

## *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 Polyamic acid의 Langmuir-Blodgett막 물성에 관한 연구

박근호·이성락

창원대학교 공업화학과

### A Study on the Properties of Langmuir-Blodgett Films of Polyamic Acid containing *p*-Methoxyazobenzene

Park, Keun-Ho · Lee, Seong-Rak

*Department of Chemical Technology, Chang-Won National University,*

*9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea.*

(Received Feb., 20, 1998)

#### ABSTRACT

The absorption spectra of polyamic acid containing *p*-methoxyazobenzene in a mixture of *N,N*-dimethylacetamide(DMAC) and benzene(1:1 by volume) solution was induced photoisomerization by UV and visible light irradiation. This solution is influenced on temperature according to measure by UV-Vis Spectrophotometer. Ultra thin film of polyamic acid containing *p*-methoxyazobenzene was prepared on the hydrophilic quartz plate by Langmuir-Blodgett(LB) method. The precursor LB film was heated in a vacuum dry oven at 120°C in order to convert it into the LB film of polyimide. The absorption spectra of LB films were also induced photoisomerization by UV and visible light irradiation.

#### I. 서론

최근 전자산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 고속화, 고밀도화, 고집적화 및 미세화 됨에 따라 유기분자를 무기재료 반도체 분야에 적극적으로 결부시켜 새로운 형태의 소자를 개발하려는 시도가 이루어지고 있으며, 무기 전자재료의 한계를 극복하고 분자단위 차원에서 제어 기능을 가진 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기 초박막 소자의 개발을 위한 노력이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다<sup>1, 2)</sup>. 유기물을 이용한 광학소자는 무기물 소자에

비해 반응시간이 보다 빠르고, 가공성 및 소재 개발의 가능성이 다양하여 관심의 대상이 되고 있으며, 특히 수면 상에서 형성되는 단분자막을 한층씩 기판 상에 누적시켜 유기 초박막을 제작하는 Langmuir-Blodgett method(LB법)은<sup>3)</sup> 분자의 배열, 배향 제어 및 분자 레벨에서 막 두께를 결정할 수 있기 때문에 광에너지 변환막, 논리 회로, 분자 전선, 격막 및 기능성 전극 분야 등에서 응용 잠재력을 가지고 있으므로 최근 고분자 막을 포함한 기능성 박막에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, photomemory systems에서는 azobenzene unit<sup>4)</sup>를 함유하고 있는 물질들이 가역적인 광이성화 현상에

기인한 *cis-trans* 구조 변화가 쉽기 때문에 기능성 소재로서 기대를 가지고 있다. 한편, LB법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께<sup>5)</sup>로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 고분자의 LB막은 thin organic optical 제조와 일반적인 LB막에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계<sup>2)</sup>에 사용되어 질 수 있다.

본 연구에서는 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid를 용액상태에서의 광이성화 현상, 온도 변화에 따른 흡광도 변화 및 LB막들의 광이성화 현상을 조사하여 그 물성을 검토하였다.

## II. 재료 및 실험방법

### 1. 시약 및 기기

*p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개용 용액제조에는 일본 Junsei사의 benzene 특급 시약과 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC) 특급 시약을 정제하지 않고 용매로 사용하였다. 트러프(trough) 세척에 사용된 시약으로는 국내에서 시판되고 있는 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약과 덕산약품의 acetone 1급 시약 및 isopropyl alcohol 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. LB막의 제막을 위한 quartz plate 친수성 처리에 사용된 시약은 덕산약품의 acetone 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 동양화학의 황산 1급 및 덕산약품의 중크롬산 칼륨 1급을 사용하였다. 본 연구에 사용된 물질의 합성과 반응측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사(일본)의 UV-2100, FT-IR 8100 series, NMR은 90MHz를 사용하였으며, 반응 생성물의 점도 측정에는 Ostwald's viscometer를 사용하였다<sup>5)</sup>. 또한 광조사에 사용한 기기는 Oriol Corporation(U.S.A)사의 아크 광원장치(Xe 500W, model 68811)로서 1993년에 제작된 것이며, 광조사에는 center wave length가 각각 360nm와 400nm인 필터를 사용하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 LB제막에 사용한 polyamic acid와 이를 열처리한 functional polyimide의 분자 구조를 나타내었다.

Fig. 2는 LB제막 장치로서 NIMA Technology사

(영국)의 Langmuir-Blodgett trough 611을 사용하였다. LB제막 장치는 자동온도 조절장치, pH-meter 및 single barrier가 갖추어진 장치로 제막이 용이하며, surface pressure sensor가 부착된 트러프에 subphase로 초순수를 채운 후 기수 계면에 azobenzene을 함유한 polyamic acid alkylamine염을 전개시켰다. 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 barrier를 40mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 target pressure를 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력을 20mN/m로 일정하게 고정시키고, dipper의 속도를 8mm/min로 고정하였다.

