

# 크라운 기능기를 포함한 덴드리머 및 Staff-type 고분자 단분자막의 분자거동 및 전기·화학적 특성

論 文  
52C-5-4

## Molecular Behavior and Electro-Chemical Properties of Dendrimer and Staff-type Polymer Monolayers in Crown Function Group

張 正 秀\*  
(Jeong-Soo Chang)

**Abstract** - We investigated the monolayer behavior at the air-water interface with metal solution, the surface morphologies and the electrical properties such as conductivity. The calculated conductivity values of pure water subphase and its complexes with  $\text{Li}^+$  ions are  $5.6 \times 10^{-16}$  and  $1.9 \times 10^{-14}$  [S/cm], respectively. And the calculated barrier height  $D$  values of pure water subphase and its complexes with  $\text{Li}^+$  ions are 0.70 and 0.66 [eV], respectively. We also attempted to fabricate a crown dendrimer Langmuir-Blodgett (LB) films containing functional end group that could form a complex structure with metal ions. Also, we investigated the surface activity of dendrimer films at air-water interface. In AFM images, the larger domains irregularly shaped structures on the top while the smaller ones were free from such defects. In conclusion, it is demonstrated that the metal ion around dendrimer and polymer included crown function group can contribute to make formation of network structure among crown function group and result in change of electrical properties.

**Key Words** : Crown ether, Dendrimer, Staff-type polymer, Complex metal-ion, Conductivity

### 1. 서 론

유기초박막을 절연막, 보호막, 분리막 등의 수동적인 재료로서가 아니고 분자소자(molecular device)로서의 응용을 포함하여 능동적 기능을 발휘할 수 있도록 이용하고자 할 때에는 화학구조가 명확하고 고차구조가 잘 제어된 고분자 박막을 필요로 한다[1].

덴드리머 합성이 알려진 이후 여러 가지 형태의 구조로 다양한 물질이 합성되었다. 그러나 그 응용성이 관심을 끌지 못하였으나, 최근 전기·광학적 응용성을 비롯한 가능성이 제시되고 있다[2]. 그 중에서 덴드리머의 최외각에 기능기를 부착하여 기능성을 향상시키고 제한적이기는 하나 응용성이 있는 물질의 합성이 지속적으로 이루어지고 있다[3]. 특히, 기능기에 크라운(crown ether)을 사용할 경우는 전기·화학적 반응이 확인 가능하며 특히, 거대 단분자를 하나의 반응성을 가진 구조로 만드는 것이 가능하다. 또한, 크라운 은 금속이온과의 결합성이 강하여 금속의 종류에 따른 전기·화학적 반응성 확인이 가능하다[4].

이러한 관점에서 본 연구는 크라운을 기능기로 고분자에 부착한 긴 원통형 모양의 staff-type 고분자를 이용하여 순수에서의 공기-물 계면 거동특성과  $\text{Li}^+$ 을 첨가했을 경우의 계면거동특성을 조사하고, LB법을 이용하여 초박막 MIM소자

를 만들어 전기적 특성을 조사하였다. 또한, 크라운 덴드리머를 이용하여 LB막으로서의 특징, 전기·화학적 반응과 덴드리머가 가지는 특성을 보고하고자 한다.

### 2. 시료 및 실험방법

본 연구에서는 tetrahydrofuran(THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), chloroform( $\text{CHCl}_3$ )을 용매로 사용하여 G4-48crown과 staff-type 고분자를 공기-물 계면에 전개하였으며, 단분자막은 20~21[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 하층액(pH, 6.1~6.2)으로 부터 하부전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 것을 이용하였다. 본 실험에 사용한 staff-type 고분자의 합성방법 및 분자구조는 그림 1과 같다. 시료는 KR1-Crown4, KR3-Crown4, KR6-Crown4의 3가지 종류를 이용하였다. 그림 2는 전기·화학적 반응을 가진 crown구조를 포함한 덴드리머이다. 사용된 덴드리머 LB막은 거대분자를 구성하는 구조 때문에 단분자막의 공기-물 계면 거동 등 구조 연구에 많은 흥미있는 부분을 가지고 있다[5].

