

## Fabrication and Electrical Properties of IMI-O Polymer LB Films

鄭 湘 鈺\* · 劉 承 燁\* · 朴 在 哲\*\* · 權 寧 守\*\*\*

(Sang-Burm Jung · Seung-Yeop Yoo · Jae-Chul Park · Young-Soo Kwon)

**Abstract** - Metal ion complex of poly(N-(2-4-imidazolyl)ethyl)maleimide-alt-1-octadecene (IMI-O) polymer used to confirm the possibility of molecular device made by Langmuir-Blodgett(LB) method. Electrical properties of the metal ion complex LB film were investigated using Metal/Insulator/Metal(MIM) structure. In the surface pressure-area( $\pi$ -A) isotherms of IMI-O polymer, the surface pressure at collapse point has a difference due to the interaction between polymer and metal ions. And the complex between polymer and metal ions could be verified through the investigation by Raman spectroscopy. In the current-voltage(I-V) property, the conductivity change of IMI-O polymer complexes due to the kinds of metal ions couldn't be observed. However, the limiting area of molecules was changed by the concentration of the metal ions and the conductivity was increased with the occupied molecular area.

**Key Words** : IMI-O polymer, LB method, metal ion complex, electrical properties

### 1. 서 론

다가오는 21세기에는 현재의 소자 제작기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어 질 것으로 기대된다. 이러한 기대에 대한 새로운 개념이 분자전자(Molecular Electronics)라 할 수 있고, 이에 대한 연구개발이 큰 관심을 모으고 있다[1,2]. 분자전자라는 개념은 나노미터(nanometer)의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하는 것에서 시작하였다.

따라서 분자전자 연구에서 유기물이 가지고 있는 기능성을 이용한 유기 박막의 연구가 증가하고 있다. 이러한 연구에는 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성이 요구된다. 또한, 기능성 유기물을 박막화하는 기술을 필요로 하며, 분자들의 배향·배열의 제어가 요구된다.

기능성 박막을 형성하는 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett(LB)법, 플라즈마 중합법 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[3].

일반적으로 이미다졸(imidazole)은 자연에서 히스티딘(histidine)이나 히스타민(histamine) 등으로 존재하며, 생체 내에서 금속의 리간드(rigande), 촉매 활성 등 다양한 역할을 수행하고 있으며, 지금까지 생물유기화학분야[4] 또는 생체모방화학분야[5]에서 많이 연구되고 있다.

본 논문에서는 이미다졸 기능기의 금속이온에 대한 리간드로서의 기능성을 이용하여, 이미다졸 기능기가 있는 IMI-O 고분자를 LB막으로 제작하였으며, 금속이온의 종류와 농도를 변화시켜 금속이온 착체에 따른 전기전도도의 변화 등 전기적 특성을 조사하였다. 금속이온에 의한 단분자막의 형성 및 이미다졸 기능기와 금속이온과의 상호작용을 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선 및 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 이용하여 확인하였다. 또한 Metal/Insulator/Metal(MIM)소자를 제작하여 금속이온의 종류와 농도변화에 따른 전기적 특성을 비교 평가하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

본 논문에서 사용한 시료는 이미다졸기가 있는 poly(N-(2-4-imidazolyl)ethyl)maleimide-alt-1-octadecene (IMI-O) 고분자로서 친수기 부분에 비공유 전자쌍을 포함하고 있기 때문에 금속이온과의 착체 형성이 가능하다[6]. 그림 1(a)는 IMI-O 고분자의 분자 구조로서 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)과 히스타민을 1-Methyl-2- Pyrrolidinone에 녹여 150[°C]에서 24시간 반응시킨 후 H<sub>2</sub>O, THF, 아세톤(acetone), 메탄올(methanol)에서 두 반응물을 완전히 제거하였다. 시료는 클로로포름(chloroform)을 사용하여 농도를 1[mmol/ℓ]로 하였으며, 하층액은 초순수와 초순수에 MgCl<sub>2</sub>,

\*正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 博士課程  
 \*\*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 電氣電子컴퓨터工學部 教授 · 工博  
 接受日字 : 1999年 6月 23日  
 最終完了 : 2000年 1月 5日

KCl, FeCl<sub>3</sub>를 녹여 사용하였다.

