

아조벤젠이 기능화된 덴드리머 유기단분자막의 광학적 성질과 특성

Characteristics and Optical Properties of the Azobenzene Functionalized Dendrimer in Organic Thin Monolayers

손 정호, 윤 회찬, 김 정명, 김 병상, 신 훈규, 장 정수, 권 영수*

(J. H. Son, H. C. Yoon, J. M. Kim, B. S. Kim, H. K. Shin, J. S. Chang, Y. S. Kwon)

Abstract

The functionalized dendrimer containing 48 azobenzene was synthesized. Many isolated featureless domains were explicitly observed even at the air-water interface. Also, these monolayers were representatively observed, showing the change of surface pressure with irradiation time and wavelength. In AFM images, the larger domains irregularly shaped structures on the top while the smaller ones were free from such defects. In the optical absorption spectra of the LB films by UV irradiation and heat treatment, only photoisomerization of the G4-48Az monolayers was observed, a decrease of absorbance peak without change of the spectral shape. This suggests that optical behavior and morphological change are affected by the functional group and the symmetric chain.

Key Words : dendrimer, photoisomerization, Absorption Spectrum,

1. 서 론

덴드리머가 합성이 알려진 이후 여러 가지 형태의 구조로 다양한 물질이 합성되었다. 그러나 그 응용성이 관심을 끌지 못하였으나, 최근 전기광학적 응용성을 비롯한 가능성 제시되고 있다[1]. 그 중에서 덴드리머의 최외각에 기능기를 부착하여 가능성을 향상시키고 제한적이기는 하나 응용성이 있는 물질의 합성이 지속적으로 이루어지고 있다[2]. 특히, 아조벤젠을 기능기로 사용할 경우는 아조벤젠이 가지고 있는 광학적 반응을 그대로 이용할 수 있으며, 기능기에 크라운을 사용할 경우는 전기화학적 반응의 확인이 가능하며 특히, 거대 단분자를 하나의 반응성을 가진 구조로 만드는 것이 가능하다. 또한, 아조벤젠은 광학적 반응이 강하여

덴드리머에 기능기로써 이용할 경우 광학적 방법으로 덴드리머의 기능성 확인이 가능한 장점이 있다.

이러한 관점에서 본 연구는 기능성이 있는 아조벤젠 덴드리머를 이용하여 LB막으로서의 특징과 광학적 반응과 특성을 조사하였다. 덴드리머를 이용하여 최외각 기능기가 가지는 LB막의 단분자막 특성, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성, 공기/물 계면에서의 거동 특성, 특히 광조사에 의한 반응특성 등, 아조 덴드리머에 대한 특성을 보고하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서는 CHCl_3 을 용매로 사용하여 G4-48Az을 공기-물 계면에 전개하였으며, 다층막은 20~21[$^{\circ}\text{C}$]에서 하층액(pH, 6.1~6.2)으로 부터 유리 기판 위에 누적한 것을 이용하였다.

광 흡수 스펙트럼 측정을 위해 기판은 친수성으로 처리하였으며, 수직부착법으로 덴드리머 LB

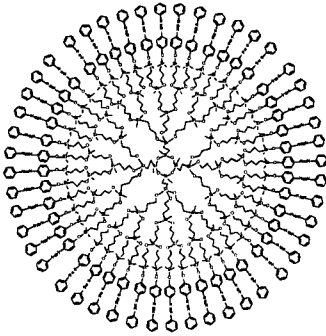
* 동아대학교 전기공학과

(604-714, 부산광역시 사하구 하단2동 840번지)

Fax: 051-200-5523

E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr)

막을 제작하였다. LB막 제작 trough는 NIMA 611 trough를 사용하였고, LB막의 광 흡수 스펙트라 측정은 SOMA- 2400(SOMA Optical Co.)을 사용하였다[4].



Scheme 1. G4-48Az, Azobenzene functional dendrimer

구조도 1은 광학적 반응을 가진 덴드리머 LB막에 대한 공기-물 계면에서 이용된 G4-48Az 구조도를 보여준다. 사용된 덴드리머 LB막은 거대분자를 구성하는 구조 때문에 단분자막의 공기-물 계면 거동 등 구조 연구에 많은 흥미있는 부분을 가지고 있다.

