

기능성 LB단분자막의 물성에 관한 연구

송진원, 신훈규*, 이경섭**

동신대학교 대학원 전기전자공학과, 동아대학교 전기공학과, 동신대학교 정보과학대학 전기공학과

A Study on the Physical Properties of Functional LB Monolayers

Jin-Won Song, Shin Hoon-Kyu*, Kyung-Sup Lee**

* Dept. of Electrical & Electronic Eng. Dongshin University. grad.

** Dept. of Electrical Eng. Dong-A University

*** Dept. of Electrical Eng. Dongshin University

Abstract

Monolayers of lipids on a water surface have attracted much interest as models of biological membranes, but also as precursors of multilayer systems promising many technical applications. Until now, many methodologies have been developed in order to gain a better understand. Photoisomerization in monolayers of a novel azobenzene compound, azobenzene dendrimer, was investigated for the first time by means of the absorption spectrum and Maxwell displacement current (MDC) technique. Dendrimers are well-defined macromolecules exhibiting a tree-like structure, first derived by the cascade molecule approach. According to the absorption spectrum, trans-to-cis conversion ratio was estimated to the third generation of azobenzene dendrimer deposited onto a glass substrate. Temperature-dependent induced charge with trans-cis isomerization was also measured by means of MDC technique.

Key Words : azobenzene, photoisomerization, dendrimer, Maxwell displacement current

1. 서 론

최근 유기재료를 이용한 초박막 기능성 소자의 연구가 활발히 이루어 지고 있는데, 그중에서도 수면위에서의 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 유기박막은 분자수준에서 박막화가 가능하고 단분자 제어가 가능하여 더욱 각광을 받고 있다. 특히 유기 분자를 사용한 디바이스와 센서, 광전소자등 기능성 소자로의 응용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 유기재료를 이용한 유기초박막의 특징은 막의 두께가 얇다는 것과 분자를 질서있게 배열시킬 수 있다는 것이다. 특히 기능성 유기재료나 전도성 고분자들은 구성분자들이 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다.¹⁻³⁾

새로운 개념의 소재 화합물로 많은 관심을 받고 있는 덴드리머는 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다 하여 붙여진 이름으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 덴드리머 표면의 수많은 작용기를 이용한 덴드리머의 고기능에 대한 연구가 활발하다. 덴드리머는 정밀성과 다기능성을 보유할 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 기대가 되고 있으며 덴드리머의 응용성에 관한 연구는 덴드리머가 갖는 표면적과 많은 작용기의 특성을 이용하여 membrane, EL, 고분자화학, 디스플레이 등의 용도로 응용이 가능하다.⁴⁾

수면 위에 형성된 유기단분자가 외부 자극에 의해서 동적인 거동을 하는 것은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 수면 위에 전개된 양친매성 물질의 기초 물성평가 방법으로 변위전류법을 이용하여 수면위 유기 단분자막의 동적거동을 관측하였다.

2. 이 론

2개의 측정 전극으로 구성된 수면위에 고유 쌍극자 모멘트 m 를 갖는 유기단분자를 전개하였을 때, 상부전극 아래에 존재하는 단분자의 수와 수면에 수직으로 대항하는 쌍극자 모멘트 요소는 매우 작으나, 베리어의 압축에 의해 N개의 분자를 상부 전극을 향하여 모이게 하면 박막의 상태와 구조가 변화되며, 분자수 N과 쌍극자모멘트의 수직성분 m_z 의 변화에 전극의 전하Q를 유기하고, 변위전류 I가 발생하는데 외부회로를 통하여 흐르는 변위전류 I는 유기된 전하량이 시간에 의존하여 변화할 때 흐른다.

$$I = -dQ/dt \quad (1)$$

$$= (S/d)(m_z dN/dt + N dm_z/dt)$$

여기서 S는 전극 1의 면적, d는 전극 1과 수면과의 거리이다.

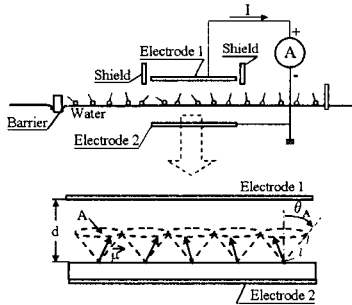


그림 1. 변위전류 측정장치

Fig. 1. Apparatus of displacement current measurement

3. 실 험

그림 2는 본 연구에 사용된 AZ-G4 덴드리머이다. AZ-Gn 분자는 $2n-1$ 의 아조벤젠 그룹으로 이루어져 있으며 AZ-G4 덴드리머는 덴드리머 외곽 표면에 48 pyridinepropanol로 구성되며, 최외곽의 기능기 그룹인 pyridinepropanol은 금속이온을 쉽게 착제할 수 있는 특성을 가지고 있다.

