

國立交通大學

光電系統研究所

碩士論文

以鹽類摻雜來降低

有機層之載子注入位障

1896

Reducing Carrier Injection Barriers of Organic Layers
by Salt Doping

研究生：蘇宜瑩

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百零一年七月

以鹽類摻雜來降低

有機層之載子注入位障

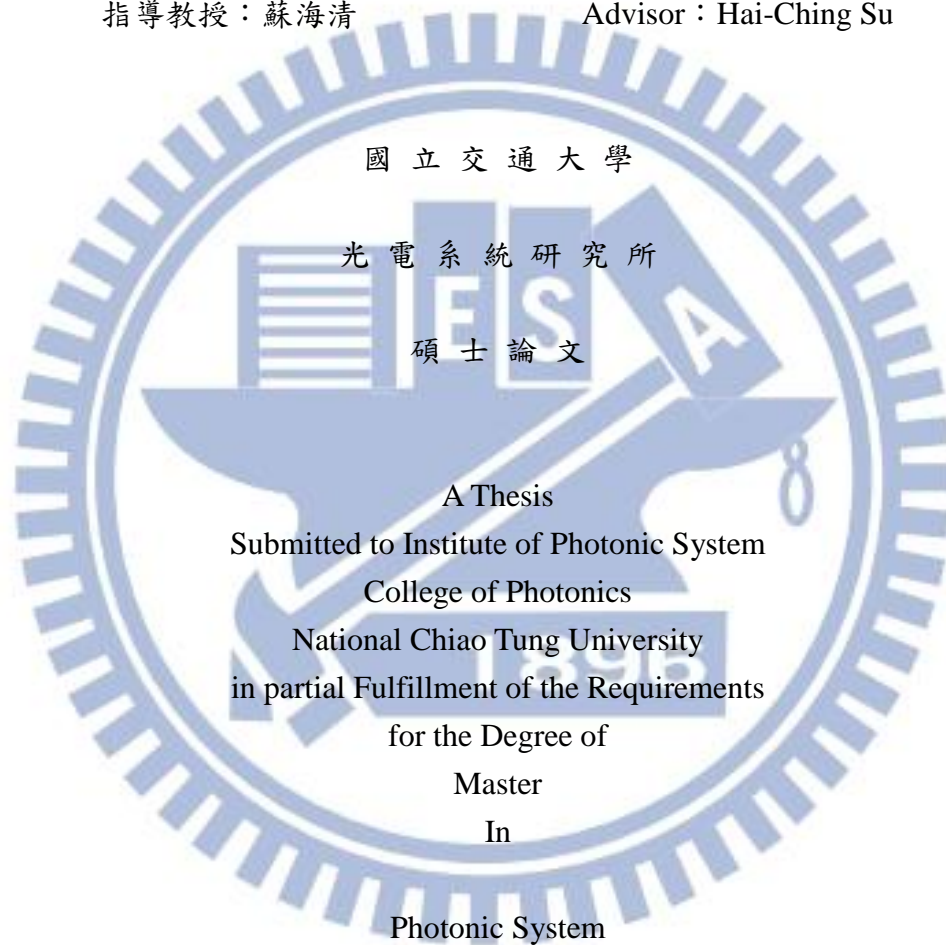
**Reducing Carrier Injection Barriers of Organic Layers
by Salt Doping**

研究生：蘇宜瑩

Student：Yi-Ying Su

指導教授：蘇海清

Advisor：Hai-Ching Su



July 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

以鹽類摻雜來降低有機層之載子注入位障

學生：蘇宜瑩

指導教授：蘇海清

國立交通大學光電系統研究所碩士班

摘要

隨著科技不斷進步，光電產業蓬勃發展，有機發光二極體之開發更受人注目，學術界及產業界積極地推動合作，目的就是使 OLED 得到最大之效能，並且能實際應用於產品。有機發光二極體因電洞、電子注入，並且在有機層內結合放光，因此電洞、電子的結合效率也成為了影響 OLED 元件發光效率的一個重要因素，若能提高載子的注入量，也會對提高元件發光效率有幫助。本論文實驗於元件之電洞傳輸層及電子傳輸層材料中添加鹽類及高分子材料 PEO，藉以更加提升材料的載子傳輸效用，提高電洞、電子的注入效率，且也能達到降低元件操作電壓的功用。實驗中選用幾種常用之電洞、電子傳輸層材料，並且試驗膜厚、鹽類種類及鹽類濃度等參數，測量元件電性，找尋最佳配比。

Reducing Carrier Injection Barriers of Organic Layers by Salt Doping

Student: Yi-Ying Su

Advisor: Hai-Ching Su

Institute of Photonic System
National Chiao Tung University

Abstract

With technological advancements, the optoelectronics industry is booming. The development of organic light-emitting diode (OLED) has attracted much attention. The academia and industries promote cooperation actively for making OLED to optimize the performance, realizing commercialization of OLED displays. The hole and the electron inject from anode and cathode, respectively, and they combined in the emissive layer. The efficiency of combination is an important factor of luminescence efficiency. If the carrier injection efficiency would be improved, the efficiency of device would be increased. In this thesis, we enhance the carrier injection efficiency by doping salt and ion conductive polymer (poly(ethylene oxide), PEO) in hole transport material and electron transport material and the turn-on voltage can thus be reduced. In the experiment, we choose some materials as hole and electron transport layers. Effects of film thickness, different salts and salt concentrations are studied by measuring the I-V curve of the device to optimize the performance.

致謝

在交通大學光電系統研究所的時間飛逝，轉眼間即將結束兩年的研究生活，在這段期間，最感謝的就是我的指導教授蘇海清老師，謝謝老師能給我機會進入實驗室學習製程、進行研究，對於跨領域踏入光電的我也不時給予鼓勵，並且在實驗方面多方教導，老師親和的教學方式以及創新的思維，都將成為我日後學習的目標。

實驗室博班學長廖志騰，以及上屆已畢業的李直蔚、沈宇駿和何健成學長，不管在生活或是課業方面都給予學弟妹們完善的照顧，因此實驗室氣氛總是和樂融融，更有助於實驗之進行。同屆的伍弘寶、何育哲及楊中凱同學也給予我實驗方面的建議，互相切磋，互相學習成長。

另外要特別謝謝芄儀、馨毓、婷宇、藍萍、冠如，在我需要幫助與傾聽時，你們總是會在身邊，給予最有力的鼓勵與意見，為我注入一劑強心針，讓我在困難時更有動力向前進。

最後要感謝的就是我的父母與妹妹，總是傾全力地給我支持，讓我能安心無後顧之憂地完成學業，才能有現在的研究成果；而最疼我的外婆也在這段期間生了場大病，希望外婆也能戰勝病魔，趕緊康復。

僅以本文獻給所有陪伴我的親人朋友，願大家與我共同分享這份喜悅。

目錄

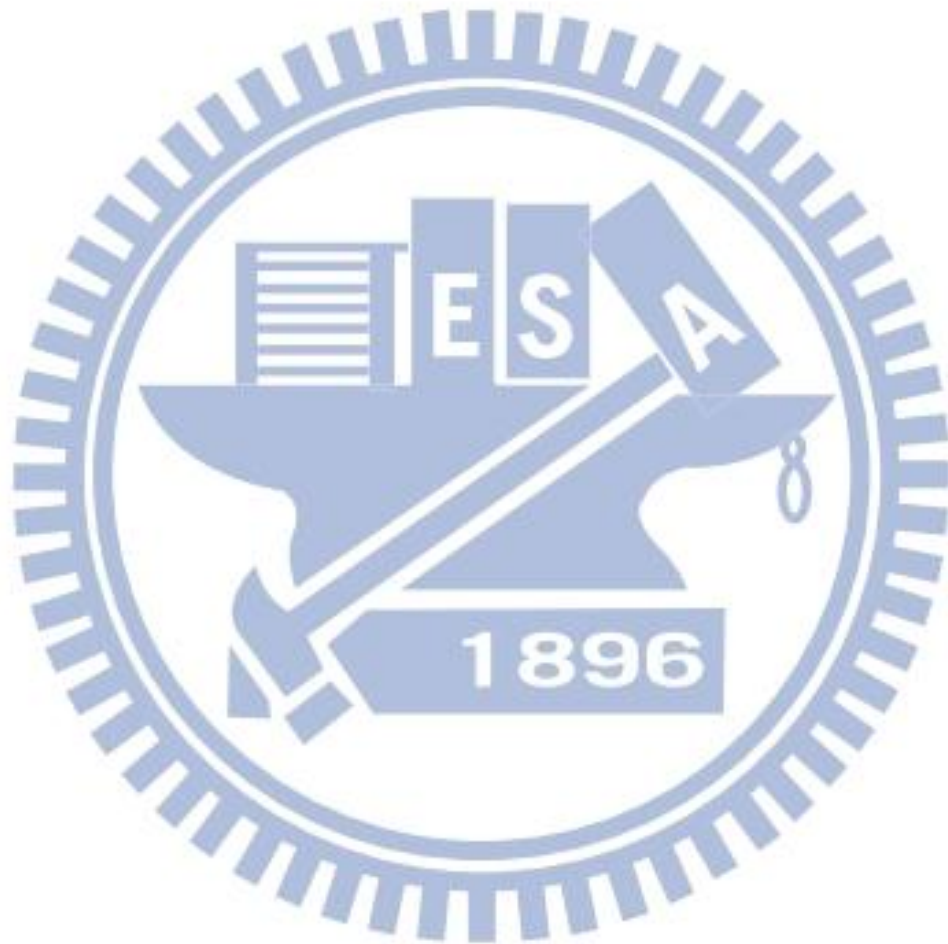
中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 文獻回顧	2
1.3 OLED 與 PLED 之比較	4
1.4 研究動機	7
第二章 原理與理論	8
2.1 發光原理與機制	8
2.1.1 前言	8
2.1.2 有機與無機電激發光之差異性	8
2.1.3 螢光及磷光發光原理	9
2.2 有機電激發光元件之結構	12
2.2.1 單層結構(圖 2.2-1)	12
2.2.2 多層結構(圖 2.2-2)	12
2.3 有機電激發光元件之材料選擇	13
2.4 元件壽命	16
第三章 實驗步驟與結果分析	17
3.1 製程設備介紹	17
3.1.1 玻璃切割平台	17
3.1.2 超音波震洗槽	17
3.1.3 紫外光臭氧清洗機(UV-ozone)	17
3.1.4 旋轉塗佈機(spin coater)	17
3.1.5 超低水氧手套箱(glove box)	17
3.1.6 真空蒸鍍機	18
3.2 實驗製程步驟	18
3.2.1 裁切 ITO 玻璃	18
3.2.2 清洗 ITO 玻璃	18
3.2.3 PEDOT : PSS 成膜(旋轉塗佈)	19
3.2.4 電子傳輸層或電洞傳輸層之成膜	19
3.2.5 蒸鍍陰極金屬	19
3.3 量測方式及儀器介紹	20

3.3.1 測量儀器介紹	20
3.3.2 元件量測步驟	20
3.3.3 元件電性量測	22
第四章 實驗結果與討論	23
4.1 實驗材料介紹	23
4.2 實驗參數與結果	27
4.3 結論.....	48
參考文獻	49



表目錄

表 1.3-1	OLED 與 PLED 各項特性之比較.....	5
表 1.3-2	OLED 與 PLED 各項優缺點之比較.....	6
表 2.3-1	常見金屬功函數.....	15



圖目錄

圖 1.2-1	Alq ₃ 分子結構圖	3
圖 1.2-2	PPV 分子結構圖	3
圖 1.3-1	三層結構之有機發光二極體發光機制示意圖	4
圖 2.1-1	有機發光二極體發光原理	8
圖 2.1-2	有機電激發光二極體與無機電激發光二極體載子傳輸比較圖	9
圖 2.1-3	Jablonski 示意圖	10
圖 2.1-4	電洞、電子在結合所產生之激發態	11
圖 2.2-1	單層元件之結構圖	12
圖 2.2-2	多層元件之結構圖	13
圖 2.3-1	常見之電洞傳輸材料	14
圖 2.3-2	常見之電子傳輸材料	15
圖 3.2-1	7×7 與 8×8 元件遮罩圖	19
圖 3.3-1	量測元件平台之儀器架構圖	21
圖 3.3-2	量測元件接觸點放大圖	21
圖 4.1-1	PEDOT 分子結構圖	23
圖 4.1-2	PVK 分子結構圖	23
圖 4.1-3	TPBI 分子結構圖	24
圖 4.1-4	TCTA 分子結構圖	24
圖 4.1-5	PEO 分子結構圖	24
圖 4.1-5	氯苯化學結構式	25
圖 4.1-6	二氯甲烷化學結構式	25
圖 4.1-7	TBAClO ₄ 化學結構式	25
圖 4.1-8	TBAPF ₆ 化學結構式	26
圖 4.1-9	BMIM ⁺ (PF ₆) ⁻ 化學結構式	26
圖 4.2-1	PVK 添加重量比 1% 之 TBAClO ₄ 分別以 4000、5000、6000rpm 旋轉 塗佈成膜之 I-V curve 比較圖	29
圖 4.2-2	PVK 純膜以及分別添加重量比 5%、10% TBAClO ₄ 之 I-V curve 比較 圖	30
圖 4.2-3	PVK 分別添加 10% TBAPF ₆ 、TBAClO ₄ 、BMIM 之 I-V curve 比較圖	31
圖 4.2-4	PVK 分別添加 10%、15%、20% TBAPF ₆ 與純膜 PVK 之 I-V curve 關係比較圖	32
圖 4.2-5	分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 10% TBAPF ₆ (c)將(b)添加 PEO...33	
圖 4.2-6	分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 2% TBAPF ₆ (c)將(b)添加 PEO.....34	

圖 4.2-7	分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 5% TBABF ₆ (c)將(b)添加 PEO.....	35
圖 4.2-8	TPBI 添加重量比 10%之 TBAPF ₆ 分別以 4000 及 6000rpm 旋轉塗佈成膜之 I-V curve 比較圖	38
圖 4.2-9	TPBI 分別添加 10% TBAPF ₆ 、TBAClO ₄ 、BMIM 之 I-V curve 比較圖	39
圖 4.2-10	TPBI 分別添加 5%、10%、15% TBAPF ₆ 與純膜 TPBI 之 I-V curve 關係比較圖	40
圖 4.2-11	分別為以下四種情形之 I-V curve 關係比較圖 (a)TPBI 添加重量比 2% TBABF ₆ (b)將(a)添加 PEO (c)TPBI 添加重量比 5% TBABF ₆ (d)將(c)添加 PEO.....	41
圖 4.2-12	TCTA 分別添加 5% TBAPF ₆ 、TBAClO ₄ 之 I-V curve 比較圖	44
圖 4.2-13	TCTA 分別添加 5%、10%、15% TBAClO ₄ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖	45
圖 4.2-14	TCTA 分別添加 5%、10%、15% TBAPF ₆ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖	46
圖 4.2-15	TCTA 分別添加 10% TBAPF ₆ 及 10% TBAClO ₄ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖	47



