

Ch 1. 序論

1-1 高分子發光二極體(PLED)元件的演進

PLED 的運用範圍廣泛，在顯示器或是照明設備都非常有市場潛力。如：行動電話、遊戲機、音響面板、數位照相機、個人數位助理機 (PDA)、汽車導航系統、電子書、資訊家電、筆記型電腦、監視器、電視…等。

PLED 除了有以下的特點：(1) 自發光，不需要背光模組；(2)低電壓驅動(< 10 Volts)且省電；(3)高能量效率(16 lm/W)；(4)高亮度 (可達 100,000 cd/m² 以上)；(5)響應時間短(< 2 μs)，高應答速率；(6)高解析顯示、高對比；(7)廣視角，接近 180°；(8)重量輕、厚度薄；(9)構造簡單，製程成本低外；另具(10)光色調變容易；(11)可應用於撓曲性面板等多項特點，因此被譽為下一世代的平面顯示技術。

嚴格來說，對於高分子發光二極體之研究在英國康橋大學研究群興起之數年前即有，但因為使用的材料並非共軛性高分子材料，所以其結果也未引起大眾的注意。直至 1990 年英國康橋大學 Friend 等人發表 PPV 高分子發光二極體在著名的 Nature 期刊上 [1]，因而引發了後續的研究熱潮。以下我們將高分子發光二極體之技術演進整理如下：

(1) PLED 的崛起 — 單層結構元件

1990 年英國康橋大學研究群首先以共軛結構之 PPV 高分子材料為發光層，製作成二極體元件，其結構為 ITO / PPV / Ca [1]，光色為黃綠色，由於初期的單層結構元件在材料結構與純度、元件結構設計與介面分析上尚未有完善的考量，因此元件的發光效率相當低，僅 0.05%。

(2) 雙層結構元件 — 電子傳輸層(electron transport layer, ETL)的應用

康橋研究群於 1992 年鑑於單層結構 ITO / PPV / Ca 之二極體的效率不高，故加入一層 butyl-PBD 分散於 PMMA 的高分子層作為電子傳輸層，元件

電子能帶結構 ITO / PPV / PBD-PMMA / Ca [2]，以提升電子的傳導量及限制電洞通過高分子層，此外累積於 PPV/PBD-PMMA 介面之電洞將誘導電子的傳遞，使其量子效率由 0.05% 大幅地提升至 0.8%。

1993 年，劍橋大學以含 -CN 取代基的 PPV 衍生物為發光層，製作出發紅光的二極體，元件結構為 ITO / PPV / CN-PPV / Ca [3]，量子效率高達 4%，元件於操作電壓為 3V，電流密度為 1 mA/cm² 的條件下操作時間可達約 3000 小時，唯此材料在元件操作時會產生 cross-linking，且無法配合其他 solvent-base 之發光高分子材料之使用，故後續並無重大的應用發展。

(3) 雙層結構元件 — 電洞傳輸層 (hole transport layer, HTL) 的應用

Heeger 研究群於 1995 年發展出元件結構為 ITO / Polyaniline-CSA-PES / MEH-PPV / Li : Al (alloy) [4]，以 ITO / doped polyaniline 為複合電極以增進電洞的發射，其起始電壓僅 1.7V，在 3V 時有超過 400 cd / m² 的亮度，外部量子效率為 2.23%。後續的研究成果顯示，於 ITO 與發光層之間加入一層摻雜過的導電性高分子，對於元件的穩定性與使用壽命有很大的助益。

此成果 Uniax 已經申請美國專利，而 ITO / doped conductive polymer / light-emitting polymer / cathode 此種結構目前已逐漸成為 PLED 元件之主流架構，其中 Bayer 公司針對 doped conductive polymer 另外發展出 polythiophene 衍生物的 PEDOT-PSSA 系統，取代原先的 polyaniline 系統，並已經進一步商品化。

(4) 多層 (multi-layer) 結構元件

Parker 等人於 1994 年製作出 ITO / PVK / PQ / PBD:PMMA / Ca [5] 三層結構的藍光元件，由於此元件之電子能帶為量子井 (quantum well) 形式的結構，載子易於在中間低能隙的 PQ 層中結合而發光，具有超過 4% 的高量子效率。由於多層結構之元件製程較困難，且元件再現性較差，目前並無實際上的應用。