### 2. 전개액의 제조

*p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 전개용 용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 중합 용액(solvent DMAC)을 mass flask를 사용하여 정확히 농도 10mmol/L가 되도록 희석한다. 다음 100mL의 전개액을 만들 때, 사전에 100mL의 mass flask에 40mL의 DMAC를 계량하여 놓고, 여기에 중합용액(10mmol/L)을 10mL 가하여 균일할 때까지 교반한다. 그리고 benzene을 가하여 100mL로 하여 여러 가지 실험에 사용하였다. LB 제막의 경우에는 이 용액에 혼합용매(이하 DMAC와 benzene의 체적비를 1:1로 하였다)를 가하여 0.25mmol/L로 희석하여 사용하였다. 또한 온도변화와 광조사 실험에는 이 용액에 다시 혼합용매를 가하여 0.025 mmol/L로 희석하여 사용하였다. 이와 같은 수순을 사용한 이유는 특히 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid가 결정성이 좋은 경우, 한번 중합 용액에서 고분자를 단리(isolation)해 버리면 재용해가 어렵기 때문이다. 3급 alkylamine(*N*-eicosylpyrrolidine) 전개액으로 사용할 용액의 제조는 먼저 *N*-icosyl pyrrolidine을 benzene 중에 10mmol/L의 용액으로 만들고, 이것을 polyamic acid의 경우와 같은 순서에 따라서 희석하여 만든다. 즉 이 경우에는 사전에 mass flask에 benzene을 그 용량의 2/5를 넣고, 최후로 DMAC를 첨가하여 소정의 농도로 하였다. 이 용액도 혼합용매를 가하여 0.25 mmol/L의 용액으로 한다. 최종적으로 트러프에 전개하는 polyamic acid의 alkylamine염 용액은 전개 직전에 polyamic acid 0.25mmol/L와 *N*-eicosylp-

