

## Optical Behavior and Electrical Properties of Functional Dendrimer Thin Films

朴在哲\* · 鄭湘飢\*\* · 權寧守\*\*\*  
 (Jae-Chul Park · Sang-Burm Jung · Young-Soo Kwon)

**Abstract** - We synthesized dendrimers containing light switchable units, azobenzene group. And the dendrimer containing 48 pyridinepropanol functional end group, which could form a complex structure with metal ions was synthesized. To apply to the molecular level devices or data storage system using Langmuir-Blodgett(LB) film, we firstly investigated the monolayer behavior using the surface pressure-area( $\pi$ -A) isotherms at air-water interface. And then the surface pressure shift of monolayer by light irradiation was also measured to the dendrimer with azobenzene group. As a result, the monolayer of dendrimer with azobenzene group showed the reversible photo-switching behavior by the isomerization of azobenzene group in their periphery. The samples for electrical measurement were fabricated to two types, which were pure dendrimer with pyridinepropanol group and its complexes with Pt<sup>4+</sup> ions by LB method. 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. And we have investigated different results in the surface activity at the air-water interface as well as the electrical properties for the monolayers of pure dendrimer with pyridinepropanol group and its complex with Pt<sup>4+</sup> ions. In conclusion, it is demonstrated that the metal ion around dendrimer with pyridinepropanol group can contribute to make formation of network structure among dendrimers and it result from the change of electrical properties. This results suggest that the dendrimers with azobenzene group and pyridinepropanol group can be applied to high efficient nano-device of molecular level.

**Key Words** : Dendrimers, Azobenzene, Pyridinepropanol, LB method, Photoisomerization, Electrical property

### 1. 서론

정보화 사회에 있어서 전자소자의 고집적도, 고기능성, 다기능성에 대한 요구는 날로 증대되고 있다. 이러한 요구에 부합하여 NT분야의 관심이 집중되면서 분자전자소자에 대한 연구가 활발하다. 분자전자소자는 나노미터의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하고자 하는 것이다. 첨단 기능성 소재들의 연구대상으로 기존에 사용되어 온 무기물이나 반도체뿐만 아니라 많은 응용 가능성을 지닌 유기물, 생물소재, 기능성 고분자 등 그 종류가 매우 다양하다. 이러한 분자전자소자로서의 응용을 위해 분자의 구조 및 물리적 특성 등을 제어하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

덴드리머는 지난 수년간 새로운 개념의 소재 화합물로 많은 화학자들의 관심을 받아왔으며, 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다하여 붙여진 이름으로 지금까지 수많은

연구가 행해지고 있다[2]. 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 가지고 있어 차세대 기능성 재료물질로 주목받고 있으며, 현재 유기 나노구조의 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 덴드리머의 최외각에 기능기를 붙여 기능성을 부여하는 등 표면의 수많은 작용기를 이용한 덴드리머의 고기능화에 대한 연구에 많은 관심을 보이고 있다[3].

또한, 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 유기 초박막 제작 기술로 이용되고 있다[4].

본 연구에서는 덴드리머의 최외각 기능기 부분에 광학 및 전기 특성을 있는 G4-48Azo 덴드리머와 G4-48PyP 덴드리머를 LB법을 사용하여 그 특성을 조사하였다. 먼저, G4-48Azo 덴드리머는 최외각에 48개의 아조벤젠(Azobenzene) 기능기가 있으며, 광조사에 의한 광학적 반응의 변화가 가능한 구조이다. 그리고 G4-48PyP 덴드리머는 최외각에 48개의 피리딘프로판올(Pyridinepropanol) 기능기

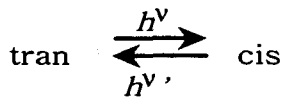
\* 正會員 : 永進專門大 電子情報系列 副教授 · 工博  
 \*\* 正會員 : 東亞大 電氣工學科 博士課程  
 \*\*\* 正會員 : 東亞大 電氣電子컴퓨터工學部 教授 · 工博  
 接受日字 : 2002年 12月 16日  
 最終完了 : 2003年 3月 10日

