

금속이온 착체방법에 의한 G4-48PyP 덴드리머의 전기적 특성

김성인, 정상범, 김정균*, 박재철†, 장정수**, 권영수
동아대학교 전기공학과, 동아대학교 화학과, 영진전문대학 전자정보계열, 경일대학교 전기공학과

Electrical Properties by different method of metal complex of G4-48PyP Dendrimer

S.-U. Kim, S.-B. Jung, C. Kim*, J.-C. Park†, J.-S. Chang** and Y.-S. Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University,

*Dept. of Chemistry, Dong-A University,

†Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

**Dept. of Electrical Eng., Kyungil University

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 Pt⁴⁺ 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 G4-48PyP dendrimer complex with metal ions(Pt⁴⁺ ions) by different method. In the surface pressure-area(π -A) isotherms of the dendrimers, the stable condensed films formed at the air-water interface and the different method of metal complex 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

지난 세기 동안 이루어진 전자, 정보통신기술 분야의 비약적인 발전은 거의 모든 분야에 응용되어 정보화 사회의 초석을 이루었으며, 21세기에는 더욱더 발달된 정보화 사회가 될 것으로 예상된다. 이러한 전자, 정보통신기술의 변화에 능동적으로 대처하기 위하여 기존의 전자소자의 한계를 극복한 새로운 전자소자의 연구개발이 시급하다. 이에 대한 대안으로 나노기술(nano-technology)이 대두되고 있다[1]. 그중에서 분자전자소자(Molecular Electronics)에 대한 연구개발이 큰 관심을 모으고 있으며, 또한 연구가 활발히 진행중이다. 분자전자라는 개념은 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하려는 것이다. 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 받은 덴드리머는 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다하여 붙여진 이름으로 지금까지 수많은 연구가 행해지고 있다[2]. 그리고 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서의 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 보유했 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 주목받고 있으며, 현재 나노구조의 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 덴드리머 표면의 수많은 작용기는 과학자들로 하여금 표면 작용기를 이용한 덴드리머의 고기능화에 대한 연구에 몰두하고 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 각각 다른 방법으로 Pt⁴⁺ 이온을 착체시킨 G4-48PyP 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 알아보았으며, XPS를 통하여 금속이온(Pt⁴⁺ 이온)의 결합을 확인하였다. 그리고 각각 다른 방법으로 Pt⁴⁺ 이온을 착체시킨 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 전기적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 metal/insulator/metal(MIM) 구조에서 전압-전류 특성을 통하여 조사하였으며, 전도메커니즘에 대해 알아보았다.

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, ((CH₂=CH)MeSiO)₄)를 사용하고, HSiMe_nCl_{3-n}을 hydrosilation하고, 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 구성되며, 최외곽의 기능기 그룹인 pyridinepropanol은 금속이온을 쉽게 착체할 수 있는 특성을 가지고 있다

(5). 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경하에서 진행되었다 (그림 1).

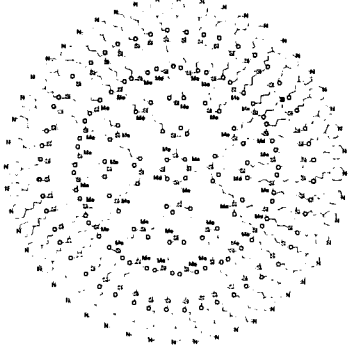


그림 1. pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 G4-48PyP 덴드리머의 분자구조.

금속이온의 착체는 2가지 방법으로 준비하였다. 먼저 Pt^{4+} 이온을 THF에 녹아있는 H_2PtCl_6 용액을 G4-48PyP 덴드리머 용액과 플라스크에서 혼합하여 금속이온이 덴드리머 최외곽의 기능기와 결합하게 하였다. 그리고 이것을 초순수 위에 전개하여 LB법으로 박막을 만들었다. 그리고 두번째는 $PtCl_4$ 용액을 하층액으로 사용하여 그 위에 순수 G4-48PyP 덴드리머를 전개하여 공기-물 계면에서 G4-48PyP 덴드리머의 최외곽의 기능기와 금속이온의 착체가 일어날 수 있게 하였다. 그리고 금속이온의 착체 형성은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통하여 확인할 수 있었다.

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

LB막의 전기적 특성을 조사하기 위해 상, 하부 전극으로 알루미늄(Al)을 2×10^{-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, 0.02[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다.

