

## G4-48PyP 덴드리틱 거대분자 박막의 금속이온 착체에 의한 전기적 특성

손정호, 정상범, 김병상, 박재철\*, 권영수  
 동아대학교 전기공학과, \*영진전문대학 전자정보계열

Electrical Properties by Effect of Metal Complex  
 of G4-48PyP Dendritic Macromolecules Thin Films

J.H. Son, S.B. Jung, B.S. Kim, J.C. Park\*\*and Y.S. Kwon  
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A University,  
 \*Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

**Abstract** - We attempted to fabricate a dendrimer Langmuir-Blodgett(LB) films containing 48 pyridinepropanol functional end group. As the pyridinepropanol functional group could form a complex structure with metal ions. In this study, the samples for electrical measurement were fabricated to two types metal complexes with  $Pt^{4+}$  and  $Fe^{2+}$  ions by LB method. And we have investigated the surface activity at the air-water interface as well as the electrical properties for the monolayers of pure G4-48PyP dendrimer and its complex with metal ions( $Pt^{4+}$  and  $Fe^{2+}$  ions). In the surface pressure-area( $\pi$ -A) isotherms of the dendrimers, the stable condensed films formed at the air-water interface and the metal ions effect showed the difference on molecular behavior. We have studied the electrical properties of the ultra thin dendrimer LB films investigated by the current-voltage(I-V) characteristics of metal/dendrimer LB films/metal(MIM) structure. In conclusion, it is demonstrated that the metal ion around G4-48PyP dendrimer can contribute to make formation of network structure among dendrimers and it result from the change of electrical properties.

## 1. 서 론

20세기 후반에 걸쳐 이루어진 전자, 정보, 통신 기술 분야의 비약적인 발전으로 21세기는 고도로 발달된 정보화 사회가 될 것으로 예상되고 있다. 이러한 정보화 사회의 도래를 위해서는 특성화된 신소재의 개발과 병행하여 이를 이용한 차세대 정보소자의 개발이 선행되어야 한다[1]. 즉, 21세기에는 현재의 소자 제작기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어 질 것으로 기대되는데, 이러한 기대에 대한 새로운 개념이 분자전자(Molecular Electronics)라 할 수 있고, 이에 대한 연구개발에 큰 관심을 모으고 있다. 분자전자라는 개념은 나노미터(nanometer)의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하려는 것에서 시작하였다. 첨단 기능성 소재들의 연구대상으로 기존에 사용되어온 무기물이나 반도체뿐만 아니라 많은 응용 가능성을 지닌 유기물, 생물소재, 기능성 고분자 등을 비롯하여 그 종류가 매우 다양하다. 특히, 기능성 유기물이나 전도성 고분자들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한

가능성을 지니고 있다.

지난 수년간 새로운 개념의 소재 화합물로 많은 화학자들의 관심을 받아온 덴드리머는 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다하여 붙여진 이름으로 지금까지 수많은 연구가 행해지고 있다[2]. 특히, 덴드리머 표면의 수많은 작용기는 과학자들로 하여금 표면 작용기를 이용한 덴드리머의 고기능화에 대한 연구에 몰두하고 있다. 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서의 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 보유할 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 기대되고 있다. 덴드리머의 응용성에 관한 연구는 덴드리머가 갖는 표면적과 많은 작용기의 특성을 이용하여 drug delivery, catalyst and nanoparticle material, bioengineering, membrane, electroluminescence, chromatography, display material, supermolecular chemistry 등의 용도로 사용하고 있다[3].

분자전자소자의 실현을 위해서는 분자 한 개 혹은 분자 order의 두께를 가진 초박막 또는 분자 집합체를 배향·배열 제어하고 형성하는 것이 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나, 그 중에서 분자의 배향·배열 제어와 박막의 두께 조절이 쉽고, 성막에 필요한 에너지가 작은 Langmuir-Blodgett(LB)법이 많은 연구자들에 의해 유기초박막 제작 기술로 이용되고 있다[4].

