

고분자 발광다이오드에서 공액고분자 전해질 전자수송층에 의해 변화되는 전자주입 메카니즘

엄성수 · 박주현[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2012년 1월 18일 접수, 2012년 3월 6일 수정, 2012년 3월 6일 채택)

Electron Injection Mechanisms Varied by Conjugated Polyelectrolyte Electron Transporting Layers in Polymer Light-Emitting Diodes

Seung-Soo Um and Juhyun Park[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heukseok-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received January 18, 2012; Revised March 6, 2012; Accepted March 6, 2012)

초록: 공액고분자 전해질 전자수송층을 이용하는 고분자 발광소자의 정전용량을 측정하는 것은 전류밀도-전압-발광 특성을 측정하는 방법과 더불어 전자수송층으로서 공액고분자 전해질의 기능을 이해하기 위한 소자물리 연구에서 중요한 정보를 제공해준다. 본 연구에서는 고분자 전해질의 반대 이온의 종류에 따라 저주파수 영역에서 정전용량의 거동이 변화하는 것으로부터 전하 주입의 메카니즘에서 차이점이 있음을 분석하였다. 정전용량 모델을 이용한 분석은 전자주입 메카니즘이 음극/전자수송층/발광층 사이의 계면에서 발생하는 쌍극자 배열 또는 전하수송체의 축적에 의한 것임을 나타내었다.

Abstract: Capacitance measurements of the polymer light-emitting diodes (PLEDs) with conjugated polyelectrolyte (CPE) electron transporting layers (ETLs) provide important information of device physics for understanding the function of CPEs as ETLs, together with current density-voltage-luminescence measurements. We investigated the counterion-dependent capacitance behaviors that present a highly negative or positive capacitance at the low frequency, and suggested different carrier injection mechanisms. Capacitance model study reveals that the electron injection mechanism can be described either by the dipole alignment scheme or by electronic charge carrier accumulation at the cathode/ETL/emission layer interfaces.

Keywords: conjugated polyelectrolyte, polymer light-emitting diode, electron injection, device capacitance.

서 론

전도성 고분자와 전극사이의 계면에서의 물리화학적 성질은 반도체소자물리에 중요한 영향을 미치고 있다. 고분자 발광다이오드에서 균형 잡힌 전하 주입과 효율 향상을 위해서는 계면에서 전하 주입을 위한 에너지 장벽이 최소화될 필요성이 있다.¹ 특히 음극의 페르미 준위와 발광고분자의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital) 준위 사이의 에너지 준위 차이는 전자가 소자 내부로 주입되는데 심각한 장벽이 된다.^{2,7}

전도성 고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte)은 고분자 발광다이오드에 전자수송층으로 적용되었을 때 분자 구조

내에 위치하는 극성 또는 이온성 기능기들의 작용에 의해서 소자의 효율향상에 직접적으로 기여하는 것이 밝혀져 왔다.⁸ 이러한 결과는 전자수송층(electron transporting layers, ETL) 내부에 위치하는 이온 그룹들이 전압을 가했을 때 배향되어 전자의 주입을 용이하게 하는 것으로 이해되어 왔다.⁹ 그러나 정확한 전자 주입의 메카니즘을 설명하는데 있어서 여전히 불확실한 점들이 존재한다.

발광고분자와 전극사이의 계면에 존재하는 전도성 고분자 전해질로 구성된 전자수송층의 효과에 기인한 소자의 정전용량(capacitance) 변화는 전자주입 메카니즘에 대한 이해도를 증대시키는 중요한 수단이다.¹⁰ 특히 저주파수 영역에서 정전용량은 계면 효과를 주로 반영하고 있고 계면에 이온이 존재할 때 전하수송체가 이동하면서 영향받는 시간대가 저주파수 영역에 속하기 때문이다.¹¹ 따라서 Figure 1에서 도시된 고분

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

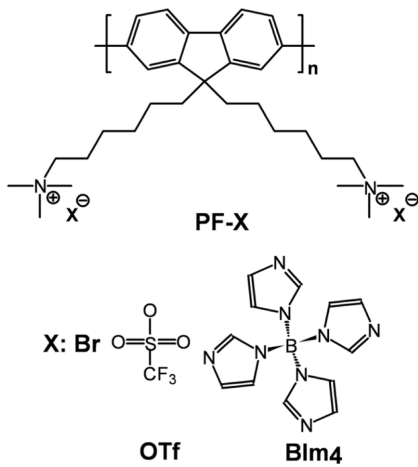


Figure 1. Chemical structures of conjugated polyelectrolytes.

