

第一章 序論

1-1 發展背景

有機電致發光的現象在好幾年以前已經被發現了，當時所研究的材料是單晶苯環，對於單晶苯環中發光所牽涉了物理機制已經有普遍性的了解了，但是由於這種有機晶體太厚、操作電壓太大，所以一直沒有實際的應用價值。直到 1987 年 Tang 和 VanSlyke 證實了第一個有機小分子 LED，1990 年 R.H.Friend 發表第一個高分子 LED [1]，此種有機電致發光才有了更進一步的價值。相較於小分子，因高分子材料可溶於有機溶劑中，製程是使用揮發或旋轉塗佈的方式，簡易了製程上的不便性，有其相當的優勢，同時也可適用在大面積的元件上，另外由於這種元件是自發光而且是薄膜製程，因此元件輕薄，具有成為下一代顯示器的潛力，並可利用在可撓曲性的基板上。

LED 的結構為 ITO / HTL / EL / Ca / Al，基本原理為藉著電場作用使電洞從透明電極 ITO 端注入，藉這電洞傳輸層(HTL)降低電洞進入發光層(EL)的能障，到達發光層(EL)的 HOMO(最高電洞佔據的分子軌域)，電子則從電極鋁注入到達發光層(EL)的 LUMO(最低電子佔據的分子軌域)，藉著電子電洞相遇形成激子(Exciton)，然後輻射出光來。

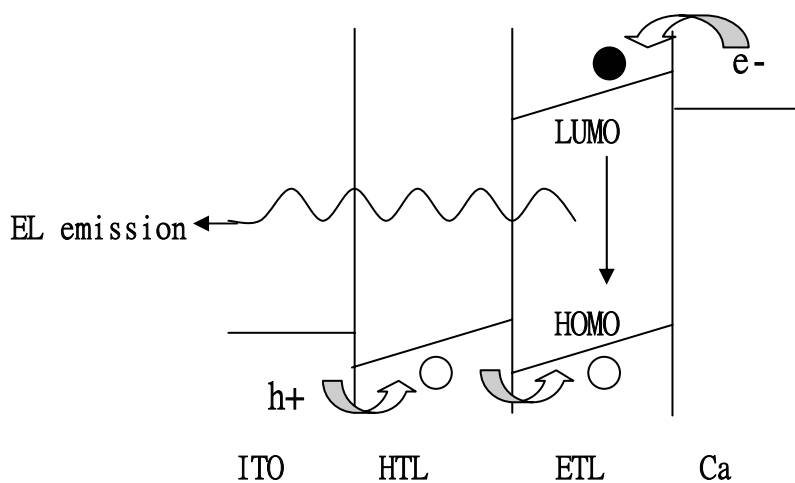


圖 1-1 激子的形成

因為此種輻射是面射型，所以陽極採用能隙大的透明電極 ITO，讓此種電致發光從 ITO 層透出，電洞傳輸層(HTL)一方面可降低電洞注入的能障；一方面有助於發光層(EL)的成膜，在分子中一般選用導電性高的 PEDOT [2]，至於發光層則以高分子為主，一般是以 PPV(poly(phenylene vinylene))的衍生物及 PF(Poly(flourenylene))系列為；陰極則以功函數較小的鈣使電子容易注入，因為鈣是很容易氧化的金屬，所以鍍一層保護金屬鋁以提升元件的壽命。

1-2 實驗動機

現今顯示器主要是以 TFT-LCD 為主，主要是其在全彩化、解析度、應答速度、輝度上的優勢，而能快速的發展形成市場主流，但礙於液晶本身在視角仍不夠廣及應答速度仍不夠快等問題而且液晶並不是自發光材料，必須有一些光學模組的搭配，在耗電及成本上均花費甚多。目前我們著重在以本身具發光特性的共軛高分子來取代液晶，可解決視角上的廣度及應答速度，同時其具自發光特性不需光學膜組，在成本及耗電上均節省不少，而且製程是以塗佈方式，更減少了不少時間，成為下一代顯示器的主流。

我們以共軛高分子為材料整合電晶體及 LED，利用旋轉塗佈的方式製成，本實驗室已發表一篇由 MEH-PPV 當作電晶體的主動層去驅動由 PEDOT 當電洞傳輸層的 LED [3]，但由於 LED 的電洞傳輸層(PEDOT)及電晶體的主動層的材料不同，很難去作圖形定域，因此應用在未來顯示器上在製程上可能會造成極大的不便，目前有一種以噴墨(inkjet printing)的技術 [4] 去定域我們的元件，但就目前來說這一類的技術還有蠻大的問題；就小分子而言由於這類材料是以蒸鍍的方式所以可以很簡便的利用 shadow mask 去定義蒸鍍的區域，而且在電洞遷移率方面也有不小的表現如 patancene [5]，但這類的材料並不便宜會吃掉不少的成本，所以在高分子的優勢中必須去尋找一種材料，不但其能階適合當作電洞傳輸層，而且在電晶體主動層中也能受閘極調變電流及大的遷移

率，使的電晶體提供足夠電流、LED 本身亦具有相當的效率及亮度，此種簡易製程且低成本的方式本實驗室亦已證實是可行的。[6]

在顯示器的應用方面，由於現今有機發光二極體 RGB 色純度不足，只能在單色或多色有所應用如手機，在全彩方面的應用則有其色飽和度的限制，以紅光材料為例，一般所呈現的光並非是純紅而是近似的橘紅色、發光效率不高、在壽命方面也是一個問題，因此若純紅色色彩純度及效益問題無法解決，有機 LED 未來將很難以打入全彩功能要求度高的顯示器市場。以 P3HT 當作電洞傳輸層的結構中，與發光層材料會產生一高強度的紅光其峰值接近 620nm，此峰值在 CIE 圖上是蠻接近飽和紅光，但 X、Y 座標偏橘，因此利用一些低能量材料的摻雜使其在色純度方面更接近飽和紅，這種飽和紅光的產生在全彩的應用上已有其更進一步的價值及推進；未來的方向會朝小型主動式全彩顯示器著手，在現有的 patterning-free 技術下，將主動式電路 2T1C 整合全彩的發光二極體。



第二章 材料性質與元件操作原理

2-1 材料特性

2-1-1 P3HT : poly(3-hexylthiophene)

共軛高分子由於其主幹是單雙鍵交錯且重疊排列而成，藉著 P_z 軌域的重疊，載子能藉著這些波函數的分佈而順利的移動到另一個分子，因此使的此共軛高分子材料具有半導體的特性，除此之外亦可在其側鏈上做一些鍵結，可改變整個材料的性質，例如溶解性及能隙等。P3HT 是一五環的結構可分為 HH(head to head)和 HT(head to tail)兩種圖 2-1 為 P3HT 的 HT 結構，由於此種結構成膜時 $\pi - \pi$ 堆疊的方式有利於載子的傳輸，具有自我聚集排列的特性，在共軛高分子結構中可說是排列較整齊的一種高分子，因此在遷移率中可說是目前最高的材料，以發表的文獻上宣稱在水平遷移率有 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ [7]，因此非常適合於電晶體的主動層，此外比較 P3HT 的 HOMO(最高電洞佔據的分子軌域)3eV 及 LUMO(最低電子未佔據的分子軌域)5.1eV 如圖 2-2，發現除了在水方向具高遷移率外，在分子 LED 上也具有電洞傳輸層的特性，因此此種材料在本實驗室中及未來的應用上有其不可抹滅的價值及想法。

在 LED 的特性研究中，發現 P3HT 具有發光的特性，能隙約 2.1eV，但由於其側鏈作用力強，會形成不發光的 excimer，因此發光效率極差，圖 2-3 為 P3HT 的電致發光光譜。用上不同發光層中後會在低能量的地方產生另一個峰值，影響了發光的顏色，此低能量的峰值強度甚大，為紅光的範圍，也意外的發現另一產生紅光的方法，而且效益不低，此現象在 4-2 有詳細的實驗結果及討論。

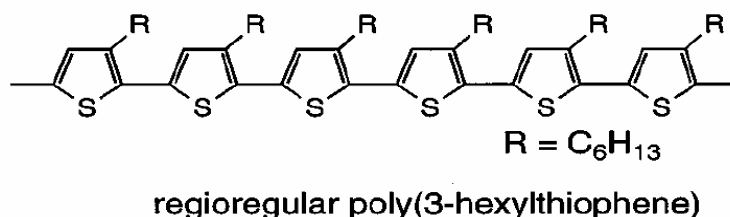


圖 2-1 P3HT 的 HT 結構式

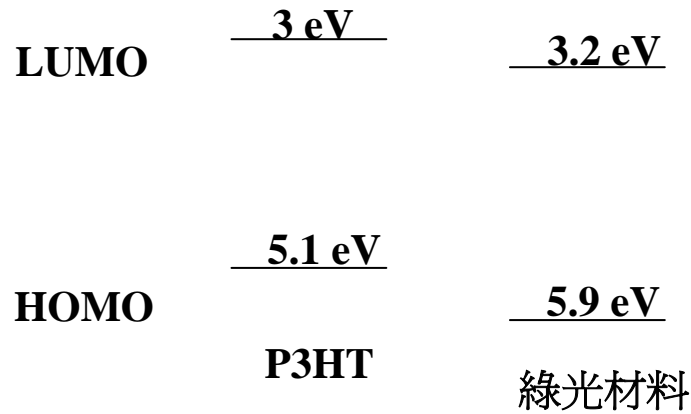


圖 2-2 元件能階圖

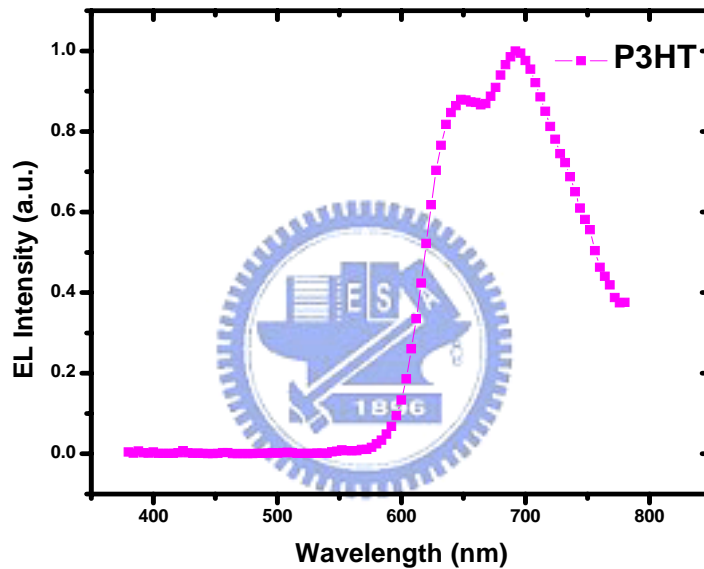


圖 2-3 P3HT 電致發光光譜

2-1-2 發光層材料

目前所研究的高分子發光二極體(PLED)所使用的材料大部分為 PPV 及 poly(fluorene)系列為主如圖 2-4，PPV 系列的光色範圍僅從綠光至紅光，而 poly(fluorene)系列的光色是涵蓋 RGB 三色範圍，我們經由翰立公司提供一系列以 polyfluorene 為基本單體的共聚合體的材料分別有紅光材料 Red-B；綠光材料 Green-B、Green-1100；藍光材料 Blue-J 等高效率的材料 [8]，北科大提供的橘紅光材料 MEH-PPV 及 PF 系列藍光材料 PFO。

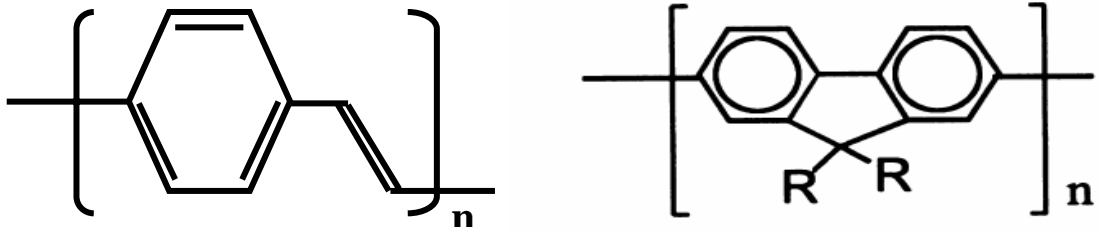


圖 2-4 PPV(左)與 PF(右)系列的基本單元

2-2 實驗原理

2-2-1 金半(Metal-Semiconductor)介面

當金屬與半導體接觸後會將電荷轉換直到費米能階成一直線為止，由於界面處電能的改變會使的能帶有彎曲的現象，利用金屬功函數 ϕ_m 與半導體的費米能階 ϕ_s 不同搭配會形成有整流特性的蕭特基接觸及無整流特性的歐姆接觸，如圖

2-5.