본 연구에서는 G4-48PyP 덴드리머와  $Pt^{4+}$  이온과  $Fe^{2+}$  이온을 착체시킨 덴드리머를 LB법을 사용하여 초박막으로 제조하였다. G4-48PyP 덴드리머는 말단에 48 pyridinepropanol 기능기가 있으며, 금속 이온들과 쉽게 결합할 수 있는 구조이다. 먼저 공기-물 계면상의 분자 거동을 통해 양호한 L막이 형성됨을 확인하였고, LB막으로 제작하여 G4-48PyP 덴드리머와  $Pt^{4+}$  이온과  $Fe^{2+}$  이온의 결합을 XPS를 통하여 확인하였다. 그리고 제작된 LB막의 전기적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 metal/insulator/metal(MIM) 구조에서 전압-전류 특성을 통하여 조사하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

4세대 48개의 pyridinepropanol를 가진 덴드리머인 G4-48PyP 덴드리머는 핵심 분자(core molecule)로 siloxanetetramer (2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotrtrasiloxane,  $((CH_2=CH)MeSiO)_4$ )를 사용하고,  $HSiMenCl_{3-n}$ 을 hydrosilation 하고, allyl alcohol을 alcoholysis하여 합성하였다. Hydrosilation과 alcoholysis의 두 과정을 번갈아 가며 실행하여, 표면에 48-Cl이 있는 4세대의 덴드리머(G4P-48-Cl)를 합성하였다. 그리고 G4P-48-Cl 덴드리머는 4-pyridinepropanol로 마무리하여 G4-48PyP 덴드리머를 합성하였다. 최종적으로 G4-48PyP 덴드리머는 덴드리머 외곽 표면에 48 pyridinepropanol로

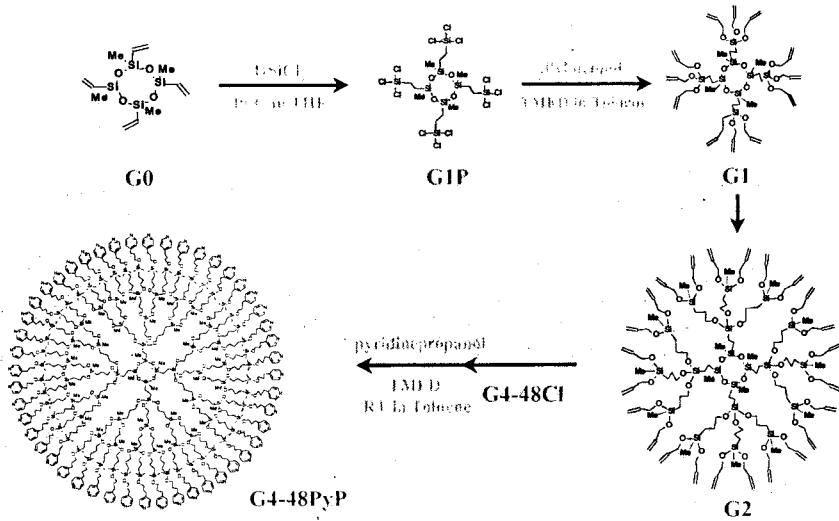


그림 1. pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 G4-48PyP 덴드리머의 합성방법

구성되며, 최외곽의 기능기 그룹인 pyridinepropanol 은 금속이온을 쉽게 착체할 수 있는 특성을 가지고 있다. 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경하에서 진행되었다(그림 1).

금속이온의 착체는 2가지 방법에 의해 준비하였다. 먼저  $Pt^{4+}$  이온의 경우는 THF에 녹아있는  $H_2PtCl_6$  용액을 G4-48PyP 덴드리머 용액과 혼합하여 금속이온이 덴드리머 최외곽의 기능기와 결합하게 하였다. 그리고 이것을 초순수 위에 전개하여 LB막을 만들었다. 그리고  $Fe^{2+}$  이온의 경우는  $FeCl_2$  용액(5mmol)을 하층액으로 사용하여 그 위에 순수 G4-48PyP 덴드리머를 전개하여 공기-물 계면에서 착체가 일어날 수 있게 하였다. 그리고 금속이온의 착체 형성은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통하여 확인할 수 있었다.

표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)과 LB막의 제작은 moving wall type 장치(Nippon Laser and Electronics Lab., NL-LB200-MWC)를 이용하였으며, z-type으로 단분자층을 slide glass위에 누적하여 전기적 특성을 조사하였다. 그리고 XPS는 ESCALAB 250 XPS(VG Scientific) spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이때, 광원은 monochromated  $Al K\alpha$  ( $h\nu=1486.6$ [eV])를 사용하였다. 분석 챔버의 압력은 약  $10^{-8}$ (torr)에서 이루어졌으며, 스펙트럼은 실온에서 얻었다.

