

폴리우레탄 고분자 LB막의 표면형상 이미지 특성

서 정열, 김 도균, 신 훈규, 권 영수
 동아대학교 전기공학과

Characteristics of the Topography Image of Polyurethane Polymer LB Films

Jeong-Yeul Seo, Do-Kyun Kim, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon
 Dept. of Electrical Engineering, Dong-A University

Abstract - The synthesis and characterization of polymers for organic Metal/Insulator/Metal(MIM) devices were investigated from LB films. The physicochemical properties of the LB films were examined by UV absorption spectrum and AFM. The AFM images showed for network structure of polyurethane monolayer that the film formed an unsymmetry mesh with intermolecular interaction within the large scale. The stable images are probably due to a strong interaction between the monolayer film and Si substrate. We are unable to obtain molecular resolution in images of the films but did see a marked contrast between images of the bare substrate and those with the network structure film deposited onto it.

1. 서 론

원자 간력 현미경(AFM)을 비롯한 주사형 탐침 현미경(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[1].

표면구조의 관찰은 콜로이드, 생체막, 전자소자 등의 구조와 물성에 관한 새로운 정보를 제공하므로 그 응용범위는 매우 광범위하다. SPM의 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[2].

최근의 Nano-science, Nano-technology의 흐름 중에서 미시적 영역에서의 표면구조 특성의 측정에도 많은 관심이 기대되고 있다. 이러한 기술의 발전은 분자가 가진 기능을 전자소자로서 활용하려는 연구를 실현시키는 수단으로 기대되고 있다[3].

표면구조 분석을 용이하게 하고 소자 개발을 위한 기본적인 조건은 분자의 배향·배열 제어와 분자크기로 두께 제어가 요구된다. LB법은 이러한 요구에 대한 적용가능성이 높은 조박막화 기술이다. 따라서, LB법을 이용한 연구는 이러한 분자크기의 소자제작과 분자전자소자의 개발을 위한 방법으로서 실현가능성이 높은 기술의 하나이다[4].

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

따라서, 본 논문은 박막화하여 전계를 인가하면 전기·광학적인 특성이 있는 폴리우레탄 고분자를 LB막의

시료로 이용하였다. LB법에 의한 누적특성을 표면압-면적 등온선, 광 흡수 스펙트럼 등으로 확인하였고, 제작된 LB막이 가지는 전기·광학적 특성을 향상시키기 위한 연구의 하나로 AFM을 이용한 표면구조 관찰과 특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 안정성 및 광학적 성질이 있는 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)를 이용하였으며 분자구조도는 그림 1과 같다[6]. 본 연구에서 사용한 LB막은 NLE사의 Moving Wall-type장치를 이용하였으며, 광학적 성질을 가진 폴리우레탄 유도체를 유리기판 위에 Y-type으로 누적하였다.

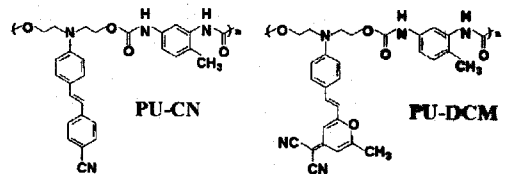


그림 1. 폴리우레탄 고분자의 구조도
 Fig. 1. Structure of PU polymer

그림 2는 이들 LB막의 광 흡수 스펙트럼으로서 PU-CN은 520nm부근의 흡수피크를 PU-DCM은 640nm부근의 흡수피크를 가진다. 특히, 이들 폴리우레탄 고분자를 EL소자로 제작하여 발광특성을 조사하면 PU-CN은 녹색(green)을 PU-DCM은 빨간색(red)을 나타내는 특징이 있다[6]. LB막의 광 흡수 스펙트럼 측정은 UV-3010(Shimadzu Co.)을 사용하였으며, 다층막의 형태로 제작하여 20~21(°C)에서 측정하였다.

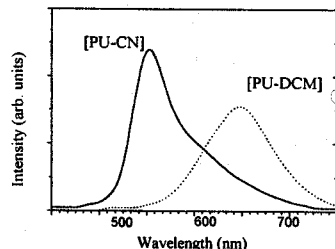


그림 2. 폴리우레탄 고분자의 흡수 스펙트럼
 Fig. 2. Absorption spectrum of PU polymer

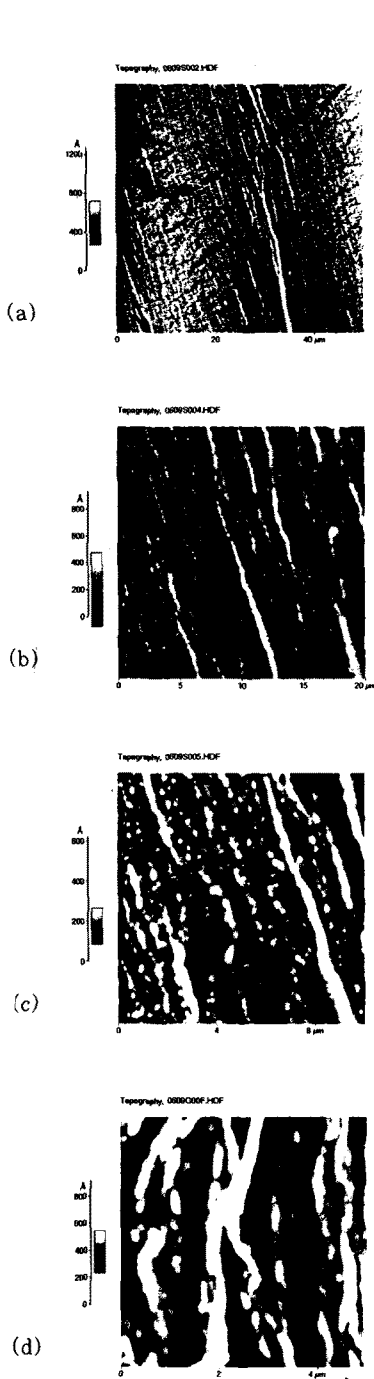


그림 3. PU-CN 고분자의 표면형상
Fig. 3. Topography of PU-CN polymer

3. 결과 및 검토

그림 3은 폴리우레탄 고분자 PU-CN의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지이다. LB막 자체의 목적은 발광 특성을 가진 고분자가 형성하는 구조를 확인하는 것이

