

아조벤젠이 기능화된 덴드리머 유기단분자막의 광학적 거동

Optical Behavior of Azobenzene Functionalized Dendrimer in Organic Monolayers

신훈규, 손정호, 김병상, 권영수*

(Hoon-Kyu Shin, Jung-Ho Son, Byoung-Sang Kim, and Y. S. Kwon)

Abstract

Many isolated featureless domains were explicitly observed even at the air-water interface. We measured the surface pressure shift originating from the photo-isomerization of azobenzene units on the periphery of dendrimers. The maximum surface pressure was gradually increased and saturated by cyclic compression and decompression. By irradiation of 365 [nm] light, the surface pressure was increased, which was originated by the photo-isomerization process of the azobenzene group on the periphery from trans to cis form. The increase of the dipole moment (μ), which may increase the interaction among Azo dendrimer molecules, made an important role on surface pressure shift. From the absorbance spectrum by UV irradiation and heat treatment, we can see that the absorbance in the UV region decreases with the increase of the UV irradiation time, but the peak at 350 nm, characteristic of dendrimers in the LB monolayers, was not shifted until four irradiation cycles. This suggests that optical behavior and morphological change are affected by the functional group and the symmetric chain.

Key Words : Dendrimer, Photo-isomerization, Absorption Spectrum, Azobenzene group

1. 서론

덴드리머의 합성이 알려진 이후 여러 가지 형태의 구조로 다양한 기능을 가진 물질이 합성되었다. 그러나 그 구조가 복잡하여 응용성에 관심을 끌지 못하였으나, 최근 전기·광학적특성 조사를 위한 방법이 많아져, 복잡하지만 분자에 기능성 부여가 가능하여 덴드리머의 응용가능성이 기대되고 있다 [1-3]. 그 중에서 덴드리머의 최외각에 기능기를 부착하여 기능성을 향상시키고, 제한적이기는 하나 응용성이 있는 물질의 합성이 지속적으로 이루어지고 있다[4-6]. 최근 아조벤젠을 기능기로 사용할

경우 아조벤젠이 가지고 있는 광흡수 스펙트럼의 변화와 같은 광학적 반응의 확인이 가능하고[7,8], 기능기에 크라운을 사용할 경우는 산화·환원과 같은 전기·화학적 반응의 확인이 가능하며[9,10], 거대 단분자를 하나의 반응성을 가진 구조로 만드는 것이 가능하다. 아조벤젠은 가시광선 영역에서 광 조사에 의해 광학적인 반응성을 가지고 있는 대표적으로 잘 알려진 물질이며, 광 조사에 의한 구조적인 변화 등의 특성을 가진 아조-덴드리머에 기능기로서 이용할 경우 광흡수 스펙트럼과 같은 광학적 측정방법으로 덴드리머의 기능성 확인이 가능한 장점이 있다[11-13]. 지금까지의 덴드리머 연구는 합성 및 구조확인에 제한적인 연구가 이루어 졌으나 덴드리머 기능성을 이용한 연구와 응용 연구는 아직 부족하다. 따라서, 덴드리머가 가진 기능성 연구가 필요하며, 덴드리머 기능기에 대한 분자레벨의 연구를 통하여 응용가능성을 제시하고

* : 동아대학교 전기공학과
(부산시 사하구 하단2동 840번지,
Fax: 051-200-5523
E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr)
2001년 10월 18일 접수, 2001년 11월 15일 1차 심사 완료,
2002년 3월 7일 최종 심사 완료

자 한다.

