

導電高分子在奈米電極間電荷傳導特性之研究

谷祖賢 許如宏 林鶴南

清華大學材料科學工程系

(NSC 92-2120-E-007-005)

我們結合原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 的機械微影能力, 和一般光學微影技術, 製作出具有奈米級間距的水平電極結構。藉由 AFM 以及掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy), 定出電極之間距(L)、寬度(W)、高度(H)分別為 200 nm、13 μm 和 25 nm。並利用此電極量測不同濃度的 MEH-PPV [poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexoxy)-*p*-phenylene vinylene)]導電高分子的電荷載子傳輸特性, 由於僅採用金當作電極材料, 所以我們的研究可以視為是以電洞傳輸為主的電洞單一載子元件。我們將實驗結果以空間電荷限制電流 (space charge limited current, SCLC) 理論和 Poole-Frenkel 定理來分析, 得到無電場下電洞遷移率 (μ_0) 分別為 2.14×10^{-4} 、 2.01×10^{-5} cm^2/Vs , 且電場係數 (E_0) 為 5.02×10^5 、 1.46×10^5 V/cm 。 μ_0 的實驗結果與巨觀尺度相比, 大了約兩個級數, 因而可知導電高分子的電荷傳輸特性在奈米尺度時大大地不同。

關鍵字：原子力顯微鏡 (AFM)、奈米間距電極結構、空間電荷限制電流(SCLC)、Poole-Frenkel 定理

MEH-PPV [poly(2-methoxy-5-(2-ethyl hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene)]

1、前言

由於 MEH-PPV 的光電特性, 以及具有可適用於溶液法製成的便捷性, 所以讓它成為一種廣泛被使用與研究的光電高分子。例如：高分子發光二極體 (PLED)、光學雷射和有機積體電路應用等等[1]。然而有機光電高分子的電荷載子注入, 傳輸以及有效的異性電荷再結合, 對於其電致發光特性和效率有著極大的影響。許多不同的理論模型想要藉由元件的電流-電壓 (I-V) 曲線, 定量描述且解釋上述的現象。

較常見的有：Parker 提出以 Fowler-Nordheim 穿隧理論, 來強調以電極注入載子的現象作為主導元件特性的因素[2]；然而 Blom 則認為是以電荷載子於有機層傳輸的現象, 來決定 I-V 的特性[2], 並利用空間電荷限制電流理論[3]作為分析的依據。此外, 當是以傳輸為主導因素時, 則電荷載子遷移率會較容易受溫度和電場的影響, 而呈現所謂的 Poole-Frenkel 效應[4]。

我們的實驗設計, 因為是使用金作為電極材料, 由於金本身功函數 (5.1 eV) 的因素, 所以我們使用的結構可以視為是歐姆接觸的電洞單一載子元件[5]。因

此本實驗就以研究室溫下不同濃度的 MEH-PPV 光電高分子, 微觀尺度下 I-V 曲線的特性, 及探討電洞於高分子層內部的傳輸現象。

並且更重要的一點, 在於我們有別於一般實驗量測巨觀尺度所使用的三明治結構[3,6], 而改用我們自己利用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 的機械力微影技術, 搭配簡單的光學微影, 製作出的可調變間距的水平式電極結構, 輕易地即可做出奈米級的間距。

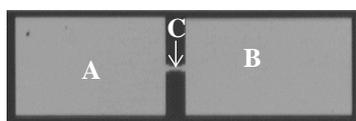
此舉不但大幅減少高分子和電極間的有效接觸面積, 約降低 6 到 7 個級數[4,6], 進而達到量測微觀、微量導電高分子性質的目的, 雖然未能達到以導電性原子力顯微鏡 (conducting atomic force microscopy, CAFM) 的奈米尺度量測[7], 但已經剔除掉一般以電子束微影來製作水平式電極結構的繁複與高成本。

2、實驗方法

2.1 電極製作

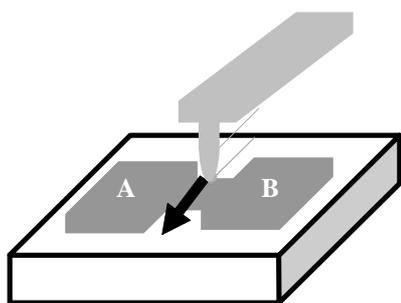
先將在玻璃基板上以光學微影開出的電極基本圖

樣，用離子濺鍍的方式 (Hitachi E-1010 型)，鍍上約 25 nm 厚的金膜，再放入丙酮溶液中，配合超音波震盪器進行 lift-off。所得圖樣如圖一所示：