LB막의 전기적 특성을 조사하기 위해 상, 하부 전극으로 알루미늄(Al)을  $2 \times 10^{-8}$ [Torr]에서 진공 증착하였으며, Metal/Insulator/Metal(MIM)소자를 제작하여 측정하였다. 이때의 전극면적은  $0.2$ [ $cm^2$ ]이었다. LB막의 전압-전류(I-V) 특성은 HP 3458A multimeter를 이용하여,  $0.01$ [V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

그림 2는 초순수 위에 순수 G4-48PyP 덴드리머와 그것에  $Pt^{4+}$  이온을 착체시킨 시료를 전개한 경우와  $FeCl_2$  용액을 하층액으로 이용하여 덴드리머를 전개한 경우의 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)을 나타낸 그림이며, 상온에서 이루어졌다. 또한 그림 2는 물-공기 계면에서 안정된 L막이 형성됨을 보여주는데, 이것은 덴드리머가 LB법으로 응용이 가능함을 의미한다. 그리

고 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에  $Pt^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$  이온이 착체한 덴드리머의 공기-물 계면에서의 분자거동의 차이는 금속이온의 효과(metal ion effect)에 의한 것으로 생각된다. 즉, 금속이온들이 인접한 덴드리머와의 사이에서 네트워크 구조를 형성할 것으로 생각된다. 이러한 분자거동의 차이는 전기적 특성에서도 그 차이를 보일 것으로 기대된다.

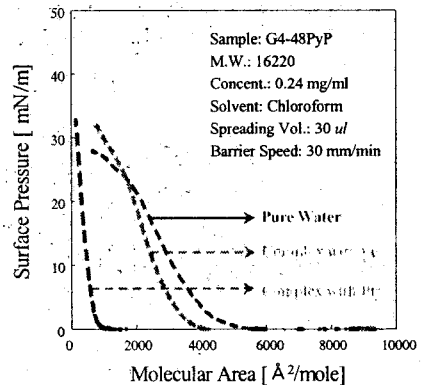
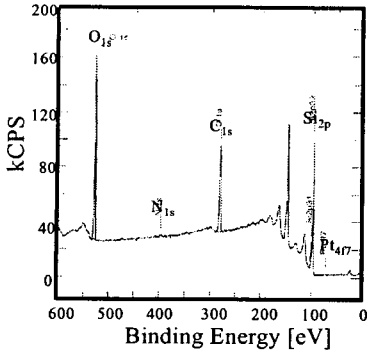
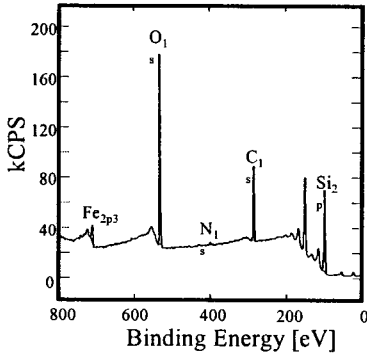


그림 2.  $Pt^{4+}$  이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머의 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선

일반적으로 고분자의 결과적인 상태를 확인하기 위하여 화학적인 분석법으로 XPS를 많이 사용한다. 본 연구에서는 약  $15$ [nm] 정도의 두께로  $Pt^{4+}$  이온과  $Fe^{2+}$  이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB막을 실리콘 웨이퍼 위에 누적하여 측정하였다. 그림 3의 (a)는  $Pt^{4+}$  이온이 착체된 LB막의 경우이고, (b)는  $Fe^{2+}$  이온이 착체된 LB막의 경우로 XPS의 전형적인 형태를 보이고 있다. 여기서, (a)의 경우  $Pt_{4f}$ 의 피크를, (b)의 경우  $Fe_{2p}$ 의 피크를 통해 Pt와 Fe 이온이 착체되었음을 알 수 있다. 즉, 결합에너지(BE)  $400$ [eV]의  $N_{1s}$ 와  $75$ [eV]의  $Pt_{4f}$ ,  $711$ [eV]의  $Fe_{2p}$ 은 본 실험에 사용된 G4-48PyP 덴드리머의 최외곽의 기능기 그룹과  $Pt^{4+}$  이온과  $Fe^{2+}$  이온이 결합하였다는 것을 나타낸다. 그리고 금속이온은 다른 덴드리머와 가교화 등의 네트워크 형성에 기여할 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 3. Pt<sup>4+</sup> 이온(a)과 Fe<sup>2+</sup> 이온(b)이 첨가된 G4-48PyP 텐드리머 LB막의 XPS 스펙트럼

