

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

共軛高分子中非均向性電洞遷移率之研究



**The Study of Anisotropic Mobility in Conjugated  
Polymer**

研究生：陳柏倫(Bo-Lun Chen)

指導教授：孟心飛教授(Prof. Hsin-Fei Meng)

洪勝富教授(Prof. Sheng-Fu Horng)

中華民國九十三年六月

共軛高分子中非均向性電洞遷移率之研究

The Study of Anisotropic Mobility in Conjugated Polymer

研究生：陳柏倫

Student : Bo-Lun Chen

指導教授：孟心飛

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

洪勝富

Prof. Sheng-Fu Horng

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Physics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

# 共軛高分子中非均向性電洞遷移率之研究

研究生：陳柏倫

指導教授：孟心飛

洪勝富

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘要

在本文中，我們製造並量測了有機發光二極體(所謂的三明治結構)以及電極平行於共軛高分子薄膜的二維結構(水平結構)的電洞遷移率，以比較共軛高分子在垂直方向以及水平方向的電荷傳輸機制的差異。我們發現在同一電場下水平結構的電洞遷移率可以較垂直結構大上四個數量級，另外藉由量測電洞遷移率對於溫度的關係，我們發現水平結構及垂直結構的電場係數 $\gamma$ 以及活化位能 $\Delta$ 並無相當大的差異，最主要的差異是來自於 $\mu^*$ ，即每一次載子跳躍後所能傳遞的距離，並藉由FET元件和水平元件來探討載子密度和遷移率的關係，我們發現遷移率和載子密度並無明顯的關聯性，而是和集聚體有高度的關聯性，再由旋轉塗佈的轉速和電洞遷移率的關係，我們確定了這種不均勻性的來源。

# The Study of Anisotropic Mobility in Conjugated Polymer

Student : Bo-Lun Chen

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

Prof. Sheng-Fu Horng

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

In order to compare the carrier transportation mechanism in both vertical and horizontal direction, we fabricate PLED (sandwich structure) and horizontal structure device which electrode parallel to the conjugated polymer film and measure the hole mobility. It is found that for a fixed electric field the horizontal mobility is about four orders of magnitude larger than the vertical mobility. By measuring the hole mobility at different temperature, we obtain that electric field coefficient  $\gamma$  and activation energy  $\Delta$  is not much different between horizontal and vertical direction. The only major difference is  $\mu^*$  which reflect the real space distance for each hopping. We also discuss the relation between mobility and carrier density by FET and horizontal device. There is no obvious link between charge density and mobility but aggregate. The relation between spin speed and mobility determine the anisotropic origin.

## 誌謝

論文的完成除了喜悅外，更要感謝兩位指導教授--孟心飛老師、洪勝富老師的指導。在實驗中常常遇到許多困難及挫折，孟老師一路陪著我們一起討論，一起解決問題。老師對於研究的熱忱，總是在實驗陷入低潮時適時激勵我們。感謝洪老師在技術方面的協助及建議，讓許多的空想化成了具體的實驗。

在交大的兩年研究生生活轉眼間就過去了，多虧了各位老師的細心指導，對於日後的研究工作扎下了深厚的基礎，也感謝各位同學的鼓勵以及相互扶持，期中、期末考時大家一起窩在研究室裡埋頭苦讀熬夜 K 書，心情煩悶時，大家聚在一起打屁的情景，是我在物理所忙碌的修課生活裡，最美好的回憶。

感謝明宗、長治、華賢、俊欣、美鳳各位學長姊在我剛進實驗室時，指導我實驗進行的流程，宜秀學姊及家勳學長的新生訓練課程，是幫助我進入新領域的墊腳石，還有同屆的各位夥伴，宗龍、貴凱、士昌、明燃、國禎、勃學、欲忠、全福、有恆、千慧，是你們友情的扶持，還有午夜裡的談心，讓我化壓力為助力。實驗室裡新進的學弟，世昌、玄菱、信榮、源佑、宗衛、陳鎧、重餘，你們在實驗課、業間奔波的身影，不只讓我看見了以前的我們，也看見了實驗室傳承的希望。

還有一直在我身後默默支持著我的奶奶、爸、媽、姐姐及妹妹，姐姐幫忙分擔了家裡的經濟，替我盡了長子的責任，讓我能夠無後顧之憂，謝謝你們。

# 目錄

章節	頁次
第一章 緒論.....	1
1.1 有機共軛高分子之簡介.....	1
1.2 研究動機.....	4
1.3 本文結構.....	4
第二章 實驗理論.....	5
2.1 共軛高分子的特性.....	5
2.2 金屬半導體界面.....	6
2.2.1 界面接合.....	6
2.2.2 金半界面電流傳遞過程.....	9
2.3 載子傳導機制.....	9
2.4 空間電荷限制電流理論.....	13
2.5 Poole-Frenkel行爲之載子遷移率.....	14
2.6 共軛高分子中的集聚體.....	15
第三章 實驗架構及流程.....	17
3.1 光學微影的製作過程.....	17
3.1.1 製作樣品流程.....	17
3.1.2 樣品封裝與量測.....	20
3.2 成品圖形.....	24
第四章 實驗數據及討論.....	26
4.1 純電洞元件之製備.....	26
4.2 水平及垂直方向電洞遷移率之量測與分析.....	27

4.3 集聚體與載子遷移率.....	35
4.4 轉速對集聚體及遷移率的影響.....	40
第五章 總結.....	42
參考文獻.....	43



# 第一章

## 緒論

### 1.1 有機共軛高分子之簡介

自杜邦於 1935 年由Wallace Carothers發明了高分子聚合物(尼龍)後，塑膠材料就在人類的生活裡扮演了極為重要的角色，但是由於其導電度相較於半導體以及導體仍有極大的差距，因而限制了其應用範圍，直到 1977 年美國賓州大學麥克迪爾德教授(A. G. MacDiarmid)；加州大學艾倫希格教授(A. J. Heeger)及日本筑波大學白川英樹教授(Shirakawa)共同發現聚乙炔 (Polyacetylene, PA) (圖 1.1)藉由碘蒸氣的摻雜<sup>(1)</sup>，在室溫下之導電率提高了 12 個數量級，可以由原本的絕緣體 ( $\sigma < 10^{-9}$  s/cm) 變成導體 ( $\sigma \sim 10^3$  s/cm)，從此開啓了高分子聚合物新的章節。目前常見的共軛導電高分子主要有聚乙炔(polyacetylene, PA)、聚噻吩(polythiophene, PT)、聚對位苯(poly(para-phenylene), PPP)、聚對位苯基乙烯(poly(phenylene vinylene), PPV)等。

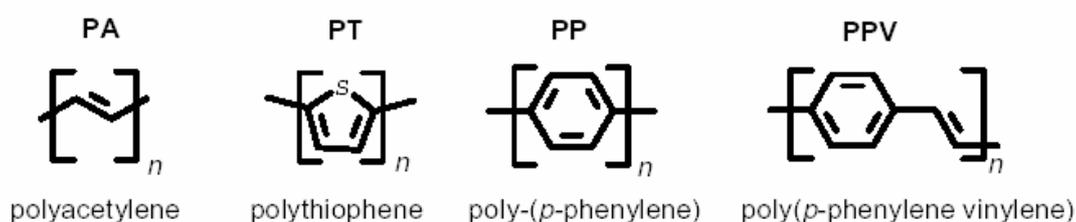


圖 1.1 各種常見導電共軛高分子

1986 年A. Tsumura等人利用電化學聚合的方法，將polythiophene半導體高分子層直接成長在電極上，而形成第一個有機電晶體，其場效載子遷移率為  $10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>(2)</sup>。由於具有可撓性，且可大面積，低成本製作等優勢，在這十多年間已有相當多的人力投入此一相關研究領域，圖 1.2 即為載子遷移率的演進圖，目前藉由不同的材料合成加上結構的最佳化，使得有機半導體材料的載子遷移率不斷地提昇，在室溫下的最高場效載子遷移率已達到  $1.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

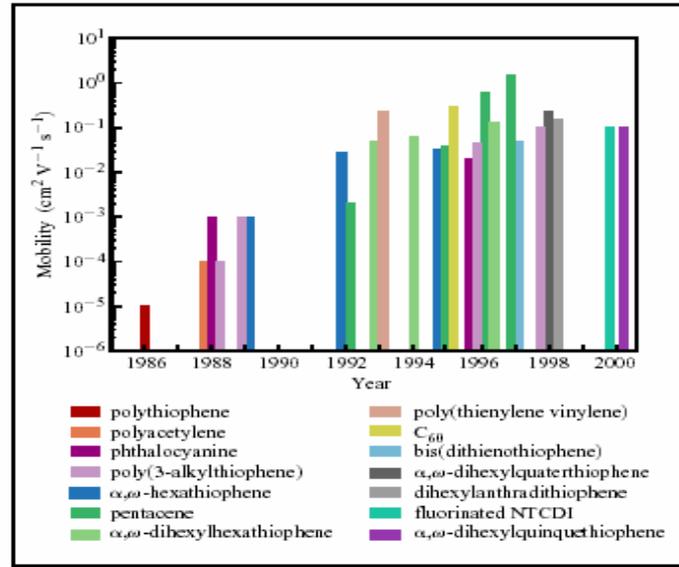


圖 1.2 載子遷移率演進圖

其後在 1990 年英國劍橋大學的 R.H. Friend 等人利用聚對苯乙炔 (PPV) [ poly ( p-phenylene vinylene ) ] (圖 1.3) 之共軛高分子材料製作出可以電激發光的有機發光二極體 (PLED) <sup>(3)</sup> (圖 1.4)，可發出 520nm 的綠光，然因 PPV 並不可溶也不可以蒸鍍的方式製作薄膜，故劍橋研究群先聚合出液態 PPV 前導物 (precursor)，旋轉塗佈成膜後，於真空中加熱至 180~300°C，12 小時，以脫去主鏈的單鍵上的 Tetrahydrothiophene 以及氫而形成 PPV 之高分子聚合物 <sup>(2)</sup> (圖 1.3)，因其製程的繁瑣性而限制了有機共軛高分子的發展，幸而在 1991 年加州大學的 A. J. Heeger <sup>(4)</sup> 等人將 PPV 的苯環接上長鏈的 Alkyl 官能基，製作出了其衍生物 MEH-PPV [ poly2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene ] 大大的提高其在有機溶劑中的溶解性，進而可以使用旋轉塗佈的方式，製作出可發出 592nm 橘紅色光，量子效率可以達到 1% 的電致發光元件。

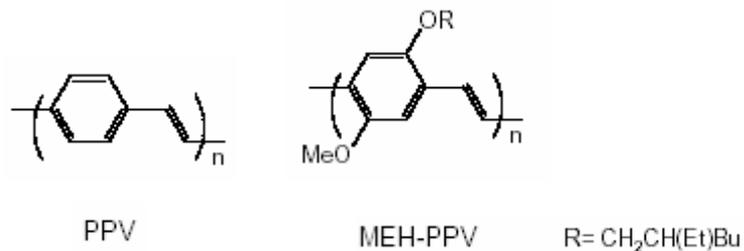


圖 1.3 PPV 及 MEH-PPV 結構式

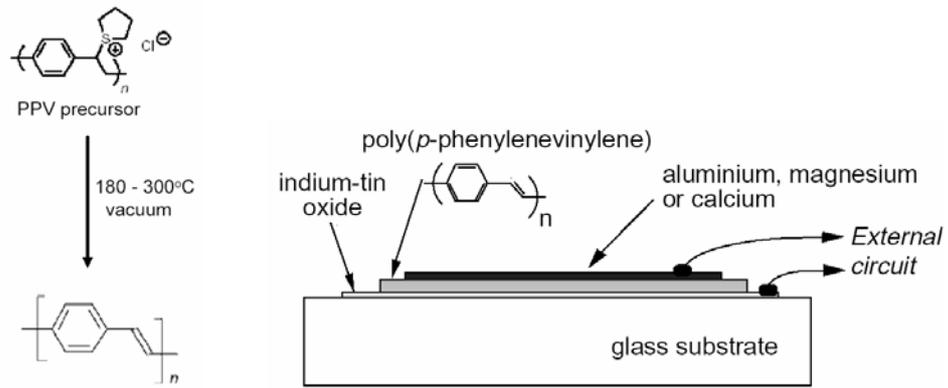


圖 1.4 有機電激發光二極體三明治結構

至今發展出了許多PPV系列的共軛高分子材料<sup>(5)</sup>，但其發光範圍僅從綠光至紅光無法涵蓋藍光，M. Berggren等人利用改變共軛高分子之側鏈(side chains)，可改變分子的能帶間隙及氧化還原電位的方法，進而改變其發光或光吸收特性調整其光色<sup>(6)</sup>，而能涵蓋紅、藍、綠(R.G.B.)三種發光顏色，或是藉由共聚不同之共軛分子也可達到調變光色的效果<sup>(7)</sup>(圖 1.5)。

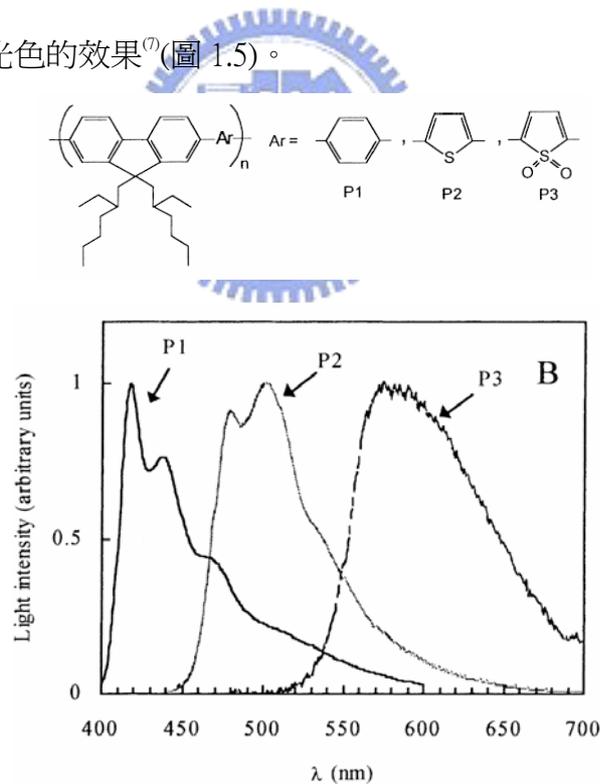


圖 1.5 不同共聚物及其發光波長

由於質量輕、製程簡便及成本低等優勢，使其具有很高的應用價值，目前導電高分子應用與發展的範圍很廣，如反覆式充電在使用的二次電池、氣體感應偵測器、電容器、電磁波遮蔽層、抗靜電塗料、整流器、太陽能電池、電晶體、發

光二極體等等產品。已公開發表的商品包括日本Sanyo與Matsushita的電容器，日本的Bridgestone與德國Varta的鈕扣型電池，美國Allied-Signal、Americhem與德國Zipperling、Kessler共同發展的電磁波遮蔽體(EMI shielding)與抗靜電塗料的產品。此外日本Sony也已利用聚苯胺(polyaniline)做為高密度磁片的抗電層原型產品<sup>(7)</sup>。除此之外，顯示器、光學記憶體、非線性光學元件、變色窗戶(smart window)、光開關(波導)等方面的應用，其他也正被積極的研究開發中。

## 1.2 研究動機

傳統之有機發光二極體(PLED)在製作上是以 ITO 玻璃基板為陽極，利用旋轉塗佈法於其上旋塗高分子薄膜，再以熱蒸鍍法製作金屬電極做為陰極，構成以電極夾住有機高分子薄膜之三明治結構(sandwich structure)，其載子是以垂直方向傳輸，而有機場效應電晶體(PFET)其載子傳輸方向則是水平於基板的，這兩者的傳輸方向是不同的，而在文獻中已經發現到介電常數在水平及垂直方向是不同的，那麼載子遷移率呢?所以我們再實驗中比較了不同方向傳輸齊載子遷移率的差異，並利用變溫量測遷移率的方式，分析水平及垂直方向電性上的差異究竟是由什麼微觀特性所導致，在藉由場效應電晶體與水平電極之比較，來探討載子密度對遷移率之影響。