第一章 緒論

1.1 前言

因應時勢潮流，全球產業結構變遷快速，經濟情勢在一片低迷聲中，半導體產業以新秀之姿崛起且成長快速；平面顯示器的發展與壯大，更為光電產業的進步立下了新的里程碑。不僅僅於台灣，全球各個科技強國皆致力於發展半導體領域，政府及產業無不投入大量的資源及資金作為開發先驅，而專業的技術也是關鍵所在，因此學術界也積極地培養相關人才，我們可以這麼說，光電產業已經成為必然的趨勢，且它所帶來的獲益及發展性，更不容小覷。

平面顯示器如何能在短時間內普遍於各個家庭中，與以前使用的映像管式顯示器比較起來，平面顯示器明顯擁有重量輕及體積小等優勢，此外，其高解析度、高亮度、低耗能等優點也深深獲得消費者青睞，使得相關商品市佔率不斷地擴大，幾乎已經能取代過去大且笨重的螢幕；且不僅是大尺寸的電視、電腦螢幕，小至手機、導航等小型商品，平面顯示器的應用也漸漸轉向輕薄、短小，甚至可撓曲化也是近來引人注目的話題。

液晶顯示器的發展遇到了限制，如何以新的技術與材料來突破，成為了大家研究的目標。

此時有機半導體的出現，更成為平面顯示器發展的新契機，因為與無機半導體相較之下，有機半導體所能完成的商品需求更多，因此漸漸受到廠商以及研究單位之注意，這也使得平面顯示器轉向另一個境界。與液晶顯示器比較下來，有機半導體的平面顯示器具有下列優點：

- (1)製程簡單，成本相對降低。
- (2)低電壓直流驅動，節能省電。
- (3)藉由有機材料可顯示出所有可見光色。
- (4)自發光且視角廣，不需背光模組，體積更輕薄化，節省空間。
- (5)產品應用多元，滿足各種消費需求。
- (6)反應速度快，可對應影像技術的快速發展。
- (7)高對比高亮度，可用於高度專業顯示需求。

基於以上優點，有機半導體之平面顯示器發展，對於廠商及消費者都有幫助，不僅在製程與成本考量方面，更能滿足消費者對於平面顯示器更高規格的要求，於商品應用方面也更多元化；若有機平面顯示器能實際量產，將突破以往液晶顯示器所遭遇到之瓶頸，商機無限，故許多知名大廠也紛紛投入有機平面顯示器之研發，盼望能產品化，有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)有朝一日將能成為平面顯示器之市場趨勢。

有機小分子使用的是真空蒸鍍技術，受限於設備，若要生產大型面板顯示器，則需要大體積的真空設備，不僅生產成本提高，且技術方面也較難達成，因此有機小分子適合小尺寸面板。而高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)因可應用溶液製程(solution process)，製作大尺寸顯示器成本較低。

液晶顯示器需使用背光模組，而 OLED 及 PLED 元件擁有自發光之特性，因此可達成體積減小且節能的效果。

1.2 文獻回顧

第一篇有關於 OLED 研究的文獻，在 1963 年時由 Martin Pope[1] 等人所發表，文獻內容以單層的蒽(anthracene)薄膜為發光層，兩側各以銀箔作為電極，接通電流後產生電激發光現象，但因為操作電壓達上百伏特，且發光效率不高，因此當時並未受到大家的重視。到了 1987 年，美國柯達公司鄧青雲博士[2]及其團隊，利用真空蒸鍍法製作出雙層結構的有機發光二極體，以有機小分子材料 Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3) 作為發光層，分子結構如圖 1.2-1，並以 Diamine 作為電洞傳輸層(hole transport material)，陰極結構採用低功函數的鎂銀合金，因此元件結構為 ITO/Diamine/ Alq_3 /Mg:Ag，因多層結構之間的異質界面(heterojunction)所產生的能障(energy barrier)侷限了電荷載子的空間分佈，提高電荷載子密度，使電洞和電子被限制在電洞傳輸層和電子傳輸層之介面附近進行結合並放光，有效提高元件效率；此文獻結果具有 1% 的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)，且在低於 10 伏特(V)的操作電壓下亮度可達 1000 燭光/平方公尺(cd/m^2)、功率效率達 1.5 流明/瓦(lm/W)的效果，此元件效能引起了大家的注目，此文獻也成為了往後學術研究中，重要的典範之一。

使用小分子材料在成膜過程中，薄膜破裂或是結晶化的現象都有可能產生，並且造成元件特性損壞，若能使用共軛高分子材料，藉由材料特性則可以降低此現象出現，而最早使用共軛高分子材料作為有機電激發光材料是在1990年，由J.H.Burroughes等人[3]利用旋轉塗佈法以poly(p-phenylene vinylene)(PPV)為發光層，PPV結構式如圖1.2-2，作出單層的高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)，其結構為ITO/PPV/Al，外部量子效率可達到0.05%，因製程簡單受到各界青睞。

發光元件結構也因長期的發展，由一開始簡單的單層結構，漸漸演變成多層結構元件，主要包含了陽極電極、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層、陰極電極，多層結構雖能提高元件效率，但相對地製程也變得較繁複，同時也會增加元件的厚度，使得操作電壓增加，結構需經過設計才能降低電壓[4]，此外，小分子材料容易受到環境影響，元件的存放條件也決定了元件壽命，因此也形成了需克服之問題。

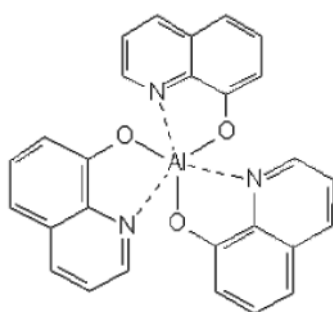


圖 1.2-1 Alq₃ 分子結構圖

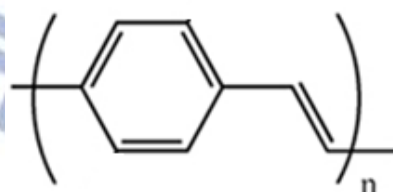


圖 1.2-2 PPV 分子結構圖

1.3 OLED 與 PLED 之比較

基本上，兩者的發光原理相似，由圖 1.3-1，以三層結構來說明：當施以外加電壓驅動元件時，電洞會經過電洞傳輸層的最高已填滿軌域，電子則經過電子傳輸層的最低未填滿軌域，兩者緊接著進入具有發光特性之有機材料內，電子電洞進行結合而形成激發光子(exciton)，從激發態回到基態(ground state)時能量會轉換成光能釋出，進行放光。

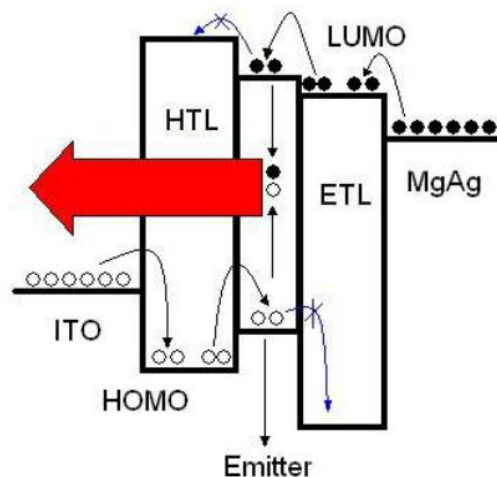


圖 1.3-1 三層結構之有機發光二極體發光機制示意圖

因為材料分子特性不一樣，所以 OLED 與 PLED 在製程方面也會有所不同。OLED 以小分子材料為主，製程採用真空蒸鍍方式將材料蒸鍍於基板上，PLED 材料屬於高分子，通常使用塗佈或噴墨印刷方式成膜；兩者相比較之下，應該屬於 OLED 製程較為簡易，但是真空蒸鍍法可能會造成材料成膜不均勻，越大尺寸的基板此種現象就越可能發生，因此 PLED 的塗佈方式就較適合大尺寸面板的生產，不僅能使成本降低，且良率提升。

以下為 OLED 與 PLED 各項特性及優缺點之比較：

表 1.3-1 OLED 與 PLED 各項特性之比較

	小分子 (OLED)	高分子 (PLED)
有機材料	分子量<3000 小分子元件，材料純化容易。	分子量>10000 以共軛性高分子為材料的高分子元件，材料純化困難。
製程技術	採真空蒸鍍技術，製程複雜，真空蒸鍍及封裝為關鍵技術。	採噴墨印刷及塗佈技術，製程較簡單。
應用範疇	高單價小尺寸面板。	低單價的大尺寸面板。
特色	易彩色化，簡單驅動電路即可發光，製程簡單、可製成可撓式面板、產品輕薄短小。	不需真空裝置，投資成本低，色彩表現不如 OLED 佳，需做色偏補償。
產能	較小。	較大，適合大面積製作。
材料供應商	三菱化工、三井化學、出光興業、東洋 INK 等。	CDT、Covion、Dow 化學、住友化學。
專利授權	基礎專利握於 Kodak 公司，其對於授權態度保守。	技術領導商 CDT 採開放式積極授權，助於降低廠商門檻與成本。

表 1.3-2 OLED 與 PLED 各項優缺點之比較

	小分子 (OLED)	高分子 (PLED)
優點	(1)容易彩色化。 (2)蒸鍍製程自動化技術較成熟。 (3)材料的合成及純化度、精製容易。	(1)製程設備(旋轉塗佈)成本較低。 (2)可利於噴墨技術，易大尺寸化。 (3)元件特性簡單，並可容忍較高的電流密度與溫度環境。
缺點	(1)使用真空設備，成本偏高。 (2)對水氧的耐受性不佳。 (3)大尺寸基板均一化技術未成熟，發展大型面板受限。 (4)熱穩定性較高分子為差，須要較高驅動電壓。	(1)噴墨技術之墨滴均一化及 RGB 三畫素定位精度不易控制，影響全彩化產品進程。 (2)製程設備尚在實驗階段。

有機材料之所以引起大家投入研究之興趣，因其化學結構之多樣性及可塑性，可以經過設計去改變材料的性質，例如導電度、發光性質、熱性質等，能將材料做更多元的應用，使之適用於欲發展之產品；但是由於有機材料本身導電度並不高，而有機電激發光原理則是利用電洞和電子的注入，在有機發光層內進行結合而放光，若因導電度不佳使得電流較小，則進行結合之電洞電子對也會相對減少，反之，若改換成易於電洞電子注入之材料，又有可能因載子注入不均導致結合效率下降的問題，以上兩者都會影響元件的發光特性，因此，如何使電流量注入與載子平衡一直是有機電激發光二極體研究之重要主題之一。多層結構則能改善此現象，藉由各層結構材料各司其職，有些幫助電洞和電子注入，有些則是負責傳輸與阻擋，以及負責放光之發光層，經由設計也能使元件具功能性，例如高效率之藍光元件、白光元件或是高壽命元件，這些研究進展都使得有機發光元件更具多元化的表現。

1.4 研究動機

近年來，不論是學術界或是產業團體，皆對於有機發光二極體發展行密切之關注，更有許多產學合作積極地推動，主要目的就是為了發光元件之效率及壽命的提升，因此，如何使 OLED 得到最大之效能，即成了關鍵所在。

有機發光二極體主要是因為電洞和電子的結合並放光，因此電洞、電子的結合效率也成為了影響 OLED 元件發光效率的一個重要因素。如何提高元件電洞、電子注入，方法主要可分為三大方向，第一是選用適合的電洞、電子注入材料，第二是改良電洞、電子傳輸材料，第三是設計適當的元件結構。

本論文研究目的，於元件之電洞傳輸層及電子傳輸層添加鹽類及高分子材料 PEO，藉以提高原有傳輸材料的效用，達到元件電洞、電子的注入效率，且相對地也能達到降低元件操作電壓的功用。

鹽類濃度太少則會沒有效果，而太多又會適得其反，因此選用幾個常見的電洞、電子傳輸層材料，並經由製作元件及電性量測，找尋適合之鹽類種類以及最佳濃度，以期電洞及電子傳輸層在元件中能扮演增進注入效率之角色。



第二章 原理與理論

2.1 發光原理與機制

2.1.1 前言

有機電激發光 (organic electroluminescence, OEL) 發光機制大致如下：當施加給發光元件順向偏壓 (forward bias) 時，此時電洞會從陽極注入電洞傳輸層之 HOMO，而電子則從陰極注入電子傳輸層之 LUMO。因外加電場的影響，會使注入電荷產生飄移 (drift)，此時電洞和電子也會受電場作用，在薄膜中移動，發生再結合 (recombination)，在發光層形成正極化子 (positive polaron) 與負極化子 (negative polaron)，並且在分子共軛鏈上結合，形成不帶電的激子 (exciton)，此時會由激發態以輻射方式釋出能量，進而衰退至基態，部分釋出的能量會以光子 (photon) 型態放射出，即為有機電激發光，而材料 LUMO 與 HOMO 的能階差也決定了放光的光色(圖 2.1-1)。

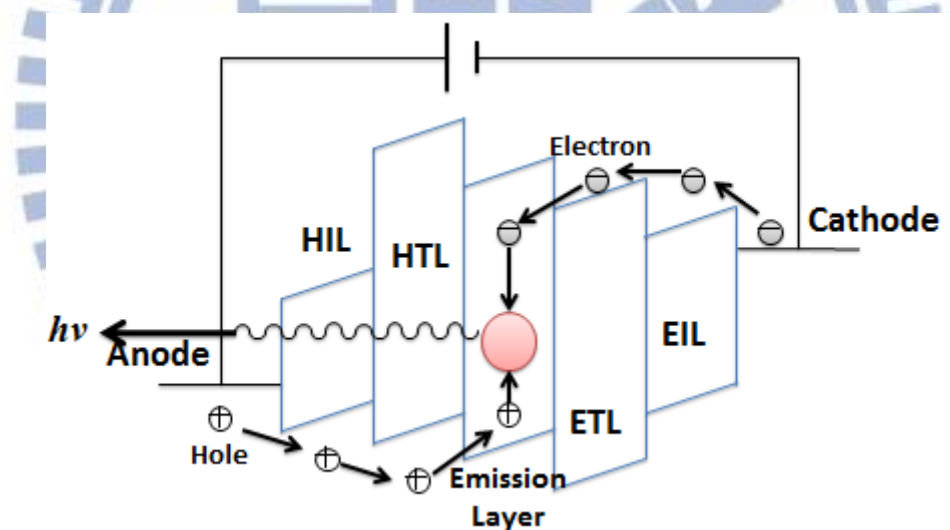


圖 2.1-1 有機發光二極體發光原理

2.1.2 有機與無機電激發光之差異性

有機與無機電激發光之原理大致相似，兩者主要差異在於材料結構與過程機制的不同。有機電激發光為電荷由正負電極注入有機薄膜，並在有機薄膜中再結合放出光子，其材料大部分為本質半導體 (intrinsic semiconductor)，而無機 LED 則大多是重摻雜 p 或 n 型半導體。比較兩者電荷載子之傳導，無機半導體之能階為連續帶狀，因此自由電荷載子較容易於原子間游動，其電洞的遷移率為