LB막의 구조를 분석하기 위하여 SERS(Surface-enhanced Raman Spectroscopy)를 이용하였다. SERS에서는 기판을 전기화학적으로 거칠게 처리된 금, 은 전극이나 진공 증착된 금속 필름, 그리고 여러 금속의 콜로이드 등을 이용하였다. 이렇게 제조된 기판 위에 물리적, 또는 화학적으로 흡착되어 있는 분자들에 대하여 SERS를 이용하여 분석하면, 배향, 흡착 형태 등 많은 구조적 정보를 알 수 있기 때문에, 이 분석법이 기능성 초박막의 연구에 매우 효과적으로 이용되고 있다.

본 논문에 사용된 라만 스펙트럼은 CCD(Charge Coupled Device : liq. N<sub>2</sub> cooled) 검출기(detector)가 부착된 1877 Triplemate(Spex Industries, Edison, NJ)를 이용하였으며, 광원은 Innova 70(Coherent Co., Santa Clara, CA) 아르곤 이온 레이저(Ar ion laser)의 514.5[nm], 488[nm], 457.9[nm] 등을 실험에 따라 선택적으로 사용하였다. SERS 실험을 위해 전기화학적으로 산화, 환원시켜 거칠게 만든 은(Ag) 전극과 열증착(thermal evaporation)법에 의해 유리표면에 증착된 은막(Ag film)을 사용하였다.

전기적 특성을 조사하기 위해 사용한 기판(substrate)은 광학용 슬라이드 유리(slide glass)를 사용하였고, 이를 초순수 증류수와 아세톤을 사용하여 세척하였다. 그림 1(b)는 MIM 소자의 구조 및 측정회로로서 상·하부 전극은 모두 알루미늄(Al)으로 6×10<sup>-5</sup>[Torr]의 진공에서 증착하였으며, 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 Keithley 6517 전압·전류계를 사용하여 측정하였다. 이때의 전극 면적은 0.2[cm<sup>2</sup>]이다.

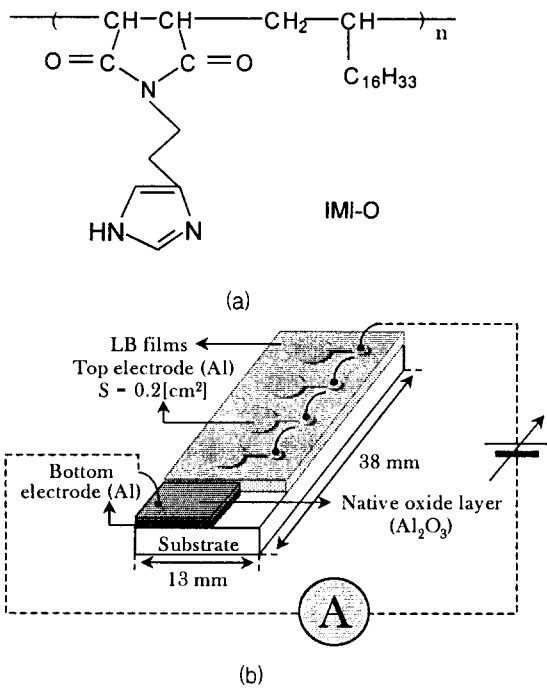


그림 1 (a) IMI-O 고분자의 분자구조, (b) 측정시스템과 시료의 모식도

Fig. 1 (a) Molecular structure of IMI-O polymer, (b) schematic diagram of sample and measurement system

### 3. 결과 및 검토

IMI-O 고분자를 유기 용매인 클로로포름에 녹여 1[mmol/ℓ]의 농도로 만든 후, 하층액 위에 전개시키고 유기 용매를 증발시키기 위해 10분 이상 기다린 후, 배리어(barrier)를 일정 속도로 압축하여 그림 2(a)의 표면압-면적 등온선을 얻었다.

그림 2(a)는 기체, 액체, 고체상으로서의 상전이 변화를 나타내고 있다. 표면압-면적 등온선에서 분자 하나가 차지하는 극한 단면적은 하층액이 순수일 경우와 여러 가지 금속이온이 있을 경우 모두 약 50[Å<sup>2</sup>/mol]으로 큰 차이는 없었다. 그러나 각각의 하층액에 대한 붕괴압에서는 차이를 나타내고 있는데, 이를 통해 고분자와 금속이온 사이에 상호작용에 의한 영향이 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 표면압-면적 등온선을 통하여 안정한 단분자막이 형성됨을 확인하였으며, 고체막이 형성되는 표면압에서 기판 위에 LB막을 누적하였다. 이때 누적비가 0.9~1.1 정도로 LB막이 양호하게 누적 되었다. 그리고 그림 2(b)는 공기/물 계면에서 IMI-O 고분자와 금속이온(Fe<sup>3+</sup>) 사이의 착체상태를 도식화한 그림으로서, 이 미다줄 기능기 부분에 금속이온이 착체되어 안정한 단분자막이 형성되는 과정을 도식화한 것이다.