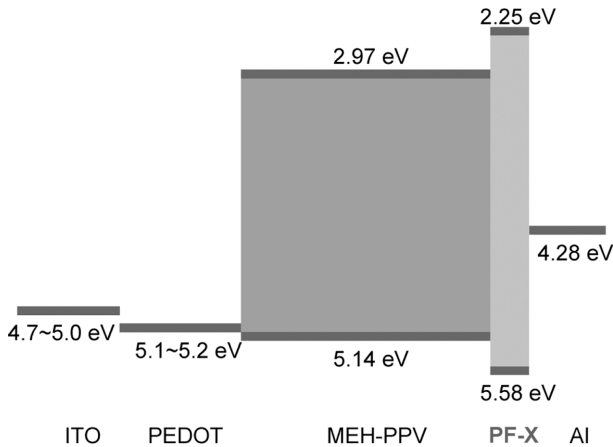


Figure 2. Energy level diagram of polymer light emitting diodes.

자 전해질을 Figure 2와 같은 소자 구조에서 전자수송층으로 사용할 경우 고분자 발광다이오드의 정전용량은 고분자 전해질의 암모늄 양이온 및 반대이온(counterion)이 전기장 하에서 재배열되는 특성에 강하게 의존할 수 있다. 본 연구에서는 고분자 발광다이오드의 정전용량이 저주파수 영역에서 음 또는 양의 값으로 변화하는 것을 모델과 실험결과를 이용해 분석함으로써 전자주입 메커니즘의 변화를 설명하고자 한다.

실 험

시약 및 재료. 공액고분자 전해질 poly([(9,9-bis-(6'-N, N, N-trimethylammonium)-hexyl)fluorene]X) (PF-X, X = trifluoromethanesulfonate(OTf) 또는 tetrakis(1-imidazolyl)borate(BIm₄⁻))은 보고된 문헌을 참조하여 합성하였다.¹² 발광고분자로서는 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입한 poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](MEH-PPV)을 사용하였고 버퍼층으로서 H. C. Starck, GmbH에서 구입한

Baytron P4083(PEDOT:PSS)를 사용하였다. 그 외의 시약은 Sigma-Aldrich(USA)에서 reagent grade를 구입하여 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

소자 제작. ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리기판을 일차적으로 묽은 세제 용액에 함침 후 면봉(cotton swab)을 이용하여 세정(scrubbing)하였고, 묽은 세제 용액, 메탄올, 아세톤, 이소프로필알콜 용액에 연속적으로 담지하고 초음파(ultrasonic)를 각각 15분씩 가하여 세척하였다. 용매와 초음파를 이용한 세척 직후 ITO 기판을 용매로부터 꺼내어 기판의 표면에 평행하게 강한 질소 blowing을 가하여 건조하였고, 마지막으로 120 °C의 대류오븐에서 두 시간 이상 건조하였다. ITO 기판은 소자 제작 직전에 UV-ozone(Minuta Technology)에 한 시간 동안 노출시켜 표면의 이물질 제거하는 동시에 PEDOT:PSS 층의 코팅이 용이하도록 표면을 친수성으로 만든 후 사용하였다. 이 기판 위에 PEDOT:PSS(Baytron P VP 4083) 용액을 0.45 μm 기공을 가지는 필터를 이용하여(Whatman PVDF Syringe Filters) 필터하면서 부가하였고 2500 rpm에서 60초 동안 스핀코팅하였으며 180 °C의 hot plate 위에서 10분 동안 건조하였다. MEH-PPV 층은 1wt%의 농도로 톨루엔에 용해(상온, 글로브 박스 내에서 24시간 stirring)시킨 용액을 필터를 통과시키며 PEDOT:PSS가 코팅된 기판에 부가한 후 스핀코팅(2500 rpm, 60초)하여 적층하였고 글로브 박스 내에서 30분간 상온 건조하였다. 이 기판 위에 PF-X(1 wt% 메탄올 용액)을 필터를 통과시키며 부가한 후 스핀 코팅(2500 rpm, 60초)하였고 10⁻⁴ torr 이하의 진공에서 12시간 이상 상온 건조하였다. MEH-PPV와 PF-X층의 스핀코팅은 글로브박스 내에서 진행하였다. 마지막으로 100 nm 두께의 알루미늄 전극이 진공증착법을 이용하여 1 Å/sec의 속도로 증착되었다. PEDOT:PSS, MEH-PPV, PF-X 박막의 두께는 각 용액을 ITO 기판에 스핀코팅하고 면도날을 이용하여 코팅된 표면에 스크래치를 도입한 후 스캔한 AFM 이미지의 단면을 분석하여 측정하였다. PEDOT:PSS, MEH-PPV, PF-X층의 두께는 각각 50, 80, 10 nm이었다.

