

광감응성 4-Hydroxyazobenzene 박막의 액정 배향

이원주 · 김환기 · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술 연구센터, 환경·응용화학대학
(2005년 3월 2일 접수, 2005년 5월 10일 채택)

Liquid Crystal Alignment by Photoreactive 4-Hydroxyazobenzene Thin Film

Won Ju Lee, Whanki Kim, and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display, College of Environments and Applied Chemistry,
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea
(Received March 2, 2005; accepted May 10, 2005)

초록 : 광감응성 azobenzene 그룹이 분자의 주위 환경에 따라 광이성화 반응이 변화하는 것을 *in-situ* UV/Vis 분광 실험법과 광학 이방성 측정법을 이용하여 조사하였다. 4-Hydroxyazobenzene을 포함하는 필름에 광조사함과 동시에 *trans-isomer*와 *cis-isomer* 특성 피크의 세기 변화를 측정하여 azobenzene 그룹의 가역적이며 반복적인 광이성화 반응을 알 수 있었다. Azobenzene 자기조립체 박막이 입혀진 기판을 액정 셀의 배향막으로 사용하여 액정의 배향을 유도하였을 때, *trans*-azobenzene 그룹들이 조밀한 packing을 하며 기판에 수직으로 배열한 자기조립체 구조 때문에 액정 분자들도 수직 homeotropic 배향을 하였다. 이와 같은 자기조립체 박막의 액정 셀에 UV 빛을 노광하면 azobenzene 그룹이 광이성화 반응을 일으켜 *cis-isomer*로 변하게 되며, 이로 인해 액정의 배향이 수직에서 수평 planar 배향으로 변함을 알 수 있었다.

Abstract: The effects of molecular environments on photoisomerization of an azobenzene group were investigated using *in-situ* UV/Vis spectroscopy and optical anisotropy measurement technique. The reversible and repeatable photoisomerization reactions of azobenzene were observed by irradiating the film containing 4-hydroxyazobenzene and by measuring absorption intensities of the characteristic bands of *trans* and *cis* isomers simultaneously. When the self-assembled monolayer with azobenzene groups was used as an alignment layer for a liquid crystal cell, the homeotropic alignment was induced due to their compact packing structures of azobenzene groups along the vertical direction of the substrate. By irradiating UV light on this cell, the *trans*-azobenzene groups change to *cis*-isomers through the photoisomerization and then resulting in the planar alignment of liquid crystal molecules.

Keywords: azobenzene, photoisomerization, self-assembly, liquid crystal alignment.

1. 서론

빛을 조사하면 나타나는 azobenzene의 광이성화 반응(photoisomerization)은 고분자 필름 내에 광이방성을 유도하게 되며, 이를 이용하면 정보통신 산업의 중요한 소자인 광기록 매체와 LCD 액정배향 등에 응용할 수 있는 지식들을 얻을 수 있다. Azobenzene의 가역적인 *trans-cis* 광이성화 반응에 대하여 연구가 시작된 지는 수십 년이 지났지만 이를 광기록 매체로 이용하기 위한 연구는 90년대에 들어선 이후에 많이 진행이 되고 있다.^{1,5} 선편광 빛에 노광된 azobenzene 그룹은 *trans-cis-trans* 광이성화 반응 cycle에 의하여 그룹의 배향 방향이 편광의 수직 방향으로 바뀌게 되어, 초기에 광학 이방성이 존재하지 않던 필름 내에 이방성을 유도하기 때문에 광기록 매체로 응용이 가능하다. 이와 더불어 azobenzene에 의한 광학 이방성을 응용하는 분야는 액정 배향을 유도하는 배향막 연구이다. 광배향막은 LCD 제조업체에서 현재 사용하고 있는 기계적 마찰에 의한 액정

배향 유도방법에 따른 문제점, 즉 시야각 특성 저하와 접촉공정으로 부터 발생하는 수율저하 문제점 등을 해결할 수 있는 새로운 액정 배향 방법으로 여겨지고 있다.⁶⁻¹¹

그러나 광기록장치 또는 LCD의 제조에 이용되는 필름 내에 존재하는 azobenzene 그룹의 광이성화 반응은 분자 주위의 자유부피 및 고분자 매트릭스 구조 등 주위 환경에 영향을 받으므로, 광이성화 반응의 메커니즘을 분자상태에서 정확하게 이해하기 위해서는 분자 배열 및 집합체의 형성과정이 조절되는 자기조립체 박막이나 aggregate를 이용한 연구의 필요성이 증가하고 있다.^{2,12-16} 그러므로 체계적으로 준비된 자기조립체 박막 내 azobenzene의 가역적인 *trans-cis* 광이성화 반응 메커니즘과 동력학에 관한 연구는 이와 같은 정보 소자의 개발에 중요한 기여를 하게 될 것이다. 본 연구에서는 aggregate 또는 자기조립체 내에서 azobenzene 그룹이 분자 구조 및 분자 사이 상호작용, 그리고 주위 자유부피 등에 의하여 광이성화 반응이 변화하는 현상에 대하여 조사하였다. Azobenzene 그룹의 움직임이 서로 다르게 제한되어 있는 guest/host 필름 상태, 솔-젤 형태 필름 및 자기조립체 등으로 배열된 경우, 빛을 조사함으로써