本實驗室於 2004 年製作出 ITO / PEDOT / BEHF / DP10-PPV / MEH-PPV / Ca [6] 之多層元件，利用共軛高分子半導體電子遷移率比電洞低的特性，隨著電壓的增加，發光二極體中激子形成位置會逐漸遠離電子注入端，朝電洞注入端前進，跨過各層交界之後，將會依序發出紅、綠、藍不同光色。

(5) 摻合體(blend)結構元件

Heeger 研究群於 1995 年將 P3HT 與 PVK (1 : 50) 摻合體作為發光層，元件量子效率為 0.2%，較未摻雜之中性 P3HT 的元件提高 100 倍 [7]。然而，早期由於摻合體元件於材料的選擇不適當，其元件效能與一般雙層結構元件相較，並無特別突出之處。

近年來，摻合體結構之元件重新獲得重視，最近 CDT 應用 blend 技術發展出高亮度的 PLED 黃綠光元件，將傳遞電子、發黃光之高分子量的 F8BT 與傳遞電洞、藍光能隙之低分子量的 TFB 摻合作為發光層，元件於 5.5V 的亮度可高達 100,000 cd/m²。此外 UCLA 楊陽教授亦發現將 MEH-PPV (4%) 與 PF 摻合，對元件的發光效率與使用壽命皆有大幅地改進。

1-2 有機電激發光(EL)材料的現況與課題

用在有機 EL 顯示器的有機材料，有許多基本的性能要求。在「操作性」方面，首先要求好的成膜性，以降低缺陷形成的機率。其次要有好的耐熱性，確保在量產過程中，材料在長時間的高溫操作下不致變質。另外，高的玻璃轉移溫度也是必要的，以提升產品的可靠度。

「光電特性」方面的要求是材料要具備適當的離子游離能以及適當的電子親和力，以降低電荷傳輸的能障。分子受激發的效率高、放光效率好，電力的損耗就會減小。電化學安定也是必要的，可以提升材料本身的操作壽命。好的電荷移

動速度，則可以減小畫素的反應時間。此外色純度提高，可以讓人有更好的視覺感受。目前應用在有機 EL 顯示器上的各層材料都尚未完美。

「全彩顯示」技術，旋轉塗布(spin-coating)是一般 PLED 之高分子溶液成膜時所需的步驟，此薄膜製作程式雖然快速、簡易，但亦存在其先天上的製程限制，其中最大的限制便是無法達到全彩顯示所需的 RGB 位元素化要求。目前已驗證可行能實際製作出全彩的小分子電激發光(OEL)顯示器的全彩技術，有白光加彩色濾光片的技術、藍光加 color conversion medium(CCM)技術、以及 RGB 三原色 side-by-side 技術。

雖然對 PLED 元件而言，白光加彩色濾光片的技術與藍光加 CCM 技術是最容易達到製作全彩顯示器的方法，然而這兩種方法皆存在著較高的製作成本與電量消耗的缺點，特別不利於應用在低耗電要求的掌上型電子產品之顯示面板，如 mobile phone、PDA、DSC、Notebook 等。因此最終大家仍希望能發展出 PLED 的新制程技術，以解決高分子 RGB 溶液定位問題。



1-3 白光高分子發光二極體

白光光源的應用很廣，除了可作為照明外，亦可用於液晶螢幕的背光源；另一方面，大面積的白光高分子發光二極體，加上彩色濾光片的技術則可運用於全彩顯示器。雖然目前可做出各種顏色之高分子發光二極體，但發白光的元件並不多見。

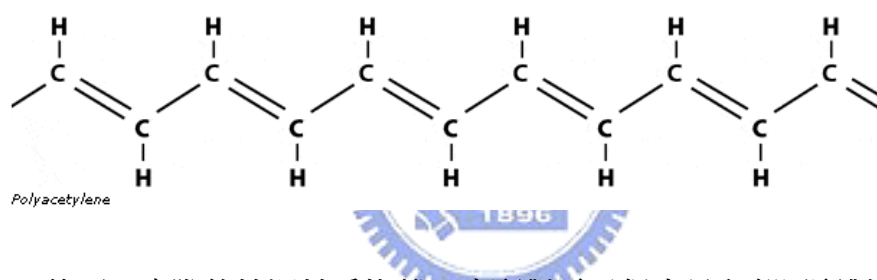
文獻上有幾種製作白光有機發光二極體的方法，包括聚合物的摻合體 (polymer blend) [8, 9, 10]、界面間的雙聚體(exciplex)發光 [11, 12]、螢光物或染劑的摻雜 [13]，但其亮度皆未達到 1000 cd/m^2 ；唯一的例外是PVK摻雜染料，其亮度可達 4100 cd/m^2 ，但此元件之操作電壓過高，在電壓10V時其亮度僅 20 cd/m^2 [14]。