$10 \sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，電子的遷移率為 $10^2 \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [5]；而有機材料之分子能階 (molecular energy level) 為不連續，故其電荷載子之傳導必須以跳躍 (hopping) 的方式[7]，因此有機材料之載子移動率相對較低，其電洞遷移率約為 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，而電子遷移率約為 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [4]。

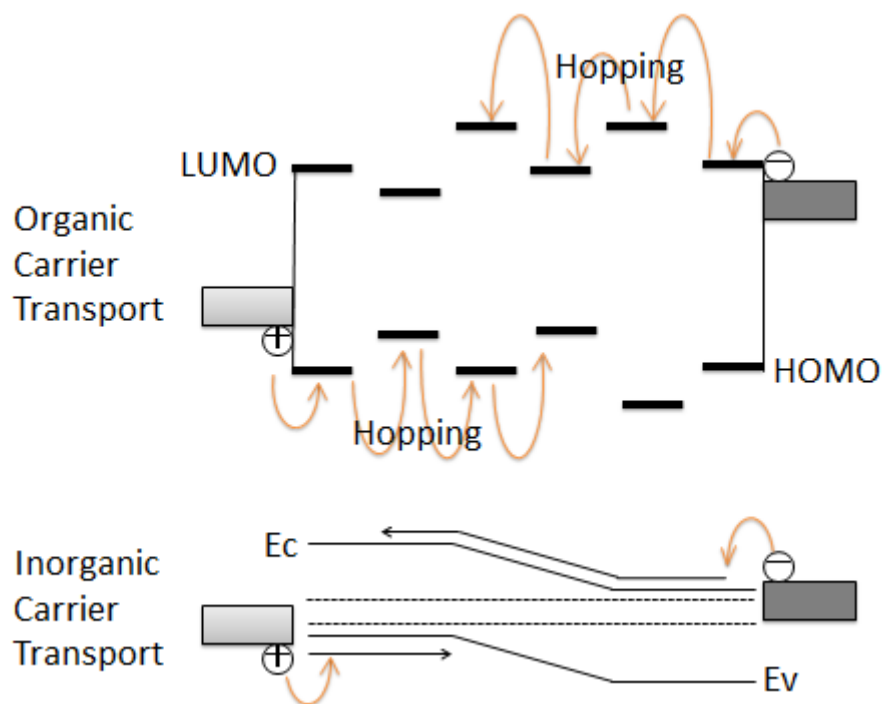


圖 2.1-2 有機電激發光二極體與無機電激發光二極體載子傳輸比較圖

2.1.3 螢光及磷光發光原理

我們可利用紫外光或可見光光譜儀(UV/Vis spectrophotometer)和螢光光譜儀(photoluminescence spectrometer or fluorimeter)來測量有機發光材料的發光特性[4]，其特性則是由材料本身的分子軌域來決定，根據泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)，每一個軌域最多只能容納自旋方向相反的兩個電子。

當材料分子吸收可見光或是紫外光後，會將電子從基態能階(ground state)激發到激態能階(excited state)，而處於激態上的電子會再以各種形式釋放能量回到基態，此過程差異決定於化學結構的不同。通常在基態的電子是以相反自旋方向成對存在，此為單一基態(singlet ground state, S_0)，當電子吸收能量後，被激發至較高能階時，則有以下兩種可能：

(a) 單一激發態(Singlet Excited State, S_n)

電子被激發後形成非自旋對稱(anti-symmetry)。

(b) 三重激發態(Triplet Excited State, T_n)

電子被激發後形成自旋對稱(spin-symmetry)。

單一激發態的能量較高，且三重激發態牽涉到電子的自旋反轉，發生機率相對較小，因此一般電子激發後主要呈現單一激發態。

以 Jablonski 示意圖(圖 2.1-3)來說明，分子受到激發後會以不同的形式釋放能量，回到基態，這過程包含了發光與非發光的形式；三重激發態呈現對稱的電子自旋，因此電子間的斥力相對於單重激發態要來得小，導致三重態的激發能量小於單重態的激發能量；電子能輕易地從單重激發態回到基態，因此電子停留在單重激發態的時間較短，一般我們觀察到分子常發螢光；而三重激發態因違反泡利不相容原理，無法順利地從激發態回到基態，因此電子停留在三重激發態的時間相對地長，此停留期間，分子會以分子間互相碰撞、分子鍵旋轉或伸縮等形式來釋放出能量，此時能量為熱能不發光，所以常溫下很難觀察得到磷光。

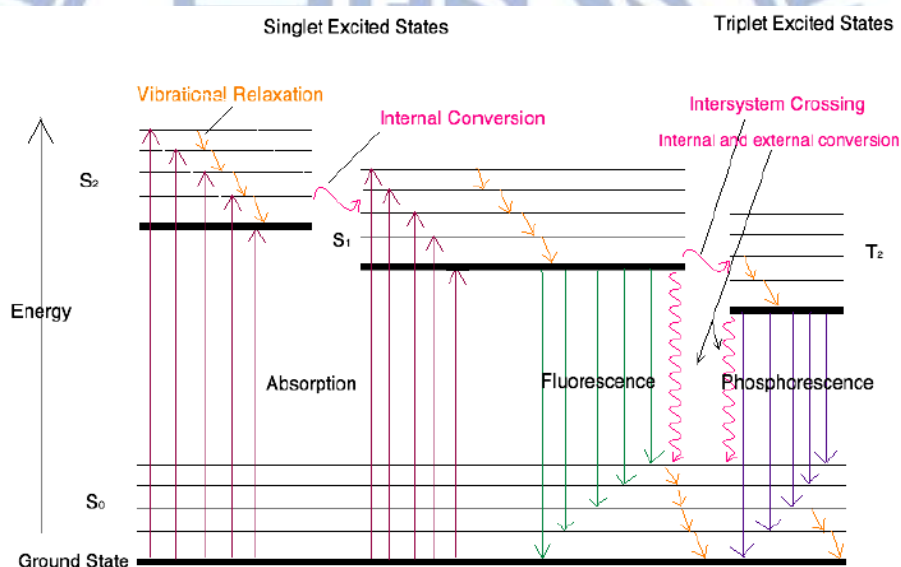


圖 2.1-3 Jablonski 示意圖

由圖 2.1-4 所示，電子與電洞結合所形成的單重激發態與三重激發態比例為 1 : 3，主要發光來自單重態所發出的螢光，螢光所佔的能量比率為 25%，剩下的 75% 為三重態的非發螢光機制，因此有機電激發光元件的內部量子效率 (internal quantum efficiency, IQE) 極限值為 25%。

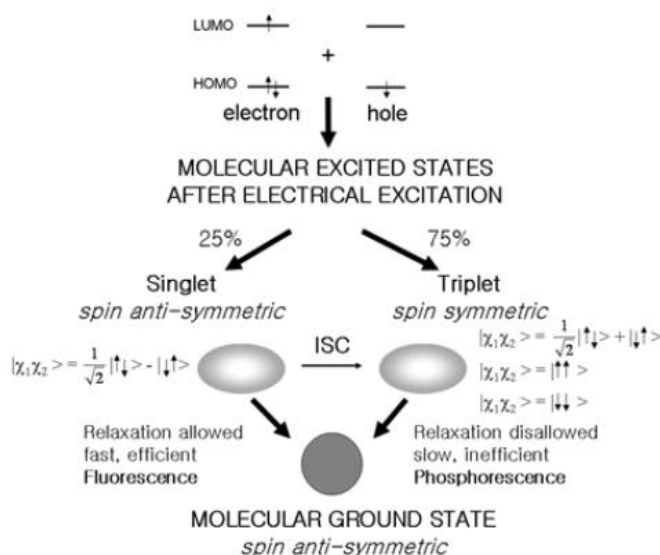


圖 2.1-4 電洞、電子在結合所產生之激發態

2.2 有機電激發光元件之結構

2.2.1 單層結構(圖 2.2-1)

典型的單層元件為三明治結構，於陰極與陽極中間夾一層主動層，大部分為高分子的有機電激發光元件。當施予元件一外加正向偏壓時，分子受電場作用生成 p 型半導體及 n 型半導體，在主動層內產生電洞電子結合，因而造成電激發光現象。在陽極選擇上，必須是一個高功函數且可透光之材料，例如氧化銦錫 (ITO)，性質穩定且功函數高，經常成為最佳選擇；而陰極金屬則必須具備低功函數之特性，才能有效地注入電子，例如鎂、鋁、鈣，常被作為元件之金屬陰極。

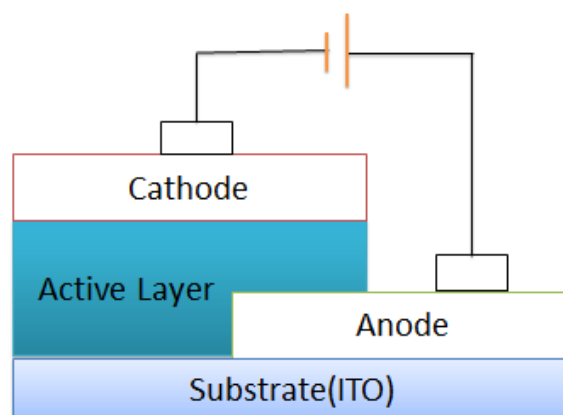


圖 2.2-1 單層元件之結構圖

2.2.2 多層結構(圖 2.2-2)

最早的單層元件結構常常無法獲得很好的效率，主要因為許多有機薄膜材料的電荷傳送性質是不均的，因此電子和電洞的傳送率很難相等，並且會隨電場大小而改變，造成電子電洞結合區域會偏向某一電極而造成淬熄(quenching)，因此效率降低。

美國的柯達公司最先提出了雙層結構，將電子傳輸層與發光層結合，又多加了電洞傳輸層，後來為了使電子電洞能更有效地從電極注入，電子注入層和電洞注入層因應而生，使元件效率提高，但是製作過程較繁複。

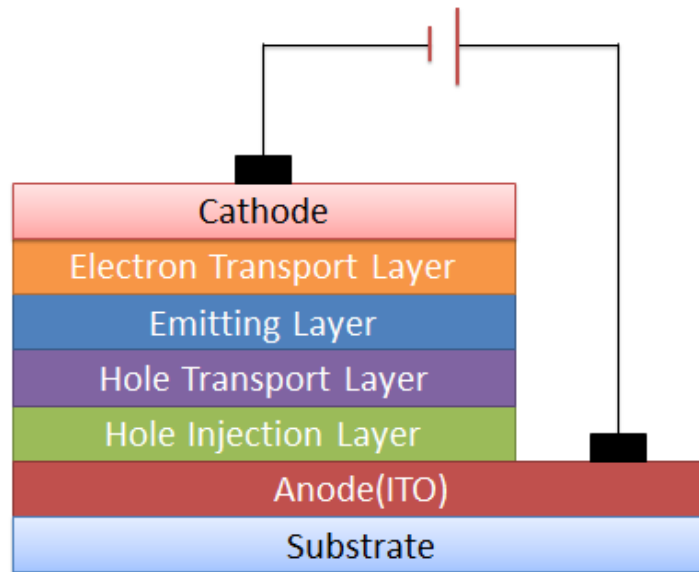


圖 2.2-2 多層元件之結構圖

2.3 有機電激發光元件之材料選擇

多層結構之有機電激發光元件，依各層結構的功能不同，在製作時需選擇不同特性之材料，以一個標準元件的製作過程，主要可分為下列幾種：

(1) 陽極

電極的選擇對發光元件來說，不僅是效率方面的提升，對於操作電壓的影響也很大。發光元件之陽極大多選擇 ITO 玻璃基板[8]，ITO 導電薄膜是利用濺鍍 (sputtering) 法[9,10]將 5~15 wt.% 的 SnO_2 植入 In_2O_3 薄膜中，厚度約在 40~200nm 之間，形成的薄膜穩定性佳，且具無色、高透明度、高導電度等特性。最新的發展為以塑膠基板取代以往的玻璃基板，因此製成的元件重量較輕，且具有可撓曲性，突破發光元件固有的印象，但礙於技術尚未成熟以及價格昂貴等問題，並未廣泛地應用於市面上。ITO 表面清潔度對於元件的導電度影響相當大，製程中的清潔步驟十分重要。此次研究中主要以臭氧 (UV-ozone) 清洗方法[11]，屬於乾式清潔法，有機分子鍵結因臭氧產生游離化，並與產生的游離氧起反應而消失，而達到表面改質和清潔目的。

(2) 電洞注入層

電洞注入層介於陽極與電洞傳輸層之間，具有緩衝功用，並幫助電洞能更有效地注入有機層中，材料主要選擇最高已填滿軌域能跟陽極的功函數相配，以 PEDOT 作為電洞注入層，可使 ITO 表面平整並減少元件短路，降低操作電壓並延長壽命[12]。

(3) 電洞傳輸層

電洞傳輸層主要功能是幫助電洞傳輸並阻擋電子，材料本身較具有易被氧化的能力，材料選擇電洞遷移率高且最低未填滿軌域需高於發光層，目前常用的電洞傳輸材料為含有芳香胺類之化合物及其衍生物為主(圖 2.3-1)。電洞傳輸材料玻璃轉化溫度 (glass transition temperature, T_g) 多半都在 100°C 以下，在元件中易產生結晶而降低元件的效率，故目前的研究方向為合成具有高耐熱穩定性、與陽極介面的能障低及自然成膜性的電洞傳輸材料，以改善結晶的現象。

