

# 폴리우레탄 고분자 LB막의 표면구조 관찰 및 전기적 특성

論 文

50C-8-2

## Observation of Surface Morphology and Electrical Properties of Polyurethane Polymer LB Films

徐正烈\* · 辛熏珪\*\* · 權寧守\*\*\*

(Jeong-Yeul Seo · Hoon-Kyu Shin · 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 ( $\pi$ -A) isotherms. The surface morphologies and the physicochemical properties of LB films were investigated by atomic force microscopy (AFM) and UV-vis spectroscopy, respectively. And, the electrical properties of polyurethane derivatives LB films were investigated by using the conductivity and the dielectric constant. In the surface morphologies, physicochemical and electrical properties of polyurethane derivatives LB films, the properties 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** : polyurethane, MIM structure, absorbance, AFM image, conductivity

### 1. 서 론

고분자 전기발광을 이용하는 소자에 대한 발광 효율과 소자의 구동안정성을 위해 고분자의 분자사슬 배열상태 및 두께, 고분자와 전극사이의 계면 상태의 이해를 위한 연구가 많이 이루어지고 있다[1].

최근의 Nano-science, Nano-technology 흐름 중에서 미시적 영역에서의 표면구조 특성의 측정에도 많은 관심이 기대되고 있다. 이러한 기술의 발전은 분자가 가진 기능을 전자소자로서 활용하려는 연구를 실현시키는 수단으로 기대되고 있다[2].

표면구조의 관찰은 콜로이드, 생체막, 전자소자 등의 구조와 물성에 관한 새로운 정보를 제공하므로 그 응용범위는 매우 광범위하다. 주사형 탐침 현미경(SPM)의 이러한 특징을 이용하면 물성조사를 위하여 유·무기에 관계없이 관찰이 가능하다. 또한, mesoscopic 영역에서의 여러 가지 현상에 대해서도 직접적 평가를 가능하게 하는 기술로서 대단히 실용적인 의미를 두고 있다[3].

원자 간력 현미경(AFM)을 비롯한 SPM 기술은 최근 급속한 발전을 거듭하여, 현재는 표면의 형상 측정에 국한되지 않고 여러 가지 물성·기능까지 국소적으로 관찰이 가능한 표면 해석기술로서 현저한 발전을 보이고 있다[4].

고분자를 이용한 박막화는 기계적 강도와 열적 안정성을 높일 수 있으며, 전기·광학적인 특징이 있는 재료들을 중심으로 많이 연구되고 있다. 특히, 고분자 LB막의 기능은 분자들이 microscopic한 구조를 형성하고 기능기가 있는 박막화가 가능하여 그 응용성이 점점 높아지고 있다[5].

본 연구는 분자배열의 제어가 가능한 LB법을 이용하여 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)를 LB막으로 형성하기 위한 형성조건과 박막의 표면형상을  $\pi$ -A등온선 및 AFM 이미지로 분석하였다. 또한, 제작된 LB막이 가지는 전기·광학적 특성을 향상시키기 위한 연구의 하나로 AFM을 이용한 표면구조 관찰과 특성을 조사하였다. 특히, 소자의 전기적 특성으로부터 조사된 전기전도도, Schottky 장벽에 의해 폴리우레탄 고분자 유도체에 대한 전기적 특성을 비교, 조사하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 전계를 인가하면 전기·광학적 특성이 변하는 성질이 있는 광학 소자의 발광체 재료인 폴리우레탄 유도체 (PU-CN, PU-DCM)를 사용하였다. PU-CN은 pendant로써 stilbene pendant를 포함하고 있고, PU-DCM은 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran(DCM) dye를 포함하고 있어 서로 다른 분자구조 및 화학적 특성을 가진다. 폴리우레탄 유도체의 분자 구조도는 그림 1과 같다[6]. 그리고 본 연구에서 사용한 LB막은 NLE사의 Moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하여, 초순수 및 아세톤에 세척한 유리 기판 위에 Y-type으로 누적하였다. LB막의 전기적 특성 조사를 위해 그림 2와 같이 상·하부 전극에 알루미늄(Al)을  $6 \times 10^{-5}$ [Torr]의 진공