본 연구에서는 아조벤젠의 기능성을 가진 아조-덴드리머를 이용하여 광조사에 의해 구조적인 변화에 의해 덴드리머 크기의 변화, 광조사에 의한 광학적 반응 등을 공기-물 계면의 상태에 전개하여 조사하였다. 덴드리머를 이용하여 최외각 기능이 가지는 LB막의 단분자막 특성, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성, 공기/물 계면에서의 거동 특성, 등 덴드리머가 가진 분자거동 특성을 보고하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 전개시료는 클로로포름을 용매로 사용하여 아조벤젠 기능기를 가진 제4세대 덴드리머(G4-48Az)이며, 공기-물 계면에서 광조사와 표면압 변화에 대한 특성 조사를 위하여 표면압-면적 곡선 측정용 수조(trough)를 이용하였다. 광학적 거동의 조사는 수조에 전개된 시료에 대하여 UV를 조사하여 조사시간에 따른 반응을 측정하였다. 다층 Langmuir-Blodgett(LB)막은 온도 20~21[°C]와 하층액(pH, 6.1~6.2)의 조건에서 유리 기판 위에 누적한 것을 이용하였다.

광 흡수 스펙트럼 측정을 위해 기판은 친수성으로 처리하였으며, 수직부착법으로 덴드리머 LB막을 제작하였다. LB막 제작에도 공기-물 계면에서 단분자거동 특성을 조사한 표면압-면적 곡선 장치(모델명: NIMA 611, 생산국: 영국)를 사용하였고, LB막의 광 흡수 스펙트럼 측정은 가시·자외선 광

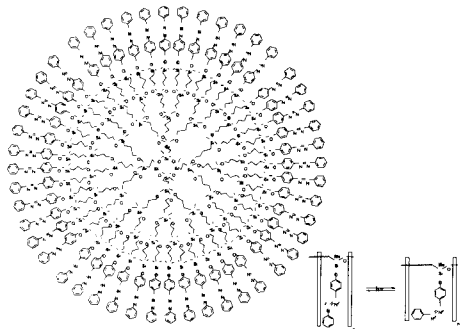


그림 1. G4-48Az 덴드리머의 분자구조.
Fig. 1. Chemical structure of azobenzene functionalized dendrimer(G4-48Az).

흡수스펙트럼 측정장치(모델명:SOMA-2400, 생산국:일본)를 사용하였다.

그림 1은 아조벤젠 기능기가 있는 제4세대 아조-덴드리머의 분자구조도를 나타내었다. 실험에 사용된 아조-덴드리머 LB막은 거대분자를 구성하는 구조 때문에 공기-물 계면에서 단분자막을 형성하므로 덴드리머의 기능기의 변화, 구조의 변화 등의 조사는 거대분자의 분자거동을 확인하는 데 필요한 연구의 하나이다.

3. 결과 및 검토

3.1 단분자막 형성

그림 2는 아조벤젠 기능성 덴드리머 단분자의 공기/물 계면에서의 분자거동을 표면압-면적 곡선으로 확인한 것이다. 전형적인 단분자막 거동을 가지는 아라킨산(arachidic acid)과 비교하였을 때, 덴드리머의 분자량(분자량 약 20,000~30,000g)은 비교적 크다. 따라서, 덴드리머는 공기-물 계면에서 단분자가 움직이는 데 있어서 분자량이 큰 것과 기능기의 수가 많은 것은 곧 분자간 상호작용이 강하게 나타난다. 이러한 분자간 상호작용은 표면압-면적 곡선의 측정에서 배리어에 의한 표면압 보다 영향이 크다는 것을 그림 2의 비교곡선으로부터 알 수 있다. 아라킨산의 경우는 양친매성을 가지고 있으므로 배리어의 압축에 따라 표면압이 증가하지만, 덴드리머 분자는 무거운 분자량과

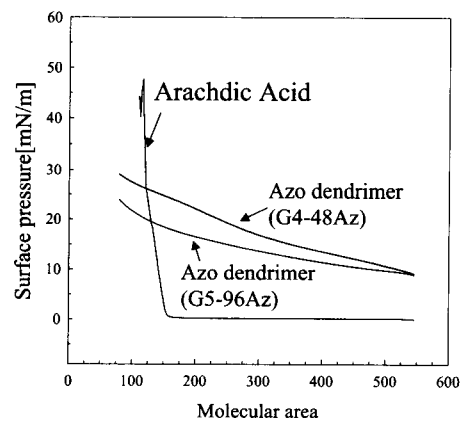


그림 2. 공기-물 계면에서의 표면압-면적 곡선.
Fig. 2. Surface pressure-area isotherms at the air-water interface.