Ch 2. 實驗理論

2.1 共軛高分子的特性

2-1.1 何謂共軛高分子

所有的共軛高分子都屬於所謂的“導電高分子”。共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔，它是由長鏈的碳分子以 sp^2 鍵鏈結而成（見下圖）。由於 sp^2 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵。我們可以想像，相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動。



然而，實際的情況較為複雜，未配對電子很容易和鄰居配對而形成“單鍵-雙鍵”交替出現的結構。這種轉變稱為配對化(dimerization)，物理上稱為 Peirels 不穩定性。為了使共軛高分子導電，必須要做摻雜。這和半導體經過摻雜後可以經由荷電載子提高導電度類似。

發現導電高分子的故事蠻具戲劇性的。在一九七〇年代初，日本化學家白川英樹找到一個合成聚乙炔的新方法。在一次實驗的疏忽中，由於多加了一千倍的催化劑，因此形成一個漂亮的銀色薄膜，這薄膜是純度很高的聚乙炔。因此研究無機硫氮高分子的化學家克戴阿密德(A.G. McDiarmid)開始對有機導電性高分子發生興趣，經介紹與白川博士見面，目睹如同鋁箔狀的聚乙炔皮膜後，於是邀請白川前往賓州大學，並與在半導體與導電性高分子材料之基礎物性方面有相當成就的物理學家希格(A.Heeger)共同研究。

三人於一九七六年十一月廿三日發現聚乙炔膜可以用溴和碘加以化學摻雜改質。摻雜 1% 的碘，使聚乙炔膜導電度較之未摻雜改質的聚乙炔膜導電度提升十億倍，第一個導電高分子就此誕生！

2-1.2 共軛高分子中的集聚體

有機共軛分子的常會因為相臨的共軛鏈段發生交互作用，而造成發光光色的偏移。此類作用可分為二大類，激態複體(excited dimmer)與集聚體(aggregate)。

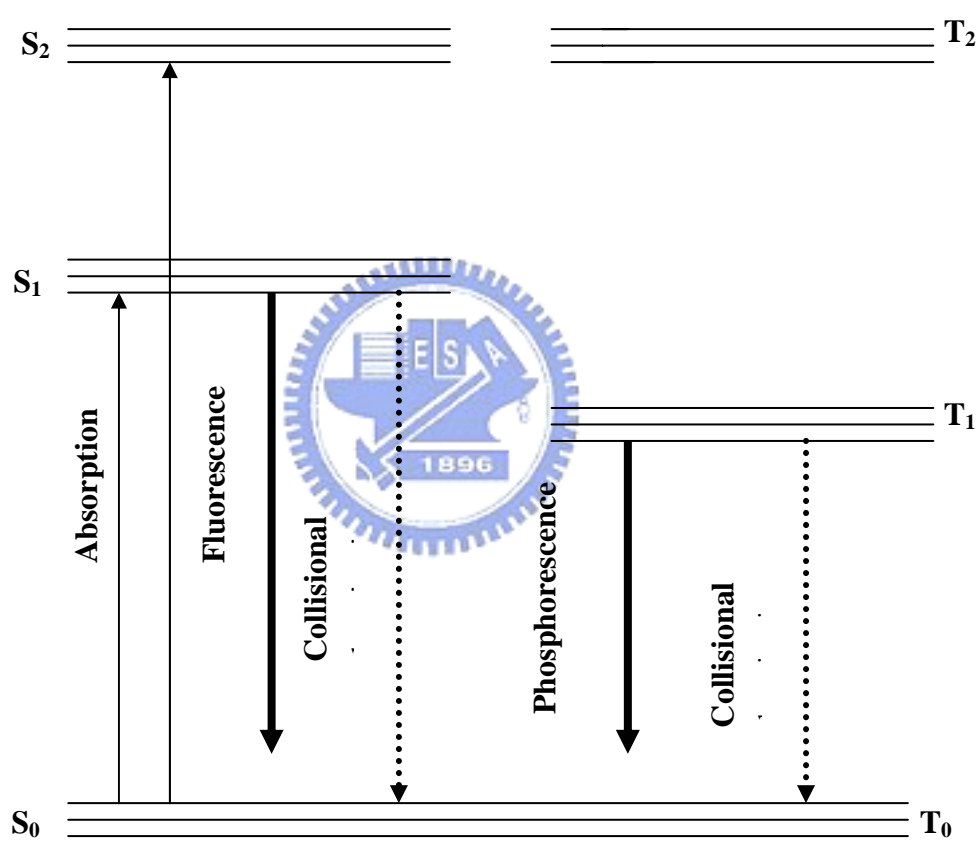
激態複體是一處於基態的發光基團與另一個處於激發態的發光基團間形成的雙聚體，此作用產生一處於激發能的新發光物種，其發光能量通常較低，在長波長處將產生一新的放光，使得光譜變寬。而所謂的集聚體則是多個處於基態的發光基團間有交互作用，而產生基態的新物質，因為發光能量會比原來的發光體低，所以會在光譜上形成一個肩帶(shoulder)結構。

