

# Layer-by-layer 자가 집합 적층에 의한 색소 박막의 제조 및 전기 광학적 특성에 관한 연구

신창준<sup>1</sup> · 최명식<sup>1</sup> · 손영아<sup>2</sup> · 김성훈<sup>1</sup>

<sup>1</sup>경북대학교 섬유시스템 공학과, <sup>2</sup>충남대학교 응용바이오화학공학과

## 1. 서 론

Layer-by-layer self-assembly 다층 박막 제조기술은 저비용, 환경 친화적이며 상온 및 상압에서 다층 유기 박막을 제조 할 수 있을 뿐만 아니라 기질의 모양에 관계없이 박막을 형성 시킬 수 있으며 유기용액의 농도, dipping time, 이온강도, 용매, 온도에 따라서 나노단위를 가지는 박막의 제조가 가능하다. 초기에는 +전하 또는 -전하를 가진 고분자의 박막형성에 주로 이용되었으나<sup>1</sup> 최근에는 antireflective coatings<sup>2</sup>, corrosion protection<sup>3</sup>, chemical sensing and biosensing<sup>4</sup>, light emitting diode<sup>5</sup>, solar cell<sup>6</sup> 등의 다양한 분야에서 활발히 연구되어 지고 있다. Layer-by-layer self assembly 기법을 이용한 색소 박막의 연구 또한 활발히 진행 되고 있는데, azo계 색소의 광 이성화 현상을 이용하여, azo기를 포함하는 색소 박막을 제조하여 박막 내에서의 분자 배열 및 회합 상태, 색소에 따른 박막의 두께 및 광학적 성질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>7</sup>. 따라서 본 연구에서는 이런 Layer-by-layer self assembly 기법을 이용하여 광 변색성을 나타내는 spiroxazine 색소 및 -전하를 가지는 Polystyrenesulfonate(PSS)를 이용하여 다층 유기 박막을 제조하고 박막의 성장, 표면 특성 및 전기, 광학적 특성에 관해 연구하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 합성

+전하를 가지는 spiroxazine 유도체의 합성 방법을 Fig.1. 에 나타내었다. spiroxazine 3은 일반적으로 fisher's base와 1-nitroso-2,7-dihydroxynaphthalene과의 반응으로 합성 할 수 있으며 이후 OH기를 치환 시켜 +전하를 가지는 spiroxazine 6을 합성 할 수 있다.

### 2.2. 다층 박막의 제조

먼저 막 형성에 사용할 slide glass를 2% KOH수용액에 침적 시킨 후 30분간 ultrasonification을 해준다. 이때 KOH의 자동 발열이 일어나게 되며 유리 표면이 -전하로 대전된다.<sup>8</sup> 이후 Milli-Q-Water에서 5분간 세척 후 +전하를 가지는 spiroxazine 용액에 침적 시킨 후 20분간 shaking을 시켜준다. 20분이 지나면 slide glass를 꺼내

어 Milli-Q-Water에서 5분간 세척을 하고 질소 가스로 유리 표면을 건조 시킨다. 건조가 끝난 slide glass를 다시 -전하를 가지는 PSS고분자 수용액에서 같은 조건으로 20분간 shaking을 시켜주고 Milli-Q-Water로 세척후 건조 시키면 spiroxazine 과 PSS가 교대로 흡착된 1층의 막을 제조 할 수 있으며, 위와 동일한 실험 방법을 연속적으로 시행 함으로서 다층 박막에 제조가 가능하다. fig. 2에서 spiroxazine 과 PSS를 이용하여 정전기적 결합에 의한 다층 유기 박막을 형성시키는 방법을 나타내었다. 형성된 다층 박막은 UV-Vis 스펙트럼에 의해 박막 형성을 확인 하였으며 Atomic Force Microscopy(AFM)를 이용하여 박막의 표면 특성에 관하여 조사하였다.

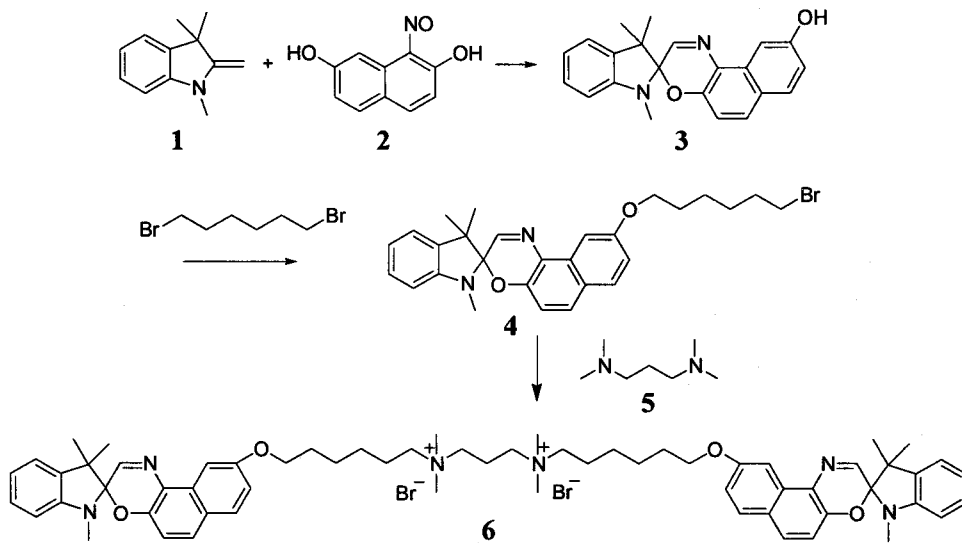


Fig. 1. Synthesis of spiroxazine 6.

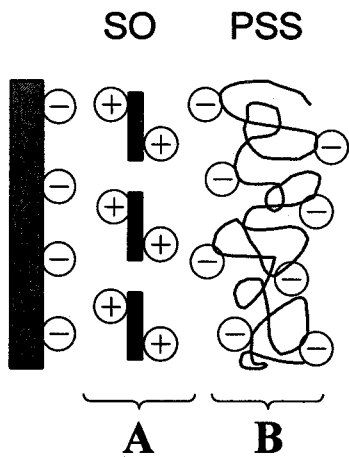
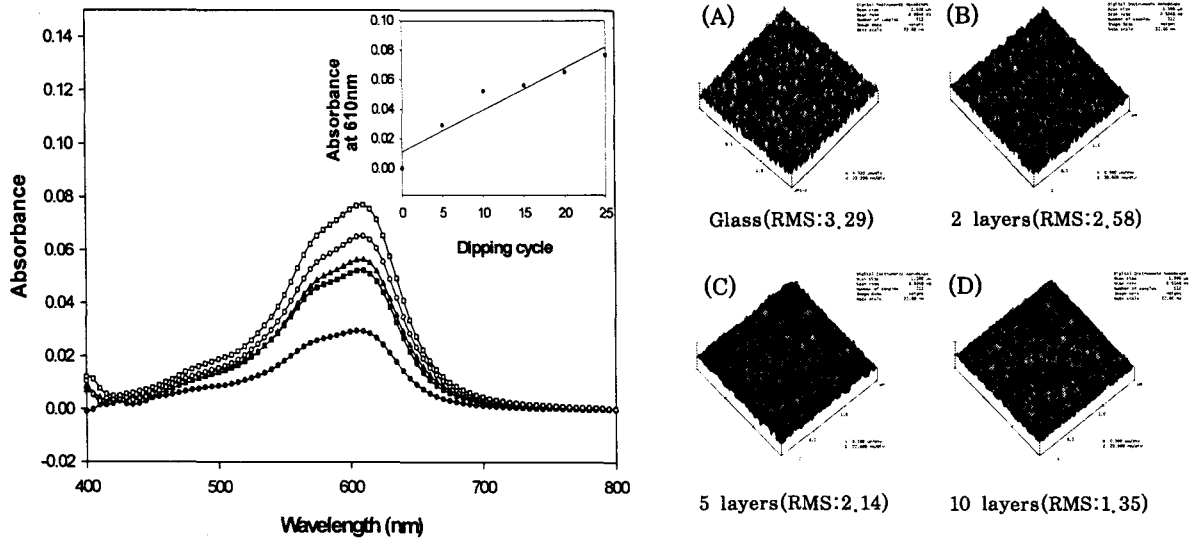


Fig. 2. Schematic view of self-assembled multilayer film composed of a cationic spiroxazine and polystyrenesulfonate.

### 3. 결과 및 고찰

제조 되어진 다층 색소 박막은 Fig 3에서와 같이 자외선 조사시 610 nm에서 최대 흡광도를 가졌으며, dipping cycle이 증가 할수록 610 nm에서의 흡광도가 연속적으로 증가 하는 것으로 보아 다층 유기 박막이 형성됨을 명확히 확인 할 수 있었다. 또한 dipping cycle이 증가함에 따라서 RMS값이 감소하는 것으로 보아 박막 표면의 거칠기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.



**Fig. 3.** UV-Vis Absorption spectra of spiroxazine 6/PSS multilayer films through a cosecutive LBL deposition on glass and Morphology of the spiroxazine 6/ PSS multilayers : (a) nude glass, (b) 2 layers, (c) 5 layers, (d) 10 layers.

### 참고문헌

1. S. K. Tripathy, J. Kumar and H. S. Nalwa. "Handbook of polyelectrolytes their application"
2. H. Hattori, Adv. Mater., 13 (2001) 51
3. T. Farhat, J. Schlenoff. Electrochem. Solid State Lett., 5 (2002) 13
4. F. Caruso, K. NiiKura, D. N. Furlong, Y. Okahata. Langmuir., 13 (1997) 3427
5. S. Gao, X. Li, C. Yang, T. Li, R. Cao. Journal of Solid State Chemistry., 179 (2006) 1407
6. S. Takenaka, Y. Maehara, H. Imai, M. Yoshikawa, S. Shiratori. Thin Solid Films., 438 (2003) 346
7. R. C. Advincula, E. Fells, M. K. Park. Chem. Mater., 13 (2001) 2870
8. J. A. He, L. Samuelson, L. Li, J. Kumar and S. K. Tripathy. J. Phys. Chem. B., 102 (1998) 7067