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: ksong@khu.ac.kr

써 나타나는 광이성화 반응의 변화를 *in-situ* UV/Vis 분광 실험법과 광학 이방성 측정법으로 조사하였다. 이와 같은 azobenzene 필름을 배향막으로 이용한 액정 셀을 제작하여 azobenzene 그룹과 액정 분자와의 상호 작용이 액정 분자의 배열에 미치는 영향을 조사하여 azobenzene 그룹의 광반응에 따른 액정 배향과의 상관 관계를 알아 보았다.

2. 실험

2.1 SG-Azobenzene 합성

4-Hydroxyazobenzene(HAB)에 실란 커플링제인 isocyanic acid 3-triethoxysilyl propyl ester를 연결한 SG-azobenzene을 다음과 같은 방법으로 합성하였다. Argon 분위기 아래에서 4-hydroxy azobenzene 2.5 g 과 0.2% 당량의 dibutyltin-dilaurate(DBTDL) 촉매를 anhydrous THF 20 mL에 녹인 후 30 mL의 anhydrous THF에 녹여진 4.6 g의 isocyanic acid 3-triethoxysilyl propyl ester를 30분에 걸쳐 천천히 떨어뜨렸다. 60 °C에서 반응을 진행시킨 후 TLC로 반응의 정도를 관찰하였으며, 반응이 끝난 후 hexane과 THF를 이용하여 침전시켜 SG-azobenzene을 분리하였다(Figure 1 참조). 합성된 SG-azobenzene 3 mol과 H₂O 1 mol을 0.005 N HCl 촉매 하에서 수화(hydrolysis) 반응을 통해 실란의 ethoxy 그룹을 hydroxy 그룹으로 치환하여 솔-젤 형태의 화합물로 제조하거나 자기조립체(self-assembly) 박막을 제조하는데 사용하였다.

2.2 자기조립체 박막 제조

Quartz 기판을 acetone과 nitric acid, bicarbonate 수용액에서 차례로 초음파를 사용하여 각 10분씩 세척한 후 증류수로 세척하였다. 120 °C에서 30분 동안 건조 후, quartz 기판을 수화 반응이 된 SG-azobenzene의 anhydrous THF 용액에 넣고, 일정한 시간 후에 꺼내서 methanol, THF, 증류수에 각각 10분 동안 초음파를 이용하여 차례로 세척한 후 120 °C의 감압 조건에서 30분 동안 건조하여 SG-azobenzene 자기조립체 박막을 제조하였다.

2.3 액정 셀의 제조

배향막이 입혀진 두 개의 기판 사이에 액정을 집어넣어 배향막 필름과 액정 분자 사이의 상호작용에 의해 액정의 배향이 유도되는 액정 셀을 제조하였다. 기판 하나는 homeotropic 배향을 유도하기 위해 lechitin을 hexane에 녹여 기판에 스핀코팅한 lechitin 배향막을

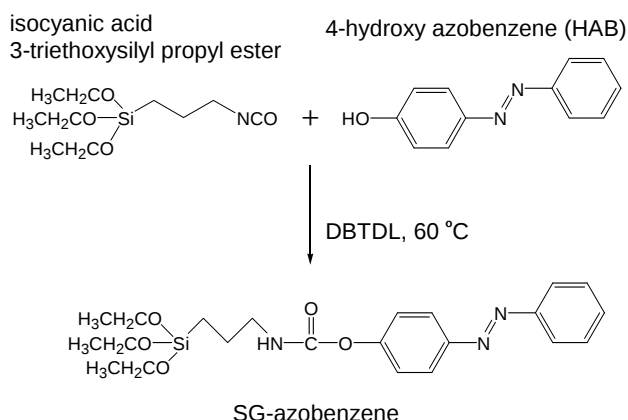


Figure 1. Synthetic scheme of azobenzene containing molecules.