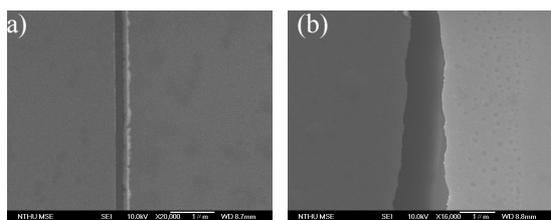
圖一：電極基本圖樣，A、B 為金膜外接量測線路處 C 為待切割處

接著使用原子力顯微鏡 (NT-MDT-Smena-B 機台)，搭配力學常數為 40 N/m，型號為 NSC15 的探針，以內部附屬的機械力微影功能，於圖樣中間的橋接處 (C 的地方)，切割出不同間距的水平電極結構，示意圖如圖二所示：



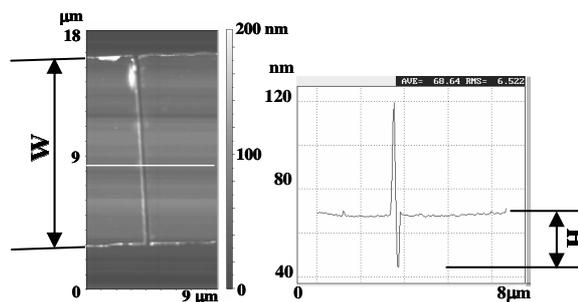
圖二：電極製作圖，箭頭所指為切割方向

但由於 AFM 探針的尖端曲率半徑約為數十 nm，所以切出小間距容易且均勻，但做出的大間距電極，則因為探針本身的形狀，和拖曳的狀況而容易產生逐漸變寬的現象。故本實驗量測上所使用的電極，間距 (L) 均為 200 nm。由電極間距的 SEM 圖可知其比較結果，如圖三所示：



圖三：電極間距的 SEM 圖，(a) 200 nm 間距 (b) 約 800 nm 間距

然而電極本身的寬度 (W)、高度 (H) 可由圖四的 AFM 表面形貌圖定出。



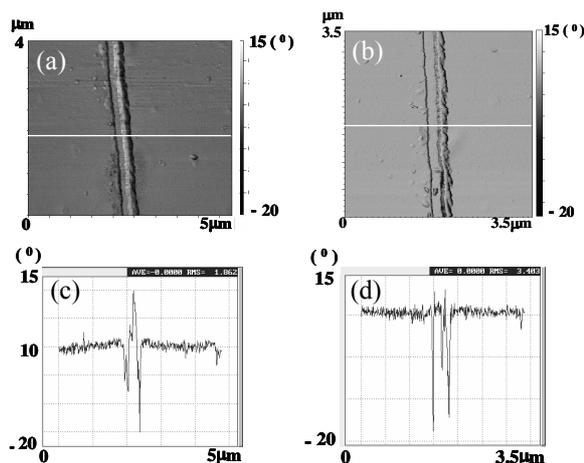
圖四：圖左為電極的 AFM 表面形貌圖可知寬度 (W) 為 13 μm 圖右為切線處截面圖可知高度 (H) 為 25 nm

2.2 MEH-PPV 溶液備製

將 MEH-PPV 粉末分別利用精密天平與定量滴管，以 3.3mg/ml 以及 1.5mg/l 的濃度比例，溶在氯仿中，配出濃度差異大的溶液，接著攪拌至完全溶解。

2.3 元件量測

將 MEH-PPV 溶液以滴注法的方式滴在備製的電極上，以 AFM 輕敲模式的相位訊號，根據材料本身具有獨特的彈性與黏滯性質，來分辨出不同的物質，因而得知所滴上的高分子溶液已形成一均勻覆蓋電極的薄膜，如圖五所示：

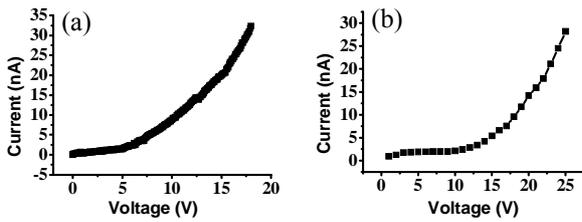


圖五：AFM 輕敲模式的相位訊號圖，(a) 滴高分子前 (b) 滴高分子後，(c) 為 (a) 切線處截面圖，金膜與裸露出的玻璃相位差約 5 度，(d) 為 (b) 切線處截面圖，均為滴上的高分子所以無相位差。

接著以 Keithley 2400 搭配 probe station 作為電壓-電流量測儀器，每次量測均由 0 V 逐漸加大電壓，並且在固定電壓條件下重複量測，以確定元件電性的重複性與再現性。