\* 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 碩士課程

\*\* 正 會 員 : 東亞大 港灣管理研究센터 研究教授

\*\*\* 正 會 員 : 東亞大 電氣電子컴퓨터工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2000年 12月 20日

最終完了 : 2001年 7月 2日

에서 증착하여 Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하였으며, 이때의 전극면적은  $0.2[\text{cm}^2]$ 이었다[7]. 그리고 전압-전류특성은 HP 3458 Multimeter를 이용하여  $0.1[\text{V}]$ 씩 전압을 인가하면서 약 1분 후의 안정한 전류값을 조사하였다. 이러한 전기적 특성은 HP-VEE Program을 이용하여 제어, 측정하였다.

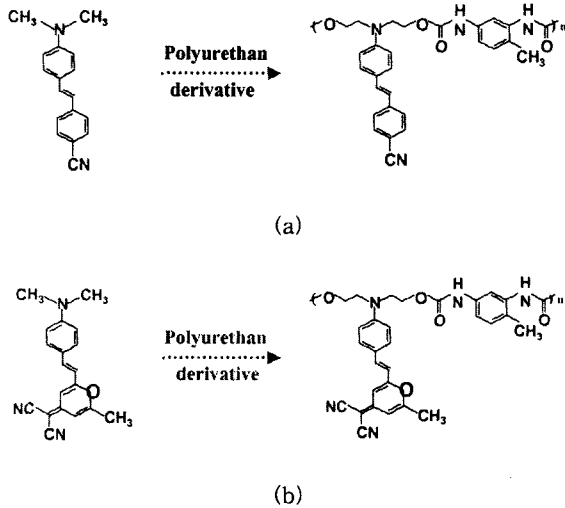


그림 1. (a) PU-CN (b) PU-DCM의 분자 구조

Fig. 1. Molecular structures of (a) PU-CN (b) PU-DCM

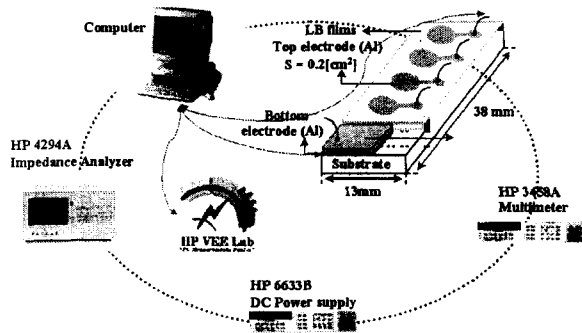


그림 2. 전기적 특성 측정시스템

Fig. 2. Measurement system of electrical properties

### 3. 실험결과 및 검토

그림 3은 하층액이 순수 증류수일 경우의 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)의  $\pi$ -A 등온선을 나타낸다. 그림 3에서 알 수 있듯이 PU-DCM이 PU-CN보다 물-공기 계면에서 더 큰 분자면적을 나타낸다. 이것은 PU-DCM의 분자들이 PU-CN보다 분자구조적으로 더 큰 사이즈를 가지고 있기 때문이다. 그림 3에서, PU-CN과 PU-DCM이 고체막을 형성하는 표면압은 각각 20, 30[mN/m]이며, 극한단면적은 각각 40, 65[ $\text{\AA}^2/\text{mole}$ .]로 차이를 보이고 있다

그림 4는 폴리우레탄 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. 특히, 이들 폴리우레탄 유도체를 EL소자로 제작하여 발광특성을 조사하면 PU-CN은 Violet을 PU-DCM은 Green을 나타내는 특징이 있다.[3]

