

電致發光高分子之奈米尺度 光電特性研究

以共軛高分子薄膜為發光材料來製作發光二極體，由於製作成本具極大競爭優勢，有潛力成為下一代平面顯示器主流，因此近年受到高度重視。一般高分子導電及發光特性的研究都是巨觀條件下的實驗結果，由於元件中高分子膜厚只在 100 奈米左右，因此微觀特性的了解也是不可或缺，本文簡介以導電性原子顯微術研究電致發光高分子的奈米尺度發光及電流傳輸特性，這些結果將有助於發光機制的了解及元件的改進。

王申申、林鶴南、陳思翰

一、前言

自從 1990 年英國劍橋大學 Friend 教授的研究群成功製作以 PPV 共軛高分子 (conjugated polymer) 薄膜為發光材料的高分子發光二極體 (polymer light emitting diode, PLED)⁽¹⁾，由於元件具有低啟動電壓、高量子效率、高應答速度、製程簡單，加上高分子本身具撓曲性，有極大潛力成為下一代大面積平面顯示器的主流，因此電致發光 (electroluminescence) 高分子在近十年來成為熱門的研究課題，同時也有商品化產品出現⁽²⁻⁶⁾。不過目前對共軛

王申申小姐為國立清華大學材料碩士，現任鍊寶科技股份有限公司研發部工程師。

林鶴南先生為美國布朗大學物理博士，現任國立清華大學材料科學工程學系副教授。

陳思翰先生為國立中正大學物理碩士，現任國科會精密儀器發展中心助理研究員。

高分子的發光及電流傳輸機制並不是完全了解，而對這些特性的掌握，將有助於更佳元件的產生；此外，高分子的結構與生物材料有相似之處，能夠完全了解其基本特性，對未來生物材料於微電子及光電科技的應用，將有極大助益，因此不論是在學術研究或產業應用，共軛高分子目前在全世界都是極重要的研究項目之一。

最簡單的 PLED 結構是金屬上電極 / 高分子薄膜 / 氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 下電極三層結構，由於 ITO 為透明導電材料，因此光可穿透。一般電致發光高分子的研究重點在材料合成、製程改進及發光機制探討，在物理及化學特性檢測上，則使用發展成熟的量測技術，由於高分子薄膜厚度在 100 奈米 (nm, 10^{-9} 米) 左右，為了對高分子的導電及發光機制能有更深入了解，近年來，具有奈米尺度的檢測技術也被應用，其中掃描探針顯微術 (scanning probe microscopy, SPM)⁽⁷⁻⁹⁾ 中的原子力顯

微術 (atomic force microscopy, AFM)^(8,10) 被用於量測相分離^(8,11)，掃描穿隧顯微術 (scanning tunneling microscopy, STM) 被用於量測穿隧電流引發的電致發光及能帶結構^(12,13)，近場光學顯微術 (scanning near-field optical microscopy, SNOM) 被用於量測光致發光^(14,15)，這些研究結果對高分子材料奈米尺度的特性提供了寶貴的資料。

如果將 AFM 探針鍍上金屬膜取代上金屬電極，然後在掃描時加上電壓後形成電流通路，即為一「探針上電極 / 高分子薄膜 / ITO下電極」三明治結構，高分子便會發光，此種實驗技術稱為導電性原子力顯微術，可同時測得具有奈米解析度的表面形貌、電致發光、及區域電流影像，是種非常理想的量測技術，不過由於探針與高分子的接觸面積太小，因此發光及電流強度都非常微弱，目前除了我們的實驗結果外^(16,17)，國外尚無類似研究報告出現，以下將介紹此種量測技術及初步成果。

二、樣品製備

ITO 玻璃基板購自 Merck Balzer 公司，分別以去離子水、清潔劑、異丙醇和丙酮清洗，最後以 UV/ozone 處理。高分子為 MEH-PPV 及 POPD-MEH-PPV (37% POPD-PPV 和 63% MEH-PPV 共聚合)，以 1 mg/mL 之比例溶於三氯甲烷後，以旋轉塗佈法將發光層鍍於 ITO 上，然後再烘烤去除溶劑，膜厚約為 30 nm。關於高分子的化學結構、合成、詳細試片製程及發光特性可參考文獻 18。