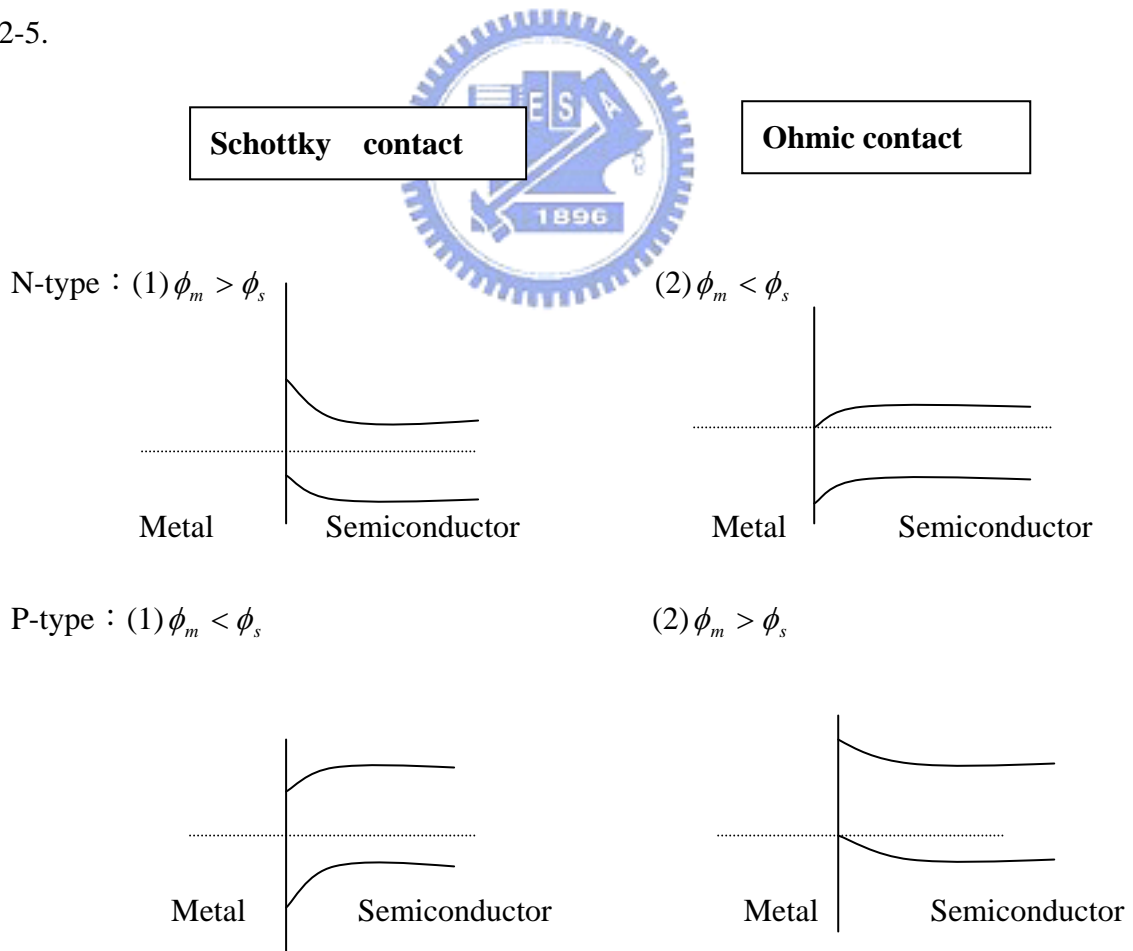


圖 2-5 不同接觸下能帶的彎曲情形

半導體與半導體界面也會形成在界面處能帶的彎曲，一般而言若能隙相同的兩半導體界面稱為同質界面，若是能隙不同的半導體界面則稱為異質界面，在異質界面中由於有不同的能隙、不同的功函數、不同的電子親和力，形成界面時費米能階在平衡時會對齊造成能帶的不連續，在導帶 ΔE_c 和價帶 ΔE_v 不連續，調和了兩種半導體不同的能隙 E_g ，圖 2-6 為同、異界面時的能帶圖。

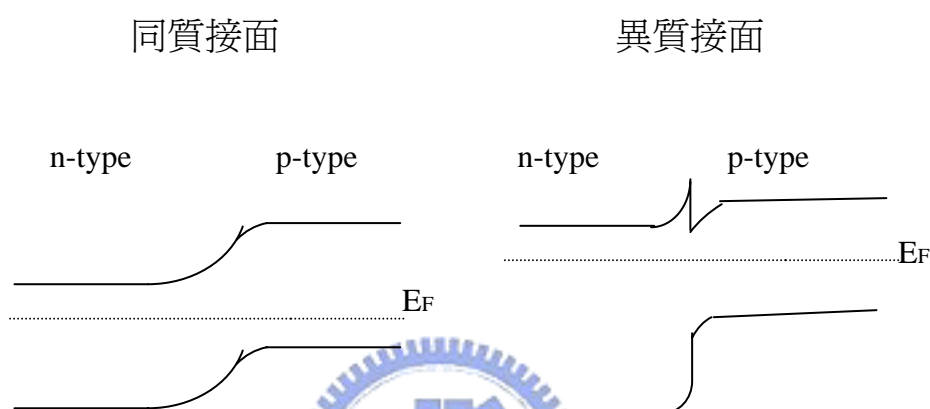


圖 2-6 不同界面下能帶的彎曲情形

1. 熱離子激發理論

在低電場下，或當金屬與半導體間介面處的能障 ($\leq 0.1 \text{ eV} \sim 4k_B T$) 很小時，由於載子的能量高到足以越過能障進入發光層，稱為熱離子激發電流。相關的數學式推導如下：

$$J_{S \rightarrow M} = e \int_{E_c}^{\infty} V_X dn$$

其中， $dn = g_c(E) f_F(E) dE$ ， $f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{KT}\right)} \sim \exp\left(\frac{-(E - E_f)}{KT}\right)$

$$\therefore dn = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[\frac{-(E - E_f)}{KT}\right] dE$$

又， $E = E_c + \frac{1}{2} m_n^* V^2 = E_f + e\phi_n + \frac{1}{2} m_n^* V^2$

$$\Rightarrow J_{S \rightarrow M} = \left(\frac{4\pi e m_n^* K^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left[\frac{-e(\phi_n + v_{bi})}{KT} \right] \exp\left(\frac{eV_a}{KT} \right)$$

$$J = J_{S \rightarrow M} - J_{M \rightarrow S} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{B0}}{KT} \right) \exp\left(\frac{eV_a}{KT} - 1 \right) \quad (2-1)$$

$A^* : \frac{4\pi e m_n^* K^2}{h^3}$, effective Richardson constant for thermionic emission

其中, v : 速度, v_a : 外加電壓, $\phi_{B0} = \phi_n + v_{bi}$, $S \rightarrow M$: 從半導體進入金屬

2. 穿遂效應

當金屬與半導體間介面能障不小, 但因為外加偏壓 (\geq 平帶電壓) 而使得能障寬度減少 (圖 2-7), 載子便可以直接穿過能障進入發光層, 此過程即為穿遂效應。與電場相關卻和溫度無關是穿遂效應 (tunneling effect) 的特性, 由 Fowler-Nordheim tunneling 理論預測:

$$J = (C / \phi_b) (V / d)^2 \times \exp(-8\pi^2 m^{*1/2} / 3hq \phi_b^{3/2} / (V / d))$$

$$I \propto E^2 \lambda^{-K/E} : \frac{8\pi \sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3qh} \quad (2-2)$$

. 其中, m^* 為電洞在 PPV 的有效質量、 ϕ 是能障高 (barrier height)

由於 $I \propto \lambda^{-K/E}$, 所以即使是功函數相差只有 0.1eV 的金屬, 在 I-V 特性上仍有顯著差異 [9] (圖 2-8)

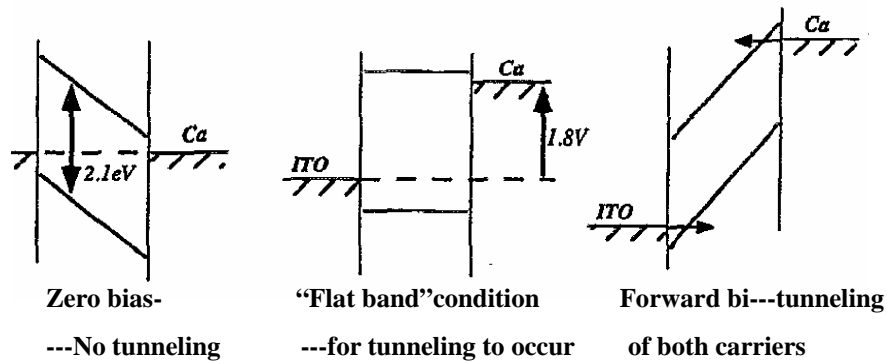


圖 2-7. 隨外加偏壓而使得能障寬度減少

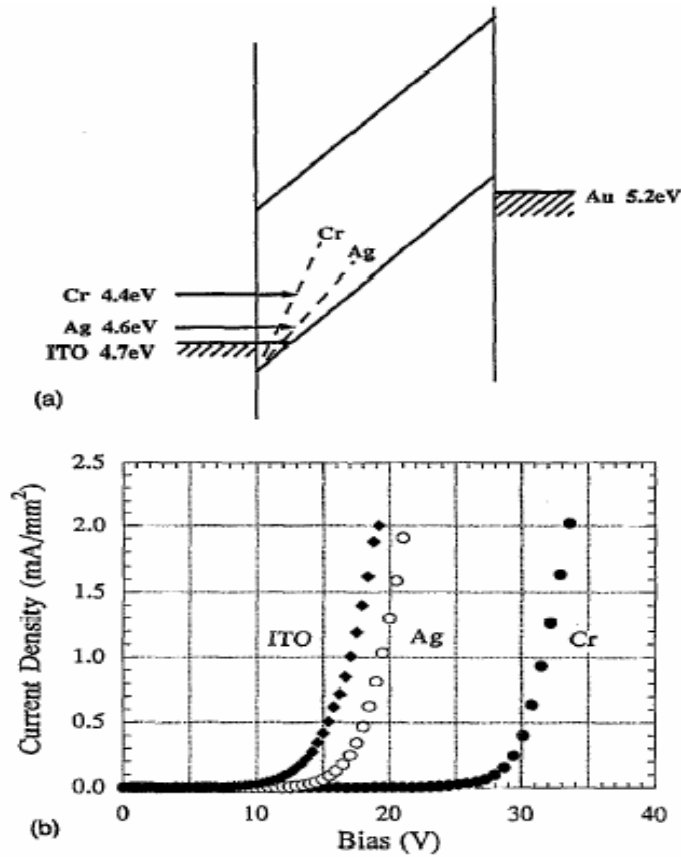


圖 2-8. 功函數的差異對 I-V 圖的影響。[9]

3. 空間電荷限制電流(SCLC)

由於在發光二極體(LED)中的操作電流密度相當高，所以必須考慮空間電荷在半導體中傳輸的限制機制。SCLC 理論的基本限制為必須有足夠多的空間電荷注入至有機層，而 SCLC 電流為 Blom et al. 在 ITO/PPV/Al 電洞傳輸元件(hole-only device)結構中得知 [10]於實際的發光層的傳輸長度遠大於空間電荷區的寬度，所以可以忽略擴散電流，在考慮理想狀態下沒有缺陷，為 trape-free 的情形，且遷移率是不隨場或溫度而改變的常數，也不考慮發光層的背景濃度，根據 Poisson's equation：

$$J = nq\mu_n(E)E(x) \quad (2-3)$$

$$\frac{\varepsilon}{q} \frac{dE(x)}{dx} = n(x) \quad , n: \text{注入載子的濃度} \quad (2-4)$$

根據方程式(2-3)(2-4)，可得：

$$\frac{J}{\varepsilon\mu} = E \frac{dE}{dx} \quad , \quad E = \sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} X^{1/2}$$

再對電場 E 最積分，可得電壓 V(x)的關係式：

$$V(x) = \int_0^x E(x) dx = \int_0^x \sqrt{\frac{2JX}{\varepsilon\mu}} dx = \sqrt{\frac{8J}{9\varepsilon\mu}} X^{3/2} \quad (2-5)$$

式(2-5)兩邊同時取平方值後可得：

$$J = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{V^2}{d^3} \quad (2-6)$$

式(2-6)即為著名的 Mott-Gurney square law，其中 ε 為介電常數，V 為外加電壓， $d=X$ ，為發光層的厚度。另外，為了同時在低場和高場中完善描述電洞在 PPV 中的傳輸情形，SCLC 電流需考慮隨場而變的載子遷移率 $\mu(E)$

$$\mu = \mu_0 \lambda^{\alpha\sqrt{E}} \quad , \quad \alpha : \text{Poole-Frenkel effent}$$

若考慮缺陷(trape)所造成的影響，則在高場下，考慮呈 exponential 關係的缺陷分布，以電洞為主要傳輸的元件為例，其電流與電壓的關係式如下：

$$J \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad , \quad m = \frac{E_t}{KT} > 1 \quad (2-7)$$

E_t : the characteristic trap depth

4. LED 元件特性

載子在polymer中的傳輸角色可分為兩種：一是自由載子，另一是polarons，而傳輸行為又可分為能帶上傳輸和能帶間傳輸(hopping)。再者，載子在元件中的傳輸限制可分為注入限制(injection limited)和材質限制(bulk limited)兩種，而注入限制主要由熱離子效應和穿遂效應所主導，尤其是能障小(~0.1ev)的元件，以Ca/MEH-PPV為例因為在室溫下， $0.1\text{ev} \sim 4K_B T$ ，所以此時熱離子激發

電流必須加以考慮。

大致上來說，對同一結構和材料的元件而言， $P_{EL} \propto I^\alpha$ ， $\alpha: 1\sim 2$ ，是電流密度而定。低場($E < 10^6$ V/cm)下，在金-半介面電流主要來源是由熱離子注入，而在高場，由與溫度無關的穿隧效應主宰。Parker理論依據：假設介面處無impurity state 所導致的band bending，ITO/PPV為歐姆介面，而PPV/Ca為Schottky barrier，存在一空乏區(space charge region)(圖 2-9.)

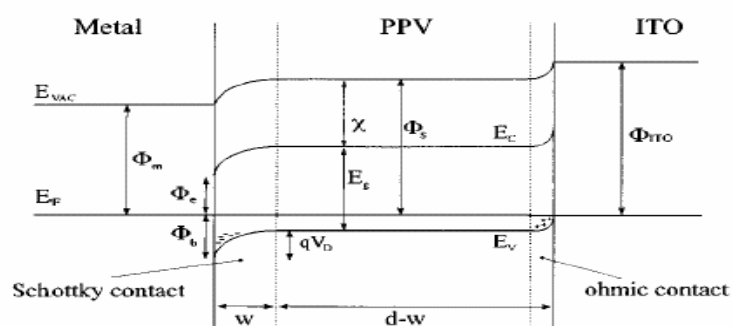
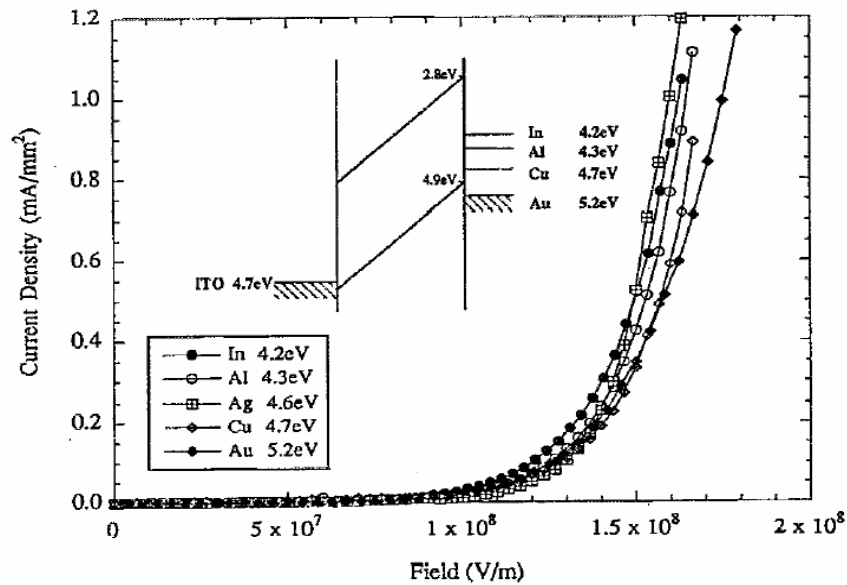


FIG. 6. ITO/PPV/metal (Al, Ca) Schottky diode in the band picture. For simplicity the polaron levels are not shown. Φ_b : Schottky barrier: $\Phi_b = E_g - \Phi_e$, E_g : band gap of the polymeric semiconductor, Φ_e : barrier for electron injection: $\Phi_e = \Phi_m - \chi$, χ : electron affinity of the polymeric semiconductor.

