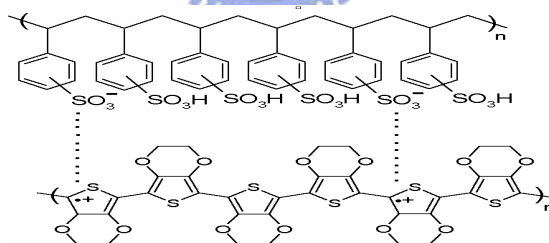


3.5 元件性質研究

3.5.1 元件架構介紹

LED製作元件時所使用的玻璃基材為Merk Display Tecnology公司之阻值為小於 $10\Omega/\text{square}$ 的indium-tin oxide (ITO)玻璃，經第二章實驗部分所描述的處理步驟處理後直接使用。將發光材料溶於甲苯中而濃度為 $10\text{ mg} / 1\text{ ml}$ 甲苯，以旋轉塗佈方式成膜，轉速為 1500 rpm 維持 30 秒，所蒸鍍金屬電極為鈣，並以鋁金屬作為鈣陰極的保護層。在真空度 6×10^{-6} 將鈣蒸鍍在發光層薄膜上。本實驗在塗上發光層薄膜前先在ITO上以poly(3,4-diethylenedioxythiophene) (PEDOT)旋轉塗佈於其上，而旋轉條件與發光層相同。所得元件結構為ITO / PEDOT / light emitting material / Ca / Al的形式，為一雙層元件。

其中 PEDOT 作為電洞傳輸層，因為其具有高導電度及很好的熱穩定性，且為一水溶性高分子材料故不會有與發光層互溶的問題，藉由此層的加入，希望能增加元件的發光效率。PEDOT 的化學結構如下所示：



至於陰極本實驗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，期望能有較低的驅動電壓。但以鈣做為陰極，其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。

而本實驗中之六種發光材料依據 CV 及 UV 吸收光譜所給予的數據在此種雙層元件中的能階關係圖如下所示：

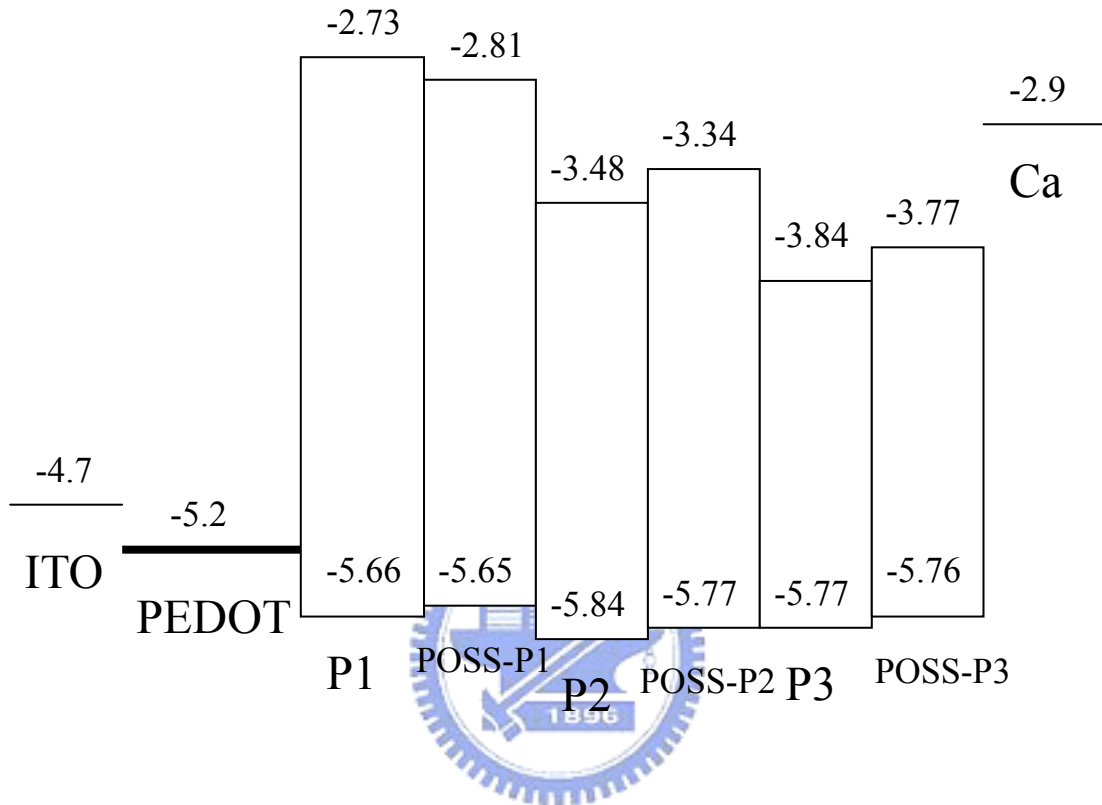


Fig. 3-34 Energy-level diagram of polymers P1 ~ P3, and POSS-P1~POSS-P3

3.5.2 二極體元件 EL 性質的量測

所製作出的有機發光二極體元件，我們分別做了電激發光光譜 (EL)、電流密度對電壓關係圖 (J-V curve)、亮度對電壓關係圖 (L-V curve) 及效率對電壓關係圖 (Y-V curve) 的量測。其結果如 Fig. 3-35 ~ Fig. 3-60 所示。Table. 3-5 則是這六個材料製作成元件後一些光電性質的表現。

Table.3-5 Device property of polymers P1~P3 and POSS-P1~POSS-P3

polymer	EL(λ_{\max} (nm)) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	CIE1931(x,y)
P1	448	10	719	0.27	(0.192,0.209)
POSS-P1	448	10	1580	0.28	(0.198,0.199)
P2	540	5	2568	0.99	(0.386,0.568)
POSS-P2	540	5	3274	1.14	(0.385,0.571)
P3	656(700)	7	642	0.13	(0.679,0.32)
POSS-P3	652	6	1263	0.24	(0.678,0.319)

本研究進一步做二極體元件性質的改善，以 P1 為 Host，分別以 P2 和 P3 為 Guest 做二極體元件；相同地以 POSS-P1 為 Host，分別以 POSS-P2 和 POSS-P3 為 Guest 做二極體元件。其摻混(blend)做法如下所示：

polymer	摻混組成	溶劑:toluene
ELG	P1: 10mg ; P2: 0.5mg	1ml
ELPOG	POSS-P1: 10mg ; POSS-P2: 0.5mg	1ml
ELR	P1: 10mg ; P3: 0.5mg	1ml
ELPOR	POSS-P1: 10mg ; POSS-P3: 0.5mg	1ml

其結果如 Fig. 3-53~Fig. 3-60 所示。Table. 3-6 則是這四個材料製作成元件後一些光電性質的表現。

Table.3-6 Device property of ELG、ELR、ELPOG, and ELPOR

polymer	EL(λ_{\max} (nm)) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	CIE1931(x,y)
ELG	525(431)	6	5765	1.44	(0.378,0.559)
ELPOG	524(430)	6	6785	1.65	(0.380,0.561)
ELPR	625(521)	7	2838	0.51	(0.671,0.31)
ELPOR	624(519)	7	3280	0.59	(0.672,0.302)

當我們在量測 EL 時，必須施加電壓，此電壓會使得元件的溫度上升，而一般高分子材料在加熱情況下很容易有堆疊(aggregation)/激子(excimer)，或酮化缺陷(keto defect) 的產生，因而造成 EL 光譜的紅位移或在較大波長的區域會有肩帶(shoulder)的出現。

觀察 Fig.3-35, Fig3-36 在 11V 時，P1 在 485nm 會較 POSS-P1 多出一小段肩帶(shoulder)，當電壓達 15V 時，P1 在 650nm 開始出現紅光的 shoulder，而 POSS-P1 的 EL 很穩定，不會有 shoulder 產生，主要是因為高分子 POSS-P3 為一星狀結構高分子，可抑制高分子的堆疊，避免 excimer 的產生。觀察 Fig.3-37，P2 和 POSS-P2 的 EL 放射波長都很穩定，不會隨電壓的加大而變化。而 Fig 3-38 中，P3 在 700nm 有一個 shoulder 而 POSS-P3 其 shoulder 明顯較小。由此可證明星狀結構的高分子其熱穩定性較鏈狀結構佳。

觀察 Fig 3-41，Fig 3-42 可知，P1 和 POSS-P1 其 current density 差不多，顯示出導入 POSS 基團並不會影響原高分子 P1 的電子、電洞傳輸性質。且從 Fig 3-47 顯示，在相同電壓下，POSS-P1 的亮度 (Luminance) 均比 P1 還大，且在 15V 時，P1 有最大亮度 719(cd/m²) 而 POSS-P1 有最大亮度 1580(cd/m²)，為 P1 的 2 倍。