## 1.3 本文結構

本文第一章對有機共軛高分子之發展做一簡介，第二章則針對有機高分子之電性，及金屬與有機半導體界面對電流電壓特性之影響做一闡述，第三章則為樣品製作方式及實驗流程，第四章為實驗結果與討論，在第五章做一總結。

## 第二章

### 實驗理論

#### 2.1 共軛高分子的特性

一般常見的有機物多是由碳及氫原子的化合物所組成，其中碳原子的電子組態的基態為 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，和第一激發態 $1s^2 2s^1 2p^3$ 的能量極為接近，因而最後外層的價電子會形成四個混成軌域(式2.1)，當與氫原子結合時，可形成不同鍵結結構的碳氫化合物，其中一種相當重要的結構以乙烯(ethylene,  $C_2H_4$ )為例， $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$ 、 $\varphi_4$ 是xy平面的三個軌域，夾角為 $120^\circ$  (圖2.1)，分別與氫原子以及另一個碳原子鍵結，而形成 $\sigma$ 鍵，剩餘的一個處於 $\varphi_1$ 的價電子為z方向的 $p_z$ 軌域，就和另一個碳原子處於 $p_z$ 軌域的價電子鍵結成 $\pi$ 鍵，在這種結構下的電子，其電子波函數是相當定域的(localize)，在苯(benzene)或者芳香族(aromatic)化合物中則有所差異，苯為環狀結構，其中的 $\sigma$ 鍵都屬於同一個平面，而形成 $\pi$ 鍵的電子則垂直於此平面，這些電子可以藉由電子波函數的重疊(overlap)，形成帶狀結構。

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \varphi_{2p_z} \\ \varphi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{2p_x} \\ \varphi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}}\varphi_{2p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\varphi_{2p_y} \\ \varphi_4 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\varphi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}}\varphi_{2p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\varphi_{2p_y}\end{aligned}\quad [2.1]$$

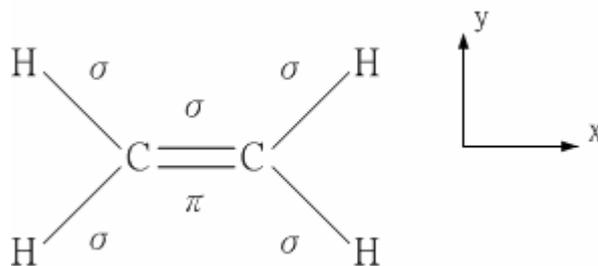


圖2.1 乙烯分子結構圖

高分子聚合物是由數百甚至數千個相同的分子（稱為單體）鍵結後而成的巨大分子，如聚乙烯（polyethylene），然因其主鏈為 $\sigma$ 鍵的單鍵結構，其能隙（bandgap,  $E_g$ ）高達  $8\text{ eV}$ ，且無多餘的電子可供傳遞，因而傳統的有機聚合物多為絕緣體，但具共軛結構的導電高分子則不同，如聚乙炔(trans-polyacetylene)，由於主鏈（backbone）是由交替的單鍵、雙鍵共軛鍵結（conjugated bonding）而成，除了 $\sigma \sim \sigma$ 單鍵鍵結外，還有  $P_z$  軌域重疊的 $\pi \sim \pi$ 鍵結形成雙鍵，當單鍵與雙鍵交替鍵結時， $P_z$ 軌域上的電子可沿著分子主鏈非定域化（delocalization），形成混成分子軌域的共軛鍵結，使其有比較小的能隙，約介於 $1.5 \sim 3.0\text{ eV}$ ，因而可以導電。

## 2.2 金屬半導體界面

### 2.2.1 介面接合



當金屬與半導體因直接接觸而形成界面時，會因為二者的功函數（work function）的差異產生二種I-V特性迥異的界面，分別是歐姆界面（Ohmic contact）及蕭基界面（Schottky contact），對歐姆界面而言，無論是順向偏壓或是逆向偏壓，都可順利的導通電流，且呈線性，蕭基界面則不然，在順向偏壓時可注入大量電流，逆向偏壓則無法注入電流，形成一種整流(rectification)現象。在此我們以n型半導體來說明在半導體內究竟發生了什麼事，如圖2.2(a)所示，金屬的功函數為 $\Phi_m$ ，半導體內的費米能階為 $\Phi_s$ ，這兩者都可以視為電子在材料內的最高能量，視兩者值的大小會有以下兩者不同的情形發生

#### (1) 半導體的費米能階小於金屬的功函數( $\Phi_s < \Phi_m$ )

當兩者接合時(圖 2.2(b))，由於在半導體內的電子能量較高，會迫使電子自半導體擴散進入金屬內部，而在半導體內則會由於失去電子，而露出本身帶正電的原子核，形成沒有自由載子(free carrier)的空乏區(depletion region)，由於空間電荷的存在，產生了內建電位(build in potential) $V_{bi}$ ，而使得界面能階

彎曲，形成能障，阻止電子的繼續擴散，最終達成平衡。當施以順向偏壓時(以金屬為正)，會使得半導體往金屬方向的能障下降(圖 2.3(a))，電子即有機會跨過能障，當外加電壓超過能障時，就會有大量的電子能夠由半導體注入電子，若是施以逆向偏壓時，能障反而隨著電壓增加而升高(圖 2.3(b))，僅有少數能量夠高的熱電子能夠由金屬注入半導體，這種限制電流注入方向的現象我們稱之為整流(圖 2.4)。

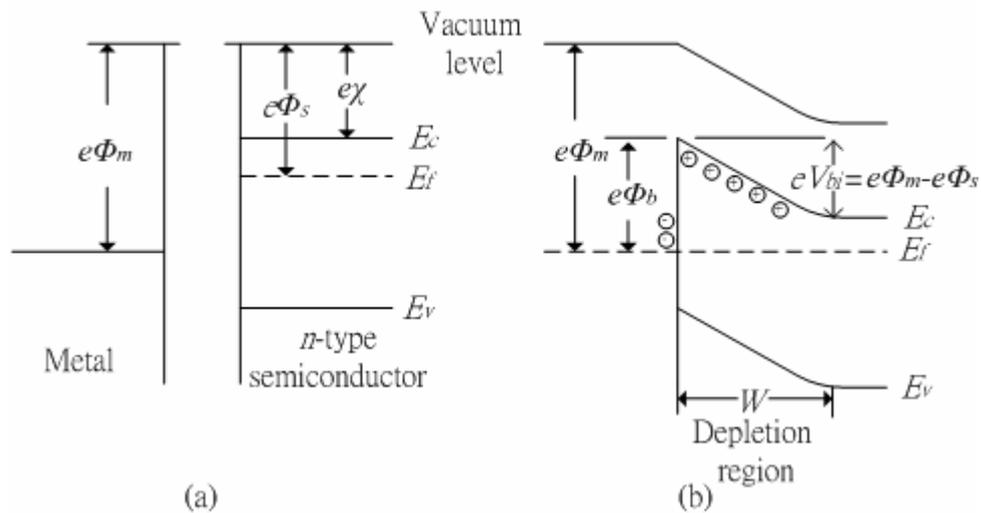


圖 2.2 n 型半導體蕭基界面能帶圖

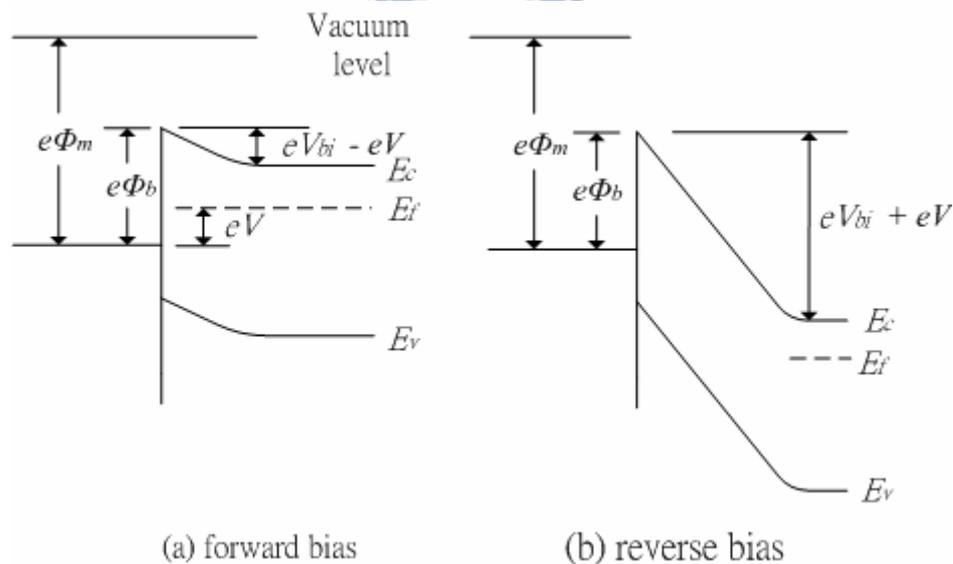


圖 2.3 n 型半導體蕭基界面偏壓能帶圖

## (2) 半導體的費米能階大於金屬的功函數

此外，若金屬的功函數大於半導體的功函數( $\Phi_s < \Phi_m$ )，當二者接觸時，如

圖2.4所示，在理想的情況下，對於此n型半導體而言，其界面將不存在任何的能障(圖2.5)，此時不論外加電是正是負，對於電流皆是正比的關係，類似一個電阻，此界面稱為歐姆界面(圖2.6)。

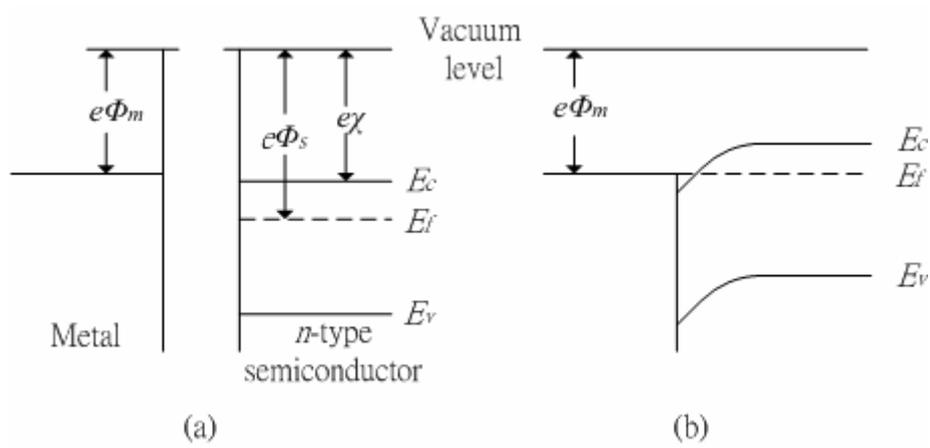


圖 2.4 n 型半導體歐姆界面能帶圖

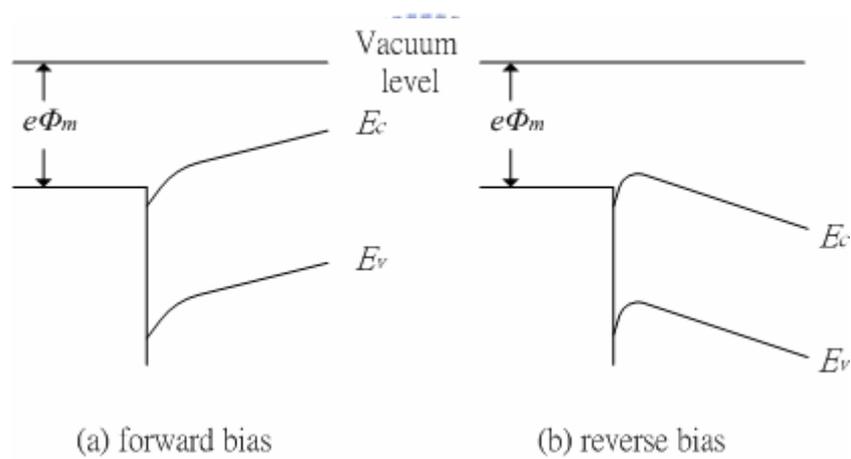


圖 2.5 n 型半導體歐姆界面偏壓能帶圖

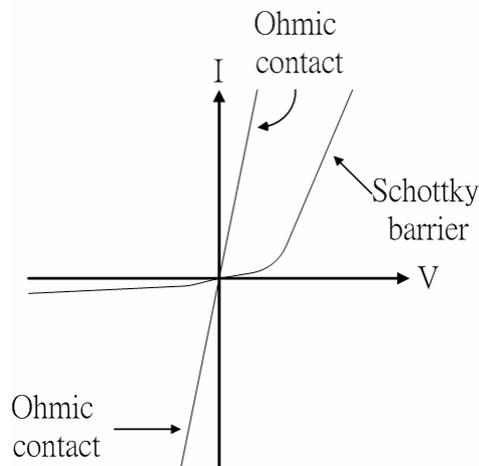


圖 2.6 歐姆界面及蕭基界面電壓電流特性

## 2.2.2 金半界面電流傳遞過程

當一個p型半導體與金屬形成蕭基元件，電子從半導體通過其界面而流向金屬，其電子的傳遞過程可分為下列四種（圖2.7）：

- a . 從半導體發射的電子越過能障頂進入金屬
- b . 量子穿隧效應（ quantum mechanical tunneling ），電子直接穿越能障壁而到達金屬。
- c . 在空間電荷區（ space-charge region ）電子與電洞進行再結合。
- d . 電洞發射（ hole injection ）後在中性區（ neutral region ）再結合。

其總電流等於各個程參電流的總合，如下式

$$J = J_a + J_b + J_c + J_d \quad [2.2]$$

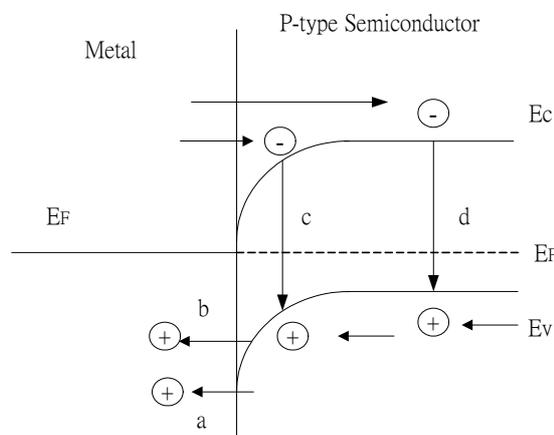


圖 2.7 金半界面電流傳遞過程

## 2.3 載子傳導之機制

高分子聚合物最常的應用便是發光二極體，其典型結構為以ITO、Ca為電極，中間夾一發光層的三明治結構（ITO/MEH-PPV/Ca），其在不同正偏壓下之能

階圖如下。(a)為未施偏壓時，高分子和金屬及ITO的界面因為二端的電子能量不同，電子會經由擴散在有機層造成空乏區，而使能帶在界面處產生彎曲；(b)在外加的電壓逐漸增加時，在某特定電壓可產生平帶的能階圖。(c)若再加大正向偏壓，則能階圖將會更加地傾斜，此時載子注入高分子層的能障寬度將會隨著電壓的增加而減少。

