

4.7 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

4.7.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為Merck Display Tecnology公司之阻值為 20 Ω /square 的indium-tin oxide (ITO)玻璃，使用時並切割為 3 × 3 cm²之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化(patterning)，故必須有以下之步驟：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需圖形，在 300 ~ 400 nm 波長紫外光曝光 30 秒。
- (3) 顯 影：以 1 % ~ 2 % 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50 °C 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 1 % ~ 3 % 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下的清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基材。

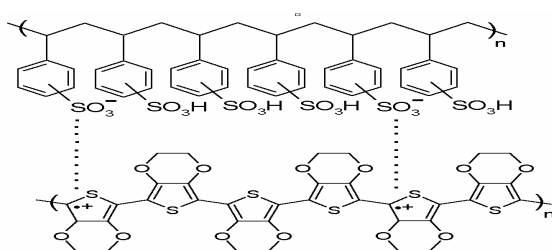


Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H ₂ O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

Glass-cleaning process

4.7.2 發光元件的結構

高分子發光二極體元件多為 ITO/PEDOT/polymer/Cathode 的單層結構，其中 PEDOT 作為電洞傳輸層⁵⁰。Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT)(結構如下)具有高導電度及很好的熱穩定性，且由於其為水溶性，因此不會有與有機發光層互溶的問題，藉由此層之加入，使元件性質得以提升。



PEDOT

至於陰極則是使用功函數較低的鈣，使電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域。但因鈣陰極氧化的程度會嚴重影響元件的效率，為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，於是我們另外蒸鍍了一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。

在發光材料的配置方面，選擇適當溶劑與適當濃度後，將溶液以 4.5 μm 的 Teflon 分子過濾板過濾後，以旋轉塗佈的方式成膜於 ITO 基材上，發光層厚度約為 95 ~ 110 nm。最後將基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，於真空度 9×10^{-7} torr 下，蒸鍍上 35/100 nm 的金屬 Ca/Al。

由於螢光材料與磷光材料在元件的製作上有不同需求，故以下將分螢光與磷光兩部份探討。

4.7.3 螢光星狀分子發光元件的結構與光電性質

(POSS 1 及 POSS 2)

分別將 POSS 1 ~ POSS 2 直接以 1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)為溶劑配置成 15 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 (Device I : ITO/PEDOT/POSS n/Ca/Al)。Device I 的亮度-電壓-效率圖如 Fig.4.25 ~ Fig. 4.26 所示。元件性質表現不佳的原因可以由其能階圖來解釋(Fig. 4.18)。由於 POSS 1 及 POSS 2 的 LUMO 與陰極之間的能階差太大，因此可能造成電子從陰極注入發光層的障礙。

基於此一因素，我們改良元件結構：將螢光星狀分子混入 PVK 及 PBD⁵¹(Device II : ITO/PEDOT/ POSS n : PVK : PBD/Ca/Al)。其中的 PVK 具電洞傳輸作用，而 PBD 則為電子傳輸材料，混入 PVK、PBD 的目的是希望使元件中載子的注入與傳遞能更趨平衡。Fig.4.27 ~ Fig. 4.30 為 Device II 亮度-電壓、效率-電壓圖。由圖可以推知將 POSS 1 ~ POSS 2 分別混入 PVK:PBD 中，確實使得元件性質得以大幅提升，由原本近百的亮度(cd/m^2)可以增加至上千，而效率也提升至接近 1 cd/A 。

此外，隨著 PBD 比例的不同，元件的表現也有所差異。PBD 的比例過低時，電子的注入相對較少，電荷平衡的效果因而不顯著；但 PBD 的比例過高時，由於 PBD 屬於小分子，可能會產生結晶而造成元件的缺陷，使亮度反而降低。因此，不同發光材料有其最適當的 PBD 混合比例，對 POSS 1 而言 PVK : PBD = 10:7 最為適當；而 POSS 2 則為 10:8。

分別將 POSS 1 與 POSS 2 於 Device I、Device II 的元件性質整理於 Table 4.7 中。

Table 4.7 POSS 1 與 POSS 2 於 Device I、Device II 的元件性質

POSS 1	Turn on V	Lum._{max.}(cd/m²)@V	Eff._{max.}(cd/A)	EL(nm)	CIE
Device I	13	70.79(20)	0.02	500	(0.27,0.45)
Device II	8	1102(17)	0.87	476	(0.17,0.33)

POSS 2	Turn on V	Lum._{max.}(cd/m²)@V	Eff._{max.}(cd/A)	EL(nm)	CIE
Device I	7	115(11)	0.07	496	(0.24,0.52)
Device II	8	1469(19)	0.8	496	(0.22,0.49)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS n/Ca/Al)

(Device II : ITO/PEDOT/POSS n : PVK : PBD/Ca/Al)

另一點值得注意的是，我們把沒有引入 POSS 結構的 C-1 ~ C-2 材料做成相同條件之元件來比較(Fig.4.31 ~ Fig.4.38)，發覺引入 POSS 結構的 POSS 1 ~ POSS 2 其元件亮度及效率都有較好的表現。這可能是因為引入 POSS 後，使得材料的熱穩定性及 T_g 上升，因而提升了元件的性質。

此外，分別比較發光單體與星狀分子於不同電壓下之 EL 光譜。星狀分子之 EL 穩定性較發光單體的高。除了波形不易隨電壓改變外，shoulder 峰的比例亦較小。

Table 4.8 螢光星狀分子與發光單體於 Device II 結構的元件性質比較

Device II	Turn on V	Lum._{max.}(cd/m²)@V	Eff._{max.}(cd/A)	EL(nm)	CIE
POSS 1	8	1102(17)	0.87	476	(0.17,0.33)
C-1	13	448(23)	0.33	500	(0.20,0.40)

Device II	Turn on V	Lum._{max.}(cd/m²)@V	Eff._{max.}(cd/A)	EL(nm)	CIE
POSS 2	8	1469(19)	0.8	496	(0.22,0.49)
C-2	14	826(25)	0.74	520	(0.28,0.57)

(Device II : ITO/PEDOT/POSS n : PVK : PBD/Ca/Al)