從 Fig.3-49 顯示，在相同電壓下，POSS-P2 的亮度 (Luminance) 均比 P2 還大，且在 11V 時，P2 有最大亮度 2568(cd/m²) 而 POSS-P2 有

最大亮度 3274(cd/m^2)。

從Fig.3-51 顯示，在相同電壓下，POSS-P3 的亮度(Luminance)比P3 還大，且在 16V時，P3 有最大亮度 642(cd/m^2)而POSS-P3 有最大亮度 1263(cd/m^2)，且POSS-P3 的最大效率為 0.24，也比P3 的最大效率 0.13 好。

觀察本實驗所做的摻混(blend)實驗，以藍光高分子材料為 Host，由於能量轉移的關係，使得綠光高分子材料 P2 和 POSS-P2 的 EL 的放射光譜在 430nm 附近會出現藍光的放射峰(如 Fig.3-39 所示)；類似情況也出現在紅光高分子材料 P3 和 POSS-P3 中，其 EL 的放射光譜在 520nm 附近會出現綠光的放射峰(如 Fig.3-40 所示)。此外，當 P2、P3、POSS-P2 和 POSS-P3 在摻混藍光高分子材料 P1 和 POSS-P1 後不論在亮度或效率方面都有顯著的提升(如 table.3-6 所示)。其原理主要是利用具較大能階的藍光材料為 Host，分別加入具低能階的綠光和紅光材料，降低電子電洞的能障(energy barrier)，使其能有較好的能量轉移(energy transfer)，以增加電子電洞的結合率，如此使元件的亮度和效率提升。

從元件的效果可知，以 POSS 為中心核的星狀結構，無論在藍光，綠光和紅光高分子材料均較優於其直鏈形的高分子材料，主要是導入的 POSS 基團減少了高分子的堆疊，避免 excimers 的形成，並降低了 keto defect 的產生，使元件無論亮度和效率均提升。

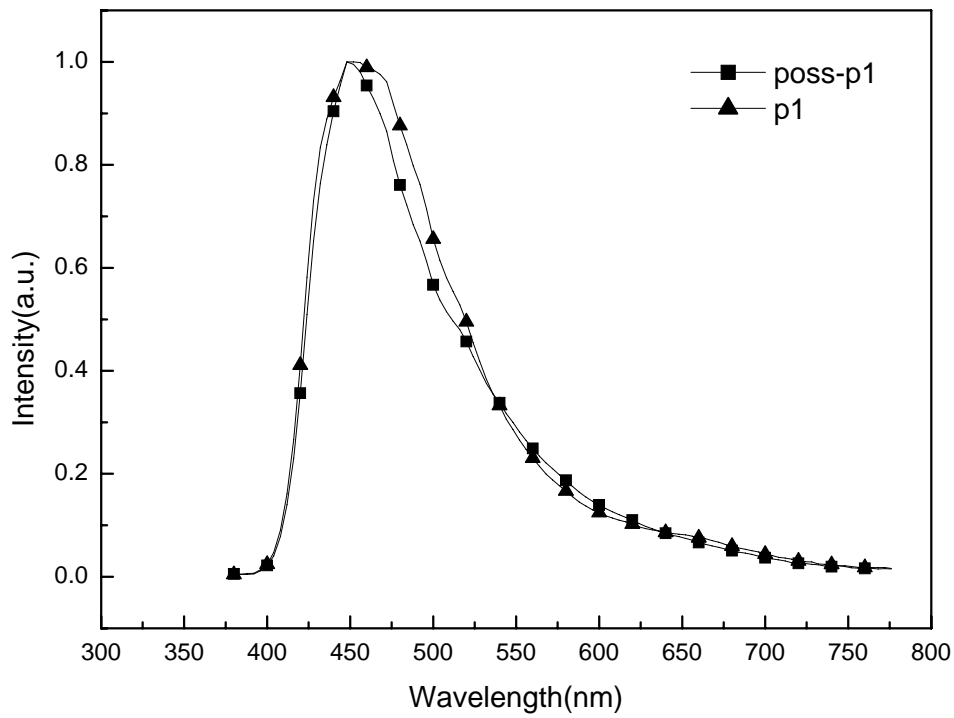


Fig.3-35 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P1 and POSS-P1 at the voltage of 11.0 V

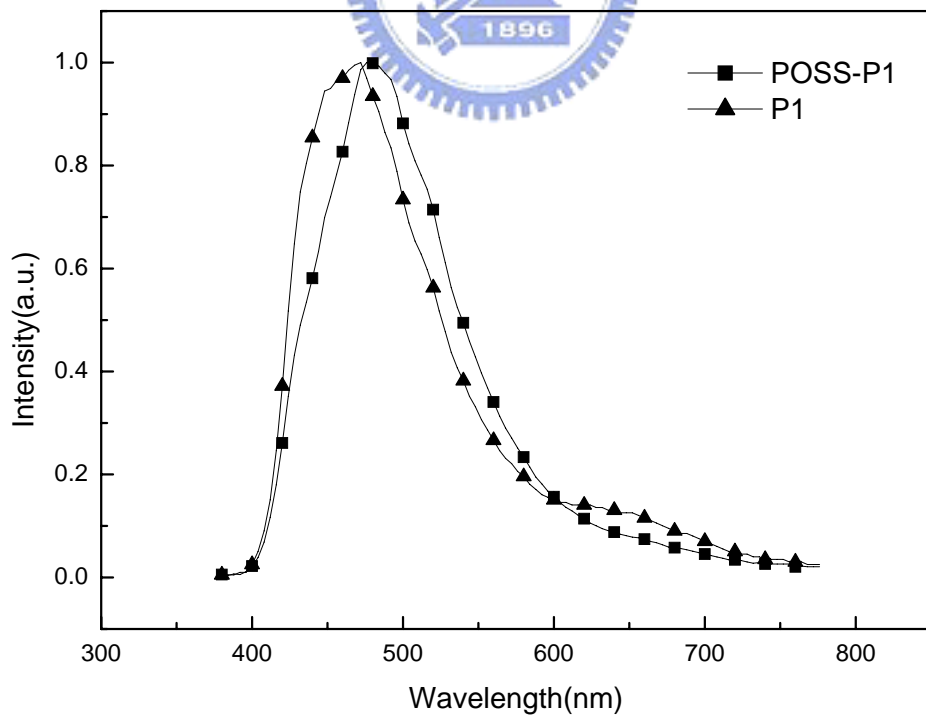


Fig.3-36 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P1 and POSS-P1 at the voltage of 15.0 V