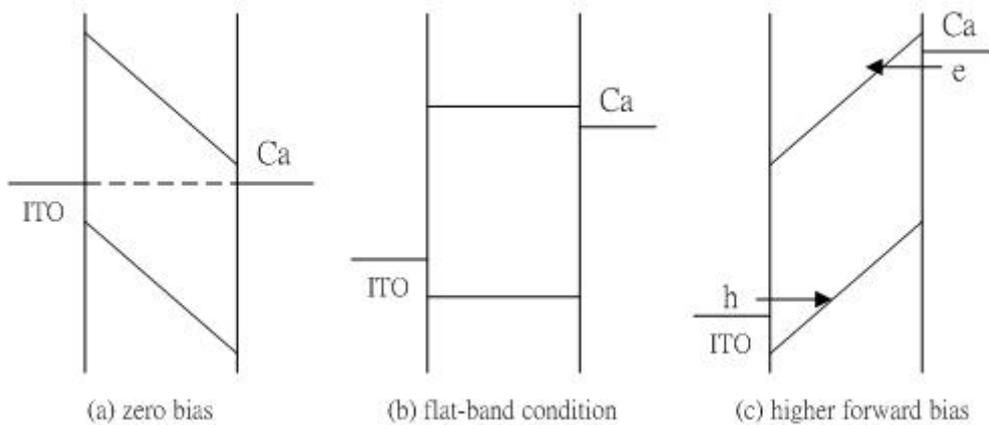


圖2.8 有機二極體偏壓能帶圖

高分子發光二極體在製作條件、操作環境與本身特性的影響，其電性並無法以單一理論來解釋，目前可用來描述高分子發光二極體的電流與電壓特性包括下列三種理論：

(1) 熱離子發射理論 ( Thermionic emission theory ) :

在尚未抵達 flat band 的極低電場操作下或界面能障很小時，部份具有較高熱動能的載子，可以直接跨越界面的能障而進入高分子層，此過程稱為熱離子發射。而熱離子發射機制所造成的電流電壓關係可用式2.3來表示，由於此過程與載子的能量分布有關，因此受溫度的影響很深。

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1 \right]$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT), \quad A^* : \text{Richardson constant} \quad [2.3]$$

Riess研究群<sup>(9)</sup>發現元件在某一偏壓範圍下，元件的行為可以利用熱離子理論描述，圖2.9中實線部份即為理論計算結果。此時元件的操作特性決定於 MEH-PPV/Metal 界面，由圖中可看出此接面具有整流的特性。

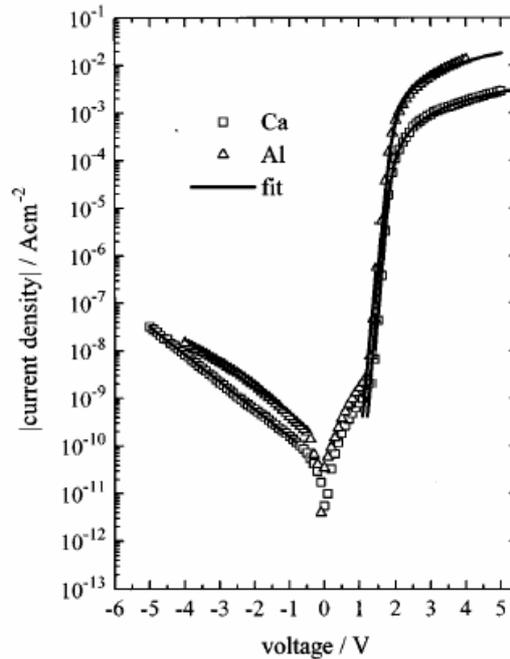


圖2.9 有機二極體電壓電流特性

## (2) 穿隧效應 ( Tunneling effect )

當外加電壓繼續升高，達到導通電壓 ( Turn on voltage ) 以上時，由於界面能障寬度減小，使得載子可以藉由穿隧而直接穿過界面進入高分子層。此時的電流和溫度並無明顯的相依性，而不是熱離子發射理論中的對數關係，圖2.10為厚度為1200Å的ITO/MEH-PPV/Au元件在17V操作下，電流和溫度的關係圖<sup>(10)</sup>，其中實線部分為0.2eV的蕭基二極體(Schottky barrier)的特性圖，我們可以看出電流和溫度只有些許的相關，Parker發現在ITO/MEH-PPV/Au結構的純電洞元件具有  $\ln(I/E^2) \propto 1/E$  的關係，由圖2.11顯示在電場大於  $5 \times 10^7 \text{V/m}$  以上時，可以引用無機半導體的Fowler-Nordheim穿隧理論(式2.4)來解釋其I-V特性<sup>(10)</sup>，

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right)$$

$$K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh} \quad [2.4]$$

其中 [ $\phi$ : 界面能障高度,  $E$ : 電場強度,  $K$ : 與能障相關的參數,  $m^*$ : 電子或電洞的有效質量 ( effective mass ),  $q$ : 電子電荷,  $h$ : 普朗克常數],

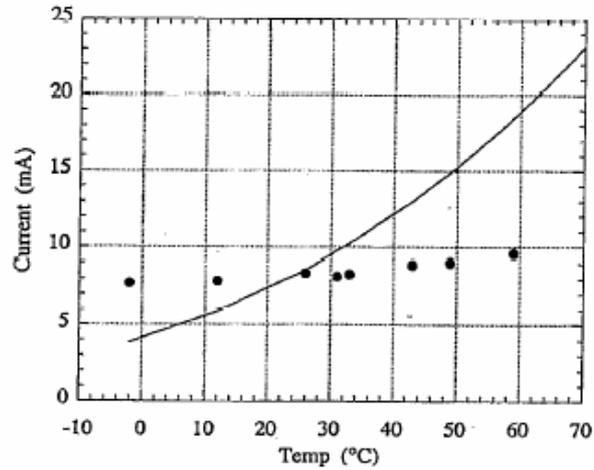


圖2.10 有機二極體電流和溫度的關係

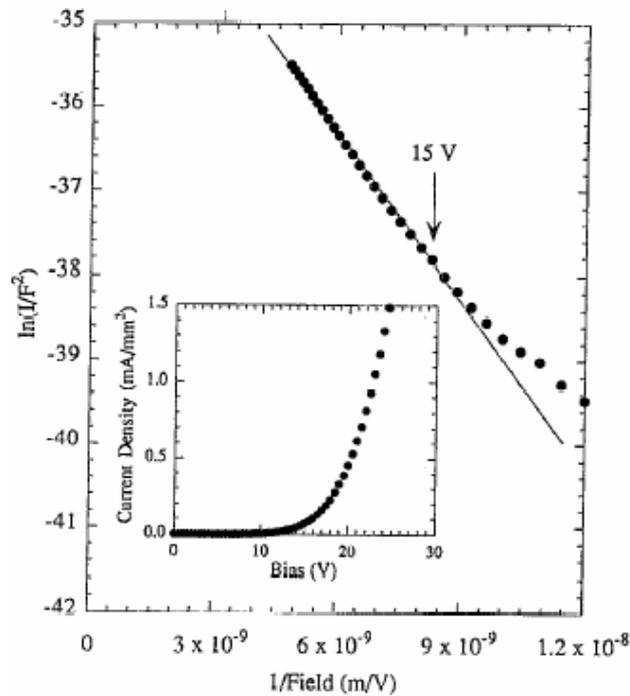


圖2.11 以F-N穿隧效應分析有機二極體電流與電壓關係圖

進而得到幾點結論：

- I. 在發光二極體的元件中，載子的注入和電極與發光層的界面能障高度有關，也就是正極或負極金屬之功函數分別和導電高分子的價電帶和導電帶值的差。界面能障比較低的一邊，載子注入比較容易，注入的載子比較多，故稱為多數載子（major carrier）；而界面能障比較高的地方，注入的載子相對會比較少，稱為少數載子（minor carrier）。而在 ITO/MEH-PPV/Ca 元件中，

電子由負極金屬鈣注入MEH-PPV中的能障為 0.1 eV，而電洞由正極 ITO注入MEH-PPV價電帶的能障為0.2 eV。

- II. 由於元件必須透過電子與電洞的重組（recombination）過程，才能發光，所以發光的效率取決於少數載子。
- III. 元件的操作電壓與發光層的厚度有很大的關係，也就是元件的特性受外力電場的控制。

### (3) 空間電荷限制電流（space-charge limited current, SCLC）理論：

若是界面處為歐姆界面(或是能障小於0.2eV，可近似為歐姆界面)，或是因為電壓持續增加，而導致界面能障變小，此時載子的注入不受界面所主宰，而是由共軛導電高分子本身傳導載子的能力來決定<sup>(11)</sup>。這時可用空間電荷限制電流模型來解釋元件特性，而電流與電壓的關係可由Mott-Gurney 式2.5來表示，也就是電流密度正比於電壓的平方 [  $\epsilon$ ：介電係數， $\mu_{eff}$ ：有效載子遷移率，L：材料厚度 ]

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3} \quad [2.5]$$

若是能障大於0.2eV以上時，在較低電場時則是由界面的行為主導電流電壓特性，直到較高場時，由於界面可注入大量的載子，電流電壓特性又轉為由共軛導電高分子本身傳導載子特性所主宰。

## 2.4 空間電荷限制電流理論（SCLC）

固態中電荷限制電流的行為很早就被討論，最早發現在絕緣體裡有空間限制電流的是Rose<sup>(12)</sup>及Lampert，他們利用了硫化鎘在實驗中證明了Power-Law<sup>(13)</sup>，也就是電流與電壓的平方成正比（ $I \sim V^2$ ）。在有機發光二極體中，由於載子遷移率低，而電極注入載子的速度較有機材料層的傳輸速度快，使得載子會大量堆積在注入電極附近，而影響了載子的注入，這時的元件特性是由空間電荷所主導，而由於實際有機層的傳輸長度L遠大於空間電荷區的寬度，因此在大部分的有機

高分子層中，電流傳輸主要以漂移電流為主，擴散電流幾乎都可以忽略，假設在有機層內沒有缺陷，沒有背景濃度，且兩側電極皆為歐姆接觸，若只考慮單一載子的傳輸，即只有電洞且其濃度為 $p$ ，則空間中電荷造成的電場可以Poisson's equation表示成式2.6，以及電動濃度和電流及電場的關係(式2.7)

$$\frac{dE}{dx} = \frac{pq}{\epsilon} \quad [2.6]$$

$$J = pq\mu E \quad [2.7]$$

再將式2.6 與式2.7合併後，可得式2.8：

$$\frac{dE}{dx} = \frac{J}{\epsilon\mu E} \quad [2.8]$$

我們先假設載子的遷移率是一個常數，在平衡狀態下（steady state）電流密度  $J$  亦是常數(和 $x$ 無關)，所以可以把式2.8積分得式2.9：

$$E^2 = \frac{2Jx}{\epsilon\mu} \quad [2.9]$$

取邊界條件  $x = 0$  處  $E = 0$ ，故對電場積分（從 0 積到  $L$ ）可得式2.10：

$$J = \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{L^3} \quad [2.10]$$

式2.10即為Mott-Gurney square law，也就是空間電荷限制電流模型。

當然，在有機發光二極體中，除了空間電荷以外，缺陷電荷也可能是影響電流的主因，使得電流不只是和電壓成二次關係<sup>(11)</sup>，主要是來自異質參雜或是非晶體結構（amorphous）的本質缺陷。

## 2.5 Poole-Frenkel 行為之載子遷移率

早在1970年代時，利用TOF(time of flight)技術研究PVK時，發現其載子遷移率對溫度及電場具有Poole-Frenkel 的形式<sup>(14)(15)</sup>，即如式2.11中載子遷移率和電場以及溫度的倒數成指數關係，其後陸續在許多有機共軛高分子也被發現具有此一行為<sup>(16)</sup>。

$$\mu_p(E) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E})$$

$$\mu_0 = \mu_* \exp\left(\frac{-\Delta}{K_B T}\right) \quad [2.11]$$

許多對於無序性材料的研究都顯示這種行為導因於載子在傳遞過程需要利用跳躍(hop)的方式傳遞<sup>(17)(18)(19)</sup>，而每個跳躍的site之間所要克服的能障以某種隨機分佈，在理論計算中可使用跳躍傳輸模型(hopping transport model)得出很好的結果，在此一模型中利用Miller-Abrahams 形式的跳躍機機率(hopping rate)，即如式2.12

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{K_B T}\right), & \varepsilon_i > \varepsilon_j \\ 1, & \varepsilon_i < \varepsilon_j \end{cases} \quad [2.12]$$

其中 $v_{ij}$ 為由第i個site跳到第j個site的機率其中 $R_{ij}$ 表兩個site間的距離，此一參數顯示系統在空間中的無序性， $\varepsilon_i$ 表每一個site的能量，此參數則顯示系統在能量上的無序性，藉由引入高斯分佈的亂度行為，可以模擬出載子遷移率具有對電場及溫度成指數關係的PF行為，雖然在理論計算上可以使用無序性系統模擬出PF行為，但是目前對於此行為的微觀機制仍舊眾說紛紜。

## 2.6 共軛高分子中的集聚體 ( Aggregation )

有機共軛高分子由於相臨共軛鏈段的糾結而發生交互作用，造成發光光色的偏移。此類作用可分為二大類，激態複體 (excited dimer) 與集聚體 (aggregate)。激態複體是一處於基態的發光基團與另一個處於激發態的發光基團間作用而形成的雙聚體，產生出了一個處於激發態的新發光基團。而集聚體則是多個處於基態的發光基團間交互作用，而產生處於基態的新發光基團，因為發光

能量會比原來的發光體低，所以會在光譜上形成一個肩帶 (shoulder) 結構。文獻上對於高分子的集聚體研究甚多，Blatchford 研究群發現共軛高分子形成集聚體之後，其螢光效率會降低，且高分子薄膜的形態 (morphology) 與集聚體形成的程度有關，經由掃描式近場光學顯微鏡 (near-field scanning optical microscopy, NSOM)，可發現集聚體多分布於大小200 nm、分子鏈排列較規則的區域中。Scwartz 研究群則發現MEH-PPV集聚體的形程度與和所使用的溶劑與溶液濃度密切相關，使用良溶劑與高濃度的MEH-PPV溶液成膜後，會有較多的集聚體；而回火處理 (annealing) 也可能導致集聚體的形成。雖然集聚體使得MEH-PPV的螢光效率降低，但由於分子鏈在集聚體中排列較緊密，可阻礙氧氣在分子內的擴散，所以在集聚體多的樣品，氧化速度會比較慢。



## 第三章

### 實驗架構

#### 3.1 光學微影的製作過程

光學微影(Photolithography)是半導體製程中最舉足輕重的步驟之一，各層薄膜的圖案都是利用微影技術所製作而成，其基本原理是先在本體為玻璃的光罩(mask)，照射在光阻之上，由於光罩上設計有圖案，可將光源反射，使得被遮蓋處的光阻不會感光，而進行選擇性的感光，因而可將光罩的圖案轉印在光阻之上，之後再以顯影液將不需要的部分溶解，若是經過曝光之後可解離易溶於顯影液的光阻稱為正光阻，反之經曝光而使結構加強不溶於顯影液稱為負光阻，由於在顯影時，顯影液會侵入已鍵結的負光阻分子之內，使光阻膨脹，導致曝光後的圖案和光罩上的產生較大的誤差，因而在較先進的  $3\mu\text{m}$  以下的製程都是選擇正光阻。

本實驗中所使用的光罩，是由台灣光罩製作完成的，曝光機則是屬於接觸式 (contact) 系統，所以光罩上的圖案設計和樣品上得到的圖案比例為 1:1，也因此，光罩與光阻二者的縫隙也相對重要，讓繞射的影響變小才能更精準的做出良好的圖形。光阻則是使用 Shipley 公司的產品型號為 S-1813，此為 g-line 正光阻，顯影液則為搭配的 MF319。

