

Stilbenquinone 유도체가 도핑된 고분자의 전자 수송

Electron Transport in Stilbenquinone Derivative-Doped Polymer

조종래*, 정재훈*, 문정오*, 양종현**, 손세모**, 김강언*, 정수태*
(Jong-Rae Cho*, Jae-Hoon Jeong*, Jeong-Oh Moon*, Jong-Hyun Yang**,
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-dimethy-3,5-di-t-butylstilbenequinone(MBSQ), 3,5,3,5-tetra-t-butyl stilbenequinone(TBSQ) and 3,5,3,5-tetra-methyl stilbenequinone(TMSQ) was measured by the time-of-flight technique. The electric field and temperature dependences of the electron drift mobility were discussed with Poole-Frenkel, Arrhenius formulations and non-Arrhenius type of temperature dependence. It was assumed that the hopping sites were Gaussian distribution. Mobility and activation energy of MBSQ were increased with increasing dopant. However, mobilities and activation energy of TBSQ and TMSQ were increased and decreased, respectively.

Key Words : electron mobility, stilbenequinone, doped polymer, Poole-Frenkel effect.

1. 서론

정공 혹은 전자 수송은 각각 인접한 도너 혹은 억셉터 분자 사이에 전하 전달로 일어난다. 이것은 중립 분자와 대전 유도체 사이의 한 개의 전자 산화-감소 과정으로 기술될 수 있다.⁽¹⁾ 이 과정이 호핑(hopping)에 의해 일어난다는 것은 일반적으로 인정되었다. 이동도는 일반적으로 $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이다. 그래서 호핑 이론은 밴드 수송보다는 전하의 수송을 설명하기에 충분히 적합하다. 무질서한 유기 분자 고체에 근거한 또 다른 전하 수송 모델은 Baassler와 그의 공동 연구자들⁽²⁾에 의해 제안되었다. 이 모델은 확산에 대해 non-Arrhenius-type 온도 의존성으로 특성화되는 수송 밴드를 분열시키는 무질서를 나타낸다. 이와 같이 캐리어 수송은 호

핑 위치의 분포 밖의 트랩에 의해 이루어진다. 비행 시간을 측정(TOF)하는 기법은 전계, 온도, 불순물 농도와 불순물 분자의 의존성에 대하여 전하-캐리어 이동도를 측정하기 위해 사용되었다. 광 전도성 필름에서 전하 캐리어의 비행 시간을 측정하기 위한 순간적인 광 전류는 Scher와 Montroll⁽³⁾에 의해 제안되는 대수 함수적인 전류에 대한 시간의 이론에 의하여 분석되었다.

실험에서는 TOF 기법을 사용하여 stilbenequinone(SQ) 유도체의 전자 드리프트 이동도를 측정하였으며, non-Arrhenius-type 온도 의존성에 대하여 조사하였다. 그리고 호핑 위치는 Gaussian 분포로 가정된다.

2. 시료의 제작 및 측정

2.1 박막의 형성 및 측정

이동도를 측정하기 위해 3,5-dimethy-3',5'-di-t-butylstilbenequinone(MBSQ), 3,5,3',5'-tetra-t-butylstilbenequinone(TBSQ) 그리고 3,5,3',5'-tetra-methylstilbenequinone(TMSQ)의 유도체를 사용하였

* : 부경대학교 공과대학교 전자공학과
(부산광역시 남구 대연 3동 599-1,
TEL : 051-620-6451
E-mail : chohan@hanmir.com)

** : 부경대학교 화상정보공학부 인쇄정보공학과

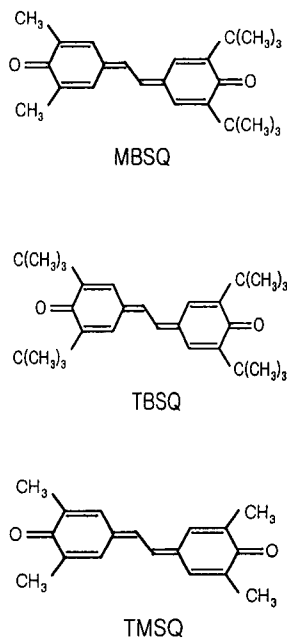


Fig. 1. Molecular structure of stilbenquinone derivative.