三、實驗方法

實驗所用儀器為美國 Digital Instruments 公司的 Nanoscope IIIa D3100 原子顯微鏡，並使用下列數種探針：非導電性三角形氮化矽 (Si_3N_4) 探針 (NP-S, Digital Instruments, USA)，利用接觸式 (contact mode) 於表面形貌量測；鍍鉻薄膜之三角形矽探針 (NSC11, Silicon-MDT, Russia)，利用輕敲式 (tapping mode) 於表面形貌與電致發光量測；鍍鉻薄膜之長方形矽探針 (CSC17, Silicon-MDT, Russia)，再自行濺鍍上金薄膜，利用接觸式於表面

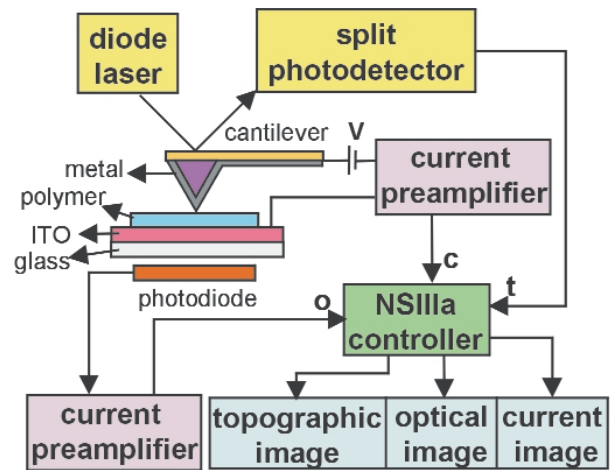


圖 1. 實驗示意圖。

形貌與區域電流量測。圖 1 是實驗架構示意圖，電壓施加於探針，電流由 ITO 流出，進入電流放大器，訊號送入 AFM 控制器，成為電流影像；高分子發出的光由試片下方的光電二極體接收，光電流再進入另一電流放大器送入控制器，成為光學影像，因此可同時獲得表面形貌、電致發光及區域電流影像，不過目前我們只有分別的實驗結果。

四、電致發光量測

圖 2 為使用 NP-S 探針在接觸式操作下，測得 ITO 基板 (左) 和鍍上 POPD-MEH-PPV 高分子薄膜

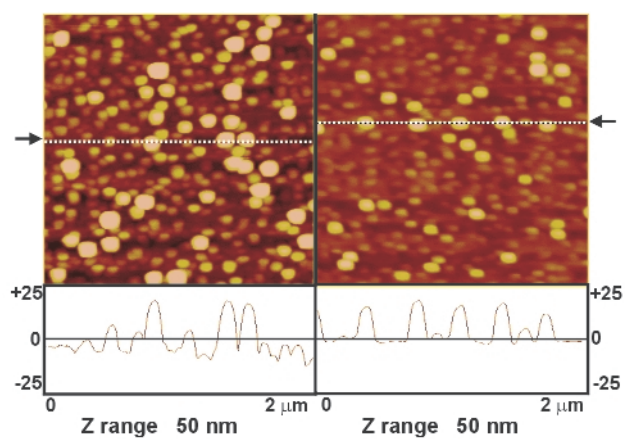


圖 2. 使用 Si_3N_4 探針，取得之 ITO (左) 及 POPD-MEH-PPV 高分子 (右) 表面形貌，掃描面積為 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 。

