

아조벤젠을 함유한 장쇄 지방산 단분자 막의 광이성화 현상에 관한 연구

김무군 · 박태곤 · 박근호*

창원대학교 공과대학 전기공학과
*창원대학교 공과대학 공업공학과

A Study on the Photoisomerization of Monolayer Film of Long Chain Fatty Acids Containing Azobenzene

Kim, Moo-Goon · Park, Tae-Gone · Park, Keun-Ho*

Dept. of Electrical Engineering, Chang-Won National University
**Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University*

(Received March, 8, 1996)

ABSTRACT

The absorption spectra of synthesis of long chain fatty acid containing azobenzene start from *p*-(*p*'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid was investigated by ultraviolet spectrophotometry in chloroform solvent at the various temperature.

In addition, The pressure-area of the water-air interface was obtained and the LB film was fabricated onto a quartz slide and quartz crystal by conventional Langmuir-Blodgett(LB) method. The UV absorption spectra of Langmuir-Blodgett(LB) film on quartz slide and spectrum of monolayer formed on quartz crystal have been measured.

Long chain fatty acid containing azobenzene are induced photoisomerization by the application of u.v. and visible light irradiation alternatively the reversibility of photoisomerization was more clear difference when the number of C_n increased but, not so good at C_{14} -azo.

At the pressure-area isotherms, the value of surface pressure increment were decreased when the number of C_n increased, A surface pressure of 20mN/m was obtained as a proper one for a film deposition. The photoisomerization at LB films were induced by application of UV and visible light irradiation alternatively.

So the LB film of long chain fatty acid containing azobenzene has possibility to being applied to functional molecular devices such as photomemory and light switching.

I. 서 론

현재 산업계의 주를 이루는 무기반도체에 의한 메모리소자나 논리 연산자 등의 연구는 고집적화, 고속화, 고기능화, 고능률화 등 대단한 발전을 거듭해 왔으나 그 한계가 인식되기 시작하였다.^{1, 2)}

차세대 일렉트로닉스 산업의 일익을 담당할 가능성을 지닌 분자 일렉트로닉스의 개념은 분자 또는 분자 집합체 단위로서, 완전히 새로운 발상의 소자를 구축하는 것을 목표로 하고 있어 많은 사람으로부터 주목 받고 있다.³⁻⁷⁾

분자 일렉트로닉스 연구에서는 유기분자의 크기는 수 Å에서 수십 Å 정도이며 이러한 분자 또는 단분자층 단위의 물성은 수 μm 단위인 무기 반도체 물성과는 본질적으로 달라서 완전히 새로운 기능을 발휘할 가능성을 지니고 있다.⁸⁻⁹⁾

유기단분자막에 외부로부터 자극(열, 압력, 전계, 광 등)을 가할 경우 구성분자의 동적거동, 또는 막 내의 전하이동 등에 의해 분자막의 구조나 상태가 변화하는 것으로 생각되며, 이러한 정보를 전기적으로 검출하도록 하는 것이 분자레벨의 전자소자 실현을 위한 기본기술이 된다.

분자 일렉트로닉스 소자를 구축하는 방법으로서 수면상에 전개한 단분자막을 고체기판상에 옮기는 Langmuir-Blodgett법(LB법)이 있으며, 유력한 제막 수단인 한 가지이다.^{10, 11)}

기수계면단분자막(氣水界面單分子膜) 또는 LB법에 의해 고체기판상에 누적한 LB막의 물성을 측정하는 것은 분자 단위의 물성을 파악하는 것을 의미하고 물성연구를 통하여 분자레벨의 기능을 발견하는 것은 이후 분자 일렉트로닉스를 실현함에 있어서 대단히 중요한 의미를 갖는다.

본 연구는 전보¹²⁾에 이어 용액상태에서 광이성화가 확인된 재료를 이용하여 기수계면상에서 LB막 형성 여부를 확인하기 위하여 표면압-면적 등온선을 측정하고, 표면압-면적 등온선을 보고 LB막 형성시의 조건을 결정하며 기판상에 누적한 단분자막의 광이성화 특성을 UV 흡수스펙트로미터로 측정하였다. 또한 수정진동자에 단분자막을 누적하고 광조사에 따른 진동

자의 공진주파수 변화로부터 광이성화 특성을 조사하였다.

II. 재료 및 실험방법

1. 시 약

P-(P'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid의 합성과 P-(P'-dodecyloxy phenyl azo)-benzoic acid의 합성 및 아조벤젠 유도체 합성에는 Katayama Chemicals에서 제조한 ammonium sulfate 특급을 사용하였으며, 4-octyl-4'-(5-carboxyl penta-methyleneoxy) azobenzene은 Dojindo Lab. Co.에 주문하여 사용하였다. 그리고, 4-amino phenol, 4-hydroxy acetanilide, ethyl bromoacetate 및 lauryl bromide, n-dodecyl bromide는 동경화성공업에서 제조한 특급시약을, myristyl bromide, n-hexadecyl bromide, stearyl bromide는 동경화성공업에서 제조한 1급시약을 사용하였다.

또한, N-dimethylformamide는 Katayama chemicals에서 제조한 특급시약을, Junsei Chemicals Co. Ltd.에서 제조한 phenol 1급, diethyl ether 특급, San Chun Chemical Industries. Ltd.에서 제조한 sodium hydroxide 특급, Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd.에서 제조한 sodiumbicarbonate 특급, 그리고 Duk san pharmaceutical에서 제조한 sulfuric acid, ammonia water 및 acetic acid glacial은 1급을, ethanol은 James Burrough Ltd.에서 제조한 특급을 사용하였으며 그 밖에 hydrochloric acid 등의 시약은 Junsei Chemical Co. Ltd.에서 제조한 특급시약을 사용하였다.

2. 실험장치

본 연구의 실험 장치로서 직접 제작한 Kuhn형 LB막 누적장치를 사용하였으며 트래프는 Fig. 1과 같은 모양으로 면적이 가로 298mm 세로 198mm이며 트래프 안에서 배리어가 좌우로 이동하며 시료를 압축·해제할 수 있다. 배리어는 73mm×197mm이다. 배리어는 Fig. 1과 같이 DC 모터에 의해 좌우 이동 및 속도 제어가 가능하도록 하였다.

청결을 유지하기 위하여 방진상자가 사용되었으며,

900mm×600mm×600mm의 부피를 갖는 철판으로 제작했고, 실험의 원활을 기하기 위하여 전면을 4개의 분리된 철판을 이용 탈·부착이 쉽도록 했다. 또한, 앵글과 비닐을 이용 3.6m×2.7m×2.4m(가로×세로×높이)의 크린룸을 설치, 실험장치를 이 크린룸내에 두고 실험을 하였다. 방진장치는 방진용 고무+시멘트블록으로 연속 4층을 쌓아 그 위에 방진상자를 설치하여 충격으로 인한 수면진동을 최소화 하도록 하였다.