圖 2-9. PPV 與電極間接觸面的能帶變化關係圖。[10]

電激發光的效益(luminescent efficiency)和 polymer 的遷移率無關，只與電子和電洞間的平衡狀態(balance of μ_n 、 μ_e)有關，所以元件效益是由注入元件的少數載子決定，相反的，I-V 特性曲線由多數載子決定，有機層的厚度會影響元件的操作電壓(operate voltage)，有機層厚度越厚操作電壓越大，金屬與半導體介面能障的大小不僅會影響能帶達平帶電壓的大小，亦會影響少數載子的注入，對元件整體的效益會又很大的影響。圖 2-10 及圖 2-11 元件結構為 ITO/MEH-PPV/METAL，可明顯看出不同功函數的金屬對效益及達平帶電壓大小的影響[9]。



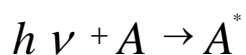
Metal	Work function (eV) ^a	Band offset (eV)	Efficiency (photons/hole)
Ca	2.87–3.00	~0.1	4 × 10 ⁻³
In	4.12–4.20	1.3–1.4	1.6 × 10 ⁻⁴
Ag	4.26–4.74	1.5–1.9	1.8 × 10 ⁻⁴
Al	4.06–4.41	1.2–1.6	8 × 10 ⁻⁵
Cu	4.65–4.70	1.9	8 × 10 ⁻⁶
Au	5.1–5.47	2.3–2.7	5 × 10 ⁻⁷

圖 2-10. 不同陰極金屬電極對元件的影響 [9]

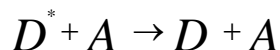
2-2-2. 摻雜染料能量轉移理論

能量在兩個分子之間的移轉可以分為下列兩大機制：

(1) 輻射型(radiative)能量轉移：當能量供給分子(Donor)被激發後，以放出光的方式回到基態，所放出的光被能量接受分子(Acceptor)所吸收，而使其激發，稱為放光機制。



(2)非輻射型 (non-radiative) 能量轉移：此機制是 D^* 直接與 A 作用，完成能量的移轉回到基態，而不以放光的形式轉移能量。



其中非放射能量轉移發生的原因，可在細分為下面兩種機制：

(a)交換機制〔Exchange mechanism〕，或稱為 Dexter-type 的能量移轉：此機制是由於激發態之 D^* 與基態的 A 分子靠的很近，使其電子軌域重疊而完成電子的移轉，而造成 A 分子被激發。此機制通常是發生於牽涉三重態的能量移轉，其原因純粹是屬於量子力學的效應。

(b)庫倫機制〔Coulombic mechanism〕，或稱為 Forster-type 的能量移轉：此機制是激發態的 D^* 與基態的 A，經由彼此電磁場的作用而完成能量的移轉，使得能量接受者被激發。大部分的單重態間的能量移轉過程，均是經由此機制完成的。由於此能量移轉之原因，是能量供給分子與能量接受分子間的庫倫感應所造成，因此兩者的距離即使遠達 100Å，仍然可以經此機制發生能量的轉移。

不論其為何種機制，發生能量轉移的先決條件為：D 分子的螢光光譜必須與 A 分子的吸收光譜有相當程度的重疊。

經由以上的理論介紹後可以我們瞭解，當共軛導電高分子吸收光子後，電子會從 HOMO〔the highest occupied molecular orbital〕能階，躍遷到 LUMO〔the lowest unoccupied molecular orbital〕能階，形成單重激發態的激子〔singlet exciton〕，而此激子再以光的形式釋放出能量回到基態，則此現象稱之為光激發光〔PL〕。

由能量轉移機制的原理我們可以了解，在客發光體的摻雜濃度很低的情況下，發光矩陣就能夠透過 Forster 能量轉移機制達到有效的能量輸送，而低摻雜濃度使的客發光體分子間的平均距離加大，所以能夠減低激子-激子間的消光效應並產生高效率的螢光。

總之，在元件中摻雜染料可以獲得許多好處。首先，它可以調節發光的顏色，讓 LED 元件能夠橫跨可見光譜的各色光；除了調色外，在元件發光層中摻雜客發光體還能夠增加整個 EL 元件的發光效率，即使是以非常低的濃度摻雜客發光體，透過有效的能量轉移機制仍可達到提高元件量子效率的目的。此外，摻雜染料也能夠讓 EL 光譜變的更窄，讓元件發光顏色能夠更純。因此，我們透過摻雜 (Doping) 法，就可以獲得顏色更飽和、發光效率更高的元件。

摻雜染料的自我濃度驟熄效應

濃度驟熄的成因主要是由於激發態螢光分子經由凡德瓦耳力或分子間作用力的吸引而與另一基態螢光分子產生活性二聚物(Excimer)。在活性二聚物中，激子(Exciton)會在兩個分子間移動，活性二聚物可以發光，但通常它的量子效率很低且能隙能量比較小。當染料的摻雜量很高的時候，染料分子便容易因堆疊而增加形成活性二聚物的機會，最終造成螢光效率下降並造成螢光光譜變寬且紅位移。因此，在發光矩陣中將染料摻雜物控制在低濃度是一個非常重要的概念。



2-2-3. 色彩鑑定

為了能夠將有機發光二極體元件發光的顏色和飽和度以文字表達出來，如何將這些性質加以量化變顯的十分重要。目前在有機 LED 中所用的顏色鑑別系統為 CIE 系統(CIE=Commision Interntionalde l'Eclairage)，它的建構基礎源自於人眼對不同可見光區的感應度差異。

人類的眼睛對光的吸收最大值分別位於 419nm、531nm、558nm。將這三種感應函數加以總和，可獲得感光曲線，最大值約在綠光區域(505nm)，然後朝藍光和紅光程急劇的下降。我們可以發現任何波長的光都可以用不同量的紅、綠、藍三原色光來混成。配色的結果可以將色彩的三原色推導成一套光波函數，X(紅)、Y(綠)、Z(藍)，而 Y 值與人眼的光感函數是相同的。利用這些函數，一個特定波長的光譜可以轉換成三個 Tristimulus Values(X, Y, Z)，藉由這三個值就可以定

義出顏色及飽和度。爲了要將 Tristimulus Values 在二維的座標圖中表示出來，所以將 X、Y、Z 轉換成分數形式(即 $x=X/(X+Y+Z)$ ； $y=Y/(X+Y+Z)$ ； $z=Z/(X+Y+Z)$)。實際使用時，僅用 x 對 y 的座標圖便可以將 CIE 系統所組織的顏色視覺化，這個座標圖就稱爲 CIE Chromaticity Diagram，如下圖，單色光座落於馬蹄形曲線的周圍，而這些曲線以左下角的藍色爲始並以順時鐘方向沿著所有光譜顏色至右下角紅色爲止。底部邊上的顏色都不是純的顏色，是由純色光混成出來的光色，白光位於圖的中央，以 W 來標示，當一特定座標從周圍邊線朝白光的中心點移動時，它的顏色仍舊相同但逐漸變的不飽和。此外，我們還可以透過其中的 x、y 座標得到兩個參數：一是主要波長，它的定義爲連接白光中心點與 x、y 座標之延長線與周圍純色光(或飽和光)邊線的焦點；第二個參數爲 x、y 座標的顏色純度 Pe，它的定義爲白光中心點到 x、y 座標的距離和白光中心點到支配波長間的距離比值。一個飽和的單色光源的 Pe 值爲 1，越不飽和的顏色的 Pe 值則越小。

混合不同的三飽和光源，在 x、y 座標裡由三點構成的三角形內的所有顏色都能調配出來，在全彩顯示器的應用上，具備高 Pe 值三原色是非常重要的，唯有具備飽和的原色光才能得到飽和的混色光。

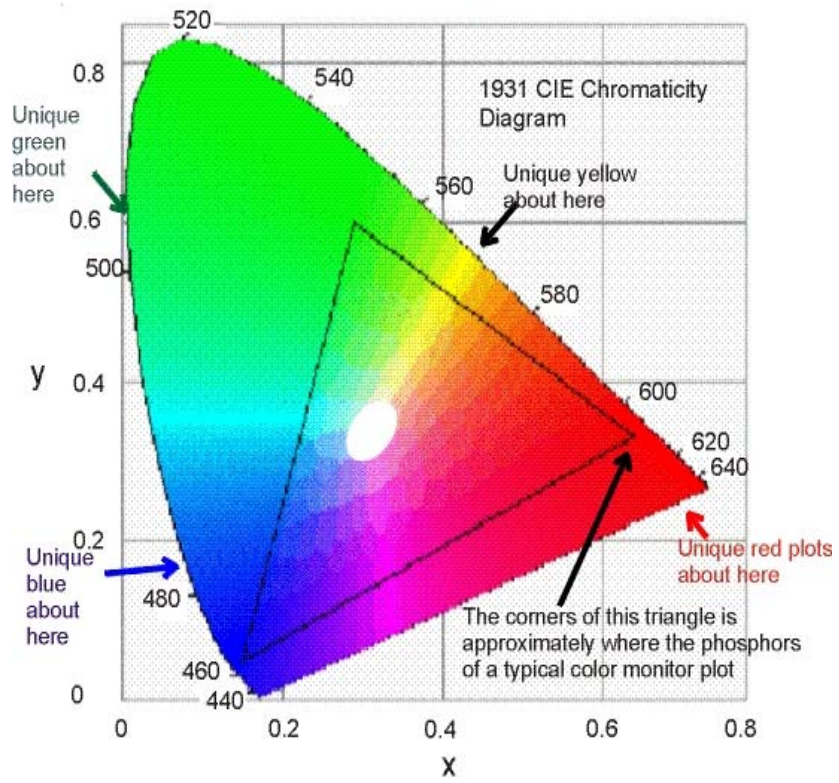


圖 2-11.CIE 圖

第三章 實驗步驟與元件製作

3-1 實驗內容

在電晶體的部份以 ITO 當作閘極，並覆蓋一絕緣層 SiO_2 於其上，然後蒸鍍金作為源極和汲極，再用上半導體層 P3HT(poly(3-hexylthiophene))作為傳輸層，藉由閘極所加的電壓來調變源極和汲極間通過的電流。在 LED 的部分，則是同時在 200um 寬的 ITO 上用上半導體層 P3HT(poly(3-hexylthiophene))，並將發光層覆蓋其上，再蒸鍍上 Ca/Al 作為電子注入層，pixel 面積則由 Ca/Al 及 ITO 覆蓋的大小來定義。

