

## 폴리이미드 LB막의 광이성화 현상에 관한 연구

박근호 · 변용진 · 송경호 · 박태근  
창원대학교 공과대학 공업화학과 · 전기공학과

### A Study on the Photoisomerization of LB Films of Polyimide

Keun-Ho Park · Yong-Jin Byon · Kyung-Ho Song · Tae-Gone Park\*

Dep. of Chemical Technology, Dep. of Electrical Engineering\*, Changwon National University

**Abstract** - The photoisomerization of functional polyimide was investigated in the various temperatures and UV(360nm) & visible(450nm) light irradiation.

The absorption spectrum of azobenzene containing polyamic acid in a mixture of *N,N*-dimethylacetamide and benzene(1:1 by volume) solution was induced photoisomerization by UV and visible light irradiation. The absorption spectrum of LB films are also induced photoisomerization by UV and visible light irradiation.

## 1. 서 론

전자 산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 미세화됨에 따라 유기 분자를 사용하여 분자 단위 차원에서의 제어 기능을 가진 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기 초박막 소자의 개발을 위한 노력이 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>.

유기물을 이용한 광학 소자는 무기물 소자에 비해 반응 시간이 보다 빠르고, 가공성 및 소재 개발의 가능성이 다양하므로 최근에는 관심의 대상이 되고 있으며, 특히 수면 상에서 형성되는 단분자막을 한층씩 기관에 누적시켜 유기 초박막을 제작하는 Langmuir-Blodgett 법(LB 법)은 분자의 배열, 배향 제어 및 분자 수준에서 막 두께를 결정할 수 있기 때문에 광 에너지 변환막, 논리회로, 격막 및 기능성 전극 분야 등에서 응용 잠재력을 가지고 있으므로 최근 고분자 막을 포함한 기능성 박막에 관한 많은 연구가 진행되고 있다<sup>4-5)</sup>.

그리고, LB법은 초박막(ultra-thin films)의 합성에 대하여 그 분자정렬이 수 nanometer 두께로<sup>1)</sup> 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. Polymer의 LB막은 일반적인 LB막에 비해 안정하기 때문에 전기 광학 소자 설계에 사용되어질 수 있다.

본 연구에서는 azobenzene이 함유된 고분자를 사용하여 용액 상태에서 자외선과 가시광선에 대한 광이성화 현상과 온도 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하였으며, 친수 처리된 석영기관 위에 단분자 막 및 다층 막인 Y-type LB막을 누적시켜 온도 변화 및 광에 대한 광이성화 현상을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약

Polyamic acid의 수면 상 전개용 용액 제조에는 일본 Junsei사의 benzene(특급)과 *N,N*-dimethyl acetamide (DMAC, 특급) 시약을 정제하지 않고 용매로 사용하였다. 트러프 세척에 사용된 시약으로는 국내에서 시판되고 있는 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 1급과 덕산약품의 acetone 1급 시약 및 isopropyl alcohol 1급 시약을 정제하여 사용하였다.

LB막의 제작을 위한 석영 기관 친수성처리에 사용되는 덕산약품의 acetone 1급 시약, 동양화학의 황산 1급 및 덕산약품의 중크롬산칼륨 1급을 사용하였다.

### 2.2 실험장치 및 기기

본 연구에 사용된 물질의 반응 측정 및 분석에는 Shimadzu사(일본)의 UV-2100을 사용하였으며, 광조사에는 ORIEL Corporation(미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W 램프와 360nm 및 400nm 필터를 사용하였다.

LB막 장치의 NIMA Technology Langmuir-Blodgett trough 611(영국)를 사용하였다. 단일 베리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후 기수 계면에 azobenzene을 함유한 polyamic acid의 alkylamine염을 전개시켰다. 20분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어를 40mm/min의 속도로 2회 이상의 압축과 확장을 통하여 제막압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력을 20mN/m로 일정하게 고정시키고, 디퍼의 속도를 8mm/min로 고정하였다<sup>6)</sup>. 단분자 막과 Y-type의 다층 LB막을 제막하기 위하여 친수 처리된 석영 기관을 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적 시켜둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면 적정 표면압력에서 디퍼를 상승시켜 단층 막을 제막한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 30분간 건조시킨다. 다층 막의 제막은 건조가 완료된 후 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 제막한다. LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine염을 만든 후 누적시킨 LB막과, 이 LB막의 온도 변화에 대한 흡광도 변화와 polyimide LB막을 제조한 후 광이성화 현상에 대한 물성을 측정하였다.

