

p-Nitroazobenzene을 함유한 Polyamic Acid 단분자층의 Langmuir-Blodgett 막에 관한 연구

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2011년 5월 1일 접수 ; 2011년 5월 13일 채택)

A Study on the Langmuir-Blodgett Films of Polyamic Acid Monolayer Containing *p*-Nitroazobenzene

Keun-Ho Park[†]

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
(Received May 1, 2011 ; Accepted May 13, 2011)

Abstract : Displacement current measuring technique has been applied on the study of polyamic acid monolayer containing *p*-nitroazobenzene. The displacement current was generated from monolayer on the water surface by monolayer compression and expansion. Maxwell displacement current(MDC) was generated when the area per molecule was about 200\AA^2 and 70\AA^2 . Maxwell displacement currents were investigated in connection with monolayer compression cycles. It was found that the maximum of MDC appeared at the molecular area just before the initial rise of surface pressure in compression cycles. The monolayer surface morphology of the LB film have been measured by Atomic Force Microscope(AFM). As a result, we confirmed that the microscopic properties of LB film by AFM showed the good orientation of monolayer molecules and the thickness of monolayer was 3.5-4.1nm.

Keywords : LB film, surface pressure, AFM, polyamic acid, MDC.

1. 서론

최근에는 Langmuir-Blodgett(LB)막을 이용한 연구가 냄새 센서, 이온 센서, 습도 센서, 가스 센서 등과 다분자막을 이용한 bio sensor의 영역으로 크게 진전되고 있으며[1-6], 전기 광학 소자와 광자극에 의한 분자 구조의 변화를

이용한 분자 기억 소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 photomemory systems에서는 azobenzene unit[1]를 함유하고 있는 물질들은 쌍극자 모멘트와 광학 상수를 가지고 있으며, 그것은 가역적인 광이성화 현상에 기인한 구조 변화가 쉽기 때문에 기능성 소재로서 기대를 가지고 있다. 그러나 대부분 실온에서 단지 몇 분 정도 지속되는 cis-isomer의 짧은 수명은 중요한 문제로 지적되고 있다. 그러나 LB

[†]주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께[7-9]로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 고분자의 LB막은 thin organic optical 제조와 일반적인 LB 박막 [3]에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계에 사용되어지고 있다[10-14].

본 연구에서는 광학 소자로서 이용 가능성을 가지고 있는 절연체인 polyimide 측쇄에 *p*-nitroazobenzene 작용기를 갖는 polyimide LB막을 제조하기 위하여 polyamic acid를 수면 상에 전개시킨 Langmuir(L)막의 Maxwell 변위 전류(MDC)를 측정하여 그 물성을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치 및 기기

본 연구에서 물질의 합성과 반응 측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사(일본)의 UV-2100, FT-IR 8100 series, NMR은 90MHz를 사용하였으며, 반응 생성물의 점도 측정에는 Oswald viscometer를 사용하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용한 polyamic acid 유도체, L막의 분자 구조를 나타낸 것이다.

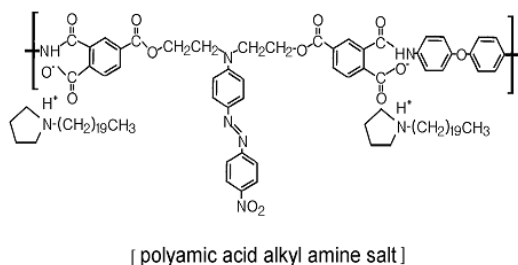


Fig. 1. Molecules used in the present study.

Fig. 2는 MDC 측정 장치를 나타낸 것이다 (Nippon Laser NL-LB1000). 전극 1(상부 전극)은 면적이 46.5cm^2 인 원형 ITO 유리로서 스테인레스 강으로 쉴드(shield)하였으며, 트러프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1mm로 하였고, *p*-nitroazobenzene을 함유한 polyamic acid 단분자를 수면 상에 전개시킨 다음 10분간 방치

하여 용매를 휘발시킨 후 배리어(barrier)를 40mm/min의 속도로 압축 및 확장시켜 변위 전류를 측정하였다.