3. 결과 및 검토

3.1 단분자막 형성

그림 1은 아조벤젠 기능성 덴드리머 단분자의 공기/물 계면에서의 거동을 표면압-면적 곡선으로 확인한 것이다. 전형적인 단분자막 거동을 가지는 아라킨산과 비교하였을 때, 거대분자의 분자량(분자량 20,000~30,000g)은 비교적 크다. 따라서, 계면에서 단분자가 움직이는 데 있어서도 분자간 상호작용이 강하여 배리어에 의한 표면압 보다 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

그림 2는 G4-48Az 덴드리머의 BAM 이미지이다. 그림 2(a)에서는 공기/물 계면에 전개한 후 덴드리머 단분자의 이미지이며, 그림 2(b)는 배리어를 압축하였을 경우의 이미지이다. 압축에 의한 표면압 증가함에 따라 덴드리머 단분자막이 회합하는 형태의 구조를 가지는 것이 확인되었다. 이것은 그림 1의 표면압이 증가하여 고체막 상태를 형성하지 않는 것과 상대적으로 낮은 표면압이 관찰된 것은 덴드리머 단분자의 분자량 영향으로 불균일한 단분자막이 형성되기 때문으로 생각된다.

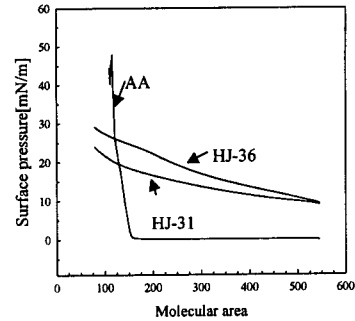


Fig. 1. Surface pressure-Area isotherms at the air-water interface.

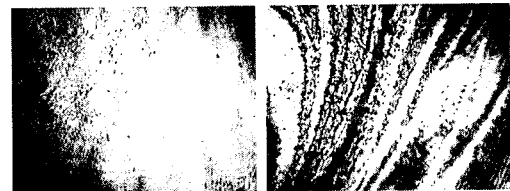


Fig. 2. BAM image at the air-water interface.

3.2 공기/물 계면에서의 거동

한편 그림 2에서 얻은 결과를 보면 공기/물 계면에서의 거동이 상당히 다르며, 압축상과 팽창상이 서로 다르다는 것을 BAM이미지로서 알 수 있었다. 그림 3은 공기/물 계면에서의 분자거동을 배리어의 속도에 의존한 붕괴 표면압 변화를 관찰하였다. 실험결과 배리어의 속도가 증가할수록 분자가 점유하는 면적과 붕괴압이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 덴드리머 분자가 계면에서 움직이는 형태를 나타내고 있어 단분자막을 제작할 경우에는 배리어 속도와 전개량이 단분자막 형성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

3.3 UV조사 특성

UV 조사에 의한 실험은 G4-48Az 단분자막에 UV를 조사(irradiation)하고 흡수 피크의 변화를 관찰하였다. 특히, 흡수 피크의 변화는 막의 상태 변화와 동시에 발생하는 현상의 하나로서 중요한 의미를 가진다. 공기/물 계면에서는 UV 조사 파장을 254nm, 365nm로 나누어서 조사하였으며, LB막의 UV 조사는 밀폐된 상온의 공간에서, 5분 간격으로 조사한 후 측정하였다.

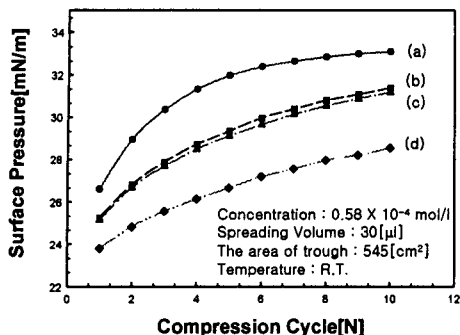


Fig. 3. The Maximum pressure of π -A isotherm of dendrimer functionalized with azo group (Barrier Speed : (a)30[cm²/min], (b) 50[cm²/min], (c) 70[cm²/min], (d) 100[cm²/min], respectively sampling interval from 10mN/m to 20mN/m)

그림 4는 공기-물 계면에서 UV 조사에 의한 단분자막의 거동 특성을 보여주고 있다. 정량화하였을 경우 trans와 cis 현상을 254nm와 365nm로 제어 가능하였으며, UV조사에 의한 아조벤젠 기능기 부분이 거동하는 것을 표면압의 증가로 확인하였다.

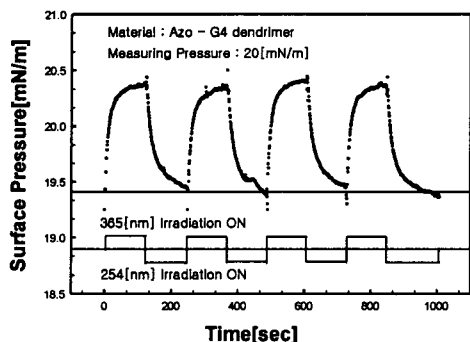


Fig. 4. The optical response of azo-dendrimer at the air-water interface. (interval : 2[min], pressure : 20 [mN/m])

한편, G4-48Az 덴드리머 LB막의 UV조사에 의한 반응 특성을 조사하였다. 그림 5는 LB막에 UV를 조사하였을 경우 흡광도의 변화를 스펙트럼으로 관찰한 것이다. 흡광도 변화는 trans와 cis

현상이 UV조사에 의한 아조벤젠 기능기가 광학적으로 일정 흡광도까지는 반응이 있음을 확인하였다.