분석. J(current density)-V(voltage)-L(luminescence) 측정은 Keithley 2602 sourcemeter와 HP 3478A multimeter를 이용하여 질소분위기 하에서 0.5 V/sec의 속도로 실행하였다. 소자의 정전용량을 측정하기 위해서 Solatron Analytical 1260 임피던스(impedance) 분석기를 이용하였고 1 MHz~1 Hz의 주파수 범위에서 100 mV의 교류전압을 가하면서 측정하였다. 전기장 인가 하에서 이온의 이동을 위한 시간을 부여하기 위해서 모든 측정은 3 V의 직류 전압을 1분간 적용한 후 실행하였다.

결과 및 토론

고분자 발광다이오드 소자에서 전자와 정공(hole)의 주입과

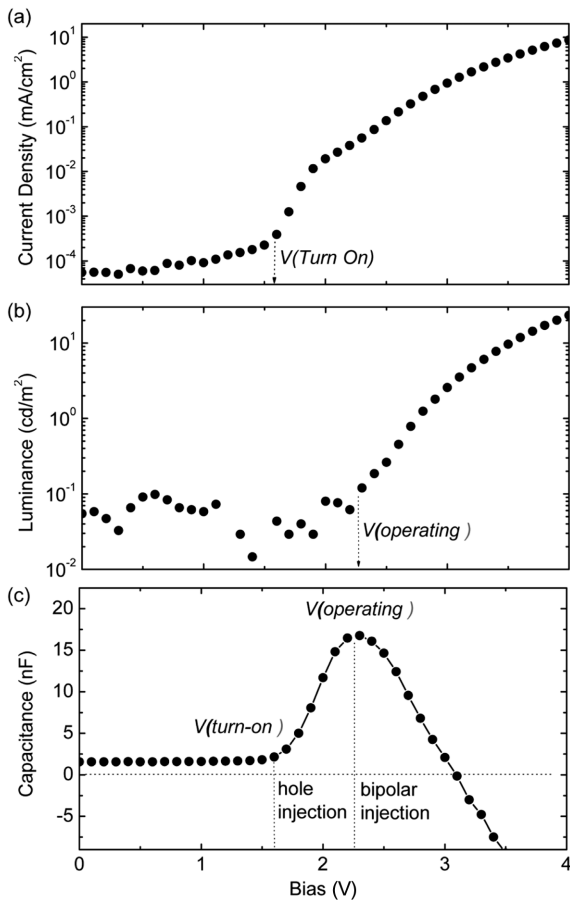


Figure 3. PLED device characteristics with **PF-OTf** ETL which rely on applied forward bias: (a) current density vs voltage; (b) luminance vs voltage; (c) capacitance vs voltage at a fixed frequency of 50 Hz.

이들의 재결합 거동은 J-V-L 측정과 고정된 주파수에서 전압에 따른 소자의 정전용량의 변화를 측정하여 나타낼 수 있다(Figures 3, 4). Figure 3(a)는 **PF-OTf** ETL을 적용한 소자의 전압 인가에 따른 전류의 변화를 나타내는데 1.7 V에서 급격한 전류의 증가를 보여준다. 이는 Figure 2의 에너지밴드 다이어그램에서 보여지는 바와 같이 정공의 진입장벽이 낮으므로 정공이 먼저 ITO 전극으로부터 소자 내부로 주입되기 때문이고 $V(\text{turn on})$ 로 표기된다. 한편, 전압 인가에 따른 발광특성을 조사하면 Figure 3(b)에서 보여지는 바와 같이 2.3 V에서 발광현상이 급격히 증가함을 알 수 있다. 발광현상은 전자가 알루미늄 전극으로부터 소자 내부로 주입되어 ITO 전극으로부터 주입된 정공과 재결합(recombination)하고 안정화되는 과정에서 발생하므로 2.3 V는 전자가 소자 내부로 진입하기 위한 에너지 장벽을 극복하기 위해 필요한 전압임을 알 수 있고 이는 발광소자가 구동하기 위한 $V(\text{operating})$ 가 된다. 이와 같은 전자와 정공의 주입과 재결합 거동은 50 Hz로 고정된 주파수에서 측정된 전압의 인가에 따른 정전용량

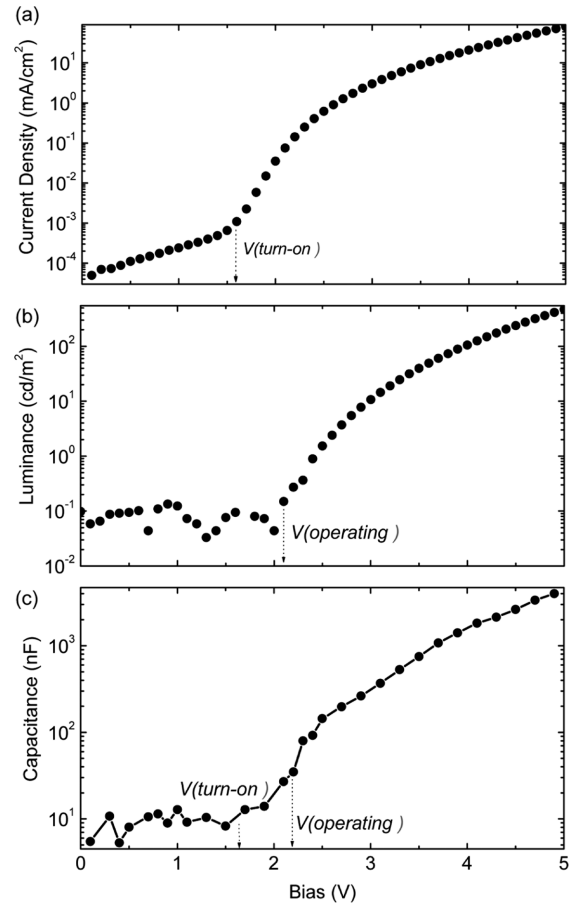


Figure 4. PLED device characteristics with **PF-BIm₄** ETL which rely on applied forward bias: (a) current density vs voltage; (b) luminance vs voltage; (c) capacitance vs voltage at fixed frequencies of 1 and 50 Hz.

의 변화를 통해서 명확히 설명된다. Figure 3(c)에서 보여지는 1.7 V 이상에서의 소자 정전용량의 증가는 $V(\text{turn on})$ 에서 소자에 주입된 정공이 소자 내부에서 축적되고 있음을 나타낸다. 그리고 $V(\text{operating})$ 에서 전자와 정공이 재결합하여 안정화됨으로써 빛을 방출하고 전하 수송체의 양이 감소하므로 결과적으로 소자의 정전용량은 감소하게 되며 고전압 하에서는 음의 정전용량(negative capacitance)까지 보이게 된다.^{13,14}

일반적으로 **PF-OTf** ETL을 적용한 소자에서 보여지는 에너지의 방출과 음의 정전용량 값은 알루미늄 전극과 고분자 발광체 사이에 위치하는 고분자 전해질 층에서의 양이온과 **OTf** 음이온이 전기장 하에서 재배향되어 전극으로부터 전자의 주입을 효과적으로 인도하기 때문인 것으로 알려져 있다. 양이온과 음이온의 배향은 쌍극자가 배향되는 것과 같고(dipole alignment) 이는 전극과 고분자발광체 사이에 존재하는 전자구름의 배치를 변화시켜서 에너지 장벽을 낮추고 전자의 주입을 용이하게 한다.

PF-BIm₄ ETL을 적용한 고분자 발광다이오드에서 J-V-L 거동은 **PF-OTf** ETL을 적용한 소자와 유사하지만 전압 인가에 따른 정전용량의 변화는 현저하게 상이하다. Figure 4(a)와 (b)에서 보여지는 바와 같이 **PF-BIm₄** ETL을 적용한 고분자 발광다이오드에서 V(turn on)은 1.6 V로서 정공의 주입이 시작되는 것을 나타내고 V(operating)은 2.1 V이다. 그러나 **PF-OTf** ETL을 이용한 소자의 결과와는 달리 소자의 정전용량은 전자와 정공이 재결합하여 에너지를 방출하는 시점부터 급격히 증가하기 시작한다(Figure 4(c)). 이러한 **PF-BIm₄** ETL을 적용한 고분자 발광다이오드에서 보여지는 발광현상에 수반되는 정전용량의 급격한 증가는 전술한 일반적인 쌍극자 배향 메카니즘으로는 설명될 수 없는 현상이다.

