

## IMI-O 고분자 LB막의 금속 이온의 착체 농도에 따른 전기특성 및 표면분석

정상범, 유승엽, 박재철\*, 권영수  
 동아대학교 전기공학과, \*영진전문대학 전자정보계열

### Surface Analysis and Electrical Properties for Complex with Concentration of Metal Ion in LB Ultra-thin Films Using IMI-O Polymer

S.-B. Jung, S.-Y. Yoo, J.-C. Park\*, Y.-S. Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, \*Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

**Abstract** - We fabricated an IMI-O polymer containing an imidazole group that could form a complex structure between the monolayer and the metal ions at the air-water interface. Also, the surface analysis and the electrical properties of metal ion complex of Langmuir-Blodgett (LB) films were investigated by using  $\pi$ -A isotherms, Atomic force microscopy (AFM), current-voltage (I-V) measurements. In the  $\pi$ -A isotherms, the molecular area was expanded with  $Fe^{3+}$  concentration increase. It is considered that the expansion of molecular area is due to electrostatic repulsion between the polymer chains and hydrophobic increase of ionic strength. In the I-V characteristics, it is found that the limiting area has effects on the change of conductivity. And, the dielectric relaxation time decreased for increase of the  $Fe^{3+}$  concentration.

## 1. 서 론

정보통신 및 전자부품 분야에 유기 초박막이 많이 이용됨에 따라 유기 초박막이 가지고 있는 성능을 다양화해야 할 필요성이 점차 증가되고 있다.[1] 이에 따라 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성에 대한 연구가 큰 관심을 끌고 있다. 기능성 박막을 형성하는 방법 가운데 본 연구실에서 사용하고 있는 Langmuir-Blodgett (LB)법은 다른 박막 기술과 비교하여 분자 order로서 제어가 용이하며, 분자의 배열·배향이 자유로운 장점을 가지고 있기 때문에 LB법을 이용한 기능성 유기 박막의 광·전자소자, 분자소자, 정보처리소자, 환경 모니터링 등의 신기능 소자와 고집적 기술의 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다.[2]

본 연구에서 사용한 시료는 친수기 부분에 비공유 전자쌍을 포함하고 있는 poly(N-(2-4- imidazolyl) ethyl)maleimide-alt-1-octadecene (IMI-O) 고분자로서 금속이온과의 착체 형성을 이루는 이미다졸기의 기능을 가지고 있다. 이미다졸기는 생체내에서 금속의 리간드, 촉매 활성 등 다양한 역할을 수행하고 있으며, 지금까지 생물유기화학분야 또는 생체모방화학분야에서 주로 연구되고 있다.[3]

따라서 본 연구는 이러한 금속의 리간드로서의 역할을 이용하여 금속이온의 농도를 변화시켜 공기-물 계면에서의 고분자 거동을 표면압-면적 등온선에 의해 조사하였으며, 이를 Metal/Insulator/Metal (MIM) 소자로 제작하여 금속이온의 농도에 대한 전기전도도와 유전특성의 변화를 조사하였다. 또한, 금속이온의 농도에 대한 전기전도도와 유전특성의 변화를 분석하기 위하여 표면 분석장치인 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 박막의 표면구조를 조사하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용된 시료 IMI-O는 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)과 histamine을 1-Methyl-2-Pyrrolidinone에 녹여 150(°C)에서 24시간 반응시킨 후, H<sub>2</sub>O, THF, Acetone, Methanol에서 두 반응물을 완전히 제거한 것으로 시료의 분자 구조도는 그림 1과 같다.[4]

LB막의 제작은 moving wall type 장치 (NL-LB200-MWC)를 이용하여 Y-type으로 slide glass 위에 누적하였으며, 하층액의 농도는  $Fe^{3+}$ 의 금속이온을 사용하여 0.1, 1, 3, 5(mmol)로 조절하였다. 박막의 표면구조는 AFM(CP5, PSIA)장치를 사용하였다.