### 2.3 Langmuir-Blodgett막의 누적

LB막의 제작을 위해 트러프를 청결하게 하는 것은 무엇보다도 중요하다. 트러프를 *N,N*-dimethylformamide, isopropyl alcohol 그리고 acetone 순서로 깨끗이 닦아낸 후 초순수로 3회 세척한다. 팽창막으로 제막하기 위하여 azobenzene을 함유한 polyamic acid 용액 200  $\mu$ L를 360nm의 광으로 30분간 조사한 후 *N*-icosylpyrrolidine 1mmol/L용액 100  $\mu$ L와 혼합하여 20분간 방치한 후 200  $\mu$ L를 취하여 전개하였다.

LB법은 고체 기관위에 유기 단분자막을 누적하는 방법 이므로 기관의 청결 상태, 기관의 물리적, 화학적 표면 상태 등을 누적에 알맞게 하기 위해 여러 가지 과정을 거치게 된다. 본 연구에서는 기관으로 사용하는 석영 기관(30mm $\times$ 10mm $\times$ 1mm)을 아세톤으로 30분간 3회 초음파 세척 한 후, 초순수에서 30분간 5회 초음파 세척하였다. 또한 기관 표면을 친수성 처리하기 위하여 황산에 중크롬산칼륨을 포화시킨 용액에 침적시키고, 이것을 다시 초순수에서 30분간 5회 초음파 세척하여 진공 건조기에서 완전히 건조시켜 제막에 사용하였다. 베리어의 속도를 40mm/min으로 압축 및 확장을 2회 이상 반복한 후 얻어진  $\pi$ -A-곡선으로부터 LB막의 누적을 위한 최적의 표면압력을 구한다. 석영 기관이 장착되어 있는 디퍼의 속도는 8mm/min으로 상승과 하강을 통하여 1층과 3층 5층막 등을 제막하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 용액 상태에서의 광이성화 현상

Fig. 1은 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid를 DMAC와 benzene(1:1 부피 비)의 혼합 용매에 0.025mmol/L로 희석하여 360nm와 400nm의 필터를 교대로 이용하여 광조사 하였다. 광을 조사하기 전 용액의 흡광도는 곡선 A로서 0.5이며, 여기에 360nm의 광을 3분간 조사하였을 때 곡선 B는 0.1의 흡광도가 감소하였고 다시 400nm의 광을 조사하였을 때의 곡선 C는 red shift되면서 0.13의 흡광도를 나타내었다. 광이성화 현상을 확인하기 위하여 다시 360nm의 광을 3분간 조사하였을 때의 곡선 D는 0.38의 흡광도로서 1차 360nm의 흡광

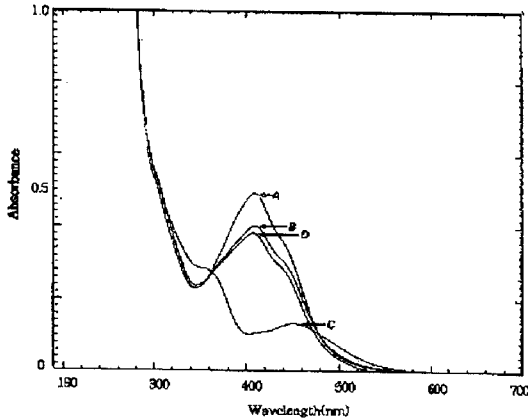


Fig. 1. UV/Vis spectra change of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in a mixture of *N,N*-dimethylacetamide and benzene(1:1 by volume) solution. (A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 400nm, (D) 360nm(2nd).

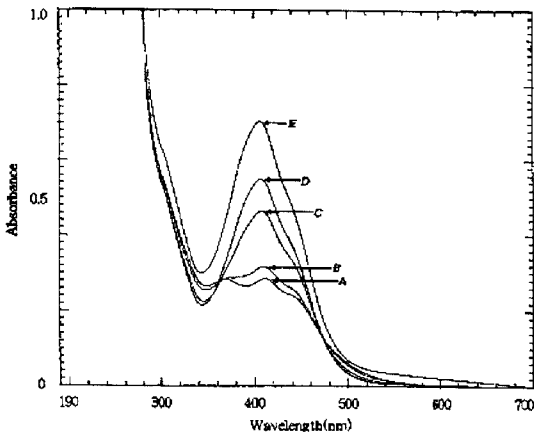


Fig. 2. UV/Vis spectra of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid by temperature changes in a mixture of *N,N*-dimethylacetamide and benzene(1:1 by volume) solution. (A) 0°C, (B) 20°C, (C) 40°C, (D) 60°C, (E) 80°C.

도와 거의 유사한 값으로 회복되어 광이성화 현상에 대해 가역적인 변화를 보였다.

#### 3.2 온도 변화에 따른 용액의 흡광도 변화

온도 변화에 따른 용액의 흡광도 변화를 조사하기 위한 실험은 광조사 때와 마찬가지로 석영 셀을 이용하여 입구를 밀봉하였고, 시료의 온도를 일정하게 하기 위하여 항온조로 일정 온도를 유지하고 10분 이상 침적시킨 후 흡광도를 측정하였다.

