

G4-48PyA 덴드리머 박막의 금속이온 착체 효과

정상범, 유승엽, 박은미, 김정균, 박재철, 권영수
 동아대학교 전기공학과, *동아대학교 화학과, **영진전문대학 전자정보계열

Effect of Complex with Metal Ions of G4-48PyA Dendrimer Thin Films

S.B. Jung, S.Y. Yoo, E. Park, C. Kim, J.C. Park and Y.S. Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., *Dept. of Chemistry, Dong-A Univ.,
 **Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

Abstract - Dendrimers represent a new class of synthetic macromolecules characterized by a regularly branched treelike structure. 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 G4-48PyA dendrimer LB films containing 48 pyridinealdoxime 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. And we have studied the electrical properties of the ultra-thin dendrimer LB films. The electrical properties of the ultra-thin dendrimer LB films were investigated by studying the current-voltage characteristics of metal/dendrimer LB films/metal (MIM) structure. And rectifying behavior of the devices was occurred in applied field.

1. 서 론

다가오는 21세기에는 현재의 소자 제작기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어 질 것으로 기대된다. 이러한 기대에 대한 새로운 개념인 분자전자(Molecular Electronics)라 할 수 있고, 이에 대한 연구개발이 큰 관심을 모으고 있다[1]. 분자전자라는 개념은 나노미터(nanometer)의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하려는 것에서 시작하였다. 또한 분자전자 연구에서는 유기물이 가지고 있는 기능성을 이용한 유기 박막의 연구가 증가하고 있다. 이러한 연구에는 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성이 요구된다. 또한, 기능성 유기물을 막대화하는 기술을 필요로 하며, 분자들의 배향·배열의 제어가 요구된다.

지난 수년간 새로운 개념의 소재 화합물로 많은 화학자들의 관심을 받아온 dendrimer는 dendron(그리스어로 나무라는 의미)과 고분자(polymer)의 합성어로서, 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다하여 붙여진 이름으로 지금까지 수많은 연구가 행해지고 있다[2]. 특히, dendrimer 표면의 수많은 작용기는 과학자들로 하여금 표면 작용기를 이용한 dendrimer의 고기능화에 대한 연구에 몰두하고 있다. Dendrimer는 정밀성을 가진 거대분자로서의 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 보유할 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 기대되고 있다. Dendrimer의 응용성에 관한 연구는 크게

중심 자유부피의 특이성, 표면 반응기, 표면 특성 및 막막 형성, 특정성분의 운반체의 4가지 종류로 나눌 수 있다. 즉, dendrimer가 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].

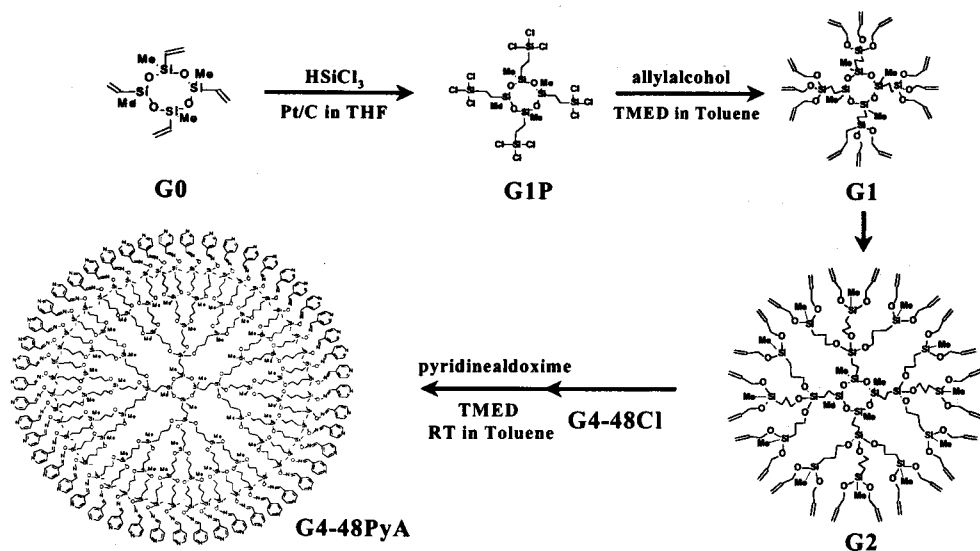
그리고 기능성 박막을 형성하는 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett(LB)법, 플라즈마 증합법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 LB법은 다른 박막 기술과 비교하여 분자 order로서 배향·배열 제어가 용이하며, 분자의 배향·배열이 자유로운 장점을 가지고 있기 때문에, LB법을 이용한 기능성 유기 박막은 광·전자소자, 분자소자, 정보처리소자, 환경 모니터링 등의 신기능 소자 제작과 고집적 기술의 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다[4].

