

PU 유도체 단분자막의 온도에 따른 전기 물성과 표면 형상 관찰

서 정열\*, 김 도균\*, 박 재철\*\*, 권 영수\*  
 \* 동아대학교 전기공학과, \*\* 영진전문대 전자정보 계열

Electrical Properties and Surface Morphology for Temperature in PU Derivatives Monolayers

Jeong-Yeul Seo\*, Do-Kyun Kim\*, Jae-Chul Park\*\*, Young-Soo Kwon\*  
 \*Electrical Eng., Dong-A Univ., \*\* Division of Electronic & Info-Communication, Yeungjin Junior

**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. 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, the dielectric constant and activation energy. In the surface morphologies, physicochemical, 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.

1. 서 론

21세기 정보화 기술 시대에서 영상 정보 기술은 매우 중요하며, 이러한 영상정보기술에서는 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 요소 중에 하나이다. 이러한 디스플레이 중 고분자 전기발광을 이용한 소자는 빠른 응답속도, 분자 레벨의 박막화, 저전압 구동 등의 장점을 가지고 있다.[1] 고분자 전기발광을 이용하는 소자에 대한 발광 효율 및 소자의 구동안정성을 위해 고분자의 분자사슬의 배열상태 및 두께, 고분자와 전극사이의 계면 상태의 이해 등에 의한 연구가 많이 이루어지고 있다.[2]

본 연구는 분자배열의 제어가 가능한 LB법을 이용하여 폴리우레탄 고분자 유도체(PU-CN, PU-DCM)를 LB 막으로 형성하기 위한 형성조건과 박막의 표면형상을  $\pi$ -A 등온선 및 Atomic force microscopy(AFM) 이미지로 분석하였다. 또한, 전기적 특성으로부터 조사된 전기전도도, Schottky 장벽, 활성화에너지에 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 사용하고 있고 PU-DCM은 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran(DCM) dye을 포함하고 있어 서로 다른 분자구조 및 화학적 특성을 가진다. 폴리우레탄 유도체의 분자 구조도는 그림 1과 같다.[3,4] 그리고 본 연구에서 사용한 LB막은 NLE사의 Moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하여, 초순수 및 아세톤에 세척한 slide glass위에 Y-type으로 누적하였다. LB막의 전기적 특성 조사를 위

해 그림 2와 같이 상·하부 전극에 Al을  $6 \times 10^{-5}$ [Torr]의 진공에서 증착하여 Metal/ Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하였으며, 이때의 전극면적은  $0.2[\text{cm}^2]$ 이었다.[5] 그리고 전압-전류특성은 HP 3458 Multimeter를 이용하여 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 1분 후의 안정한 전류값을 조사하였다. 이러한 전기적 특성은 HP-VEE Program을 이용하여 제어, 측정하였다.

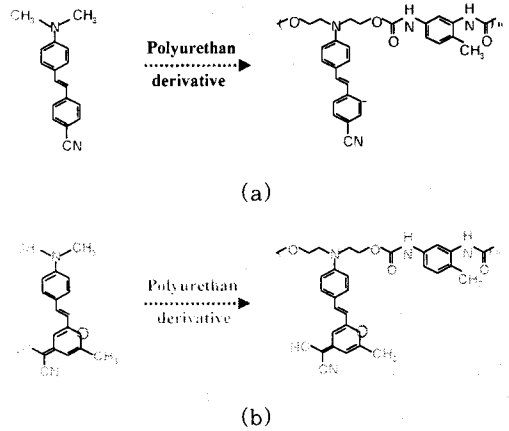


그림 1. (a) PU-CN (b) PU-DCM의 분자 구조  
 Fig. 1. Molecular structures of (a) PU-CN (b) PU-DCM

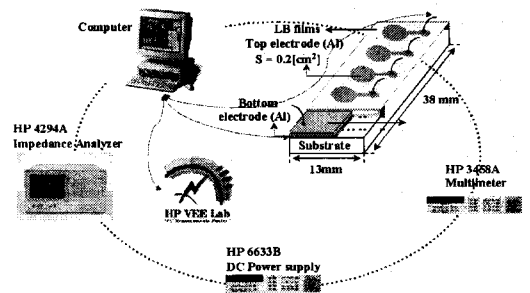


그림 2. 전기적 특성 측정시스템  
 Fig. 2. Measurement system of electrical properties

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-CN

과 PU-DCM이 고체막을 형성하는 표면압은 각각 20, 30[mN/m]이며, 극한단면적은 각각 40, 65[Å<sup>2</sup>/mole.]로 차이를 보이고 있다

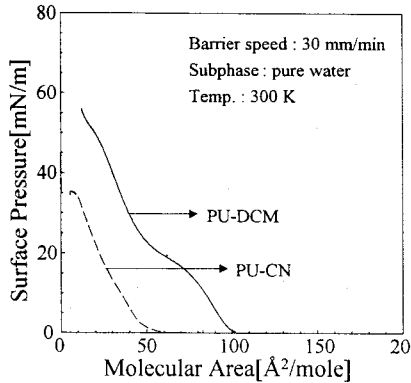


그림 3. 폴리우레탄 유도체의  $\pi$ -A 등온선  
Fig. 3.  $\pi$ -A isotherms of PU derivatives

그림 4는 폴리우레탄 유도체 LB막의 광 흡수 스펙트럼(UV-3010, Shimadzu Co.)을 측정 한 것으로서 PU-CN은 390~400[nm], PU-DCM은 490~500[nm]정도에서 흡수피크를 가진다. 특히, 이들 폴리우레탄 유도체를 EL소자로 제작하여 발광특성을 조사하면 PU-CN은 녹색(green)을 PU-DCM은 빨강색(red)을 나타내는 특징이 있다.[3]

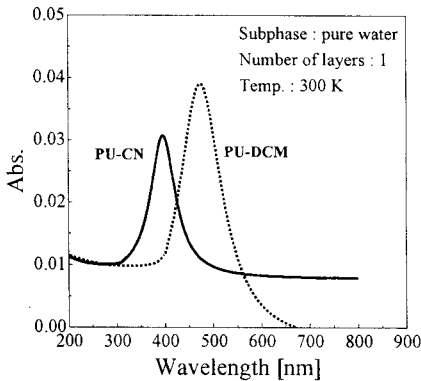


그림 4. 폴리우레탄 유도체 LB막의 광 흡수 스펙트럼  
(a) PU-CN (b) PU-DCM  
Fig. 4. Optical absorption spectrum of PU derivatives LB films (a) PU-CN (b) PU-DCM

그림 5는 폴리우레탄 유도체 LB막의 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 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.

그림 5(a)는 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지로서 5×5μm<sup>2</sup>의 크기이며 그림 5(b)는 폴리우레탄 고분자 PU-DCM의 AFM을 이용한 표면구조의 이미지로서 5×5μm<sup>2</sup>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 크기의 형태를 가지고 있었다. 그리고 이미지의 관찰을 스케일을 적게 할수록 성장하는 모양과 크기가 각각 다른 형태를 나타내고 있었다.

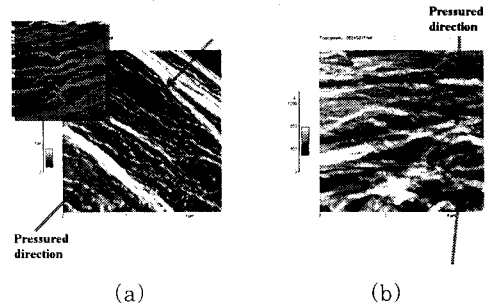


그림 5. 폴리우레탄 유도체 LB막의 고분자의 표면형상  
(a) PU-CN (b) PU-DCM  
Fig. 5. Topography of PU derivatives LB films  
(a) PU-CN (b) PU-DCM

그림 6은 폴리우레탄 유도체 LB막을 1층 누적하여, MIM소자로 제작한 후 전압-전류 특성을 측정 한 것이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 PU-DCM LB막의 전류값이 PU-CN LB막의 전류값보다 크게 나타나며, Ohmic영역에서의 PU-DCM LB막과 PU-CN LB막의 전기전도도는 각각 2×10<sup>-13</sup>[S/cm], 8×10<sup>-13</sup>[S/cm] 정도이었다. 이것은 소자 구조에서의 에너지 밴드상태에서 캐리어의 주입과 수송 특성의 차이, 즉 계면에서의 에너지 배리어의 차이일 것으로 생각된다.