다. 이 유도체의 구조는 그림 1의 에 나타나있다.

시료는 spin coater를 사용하여 제작⁽⁴⁾하였으며 제작된 시료는 진공 건조기에서 24시간 이상 건조시켰다. 이것은 용매로 사용한 THF를 완전히 증발시키고 박막의 상태를 양호하게 하기 위해서이다. 전극 용으로는 Al을 사용하였다.

2.2 Time-of-flight(TOF) 기법

MBSQ의 전자 드리프트 이동도를 측정하기 위하여 TOF 기법을 사용하였으며 장치도는 그림 2에 나타나있다. 337nm의 펄스를 가지는 N₂ 레이저를 300ms의 간격으로 ITO glass를 통하여 CGM층에 가하였다. 펄스는 전달 시간의 손실을 없애기 위한 저항-콘덴서(RC) 회로를 사용하여 RC 시정수 값을 변화시키면서 검출되었다. 전압은 샘플에 펄스를 인가하기 전에 적용되었다. 순간적인 전류는 Digital Storage Oscilloscopes(DSO)로 검출되었다. 이렇게 검출된 펄스의 교차점을 이용하여 t_T 를 산출하였으며 다음 방정식으로 이동도를 산출하였다.

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

여기서 L 은 박막의 두께, μ 는 이동도 이고 V 는 가해진 전압이다.

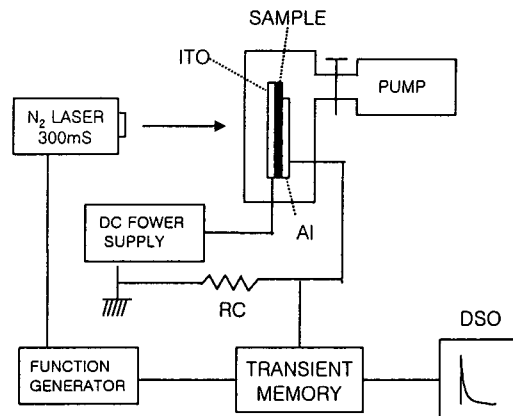


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for the carrier drift mobility.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자 드리프트 이동도의 전계와 온도 의존성

그림 3은 SQ 유도체의 전자 드리프트 이동도의 전계 의존성을 나타낸다. 전계의 증가에 따라 전자의 이동도는 선형적으로 증가함을 보였다. 전계에 의한 이동도는 $\mu = \mu_0 \exp(\beta \cdot E^{1/2})$ 에 의해 설명되어진다. 여기서 β 는 온도 증가에 따라 감소하는 상수로 나타난다. 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 Effect로 설명되어진다. Poole-Frenkel 모델은 전계에 직면하여 Coulomb 장벽이 낮아짐을 의미한다.

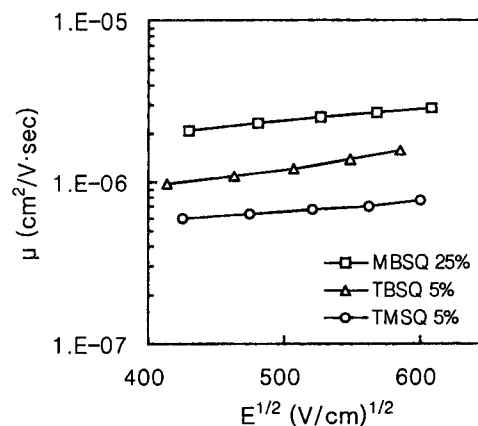


Fig. 3. The logarithm of the mobility vs $E^{1/2}$ at various temperature.