다. 특히, LB법을 이용할 경우 단분자막이 계면에서 형성되는 구조가 어떠한 형태로 이루어지며, 이들 고분자가 형성하는 구조가 제작되는 소자에 어떠한 영향을 미치는가를 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.

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 곡선, AFM에 의해 확인하였다. 소자제작을 위한 표면압에서의 구조를 실질적으로 확인하는 것은 박막의 표면분석 및 해석연구에 있어서 직접적인 관찰이 가능한 장점이 있다.

그림 3의 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 3(a)는 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 3(b)는 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 3(c)는 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 3(d)는 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이다. 고체막이 형성하는 표면압에서 누적한 경우이므로 표면압이 단분자막의 구조 형성에 영향을 클 수 있다. 또한, 그림 3(d)의 국소 영역에서 관찰된 구조는 고분자들이 표면압이 작용하는 방향과 수직으로 실선 구조를 형성하는 것이 확인되었다.

그림 4는 폴리우레탄 고분자 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지이다. 그림 4(a)는 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 4(b)는 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 4(c)는 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 의 크기이며, 4(d)는 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 크기이다.

그림 4의 고분자는 그림 3의 시료와 분자 구조적으로는 다른 형태를 가지고 있지만 AFM의 이미지는 비슷한 형태의 구조를 구성하고 있는 것으로 관찰되었다. 그러나 그림 4에서 관찰된 것은 그림 3의 구조보다는 불규칙한 배열을 구성하며, 누적 표면압이 물질에 크게 작용하는 것으로 생각되었다. 역시 고체막이 형성하는 표면압에서 누적한 경우이므로 표면압이 단분자막의 구조 형성에 영향을 클 수 있다. 또한, 그림 4(d)의 국소 영역에서 관찰된 구조는 고분자들이 표면압이 작용하는 방향에 무관한 구조를 형성하는 것이 확인되었다.

그림 3과 4의 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 표면구조가 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 많고, 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.

4. 결 론

본 연구는 폴리우레탄(PU-CN, PU-DCM) 고분자를 이용하여 누적특성과 광 흡수 스펙트럼 특성을 평가하였다. 폴리우레탄 고분자 LB막의 특성은 분자구조에 의해 광 흡수 특성이 만들어지며, 구조적인 성질이 가지는 특징은 다음과 같이 관찰되었다.

1) 광 흡수 스펙트럼에 의해 흡수 피크가 각각 다른 것은 분자구조에 의해 분자 배열 질서가 다르게 형성됨을 알 수 있었다.

2) AFM 이미지를 통해 고분자가 형성하는 LB막의 표면구조 상태를 직접적으로 확인하였다. 폴리우레탄 고분자가 불규칙구조를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

이 연구결과 폴리우레탄은 LB막의 특징인 균일성 및 배향·배열성에도 불구하고 비교적 불규칙한 구조를 형성하고 있었으며, 누적되는 표면압이 표면구조에 크게 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

[참 고 문 헌]

- [1] K. Sienicki, *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [2] J. Jortner and M. Ratner, *Molecular Electronics*, Blackwell science, U.K., 1997.
- [3] G. Timp, *Nanotechnology*, Springer-Verlag, New York, 1999.
- [4] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Prezz, New York, 1990.
- [5] H. Ito, S. Tegawa and K. Horie, *Polymeric Materials 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.

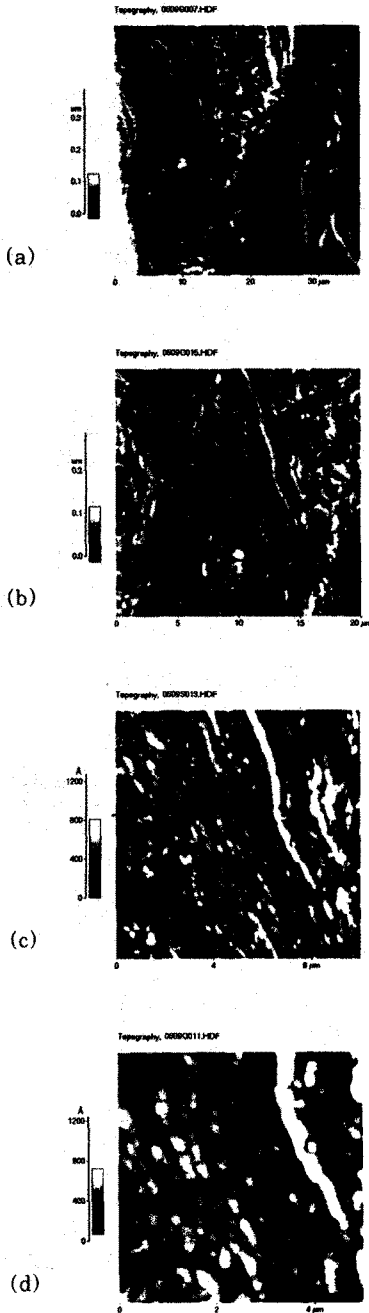


그림 4. PU-DCM 고분자의 표면형상
Fig. 4. Topography of PU-DCM polymer