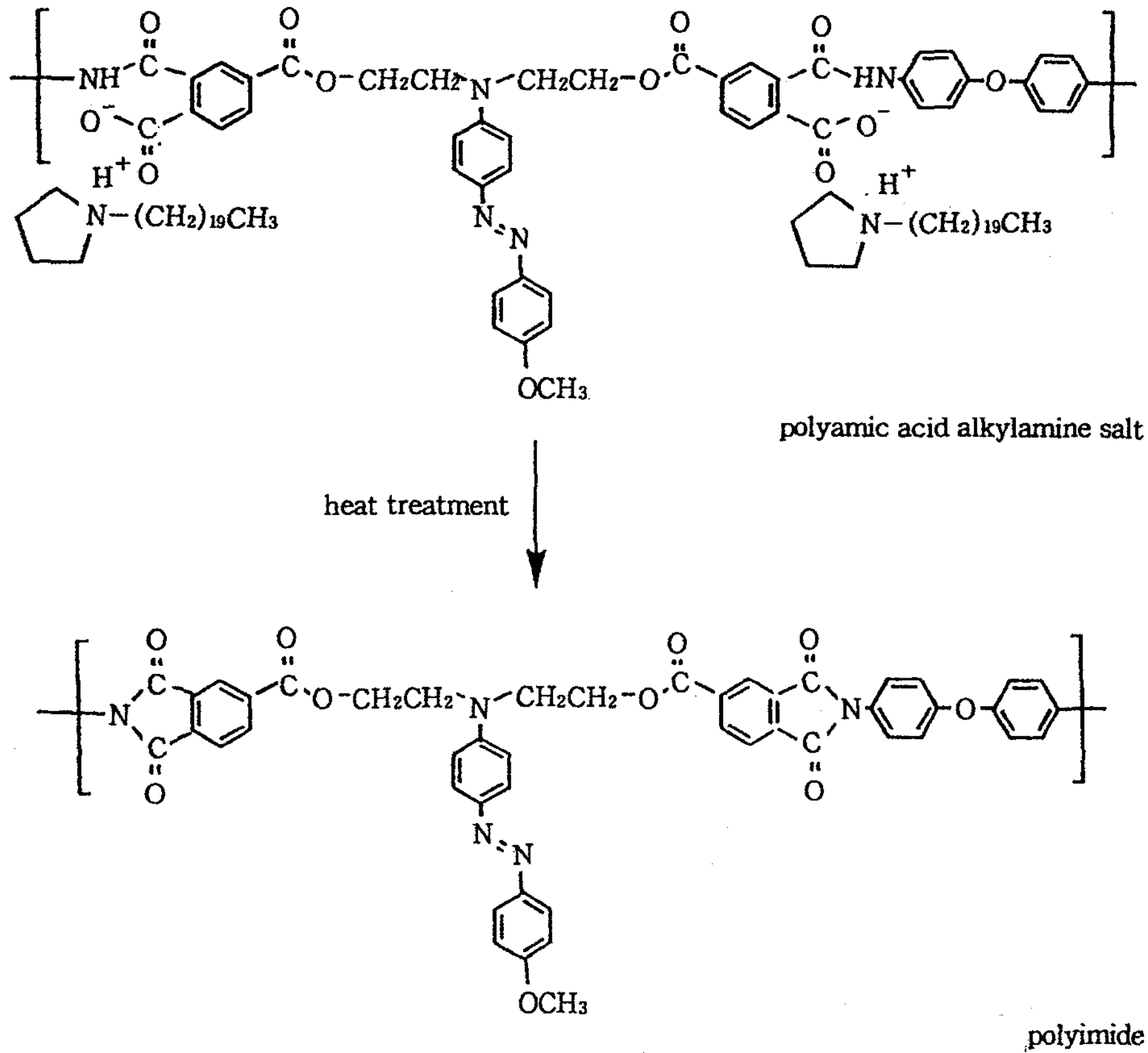


Fig. 1. Molecular structure of the LB film.

yrolidine 0.25 mmol/L의 용액을 1:2의 비율로 혼합시켜 만든다<sup>6)</sup>.

3. LB 단층막의 제작

공기-물 계면으로부터 단분자막을 고체기판에 이 전시키는 방법은 수직누적(vertical dipping) 방법과 수평누적(horizontal lifting) 방법이 있다.

본 연구에서 사용한 수직누적 방법은 Langmuir와 Blodgett가 발전시킨 방법으로서 고체기판을 Fig. 1과 같이 수직으로 상승 또는 하강을 시키게 되면 기판 위에 단분자층이 누적된다. 일정한 표면압력 하에서 상승과 하강을 반복하면 여러 층의 단분자막이 기판 위에 일정한 형태로 적층되어 배열된다. 단분자층과 단분자층 사이에는 van der Waals force가 작용되며 고체기판이 친수성이면 단분자막의 위, 아래로 움직일 때, 처음 누적시에는 상승시에만 단분자막의 친수성 부분이 고체기판에 누적되고

소수성 부분은 기판과 반대로 향하여 누적된다. 친수처리된 기판을 사용할 경우 상하운동을 반복하면 친수성과 소수성이 서로 마주 보며 누적되는 Y-type의 LB 다층막이 얻어진다.

LB막을 제작하기 위하여 친수처리된 quartz plate를 시료를 전개하기 전에 subphase 속으로 침

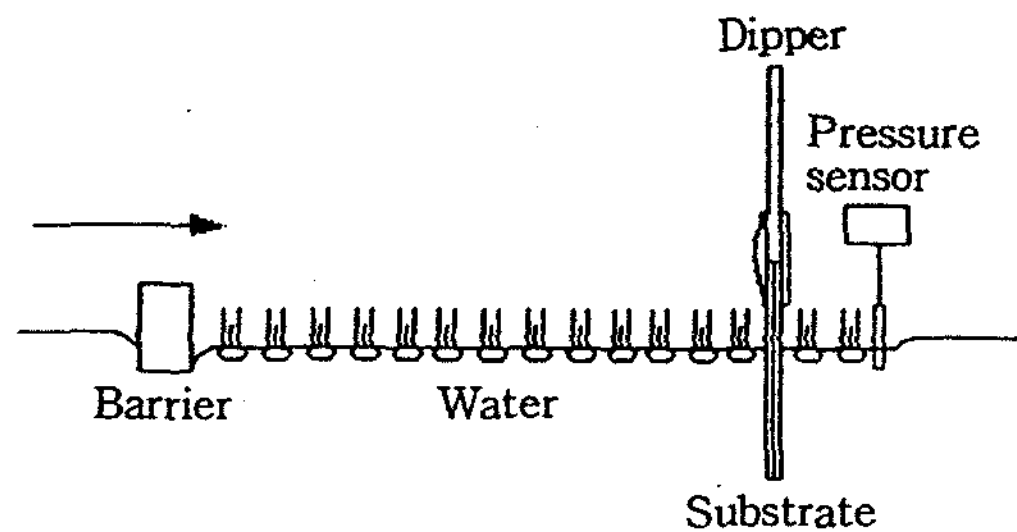


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for deposition of LB film.

적시켜 둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면 적정 표면압력 하에서 dipper를 상승시켜 단층막을 제막한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 20분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 dipper의 하강과 상승을 반복하여 다층막의 제막이 가능하다. LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine염을 만든 후 누적시킨 LB막과, 이 LB막의 온도 변화에 대한 흡광도 변화 그리고 열처리를 통하여 polyimide LB막을 제조한 후 광이성화 현상에 대한 물성을 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 용액상태에서의 광이성화 현상측정