기능기의 상호작용 영향으로 극한면적이 존재하지 않는 형태의 곡선을 나타내고 있음을 알 수 있다.

덴드리머의 극한면적이 존재하지 않는 이유를 확인하기 위한 한가지 방법으로 표면압-면적 곡선 측정용 수조에서 Brewster Angle Microscopy (BAM)로 이미지를 관찰하였다. BAM은 공기-물 계면에서 배리어의 이동에 따라 전개된 분자의 압축상과 팽창상을 이미지로 확인할 수 있는 장점이 있다. 그림 3(a)에서는 공기/물 계면에 전개한 후 관찰한 덴드리머 단분자막의 이미지이며, 그림 3(b)는 배리어를 압축하였을 경우의 이미지이다. 배리어를 이동시켜 표면압이 증가함에 따라 덴드리머 단분자막이 회합하는 형태의 구조를 가지는 것이 확인되었다. 이것은 그림 2에서 측정된 표면압-면적 곡선이 고체상을 형성하지 않는 것과 상대적으로 낮은 표면압이 관찰된 것은 덴드리머 분자의 무거운 분자량과 기능기의 상호작용(인력)의 영향으로 불균일한 단분자막이 형성되기 때문으로 생각된다. 이들에 대한 검증을 위하여 압축과 팽창을 반복하여 이미지를 관찰한 결과 불균일한 단분자막의 형성과 회합형태의 이미지가 관찰되었다.

3.2 공기/물 계면에서의 거동

한편 그림 3에서 얻은 결과를 보면 공기-물 계면에서 덴드리머의 분자거동이 분자량과 기능기의 영향에 의해 압축상과 팽창상이 서로 다르다는 것을 BAM 이미지로서 알 수 있었다.

그림 4는 표면압-면적 등온선에서 얻어지는 배리어의 압축에 따른 표면압의 선형적인 증가를 나타내고 있다. 그러나 덴드리머는 분자량이 매우 크므로 공기-물 계면에서 압축과 팽창을 반복할 경우 분자점유 면적이 변화하는 것의 관찰이 가능

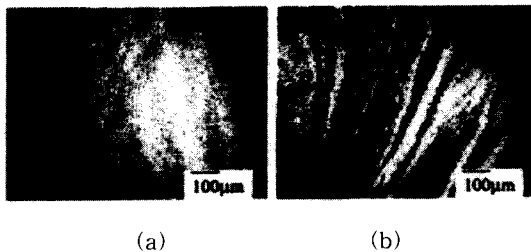


그림 3. 공기-물 계면에서의 BAM 이미지 (a)전개 후, (b) 압축 후.

Fig. 3. BAM image at the air-water interface (a) after spreading, (b) after pressure.

하였다. 따라서, 그림 4에서 θ 의 변화를 관찰하는 것이 가능하였다. 여기서 θ 는 공기-물 계면에서 덴드리머 단분자막의 거동특성을 확인하는 데 이용되었다. θ 는 압축과 팽창시에 전개된 분자가 회합하여 분자 점유면적과 붕괴표면압의 변화가 일어나는 것을 θ 값이 큰 경우와 작은 경우로 알 수 있으며, 이들의 변화는 전개된 분자의 분자간 상호작용이 일어났음을 간접적으로 나타내는 것을 알 수 있다.

θ 값이 큰 경우는 전개된 분자의 표면압이 일정하게 변화하는 것으로 압축초기부터 표면압이 분자에 작용하는 것을 의미한다. 그리고, θ 값이 작은 경우는 대부분의 양친매성 물질에서 나타나는 현상으로 표면압을 압축하여도 일정 점유면적 이하에서는 분자의 점유면적이 작아지더라도 분자에 직접적으로 표면압이 작용하지 않는다. 그래서 일정 점유면적 이하가 되면 분자에 표면압이 작용하기 시작하여 급격한 θ 의 변화를 가져오게 되는 것이다.

