

금속이온 착체에 의한 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 전기적 특성

Electrical Properties of G4-48PyP Dendrimer LB Films complex with Metal Ions

정상범, 유승엽, 박재철, 권영수

(S. B. Jung, S. Y. Yoo, J. C. Park and Y. S. Kwon)

Abstract

Dendrimers are well-defined macromolecules exhibiting a tree-like structure, first derived by the cascade molecule approach. Peculiar features of the dendritic geometry are the large number of end groups as well as the shape persistence in higher generations, approaching spherical geometry. And one of the most peculiar characteristics of dendritic macromolecules is their controlled molecular structure and orientation, which means that they have a practical application in achieving a highly organized molecular arrangement. We attempted to fabricate a dendrimer LB films containing 48 pyridinepropanol functional end group. As the pyridinepropanol functional group could form a complex structure with metal ions. We investigated the surface activity of dendrimer films at air-water interface compared with pure dendrimer and its complex with Fe^{2+} ions into subphase. We thought that metal ions are contributed to networking or branching reaction between dendrimers. And we expected that it can result in the differences on the electrical properties. We have studied the electrical properties of the ultra thin dendrimer LB films investigated by the current-voltage characteristics of metal/ dendrimer LB films/metal (MIM) structure.

Key Words : dendrimer, LB films, complex, electrical properties

1. 서 론¹⁾

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 연구개발이 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 과학자들

동아대학교 전기공학과
부산시 사하구 하단2동 840,
E-mail : sbjung68@smail.donga.ac.kr

* 영진전문대학 전자정보계열

로 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 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 제작시 G4-48PyP 덴드리머와

Fe 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-tetravinylcyclotrisiloxane, $((CH_2=CH)MeSiO)_4$)를 사용하고, $HSiMe_nCl_{3-n}$ 을 hydrosilation 하고, allylalcohol을 alcoholysis하여 합성하였다. Hydrosilation과 alcoholysis의 두 과정을 번갈아가며 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 구성되며, 최외곽의 기능기 그룹인 pyridinepropanol은 금속이온을 쉽게 착체할 수 있는 특성을 가지고 있다. 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경하에서 진행되었다(그림 1).

표면압-면적 등온선(π -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 XPS(X-ray

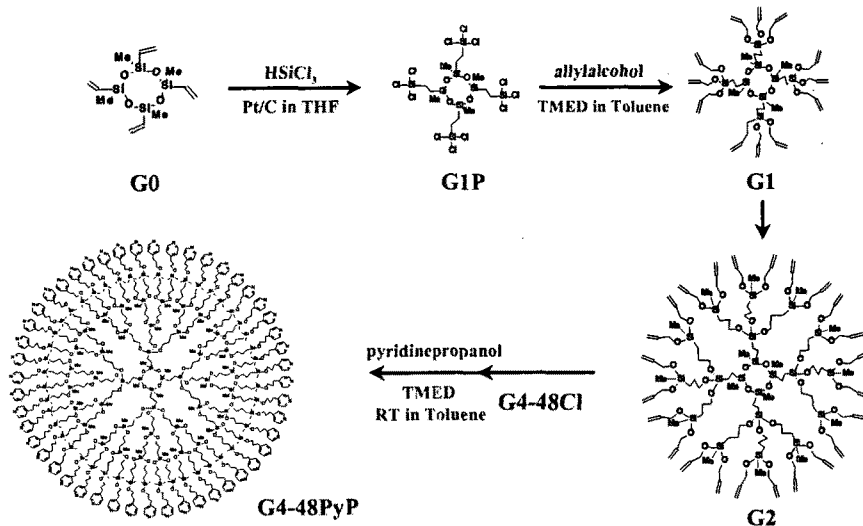


그림 1. pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 G4-48PyP 덴드리머의 합성방법

photoelectron spectroscopy)는 ESCALAB 250 XPS(VG Scientific) spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이때, 광원은 monochromated Al K α ($h\nu = 1486.6[\text{eV}]$)를 사용하였다. 분석 챔버의 압력은 약 $10^{-8}[\text{torr}]$ 에서 이루어졌으며, 스펙트럼은 실온에서 얻었다.

