

장쇄지방산의 길이에 따른 단분자막의 특성변화

A length dependance of monolayer films of long-chain fatty acids

구 창권*, 김 무균, 송 경호, 박 태곤
창원대학교 전기공학과

C.G.KOO*, M.G.KIM, K.H.SONG, T.G.PARK
Dept.of Electrical Engineering, Chang-Won National Univ.

ABSTRACT

The pressure-area isotherm of monolayer at the air-water interface were obtained and the LB films were fabricated onto a quartz slides and quartz crystal by conventional Langmuir-Blodgett(LB) method. The UV absorption spectra of Langmuir-Blodgett(LB) film on quartz slides and spectrum of monolayer formed on quartz crystal have been measured.

The photoisomerization of the long-chain fatty acid containing azobenzene were obtained by the application of UV and visible light. The reversibility of photoisomerization were more clear difference when the number of C_n increased.

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 also obtained by application of UV and visible light.

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.

1. 서론

현재 무기반도체에 의한 메모리 소자나 논리 연산자 등의 연구는 상당한 발전을 거듭해 왔으나 최근에 '분자 소자'라는 새로운 개념의 소자가 주목받고 있다. 이러한 분자소자는 분자 단위 또는 분자 집합체 단위로서 유기 단분자막에 외부로부터의 입력되는 자극 즉 열, 압력, 전기, 광 등을 가할 경우 구성분자의 동적 거동이나 단분자막내의 전자 이동 등에 의해 분자막의 구조나 상태가 변화되고, 이러한 정보를 외부 출력으로부터 전기적으로 검출하도록 하는 것이 분자 단위의 전자소자를 실현시킬 수 있는 기본 기술이라 할 수 있다.^{1,3)}

최근에는 분자소자, 바이오 칩 등을 위한 구축 기술의 하나로서 Langmuir-Blodgett (LB)막이 각광 받고 있다. LB 막이란 수면위에 유기단분자를 배열하고 배향시켜, 이를 기판위에 한층씩 누적시킨 초박막을 말한다. LB의 기법은 배열과 배향을 자유롭게 할 수 있고, 막의 두께를 단 분자 단위(\AA -order)로 쉽게 제어할 수 있다는 장점 때문에 기술 선진국에서 많은 연구를 시도하고 있다.^{4,5)}

기수 계면 단분자막 또는 LB막에 의해 고체 기판상에 누적된 LB막의 물성을 측정하는 것은 분자 단위의 물성을 파악하는 것을 의미하고 물성연구를 통하여 분자레벨

의 기능을 발견하는 것은 이후 분자 일렉트로닉스를 실현함에 있어서 대단히 중요한 의미를 갖는다.

본 연구에서는 용액상태에서 광이성화가 확인된 재료를 이용하여 LB막을 형성하기 위해 기수계면 상의 막 형성 여부를 확인할 수 있는 기본측정법인 π -A isotherms를 측정하였고, π -A isotherms를 통해 LB막 형성시의 조건을 결정, 기판상에 누적된 단분자막의 광이성화 특성을 흡수 스펙트럼으로 측정하였다. 또한 수정진동자에 단분자막을 누적하고 광조사에 따른 진동자의 공진주파수 변화로서 광이성화 특성을 조사 하였다.

II . 실험

2.1 시료

본 연구에서는 P-(P'-hydroxy phenyl azo)-benzoic acid와 P-(P'-dodecyloxy phenyl azo)-benzoic acid 및 아조벤젠 유도체 합성으로 이루어진 그림 1과 같은 분자구조를 가지는 5가지 시료를 사용하였다.

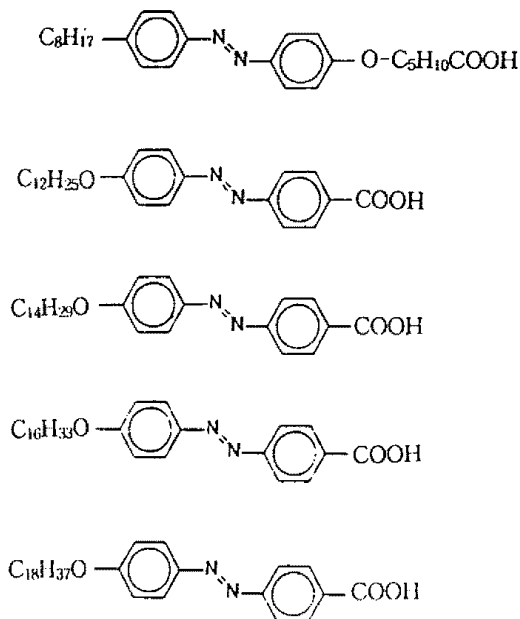


Fig 1. Molecular structure in the present study.