전기적 특성을 조사하기 위해 사용한 기판(substrate)은 광학용 슬라이드 유리(slide glass)를 사용하였고, 이를 초순수 증류수와 아세톤을 사용하여 세척하였다. 세척한 기판위에 하부전극으로 알루미늄(Al)을  $6 \times 10^{-5}$ (Torr)의 진공에서 증착하면 하부전극 위에 산화막 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 자연생성된다. 그 위에 LB막을 누적한 후, 상부 전극으로 Al을  $6 \times 10^{-5}$ (Torr)의 진공에서 증착하였다. 그러므로, 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LB Films/Al 구조이며, 전극 면적은 0.2(cm<sup>2</sup>)이다.[5] LB막의 전압-전류특성은 Keithley 6517 전압-전류계를 이용하여 0.1(V)씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였으며, 유전특성은 Impedance Analyzer를 이용하여 주파수(40(Hz)~110(MHz)) 변화에 대한 복소유전율을 측정하였다.

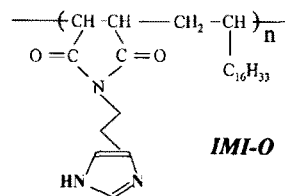


그림 1. IMI-O 고분자의 분자구조도.

Fig. 1. Molecular structure of IMI-O polymer.

## 3. 실험결과 및 검토

그림 2는 하층액내 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 몰 농도를 변화시켜 표면압-면적 등온선을 확인한 결과로서, 금속이온의 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하였다. 이러한 변화는 금속이온의 농도 변화에 따른 금속이온의 이온강도(ionic strength)의 증가에 의한 단분자막의 분자거동, 즉 친수기 부분의 친수성 감소로 인한 극한 단면적의 차이에 의한 것으로 생각된다.[6].

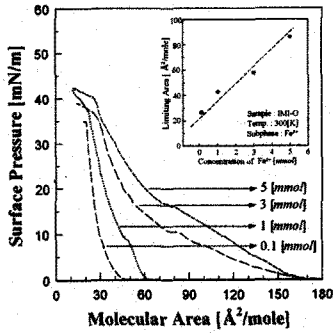


그림 2.  $Fe^{3+}$  농도에 대한 표면압-면적 등온선.  
Fig. 2.  $\pi$ -A isotherms for concentration of  $Fe^{3+}$

그림 3은 IMI-O 고분자의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지로  $10 \times 10 [\mu m^2]$ 의 크기이다. 금속이온을 착체할 수 있는 기능을 가진 IMI-O 고분자의 구조를 표면 형상을 통하여 확인하고, 그리고 고분자가 금속이온과 상호작용을 하여 형성하는 구조가 소자로 제작시 어떠한 영향을 미치는지를 알아보려고 하였다. (a)는 하층액이 순수에서의 이미지를 나타낸 것이며, (b)~(d)는 하층액에  $Fe^{3+}$  이온이 각각 1, 3, 5[mmol] 첨가된 경우의 이미지를 나타낸 것이다. 하층액이 순수인 경우(a)를 통하여 IMI-O 고분자가 일정한 배열을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나  $Fe^{3+}$  이온이 착체된 경우에는 이온으로 추측되는 표면 성장 구조가 관측되었으며,  $Fe^{3+}$  이온의 농도가 증가할수록 성장한 개수의 변화의 증가가 확인되었다. 이러한  $Fe^{3+}$  이온의 농도 변화에 따른 성장의 차이는  $Fe^{3+}$  이온과 단분자막 사이의 착체에 의한 영향으로 생각된다.

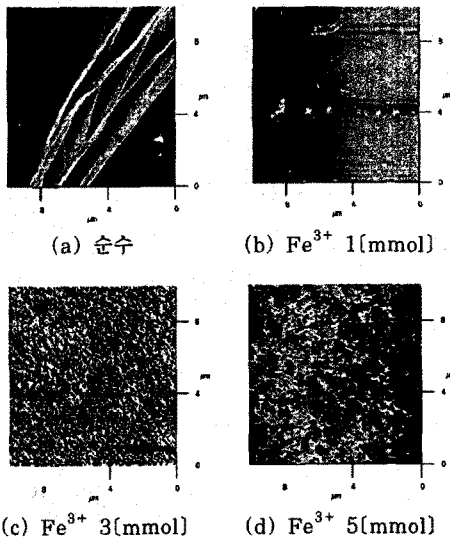


그림 3.  $Fe^{3+}$  농도에 대한 표면형상.  
Fig. 3. Topography for concentration of  $Fe^{3+}$ .