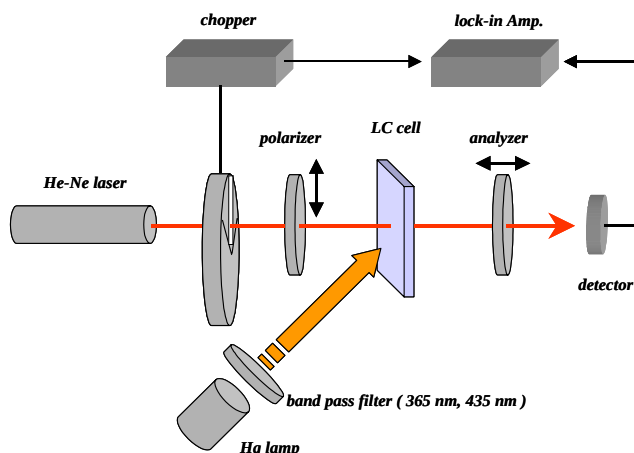


Figure 2. Schematic diagram of the experimental set-up for optical anisotropy measurements.

사용하였고, 다른 기판에는 HAB가 포함된 필름을 배향막으로 이용하여 50 μ m 두께의 양면 tape을 이용해 두 기판을 접합한 후, Merck의 E7 액정을 두 기판 사이로 모세관 효과를 이용하여 주입하였다.

2.4 UV/Vis 분광 실험

Agilent Technologies의 8453 diode array type UV/Vis spectrometer를 사용하여 광조사에 따른 시료의 스펙트럼 변화를 측정하였는데, *in-situ*로 광조사하며 수행한 실험에서는 3초 간격으로 UV/Vis 스펙트럼을 얻어 측정하였다. Altech의 500 W high pressure Hg lamp에 365 nm와 435 nm bandpass filter를 사용하여 원하는 파장의 빛을 얻어 *in-situ* 광조사 실험에 이용하였다.

2.5 광학 이방성 측정

직교하는 두 편광판 사이에 위치한 액정 셀에 UV 빛을 조사하면서 셀을 투과하여 나오는 레이저의 세기를 측정하였다. Uniphase의 10 mW He-Ne laser(632.8 nm), Oriel의 Glan-Thomson 편광판과 Newport사의 818-SL silicon detector를 사용하였고, silicon detector의 신호 증폭을 위해 EG&G의 trans-impedance preamplifier와 Hewlett-Packard의 E3630A DC power supply를 사용하였으며, 실험을 위한 장치의 구성은 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

HAB를 poly(methyl methacrylate)(PMMA)와 섞어 guest/host 상태로 만든 필름 내에서 HAB의 농도에 따른 UV/Vis 스펙트럼의 변화를 dioxane에 HAB를 녹인 용액 상태에서의 변화와 비교하여 Figure 3에 나타내었다. PMMA/HAB의 농도 비가 20:1, 10:1 필름의 경우와 dioxane 용액 내 HAB의 UV/Vis 스펙트럼에서는 azo-benzene 그룹의 π -결합 공액 구조로 인한 피크의 λ_{max} 가 346 nm에서 동일하게 나타나, PMMA/HAB 5:1 필름의 경우는 λ_{max} 가 약간 red shift하고 피크가 넓어진 것이 보인다. 이와 같이 guest 분자인 HAB 농도에 따른 흡수 피크의 변화는 azobenzene 그룹의 aggregation 현상에 의하여 나타나는 것이다. PMMA 매트릭스 내에 HAB의 농도가 낮을 경우는 azobenzene 그룹들이 서로 인접하여 aggregate를 형성할 확률이 작으나, HAB의 농도가 높아지면 인접한 azobenzene 그룹 쌍극자들

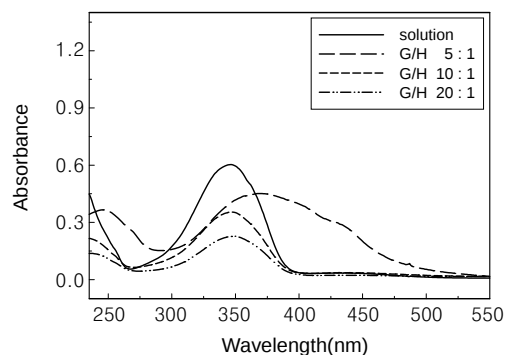


Figure 3. UV/Vis absorption spectra of HAB solution in dioxane and HAB/PMMA guest/host(G/H) films with different ratios.

의 상호작용으로 aggregate를 형성하게 되어 azobenzene π -공액 결합의 에너지 상태가 변하게 되기 때문이다. 하지만 PMMA/HAB 필름의 농도가 20:1, 10:1 경우에는 HAB 분자들이 용액상태에서와 같이 서로 완전하게 분리되어 존재하기 때문에 필름의 UV/Vis 피크 $\lambda_{\max}$ 가 용액 상태에서와 동일한 것을 알 수 있다.