2.2 실험장치

본 연구의 실험 장치로서 직접 제작한 Kuhn type LB deposition apparatus의 trough는 298mm×198mm이며 trough안에서 barrier는 DC motor에 의해 좌우 이동 및 속도 제어가 가능하도록 하였다.

청결 및 수면진동을 최소화하기 위하여 방진상자를 사용하였으며 크린룸내에 두고 실험을 하였다. 그리고, 증류장치는 Type F-210 (Buchi사)을 사용하였으며, 성막된 LB막에 500W xenon과 Mercury xenon arc lamp(Driel사 model 68811)와 interference filter (Center wave-length: 240, 320, 360, 400, 450nm)를 사용하여 특정파장의 광을 조사하였으며 광이성화 특성을 조사하기 위해 UV-VIS Spectrophotometer UV-2100 (Shimadzu사)을 사용하였다.

또한, Barrier의 이동에 따라 변화하는 표면압을 측정하기 위해 surface tensiometers ST-9000 (NIMA사)을 사용하였고, 막 제작을 위해서는 LB controller (삼흥사)를 사용하였다. 한편 수정진동자에 단분자막을 누적하여 광조사에 따른 진동자의 공진주파수를 측정하기 위하여 2753P spectrum analyzer (Tektronik사)를 사용하였다.

2.3 실험방법

본 연구는 아조벤젠을 함유하는 용액을 LB법으로 누적하여 제작한 LB막이 광학 소자로서의 사용 가능성을 제시하는 것으로서 먼저 아조벤젠을 포함하는 시료를 사용하여, 이 시료의 분자들이 조밀하게 누적된 LB막 상태에서도 광 이성화 현상을 일으킬 수 있는가 하는 것을 살펴해보았다. 그리고 LB막 제작시의 표면압 조건을 결정하기 위해 π -A isotherms를 측정하여 이를 통해 적정조건 하에서 LB막을 제작하였고, 여기에 특정파장의 광을 조사하여 광 이성화 현상을 확인하였다.

π -A isotherms은 시료를 하층액인 수면위에 적정한 후 유기 용매가 충분히 증발할 수 있도록 10분 이상 기다려 D.C motor를 사용 barrier를 서서히 압축시키면서 surface tensiometers를 이용하여 측정하였다. 광조사는 성막 상태에서 Xe-Lamp와 360nm 필터를 이용하여 3분간 광조사를 하고 UV-VIS Spectrophotometer을 사용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다. 다시 450nm 필터를 사용 3분간 광조사한 후 흡수스펙트럼을 측정하였다. 광 재현성을 살펴보기 위하여 360nm의 필터를 사용 다시 3분간 광조사하고 흡수 스펙트럼을 측정하는 순으로 하였다.

한편 LB막의 제작과정은 표면압 측정시와 달리 barrier의 이동을 DC motor에 의하지 않고 추에 의해 압축하였고 제작시 표면압은 20mN/m 정도가 되도록 무게추를 이용 barrier를 압축하여, 전개용액을 적하하기 전에 하강시켜 두었던 기판(substrate 30mm×10mm×1mm) 또는 quartz crystal을 서서히 상승시켰다. 이때 기판에 단분자막이 누

적되어 단분자막의 양이 감소하므로 barrier가 전진하는 것을 볼 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

3.1 π -A isotherms

그림 2는 시료를 100 μ l 전개 10분후 3.3cm/min.의 속도로 압축하였을때의 π -A isotherms이다.

