

폴리우레탄 LB단분자막의 표면구조 이미지와 전기적 특성

Surface Structure and Electrical Properties of Polyurethane LB Monolayers

서정열*, 김도균*, 정상범*, 유승엽*, 신훈규*, 박재철**, 권영수*
(Jeong-Yeul Seo*, Do-Kyun Kim*, Sang-Burm Jung*, Seung-Yeop Yoo*,
Hoon-Kyu Shin*, Jae-Chul Park**, Young-Soo Kwon*)

Abstract

We attempted to fabricate polyurethane derivatives (PU-CN, PU-DCM) LB films by using LB method. Also, we investigated the monolayer behavior at the air-water interface by surface pressure-area (π -A) isotherms. And, the surface morphologies and the physicochemical properties of LB films were investigated by atomic force microscopy (AFM) and UV-vis spectroscopy, respectively. Also, the electrical properties of polyurethane derivatives LB films were investigated by using the conductivity and the dielectric constant.

In the AFM images, we conclude that surface morphology of PU-DCM LB films is smooth and homogeneous and has optimal hydrophobicity and good stability, whereas PU-CN LB films give rougher surfaces with more excess material. In the I-V characteristics, the conductivity is different as to the polyurethane derivatives, it is considered that this phenomena could be described by the difference of lumophore pendant which was adhered at PU main chain.

Key Words(중요용어) : polyurethane derivative, AFM, conductivity, Schottky barrier

1. 서론

21세기 정보화 사회에서는 영상 산업에 있어서 대 형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 것으로 전망된다. 이중 고분자 전기발광을 이용하는 소자는 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위칭 속도 등의 장점을 가지고 있다.^[1]

고분자 발광 재료는 다른 발광재료에 비해 가동이 훨씬 간단하고 고분자 물질의 기능기를 변화시키거나 또는 공중합을 이용하여 광범위한 컬러 튜닝이 가능하며 또한 구동전압이 매우 낮기 때문에 매우

경제적이라 많은 연구가 되고 있다.^[2] 또한, 고분자 전기발광을 이용하는 소자에 대한 발광 효율 및 소자의 구동안정성을 위해 고분자의 분자사슬의 배열 상태 및 두께, 고분자와 전극사이의 계면 상태의 이해 등에 의한 연구가 많이 이루어지고 있다. 따라서, 분자차원의 분자배열이나 두께를 제어할 수 있는 Langmuir-Blodgett(LB)법에 의한 고분자 초박막 제조 및 발광소자의 제작에 대한 연구는 매우 기초적이며 소자 응용에 직접적으로 관련된 연구이다.

따라서 본 연구는 분자배열의 제어가 가능한 LB 법을 이용하여 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)를 LB막으로 형성하기 위한 형성조건과 박막의 표면형상을 π -A등온선 및 Atomic force microscopy(AFM) 이미지로 분석하였다. 또한, 전기적 특성으로부터 조사된 전기전도도, Schottky 장벽에 의해 폴리우레탄 고분자 유도체에 대한 전기적 특성을 비교, 조사하였다.

* 동아대학교 전기공학과
(부산광역시 사하구 하단2동 840
전화 : 051-200-7738, Fax: 051-200-7743
E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr)
** 영진전문대학 전자정보계열

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 광학 소자의 발광체 재료로서 전계를 인가하면 전기·광학적 특성이 변하는 성질이 있는 폴리우레탄 유도체(PU-CN, PU-DCM)를 사용하였다. 폴리우레탄 유도체(PU-CN, PU-DCM)는 각각 pendant로써 stilbene pendant 와 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) dye를 포함하고 있으며 PU 유도체의 분자 구조도는 그림 1과 같다.^[3,4]