전압의 인가, 전자와 정공의 재결합 및 에너지 방출 현상에 수반되는 소자 정전용량의 급격한 감소 및 증가를 상세히 분석하기 위하여 주파수의 변화에 따른 정전용량을 측정하였고 공간전하 제한전류(space charge limited current, SCLC)모델을 이용하여 분석하였다.¹⁵ SCLC 모델에서 admittance ($Y_{sc}(\omega)$)는 각주파수(angular frequency), 전하의 통과 시간(transit time, τ_t), 정상상태 전하 이동도(mobility, μ)의 함수로 정의된다(Eq. (1)). 그리고 소자의 정전용량($C(\omega)$)은 공간전하의 기여에 의한 정전용량(admittance를 각주파수로 나눈 함수의 허수부)에 소자 내에 전하의 축적 또는 방출을 대표하는 항을 부가하여 정의한다. 이를 제로 전기장 하에서의 정전용량(geometric capacitance, C_g)과의 비($C(\omega)/C_g$, eq. (2))로서 간편하게 나타낼 수 있다. Eq. (2)에서 A_d 와 A_c 는 전하의 축적 또는 방출의 크기를 각각 나타내는 무차원수이고 τ_d 와 τ_c 는 전하의 축적 또는 방출에 영향을 미치는 인자에 의한 특성시간(characteristic time)이다.

$$Y_{SC}(\omega) = \frac{C_g}{\tau_t} \left\{ \frac{(\omega\tau_t)^3}{2i\mu \left[1 - \exp\left(\frac{-i\omega\tau_t}{\mu}\right) \right] + 2\mu\omega\tau_t - i(\omega\tau_t)^2} \right\} \quad (1)$$

$$\frac{C(\omega)}{C_g} = \frac{1}{C_g} \text{Im} \left[\frac{Y_{sc}(\omega)}{\omega} \right] + \frac{A_d}{1 + \omega^2 \tau_d^2} - \frac{A_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2)$$

인가되는 전압의 세기를 변화시키면서 **PF-OTf** ETL을 적용한 소자에 대해 주파수에 따른 정전용량을 측정해본 결과 V(operating) 이하의 전압인 2.1 V에서는 전 주파수 영역에서 양의 정전용량 값을 나타내었다. 이는 정공이 주입되어 소자 내부에 정공의 양이 증가하는 현상과 일치한다. 한편, V(operating) 이상의 전압인 2.5, 3.1, 그리고 3.7 V의 전압 하에서는 10³ Hz 이하의 주파수 영역에서 급격하게 정전용량이 감소하는 현상을 보였다(Figure 5). 저주파수 영역에서 나타나는 음의 정전용량 값은 소자를 통과하고 있는 전자 또는

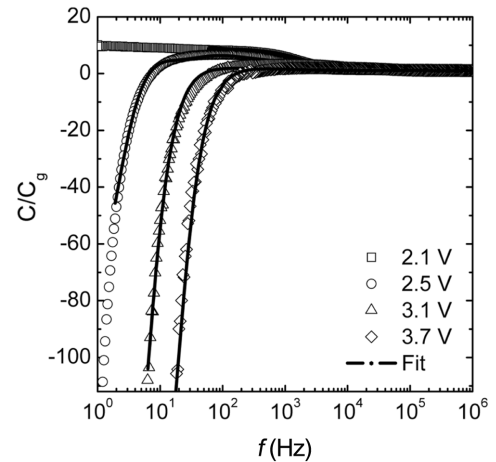


Figure 5. Capacitance-frequency curves of the PLED device with **PF-OTf** ETL at various fixed DC bias. The orange solid lines are model fits and the capacitance was normalized to the geometric capacitance (C_g) of the device for a convenient calculation.