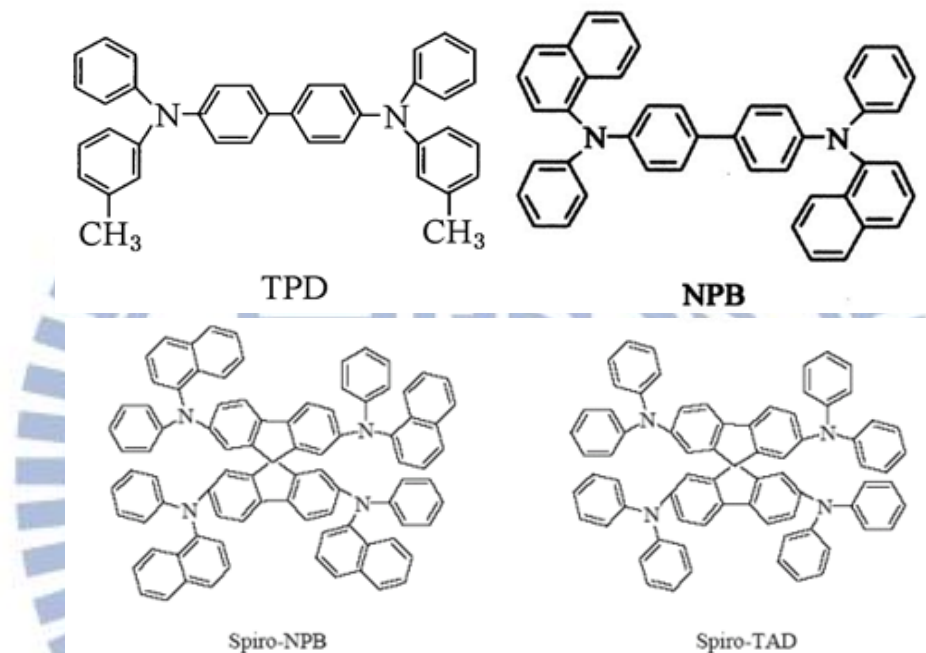


圖 2.3-1 常見之電洞傳輸材料

(4) 發光層

注入的電子與電洞在發光層內形成激子並發光。高分子發光材料大多具有導電高分子共軛雙鍵的分子結構，並藉由共軛雙鍵來傳輸載子，高分子電激發光的材料具有特定的發光團簇（苯環或是共軛雜環系統）來發出螢光。高分子的優點是成膜性佳、熱穩定性高、可以旋轉塗佈法成膜等，可降低製程的複雜性。

(5) 電子注入層

電子注入層介於陰極與電子傳輸層之間，具有緩衝功用，並幫助電子能更有效地注入有機層中，材料主要選擇最低未填滿軌域能跟陰極的功函數相配。

2.4 元件壽命

測量發光元件壽命的方法，是給予元件連續且固定的操作電壓且維持恆定電流之條件下，觀察元件發光強度下降至初始強度一半的時間，即定義為發光元件之壽命[18]。壽命依測量時操作環境的差異主要分為下列兩種：

(1) 本質壽命 (intrinsic lifetime)

隔絕水氣與氧氣之條件環境下，測得元件之本質壽命時間。

(2) 實際壽命 (actual lifetime)

於一般環境下測量元件壽命，通常元件經水氧接觸並與其反應後，測得之壽命十分短暫，因此需經過封裝才得以商品化。

製作完成的產品要能應用於商業上，其壽命至少必須達到一萬小時。在製作元件的過程中，影響發光元件壽命主要為 ITO 玻璃處理過程；在元件上加上玻璃或金屬蓋，並以紫外光硬化型環氧樹脂 (UV epoxy resin) 在接合處密封，使元件與外界環境隔離[6]，此封裝作業更能有效提高元件之壽命。



第三章 實驗步驟與結果分析

3.1 製程設備介紹

3.1.1 玻璃切割平台

切割平台標有刻度，且鑽石切割刀加以滑輪輔助。將 ITO 玻璃正面朝上放置於平台上，移動鑽石切割刀在 ITO 玻璃表面輕輕割出痕跡，施加外力折斷玻璃。使用此玻璃切割平台，能使切割出的每片 ITO 玻璃條件較接近，避免出現切割面不平整或是玻璃片大小不均等情形出現，使元件製作過程造成差異。

3.1.2 超音波震洗槽

超音波清洗的原理主要為孔蝕效應(cavitations)，利用超音波每秒產生四萬五千次的震動傳導，使得清洗液中迅速形成大量真空泡，並且衝擊欲清洗物。衝擊所產生的壓力，可以將清洗物上的髒污以及油脂震落剝離下來，藉以達成清洗的作用。

3.1.3 紫外光臭氧清洗機(UV-ozone)

紫外線臭氧清洗方式是一種精密的清洗方式，不需要任何的溶劑，它是利用紫外光激發氧氣而形成臭氧，臭氧對於 ITO 玻璃具有清洗以及改質的作用，並且不會傷害玻璃表面，經 UV-ozone 清洗可提高表面之親水性，使得溶液經旋轉塗佈後可均勻的分佈於 ITO 玻璃表面，因此紫外光臭氧清洗技術時常應用於清洗玻璃基板。

3.1.4 旋轉塗佈機(spin coater)

最常見的旋轉塗佈製程設備，為利用幫浦連接軸心以提供真空度，緊密吸附住軸心上方之玻璃基板，藉由軸心的快速轉動帶動玻璃基板旋轉，使上方的溶液因離心力作用，在玻璃表面均勻的形成一層薄膜，薄膜的厚度會因下列因素影響，例如旋轉時間和速度，玻璃基板形狀及大小，溶液濃度及表面張力等等，所以操作時應使每個條件盡量一致，避免元件之薄膜厚薄度不一，影響量測結果。

3.1.5 超低水氧手套箱(glove box)

因為大氣中的水氣及氧氣會使元件特性產生變化，因此元件製作完成後，應盡速將元件送入超低水氧環境的手套箱中，以確保元件特性的準確性。此外，陰極所使用的低功函數金屬材料，因其活性大極易在大氣中產生氧化作用，所以製程中都應盡量避免與水氧接觸。

3.1.6 真空蒸鍍機

將欲蒸鍍電極之玻璃基板正面朝下，放置於真空腔體內的支架上，正下方放置欲蒸鍍之金屬材料，將金屬材料放於鎢舟上，鎢舟的兩端連接電源兩極。首先利用機械幫浦進行粗抽，將腔體壓力抽至 5×10^{-2} Torr 以下，再利用擴散幫浦細抽壓力至 10^{-5} Torr，此時加入液態氮，利用液態氮的極低溫凝結空氣分子，再由擴散幫浦抽出，直至腔體內壓力低於 6×10^{-6} Torr，即達到蒸鍍金屬的環境條件。

接著以穩定的低電壓(1~2V)和高電流(60~70A)通過鎢舟產生高溫熔化金屬材料，使其氣化產生金屬蒸氣。金屬蒸氣產生初期因為不穩定，可能造成產生的金屬電極不均勻，所以初期先暫時關閉遮蔽器，等到金屬蒸氣達到穩定狀態，再打開遮蔽器以形成良好的金屬電極。

3.2 實驗製程步驟

3.2.1 裁切 ITO 玻璃

使用玻璃切割平台將 ITO 玻璃裁切成邊長為 1.9cm 之正方形，裁切時注意保持裁切面平整。

3.2.2 清洗 ITO 玻璃

先以去離子水(DI water)沖洗玻璃表面，再使用介面活性劑以棉花棒清潔玻璃兩面之油脂及髒污，最後用去離子水沖洗表面之介面活性劑，並以高壓氮氣吹乾玻璃表面，避免在 ITO 玻璃表面上留下水痕，重複數次以上動作，直至肉眼看不見玻璃表面有任何污染存在。

準備五個乾淨的震洗壺，並以玻璃載玻片隔出間隔，確保元件在清洗過程中達到充分的清洗效果，並且可以保持元件的完整性。在震洗壺中依序倒入介面活性劑、去離子水、CMOS Class 丙酮兩壺和甲醇，確保溶液量在清洗過程中能完全浸泡玻璃基板，壺口以鋁箔紙包覆，避免清洗過程中，灰塵顆粒掉落壺中，污染清洗溶劑。

將 ITO 玻璃基板傾斜放入震洗壺中的玻璃隔板間，正面朝下，以利震落下的顆粒順利掉落壺底。將震洗壺放置於超音波震洗槽內，槽內加入 RO 水，RO 水面必須高於震洗壺內溶液液面，震洗順序依序為介面活性劑、去離子水、丙酮，每次震洗時間為 10 分鐘。

將震洗過後的 ITO 玻璃基板放入已事先加熱煮沸的丙酮溶液中，同樣正面朝下，放置於加熱平台上持續加熱沸騰 20 分鐘，再將玻璃基板換至煮沸的甲醇溶液中，同樣加熱沸騰 20 分鐘。

將 ITO 玻璃基板慢慢從甲醇溶液中抽離，甲醇溶液會從玻璃表面快速揮發，確保甲醇溶液不會在表面上殘留，再將 ITO 玻璃基板放入紫外線臭氧清洗機中，正面朝上，以 UV 光照射 30 分鐘。

3.2.3 PEDOT : PSS 成膜(旋轉塗佈)

調配一定比例之 PEDOT : PSS 溶液，在使用前 10 分鐘，以孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龍(nylon)過濾頭過濾溶液，並且放置在乾淨不透光的樣品瓶中。從臭氧清洗機中小心取出 ITO 玻璃片，並檢查表面是否有灰塵微粒，若有微粒可以高壓氮氣吹除。檢查過後將 ITO 玻璃置於旋轉塗佈機內，在玻璃表面上均勻滴滿 PEDOT : PSS 溶液，並且確認無氣泡後，即可啟動開關，以每分鐘四千轉的速度持續一分鐘。

將成膜後的 ITO 玻璃片正面朝上，放置於乾淨的培養皿中，於加熱平台上以 150°C 加熱 30 分鐘，烤乾殘餘溶劑。

加熱時間結束後，將培養皿移至室溫下冷卻 15-30 分鐘，並在這期間調配需要使用的溶液。

3.2.4 電子傳輸層或電洞傳輸層之成膜

將調配好之電子傳輸層或電洞傳輸層溶液，以孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 之尼龍過濾頭進行過濾，將降溫過後之玻璃基板放置於旋轉塗佈機上，均勻滴上溶液後啟動開關，成膜後之玻璃基板，以丙酮溶液在角落地方輕輕擦拭，擦拭過後之區域即可作為元件之陽極接觸點，將玻璃基板放入培養皿中並快速送進手套箱內，放置於加熱平台上以 60°C 加熱，去除殘餘之溶劑。

3.2.5 蒸鍍陰極金屬

將玻璃基板放置於蒸鍍用之遮罩上(圖 3.2-1)，置於蒸鍍腔體中，先以機械泵粗抽壓力至 1×10^{-2} Torr，再以擴散泵細抽壓力至小於 6×10^{-6} Torr，以穩定電流通過鎢舟所產生之高熱，藉以氣化置於鎢舟上之金屬，因剛開始蒸鍍條件不穩定，所以先預鍍五秒後再打開遮板，蒸鍍十秒後關閉遮板。

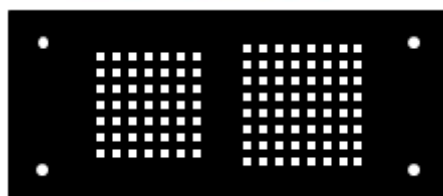


圖 3.2-1 7x7 與 8x8 元件遮罩圖

3.3 量測方式及儀器介紹

3.3.1 測量儀器介紹

Agilent 4155C 為參數分析儀，其量測解析度可達 10^{-14} A 及 10^{-7} V，內含 Desktop EasyEXPERT 軟體，可透過 PC 圖形介面操控儀器應用測試開發。

Ocean Optics USB2000+是由一個 2-MHz 模數 (A/D) 轉換器、可程式編輯模塊，一個 2048 像素 CCD 陣列探測器以及一個高速 USB2.0 接頭所組成，可提供高達 0.35nm 的辨別率 (FWHM)。

Photodiode(光檢測器)為一種能將光的信號轉換為電信號的半導體元件。有兩個重要參數。波長越長的光子，光能量越小，若小於能隙，光子不為偵測器所吸收，而此波長稱為截止波長。量子效率 (η) 為入射光子所產生之電子電洞對與入射光子數的比值。

Agilent 82357B USB GPIB Card 可直接由電腦利用 USB 傳輸裝置連結並控制 Agilent 4155C 的裝置。

3.3.2 元件量測步驟

所有元件的量測都在超低水氧環境手套箱中進行。將已蒸鍍上陰極金屬的元件放置於量測平台上，其元件正面材料面朝上，背面發光玻璃面朝下，而元件出光的 1 平方釐米 (mm^2) 正方形範圍必須要在光電二極體的收光範圍內 (量測元件電激發光頻譜時，則必須要在光纖末端接收面的收光範圍內)。利用 Agilent 4155C 的兩個輸出 (CH1、CH2) 及一個輸入 (CH3) 給予元件電壓並接收光電二極體因元件發光所收到之光電訊號。將 CH1 設定為電壓訊號，CH2 設定為接地 (ground) (圖 3.3-1)。

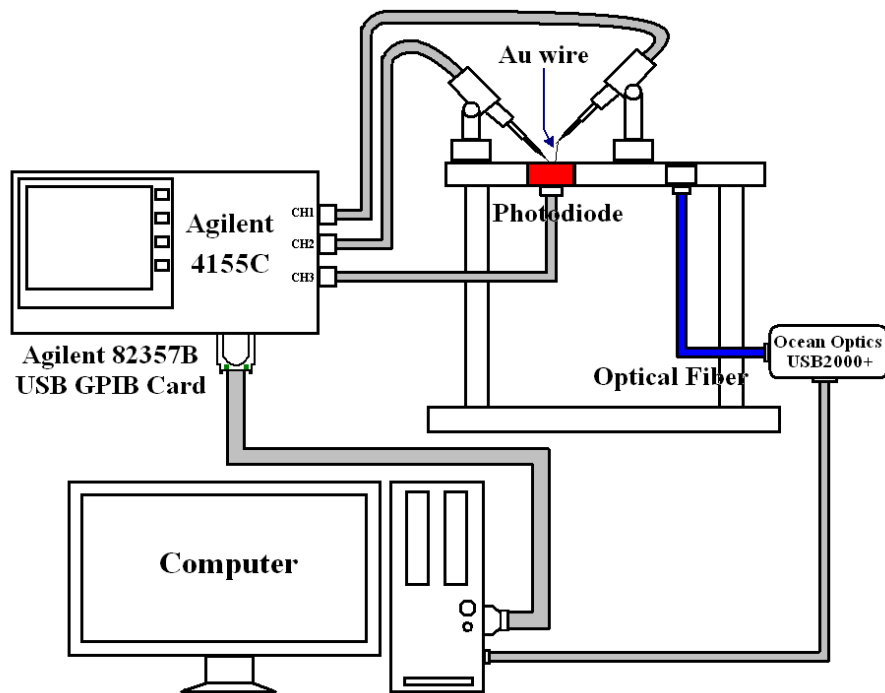


圖 3.3-1 量測元件平台之儀器架構圖

開始量測時，先將 CH2 所連接之探針（針尖寬度為 $20\mu\text{m}$ ）與元件之共陽極區域接觸，並稍微施加一些壓力，已確保元件陽極與探針有確實接觸，亦可固定元件位置，以維持量測時的穩定。將 CH1 的探針頭與線徑為 0.05mm 的純金導線（99.95 %）利用鉚錫焊接在一起，留下大約 5mm 的金線頭，而後再將金線與元件之陰極接觸，只需要輕輕碰到即可（圖 3.3-2）。

最後蓋上金屬上蓋，必須確認量測平台沒有任何的外在光源影響，即可開始量測。

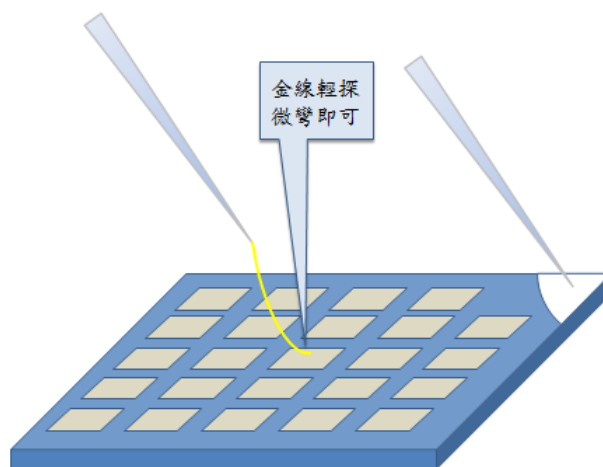
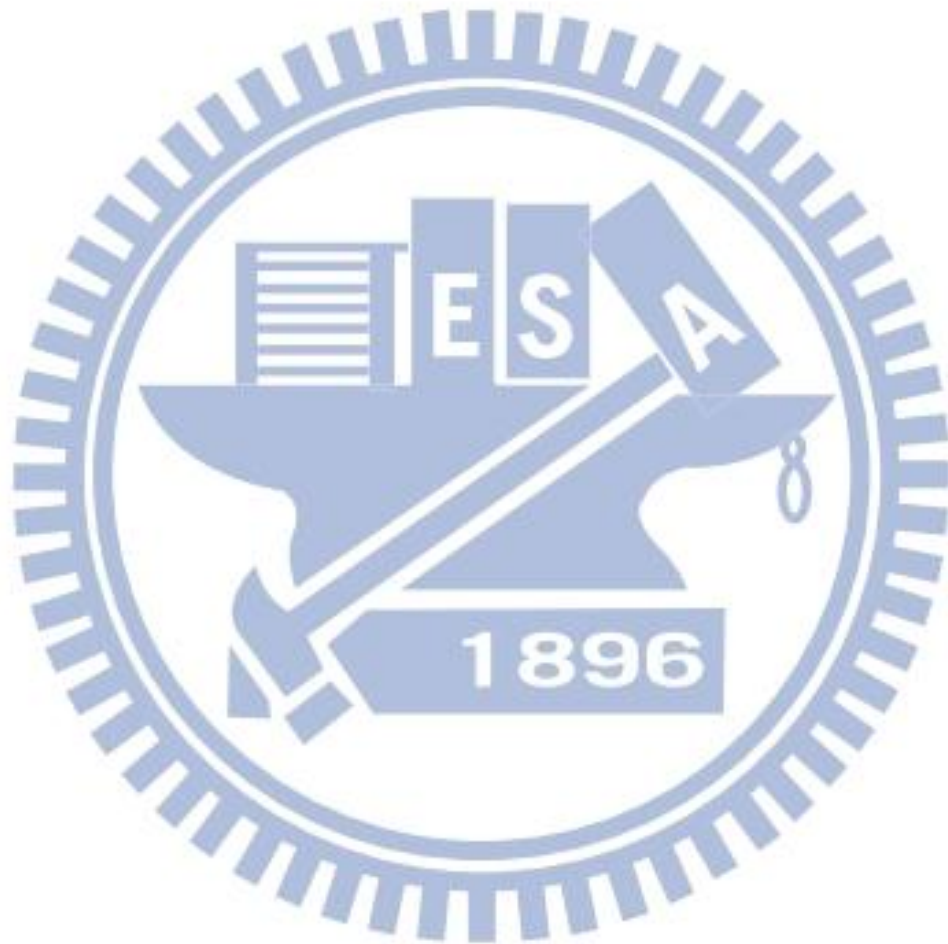


圖 3.3-2 量測元件接觸點放大圖

3.3.3 元件電性量測

Agilent 4155C 中的 I/V sweep 功能，可設定量測電壓範圍、量測樣本數及電壓延遲時間 (delay time)，可由電壓延遲時間調整樣本數之間的時間間隔，用以量測元件電性。



第四章 實驗結果與討論

4.1 實驗材料介紹

(1) poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

PEDOT:PSS 是一種高分子聚合物的水溶液(圖 4.1-1)，同時具有高導電度與高透光性，對於電洞的注入以及主動層的成膜有顯著效果，且根據不同的配方可以得到導電率不同的水溶液。從化合物的名稱上可以看出 PEDOT:PSS 是由 PEDOT 和 PSS 兩種物質構成，PEDOT 是 EDOT (3,4-二氧乙基噻吩) 單體的聚合物，PSS 是聚苯乙烯磺酸鹽。這兩種物質在一起提高了 PEDOT 的溶解性，水溶液導電物主要應用於有機發光二極體、有機太陽能電池等元件的電子傳輸層。德國拜耳公司 (Bayer) 掌握著 PEDOT:PSS 單體 EDOT 的專利，並開發出了不同導電率的聚合物水溶液。

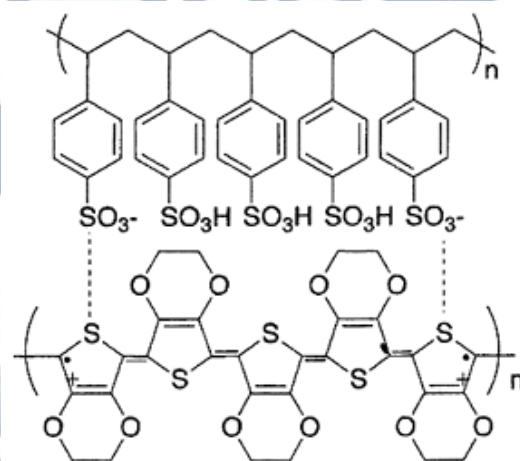


圖 4.1-1 PEDOT 分子結構圖

(2) poly(N-vinylcarbazole) (PVK)

為一高分子基體材料(圖 4.1-2)，熱穩定性高，一般高分子化合物具絕緣性，但由 PVK 的化學結構可知道其側鏈具有 π 電子結構，有此結構之高分子材料則具有光導電性，其良好的電洞傳輸能力，適合做為電洞傳輸層材料。

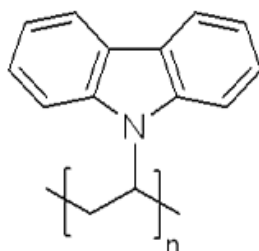


圖 4.1-2 PVK 分子結構圖

(3) 1,3,5-tris (N-phenyl-benzimidazol-2-yl) (TPBI) (圖 4.1-3)

早期由 Kodak 所發表[13]，因具有較大的能隙被作為藍光 OLED 的主發光體[14,15]，後來因其傳輸電子能力非常好，因此也常被作為電子傳輸層之材料，以 TPBI 為電子傳輸層的磷光 OLED，其效率可達 55 cd/A [16]。

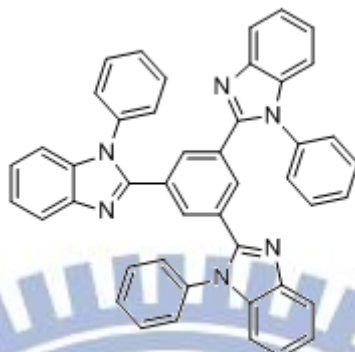


圖 4.1-3 TPBI 分子結構圖

(4) 4,4',4''-tris(9-carbazolyl)triphenylamine (TCTA)

含有咪唑基團的衍生物，可作為磷光元件之發光主體材料[17]，其電洞傳輸效率十分良好，因此也可作為電洞傳輸層之材料(圖 4.1-4)。



圖 4.1-4 TCTA 分子結構圖

(5) 聚氧化乙烯 (poly ethylene oxide, PEO)

PEO 為一種非離子性高分子聚合物(圖 4.1-5)，此材料效用能作為高分子材料和離子性鹽類之間的鍵結，幫助材料溶解並且在溶劑中均勻混合，應用於溶劑製程中有助於材料的成膜，並提供離子性鹽類傳輸離子的通道，增加元件效率。

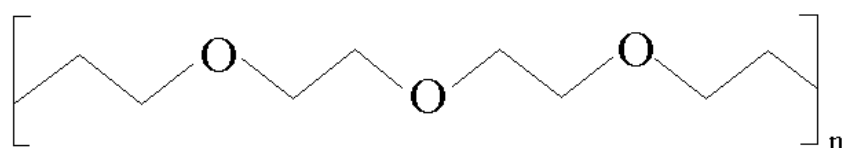


圖 4.1-5 PEO 分子結構圖

(6) 使用溶劑介紹

氯苯 (chlorobenzene, CB) :

分子式為 C_6H_5Cl (圖 4.1-5), 是苯的一個氫被氯原子取代後形成的化合物, 室溫下為無色易燃的液體, 作為有機溶劑, 能溶於多數有機溶劑, 但難溶於水。本實驗中使用氯苯溶解 PVK 及鹽類。

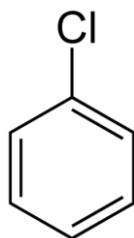


圖 4.1-5 氯苯化學結構式

二氯甲烷 (dichloromethane, DCB) :

分子式為 CH_2Cl_2 (圖 4.1-6), 無色透明易揮發液體, 具有類似醚的刺激性氣味, 對皮膚及黏膜具有刺激性。二氯甲烷溶解力強, 是經常使用的有機溶劑之一。本實驗中利用二氯甲烷溶解 TPBI 及 TCTA。

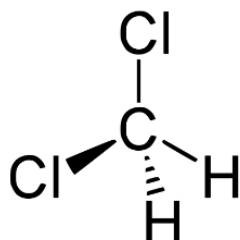


圖 4.1-6 二氯甲烷化學結構式

(7) 實驗使用鹽類

Tetrabutylammonium perchlorate (TBAClO₄)

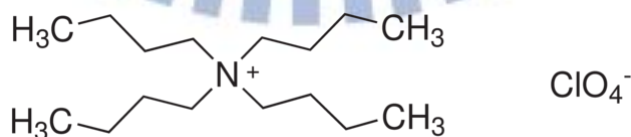


圖 4.1-7 TBAClO₄化學結構式

Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)

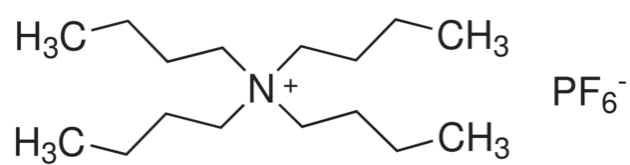


圖 4.1-8 TBAPF₆化學結構式

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM⁺(PF₆)⁻)

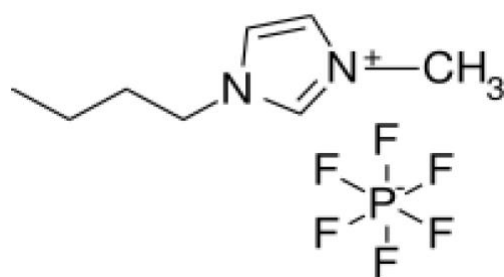


圖 4.1-9 BMIM⁺(PF₆)⁻化學結構式

4.2 實驗參數與結果

本實驗分別針對 PVK、TPBI 和 TCTA 三種材料做三個部分實驗設計，調整膜厚、添加鹽類種類及鹽類濃度等參數，並觀察元件之電性，針對電性部分做比較，找出最佳化條件提高電洞和電子傳輸層之效能。

(1)實驗一(PVK)

實驗中元件皆為單層薄膜結構，首先以 ITO 玻璃基板為陽極，蒸鍍銀電極為陰極，PEDOT:PSS 為電洞注入層。使用氯苯為溶劑，溶解 PVK 及各種鹽類，PVK 溶液濃度固定為 20 mg/1 ml [19-23]，經過清洗製程步驟後，旋轉塗佈 PEDOT:PSS 並加熱揮發多餘溶劑，而後旋轉塗佈電洞傳輸層(PVK)，放置於超低水氧環境手套箱中以固定時間及溫度加熱揮發多餘溶劑，蒸鍍銀金屬電極，最後再置於超低水氧環境手套箱中進行電性量測。

實驗中溶液調配皆利用精密電子天平秤得 20 mg 之 PVK 與所需比例之鹽類，利用微量滴管滴取體積 1 ml 氯苯作混合，經由攪拌磁石均勻混合後得到電洞傳輸層溶液。再利用旋轉塗佈法於元件上成膜。

※ 元件結構

ITO/PEDOT : PSS/PVK/Ag

※ 製程條件

- ◎ PVK 濃度固定為 20mg/1 ml CB
- ◎ PEDOT : PSS 旋轉塗佈轉速 4000rpm 1 min。
- ◎ PEDOT : PSS 150°C 退火 30 min。

※ 實驗參數

調整旋轉塗佈轉速 4000、5000、6000rpm 以區別膜厚。

三種鹽類(TBAPF₆、TBAClO₄、BMIM)分別以對 PVK 重量比例為 5%、10%和 15%與 PVK 均勻混合。

※ 實驗一數據分析

首先，為了觀察膜厚與電洞傳輸層之電性關係，於 PVK 中僅添加重量比例 1% 之 TBAClO₄，並分別以 4000rpm、5000rpm 及 6000rpm 三種不同轉速塗佈旋轉成膜，由圖 4.2-1 之 I-V curve 關係圖比較，三種轉速所測量出電性曲線相當相近，但仍以轉速 6000rpm 之電流稍高，因此後續實驗以較薄膜厚(6000rpm)為主。

接著提高添加鹽類之濃度，PVK 分別添加重量比例 5% 及 10% 之 TBAClO₄，並且與不添加任何鹽類之純膜 PVK 作比較，結果如圖 4.2-2，可以看出添加鹽類可確實提高 PVK 之傳輸電流，且添加 10% 之效果相對於 5% 來得好。

添加鹽類的確有助元件電流之提升，因此嘗試其他鹽類之效果，同樣添加重量比 10% 之 TBAPF₆ 及 BMIM 與 TBAClO₄ 相比較，結果如圖 4.2-3，添加 10% TBAPF₆ 效果明顯比其他兩種鹽類好。

圖 4.2-4，持續向上增加 TBAPF₆ 濃度至 15% 及 20%，電流也跟著上升，15% 及 20% 兩者上升幅度差不多，但是 TBAPF₆ 添加至 20% 時，測量的電流曲線已經出現非平滑曲線，測量結果沒有趨勢性等不穩定現象。

於 PVK 中添加 PEO 來增加電洞傳輸率，依圖 4.2-5，原本添加重量比 10% TBAPF₆ 之 PVK，將 PVK 由原 20mg PVK/1 ml 之濃度改為 18mg PVK+2mg PEO/1 ml，由圖可知，添加少量 PEO 能有效地提高電流外，也降低了操作電壓。

圖 4.2-6 和圖 4.2-7，將 TBAPF₆ 濃度降至 2% 及 5%，添加 PEO 後由 I-V curve 圖仍可明顯看出效果。

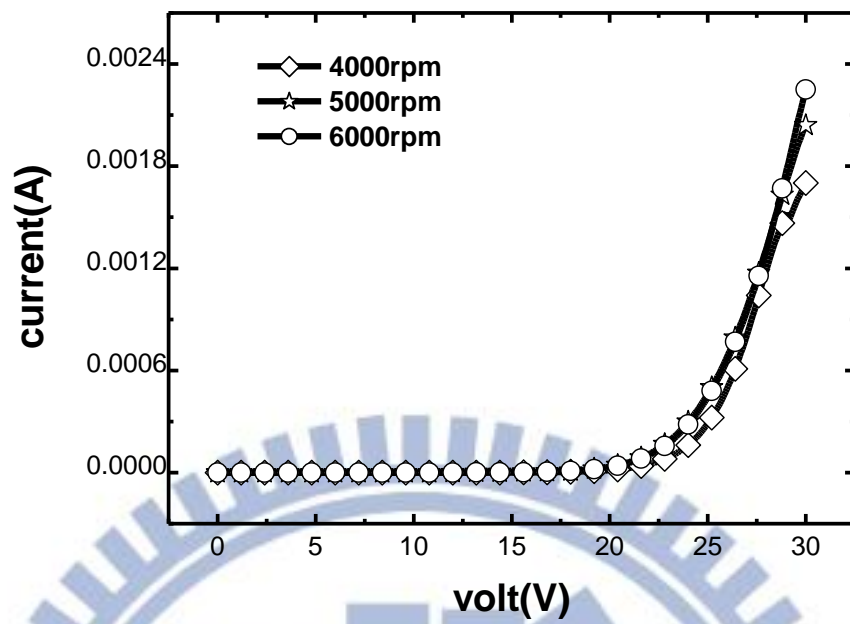


圖 4.2-1 PVK 添加重量比 1% 之 TBAClO₄ 分別以 4000、5000、6000rpm 旋轉塗佈成膜之 I-V curve 比較圖

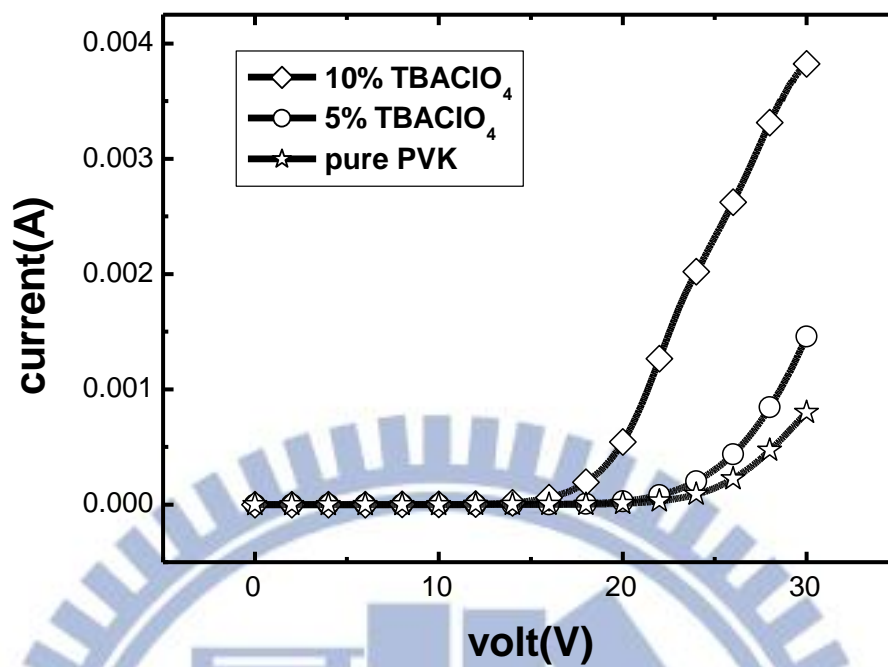


圖 4.2-2 PVK 純膜以及分別添加重量比 5%、10% TBAClO₄ 之 I-V curve 比較圖

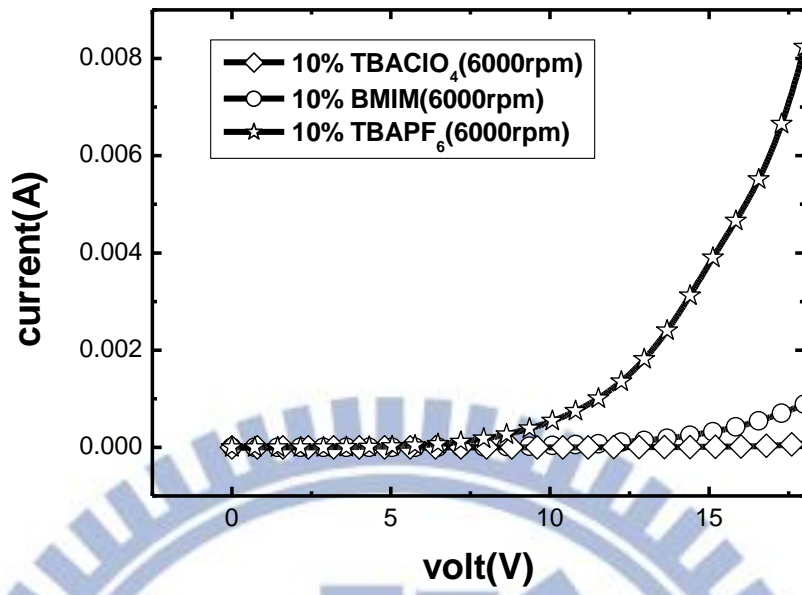


圖 4.2-3 PVK 分別添加 10% TBAPF₆、TBAClO₄、BMIM 之 I-V curve 比較圖

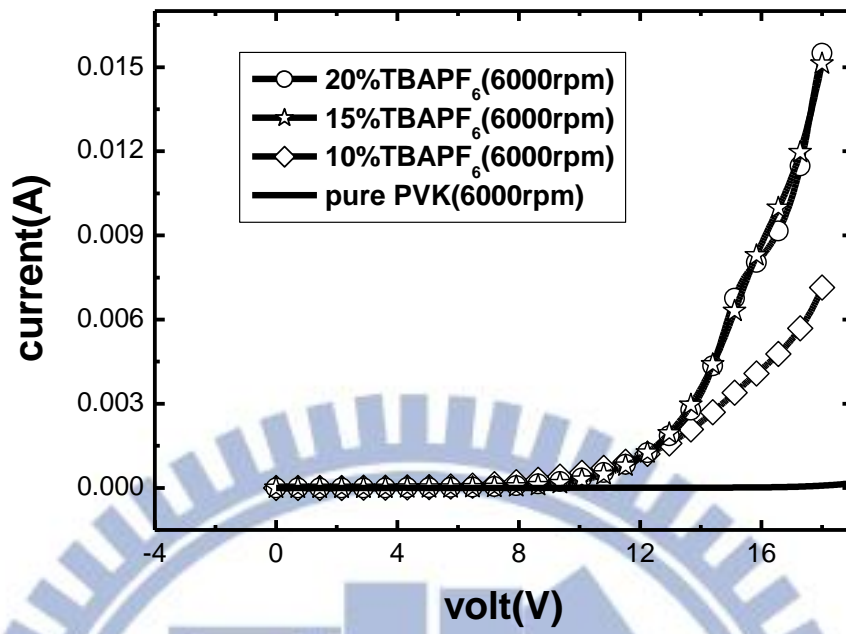


圖 4.2-4 PVK 分別添加 10%、15%、20% TBAPF₆ 與純膜 PVK 之 I-V curve 關係比較圖

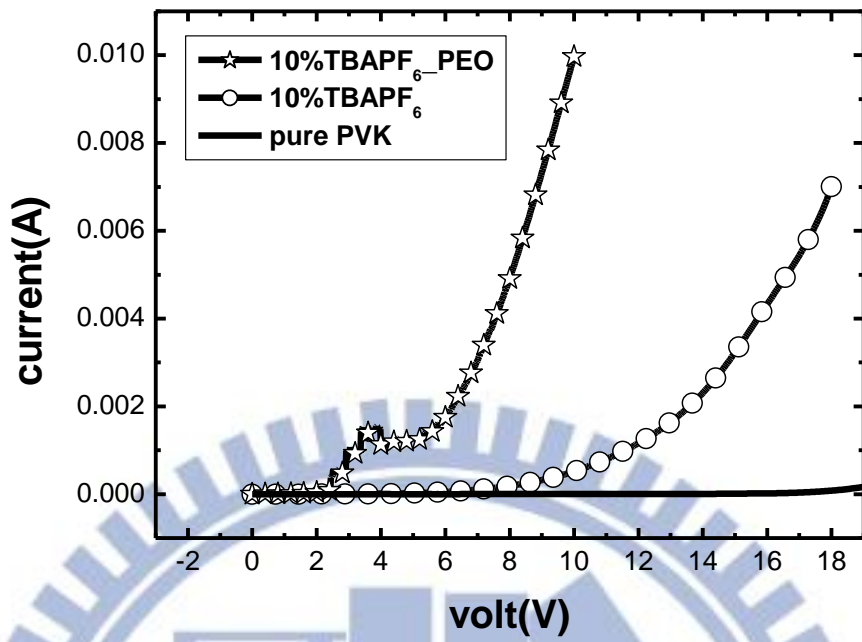


圖 4.2-5 分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖
 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 10% TBABF₆ (c)將(b)添加 PEO

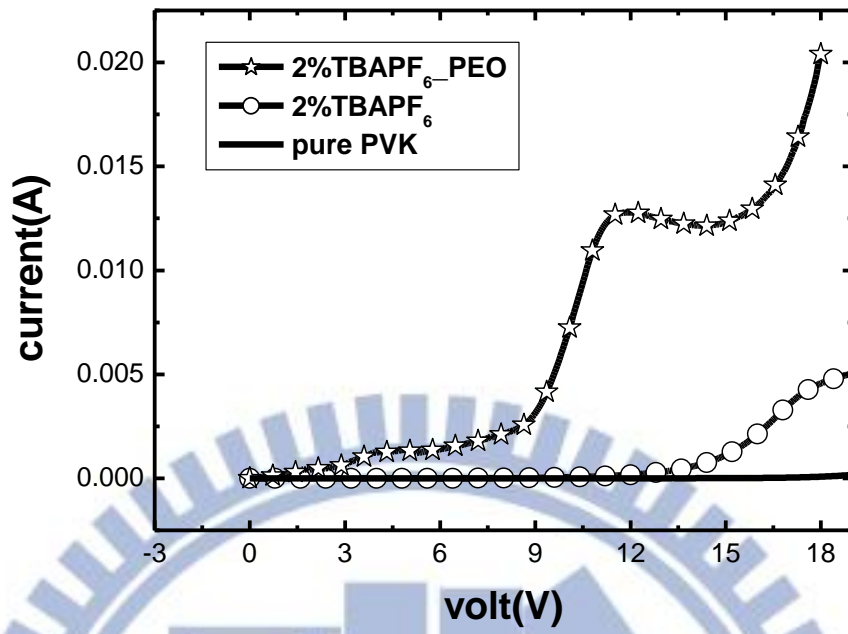


圖 4.2-6 分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖
 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 2% TBABF₆ (c)將(b)添加 PEO

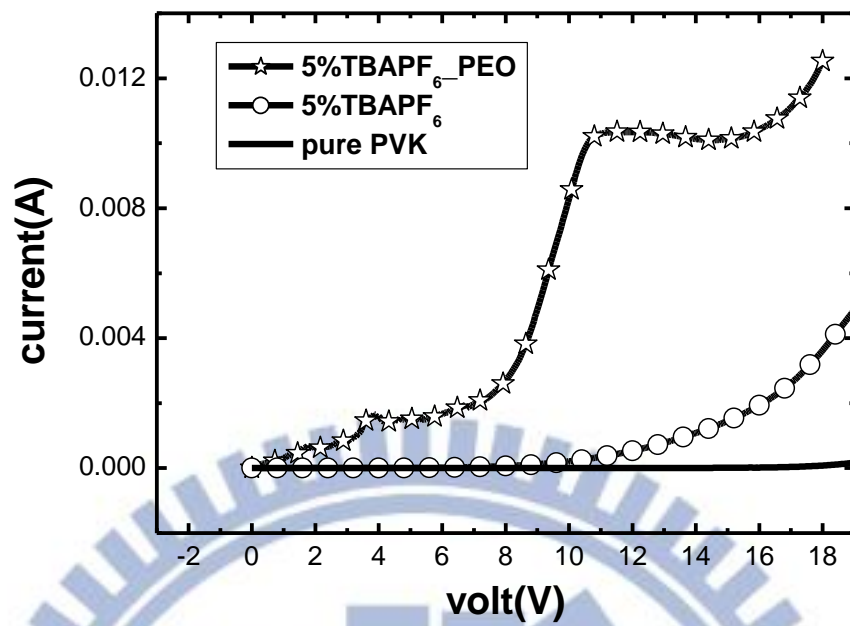


圖 4.2-7 分別為以下三種情形之 I-V curve 關係比較圖
 (a)純膜 PVK (b)PVK 添加重量比 5% TBAPF₆ (c)將(b)添加 PEO

(2) 實驗二(TPBi)

實驗中元件皆為單層薄膜結構，首先以 ITO 玻璃基板為陽極，蒸鍍銀電極為陰極，PEDOT:PSS 為電洞注入層。使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)為溶劑，溶解 TPBI 及各種鹽類，TPBI 溶液濃度固定為 10 mg/1 ml，經過清洗製程步驟後，旋轉塗佈 PEDOT:PSS 並加熱揮發多餘溶劑，而後旋轉塗佈電子傳輸層(TPBI)，放置於超低水氧環境手套箱中以固定時間及溫度加熱揮發多餘溶劑，蒸鍍銀金屬電極，最後再置於超低水氧環境手套箱中進行電性量測。

實驗中溶液調配皆利用精密電子天平秤得 10 mg 之 TPBI 與所需比例之鹽類，利用微量滴管滴取體積 1 ml 二氯甲烷作混合，經由攪拌磁石均勻混合後得到電子傳輸層溶液。再利用旋轉塗佈法於元件上成膜。

※ 元件結構

ITO/PEDOT : PSS/TPBI/Ag

※ 製程條件

- ◎ TPBI 濃度固定為 10mg/1 ml CH_2Cl_2 。
- ◎ PEDOT : PSS 旋轉塗佈轉速 4000rpm 1 min。
- ◎ PEDOT : PSS 150°C 退火 30 min。

※ 實驗參數

調整旋轉塗佈轉速 4000rpm 及 6000rpm 兩種膜厚加以比較。

三種鹽類(TBAPF₆、TBAClO₄、BMIM)分別以對 TPBI 重量比例為 5%、10%和 15%與 TPBI 均勻混合。

※ 實驗二數據分析

首先，為了觀察膜厚與電子傳輸層之電性關係，於 TPBI 中添加重量比例 10% 之 TBAPF₆，並分別以 4000rpm 及 6000rpm 兩種不同轉速塗佈旋轉成膜，由圖 4.2-8 之 I-V curve 關係圖比較，TPBI 添加鹽類可提高電流，且兩種轉速所測量出電性曲線相當相近，但仍以轉速 6000rpm 之電流稍高，因此後續實驗以較薄膜厚(6000rpm)為主。

接著將 TBAPF₆ 替換成其他鹽類，並觀察其效果，同樣添加重量比 10% 之 TBAClO₄ 及 BMIM 與 TBAPF₆ 相比較，結果如圖 4.2-9，添加 10% BMIM 之元件雖能在較低電壓就有高電流，但元件耐受電壓相對其他兩者較低，且元件量測電性結果多呈現不穩定狀況，因此以 TBAPF₆ 效果會比其他兩種鹽類佳。

圖 4.2-10，將 TBAPF₆ 濃度調整，以 5% 及 15% 與前述之 10% 作比較，電流表現仍以 10% 濃度較佳。

同樣於 TPBI 中添加 PEO 來增加電子傳輸率，依圖 4.2-11，將原本 10mg TPBI/1 ml 之濃度改為 9mg TPBI+1mg PEO/1 ml，並將 TBAPF₆ 濃度降至 2% 及 5%，由 I-V curve 圖可知，於 TPBI 中添加少量 PEO 也能有效提高電流。

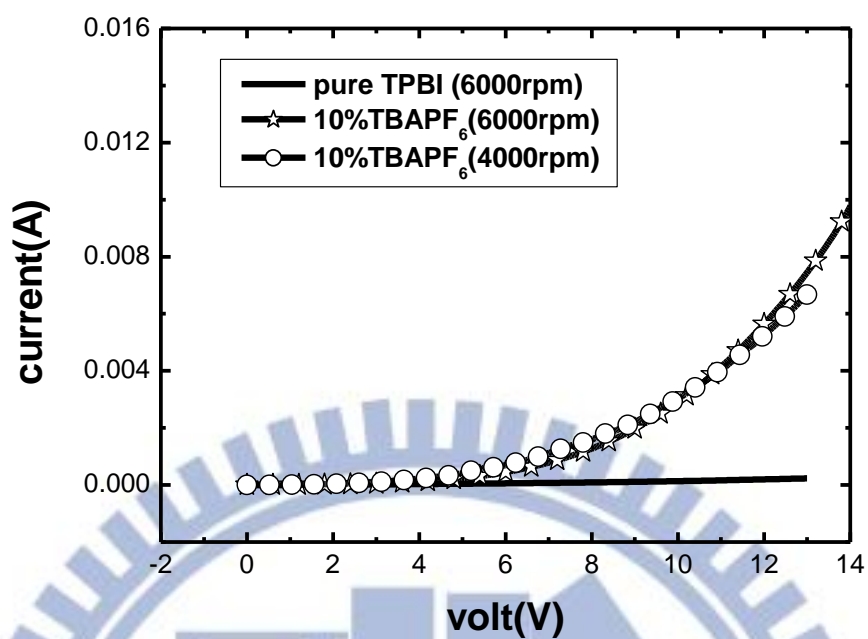


圖 4.2-8 TPBI 添加重量比 10%之 TBAPF₆ 分別以 4000 及 6000rpm 旋轉塗佈成膜之 I-V curve 比較圖

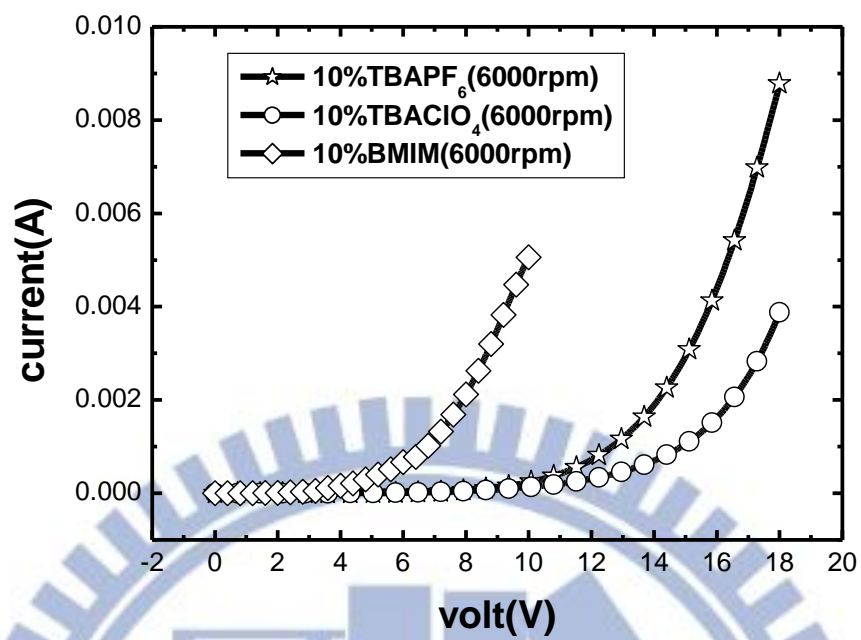


圖 4.2-9 TPBI 分別添加 10% TBAPF₆、TBAClO₄、BMIM 之 I-V curve 比較圖

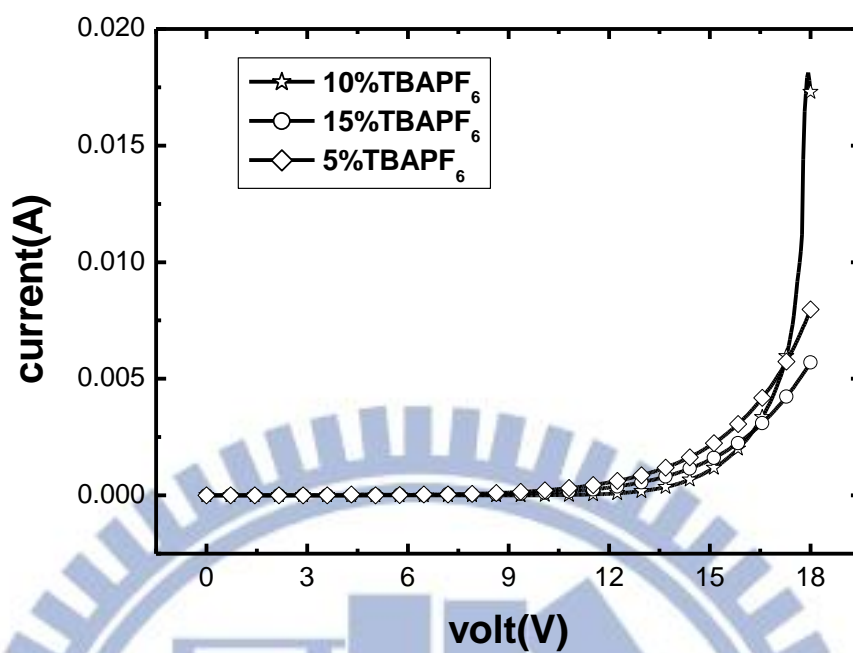


圖 4.2-10 TPBI 分別添加 5%、10%、15% TBAPF₆ 與純膜 TPBI 之 I-V curve 關係比較圖

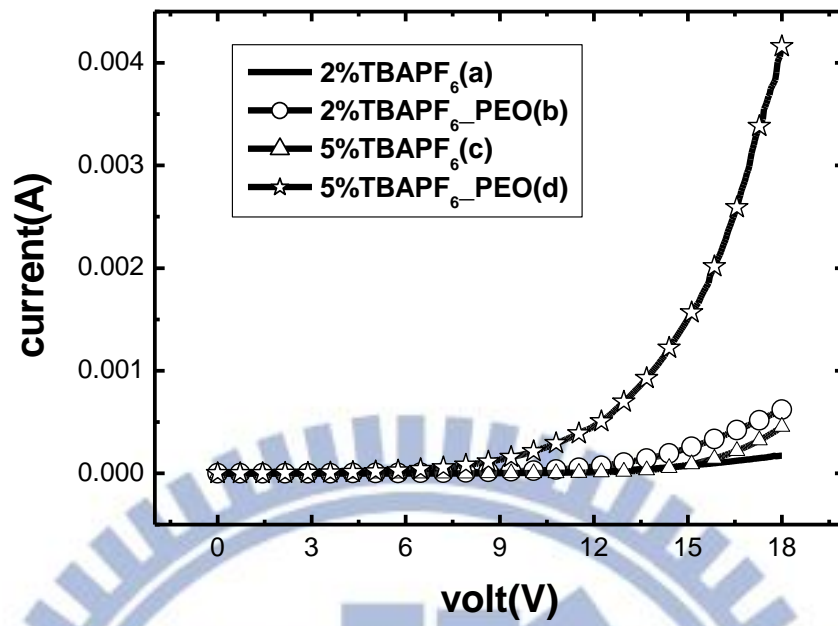


圖 4.2-11 分別為以下四種情形之 I-V curve 關係比較圖
 (a)TPBI 添加重量比 2% TBABF₆ (b)將(a)添加 PEO
 (c)TPBI 添加重量比 5% TBABF₆ (d)將(c)添加 PEO

(3)實驗三(TCTA)

實驗中元件皆為單層薄膜結構，首先以 ITO 玻璃基板為陽極，蒸鍍銀電極為陰極，PEDOT:PSS 為電洞注入層。使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)為溶劑，溶解 TCTA 及各種鹽類，TCTA 溶液濃度固定為 10 mg/1 ml，經過清洗製程步驟後，旋轉塗佈 PEDOT:PSS 並加熱揮發多餘溶劑，而後旋轉塗佈電子傳輸層(TCTA)，放置於超低水氧環境手套箱中以固定時間及溫度加熱揮發多餘溶劑，蒸鍍銀金屬電極，最後再置於超低水氧環境手套箱中進行電性量測。

實驗中溶液調配皆利用精密電子天平秤得 10 mg 之 TCTA 與所需比例之鹽類，利用微量滴管滴取體積 1 ml 二氯甲烷作混合，經由攪拌磁石均勻混合後得到電子傳輸層溶液。再利用旋轉塗佈法於元件上成膜。

※ 元件結構

ITO/PEDOT : PSS/TCTA/Ag

※ 製程條件

- ◎ TCTA 濃度固定為 10mg/1 ml CH_2Cl_2
- ◎ PEDOT : PSS 旋轉塗佈轉速 4000rpm 1 min。
- ◎ PEDOT : PSS 150°C 退火 30 min。

※ 實驗參數

使用 TBAPF_6 、 TBAClO_4 兩種鹽類分別以對 TCTA 重量比例為 5%、10%和 15% 與 TCTA 均勻混合。

※ 實驗三數據分析

首先於 TCTA 中各別添加重量比例 5% 之 TBAPF₆、TBAClO₄ 及 BMIM，確認三種鹽類與 TCTA 混合後能完整成膜，且量測出穩定電性，添加 BMIM 之元件旋轉塗佈時無法均勻成膜，且經量測後電性極不穩定，因此不予以採用；由圖 4.2-12，添加 5% TBAClO₄ 及 TBAPF₆，電性曲線圖較穩定，但是相較於純膜 TCTA 卻反而電流降低。

因此，將兩種鹽類的濃度都往上增加，並觀察其變化；由圖 4.2-13，將 TBAClO₄ 濃度提高至 10% 及 15%，電流都將高於純膜 TCTA，其中以 15% 電流較明顯上升，而添加 5% TBAClO₄ 則低於純膜；TBAPF₆ 濃度也一樣提高至 10% 及 15%，如圖 4.2-14，發現添加三種不同濃度鹽類之元件，不但沒有效果出現，電流反而比無添加的純膜更低。

圖 4.2-15，取添加 10% TBAPF₆ 及 10% TBAClO₄ 與純膜 TCTA 作比較，添加 10% TBAPF₆ 與純膜相比無明顯改變，而添加 10% TBAClO₄ 則可以有效提高元件電流。



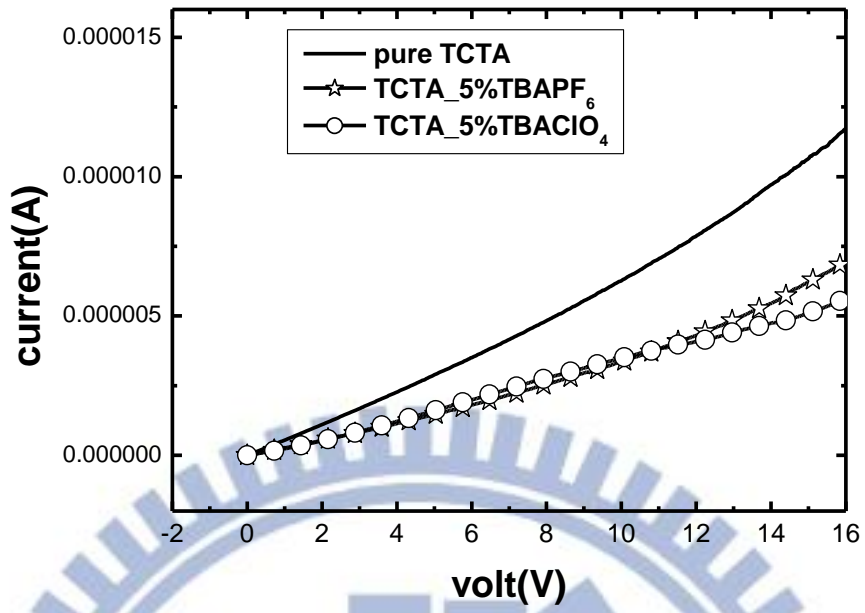
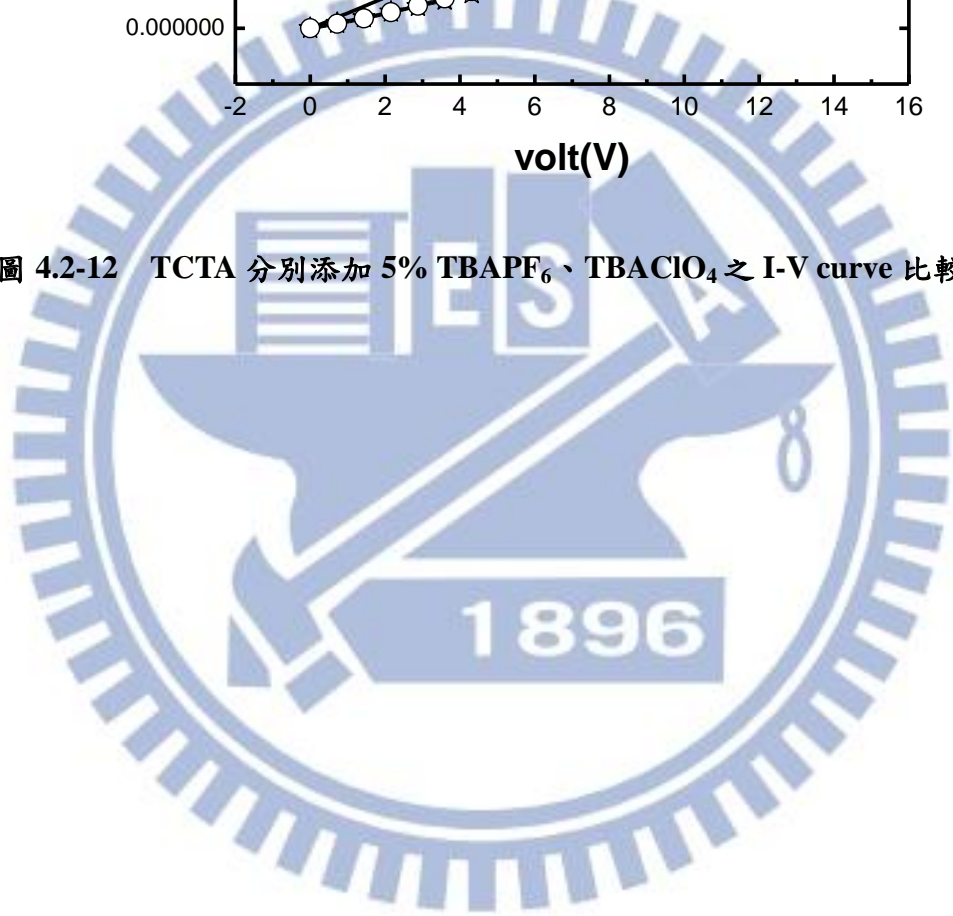


圖 4.2-12 TCTA 分別添加 5% TBAPF₆、TBAClO₄之 I-V curve 比較圖



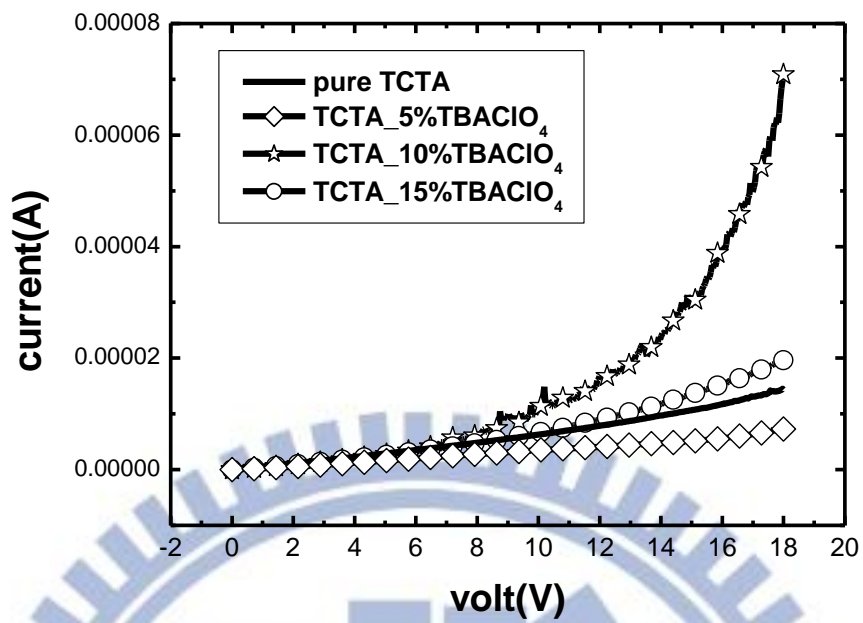


圖 4.2-13 TCTA 分別添加 5%、10%、15% TBAClO₄ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖

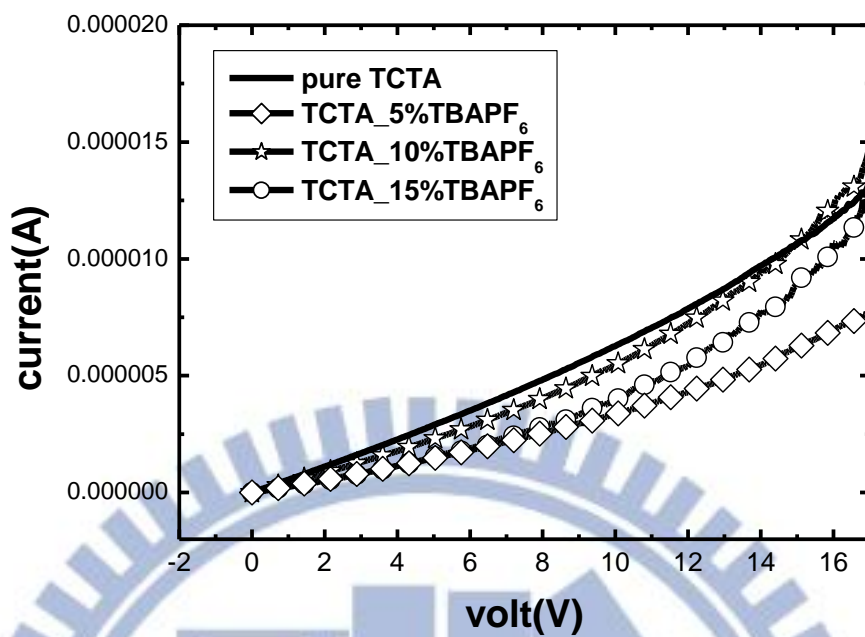


圖 4.2-14 TCTA 分別添加 5%、10%、15% TBAPF₆ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖

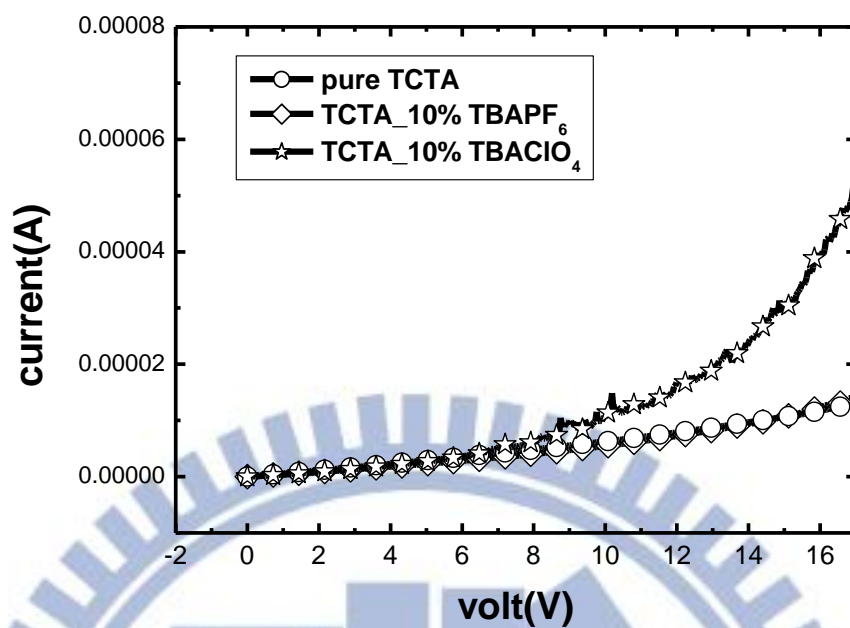


圖 4.2-15 TCTA 分別添加 10% TBAPF₆ 及 10% TBAClO₄ 與純膜 TCTA 之 I-V curve 關係比較圖

4.3 結論

本實驗選用了三種常見的電洞及電子傳輸層材料(PVK、TPBI、TCTA)，並添加三種鹽類(TBAPF₆、TBAClO₄、BMIM)，以增進材料的載子傳輸率為目的，依實驗結果顯示，傳輸材料與不同的鹽類作結合，效果也會有所不同，其次，鹽類濃度為重要因素，過少的鹽類無法達到提升電流目的，過多的鹽類反而會得到反效果，因此需尋找最佳比例濃度。

PEO 的添加，除了幫助傳輸材料與鹽類能夠更均勻的混合，也提供了載子傳輸通道，有效提高電洞、電子傳輸率，因此添加 PEO 後，可減少鹽類濃度也能達到一定的效果，且能使元件電性更加穩定。

電洞傳輸材料 PVK 溶解於氯苯(20mg PVK/ 1 ml CB)，在固定膜厚下(旋轉塗佈轉速 6000rpm)，以添加重量比 15% TBAPF₆ 之電性效果最好且穩定，將少量 PVK 以 PEO 替換後(18mg PVK+2mg PEO/ 1 ml CB)，即使將 TBAPF₆ 濃度降至 2%及 5%，仍能得到高電流，並降低操作電壓。

電子傳輸材料 TPBI 溶解於二氯甲烷(10mg TPBI/ 1 ml CH₂Cl₂)，在固定膜厚下(旋轉塗佈轉速 6000rpm)，添加重量比 10% BMIM 雖能提高電流，但其耐受電壓太低，且量測結果電性多呈不穩定現象，因此以添加 10% TBAPF₆ 效果較佳，將少量 TPBI 以 PEO 替換後(9mg TPBI+1mg PEO/ 1 ml CH₂Cl₂)，將 TBAPF₆ 濃度降至 2%及 5%，仍有效果。

電洞傳輸材料 TCTA 溶解於二氯甲烷(10mg TCTA/ 1 ml CH₂Cl₂)，在固定膜厚下(旋轉塗佈轉速 6000rpm)，添加 TBAPF₆ 無明顯效果，反而降低了電流，而添加重量比 15% TBAClO₄ 效果最佳。

由本實驗可得知，於電洞、電子傳輸層中添加適當比例之鹽類及 PEO，能增加電洞及電子的傳輸率，幫助電洞、電子更加順利地注入主動層內，應用於發光元件上，也能促進電洞電子對的形成，提升元件之發光效率，並且降低元件操作電壓。

參考文獻

- [1] M. Pope, et al., "Electroluminescence in organic crystals", *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042, 1963
- [2] C. W. Tang, S.A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913, 1987
- [3] J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, **347**, 539, 1990
- [4] 陳金鑫，黃孝文，OLED：有機電激發光材料與元件，五南出版社，台灣，2005
- [5] S. M. Sze, *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, 2nd, John Wiley & Sons, 2002
- [6] 紀國鐘，鄭晃忠，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，民國93年
- [7] W. D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole", *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033, 1972
- [8] S. Seki, Y. Sawada, T. Nishide, "indium-tin-oxide thin films prepared by dip-coating of indium diacetate monohydroxide and tin dichloride", *Thin Solid Films*, **388**, 22, 2001
- [9] M. Bender, J. Trube, J. Stollenwerk, "Characterization of a RF/dc-magnetron discharge for the sputter deposition of transparent and highly conductive ITO films", *Appl. Phys. A*, **69**, 397, 1999
- [10] T. Futagami, Y. Shigesato, T. Yasui, "Characterization of RF-enhanced DC sputtering to deposit thi-doped indium oxide thin films", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **37**, 6210, 1998
- [11] S. K. So¹, W. K. Choil, C. H. Cheng¹, L. M. Leung, C. F. Kwong, "Surface preparation and characterization of indiumtin oxide substrates for organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. A*, **68**, 447, 1999
- [12] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, "Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole

- injection layer”, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1679, 1999
- [13] J. Shi, C. W. Tang, C. H. Chen, “Apparatus for concurrently testing a plurality of semiconductor memories in parallel”, U.S. Patent 5646948, 1997
- [14] Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, “Bright-blue electroluminescence from a silyl-substituted ter-(phenylene–vinylene) derivative”, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 865, 1999
- [15] H.-T. Shih, C.-H. Lin, H.-H. Shih, C.-H. Cheng, “High-Performance Blue Electroluminescent Devices Based on a Biaryl”, *Adv. Mater.*, **14**, 1409, 2002
- [16] S.-C. Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, I. D. W. Samuel, “Green Phosphorescent Dendrimer for Light-Emitting Diodes”, *Adv. Mater.*, **14**, 975, 2002
- [17] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, “Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer”, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 156, 2001
- [18] S. Tokito, H. Tanaka, A. Okada, Y. Taga, “High-temperature operation of an electroluminescent device fabricated using a novel triphenylamine derivative”, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 878, 1996
- [19] E. Itoh, T. Yamashita, K. Miyairi, “Effect of ionic charge polarization on the efficiency of heat-treated molecularly doped poly (*N*-vinyl carbazole) light emitting diode”, *Thin Solid Films*, **393**, 368, 2001
- [20] Y. Sakuratani, M. Asai, M. Tokita, S. Miyata, “Enhanced electron injection and electroluminescence in poly (*N*-vinyl carbazole) film doped with ammonium salt”, *Synthetic Metals*, **123**, 207, 2001
- [21] E. Itoh, T. Yamashita, K. Miyairi, “Effect of Lithium Perchlorate Doping and Prebiasing on Electrical Conduction of Molecularly doped poly (*N*-vinyl carbazole) Light Emitting Diode”, *Jpn. J. Phys.*, **40**, 862, 2001
- [22] C.C. Yap, M. Yahaya, M.M. Salleh, “The effect of driving voltage on the electroluminescent property of a blend of poly(9-vinylcarbazole) and 2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole”, *Current Applied Physics*, **9**, 1038, 2009
- [23] C.C. Yap, M. Yahaya, M.M. Salleh, “Influence of thickness of functional layer on performance of organic salt-doped OLED with

- ITO/PVK:PBD:TBAPF6/Al structure”, *Current Applied Physics*, 8, 637, 2008
- [24] C.C. Yap, M. Yahaya, M.M. Salleh, “Influence of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF6) doping level on the performance of organic light emitting diodes based on PVK:PBD blend films”, *Current Applied Physics*, 9, 722, 2009
- [25] S. S. Oh, J. H. Park, S. W. Kim, B. Park, “Enhanced light emission from phosphorescent single-layered organic light-emitting devices doped with ionic salt by simultaneous thermal and electrical annealing” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 102, 074503, 2007
- [26] D. H. Lee, J. H. Park, H. Chae, S. M. Cho, “Inverted Bottom-Emission Polymer Light-Emitting Devices Doped with Organic Salt”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 110203, 2009
- [27] E. Itoh, T. Yamashita, K. Miyairi, “Injection control and thermally stimulated current in ionic polarized polymer based light emitting diode”, *Thin Solid Films*, 438, 142, 2003