Azobenzene 그룹은 trans와 cis 두 가지의 이성질체(isomer)를 가지는데, 안정한 구조의 trans-isomer가 빛에 의하여 cis-isomer로 변화하는 azobenzene의 trans-cis 광이성화 반응은 이미 많은 연구가 진행되어 왔다.¹²⁻¹⁷ Figure 3의 HAB 용액 UV/Vis 스펙트럼에서도 trans-isomer에 해당하는 346 nm의 피크와 더불어 440 nm에서 나타나는 약한 세기의 cis-isomer 피크를 찾아볼 수 있다. Azobenzene의 trans-cis 변환은 각 이성질체가 흡수할 수 있는 영역의 빛을 노광하면 광이성화 반응에 의하여 진행되는 것을 UV/Vis 스펙트럼에서 피크 세기가 변화하는 것으로서 알 수 있다. Figure 4(a)에서 HAB 용액에 365 nm의 빛을 노광하면 UV/Vis 스펙트럼의 346 nm trans-HAB 특성피크는 시간에 따라 줄어드는 반면 440 nm의 cis-HAB 특성피크가 커지는 것을 볼 수 있다. 이와 반대로 cis-HAB 피크에 가까운 435 nm의 빛을 노광하면 346 nm의 trans-HAB 특성피크는 다시 커지고 440 nm의 cis-HAB 특성피크는 줄어드는 가역적인 광이성화 반응이 나타나는 것을 Figure 4(b)에서 볼 수 있다. Trans-isomer가 cis-isomer로 변환하는 Figure 4(a) 실험에서 160초 광조사 후에는 광조사를 더하여도 각 피크의 세기가 더 이상 변화하지 않는 것이 관찰되었는데, 이는 trans-isomer가 cis-isomer로 변환하는 속도와 열에 의하여 cis-isomer가 다시 trans-isomer로 변화하는 속도가 동일하여 더 이상 두 isomer의 농도에 변화가 없는 photostationary 상태에 도달하였기 때문이다. Azobenzene의 trans-cis 광이성화 반응은 에너지 준위가 낮고 안정한 trans-isomer가 빛의 에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 전이한 후 불안정한 cis 형태로 변하게 되는데, 불안정한 구조의 cis-isomer는 빛 또는 열 에너지에 의해 다시 trans-isomer로 변화할 수 있는 trans-cis-trans cycle의 가역적인 반응을 보여주고 있다.^{12,13,16,17}

고체상에서의 광이성화 반응은 PMMA/HAB 10:1 필름을 사용하여 필름에 광조사하며 동시에 trans-HAB와 cis-HAB 특성피크에서의 세기 변화를 측정하는 in-situ UV/Vis 분광 실험법으로 조사하였다. 365 nm와 435 nm 빛을 번갈아 가며 노광하였을 때 346 nm trans-HAB 피크와 440 nm cis-HAB 피크의 흡수 세기 변화를 Figure 5에 나타내었다. 365 nm의 빛을 노광하게 되면 trans-cis 광이성화 반응 반응에 의해 trans-isomer 피크 세기는 감소하는 반면 cis-isomer 피크

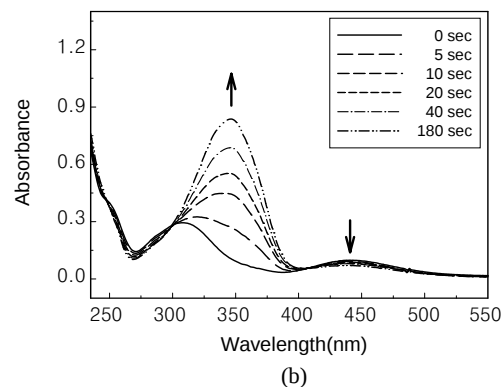
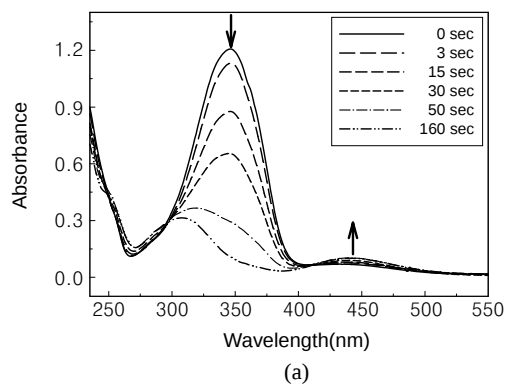


Figure 4. UV/Vis spectral changes for HAB solution on exposure to (a) 365 nm light and (b) 435 nm light.

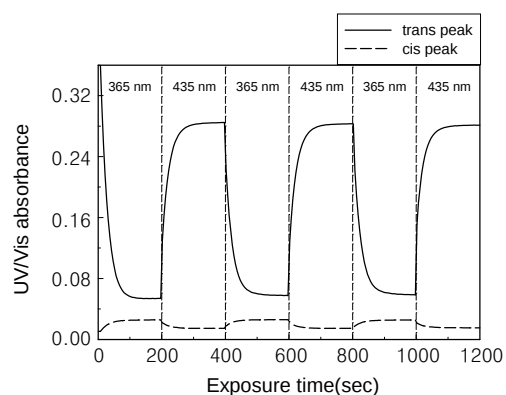


Figure 5. Absorbance changes of trans-HAB band (346 nm) and cis-HAB band (440 nm) upon exposure alternately to 365 nm and 435 nm light.