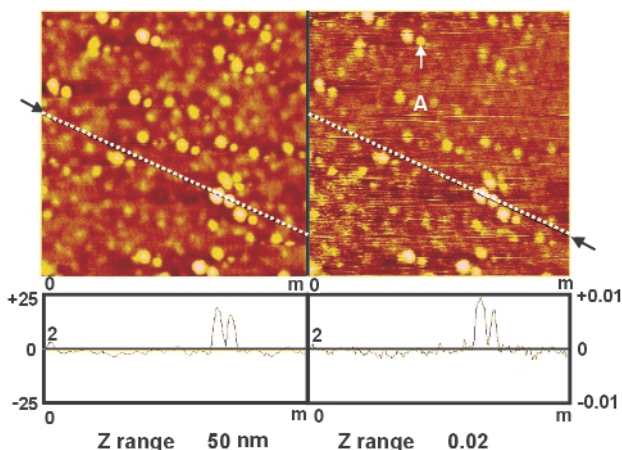


圖 3. 探針施加 +8 V 偏壓，獲得之 POPD-MEH-PPV 高分子表面形貌 (左) 及電致發光 (右) 影像，其中 A 點半高寬約為 50 nm。

(右) 之表面形貌，兩者均具有類似的凸點結構，其直徑範圍約在 50 到 200 nm 之間。比較截面圖，ITO 表面上的小凸點在塗佈高分子層後變得不明顯，另外由摩擦力量測，高分子並無相分離產生，故高分子上的突起乃來自於 ITO 基板。此外，較大的凸點在兩張影像具有近似直徑，如果高分子是被均勻的塗佈在 ITO 上，則高分子表面凸點直徑應該明顯增加，由此可推論在突起處，高分子膜的厚度變小。

當加正偏壓於 NSC11 探針上，可觀察到電致發光現象，不過在接觸式操作下，影像並不穩定，因此改用輕敲式操作，電致發光於 +3 V 時首次出現，由於高分子膜厚為 30 nm，電場強度相當於 10^6 V/cm，此電場起始強度高於以鋁為正電極之 6×10^5 V/cm 之巨觀實驗值⁽¹⁸⁾。圖 3 為在 +8 V 偏壓下，同時記錄之表面形貌 (左) 與電致發光 (右) 影像，其中凸點「A」之強度半高寬為 50 nm，約為本實驗所具有的光學解析度。

從圖 3 中，可看出高亮度區即為表面形態中之凸點，比較兩者之截面圖可發現，發光強度隨著凸點高度增加，因此凸點處的較高發光強度，主要是因為高分子膜變薄所導致的電場變大，所以即使在奈米尺度下，ITO 表面之不均勻性也將造成電致發光強度改變。由於在一些 PLED 損壞機制研究報告中，發現損壞的元件是從微小的不發光區開始

⁽¹⁹⁾，一般認為這是由於局部區域高電場或高電流所造成，因此 ITO 表面突起，有可能是造成微小暗點產生的原因之一。

在上述量測中，探針為正電極，ITO 為負電極。若改以探針為負電極，ITO 為正電極，則發光強度低於光電二極體之感測極限。在一般 PLED 中，正電極之費米能階通常較接近高分子的 HOMO (highest occupied molecular level) 能階，其數值一般都大於 5 eV，而鉻的功函數為 4.5 eV，小於 ITO 之 4.7 eV，因此實驗結果乍看之下不容易理解，為解釋此現象，需考慮到鉻被氧化的因素，在空氣中，鉻薄膜表面有 1 - 2 nm 厚的三氧化二鉻存在，其導電帶和價電帶之能階約為 2.3 和 6.2 eV⁽²⁰⁾，圖 4 是四層介質 (ITO/高分子/Cr₂O₃/Cr) 的能階示意圖，當鉻探針為正電極時，可降低電洞傳輸之能障，有利於電致發光的產生。在最近的研究論文中，發現 ITO 表面成長一層超薄 SiO₂ 薄膜，可大幅提昇 PLED 發光效率⁽²¹⁾，此結果與以上推論吻合。

五、區域電流量測

圖 5 為在接觸式操作下，施加 +6 V 偏壓於鍍金之 CSC11 探針上，在厚度為 30 nm 之 MEH-PPV 高分子上得到的表面形貌 (左) 與區域電流 (右) 影像，其表面粗糙度約為 1 nm，同時並無類似圖 2 的凸點存在，由於此處所用 ITO 為不同時間購