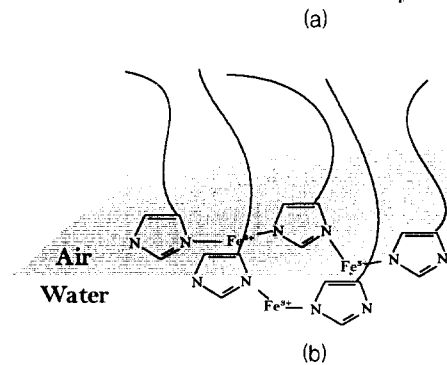
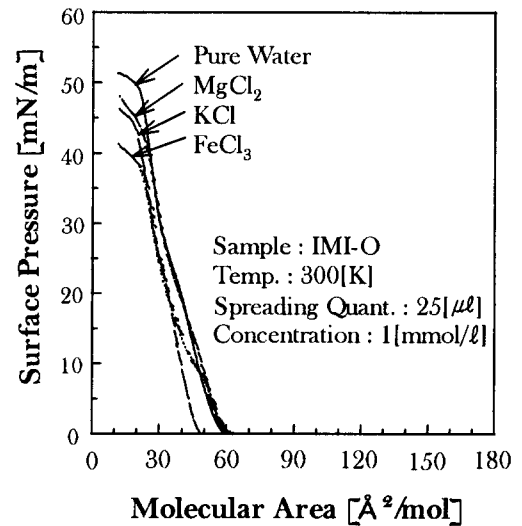


그림 2 (a) IMI-O 고분자의 표면압-면적 등온선, (b) 금속이온이 착체된 단분자막의 모식도

Fig. 2 (a)  $\pi$ -A isotherms of IMI-O polymer, (b) Schematic of monomer complex with metal ions

그림 3은 LB막의 구조를 알아보기 위한 라만 스펙트럼이다. 공기-물 계면에서  $Fe^{3+}$  이온(ion)과 상호작용을 한 단분자막을 마이카(mica) 위의 은 콜로이드 막(Ag colloidal film, 입자 사이즈 60[nm])에 누적하였다. 배리어 속도(barrier speed) 1[mm/min.]로 표면압 30[mN/m]에서 Z type으로 누적하였다. SERS 측정은 self-assembly 단분자막과 LB단분자막을 사용하여 측정하였다. 그림 3의 측정에서 스펙트럼의 피크값(peak value)은 표 1과 같으며, 또한 강도(intensity)의 차이는 self-assembly와 LB법으로 박막을 만들 경우 제작방법의 차이에서 오는 회합(aggregate)의 영향으로 레이저의 굴절 및 반사의 영향으로 생각된다[7]. 그리고 LB법에 필요한 고분자의 소수기 부분의 카르보닐(carbonyl)과 금속이온을 착체할 이미다졸 고리(imidazole ring)는 1700~1650[ $cm^{-1}$ ]와 1589~1574, 1388~1362[ $cm^{-1}$ ]에서 각각 확인되었다.

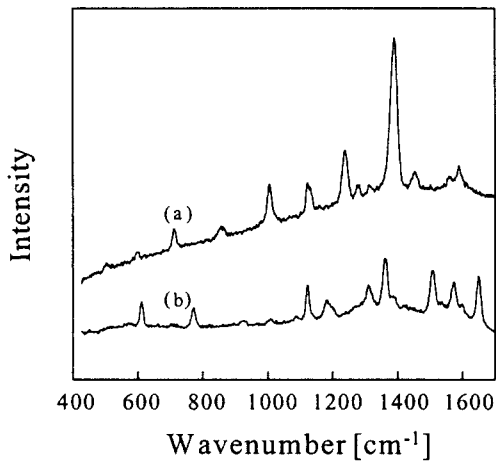


그림 3 (a) self-assembled 단분자막과 (b) IMI-O 고분자 LB 단분자막의 SERS 스펙트럼

Fig. 3 SERS spectrum of (a) self-assembled monolayer and (b) LB monolayer

표 1 IMI-O 고분자의 SERS 피크값  
Table 1 Peak value in SERS of IMI-O polymer

	peak value [ $cm^{-1}$ ]	내용
(a)	1590, 1400~1156, 1004	imidazole ring
	1390	↘ C-N
	1237	↘ C-C
	peak value [ $cm^{-1}$ ]	내용
(b)	1598, 1388, 1008, 772	imidazole ring
	1650	↘ C=O