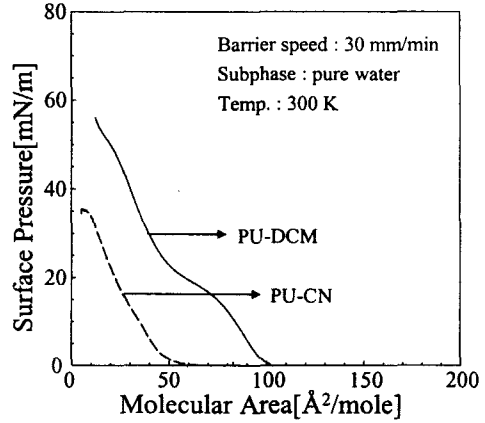


그림 3. 폴리우레탄 유도체의  $\pi$ -A 등온선

Fig. 3.  $\pi$ -A isotherms of PU derivatives

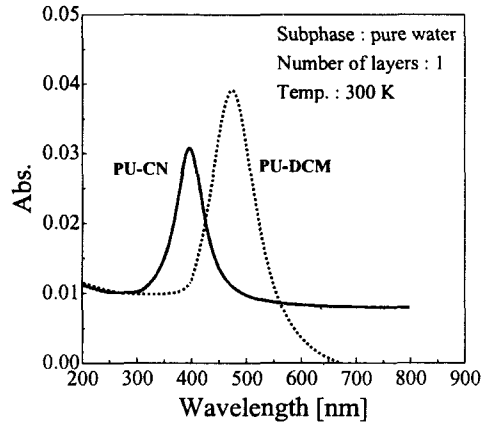


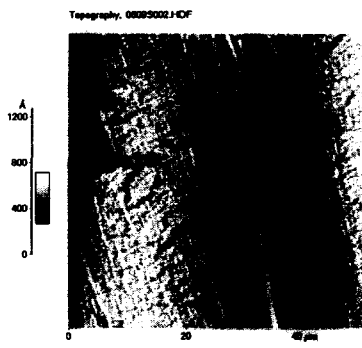
그림 4. 폴리우레탄 유도체 LB막의 광 흡수 스펙트럼

(a) PU-CN (b) PU-DCM

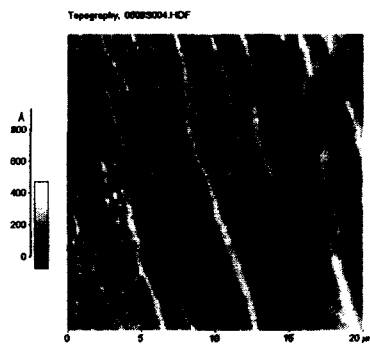
Fig. 4. Optical absorption spectrum of PU derivatives

LB films (a) PU-CN (b) PU-DCM

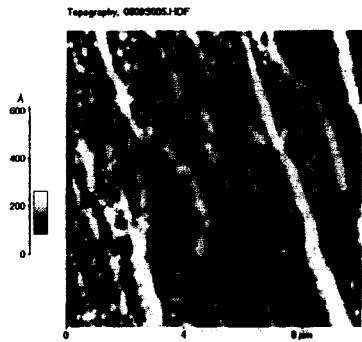
그림 5는 폴리우레탄 고분자 PU-CN의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지이다. LB막 자체의 목적은 발광특성을 가진 고분자가 형성하는 구조를 확인하는 것이다. 특히, LB법을 이용할 경우 단분자막이 계면에서 형성되는 구조가 어떠한 형태로 이루어지며, 이들 고분자가 형성하는 구조가 제작되는 소자에 어떠한 영향을 미치는 가를 확인하고자 하였다. 일반적으로 소자의 특성은 이용되는 물질이 구성하는 표면구조와 형태에 의존하는 성질이 크기 때문에 소자제작과 동일한 조건에서 확인하는 것은 제작된 소자의 구조분석을 위한 중요한 과정의 하나라고 할 수 있다.