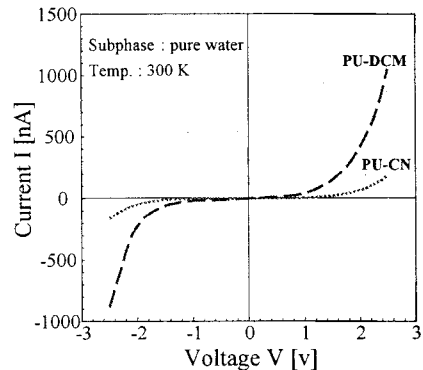


그림 6. 폴리우레탄 유도체 LB막의 전압-전류 특성  
Fig. 6. Current-voltage properties of PU derivatives LB films

그림 7은 그림 6의 전압-전류 특성을 Schottky plot 한 것으로서 ln I와 V<sup>1/2</sup>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.

그림 8은 폴리우레탄 유도체 LB막의 온도에 대한 특성을 나타낸 것으로서 1[V]의 전압을 인가한 후 200~300[K]의 온도영역에서의 전류값을 측정 한 것이다. 그림 8에서 lnI-1/T의 직선의 기울기로부터 폴리우레탄 유도체 LB막의 활성화에너지를 구하여 보면,[6] PU-CN LB막과 PU-DCM LB막의 활성화에너지는 각각 0.2[eV], 0.6 [eV]정도이었다.

따라서 PU-CN LB막과 PU-DCM LB막에서의  $\pi$ -A 등온선, 표면형상, 광 흡수 스펙트럼, 전기전도도, Schottky 장벽, 활성화에너지 등의 차이는 폴리우레탄 유도체에서 pendant의 변화로 생각된다.

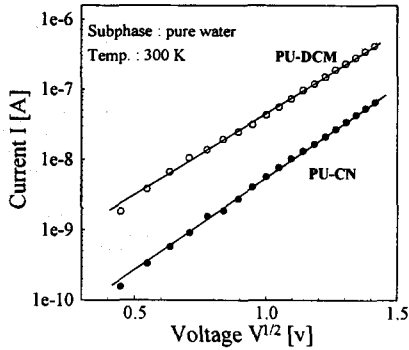


그림 7. 폴리우레탄 유도체 LB막의 Schottky 전류 특성  
Fig. 7. Schottky current properties of PU derivatives LB films

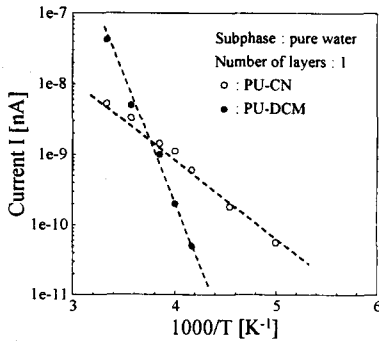


그림 8. PU 유도체 LB막의 온도 의존성  
Fig. 8. Temperature dependence of PU derivatives LB films

### 3. 결 론

본 연구에서는 광학 소자의 발광체 재료로 쓰이는 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  $\pi$ -A 등온선에서 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) PU-DCM LB막과 PU-CN LB막의 온도에 특성에서 활성화에너지는 각각 0.6[eV], 0.2 [eV]정도이었다.

4) 폴리우레탄 고분자 유도체 LB막에서의  $\pi$ -A 등온선, 표면형상, 광 흡수 스펙트럼, 전기전도도, Schottky 장벽, 활성화에너지 등의 차이는 폴리우레탄 유도체에서 pendant의 변화로 생각된다.

### [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.
- [6] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, 전기학회논문지, 제46권 8호, pp.1184-1188, 1997.