그림 4는 하층액의 금속 이온 ( $Fe^{3+}$ )의 농도에 대한 전압-전류 특성을 plot한 것으로 외부 환경에 대해 영향을 받지 않도록 차폐함 (shield box)에 넣어서 측정하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이 금속이온의 농도가 증가할수록 동일한 전압인가에 대해 전류값이 증가하는 현

상을 나타내고 있다. 또한, 그림 4의 오믹영역의 기울기로부터 구한 금속이온의 농도에 의한 도전율을 계산하면, 극한 단면적이 증가할수록 도전율이 증가하였다. 즉, 단분자막의 분자거동 차이가 극한 단면적의 변화에 영향을 미치고 있으며, 이로써 패킹(packing) 상태 및 분자자체의 구조적인 변형 등으로 인하여 캐리어에 영향을 미친다고 생각된다. 이러한 영향은 전계분자와 금속이온 사이의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 도전율에 직접적으로 관계가 있는 것으로 생각된다.

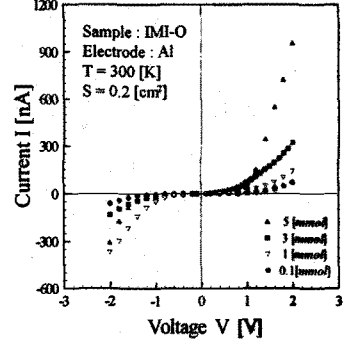


그림 4. 금속이온의 농도에 대한 전압-전류 특성.  
Fig. 4. I-V characteristics of IMI-O LB films for concentration of metal ions.

IMI-O LB막의 주파수에 따른 유전현상을 알아보기 위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)로 주파수(5[Hz]~13[MHz])에 대한 conductance G와 susceptance B를 측정하여 복소 유전율  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  을 계산하였다.[7]

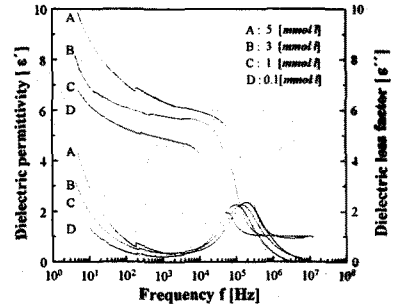


그림 5. 금속이온 농도에 대한 유전 분산과 유전 흡수.  
Fig. 5. Dielectric dispersion and absorption for concentration of metal ion.

그림 5는 실온에서의 금속이온 농도에 대한 복소 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 실수부 유전율( $\epsilon'$ )은 저주파수에서 6.0~10.0 정도이었으나 주파수가 증가함에 따라  $1 \sim 10^4$  [Hz]까지 서서히 감소하다가 약  $10^5$  [Hz]부터 급격히 감소하여 유전분산이 일어남을 알 수 있다. 또한, 허수부 유전율( $\epsilon''$ )은 유전분산이 일어나는  $10^5$  [Hz]대역에서 피크를 이루며 유전흡수를 나타내고 있다.

그림 6은 그림 5에 나타난 복소 유전율( $\epsilon^*$ )을 이용하여 실수부 유전율( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계를 나타낸 Cole-Cole Plot이다. 그림 6에서 시료 자체의 전기적 성질에 의하여 생기는 높은 주파수 영역의 배향분극에 의한 반원형 부분과 낮은 주파수 영역의 계면분극에 의한 직선형 부분으로 나누어진다. 또한, 실수부 유전율( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계에 의해 시료

내부의 전기적인 등가회로를 추정할 수 있는데, 일반적으로 실수부 유전율( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계가 반원의 형태로 나타나는 것은 저항과 커패시턴스의 병렬로 연결된 등가회로로 생각할 수 있다.[8]

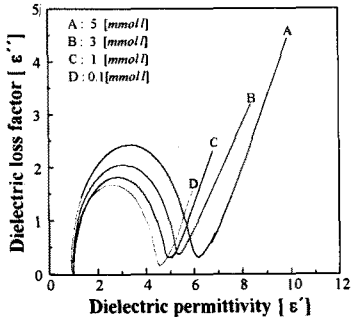


그림 6. 금속이온 농도에 대한 Cole-Cole plot.  
Fig. 6. Cole-Cole plot for concentration of metal ion.

