

## 아조 기능기를 가진 제4세대 덴드리머의 전기적 특성

양기성, 옥진영, 정상범, 김정균\*, 박재철\*\*, 권영수.

동아대학교 전기공학과, 동아대학교 화학과\*, 영진전문대학 전자정보계열\*\*

### Electrical Properties of 4th generational Dendrimer Containing Azo-group

Ki-Sung Yang, Jin-Young Ock, Sang-Bum Jung, Chungkyun Kim\*, Jae-Chul Park\*\* and Young-Soo Kwon  
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, \*Dept. of Chemistry, Dong-A University,  
\*\*Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

#### Abstract

We synthesized dendrimers containing light switchable units, azobenzene group. 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. This results suggest that the dendrimers with azobenzene group can be applied to high efficient nano-device of molecular level. And we measured the electrical properties by MIM and STM. The dendrimer with azobenzene group compared trans form and cis form at electrical properties.

**Key Words** : dendrimer, azobenzene, photoisomerization, electrical property

#### 1. 서 론

지난 반세기 동안 기술의 발전과 더불어 가장 발전한 것으로 단연 전자소자를 뽑을 수 있다. 특히 메모리나 논리회로 소자와 같은 반도체 소자는 지난 10여년에 걸쳐 집적도가 빠르게 진행되어 21세기가 시작되는 지금 벌써 크기에서 나노의 영역에 진입하고 있다. 그러나 반도체 소자의 특성상 나노 영역에서는 현재의 기술로는 극복할 수 없는 물리적 한계를 맞게 된다. 따라서 기존의 기술을 연장선상에서 순차적으로 개선해서는 21세기 정보, 통신화에 부응하는 초고집적, 초저소비전력, 초고속의 인식 및 추론기능 트랜지스터 개발이 불가능한 것은 자명하다. 이를 극복하기 위해서는 현존하는 기술과는 전혀 다른 현상 및 원리에 기초한 새로운 공정에 의한 트랜지스터를 개발할 수 밖에 없는데, 그것이 바로 나노기술(nanotechnology)에 근간한 나노소자이다[1]. 분자전자소자는 나노미터의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위전자소자로 이용하고자 하는 것이다. 이러한 분자전자소자

로의 응용을 위해 분자의 구조 및 물리적 특성 등을 제어하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

덴드리머는 지난 수년간 새로운 개념의 소재 화합물로 많은 화학자들의 관심을 받아왔으며, 지금까지 수많은 연구가 진행되고 있다[2]. 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 가지고 있어 차세대 기능성 재료물질로 주목받고 있으며, 현재 유기나노구조의 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].

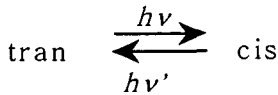
본 연구에서는 덴드리머의 최외각 기능기 부분에 아조벤젠(azobenzene) 그룹이 있는 G4-48Azo 덴드리머를 LB법을 사용하여 그 특성을 조사하였다. 아조벤젠은 특정 파장의 빛 조사에 의해 분자구조가 변한다. G4-48Azo 덴드리머는 제 4세대의, 최외각에 48개의 아조벤젠 기능기가 있는 구조이

다. 본 연구에서는 먼저 공기-물 계면에서의 분자 거동을 통해 단분자막의 특성과 광반응성을 조사하였다. 그리고 전기적 특성은 MIM(Metal/Insulator/Metal) 구조와 STM을 이용하여 전압-전류(I-V) 특성을 통하여 조사하였다. 본 연구에서는 아조 벤젠 기능을 가진 덴드리머를 분자레벨에서 광반응 소자 및 나노소자의 응용가능성에 대해 알아보았다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1 시료

아조벤젠 그룹은 UV 영역 파장의 빛 조사에 의해 cis 형태로, visible 영역 파장의 빛 조사나 열에 의해 trans 형태로 변환되는 스위치 기능을 가지고 있다[4]. 아조벤젠 그룹의 이성화 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



그리고 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[5]. 이것은 아조벤젠 그룹을 가진 물질의 물리적 특성을 빛의 조사를 통하여 제어 가능함을 나타낸다.

본 연구에 사용한 G4-48Azo 덴드리머는 각각 48개의 아조벤젠 기능기 그룹을 가진 덴드리머로서, 핵심 분자(core molecule)로는 siloxanetetramer (2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotrisiloxane,  $((\text{CH}_2=\text{CH})\text{MeSiO})_4$ )를 사용하고,  $\text{HSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ 을 hydrosilation하고, allyl alcohol을 alcoholysis하여 합성하였다. Hydrosilation과 alcoholysis의 두 과정을 번갈아 가며 실행하여, 표면에 48-Cl이 있는 4세대의 덴드리머인 G4P-48-Cl을 합성하였다. 그리고 G4P-48-Cl 덴드리머는 4-phenylazophenol로 마무리하여 G4-48Azo 덴드리머로 합성하였다. 그리고 모든 과정은 건조한 질소 환경 하에서 진행되었다[6]. 그림 1은 이러한 G4-48Azo 덴드리머의 화학적 분자구조를 나타내었다.