표면압-면적 곡선( $\pi$ -A isotherms) 측정과 LB막의 제작은 NIMA 611 trough를 이용하였으며, z-type으로 단분자층을 유리기판 위에 누적하여 전기적 특성을 조사하였다. 전기·화학적 특성조사는 Seiko QCA917과 potentiostat를 이용하였다.

LB막의 전기적 특성을 조사하기 위해 상·하부 전극으로 알루미늄(Al)을  $5 \times 10^{-5}$ [Torr]에서 진공증착하였으며, Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하여 측정하였다. 이 때의 전극면적은 0.2[ $\text{cm}^2$ ]이었다. LB막의 전압-전류(I-V) 특성은 HP 3458A 멀티미터를 이용하여, 0.01[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다.

正 會 員 : 慶一 大 電氣工學科 教授·工博

接受日字 : 2003年 2月 3日

最終完了 : 2003年 3月 31日

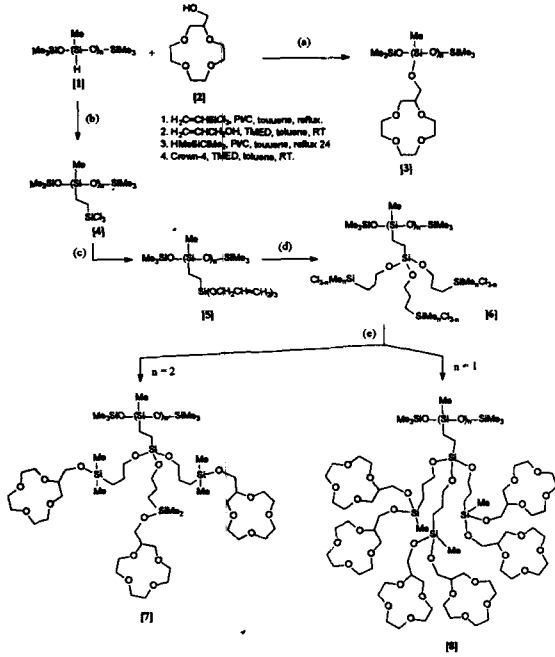


그림 1. Crown 기능을 가진 staff-type 고분자의 합성 방법 및 분자구조

Fig. 1. Molecular structure and synthesis method of staff-type polymer with crown functional group

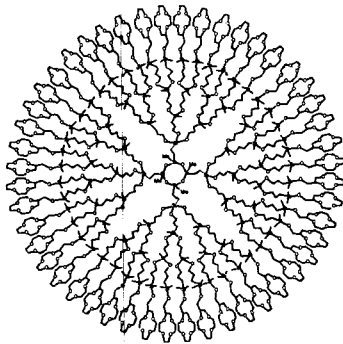


그림 2. Crown 기능을 가진 G4-48 crown 덴드리머의 분자구조

Fig. 2. Molecular structure of G4-48 crown dendrimer with crown functional group

### 3. 결과 및 검토

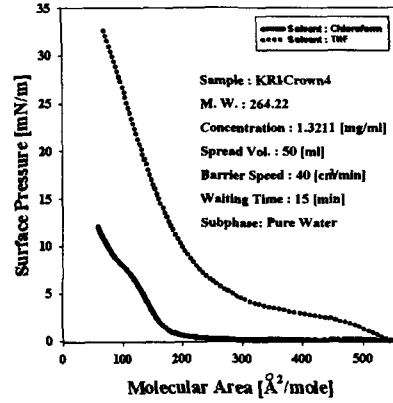
#### 3.1 Staff-type 고분자의 분자거동 특성

##### 3.1.1 용매에 의한 단분자막 거동

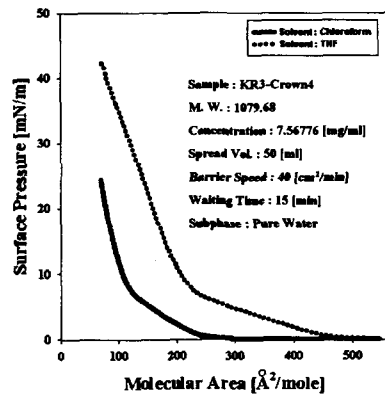
그림 3은 공기-물 계면에서 고분자를 전개하였을 때 표면압-면적 곡선을 나타내고 있다. 이 실험은 전개된 분자의 계면 거동특성을 조사하기 위해서 반드시 요구되는 용매의 영향을 조사한 것이다. 일반적으로 고분자의 전개용매로 사용되는 tetrahydrofuran(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), chloroform을 이용하여 고분자가 공기-물 계면에서 표면압과 극한면적 형성을 확인하였다.