3. 실험결과 및 검토

그림 2는 플라스크에서 H_2PtCl_6 용액과 G4-48PyP 덴드리머 용액을 직접 혼합해서 금속이온을 착체시킨 경우와 $PtCl_4$ 용액을 하층액으로 사용하여 그 위에 순수 G4-48PyP 덴드리머를 전개하여 금속이온을 착체시킨 경우의 표면압-면적 등온선(π -A isotherms)을 나타낸 그림이다. 그림 2의 물-공기 계면에서의 특성은 두가지 방법 모두 안정된 L막이 형성함을 나타내며, 이것은 G4-48PyP 덴드리머가 LB법으로 응용이 가능함을 의미한다. 그리고 각각 다른 방법으로 Pt^{4+} 이온을 착체한 덴드리머의 공기-물 계면에서의 분자거동의 차이는 금속이온의 착체 방법에 의한 것으로 생각된다. 분자 거동의 차이는 금속이온이 이웃한 덴드리머끼리의 결합에 관여하는 것으로 생각되며, 이러한 분자거동의 차이는 전기적 특성에서도 그 차이를 보일 것으로 기대된다.

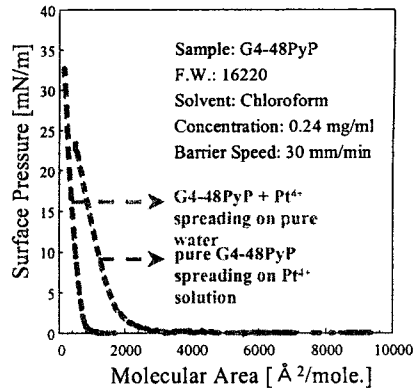


그림 2. Pt^{4+} 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머의 표면압-면적(π -A) 등온선.

일반적으로 고분자의 결과적인 상태를 확인하기 위하여 화학적인 분석법으로 XPS를 많이 사용한다. 본 연구에서는 플라스크 내에서 Pt^{4+} 이온을 직접 착체한 G4-48PyP 덴드리머 LB막을 실리콘 웨이퍼 위에 누적하여 측정하였다. 그림 3은 Pt^{4+} 이온이 착체된 LB막의 경우로 XPS의 전형적인 형태를 보이고 있으며, 그림 3에서 Pt_{4f} 의 피크를 통해 Pt이온이 착체 되었음을 알 수 있다. 즉, 결합에너지(BE) 400(eV)의 N_{1s} 와 75(eV)의 Pt_{4f} 는 본 실험에 사용된 G4-48PyP 덴드리머의 최외곽의 기능기 그룹과 Pt^{4+} 이온이 결합하였다는 것을 나타낸다. 그리고 금속이온은 다른 덴드리머와 가교화 등의 네트워크 형성에 기여할 것으로 생각된다.

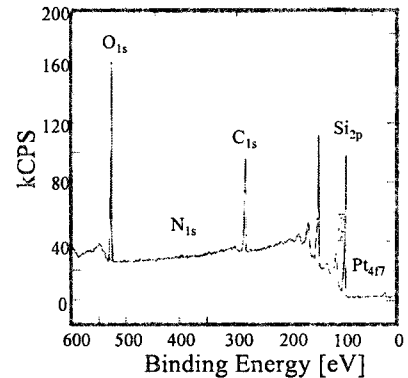


그림 3. Pt^{4+} 이온이 첨가된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 XPS 스펙트럼.

그림 4는 Pt^{4+} 이온의 플라스크에서의 직접적인 착체된 경우의 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 하층액($PtCl_4$ 용액)을 통해 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 전압-전류(I-V) 특성을 나타내었다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설전류를 측정하여 plot한 것이다. 1[V] 이상의 영역에서는 지수 함수적인 경향을 나타낸다. 플라스크에서 혼합을 통한 금속이온의 착체가 하층액을 통한 금속이온의 착체보다 훨씬 큰 정류비를 나타낸다(외삽된 그림 참조). 그리고 하층액을 통한 금속이온의 착체가 플라스크에서 혼합을 통한 금속이온의 착체보다 훨씬 큰 전류값을 나타내었다. 이것은 플라스크에서 혼합에 의한 금속이온의 착체의 경우 금속이온의 영향으로 2차원의 평면구조가 아닌 3차원의 다층 구조의 형성으로 막의 두께가 상승하고, 분자내부로의 전류의 흐름이 적

은 분자구조의 영향으로 생각된다. 이 때 오믹(ohmic) 영역에서의 플라스크에서 혼합에 의한 금속이온 착체의 LB막과 하층액을 통한 금속이온 착체의 LB막에 대한 전기전도도(σ)를 계산해 보면 각각 9.94×10^{-13} , 1.36×10^{-12} (S/cm) 정도였다. 그리고 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온의 결합방법의 차이에 의한 것으로 생각된다. 즉, 금속이온의 영향으로 이웃한 덴드리머끼리 상호 네트워크를 형성하는데, 금속이온과의 결합방법에 따라 전기적 특성의 변화에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

