

Stilbenquinone이 도핑된 고분자 박막의 전자 이동도

Electron Drift Mobility in Stilbenquinone-Doped Polymer Film

조종래*, 정재훈*, 손세모**, 김강언*, 정수태*

(Jong-Rae Cho*, Jae-Hoon Jeong*, Se-Mo Son**, Kang-Eun Kim*, Su-Tae Chung*)

Abstract

The electron drift mobility of poly(4,4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate)(PC-Z) doped with 3,5-dimethyl-3',5'-di-t-butylstilbenequinone(MBSQ) was measured by the time-of-flight technique. Energy gap of the polymer doped with 25wt% of MBSQ was 3.1 eV. The electron drift mobility was $2.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293K. The electric field and temperature dependences of the electron drift mobility were discussed with Poole-Frenkel and Arrhenius formulations. The activation energy(E_0), Poole-Frenkel coefficient(β) and effective temperature(T_{eff}) of the mobility are 0.815 eV, $1.73 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ and $6.43 \times 10^2 \text{ K}$, respectively.

Key Words : electron mobility, polymer, time-of-flight, Poole-Frenkel effect.

1. 서론

전도성의 고분자(중합체)는 호스트에서 강한 전자 도너 또는 억셉터를 포함한다. 각각, 수송이 일어나는 정공 또는 전자는 이웃 도너 또는 억셉터 분자 사이에서 전하의 수송이 일어난다. 중립의 분자와 그들이 대전시켰던 유도체 사이에 한 개의 전자 산화-감소 과정으로서 기술할 수 있다.⁽¹⁾ 이 과정이 호핑(hopping)에 의해 일어난다는 것은 일반적으로 인정되었다. 전자 사진의 광 수용체⁽¹⁻²⁾와 전자발광(EL), 광 전지, 광 굴절(photorefractive), 그리고 트랜지스터 장치 등에 의한 많은 관심이 과거의 20년 동안 도핑된 중합체에 있어서의 수송 현상이 주목되었다.

비행 시간의 기법(TOF)은 전계, 온도, 불순물 농

도와 불순물 분자의 의존성에 대하여 전하-캐리어 이동도를 측정하기 위해 사용되었다. 광 전도성의 필름에서 전하 캐리어의 비행 시간을 측정하기 위한 순간적인 광 전류는 Scher와 Montroll⁽²⁾에 의해 제안되는 대수 함수적인 전류에 대한 시간의 이론에 의하여 분석되었다.

본 실험에서는 TOF 장치를 제작하여 3,5-dimethyl-3',5'-di-t-butylstilbenequinone(MBSQ)의 전자 드리프트 이동도를 측정하였으며, Poole-Frenkel와 Arrhenius의 기법을 사용하여 전계 의존성 및 온도 의존성을 구하였다.

2. 시료의 제작 및 측정

2.1 박막의 형성 및 측정

이동도를 측정하기 위해 그림 1의 (a)와 같은 시료를 제작하였다. 먼저 Carrier Generation material (CGM)층은 Tetrahydrofuran(THF) 용매를 사용하여 oxotitanium phthalocyanine(α -type)(TiOPc)와 PVB를 1 : 1로 사용하여 1 wt %로 만들었다. 그리고 Carrier Transporting material (CTM)층은 MBSQ와 poly(4,4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate)(PC-Z)

*: 부경대학교 공과대학교 전자공학과
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1,
TEL : 051-620-6451

E-mail : chochan@hanmir.com)

** : 부경대학교 화상정보공학부 인쇄정보공학과

를 THF 용매를 사용하여 5 wt %의 상태를 만들었다. PC-Z와 MBSQ의 비율은 1 : 0.5(25 wt %)로 하였다. 이 두 용액으로 spin coater를 사용하여 박막을 증착 시키고 50°C에서 24시간 이상 건조시켰다. 이것은 용매로 사용한 THF를 완전히 증발시키고 박막의 상태를 양호하게 하기 위해서이다. 전극용으로는 Al을 진공 증착기를 이용하여 증착하였다. 그림 1은 (b) MBSQ의 구조와 (c) TiOPc의 구조를 나타내었다.

박막의 두께는 Surface Profiler(Tencor, AS-500)으로 측정하였으며, 흡수 스펙트럼의 측정은 UV Spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2101(PC)S)를 사용하여 샘플의 에너지 갭을 측정하였다.

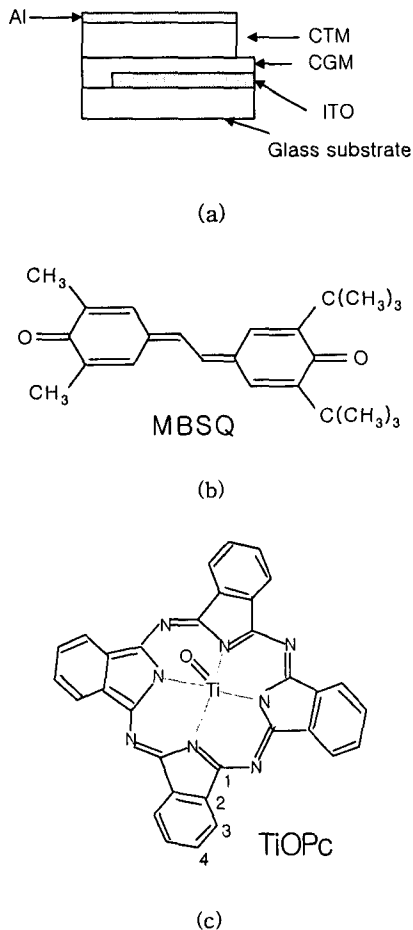


그림 1. (a) 이동도 측정 시료 (b) MBSQ의 구조 (c) TiOPc의 구조.
Fig. 1. (a) samples for measuring the mobility (b) structure of MBSQ (c) structure of TiOPc.

2.2 Time-of-flight(TOF) 기법

MBSQ의 전자 드리프트 이동도를 측정하기 위하여 TOF 기법을 사용하였으며 장치는 그림 2에 나타내었다. 337nm의 펄스를 가지는 N₂ 레이저를 300ms의 간격으로 ITO glass를 통하여 CGM층에 가하였다. 전달 시간의 손실을 없애기 위해서 저항-콘덴서(RC) 회로를 사용하여 RC 시정수 값을 변화시키면서 검출하였다. 전압은 샘플에 펄스를 인가하기 전에 적용시켰다. 순간적인 전류는 Digital Oscilloscopes로 검출하였다. 이렇게 검출된 펄스의 교차점을 이용하여 t_T를 산출하였으며 다음 방정식으로 이동도를 산출하였다.

$$\mu = L^2 / V \cdot t_T \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서 L은 박막의 두께이고 μ 는 이동도, V는 가해진 전압이다.

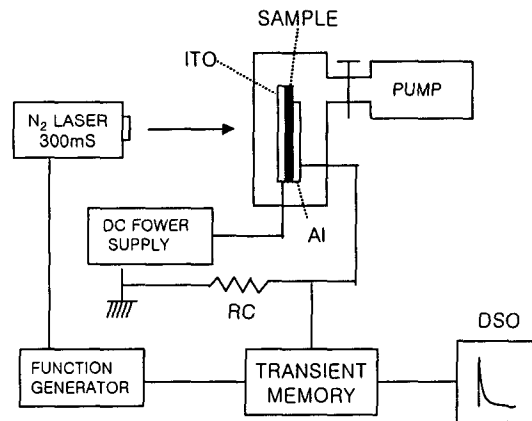


그림 2. 캐리어 드리프트 이동도 장치의 구성도.
Fig. 2. Schematic diagram of the carrier drift mobility apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡수 스펙트럼

박막의 에너지 갭, E_g를 조사하기 위하여 광학적 이론으로 주어지는 $ah\nu = (h\nu - E_g)^{0.5}$ 를 사용하였다. 여기서 a는 흡수계수이고, hν는 입사 광자의 에너지이다. 그림 3은 25 wt%의 MBSQ로 도핑된 중합체의 (ahν)²-hν 곡선을 나타내었다. 흡수 스펙트럼의 최대 피크는 466 nm에서 나타났으며, 에너지 갭은 3.1 eV로 반도체적 경향을 보였다.

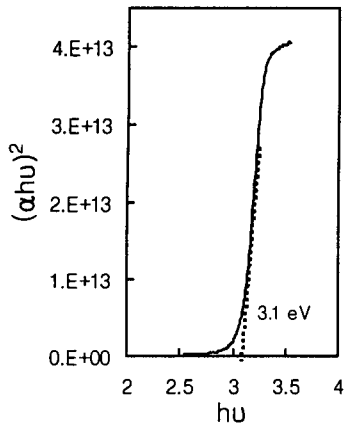


그림 3. 25 wt% 도핑된 MBSQ의 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 곡선.
 Fig. 3. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ curve of the polymer doped with 25 wt% of MBSQ.

3.2 전자 드리프트 이동도의 전계와 온도 의존성

그림 4는 전자 드리프트 이동도의 전계의 제곱근에 $(E^{1/2})$ (여기서 E 는 V/L)에 대한 의존성을 나타내었다. 전계의 증가에 따라 전자의 이동도는 선형적으로 증가하였다. 주어진 $\log \mu$ 에 대한 $E^{1/2}$ 의 그래프에서 이동도의 $E^{1/2}$ 에 대한 의존성은 Poole-Frenkel 효과로 설명되어진다. Poole-Frenkel 모형은 전계에 직면하여 Coulomb 장벽의 낮아짐을 의미한다.

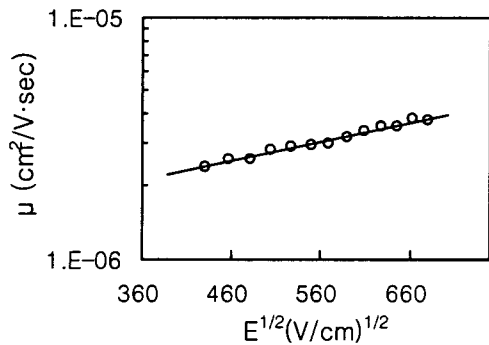


그림 4. $E^{1/2}$ 에 대한 이동도(log 값).
 Fig. 4. The logarithm of the mobility vs $E^{1/2}$.

전자 드리프트 이동도는 Poole-Frenkel 와 Arrhenius 공식에 의해 전계와 온도에 따르는 함수로 다음과 같은 방정식으로 표현된다.⁽³⁾

$$\mu(E, T) = \mu_0 \cdot \exp[-(E_0 - \beta \cdot E^{1/2})/k \cdot T_{eff}] \quad \text{-- (2)}$$

$$\Delta = E_0 - \beta \cdot E^{1/2} \quad \text{----- (3)}$$

$$T_{eff}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1} \quad \text{----- (4)}$$

여기서 μ_0 는 임계 온도 (T_0)에서의 이동도, E_0 는 전계가 0 일 때의 트랩의 깊이를 나타내는 활성화 에너지이다. β 는 Poole-Frenkel 계수로 $E^{1/2}$ 에 따르는 실제의 활성화 $\Delta = E_0 - \beta \cdot E^{1/2}$ 의 기울기로 얻어진다. E 는 전계이며, k 는 Boltzmann's 상수, T_{eff} 는 활성화 온도로서 T_0 에 관계되며, 그리고 Δ 는 활성화 에너지이다. 그림 5는 253K에서 333K까지 다른 온도에서의 $\beta \cdot E^{1/2}$ 에 따르는 전자 이동도를 나타내었다. 온도 293K에서 $2.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 이동도를 나타내었다.

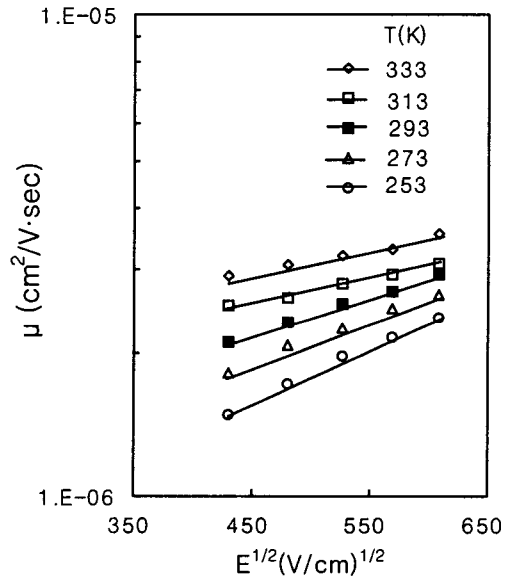


그림 5. 서로 다른 온도에서의 전계에 따른 이동도.
 Fig. 5. The logarithm of the mobility vs $E^{1/2}$ at various temperature.

그림 6은 서로 다른 전계에서의 온도에 대한 이동도의 Arrhenius 그래프를 나타내었다. 이동도의 기울기는 전계와 온도의 감소에 따라 증가하였다.

그림 7은 $E^{1/2}$ 에 대한 활성화 에너지를 나타내었다. 0 (V/cm)전계에서의 활성화 에너지 E_0 는 0.815 eV를 나타내었다. 그림 6과 7에서 다음의 값들을 얻을 수 있었다.

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 4.8 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)} \\ T_0 &= 417 \text{ (K)} \\ E_0 &= 0.815 \text{ (eV)} \\ \beta &= 1.73 \times 10^{-4} \text{ (eV} \cdot \text{cm}^{1/2}/\text{V}^{1/2}) \\ T_{eff} &= 6.43 \times 10^2 \text{ (K)} \end{aligned}$$

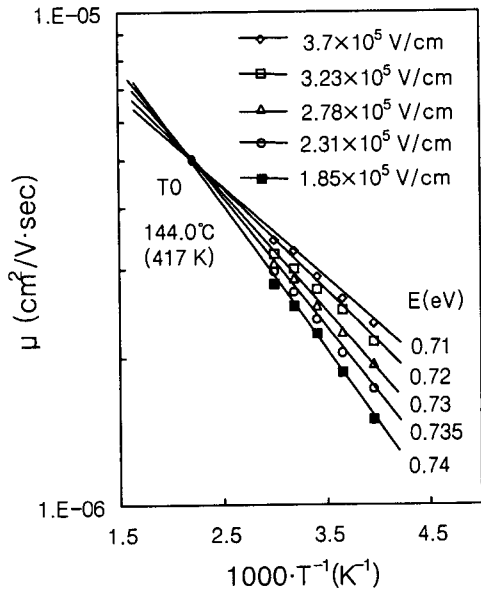


그림 6 서로 다른 전계에서의 온도에 따른 이동도.
Fig. 6. Arrhenius plot of the electron mobility of MBSQ film at different electric field.

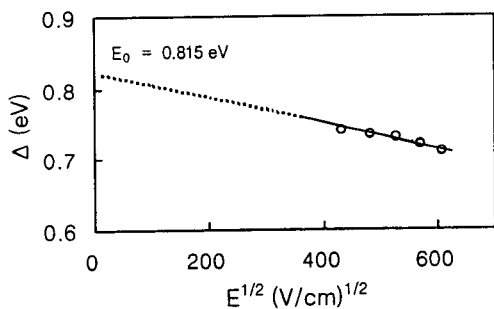


그림 7. $E^{1/2}$ 에 대한 이동도의 활성화 에너지.
Fig. 7. Activation energy of the mobility vs the square root of applied field.

4. 결론

TOF 장치를 제작하여 MBSQ가 도핑된 중합체의 이동도와 특성을 조사하였다.

MBSQ가 25 wt % 도핑된 중합체의 흡수 스펙트럼 최고치는 466 nm에서 나타났으며, 에너지 갭은 3.1 eV를 나타내었다. 온도 293K에서 $2.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 이동도를 나타내었다. Poole-Frenkel 와 Arrhenius 공식을 이용한 전자 이동도의 전계와 온도 의존성에서 $\mu_0 = 4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $T_0 = 417 \text{ K}$, $E_0 = 0.815 \text{ eV}$, $\beta = 1.73 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$, $T_{eff} = 6.43 \times 10^2 \text{ K}$ 를 보였다.

참고 문헌

- [1] G. Pfister "Hopping transport in a molecularly doped organic polymer" Phys. Rev. B 16, pp.3676-3687, (1977)
- [2] H. scher and F. W. Montroll "Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids" Phys. Rev. B 12 (6), pp.2455-2477 (1975)
- [3] J. X. Mack, L. B. Schein, and A. Peled "Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions" Phys. Rev. B 39 (11), pp.7500-7508, (1989)