文獻上對於高分子的集聚體研究甚多，Blatchford 研究群發現共軛高分子形成的集聚體會使得高分子的螢光效率降低，且高分子的形態(morphology)與集聚體形成的程度有關，經由掃描式近場光學顯微鏡(near-field scanning optical microscopy, NSOM)，可發現集聚體多分布於大小 200 nm、分子鏈排列較規則的區域中。Swartz 研究群發現集聚體的形程度與所使用的溶劑與溶液濃度密切相關；而回火處理(annealing)也可能導致集聚體的形成。雖然集聚體使得螢光效率降低，但可能由於分子鏈在集聚體中排列較緊密，可阻礙氧氣在分子內的擴散，所以在集聚體多的樣品，氧化速度會比較慢。

2-2 螢光理論

2-2.1 螢光的成因

螢光的成因如下圖所示，當螢光分子吸收到可見光或紫外光時，其位於基態能階的電子將會被激發至激發態，此時位於激發態的分子稱為激子(exciton)，激子隨即以不同的能量方式 (光或熱) 衰退至基態。若以光的方式衰退則會產生一般我們所謂的螢光(fluorescence)或磷光(phosphorescence) [15]。



以量子化學的觀點而言，大多數的穩定的分子都具有偶數電子，即所有的電子均成對且反向自旋於基態，此時我們稱之單一基態 S₀，當分子吸收外界輻射時，位於基態的電子會被激發至較高的能階，形成單一激發態 S₁ 或三重態激發態 T₁。其中前者之激發態電子的自旋方向與仍位於基態電子之自旋方向相反；而後者則相同，且其能量比前者為小。

對一激態分子產生的光衰退的步驟有下列二過程：

- (1) 振動能衰退過程：電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態而處於高能狀態，如果未受其他輻射之擾動，此時分子之間的互相碰撞將使較高的振動能轉變成熟能獲傳給其他分子，最後該激發態的電子會落在最低的振動的激發態振動能階 S_1 。
- (2) 螢光及磷光發射：對具螢光性的分子，其位於 S_1 的電子非常容易以輻射方式返回基態的任一振動能階而放出螢光。如果 S_1 電子位能曲線之振動能階與 T_1 電子位能曲線之較高振動能階重疊，則電子到轉其自旋方向而進入 T_1 能階的機率增加，此過程稱為系統內轉換(intersystem crossing)，此時位於 T_1 的電子將可以輻射方式返回原基態的任一振動能階而放出磷光。由於 S-T (單重態 / 三重態) 或 T-S 的鬆弛程序涉及電子狀態的變化，發生的機率比 S-S 程序較低，所以 T_1 之生命期約為 10^{-4} 秒比螢光 ($10^{-5} \sim 10^{-8}$ 秒) 來的長。



S_1 和 T_1 的激發態分子有時會與未激發分子、或溶劑分子等其他分子相互碰撞而逐漸失去能量，此時能量將以非輻射方式而放出熱，稱為外部轉化程序 (external conversion)，此現象在低溫或高黏度溶劑中可獲得改善。