가 있으며, 금속이온들과 쉽게 결합할 수 있는 구조이다. 먼저 공기-물 계면에서의 분자 거동을 통해 단분자막의 특성을 공통적으로 조사하였으며, G4-48Azo 덴드리머의 광반응성에 대해서도 공기-물 계면에서 조사하였다. 광반응성은 공기-물 계면에서 365[nm]와 254[nm] 파장의 빛을 조사하여 아조벤젠 기능기의 광이성화(photoisomerization) 반응을 알아보았다. 그리고 G4-48PyP 덴드리머에 금속이온을 착체시킨 LB 초박막을 제작하여 그 전기적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 Metal/Insulator/Metal(MIM) 구조에서 전압-전류(I-V) 특성을 통하여 조사하였다. 본 연구에서는 아조벤젠과 피리딘프로판올 기능기를 가진 덴드리머를 분자레벨에서 광반응 스위칭 소자 및 나노소자의 응용 가능성에 대해 알아보았다.

2. 시료 및 실험방법

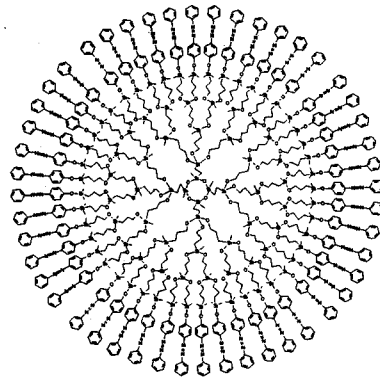
2.1 시료

아조벤젠 그룹은 365[nm] 파장의 빛 조사에 의해 cis 형태로, 256[nm] 파장의 빛 조사나 열에 의해 trans 형태로 변환되는 스위치 기능을 가지고 있다[5]. 아조벤젠 그룹의 이성화 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.

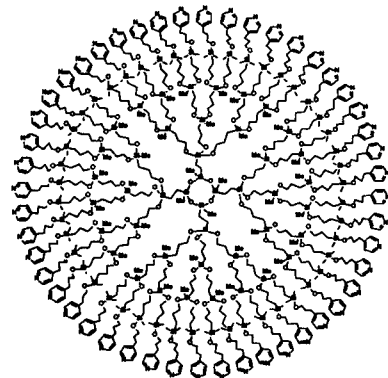


아조벤젠의 이성화 반응은 구조적 재배열을 수반한다. 또한, dipole moment, 녹는점 및 끓는점, 굴절률 등과 같은 물리적 특성의 변화도 수반한다. trans에서 cis 형태로의 진행동안 아조벤젠의 이웃한 탄소 원자간의 거리가 9에서 5.5[Å]로 줄고, dipole moment는 0에서 3.0[D]로 증가한다[6]. 이것은 아조벤젠 그룹을 가진 물질의 물리적 특성을 빛의 조사를 통하여 제어 가능함을 나타낸다. 그리고 피리딘프로판올 그룹은 나노 스케일의 화합물에서 금속이온과의 강한 결합을 할 수 있는 특성을 가지고 있다[7].

본 연구에 사용한 G4-48Azo 덴드리머와 G4-48PyP 덴드리머는 각각 48개의 아조벤젠과 피리딘프로판올 기능기를 가진 덴드리머로서, 핵심 분자(core molecule)로는 siloxanetetramer(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotrisiloxane, ((CH<sub>2</sub>=CH)MeSiO)<sub>4</sub>)를 사용하고, HSiMe<sub>n</sub>Cl<sub>3-n</sub>을 hydrosilation하고, allyl alcohol을 alcoholysis 하여 합성하였다. Hydrosilation과 alcoholysis의 두 과정을 번갈아 가며 실행하여, 표면에 48-Cl이 있는 4세대의 덴드리머인 G4P-48-Cl을 합성하였다. 그리고 G4P-48-Cl 덴드리머는 4-phenylazophenol과 4-pyridinepropanol로 마무리하여 G4-48Azo 덴드리머와 G4-48PyP 덴드리머로 각각 합성하였다. 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경 하에서 진행되었다. 그림 1은 이러한 G4-48Azo 덴드리머와 G4-48PyP 덴드리머의 화학적 분자구조를 나타내었다.