또한, UV 조사 후에 가시광선을 조사하였을 경우는 감소된 흡광도가 증가하여 LB막이 누적된 초기의 흡광도 강도로 증가한 것을 확인할 수 있었다. UV 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, UV를 30분 이상 조사한 경우는 광 흡수 피크가 포화되어 일정한 흡광도를 가지는 것을 알 수 있었다.

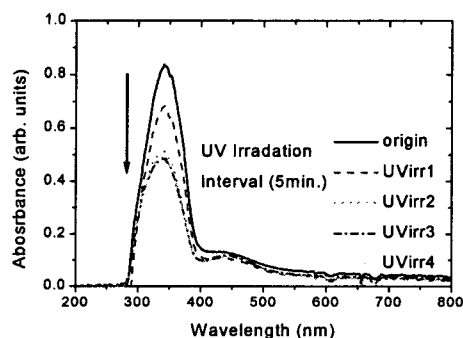


Fig. 5. UV absorbance of G4-48Az monolayers in LB films

3.4 온도 의존성

그림 6는 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, UV 조사와는 달리 400nm 이상의 흡광도는 상대적으로 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 광학적 기능기인 아조벤젠의 반응이라고 하기 보다는 덴드리머 단분자막이 열적 변화에 의해 해리되는 현상임을 알 수 있다. 이러한 흡수 피크의 변화는 흡수 파장의 이동이라고 하기 보다는 구조적인 유연성이 열에 의해 상대적으로 증가하였다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 따라서, 열은 단

분자막의 구조적인 배열이나 배향을 보다 쉽게 해리시키는 역할이 있는 것으로 판단된다.

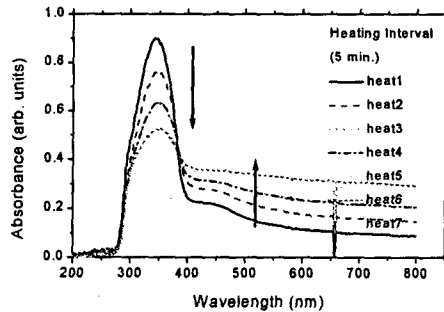


Fig. 6. UV absorbance of G4-48Az monolayers by heat treatment

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 특성을 가지고 있다.

3.5 표면구조 이미지

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.

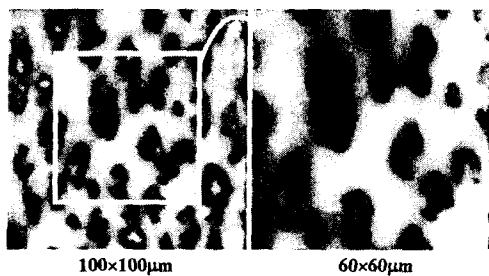


Fig. 7. AFM image of G4-48Az monolayers

여기서는 AFM을 이용하여 단분자막을 형성하는 덴드리머의 구조적인 모폴로지를 관찰하였으며, 조건 변화에 대한 이미지 변화를 조사하였다. 그림 7은 순수 덴드리머를 실리콘 웨이퍼 위에 단

분자막으로 누적하여 AFM으로 관찰한 것이다. 덴드리머 이미지에서는 단분자막이 불규칙하게 형성되는 것을 알 수 있다. 불규칙적인 단분자막은 용매(클로르포름)와 함께 누적되어 형성된 후에 용매가 장시간에 걸쳐서 증발하는 영향으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 덴드리머 단분자막과 LB막이 가지는 단분자막 구조 특성을 조사하였다. 특히 덴드리머가 가지는 광학적 특성 조사는 광 흡수 스펙트럼을 이용하였으며 UV 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 구조를 다양하게 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 추진하는 21세기 프론티어 사업 중 테라급나노소재개발사업단 지원으로 수행되었음.

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, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3445 (2000).
- [2] G. R. Newkome, C. Moorefield and F. Vögtle, *Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*; VCH: Weinheim, 1996.
- [3] C. Kim and M. Ryu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **38**, 764 (2000), C. Kim and S. Son, *J. Organomet. Chem.* **599**, 123 (2000).
- [4] H. Kuhn *et al*, *Techniques of Chemistry* Wiley, New York, Vol.1, Part III, 577, 1973.