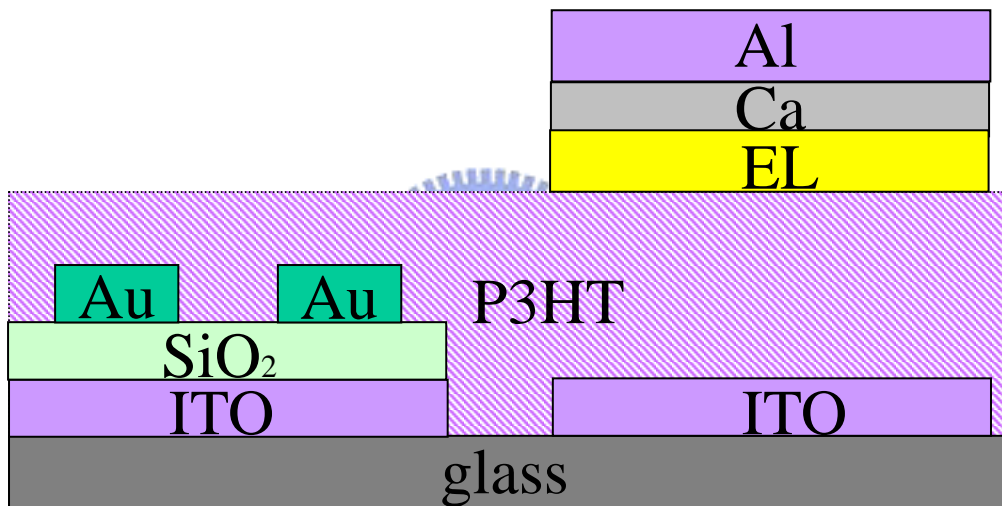


圖 3-1 元件製作側面圖

為了便於觀察以 P3HT 當作電洞傳輸層的 LED 的特性，另外設計一面積 2mmx2mm 的 pixel(如圖 3-2)，以作為整合時的一些參考依據。

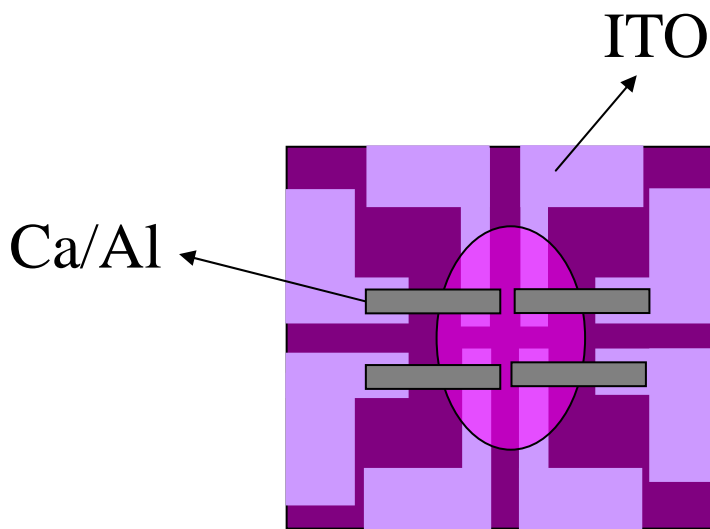
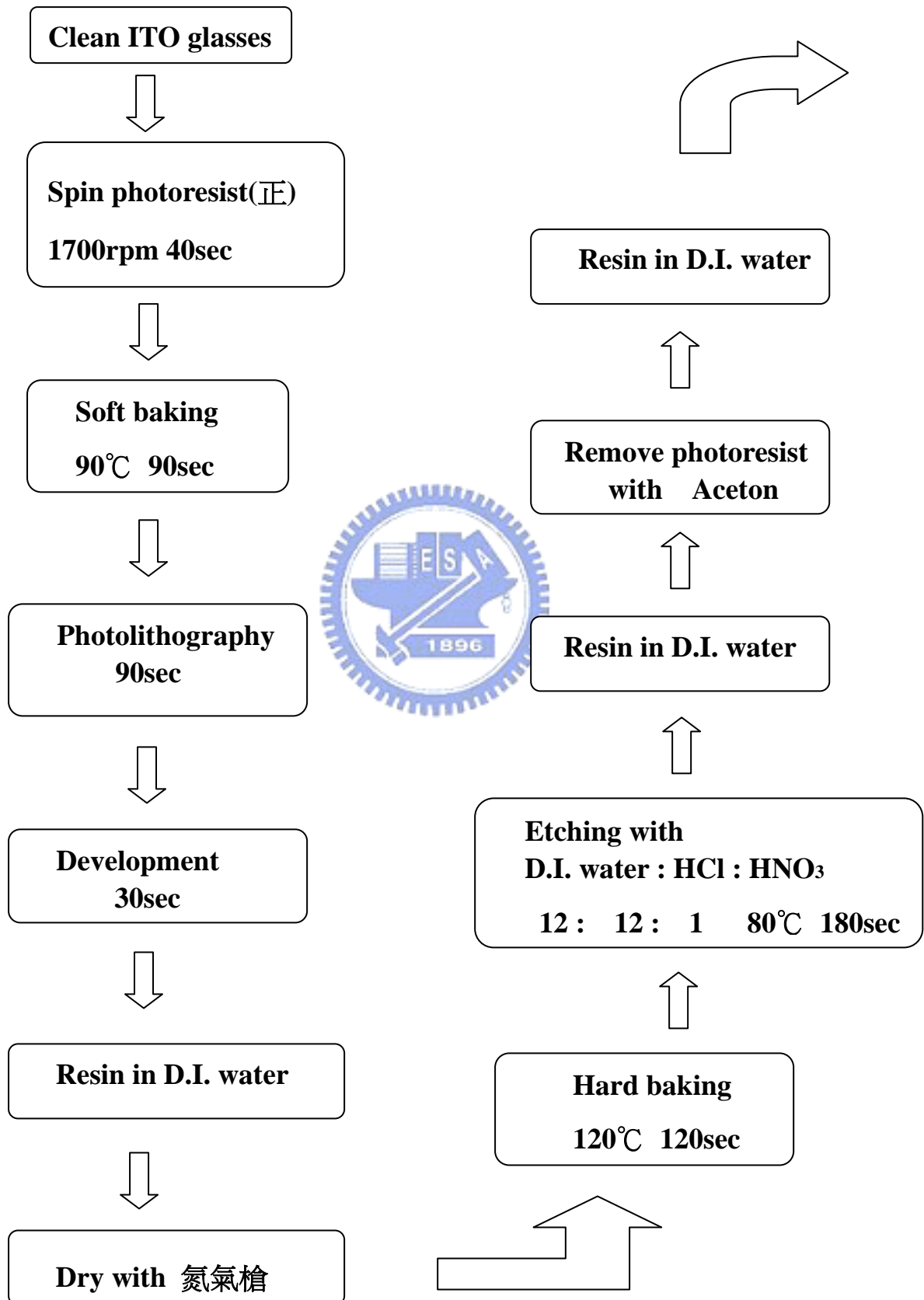


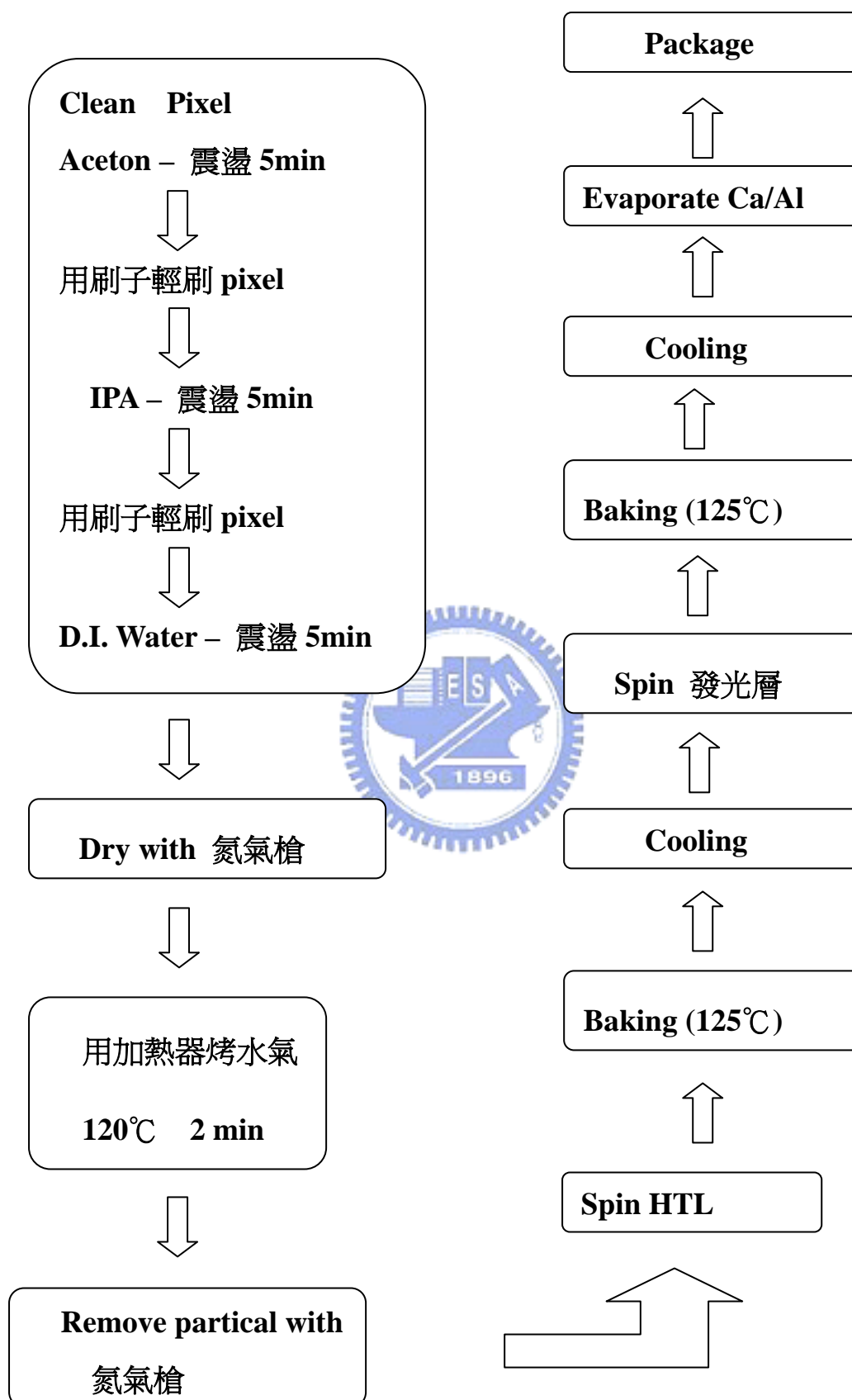
圖 3-2 LED 元件製作俯視圖

3-2 實驗流程

3-2-1 ITO pattern 流程



3-2-2 元件製作流程



3-3 元件製作條件

3-3-1.紅光製作條件

表一表示製作元件時的一些條件參數及使用的材料與它扮演的角色，使用的電洞傳輸層有 P3HT 及 PEDOT，發光層是以 Green-1100 為主再摻雜一些低能量的紅光的材料有 Red-B 及 MEH-PPV，其中摻雜的濃度有試過蠻多比例的有 6%,9%,12%,15%等，表一濃度那一欄所列的為其在光色及效益中比例的最佳值。

表一

	名稱	溶劑	(摻雜) 濃度	厚度	轉速	加熱溫度 和時間
電洞傳輸層	PEDOT	D.I.Water	Type8000	400A	6000rpm/30s	125° 1hr
	P3HT	Toluene	0.8wt%	500A	2500rpm/50s	
發光層	Green-1100	Toluene	1.2wt%	1200A	6000rpm/50s	125° 1hr
摻雜發光 層材料	Red-B	Xylene	9wt%	同上	同上	
	MEH-PPV	Xylene	12wt%	同上	同上	

3-3-2.全彩發光二極體製作條件

製作全彩的方式是先上電洞傳輸層 P3HT，P3HT 在溶液狀時有經過加熱約 125 度 2 分鐘，待溶液有點澄清後再去成膜，成膜後依所列的條件去烘烤，之後上綠光材料主要以 Green-B(翰立公司提供)為主，烘烤後在上藍光材料，測試的藍光材料則有兩種 PFO 及 Blue-J(翰立公司提供)，條件於表二有詳細列出。

表二

	名稱	溶劑	濃度	厚度	轉速	加熱溫度和時間
電洞傳輸層	P3HT	Toluene	0.8wt %	300A	7000rpm/50s	125 ° · 1hr
綠光材料	Green-B	Toluene	1wt%	1000A	6000rpm/50s	125 ° · 1hr
藍光材料	PFO	Xylene	1wt%	550A	3500rpm/30s	125 ° · 1hr
	Blue-J	Xylene	1wt%	700A	4500rpm/30s	

第四章 實驗結果與分析

4-1 實驗數據

4-1-1 電性部分

以 P3HT 當作電動傳輸層的最初想法是它同時能當作電晶體的材料，如此一來便可以簡易製程上所帶來的不便，同時又可以把電晶體及發光二極體整合起來，此想法在實驗上已證實是可行的 [6]，整合的詳細實驗步驟請參照文獻及本實驗室美鳳學姊的論文，以 P3HT 作為電晶體主動層的特性曲線如下：

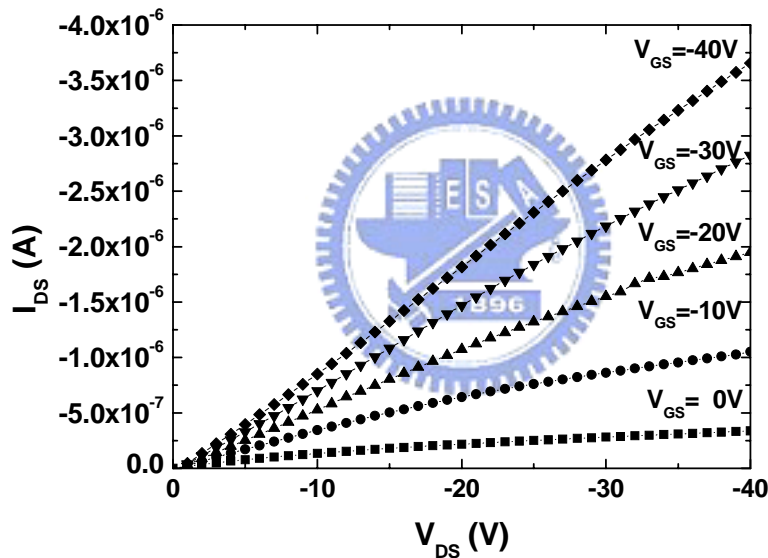


圖 4-1 電晶體特性曲線

圖4-1特性曲線是由本實驗室裕忠及士昌同學量測出來的，由不同的GATE電壓(0V→-40V)去調變電晶體能提供的電流，當 $V_g=V_d=-40v$ 時可提供約3.6uA的飽和電流，用下列公式可算出此電晶體載子的遷移率 $\mu = 0.0047\text{cm}^2/\text{Vs}$ (其中 $C_{ox} = 11.13 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ，是單位面積二氧化矽的電容量，起始電壓 $V_0 = 15.4$ ， $W/L=400\mu\text{m}/4\mu\text{m}=100\mu\text{m}$).

$$I_{ds} = \frac{W\mu C_{ox}}{2L} (V_g - V_0)^2$$

是特性不錯的高分子電晶體。

至於以 P3HT 當作電洞傳輸層，搭配不同的發光層則有不同的電性，與一般導電性高的電洞傳輸層 PEDOT:PSS 作比較，整理如圖 4-2→4-5，圖 4-2、4-3 中 Green-B、Green-1100 均為綠光材料，圖 4-4 中 Blue-J 為藍光材料，圖 4-5 中 PFO 亦為藍光材料，均為 PF(Polyfluorene)系列的材料。

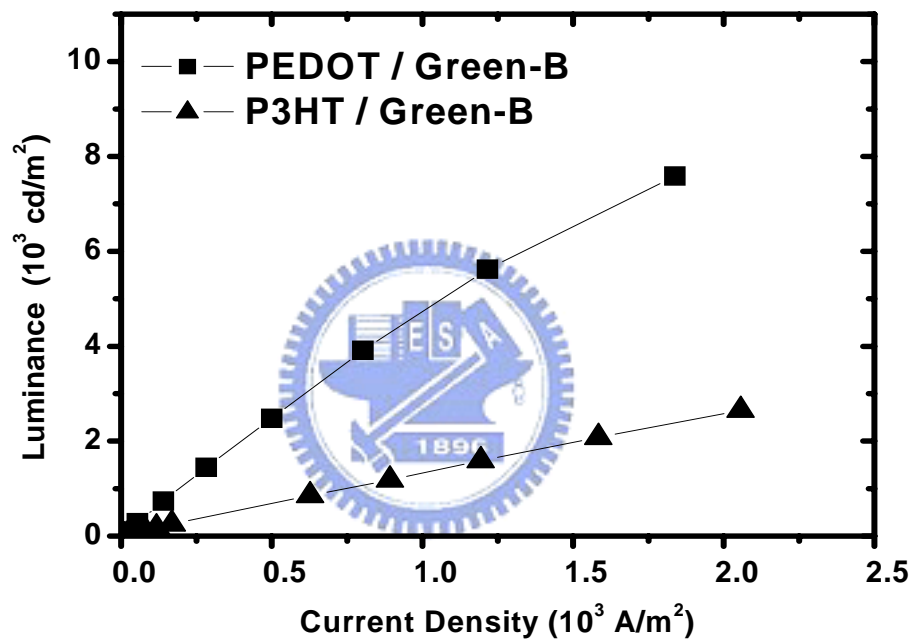


圖 4-2 比較不同電洞傳輸層的效益 (Green-B)