그림 4는 제작된 시료에 대한 정전용량(C)을 주파수 1[kHz]에서 각 층별로 측정된 것으로, LB막의 누적층수(N)와 시료의 정전용량 역수(1/C)와의 관계를 나타낸 것이다[8]. 여기서 1/C~N의 비례하는 특성을 나타내고 있다. 이것은 LB막의 누적이 층수별로 잘 누적된 것을 나타내고 있다. 그림 4

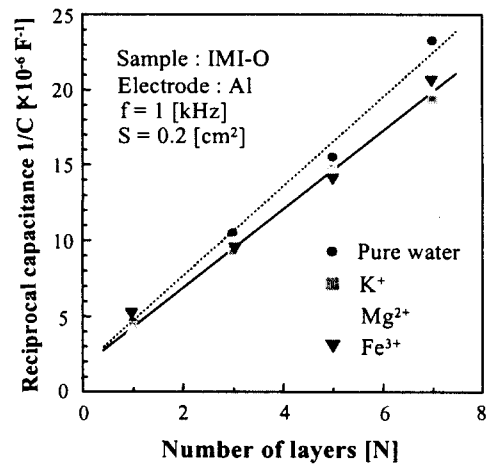


그림 4 IMI-O 고분자 LB막의 누적층수 대 정전용량 역수  
Fig. 4 Number of layer vs. reciprocal capacitance of IMI-O polymer LB films

에서 Y축의 절편( $1/C_{ox}=2 \times 10^{-6}[F^{-1}]$ )으로부터, 알루미늄(Al) 전극에 형성된 자연 산화막의 두께(dox)는 약 25~30[Å]이 얻어진다.

그림 5는 본 연구에서 실험한 하층액이 순수 및 금속이온(MgCl<sub>2</sub>, KCl, FeCl<sub>3</sub>)의 첨가 가운데 순수에 대한 전압-전류 특성으로서, 그림 1(b)의 측정회로를 이용하여 전류값을 측정 한 것이다. 그림 5에서 동일한 전압인가에 대해 전류값은 누적층수가 증가할 수록 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 LB막의 누적층수가 증가할 수록 저항이 증가한다는 것을 의미하며[9], 또한 LB막의 누적이 양호하게 되었다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 그리고 전압-전류 특성에서 전압의 Positive와 Negative 영역에서 전류값이 비대칭인 것은 소수기와 친수기 부분으로 구분되는 LB막 자체의 분극에 의한

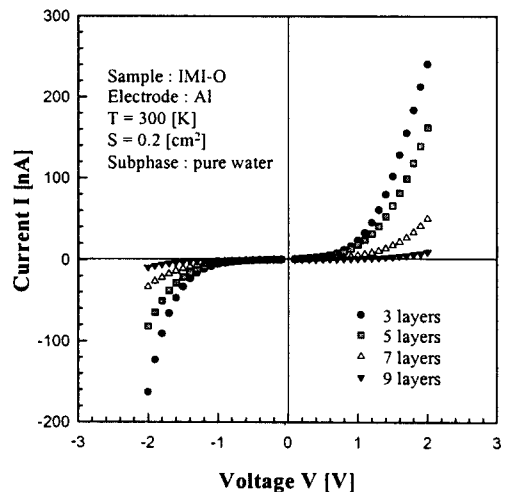


그림 5 하층액이 순수인 경우 IMI-O 고분자 LB막의 I-V 특성  
Fig. 5 I-V characteristics of IMI-O polymer LB films at pure water subphase

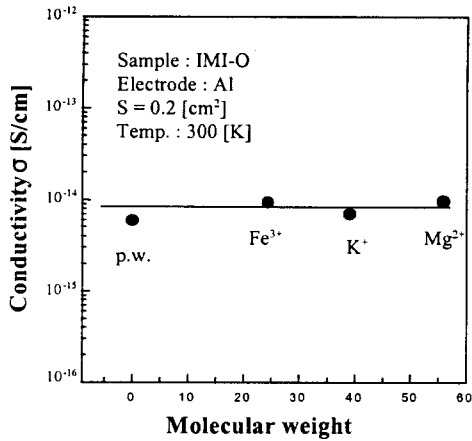


그림 6 금속이온의 종류에 따른 전도도의 변화  
Fig. 6 Change of conductivities for various metal ions

내장전압 발생 및 LB막의 배열 등에 의해 차이를 보이므로 생각된다[10].