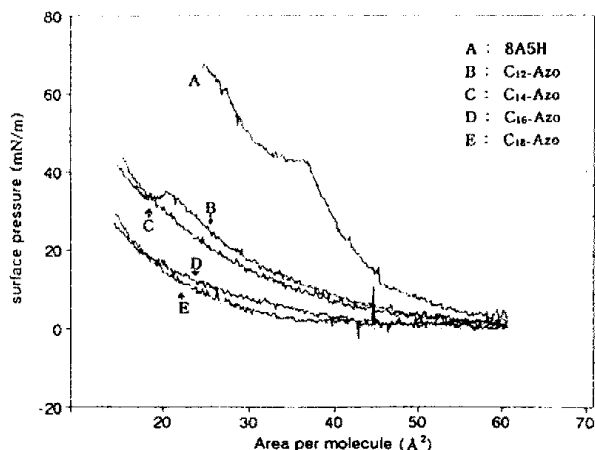


Fig 2. The pressure-area isotherms of monolayer at the air-water interface (spreaded volume:100 μ l, room temp.:24 $^{\circ}$ C, water temp.:16 $^{\circ}$ C).

그림 2에서 보면 대체로 C_n 의 수가 많아질수록 표면압의 증가가 완만해짐을 볼 수 있다. C_{16} 은 cis와 trans form을 공유하고 있어서 C_{16} 보다 경사가 어떤지점에서 상승하는 것으로 사료된다. 이 π -A isotherms에서 각시료의 LB막 형성에 적합한 표면압은 20mN/m로 결정하고 이 표면압에서 LB막을 제작하였다.

3.2 기판상의 LB막의 광이성화현상

수면상에 전개한 단분자막을 고체 기판상에 옮기는데 있어 적절한 표면압이 성막전까지 계속 유지되어야만 양호한 LB막을 얻을 수 있다.

그림 3은 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azo benzene(8A5H)을 성막시켜 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 흡수 스펙트럼이다.

그림 3에서는 wave-length 320~360nm 정도에서 강한 peak를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 광조사를 하지 않은 A상태에서 360nm 필터를 사용하여 3분간 광조사를 실시한 B와 비교하여 보면 340nm의 peak는 A의 absorbance 0.0195, B의 absorbance 0.011로 0.0085 정도가 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 광조사를 하지 않은 A에서는 나타나지 않은 450nm 부근에서의 peak가 약하

게 나타난다. 또 B를 450nm 필터를 사용하여 광조사한 결과가 C이다. B와 C를 비교하면 C에서는 다시 450nm의 peak가 없어지며 광조사전의 상태인 340nm의 trans type으로 전환됨을 보이고 있어 가역적인 광이성화 특성을 보이고 있다.

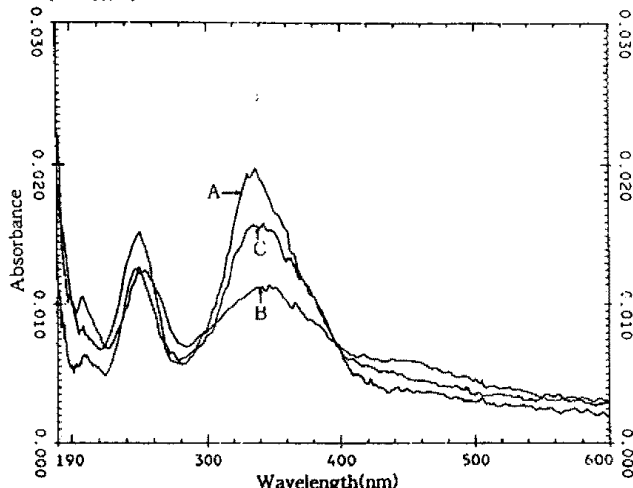


Fig 3. Absorption spectrum changes of 8A5H monolayer on quartz slide.

curve A : a virgin film as deposited.

curve B : after UV irradiation for 3 min.

curve C : after visible light irradiation for 3 min.

또한, 그림 4는 P-(p'-hexadecyloxy phenylazo) - benzoic acid(C_{16} -Azo)를 성막시켜 흡수 스펙트럼을 측정 한 후 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 흡수 스펙트럼이다.

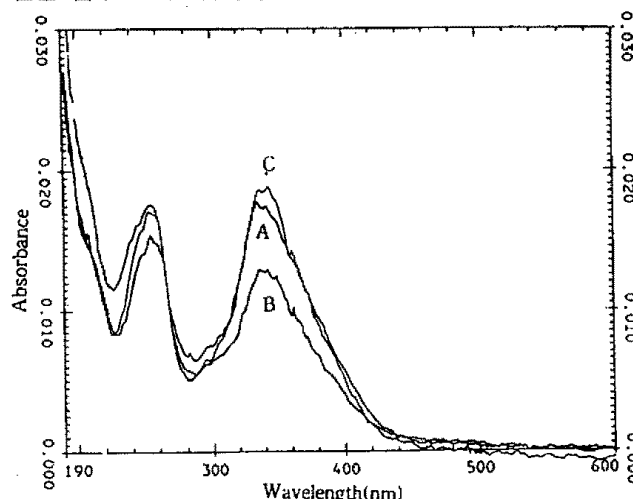


Fig 4. Absorption spectrum changes of C_{16} -Azo monolayer on quartz slide.

curve A : a virgin film as deposited.

curve B : after UV irradiation for 3 min.

curve C : after visible light irradiation for 3 min.