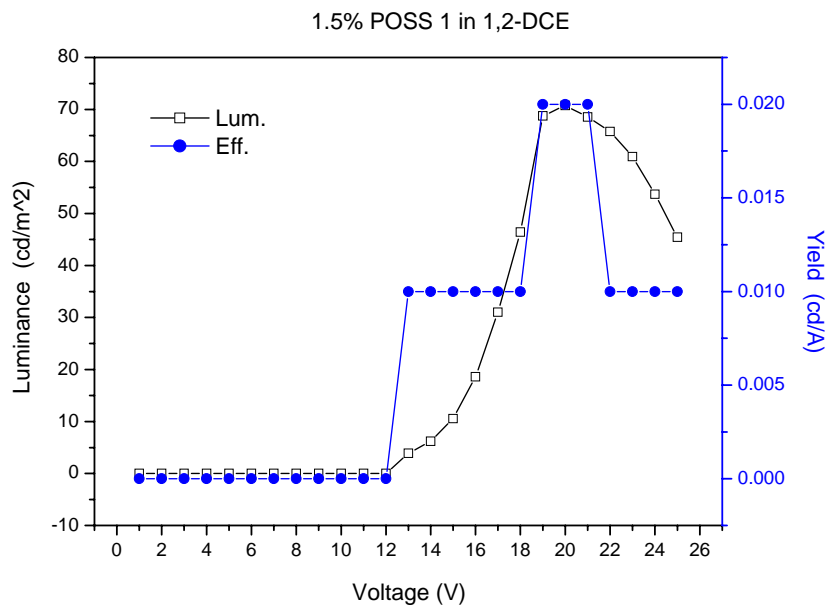


Fig. 4.25 L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS 1/Ca/Al

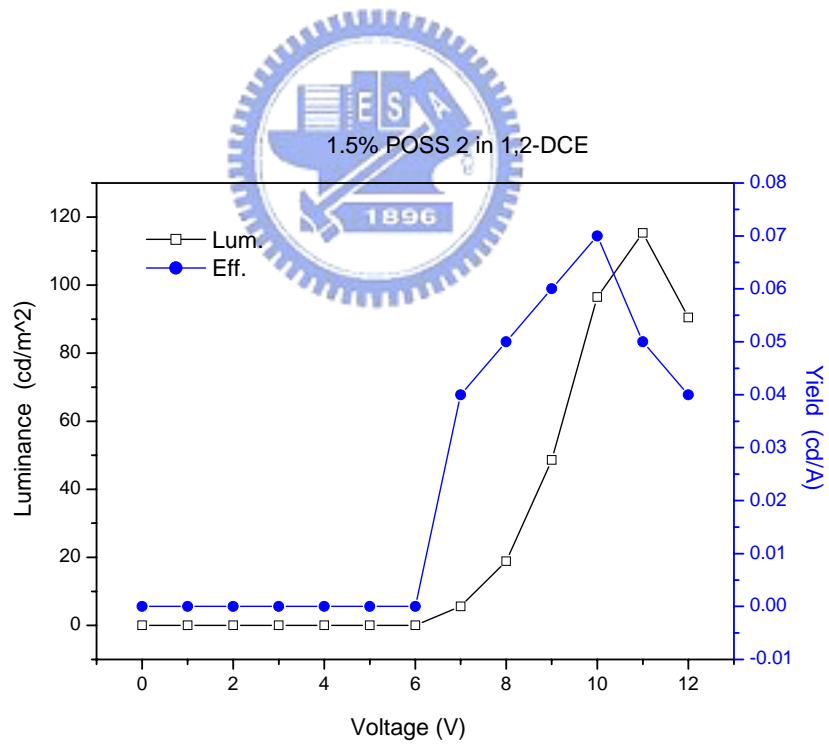


Fig. 4.26 L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS 2/Ca/Al.

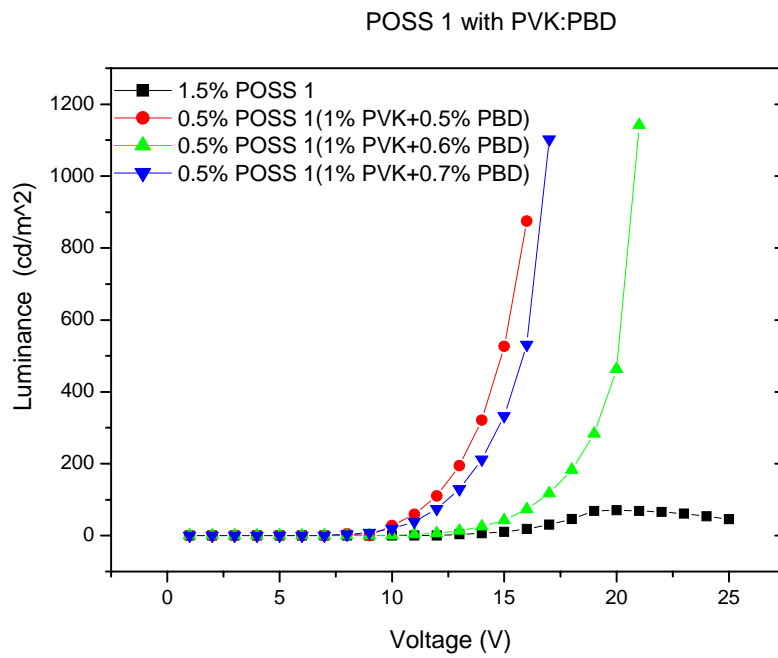


Fig. 4.27 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 1:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

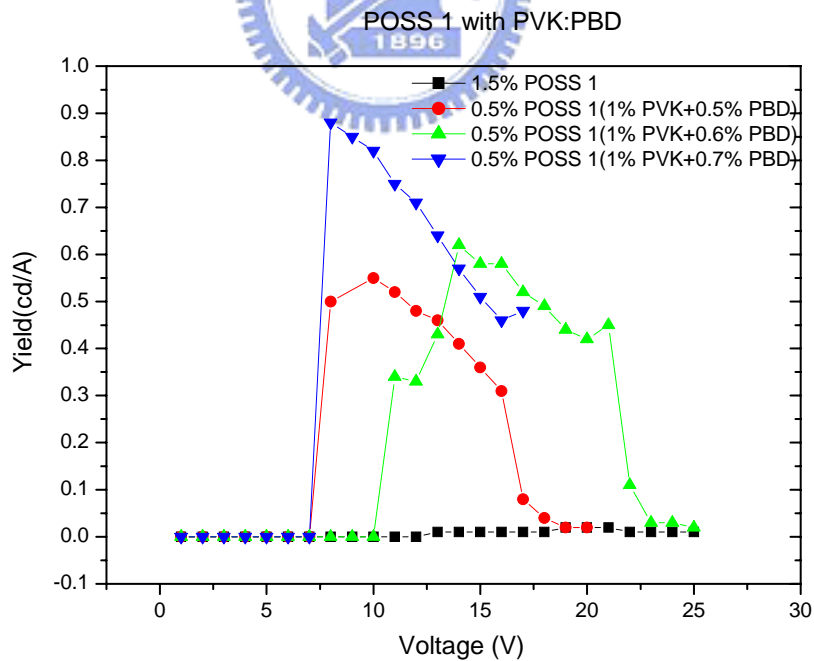


Fig. 4.28 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 1:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

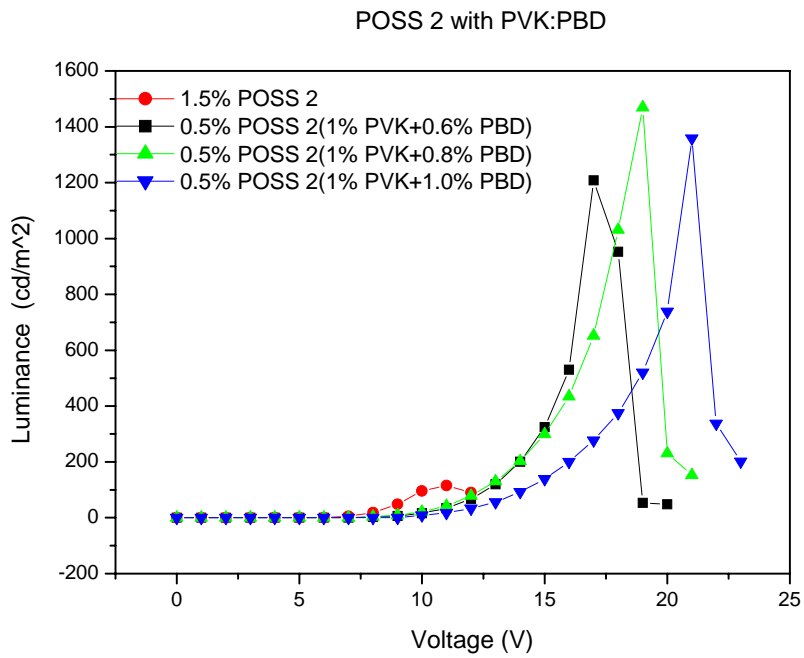


Fig. 4.29 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 2:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD.