그리고, 증류장치는 Buchi사(스위스)에서 제작한 Type F-210을 사용하였으며, 유기물의 제거를 위해 Cartridge OMS Amberlite MB-8(미국)를, 합성물질의 상전이점을 알기 위해 DSC PL-700(영국)을 사용하였다. 또한 물질의 합성과 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사(일본)에서 제작한 FT-IR 1800series, H-NMR은 GEMINI 200 Varian 200M을 사용하였고, 반응생성물의 용점을 측정하기 위해서 Electrot-

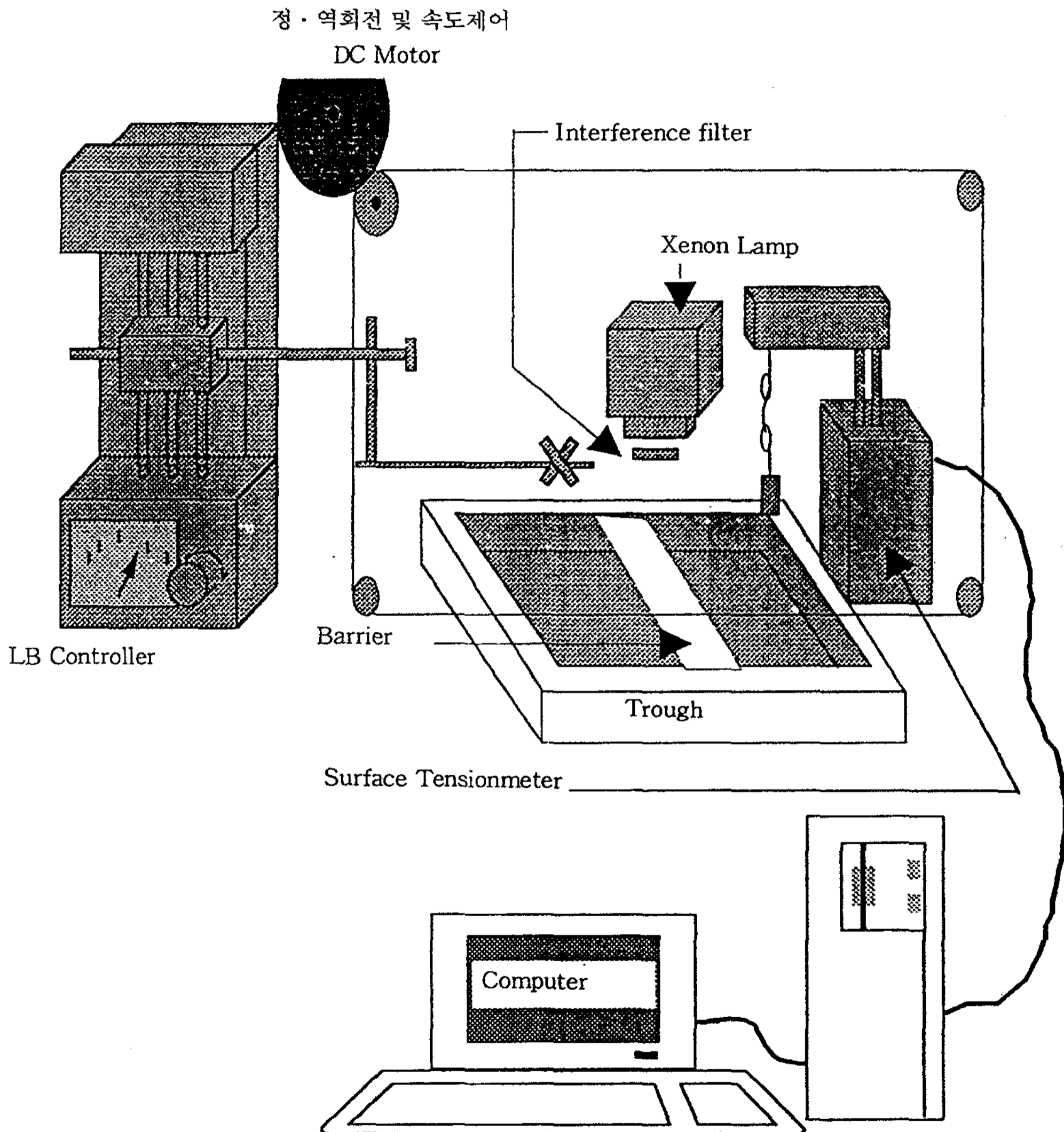


Fig. 1. 실험 장치.

hermal Eng. Ltd.(영국)에서 제작한 용점측정기 Type-9100을 사용하였다. 제작된 LB막에 Driel Co., (미국)의 500W xenon and Mercury xenon arc lamp(model 68811)와 interference 필터(Center wave-length ; 240, 320, 360, 440, 450nm)를 사용 특정파장의 광을 조사하였으며, 광이성화 특성은 Shimadzu사(일본)의 UV-VIS Spectrophotometer UV-2100을 사용하여 조사하였다.

배리어의 이동에 따라 변화는 표면압을 측정하기 위해 NIMA사(영국)의 surface tensiometers ST-9000이 사용되었으며 여기서 나오는 데이터의 기록은 286personal computer를 사용하였다. 직접 주문 제작한 SAM HEUNG(한국) LB 콘트롤러를 사용하여 LB막을 제작하였다. 수정진동자에 단분자막을 누적하여 광조사에 따른 진동자의 공진주파수는 Tektronik사(미국)의 2753P spectrum analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 실험방법

본 연구는 아조벤젠을 함유하는 용액을 LB법으로 누적하여 제작한 LB막이 광학소자로서의 사용 가능성을 제시하는 것이다. 그래서, 먼저 아조벤젠을 포함

하는 용액을 제작하여, 이 용액이 분자들이 조밀하게 누적된 LB막 상태에서도 광이성화현상을 일으킬 수 있는가 즉, 비교적 분자의 상태가 자유로운 용액상에서 미리 살펴본다. 그리고, LB막 제작시 표면압 조건을 결정하기 위해 표면압-면적 등온선을 얻고, 표면압-면적 등온선에서 얻어진 표면압의 값을 참고하여 적정조건에서 LB막을 제작하고, 여기에 특정파장의 광 조사를 하여 광이성화현상을 확인하는 순으로 실험을 진행한다.

표면압-면적 등온선은 Fig. 2와 같이 유기용매에 포함된 막분자를 주사기를 사용, 하층액인 수면 위에 적하한 후 유기용매가 충분히 증발할 수 있도록 5분 이상 기다려 D.C모터를 사용 배리어를 서서히 압축시키면서 surface tensiometers를 이용 표면압의 변화를 컴퓨터로 기록하면 표면압-면적 등온선이 얻어진다. 그리고 광조사는 LB막 상태에서 크세논 램프와 360nm 필터를 사용해서 3분간 광조사를 하고 UV-VIS Spectrophotometer(UV-2100)을 사용하여 흡수스펙트럼을 측정하고 다시 450nm 필터를 사용 3분간 광조사 후 흡수스펙트럼을 측정하였다. 재현성을 살펴보기 위하여 360nm의 필터를 사용, 다시 3분간 광조사하고 흡수스펙트럼을 측정하는 순으로 진행한