##### 3.1.1 製作樣品流程

在本實驗中，我們分別需要如圖 3.1 中(a)垂直結構(b)水平結構(c)FET 結構的樣品，我們使用光學微影的製程技術製作樣品，以下為我們的製成步驟。

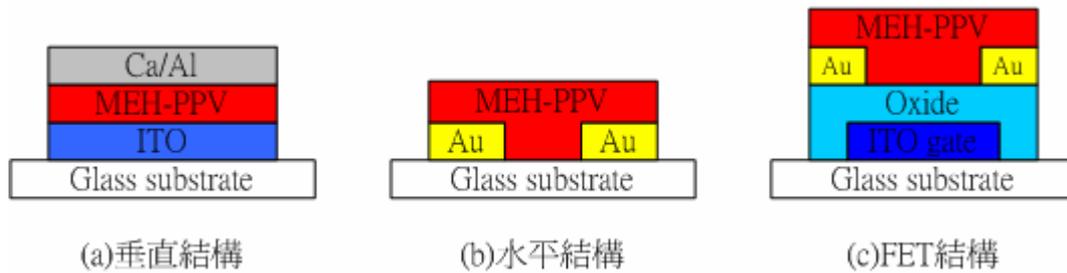


圖 3.1 樣品結構側面圖

## (一) 清洗 ITO 玻璃

1. 切割玻璃：將鍍有 ITO 的玻璃基板切成  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  的正方形破片。
2. 清潔玻璃：將樣品置於燒杯中，再置於超音波震盪器 (supersonic oscillator) 中以下列不同溶液震盪，直到玻璃乾淨為止。
  - 甲、丙酮 (Acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )：三十分鐘，以除去有機物。
  - 乙、異丙醇 (IPA, Isopropyl Alcohol 2-propanol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )：三十分鐘，溶解玻璃表面上的油漬。
  - 丙、 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (APM)，(比例為  $1:1:5 \sim 1:2:7$ )：三十分鐘，去除金屬離子、有機物及微小粒子。
  - 丁、去離子水 (D.I. water, deionized water)：五分鐘，以清除之前的有機溶劑，再將樣品以氮氣吹乾。

## (二) 定義 ITO 區域以做為外部接線用

1. 去水烘烤 (dehydration bake)：將玻璃置於烤箱中加熱至  $110^\circ\text{C}$ ，確保玻璃上沒有任何水氣。
2. 旋轉塗佈光阻 (spin coating PR)：利用旋轉塗佈機 (spinner) 再樣品上旋塗一層光阻。
3. 軟烤 (soft bake)：將上完光阻後的樣品放置烤箱中，加熱至  $87^\circ\text{C}$  烤一小時以上，使光阻層的溶劑揮發掉，並使光阻與玻璃間的附著力增強，以利後續的製程。
4. 曝光 (exposure)：利用金屬製 Shadow Mask 來曝光，定義出 ITO 圖形。曝光的圖形如下圖所示，依不同元件結構選擇適用之光罩：

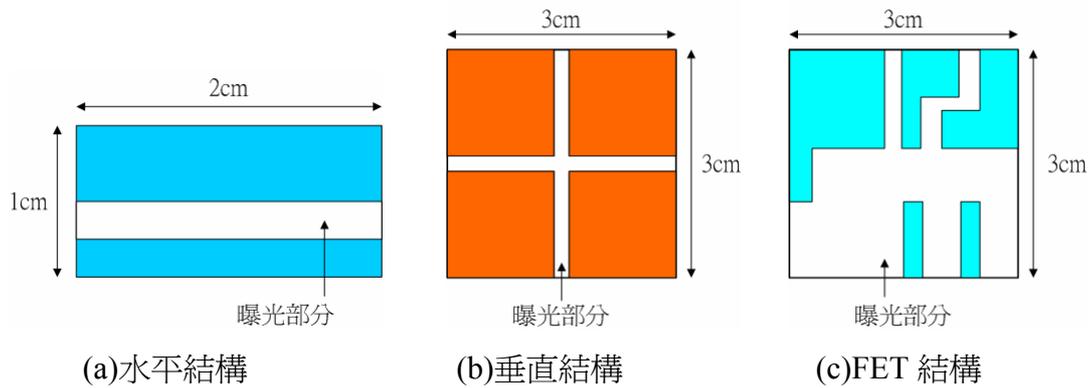


圖 3.2 定義蝕刻 ITO 區域

5. 顯影 (develop)：浸泡樣品於顯影液 (Shipley MF-319) 中約二分鐘，再以 D.I. water 沖洗。
6. 蝕刻 (etching)：先將樣品以 100°C 硬烤一小時，以增加阻擋蝕刻能力，再放入濃鹽酸 (HCl, 37%) 中約六到七分鐘，將玻璃上不要的 ITO 蝕刻掉。
7. 確認蝕刻結果：在樣本預備接電極的二端加電壓至 60V，測量漏電流，確認小於 0.1nA，才不至於影響後續的量測結果。

### (三) FET 元件氧化層之成長及蝕刻

1. 以 APCVD 或 PECVD 的方式成長 300nm 厚度的 SiO<sub>2</sub> 薄膜在 ITO 蝕刻完成後基板上。
2. 氧化層蝕刻：重複上光阻以及曝光顯影的步驟，定義出要蝕刻的部分，再將基板浸入氫氟酸 (HF) 蝕刻液中，去除未受光阻保護區域之氧化層，下圖為氧化層蝕刻完成之樣品示意圖。

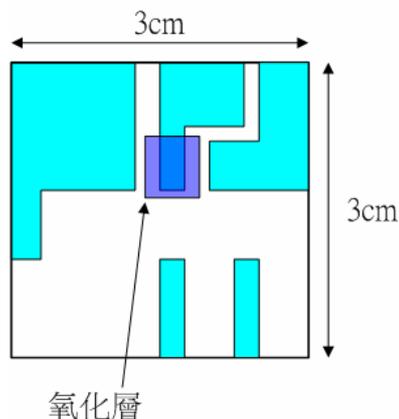


圖 3.3 氧化層蝕刻完成之樣品

3. 清潔：重複前述清洗玻璃之步驟。

#### (四) 黃光微影製作水平金屬電極

1. 重覆上光阻及軟烤的步驟。
2. 曝光：在玻璃上曝出二相鄰電極數  $\mu\text{m}$  間，且電極的兩旁需連接到 ITO 以便日後量測方便，曝光的圖形如圖 3.4 所示：

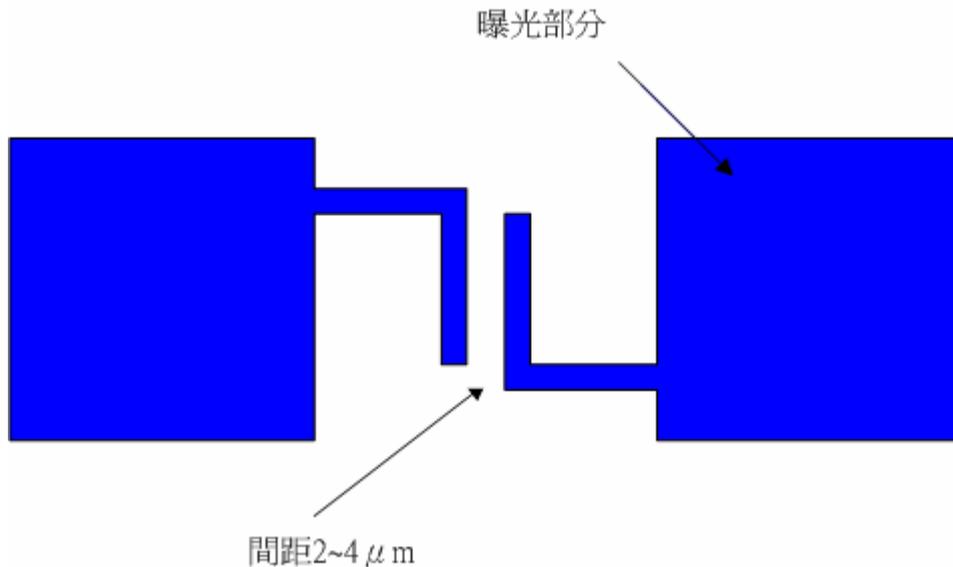


圖 3.4 曝光電極圖形

3. 顯影：在曝光後顯影之前須先將玻璃浸入氯苯中約二十分鐘，以利後段的 Lift-off。
4. 蒸鍍 (evaporate)：以熱蒸鍍 (thermal evaporate) 的方式在高真空下鍍上金電極。
5. 金屬剝落 (lift-off)：將樣品放入丙酮中，將光阻溶解，進而使其上方的金屬剝落，留下想要的電極，下圖為金屬電極製作完成之樣品示意圖。

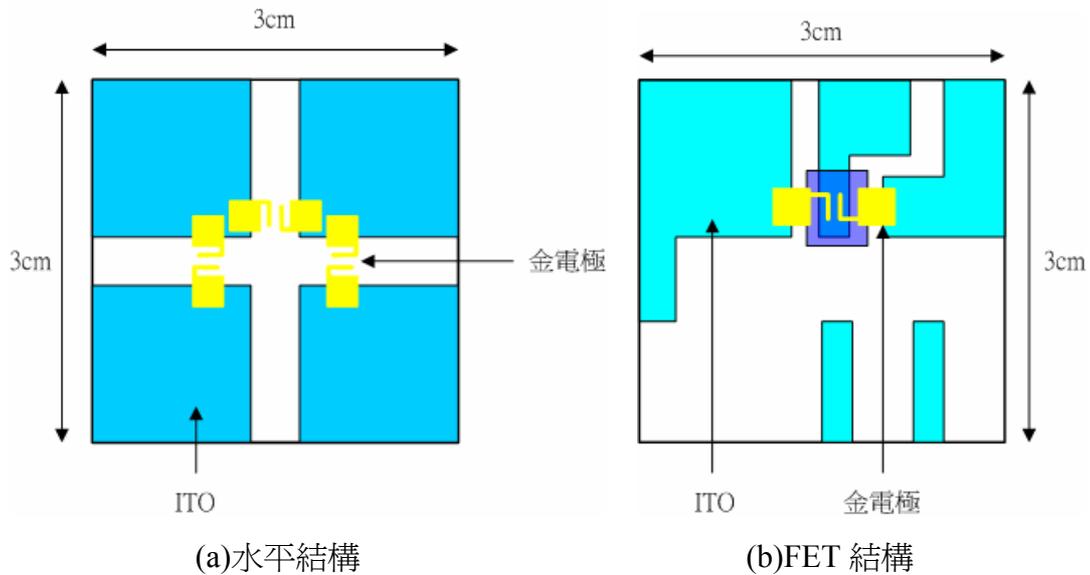


圖 3.5 製作完成樣品式意圖

6. 檢查樣品的金屬電極：在光學顯微鏡（最高為 1200X）下觀察水平電極的間距為何，並檢查 lift-off 的完整性。
7. 量測金屬厚度：以薄膜測厚儀（ $\alpha$ -stepper）量測水平電極的金屬厚度。
8. 量測漏電流：以 Keithley 6485 picoammeter 量測儀水平電極的背景電流，需小於 nA 的等級才不至於影響實驗的準確度，量測前需將樣品加熱，避免有水氣吸付在樣品上，使得絕緣性不佳。

#### (五)樣品封裝與量測

1. 去水烘烤：將樣品放入烤箱加熱至 110°C，以去除殘留其上的水氣。
2. 旋塗電洞傳輸層：垂直結構需先旋塗一層 PEDOT 做為電洞傳輸層，以使樣品表面較平坦，並將樣品置於可抽真空之容器，抽真空後再以 hot plate 加熱 120°C 40 分鐘
3. 旋塗有機層：將 MEH-PPV 的溶液旋轉塗佈在樣品上，在真空烤箱裡把 MEH-PPV 溶液中的溶劑烤乾。
4. 蒸鍍電極：垂直結構需再蒸鍍鈣鋁電極，以做為元件之陰極。
5. 封裝：將樣品置入充滿氮氣之手套箱（glove box）中，避免氧化，再以適當大小之透明玻璃做為子玻璃，塗上 UV 膠並貼上金屬製之真空膠帶以保

護中間的有機層，將子玻璃覆蓋在樣品上放進 UV 燈中約一分鐘，使 UV 膠凝固。

6. 量測 I-V 曲線：FET 元件以型號為 Hewlett-Packard 4156 的半導體分析儀量測數據，水平結構及垂直結構則由電源供應器與電流器計（Keithley 6485）共同來量測 I-V 圖，變溫量測則以液態氮或液態氮降溫。



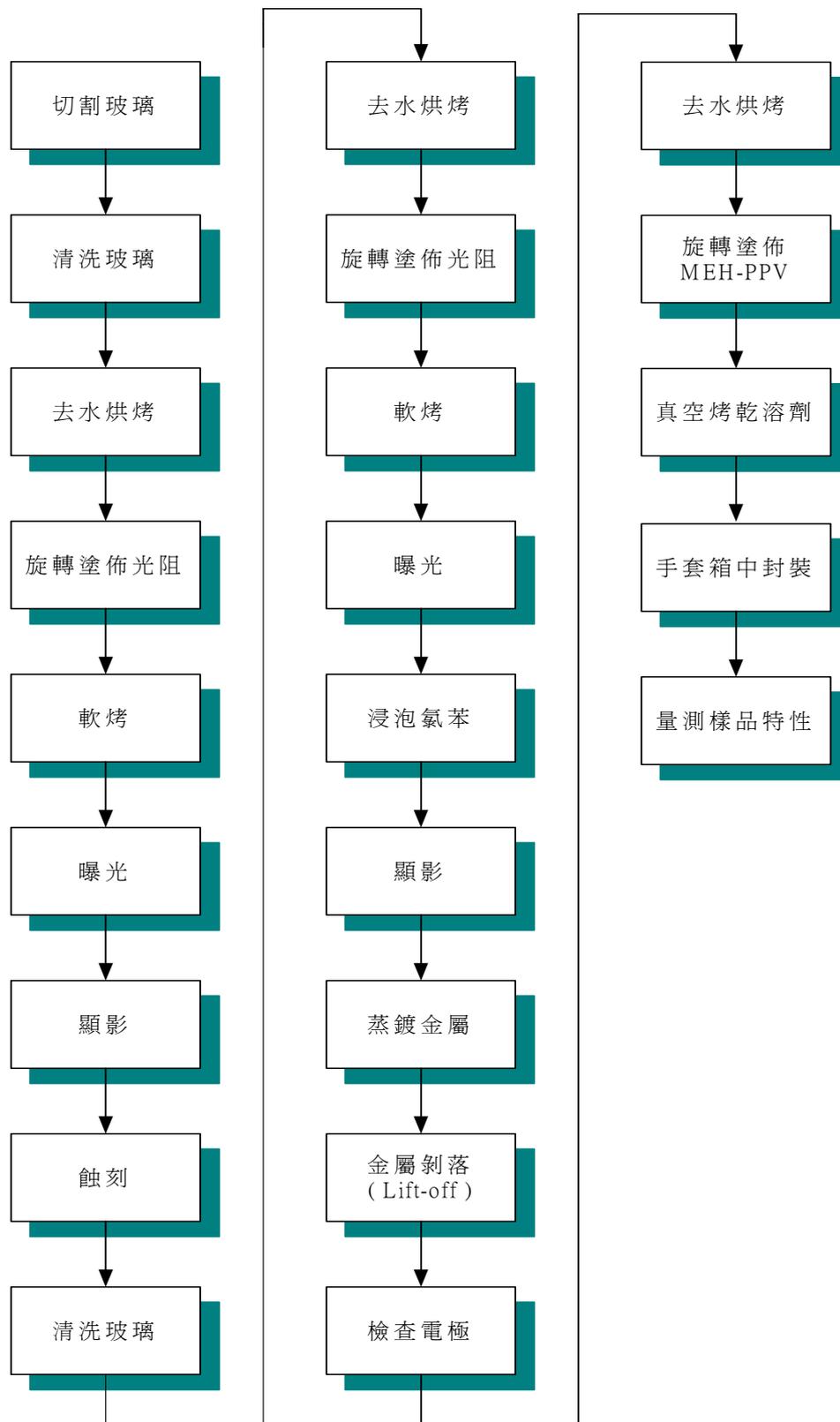


圖 3.6 樣品製作流程圖

### 3.2 成品圖形

在此展示出製做樣品在光學顯微鏡下與實際尺寸

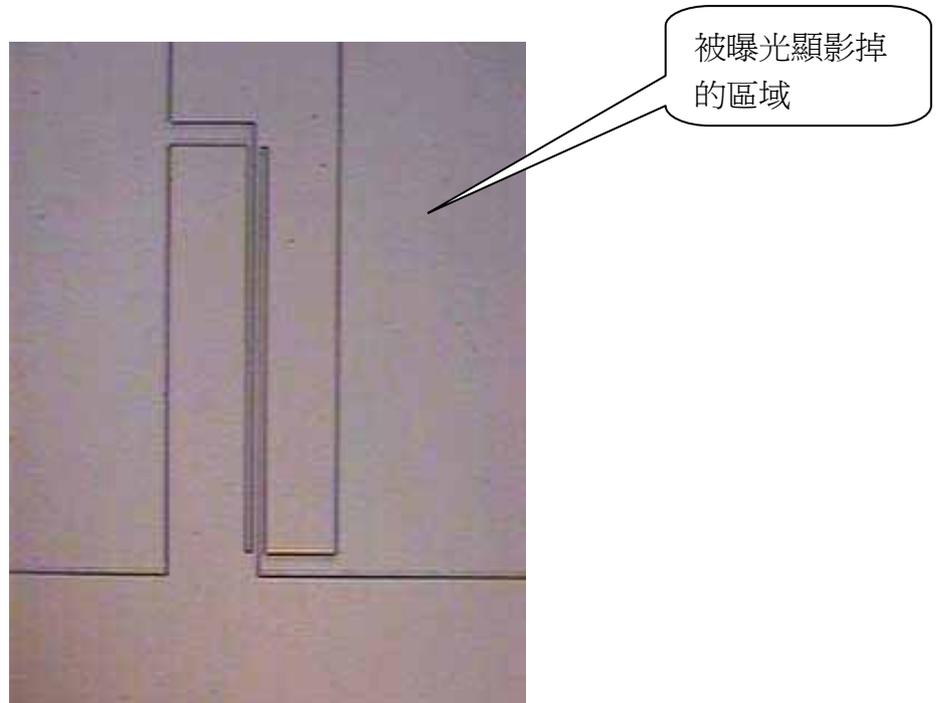


圖 3.7 顯形完後的電極圖形

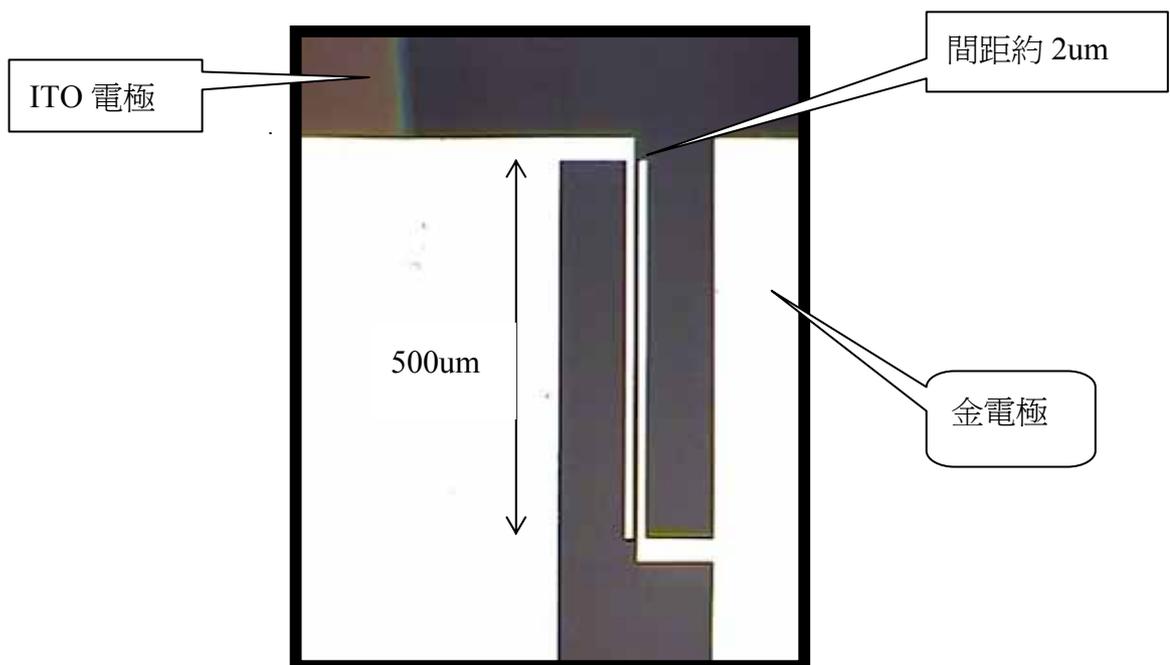


圖 3.8 蒸鍍金屬 Lift-off 後

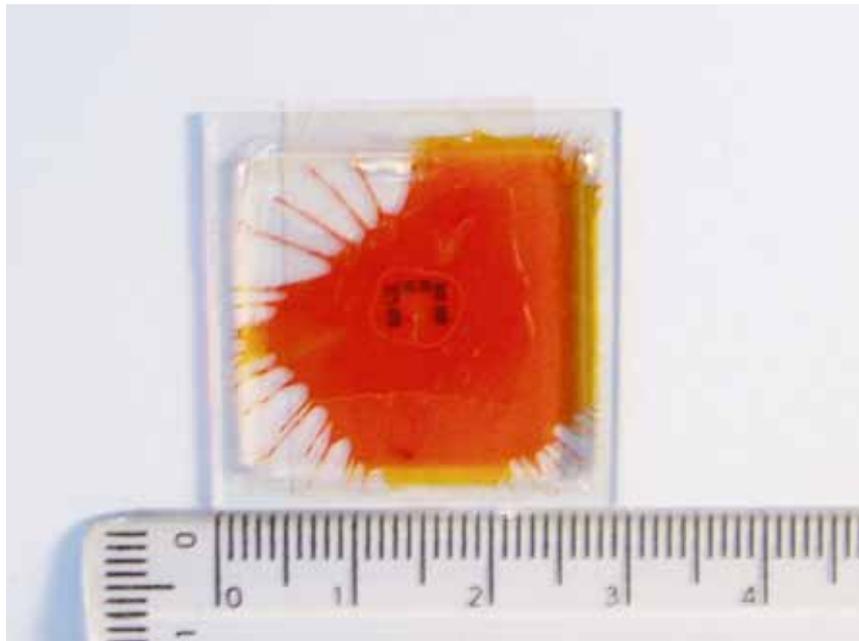


圖 3.9 封裝好的水平結構樣品

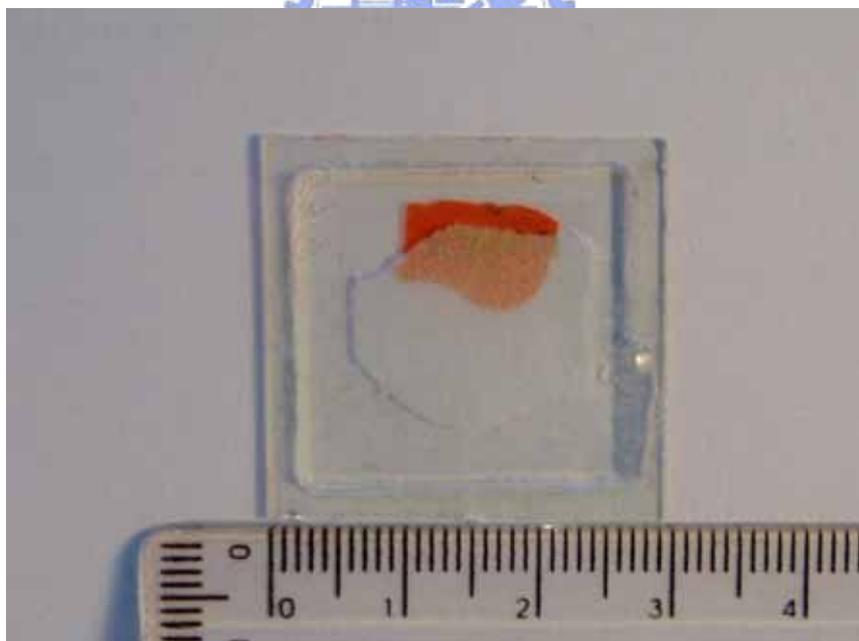


圖 3.10 封裝好的 FET 結構樣品

## 第四章

### 實驗結果與討論

#### 4.1 純電洞元件之製備

MEH-PPV的IP約在 4.9eV，估計的EA約在 2.8eV，而金的功函數約在 4.7-4.9eV，ITO的功函數則約為 4.7-5.0eV<sup>(10)</sup>，對於ITO/MEH-PPV界面而言電洞所需克服的能障約為 0.1-0.2eV，可以說是幾乎沒有障礙，對電子而言則須跨越相當大的能障，約為 1.5eV，所以在文獻中多是以ITO/MEH-PPV/Au作為純電洞傳輸元件，但是由於金在製作過程由於使用熱蒸鍍的方式，容易擴散深入MEH-PPV內，而與另一側的ITO接觸而造成短路，因此在本實驗中垂直傳輸的三明治結構元件，其電洞傳輸元件是利用ITO/MEH-PPV/Al來達成，能帶圖如圖 4.1 所示，以ITO作為陽極，鋁作為陰極，

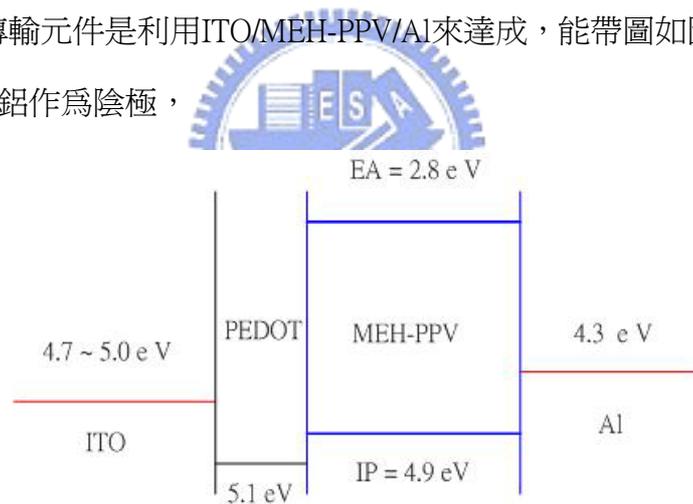


圖 4.1 垂直結構能帶圖

其中鋁的功函數為 4.06-4.41eV，因而在陰極端電子的能障約為 1.26-1.61eV，在這麼大的能障之下無法大量得注入電子，根據I.D.Parker<sup>(10)</sup>實驗，可利用Fowler-Nordheim tunneling(式 2.4)的機制分析能障的大小在他們的實驗中ITO/MEH-PPV/Au的能障約為 0.19-0.22eV，ITO/MEH-PPV/Al則為 0.22-0.24(圖 4.2)。

元件結構	能障(eV)
ITO/MEH-PPV/In	0.21-0.23
ITO/MEH-PPV/Ag	0.28-0.33
ITO/MEH-PPV/Al	0.22-0.24
ITO/MEH-PPV/Cu	0.22-0.26
ITO/MEH-PPV/Au	0.19-0.22

圖 4.2 不同金屬界面之能障關係圖

在我們的實驗中，水平結構則是以 Au/MEH-PPV/Au 作為純電洞傳輸元件，能帶圖如圖 4.4 所示

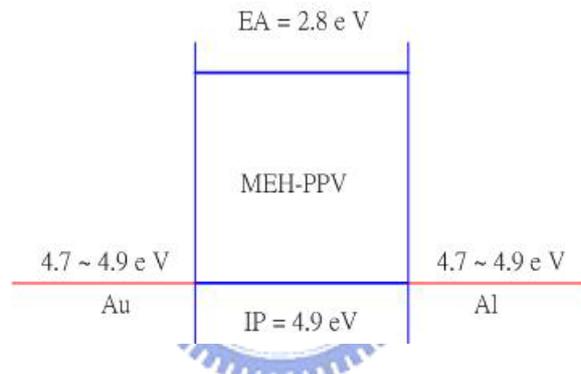


圖 4.3 水平結構能帶圖

由於水平及垂直結構的金半界面能障小於 0.2eV，元件的I-V特性是由塊材所主導<sup>(1)</sup>以大膽使用SCLC模型來計算出電洞遷移率。

## 4.2 水平及垂直方向電洞遷移率之量測與分析

一般常用來測量電子遷移率的方法有利用time-of-flight(TOF)<sup>(20)</sup>，或者是利用電流與電壓具有SCLC的關係，而計算出遷移率。TOF這項技術是利用脈衝光在一側的電極處產生出載子，經由外加電場使電洞飄移至另一側的電極，飄移的時間若為 $\tau$ ，電極之間的距離為L，則電荷的遷移率為

$$\mu = \frac{L}{\tau E} \quad [4.1]$$

由於脈衝光需要準確的聚焦在一側的電極，因此 time-of-flight 只適用於垂直結構的測量，在本實驗中則是以量測電流及電壓關係之後，再以 SCLC 模型計算出遷移率，SCLC 的電流電壓關係為

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad [4.2]$$

$J$ 為電流密度， $L$ 是兩電極間的距離， $V$ 是外加電壓， $E = V/L$ 是平均電場， $\mu$ 是遷移率， $\epsilon = \kappa \epsilon_0$ ，其中 $\epsilon_0$ 是真空中介電係數， $\kappa$ 是介電常數。SCLC模型是假設在無界面能障之下的推導得出的結果，然而在之前我們已經確定全電洞傳輸元件的金半界面能障小於 $0.2\text{eV}$ ，可近似為歐姆接觸，所以可以大膽使用SCLC模型來計算出電洞遷移率<sup>(1)</sup>所測量出的 I-V特性即為塊材本身的特性。在實驗中我們發現在電場為 $3 \times 10^7 \text{ V/m}$ 下，水平方向的遷移率會比垂直方向大 4 個數量級，達到了 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$  (圖 4.4)。