Fig. 2는 *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 0.025mmol/L의 온도 변화에 따른 흡광도 변화를 나타낸 것이다. 일반적인 경우와 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 흡광도가 점차적으로 증가함을 볼 수 있다. 곡선 A는 0°C에서의 흡광도로서 0.28이며, 곡선 B는 20°C에서의 흡광도로서 0.3, 곡선 C는 40°C에서의 흡광도로 0.48, 곡선 D는 60°C에서의 흡광도로서 0.56, 그리고 곡선 E는 80°C에서의 흡광도로서 0.70이다. 온도에 따른 흡광도의 차이가 크게 나타남을 볼 수 있다.

#### 3.3 *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid Langmuir-Blodgett 막의 열 및 광에 대한 특성

Precursor method로 제작한 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid의 monolayer LB막의 온도 변화에 대한 흡광도를 Fig. 3에 나타내었다.

각각의 온도에서 30분간 진공 열처리하였을 때 온도가 상승함에 따라 흡광도가 상승함을 볼 수 있으며, 100°C 이상에서는 흡광도가 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 그러므로 precursor method로 제작한 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid의 monolayer LB막을 polyimide로 변화시키기 위해서 Yokoyama. S 등이 처리한 온도인 120°C로 열처리하였다.

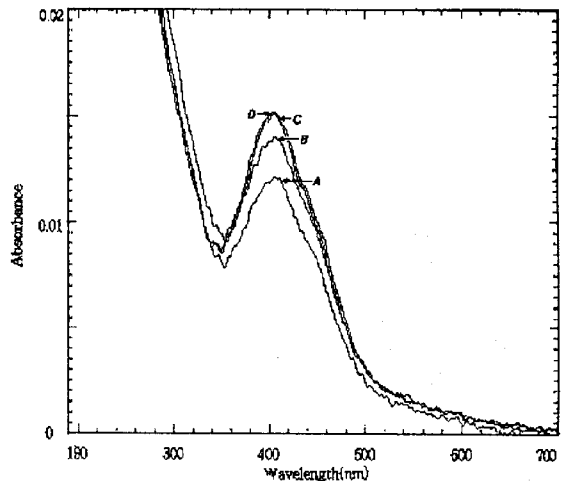


Fig. 3. UV/Vis spectra change of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid monolayer on a quartz plate after heat treatment for 30 minutes.

(A) Before heat treatment, (B) 80°C, (C) 100°C, (D) 120°C.

*p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid의 monolayer LB막을 120°C의 진공 상태에서 30분간 열처리 한 경우와 비 열처리한 LB막의 흡광도를 비교한 결과 열처리전 보다 열처리 한 후의 흡광도가 크게 나타났다. 따라서 열처리 후 alkyl chain이 제거된 *p*-methoxyazobenzene polyimide의 형성을 추정할 수 있다.

한편, *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid monolayer LB막을 열처리하기 전에 광조사를 통하여 흡광도 변화를 관찰하였다. 광조사에 따르는 흡광도의 재현성이 떨어졌으며, 그 이유는 단분자 LB 막에서는 불필요한 alkyl chain이 존재하므로 인해 작용기의 기능이 저하되는 것으로 사료되어진다.

Fig. 4는 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic

acid의 monolayer LB막을 120°C 진공상태에서 30분간 열처리한 후에 광조사를 통하여 흡광도 변화를 관찰하였다. 광을 조사하기 이전의 곡선 A는 0.015의 흡광도를 나타내고 있으며, 여기에 360nm 광을 3분간 조사하여 곡선 B인 0.013의 흡광도를 얻었다. 다시 400nm의 광을 조사하여 0.01의 흡광도를 가지는 곡선 C를 얻었다. 광조사에 따른 광이성화 현상을 확인하기 위하여 360nm 광을 재 조사 한 후의 흡광도 확인 결과 곡선 B와 유사한 값을 가지는 곡선 D로부터 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었으며 alkyl chain의 일부가 제거되어 *cis-trans* 광이성화 현상이 잘 나타남을 볼 수 있다. 광조사에 의한 가역적인 *cis-trans* 광이성화 현상을 응용하여 광기억소자 또는 광스위치소자 등으로 이용 가능성이 있는 것으로 사료된다.

Fig. 5와 Fig. 6은 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 3층막의 열처리 전후에 대한 흡광도를 나타내었다. 단층막의 열처리 전후에 대한 흡광도 변화와 다른 현상을 나타내고 있다. 이러한 원인은 열처리 후 alkyl chain이 제거되면서 층간에 광이성화 하는데 필요

한 공간이 줄어들어 azobenzene 유도체들의 *cis-trans* 구조변화가 어렵게 되거나 또는 alkyl chain이 제거된 상태에서 회합체를 형성하여 광이성화 현상을 저해하는 것으로 추정되어지며, 열처리 후의 광재현성이 떨어짐을 알 수 있다. 실제 응용에 있어서는 이러한 문제점과 그 밖의 여러 가지 문제들을 극복해야 할 것으로 사료된다.