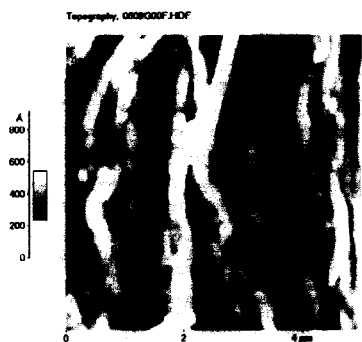
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 5. PU-CN 고분자의 표면형상

Fig. 5. Topography of PU-CN polymer

현재 폴리우레탄 고분자의 특징은 다양한 전기·광학적인 특징을 가지고 있으며, 최근 관심의 대상이 되고 있는 유기 전계발광 소자의 재료로서 연구가 진행되고 있다. 또한, 폴리우레탄은 쌍극자 모멘트를 가지고 있는 특징을 이용할 수 있기 때문에 기초연구와 실용화에 있어서 항상 문제가 되어온 소자의 구동안정성을 향상시킬 것으로 기대된다.

LB막으로 제작하기 위한 누적 표면압은 고분자가 고체막을 형성하는 압력으로서, 고분자사이의 상호작용이 발생한 것을 표면압-면적 곡선과 AFM에 의해 확인하였다. 소자제작을 위한 표면압에서의 구조를 실질적으로 확인하는 것은 박막의 표면분석 및 해석연구에 있어서 직접적인 관찰이 가능한 장점이 있다.

그림 5의 구조는 표면압에 의해 고분자가 형성하는 단분자가 일정한 배열을 구성하는 것이 관찰되었다. 특히, 관찰된 구조는 소자 제작을 위한 누적 표면압에서 형성된 것을 AFM으로 관찰한 것이다. 그림 5(a)는  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 5(b)는  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 5(c)는  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 5(d)는  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이다. 고체막이 형성하는 표면압에서 누적한 경우이므로 표면압이 단분자막의 구조 형성에 영향이 큼을 알 수 있다. 또한, 그림 5(d)의 국소 영역에서 관찰된 구조는 고분자들이 표면압이 작용하는 방향과 수직으로 실선 구조를 형성하는 것이 확인되었다.

그림 6은 폴리우레탄 고분자 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지이다. 그림 6(a)는  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 6(b)는  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 6(c)는  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 6(d)는  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이다.

그림 6의 고분자는 그림 5의 시료와 분자 구조적으로는 다른 형태를 가지고 있지만 AFM의 이미지는 비슷한 형태의 구조를 구성하고 있는 것으로 관찰되었다. 그러나 그림 6에서 관찰된 것은 그림 5의 구조보다는 불규칙한 배열을 구성하며, 누적 표면압이 물질에 크게 작용하는 것으로 생각되었다. 역시 고체막이 형성하는 표면압에서 누적한 경우이므로 표면압이 단분자막의 구조 형성에 영향이 큼을 알 수 있다. 또한, 그림 6(d)의 국소 영역에서 관찰된 구조는 고분자들이 표면압이 작용하는 방향에 무관한 구조를 형성하는 것이 확인되었다.

그림 5와 6의 고분자 LB막의 AFM 표면 이미지의 관찰에서 분자구조가 형성하는 비교적 배열성이 있는 구조가 관찰되었으며, 높이는 약 30~50nm, 폭은 마이크로미터-스케일 (micrometer-scale)에 가까운 크기의 형태를 가지고 있었다. 그리고 이미지의 관찰을 스케일을 적게 할수록 성장하는 모양과 크기가 각각 다른 형태를 나타내고 있었다. 이미지 관찰에서 두 가지 시료사이의 구별은 되지 않았지만 누적 표면압에서 형성하는 표면 구조가 다르며, 누적층수의 증가에서도 성장구조 등의 변화가 발생하는 것이 확인되었다.

폴리우레탄 고분자가 형성하는 구조는 분자구조에 가장 영향이 크며, 고분자 사이의 상호작용에도 영향이 있는 것으로 생각된다. 이것은 폴리우레탄이 쌍극자 모멘트를 가지고 있기 때문에 누적 표면압과 고분자 상호작용에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그러나 폴리우레탄 고분자 LB막의 누적 표면압에 의해 구조적인 상호작용에 있어서는 불명확한 점이 많다.