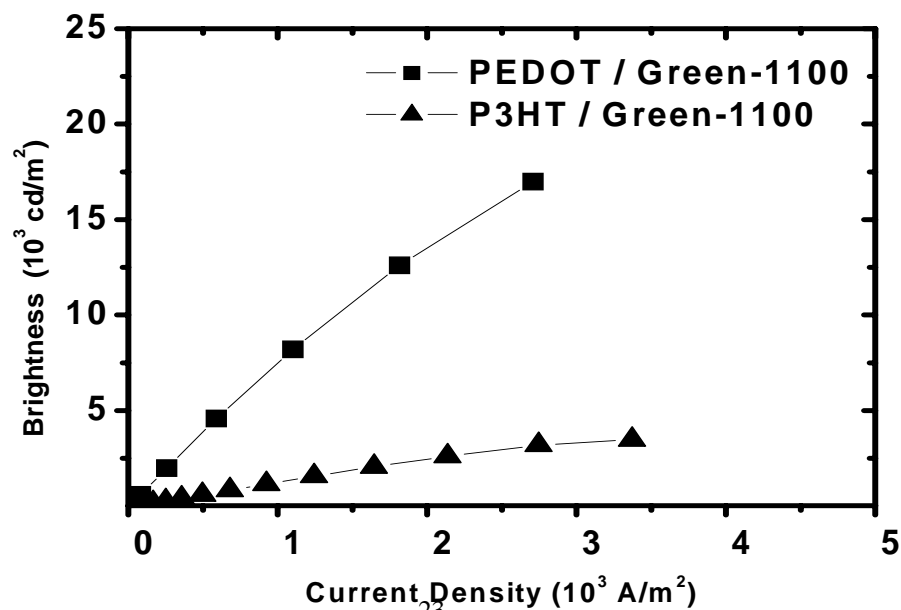


圖 4-3 比較不同電洞傳輸層的效益 (Green-1100)

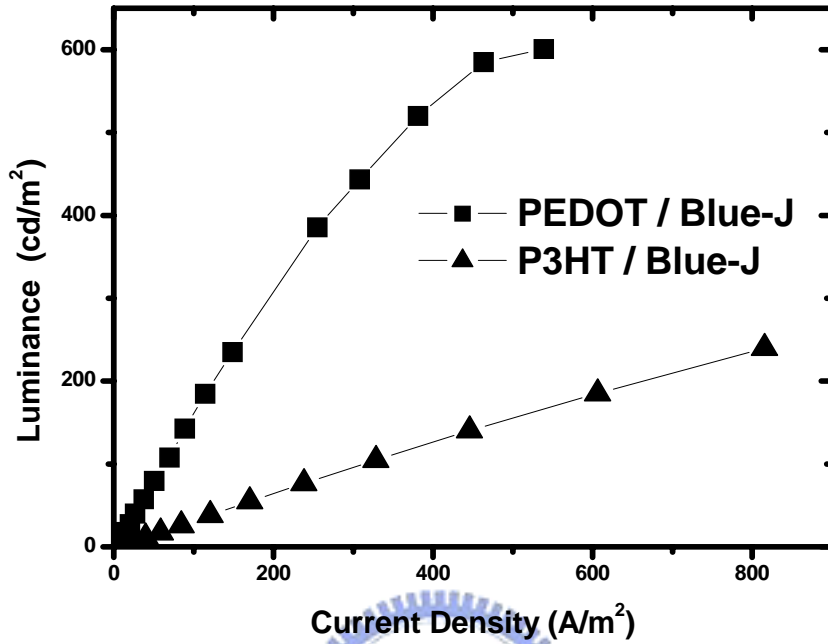


圖 4-4 比較不同電洞傳輸層的效益 (Blue-J)

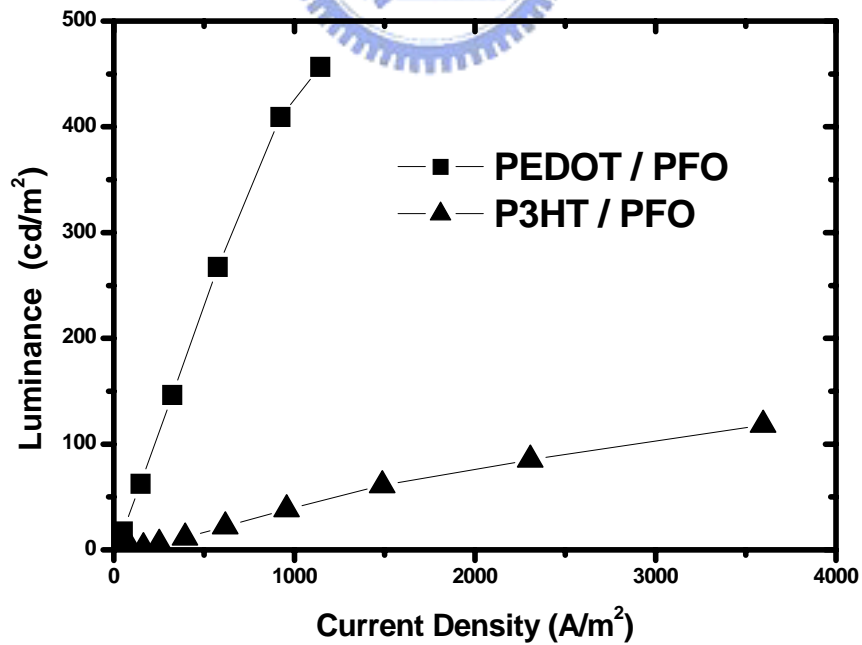


圖 4-5 比較不同電洞傳輸層的效益 (PFO)

與 PEDOT 比較起來，P3HT 在發光效益在同一電流密度下約有著 3-5 倍的差距，甚至在藍光 PFO 則有著 15 倍的差距，且亮度也不及 PEDOT 來的高，整理如表三：

表三

HTL	Emissive	Yield(cd/A)	Brightness(cd/m ²)
P3HT	Green-B	1.5	2649
PEDOT	Green-B	5	10510
P3HT	Green-1100	1.25	3500
PEDOT	Green-1100	7.75	17600
P3HT	Blue-J	0.3	240
PEDOT	Blue-J	1.5	600
P3HT	PFO	0.03	118
PEDOT	PFO	0.45	456

但在整合方面其電性及效益已足以讓電晶體來驅動，整合元件方面，像素面積大小為 100um×100um，電晶體提供的最大飽和電流 3.6uA，電流密度為 360A/m²，由圖所示是足以驅動這些像素(除了PFO)，並可得到不小的亮度，我們由一光偵測器來偵測由此像素得到的光電流如圖 4-6：

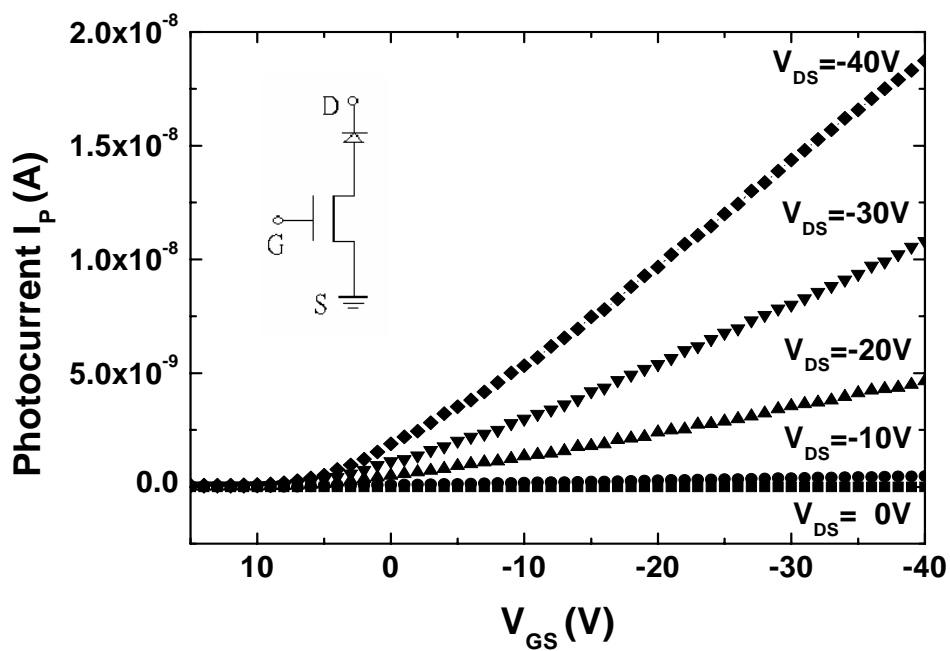


圖 4-6 偵測器偵測到的光電流



由圖 4-6 可看出當調變電流越大，此像素有越來越多的光訊號，偵測器偵測到的光電流也明顯增加，圖 4-6 中插圖為其電路架構。

4-1-2 色光部分

在實驗中用到的發光層材料分別有綠光(Green-B, Green-1100)及藍光(Blue-J, PFO)，下圖為以 PEDOT 當作電洞傳輸層，搭配不同發光層的光譜圖，其峰值分別為 Green-B—532nm、Green-1100—540nm、Blue-J—460nm、PFO—436nm 及 460nm，分別與 P3HT 當電洞傳輸層在光色上作比較。

PEDOT 並不會影響發光層的色光，其光譜為發光層塊材所發出的光色，若以 P3HT 當作電洞傳輸層時會提供一個能階使的電子電洞侷限在異質介面中，在介面處產生另一個較低能量的峰值，因而影響整個元件出來的色光，這種特性的應用在稍後會有明確說明。