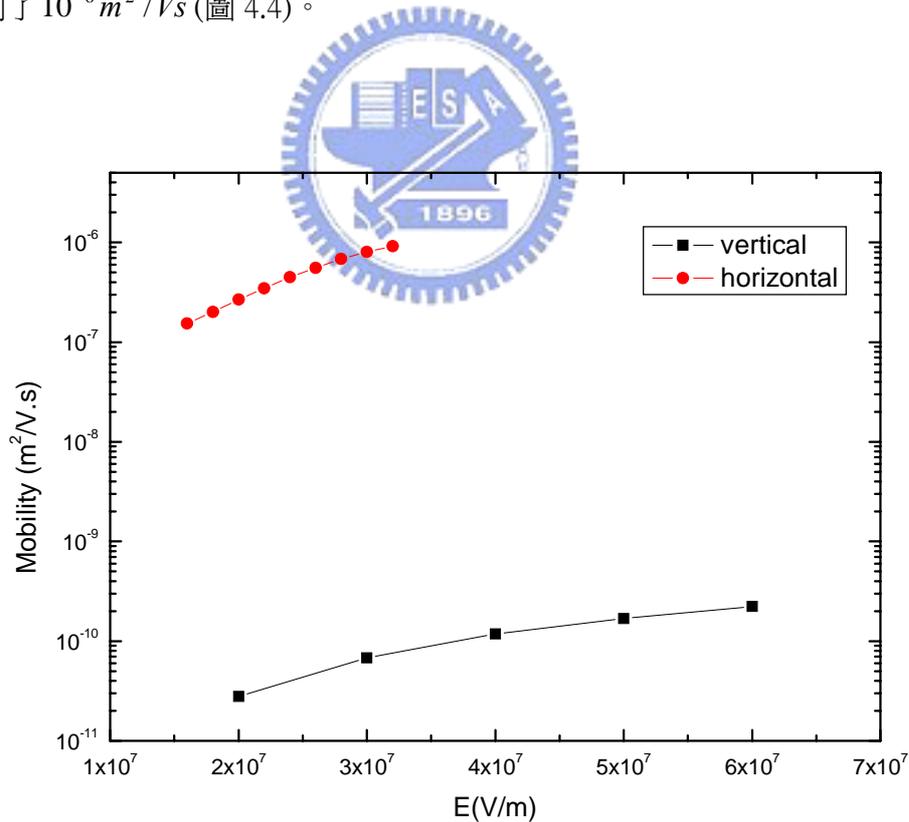


圖 4.4 水平結構及垂直結構  $\mu$ -E 圖

利用旋轉塗佈的共軛高分子薄膜，似乎不如一般想像上那麼的均向性，而在製程

中旋轉塗佈時的離心力是唯一會破壞對稱性的步驟，在介電常數上就反映出了不均向性，水平方向的介電常數  $\kappa_h=3$ ，垂直方向的介電常數  $\kappa_v=2.4^{(21)}$ ，但是這些許的差異並不足以解釋遷移率有四個數量級的差異，爲了理解水平傳輸和垂直傳輸究竟有什麼本質上的差異，我們進行了變溫量測。Blom研究群以 ITO/PPV/Au 作爲只有電洞傳輸的三明治元件<sup>(22)(23)</sup>，發現其電流與電壓的關係皆可用空間電荷限制電流理論，以及與電場溫度相關的載子遷移率來解釋。其載子遷移率型式爲 Poole-Frenkel-like 型式：

$$\mu_p(E) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E}) \quad [4.3]$$

$$\mu_0 = \mu_* \exp\left(\frac{-\Delta}{K_B T}\right) \quad [4.4]$$

其中， $\mu_0$  爲零場遷移率 (zero-field mobility)， $\gamma$  爲電場係數 (electric-field coefficient)， $\mu_*$  爲遷移率前係數 (mobility prefactor)， $\Delta$  爲活化能 (activation energy)， $K_B$  爲波斯曼常數。我們再度藉由 J-E 關係 (圖 4.5、圖 4.6)，利用 SCLC 計算出電洞遷移率 (圖 4.7、圖 4.8)，

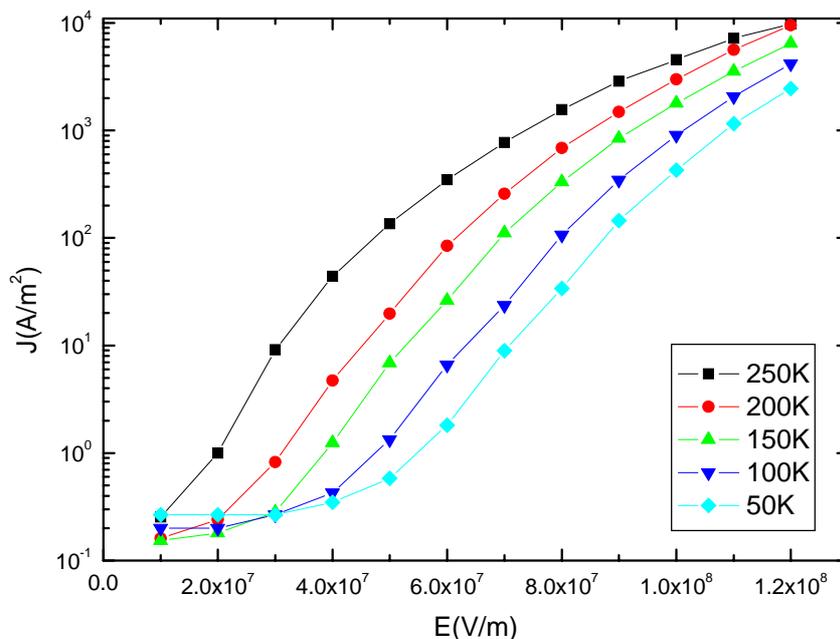


圖 4.5 垂直結構 J-E 圖

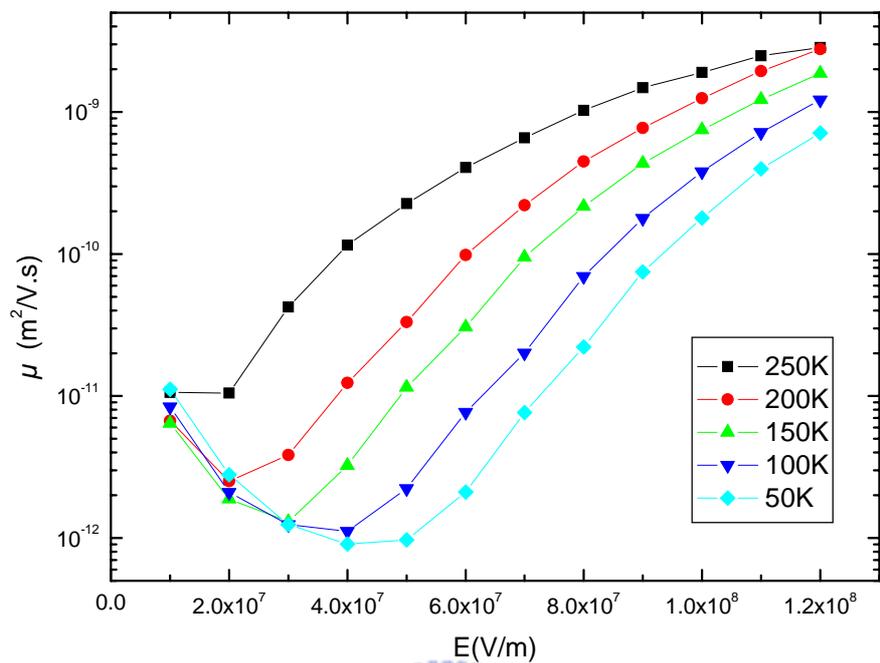


圖 4.6 垂直結構  $\mu$ -E 圖

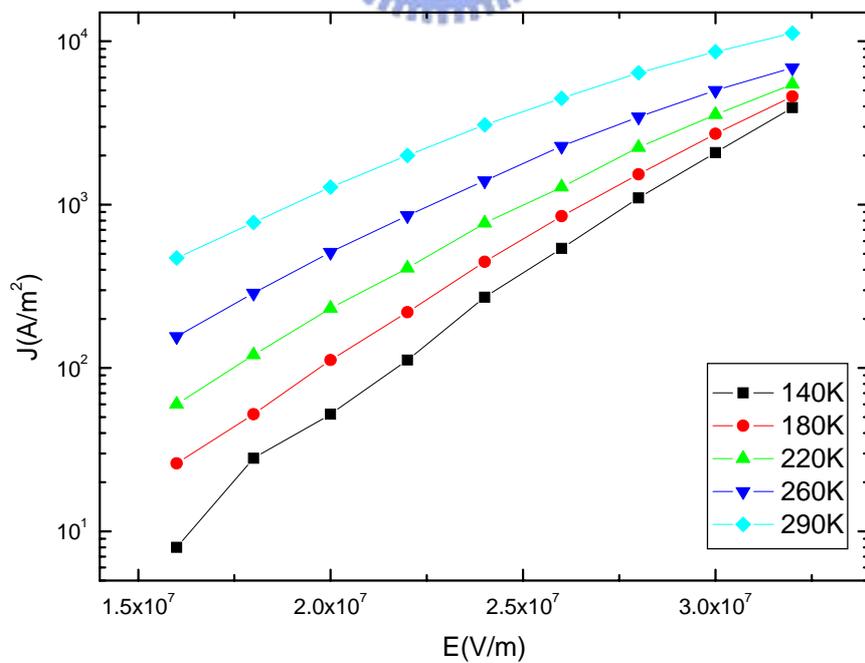
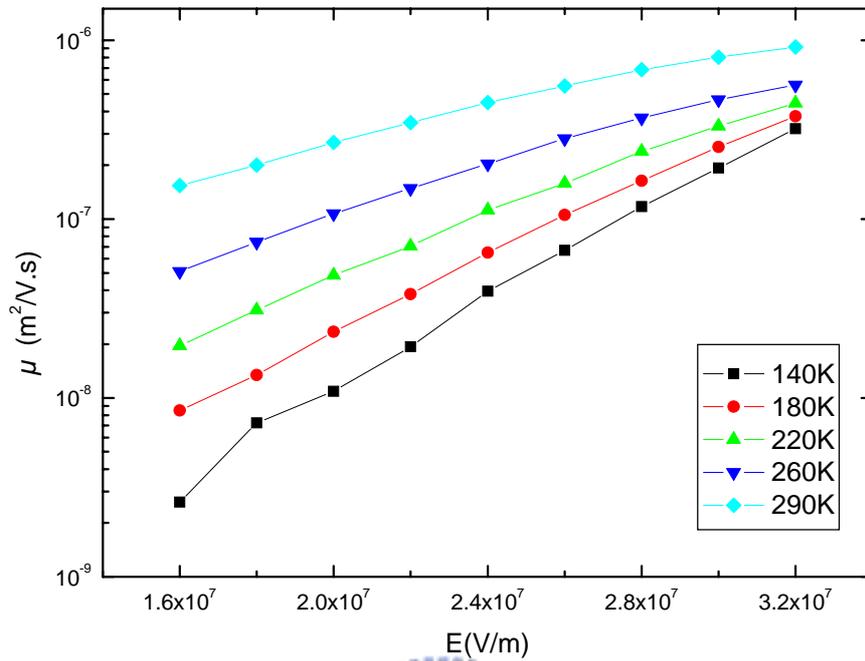


圖 4.7 水平結構 J-E 圖

圖 4.8 水平結構  $\mu$ -E 圖

由於在低場之下元件的I-V特性仍是由界面特性所主導<sup>(11)</sup>，所以利用SCLC計算出的電洞遷移率在低場並不準確，因而造成圖 4.8 中電洞遷移率隨著電場先下降後上升的情形。為了更清楚看出兩者間的差異我們使用Pool-Frenkel form的式子去分析，將式 4.3 二邊同時取對數得到

$$\ln(\mu) = \ln \mu_0 + r\sqrt{E} \quad [4.5]$$

則取 $\ln \mu$  對  $E^{1/2}$ 作圖(圖 4.9, 4.10)，斜率就是  $r$ ，截距則為  $\ln \mu_0$ ，就可以得出不同溫度下的  $r$  (圖 4.11)及  $\mu_0$ (圖 4.12)。

