

論文2000-37TE-2-1

금속이온 농도에 의한 고분자 LB막의 전자 특성

(Electronic Properties of Polymer LB Films for the Metal Ion Concentration)

朴 在 哲 *, 鄭 湘 鈞 **, 劉 承 燁 **

(Jae-Chul Park, Sang-Burm Jung, and Seung-Yeop Yoo)

요 약

금속이온 농도를 변화시켰을때의 IMI-O 고분자 LB막에 대한 단분자막의 거동과 MIM구조의 LB막 소자에 대한 전기 특성 및 유전 특성을 조사하였다. π -A 등온선의 측정에서 금속 이온 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하였다. 이러한 변화는 금속이온 농도 변화에 따른 금속이온의 강도 증가에 의한 단분자막의 거동의 차이에 의한 것으로 생각된다. 전압-전류 특성에서 ohmic 영역의 기울기로부터 구한 전기전도도는 금속 이온의 농도가 증가할 수록 증가하였다. 이것은 전개분자와 금속이온간의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 전기전도도에 직접적인 관계가 있기 때문으로 생각된다. 한편, 유전 특성에서 금속이온의 농도가 증가할 수록 허수부 유전율이 최대가 되는 주파수 역시 증가하였다. 따라서 금속이온의 증가에 의해 완화시간 τ 가 감소되는 것을 알 수 있었다.

Abstract

We have investigated dielectric properties of IMI-O LB films for the effect of complex concentration by electrical conductivity, dielectric constant and dielectric relaxation time at different frequencies. In the surface pressure-area(π -A) isotherms for the increase of Fe^{3+} concentration, the molecular area was expanded with Fe^{3+} concentration increase by 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.

I. 서 론

다가오는 21세기에는 현재의 반도체 소자 제작기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어 질 것이라는 기대가 점점 확대되고 있다. 이러한 궁극적인 한계를 해결하기 위해 새로운 개념이 분자전자

(Molecular Electronics)라 할 수 있고, 이에 대한 연구 개발이 큰 관심을 끌고 있다.^[1] 분자전자라는 개념은 나노미터(nanometer)의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용한다는 기본적 개념에서 시작하였다.^[2]

유기물이 가지고 있는 기능성을 이용한 유기 초박막의 연구는 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성이 요구된다. 또한, 기능성은 유기물을 박막화하는 기술이 필요하며, 분자들의 배향·배열의 제어가 요구된다. 이러한 기능성 유기 박막은 광·전자소자, 분자소자, 정보처리소자, 환경 모니터링 등의 신기능 소자와 고집적 기술의 분야에서 많이 응용되고 있다.^[3]

* 正會員, 永進專門大學 電子情報系列
(Dept. of Electronic, Youngjin Junior College)

** 正會員, 東亞大學校 大學院 電氣工學科
(Dept. of Electrical Eng., Dong-A University)

接受日:1999年10月7日, 수정완료일:2000年5月10日

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.

따라서 본 연구는 이미다졸 기능기의 금속이온에 대한 리간드로서의 기능성을 이용하여, 금속이온의 농도 변화에 의해 공기-물 계면에서 단분자막의 거동을 π -A 등온선으로 조사하였으며, 이를 MIM(metal/insulator/metal) 소자로 제작하여 전기전도도와 유전특성의 변화를 조사하였다.

II. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용된 시료 IMI-O는 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)과 histamine을 1-Methyl-2-Pyrrolidinone에 녹여 150°C에서 24시간 반응시킨 후, H₂O, THF, Acetone, Methanol에서 두 반응물을 완전히 제거한 것으로 시료의 분자 구조도는 그림 1과 같다.^[4]

LB막의 제작은 무빙 웰형(moving wall type) 누적장치(NL-LB200-MWC)를 이용하여 Y-type으로 유리 기판 위에 누적하였으며, 하층액의 농도는 Fe³⁺의 금속이온을 사용하여 0.1, 1, 3, 5mmol로 조절하였다. 세척한 기판위에 하부전극으로 알루미늄(Al)을 6×10⁻⁵Torr의 진공에서 열증착하면 하부전극 위에 산화막(Al₂O₃막)이 약 30Å 두께로 자연생성된다. 그 위에 LB막을 누적한

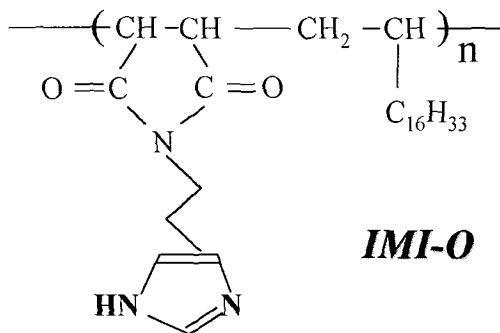


그림 1. IMI-O 고분자의 분자구조도.
Fig. 1. Molecular structure of IMI-O polymer.