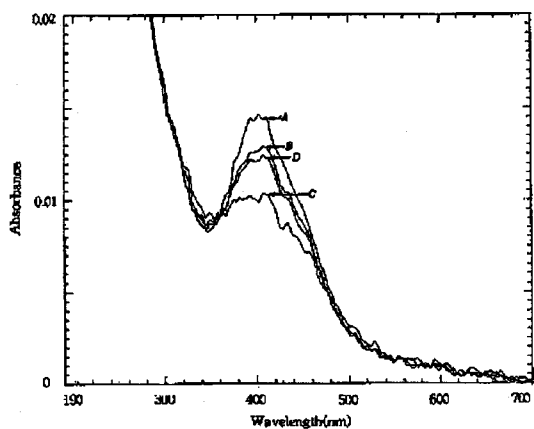


Fig. 4. UV/Vis spectra change of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in monolayer on a quartz plate after heat treatment for 30 minutes at 120°C. (A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 400nm, (D) 360nm(2nd).

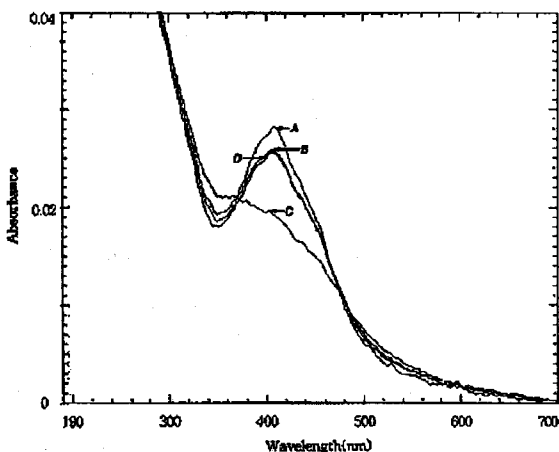


Fig. 5. UV/Vis spectra change of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in 3 layers on a quartz plate before heat treatment. (A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 400nm, (D) 360nm(2nd).

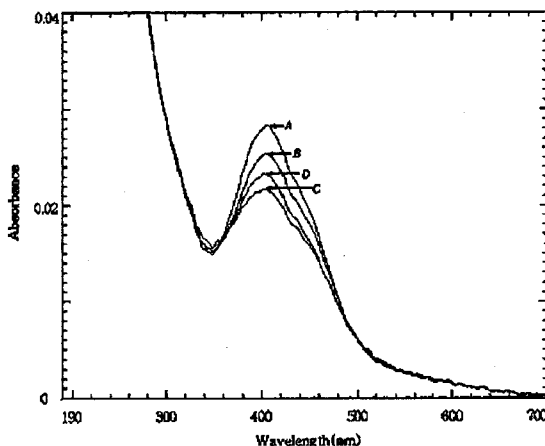


Fig. 6. UV/Vis spectra change of the *p*-methoxyazobenzene polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in 3 layers on a quartz plate after heat treatment for 30 minutes at 120°C. (A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 400nm, (D) 360nm(2nd).

#### 4. 결 론

Azobenzene을 함유한 polyamic acid의 용액 상태에서 광이성화 현상 및 온도 변화에 따른 용액의 흡광도 변화 및 Langmuir-Blodgett막을 누적시켜 온도변화와 광조사에 따른 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아조벤젠 유도체를 함유한 polyamic acid의 용액에 대한 광조사 결과, 광이성화 현상에 대한 가역적인 변화가 나타났다.
2. 용액의 온도 변화에 대한 흡광도 변화를 측정된 결과 아조벤젠 유도체를 함유한 polyamic acid 용액의 온도가 상승함에 따라 흡광도가 증가하였다.
3. *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid monolayer LB막을 열처리하기 전후 광조사를 통한 흡광도 변화를 측정된 결과, 열처리된 LB막의 경우가 재현성이 더욱 좋았다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] Kim, M. G., Park, T. G. and Park, K. H., *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 13, 75(1996).
- [2] Park, K. H. and Park, T. G., *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, Changwon National University, 11, 305(1997).
- [3] Park, K. H. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, 193, 71(1997).
- [4] Park, K. H. and Park, T. G., *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 12, 109(1995).
- [5] Park, K. H., *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 11, 53(1994).
- [6] Yamada, T., Yokoyama, S., Kajikawa, K., Ishikawa, K., Takezoe, K., Fukuda, A., Kakimoto, M. and Imai, Y., *Langmuir*, 10, 1160(1994).