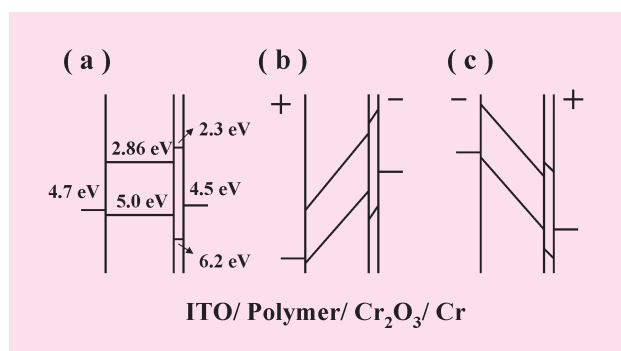


圖 4. (a) 無外加偏壓、(b) 外加正偏壓於 ITO、及 (c) 外加正偏壓於鍍鉻探針等三種狀況下之能階示意圖。

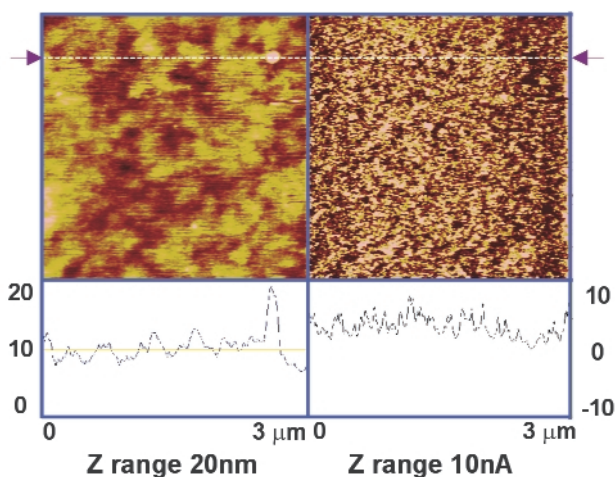


圖 5. 探針施加 +6V 偏壓，獲得之 MEH-PPV 表面形貌 (左) 及區域電流 (右) 影像，掃描面積為 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 。

買，因此推測可能是不同製程的結果。另外在影像中可看到一凸起，但從截線上得知並無電流通過，因此凸出物大概是雜質。在電流影像中，高電流處的半高寬分佈從 20 至 100 nm，利用 Hertz 接觸力學理論計算出探針與高分子之接觸直徑約為 17 nm⁽¹⁷⁾，由於大氣中樣品表面存有一層水膜，此水膜會略為增加接觸面積，因此計算結果與實驗數據相當一致。

在圖 5 電流影像中的變化，基本上是高分子膜厚、高分子電流傳輸特性與 ITO 表面電性三者變化之總效應。由於高分子的粗糙度小於其厚度之 4%，故可忽略膜厚改變對電流的作用；至於 ITO 的影響，由於從 ITO 的表面電性量測發現，其高電流區乃隨意分佈，且小於掃描區域之 10%⁽²²⁾，與圖 5 中的電流影像相異，圖 6 即為圖 5 右圖之電流分佈統計圖，其電流平均值與標準偏差分別為 3.4 與 1.4 nA，10% 與 90% 的電流大小差約三倍，與 ITO 的電流分佈差距甚大，加上本實驗中以金為正電極，故 ITO 並非電流變化之主要因素，因此圖 5 中的電流變化，基本上是由高分子層在不同區域的特性改變所引起。由於研究論文曾指出，高電流區可能是對應於高分子凝團 (aggregate) 或是高分子鏈間作用 (interchain interaction) 較強的區域⁽²³⁾，因此圖 6 的電流影像就相當於凝團的分佈圖；此外，如