본 연구에서는 G4-48PyA 덴드리머와 Pt^{4+} 이온을 첨가한 덴드리머를 LB법을 사용하여 초박막으로 제조하였다. G4-48PyA 덴드리머는 말단에 48 pyridinealdoxime 기능기가 있으며, 금속 이온들과 결합할 수 있는 구조이다. 먼저 공기-물 계면상의 분자 거동을 통해 양호한 박막의 형성을 확인하였고, LB막으로 만들어 그 전기적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 metal/insulator/metal (MIM) 구조에서 전압-전류 특성을 통하여 조사하였다. G4-48PyA 덴드리머와 Pt^{4+} 이온을 첨가한 덴드리머 LB막은 인가 전압에 대해 정류특성을 나타내었다.

2. 시료 및 실험방법

4세대 48개의 pyridinealdoxime를 가진 덴드리머인 G4-48PyA 덴드리머는 핵심 분자(core molecule)로 siloxanetetramer(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetra vinylcyclo trasiloxane, $((CH_2=CH)MeSiO)_4$)를 사용하고, $HSiMe_nCl_{3-n}$ 을 hydrosilation하고, lylalcohol을 alcoholysis하여 합성하였다. Hydrosilation과 alcoholysis의 두 과정을 번갈아 가며 실행하여, 표면에 48-Cl이 있는 4세대의 dendrimer(G4P-48-Cl)를 합성하였다. 그리고 G4P-48-Cl dendrimer는 4-pyridinealdoxime로 마무리하여 G4-48PyA 덴드리머를 합성하였다. 최종적으로 G4-48PyA 덴드리머는 덴드리머 외곽 표면에 48 pyridinealdoxime으로 구성되며, 최외곽의 기능기 그룹인 pyridinealdoxime은 금속이온을 쉽게 착체할 수 있는 특성을 가지고 있다. 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경하에서 진행되었다 (Scheme 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



Scheme 1. pyridinealdoxime 그룹을 가진 덴드리머의 합성방법

photoelectron spectroscopy)는 ESCALAB 250 XPS (VG Scientific) spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이때, 광원은 monochromated Al K α ($h\nu = 1486.6$ 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 5×10^{-5} (Torr)에서 진공증착하였으며, Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하여 측정하였다. 이때의 전극면적은 0.2 (cm 2)이었다. LB막의 전압-전류(I-V) 특성은 HP 3458A multimeter를 이용하여, 0.1 (V)씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다. 그리고 Al/덴드리머 LB막/Al 샌드위치 구조의 커패시턴스는 HP 4192A LF Impedance Analyzer를 5 (Hz)에서 13 (MHz)까지의 영역에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 검토

그림 1은 순수 G4-48PyA 덴드리머와 그것에 Pt $^{4+}$ 이온을 첨가한 덴드리머의 표면압-면적 등온선(π -A isotherms)을 나타낸 그림이다. 이때 하층액은 초순수를 사용하였으며, 상온에서 이루어졌다. 또한 그림 1은 물-공기 계면에서 안정된 막이 형성됨을 보여주는데, 이것은 덴드리머가 LB법으로 응용이 가능함을 의미한다. 그리고 순수 G4-48PyA 덴드리머와 그것에 Pt $^{4+}$ 이온을 첨가한 덴드리머의 극한단면적의 차이, 즉 Pt $^{4+}$ 이온을 첨가한 덴드리머의 극한면적이 순수 G4-48PyA 덴드리머 보다 크게 나타나는데, 이것은 금속이온 효과(metal ion effect)에 의한 것으로 생각된다. 이러한 극한면적의 차이는 전기적 특성에서도 차이를 보일 것으로 기대된다.

일반적으로 고분자의 결과적인 상태를 확인하기 위하여 화학적인 분석법으로 XPS를 많이 사용한다. 본 실험에서는 약 15 (nm) 정도의 두께로 G4-48PyA 덴드리머 LB막을 실리콘 웨이퍼 위에 누적하여 측정하였다. 그림 2는 Pt $^{4+}$ 이온을 첨가된 G4-48PyA 덴드리머의 전형적인 형태를 보이고 있으며, Pt $_{4f}$ 피크를 통해 Pt 이온이 착체 되었음을 알 수 있다. 또한, 결합에너지(BE) 400 (eV)의 N $_{1s}$ 와 75 (eV)의 Pt $_{4r}$ 는 본 실험에 사용된 G4-48PyA 덴드리머의 최외곽의 기능기 그룹과

Pt $^{4+}$ 이온이 결합하였다는 것을 나타낸다. 하지만, Pt $^{4+}$ 이온이 G4-48PyA 덴드리머의 최외곽 기능기 그룹의 질소 원자와 전체적으로 약 10% 정도의 결합을 보이는데, 이것은 덴드리머의 금속이온과의 착체 형성이 어렵다는 것을 나타내며, Pt 이온과 덴드리머 사이의 약한 작용력에서 기인한 것으로 생각된다. 그리고 Pt 이온은 다른 덴드리머와 가교화 등의 네트워크 형성에 기여하는 것으로 생각된다.

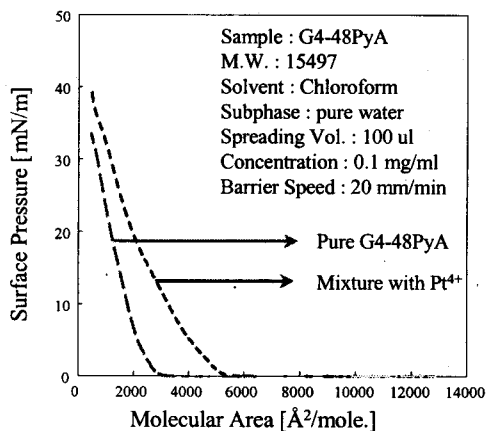


그림 1. G4-48PyA 덴드리머의 표면압-면적 등온선

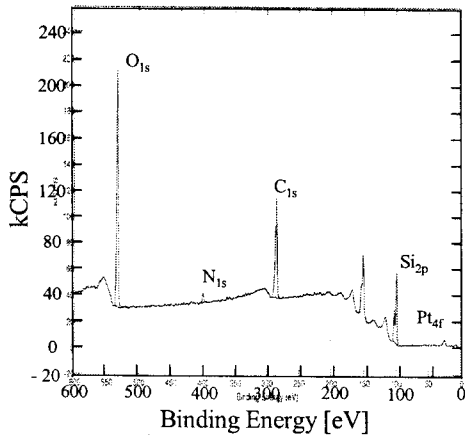


그림 2. Pt⁴⁺ 이온이 첨가된 G4-48PyA 덴드리머 LB 막의 XPS 스펙트럼

그림 3은 순수 G4-48PyA 덴드리머와 그것에 Pt⁴⁺ 이온을 첨가한 덴드리머의 전기적 특성을 나타내었다. 전압을 인가한 후 2분 후의 누설전류를 측정하여 plot 한 것이다. 그림에서 두 경우 모두 정(+)방향의 전압에 대한 전류의 값이 부(-)방향의 전압에 대한 전류의 값에 비해 큰 비대칭구조를 나타내는 정류특성을 나타내고 있다. 그리고 정류비는 디바이스에 전압을 인가할수록 증가한다. 그리고 Pt⁴⁺ 이온을 첨가한 덴드리머의 경우가 순수 G4-48PyA 덴드리머에 비해 더 큰 전류값을 가지는데, 이러한 현상은 표면압-면적 등온선에서와 같이 금속이온 효과에 의해 설명할 수 있다. 또한, Pt 이온은 G4-48PyA 덴드리머와 옆의 덴드리머를 연결하여 네트워크 구조를 형성하며, 그 결과 전기적 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

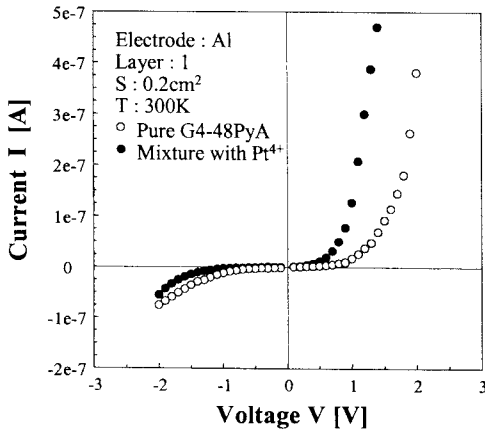


그림 3. G4-48PyA 덴드리머의 전압-전류 특성

그림 4는 실온에서 주파수에 따른 커패시턴스의 변화를 나타낸다. 커패시턴스의 값은 주파수가 증가할수록 점차로 줄어들며, 명확한 주파수에 따른 분산이 관찰된다. 그리고 높은 주파수에서는 거의 일정한 값을 유지한다. 주파수 증가에 따른 커패시턴스의 감소는 분자의 배향 분극에서 기인한 것으로 생각되며, 순수 G4-48PyA 덴드리머와 Pt⁴⁺ 이온을 첨가한 덴드리머의 값의 차이는 전압-전류 특성에서와 같이 금속이온 효과로 설명할 수 있다.

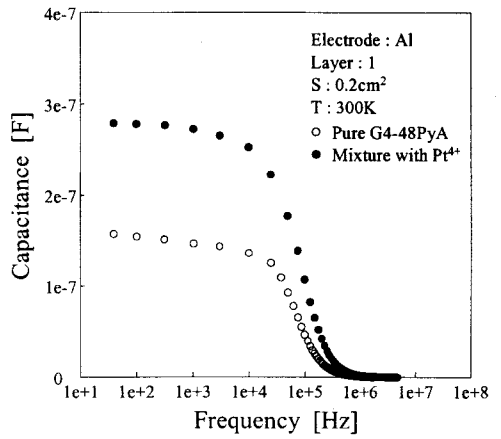


그림 4. G4-48PyA 덴드리머 LB막의 주파수에 따른 capacitance

4. 결 론

본 연구에서 우리는 48 pyridinealdoxime 기능기 그룹을 가진 초박막 덴드리머 LB막을 제조하였다. G4-48PyA 덴드리머는 말단의 기능기에 여러 금속이온들과 결합할 수 있는 특성이 있다. 우리는 전기적 특성을 조사하기 위해 순수 G4-48PyA 덴드리머와 Pt⁴⁺ 이온을 첨가한 덴드리머 두 종류의 시료를 만들어 실험하였다. 먼저 표면압-면적 등온선(π -A isotherms)에서 양호한 L막이 형성됨을 확인하였으며, 극한단면적의 변화를 통하여 금속이온 효과를 확인하였다. Pt⁴⁺ 이온이 첨가된 G4-48PyA 덴드리머 LB막의 XPS 스펙트럼을 통하여 G4-48PyA 덴드리머와 Pt⁴⁺ 이온이 결합되었음을 확인하였다. 전기적 특성에서는 정류특성을 나타내었으며, 전압에 따른 전류 값의 비교를 통해 금속이온 효과를 확인하였다. 그리고 주파수에 따른 커패시턴스의 변화를 통하여 금속이온 효과를 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 추진하는 21세기 프론티어 사업 중 테라급 나노소재개발사업단 지원으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] G.G. Roberts, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, p.17, 1990.
- [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] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, p.339, 1996.