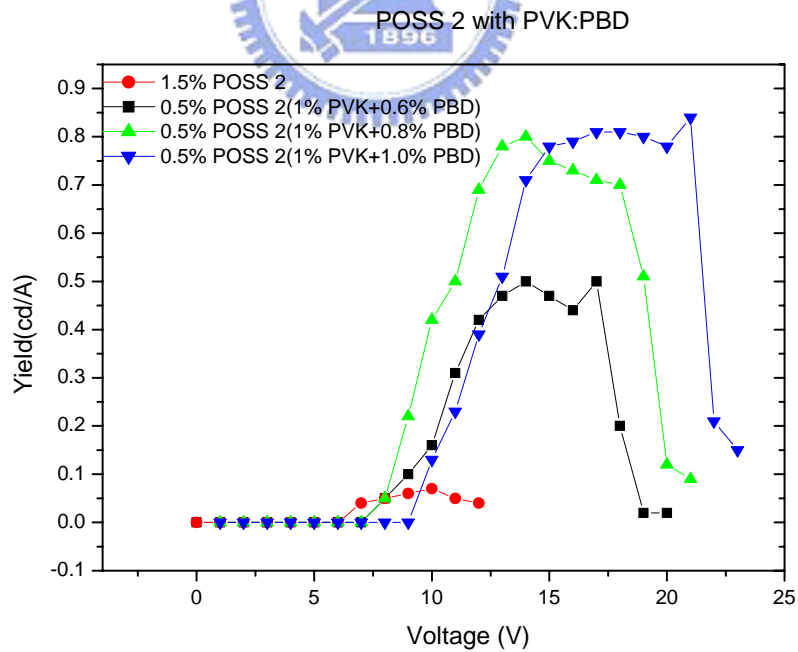


Fig. 4.30 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 2:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD.

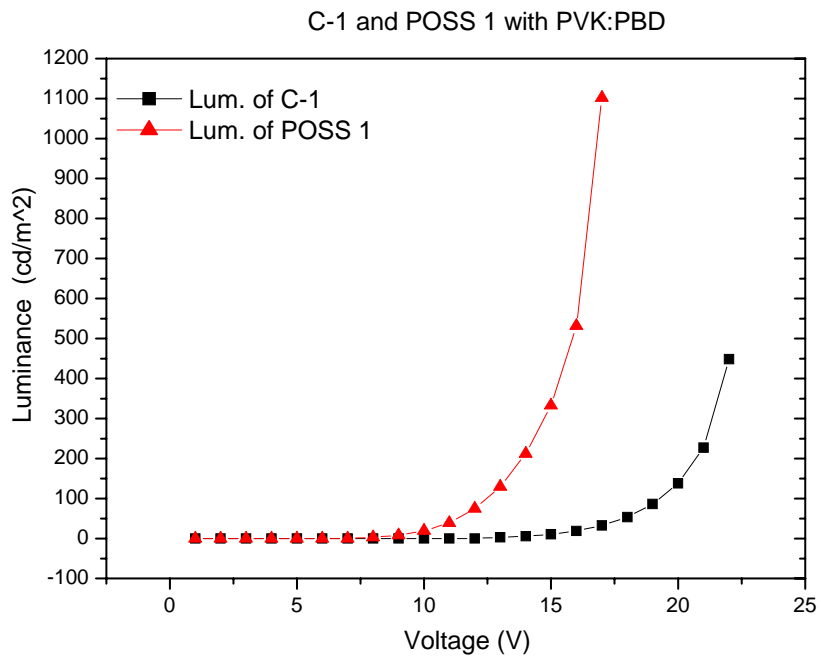


Fig. 4.31 L-V curve for the device C-1 and POSS 1

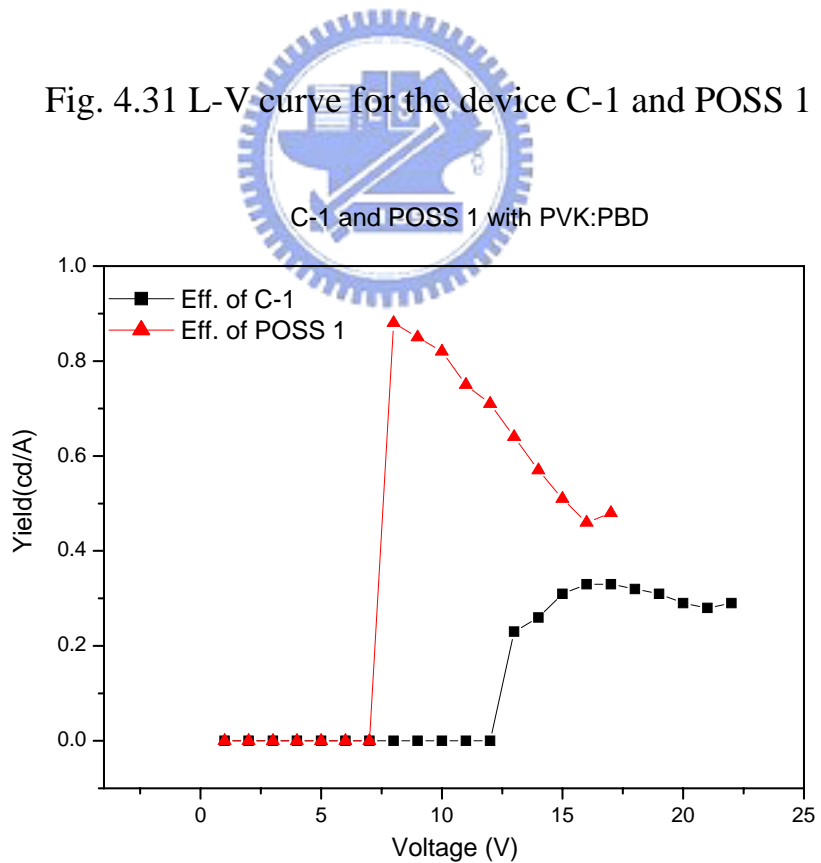


Fig. 4.32 Yield-V curve for the device C-1 and POSS 1

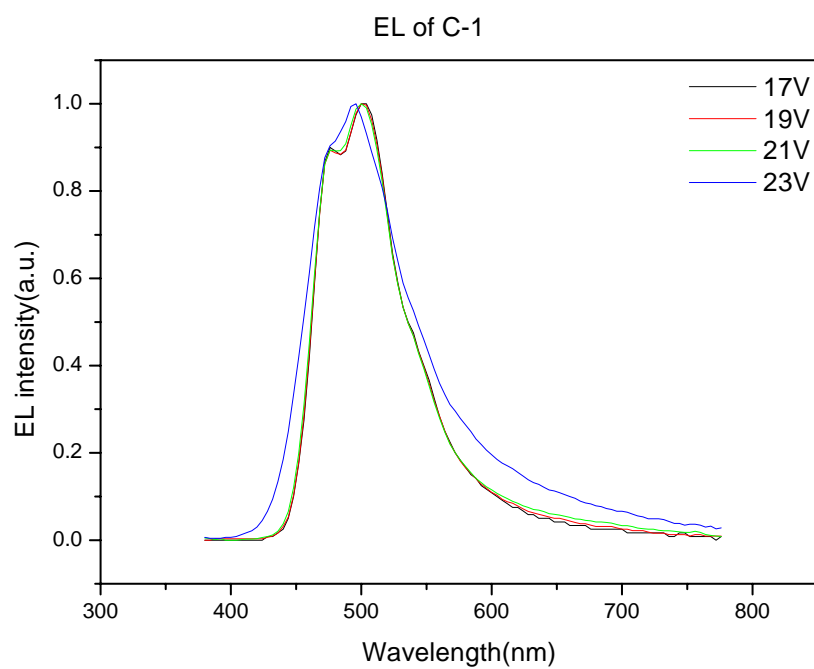


Fig. 4.33 Voltage-dependent EL curves of C-1.