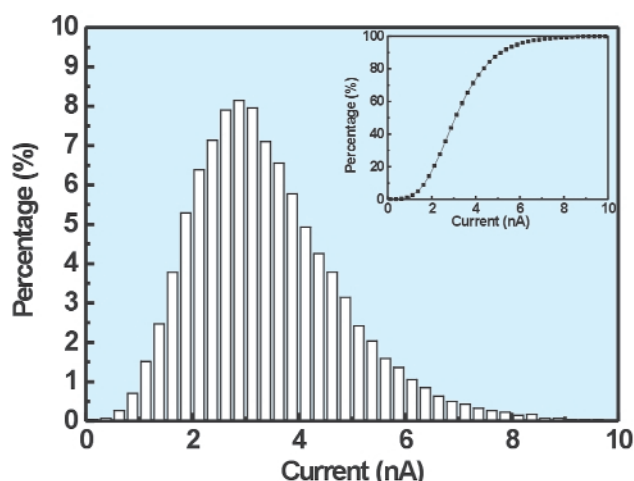


圖 6. 圖 5 電流影像之電流分佈統計圖。

前所述，高電流區也常是元件損壞的起始位置，分佈較均勻的高分子可增加元件的壽命，因此本實驗方法應可作為一有效檢測技術。

由於金與 ITO 均為高功函數電極，因此電子移動有極高能障，故量測到的電流主要為電洞流。為瞭解電洞的傳輸行為，我們也定點量測電壓 - 電流 (I-V) 曲線，由於雜訊的關係，所量得之數據均在較高的電流區，圖 7(a) 是在兩處不同區域之 I-V 特性。由於電洞在共軛高分子中之傳輸符合空間電荷限制傳導 (space-charge-limited conduction, SCLC) 理論⁽²⁴⁾，因此有下列關係式存在：

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

其中 J 是電流密度， ϵ_0 是真空介電係數， ϵ_r 是高分子介電常數， μ 是遷移率 (mobility)， V 是電壓， L 是試片厚度。因為探針尖端直徑經電子顯微鏡量測為 100 nm，約是試片厚度三倍，因此探針可視為平面電極，代入接觸直徑 20 nm， $\epsilon_r = 3$ 與 $L = 30$ nm 後，可計算出遷移率與電場之關係，結果繪於圖 7(b)。

由於遷移率與電場的關係通常滿足 Poole-Frenkel 關係式⁽²⁴⁾，亦即：

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

其中 μ_0 是零電場遷移率, E 是電場, E_0 是電場係數。圖 7(b) 兩組數據之 μ_0 分別為 9.45×10^{-4} (方形) 與 6.28×10^{-4} (圓形) cm^2/Vs , E_0 則是 5.8×10^5 與 1.02×10^6 V/cm , 這些數值遠大於文獻中 MEH-PPV 之數值 (文獻 25: 2.1×10^{-7} cm^2/Vs , 8.7×10^4 V/cm ; 文獻 26: 1.0×10^{-7} cm^2/Vs , 4.3×10^4 V/cm), 因此無法單純的歸因於不同製備方法。

要解釋此差異, 需重新考慮 (2) 式的適用性。由於電子或電洞在共軛高分子中的傳輸, 主要是藉著與聲子 (phonon) 結合形成偏極子 (polaron) 在分子鏈中傳導, 但在缺陷處以跳躍 (hopping) 方式前進, 因此產生了 (2) 式的關係⁽²⁷⁾。但本實驗中的電場已超過了 10^6 V/cm , 造成偏極子分離⁽²⁸⁾, 所以電荷移動不受聲子限制, 因此具有較高遷移率, 故圖 7(b) 結果遠大於文獻記載, 不過電場方向並不是完

全平行於分子鏈, 所以仍小於單一 MEH-PPV 高分子鏈的 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 電洞遷移率⁽²⁹⁾。

六、結論

我們利用導電性 AFM 研究電致發光高分子, 觀察到在奈米尺度下, ITO 的表面形貌對高分子發光強度的影響、高分子電流傳輸的不均勻性, 並且探討高電場下電洞的傳輸特性, 目前國外尚無類似研究論文出現, 但由以上結果, 顯示此項技術有其應用價值, 未來我們將持續發展這項技術, 對有機發光二極體作更深入探討。

致謝

作者在此感謝國立清華大學化工系陳壽安教授、彭剛勇先生, 工業技術研究院光電工業研究所李欲正博士所提供的樣品及數據討論, 新加坡大學物理系王邦明先生在光學量測部分的技術協助, 以及國科會工程處光電學門的經費補助。