세기는 증가하고, 100초 후에는 photostationary 상태에 도달하게 된다. 이 상태에서 435 nm의 빛을 노광하게 되면 trans-HAB 피크의 흡수 세기는 다시 커지고 cis-HAB 피크 세기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 PMMA/HAB 10:1 필름 내 azobenzene의 가역적인 광이성화 반응은 용액 상태에서 측정한 Figure 4에서의 결과와 동일한 뿐만 아니라 반복적으로 이루어지는 것을 Figure 5를 통해 알 수 있다.

HAB에 실란 커플링제를 붙여 합성한(Figure 1 참조) SG-azobenzene은 수화, 축합 반응을 통해 솔-젤 화합물로 제조되었다. 솔-젤 화합물 내 HAB 그룹들은 3차원적으로 무질서하게 배열이 되는데, 솔-젤

용액을 quartz 기판위에 스핀코팅한 후 건조하여 UV/Vis 분광 실험을 수행하였다. 앞의 guest/host 필름에 대한 실험에서와 같이 365 nm의 빛을 노광하였을 때는 trans-HAB 특성피크 세기가 trans-cis 광이성화 반응에 의하여 감소하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 광조사에 따라 피크 세기가 감소하는 정도는 guest/host 필름 시료에 비하여 작았는데, 이는 HAB의 솔-젤 화합물이 축합반응에 의해 3차원의 network 구조를 이루고 있어 trans 구조의 azobenzene이 cis 구조의 azobenzene으로 변화하는데 공간적인 제약이 있기 때문으로 여겨진다. SG-azobenzene의 ethoxy를 hydroxy 그룹으로 치환한 후 quartz 기판 위에서 자기조립체를 형성하였다. 다양한 종류의 자기조립체 중에서 실란 커플링제를 이용한 자기조립체의 박막 형성과정은 잘 규명되어 있다. SG-azobenzene이 기판 위에 시간에 따라 부착되는 정도를 측정하기 위하여 기판이 SG-azobenzene 용액에 담겨져 있던 시간(dipping time)이 다른 자기조립체 시료들의 λ_{max} 에서의 흡수 세기 변화를 Figure 6에 나타내었다. 용액에 담겨져 있던 시간이 증가함에 따라 피크의 세기가 증가하며 72시간 후에는 피크 세기 변화가 적은 것으로 보아 그 이전에 대부분 SG-azobenzene 분자들이 기판에 부착되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 자기조립체 박막을 이용하는 실험에서는 72시간 dipping된 기판을 사용하였다. Quartz 기판 위에 형성된 자기조립체 박막의 UV/Vis 스펙트럼과 광조사에 따른 변화를 Figure 7에 나타내었다. HAB의 trans-isomer 피크가 guest/host 필름 형태에서와 다르게 21 nm blue shift하여 325 nm에서 관찰되는데, 이러한 흡수 피크의 위치 변화는 azobenzene 그

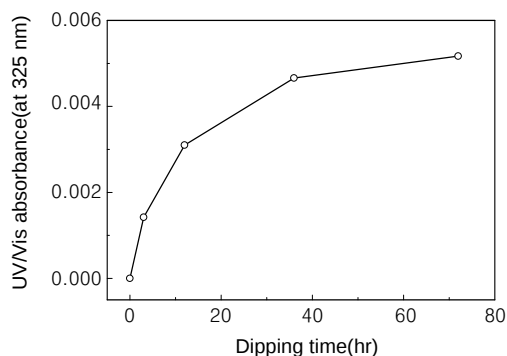


Figure 6. UV absorbance change of self-assembled HAB monolayers with dipping time.

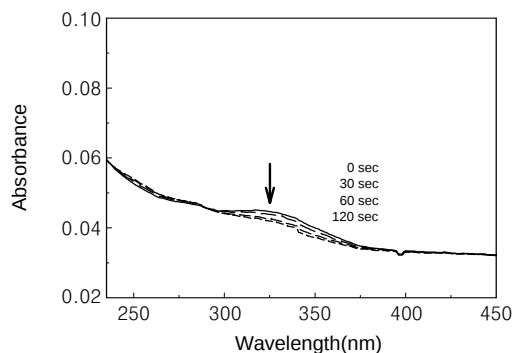
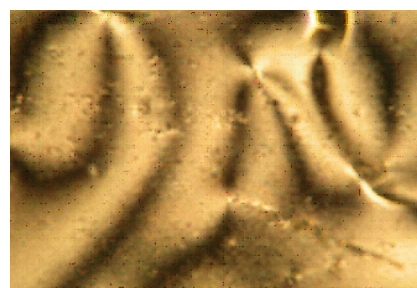