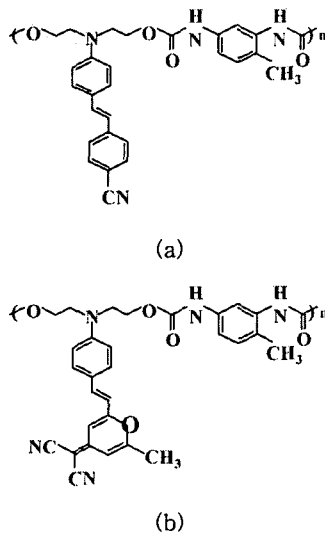


그림 1. (a) PU-CN (b) PU-DCM의 분자 구조
Fig. 1. Molecular Structure of (a) PU-CN (b) PU-DCM

π -A 꼭선과 LB막의 제작은 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하였으며, Y-type으로 초순수 및 아세톤에 세척한 slide glass위에 누적하였다. LB막의 전기적 특성 조사를 위해 그림 2와 같이 상, 하부 전극에 Al을 6×10^{-5} [Torr]의 진공에서 증착하여 Metal/ Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하였으며, 이때의 전극면적은 $0.2[\text{cm}^2]$ 이었다.^[6] LB막의 전압-전류특성은 Keithley 6517 전압-전류계를 이용하여 $0.1[\text{V}]$ 씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였으며, 유전특성은 HP4294A Impedance Analyzer를 이용하여 주파수(40Hz~110zMHz) 변화에 대한 정전용량을 측정하였다. 이러한 전기, 유전 특성은 HP-VEE에 의해 제어, 측정되었다.

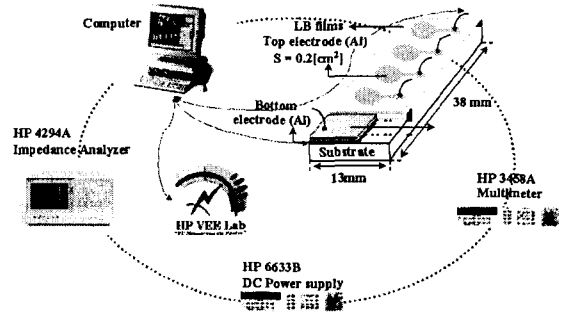


그림 2. 전기적 특성 측정시스템
Fig. 2. Measurement system of electrical properties

3. 실험결과 및 검토

그림 3은 하층액이 순수일 경우의 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)의 π -A 등온선이다. PU-DCM의 분자들이 PU-CN보다 분자구조적으로 더 큰 사이즈를 가지고 있으며, 조금만 압축을 가해도 표면압이 증가하며 물-공기 계면에서 더 큰 분자면적을 차지한다. π -A 등온선에서, PU-CN과 PU-DCM이 고체막을 형성하는 표면압은 각각 20, 30[mN/m]이며, 극한단면적은 각각 40, 65[$\text{Å}^2/\text{mole}$]이다.

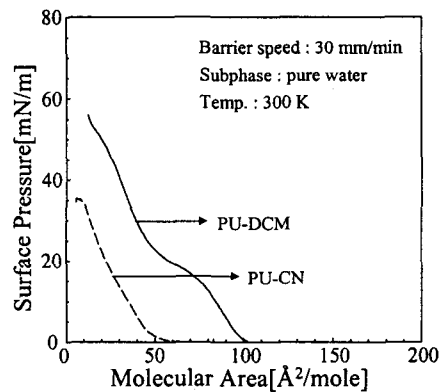
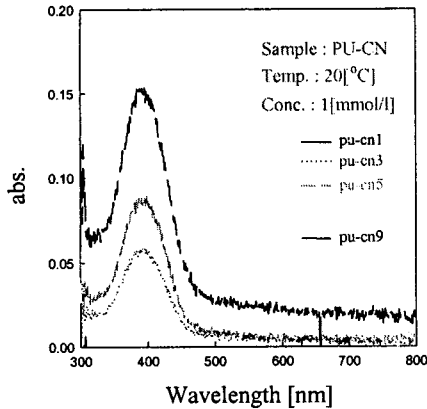