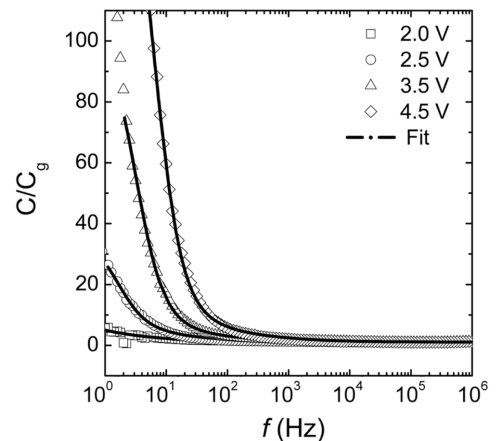


Figure 6. Capacitance-frequency curves of the PLED device capacitance characteristics with **PF-BIm₄** ETL which rely on applied forward bias.

정공이 1 ms 이상의 긴 시간 동안 영향을 받고 있는 것을 나타낸다. 이러한 긴 시간대는 통상적인 전자나 정공이 소자 내부를 이동하는 통과시간보다는 현저히 긴 시간대이다. 따라서 고분자 전해질 전자수송층 내에서 이온이 이동하여 재배열되어 영향을 미치는 계면에서의 효과를 반영하고 있는 것으로 볼 수 있다. 즉, 저주파수 영역에서 정전용량에서의 급격한 감소는 계면에서의 이온들의 재배향에 기인하여 쌍극자 배열 메카니즘에 의해 전자 주입을 용이하게 나타내는 지표라고 할 수 있다.

PF-BIm₄ ETL을 적용한 고분자 발광다이오드에서는 상기 경우와는 정반대의 경향이 나타난다(Figure 6). 소자의 V(turn on) 이상이고 V(operating) 이하의 전압인 2.0 V에서 정전용량

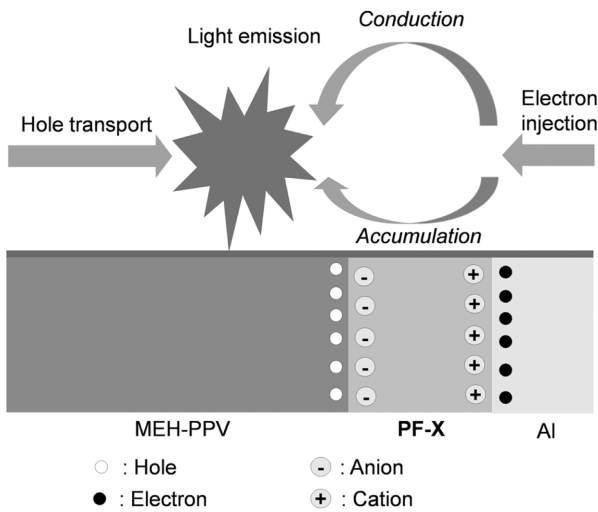


Figure 7. Schematic illustration of electron injection mechanisms in polymer light-emitting diodes.

의 변화를 측정된 결과는 소자내부에 정공이 주입되어 축적되는 현상을 반영하면서 **PF-OTf** ETL을 적용한 소자와 동일한 경향을 보인다. 그러나 $V(\text{operating})$ 이상의 전압인 2.5, 3.5, 그리고 4.5 V의 전압 하에서는 10^3 Hz 이하의 저주파수 영역에서 급격하게 정전용량이 증가하는 현상을 보였다. 또한 모델을 이용한 fitting 결과는 전하의 통과시간을 나타내는 특성시간(τ_0)이 20 ms(4.5 V)에서 200 ms(2.0 V)의 현저하게 긴 시간대임을 나타내었다. 이러한 저주파수 영역에서의 변화는 또한 계면에서 이온들이 재배열되어 나타내는 현상임을 보여주고 있으나 쌍극자 배열 매커니즘과는 다른 설명을 요구한다.