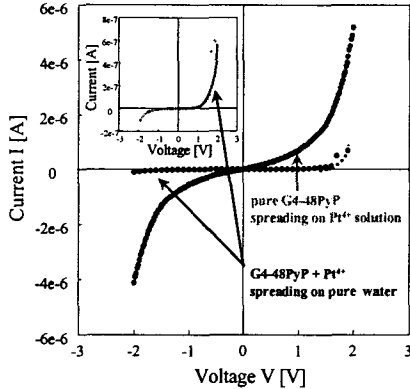


그림 4. Pt^{4+} 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB 막의 전압-전류 (I-V) 특성.

쇼트키 장벽 디바이스의 정류 J-V 특성은 일반적으로 결합부분에 서로 교차하여 전달되는 전통적인 thermionic emission 이론에 따른다[6]. 정방향 바이어스 영역에서 전류는 지수 함수적으로 증가한다. 이 시스템에 이 이론을 적용해 보면, 전류는 Al/dendrimer LB film의 경계면을 교차하는 캐리어의 이동에 의해서만 통제된다고 가정하고, 캐리어의 이동과 확산은 덜 중요하다고 가정한다. 전류밀도와 전압 관계를 식으로 표시하면 다음과 같다.

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

여기서 J 는 전류밀도, J_0 는 결합에 있어 반대방향 누설 전류밀도, q 는 전자 전하, V 는 정방향 바이어스 인가전압, n 은 이상적인 팩터(이상적인 다이오드의 경우, $n=1$)이다. J_0 로부터 장벽 높이 ϕ_b 를 다음식을 통하여 구할 수 있다.

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

여기서, A^* 는 Richardson 상수, ϕ_b 는 알루미늄과 덴드리머 LB막 사이의 장벽 높이이다. 그림 5는 Pt^{4+} 이온이 결합된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 쇼트키 plot이다. 여기서 쇼트키 장벽은 식(1)과 식(2)에서 계산할 수 있는데, 이렇게 계산된 장벽 높이(ϕ_b)는 플라스크에서 혼합에 의한 금속이온 착체의 LB막과 하층액을 통한 금속이온 착체의 LB막에 대해서 각각 1.06, 0.89(eV) 정도였다.

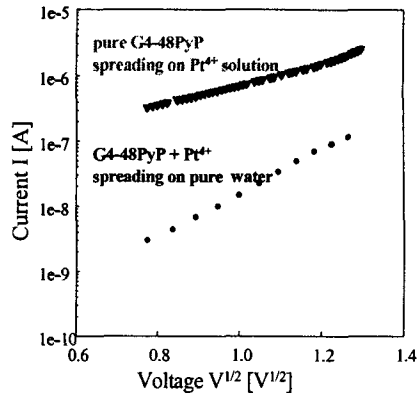


그림 5. Pt^{4+} 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB 막의 쇼트키(Schottky) plot.

4. 결 론

본 연구에서 우리는 48 pyridinepropanol 기능기 그룹을 가진 초박막 덴드리머 LB막을 제조하였다. G4-48PyP 덴드리머는 말단의 기능기에 여러 금속이온과 착체할 수 있는 특성이 있다. 먼저 표면압-면적 등온선에서 양호한 L막이 형성됨을 확인하였으며, 공기-물 계면에서의 분자 거동의 차이를 통하여 금속이온 결합방법의 차이를 확인하였다. 그리고 XPS 스펙트럼을 통하여 금속이온(Pt^{4+} 이온)과 G4-48PyP 덴드리머가 결합되었음을 확인하였다. 전기적 특성에서 전압에 따른 전류 값의 비교를 통해 금속이온의 결합방법의 차이를 확인하였다. 그리고 금속이온의 영향으로 덴드리머와 덴드리머 사이에 네트워크 구조가 형성되는 것으로 생각된다.

(감사의 글)

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합물관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

(참 고 문 헌)

- [1] 이조원, 전자공학회지 28(1), pp.22-29, 2001.
- [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, p.8199, 1998.
- [4] 정상범, 유승엽, 박재철, 권영수, 대한전기학회 논문지, 49C권, 2호, p.11, 2000.
- [5] C. Kim, E. Park, Journal of Organometallic Chemistry, 629, pp.194-200, 2001.
- [6] S.M. Sze, Physics of Semiconductot Devices 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.