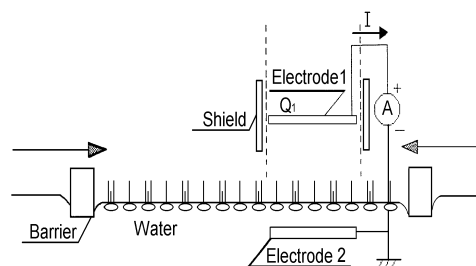


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

2.2 전개액의 제조

Polyamic acid의 전개용 용액은 용매 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)를 사용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저 중합 용액을 mass flask를 사용하여 정확히 농도 10 mmol/L가 되도록 희석하고, 이것을 A액으로 한다. 다음에 100 mL의 전개액을 만들 때, 100 mL의 mass flask에 사전에 40 mL (용량의 2/5)의 DMAc를 계량하여 놓고, 여기에 A액을 10 mL (용량의 1/10)를 가하여 균일해질 때까지 교반한다. 여기에 benzene을 가하여 100 mL로 하고, polyamic acid의 DMAc-benzene 1:1 혼합용매 중, 1.0 mmol/L의 용액으로 하였다. 이 같은 수순을 선택한 이유는 특히 polyamic acid 자신의 결정성이 높은 경우, 한번 중합 용액에서 고분자를 단리(isolation)해 버리면 재용해가 어렵기 때문이다. 3급 alkylamine 전개액용 용액은, 먼저 alkylamine-benzene 중 10 mmol/L의 용액을 만들고, 이것을 polyamic acid의 경우와 같은 수순에 따라서 희석하여 만든다. 즉 이 경우에는 사전에 mass flask에 benzene을 그 용량의 2/5 넣고, 최후로 DMAc를 첨가하여 소정의 농도로 하였다. 이 용액도 DMAc-benzene 1:1 혼합용매 중, 1.0 mmol/L의 용액으로 한다. 최종적으로 트러프에 전개하는 polyamic acid의 alkylamine염의 용액은 전개 직전에 polyamic acid의 1.0 mmol/L의 용액과 3급 alkylamine의 1.0 mmol/L의 용액을 1.0 L로 혼합시켜 만든다 [15,16].

3. 결과 및 고찰

3.1 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

Polyamic acid를 사용하여 수면에 L막을 형성한 후 베리어를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q1가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다[7,8].

$$Q1 = -\frac{N}{d}m_z - \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}\Phi_s \quad (1)$$

여기서

ϵ_0 : 진공의 유전율

ϵ : 공기의 비유전율

d : 상부 전극과 수면과의 거리

S : 상부 전극 면적

Φ_s : 수면의 전위

N : polyamic acid 단분자막의 분자 밀도

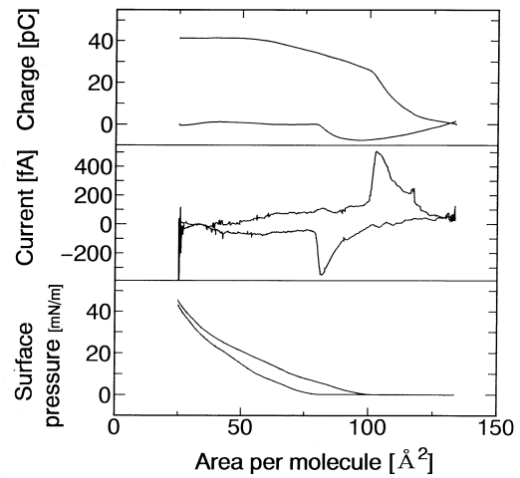
m_z : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

또한 polyamic acid 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변하게 되므로 이 때, 상부 전극과 하부전극 간의 분자간 전속 밀도가 변화할 때 변위 전류는 흐르게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위 전류 I 는 식 (2)와 같다[9].

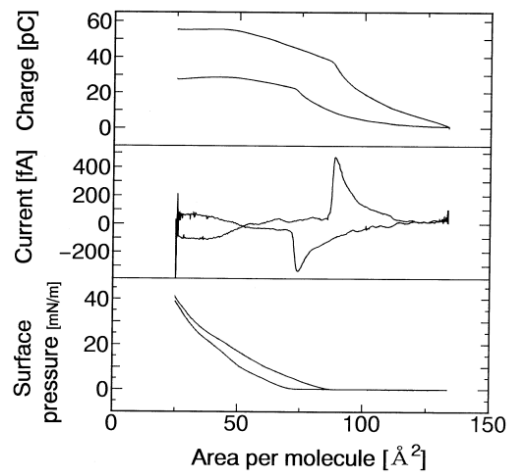
$$I = -\frac{dQ}{dt} = \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \frac{d\Phi_s}{dt} \quad (2)$$

