

러빙한 Polyvinylcinnamate 필름 위에 증착된 Pentacene 분자의 배향

박선희 · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술연구센터
(2008년 2월 29일 접수, 2008년 5월 1일 채택)

Orientation of Evaporated Pentacene Molecules on Rubbed Polyvinylcinnamate Film

Sunhee Park and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display,
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea
(Received February 29, 2008; Accepted May 1, 2008)

초록 : 러빙한 고분자 필름이 액정 분자와 증착된 분자의 배향을 유도하는 메커니즘을 이해하고자 π 전자들의 공액 구조가 주사슬과 곁사슬에 각각 있는 polyimide와 polyvinylcinnamate를 사용하여 필름과 LC 셀을 만들어 편광 UV/Vis 분광실험으로 조사하였다. 러빙한 필름 내에 형성되는 이방성, LC 셀의 액정 방향자, 그리고 증착된 pentacene의 배열방향을 측정하여, 액정배향은 microgroove 영향보다는 분자간 상호작용에 의하여 우선적으로 유도되는 반면에 pentacene 증착의 경우에는 러빙에 의하여 형성된 필름 표면의 microgroove 영향으로 배향이 유도되는 것을 알 수 있었다.

Abstract : Induction mechanism of molecular orientations for a rubbed polymer film as an alignment layer was investigated using polarized UV/Vis spectroscopic experiments for polyimide and polyvinylcinnamate whose conjugated electrons are located along main chain and side chain, respectively. By determining anisotropy formed in the rubbed film, LC director formed in the LC cell, and orientation direction of deposited pentacene molecules, it was found that LC orientation was induced mainly by molecular interactions whereas surface microgrooves formed by the rubbing process affect the orientation direction of deposited pentacene molecules.

Keywords : pentacene, deposition, rubbing, molecular interactions, microgroove.

서 론

유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)는 실리콘 트랜지스터의 전기적 특성을 지닌 디스플레이 소자들을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 플라스틱 기판 등 유연한 기판 위에 소자를 구현할 수 있는¹⁻³ 차세대 전자 소자로의 이용 가능성 때문에 많은 관심을 끌고 있다. OTFT는 플라스틱 기판을 사용하고 소자 내 모든 재료를 유기 물질로 사용하는 차세대 디스플레이인 all organic display 개발의 핵심 소자로서, 일반적인 코팅 방법들이나 인쇄 방법으로 제작이 가능하여 대면적으로 값싸게 제조할 수 있고 flexible 디스플레이용 스위칭 소자로서 적합하여 전자종이, radio frequency identification(RFID), 스마트 카드 등 새로운 개념의 제품에 무한한 응용 가능성을 보여주고 있다.⁴⁻⁶

OTFT는 substrate, gate insulator, active layer(활성층), source, drain으로 구성되어 있는데, gate insulator로 사용되는 polyimide

(PI) 필름을 변형하여 OTFT 소자의 전기적 성능을 향상시키기 위한 방법들에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰ OTFT 활성층으로 쓰이는 pentacene을 진공 상태에서 열 증착법으로 박막의 결정 형태로 PI 필름 위에 성장시키는데, 박막 내 pentacene 분자들의 배열 방향과 전기적 특성과의 상관관계는 OTFT 제조에 관한 매우 중요한 문제이다. 본 연구에서는 pentacene 분자가 고분자 필름에 증착될 때 gate insulator 필름의 러빙공정이 증착된 분자의 배향에 미치는 영향을 알아보기 위하여 π 전자들의 공액 구조가 주사슬과 곁사슬에 있는 PI와 polyvinylcinnamate(PVCN)을 비교 조사하였다(Figure 1). 러빙한 고분자 필름 위에 pentacene을 증착하였을 때 배향된 고분자 사슬들이 필름 위에 증착되는 pentacene 분자들의 배열에 어떤 영향을 미치는가에 대한 조사는 아직 알려지지 않은 문제로, 이는 유기 반도체 분자들의 배향 유도를 이해할 수 있는 중요한 실험으로 여겨진다. 본 연구에서는 편광 UV/Vis 분광실험을 이용하여 러빙한 필름 내에 형성된 이방성, liquid crystal(LC) 셀의 액정 방향자, 그리고 증착된 pentacene의 배열 방향을 측정하여 분자의 배향 유도에 관한 메커니즘을 설명하고자 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

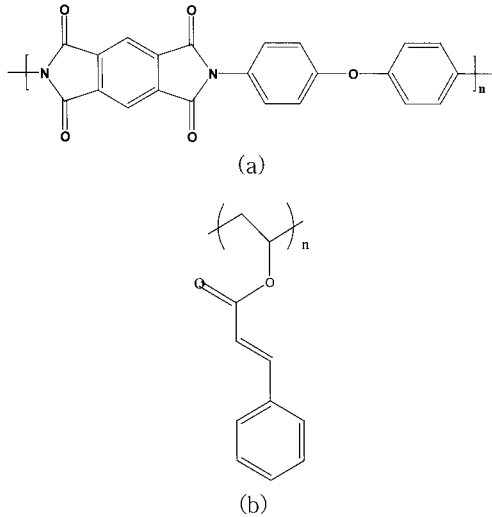


Figure 1. Chemical structures of (a) polyimide and (b) polyvinylcinnamate.

실 험

본 연구에서 사용한 pentacene은 Polysis에서, PVCN은 Aldrich에서 구입하였고, PI는 Nissan 7492 K 용액을 기판 위에 스핀 코팅한 다음 80 °C에서 30분, 250 °C에서 1시간 동안 건조시켜 필름을 형성하였다. PVCN은 monochlorobenzene과 dichloroethane의 혼합(1 : 1) 용매에 녹여 2 wt%의 용액으로 만든 후, 기판에 스핀 코팅한 다음 80 °C에서 30분간 건조시켜 필름을 형성하였다.

고분자 필름의 러빙은 Yoshikawa의 rayon천이 감긴 러빙기계를 이용하여 roller의 회전 속도는 500 rpm, pile impression은 0.30 mm, 그리고 샘플 stage 속도는 300 m/min으로 2회 러빙하였다. PVCN 필름의 광반응은 300 W high-pressure mercury lamp를 이용하여 50 mW/cm² 세기로 유도하였는데, Glan-Taylor polarizer를 사용하여 선편광된 UV 영역의 빛을 이용하였다.

PVCN 배향막이 코팅된 기판 두 개를 50 μm 두께의 양면 테이프 로 접합하여 제조한 LC 셀에 E7(Merck) 액정을 모세관 효과를 이용하여 셀 내로 주입하였다. LC 셀 내 액정분자의 배향 방향을 UV/Vis spectroscopy로 측정하기 위한 지시제로 이색성 염료(dichroic dye)인 methylene violet($\lambda_{max}=557$ nm) 0.2 wt%를 E7과 섞어 사용하였다.

Pentacene은 Evaporation System(JBS)을 사용하여 증착 속도 1~2 Å/s, 증착 온도 230~250 °C, 그리고 기판은 90 °C로 유지하며 고분자 필름 위에 진공도 10⁻⁷ torr에서 증착하였고, 증착된 막의 두께는 100 nm이었다. Pentacene 및 액정 분자들의 배향은 JASCO의 V-570 UV/Vis spectrometer를 사용하여 확인하였다.

결과 및 토론

유기 트랜지스터 활성층으로 쓰이는 pentacene은 진공 상태에서 열 증착법을 이용하여 박막의 결정 형태로 기판 위에 성장시키는데, 성장된 박막 내 pentacene 분자들의 배열 방향이 유기 트랜지스터의

전기적 특성에 영향을 끼치므로 증착된 분자들의 배향에 관한 정보는 유기 트랜지스터 연구에 매우 중요한 문제가 된다. Pentacene을 gold에 진공 증착하면 분자가 기판에 수평으로 누워서 배열하는데, PI 필름에 증착하면 Figure 2와 같이 기판 위에 pentacene 분자들이 수직으로 배열하는 것은 이미 많은 x-ray 실험 결과¹¹ 비롯하여 본 연구자의 편광 FT-IR 실험을 통하여 발표 및 증명되었다.¹² 이와 더불어 pentacene이 PI 필름 위에 수직으로 증착될 때 러빙하지 않은 즉, 등방성인 PI 필름 위에서는 특정한 방향성이 없이 분자들이 배열하는 반면 일정 방향으로 러빙한 PI 필름 위에서는 pentacene의 ring 평면(Figure 2의 X 방향)이 러빙 방향과 평행하게 배열하려는 경향이 수직으로 배열하는 것보다 약간 우세한 것을 ring 평면 특성 피크의 편광 FT-IR 분석에 의하여 알 수 있었다.¹² 러빙한 PI 필름 위에 증착되는 pentacene 분자들이 필름의 러빙 공정에 영향을 받으며 배향하는 것을 Figure 3의 편광 UV/Vis 실험 결과에서도 알 수 있다. 러빙한 PI 필름 위에 증착된 pentacene 시료를 러빙 방향을 기준으로 10°씩 돌려가며 측정한 편광 UV/Vis 스펙트럼에서 667 nm의 pentacene 특성 피크 세기를 각도에 따라 표시

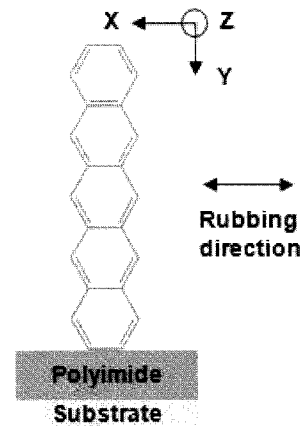


Figure 2. Vertical arrangement of a deposited pentacene molecule on polyimide film.

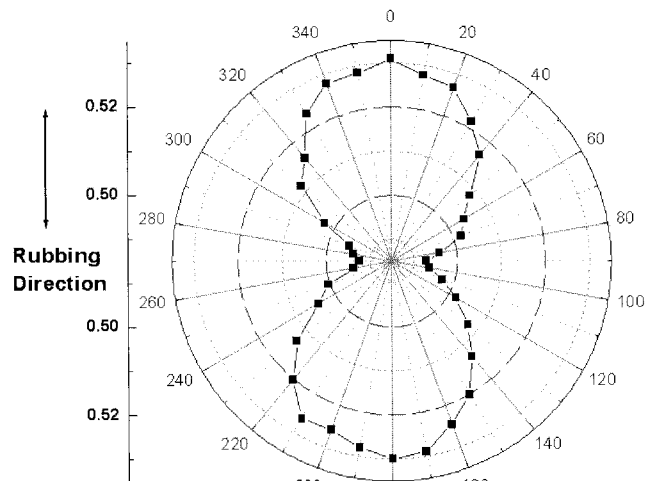


Figure 3. Polar plot of UV/Vis absorbance at 667 nm for pentacene deposited on rubbed polyimide film.

하면 러빙 방향과 평행하여 편광 스펙트럼을 얻을수록 667 nm 피크의 세기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞의 편광 FT-IR 실험 설명에서와 같이 일정 방향으로 러빙한 PI 필름 위에서는 pentacene의 ring 평면이 러빙 방향과 평행하게 배열하려는 경향이 크기 때문이다.

필름의 러빙 공정이 필름에 증착되는 pentacene 분자들의 배향에 영향을 미치는 이유에 대하여는 두 가지의 설명이 가능하다. 첫째는 러빙에 의하여 필름 내 PI 고분자 사슬들이 러빙 방향과 평행하게 늘어지게 되는데, pentacene 분자들이 PI 사슬과 평행하게 증착함으로써 pentacene ring의 π 전자들이 PI 사슬의 imide 그룹과 더 많이 겹치는 π - π 상호작용이 커지기 때문이다. 이와 같은 분자간 상호작용에 의한 배향 유도 설명은 이방성이 있는 고분자 필름을 이용하여 액정의 배향을 유도하는 LCD 배향막의 원리와 동일하다. 증착된 pentacene 분자의 배향 유도에 관한 두 번째 가능한 설명으로는 러빙에 의하여 고분자 필름 표면에 형성되는 microgroove 때문이다. 러빙 방향을 따라 표면의 홈인 microgroove가 형성되면 pentacene 분자들이 groove의 방향을 따라 배열하는 것이 안정적이기 때문에 러빙 방향과 평행하게 늘어서는 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 증착된 분자의 배향 유도에 관한 두 가지 가능한 메커니즘을 구분하여 확인할 수 있는 PVCN을 이용하여 조사하였다. PVCN은 PI 구조와는 다르게 π 전자들의 공액 구조가 주사슬이 아닌 결사슬에 있고, 광 조사에 의해서도 필름에 이방성을 형성할 수 있어 러빙 공정 뿐만 아니라 광 배향에 의해서도 증착된 분자의 배향 유도에 관한 정보를 얻을 수 있다.

PVCN 필름에 UV 광 조사를 하면 결사슬의 cinnamoyl 그룹이 옆의 cinnamoyl 그룹과 반응하여 [2+2] cycloaddition 반응을 진행한다.¹³⁻¹⁵ 선편광된 빛을 노광하면 편광 방향과 평행한 cinnamoyl 그룹들은 빛을 흡수하여 광 반응을 진행하는 반면 수직으로 위치한 그룹들은 광 반응이 일어나지 않은 상태로 남아있게 되어 필름 내에 cinnamoyl 그룹의 분포가 균일하지 않게 되므로 이방성이 형성된다.^{16,17}

PVCN의 cinnamoyl 그룹 특성 흡수피크는 274 nm, pentacene은 667 nm에서 나오는데(Figure 4), 각 특성 피크의 세기를 노광 방향을 기준으로 10°씩 돌려가며 측정한 편광 UV/Vis 스펙트럼에서 얻어 노광 방향과 측정 방향의 각도 차이에 따라 Figure 5에 표시하였다.

선편광된 노광 방향을 기준으로 광 조사에 따른 PVCN 필름 내

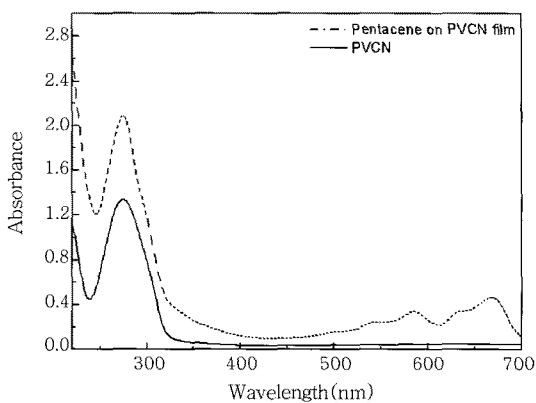


Figure 4. UV/Vis spectra of PVCN and pentacene deposited on PVCN film.

cinnamoyl 그룹의 분포를 나타내는 Figure 5(a), 이렇게 광 조사한 PVCN 필름을 사용하여 제조한 LC셀 내에서 E7 액정들의 액정 방향자를 표시한 methylene violet의 피크세기 변화를 Figure 5(b), 그리고 동일한 조건으로 노광한 PVCN 필름 위에 증착한 pentacene

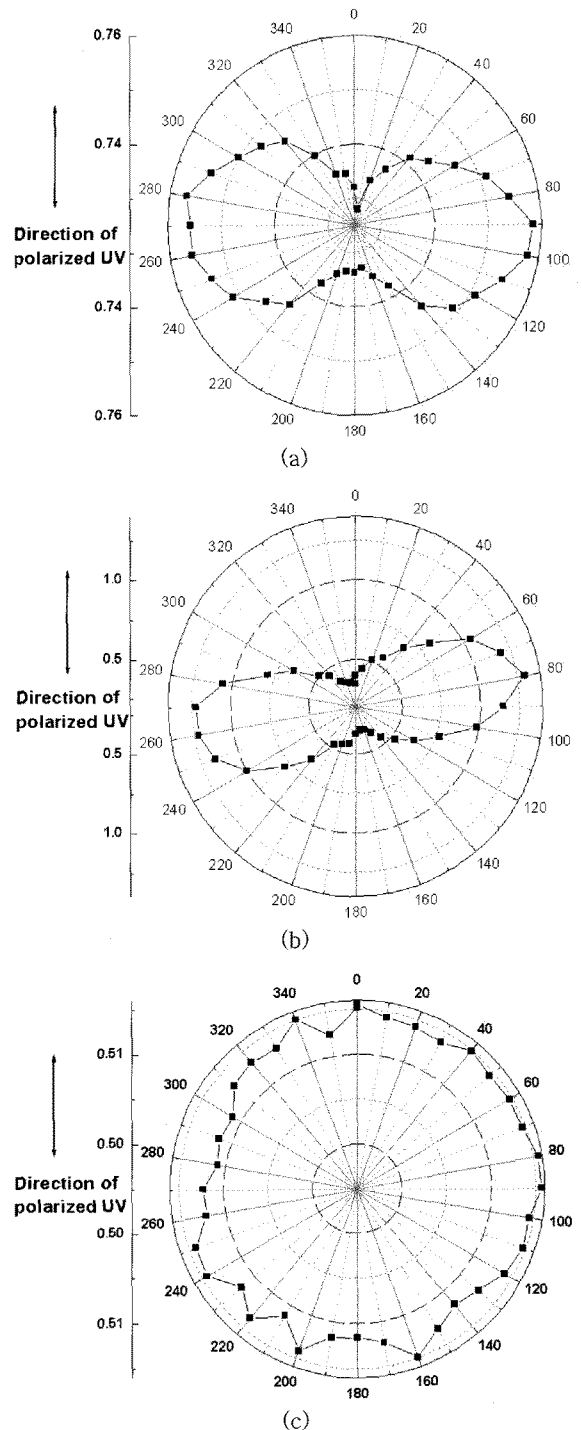


Figure 5. Polar plots of UV/Vis absorbance for (a) irradiated PVCN film ($\lambda_{max}=274$ nm), (b) LC cell with irradiated PVCN film ($\lambda_{max}=557$ nm), and (c) pentacene deposited on irradiated PVCN film ($\lambda_{max}=667$ nm).

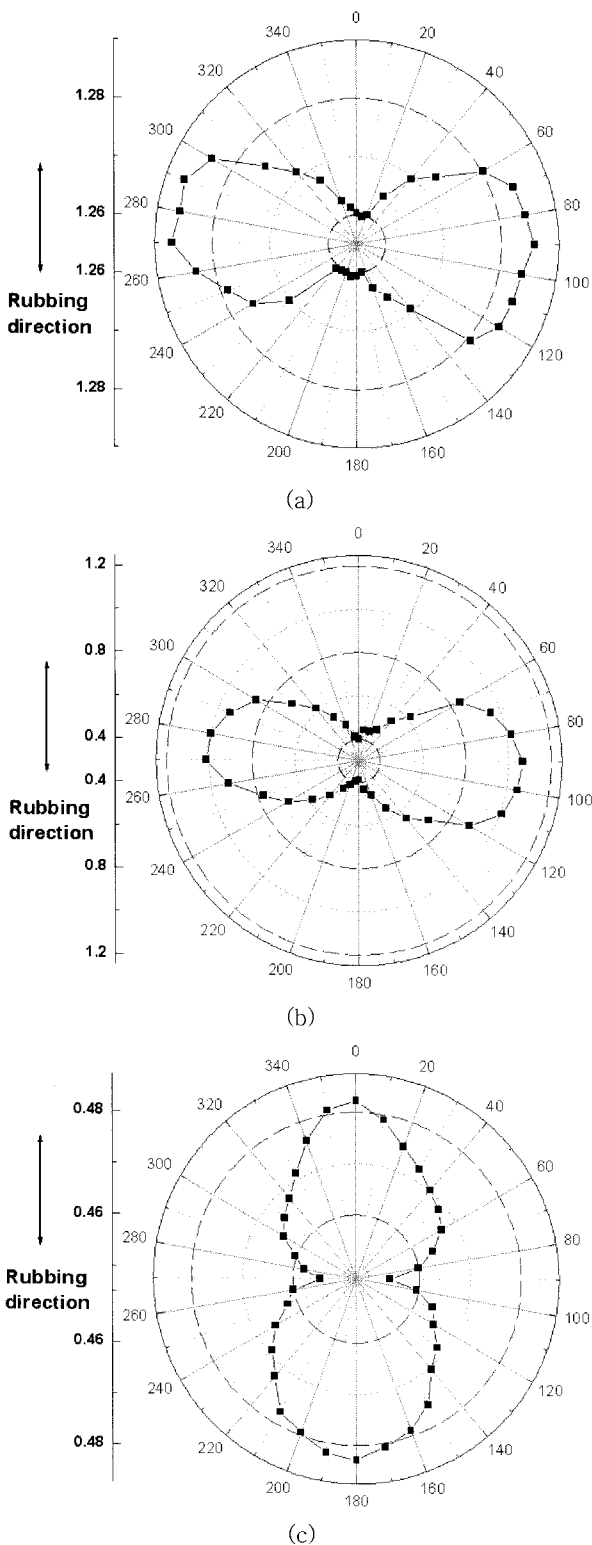


Figure 6. Polar plots of UV/Vis absorbance for (a) rubbed PVCN film ($\lambda_{max} = 274$ nm), (b) LC cell with rubbed PVCN film ($\lambda_{max} = 552$ nm), and (c) pentacene on rubbed PVCN film ($\lambda_{max} = 667$ nm).

특성피크 세기 변화를 Figure 5(c)에 표시하였다. PVCN 필름과 LC 셀의 경우는 노광 방향과 평행한 0° 방향에서 피크 세기가 제일

작게 나타나며 수직인 90° 방향으로 변할수록 세기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이러한 실험 결과는 앞에서 설명하였듯이 노광 방향과 수직으로 위치한 cinnamoyl 그룹들이 광 반응을 하지 않고 많이 남아 있기 때문이다. Figure 5(b)는 이 필름으로 제작한 LC 셀 내의 액정 배향이 노광 방향과 수직으로 유도되는 것을 의미하는데, 이는 PVCN 필름 표면에 놓여진 액정 분자가 고분자 사슬의 cinnamoyl 그룹과 분자간 $\pi-\pi$ 상호작용에 의하여 필름 내 cinnamoyl 그룹과 같은 방향으로 배열하려는 경향 때문이다. 하지만 광 조사한 PVCN 필름 위에 증착된 pentacene의 흡수피크 세기 변화는 pentacene 분자가 노광 방향, 즉 필름 내 cinnamoyl 그룹의 방향에 상관없이 임의로 배열되는 것을 보여주고 있다. 그러므로 pentacene이 증착될 때는 러빙한 필름의 경우와 다르게 광 조사에 의하여 이방성이 형성된 필름 위에서는 증착하는 분자의 배향을 유도하지 못하는 것을 알 수 있다.

러빙한 PI 필름에서는 고분자 사슬들이 러빙 방향과 평행으로 늘어서고 액정도 분자간 상호작용에 의하여 러빙 방향과 평행하게 배향이 유도된다.^{18,19} 하지만 PVCN의 경우에는 러빙에 의하여 주사슬은 러빙 방향과 평행하게 늘어지지만 공액 π 전자들이 연결된 cinnamoyl 그룹은 결사슬에 존재하여 러빙 방향과 수직으로 배열하게 된다. 그러므로 러빙한 PVCN 필름 내 cinnamoyl 그룹 분포를 표시한 Figure 6(a)를 보면 러빙 방향과 수직인 90°에서 cinnamoyl 그룹 특성 274 nm 피크세기가 가장 큰 것을 알 수 있다. 러빙한 PVCN 필름을 사용한 LC 셀의 액정 배향도 분자간 상호작용 메커니즘에 의하여 러빙 방향에 수직 방향으로 배향되는 것을 Figure 6(b)에서 알 수 있다. 이와 같은 실험결과들은 러빙 방향과 평행하게 액정 배향이 유도되는 PI 필름의 경우와는 반대의 결과로, 액정의 배향 유도는 러빙에 의하여 고분자 필름 표면에 형성된 microgroove보다 공액 π 전자들이 연결된 그룹과의 분자간 상호작용에 의하여 우선적으로 유도되는 것을 의미하는 것이다.^{20,21} 하지만 러빙한 PVCN 필름 위에 증착된 pentacene 분자의 배향 방향을 표시한 Figure 6(c)를 보면 PI 경우(Figure 3)와 같이 러빙 방향과 평행하게 pentacene 667 nm 피크의 세기가 크게 나타나 분자들이 러빙 방향으로 배열하려는 경향을 보여주고 있다. 이는 액정의 배향 유도 메커니즘과는 다르게 pentacene 증착의 경우에는 공액 π 전자들이 연결된 그룹과의 분자간 상호작용에 의해 영향을 받기 보다 러빙에 의하여 형성되는 필름 표면의 요철에 더 큰 영향을 받아 필름의 microgroove 방향을 따라 pentacene 분자들이 배열을 이루기 때문으로 여겨진다.

결론

Pentacene 분자가 고분자 필름에 증착될 때 필름의 러빙 공정이 배향에 미치는 영향을 알아보기 위하여 π 전자들의 공액 구조가 주사슬과 결사슬에 있는 PI와 PVCN을 비교 조사하였다. 러빙한 필름에 증착되는 분자들이 배향 유도를 받는 이유로 고분자 사슬과 증착 분자간 상호작용에 의한 설명과 러빙으로 필름 표면에 형성되는 microgroove를 따라 pentacene 분자들이 배열하는 것이 안정적이라는 두 가지 메커니즘으로 설명된다. 본 연구에서는 편광 UV/Vis 분광 실험을 이용하여 러빙한 필름 내에 형성된 이방성, LC 셀의 액정 방향자, 그리고 증착된 pentacene의 배열 방향을 측정하여 분자의 배향 유도에 관한 메커니즘을 설명하였다.

PI 필름의 경우 고분자 사슬들이 러빙 방향과 평행으로 늘어서고 액정도 분자간 상호작용에 의하여 러빙 방향과 평행하게 배향이 유도된다. 하지만 PVCN의 경우에는 결사슬에 존재하는 cinnamoyl 그룹이 러빙 방향과 수직으로 배열하게 되어 LC 셀의 액정 배향도 분자간 상호작용 메커니즘에 의하여 러빙 방향에 수직으로 배향된다. 러빙 방향과 평행하게 액정의 배향이 유도되는 PI와 수직으로 액정 배향이 유도되는 PVCN 실험 결과로부터 액정 배향은 micro-groove 영향보다는 분자간 상호작용에 의하여 우선적으로 유도되는 것을 알 수 있었다. 하지만 pentacene을 증착할 경우 PI와 PVCN 모두 러빙 방향과 평행하게 pentacene 분자들이 배열하는 경향을 보여주었다. 이는 액정의 배향 유도 메커니즘과는 다르게 pentacene 증착의 경우에는 분자간 상호작용에 의한 영향보다는 러빙에 의하여 형성되는 필름 표면의 microgroove 영향으로 pentacene 분자들의 배향이 유도되는 것으로 여겨진다.

감사의 글 : 본 연구는 경기도에서 지원한 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, T. Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito, and T. Kurita, *IEEE Electron Device Lett.*, **27**, 249 (2006).
2. C. Sheraw, L. Zhou, J. Huang, D. Gundlach, T. Jackson, M. Kane, I. Hill, M. Hammond, J. Campi, B. Greening, J. Francl, and J. West, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1088 (2002).
3. H. Cheng, C. Lee, T. Hu, and J. Ho, *J. Kor. Phys. Soc.*, **48**, S115 (2006).
4. C. Song, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 22 (2003).
5. C. Dimitrakopoulos and D. Mascaro, *IBM. J. RES. & DEV.*, **45**, 11 (2001).
6. M. Chabinye and A. Salleo, *Chem. Mater.*, **16**, 4509 (2004).
7. X. Chen, A. Lovinger, Z. Bao, and J. Sapjeta, *Chem. Mater.*, **13**, 1341 (2001).
8. M. Swiggers, G. Xia, J. Slinker, A. Gorodetsky, G. Malliaras, R. Headrick, B. Weslowski, R. Shashidhar, and C. Dulcey, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1300 (2001).
9. W. Chou and H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 811 (2004).
10. S. Pyo, M. Lee, J. Jeon, J. Lee, M. Yi, and J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 619 (2005).
11. S. Fritz, S. Martin, C. Frisbie, M. Ward, and M. Toney, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4084 (2004).
12. B. Kim, D. Kim, J. Chung, Y. Kim, I. Seo, S. Kwon, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **30**, 362 (2006).
13. T. Oo, Y. Ohta, N. Tanaka, T. Iwata, M. Kimura, and T. Akahane, *Adv. Tech. Mater. Pro.*, **7**, 23 (2005).
14. O. Sung, S. Cho, W. Kim, K. Song, S. Paek, and J. Y. Lee, *Macromol. Symp.*, **7**, 29 (2007).
15. A. Dyadyusha, A. Khizhnyak, T. Marusii, V. Reshetnyak, Y. Resnikov, and W. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(8A), L1000 (1995).
16. B. Lee, S. Ham, J. Lim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 1059 (1997).
17. J. Lim, S. Choi, W. Kim, S. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **29**, 413 (2005).
18. S. Hahm, S. Lee, J. Suh, B. Chae, S. Kim, S. Lee, K. Lee, J. Jung, and M. Ree, *High Perform. Polymer*, **18**, 549 (2006).
19. S. Hahm, T. Lee, and M. Ree, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1359 (2007).
20. K. Sakamoto, R. Arafune, A. Ito, S. Ushioda, Y. Suzuki, and S. Morokawa, *J. Appl. Phys.*, **80**, 431 (1996).
21. N. van Aerle, M. Barmentlo, and R. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3111 (1993).