(a)



(b)

그림 1 G4-48Azo 덴드리머(a)와 G4-48PyP 덴드리머(b)의 분자구조.

Fig. 1 The chemical structure of the fourth generation dendrimer bearing 48 azobenzene units(G4-48Azo, (a)) and 48 pyridinepropanol units(G4-48PyP, (b)) in the periphery.

2.2 실험장치

G4-48Azo 덴드리머의 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)과 광반응 조사는 빛의 조사 면적이 넓은 two barrier type 장치(NIMA 611, 영국)를 이용하였다. 그리고 G4-48PyP 덴드리머의 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)과 LB막의 제작은 누적이 용이한 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC, 일본 Nippon Laser and Electronics Lab.)를 이용하였다. LB막은 z-type으로 단분자층을 slide glass위에 누적하여 전기적 특성을 조사하였다. 그리고 금속이온의 착체 형성을 확인하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였으며, XPS는 ESCALAB 250 XPS (VG Scientific) spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이때, 광원은 momocromaded Al K $\alpha$  ( $h\nu$  =1486.6[eV])를 사용하였다. 분석 챔버의 압력은 약 10<sup>-8</sup> [torr]에서 이루어 졌으며, 스펙트럼은 실온에서 얻었다.

그리고 LB막의 전기적 특성을 조사하기 위해 상, 하부 전

극으로 알루미늄(Al)을  $1 \times 10^{-5}$ [Torr]에서 진공증착 하였으며, 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,  $0.02[\text{V}]$ 씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 G4-48Azo 덴드리머의 광학적 특성

##### 3.1.1 단분자막의 공기-물 계면 거동

그림 2는 G4-48Azo 덴드리머의 공기-물 계면에서의 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)을 나타낸 그림이다. 이때 하층액은 초순수를 사용하였으며, 상온에서 이루어졌다. 공기-물 계면에서 배리어를 압축함에 따라 표면압이 선형적으로 증가함을 통하여 단분자막이 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 붕괴압은 관찰할 수 없었으며, 반복적으로 배리어를 압축과 이완을 시켰을 경우 표면압의 증가가 선형적으로 발생하였다. 이것은 공기-물 계면에서 G4-48Azo 덴드리머 분자들 사이의 상호작용으로 인한 것으로 생각되며, 처음의 상태 보다는 반복적인 압축과 이완을 거친 후의 단분자막이 더 패키징이 잘 되는 것으로 생각된다.

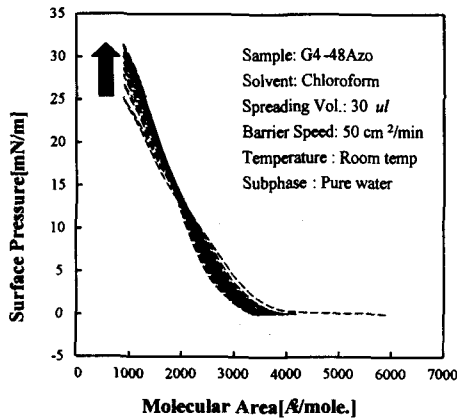


그림 2 G4-48Azo 덴드리머의 공기-물 계면에서의 표면압-면적 등온선.

Fig. 2 The  $\pi$ -A isotherm of G4-48Azo dendrimer at air-water interface.

##### 3.1.2 공기-물 계면에서의 광반응

그림 3은 공기-물 계면에서 G4-48Azo 덴드리머 단분자층의 광-스위칭 과정을 나타내고 있다. 365[nm] 파장의 빛 조사에 의해서 덴드리머 표면의 아조벤젠 그룹은 광이성화 과정 즉, trans 형태에서 cis 형태로의 변화를 통해 표면압이 증가하였다. 이것은 G4-48Azo 덴드리머 분자 사이의 상호 작용하는 힘의 증가에 의한 것으로, dipole moment( $\mu$ )의 증가가 표면압 변화에 있어 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그리고 254[nm] 파장의 빛 조사에 의해 표면압은 다시 회복되었으며, 광-스위칭은 복원되었다. 이것을 통하여 G4-48Azo 덴드리머를 이용한 광-스위칭 소자로의 응용이 가능함을 알 수 있었다.