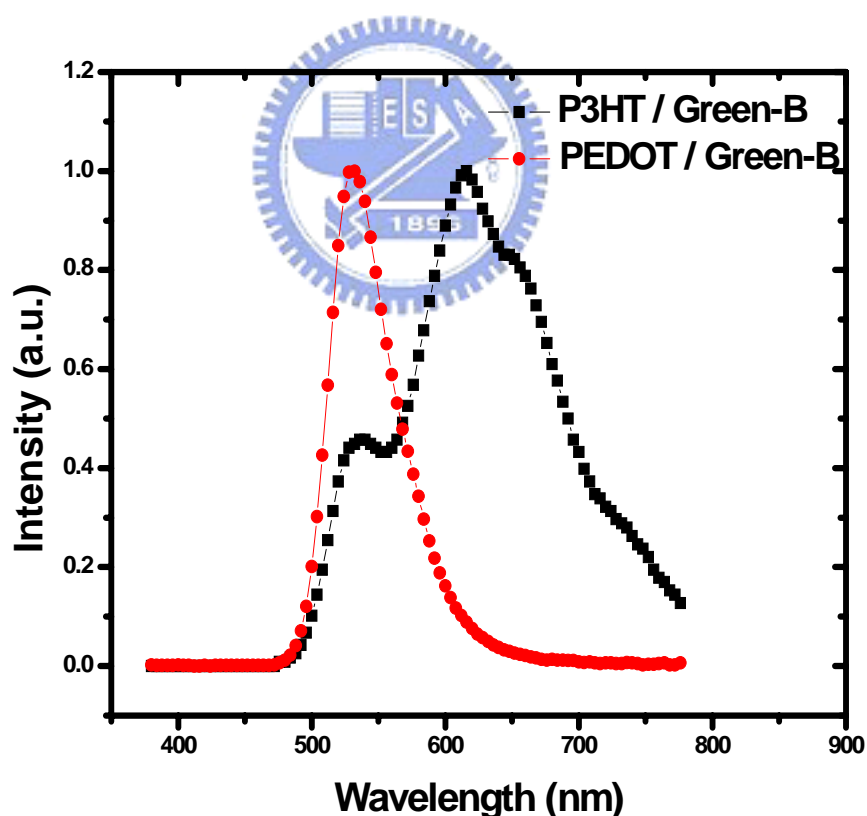


圖 4-7 P3HT 對 Green-B 光色的影響

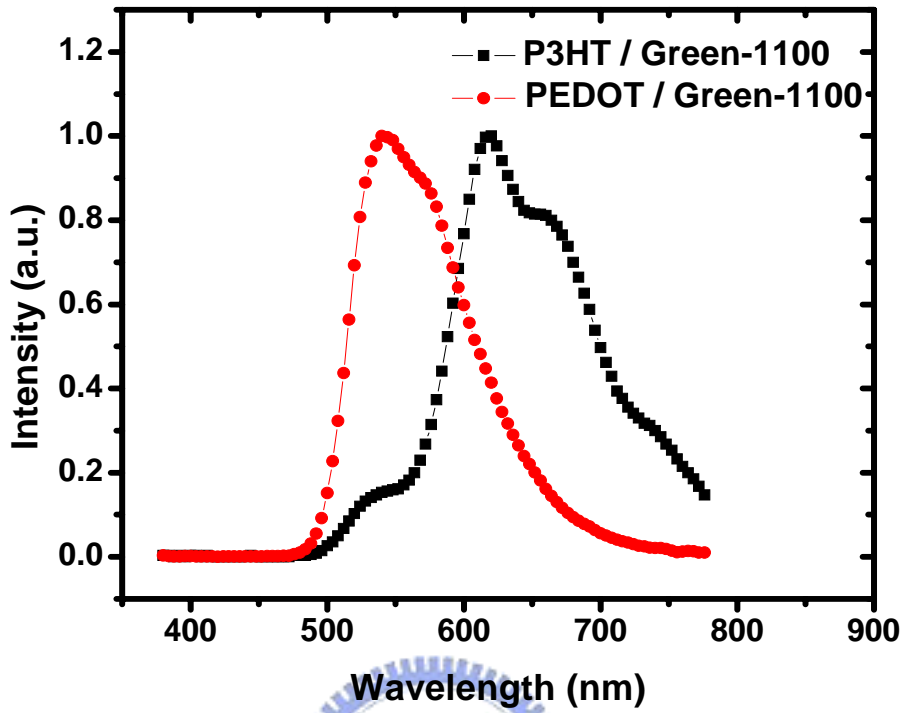


圖 4-8 P3HT 對 Green-1100 光色的影響

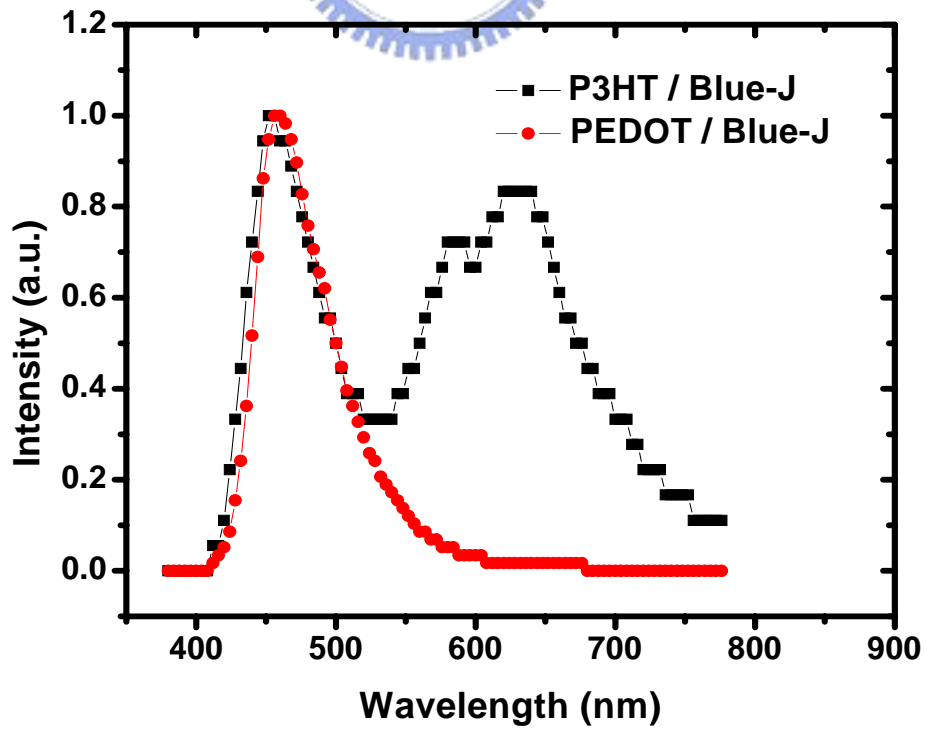


圖 4-9 P3HT 對 Blue-J 光色的影響

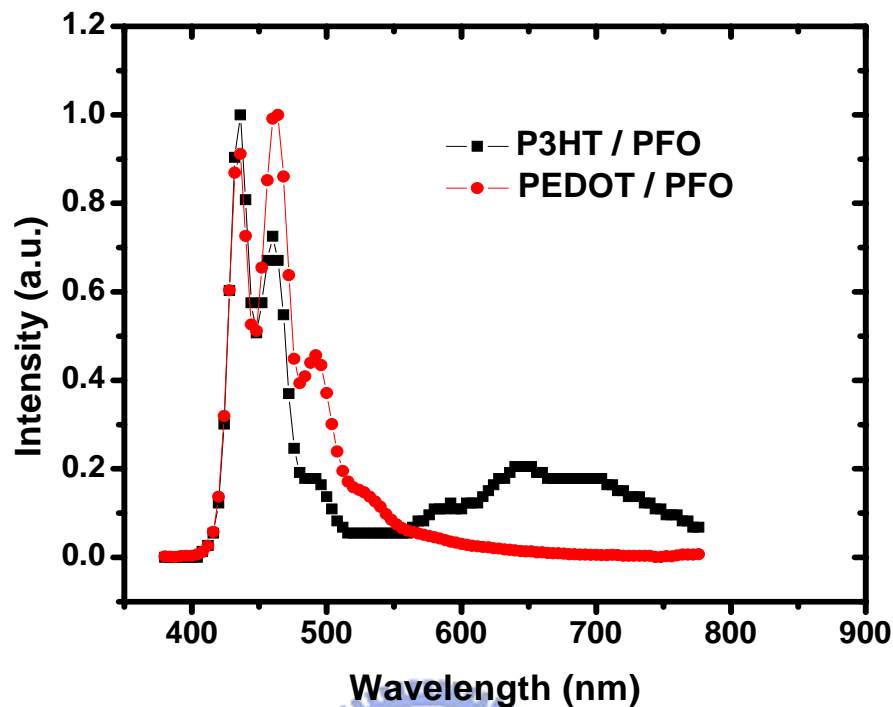


圖 4-10 P3HT 對 PFO 光色的影響

此低能量的峰值搭配不同的發光層有其不同的值，從 580nm→650nm 都有，波長範圍的色光是屬於紅光的部分，且其亮度及效率在 LED 的結構中均有不錯的特性表現。由於高分子在顯示器三原色中，在紅光的表現效益最低，且其色光並不飽和，峰值約在 590nm→600nm 之間，在顯示器的應用中是有其不足的地方，目前在文獻上有一些飽和紅光的發表，(1)利用一些複合物的摻雜，將電子和電洞侷限在有機高分子與金屬複合物之間，藉以提升發光層的效率 [11] [12]，但在溶液製程的方式中，不容易使這些摻雜有均勻的分佈，會影響其生命期；(2)用合成的方式產生紅光的 copolymer，利用此 copolymer 的摻雜，讓高能隙的材料將電子電洞侷限於空間中，此種利用摻雜的方式在低亮度時(約 100cd/m²)有蠻高的效益，且在 CIE 上是蠻飽和的紅光 [13]，但利用此種方式產生高效率及高亮度的紅光並無發現。

4-2 高效益紅光

由上方的光譜圖及表三所示，P3HT/Green-1100 是有其潛力成為高效率及高亮度的飽和紅光的，但由光譜圖看來有一個強度不高的綠光小峰，使的在光色方面飽和度並不高，在亮度約 100cd/m^2 時 $\text{CIE} = (0.59, 0.40)$ ，製作條件參閱表一。

爲了讓此紅光在色光方面更具飽和度，我們藉著低能量材料摻雜的方式，以 Green-1100 爲主發光體，摻雜一些橘→紅光的材料爲客發光體，藉著能量轉移的方法將主發光體塊材本身的綠色小峰給衰減掉，其相關機制請參照 2-3 章節，我們所使用的客發光體爲橘光材料的 MEH-PPV，峰值 590nm 以及紅光材料 PF 系列的 Red-B，峰值 650nm 。圖 4-11→4-14 爲能量轉換之後的光譜圖及特性曲線，其中元件(A)結構爲 P3HT/Green-1100、元件(B)爲 P3HT/Green1100:Red-B 摻雜約 9%、元件(C)爲 P3HT/Green1100:MEH-PPV 摻雜 12%、元件(D)爲 PEDOT/Green1100:P3HT 摻雜 6%。

由元件(D)可明顯知道若電子電洞在空間中並不是侷限於界面之中而是散佈於整個塊材，會使的電子電洞並不是很有效率的復合在一起，在光色上亦會形成界面發光的光色，但是效益及亮度均不及有明顯界面的結構。元件(B)及(C)中，摻雜低能量的材料後藉著能量轉換的方式以順利將綠光小峰消滅，在光譜圖中其主要峰值介於 $612\text{nm} \rightarrow 648\text{nm}$ 之間，光色方面由於綠光小峰的消滅，CIE 在座標軸中也蠻接近飽和的區域，飽和的定義請參照章節 2-4；由特性曲線來看可知摻雜低能量的材料之後其亮度及效益均較沒摻雜時低，一方面由於摻雜後其整體光色有紅移的現象使的光譜儀對其視感度不像綠光那麼敏感，因此在感測亮度時有減少的現象，所以效益也隨之下降，另一方面則是這種低能量的摻雜在能階上會使的電子電洞在空間中不再侷限於界面之中，能階如圖 4-10，因而使的這種界面發光的效益減低，但就飽和紅光來說其效益及亮度已經很高了。將光色及電性效益整理成表四，可看出元件(B)飽和度最高。