실험 결과, 표면압-면적 곡선에서 용매의 차이가 전개 고분자의 표면압 변화 및 극한 면적의 차이를 가져오는 직접적

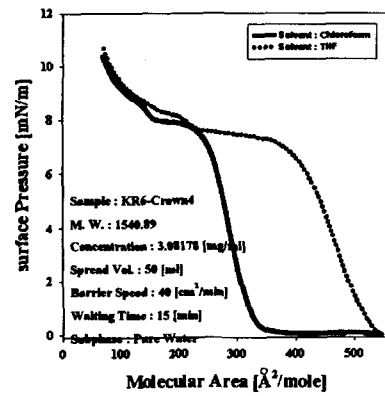
인 원인이 된 것을 알 수 있다. 전개된 고분자는 tetrahydrofuran 용매의 영향에 의해 증발되는 속도와 시간이 chloroform에 비해 상대적으로 느리며, 이 영향에 의해 고분자가 균일한 단분자막을 형성하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 특히, 배리어(barrier)의 이동에 따라 표면압이 붕괴되는 최고 표면압도 THF의 경우는 높게 나타나는 것을 확인하였다.



(a) KR1-Crown4



(b) KR3-Crown4

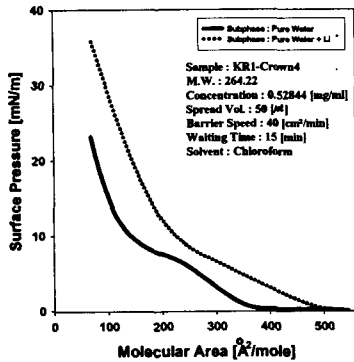


(c) KR6-Crown4

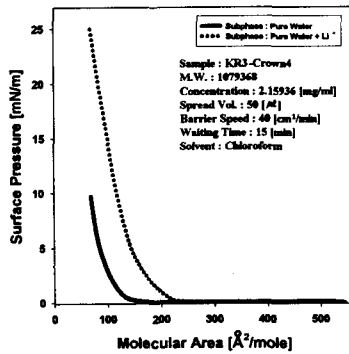
그림 3. 용매 변화에 의한 staff-type 고분자의 표면압-면적 곡선

Fig. 3. Surface pressure and area isotherms of staff-type polymer by solution change

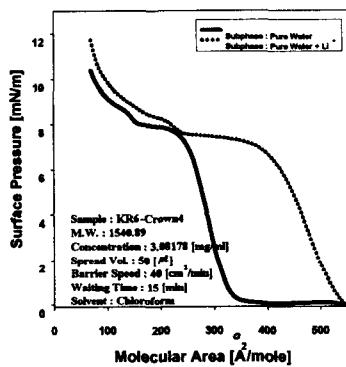
따라서, 용매는 공기-물 계면에서 분자거동에도 영향을 미치는 큰 요인임을 확인하였다. 고분자 전개를 위한 적절한 용매로서는 chloroform이 적절할 것으로 판단되어 단분자막 형성 및 금속이온의 착체 영향조사는 클로로포름 용매를 사용하여 실험하였다.



(a) KR1-Crown4



(b) KR3-Crown4



(c) KR6-Crown4

그림 4. 금속이온의 첨가에 의한 staff-type 고분자의 표면압-면적 곡선

Fig. 4. Surface pressure and area isotherms of staff-type polymer by metal ion change

### 3.12 금속이온에 의한 단분자막 거동

그림 4는 staff-type 고분자가 가진 기능기의 작용을 확인하기 위하여 수용액 중에 금속이온(Li<sup>+</sup>)이 포함되었을 경우 이들이 전개된 고분자에 영향을 미치는지를 확인하고자 하였다. 그림 4는 고분자가 가지는 크라운 기능기가 금속이온

(Li<sup>+</sup>)을 착체시킬 수 있다는 것에 착안하여 고분자와 금속이온(Li<sup>+</sup>)사이의 반응을 표면압-면적 곡선으로 확인한 것이다.