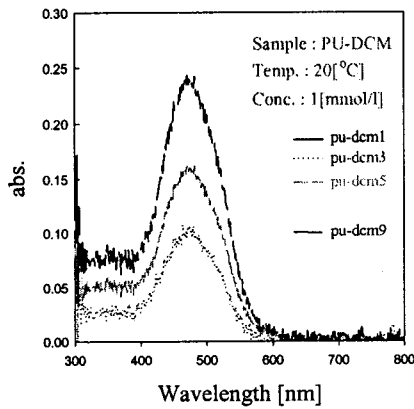
그림 3. 폴리우레탄 고분자 유도체의 π -A 등온선
Fig. 3. π -A isotherms of polyurethane derivatives

그림 4는 PU 유도체 LB막의 광 흡수 스펙트럼(UV-3010, Shimadzu Co.)을 측정된 것으로서 PU-CN은 390~400[nm], PU-DCM은 490~500[nm] 정도에서 흡수피크를 가진다. 또한, 흡수피크가 누적층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하므로 PU 유도체 LB막이 분자수준에서 두께제어가 되고 있음을

알 수 있다. 특히, 이들 폴리우레탄 고분자를 EL소자로 제작하여 발광특성을 조사하면 PU-CN은 녹색(green)을 PU-DCM은 빨강색(red)을 나타내는 특징이 있다[6].



(a)

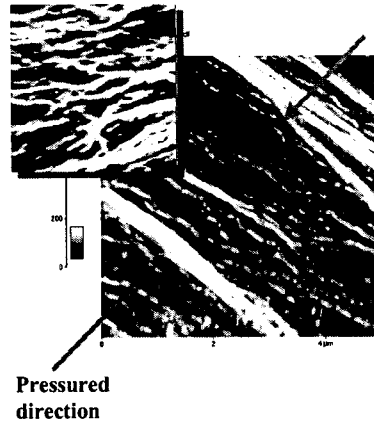


(b)

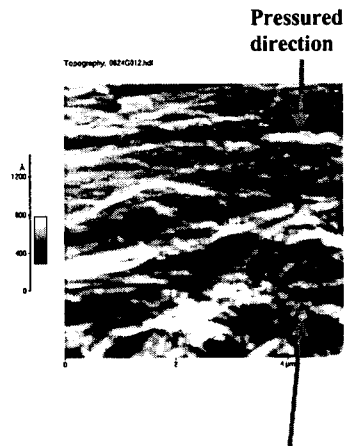
그림 4. 광 흡수 스펙트럼 (a) PU-CN (b) PU-DCM
Fig. 4. Optical absorption spectrum of (a) PU-CN (b) PU-DCM

그림 5은 PU 유도체 LB막의 AFM을 이용한 표면 구조의 이미지이다. LB막 자체의 목적은 발광특성을 가진 고분자가 형성하는 구조를 확인하는 것이다. 특히, LB법을 이용할 경우 단분자막이 계면에서 형성되는 구조가 어떠한 형태로 이루어지며, 이들 고분자가 형성하는 구조가 제작되는 소자에 어떠한 영향을 미치는 가를 확인하고자 하였다. 일반적으로 소자의 특성은 이용되는 물질이 구성하는 표면구조

와 형태에 의존하는 성질이 크기 때문에 소자제작과 동일한 조건에서 확인하는 것은 제작된 소자의 구조 분석을 위한 중요한 과정의 하나라고 할 수 있다.



(a)



(b)

그림 5. PU 유도체 LB막의 고분자의 표면형상
(a) PU-CN (b) PU-DCM

Fig. 5. Topography of polyurethane derivatives LB films (a) PU-CN (b) PU-DCM

그림 5(a)는 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지로서 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며 그림 5(b)는 폴리우레탄 고분자 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지로서 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이다. 그림 5(a)와 5(b)의 고분자 LB막의 AFM 표면 이미지의 관찰에서 분자구조가 형성하는 비교적 배열성이 있는 구조가 관찰되었으며, 높이는 약 30~50nm, 폭은 마이크로미터-스케일(micrometer-scale)에 가까운 크기

의 형태를 가지고 있었다. 그리고 이미지의 관찰을 스케일을 적게 할수록 성장하는 모양과 크기가 각각 다른 형태를 나타내고 있었다.