그림 4는 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온을 착체한 G4-48PyP 텐드리머 LB막, 단분자막의 전기적 특성을 나타내었다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설전류를 측정하여 plot한 것이다. 정(+ )방향의 경우 전형적인 지수 함수적인 경향을 나타낸다. 그리고 금속이온이 착체된 LB막의 경우 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막에 비하여 보다 큰 전류값을 나타낸다. 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온을 착체한 LB막의 도전율( $\sigma$ )을 각각 계산하면  $9.65 \times 10^{-16}$ ,  $9.94 \times 10^{-13}$  그리고  $1.46 \times 10^{-14}$  [S/cm]이며, 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온 효과에 의한 것으로 생각된다. 즉, 금속이온의 영향으로 이웃한 텐드리머 기리 상호 네트워크를 형성하고, 그 결과 전기적 특성의 변화에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

쇼트키 장벽 디바이스의 정류 J-V 특성은 일반적으로 결합부분에 서로 교차하여 전달되는 전통적인 thermionic emission 이론에 따른다[5]. 정방향 바이어스 영역에서 전류는 지수 함수적으로 증가한다. 이 시스템에 이 이론을 적용해 보면, 전류는 Al/dnedrimer LB film의 경계면을 교차하는 캐리어의 이동에 의해서만 통제된다고 가정하고, depletion 영역에서의 캐리어의 drift와 확산은 덜 중요하다고 가정한다. 전류밀도와 전압 관계를 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$J = J_0 [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (1)$$

여기서 J는 전류밀도, J<sub>0</sub>는 결합에 있어 반대방향 누설 전류밀도, q는 전자 전하, V는 정방향 바이어스 인가전압, n은 이상적인 팩터(이상적인 다이오드의 경우, n=1)이다. J<sub>0</sub>로부터 장벽 높이  $\phi_b$ 를 다음식을 통하여

구할 수 있다.

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\phi_b/kT) \quad (2)$$

여기서, A\*는 Richardson 상수,  $\phi_b$ 는 알루미늄과 텐드리머 LB막 사이의 장벽 높이이다. 여기서 쇼트키 장벽은 식(1)과 식(2)에서 계산 할 수 있는데, 이렇게 계산된 장벽 높이( $\phi_b$ )는 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온을 착체한 LB막이 각각 1.18, 1.10, 1.06[eV] 정도였다.

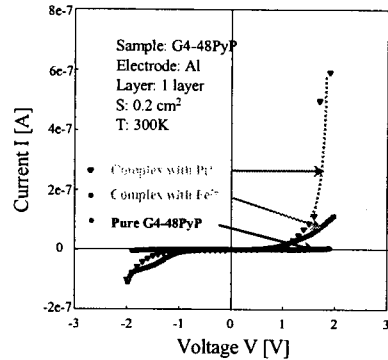


그림 4. 순수 G4-48PyP 텐드리머와 Pt<sup>4+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온을 착체한 G4-48PyP 텐드리머 LB막의 전압-전류 (I-V) 특성

#### 4. 결 론

본 연구에서 우리는 48 pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 초박막 텐드리머 LB막을 제조하였다. G4-48PyP 텐드리머는 달단의 기능기에 여러 금속이온들과 결합할 수 있는 특성이 있다. 우리는 전기적 특성을 조사하기 위해 순수 G4-48PyP 텐드리머와 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온을 착체한 텐드리머 LB막을 만들었다. 먼저 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)에서 양호한 L막이 형성됨을 확인하였으며, 극한단면적의 변화를 통하여 금속이온 효과를 확인하였다. 그리고 XPS 스펙트럼을 통하여 금속이온(Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 이온)과 G4-48PyP 텐드리머가 결합되었음을 확인하였다. 전기적 특성에서 전압에 따른 전류 값의 비교를 통해 금속이온 효과를 확인하였다. 즉, 금속이온의 영향으로 텐드리머와 텐드리머 사이에 네트워크 구조가 형성되는 것으로 생각된다.

#### (감사의 글)

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 기능형통합학관관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco eds., NSTC Report, 1999.
- [2] D.A. Tomalia, A.M. Naylor and W.A. Goddard III, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 138, 1990.
- [3] Albertus P.H. J. Schenning, Cristina Elissen-Roman, Jan-Willem Weener, et al., J. Am. Chem. Soc., 120, pp.8199, 1998.
- [4] 정성범, 유승엽, 박재철, 권영수, 대한전기학회 논문지, 49C권, 2호, pp.11, 2000.
- [5] S.M. Sze, Physics of Semiconductot Devices 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.