저주파수 영역에서의 정전용량의 급격한 증가는 발광전기화학셀(light-emitting electrochemical cells, LECs)에서 나타나는 현상과 동일한 것으로 유사한 메커니즘에 의해서 설명될 수 있다.^{16,17} 고분자 발광다이오드에 전압을 인가했을 때, 공액고분자 전해질 전자수송층 내부에 존재하는 양이온은 알루미늄과의 계면으로 그리고 음이온은 고분자발광층과의 계면으로 이동하여 재배향될 수 있다(Figure 7). 이와 같은 이온의 움직임은 이미 문헌에서 보고된 바 있다.¹⁸ 전기장 인가 하에서 Figure 7에 도시된 바와 같은 계면 구조가 형성되었을 때 이온의 배열 상태에 따라서 두 가지의 전자주입 메커니즘을 예상할 수 있다. 공액고분자 전해질 수송층의 양쪽 계면에서 이온이 전압 인가 하에서 이동하여 집적된 밀도가 크면 이온의 장벽은 전자와 정공이 통과하는 것을 막게 되어 전기적 이중층(electric double layer)을 형성할 수 있다. 이 상태에서 전자와 정공은 계면에 축적되고 정전용량 측정에서 급격한 증가로 나타나게 되고 강한 전기장(electric field)이 형성된다. 이 경우 전자의 주입은 얇아진 전기장을 직접적으로 터널링(tunneling)함으로써 효과적으로 이루어진다. 이와

비교하여 계면에서 이온의 직접도가 전자와 정공의 이동을 억제하기에 불충분하면 이온들은 전자의 이동을 효과적으로 유도하기 위해 배향된 쌍극자의 역할을 하여 전도(conduction) 메커니즘에 의해서 전자주입 효율을 증대시킬 수 있다. 계면에서 이온들의 종류에 의존하는 집적도의 차이는 본 연구진에 의해 NEXAFS(near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy)와 광전류 측정을 이용하여 분석된 바 있고,^{19,20} 이러한 차이가 전압 인가 하에서 서로 다른 전자주입 메커니즘을 초래하는 것으로 판단된다.

결론

공액고분자 전해질을 전자수송층으로 이용하는 고분자 발광다이오드에 대한 정전용량의 측정과 분석은 소자 내부로 전자가 주입되는 메커니즘을 설명하기 위한 중요한 증거들을 제시하였다. 사용되는 반대 이온들의 종류가 변화되면 전기장 인가 하에서 재배열되는 이온들에 의해 형성된 계면 구조가 정전용량의 급격한 증가 또는 감소를 초래할 수 있음이 확인되었다. 이러한 계면 구조의 차이는 전자주입 메커니즘을 변화시킬 수 있고 전자주입은 쌍극자 배열 또는 LEC와 유사한 메커니즘에 의한 발생할 수 있는 것으로 분석되었다.

감사의 글: 이 논문은 2009년도 중앙대학교 연구장학기금의 지원을 받아 연구하였습니다.

참고 문헌

1. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1665 (1994).
2. S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, J. Baur, M. F. Rubner, and D. Boils, *Macromolecules*, **31**, 964 (1998).
3. K. N. Park, H. S. Kang, N. Senthlikumar, D. W. Park, and Y. Choe, *Polymer(Korea)*, **33**, 407 (2009).
4. C. H. Lee, S. W. Kim, and S. Y. Oh, *Polymer(Korea)*, **26**, 543 (2002).
5. S. Y. Oh, H. M. Kim, C. H. Lee, J. W. Choi, H. W. Rhee, and H. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 90 (2000).
6. L. S. Park, K. S. Shin, S. J. Kim, and D. S. Shin, *Polymer(Korea)*, **21**, 590 (1997).
7. J. Park, Y. Kwon, and T.-W. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1366 (2007).
8. F. Huang, L. T. Hou, H. B. Wu, X. H. Wang, H. L. Shen, W. Cao, W. Yang, and Y. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9845 (2004).
9. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.*, **11**, 605 (1999).
10. I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3030 (1995).
11. G. Yu, Y. Cao, C. Zhang, Y. Li, J. Gao, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 111 (1998).

12. R. Yang, H. Wu, Y. Cao, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14422 (2006).
13. M. Ershov, H. C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, and A. K. Jonscher, *IEEE T. Electron Dev.*, **45**, 2196 (1998).
14. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Á. Pitarch, and H. J. Bolink, *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 184 (2006).
15. E. Ehrenfreund, C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 012112 (2007).
16. Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, and A. J. Heeger, *Science*, **269**, 1086 (1995).
17. D. L. Smith, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2869 (1997).
18. C. Hoven, R. Yang, A. Garcia, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10976 (2007).
19. J. Park, R. Yang, C. V. Hoven, A. Garcia, D. A. Fischer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and D. M. DeLongchamp, *Adv. Mater.*, **20**, 2491 (2008).
20. J. Park, C. V. Hoven, R. Yang, N. Cho, H. Wu, T.-Q. Nguyen, and G. C. Bazan, *J. Mater. Chem.*, **19**, 211 (2009).