LB trough는 barrier속도와 온도의 제어가 가능한 PTFE(polytetrafluoroethylene) coating 처리된 스

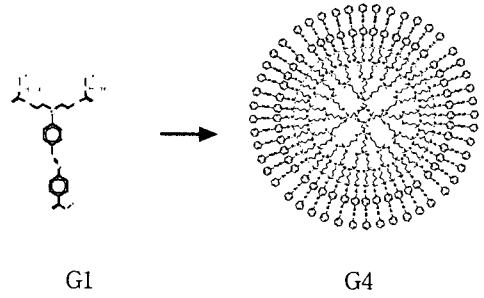


그림 2. AZ-G4의 분자 구조

Fig. 2. Molecule structure of AZ-G4

테인레스 트러프이고, 전극 1은 Shield된 ITO glass로서 수면과의 거리는 LCZ meter를 이용하여 약 1mm간격을 유지하였으며 trough에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극에서 검출된 변위전류는 진류계(Keithley 6517 electrometer)를 통하여 측정하였다. 변위전류 측정은 수면위에 시료를 전개한후 약 10분정도 유기단분자막의 안정시간을 유지한후 barrier의 속도를 40mm/min로 압축하였다.

또한 광흡수를 측정은 UV-VIS-NIR spectro photometer(model : Hitachi U-3501 spectro photometer)를 사용하였으며 800-200nm범위에서 시료의 흡수율을 측정하였다. 수면위에 전개된 시료의 광자격 변위전류는 X-non Lamp를 광원으로 365nm와 450nm의 광을 조사하여 측정하였다.

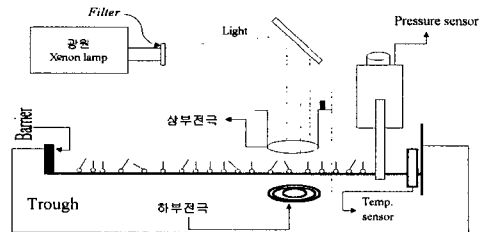


그림 3. 수면위의 광자격 전달에 따른 변위전류 측정장치

Fig. 3. Displacement current measuring apparatus according to light stimulus transfer on water surface

4. 결과 및 고찰

그림 4는 수면위 유기단분자막을 압축하였을 때 변위전류를 나타낸 것이다. 분자의 점유면적은 5996~1570Å²부근까지 압축하였다. 시료를 전개시켜 압축을 시작하였을 때 분자의 배향상태가 변화되어져 변위전류가 발생하였으며 5652[Å²]에서 제1피크가 발생하였다. 이후 변위전류는 감소하여 5200[Å²]에서 0이하로 내려간 후 4850[Å²]부근에서 다시 증가하였다. 변위전류의 제2피크는 3000[Å²]에서 발생하였으며 이후 다시 감소함을 알 수 있었다. 표면압은 3428[Å²]부근에서 발생하기 시작하였다. 쌍극자 모멘트는 변위전류의 발생과 같이 나타나기 시작하였으며 변위전류의 변이 형태와 유사한 변이를 나타냄을 알 수 있었다.

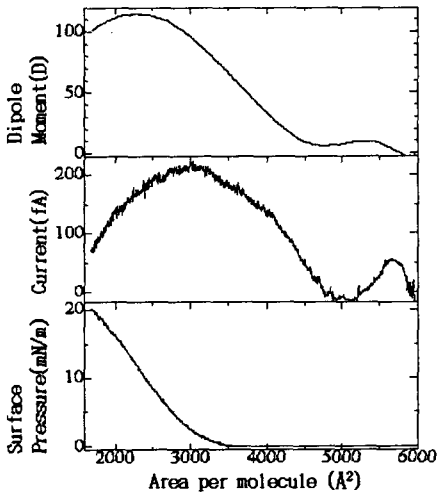


그림 4. 베리어 압축시 π -A, I-A, D-A
Fig. 4. π -A, I-A, D-A of barrier compress

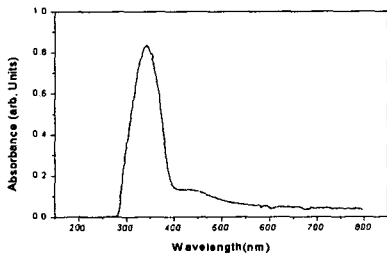


그림 5. AZ-G4의 흡수율
Fig. 5. Absorption of AZ-G4

그림 5는 AZ-G4의 흡수스펙트럼이다. 440nm, 340nm에서 피크를 나타내고 있음을 알 수 있었으며 800nm에서 200nm영역에서 흡수율의 최대값은 340nm부근에서 나타남을 알 수 있었다.