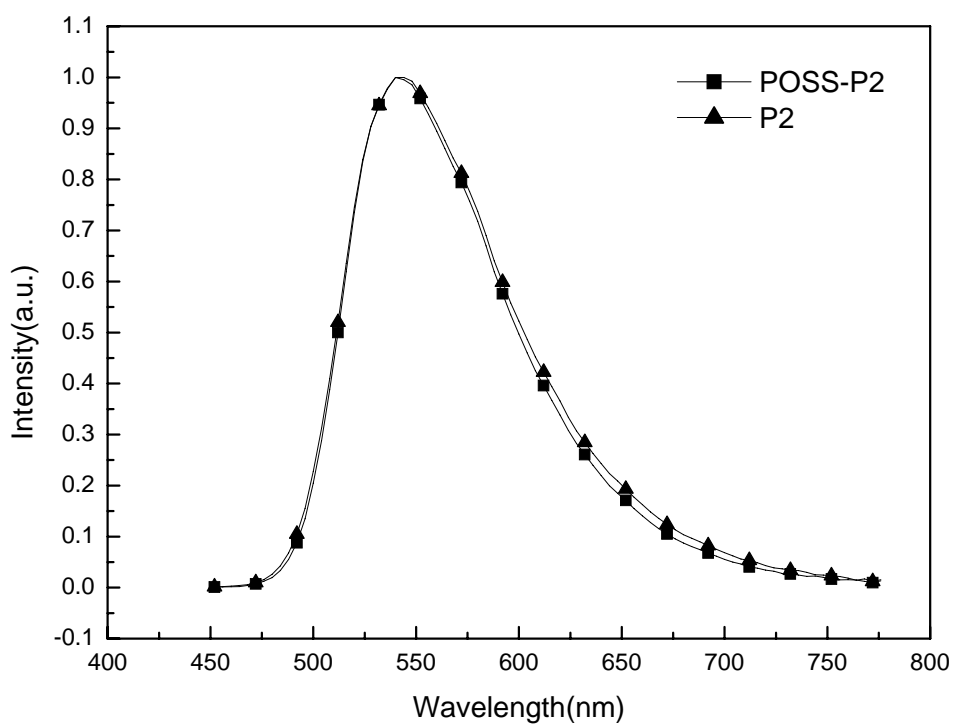


Fig.3-37 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P2 and POSS-P2

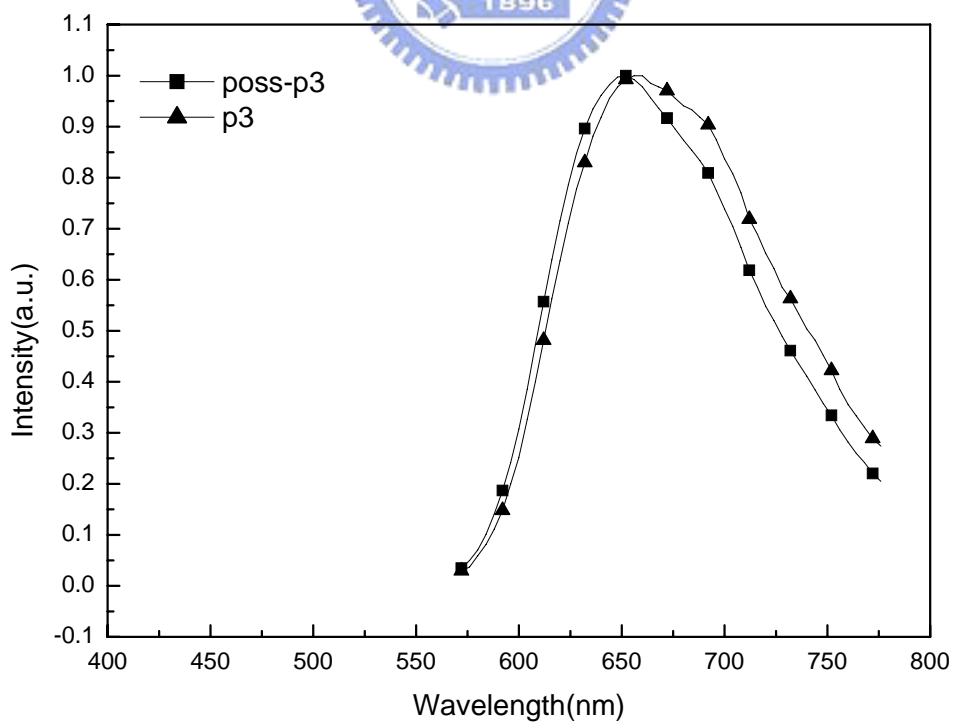


Fig.3-38 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P3 and POSS-P3

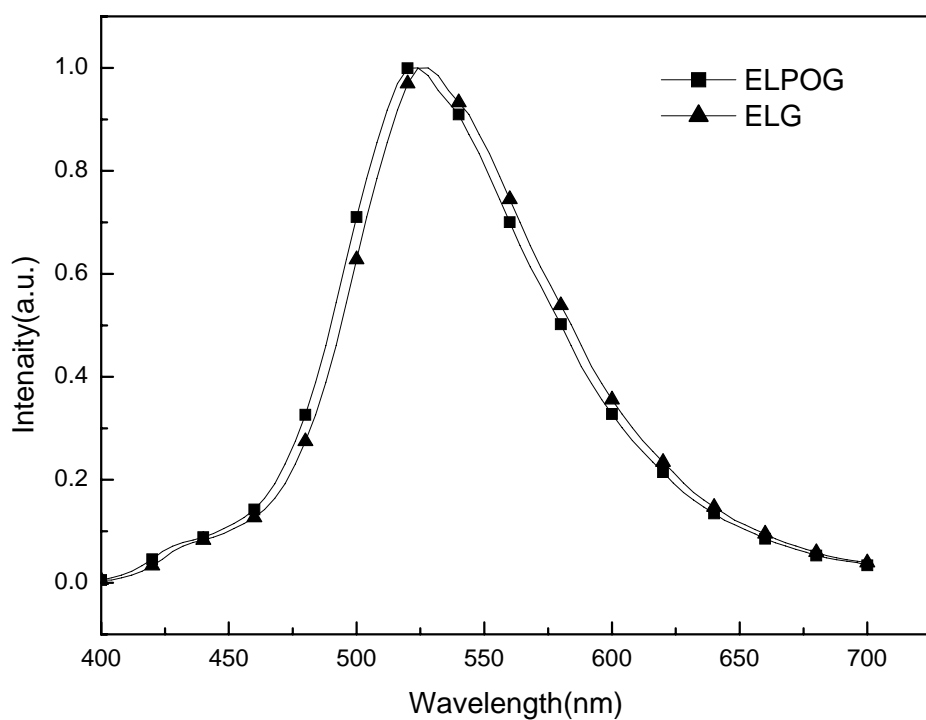


Fig.3-39 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELG and ELPOG

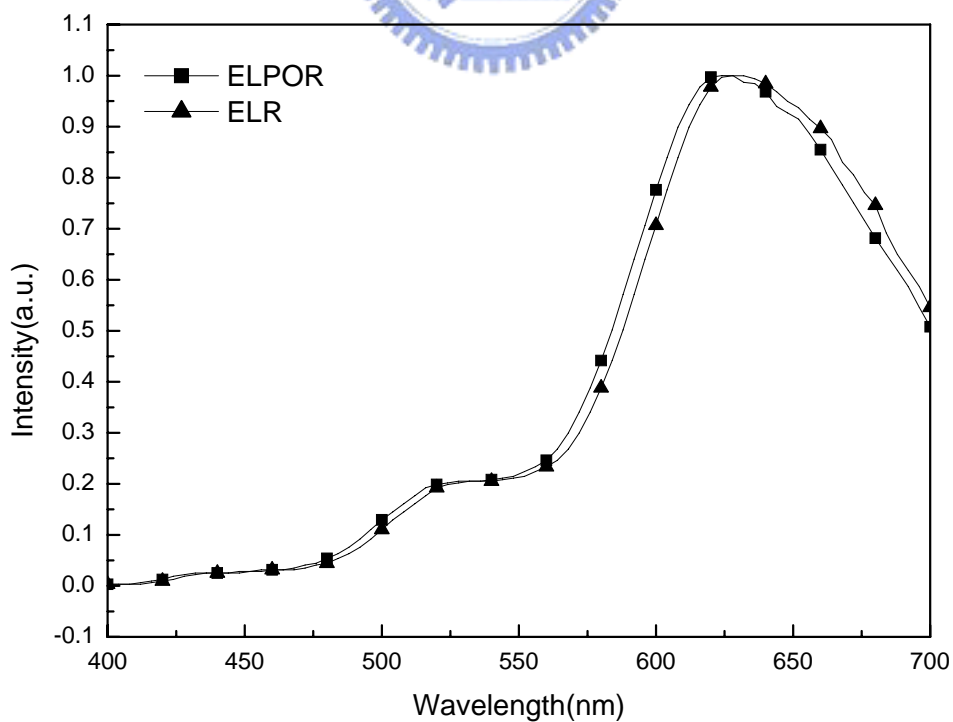


Fig.3-40 EL spectrum for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of ELR and ELPOR

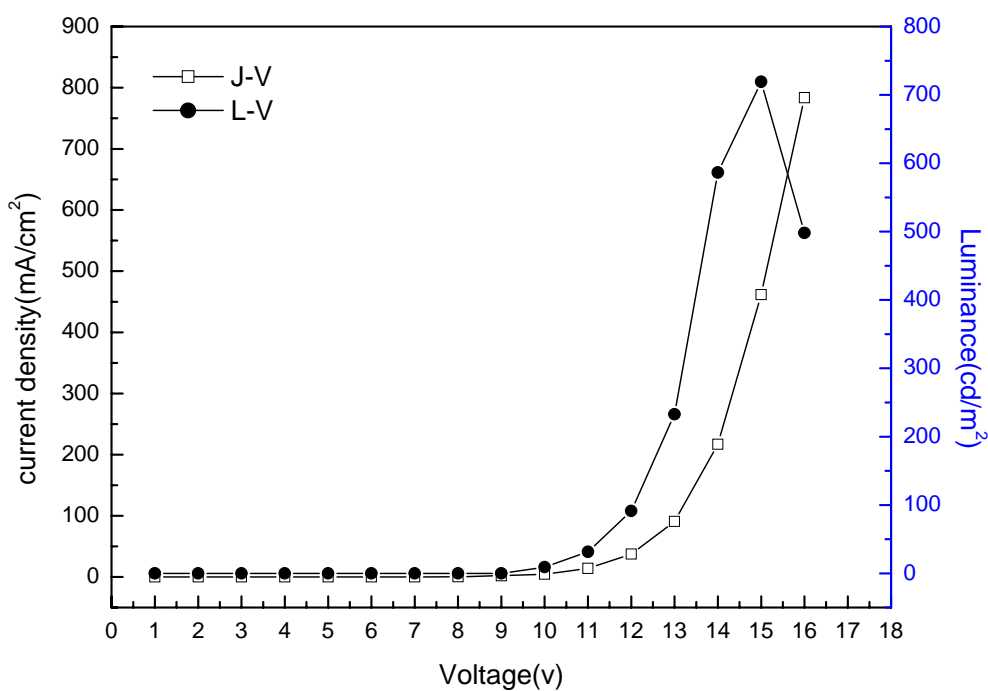


Fig.3-41 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1

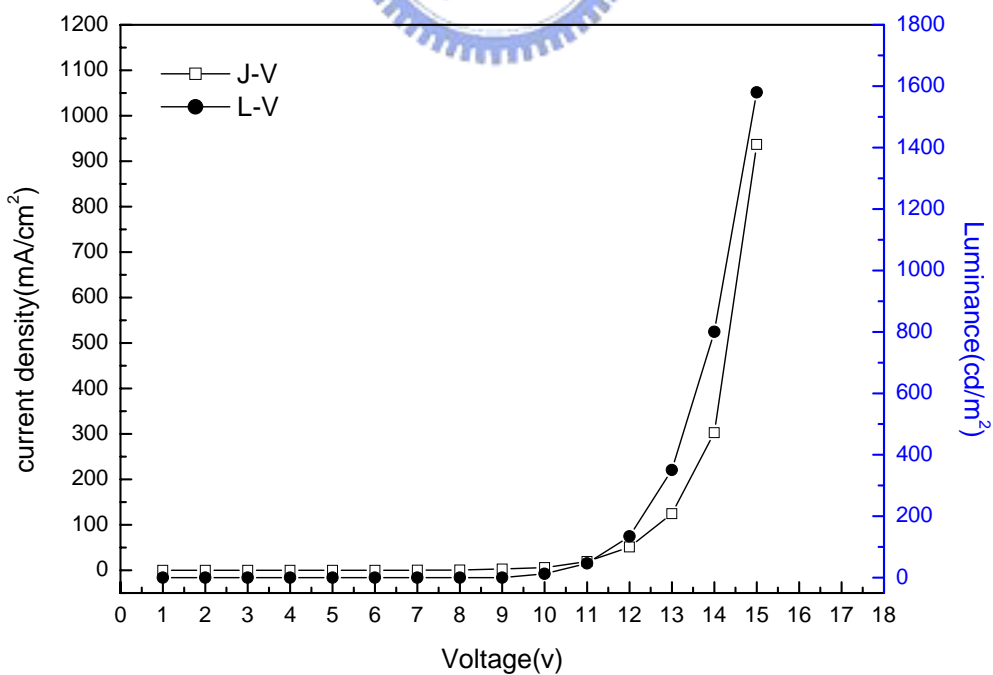


Fig.3-42 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of POSS-P1

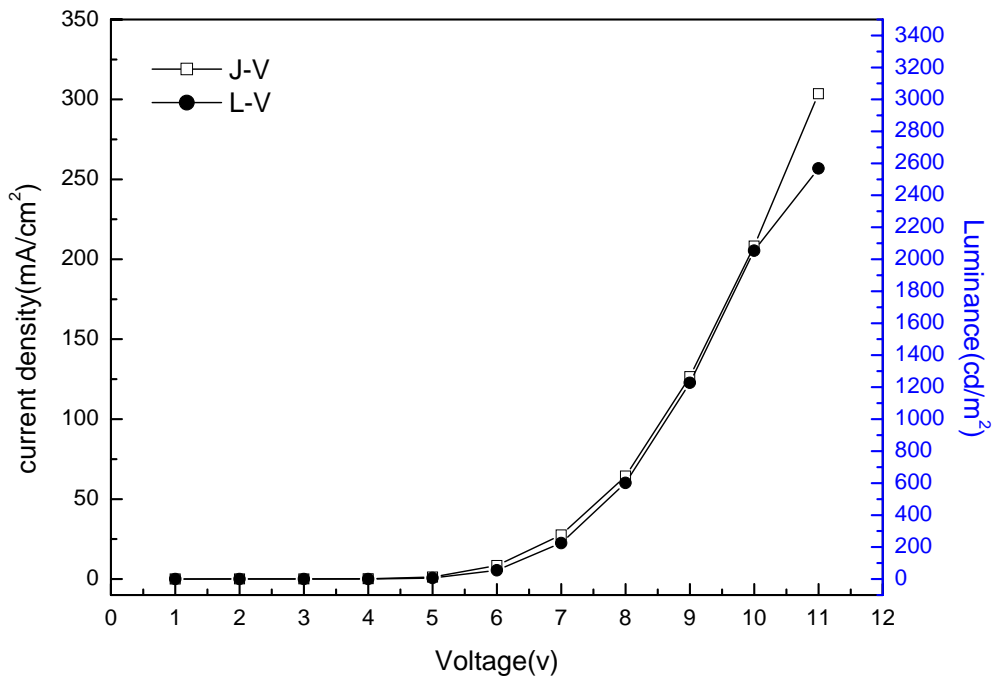


Fig.3-43 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P2

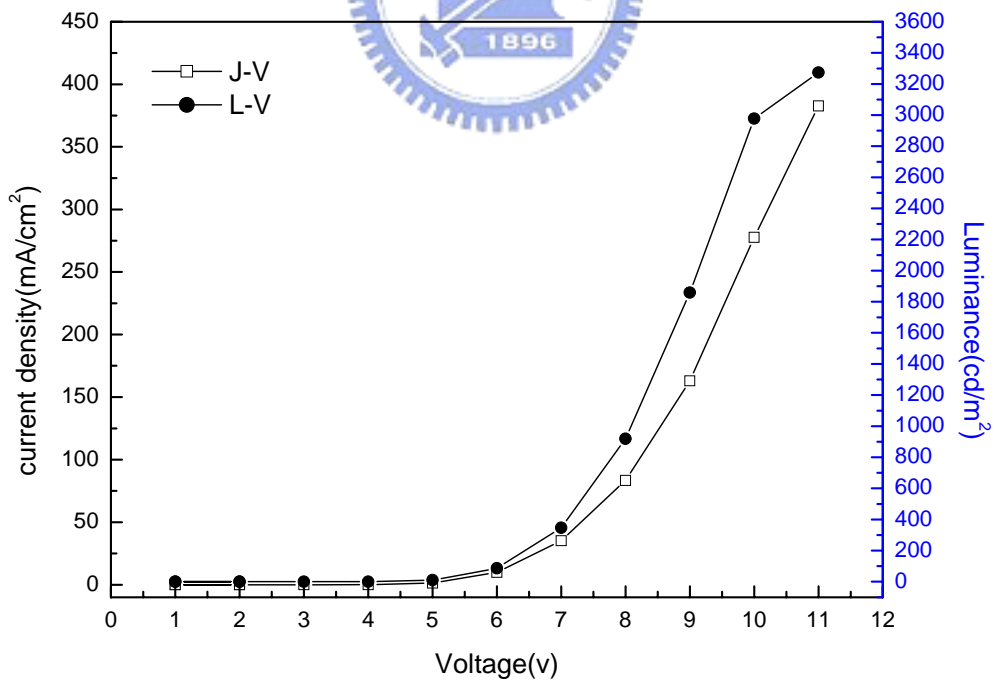


Fig.3-44 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of POSS-P2

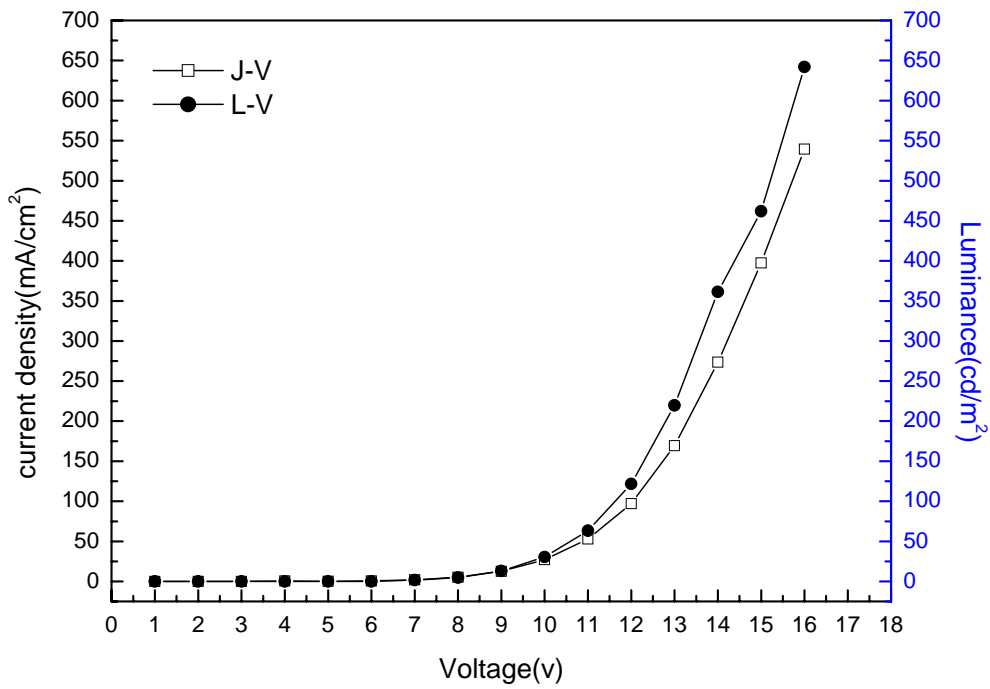


Fig.3-45 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P3

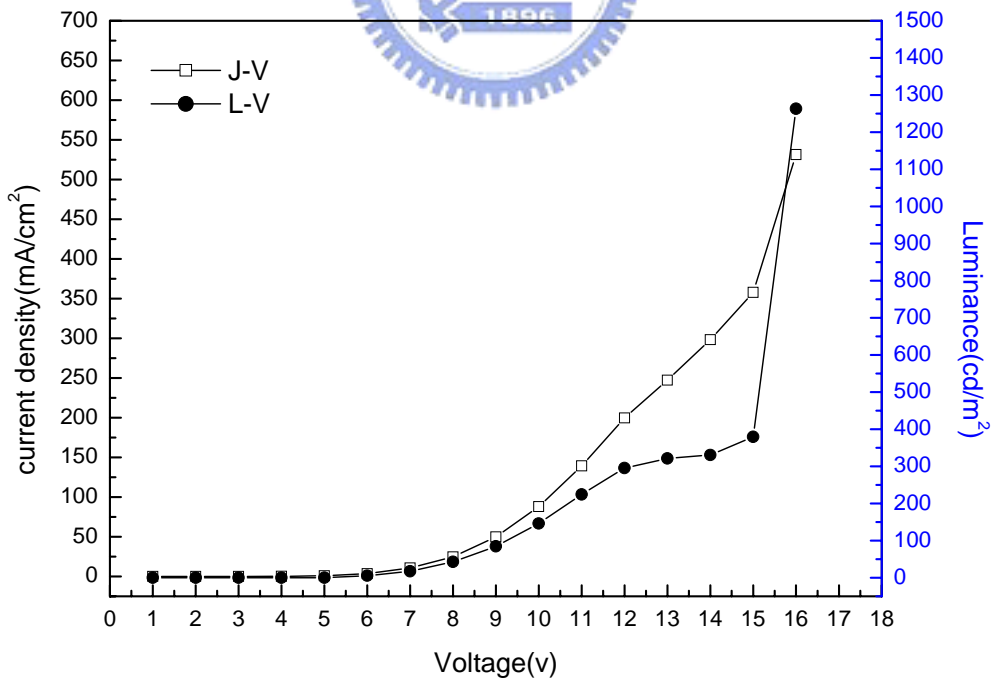


Fig.3-46 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of POSS-P3

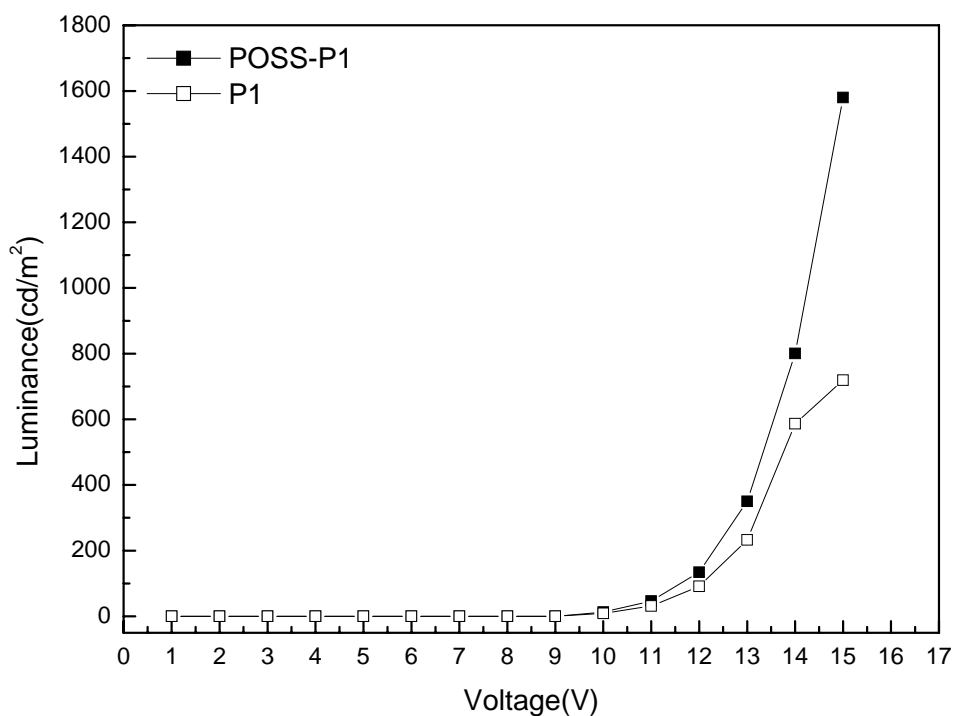


Fig.3-47 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1 and POSS-P1

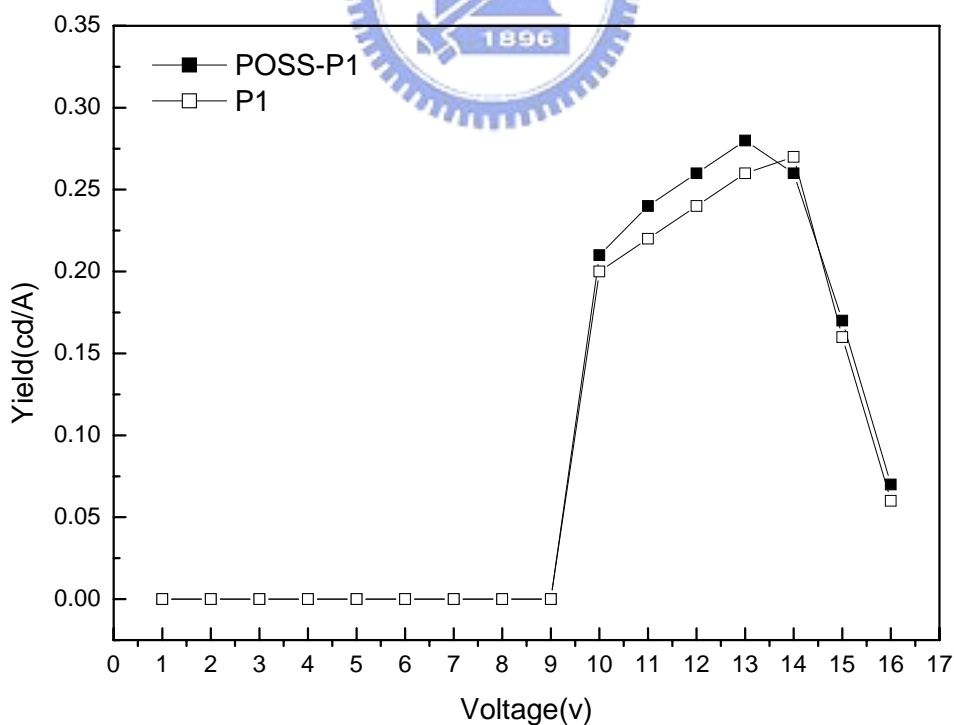


Fig.3-48 Yield curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1 and POSS-P1

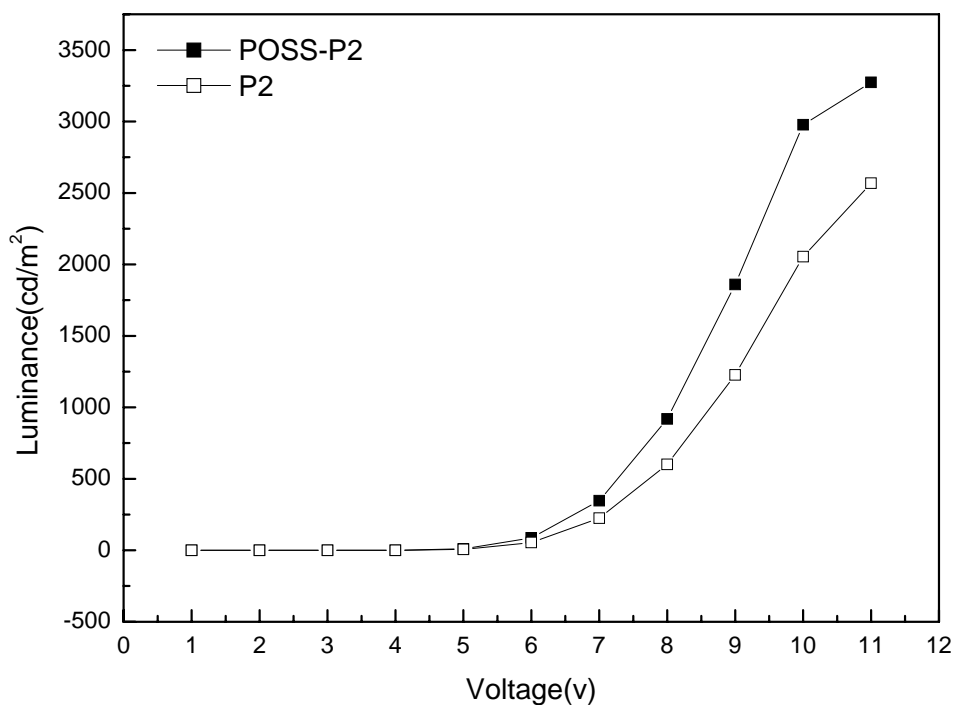


Fig.3-49 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT polymer /Ca/Al of P2 and POSS-P2

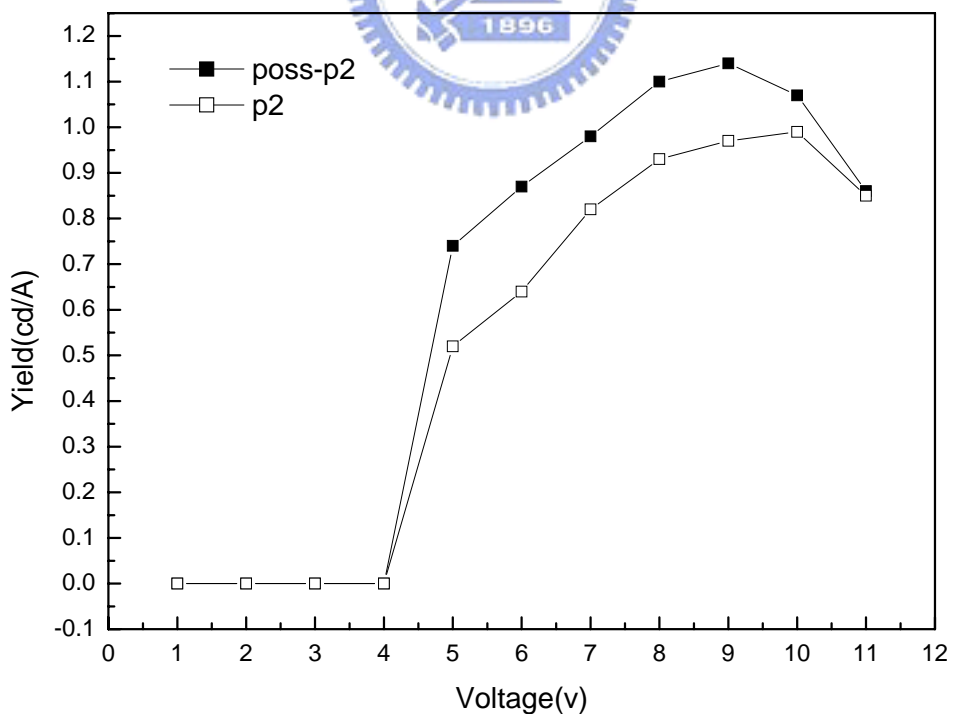


Fig.3-50 Yield curve for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P2 and POSS-P2

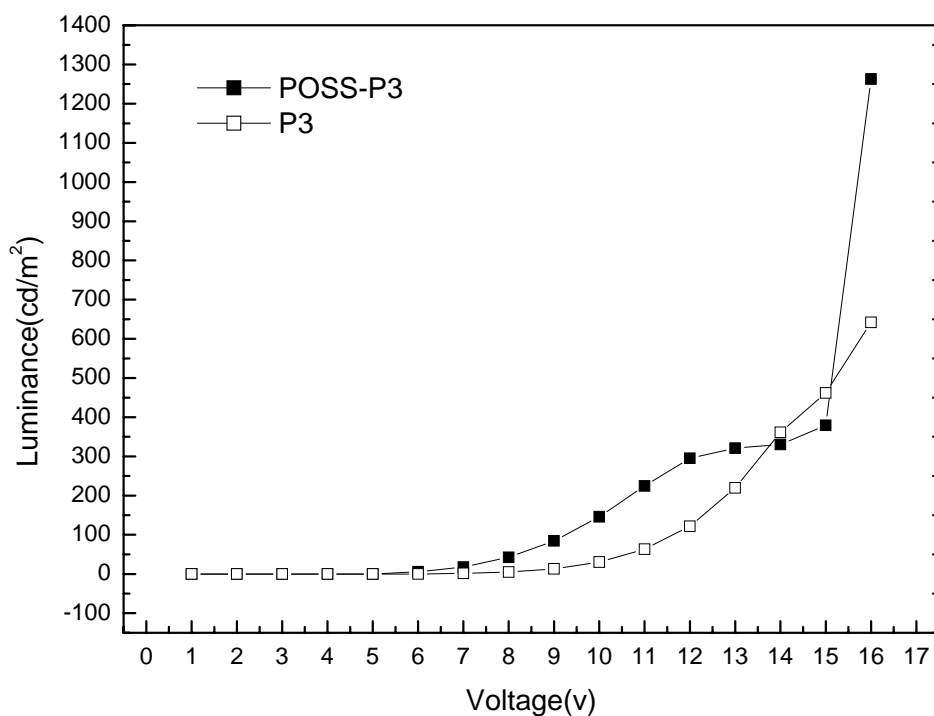


Fig.3-51 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P3 and POSS-P3

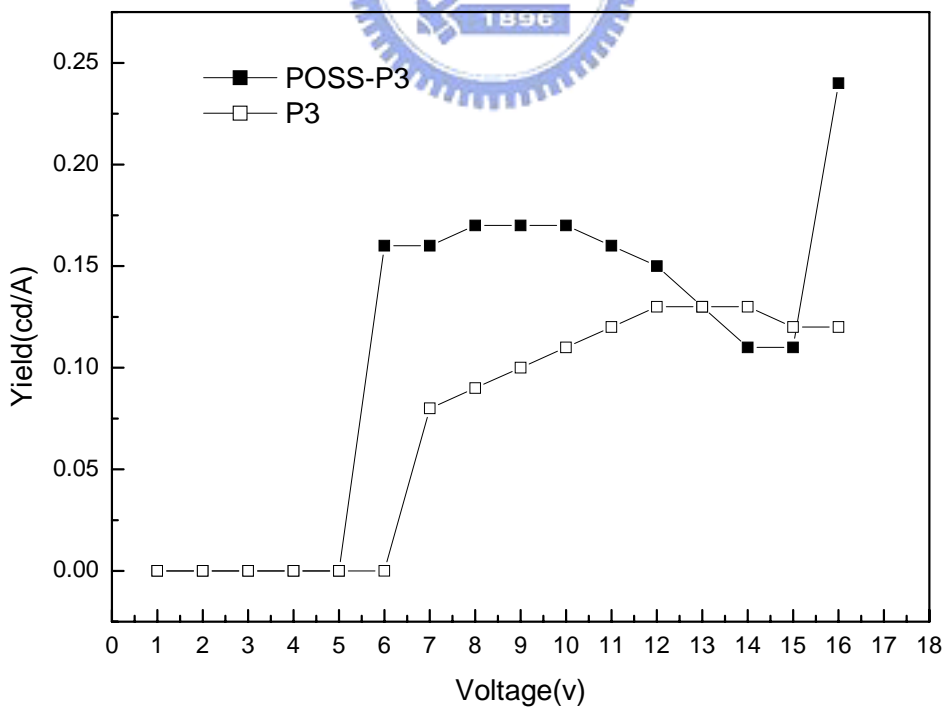


Fig.3-52 Yield curve for device with the configuration ITO/PEDOT/ polymer /Ca/Al of P3 and POSS-P3

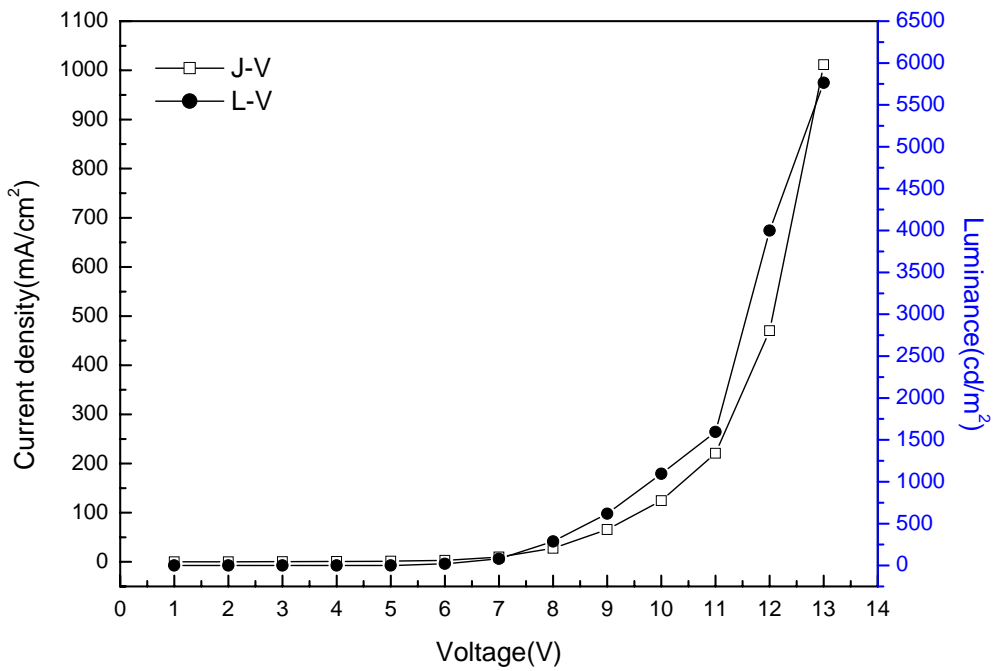


Fig.3-53 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELG

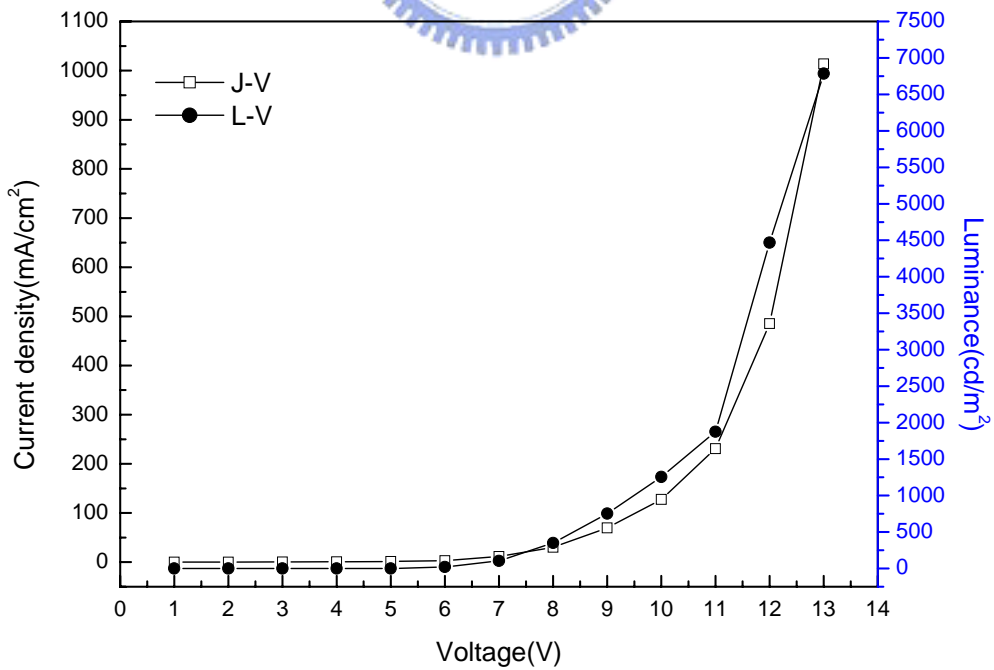


Fig.3-54 J-V and L-V curve with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELPOG

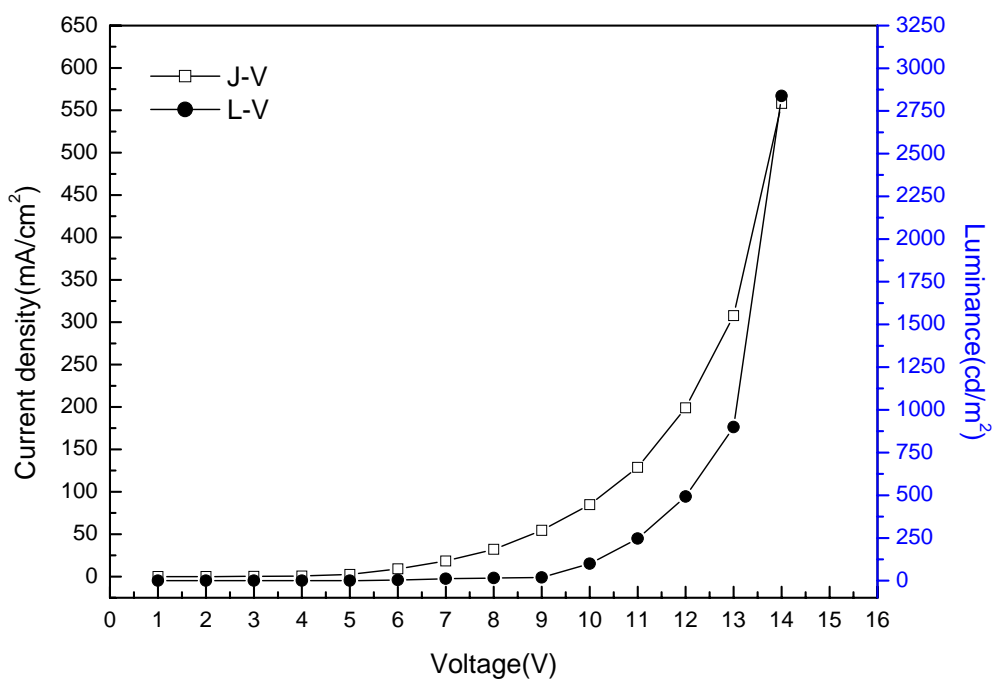


Fig.3-55 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELR

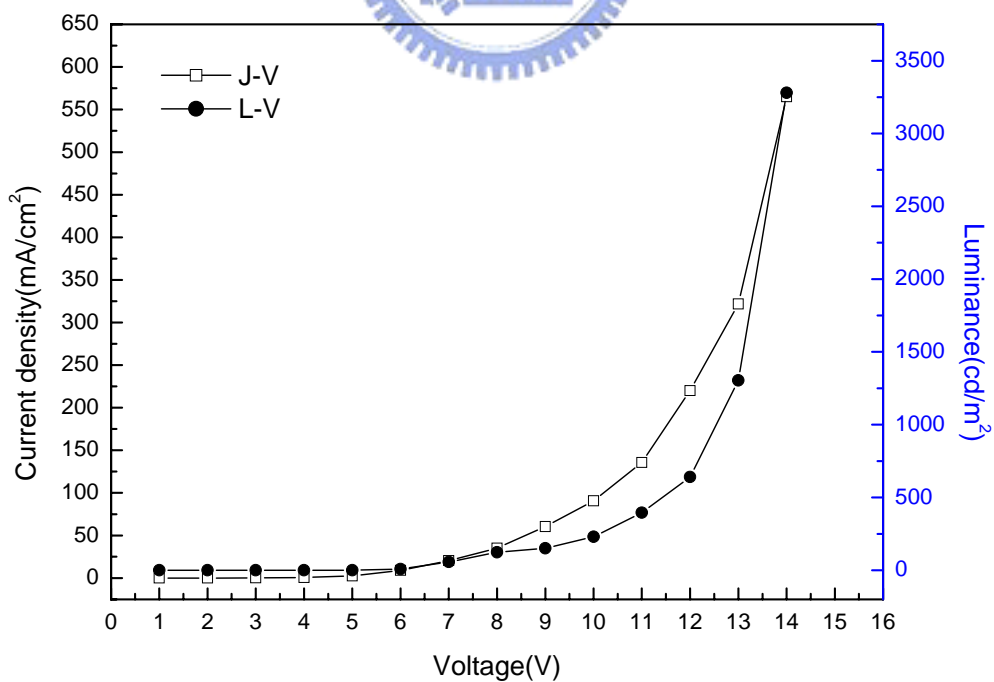


Fig.3-56 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELPOR

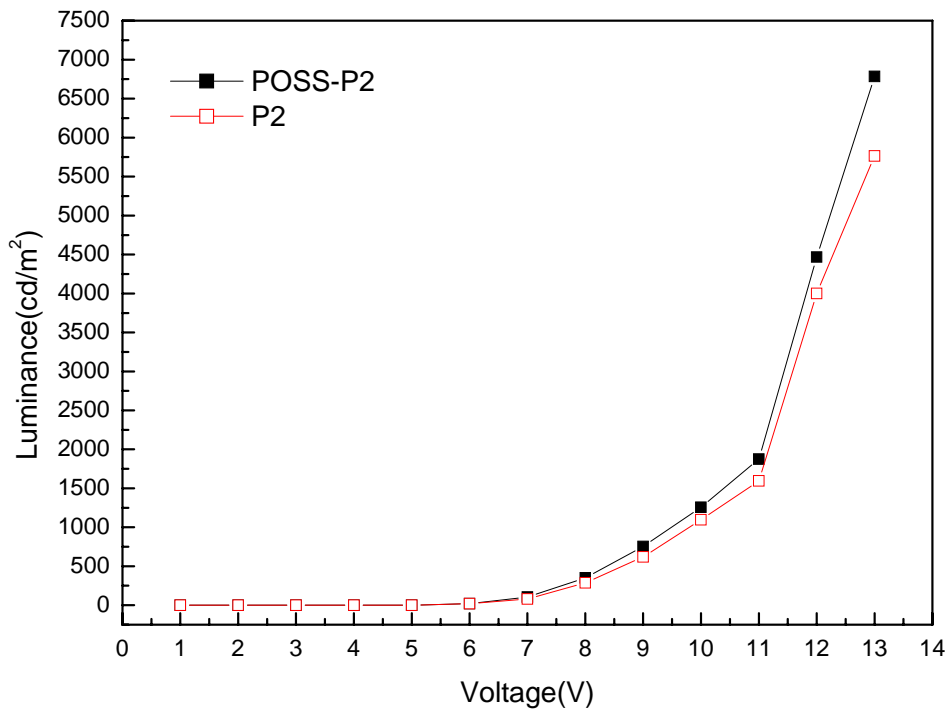


Fig.3-57 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELG and ELPOG

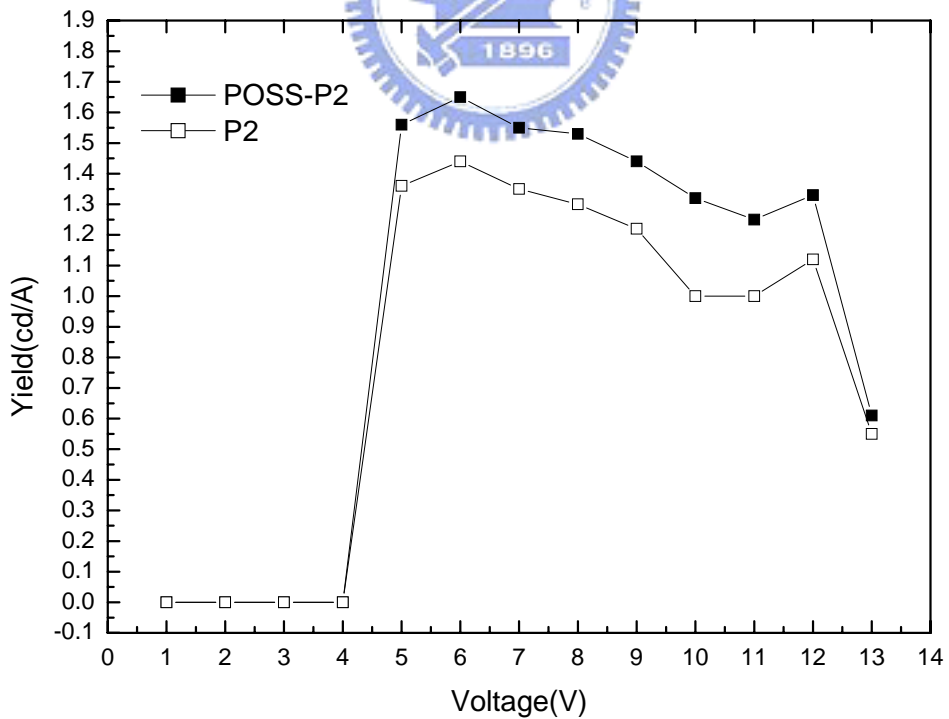


Fig.3-58 Yield curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELG and ELPOG

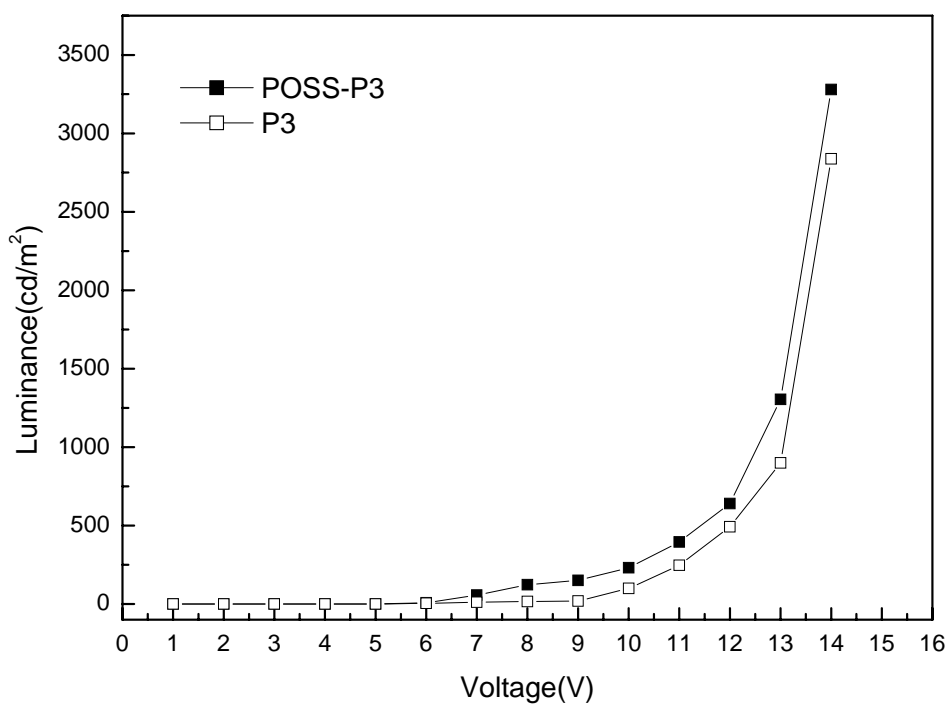


Fig.3-59 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELR and ELPOR

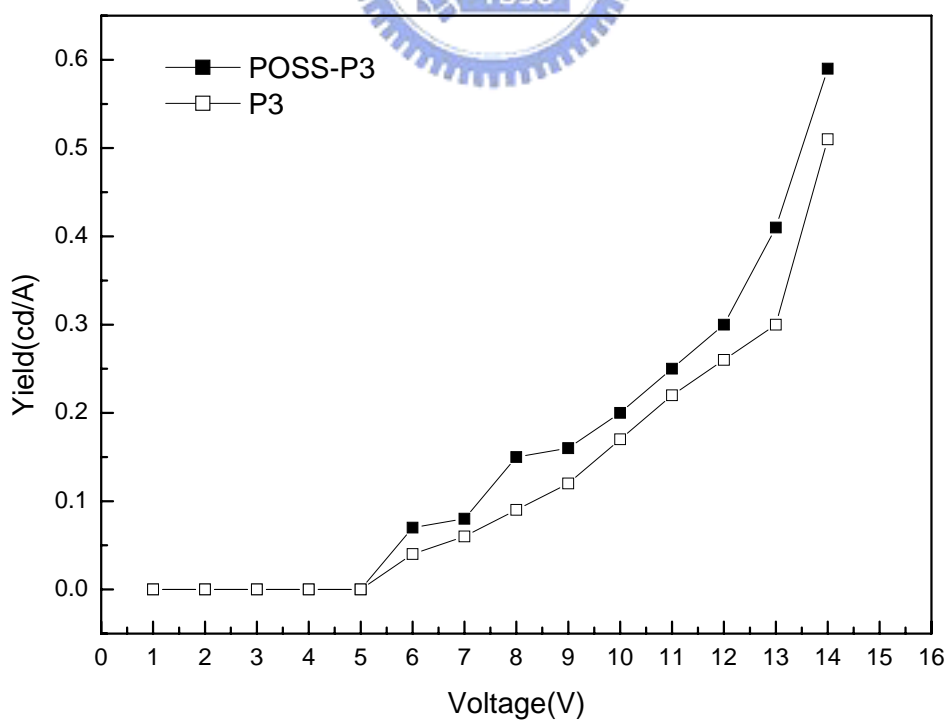


Fig.3-60 Yield curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of ELR and ELPOR