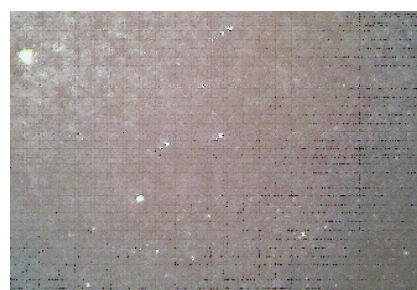
Figure 7. UV/Vis spectral changes for the self-assembled HAB monolayer on exposure to 365 nm light.

룹의 상호작용에 기인하는 것으로 여겨진다. 두 azobenzene 그룹의 쌍극자가 평행인 상태로 배열된 경우에는(H-aggregate) 쌍극자 사이의 상호작용에 의하여 π -전자들이 더 높은 에너지 상태로의 전이가 일어나기 때문에 흡수 피크가 blue shift하는 것이다.^{17,18} Figure 7에서 보는 바와 같이 자기조립체 박막에 365 nm의 빛을 노광하면 325 nm의 trans-HAB 피크 세기가 감소하고, 120초 이후에는 photostationary 상태에 도달하는 것을 알 수 있다. Guest/host 필름 상태 시료에서 나타났던 HAB cis-isomer의 특성피크는 시료의 양이 너무 작아 Figure 7의 스펙트럼에서는 관찰되지 않는 것으로 여겨진다. 하지만 광조사된 자기조립체 박막을 열처리하면 325 nm의 trans-HAB 피크 세기가 다시 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 자기조립체 박막에서도 trans-cis 광이성화 반응이 반응이 일어나는 것을 의미한다.

자기조립체와 솔-젤 화합물은 동일한 HAB azobenzene 그룹을 포함하고 있지만, 자기조립체 박막에서는 HAB 분자들이 기판에 수직으로 배열하고 기판 위에 스핀코팅을 한 솔-젤 화합물 박막의 경우 azobenzene 그룹들이 무질서한 배열을 하는 차이를 보인다. 이러한 azobenzene 그룹들의 서로 다른 배열 특성에 의해 자기조립체 박막과 솔-젤 화합물로 만들어진 박막 위에서의 액정 배향은 다르게 유도되리라 여겨진다. 따라서 이러한 액정 배향 방향을 확인하기 위하여 각각의 박막으로 입혀진 기판을 액정 셀의 기판으로 사용하고, 이를 통해 액정 배향이 유도되는 현상을 비교하였다. 액정 셀의 아래 기판은 homeotropic 배향을 유도하기 위해 lechitin을 코팅한 배향막을 공통으로 사용하였고, 위 기판에는 HAB가 포함된 솔-젤 화합물 또는 자기조립체 박막을 배향막으로 사용하여 유도되는 액정 배향의 차이를 Nikon E600POL 편광현미경을 사용하여 $\times 400$ 배율로 관찰하였다. Figure 8(a)의 솔-젤 화합물 박막을 사용한 액정 셀의 형상에서는 네마틱 액정이 planar하게 배향이 되었을 때 나타나는 Schlieren 형상이 관찰되었다. 이와 같은 형상은 HAB의 guest/host 필



(a)



(b)

Figure 8. Polarized microscope pictures of LC cells constructed with (a) sol-gel HAB and (b) self-assembled HAB.

를 배향막으로 사용하였을 때도 동일하게 보였는데, 이는 배향막 내 HAB가 기관 수직 방향에 대하여 무질서하게 배열이 되어 있기 때문이다. 이에 반하여 Figure 8(b)의 자기조립체 박막을 배향막으로 사용한 셀의 경우는 직교된 편광판 사이에 어떠한 빛도 통과하지 않아 현미경으로 아무 형상도 볼 수 없었으며, 액정 셀을 회전하며 관찰하여도 현미경으로 보이는 형상은 변하지 않았다. 이와 같은 결과는 자기조립체 박막을 배향막으로 사용한 경우 모든 액정이 homeotropic 배향을 하고 있다는 것을 의미하는 것이다. 이러한 결과는 Figure 9의 분자 배열 그림에서 알 수 있듯이 솔-젤 화합물 박막내 azobenzene 그룹들은 무작위로 배열되어 있어 그 위의 액정 분자들이 기관에 평행인 planar 배향을 하게 되고, 자기조립체 박막에서는 azobenzene 그룹들이 조밀한 packing을 하며 기관에 수직인 방향으로 배열하기 때문에 액정 분자들의 수직 homeotropic 배향을 유도하기 때문이다.