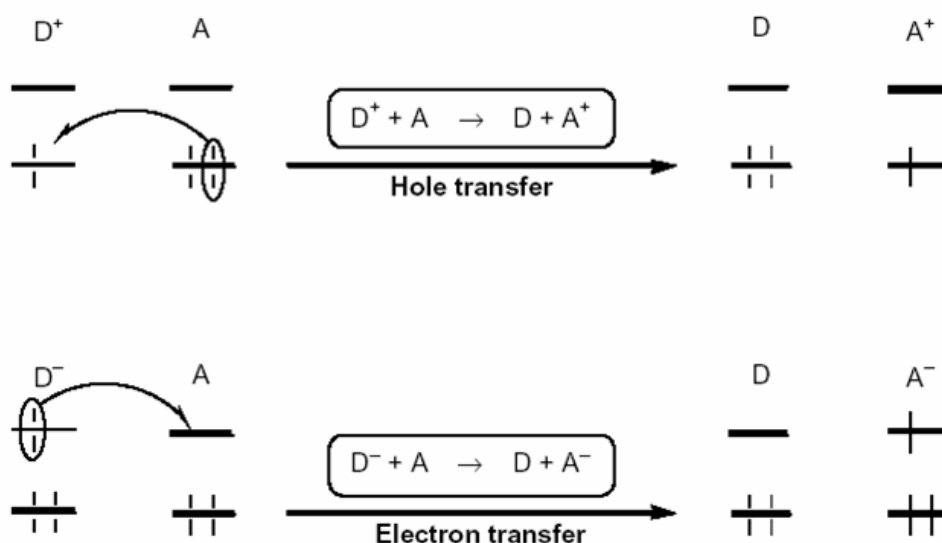
2-2.2 螢光的能量轉移及光激發光(PL)

能量在兩個分子之間的移轉可以分為下列兩大機制：

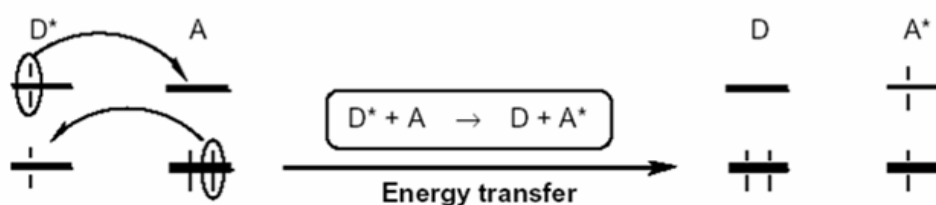
- (1) 輻射型能量轉移：當能量供給分子(Donor)被激發後，以放出光的方式回到基態，所放出的光被能量接受分子(Acceptor)所吸收，而使其激發，稱為放光機制。
- (2)非輻射型能量轉移：此機制是 D^* 直接與 A 作用，完成能量的移轉回到基態，而不以放光的形式轉移能量。

其中非放射能量轉移發生的原因，可再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，使的其電子軌域重疊而完成電子的移轉，因此它的發生距離只有短短的 10Å 左右，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) 庫侖機制(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「庫侖感應」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。

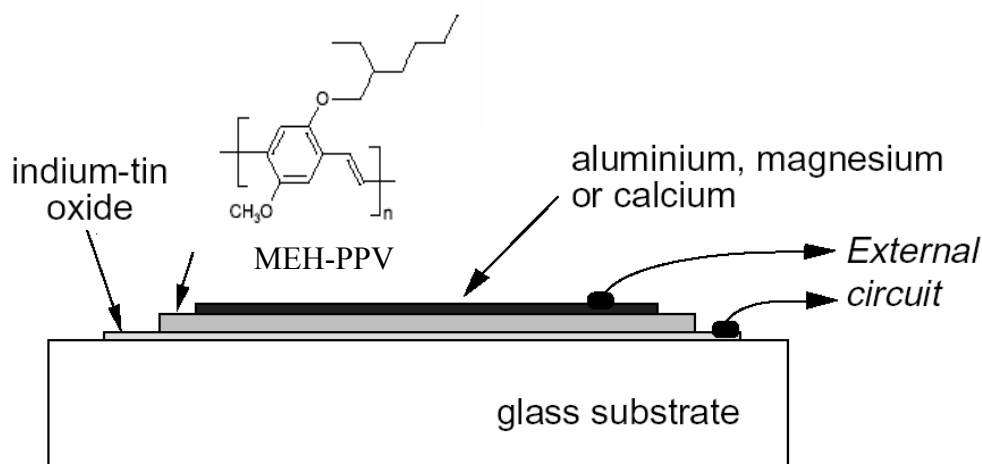
光激發光 (Photoluminescence, PL)

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，電子會從最高佔據分子軌域 (HOMO) 能階，躍遷到最低未佔據分子軌域 (LUMO) 能階，形成單重激發態的激子，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)。