그림 6은 그림 5의 전압-전류 특성 곡선에서 오믹(ohmic) 영역의 기울기로부터 역수를 취해 구한 순수 및 여러 종류의 금속이온에 대한 LB막의 수직방향 도전율( $\sigma$ )의 평균값이다. 본 실험에서 제작된 LB막의 경우 도전율을 계산하면  $10^{-14} \sim 10^{-13}$ [S/cm] 정도로서 절연성의 물질인 것으로 생각된다. 따라서 본 논문에서 사용한 IMI-O 고분자 LB막은 첨가된 금속이온의 농도가 1[mmol]인 경우 금속이온의 종류에 대해 도전율이 영향을 받지 않았다는 것을 알 수 있다.

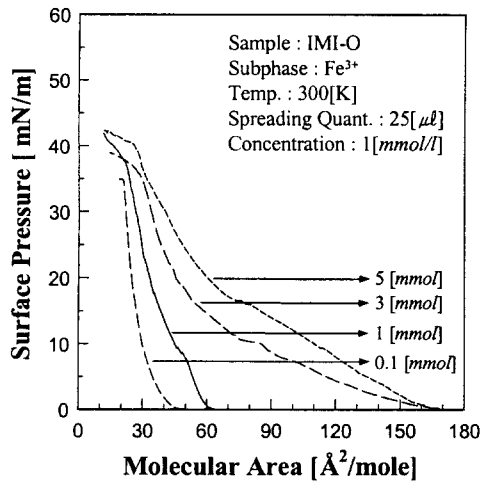
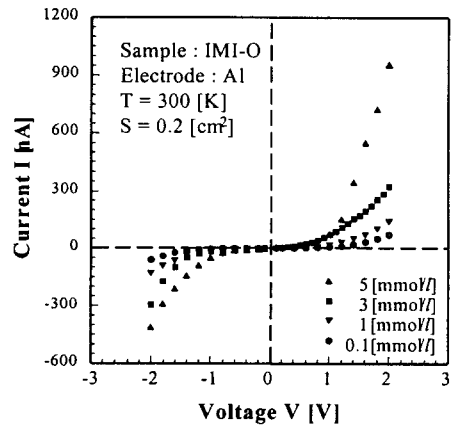


그림 7 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 농도에 따른 표면압-면적 등온선  
Fig. 7  $\pi$ -A isotherms for concentration of metal ion( $Fe^{3+}$ )

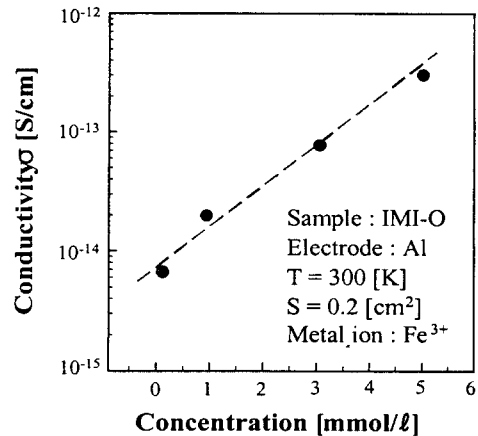
한편, 그림 7은 하층액내 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 몰 농도를 변화시켜 표면압-면적 등온선을 확인한 결과로서, 금속이온의 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하였다. 이러한 변화는 금속이온의 농도 변화에 따른 금속이온의 이온강도(ionic strength)의 증가에 의한 단분자막의 분자거동, 즉 친수기 부분의 친수성 감소로 인한 극한 단면적의

증가 차이에 의한 것으로 생각된다[11].