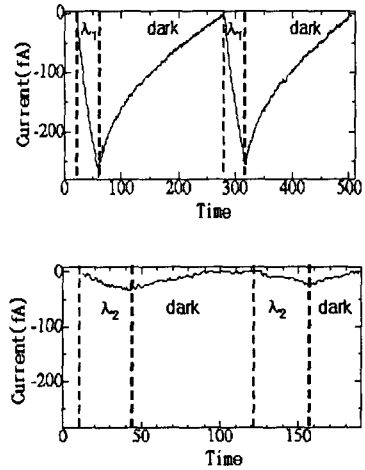


그림 6. AZ-G4의 광조사($\lambda_1=365\text{nm}$, $\lambda_2=450\text{nm}$)
Fig. 6. Photoirradiation of AZ-G4($\lambda_1=365\text{nm}$, $\lambda_2=450\text{nm}$)

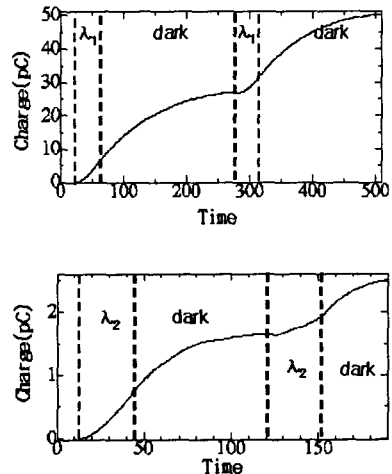


그림 7. AZ-G4의 전하량($\lambda_1=365\text{nm}$, $\lambda_2=450\text{nm}$)
Fig. 7. Charge of AZ-G4($\lambda_1=365\text{nm}$, $\lambda_2=450\text{nm}$)

그림 6은 365nm와 450nm의 광을 조사하였을 때 변위전류이다. 각각 30초간 광을 조사후 변위전류가 0이 될 때까지 기다린후 다시 30초간 조사하였다. 365nm의 광을 조사하였을 때는 약 -280[fA]까지 변위전류가 발생하였으며 0이 될 때까지는 3분의 시간이 걸렸다. 450nm의 광을 조사하였을 때는 약 -45[fA]까지 변위전류가 발생하였으며 약 1분 후 변위전류가 0이 됨을 알 수 있었다. 그림 5의 흡수율에서 340nm에서 흡수율이 최대값을 나타내는 것과 같이 광변위전류도 365nm에서 더 크게 나타남을 알 수 있었다.

그림 7은 365nm와 450nm의 광을 조사하였을 때 전하량이다. 광조사후 전하량은 증가하기 시작하였으며 dark상태에 이르러서도 전하량은 계속 증가함을 보였으며 이는 cis-trans반응을 보일 수 있는 250nm 이전의 광을 조사해 주지 않았기 때문으로 사료된다. 또한 365nm의 광조사시 변위전류에 비례하여 더 큰 전하량이 발생함을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 수면 위에 전개된 양친매성 물질의 기초 물성평가 방법으로 변위전류법을 이용하여 수면위 유기 단분자막의 동적거동을 관측하고, 광자력에 의한 변위전류를 관측하였다.

분자의 점유면적은 $5996 \sim 1570 \text{ \AA}^2$ 부근까지 압축하였으며, 시료를 전개 시켜 압축을 시작하였을 때 분자의 배향상태가 변화되어져 변위전류가 발생하였으며 5652 \AA^2 , 3000 \AA^2 에서 피크가 발생하였다. 표면압은 3428 \AA^2 부근에서 발생하기 시작하였으며, 쌍극자 모멘트는 변위전류의 발생과 같이 나타나기 시작하여 변위전류의 변이형태와 유사한 변이를 나타냄을 알 수 있었다. 광자력에 의한 변위전류는 365nm의 광을 조사하였을 때는 약 -280[fA], 450nm의 광을 조사하였을 때는 약 -45[fA]까지 변위전류가 발생하였으며 340nm에서 흡수율이 최대값을 나타내는 것과 같이 광변위전류도 365nm에서 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 전하량은 광조사의 시작과 함께 증가하기 시작하였으며 dark상태에 이르러서도 전하량은 계속 증가함을 보였다. 이는 cis-trans반응을 보일 수 있는 250nm 이전의 광을 조사해 주지 않았기 때문으로 사료된다. 또한 365nm의 광조사시 변위전류에 비례하여 더 큰 전하량이 발생함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, and Haruhiko Naruse, "Generation of Maxwell displacement current from spread monolayers containing azobenzene", *Jan. J. Appl* pp 1631-1636. 2 December 1992
- [2] Yutaka Majima and Mitsumasa Iwamoto "Study of the Dynamic Behavior of Acid Monolayers at the Air - Water Interface in the Range of LowSurface Pressures by a Current - Measuring Technique", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No 1, January, pp. 126 130, 1991.
- [3] Mitsumasa Iwamoto and Yuichiro Kanai, "Persence of In-Plane Orientation in Single Azobenzene ,Monolayers by Maxwell-Displacement-Current Measuremnet", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33(1994) pp. 6630-6632. December 1994
- [4] Daisuke SHIMURA, Takaaki MANAKA, Masayuki NAKAMOTO, Wei ZHAO, Yutaka MAJIMA, Mitsumasa IWAMOTO, Shiyoshi YOKOYAMA, Tohru KUBOTA and Shinro MASHIKO, "Photoisomerization of Azobenzene Dendrimer Monolayer Investigated by Maxwell Displacement Current Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001) pp. 7085-7090, Part 1, No. 12, December 2001