후, 상부 전극으로 Al을 6×10⁻⁵Torr의 진공에서 열증착하였다. 그러므로, 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Al/Al₂O₃/LB films/Al 구조로서,^[6] 소자의 상부 및 하부 전극에 도전성 접착체(silver paste)로 도선을 연결하여 0.1V씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 Keithley 6517 전압전류계를 사용하여 측정하였다. 이때의 전극 면적은 0.2cm²이다.

III. 실험결과 및 검토

IMI-O 고분자를 유기 용매인 클로로포름에 녹여 0.1, 1, 3, 5mmol의 농도로 하층액 위에 전개시키고, 유기 용매를 증발시키기 위해 10분 이상 기다린 후 배리어(barrier)를 일정 속도로 압축하여 그림 2와 같은 π -A 등온선을 얻었다. 그림 2는 그림 3과 같이 금속이온의 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 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.^[6]

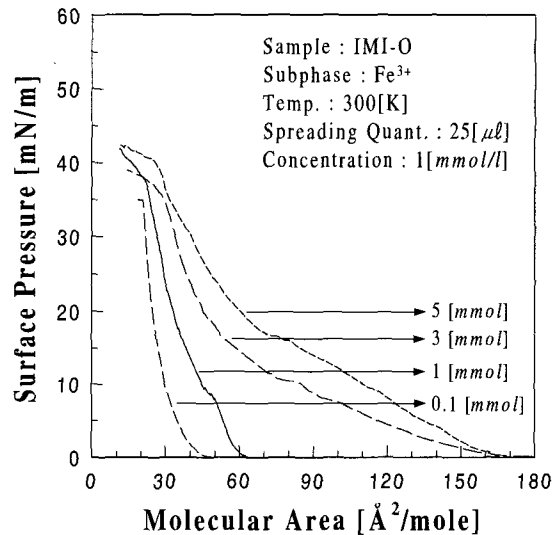


그림 2. Fe³⁺농도에 대한 π -A 등온선.
Fig. 2. π -A isotherms for the concentration of Fe³⁺.

그림 4는 하층액의 금속 이온(Fe³⁺)의 농도에 대한 전압-전류 특성을 나타낸 것으로 외부 환경에 대해 영향을 받지 않도록 차폐함(shield box)에 넣어서 측정

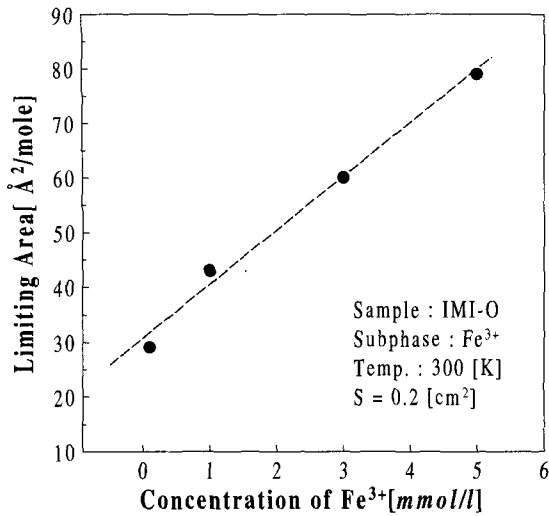


그림 3. Fe³⁺ 농도와 극한 단면적의 상관 관계
Fig. 3. Relation between the concentration of Fe³⁺ and limiting area.