그림 6는 하층액이 순수한 물에서 누적한 PU 유도체 LB막 1층을 MIM소자로 제작하여 전압-전류 특성을 측정한 것이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 PU-DCM LB막의 전류값이 PU-CN LB막의 전류값보다 크게 나타나며, 오믹영역에서의 PU-DCM LB막과 PU-CN LB막의 전기전도도는 각각 2×10^{-13} [S/cm], 8×10^{-15} [S/cm] 정도이었다. 이것은 소자 구조에서의 에너지 밴드상태에서 캐리어의 주입과 수송 특성의 차이, 즉 각 계면에서의 에너지 배리어의 차이일 것으로 생각된다.

그림 7은 그림 6의 전압-전류 특성을 Schottky plot한 것으로서 $\ln I$ 와 $V^{1/2}$ 에서 선형적인 관계를 나타내므로 PU-CN LB막과 PU-DCM LB막의 전기전도메카니즘은 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다. 이때의 Schottky 장벽의 높이는 각각 1.34~1.41, 1.28~1.33[eV] 정도이었다. 따라서 PU-CN LB막과 PU-DCM LB막에서의 π -A등온선, 표면형상, 광 흡수 스펙트럼, 전기전도도, Schottky 장벽 등의 차이는 폴리우레탄 유도체에서 pendant의 변화로 생각된다.

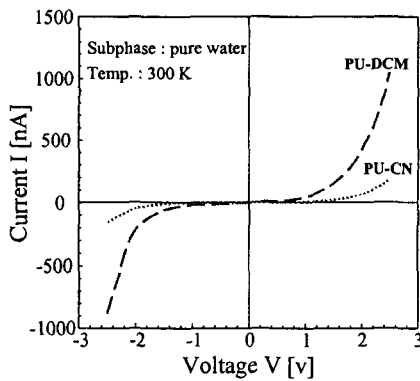


그림 6. 폴리우레탄 고분자 유도체 LB막의 전압-전류 특성

Fig. 6. Current-voltage properties of polyurethane derivatives LB films

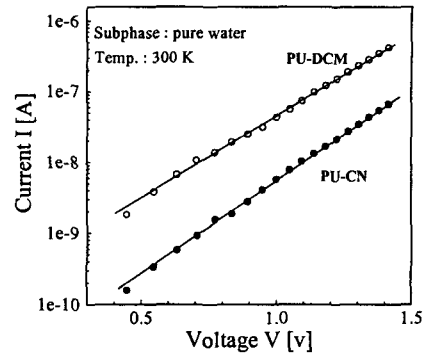


그림 7. 폴리우레탄 고분자 유도체 LB막의 Schottky 전류 특성

Fig. 7. Schottky current properties of polyurethane derivatives LB films

4. 결론

본 연구는 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)에 대해 LB막으로 형성하기 위한 형성조건, LB막의 표면형상, 전기적 특성을 조사, 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PU-CN과 PU-DCM의 π -A등온선에서 고체막을 형성하는 표면압은 각각 20, 30[mN/m]이며, 극한 단면적은 각각 40, 65[A²/mole.]이었다.

2) PU-DCM LB막과 PU-CN LB막의 전기전도도는 각각 2×10^{-13} [S/cm], 8×10^{-15} [S/cm] 정도이었으며, Schottky 장벽의 높이는 각각 1.34~1.41, 1.28~1.33[eV] 정도이었다.

참고 문헌

- [1]. A. J. Heeger and J. Long Jr., Optics & Photonics News, 7(8), p24, 1996.
- [2]. J. H. Burroughes et al., Nature, 347, p539, 1990.
- [3]. H. Jeong and C. S. Ha, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 337, p349, 1999.
- [4]. T. Yamada et al., Synthetic Metals, 111-112, p237 2000.
- [5]. S. Y. Yoo et al., J. Korean Phys. Soc., 35, pS609., 1999.