Fig. 3은 DMAC와 benzene(체적비 1:1)의 혼합 용매에 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid를 0.025mmol/L로 희석한 후 quartz cell에 밀봉하여 광조사 전·후의 광이성화 현상을 살펴 보았다. 먼저 아조화합물에 360nm와 400nm 필터를 사용하여 3분간씩 번갈아 가면서 광조사를 하여 용액 상태에서의 광이성화 현상을 측정한 결과, 광을 조사하기 전 용액의 흡광도는 0.5이며(동 그림 A), 여기에 360nm의 광을 3분간 조사하였을 때 0.1의 흡광도가 감소하였다(동 그림 B). 여기에 다시 400nm의 광을 조사하였을 때(동 그림 C) 피크가 좌측으로 shift되면서 약 360nm 부근에서 0.13의 흡광도를 나타내었으며, 우측 450nm 부근에는 새로운 피크가 나타남을 볼 수 있다. 용액상태에서 이와 같은 피크가 나타나는 것은 아조화합물이 전형적인 *trans*-type에서 *cis*-type으로 구조가 변화하는 광이성화 현상이 나타나는 것을 알 수 있다<sup>7,8)</sup>.

광이성화 현상을 다시 확인하기 위하여 *cis*-type의 아조화합물에 360nm의 광을 3분간 조사하였더니 약 400nm 부근에 다시 큰 피크가 0.38의 흡광도(동 그림 D)로 나타나므로 1차 360nm 필터를 사용하여 광조사를 하였을 때의 흡광도와 거의 유사한 값으로 회복되어 광이성화 현상에 대해 가역적인 변화를 보였다. 그리고 본 그림에는 나타내지 않았으나 이후 반복하여 광조사를 하여도 같은 광이성화 현상을 확인할 수 있었다. 따라서 광이성화 현상이 확인된 polyamic acid는 수면상의 변위전류를 측정

하고, LB단분자막으로 제막하여 그 기능성을 규명하고자 하였다.

#### 2. 온도 변화에 따른 용액의 흡광도 변화

Fig. 4는 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 0.025mmol/L의 온도변화에 대한 흡광도 변화를 조사하였다. 실험을 위한 시료의 준비는 광조사 때와 마찬가지로 quartz cell을 이용하여 입구를 밀봉하였고, 시료의 온도를 일정하게 하기 위하여 수조로 일정 온도를 유지하고 10분 이상 침적시킨 후 흡광도를 측정하였다. 온도가 상승함에 따라 흡광도가 비례적으로 증가함을 볼 수 있었다. 0℃에서의 흡광도는 0.28, 20℃에서의 흡광도는 약 0.30 정도로 저온에서는 비교적 안정한 편이나, 온도가 증가하여 실온 이상의 높은 온도에서는 그 값의 차이는 상당히 커서 불안정함을 알 수 있다. 따라서 60℃의 경우 흡광도는 0.56이고 80℃의 경우는 흡광도가 약 0.70으로서 흡광도의 변화폭이 상당히 큼을 볼 수 있으며, 이것은 PVA-Azo화합물의 온도 변화<sup>9)</sup>의 경우와 유사함을 알 수 있다.

#### 3. *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid LB막의 물성

LB제막을 위하여 사용된 alkylamine은 제막시에는 불용성 화합물을 만들어 수면상에 띄우기 위하여 필요하지만, 제막한 후에는 오히려 polyimide의 기능성을 방해하므로 불필요하다. 일반적으로 다층막의 경우는 alkylamine의 제거 방법으로서 대부분 화학적 처리법이 사용되어지고 있으나, 본 연구의 경우에 있어서는 단층막의 보다 정확한 분자 거동을 관찰하기 위해서, 화학적 방법으로 처리할 경우 alkylamine 제거용 시약으로 인하여 생겨날지도 모를 경미한 막의 손상을 피하기 위해 열처리방식을 택하였으며, polyimide 단분자막이 안정한 120℃의 진공상태에서 열처리를 하여 alkylamine을 제거하였다.

Fig. 5는 precursor method로 제막한 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid monolayer LB막을 열처리를 하지 않은 것의 흡광도와 120℃의 진공상태에서 30분간 열처리를 하여 alkylamine을 제거한 것의 흡광도 변화를 나타내었다. 열처리를