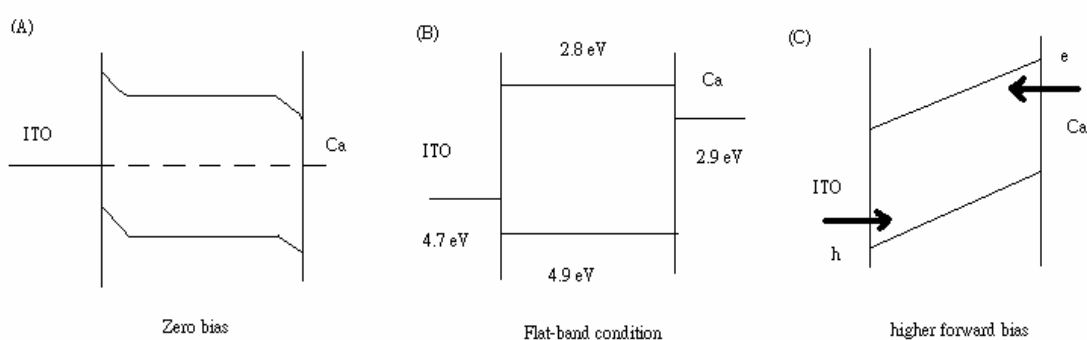
2-3 高分子發光二極體電性理論

2-3.1 發光原理及電激發光 (EL)

共軛高分子最常的應用便是發光二極體，我們先探討典型的三明治結構 (ITO/MEH-PPV/Ca)。一開始共軛高分子被用在發光二極體元件上時，結構就像三明治一樣 (見下圖)，這裡的正電極選擇 ITO 的原因是他本身材料是透明的並且它的功函數接近發光材料 MEH-PPV 的電子游離能 (IP)；而負電極則選擇功函數接近 PPV 的電子親和力能 (EA) 的材料，鈣。



其操作行為可用能帶圖來說明，下圖是元件在不同正偏壓下的能階圖。(A) 為未施偏壓時，高分子和金屬及 ITO 的界面因為二端的電子能量不同，而使能帶在界面處產生彎曲；而在外加的電壓逐漸增加時，在某特定電壓可產生平帶 (flat-band) 的能階圖(B)。若再加大正向偏壓，則能階圖將會更加地傾斜，如圖(C) 所示，此時載子注入高分子層的能障寬度將會隨著電壓的增加而減少。



當外加正偏壓時，在電場的存在下的電洞與電子分別從正、負電極出發，越過其個別的介面能障後在發光層相遇而形成激子，隨後激子以輻射放光的方式由激發狀態退回基態。

值得一提的是，有機發光二極體的發光機制和無機半導體利用 p-n 界面產生光的發光二極體類似，兩者雖然有共通性，不過在本質上仍有很大的差異，其不同點是無機 p-n 二極體再結合地發光過程，可以以直接躍遷或間接躍遷的方式放出光子。而有機材料則是在電場的作用下，電子電洞分別克服介面的能障後由負極與正極注入發光層，形成負極化子 (negative polaron) 與正極化子 (positive polaron)，這兩個極化子繼續受到電場的作用，負極化子往正極移動，正極化子往負極移動，當這兩個極化子在同一條共軛高分子長鏈上相遇，形成不帶電的激子 (exciton)，以光的形式釋放出能量後然後衰退回基態。

依材料的不同，電子和電洞所佔有的能階也不同其相對能階高度差即是決定兩載子結合所放出能量的高低，可以產生具有不同能量之光子，藉此可以控制

PLED 所發出光的波長，也就是光譜或顏色。因此欲決定 PLED 所發出光的顏色，可以從材料的結構來選擇。

電激發光 (Electroluminescence , EL)

當施加直流電壓時，電洞會由正極注入，而電子會由負極注入，因外加的電場所造成的電位差，使得載子在薄膜中移動並產生再結合，而部分從電子電洞再結合所釋放出來的能量，會將發光分子激發成單重激發態分子。當單重激發態分子釋放能量回到基態時，其中一定比例的能量會以光子的方式放出，所放出的光即為有機電激發光。

大多數的高分子二極體元件的 EL 光譜與材料本身的 PL 光譜非常相近，雖然激發的方式不同，但如果再激發態沒有其他的交互作用存在時，這兩種激發模式最後形成的放射物種應該同樣是單一激發態的基子 [16] 經由激子的輻射衰退可以得到相同的光譜。



2-3.2 塊材限制及界面限制

高分子發光二極體在製作條件、操作環境與本身特性的影響，其電性並無法以單一種理論來解釋，目前可用來描述高分子發光二極體的 I-V 電性理論主要有「塊材限制」及「界面限制」二種。

(1)塊材限制 (bulk limited)