그림 4에서 보는 바와 같이 광조사를 하지 않은 A상태에서 Wavelength 340nm 부근에서 나타나는 강한 peak의 absorbance는 0.0175이다. 이것을 360nm 필터를 사용하여

3분간 광조사를 한 B와 비교하면 B에서 나타나는 340 nm 부근의 peak는 absorbance가 0.013으로서 0.0045정도 상당히 감소한다.

그리고, 다시 450nm 필터를 사용하여 3분간 광을 조사한 결과가 C이다. 이 C의 absorbance가 0.019로서 absorbance 변화가 약 0.006정도 증가함을 볼 수 있다. 따라서 C₁₆-Azo화합물은 가역적인 광이성화 현상을 보이므로서 표준상태로 되돌아가는 8A5H와 거의 유사함을 볼 수 있다.

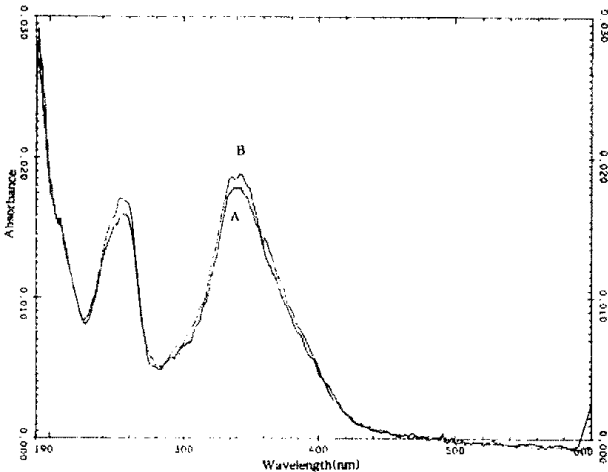


Fig 5. Absorption spectrum changes of C₁₆-Azo monolayer on quartz slide.
curve A : after visible light irradiation for 3 min.
curve B : after 137hr no irradiation.

또한 그림 5는 C₁₆-Azo 단분자막의 흡수 스펙트럼을 측정하고 137시간 보관 후 재측정한 흡수스펙트럼이다(그림 5의 A곡선과 그림 4의 C곡선은 동일). 그림 5에서 보는 바와 같이 137시간 경과한 후의 유기초박막의 안정성을 조사한 것으로 시간이 경과함에 따라 박막의 peak는 에너지준위가 높은 cis상태에서 낮은 trans상태로 구조의 전이가 일어남을 알 수 있다.

한편, C₁₂-Azo monolayer film에서는 LB film 제작 후의 absorbance는 0.018 이었다. UV 스펙트럼 360nm를 조사한 결과 absorbance는 0.0178이었으며, 450nm를 조사한 결과는 0.0185로서 absorbance가 약 0.0007정도 증가함을 알 수 있었다. 그 변화는 미세하지만 trans-cis로 변화하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나, C₁₄-Azo monolayer film에서는 흡수 스펙트럼의 변화가 거의 나타나지 않았다.

그리고, 그림 6은 P-(p'-octadecyloxy phenylazo)-benzoic acid(C₁₈-Azo)를 성막시켜 흡수 스펙트럼을 측정 후 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하

여 얻은 흡수 스펙트럼 이다.

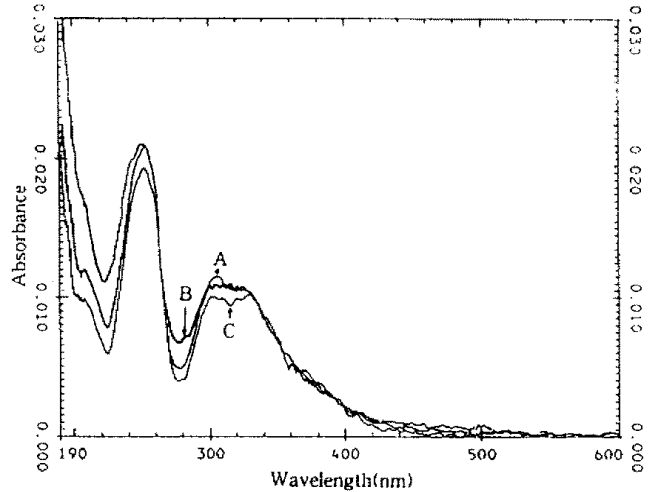


Fig 6. Absorption spectrum changes of C₁₈-Azo monolayer on quartz slide.
curve A : a virgin film as deposited.
curve B : after UV irradiation for 3 min.
curve C : after visible light irradiation for 3 min.

그림 6의 C₁₈-Azo monolayer film에서 보는 바와 같이 360nm 필터를 사용하여 광 조사한 결과 높은 에너지준위인 300nm 부근의 absorbance가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 여기에 다시 450nm 필터를 사용하여 광 조사를 시도한 결과 낮은 에너지준위인 330nm로 peak가 약간 전이되는 가역적 광이성화특성을 나타냄을 알 수 있다.

3.3 수정진동자상의 LB막의 광이성화 현상

그림 7은 수정진동자에 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene(8A5H)을 성막시켜 스펙트럼을 측정하고, 각각 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 3분간 광조사하여 얻은 스펙트럼이다.

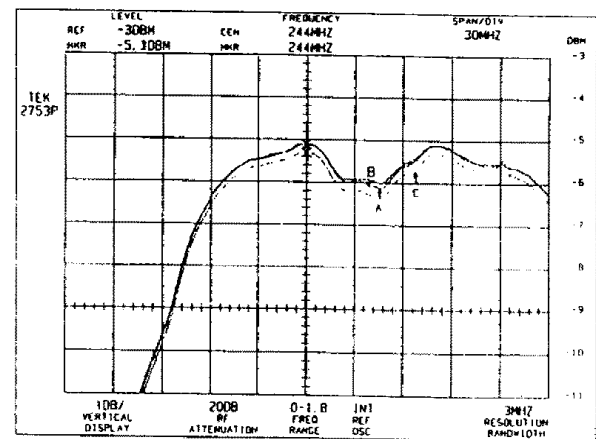


Fig 7. Spectrum changes of 8A5H monolayer formed on quartz crystal.
curve A : a virgin film as deposited.
curve B : after UV irradiation for 3 min.
curve C : after visible light irradiation for 3 min.

그림 7에서는 주파수 변화는 볼수 없었으며, 단지 진폭의 변화만 관찰되었다. 수회의 반복측정에서 유사하게 변화되는 파형을 얻었다. 그래서, 동일 시료로 흡수 스펙트럼을 측정한 그림 3에서 유추해 볼 때 B가 cis상태이고 C가 trans상태로 유추되어진다. 출력신호가 A/D 변환하기 쉬운 주파수 신호 출력으로서 최근 발달한 전자회로와의 matching이 좋고 용이하게 자동화 측정에 연결이 가능하다는 것 등이 센서로서 높은 장래성을 가지고 있다.

IV. 결론

아조벤젠기를 갖는 화합물을 합성하여 π -A isotherms, LB막상태의 광이성화 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. π -A isotherms에서는 C_n 의 수에 비례하여 표면압 증가의 기울기가 완만하였고, 이곡선에서 LB막 제작시의 표면압은 20mN/m로 설정하였다.
2. LB막상태에서 광조사를 한 경우에도 광이성화 특성이 나타나는 것으로 보아 광메모리나 광스위칭 등 광학 소자로 사용할수 있는 재료로서의 가능성이 제시되고 있다.
3. 출력신호가 전자회로와의 matching이 좋아 쉽게 자동화 측정에 연결이 가능하여 센서로서 높은 장래성을 가지고 있다.

참 고 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膜とエレワトロニクス , p.1, CMC, 東京都, (1986)
- 4.강도열,“Langmuir-Blodgett법과 resist材”, 전기학회지, 36권, 2호,pp.108~116, 1988
- 5.岩本光正, 森泉豊榮, “小特集 : 電氣電子材料 からみた有機超薄膜の作製法と期待される應用分野”, 日本電氣學會誌, 107券, 9號, pp871~895, 1987