3、結果與討論

實驗所量得的電流-電壓曲線圖，分別如圖六所示：



圖六：電流-電壓曲線圖 (a) 3.3mg/ml (b) 1.5mg/l

依照濃度差異使得結果有所不同，可以看出濃度稀薄者，因為所含的 MEH-PPV 比例相對較稀少，所以需要較大的驅動電壓，並且所得到的電流值亦較小。

本實驗以無補獲中心的空間電荷限制電流 (trap free space charge limited current, TFSLC) 理論來分析所得到的實驗數據[3,4,6]

$$J = \frac{I}{W \times H} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1)$$

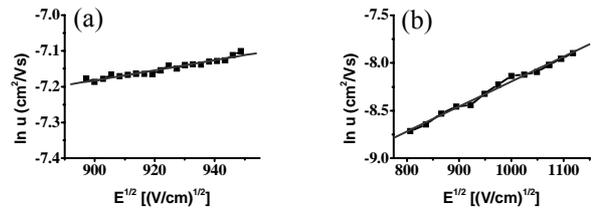
J 表示電流密度， ϵ_0 真空介電率， ϵ_r 介電常數， μ 電洞遷移率， V 外加電壓， W 、 H 、 L 電極尺寸，如同前所描述。常數分別帶入後，以 $\epsilon_r=3$ 來做計算，即可求出電洞之遷移率。

由於是以電荷載子傳輸為主導的機制，所以會出現明顯的 Poole-Frenkel 效應[4,8,9]，同時因為我們並沒有改變溫度，所以可得到一簡化的 Poole-Frenkel 關係式 [5,8]：

$$\mu = \mu_0 \exp(\sqrt{E/E_0}) \quad (2)$$

μ_0 為無電場下電洞遷移率， E 外加電場， E_0 電場係數。

用(1)、(2)式計算出 I-V 曲線所對應的電洞遷移率與電場的相依性，並利用(2)式將遷移率取自然對數對電場的平方根作圖，來探討電洞遷移率和電場間的關係，結果如圖七所示：



圖七：遷移率取自然對數對電場的平方根做圖

(a) 3.3mg/ml (b) 1.5mg/l

由圖七的截距與斜率，分別對應出(2)式所表示的 μ_0 、 E_0 ，數值整理如表一：

	μ_0 (cm ² /Vs)	E_0 (V/cm)
3.3mg/ml	2.14×10^{-4}	5.02×10^5
1.5mg/l	2.01×10^{-5}	1.46×10^5

表一：兩樣品的 μ_0 、 E_0 值

由不同濃度的 MEH-PPV 溶液所造成的結果，僅使得高濃度樣品的無電場下電洞遷移率 (μ_0) 較低濃度者高出一個級數，但兩結果相較於巨觀尺度下的數值，均大了約兩個級數[3~6,8]。不過卻接近先前奈米尺度下量測的結果[7,10]。

其原因為：當逐漸縮小高分子量測的有效體積時，同時也減少了高分子膜內部的不均勻性，使得電荷載子所需躍遷位置的能階偏差也隨之減小，有利電荷傳導，進而獲得遷移率的大幅增加[7,11]。

但就電場係數 (E_0) 而言，本實驗結果和巨觀或是奈米尺度的量測結果並無明顯的不同[3~8,10]，因此又再一次的證明： E_0 是一個受材料和溫度影響而變化的參數[9]。

4、結論

我們結合 AFM 與光學微影技術，取代了電子束微影，輕易地製作出奈米間距的水平電極結構。並應用此電極，研究微觀尺度下 MEH-PPV 光電高分子的電荷載子傳輸現象，得到符合 TFSLC 理論，以及 Poole-Frenkel 定律的結果。不但證明了電極結構的可行性，同時也探討出有機材料在微觀、微量下的導電特性。

誌謝

感謝國科會工程處材料學門經費補助(NSC 92-2120-E-007-005)以及清華大學化工所陳明志先生及陳壽安教授所提供高分子材料。

參考文獻

- [1] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science* 280, 1741 (1998)
- [2] Y. Kawabe, G. E. Jabbour, and S. E. Shaheen, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1290 (1997).
- [3] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3308 (1996).
- [4] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B* 55, 656 (1997).
- [5] L. Bozano, and S. A. Carter, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1132 (1999).
- [6] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* 82, 6326 (1997).
- [7] H.-N. Lin, H.-L. Lin, S.-S. Wang, Liang-Sheng Yu, Gung-Yeong Perng, and Show-An Chen, and S. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2572 (2002).
- [8] J. M. Lupton, and I. D. W. Samuel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 2973 (1999).
- [9] S. V. Rakhmanova, and E. M. Conwell, *Synthetic Metals* 116, 389 (2001).
- [10] J. H. Park, H. Y. Yu, and J. G. Park, *Thin Solid Films* 393, 129 (2001)
- [11] S. V. Rakhmanova, and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3822 (2000).