當介面能障小於 0.2eV 時，元件的載子注入量不受界面限制，其電流大小受材料本身的導電性影響，此時元件可用空間電荷限制電流(SCLC)理論來解釋其電洞的傳遞特性。

空間電荷限制電流 (space-charge limited current , SCLC) 理論

若是界面處為歐姆界面，或是因為電壓持續增加，而導致界面能障變小，此時載子的注入不受界面所主宰，而是由共軛導電高分子本身傳導載子的能力來決定。這時用來解釋元件特性的模型就是空間電荷限制電流模型，而電流與電壓的關係可由 Mott-Gurney 下式來表示，也就是電流密度正比於電壓的平方。

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{L^3}$$

其中 ε ：介電係數， μ_{eff} ：有效載子遷移率， L ：材料厚度

Riess 研究群發現 ITO/PPV/Metal 元件 [17] 在高外加正偏壓下，元件的電流密度與外加偏壓的 2~4 次方成正比。

當然，在有機發光二極體中，除了空間電荷以外，缺陷電荷也可能是影響電流的主因，主要是來自異質參雜或是非晶體結構(amorphous)的本質缺陷。

(2)界面限制 (contact limited)

當介面能障大於 0.3eV 時，元件的載子注入會受到界面限制，其電流大小受材料本身的導電性影響。而用來解釋此種元件特性的理論在極低、低電場下分別與熱離子發射理論及穿隧效應相關聯。

熱離子發射理論 (Thermionic emission theory)

在極低電場的操作下 (尚未抵達 flat band) 或界面能障很小時，部份載子因為具有熱能，足以跨越界面的能障而進入高分子層，此過程稱為熱離子發射。而熱離子發射機制所造成的電流電壓關係可用下式來表示，由於此過程與載子的能量分布有關，因此受溫度的影響很深。

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - IR_b) / kT] - 1 \}$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT) \quad A^* : \text{Richardson constant}$$

Riess 研究群 [17] 發現元件在某一偏壓範圍下，元件的行為可以利用熱離子理論描述，也就是 $\log J$ (電流密度) 與偏壓 (V) 成正比。元件的操作特性決定於 PPV/Metal 界面，而此界面屬於蕭基界面，因此具有整流的特性。

穿隧效應 (Tunneling effect)

當電壓達導通電壓(turn on voltage)以上時，載子所看到的界面能障寬度減小，使得載子可以直接穿過界面能障進入高分子層。此過程所產生的電流其電流電壓特性可以利用 Fowler-Nordheim 的理論 [18] 來描述。

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right)$$

$$K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh}$$

其中 Φ ：界面能障高度，E：電場強度，K：與能障相關的參數， m^* ：電子或電洞的有效質量(effective mass)



Uniax 公司利用上述的理論探討 MEH-PPV 的元件 [19]，發現此理論可以適當的描述實驗結果，並可得到下列幾點結論：

- PLED 中的正負載子均是以穿隧的方式進入發光層，其所造成的電流大小與其界面能障有絕對相關。
- PLED 的 I-V 曲線是由多數載子所控制；由於發光必須透過電子與電洞的重組(recombination)過程，所以發光的效率取決於少數載子。
- 穿隧理論中所謂的“起始電壓”是元件到達“ flat-band ”時所需的電壓，與高分子能隙和電極的能階有關；所以和厚度沒有直接的關係。
- 元件所謂的“操做電壓”是在某一電流密度下所外加的電壓，其值與厚度有關。
- 在穿隧理論下我們可以計算高分子的能障。但此理論的使用有其限制，當高

分子能階與電極的能障很小時，由於熱離子發射的現象逐漸重要而偏離穿隧理論，而且當能障小於 0.2eV 時即不適用介面限制的理論。

在發光二極體的元件中，載子的注入和電極與發光層的界面能障高度有關，也就是正極或負極金屬之功函數分別和導電高分子的價電帶和導電帶值的差。界面能障比較低的一邊，載子注入比較容易，注入的載子比較多，故稱為多數載子；而界面能障比較高的地方，注入的載子相對會比較少，稱為少數載子。



Ch 3. 實驗方法


3-1 元件結構

典型的元件結構為：陽極 / 電洞傳輸層 / 發光層 / 陰極。以下就各層有機材料作簡單的整理：

(1) 陽極材料

考慮元件的結構，為了使發光二極體所發的光能夠由陽極穿透出來，所以基材的選擇必須考慮到電極的透光性。ITO 玻璃是一個好的選擇，因為其在可見光區的範圍幾乎沒有吸收，而且導電度也很高。