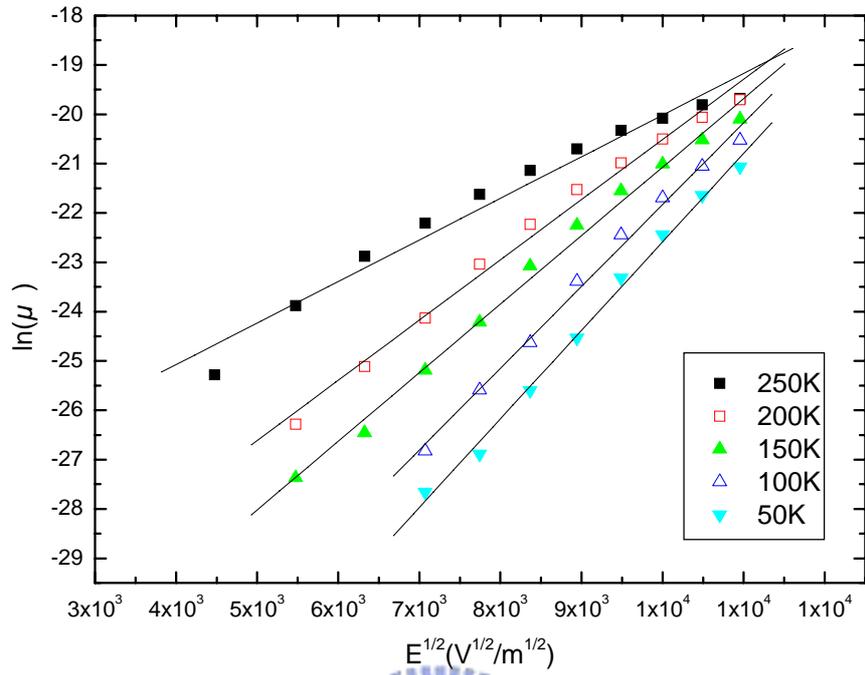


圖 4.9 垂直結構  $\ln \mu$  對  $E^{1/2}$  做圖

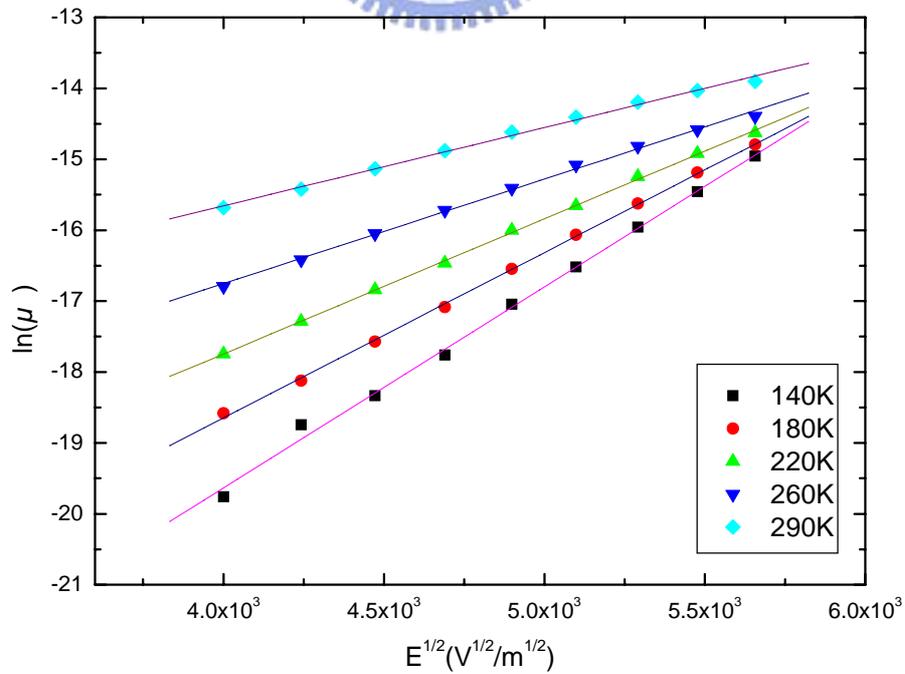


圖 4.10 水平結構  $\ln \mu - E^{1/2}$  做圖

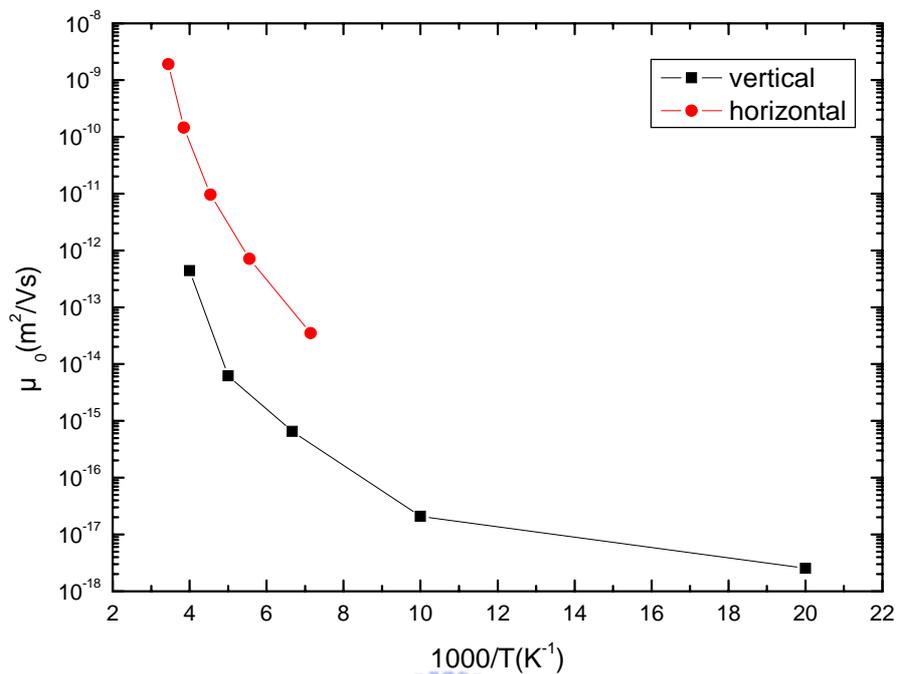


圖 4.11 水平結構及垂直結構 $\mu_0^{-1}/T$ 圖

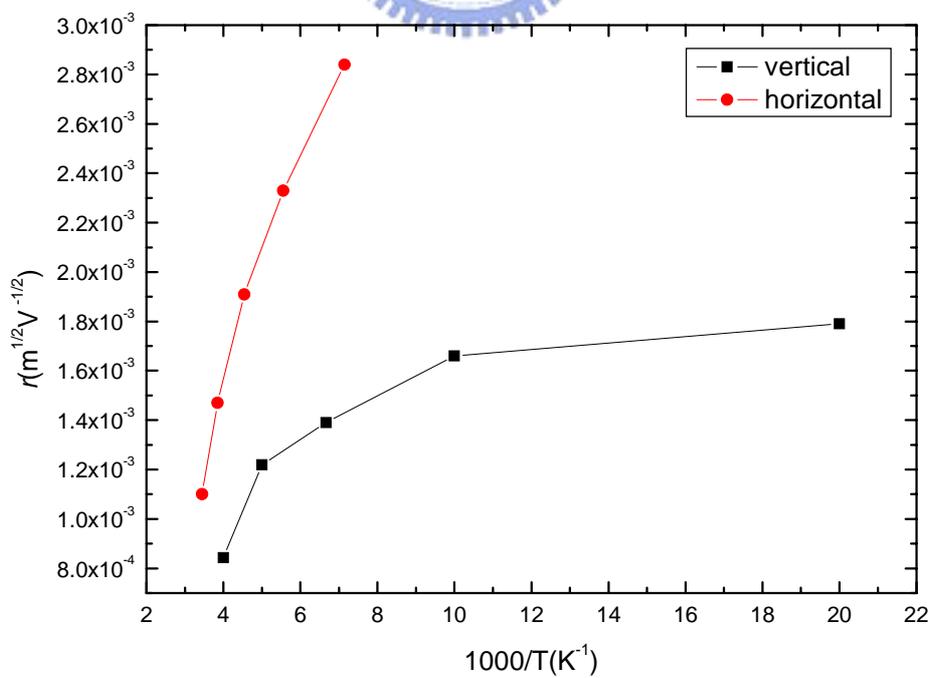


圖 4.12 水平結構及垂直結構 $\gamma^{-1}/T$ 圖

再將式 4.4 取對數可得到

$$\ln \mu_0 = \ln \mu_* - \frac{\Delta}{K_B T} \quad [4.6]$$

所以利用圖 4.11，畫出斜率可計算出hopping barrier(圖 4.13)，由圖中我們可看出水平及垂直方向上的斜率幾乎相同，所計算出的垂直方向barrier約為  $\Delta_v \approx 0.20\text{eV}$ ，水平方向  $\Delta_h$  約為  $0.23\text{eV}$ ，和文獻中所測量的LED結構相近<sup>(18)</sup>，這可以說明水平結構的電洞遷移率之所以較大，並不是因為水平方向的傳輸過程中，所需要克服的能障較小。在Poole-Frenkel detrapping model中，電場係數  $\gamma$  是由於外加電場的影響，而等效降低能障高度，使載子能夠跳出位井，圖 4.12 說明電場係數  $\gamma$  在水平及垂直方向差異不大( $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \sqrt{m/V}$ )，這點也說明了hopping時在水平方向級垂直方向所要跨過的能障大致上是相同的。

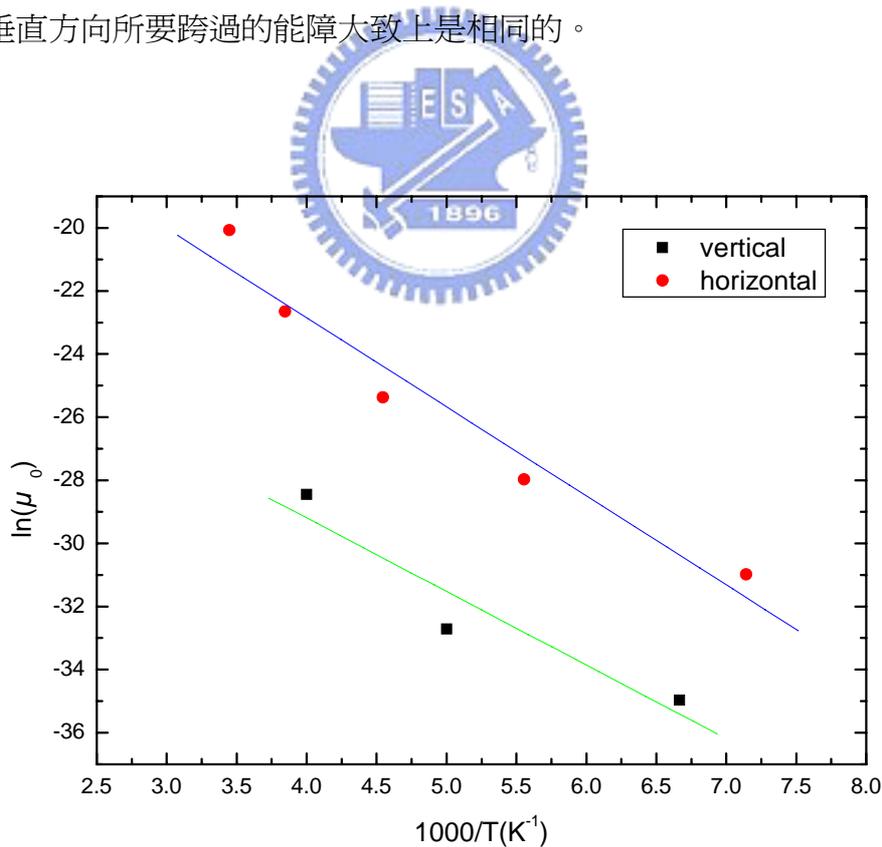


圖 4.13  $\ln\mu_0-1/T$ 圖

唯一在水平及垂直方向上較大的差異在於  $\mu_0$ ，或者說是  $\mu_*$ (圖 4.11)， $\mu_*$ 反映出

每一次hopping所能跑的距離，在水平方向上較大的 $\mu$ 使得每一次跳躍的傳輸可以超過共軛長度，我們利用微觀機制來說明，當載子在垂直方向傳輸時，每經過一個單元，就必須要跨越能障才能繼續傳輸，若是沿著水平方向傳輸，由於共軛高分子是沿著水平方向排列，所以載子可以跑一段很長的距離，都不需要跨越能障，直到遇到缺陷或是共軛鏈的邊界才需要跨越能障。

### 4.3 集聚體與載子遷移率

高分子排列的方向對於載子遷移率有相當大的影響，那麼高分子薄膜的表面型態是否也會影響載子遷移率呢？相鄰的共軛高分子有些鏈段會糾結在一起形成集聚體，這些集聚體對於高分子薄膜型態(morphology)上的影響是確認的<sup>(25)</sup>，因而我們認為集聚體也是影響遷移率的一個重要因素。一般MEH-PPV的螢光光譜其峰值位在 580nm，若是具有集聚體的MEH-PPV則會在 630nm多出一個峰值，形成一個肩帶結構(shoulder) 在此我們利用此特性，做為偵測集聚體的工具。在實驗中我們發現時間是影響集聚體的一個重要因素，圖 4.14 為MEH-PPV薄膜的光激螢光光譜圖(PL)，其中A是液泡好後靜置於室溫中 3 天，再旋轉塗佈成薄膜的螢光光譜，B則是於室溫中靜置 7 天後的螢光光譜，其中B很明顯的具有較多的集聚體，圖 4.15 則是利用水平電極量測並以SCLC計算A及B的電洞遷移率，我們發現具有較多集聚體的樣品遷移率可以大上一個數量級，這說明了集聚體確實會影響載子遷移率。

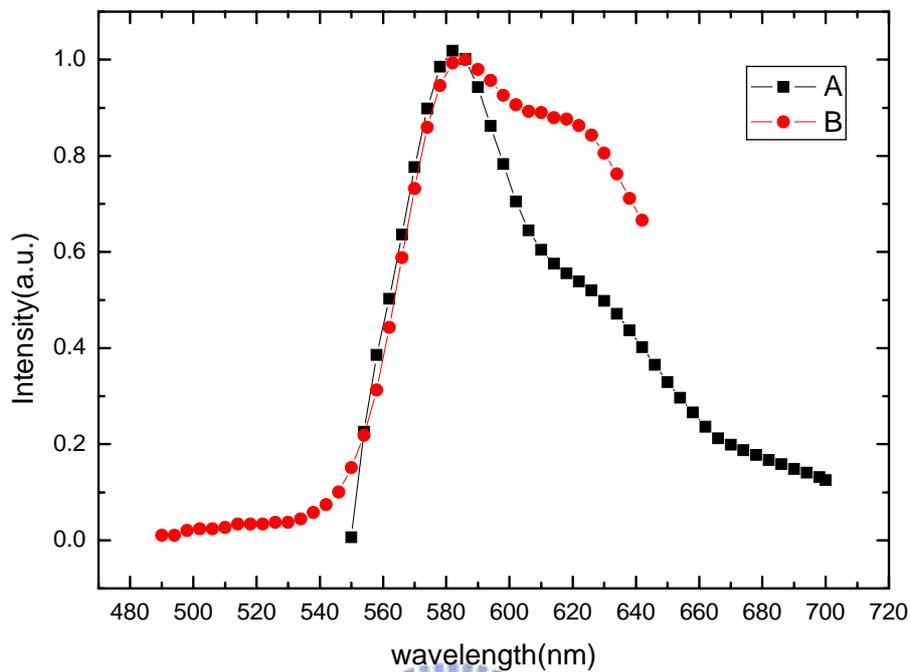


圖 4.14 水平結構之光譜圖

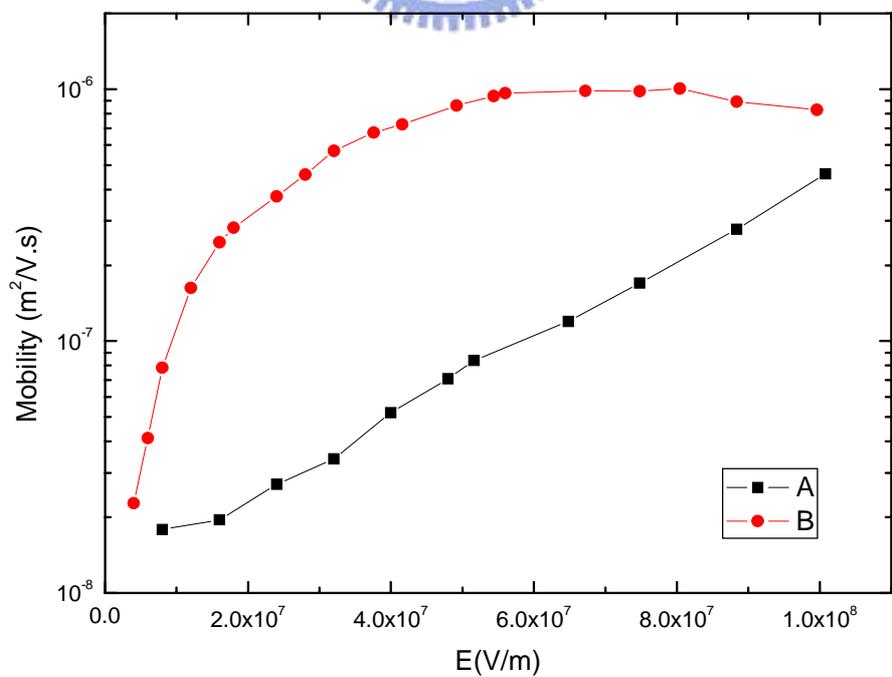


圖 4.15 不同集聚體樣品之  $\mu$ -E 圖

然而Blom等人則認為載子密度(charge density)才是決定遷移率的關鍵<sup>(216)</sup>，所以在此我們引進了利用FET測量遷移率的方法來探討在較高載子密度之下，集聚體對電洞遷移率的影響。在SCLC中平均的載子密度和電場的關係為

$$n = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon E}{eL} \quad [4.7]$$

在垂直結構中  $\kappa_v=3$ ， $L=0.1 \mu\text{m}$ ， $E=8 \times 10^7 \text{V/m}$ ，所以載子密度 $n_v$ 為  $7.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，在水平結構中  $\kappa_h=2.4$ ， $L=5 \mu\text{m}$ ， $E=8 \times 10^7 \text{V/m}$ ，所以載子密度 $n_h$ 為  $1.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ，而FET的載子密度為  $\sigma$  在增強型模式(accumulation mode)操作下有  $\frac{\sigma}{C_{ox}} = V_g$  的關係， $C_{ox} = \frac{\varepsilon_{ox}}{d}$ ，其中  $d$  為柵極絕緣層的厚度， $E_s$  為垂直方向的電場， $E_s = \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_s} E_{ox} = \frac{C_{ox}}{\varepsilon_0 \kappa_v} V_g$ ，accumulation layer  $l = \frac{K_B T}{e E_s}$ ，其中 $K_B$ 為波茲曼常數， $T$ 為溫度，所以FET的載子濃度為

$$n_f = \frac{V_g^2 \kappa_{ox}^2 \varepsilon_0}{K_B T \kappa_v d^2} \quad [4.8]$$

其中  $\kappa_{ox}=3.9$ ，絕緣層厚度約為  $3000 \text{\AA}$ ， $V_g=40\text{V}$ ，得到結果為  $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，我們發現FET的載子濃度比起水平及垂直結構大上 4~5 個數量級。對FET而言其在飽和區(saturation region)的汲極電流(drain current) $I_d$ 和柵極電壓具有這樣的關係

$$I_d = \frac{W \mu_h C_{ox}}{2L} (V_g - V_t)^2 \quad [4.9]$$

其中 $W$ 為通道寬度(channel width)， $L$ 是通道長度(channel length)， $C_{ox}$ 是柵極電容(capacitance of gate dielectric)，而此時通道中的平均電場則為 $V_{ds}/L$ ，我們可以利用 $I_d$ 與 $V_g$ 的關係得出和電場相關的水平方向電洞遷移率 $\mu_h(E)$ ，圖 4.16、圖 4.17 為FET的特性圖，其中FET A的  $L = 4 \mu\text{m}$ ， $W = 400 \mu\text{m}$ ，FET B 的 $L = 5 \mu\text{m}$ ， $W = 400 \mu\text{m}$ ，