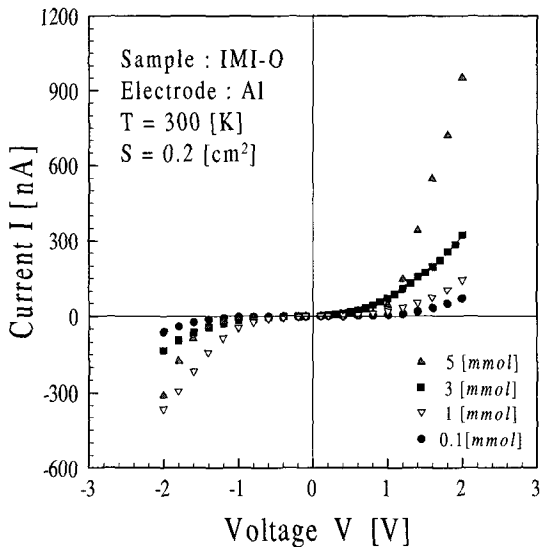


그림 4. 금속이온의 농도에 대한 전압-전류 특성
Fig. 4. I-V characteristics of IMI-O LB films for the concentration of metal ions.

하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이 금속이온의 농도가 증가할 수록 동일한 전압인가에 대해 전류값이 증가하는 현상을 나타내고 있다.

그림 5는 그림 4의 ohmic영역의 기울기로부터 구한 금속 이온의 농도에 대한 도전율을 나타낸 것으로서 금속이온의 농도에 의해 도전율이 증가하였다. 이것은 그림 3에 의해 극한 단면적이 증가할 수록 전기전도도

가 증가하기 때문이다. 즉, 금속이온 농도의 변화에 대한 극한 단면적은 그 크기에 비례하여 전기전도도가 증가함을 나타내었다. 단분자막의 분자 거동차이가 극한 단면적의 변화에 영향을 미치고 있으며, 이로써 패킹(pack) 상태 및 분자자체의 구조적인 변형 등으로 인하여 전기전도 캐리어에 영향을 미친다고 생각된다. 이것은 전개분자와 금속이온간의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 전기전도도에 직접적인 관계가 있기 때문으로 생각된다.^[7]

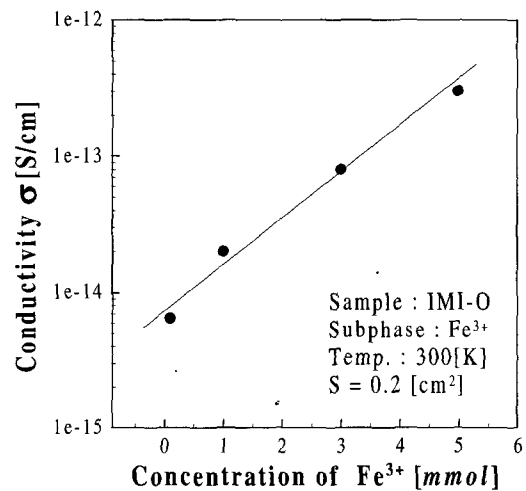


그림 5. 금속이온의 농도에 대한 전압-전류 특성
Fig. 5. The conductivities for the concentration of metal ion.

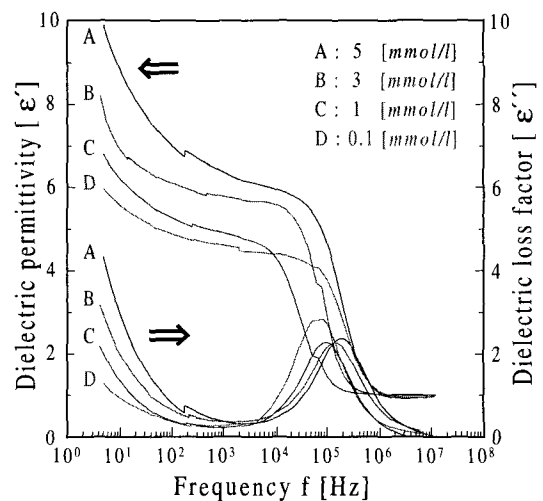


그림 6. 금속이온 농도에 대한 유전 분산과 유전 흡수
Fig. 6. Dielectric dispersion and absorption for the concentration of metal ion.

IMI-O 고분자 LB막의 주파수에 따른 유전현상을 알아보기 위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)로 주파수(5Hz~13MHz)에 대한 conductance G와 susceptance B를 측정하여 복소 유전율 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 을 계산하였다.^[8]

그림 6은 실온에서의 금속이온 몰 농도에 대한 복소 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 실수부 유전율(ϵ')은 저주파수에서 6.0~10.0정도이었으나 주파수가 증가함에 따라 1~10⁴Hz까지 서서히 감소하다가 약 10⁵Hz부터 급격히 감소하여 유전분산이 일어남을 알 수 있다. 또한, 허수부 유전율(ϵ'')은 유전분산이 일어나는 10⁵Hz대역에서 피크를 이루며 유전흡수를 나타내고 있다.