실험결과 staff-type 고분자는 수용액 중의 Li<sup>+</sup>에 의해 표면압, 극한면적의 차이가 발생하는 것을 확인하였다. 순수일 때의 전개 고분자는 표면압 및 극한면적이 전개된 분자의 기능기의 수에 따라 다소 차이가 발생하는 것을 확인하였다. 또한, 기능기의 수가 많아질수록 최대 표면압이 감소하는 경향이 있음을 알 수 있었다.

한편, 금속이온을 첨가한 경우는 기능기의 수가 증가함에 따라 표면압은 상대적으로 감소하였으나, 극한면적은 커지는 것을 알 수 있다. 따라서, 금속이온은 분자간의 결합력에 영향을 주는 원인이 되기도 하지만, 분자상호간의 인력을 만드는 요인이기도 하다. 이러한 표면압-면적 곡선의 점유면적의 차이는 금속이온 착체를 위해서는 결합할 수 있는 외부에너지 등이 존재하지 않지만 배리어가 압축될 때 공기-물 계면의 고분자를 이동시킴으로 착체를 유도하는 것을 표면압-면적 곡선의 차이에서 확인되었다.

그림 3과 4의 검증을 위하여 전개량의 변화, 배리어속도의 변화, 전개 후 waiting time 등을 변화시키면서 실험하였으나, 재현성이 있음을 확인하였다. 그림 4에서는 순수 하층액과 Li<sup>+</sup>이온을 첨가한 하층액에서의 극한면적의 차이, 즉 Li<sup>+</sup>이온을 첨가한 고분자의 극한면적이 순수에서보다 크게 나타나는데, 이것은 전기적 특성 차이를 가져올 것으로 기대된다. 표 1은 이러한 실험결과에 의한 표면압-면적곡선의 변화를 정리한 것이다.

표 1. 크라운 기능기의 수의 증가에 따른 극한면적  
Table 1. limiting areas according to the number of crowns.  
[Å<sup>2</sup>/molecule]

	KR1-Crown4	KR3-Crown4	KR6-Crown4
Pure Water	180	250	420
Pure Water+Li <sup>+</sup>	200	320	470

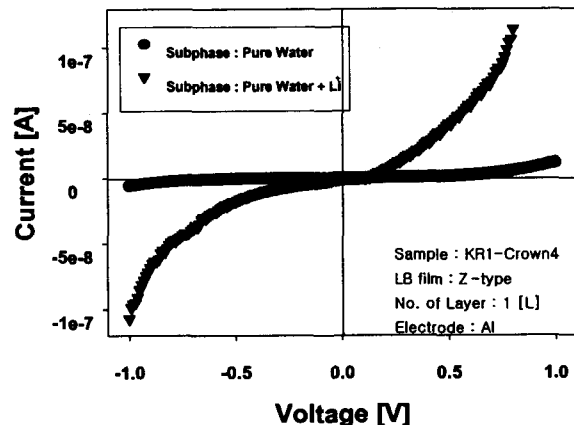


그림 5. Staff-type 고분자의 전압-전류 특성  
Fig. 5. Current and voltage properties of staff-type polymer

3.1.3 용매에 의한 단분자막 거동

그림 5는 순수에서 KR1-crown 고분자를 누적했을 경우와 순수에 Li<sup>+</sup>를 첨가한 후 누적했을 경우의 전기적 특성을 나타내고 있다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설전류를 측정하여 plot한 것이다. 전류비는 디바이스에 전압을 인가할수록 증가한다. 그리고 Li<sup>+</sup>이온을 첨가한 경우가 순수에 비해 더 큰 전류값을 가지는데, 이러한 현상은 표면압-면적 곡선에서와 같이 금속이온 효과에 의해 설명할 수 있다.