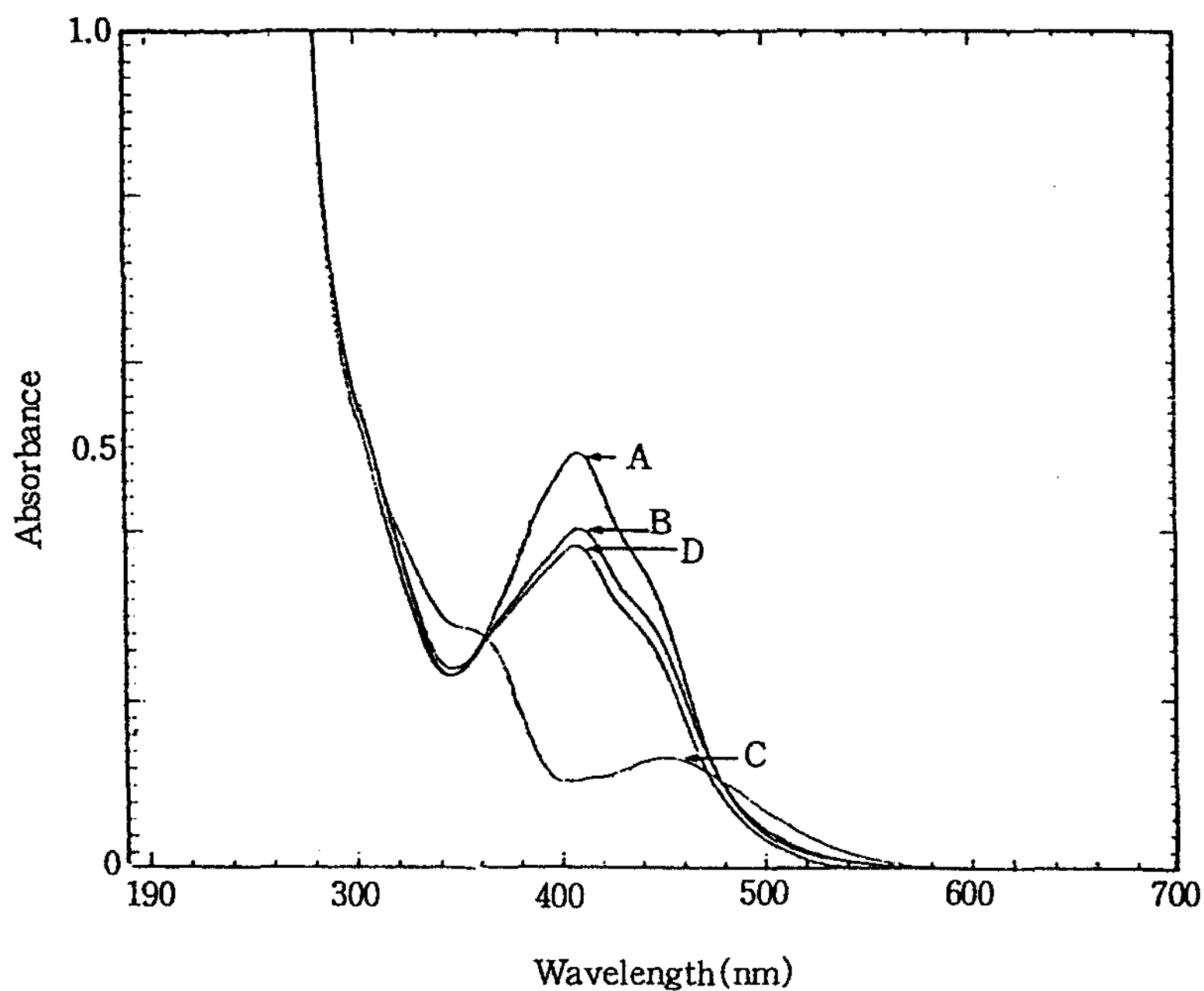


Fig. 3. UV/Vis spectra change of the polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in solution of DMAC and benzene(1:1 by volume). (A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 450nm, (D) 360nm (2nd).

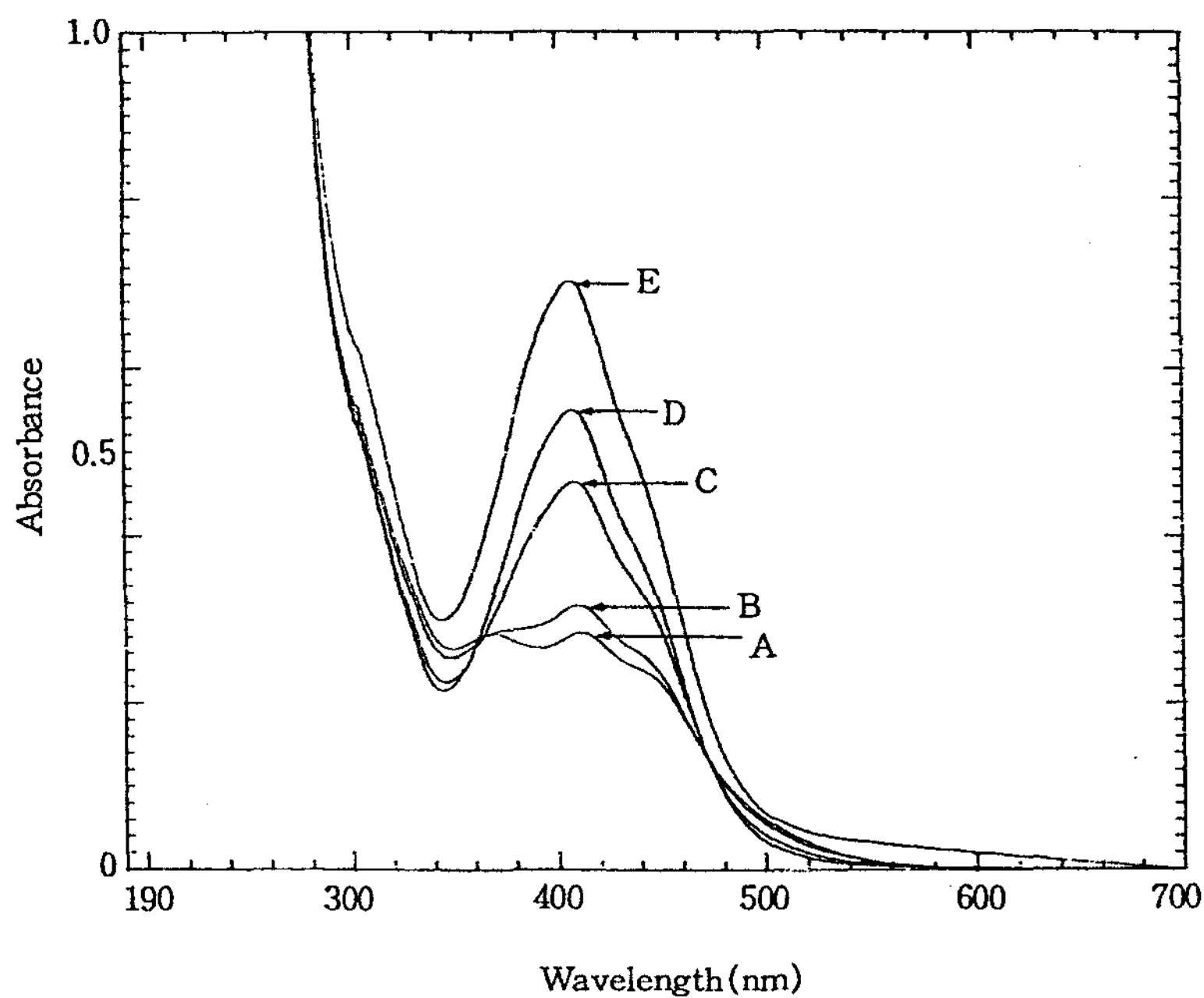


Fig. 4. UV/Vis spectra of the polyamic acid by temperature changes in solution of DMAC and benzene(1:1 by volume). (A) 0°C, (B) 20°C, (C) 40°C, (D) 60°C, (E) 80°C.

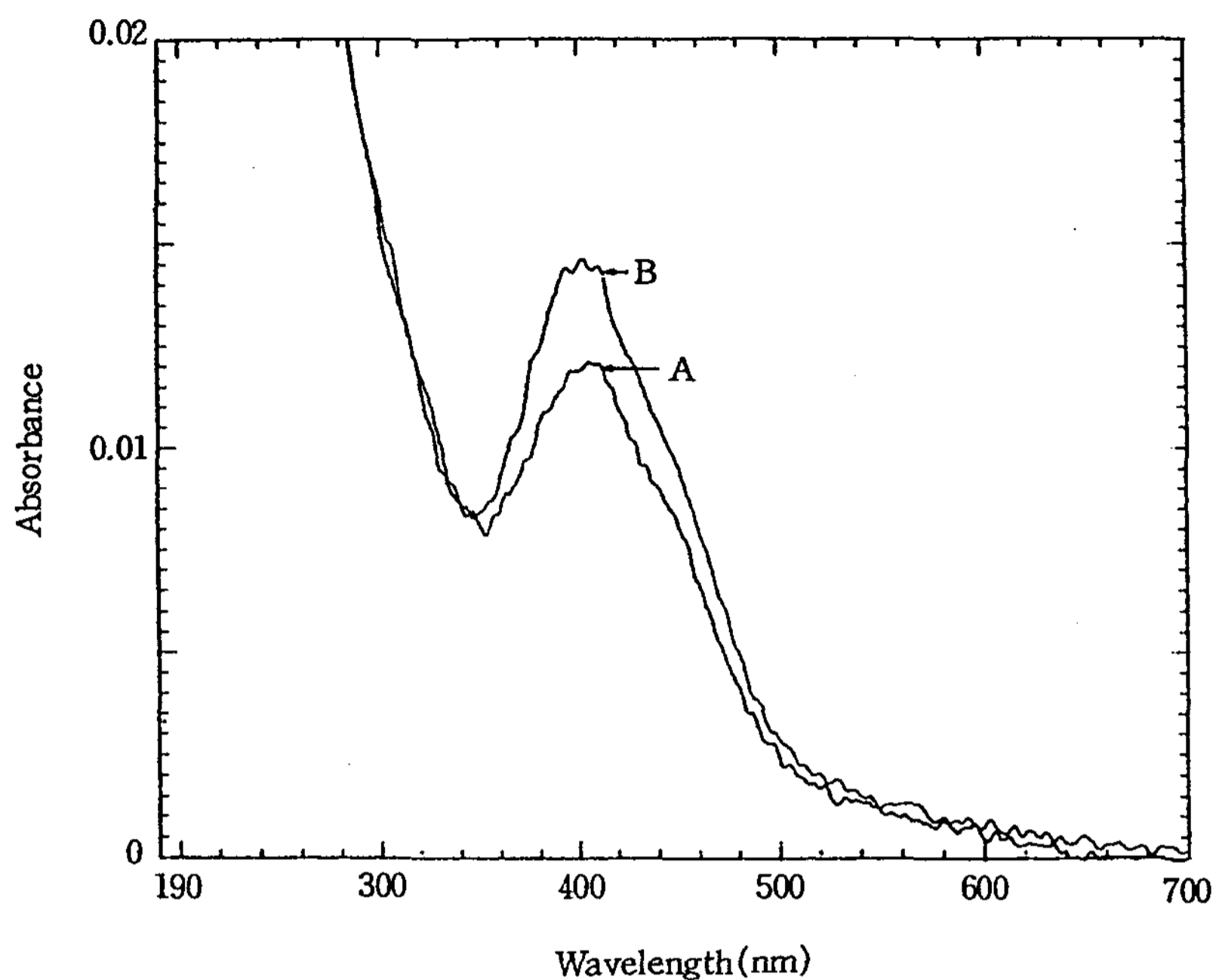


Fig. 5. UV/Vis spectra change of the polyamic acid LB film on a quartz plate before and after heat treatment for 30 minutes in a vacuum oven at 120°C.

(A) Before heat treatment, (B) After heat treatment.

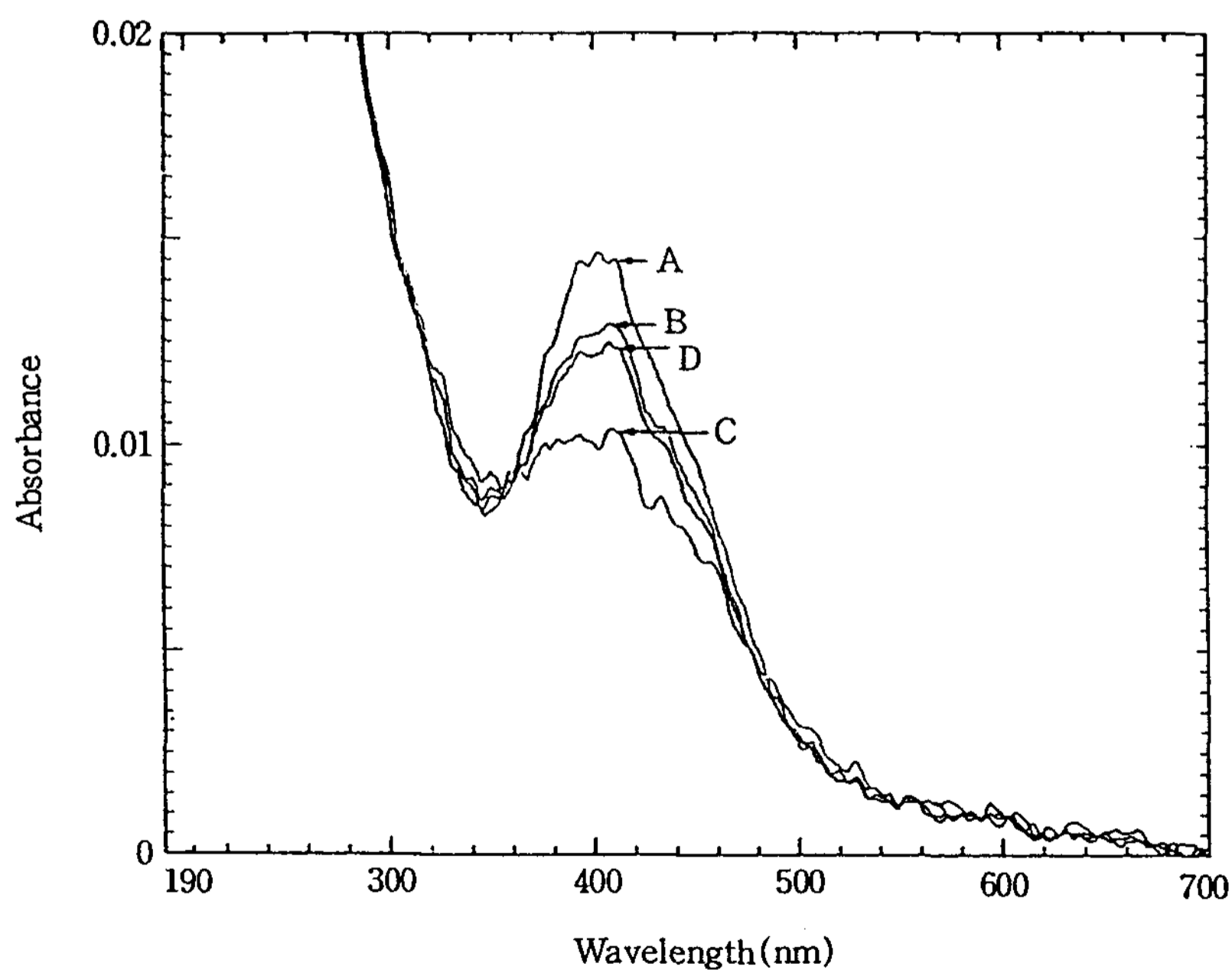


Fig. 6. UV/Vis spectra change of the polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in LB monolayer on a quartz plate after heat treatment for 30 minutes in a vacuum oven at 120°C.

(A) Before irradiation, (B) 360nm(1st), (C) 450nm, (D) 360nm(2nd).

한 후 alkyl long chain이 제거되어 흡광도가 상승하였으며, 이것은 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyimide가 생성되었음을 알 수 있으며, 이러한 현상은 *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid 등과 같은 functional polyamic acid의 단분자막에서 나타나는 흡광도와 잘 일치함을 볼 수 있다<sup>10)</sup>.

Fig. 6은 precursor method로 제작한 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid monolayer LB막을 120°C 진공상태에서 30분간 열처리하여 alkylamine을 제거한 후에 광조사를 통하여 흡광도 변화를 관찰하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 광조사를 하지 않았을 경우 410nm 부근에서 크게 나타나는 피크의 흡광도는 약  $0.0145$ (curve A)이며, 여기에 360nm의 필터를 사용하여 광을 조사한 결과 (curve B) 흡광도는 curve A에서 나타는 것 보다  $1.5 \times 10^{-3}$  정도 감소하였다. 광이성화 현상을 조사해 보기 위하여 curve B로 나타낸 이 LB 단분자막에 400nm의 필터를 사용하여 광을 조사하였으며, 그 결과 curve C를 얻었다. 410nm 부근의 큰 피크는 크게 감소하여 흡광도는 약  $1.05 \times 10^{-2}$ 로 떨어져서 curve B의 흡광도 보다  $2.5 \times 10^{-3}$  정도로 감소하였다. 또한 360nm 부근에서는 작은 새로운 피크가 생성됨을 볼 수 있으며, 용액상태에서와 같이 450nm 부근에서의 피크 생성여부는 그 변화의 폭이 미세하여 단층막에서는 관찰하기가 어렵지만 분자구조가 *trans*-type에서 *cis*-type로 변화가 일어남을 추정할 수가 있다.

이 curve C 상태에서 다시 360nm의 필터를 사용하여 광조사를 실시한 결과 curve D를 얻었으며, 용액상태에서와 같이 410nm 부근에서 큰 피크가 생겨나서 curve B의 상태로 되돌아 가는, 그 흡광도의 크기가 거의 유사함을 나타내는 광재현성을 볼 수 있다. Fig. 6에서는 나타내지 않았지만, 이 후 광조사에 따르는 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있어 *cis*-*trans* 광이성화 현상이 나타남을 볼 수 있었다. 광조사에 의한 가역적인 *cis*-*trans* 광이성화 현상을 응용하여 광기억 소자 또는 광스위치 등으로 이용을 위해서는 보다 정밀한 광 재현성에 관한 연구가 수반되어야 가능할 것으로 사료된다.

## IV. 결 론

*p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid의 용액상태에서의 광이성화 현상 및 온도 변화에 따른 흡광도 변화와 LB막을 누적시켜 열처리 및 광조사에 따른 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 용액에 대한 광조사 결과, 광이성화 현상에 대한 가역적인 변화가 나타났다.
2. 용액의 온도 변화에 따른 흡광도 변화를 측정된 결과 polyamic acid 용액의 온도가 상승함에 따라 흡광도가 증가하였다.
3. Polyamic acid의 monolayer LB막의 열처리 영향을 조사한 결과 열처리를 하기 전보다 열처리한 후 흡광도가 상승하였다.
4. Polyamic acid의 monolayer LB막을 열처리한 후 광조사를 통한 흡광도의 변화를 측정된 결과, 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었다.

## 문 헌

1. Kim, M. G., Park, T. G. and Park, K. H., *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 13(1), 75 (1996).
2. 岩本光正, 眞島豊, 應用物理, 59, 1346(1990).
3. Vincett, P. S., *Thin solid films*, 68, 135 (1980).
4. Rau, H., *Photochromism, Molecules and Systems*; Durr, H., Bouas Laurent, H., Eds; Elsevier: New York, (1990) p.165.
5. Park, K. H. and Park, T. G., *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, Changwon National University, 11, 305 (1997).
6. Palto, S. P., Shtykov, N. M., Khavrichev, V. A. and Yudin, S. G., *Mol. Mater.* 1, 3 (1992).

7. Park, K. H., *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 11(1), 53(1994).
8. Park, K. H. and Park, T. G., *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 12(1), 109(1995).
9. S. Yokoyama, M. Kakimoto and Y. Imai, *Langmuir*, 9, 1086(1993).
10. S. Yokoyama, M. Kakimoto and Y. Imai, *Mol. Cryst.*, 227, 295(1993).