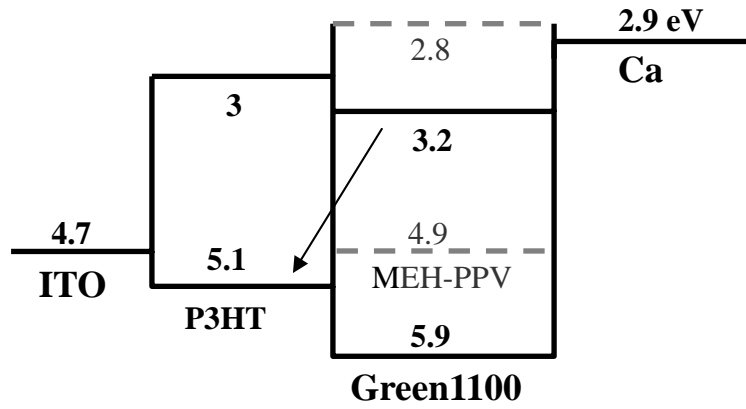


圖 4-10 P3HT 與發光層的能階關係圖

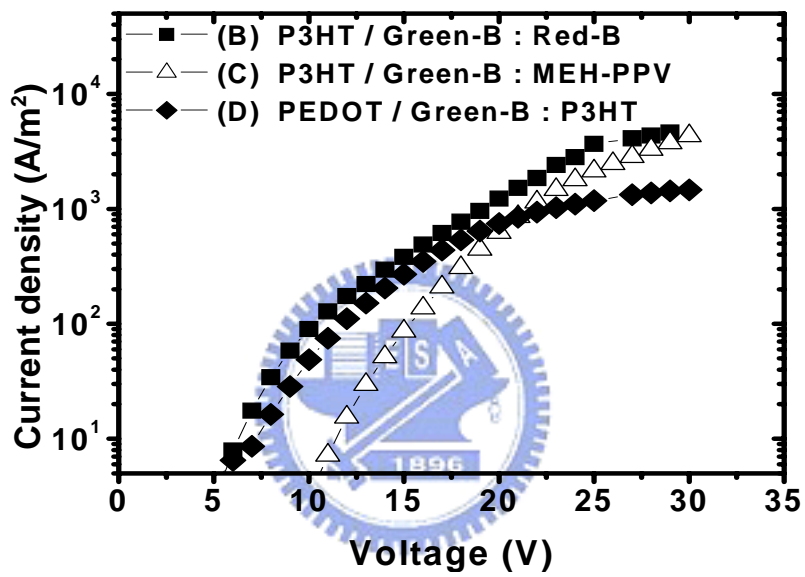


圖 4-11 元件特性圖

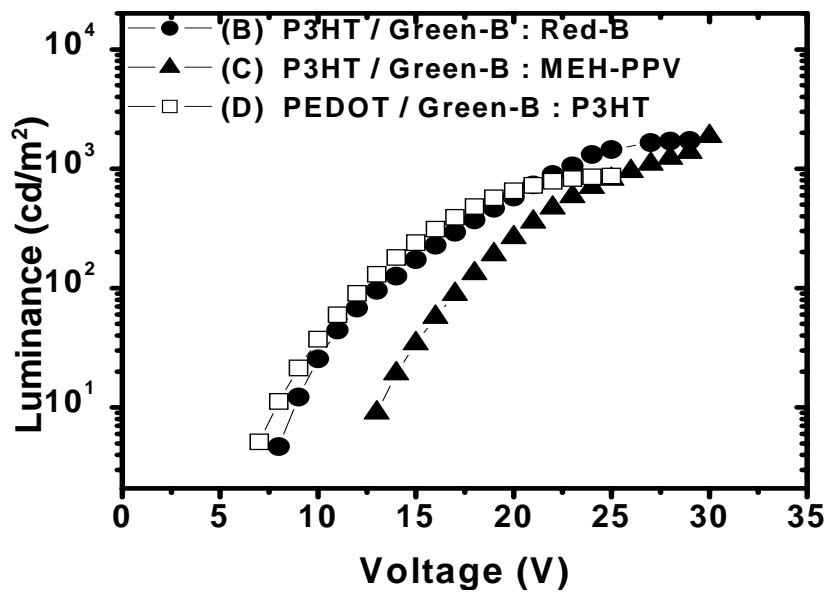


圖 4-12 亮度與電壓關係圖

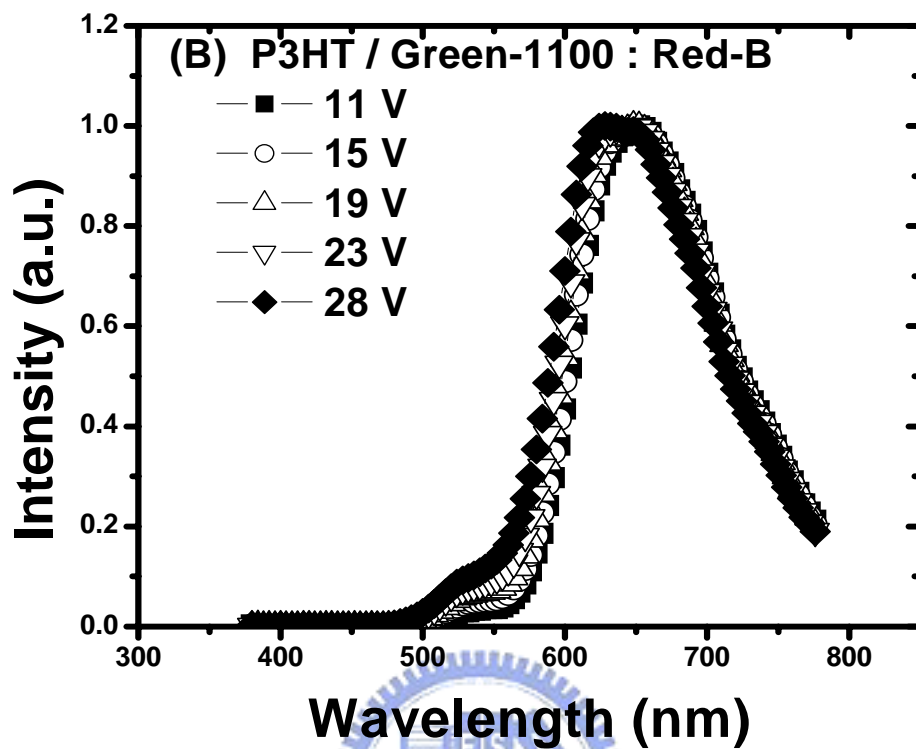


圖 4-13 摻低能量材料 Red-B 後的電致發光光譜

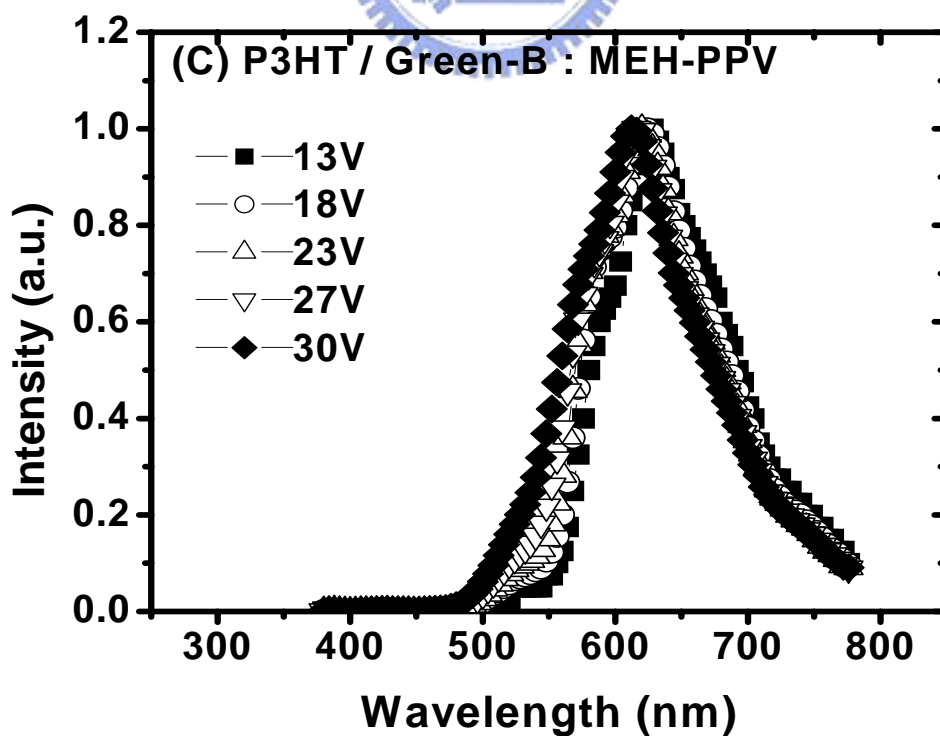


圖 4-14 摻低能量材料 MEH-PPV 後的電致發光光譜

表四

Device	Yield (cd/A)	Luminance (cd/m ²)	λ_{max} (nm)	CIE at 100 cd/m ²
A	1.3	3500	612	(0.59, 0.40)
B	0.61	1720	628	(0.64, 0.35)
C	0.43	1871	612	(0.60, 0.40)
D	0.90	869	612	(0.59, 0.40)

4-3 全彩發光二極體

由於這種接面發光會產生一飽和的紅光，應用於顯示器上並不會有色光不純的缺點，反而可以很輕易的利用 P3HT 與發光層的接面發光與塊材本身的光色產生二原色的光譜圖，利用摻雜或作成多層結構即可產生另一原色色光，如此一來在全彩顯示器的應用上可說是好處非常多：(一)以 P3HT 作為電洞傳輸層，在整合時可以簡易製程。(二)利用此種結構的接面發光可以輕易的產生飽和紅光而不須再去合成或摻雜飽和紅光材料，對整個全彩的應用性上也是一大好處。

製作方式是以多層結構的方式製成，在 P3HT/Green-B 再加上藍光的材料分別是 PFO 及 Blue-J，發現在不同結構下(1) P3HT / Green-B / PFO (or Blue-J) (2) P3HT / Green-B blending PFO (or Blue-J) 元件會有不同的特性，在層狀的結構下比起在摻雜的結構下會有較好的效益，這些摻雜的藍光材料會影響 P3HT / Green-B 的接面態使的電子電洞空間侷限的效應減低所以在效益上會有減低的現象如圖 4-15，所以主要以層狀的結構來製作元件。

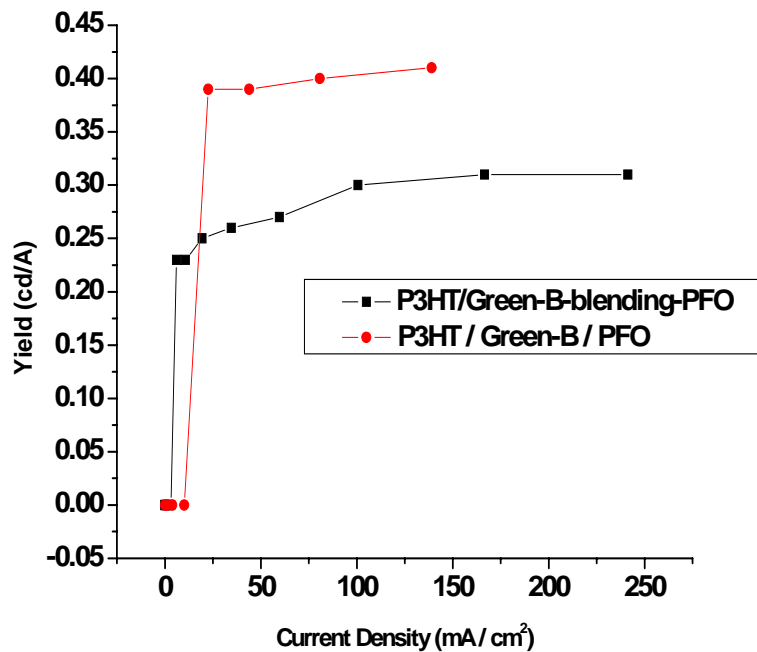


圖 4-15 比較單層與雙層的亮度效益

製作全彩發光二極體的主要目的是為了整合 2T1C 主動式的電路元件[14]，展示所謂的小型主動式全彩發光二極體，所以必須去評估此種結構的二極體必須具備的基本特性比如光色、高亮度、高效益、低驅動電壓等等，都在在影響著整合後的應用性及發展性。

光色方面必須產生三原色且個別的亮度不能太低，在此利用塊材的厚度來控制各原色發光的強度，而且此種結構對膜厚非常敏感，所以在厚度的決定上必須要準確。另外也要防止互溶的情形，一旦互溶太嚴重會影響此元件的效益而且對光色上也會有明顯的改變，利用 n-hexane 當作發光層之間的緩衝層，甩上發光層後其溶劑與 n-hexane 一同揮發而順利將發光層成膜上去，如此一來可大大的解決互溶嚴重的問題，對此元件的特性來說可說是一大改進。

亮度方面由於這種全彩式的發光二極體必須加一個彩色濾光器在亮度方面會有某種程度的衰減約超過 3/4，再加上此種 2T1C 所提供的電流並不是很大，所以在此種主動式操作的範圍下亮度必須符合一般標準顯示器的規格約 150cd/m²，所以全彩亮度至少要 600 cd/m²以上。

亮度效益方面由於電晶體是以場效來調變電流大小進而以電流來驅動的元件，所以效益是個蠻重要的指標，單位為 cd/A 定義為亮度與進入此元件電流密度的比值。

圖 4-16→圖 4-19 為此元件的光色及亮度效益，就光色來看已具有紅綠藍三原色且個別的色光均是蠻飽和的光色，在一般全彩的應用上是蠻具意義性的，但就亮度及效益來說若考慮 2T1C 在發光二極體像素面積 $200\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 時所能提供的電流密度為 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ ，所驅動出來的亮度並不高約 $150\text{cd}/\text{m}^2$ 到 $200\text{cd}/\text{m}^2$ ，在顯示器的應用上可能有點吃力。