그림 5에서 I-V특성의 기울기( $R_N$ )으로부터 수직방향의 도전율( $\sigma$ )을 다음과 같이 구할 수 있다.[6]

$$\sigma = \frac{d_{ox} + l \cdot N}{R_N \cdot S} \quad (1)$$

여기서  $l$ 은 LB막 1층의 두께,  $R_N$ 은  $N$ 층의 저항값,  $S$ 는 전극면적이다. 식 (1)에 의해서 LB막 소자의 도전율을 계산하면 순수일 경우가  $5.6 \times 10^{-16}$  [S/cm<sup>2</sup>], Li<sup>+</sup>를 첨가한 경우가  $1.9 \times 10^{-14}$  [S/cm<sup>2</sup>] 정도이었다. 따라서 Li<sup>+</sup>를 첨가한 경우 도전율이 증가했음을 알 수 있다.

한편, 그림 5의 I-V특성에서 약 -0.05[V] 정도의 전압발생을 확인할 수 있다. 이와 같은 전압발생현상은 LB막의 분극 현상에 기인하는 것으로 LB막이 초박막이기 때문에 나타나는 현상으로 알려져 있다.[6]

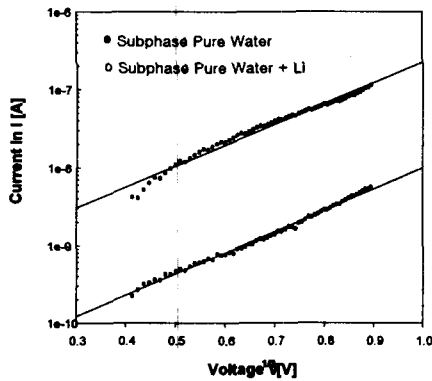


그림 6. Staff-type 고분자막의 Schottky plot  
Fig. 6. Schottky plot of staff-type polymer

그림 6은 실온에서의  $\ln I \sim V^{1/2}$ 의 특성을 나타내는데 그림 5의 전압-전류 특성을 Schottky plot한 것이다. Schottky current  $I$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.[7]

$$I = AT^2 \exp[-(\phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_{LB} / KT})] \quad (2)$$

여기서,  $A$ 는 Richardson 정수,  $\phi_D$ 는 Schottky 장벽의 높이이다.

그림 6에서 Schottky plot의 Y축 절편의 전류값( $I_0$ )을 이용하여 Schottky 장벽의 크기를 계산할 수 있다.

$$\phi_D = (KT \cdot \ln \frac{AT^2}{I_0 \cdot S}) / e \quad (3)$$

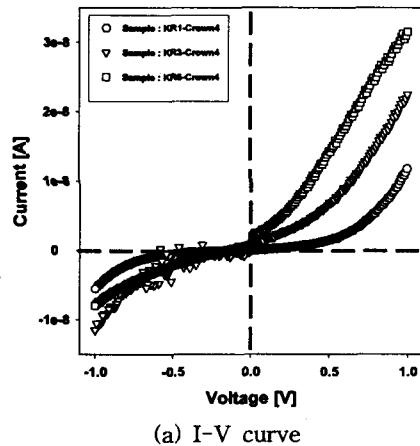
식 (3)을 이용하여 각각의 Schottky 장벽의 높이를 구하면 순수에서의 경우는 0.70 [eV], Li<sup>+</sup>을 첨가한 경우는 0.66 [eV] 정도가 되어서 Li<sup>+</sup>을 첨가한 경우 Schottky 장벽의 높이가 낮아짐을 알 수 있다.

표 2는 KR1-crown4의 Schottky 장벽과 도전율을 정리한 것이다.

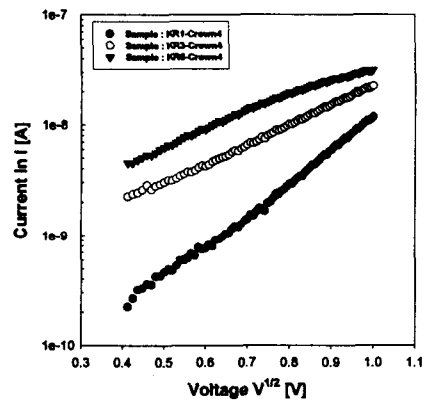
표 2. KR1-crown4의 Schottky 장벽과 도전율  
Table 2. Conductivity and Schottky barrier height of KR1-Crown4.