그림 5는 공기-물 계면에서 표면압의 변화에 따른 θ 의 변화를 확인하였다. 압축하는 배리어의 속도가 증가할수록 θ 의 변화가 감소하는 것을 알 수 있다. 덴드리머는 분자량이 크며, 최외각에 아조 기능기가 있어 이들의 영향이 곧 표면압의 변화와 θ 의 변화에 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉, 분자량이 크므로 배리어의 속도변화가 공기-물 계면에서 덴드리머를 계면 아래로 가라앉히려는 힘이 존재하는 것으로 생각된다. 또한, 압축과 팽창을 반복할 경우 단분자가 보다 조밀한 형태의

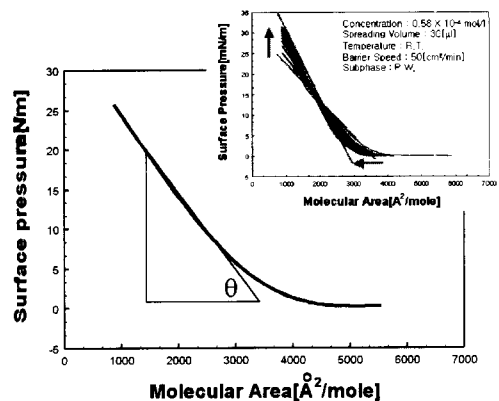


그림 4. 아조 덴드리머의 표면압-면적 곡선.
Fig. 4. Surface pressure-area isotherms of azo dendrimer at the air-water interface.

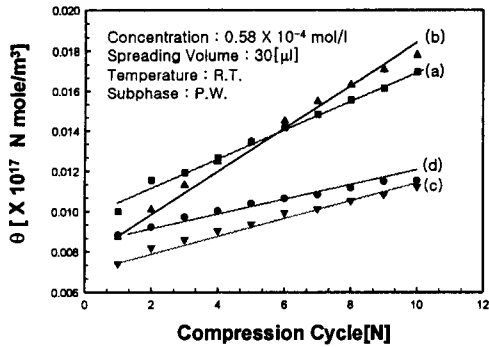


그림 5. 아조 덴드리머의 표면압-면적 곡선 변화 (배리어 속도: (a) 30 [cm²/min], (b) 50 [cm²/min], (c) 70 [cm²/min], (d) 100 [cm²/min], 측정 간격 10 [mN/m]에서 20 [mN/m]).

Fig. 5. Slope of π -A isotherm of azo dendrimer (barrier speed : (a)30 [cm²/min], (b) 50 [cm²/min], (c) 70 [cm²/min], (d) 100 [cm²/min], respectively sampling interval from 10 [mN/m] to 20 [mN/m]).

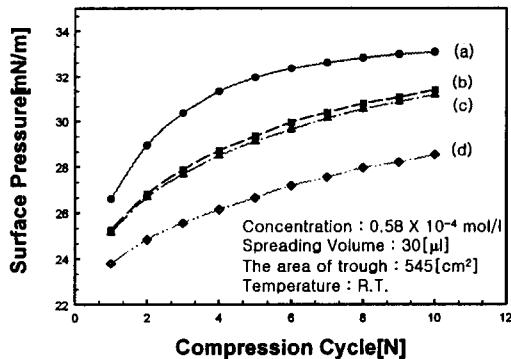


그림 6. 아조 기능기를 가진 덴드리머의 표면압-면적 곡선의 최대 표면압력 (배리어 속도 : (a) 30 [cm²/min], (b) 50 [cm²/min], (c) 70 [cm²/min], (d) 100 [cm²/min], 측정 간격 10 [mN/m]에서 20 [mN/m]).

Fig. 6. Maximum pressure of π -A isotherm of dendrimer functionalized with azo group (barrier speed : (a) 30 [cm²/min], (b) 50 [cm²/min], (c) 70 [cm²/min], (d) 100 [cm²/min], respectively sampling interval from 10 [mN/m] to 20 [mN/m]).

의 막을 형성하며 안정한 상태에 도달하는 것을 알 수 있다.

그림 6은 공기-물 계면에서 배리어 속도를 변화하였을 경우 표면압 증가에 의한 붕괴 표면압 변화를 관찰하였다. 실험결과 배리어의 속도가 증가할수록 덴드리머 분자가 점유하는 면적과 붕괴 압이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 덴드리머 분자가 계면에서 배리어 속도에 의해 분자간에 표면압이 상호 다르게 작용하는 것을 알 수 있다. 또한, 표면압이라는 것은 전개된 단분자들이 배리어의 속도에 의해 움직이는 형태가 달라지는 것을 나타내고 있다. 따라서 단분자막을 제작할 경우에는 배리어 속도와 전개량이 단분자막 형성에 영향을 미치는 중요한 요인이므로 이들의 최적조건을 찾는 것은 매우 중요하다.

3.3 자외선광 조사 특성

자외선광 조사에 의한 실험은 아조-덴드리머 단분자막에 자외선광을 조사(irradiation)하고 흡수 피크의 변화를 관찰하였다. 특히, 흡수 피크의 변화는 막의 상태 변화와 동시에 발생하는 현상의 하나로서 덴드리머의 광학적 반응으로서 중요한 의미를 가진다. 공기-물 계면에서는 자외선광 조사 파장을 254nm, 365nm로 나누어서 조사하였으며, LB막의 자외선광 조사는 밀폐된 상운의 공간에서, 5분 간격으로 조사한 후 측정하였다.

그림 7은 공기-물 계면에서 자외선광 조사에 의한 단분자막의 구조적인 변화와 구조변화에 의

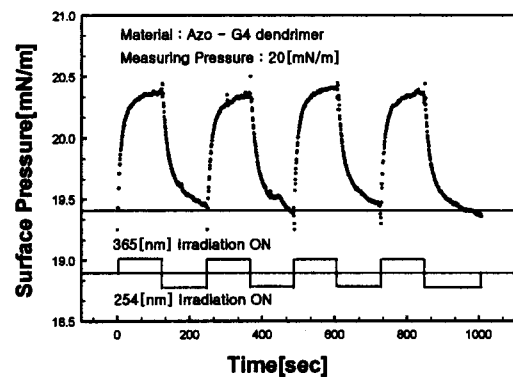


그림 7. 공기-물 계면에서의 아조-덴드리머의 광 반응. (간격: 2 [min], 측정압: 20 [mN/m]).

Fig. 7. Optical response of azo-dendrimer at the air-water interface. (interval : 2 [min], pressure : 20 [mN/m]).

한 분자간 점유면적의 차이를 표면압-면적 곡선 변화로 확인한 것이다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 덴드리머 분자의 최외각 기능기는 자외광 조사에 의해 분자구조가 트랜스(trans)와 시스(cis)의 형태로 존재할 수 있다. 따라서, 정량화하였을 경우 트랜스와 시스 현상을 파장 254 nm와 365 nm로 제어가 가능하였으며, 자외선광 조사에 의한 아조벤젠 기능기 부분이 트랜스와 시스로 움직일 때 이들의 구조가 가지는 분자 체적에 변화가 생기며 이러한 변화를 분자거동이라 하며, 이 분자거동은 표면압의 증가로 나타나는 것을 알 수 있다.

그림 8은 측정 표면압 변화에 따른 시정수와 표면압 이동을 조사한 것이다. 측정 표면압이 증가할

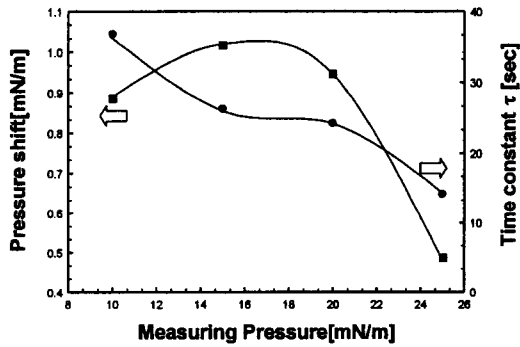


그림 8. 측정 표면압의 시정수와 표면압 이동.
Fig. 8. Time constant plot (right side) and surface pressure shift(left side) as to measuring surface pressure.

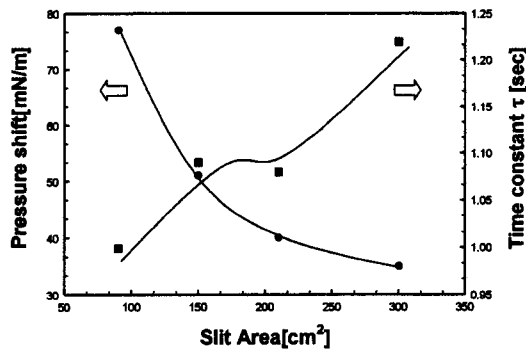


그림 9. 입사광 제어에 의한 시정수와 표면압이동.
Fig. 9. Time constant plot and surface pressure shift by quantitative control of incident light.

수록 표면압 이동이 일정 표면압 이상에서는 감소하였으며, 시정수는 측정 표면압의 증가와 함께 선형적으로 감소하였다. 표면압이 증가할 수록 시정수와 표면압이 감소하는 것은 덴드리머 분자간 상호작용이 표면압에 의해 보다 조밀한 분자구조를 형성하기 때문이며, 일정 압력 이상에서는 분자간 반응 소요시간 짧아지는 것을 의미한다. 따라서, 시정수는 이러한 분자간 상호작용의 반응시간이 표면압에 의존하여 결정된다는 것을 의미한다.

그림 9는 공기-물 계면에 전개된 덴드리머에 자외선광의 조사 면적을 조절하였을 경우에 변화된 표면압과 시정수를 조사한 것이다. 입사광의 증가는 자외선광 조사량의 증가와 동일하므로 시정수는 증가하였다. 그러나, 입사광의 면적이 증가할수록 표면압의 변화가 감소한 것을 조사량에 비하여 분자간 상호작용 및 표면압이 입사면적에 더 영향을 받기 때문이다. 입사면적이 넓어질수록 조사량이 상대적으로 증가하지는 않는다는 것이다. 따라서, 시정수는 표면압, 조사시간 및 조사량, 입사면적의 영향이 크다는 것을 알 수 있으며, 특히, 시정수와 같은 분자간 상호작용 반응시간의 변화에 중요한 요인은 분자들이 가능하면 조밀하게 분자막을 구성하도록 하는 데 있다. 분자들의 반응은 곧 분자들이 차지하는 점유면적과 밀접한 관계를 가지고 있다.

3.4 LB막의 광이성화

한편, 아조 덴드리머 LB막의 자외선광 조사에 의한 반응 특성을 조사하였다. 그림 10은 LB막에 자외선광을 조사하였을 경우 흡광도의 변화를 스

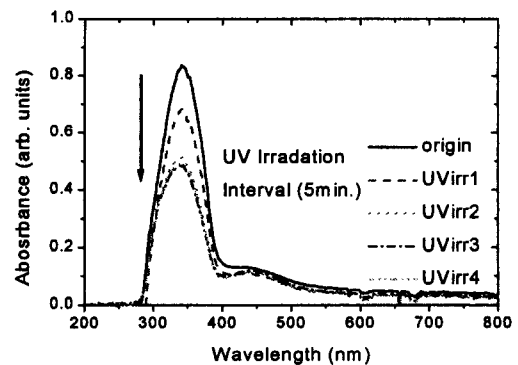


그림 10. 아조 덴드리머 단분자막의 UV 흡광도.
Fig. 10. UV absorbance of azo dendrimer monolayers.

펙트럼으로 관찰한 것이다. 흡광도 변화는 트랜스와 시스 현상이 자외선광 조사에 의한 아조벤젠 기능기가 광학적으로 일정 흡광도 까지는 반응이 있음을 확인하였다.

또한, 자외선광 조사 후에 가시광선을 조사하였을 경우는 감소된 흡광도가 증가하여 LB막이 누적된 초기의 흡광도 강도로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 자외선광 조사에 의해 발생하는 해리는 발색단을 파괴하는 현상보다는 부분적인 모폴로지 변화에 의한 흡광도 변화의 과정으로 생각된다. 따라서, 덴드리머 단분자막은 저분자에 비하여 상대적으로 안정하며, 흡광도 변화도 기능기의 밀도에 의해 흡광도 변화가 크게 나타났다. 그러나, 자외선광을 30분 이상 조사한 경우는 광 흡수 피크가 포화되어 일정한 흡광도를 가지는 것을 알 수 있었다.