LB막의 전기적 특성을 조사하기 위해 상, 하부 전극으로 알루미늄(Al)을 $2 \times 10^{-5}[\text{Torr}]$ 에서 진공 증착하였으며, Metal/Insulator/Metal(MIM)소자를 제작하여 측정하였다. 이때의 전극면적은 $0.2[\text{cm}^2]$ 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 순수 G4-48PyP 텐드리머와 그것에 Fe $^{2+}$ 이온을 착체한 텐드리머의 표면압-면적 등온선(π -A isotherms)을 나타낸 그림이다. 이때 하층액은 초순수와 초순수에 FeCl $_2$ 를 첨가하여 사용하였으며, 상온에서 이루어졌다. 또한 그림 2는 물-공기 계면에서 안정된 L막이 형성됨을 보여주는데, 이것은 텐드리머가 LB법으로 응용이 가능함을 의미한다. 그리고 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Fe $^{2+}$ 이온을 착체한 텐드리머 LB막의 분자 거동의 차이는 금속이온의 효과(metal ion effect)에 의한 것으로 생각된다. 이러한 분자 거동의 차이는 전기적 특성에서도 그 차이를 보일 것으로 기대된다.

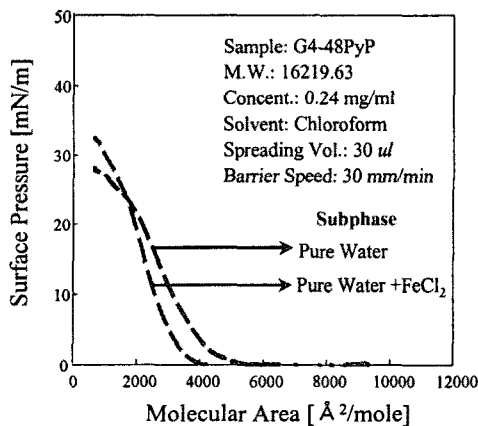


그림 2. G4-48PyA 텐드리머의 표면압-면적(π -A) 등온선

일반적으로 고분자의 결과적인 상태를 확인하기 위하여 화학적인 분석법으로 XPS를 많이 사용한다. 본 실험에서는 약 15[nm] 정도의 두께로 G4-48PyP 텐드리머 LB막을 실리콘 웨이퍼 위에 누적하여 측정하였다. 그림 3은 Fe $^{2+}$ 이온을 G4-48PyP 텐드리머에 착체시켜 LB막으로 누적하였으며, XPS의 전형적인 형태를 보이고 있다. 여기서, Fe $_{2p3}$ 피크를 통해 Fe 이온이 착체되었음을 알 수 있다. 즉, 결합에너지(BE) 399.55[eV]의 N $_{1s}$ 와 710.90[eV]의 Fe $_{2p3}$ 은 본 실험에 사용된 G4-48PyP 텐드리머의 최외곽의 기능기 그룹과 Fe $^{2+}$ 이온이 결합하였다는 것을 나타낸다. 그리고 Fe 이온은 다른 텐드리머와 가교화 등의 네트워크 형성에 기여할 것으로 생각된다.

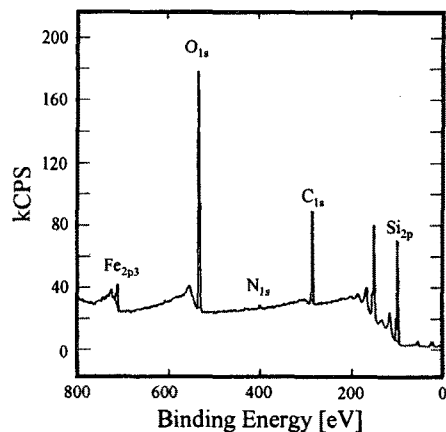


그림 3. Fe $^{2+}$ 이온이 착체된 G4-48PyP 텐드리머 LB막의 XPS 스펙트럼

그림 4는 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Fe $^{2+}$ 이온을 착체한 텐드리머 LB막의 전기적 특성을 나타내었다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설전류를 측정하여 plot한 것이다. 그림에서 두 경우 모두 정(+)-방향의 전압에 대한 전류의 값과 부(-)-방향의 전압에 대한 전류의 값이 비슷한 대칭구조를 나타내고 있다. 순수 G4-48PyP 텐드리머 LB막과 그것에 Fe $^{2+}$ 이온을 착체한 LB막의 도전율(σ)은 각각 9.65×10^{-16} 과 $1.46 \times 10^{-14} [\text{S/cm}]$ 이며, 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온 효과에 의한 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 증