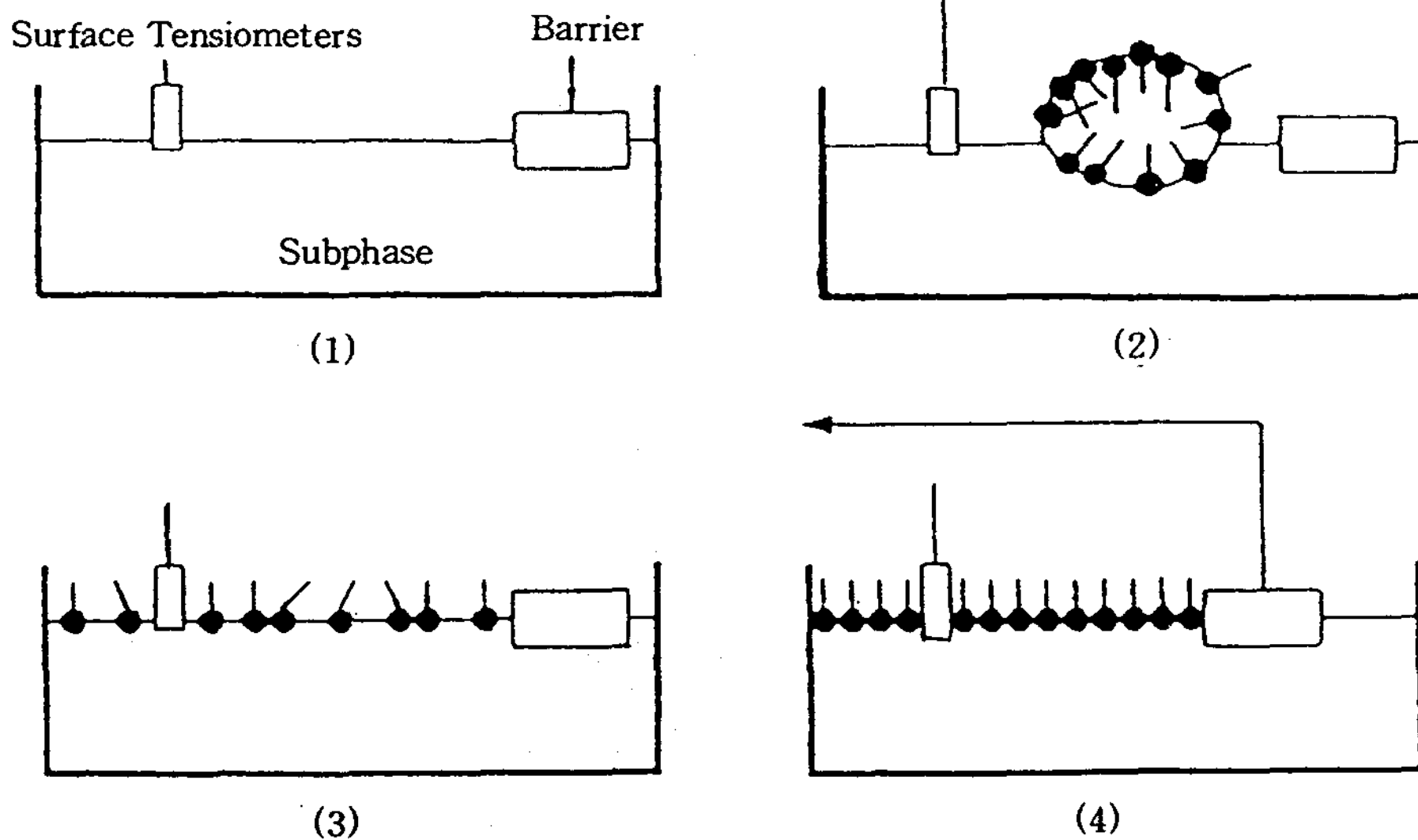


Fig. 2. 표면압-면적 등온선을 얻는 순서.

다.

한편 LB막의 제작과정은 표면압 측정시와 달리 배리어의 이동을 DC 모터에 의하지 않고 추에 의해 압축한다. 제막시 표면압은 20mN/m 정도가 되게 무게추를 이용 배리어를 압축하여 전개용액을 적하하기 전에 하강시켜 두었던 기판(30mm×10mm×1mm) 또는 석영 기판을 서서히 상승시킨다.¹³⁾ 이때 기판에 단분자막이 누적되어 단분자막의 양이 감소하므로 배리어가 전진하는 것을 볼 수 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 표면압-면적 등온선

안정된 표면압-면적 등온선 또는 LB막 제작을 위해서 시료를 전개하지 않고 배리어를 이동시켜 그 데이터를 확인하는데 Fig. 3은 수면상에 먼지 등 이물질이 없고 구축된 장치와 측정시스템이 안정되었음을 보여준다.

Fig. 4는 시료를 100 μ L 전개 5분 후 3.3cm/min의

속도로 압축하였을 때의 표면압-면적 등온선이다.

Fig. 4에서 보면 대체로 C_n의 수가 많아질수록 표면압의 증가가 완만해짐을 볼 수 있다. C₁₈은 시스상태와 트랜스상태를 공유하고 있어서 C₁₆보다 경사가 어떤 지점에서 상승하는 것으로 사료된다. 이 표면압-면적 등온선에서 각 시료의 LB막 형성에 적합한 표면압은 20mN/m로 결정하고 이 표면압에서 LB막을 제작하였다.

2. 기판상의 LB막의 광이성화현상

수면상에 전개한 단분자막을 고체기판상에 옮기는 LB법에 있어서, 원하는 표면압이 LB막이 완료될 때까지 유지되는 것이 양호한 LB막을 얻는 첩경이다.

Fig. 5는 LB막을 제작하면서 얻은 표면압 곡선이다. 단분자 초박막 제작 중에도 표면압이 20mN/m로 일정하게 유지되어 비교적 안정되고 좋은 막을 만들 수 있었다.

Fig. 6은 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene(8A5H)을 성막시켜 360nm와