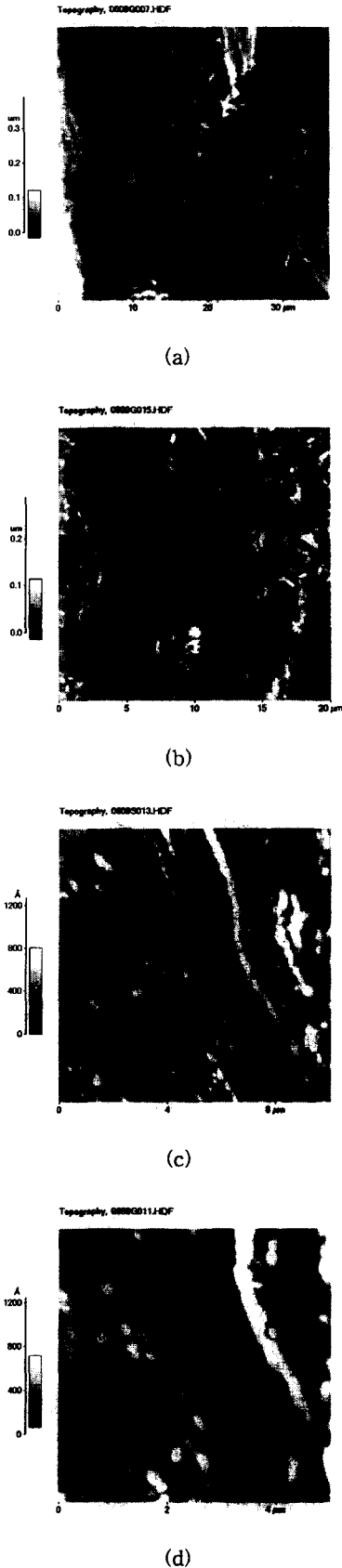


그림 6. PU-DCM 고분자의 표면형상  
Fig. 6. Topography of PU-DCM polymer

또한, 성장한 형태나 모양이 구조적으로 안정한지 아닌지는 현재 상태로서는 명확하지 않다. AFM에서 관찰된 표면구조는 시료전체에서 같은 형태로 관찰되어 이 구조의 변화는 고분자가 가지는 구조적인 변화와 물질 내부적인 변화 등의 물리·화학적 상태를 반영한 것으로 생각해도 좋을 것이다.

그러나, 고분자가 형성하는 구조가 균일하지 않은 것은 LB법에 의해 누적하는 표면압이 고분자를 균일하게 분포시키지 못하고 있을 가능성이 있다고 생각할 수 있다.

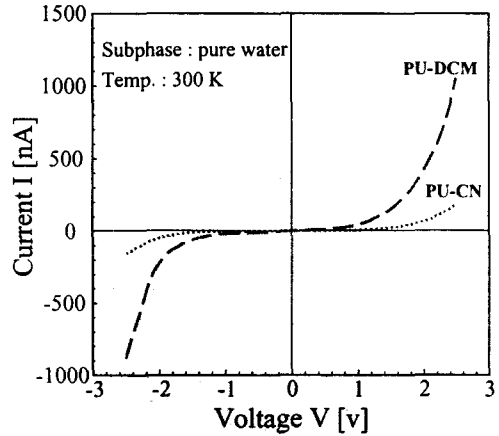


그림 7. 폴리우레탄 유도체 LB막의 전압-전류 특성  
Fig. 7. Current-voltage properties of PU derivatives LB films

그림 7은 폴리우레탄 유도체 LB막을 1층 누적하여, MIM 소자로 제작한 후 전압-전류 특성을 측정한 것이다. 그림 7에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 PU-DCM LB막의 전류값이 PU-CN LB막의 전류값보다 크게 나타나며, Ohmic 영역에서의 PU-DCM LB막과 PU-CN LB막의 전기전도도는 각각  $2 \times 10^{-13} [S/cm]$ ,  $8 \times 10^{-15} [S/cm]$  정도이었다.