Figure 10은 자기조립체 박막과 lecithin을 배향막으로 사용하여 제

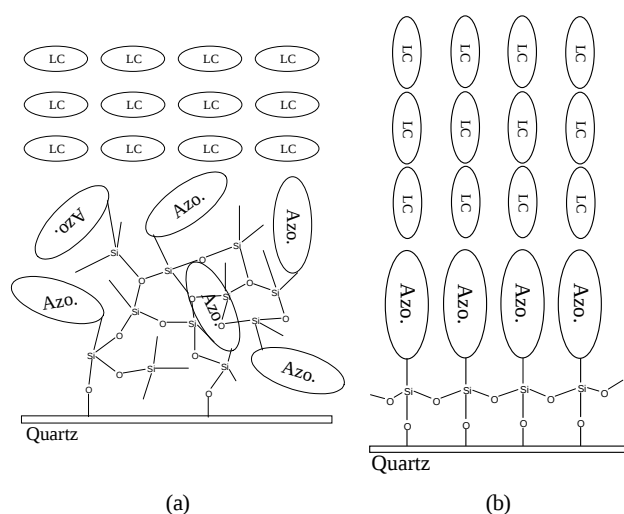


Figure 9. Schematic illustration of photochemical LC alignment regulation by the surface of (a) sol-gel film and (b) self-assembled monolayer.

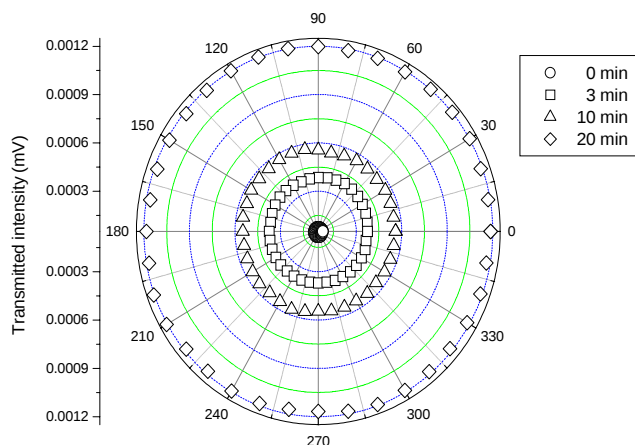


Figure 10. Angular dependent transmitted He-Ne laser intensity through the LC cell constructed with self-assembled HAB after exposure to 365 nm light.

작된 액정 셀을 직교된 편광판 사이에 놓은 후, 10° 간격으로 셀을 회전하며 투과하는 레이저 빔의 세기를 측정한 결과이다(Figure 2 참조). 365 nm UV 빛을 액정 셀의 quartz 기관을 통과하여 자기조립체 배향막에 직접 노광하였을 때, 배향막에 의해 유도되는 azobenzene 구조 변화가 셀의 액정 배향에 미치는 영향을 관찰하였다. UV 빛에 노광되지 않은 액정 셀은 회전 각도에 상관없이 레이저 빔이 투과하지 않음을 알 수 있는데, 이는 앞의 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과와 동일한 것으로 액정이 homeotropic 배향을 하고 있는 것을 의미하는 것이다. 이러한 액정 셀에 365 nm UV를 노광하면 직교된 편광판 사이의 셀을 투과되는 레이저 빔의 세기가 증가되지만 셀의 회전 각도에는 상관없이 일정하였다. 배향막에 UV를 노광하면 Figure 7에서 설명하였듯이 자기조립체 박막의 azobenzene이 trans-cis 광이성화 반응을 일으켜 cis-isomer로 변하게 된다. 기관에 수직하게 배열되었던 trans-azobenzene이 cis 구조로 변하면 N=N 결합의 윗부분에 붙은 그룹들이 휘어지게 되어 기관에 수직으로 배열되지 못하게 되므로 액정의 배향도 homeotropic에서 planar 배향으로 변하게 되는 것이다. 그러므로 광조사 시간이 길어짐에 따라 이와 같은 변화가 더 증가하여 투과하는 레이저 빔의 세기가 증가하는 것이다. 하지만 Figure 7의 자기조립체 박막에서는 azobenzene의 trans-cis 광이성화 반응이 120초 후에 photostationary 상태에 도달한 것에 반하여, 액정 셀의 경우는 셀 내에 있는 자기조립체 배향막 azobenzene의 trans-cis 광이성화 반응이 액정 배향을 유도하는 변화에 훨씬 많은 UV 노광 시간이 필요하였다. 이와 같이 셀의 액정 배향에 많은 UV 노광 시간이 필요한 이유는 액정 셀 내 자기조립체 박막의 azobenzene 그룹은 액정 분자와의 분자간 상호작용에 의하여 붙잡혀 있어 광이성화 반응이 쉽게 일어나지 않기 때문으로 여겨진다.