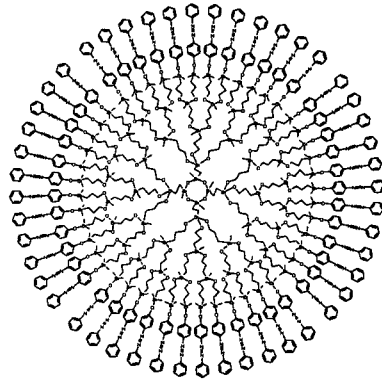


그림 1. G4-48Azo 덴드리머의 분자구조.

### 2.2 실험 방법

G4-48Azo 덴드리머의 표면압-면적( $\pi$ -A) 등은 선과 광반응 조사는 빛의 조사 면적이 넓은 two barrier type 장치(NIMA 611, 영국)를 이용하였다. LB막은 z-type으로 단분자층을 slide glass위에 누적하여 전기적 특성을 조사하였다.

LB막의 전기적 특성은 2가지 방법으로 조사하였다. 먼저 상, 하부 전극으로 알루미늄(Al)을  $1 \times 10^{-5}$ [Torr]에서 진공증착 하여 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[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였다. 그리고 STM을 이용한 전기적 특성은 STS(scanning tunneling spectroscopy) 모드를 이용하였다. 탐침으로는 시판용 Pt-Ir 탐침을 사용하였으며, tip과 시료 사이의 전압은 -1.5에서 +1.5[V]까지 인가하였고, 본 논문에서 삽입된 전류-전압 그래프에서는 과전류(overflow)가 흐른 범위는 포함시키지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 G4-48Azo 덴드리머 시료의 UV 스펙트럼이다. 액상으로 농도는  $22[\text{mg/ml}]$ 였다. 일반적으로 아조벤젠의 경우  $365[\text{nm}]$  정도의 UV 영역의 파장대와  $450[\text{nm}]$  정도의 visible 영역의 파장대에서 trans와 cis 형태로의 광이성화 반응을 보인다. 그림 2의 경우  $365$ 과  $450[\text{nm}]$ 의 파장대에서 피크를 보이고 있다.  $365[\text{nm}]$ 의 빛을 조사하였을 경우 피크치에 변화가 있었지만,  $450[\text{nm}]$ 의 파장에 대해

서는 반응이 없었다. 본 실험에 사용된 아조벤젠 기능기 그룹을 가진 G4-48Azo 덴드리머의 경우 365[nm]의 파장에서 빛에 반응하는 것으로 관측되었다.

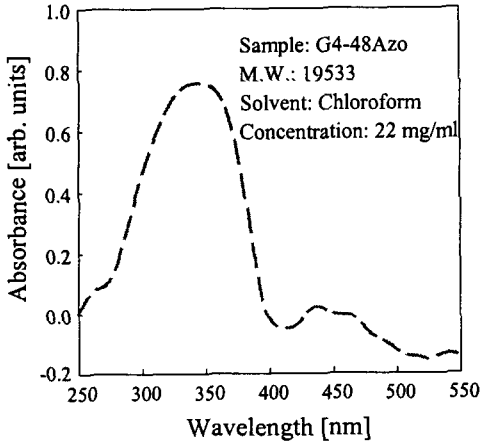


그림 2. G4-48Azo 덴드리머 액상의 UV-vis 스펙트럼.

그리고 그림 3은 G4-48Azo 덴드리머의 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선을, 이것은 LB법에 있어 공기-물 계면에서의 분자거동을 알아보는 것이다. 이때 하층액은 초순수를 사용하였으며, 측정은 상온에서 이루어졌다. 또한 그림 3은 공기-물 계면에서 안정된 막이 형성됨을 나타내며, 또한 G4-48Azo 덴드리머가 LB법으로의 응용이 가능함을 의미한다. 빛에 대한 반응성을 알아보기 위해서 빛을 조사하지 않은 경우와 전개 후부터 365[nm]의 빛을 계속 조사한 경우로 나누어서 실험하였다. 365[nm]의 빛이 계속 조사된 경우 분자의 거동이 전체적으로 오른쪽으로 이동되어 나타났다. 이것은 공기-물 계면에서 기능기인 아조벤젠 그룹이 빛에 반응함을 간접적으로 나타낸다. 즉, 365[nm]의 빛의 조사에 의해 trans 형태에서 cis 형태로의 구조적 변화가 일어났으며, trans 형태보다는 cis 형태가 분자간의 척력이 더 크게 작용하는 것으로 생각된다.

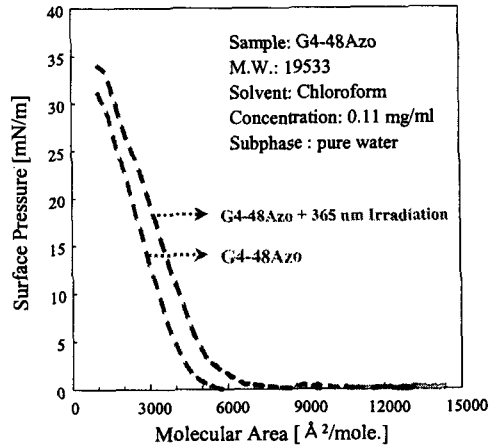
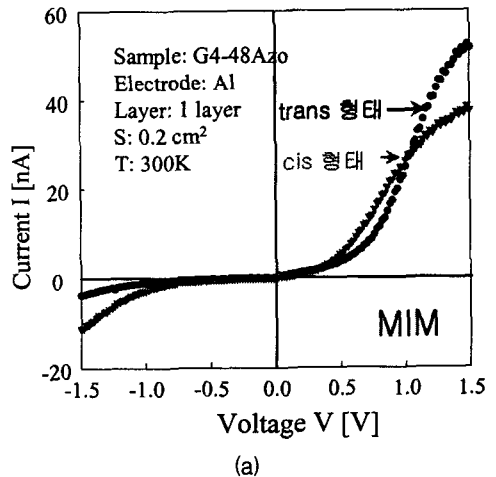
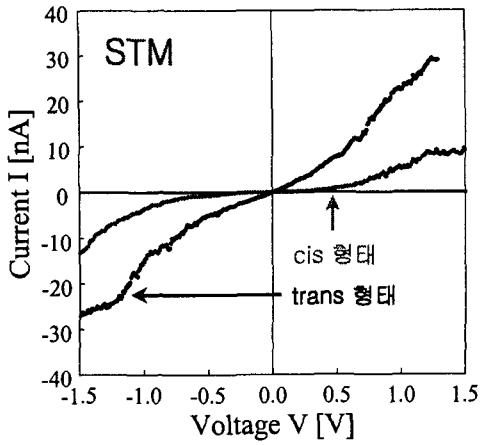


그림 3. UV빛 조사에 따른 G4-48Azo 덴드리머의 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선.

그림 4는 G4-48Azo 덴드리머의 전압-전류(I-V) 특성을 나타내었다. 이때 측정은 그림 4 (a)의 경우 알루미늄(Al) 전극을 사용하여 샌드위치 형태의 MIM 소자로 제작하여 측정하였으며, 그림 4 (b)의 경우는 금(Au) 전극위에 막을 형성한 후 STM을 이용하여 측정한 것이다. 그림 4 (a)의 경우 trans 형태와 cis 형태의 전류값의 변화가 그림 4 (b)의 경우보다 훨씬 작다. 이것은 MIM 소자의 제작시 상부전극의 증착 과정에서 빛과 열의 영향으로 생각된다. 그리고 STM을 이용한 전압-전류 특성의 경우 trans 형태가 cis 형태보다 많은 전류값을 나타내는데, 이것은 trans 형태와 cis 형태의 구조 차이에 따른 물질의 특성으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 4. G4-48Azo 덴드리머의 전압-전류 특성  
(a) MIM 소자, (b) STM을 이용한 특성.

#### 4. 결론

아조벤젠 기능기를 갖는 덴드리머의 광이성화 반응을 공기-물 계면에서 UV를 조사하여 관찰하였으며, 단분자막과 단일분자의 전기적 특성을 MIM 소자와 STM을 이용하여 조사하였다. 먼저 공기-물 계면에서 365와 254[nm] 파장의 빛에 반응함을 통하여 아조벤젠 기능기의 광이성화 반응을 확인하였다. 그리고 MIM 소자를 이용한 단분자막의 전기적 특성에서는 trans 형태와 cis 형태의 비교가 어려웠으나, STM을 이용한 전압-전류 특성에서는 trans 형태가 cis 형태보다 큰 전류값을 나타내었다. 이것은 분자구조에 따른 특성으로 생각된다. 그리고 MIM 소자의 경우 상부전극 진공증착 과정에서 빛과 열의 전달이 그 특성에도 영향을 미친 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

[1] 이조원, “나노소자 기술의 전망”, 전자공학회지, Vol. 28(1), p.22, 2001.  
[2] D.A. Tomalia, A.M. Naylor and W.A. Goddard III, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 29. p. 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] M. Ire, et al., “Photoresponsive Polymer”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 14(2), p. 262, 1981.  
[5] F. Vogtle et al., “Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimer and Eosin”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, p. 12187, 1998.  
[6] C. Kim, J. Park, “End-capped carbosiloxane dendrimers with cholesterol and pyridine derivatives”, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 629, p. 194, 2001.