그림 11은 덴드리머 LB막의 열처리 전·후의 광 흡수 스펙트럼 변화를 측정된 것이다. 제작된 LB막은 광학적 반응성을 가진다. 그러나 열처리에 의해 일어나는 흡광도 변화는 광학적 변화와 유사한 형태의 흡광도 감소는 일어나지만, 가시광선 조사에도 흡광도가 증가하지 않는 것이 관찰되었다.

또한, 열처리는 자외선광 조사와는 달리 400 nm 이상의 흡광도는 상대적으로 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 광학적 기능기인 아조벤젠의 반응이라고 하기보다는 덴드리머 단분자막이 열적 변화에 의해 해리되는 현상임을 알 수 있다. 이러한 흡수 피크의 변화는 흡수 파장의 이동이라고하기 보다는 구조적인 유연성이 열에 의해 상대적

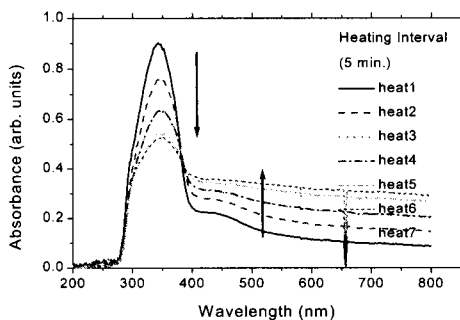


그림 11. 열처리에 의한 아조 덴드리머 단분자막의 UV 흡광도.

Fig. 11. UV absorbance of azo dendrimer monolayers by heat treatment.

으로 증가하였다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 따라서, 열은 단분자막의 구조적인 배열이나 배향을 보다 쉽게 해리시키는 역할이 있는 것으로 판단된다.

열처리에 의한 덴드리머의 흡수 피크의 변화도 해리와 흡수 피크의 이동 중심이 되는 등분점이 있음을 알 수 있으며, 이것은 흡수 피크의 이동 및 감소가 동시에 일어나는 것을 나타낸다. 또한, 단분자막은 온도와 시간에 의존하여 해리하는 특징을 가지고 있다.

AFM을 이용한 이미지 관찰은 박막의 표면구조 관찰에 많이 이용되고 있다. 최근의 연구에서는 구조적인 관찰이외에 내부적인 특성을 조사하기 위해 다양한 형태의 주사형 탐침 현미경이 개발되고 있다.

여기서는 AFM을 이용하여 단분자막을 형성하는 덴드리머의 구조적인 모폴로지를 관찰하였으며, 조건 변화에 대한 이미지 변화를 조사하였다. 그림 12는 순수 덴드리머를 실리콘웨이퍼 위에 단분자막으로 누적하여 AFM으로 관찰한 것이다. AFM을 관찰한 이유는 공기-물 계면에서 아조-덴드리머가 형성한 단분자막이 고체막으로의 전이가 어느 정도 이루어지는 것인가가 박막의 응용성에 중요하다. AFM이미지에서는 단분자막이 불규칙하게 형성되는 것을 알 수 있다. 이것은 BAM이미지에서 얻어진 이미지와 비슷한 형태이지만 공기-물 계면에서 형성된 단분자막과는 다른 형태이며, 불규칙적으로 형성된 단분자막은 계면에서 이미 회합이 이루어져 누적됨으로 계면에서 덴드리머 분자구조 제어가 박막의 형성에 중요하다는 것을 알 수 있다. 덴드리머는 분자량이 크고 거대분자 구조를 가지고 있어 LB막과 같이 선형적이고 일정한 규칙적 배열을 가진 박막의 형성은 기대하기 어렵다는 것을 알 수 있었다.