	Pure Water	Pure Water+Li <sup>+</sup>
$\sigma$	$5.6 \times 10^{-16}$	$1.9 \times 10^{-14}$
$\phi_D$	0.70 [eV]	0.66 [eV]

그림 7은 LB막을 이용하여 MIM소자를 제작하고, 전압-전류 특성을 측정된 것이다. 그림 7의 I-V특성 기울기( $R_N$ )로부터 식 (1)을 이용하여 각 고분자의 수직방향 도전율( $\sigma$ )을 구하면 KR1은  $0.8822 \times 10^{-14}$  [S/cm], KR3는  $0.5802 \times 10^{-14}$  [S/cm], KR6는  $0.6748 \times 10^{-14}$  [S/cm]이었다. 제작된 3가지 시료의 LB막의 경우 절연성인 것으로 생각된다. 특히, 도전율의 재현성이 부족한 것은 박막의 균일성에 문제가 있을 것으로 생각되어 실험 중에 있으며, 착체되는 금속양도 영향이 있을 것으로 생각된다.



(a) I-V curve



(b) Schottky plot

그림 7. 순수 하층액에서 Staff-type 고분자의 전압-전류 특성.

Fig. 7. I-V characteristics of staff-type polymer of staff-type polymer in a pure water subphase.

표 3. 순수에서의 Staff-type 고분자의 Schottky 장벽과 도전율

Table 3. Conductivity and Schottky barrier height of staff-type polymer in a pure water subphase.

	KR1-Crown4	KR3-Crown4	KR6-Crown4
$\sigma$	$5.6 \times 10^{-16}$	$7.8 \times 10^{-16}$	$4.3 \times 10^{-16}$
$\phi_D$	0.70 [eV]	0.66 [eV]	0.65 [eV]

3.2 Dendrimer의 분자거동 특성

3.2.1 공기-물 계면에서 단분자막 거동

그림 8은 크라운 기능성 덴드리머 단분자의 공기-물 계면에서의 거동을 표면압-면적 곡선으로 확인한 것이다. 전형적인 단분자막 거동을 가지는 아라킨산과 비교하였을 때 거대 분자의 분자량(분자량 20,000~30,000g)이 큰 영향으로 계면에서 단분자가 움직이는 데 있어서 분자간 상호작용이 강하여 배리어에 의한 표면압 보다 크다는 것을 알 수 있다. 그림 8에서 크라운 기능성 덴드리머의 세대변화와 하층액의 금속이온의 차이에 따른 단분자막의 거동에 차이가 있으며, 고체막 형성에도 영향이 있음이 확인되었다.

실험결과 공기-물 계면에서 형성하는 덴드리머 단분자막은 분자회합구조를 형성하였으며, 최외각의 기능성 분자는 단분자막의 구조를 다양하게 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

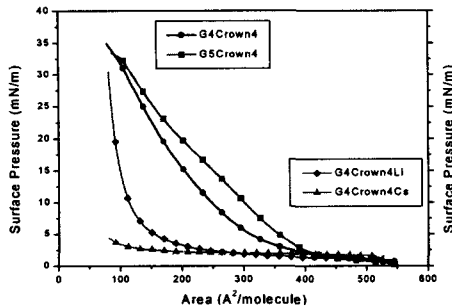


그림 8. 크라운 덴드리머의 표면압-면적 곡선  
Fig. 8.  $\pi$ -A isotherms of crown dendrimers

3.2.2 표면구조 이미지

AFM을 이용한 이미지 관찰은 박막의 표면구조 관찰에 많이 이용되고 있다. 최근의 연구에서는 구조적인 관찰 이외에 내부적인 특성을 조사하기 위해 다양한 형태의 주사형 탐침 현미경이 개발되고 있다. 여기서는 AFM을 이용하여 단분자막을 형성하는 덴드리머의 구조적인 모폴로지를 관찰하였으며, 조건 변화에 대한 이미지 변화를 조사하였다.