한편, 허수부 유전율( $\epsilon''$ )이 최대가 되는 주파수  $\omega_m$  과 완화시간  $\tau$ 는 식 (1)과 같다.[9]

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \quad (1)$$

그림 6에서 금속이온의 농도가 증가할수록 허수부 유전율( $\epsilon''$ )이 최대가 될 때의 주파수  $\omega_m$  역시 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 식(1)에서의 완화시간은 그림6에서 측정된 주파수와 농도가 비례하는 특성을 고려하면, 농도가 증가하면 완화시간은 감소하는 결과를 나타낸다.

그림 7은 금속이온의 농도에 대한 완화시간의 관계를 나타낸 것으로, 금속이온의 증가에 의해 완화시간  $\tau$ 가 감소되는 것을 나타내고 있다. 그림 7의 삽입도는 완화시간과 농도의 관계를 semi-log plot 한 것으로 이들 특성에 대한 물성 해석은 현재 검토중이다.

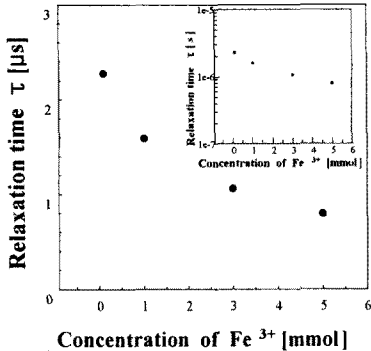


그림 7. 금속이온 농도에 대한 완화시간.  
Fig. 7. The concentration of metal ion vs. relaxation time

#### 4. 결 론

본 연구는 이미다졸기를 가진 IMI-O 고분자에 대해 AFM을 이용하여 표면 형상을 관찰하였으며, MIM소자를 제작하여 전압-전류 특성과 주파수 변화에 의한 유전 특성을 조사하였다.

금속 이온의 농도에 대한  $\pi$ -A 등온선에서 금속 이온 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하였다. 이러한 변화는 금속이온 농도 변화에 따른 금속이온의 강도의 증가에 의한 단분자막의 거동의 차이에 의한 것으로 생각된다.

AFM 이미지를 통하여 IMI-O 고분자는 일정한 배열을 가짐을 확인하였으며,  $Fe^{3+}$  이온의 농도 변화에 따라 표면 성장의 변화를 확인하였다.  $Fe^{3+}$  이온의 농도 증가에 따른 표면 성장구조의 커짐은 전기적 특성의 향상과 관계됨을 알 수 있었다.

금속 이온의 농도에 대한 전압-전류 특성에서 오믹영역의 기울기로부터 구한 전기전도도는 금속 이온의 농도가 증가할수록 증가하였다. 이러한 영향은 전계분자와 금속이온간의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 전기전도도에 직접적인 관계가 있는 것으로 생각된다.

금속 이온의 농도에 대한 유전 특성에서 금속이온의 농도가 증가할 수록 허수부 유전율( $\epsilon''$ )이 최대가 되는 주파수  $\omega_m$  이 증가하였다. 따라서 금속이온의 증가에 의해 완화시간  $\tau$ 가 감소되는 것을 알 수 있었다.

#### (참 고 문 헌)

- G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, 1990, p.17.
- A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, 1996.
- H. Dugas, Bioorganic Chemistry 3rd Ed., Springer-Verlag, 1995.
- S. B. Jung, S. Y. Yoo, J. C. Park and Y. S. Kwon, "Electric Properties of the IMI-O Polymer Complexed in Metal Ion", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 316, pp.317-320, 1998.
- 정상범, 유승엽, 박재철, 권영수, "IMI-O 고분자 LB막의 제작 및 전기적 특성", 전기학회논문지, 49C권 2호, pp.87-91, 2000.
- S.Y. Yoo, S.B. Jung, K.H. Kim, C.N. Jin, J.C. Park and Y. S. Kwon, "Electric Properties of IMI-O Polymer Thin Films Containing Imidazole Group", Synthetic Metals, Vol.102, p.1432, 1999.
- 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레이이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 46권 8호, pp.1184-1188, 1997.
- S. Y. Yoo, S. B. Jung, J. C. Park and Y. S. Kwon, "Dielectric Properties of Maleate Copolymer LB Films Using MIM Device", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, pp.S1087-S1088, 1998.
- 日野太郎, "電気材料物性工学", 朝倉書店, 東京, 1985, p.121.