전자 드리프트 이동도는 Poole-Frenkel 와 Arrhenius 공식에 의해 전계와 온도에 따르는 함수로 다음과 같은 방정식으로 표현된다.⁽⁵⁾

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

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

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

여기서 μ_0 는 임계 온도 (T_0)에서의 이동도 이고 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 4는 $E^{1/2}$ 에 대한 활성화 에너지를 나타내었다. 0 (V/cm)전계에서의 활성화 에너지 E_0 는 0.815 eV (MBSQ 25%), 0.98(TBSQ 5%) 그리고 1.12 (TMSQ 5%)로 각각 나타났다. MBSQ, TBSQ 그리고 TMSQ의 다른 농도의 시료에 대한 전송 파라미터는 표 1과 2에 나타나있다. MBSQ는 도핑 농도가 증가할수록 이동도가 증가하였으며 활성화 에너지 E_0 또한 증가하였다. TBSQ 와 TMSQ는 대칭형의 유도체인기 때문에 용해도가 떨어져 TBSQ는 13%, TMSQ는 5%를 초과하여 고농도로 도핑 했을 때 코팅한 막의 상태가 좋지 않아 이동도 특성을 측

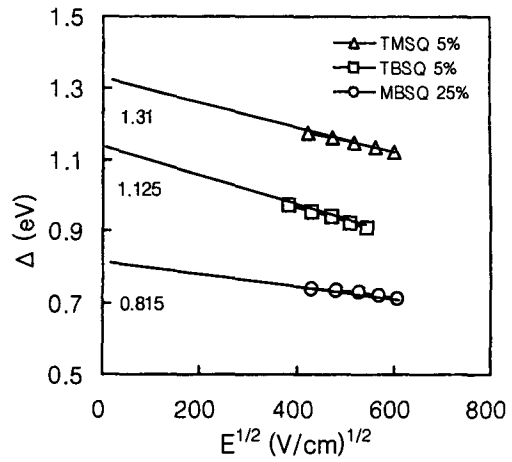


Fig. 4. Activation energy of the mobility vs the square root of applied field.

정 할 수 없었다. TBSQ와 TMSQ는 도핑 농도가 감소할수록 이동도가 증가하였으며 활성화 에너지 E_0 는 감소하였다.

트랩에서 벗어난 분자 시스템의 호핑 위치에서의 Gaussian 분포의 컴퓨터 시뮬레이션은 호핑 에너지가 Gaussian 분포에 종속하는 것을 가리켰다. 여기서 평균 활성화 에너지는 0 이다. 무질서(disorder) 모델에서 $\log \mu$ 에 대한 T^{-2} 의 기울기는 전계가 증가함에 따라 선형적으로 감소한다. 다음의 표현으로부터 전계가 0 일 때의 결과를 기술한다.

Table 1. Electron transport parameters of PC-Z doped with different concentrations MBSQ.

MBSQ (wt %)	μ_0 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	T_0 (K)	E_0 (eV)	β ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{1/2} / \text{V}^{1/2}$)	T_{eff} (K)
25	4.80×10^{-6}	417	0.815	1.73×10^{-4}	6.43×10^2
40	3.43×10^{-5}	389	1.13	6.90×10^{-4}	7.24×10^2
50	5.00×10^{-5}	384	1.21	6.99×10^{-4}	7.14×10^2
60	1.15×10^{-4}	370	1.44	1.31×10^{-3}	8.00×10^2

Table 2. Electron transport parameters of PC-Z doped with different concentrations TBSQ and TMSQ.

		μ_0 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	T_0 (K)	E_0 (eV)	β ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{1/2} / \text{V}^{1/2}$)	T_{eff} (K)
TBSQ (wt %)	13	5.4×10^{-7}	461	1.92	5.64×10^{-4}	1.19×10^3
	8	2.5×10^{-6}	376	1.125	3.67×10^{-4}	7.73×10^2
	5	2.8×10^{-6}	377	1.13	4.52×10^{-4}	7.69×10^2
TMSQ (wt %)	5	1.1×10^{-6}	349	1.31	3.11×10^{-4}	9.16×10^2
	3	1.65×10^{-6}	367	1.21	4.22×10^{-4}	8.11×10^2

$$\mu(E=0) = \mu_0 \cdot \exp[-(2\sigma/3kT_0)^2] \quad \text{-----(5)}$$

여기서 σ 는 호핑 위치 에너지 변화량이다. 무질서한 형식에서 σ 는 $\sigma = (3kT_0/2)$ 으로서 T_0 의 0 전계 값에 관계한다.