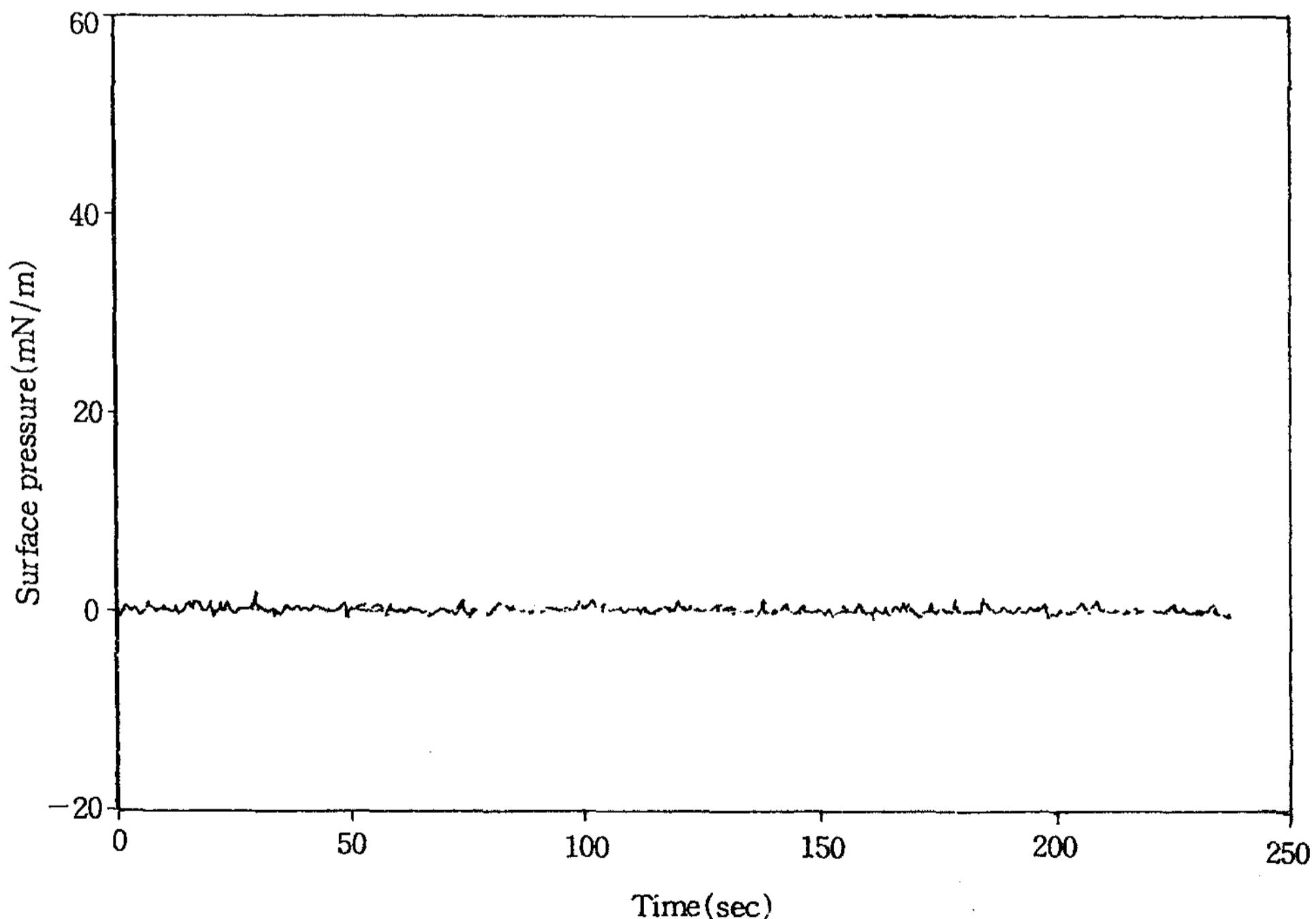


Fig. 3. 시료를 전개하지 않은 상태의 표면압-면적 등온선.

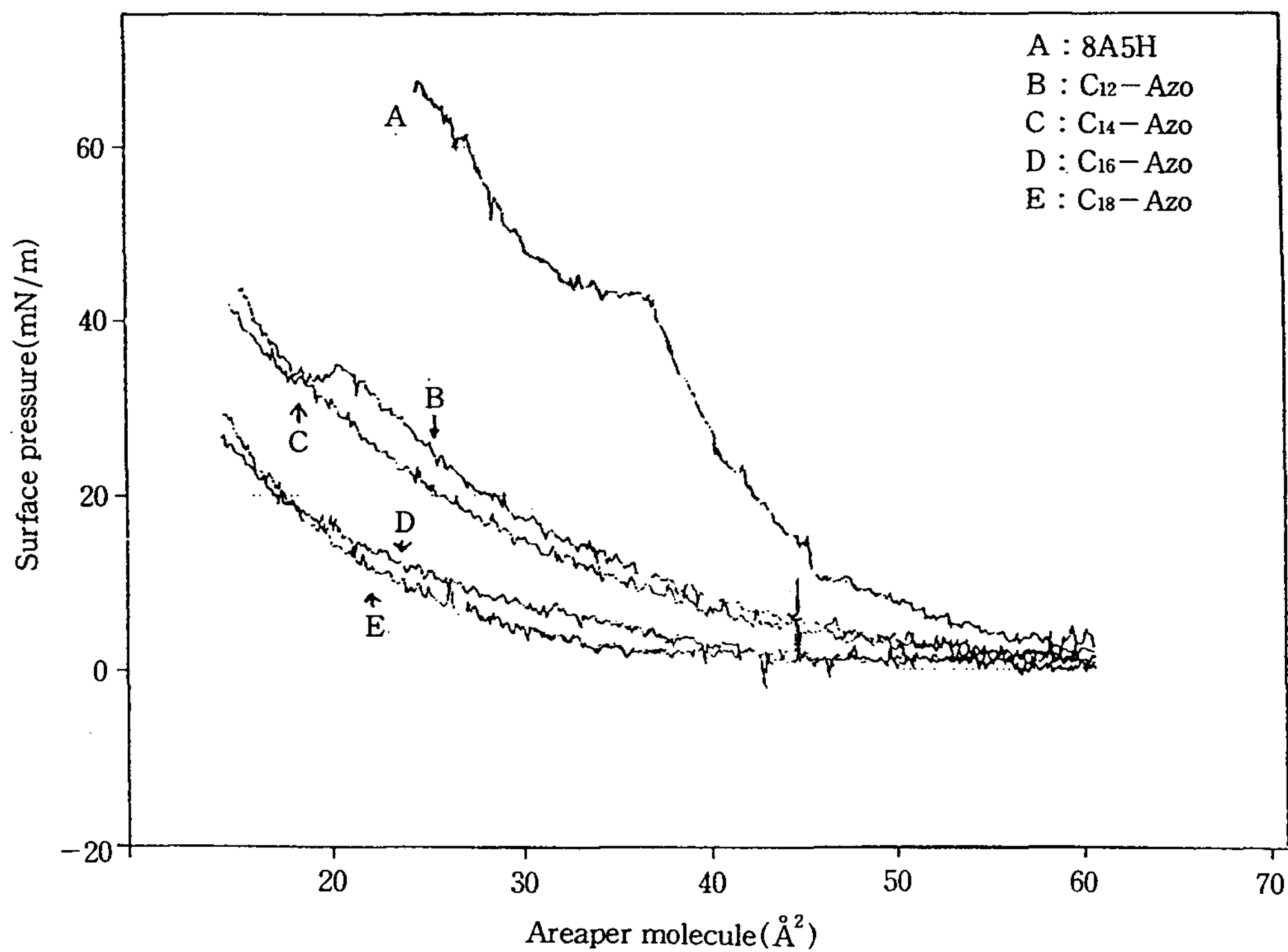


Fig. 4. 시료별 표면압-면적 등온선.
(전개량: 100 μ L, 압축속도: 3.3cm/min, 수온: 19°C, 수온: 10°C)

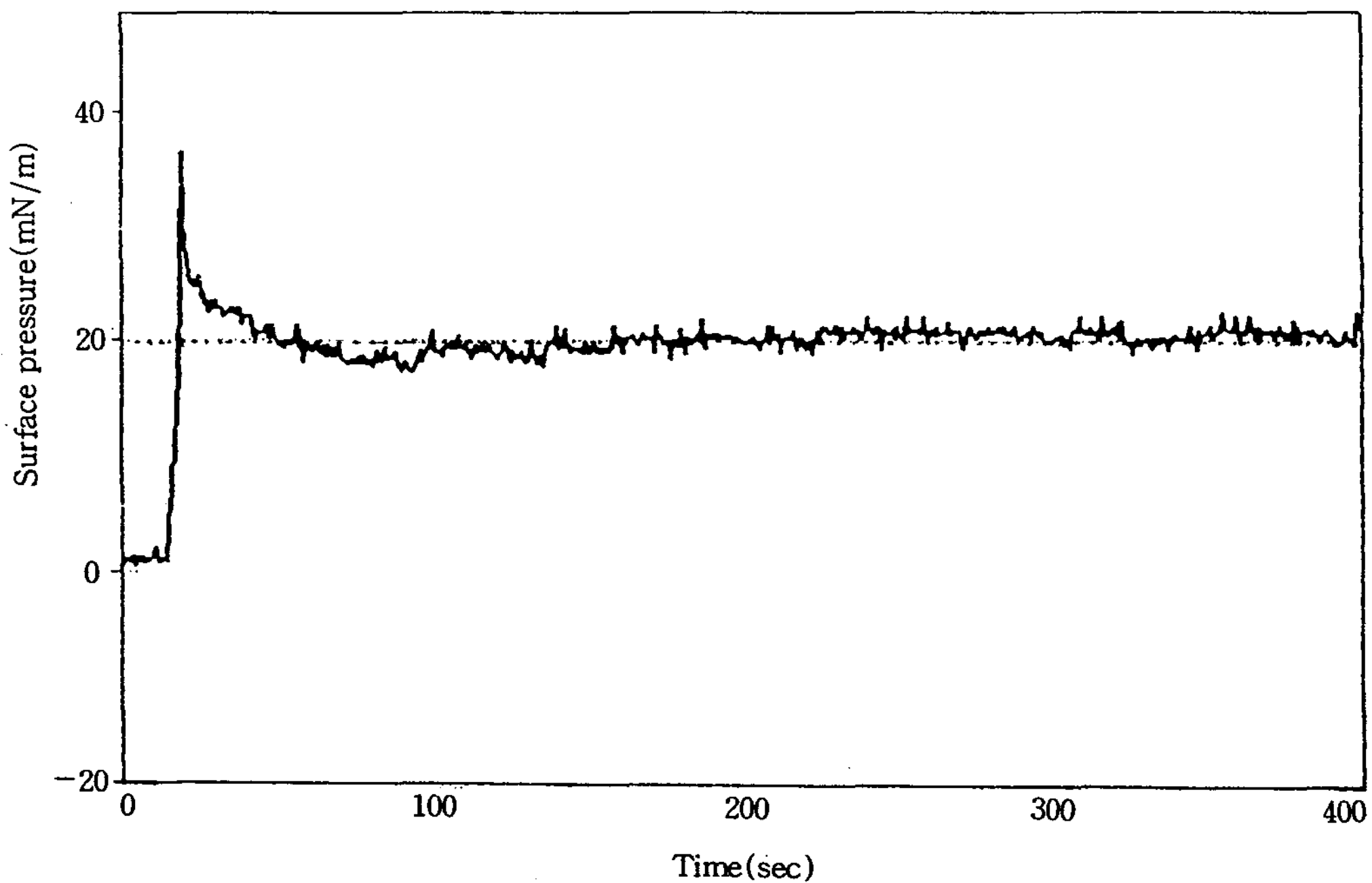


Fig. 5. 성막과정의 표면압.

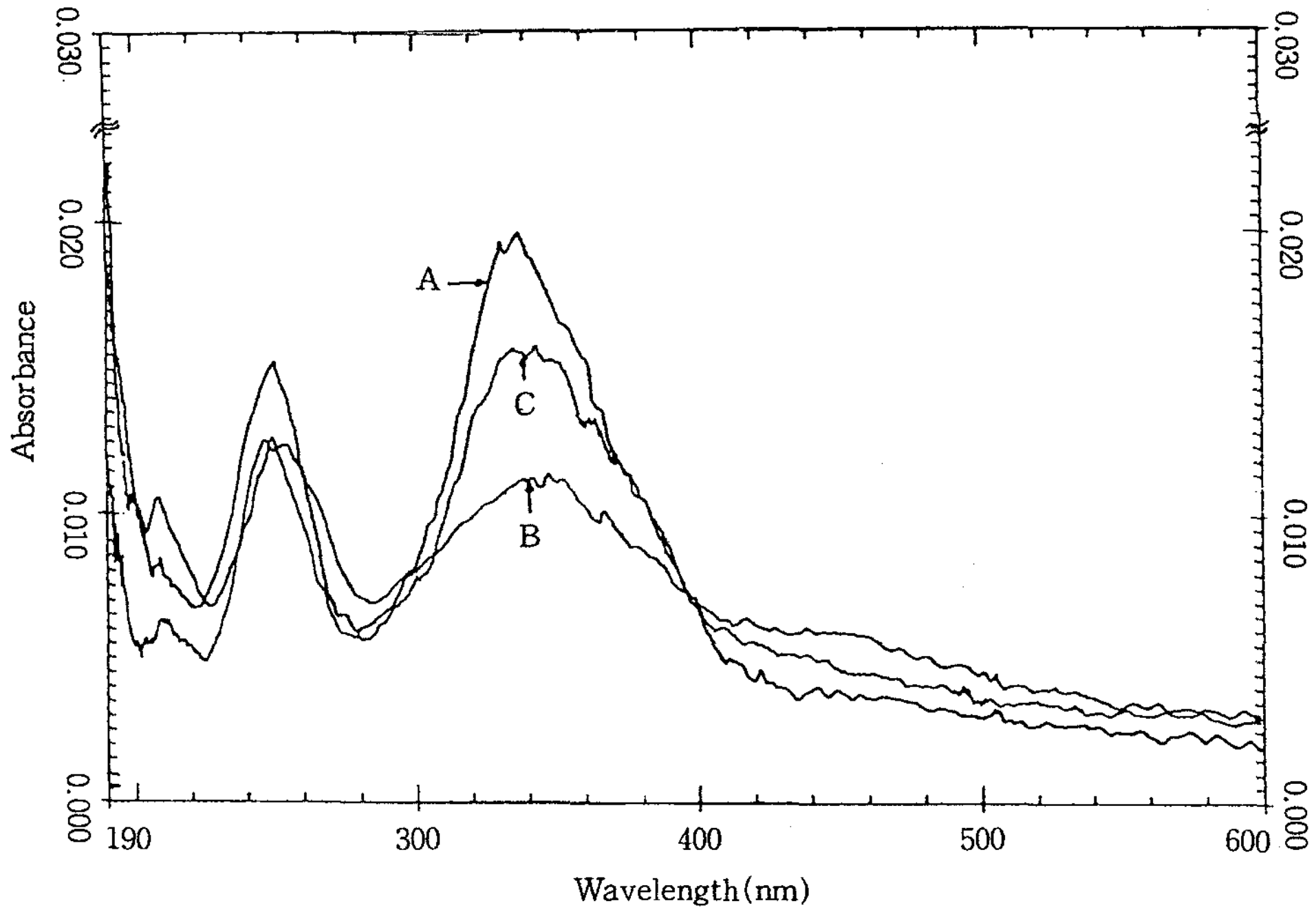


Fig. 6. 수정기판상 8A5H 단분자막(LB막)의 광이성화.
(A : 조사 전, B : 360nm, C : 450nm)

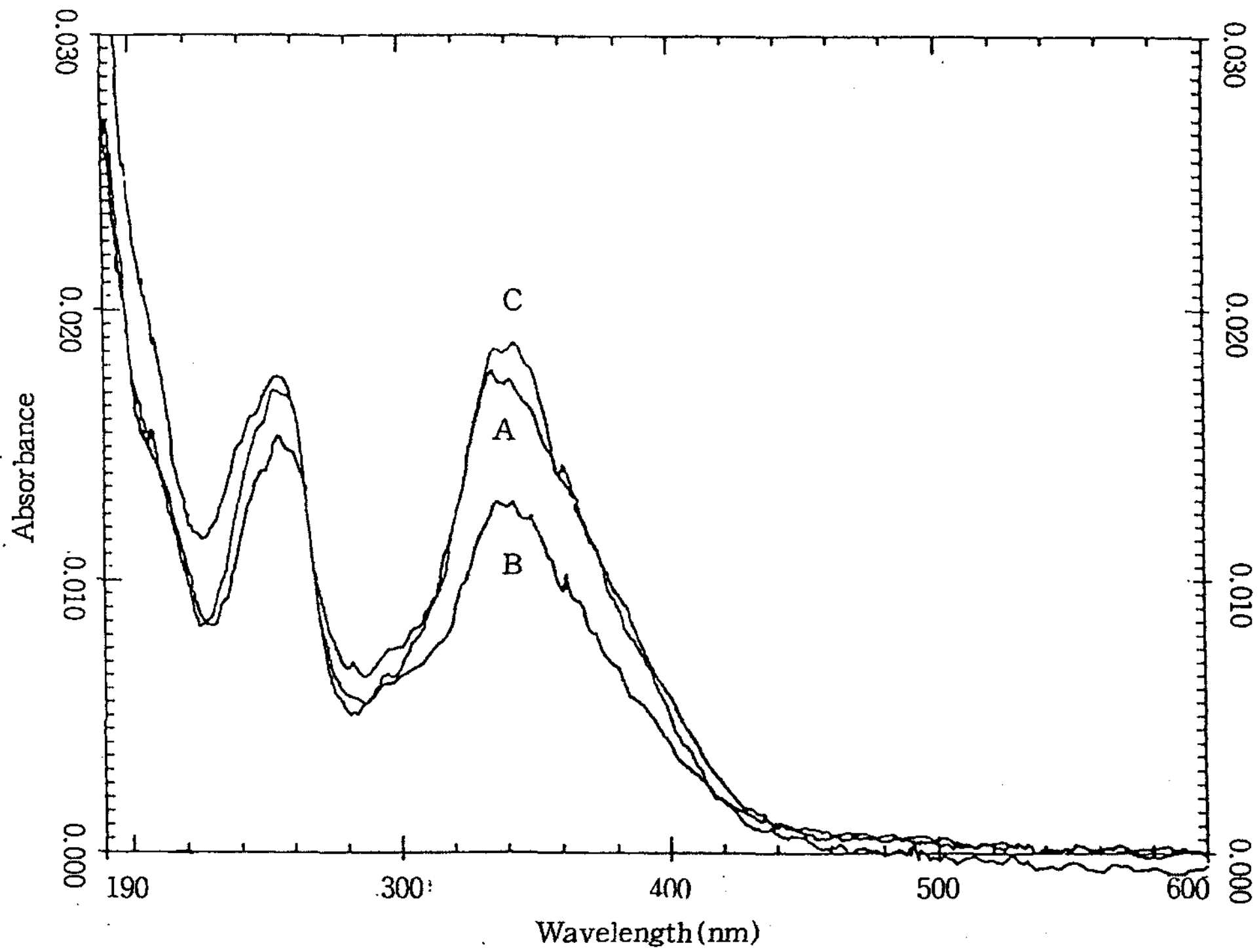


Fig. 7. 수정기판상 C16-Azo 단분자막(LB막)의 광이성화.
(A : 조사 전, B : 360nm, C : 450nm)

450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 흡수스펙트럼이다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 파장 320~360nm 정도에서 강한 피크를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 광조사를 하지 않은 (A) 상태에서 360nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사를 실시한 (B)와 비교하여 보면 340nm의 피크는 (A)의 흡수도 0.0195, (B)의 흡수도 0.011로 0.0085 정도가 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 광조사를 하지 않은 (A)에서는 나타나지 않은 450nm 부근에서의 피크가 약하게 나타난다. 또, (B)를 450nm의 필터를 사용하여 광조사한 결과가 (C)이다. (B)와 (C)를 비교하면 (C)에서는 다시 450nm의 피크가 없어지며 광조사 전의 상태인 340nm의 트랜스 상태로 전환됨을 보이고 있어 가역적인 광이성화 특성을 보이고 있다.

또한, Fig. 7은 p-(p'-hexadecyloxy phenylazo)-benzoic acid(C₁₆-Azo)를 성막시켜 흡수스펙트럼을

측정한 후 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 흡수스펙트럼이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 광조사를 하지 않은 (A) 상태에서 파장 340nm 부근에서 나타나는 강한 피크의 흡수도는 0.0175이다. 이것을 360nm 필터를 사용하여 3분간 광조사를 한(B)와 비교하면 (B)에서 나타나는 340nm 부근의 피크는 흡수도가 0.013으로서 0.0045 정도 상당히 감소한다.

그리고, 다시 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사한 결과가 (C)이다. 이 (C)의 흡수도가 0.019로서 흡수도의 변화가 약 0.006 정도 증가함을 볼 수 있다. 따라서, C₁₆-Azo 화합물은 가역적인 광이성화 현상을 보임으로서 표준상태로 되돌아가는 8A5H와 거의 유사함을 볼 수 있다.

또한, Fig. 8은 C₁₆-Azo 단분자막의 흡수스펙트럼을 측정하고 137시간 보관 후 재측정한 흡수스펙트럼이다(Fig. 8의 A곡선과 Fig. 7의 C곡선은 동일).

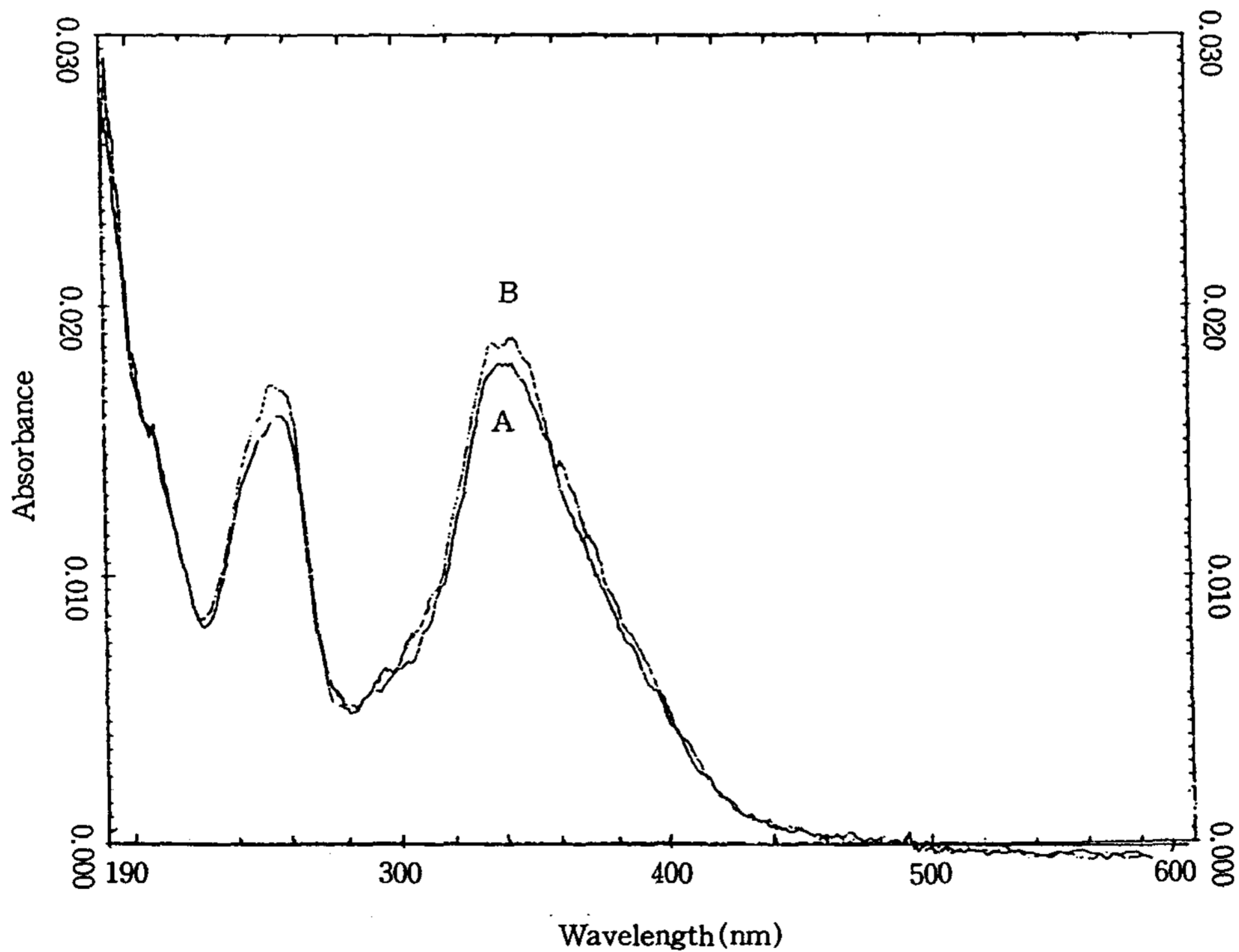


Fig. 8. 수정기판상 C₁₆-Azo 단분자막(LB막)의 광자극후의 경시변화. (A: 450nm 조사 후, B: 137시간 경과 후)

Fig. 8에서 보는 바와 같이 137시간 경과한 후의 유기 초박막의 안정성을 조사한 것으로 시간이 경과함에 따라 박막의 피크는 에너지준위가 높은 시스상태에서 낮은 트랜스상태로 구조의 전이가 일어남을 알 수 있다.

한편, C₁₂-Azo 단분자막에서는 LB막 제작 후의 흡수도가 0.018이었다. UV스펙트럼 360nm를 조사한 결과 흡수도는 0.0178이었으며, 450nm를 조사한 결과는 0.0185로서 흡수도가 약 0.0007 정도 증가함을 알 수 있었다. 그 변화는 미세하지만 트랜스상태에서 시스상태로 변화하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나, C₁₄-Azo 단분자막에서는 흡수스펙트럼의 변화가 거의 나타나지 않았다.

그리고, Fig. 9는 p-(p'-octadecyloxy phenylazo)-benzoic acid(C₁₈-Azo)를 성막시켜 흡수스펙트럼을 측정 후 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 흡수스펙트럼이다.

Fig. 9의 C₁₈-Azo 단분자막에서 보는 바와 같이 360nm 필터를 사용하여 광조사한 결과 높은 에너지 준위인 300nm 부근의 흡수도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 여기에 다시 450nm 필터를 사용하여 광조사를 시도한 결과 낮은 에너지준위인 330nm로 피크가 약간 전이되는 가역적 광이성화특성을 나타낼 수 있다.

3. 수정진동자상의 LB막의 광이성화 현상

Fig. 10은 수정진동자에 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azo-benzene(8A5H)을 성막시켜 스펙트럼을 측정하고, 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 스펙트럼이다.

Fig. 10에서 주파수 변화는 볼 수 없었으며, 단지 진폭의 변화만 관찰되었다. 수회의 반복측정에서 유사하

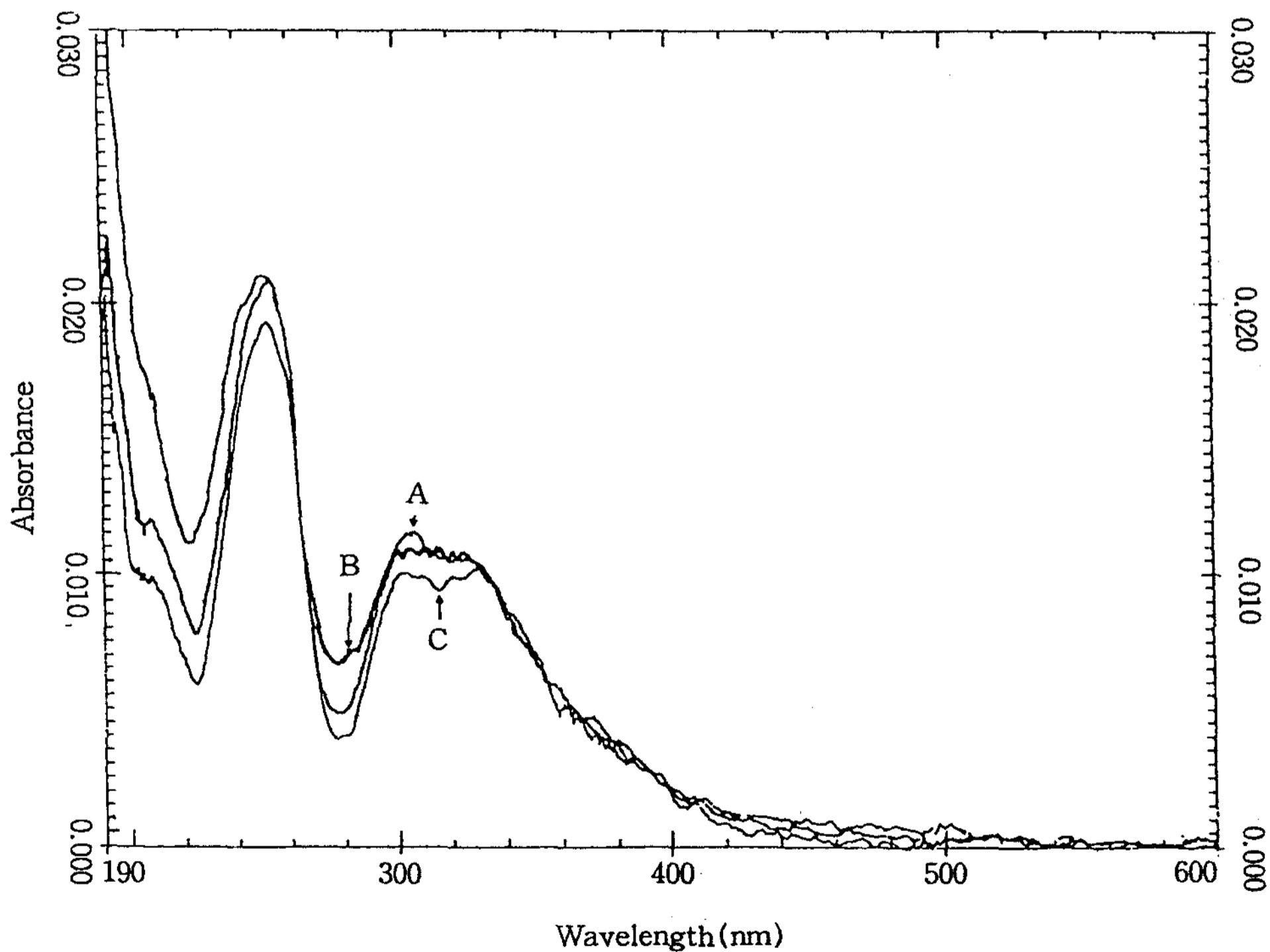


Fig. 9. 수정기판상 C₁₈-Azo 단분자막(LB막)의 광이성화. (A: 조사 전, B: 360nm, C: 450nm)

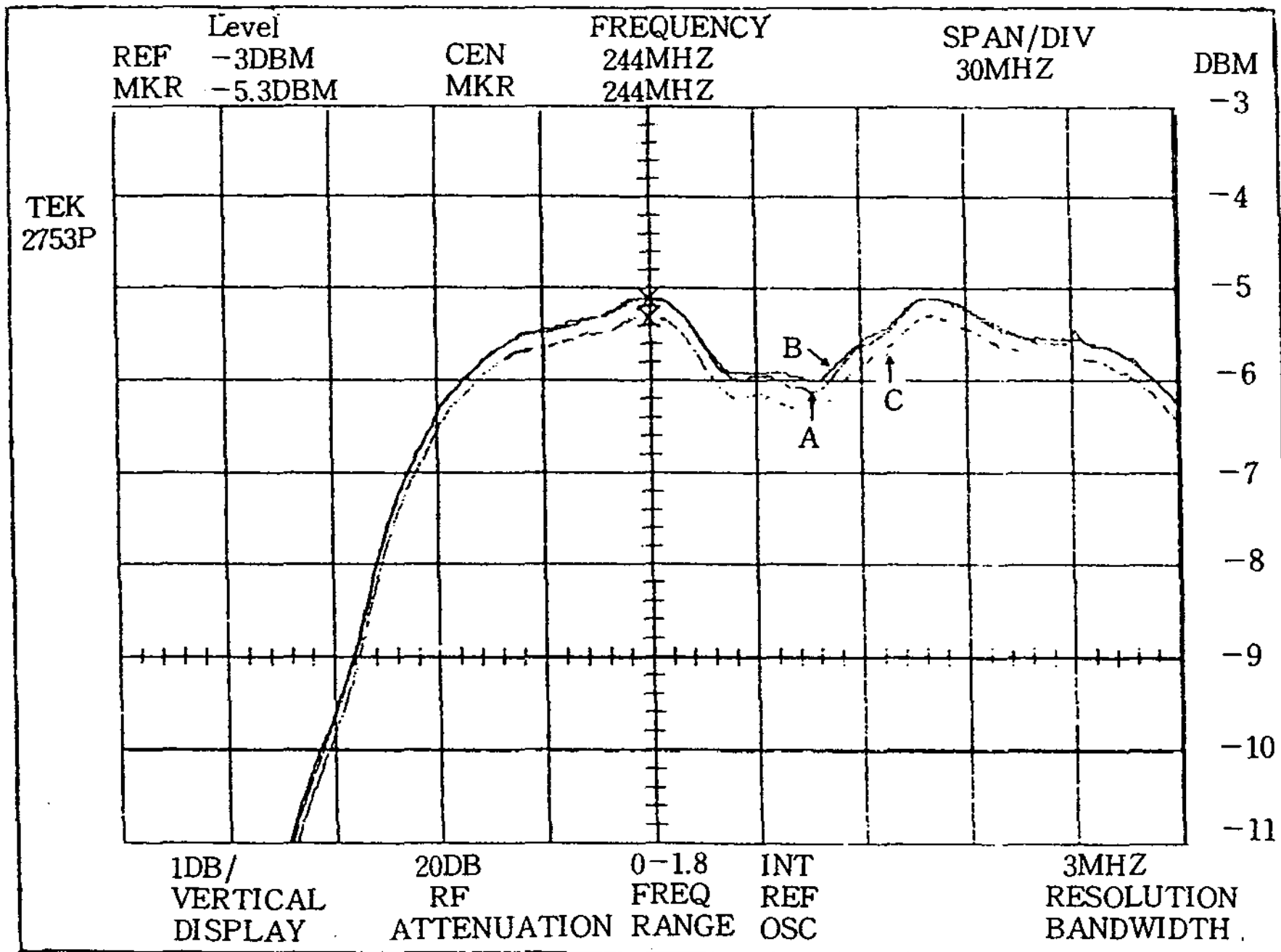


Fig. 10. 광조사에 의한 수정진동자의 주파수 특성변화 : 8A5H 단분자막의 누적.
(A : 조사 전, B : 360nm, C : 450nm)

게 변화되는 파형을 얻었다. 그래서 동일 시료로 흡수 스펙트럼을 측정한 Fig. 6에서 유추해 볼 때 B가 시스 상태이고, C가 트랜스상태로 유추되어진다. 출력신호가 A/D 변환하기 쉬운 주파수 신호 출력으로서 최근 발달한 전자회로와의 매칭이 좋고 용이하게 자동화 측정에 연결이 가능하다는 것 등이 센서로서 높은 장래성을 가지고 있다.

IV. 결 론

아조벤젠기를 갖는 화합물을 합성하여 표면압-면적 등온선, LB막상태의 광이성화 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면압-면적 등온선에서는 C_n 의 수에 비례하여 표면압 증가의 기울기가 완만하였고, 이 곡선에서 LB막 제작시의 표면압은 20mN/m로 설정하였다.
2. LB막 상태에서 광조사를 한 경우에도 광이성화 특성이 나타나는 것으로 보아 광메모리나 광스위칭 등 광학 소자로 사용할 수 있는 재료로서의 가능성이 제

시되고 있다.

3. 출력신호가 전자회로와의 매칭이 좋아 쉽게 자동화 측정에 연결이 가능하여 센서로서 높은 장래성을 가지고 있다.

문 헌

1. 岩本光正, 眞島 豊 : 應用物理, 59, 1346(1990).
2. 朴根浩, 朴泰坤 : 昌原大學校 産技研論文集, 8, 213(1994).
3. 福田清成, 杉道夫, 雀部博之 : LB膜とエレクトロニクス, p. 1, CMC, 東京都, (1986).
4. Seo. D. S., Kobayashi. S. and Nishikawa. M. : *Appl. Phys. Lett.*, 61(20), 2392(1992).
5. Iwamoto. M., Fukuda. A. and Itoh. E. : *J. Appl. Phys.*, 75(3), 1607(1994).
6. Sugimura. A., Iwamoto. M. and Zhong-can. O. Y. : *J. Am. Phys. Soc.*, 50(1), 614(1994).
7. Iwamoto. M. and Kubota. T. : *IECE Trans.*

- Electron.*, E77-C(5), 662(1994).
8. 岩本光正 : 表面科學, 31(5), 19(1993).
 9. Seo. D. S., Oh-ide. T., Matsuda. H., Isogami. T. R., Muroi. K. I., Yabe. Y. and Kobayashi. S. : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 231, 95 (1993).
 10. 米田勝實 : “新しいLB膜 製膜装置の開発”, 機能材料, 1989年 5月號.
 11. 宋京豪 : “變位電流法에 의한 水面上 單分子膜의 特性研究”, 昌原大學校, 碩士學位論文(1993).
 12. Park, K. H. and Park. T. G. : *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 12(1), 109(1995).
 13. 申煥圭 : “高分子 LB膜의 安定性 評價 및 有機 Gas 反應 特性”, 碩士學位論文, (1994).