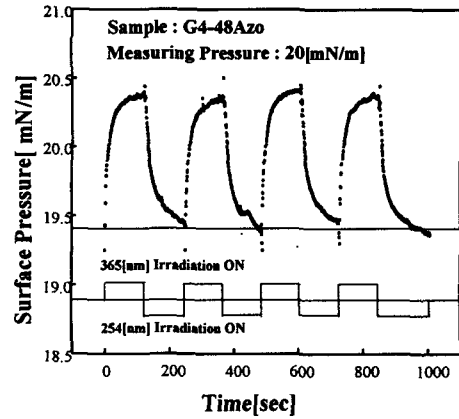


그림 3 공기-물 계면에서의 G4-48Azo 덴드리머의 광반응 (간격 : 2[min], 측정압 : 20[mN/m]).

Fig. 3 Optical response of G4-48Azo dendrimer at air-water interface (measuring interval : 2[min], measuring pressure : 20[mN/m]).

#### 3.2 G4-48PyP 덴드리머의 전기적 특성

##### 3.2.1 단분자막의 공기-물 계면 거동

그림 4는 순수 G4-48PyP 덴드리머와 그것에  $\text{Pt}^{4+}$  이온을 첨가한 덴드리머의 표면압-면적 등온선( $\pi$ -A isotherms)을 나타낸 그림이다. 앞의 경우와 같은 방법으로 하층액은 초순수를 사용하였으며, 상온에서 이루어졌다. 또한, 그림 4는 물-공기 계면에서 안정된 막이 형성됨을 보여주는데, 이것은 덴드리머가 LB법으로 응용이 가능함을 의미한다. 그리고 순수 G4-48PyP 덴드리머와 그것에  $\text{Pt}^{4+}$  이온을 첨가한 덴드리머의 극한면적의 차이, 즉  $\text{Pt}^{4+}$  이온을 첨가한 덴드리머의 극한면적이 순수 G4-48PyP 덴드리머 보다 작게 나타나는데, 이것은 금속이온 효과(metal ion effect)에 의한 것으로 생각된다. 즉, 금속이온이 덴드리머와 덴드리머 사이에서 가교화 등의 네트워크 형성에 기여하는 것으로 생각된다. 이러한 극한면적의 차이는 전기적 특성에서도 차이를 보일 것으로 기대된다.

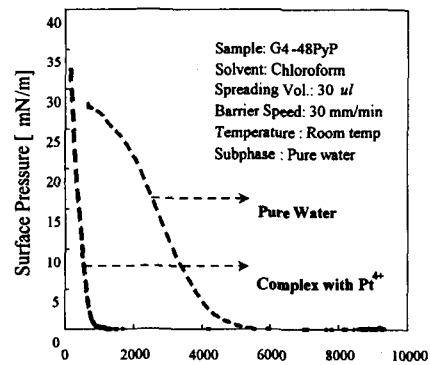


그림 4  $\text{Pt}^{4+}$ 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머의 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선.

Fig. 4 The  $\pi$ -A isotherm of G4-48PyP dendrimer complex with  $\text{Pt}^{4+}$  ions at air-water interface.

일반적으로 고분자의 결과적인 상태를 확인하기 위하여 화학적인 분석법으로 XPS를 많이 사용한다. 그림 5는 Pt<sup>4+</sup> 이온이 착체된 LB막의 경우로 XPS의 전형적인 형태를 보이고 있다. 본 연구에서는 약 15[nm] 정도의 두께로 Pt<sup>4+</sup> 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB막을 실리콘 웨이퍼 위에 누적하여 측정하였다. 여기서, Pt<sub>4f</sub>의 피크를 통해 Pt<sup>4+</sup> 이온이 착체 되었음을 알 수 있다. 즉, 결합에너지(BE) 400 [eV]의 Ni<sub>1s</sub>와 75[eV]의 Pt<sub>4f</sub>은 본 실험에 사용된 G4-48PyP 덴드리머의 최외곽의 기능기 그룹과 Pt<sup>4+</sup> 이온이 결합하였다는 것을 나타낸다.