參考文獻

1. J. H. Burroughes et al, *Nature*, **347**, 539 (1990).
2. R. H. Friend et al, *Nature*, **397**, 121 (1999).
3. S. Forrest, P. Burrows, and M. Thompson, *IEEE Spectrum*, **30**, August (2000).
4. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
5. 蘇炎坤, 莊賦祥, 材料會訊, **7** (2), 10 (2000).
6. 科學月刊, **32** (2), 105 (2001).
7. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, New York (1994).
8. S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim (1996).
9. 林鶴南, 許如宏, 材料會訊, **8** (4), 出版中.
10. 林鶴南, 李龍正, 劉克迅, 科儀新知, **17** (3), 29 (1995).
11. H.-N. Lin, T.-T. Hung, E.-C. Chang, and S.-A. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2785 (1999).
12. S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1082 (1998).
13. R. Rinaldi et al, *Phys. Rev. B*, **63**, 075311 (2001).
14. P.-K. Wei, Y.-F. Lin, W. Fann, Y.-Z. Lee, and S.-A. Chen, *Phys. Rev. B*, **63**, 045417 (2001).

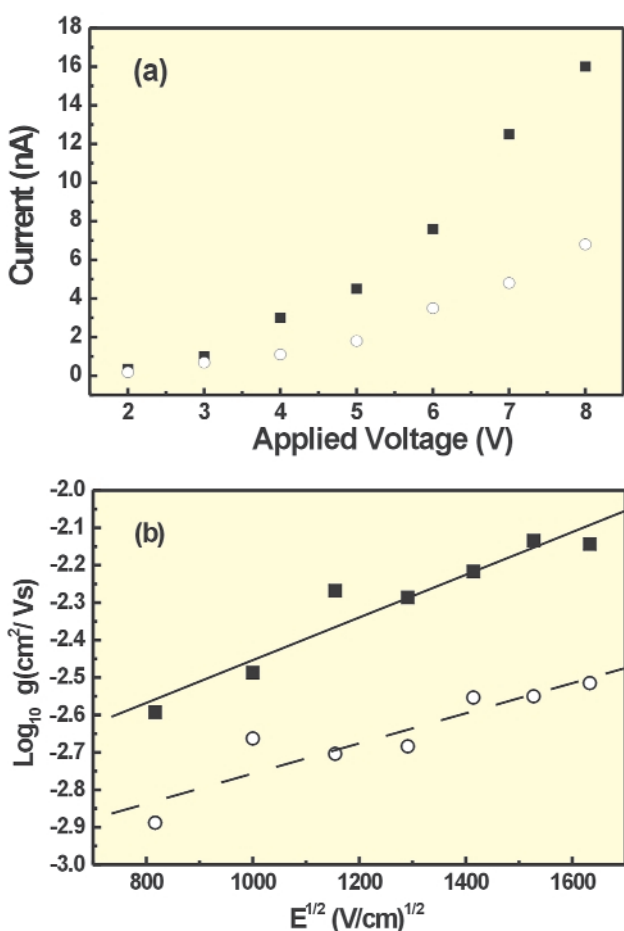


圖 7. (a) 定點量測之 I-V 曲線; (b) 利用 (1) 式計算出的電洞遷移率對電場之關係圖。

15. T.-Q. Nguyen, B. J. Schwartz, R. D. Schaller, J. C. Johnson, L. F. Lee, L. H. Haber, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5153 (2001).
16. H.-N. Lin, S.-H. Chen, Y.-Z. Lee, and S.-A. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 308 (2001).
17. H.-N. Lin, S.-S. Wang, Y.-Z. Lee, S.-A. Chen, and S.-H. Chen, submitted.
18. Y.-Z. Lee, X. Chen, S.-A. Chen, P.-K. Wei, and W.-S. Fann, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2296 (2001).
19. J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
20. E. Bertel, R. Stockbauer, R. L. Kurtz, D. E. Ramaker, and T. E. Madey, *Phys. Rev. B*, **31**, 5580 (1985).
21. Z. B. Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, and W. A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2227 (1999).
22. H.-N. Lin, S.-H. Chen, G.-Y. Perng, and S.-A. Chen, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3976 (2001).
23. T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 237 (2000).
24. P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, **55**, R656 (1997).
25. I. H. Campbell, D. L. Smith, C. J. Neef, and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2809 (1999).
26. L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, and P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1132 (1999).
27. E. M. Conwell and M. W. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1867 (1997).
28. S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1518 (1999).
29. R. J. O. M. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman, *Nature*, **392**, 54 (1998).