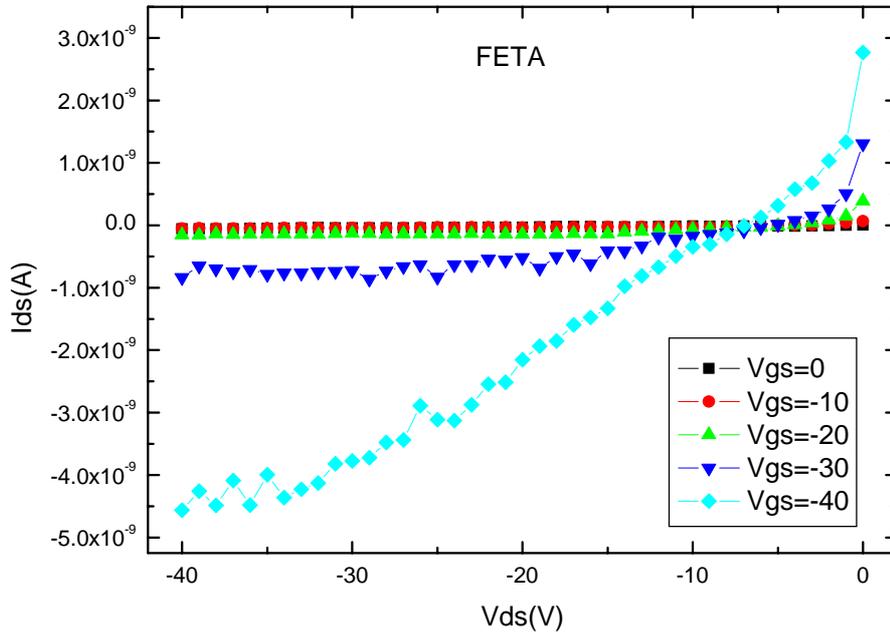


圖 4.16 FET A  $V_{ds}$ - $I_{ds}$  圖

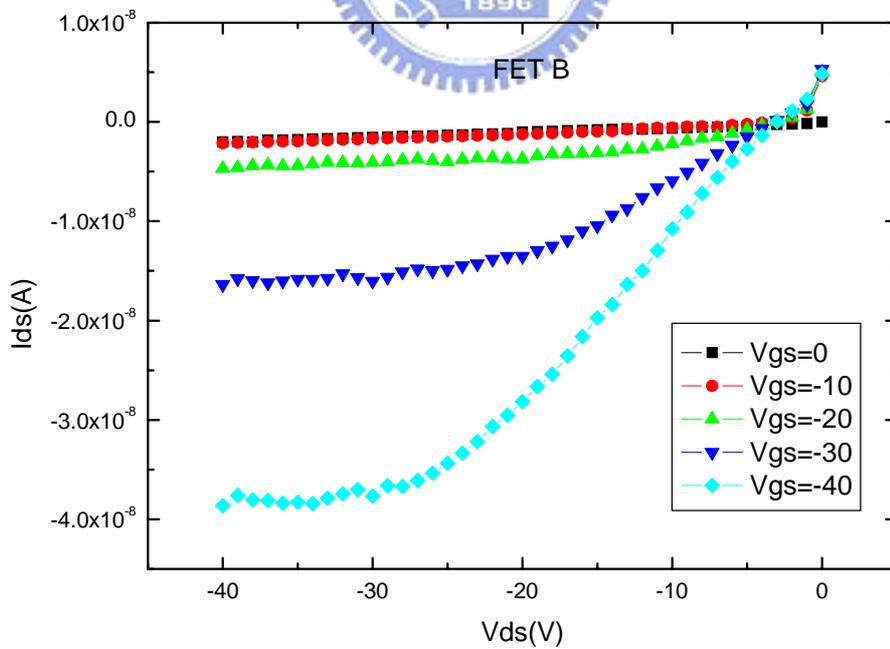


圖 4.17 FET B  $V_{ds}$ - $I_{ds}$  圖

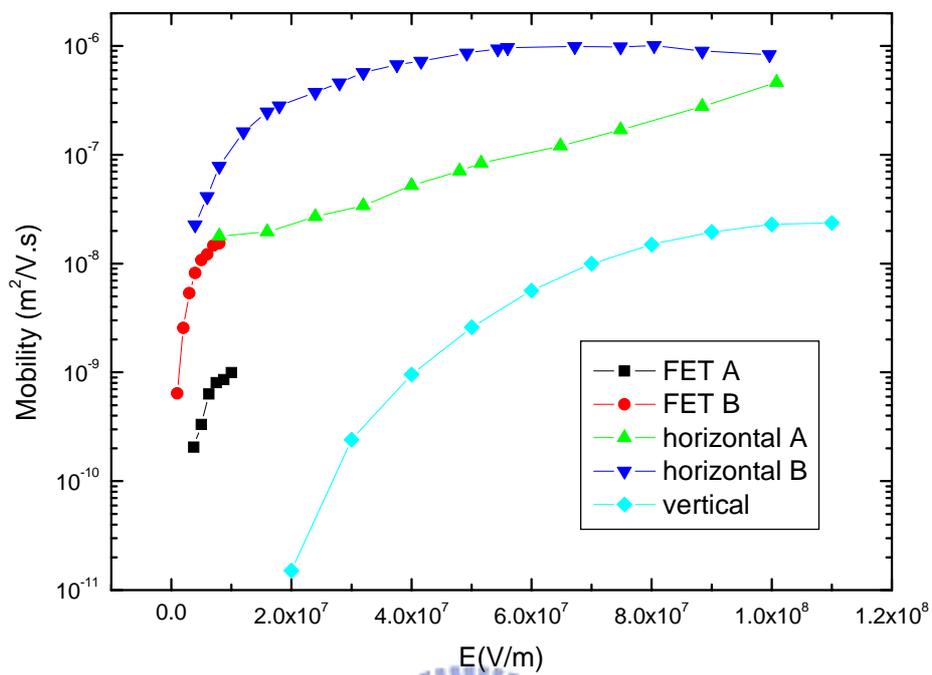


圖 4.18 FET 與水平結構的  $\mu$ -E 圖

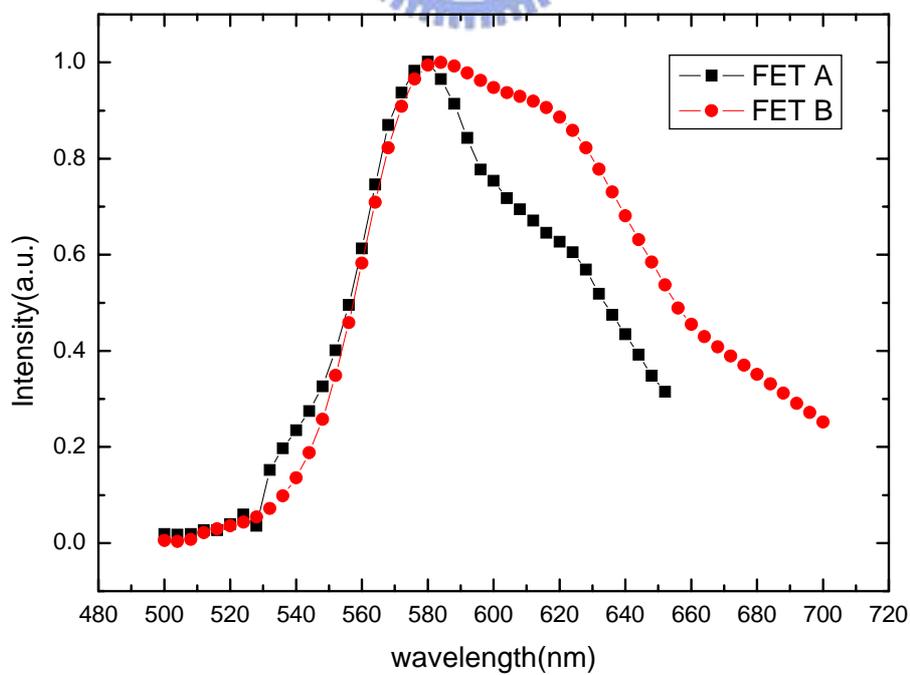


圖 4.19 FET 之光譜圖

由圖 4.18 我們可以發現 FET 的遷移率確實比垂直結構大上幾個數量級，但是比水平結構略小，而此時 FET 的載子濃度卻比水平結構大上 5 個數量級，所以我們可以確信載子濃度不是影響遷移率的關鍵。圖 4.19 中的光譜圖即對應到圖 4.18 中的 FET A 及 FET B，其中 FET B 具有較大的遷移率，其所對應的光譜顯示出有較多的集聚體，這又再次說明集聚體是影響遷移率的關鍵。

#### 4.4 轉速對集聚體及遷移率的影響

在文獻中也指出旋轉塗佈是一個影響高分子薄膜型貌(morphology)的重要因素<sup>(27)</sup>，因此我們也就轉速對遷移率的影響做探討，其中drop cast指的是在零轉速下的樣品，由於其膜厚造成難以定義出電流的截面，因而採用FET做量測，我們發現由於較高的轉速會破壞集聚體(圖 4.21)，因而造成遷移率的下降(圖 4.20)，而drop cast雖然有較多的集聚體，但是由於缺乏離心力使其排列，所以本質上仍是均向性的薄膜，其遷移率和垂直結構相當，在轉速為 2000RPM時，具有最高的遷移率。

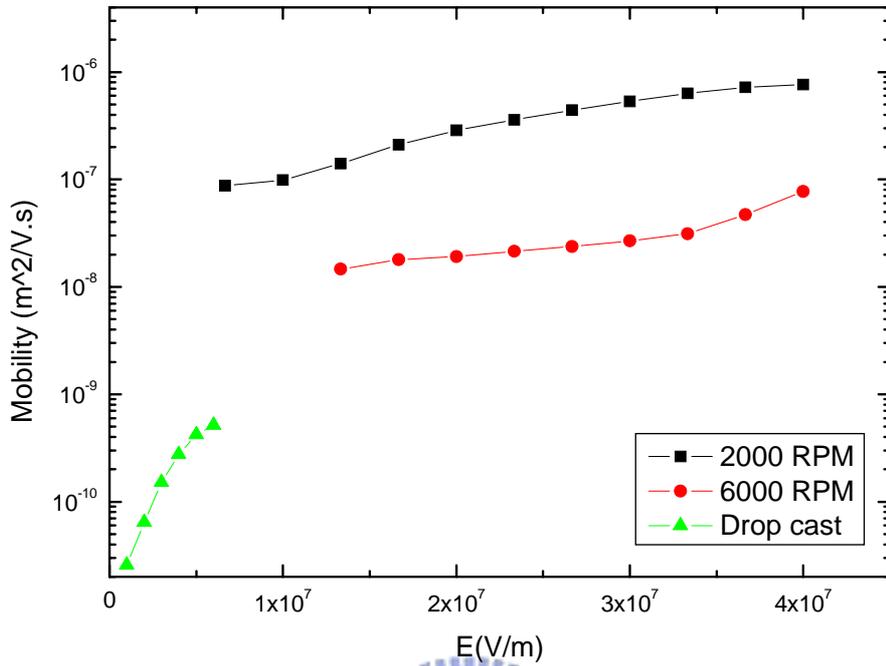


圖 4.20 不同轉速樣品之  $\mu$ -E 圖

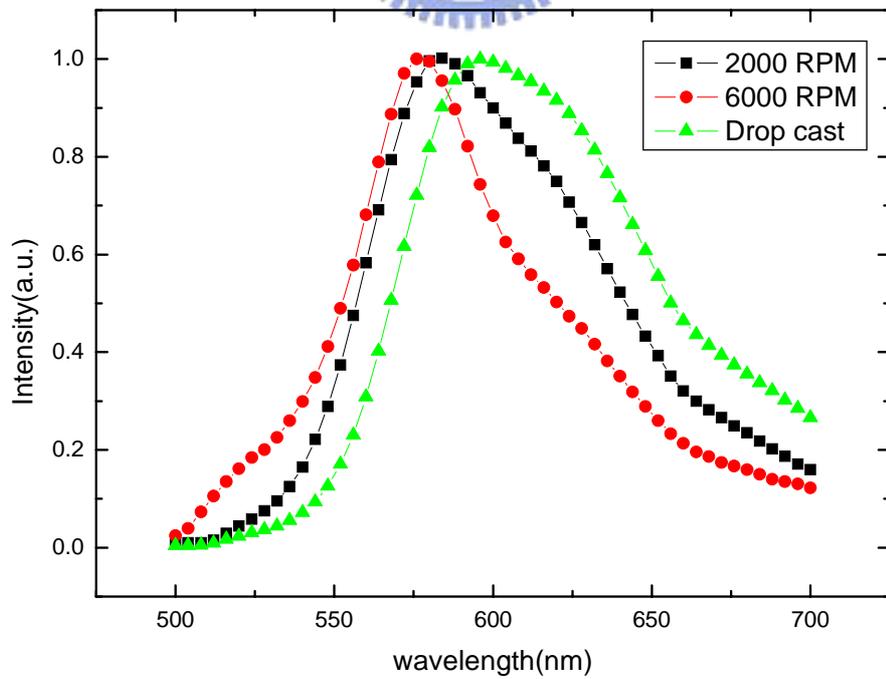


圖 4.21 不同轉速樣品之光譜圖

## 第五章

### 總結

- (1) 經由變溫量測電洞遷移率，再以Poole-Frenkle分析水平方向和垂直方向的傳輸特性，我們發現活化能 $\Delta$ 極為接近，約為 0.2~0.23eV，電場係數也不是主要差異( $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \sqrt{m/V}$ )， $\mu^*$ 才是水平方向遷移率較垂直方向大幾個數量級的關鍵。
- (2) 藉由 FET 元件及水平電極元件的比較，我們發現載子密度也不是影響遷移率的主要關鍵。
- (3) 在具有較多的高分子集聚體的樣品，其電洞遷移率可以增加一個數量級。
- (4) 旋轉塗佈的轉速會影響集聚體排列的方向，進而影響遷移率，在較高轉速時會破壞集聚體，使遷移率下降，過低的轉速則無法使集聚體有共同的排列方向，因而遷移率也會下降，若是不旋轉的薄膜，其遷移率接近垂直方向。

## 參考文獻

- [1] C. K. Chiang, C. R. Frincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977)
- [2] Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1210 (1986)
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Machey, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990)
- [4] D. Bruaun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982 (1991)
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. BreÃdas, M. LoÈgdlund and W. R. Salaneck, *Nature* 397, 121 (1999)
- [6] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Andersson, T. Hjertberg, and O. Wennerstrom, *Nature* 372, 444 (1994)
- [7] A. Charas, N. Barbagallo, J. Morgado and L. AlcaÃcer, *Synthetic metals* 122, 23 (2001)
- [8] A. S. Wood “Tapping the power of intrinsic conductivity” , *Modern Plastics Int.* 33 (1991)
- [9] S. Karg, M. Meier and W. Riess, *J. Appl. Phys.* 82, 1951 (1997)
- [10] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 75, 1656 (1994)
- [11] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3308 (1996)
- [12] A. Rose, *Phys. Rev.* 97, 1538 (1955)
- [13] R. W. Smith and A. Rose, *Phys. Rev.* 97, 1531 (1955)
- [14] D. M. Pai, *J. Chem. Phys.* 52, 2285 (1970)
- [15] W.D. Gill, *J. Appl. Phys.* 43, 5033 (1972)
- [16] L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, and P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1132 (1999)
- [17] Yu. N. Gartstein and E. M. Conwell, *J. Chem. Phys.* 100, 9175 (1994)
- [18] Yu. N. Gartstein, S. Jeyadev and E. M. Conwell, *Phys. Rev. B* 51, 4622 (1995)
- [19] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3822 (2000)
- [20] I. H. Campbell, D. L. Smith, C. J. Neef and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2809 (1999)
- [21] Michael Tammer and Andy P. Monkman, *Adv. Mater.* 14, 210 (2002)
- [22] P.W.M. Blom and M.C.J.M. Vissenberg, *Materials Science and Engineering* 27, 53 (2000)
- [23] P. W. M. Blom, M.J.M.de Jong and M.G. van Munsternylene, *Phys.Rev. B* 55, 656 (1997)

- [24] C. Y. Yang, Fumitomo Hide, Maria A. Diaz-Garcia, Alan J. Heeger and Y. Cao, *Polymer* 39, 2299 (1998)
- [25] J. W. Blatchford, T. L. Gustafson, A. J. Epstein, D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, P. F. Barbara, D.-K. Fu, T. M. Swager, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 54, 3683 (1996)
- [26] Tanase, E. J. Meijer, P.W. M. Blom and D. M. de Leenw, *Phys. Rev. Lett.* 91, 216601 (2003)
- [27] Y. Shi, J. Liu, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 87, 4254 (2000)