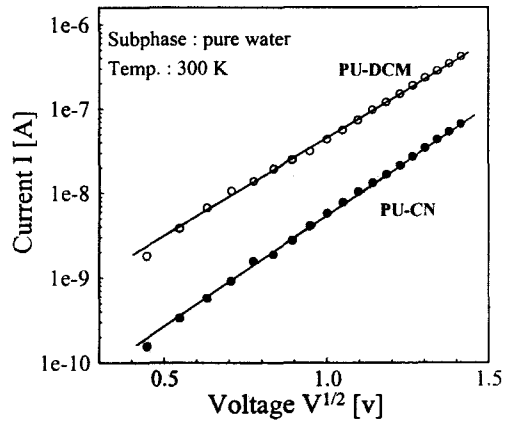


그림 8. 폴리우레탄 유도체 LB막의 Schottky 전류 특성  
Fig. 8. Schottky current properties of PU derivatives LB films

이것은 소자가 가지는 MIM구조에서 계면의 금속 및 유기물의 에너지 밴드상태가 서로 다른 것에 원인이 있는 것으로 생각된다. 또한, 이들 금속과 유기물 사이의 계면이 가지는 캐리어의 주입과 수송 특성의 차이에 의해 각 계면에서 에너지 배리어의 차이가 발생하여 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

그림 8은 그림 7의 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  $\pi$ -A등온선, 표면형상, 광 흡수 스펙트럼, 전기전도도, Schottky 장벽 등의 차이는 폴리우레탄 유도체에서 pendant의 변화로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광학 소자의 발광체 재료로 이용되는 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)가 LB막으로 형성하기 위한 형성조건, LB막의 표면형상, 전기·유전적 특성을 조사, 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PU-CN과 PU-DCM의  $\pi$ -A등온선에서 고체막을 형성하는 표면압은 각각 20, 30[mN/m]이며, 극한 단면적은 각각 40, 65[A<sup>2</sup>/mole.]이었다.

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

(3) 폴리우레탄 고분자 유도체 LB막에서의  $\pi$ -A등온선, 표면형상, 광 흡수 스펙트럼, 전기전도도, Schottky 장벽 등의 차이는 폴리우레탄 유도체에서 pendant의 변화로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

[1] J. H. Burroughes et al., Nature, 347, p.539, 1990.  
 [2] G. Timp, Nanotechnology, Springer-Verlag, New York, 1999.  
 [3] J. Jortner and M. Ratner, Molecular Electronics, Blackwell science, U.K., 1997.  
 [4] K. Siemicki, Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices, CRC Press, Boca Raton, 1994.  
 [5] H. Ito, S. Tegawa and K. Horie, Polymerric Materilas for Microelectronics Applications, ACS, Washington DC, 1994.  
 [6] H. Jeong and C.S. Ha, Electroluminescent Properties of Dye-dispersed Polyurethane with Stilbene Dye Pendant, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 337, p.349, 1998.  
 [7] S. Y. Yoo et al., J. Korean Phys. Soc., 35, p.S609, 1999.  
 [8] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, 전기학회논문지, 제46권 8호, p.1184, 1997.

## 저 자 소 개



서 정 열 (徐正烈)

1974년 1월 1일 생. 2000년 동아대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

Tel : 051-200-6742, Fax : 051-200-7743  
 E-mail : minisub2@hanmail.net



신 훈 규 (辛薰珪)

1967년 11월 26일 생. 1993년 동아대 전기공학과 졸업. 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 동아대 지능형통합항만관리연구센터 연구전담교수.

Tel : 051-200-5524, Fax : 051-200-5523  
 E-mail : shinhk@mail.donga.ac.kr



권 영 수 (權寧守)

1950년 1월 17일 생. 1973년 영남대 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 전자물리공학과(공학박). 1990년, 1992년, 1994년 동경공대 객원연구원. 현재 동아대 전기전자컴퓨터공학부 교수, 한국과학재단지능형통합항만관리연구센터 소장. 부산테크노파크 사업단장

Tel : 051-200-5549, Fax : 051-200-5550  
 E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr