

아조벤젠기를 갖는 장쇄지방산LB막의 광이성화 특성

° 김무군 박태곤 박근호*
° 창원대학교 전기공학과 창원대학교 공업화학과*

Properties of Photoisomerization of Organic-Ultrathin Films.

° Kim Moo-Goon Park Tae-Gone Park Keun-Ho*
° Dept. of Elec. Eng., Changwon Univ Dept. of Tech. Chem., Changwon Univ*

ABSTRACT

The absorption spectra of synthesis of azobenzene containing long chain fatty acids were investigated by UV spectrophotometer in chloroform solution.

Also, the pressure-area isotherms of the molecules on the water-air interface were obtained and the LB films were fabricated onto a quartz slides and quartz crystals by the conventional Langmuir-Blodgett(LB) method. The UV absorption spectra of Langmuir-Blodgett(LB) films on quartz slides have been measured.

From these measurements, following conclusions were obtained.

Azobenzene containing long chain fatty acids show a photoisomerization by irradiation of UV light and visible light alternatively.

At the pressure-area isotherms, the value of surface pressure increment were decreased when the number of C_n increased.

Also the LB films show a photoisomerization characteristics.

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

1. 서 론

현재 산업계의 주를 이루는 무기반도체에 의한 메모리소자나 논리 연산자등의 연구는 고집적화, 고속화, 고기능화, 고농축화 등 대단한 발전을 거듭해 왔으나 그 한계가 인식되기 시작 하였다.

차세대 일렉트로닉스 산업의 일익을 담당할 가능성을 지닌 분자 일렉트로닉스의 개념은 분자 단위 또는 분자 집합체 단위로써, 완전히 새로운 발상의 소자를 구축하는 것을 목표로 하고있어 많은 사람으로 부터 주목받고 있다.¹⁾

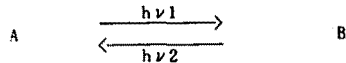
유기단분자막에 외부로부터 자극 (열, 압력, 전계, 광등)을 가할 경우 구성분자의 동적거동이나 막내의 전하이동 등에 의해 분자막의 구조나 상태가 변화하는 것으로 생각되고, 이러한 정보를 외부 출력으로서 전기적으로 검출하도록 하는 것이 분자레벨의 전자소자 실현을 위한 기본기술이 된다.

본 연구에서는 BASH를 표준물질로 하고 4가지의 아조벤젠 유도체를 소수기의 길이가 각각 C₁₂, C₁₄C₁₆, 그리고 C₁₈ 이 되도록 합성하여 용액상태에서의 광이성화 특성을 UV-IR 흡수 스펙트럼으로 측정하였다. 수면상에 전개된 각 시료의 표면

압-면적 등온선을 측정하였으며 기판위에 누적된 단분자막의 광이성화 특성을 흡수 스펙트럼으로 측정 하였다. 또한 수정 진동자에 단분자막을 누적하여 광조사에 따른 진동자의 공진 주파수의 변화로써 광이성화 특성을 측정하였다.

2. 이 론

광조사에 의해 가시영역의 흡수스펙트럼이 가역적으로 변화 하는 현상을 photochromism 이라 한다.



A구조의 분자에 그분자가 흡수하는 파장의 광(hν1)을 조사 하여 광화학 반응에 의해 B구조의 분자를 생성시킨다. 그리 하여 B구조의 분자에 흡수하는 파장의 광(hν2)를 조사하면 광화학 반응에 의해 A구조의 분자로 되돌아 온다.

그림에 보이는 것과 같이 아조계 분자에는 시스체 및 트랜스체 2가지 구조가 있다. 즉, 자외광 (파장 λ1)의 광조사에 따라 트랜스체 π-π* 천이에 기인하여, 트랜스체에서 시스체 에로 구조를 변화시킨다. 한편, 가시광 (파장 λ2)의 조사에 의해 시스체 n-π* 천이에 기인하여 시스체로 부터 트랜스체 에로 그 구조가 변화된다. 양자간은 가역적인 것으로 자외 광, 가시광의 상호조사에 따라 분자의 구조를 선택할 수가 있다.^{2,3)}

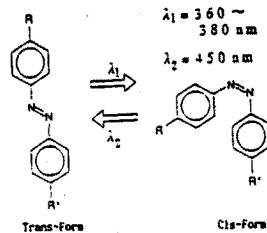


그림 1 시스-트랜스 광이성화 반응

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에 사용한 시약은 4-octyl-4'-(5-carboxyl penta methyleneoxy) azobenzene은 Dojindo Lab. Co.에 주문제작하여 표준물질로 사용 하였다. 그리고 4가지의 아조벤젠유도체를 소수기의 길이가 각각 C₁₂, C₁₄C₁₆, 그리고 C₁₈ 이 되도록 합성하여 모두 다섯가지의 시료를 사용하였다.

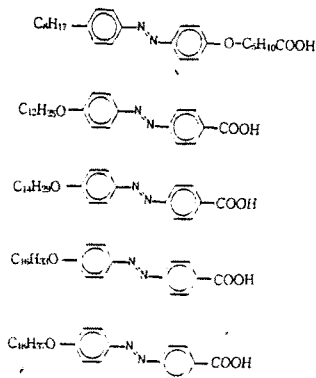


그림 2 실험에 사용된 시료들의 분자 구조

3.2 실험장치 및 방법

본 연구의 실험 장치로서 직접 제작한 Kuhn type LB막 장치를 사용하였다. barrier는 DC motor에 의해 좌우 이동 및 속도 제어가 가능하도록 하였다. Barrier의 이동에 따라 변화하는 표면압을 측정하기 위해 표면압계 NIMA(England)의 Surface Tensiometers ST-9000이 사용되었으며 여기서 나오는 data의 기록은 personal computer를 사용하였다.

중류장치는 Buchi사의(Switzerland) Type F-210, 유기물의 제거를 위해 Cartridge OMS Amberlite MB-8(USA)를, 합성물질의 상전이점을 알기위해 DSC PL-700(England)을 사용 하였다. 또 본 연구에서 물질의 합성과 분석에 사용한 기기는, FT-IR 1800 series, ¹H NMR은 model GEMINI 200 Varian 200M을 사용하였고, 반응생성물의 melting point 측정은 영국의 Electrothermal Eng. Ltd.의 용점측정기 Type-9100을 사용하였다. 막제작을 위해 주문제작한 SAM HELUNG(국산) LB Controller를 사용하였다. 용액막 제작된 LB막에 Driel co.,(USA)의 500W xenon and Mercury xenon arc lamp (model 68811)와 interference filter(Center waver-length: 240, 320, 360, 400, 450nm)를 사용 특정 파장의 광을 조사하였으며 광이성화 특성을 조사하기 위해 Shimadzu사(일본)의 UV-VIS Spectrophotometer UV-2100이 사용되었다. 수정진동자에 단분자막을 누적하여 광조사에 따른 진동자의 공진주파수를 측정하기 위하여 Tektronik(U. S. A)의 2753P spectrum analyzer를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

본연구에서 5가지의 시료를 사용 실험하였으나 지면의 제약으로 결과는 2가지만 나타내기로 한다.

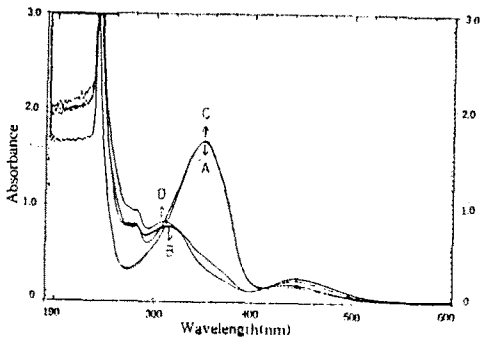


그림3 8A5H의 광조사시 흡수스펙트럼(용액상태)
(A)No irradiation (B)360nm (C)450nm (D) 360nm

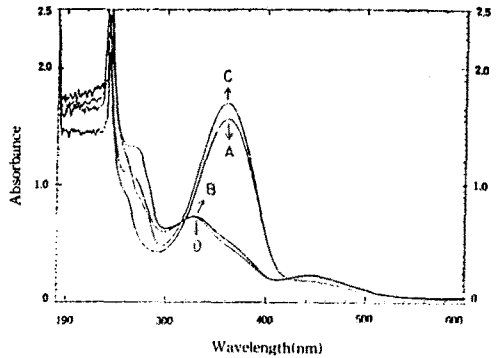


그림4 C₁₆-Azo의 광조사시 흡수스펙트럼(용액)
(A)No irradiation (B)360nm (C)450nm (D) 360nm

그림3은용액상태에서 8A5H의 광이성화 현상을 살펴보기 위하여 360nm필터를 사용하여 3분간 광조사를 하였던 아조화합물에 다시 450nm필터를 사용하여 3분간 광조사를하고, 다시 반복하여 광조사를 한 결과, 처음 360nm 광조사 후 360nm 부근에 있던 강한 peak가 310nm부근으로 에너지 준위가 전이되면서, absorbance가 감소 하였지만, 450nm 에서의 peak는 오히려 증가함을 볼 수있다. 다시 450nm필터를 사용하여, 광조사를 한 결과 360nm 부근의 강한 peak 와 함께 absorbance는 1.65 로서, 360nm필터를 사용하여 광조사를 시도하였던 것과 비교하면, absorbance는 약 0.02정도의 차가 있고, 450nm 부근에서의 peak는 약 0.1정도의 차이는 있지만, trans-cis로 변화하는 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 전체적으로 C₆의 수가 많아질수록 재현성이 더 좋아짐을 알 수 있었다.

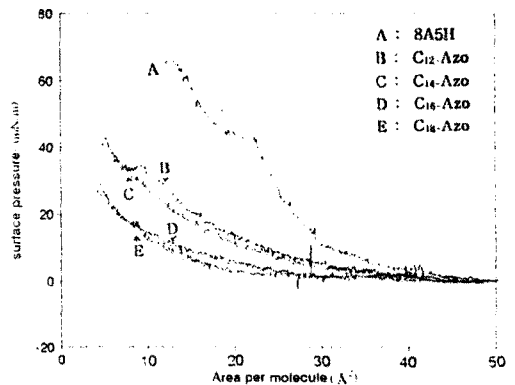


그림5 시료별 표면압 면적 등온선
(전개량100 μ l, 압축속도 3.30m/min 수온10 $^{\circ}$ C 실온19 $^{\circ}$ C)

그림에서 보면 대체로 C₆의 수가 많아질수록 표면압의 증가가 완만 해짐을 볼수 있다 C₁₂은 Cis와 Trans form을 공유하고 있어서 C₁₆보다 경사가 어떤지점에서 상승하는것으로 사료된다.

이 표면압-면적 등온선에서 각시료의 LB막 형성에 적합한 표면압은 20mN/m로 결정하고 이 표면압에서 LB막을 제작 하였다.

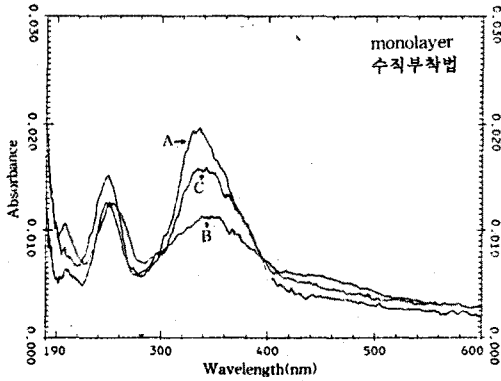


그림 6 8A5H의 흡수스펙트럼 변화(LB막)

A : a virgin film as deposited, B : after UV irradiation for 3 minutes, C : after visible light irradiation for 3 minutes.

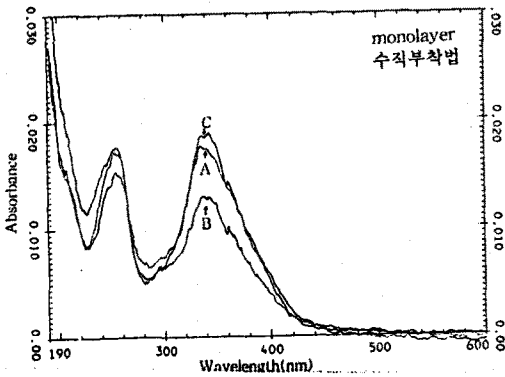


그림 7 C₁₈-Azo의 흡수스펙트럼 변화(LB막).

A : a virgin film as deposited, B : after UV irradiation for 3 minutes, C : after visible light irradiation for 3 minutes.

그림 6에서는 wave length 320-360nm 정도에서 강한 peak를 나타내고 있음을 알 수 있으며 360nm의 필터를 사용하여 광조사를 실시 하면 Peak가 A에서 B로 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 광조사를 하지 않은 A에서는 나타 내지 않은 450nm 부근에서의 peak가 약하게 나타난다. 또 B를 450nm의 필터를 사용하여 광조사한 결과가 C이다. B와 C를 비교하면 C에서는 다시 450nm의 peak가 없어지며 광조사 전의 상태 즉 낮은 에너지 준위인 340nm의 trans type으로 전환됨을 보이고 있어 가역적인 광이성화 특성을 보이고 있다.

그림 7에서는 광조사를 하지 않은 A상태에서 wave-length 340nm 부근에서 나타나는 강한 peak는 360nm filter를 사용하여 광조사를 한 B와 비교하면 B의 340nm의 peak는 상당히 감소한다. 450nm를 조사한 결과가 (C)로 absorbance 변화가 약 0.006정도 증가 하는 광이성화 현상을 보이므로서 표준 상태로 되돌아가는 8A5H와 거의 유사함을 볼 수 있다.

그림 8은 수정진동자에 8A5H분자를 성막시켜 스펙트럼을 측정하고, 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간씩 광조사하여 얻은 스펙트럼이다.

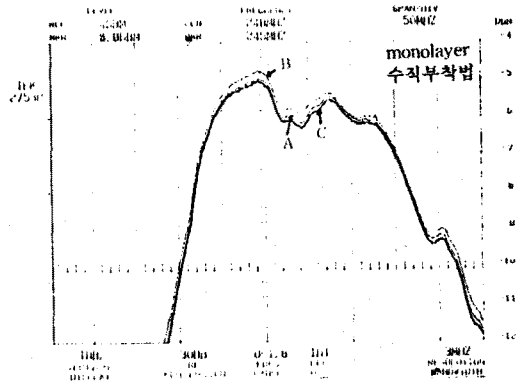


그림 8 8A5H의 스펙트럼 변화(수정진동자상의 LB막)

A : a virgin film as deposited, B : after UV irradiation for 3 minutes, C : after visible light irradiation for 3 minutes.

그림 8에서 주파수 변화는 볼 수 없었으며 단지 진폭의 변화만 관찰되었다. 수회의 반복측정에서 그림 8과 유사하게 변화되는 파형을 얻었다. 그래서 동일 시료로 흡수스펙트럼을 측정할 그림 5에서 유추해볼때 B가 cis 상태이고 C가 트랜스 상태로 유추된다.

출력신호가 A/D 변환하기 쉬운 주파수 신호 출력으로서 최근 발달한 전자회로와의 Matching이 좋고 자동화 측정에 연결이 가능하다는 것등 센서로서 높은 장래성을 가지고 있다.

5. 결론

이조벤젠기를 갖는 화합물을 합성하여 용액상태에서의 광이성화 특성, 표면압-면적 등온선, LB막상태의 광이성화 특성을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용액상태에서의 광이성화 특성에서는 trans-cis로의 변화 경향이 뚜렷이 나타났으나 C₁₈-Azo 화합물은 재현성이 좋지 않았으며 대체적으로 C₁₈의 수에 비례하여 재현성이 좋아짐을 알 수 있었다.
2. 표면압-면적 등온선에서는 C₁₈의 수에 비례하여 표면압 증가의 기울기가 완만하였고, 이곡선에서 LB막 제작시의 표면압은 20mN/m로 설정하였다.
3. LB막상태에서 광조사를 한 경우에도 광이성화 특성이 나타나는 것으로 보아 광메모리나 광스위치등 광학 소자로 사용할 수 있는 재료로서의 가능성이 제시되고 있다. 또한 여러가지 아조화합물에 대한 지속적인 연구에 의하여 LB막 재료로서 device된 다면 유기분자에 다양한 기능성을 부여하고 유기초박막의 제조에 적합한 재료를 합성하는 기술을 확립함으로써 다양한 기능성 분자소자 개발도 용이해질 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 岩本光正, 眞島 豊, "變位電流による水面上單分子膜の評価" 應用物理 第59卷, 1990
2. 岩本光正, 久保田 徹, "水面上單分子膜의光-變位電流變換機能", 旭硝子財團研究報告, 61, 1992
3. Misumasa Iwamoto, Yutaka Majima, and Haruhiko Naruse, "Generation of Maxwell displacement current from spread monolayers containing azobenzene", Journal of Applied Physics Volume 72, 1994