4. 결론

광감응성 azobenzene 그룹이 분자의 주위 환경에 따라 광이성화 반응 속도가 변화하는 현상은 정보 소자인 광기록 매체와 LCD 액정배향 등에 응용할 수 있는 중요한 정보이다. 따라서 본 연구에서는 azobenzene 그룹의 움직임이 서로 다르게 제한되는 guest/host 필름, 솔-젤 형태 필름, 그리고 자기조립체 박막 등의 시료를 제작하여 azobenzene 그룹의 광이성화 반응의 변화를 in-situ UV/Vis 분광 실험 법과 광학 이방성 측정법을 이용하여 조사하였다. 또한 guest/host 필름에 광조사함과 동시에 azobenzene 그룹의 trans-isomer와 cis-isomer 특성피크의 세기 변화를 in-situ UV/Vis 분광 실험법으로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Guest/host 필름 시료에 365 nm의 빛을 노광하면 trans-cis 광이성화 반응에 의해 trans-isomer 피크 세기는 감소하는 반면 cis-isomer 피크 세기는 증가하고, 100초 후에는 photostationary 상태에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 이 상태에서 435 nm의 빛을 노광하면 trans 피크 세기는 다시 커지고 cis 피크는 줄어드는 가역적인 광이성화 반응을 볼 수 있었다. 또한 이와 같은 guest/host 필름 내의 광이성화 반응은 용액 상태에서 측정한 결과와 동일하였고, 반복적으로 이루어질 수 있었다.

Quartz 기관 위에 형성된 azobenzene 자기조립체 박막의 UV/Vis 흡수 피크는 azobenzene 그룹들이 평행인 상태로 배열하여 H-aggregate를 형성하기 때문에 21 nm blue shift하여 나타남을 확인할 수

있었으며, 광조사에 의해 자기조립체도 매우 작으나 *guest/host* 필름과 같이 *trans-cis* 광이성화 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 자기조립체 박막이 입혀진 기판을 액정 셀의 배향막으로 사용하여 액정 배향이 유도되는 현상을 편광 현미경을 이용하여 조사한 결과 솔-젤 형태 *azobenzene* 필름들은 액정 분자들이 기판에 평행인 *planar* 배향을 유도하는 반면, 자기조립체 박막은 *trans-azobenzene* 그룹들이 기판에 수직으로 배열함으로 인해 액정 분자들이 수직인 *homeotropic* 배향으로 형성됨을 알 수 있었다. 또한 자기조립체 박막 액정 셀에 UV 빛을 노광할 경우 *azobenzene* 그룹의 *trans-cis* 광이성화 반응에 의해 기판에 수직하게 배열되었던 *trans-azobenzene*이 *cis* 구조로 변하여 N=N 결합의 윗부분에 붙은 그룹들이 휘어지고, 이에 의해 액정의 배향도 *homeotropic*에서 *planar* 배향으로 변하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부와 산업자원부의 나노핵심기반 기술개발사업 지원(과제번호: M1-0213-24-0001)에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, *Appl. Optics*, **23**, 4309 (1984).
2. M. Ho and A. Natansohn, *Macromol.*, **28**, 6124 (1995).
3. A. Nantanshon, P. Rochon, X. Meng, C. Barret, and T. Buffeteteau, *Macromol.*, **31**, 1155 (1998).
4. J. Stumpe, L. Lasker, T. Ficher, and M. Rutloh, *Thin Solid Films*, **284**, 252 (1996).
5. C. Kulinna, S. Hvilsted, C. Hendann, H. W. Siesler, and P. S. Ramanujam, *Macromol.*, **31**, 2141 (1998).
6. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. G. Chigrinov, *Jpn J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
7. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
8. H. Tomita, K. Kudo, and K. Ichimura, *Liq. Cryst.*, **20**, 171 (1996).
9. Y. Iimura, T. Satoh, S. Kobayashi, and T. Hashimoto, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 258 (1995).
10. B. Lee, S. Ham, J. Lim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 1059 (1997).
11. W. Lee, J. Lim, S. Paek, and K. Song, *Korea Polym. J.*, **9**, 339 (2001).
12. A. Natanshon, P. Rochon, M. Ho, and C. Barret, *Macromol.*, **28**, 4179 (1995).
13. Z. Liu, B. H. Loo, R. Baba, and A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 1023 (1990).
14. S. Choi, I. Kim, and K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 69 (1999).
15. W. Lee, S. Choi, and K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 83 (2000).
16. T. Seki, R. Fukuda, T. Tamaki, and K. Ichimura, *Thin Solid Films*, **243**, 675 (1994).
17. T. Kawai, J. Umemura, and T. Takenaka, *Langmuir*, **5**, 1378 (1989).
18. E. McRae and M. Kasha, *Physical Process in Radiation Biology*, Academic Press, New York, p 23 (1964).