그림 7은 그림 6에 나타낸 복소 유전율(ϵ^*)을 이용하여 실수부 유전율(ϵ')와 허수부 유전율(ϵ'')의 관계를 나타낸 Cole-Cole Plot이다.

한편, 허수부 유전율(ϵ'')이 최대가 되는 주파수 ω_m 과 완화시간 τ 는 식 (1)과 같다.^[9]

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

그림 6에서 금속이온의 농도가 증가할 수록 허수부 유전율(ϵ'')이 최대가 되는 주파수 ω_m 이 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 금속이온의 증가에 의해 완화시간 τ 가 감소되는 것을 알 수 있다.

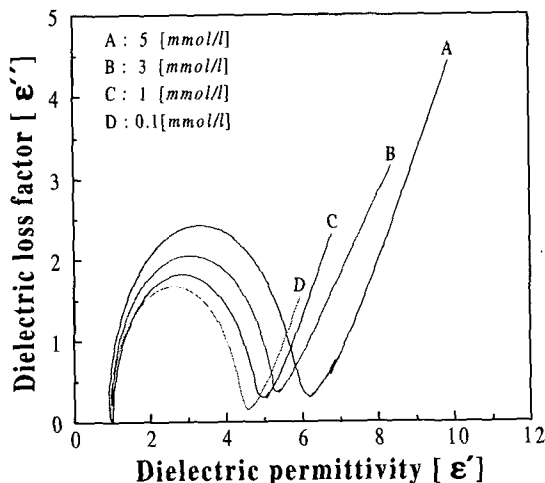


그림 7. 금속이온 농도에 대한 Cole-Cole plot
Fig. 7. Cole-Cole plot for the concentration of metal ion.

IV. 결론

본 연구에서는 금속이온 농도를 변화하였을때의 IMI-O 고분자 LB막에 대한 단분자막의 거동과 MIM 구조 LB막 소자에 대한 전기특성 및 유전 특성을 조사하였다. π -A 등온선에서는 금속 이온 농도가 증가함에 따라 단분자가 차지하는 극한 단면적이 증가하였다. 이것은 금속이온 농도 변화에 따른 금속이온의 강도의 증가에 의한 단분자막의 거동의 차이에 의한 것으로 생각된다. 전압-전류 특성에서 ohmic 영역의 기울기로부터 구한 전기전도도는 금속 이온의 농도가 증가할 수록 증가하였다. 이러한 영향은 전개분자와 금속이온 간의 결합에 의한 극한 단면적의 변화가 전기전도도에 직접적인 관계가 있기 때문이다. 금속 이온의 농도에 대한 유전 특성에서 금속이온의 농도가 증가할 수록 허수부 유전율(ϵ'')이 최대가 되는 주파수 ω_m 이 증가하였다. 따라서 금속이온의 증가에 의해 완화시간 τ 가 감소되는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, p.17, 1990.
- [2] 권 영수, "분자소자", 전자공학회지, 16권 5호, p.434, 1989
- [3] A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, 1996.
- [4] 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.
- [5] 박재철, 정상범, 유승엽, "이미다졸기를 가진 고분자 LB막의 전기적 특성", 전자공학교육논문지, 11권 2호, pp.9-14, 1997
- [6] 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.
- [7] S. Y. Yoo, S. B. Jung, K. H. Kim, J. C. Park

and Y. S. Kwon, "Electric Properties of the IMI-O Polymer Containing Imidazole Group", *Synthetic Metals*, Vol. 102, p.1432, 1999.

[8] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레이이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", *전기학회논문지*, 46권 8호, pp.1184-1188, 1997

[9] 日野太郎, "電氣材料物性工學", 朝倉書店, 東京, p.121, 1985

저 자 소 개



朴 在 哲(正會員)

1950년 11월 20일 생. 1973년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1978년 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1995년 경남대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1978년-현재 영진전문대학 전자정보

계열 부교수. 주관심 분야 : 기능성 소자



劉 承 燁(正會員)

1970년 12월 30일 생. 1995년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1997년 동아대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2000년 동아대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료. 주관

심 분야 : 분자소자



鄭 湘 鈞(正會員)

1968년 10월 3일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1998년 동아대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 현재 동아대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 주관심 분야 :

분자소자