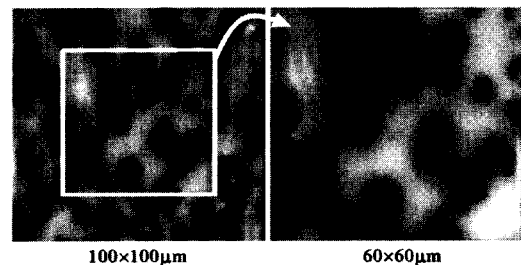


그림 12. 아조 덴드리머 단분자막의 AFM 이미지.
Fig. 12. AFM image of azo dendrimer monolayers.

4. 결론

본 연구는 덴드리머 단분자막과 LB막이 가지는 단분자막 구조 특성을 조사하였다. 특히 덴드리머가 가지는 광학적 특성 조사는 광 흡수 스펙트럼을 이용하였으며 자외선광 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성을 조사하였다. 또한, BAM과 AFM을 이용하여 단분자막의 구조적인 특징도 이미지로서 관찰하였다.

실험결과 공기-물 계면에서 형성하는 덴드리머 단분자막은 분자회합구조를 형성하였으며, 최외각의 기능성 분자는 단분자막의 구조와 특성을 결정하는 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 특히, 기능을 덴드리머에 최외각 분자로 사용할 경우는 응용 분야에 따라 분자 기능성제어 연구가 필요하다.

참고 문헌

- [1] K. Tsuda, G. C. Dol, T. Gensch, J. Hofkens, L. Latterini, J. W. Weener, E. W. Meijer, and F. C. De Shryver, "Fluorescence from azobenzene functionalized poly(propylene imine) dendrimer in self-assembled supramolecular structure", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 3445, 2000.
- [2] A. Ramzi, B. J. Bauer, and R. Scherrenberg, "Fatty acid modified dendrimers in bulk and solution: single-chain neutron scattering from dendrimer core and fatty acid shell", *Macromolecules*, Vol. 32, p. 4983, 1999.
- [3] G. R. Newkome, C. Moorefield, and F. Vögtle, "Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses and Perspectives", VCH, Weinheim, 1996.
- [4] M. Zhao and R. M. Crooks, "Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: synthesis, characterization, and application to catalysis", *Advanced Materials*, Vol. 11, No. 3, p. 217, 1999.
- [5] L. H. Hanus and K. Sooklalm, "Aggregation kinetics of dendrimer-stabilized CdS nanoclusters", *Langmuir*, Vol. 16, p. 2621, 2000.
- [6] F. Grohn, G. Kim, and B. J. Bauer, "Nanoparticle formation within dendrimer-containing polymer networks: route to new organic-inorganic hybrid material", *Macromolecules*, Vol. 34, p. 2179, 2001.
- [7] J. I. Jeong and H. B. Gu, "Electrochemical property of LiMn_2O_4 cathode active material prepared by Sol-gel method in water", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 12, No. 3, p. 229, 1999.
- [8] J. S. Kim, K. S. Lee, and H. B. Gu, "Emission properties of electroluminescent devices using Poly(3-hexylthiophene) deposited by LB method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 14, No. 9, p. 757, 1999.
- [9] J. Y. Hwang, D. S. Seo, E. J. Hahn, and J. H. Kim, "Control of pretilt angle by UV exposure during imidization of polyimide for homeotropic alignment", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 13, No. 11, p. 950, 2000.
- [10] J. Y. Hwang and D. S. Seo, "Electro-optical characteristics of photo-dimerization method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 13, No. 2, p. 157, 2000.
- [11] M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, "Photoresponsive polymers: reversible solution viscosity change of polyamides having azobenzene residues in the main chain", *Macromolecules*, Vol. 14, p. 262, 1981.
- [12] H. S. Blair, H. I. Pague, and J. E. Riordan, "Photoresponsive effects in azo polymer", *Polymer*, Vol. 12, p. 1195, 1980.
- [13] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. D. Cola, and F. Vögtle, "Toward photo-switchable dendritic hosts. interaction between azobenzene-functionalized dendrimers and eosin", *J. Am. Chem.*, Vol. 120, p. 12187, 1998.