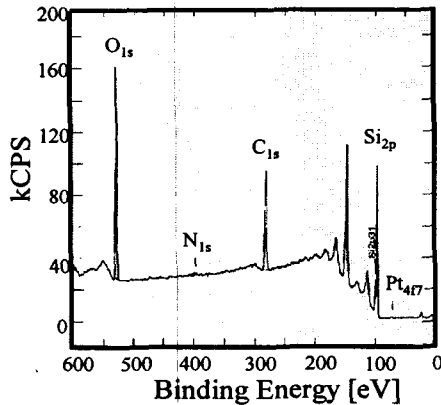


그림 5 Pt<sup>4+</sup> 이온이 첨가된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 XPS 스펙트럼.

Fig. 5 XPS spectrum of G4-48PyP dendrimer LB film complex with Pt<sup>4+</sup> ions.

3.2.2 전기적 특성

그림 6은 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB 단분자막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온 착체한 G4-48PyP 덴드리머 LB 단분자막의 전기적 특성을 나타내었다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설 전류를 측정하여 plot한 것이다. 정(+)방향의 경우 전형적인 지수 함수적인 경향을 나타낸다. 그리고 금속이온이 착체된 LB막의 경우 순수G4-48PyP 덴드리머 LB막에 비하여 보다 큰 전류값을 나타낸다. 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온과 착체한 LB막의 도전율( $\sigma$ )을 각각 계산하면  $9.65 \times 10^{-16}$ ,  $9.94 \times 10^{-13}$  [S/cm]이며, 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온 효과에 의한 것으로 생각된다. 즉, 금속이온의 영향으로 이웃한 덴드리머 끼리 상호 네트워크를 형성하고, 그 결과 전기적 특성의 변화에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

쇼트키 장벽 디바이스의 정류 J-V 특성은 일반적으로 결합부분에 서로 교차하여 전달되는 standard thermionic emission 이론에 따른다[8]. 정방향 바이어스에서 전류는 지수 함수적으로 증가한다. 반대로, 역방향 바이어스에서는 매우 작은 전류가 흐른다. 이 시스템에 이 이론을 적용해 보면, 전류는 Al/dendrimer LB film의 경계면을 교차하는 캐리어의 이동에 의해서만 통제된다고 가정하고, depletion 영역에서의 캐리어의 drift와 확산은 덜 중요하다고 가정하자. 전류밀도와 전압 관계를 식으로 표시하면 다음과 같다.

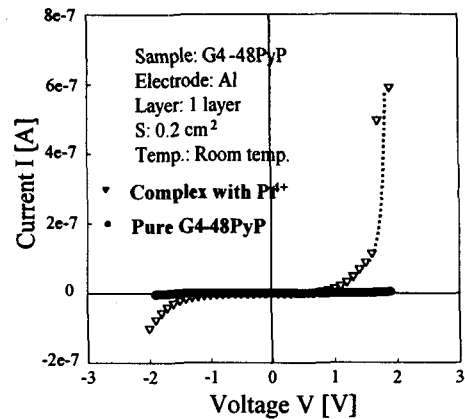


그림 6 순수 G4-48PyP 덴드리머와 Pt<sup>4+</sup> 이온이 착체된 G4-48PyP 덴드리머 LB막의 전압-전류 (I-V) 특성.

Fig. 6 I-V characteristics of pure G4-48PyP dendrimer and its complex with Pt<sup>4+</sup> ions LB film.

$$J = J_0 [\exp(qV/nkT) - 1] \tag{1}$$

여기서, J는 전류밀도, J<sub>0</sub>는 결합에 있어 반대방향 누설전류 밀도, 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.

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

여기서, A\*는 Richardson 상수,  $\phi_b$ 는 알루미늄과 덴드리머 LB막 사이의 장벽 높이이다.