그림 5는 MBSQ(wt 25%)의 이동도의 온도(T^2)의 의존성을 나타내고있다. 이것은 식 (5)에 의한 non-Arrhenius-type 온도 의존성을 의미한다. 여기서 $\mu_0 = 3.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\sigma = 0.053 \text{ eV}$ 를 나타내었다. 이 같은 방법으로 다른 농도의 MBSQ, TBSQ 그리고 TMSQ의 μ_0 와 σ 를 요약하여 표 3에 나타내었다. TBSQ(5%)는 $\mu_0 = 2.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\sigma = 0.057 \text{ eV}$ 가졌으며 TMSQ(5%)는 $\mu_0 = 1.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\sigma = 0.054 \text{ eV}$ 를 나타내었다.

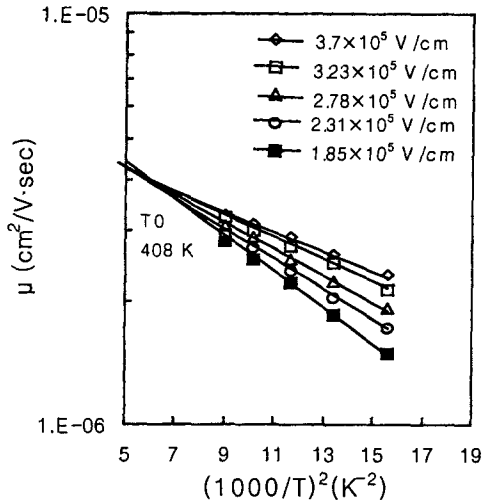


Fig. 5. Log μ vs T^2 dependence of MBSQ film at different electric field.

4. 결론

TOF 장치를 이용하여 MBSQ와 TNSQ 그리고 TMSQ의 이동도 특성을 조사하였다. Poole-Frenkel과 Arrhenius 공식으로 전자 이동도의 전계 및 온도 의존성을 조사하였다.

MBSQ는 도핑 농도가 증가할수록 이동도가 증가하였고 활성화 에너지 또한 증가함을 보였다. TBSQ와 TMSQ는 도핑농도의 감소에 따라 이동도가 증가하였으며, 활성화 에너지는 감소하였다.

MBSQ(25%)의 $\sigma = 0.053 \text{ eV}$, TBSQ(5%)는 0.057 eV 그리고 TMSQ(5%)는 0.054 eV 를 나타내었다.

Table 3. Electron transport properties of PC-Z doped SQ derivatives.

Dopant		σ (eV)	μ_0 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
MBSQ (wt %)	25	0.053	3.95×10^{-6}
	40	0.055	3.45×10^{-6}
	50	0.055	4.91×10^{-6}
	60	0.054	1.21×10^{-4}
TBSQ (wt %)	13	0.060	4.22×10^{-7}
	8	0.057	2.95×10^{-6}
	5	0.057	2.91×10^{-6}
TMSQ (wt %)	5	0.055	1.40×10^{-6}
	3	0.054	1.71×10^{-6}

참고 문헌

- [1] G. Pfister "Hopping transport in a molecularly doped organic polymer" Phys. Rev. B 16, pp.3676-3687, (1977)
- [2] H. Bassler and G. Schonherr Hopping transport in prototypical organic glasses Phys. Rev. B 26, pp.3105-3113 (1982)[2]
- [3] H. scher and F. W. Montroll "Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids" Phys. Rev. B 12 (6), pp.2455-2477 (1975)
- [4] 조종래, 정재훈, 손세모, 김강언, 정수태 "Stilbenquinone이 도핑된 고분자 박막의 전자 이동도" 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집 vol. 2, no. 2 pp. 870-873 (2001)
- [5] J. X. Mack, L. B. Schein, and A. Peled "Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions" Phys. Rev. B 39 (11), pp.7500-7508, (1989)