그림 8(a)는 하층액의 금속 이온( $Fe^{3+}$ )의 농도에 대한 전압-전류 특성을 측정된 것으로, 그림 5의 실험과 같은 방법으로 실험하였다. 그림 8(b)는 그림 8(a)의 오믹영역의 기울기로부터 구한 금속이온의 농도에 의한 도전율을 나타낸 것으로, 극한 단면적이 증가할 수록 도전율이 증가하였다. 즉, 단분자막의 분자거동 차이가 극한 단면적의 변화에 영향을 미치고 있으며, 이로써 패킹(packaging) 상태 및 분자자체의 구조적인 변형 등으로 인하여 캐리어에 영향을 미친다고 생각된다. 이러한 영향은 전개분자와 금속이온 사이의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 도전율에 직접적으로 관계가 있는 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 8 (a) 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 농도 변화에 따른 전압-전류 특성, (b) 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 농도 변화에 따른 도전율

Fig. 8 (a) I-V characteristics for concentration change of metal ion( $Fe^{3+}$ ), (b) Conductivities for concentration change of metal ion( $Fe^{3+}$ )

#### 4. 결론

본 논문에서는 LB막의 누적시 하층액내의 금속이온 종류 및 농도의 변화에 따른 표면압-면적 등온선을 조사·비교하였으며, MIM 소자를 구성하여 전압-전류 특성을 조사하였

다. 그 결과는 다음과 같다.

단분자막의 형성여부는 표면압-면적 등온선으로부터 확인하였고, 하층액내 금속이온의 종류에 따른 붕괴압의 차이로부터 고분자와 금속이온 사이의 착체에 의한 상호작용이 있음을 알 수 있었다. 누적비, 누적층수와 정전용량과의 관계( $N \propto 1/C$ ), 그리고 전압-전류 특성에서 LB막의 누적이 양호하다는 것을 확인하였다. 또한, 라만 스펙트럼으로 IMI-O 고분자의 기본구조와 금속이온을 착체할 수 있는 기능기를 피크값의 분석으로 알 수 있었다.

전압-전류 특성으로부터 IMI-O 고분자 LB막의 도전율( $\sigma$ )은  $10^{-14} \sim 10^{-13} [S/cm]$  정도로 절연성이었다. 금속이온을 착체시키지 않았을 때와 금속이온의 종류를 변화시켰을 경우 도전율에는 큰 변화가 없었다. 그러나 하층액내에 금속이온( $Fe^{3+}$ )의 몰농도를 변화시켰을 경우 극한 단면적이 증가할수록 도전율이 증가하였다. 즉, 본 논문에서 사용한 IMI-O 고분자는 금속이온의 종류에 대해 도전율이 영향을 받지않고, 금속이온의 농도에 따라 도전율이 변화함을 알았다.

참 고 문 헌

- [1] G.G. Roberts, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, p.17, 1990.
- [2] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레에이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제 46권 8호, pp.1184-1188, 1997.
- [3] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, p.339, 1996.
- [4] H. Dugas, Bioorganic Chemistry 3rd Ed., Spring-Verlag, 1995.
- [5] J.H. Fendler, Membrane Mimetic Chemistry, John Wiley & Sons, 1982.
- [6] 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.
- [7] Yukihiro Ozaki et al., "Resonance Raman Study of Mono-and MultilayerLangmuir-Blodgett Films of Merocyanine J-Aggregates", Applied Surface Science, Vol.33/34, pp.1317~1323, 1988
- [8] 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.
- [9] 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, "LB 초박막의 누적이 술과 이방성 전기전도", 전기학회 논문지 제40권 1호, pp8 2~90, 1991.
- [10] 권영수, 강도열, 日野太郎, "Langmuir-Blodgett 초박막 Hetero 구조에서 내장전계의 발생", 전기학회논문지 제37권 11호, pp.772~776, 1988.
- [11] B.J. Lee, G. Choi and Y.S. Kwon, "Interactions between maleic acids copolymers and metal ions at the air-water interface and in the LB films", Thin Solid Films, Vol. 284-285, pp.564~567, 1997.

저 자 소 개



정상범 (鄭湘飢)

1968년 10월 3일생. 1991년 동아대 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.  
Tel : 051-200-6742, Fax : 051-200-7743  
E-mail : sbchung0@shinbiro.com



유승엽 (劉承燁)

1970년 1월 28일 생. 1995년 동아대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.  
Tel : 051-200-6742, Fax : 051-200-7743  
E-mail : yoo0070@netian.com



박재철 (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-c.ac.kr



권영수 (權寧守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 전자물리공학과 (공학). 1990년, 1992년, 1994년 동경공대 객원연구원. 현재 동아대 공대 전기전자컴퓨터공학부 교수, 한국과학재단지정 지능형통합

항만관리연구센터 소장.  
Tel : 051-200-7738, Fax : 051-200-7743  
E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr