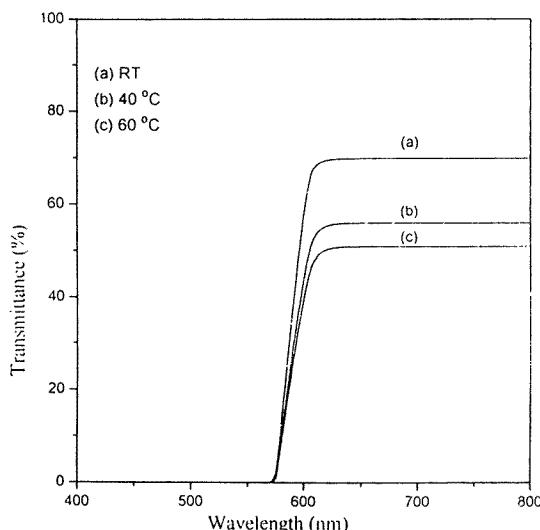


Fig. 5. Transmission spectra of Rh6G Perchlorate(0.6×10^{-3} M) hosted in ORMSIL matrix with gelling temperature.

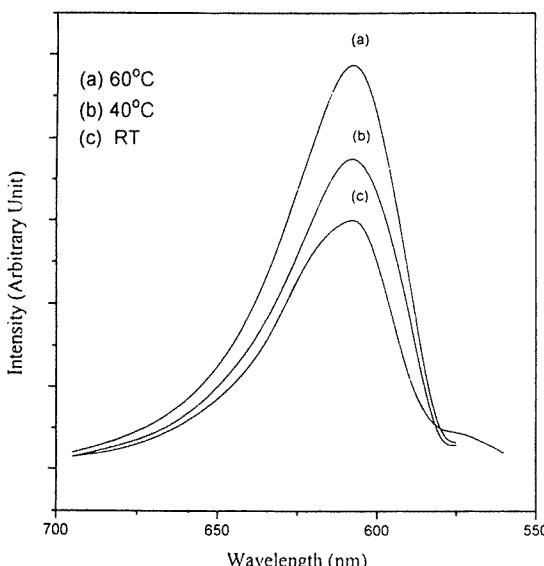


Fig. 6. Fluorescence intensity of Rh6G Perchlorate(0.6×10^{-3} M) hosted in ORMSIL matrix with gelling temperature.

온도에 따라 증가되었다. 높은 겔화 온도는 겔화를 촉진하여 염료 분자의 자유운동을 더 빨리 감소시키기

때문으로 생각된다.

4. 결 론

- 겔의 기공 크기 변화와 흡수율간에는 일치되는 경향을 보였다. 즉 기공의 크기가 커지는 조건으로 제시된 염산량 증가나 묵힘 시간의 연장은 흡수율의 저하를 일으켰다. 이것은 빛의 진행에 대해 구조적 결합으로서 작용하는 빛의 파장보다 큰 기공의 분율이 증가하였기 때문이라고 생각된다.
- 복합체 내의 구조를 전자현미경으로 관찰하여 그 구조 내의 기공이 서로 연결되어 있는 형태임을 알 수 있었다. 그리고 염산의 양이 증가될 때와 묵힘 시간이 길어지는 경우에 겔구조 내의 기공 크기가 커짐을 관찰할 수 있었다.
- UV / VIS Spectrophotometer를 이용한 투과율 측정으로부터 콜-겔 공정에 의해 제조된 복합체가 레이저염료의 host로서 적당한 조건을 갖추었음을 알 수 있었다.
- 유기염료의 농도가 감소될수록 단량체 / 이량체를 구분할 수 있는 흡수 피크가 뚜렷해졌으며 가시부내의 상대적으로 장파장인 영역이 잘 구분되었다.
- 겔화 온도가 증가될수록 dye host의 투광도는 멀어지고 형광강도는 증가되었다. 겔화 온도가 높으면 겔화반응 시간이 더 짧아져서 염료분자의 자유운동이 급속히 감소되기 때문이다.

5. Reference

- H. Schmidt, "Preparation, Application and Potential of ORMOCERS," pp. 432~469 in Sol-Gel Science and Technology, ED. by M. A. Agerter, M. Jafelicci jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto, World Scientific Publishing Co., N. J. 1989.
- H. Schmidt, "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials," *J. Non-Crystalline Solids*, 681~691(1985).
- D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, "The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Change and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G," *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956~5959(1984).
- E. T. Knobbe, B. Dunn, P. D. Fuqua, and Funito Nishida, "Laser Behavior and Photostability Char-

- acteristics of Organic Dye Doped Silicate Gel Materials," *Appl. Opt.*, **29**(18), 2729~2733(1990).
5. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr., Shaun Wilson, "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION" pp. 371~384, Lee E. Fitzpatrick, Manning Publication Co., U.S.A., 1992.
6. Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers, Ed. N. S. Allen, J. F. McKellar, Applied Science Publishers LTD., Long 22~28(1980).
7. Hsin-Tah Lin, E. Bescher, J. D. Mackenzie, Hongxing Dai, O. M. Stafsudd, "Preparation and Properties of Laser Dye-ORNOSIL Composite," *J. Mat. Sci.*, **27**, 5523~5528(1992).
8. Dong-A Lee, Goo-Dae Kim, Hyun-Min Kim, "A Study on the bonding Characteristics of Inorganic/Organic Composite by Measurement of the Glass Transition Temperature(T_g)," *J. Kor. Soc. Ana. Sci.*, **5**(3), 309~317(1992).