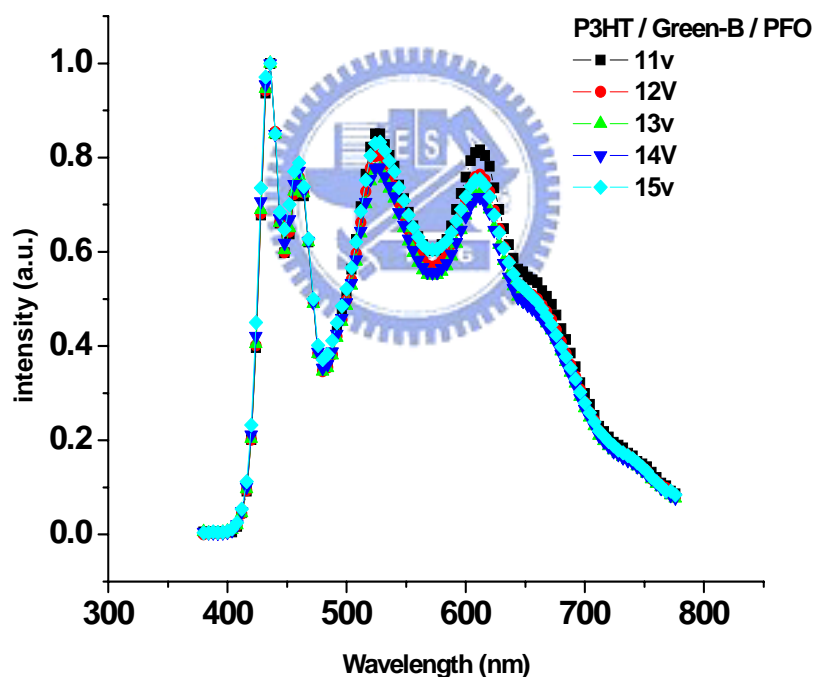


圖 4-16 PFO 為藍光材料的電致發光光譜

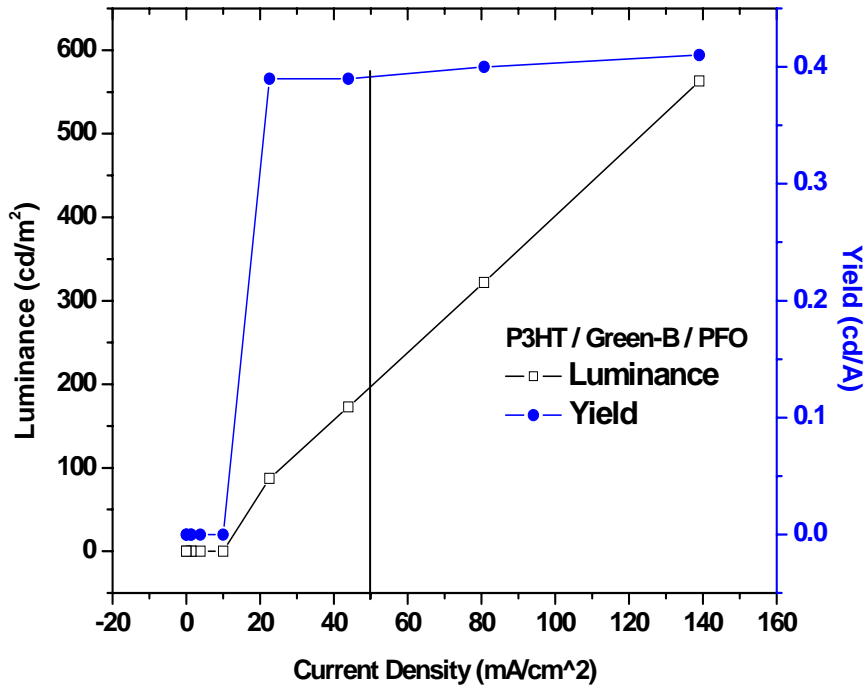


圖 4-17 PFO 為藍光材料的亮度效益

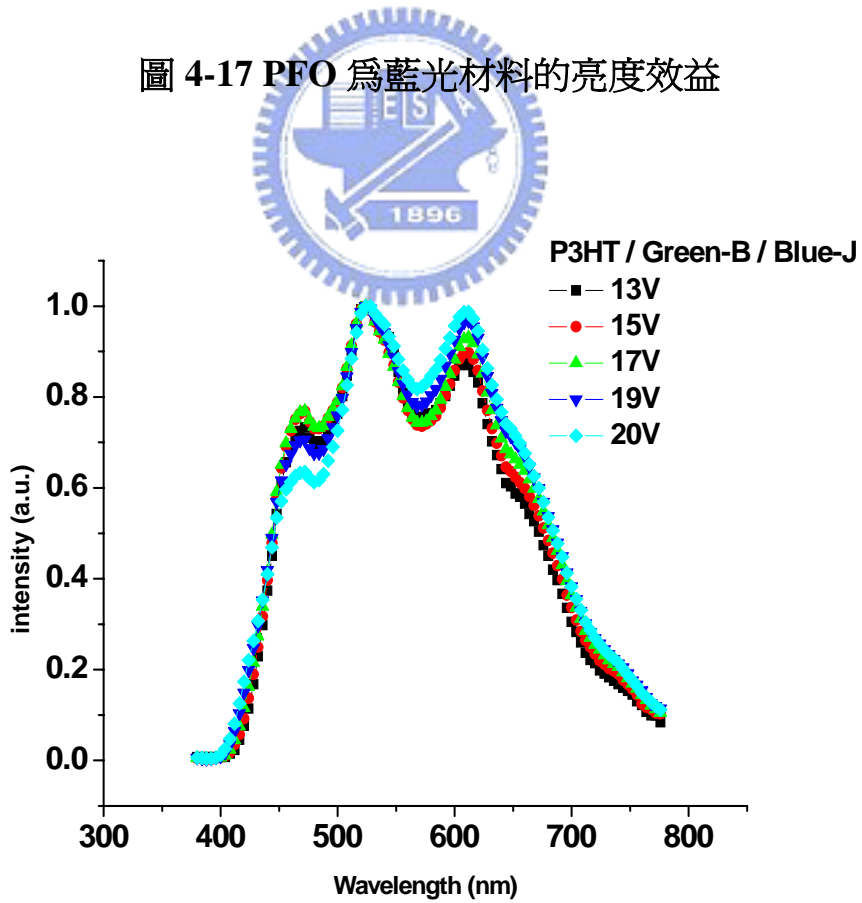


圖 4-18 Blue-J 為藍光材料的電致發光

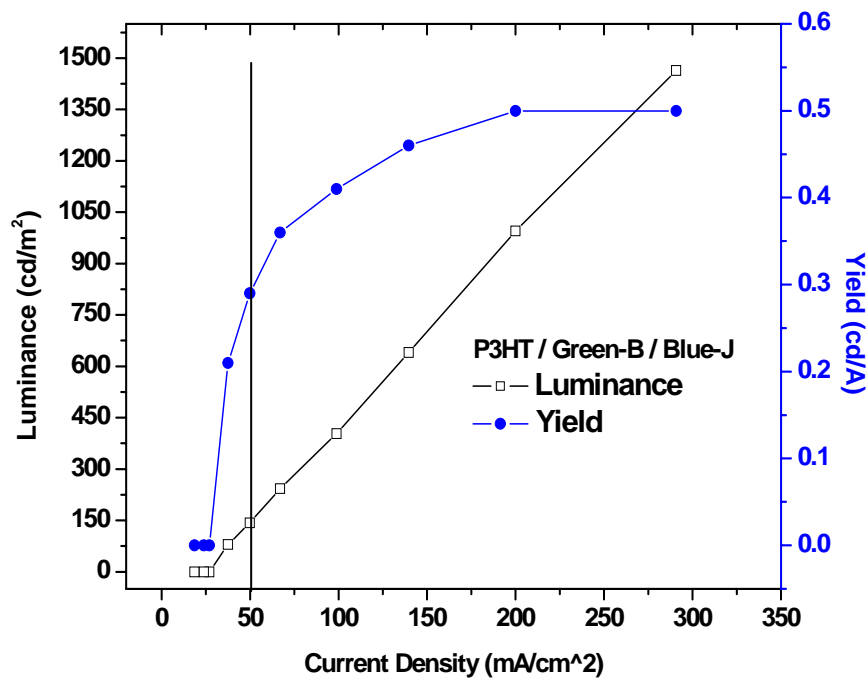


圖 4-19 Blue-J 為藍光材料的亮度效益

爲了得到較高較有應用性的主動式全彩發光二極體，在陰極金屬 Ca/Al 與發光層之間加入薄的絕緣層以增加電子的注入，這種加入絕緣層方法已經是蠻普遍的，在文獻上也看到蠻多加入這層之後對效益及亮度大幅提升的報導 [15][16]，所以對我們的元件來說可說是一大好處。在此我們選擇的絕緣層爲 LiF，以蒸鍍的方式成膜厚度約 3nm，元件的表現在色光方面亦有明顯的三原色而且亮度效益亦有倍數的增加，亮度及效益在一樣的電流密度下約增加了 2-3 倍，因此在整合主動式的電路元件之後是有它的應用性及發展性，圖 4-20→圖 4-23 是鍍絕緣層 LiF 後對效益及亮度改變的情形，可由圖 4-16→圖 4-19 明顯比較出特性曲線的差異，在 2T1C 的操作範圍內有 LiF 會有較大的亮度及效益，其應用性也有較大的優勢。

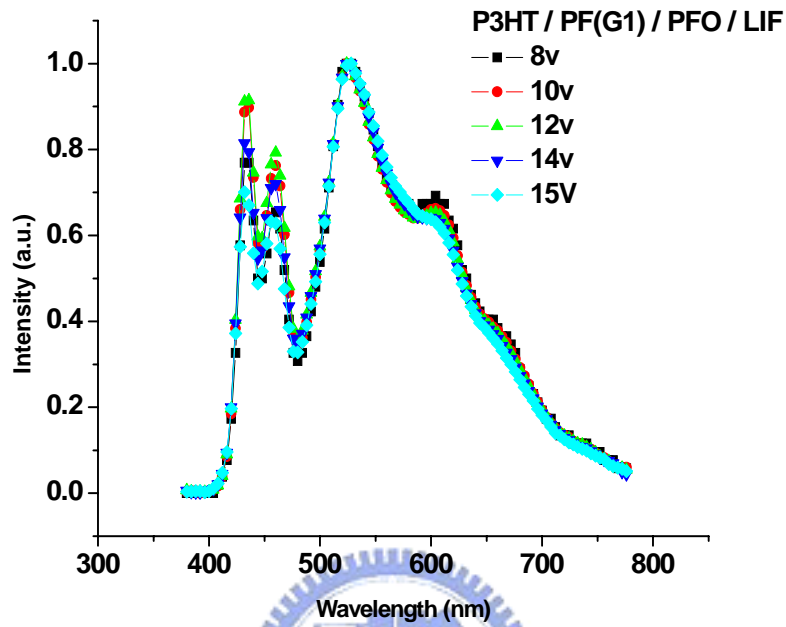


圖 4-20 PFO 為藍光材料的電致發光

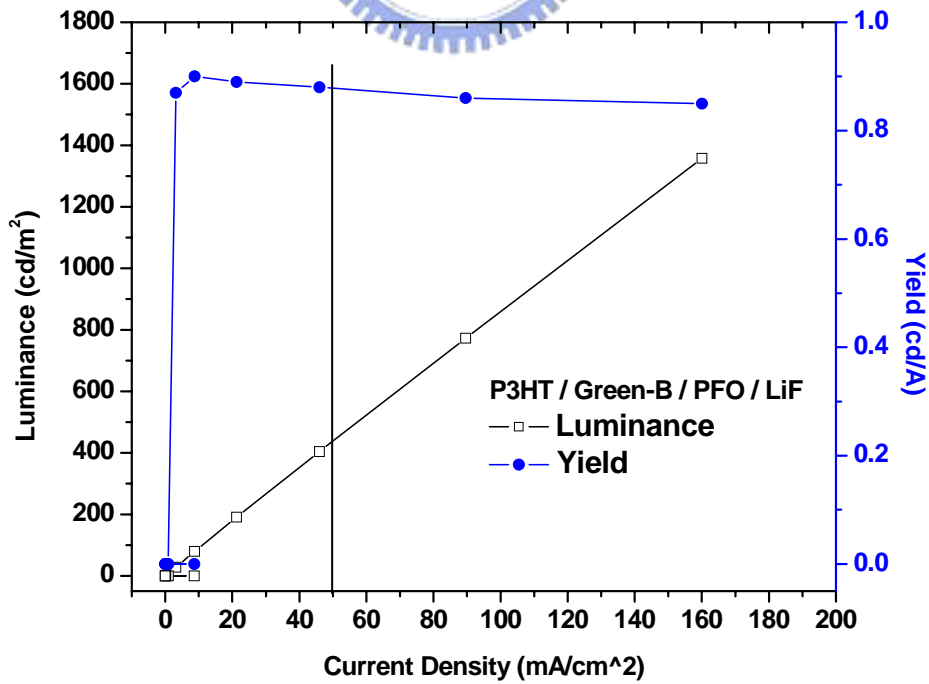


圖 4-21 LiF 對以 PFO 為藍光材料元件

效益的影響

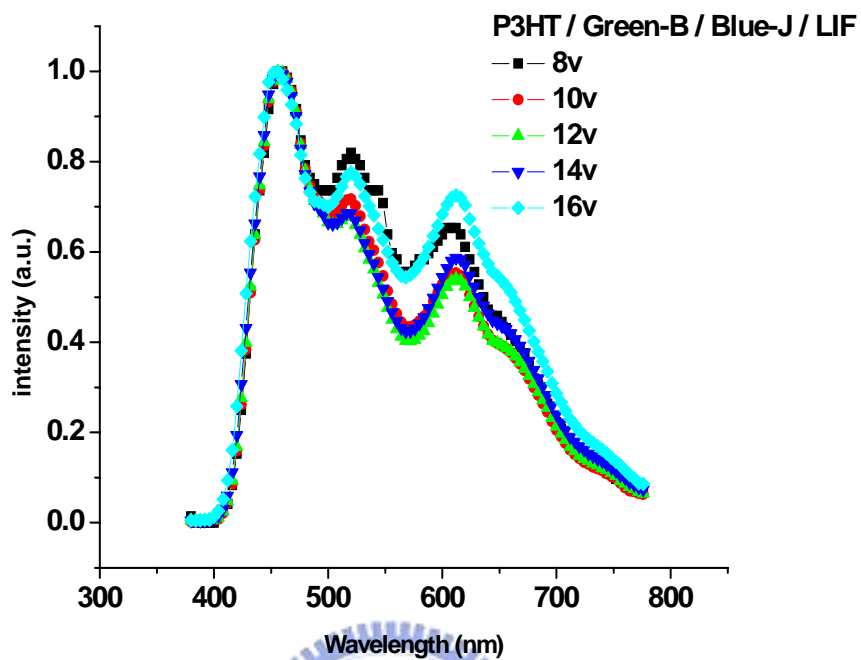


圖 4-22 Blue-J 為藍光材料的電致發光

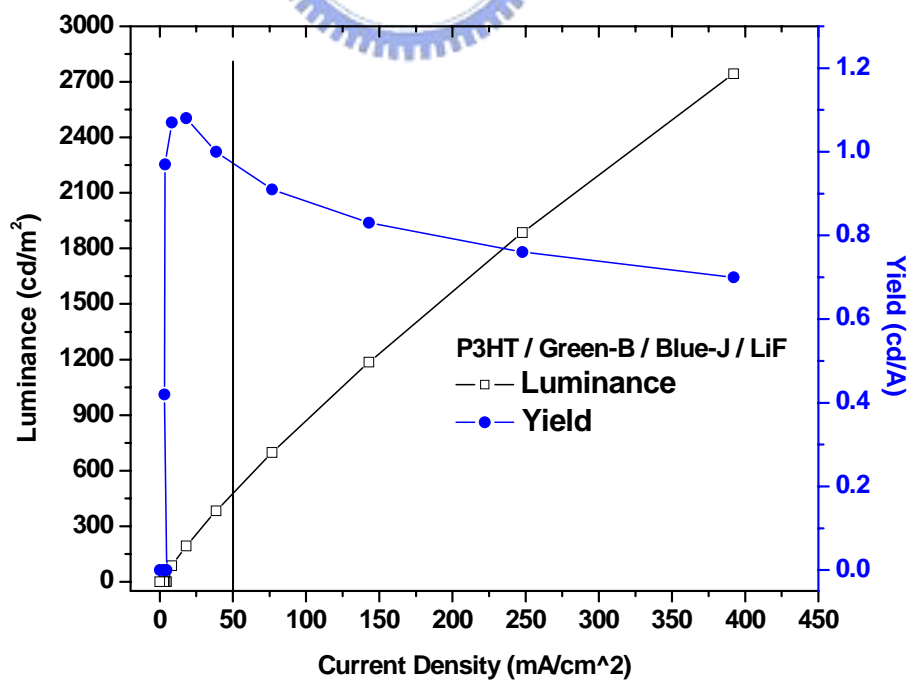


圖 4-23 LiF 對以 Blue-J 為藍光材料元

件效益的影響

第五章 結語

以 P3HT 來作為光電整合的材料，在分子中可所是最具潛力的一種，除了在電性方面有蠻高的電子遷移率外，在光色方面也可由 4-2、4-3 章節中看出利用摻雜或層狀或不同的加熱條件可得到不論是單色或全彩的色光，在應用性方面也有其不可抹滅的價值，而這些價值有一部分是來自於材料本身的因素；一部分是來自元件結構本身的因素，利用元件結構與材料上的搭配將元件的效益有效的表現出來以符合需求，這是可行的。至於摻雜方面，如同 2-3 章節所述是有其最佳摻雜濃度，若摻的太少可能達不到我們所需求的光色；若摻的太多可能會對元件整體的特性有一定程度的影響。

未來則是朝向展示一小型主動式全彩顯示器的方向著手，利用 2T1C 的電路架構來驅動高亮度的全彩發光二極體，目前在 2T 方面已有不錯的特性表現若電容加上後能有穩態的充放電特性且沒有漏電的情形，那麼對整合來說可說是更推進一步，對市場上也更有其應用性。

除了這種利用彩色濾光器產生各種色光外，也可以利用高能量激發螢光的方式產生三色光，所以亦可在 P3HT 上將藍光的亮度及效益提高，在應用性方面也有其不可小看的發展性。

- [1]. J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347 (1990) 539.
- [2]. Scott JC, Carter SA, Karg S, Angelopoulos M , "Polymeric anodes for organic light-emitting diodes" *Synth. Met.* , 85 (1-3): 1197-1200 (1997).
- [3]. Tzeng KL, Meng HF, Tzeng MF, Chen YS, Liu CH, Horng SF, Yang YZ, Chang SM, Hsu CS, Chi CC , "One-polymer active pixel" *Appl. Phys Lett.*, 84 (2004) 619.
- [4] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm , " Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices " *Appl. Phys Lett.*, 72 (1998) 519
- [5] H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, "Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, pp. 1258–1263, 1999.
- [6]. Li ZL, Yang SC, Meng HF, Chen YS, Yang YZ, Liu CH, Horng SF, Hsu CS, Chen LC, Hu JP, Lee RH , " Patterning-free integration of polymer light-emitting diode and polymer transistor" *Appl. Phys Lett.*, 84 (2004) 3558.
- [7]. Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R.H. , " Integrated, high-mobility polymer field-effect transistors driving polymer light-emitting diodes " *Synth. Met.* ,102 (1999) 857.
- [8] Palilis LC, Lidzey DG, Redecker M, et al. , " Bright and efficient blue and green light-emitting diodes based on conjugated polymer blends " *Synth. Met.* , 111–112 2000 159–163.
- [9] I.D. Parker,"Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* 75 (3) ,1994
- [10] S. Karg, M. Meier, and W.Riess,"Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene:Charge-carrier injection and transport",*J. Appl. Phys.*,82 (4), 1997
- [11] X. Gong, J.C. Ostrowski, G.C. Bazan, D. Moses, A. Heeger, M. S. Liu, and A. K.Y. Jen,*Adv. Mater.* 15, 45 (2003)
- [12] X. Chen, J.L. Liao, Y. Liang, M.O. Ahmed, H.E. Tseng, and S.A. Chen, J.

- Am. Chem. Soc. 125, 636 (2003)**
- [13] **Y.H. Niu, Q. Hou, and Y. Cao, Appl. Phys. Lett. 82, 2163 (2003)**
- [14] **Masatoshi KITAMURA¹, Tadahiro IMADA¹ and Yasuhiko ARAKAWA , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 2483 – 2487**
- [15] **L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason , Appl. Phys. Lett. 70 (2), 13 January 1997.**
- [16] **Young-Eun Kim, Heuk Park, and Jang-Joo Kim , Appl. Phys. Lett. 69 (5), 29 July 1996.**