그림 9는 순수 덴드리머를 실리콘 웨이퍼 위에 단분자막으로 누적하여 AFM으로 관찰한 것이다. 덴드리머 이미지에서는 단분자막이 불규칙하게 형성되는 것을 알 수 있다. 불규칙적인 단분자막은 용매(클로르포름)와 함께 누적되어 형성된 후에 용매가 장시간에 걸쳐서 증발하는 영향으로 생각된다.

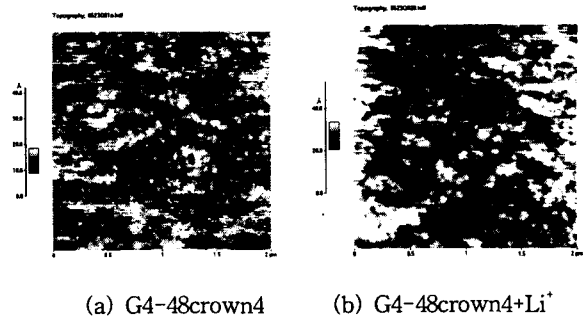


그림 9. 덴드리머의 AFM 표면이미지  
Fig. 9. AFM image of dendrimer on Si wafer

3.2.3 전기·화학적 특성

전기화학적 특성은 crown 구조를 가진 덴드리머를 이용하여 조사하였다. crown 구조는 금속이온과 반응성이 크며, 이들 반응에 의한 전기화학적 반응은 QCA(Quartz Crystal Analyzer)를 이용하여 금속이온의 농도와 반응성에 의한 특성을 조사하였다. 수정진동자의 질량변화를 주파수변화로 측정하는 QCA는 나노그램의 질량감도를 가지고 있어 미세질량변화를 측정하는 데 유용한 방법 중의 하나이다.

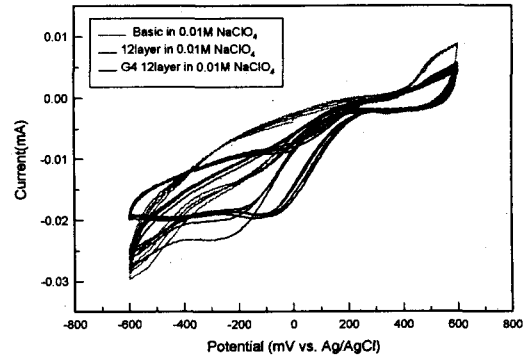


그림 10. QCM에 의한 덴드리머의 전류 및 전위 변화  
Fig. 10. Current vs. potential change of dendrimer by QCM

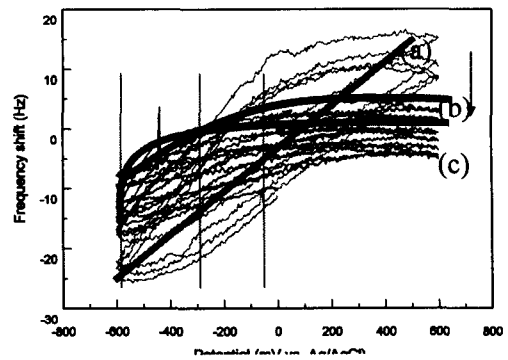


그림 11. QCM에 의한 덴드리머의 주파수 및 전위 변화  
Fig. 11. Frequency vs. potential change of dendrimer by QCM

실험결과 산화환원 반응에서 전류의 변화는 그림 10과 같이 크게 나타나지 않았으나, 그림 11과 같이 주파수 변화는 각각 다른 형태를 가지고 있는 것이 확인되었다. 그림 11(a)는 QCM의 주파수 변화이며, 그림 11(b)는 크라운 덴드리머의 기능기 개수가 48개 인 경우이며, 그림 11(c)는 기능기가 96개인 경우이다. 그림 8에서 상대적으로 기능기의 갯수에 따라 주파수 변화량이, 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 금속과의 반응성 차이에서 일어나는 것으로 생각된다.