식 (1)에서  $qV/kT > 1$  이면, ln J vs. V는 선형을 나타내며, 직선에서 0[V]까지 외삽하면 J<sub>0</sub>를 얻을 수 있다. 이렇게 계산된 장벽 높이( $\phi_b$ )는 순수 G4-48PyP 덴드리머 LB막과 그것에 Pt<sup>4+</sup> 이온을 착체한 LB막의 값이 각각 1.18, 1.10[eV] 정도였다.

4. 결 론

본 연구에서 우리는 광스위칭 기능이 있는 아조벤젠 그룹을 가진 덴드리머와 금속이온을 착체할 수 있는 피리딘프로판올 그룹을 가진 덴드리머를 LB법을 이용하여 그 광학적 및 전기적 특성을 관찰하였다. 먼저 공기-물 계면에서 분자의 거동을 통해 단분자막의 특성을 알아보았다. 그리고 공기-물 계면에서 G4-48Azo 덴드리머의 아조벤젠 광이성화 반응에 따른 표면압 변화를 관찰하였다. 이것은 G4-48Azo 덴드리머 단분자막이 아조벤젠의 광이성화에 의한 광스위칭 거동을 보이고 있음을 나타낸다. 그리고 금속이온을 착체시킨 LB 초박막을 제작하여, 금속이온(Pt<sup>4+</sup>)의 착체 형성 전과 후의 전기적 특성을 조사하여 금속이온의 효과를 확인하였다. 금속이온의 영향으로 덴드리머와 덴드리머 사이에 네트

워크 구조가 형성되어 전기적 특성 영향을 미친 것으로 생각된다. 결론적으로, 본 연구에 사용된 기능성 덴드리머는 분자레벨에서 광반응 스위칭 소자 및 나노소자의 응용 가능성이 있는 것으로 생각된다.

**감사의 글**

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2001-002-E00049)

**참 고 문 헌**

- [1] A. Ulman, Characterization of Organic Thin Films, Manning Publications Co.,1995.
- [2] D.A. Tomalia, A.M. Naylor and W.A. GoddardIII, Angew, Chem. Int. Ed. Engl., Vol.29. p.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., Vol.120, p.8199, 1998.
- [4] 정상범외 3인, "IMI-O 고분자 LB막의 제작 및 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 제49C권, 2호, pp.11-15, 2000.
- [5] M. Irie, et al., "Photoresponsive Polymer: Reversible Solution Viscosity Change of Polyamides Having Azobenzene Residues in the Main Chain", J. Am. Chem. Soc., Vol.114(2), pp.262-266, 1991.
- [6] F. Vogtle et al., "Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimer and Eosin", J. Am. Chem. Soc., Vol.120, pp.12187-12191, 1998.
- [7] C. Kim, J. Park, "End-capped carbosiloxane dendrimers with cholesterol and pyridine derivatives", Journal of Organometallic Chemistry, Vol.629, pp.194-200, 2001.
- [8] S.M. Sze, Physics of Semiconductot Devices 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

**저 자 소 개**



**박 재 철(朴在哲)**

1950년 11월 20일 생. 1973년 영남대 공대 전자공학과 졸업. 1978년 동 대학원 전자공학과 졸업 (석사). 1995년 경남대 대학원 전기공학과 졸업 (공학). 현재 영진전문대학 전자정보계열 부교수.

Tel : (053) 940-5253

Fax : (053) 939-1050

E-mail : jcpark@yeungjin.ac.kr



**정 상 범(鄭湘飢)**

1968년 10월 3일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6742

Fax : (051) 200-7743

E-mail : sbjung68@smail.donga.ac.kr



**권 영 수(權寧守)**

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 전자물리공학과 (공학). 1990년, 1992년, 1994년 동경공대 객원연구원. 현재 동아대학교 전기전자컴퓨터공학부 교수, 한국과학재단지정 지능형통합항만관리연구센터 소장. (재)부산테크노파크 사업단장.

Tel : (051) 200-7738

Fax : (051) 200-7743

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