가한다. 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 가정하자. 그림 5에서 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Fe²⁺ 이온을 착체한 덴드리머 LB막이 선형적인 관계를 나타낸다. 이는 쇼트키 장벽의 형태로 계산된 장벽 높이(Φ_b)는 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Fe²⁺ 이온을 착체한 LB막이 각각 1.18과 1.10[eV]정도였다.

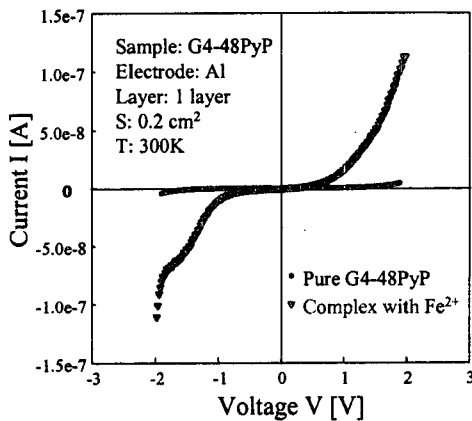


그림 4. G4-48PyA 덴드리머와 Fe²⁺ 이온을 착체한 LB막의 전압-전류(I-V) 특성

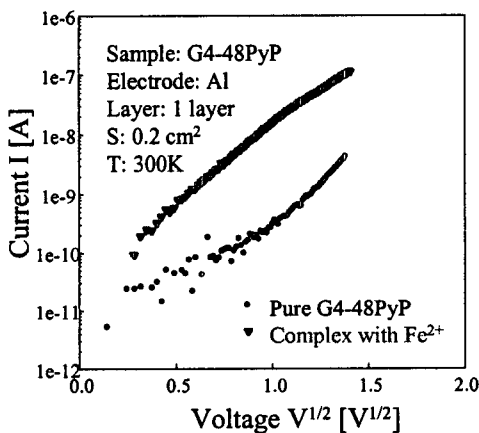


그림 5. G4-48PyA 덴드리머와 Fe²⁺ 이온을 착체한 LB막의 Schottky Plot

4. 결론

본 연구에서 우리는 48 pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 초박막 덴드리머 LB막을 제조하였다. G4-48PyP 덴드리머는 말단의 기능기에 여러 금속 이온들과 결합할 수 있는 특성이 있다. 우리는 전기적 특성을 조사하기 위해 순수 G4-48PyP 덴드리머와 Fe²⁺ 이온을 첨가한 덴드리머 두 종류의 시료를 만들어 실험하였다. 먼저 표면압-면적 등온선 (π -A isotherms)에서 양호한 L막이 형성됨을 확인하였으며, 분자거동의 변화를 통하여 금속이온 효과를 확인하였다. Fe²⁺ 이온이 첨가된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 XPS 스펙트럼을 통하여 Fe²⁺ 이온이 G4-48PyP 덴드리머와 결합되었음을 확인하였다. 전기적 특성에서는 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Fe²⁺ 이온을 첨가한 LB막의 도전율(σ)은 각각 9.65×10^{-16} 과 1.46×10^{-14} [S/cm]이었다. 또한, 쇼트키 plot을 통한 장벽 높이(Φ_b)는 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Fe²⁺ 이온을 첨가한 LB막이 각각 1.18과 1.10[eV]정도였다. 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온 효과에 의한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco eds., Nanostructure Science and Technology (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., "Amphiphilic dendrimers as Building Blocks in Supramolecular Assemblies", J. Am. Chem. Soc., 120, pp8199, 1998.
- [4] 정상범, 유승엽, 박재철, 권영수, "IMI-O 고분자 LB막의 제작 및 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 49C권, 2호, p.11, 2000.
- [5] S.M. Sze, Physics of Semiconductot Devices 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1981)