여기에서 제 1 항은 분자의 배향 상태가 변화하여, 쌍극자의 수직 방향 성분 m_z 가 변화할 때 흐르는 전류이고, 제 2 항은 전극 밑에 존재하는 분자수가 변화할 때 흐르는 전류이며, 제 3 항은 수면의 계면 전위가 변화할 때 흐르는 전류로서 변위 전류를 구분할 수 있다. 식(2)에서 보면, 베리어 압력에 의한 계면 전위의 변화는 무시할 수 있는 양이므로 결국 변위 전류의 크기는 N 와 m_z 의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

Polyamic acid를 수면에 전개시켜 베리어를 압축시켰을 때 분자의 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 Fig. 3



(a) 1st compression and expansion



(b) 2nd compression and expansion

Fig. 3. A typical example of the displacement current measurement for polyamic acid monolayer of 600 μ L solution deposition on the water surface.

에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 400 μ L를 전개했을 때 1차 및 2차 압축과 확장을 했을 경우의 분자 점유 면적을 나타낸 것이다. p-nitroazobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개시 400 μ L 보다 분자 점유 면적이 상대적으로 적은 800 μ L를 전개했을 경우인 Fig. 3(a)를 보면, 1차로 분자의 점유 면적을 120 \AA^2 부

터 20 \AA^2 부근까지 압축시켰다. 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 110 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 105 \AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다[12]. 또한 표면압의 변화는 100 \AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 비슷한 위치에서 변화가 나타났다. Fig. 3(b)의 2차 압축의 경우는 분자당 점유 면적이 적어지므로 변위 전류는 약 105 \AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 약 93 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 90 \AA^2 부근에서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)를 비교하면 1차 및 2차 압축시 변위 전류 및 표면압의 경우를 비교해 보면 1차 압축시 변위 전류의 최대 피크는 105 \AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 비슷하게 발생한다. 이에 비해 2차 압축의 경우 변위 전류의 최대 피크는 93 \AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생도 유사하다. 따라서 charge, 변위전류 및 표면압변화의 상당한 차가 발생함을 볼 수 있으며, 이것은 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 추정된다.

3.2 압축 및 확장에 따른 변위 전류

p-Nitroazobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개량 증가에 따른 영향을 검토하기 위하여 체적비를 변화시켜 수면 상에 전개시켰다. 그리고 베리어를 압축, 확장하였을 때 분자당 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화를 검토하였으며, 그 결과 Fig. 4(a)와 (b)는 polyamic acid 400 μL 와 체적비로 이것보다 2배인 800 μL 를 트러프에 전개했을 때 1차 압축 및 확장시의 변위 전류를 각각 나타낸 것이다.

Fig. 4(a)의 압축과 확장의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 270 \AA^2 부터 50 \AA^2 부근 까지 압축하였다. 처음 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 180 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 110 \AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 105 \AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 105 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다. Fig. 4(b)의 경우는 전개량을 2배 정도 증가시켜 전개한 후 베리어를 1차 압축 및 확장하였을 때, 변위 전류를 측정된 결과로서 분자당 점유 면적이 150 \AA^2 부근에서 변화를 볼 수 있고, 약

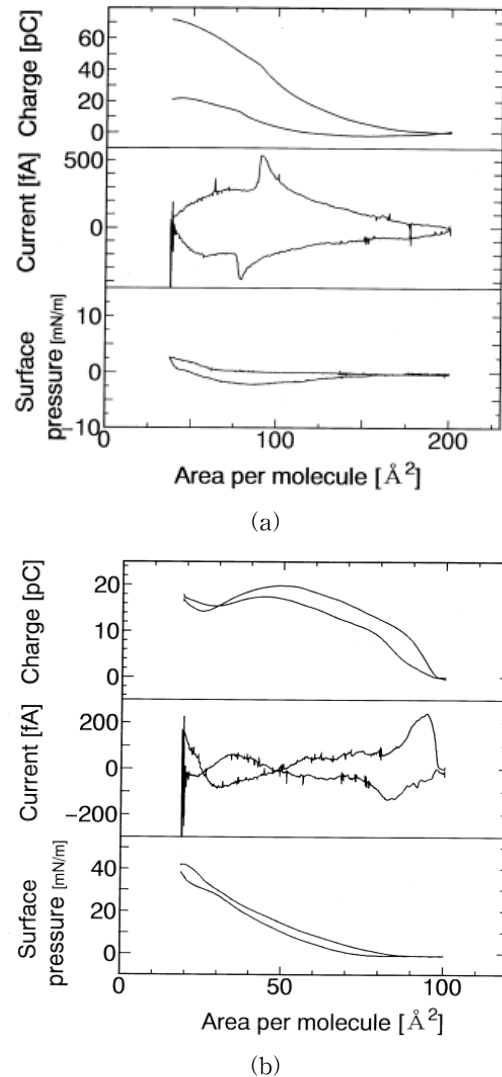


Fig. 4. Displacement current measurement for compression and expansion of polyamic acid monolayer of 400 μL (a) and 800 μL (b) solution deposition on the water surface.

110 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가 크게 감소되면서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교하면 전개량을 증가시키면서 압축, 확장시 변위 전류의 경우 약 15 \AA^2 정도의 변위 전류의 피크 차가 발생하였으며, 전개량을 2배 증가시켜 압축할 경우에도 역시 20 \AA^2 정

도의 점유 면적 차가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 차가 15 mN/m 정도 발생됨을 알 수 있다. 그리고 전하량의 변화는 1차 및 2차간의 압축 및 확장시 약 5 pC 정도의 상당한 차이가 발생함을 볼 수 있었다. 이러한 차는 H-aggregation에 의한 것으로 추정된다.

이러한 현상은 polyamic acid 유도체의 분자가 크기 때문에 인지질과 같은 유연한 물질을 제외한 유연성이 결여된 일반적인 물질의 경향을 나타내고 있어 압축과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료된다[5, 6]. 한편 여기서는 나타내지 않았지만 제 3 차의 압축 및 확장시 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화는 제2차 압축 및 확장시와 거의 변화가 없었다.

3.2 Polyamic acid LB막의 AFM 이미지 측정

폴리이미드 단분자 층 LB막의 평균 크기와 표면거칠기(surface roughness)를 AFM을 사용하여 조사하였다. Polyamic acid와 3급 alkylamine(1:2)의 혼합 LB 단분자막으로 제작되어진 표면을 AFM으로 관찰하여 3차원 이미지로 나타내었다.

Fig. 5(a)와 (b)는 polyamic acid와 3급 alkylamine(1:2) 400 μ L 와 800 μ L의 혼합 LB 단분자막의 표면을 각각 나타낸 것으로 (a)는 유리 기판에 코팅된 표면을 보면 수직거리가 최대 20~40 nm 정도로 굴곡을 가지고 있으며, 일부 중앙에 회합체를 형성하여 아주 거친 것을 알 수 있다. (b)는 중앙부의 코팅된 표면은 2.5~20 nm의 작은 굴곡이 보인다. 그리고 몇 개의 소수막의 응집과 hole이 보임을 알 수 있다. 여기서 표면의 응집이 많을수록 표면이 거칠어지며 이것은 소수기간의 회합에 의한 것임을 알 수 있다[17]. Fig. 5에서 보면 유리기판상의 폴리이미드 단분자 LB막의 표면형태(surface morphology)는 Fig. 5(a)의 경우 AFM 이미지를 관찰하면 작은 표면 거칠기가 평균 2.5~6.0 nm이고, LB단분자 막의 크기는 Fig. 5(b)에서 보면 2.5 ~20 nm로 나타났으며, 역시 aggregations과 pin-hole이 존재함을 볼 수 있다. 폴리이미드 단분자 박막의 LB 크기의 증가는 소수기의 회합체의 증가 효과인 것으로 추정할 수 있으며, LB 단분자 박막의 표면 거칠기가 고르지 못한 것은 회합체 증가에 기인됨을 알 수 있다.

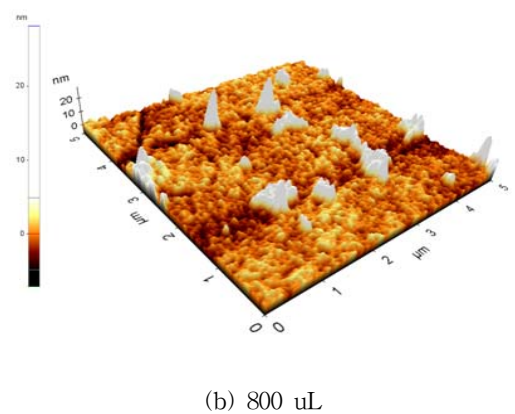
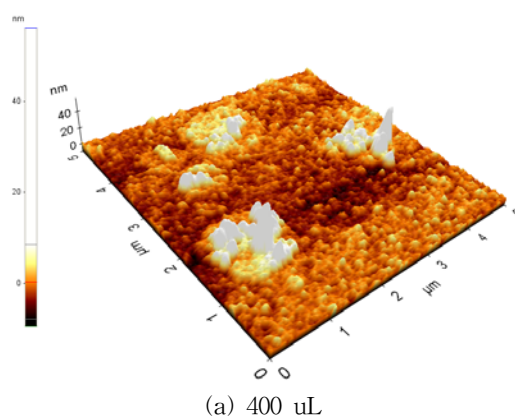


Fig. 5. Surface morphology of polyimide thin films structure spreaded in (a) 400uL and 800uL polyamic acid solution using atomic force microscope.

4. 결론

p-Nitroazobenzene을 함유한 polyamic acid를 수면 상에서 전개시킨 L막의 π -A곡선과 변위전류, LB막의 AFM 이미지를 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 polyamic acid 알킬염 용액은 압축과정에서 기체막, 액체 팽창막 그리고 액체응축막, 고체막을 이루고 있는 것을 알 수 있었고, 분자 당 점유면적이 적어져 2차, 3차 압축의 경우 1차 곡선보다 매우 안정되

- 어 있어 LB막을 제작하기에 적합함을 알 수 있었다.
2. 변위 전류의 최대치는 1차 압축과 2차 압축 시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유 면적에서 나타남을 알 수 있다.
 3. 1차 및 2차 압축 시 1차에 비해 2차의 변위 전류 및 표면압의 분자 당 점유면적이 감소하는 것은 H-aggregation에 의한 것으로 추정된다.
 4. Polyamic acid LB단분자막의 AFM 이미지로부터 aggregation이 된 부분을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. H. Rau, *Photochromism, Molecules and Systems*; H. Durr, Bouas Laurent, H., Eds.; Elsevier: New York, 1990; p.165.
2. S. P. Palto, N. M. Shtykov, V. A. Khavrichiev, and S. G. Yudin, *Mol. Mater.*, **1**, 3 (1992).
3. A. U. Ulmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic press: San Diego, CA, 1991.
4. S. Kato, M. Akiyama, Y. Amemiya, and I. Hatta, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1028**, 103 (1990).
5. D. W. Kang and K. H. Park, Photoisomerization LB Monolayer Films Mixed with Fatty Acid and Phospholipid at Difference Mixture Ratio. *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17(3)**, 183 (2000).
6. Y. Majima, Y. Kanai, and M. Iwamoto, Maxwell displacement-current generation due to *trans-cis* photoisomerization in monolayer Langmuir-Blodgett film, *J. Appl. Phys.*, **72(4)**, 1637 (1992).
7. K. S. Lee and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Phospholipid Monolayers at the Air/Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **177(2)**, 414 (1996).
8. M. Iwamoto and T. Kubota, Maxwell displacement current across phospholipid monolayers due to phase transition, *J. Chem. Phys.*, **104(2)**, 736 (1996).
9. K. H. Park and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers mixed with Azobenzene by Photoisomerization. *J. Collo. Inter. Sci.*, **193**, 71 (1997).
10. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Kor. Inst. Elec. Mater. Eng.*, **15(8)**, 695 (2002).
11. T. C. Son, N. S. Kim, and K. H. Park, The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
12. S. H. Choi, T. C. Son, J. Y. Song, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 137 (2006).
13. K. H. Park and J. Y. Song, A Study on the Oxidation-Reduction Reaction of Organic Thin Films, *J. Kor. Inst. Elec. Mater. Eng.*, **19(8)**, 724 (2006).
14. C. H. Min, T. C. Son, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Ultrathin Film Prepared Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 400 (2009).
15. S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, Preparation and in-plane anisotropic photobleaching properties of polyimide Langmuir-Blodgett films having a photoresponsive p-nitroazobenzene pendant group, *Langmuir*, **9**, 1086 (1993).
16. P. Moraille and A. Badia, Nanoscale Stripe Patterns in Phospholipid Bilayers Formed by the Langmuir-Blodgett Technique, *Langmuir*, **19(19)**, 8041 (2003).
17. K. H. Park and S. Lee, Characteristics of Ultrathin Film Prepared through Nano-Sized Langmuir Blodgett Monolayer of Functionalized Polyimide, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 224 (2009).