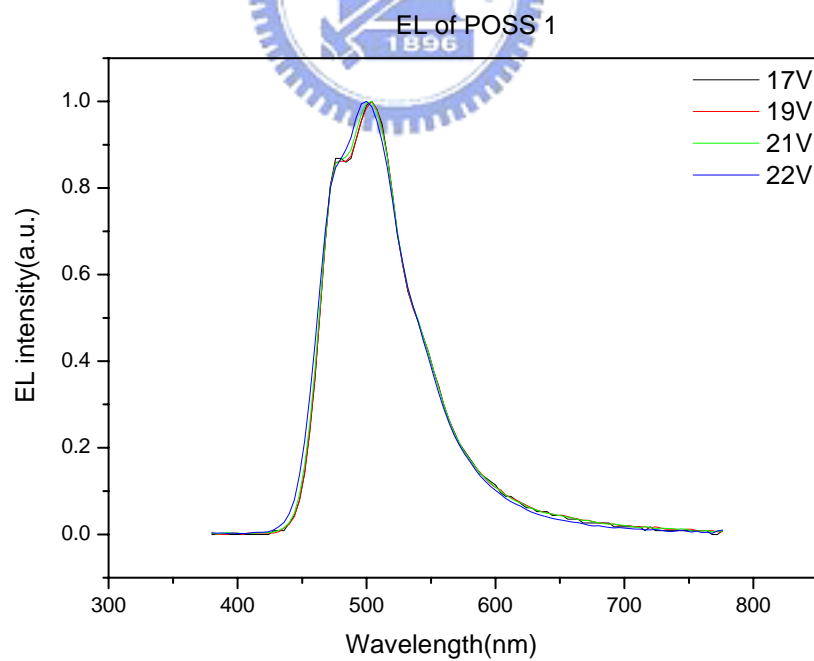


Fig.4.34 Voltage-dependent EL curves of POSS 1.

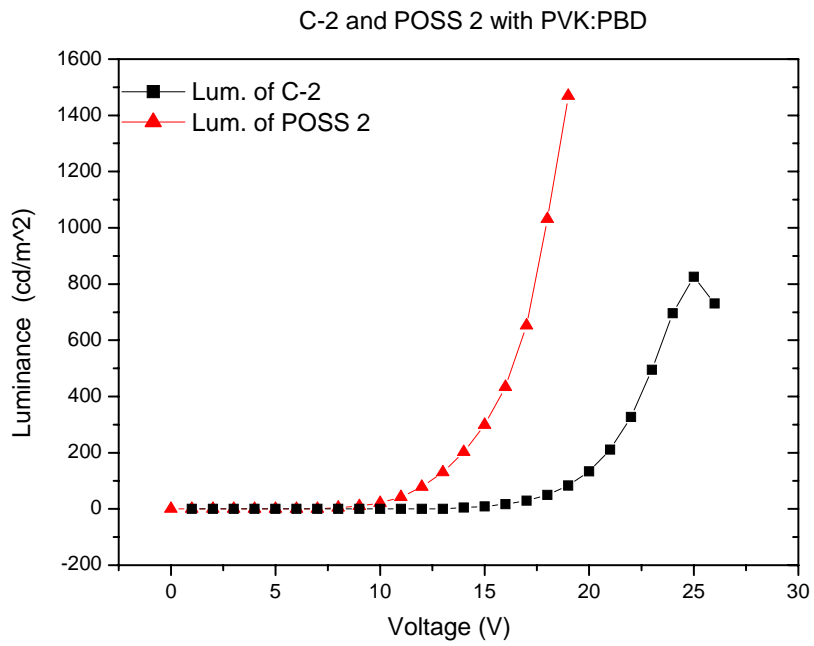


Fig 4.35 L-V curve for the device C-2 and POSS 2

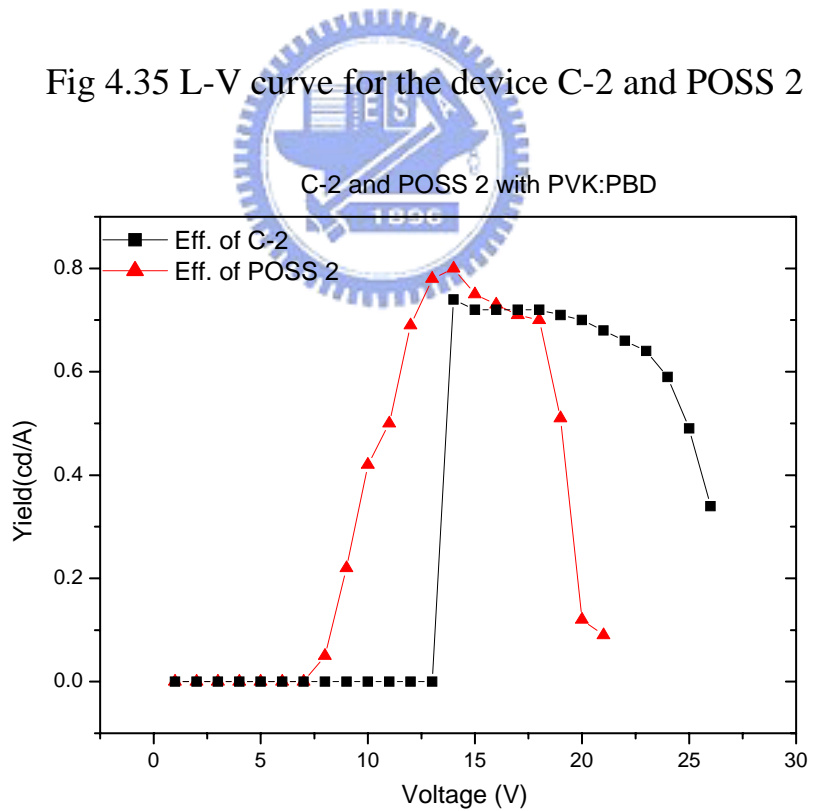


Fig. 4.36 Yield-V curve for the device C-2 and POSS 2

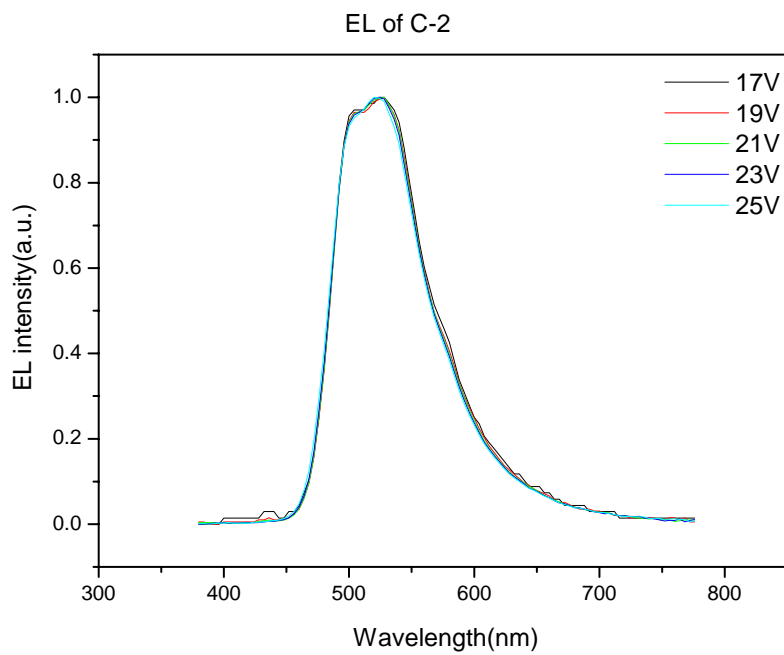


Fig.4.37 Voltage-dependent EL curves of C-2.

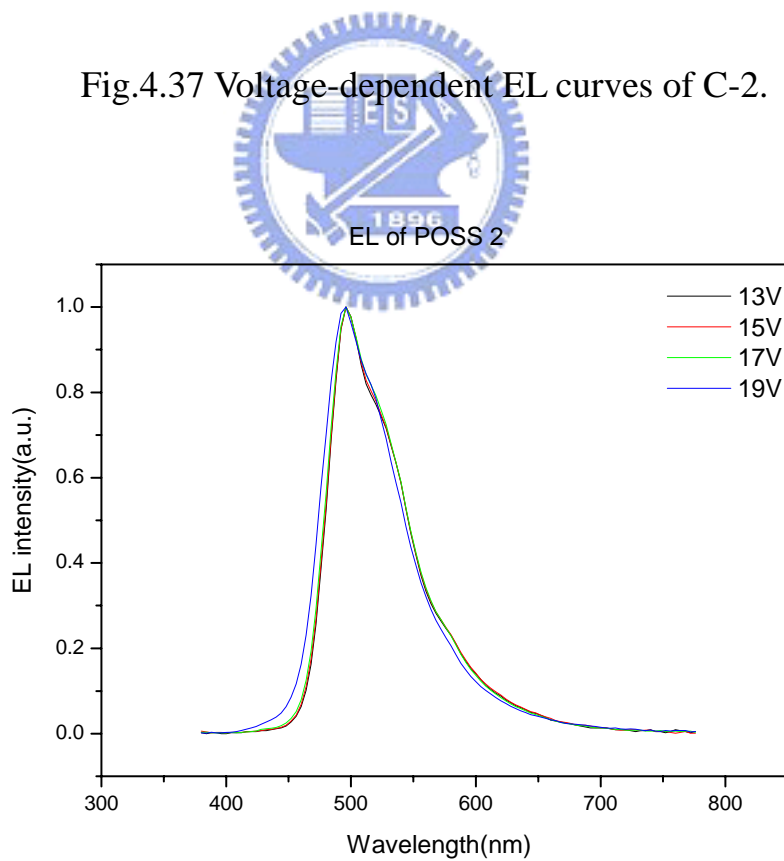


Fig. 4.38 Voltage-dependent EL curves of POSS 2.

4.7.4 磷光星狀分子發光元件的結構與光電性質

(POSS 3)

對於可蒸鍍的磷光錯合物來說，由於容易有濃度淬滅(concentration quenching)的情形產生，因此磷光錯合物都是以少量摻雜至主發光體(host)中。其中，最常被磷光物質所使用的主體(host)為CBP(4,4-N,N'-dicarbazole-biphenyl)⁵²。

由於以POSS為中心核的星狀分子可以以旋轉塗佈的方式製成PLED元件，所以對於磷光星狀分子POSS 3材料的元件研究，我們便直接將其摻混入小分子CBP中製成元件，元件結構為Device I：ITO/PEDOT/POSS 3：CBP/Ca/Al。其中磷光物質摻混的多寡，往往對元件的表現有很大的影響性：摻雜的%太少時，由主體至客體的能量傳送(energy transfer)將不完全；摻雜%太多又會造成濃度淬滅的情形產生。Fig. 4.39 ~ Fig. 4.40 即為不同濃度及比例下之元件性質比較：由此發現，16 mg/ml 濃度下摻混 18 wt%的POSS 3於CBP主體中，可以達到最好的元件效果。此外，相同摻混比例下，改變濃度條件也會影響元件性質(Fig. 4.41 ~ Fig. 4.42)。

不同濃度及比例下之 Device I 元件性質整理如 Table 4.9 中。

Table 4.9 POSS 3 於不同濃度及比例下的元件性質比較

POSS 3	Turn on V	Lum. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	EL(nm)	CIE
12mg/ml 14wt%	9	828(17)	0.68	524	(0.34,0.62)
16mg/ml 18wt%	12	1008(22)	1.04	524	(0.34,0.61)
20mg/ml 22wt%	17	225(28)	0.30	540	(0.38,0.59)

(Device I：ITO/PEDOT/POSS 3：CBP/Ca/Al)

同樣地，我們將發光單體與星狀分子製成相同條件的元件並作比較(Fig. 4.43 ~ Fig. 4.44)。結果發現，沒有POSS做為中心核的磷光物C-3，其亮度較星狀分子的降低許多，這是由於元件結構是以CBP小分子為主體(host)，以旋轉塗佈的方式做成元件，所以若沒有一定程度的成膜性，將大大降低

元件的表現。因此，我們可以推論，以 POSS 為中心核所形成的星狀分子結構的確能有助於成膜性的改善。

Table 4.10 磷光星狀分子與發光單體於 Device I 結構的元件性質比較

Device I	Turn on V	Lum. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	EL(nm)	CIE
POSS 3	12	1008(22)	1.04	524	(0.34,0.61)
C-3	9	285(19)	0.99	526	(0.32,0.62)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al)

除了 Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al 的結構外，我們也針對陰極做些微改變。分別探討 Ca(35 nm)/Al(100 nm)、LiF(3 nm)/Al(100 nm) 及 LiF(0.4 nm)/Ca(15 nm)/Al(100 nm) 等三種陰極結構 (Fig. 4.45 ~ Fig. 4.46)。結果發現，以 LiF/Ca/Al 結構為陰極之亮度及效率最高。這是因為引入 LiF 層可以修飾陰極與有機層的介面，使電子更容易由陰極注入至發光層中⁵³。

Table 4.11 POSS 3 : CBP 於不同陰極結構的元件性質比較

POSS 3	Turn on V	Lum. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	EL(nm)	CIE
Device I	12	1008(22)	1.04	524	(0.34,0.61)
Device II	13	642(20)	0.97	524	(0.33,0.62)
Device III	9	1458(17)	1.62	524	(0.33,0.62)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al)

(Device II : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/LiF/Al)

(Device III : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/LiF/Ca/Al)

由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子的擴散範圍較單重態電子大上許多，為了提高元件效率，文獻的探討中會在元件結構中加入電洞阻擋層 (hole blocking layer, HBL) 以阻擋激子的擴散，將三重態激子限制於發光層中。所以我們另外將元件引入 TPBI (1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene) 做為電洞阻擋層⁵⁴，觀察其影響

的效應(Device IV:ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/LiF/Al)。由Fig. 4.47 ~ Fig. 4.48 可以看出，加入TPBI後元件亮度些微地上升，而效率卻大幅的改善。由此可知，TPBI確實可以阻擋電洞的移動，激子侷限在發光層中而使放光效率得以提升。此外，TPBI %的多寡對元件性質也會有所影響(Fig. 4.49 ~ Fig. 4.50)。其中，以 50 %的TPBI比例的元件性質最佳。

Table 4.12 POSS 3 : CBP 於不同 TPBI %下之元件性質比較

POSS 3	Turn on V	Lum. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	EL(nm)	CIE
0 %TPBI	13	642(20)	0.97	524	(0.33,0.62)
25%TPBI	14	1148(19)	3.10	524	(0.33,0.62)
50%TPBI	13	1172(20)	3.99	524	(0.33,0.62)

(Device IV : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP : TPBI/LiF/Al)

綜合以上對POSS 3 的元件研究，於元件結構I：ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/LiF/Ca/Al下，最大亮度為 1458 cd/m²，最大效率為 1.62 cd/A；混入TPBI 後(ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP:TPBI/LiF/Al)，最大效率可達 3.99 cd/A。

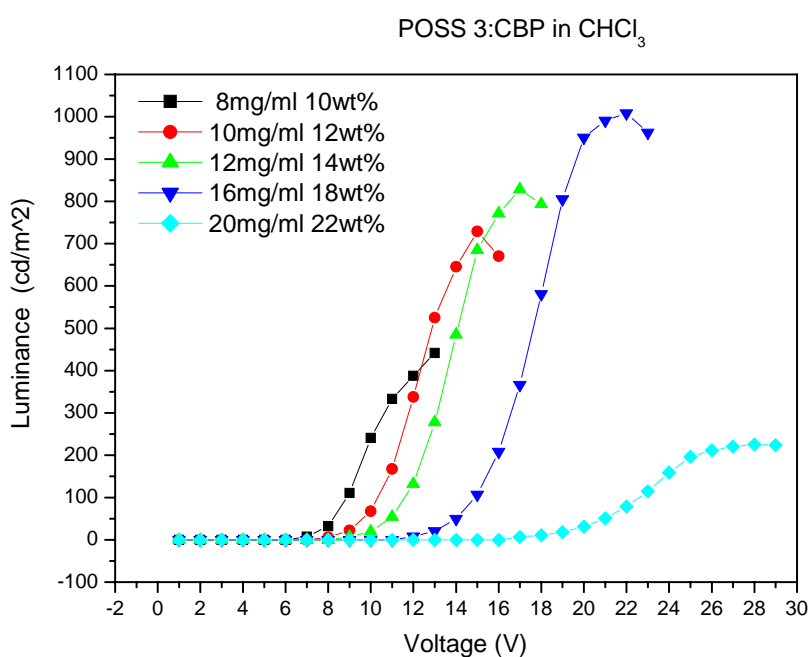


Fig. 4.39 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.

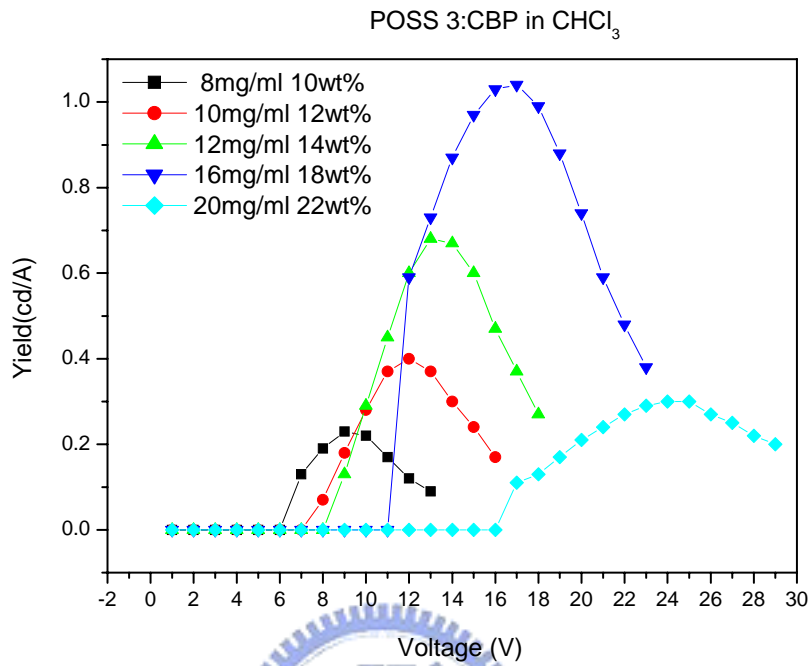


Fig. 4.40 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.

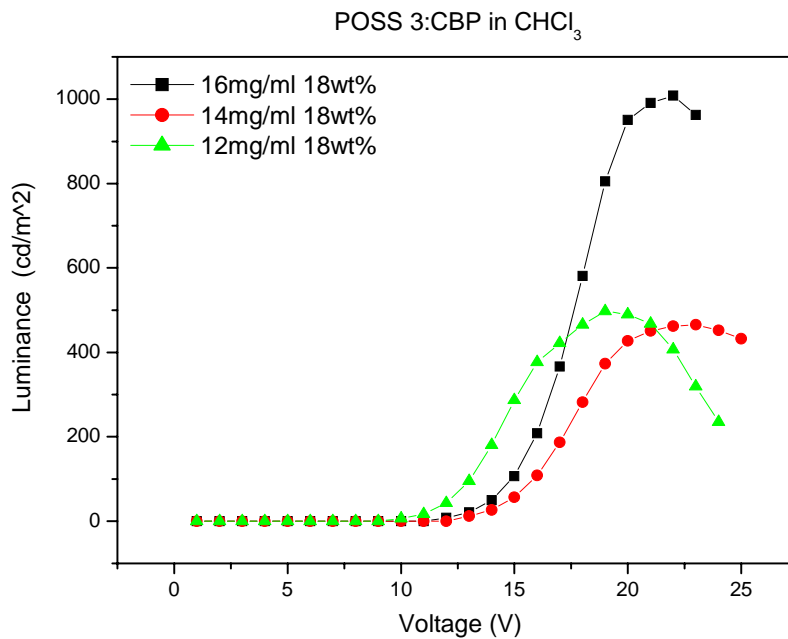


Fig. 4.41 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration.

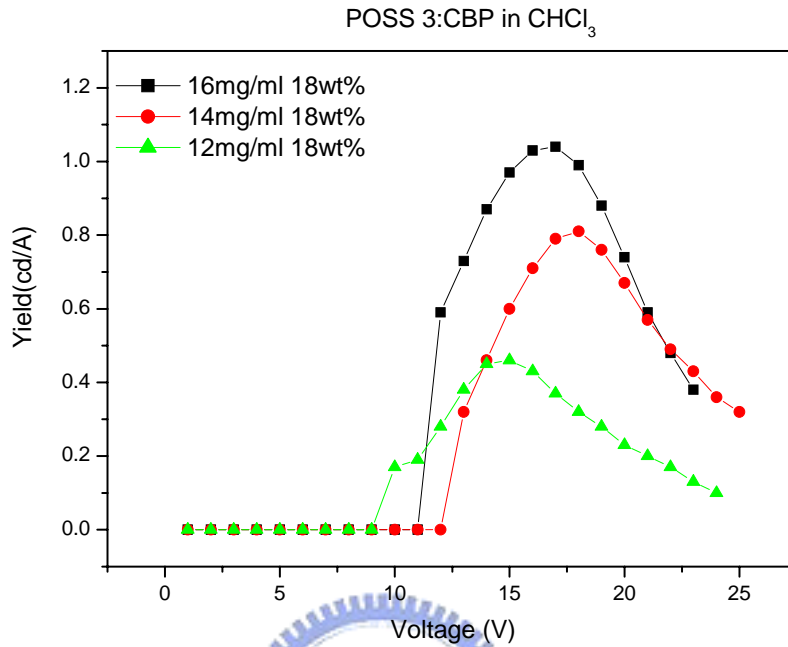


Fig. 4.42 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration.

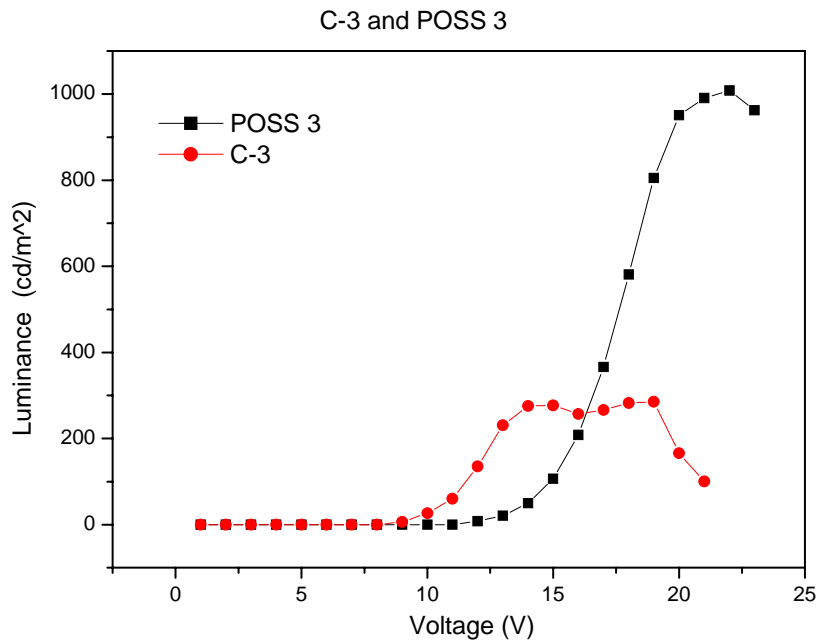


Fig.4.43 L-V curve for the device C-3 and POSS 3

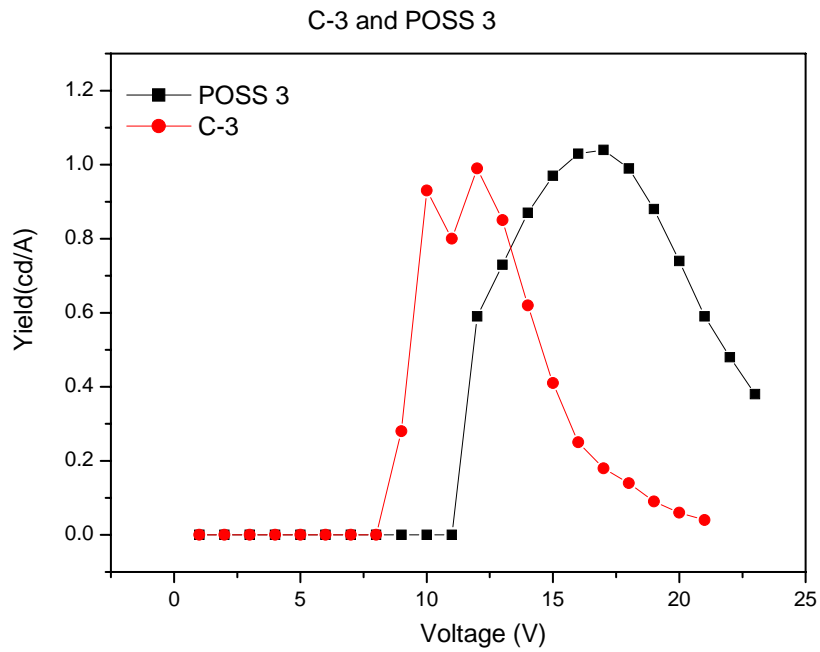


Fig. 4.44 Yield-V curve for the device C-3 and POSS 3

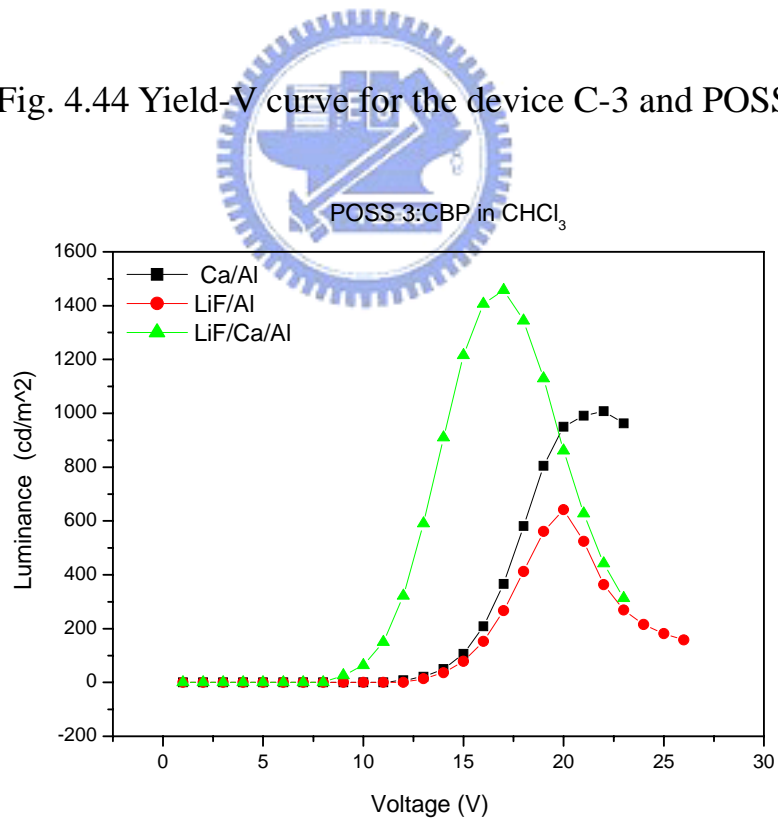


Fig. 4.45 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Cathode with different Cathodes.

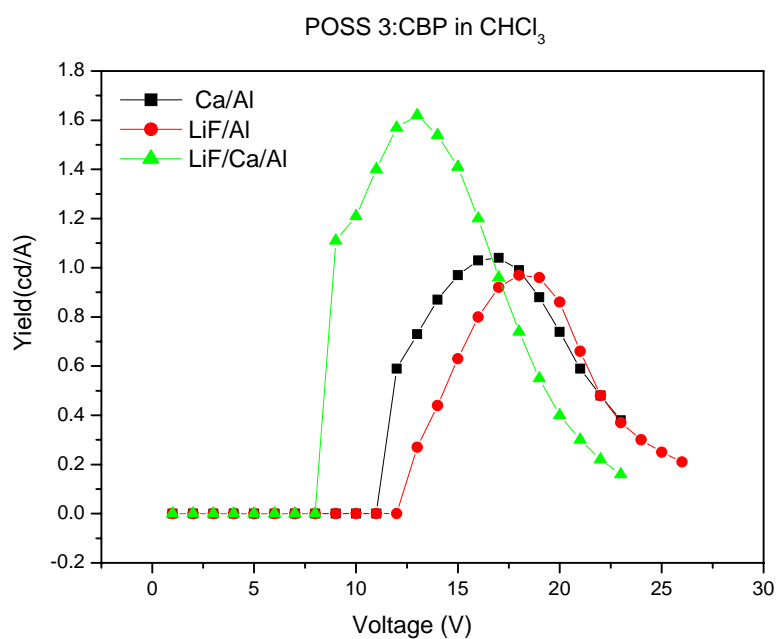


Fig. 4.46 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Cathode with different Cathodes.

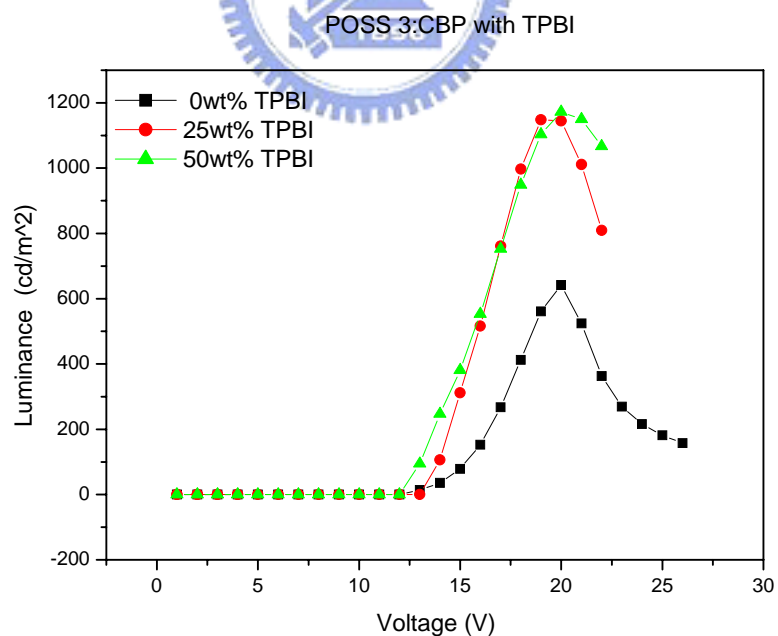


Fig. 4.47 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBI wt%.

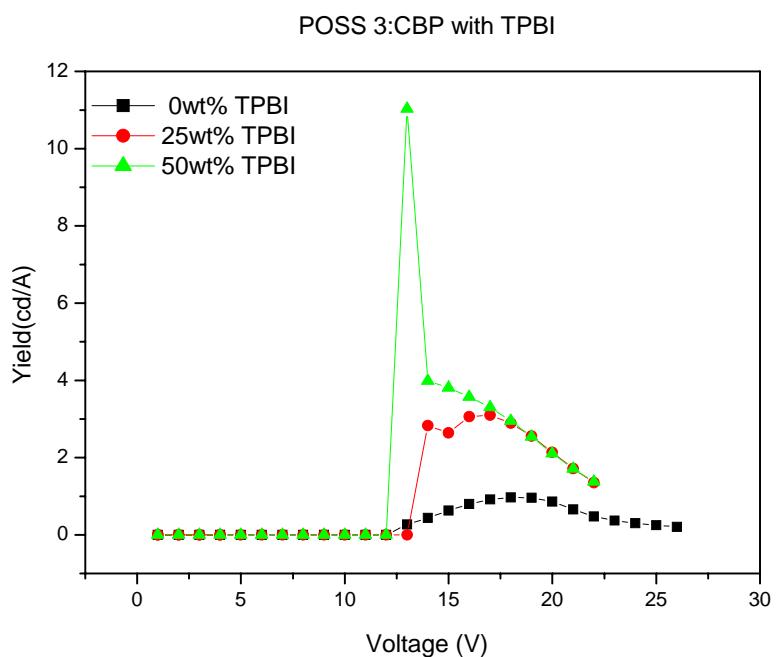


Fig. 4.48 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBI wt%.

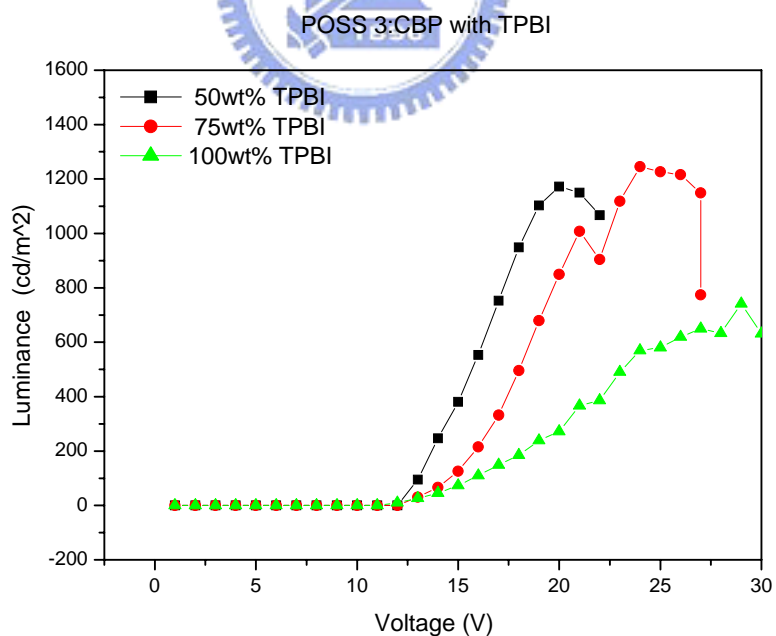


Fig. 4.49 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBI wt%.

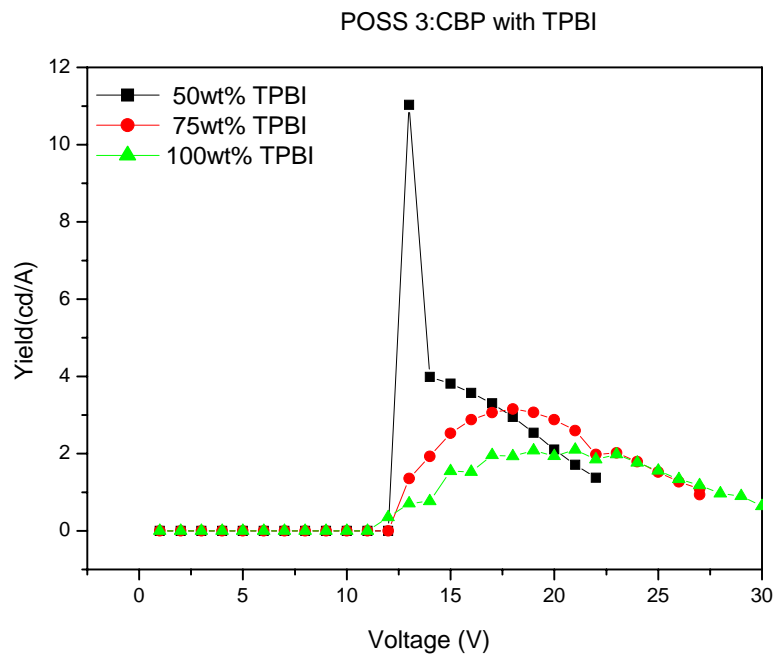


Fig. 4.50 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBIwt %.