3.2.4 단분자막의 전압-전류 특성

그림 12에서는 덴드리머의 전압-전류 특성을 측정한 것이다. 인가전압 증가 및 금속이온의 착체에 의해 전류가 증가하는 것을 나타낸다. 덴드리머의 도전율은 절연성 특징을 나타내는 약  $1.0 \times 10^{-16} [S/cm]$ 과  $1.5 \times 10^{-14} [S/cm]$  정도이었다. 이 현상은 금속이온의 차이에 의해 설명할 수 있으며, 전압-전류 특성에는 금속이온의 영향이 있음을 알 수 있다. 그러나 정확한 메커니즘의 해석이 부족하며, 연구가 수행되면서 이러한 해석을 할 예정이다.

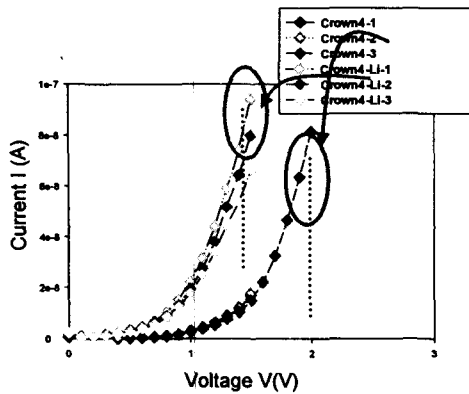


그림 12. 덴드리머의 전압-전류특성  
Fig. 12. I-V characteristics of crown dendrimer monolayers

4. 결론

본 연구에서 우리는 크라운을 기능기로 가진 Staff-type 고분자 LB막을 제조하였다. 크라운 기능기는  $Li^+$ 와 물리적으로 결합할 수 있는 특성이 있다. 우리는 전기적 특성을 조사하기 위해 순수과  $Li^+$ 를 첨가한 두가지 하층액에서 실험하였다. 먼저 표면압-면적 곡선( $\pi$ -A isotherms)에서 양호한 L막의 형성과 공기-물 계면에서의 분자거동을 확인하였으며, 극한단면적의 변화를 통하여 금속이온 효과를 확인하였다. 전기적 특성에서는 기능기가 많아질수록 정류특성을 나타내었으며, 전압에 따른 전류값의 비교를 통해 금속이온 효과를 확인하였다.

또한, 덴드리머 단분자막과 LB막이 가지는 단분자막 구조 특성을 조사하였다. 특히 덴드리머가 가지는 전기·화학적 특성조사는 QCA를 이용하였다. 또한, AFM을 이용하여 단분자막의 구조적인 특징도 이미지로서 관찰하였으며, 전기적 특성변화도 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 三浦近衛, “實用化へのシナリオできた「LB」膜”, Nikkei New Materials, Vol. 10, pp.40-65, 1987.
- [2] Tsuda, G. C. Dol, T. Gensch, J. Hofkens, L. Latterini, J. W. Weener, E. W. Meijer and F. C. De Shryver, “Fluorescence from Azobenzene Functionalized Poly(propylene imine) Dendrimer in Self-Assembled Supramolecular Structur” J. Am. Chem. Soc. Vol. 122, p. 3445, 2000.
- [3] G. R. Newkome, C. Moorefield and F. Vögtle, “Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses and Perspectives” , VCH, Weinheim, pp. 1-15, 1996.
- [4] H. Kuhn *et al*, Techniques of Chemistry, Wiley, New York, Vol.1, Part III3, p.577, 1973.
- [5] C. Kim and M. Ryu, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem, Vol. 38, p.764, 2000, C. Kim and S. Son, J. Organomet. Chem. Vol. 599, p.123. 2000.
- [6] Y.S. Kwon and T. Hino, “Generation of Inner Electrical Field in Hetero Structure of LB Films”, Trans. IEE. Jpn. 108-A, pp.66-72, 1988.
- [7] 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, “LB초박막의 누적 기술과 이방성 전기전도” 전기학회 논문지, 40권 1호, pp.82-90, 1991.

저 자 소 개



장 정 수(張正秀)

1943년 5월 2일생. 1974년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1980년 동 대학원 졸업(석사), 1995년 동 대학원 졸업(공학박). 현재 경일대학교 전기컴퓨터공학부 교수  
Tel : (053) 850-7142  
E-mail : js00@kiu.ac.kr