(2) 電洞傳輸層材料



這是緊接在 ITO 層後的第一個有機層，我們所適用的材料是 PEDOT，其功能有下列幾點。一，因為其 IP 值接近 ITO，能減低電洞注入的能障，有很好的電洞傳輸效率。二，利用旋轉塗布的方式可增加 ITO 的平整度，使元件中電場的分佈較為均勻，減少陽極尖端放電的現象。三，元件在操作的過程中常因高場的緣故使 ITO 分解出 In 及 O 的元素；這些元素擴散進入發光層之後會加速高分子的劣化 [20, 21]。所以在 ITO 層及發光層之間加入此種材料，具有保護高分子發光層的功能；且 PEDOT 膜為透明，具良好的透光性。

(3) 發光層材料

目前較常使用有機高分子發光層材料有兩大系統，PF(polyfluorene)與 PPV(poly(phenylene-vinylene))。兩者皆可溶於有機溶劑中，藉由旋轉塗布的方式將發光層材料成膜於電洞傳輸層上。藉由鍵結不同的側鏈所形成的發

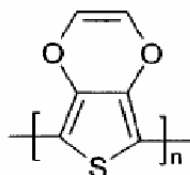
光材料，可發出不同顏色的光。目前發光層材料兩大系統，已包含紅綠藍三原色的材料。

(4) 陰極材料

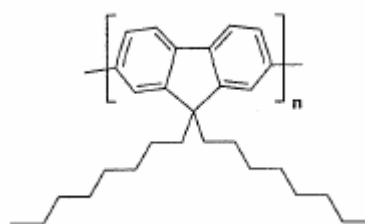
通常選擇低功函數的金屬，有利於電子的注入，可以增加元件之效率。常用的方式為發光層上先蒸鍍上一層功函數低的鈣金屬，但因鈣金屬活性高，我們再蒸鍍上一層鋁金屬作為保護。

3-2 材料及其特性

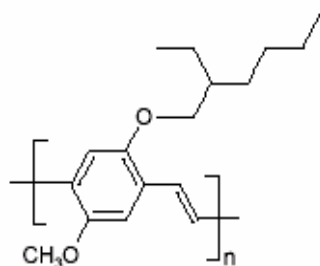
下面是實驗時所用到高分子材料的結構式：



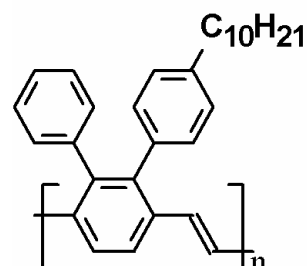
電洞傳輸層：PEDOT



藍光材料：PFO



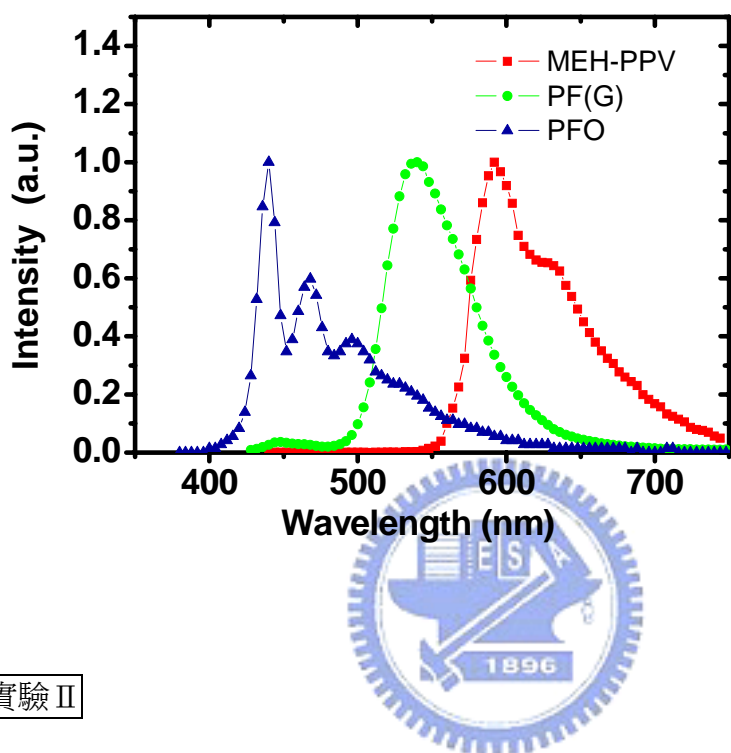
橘紅光材料：MEH-PPV



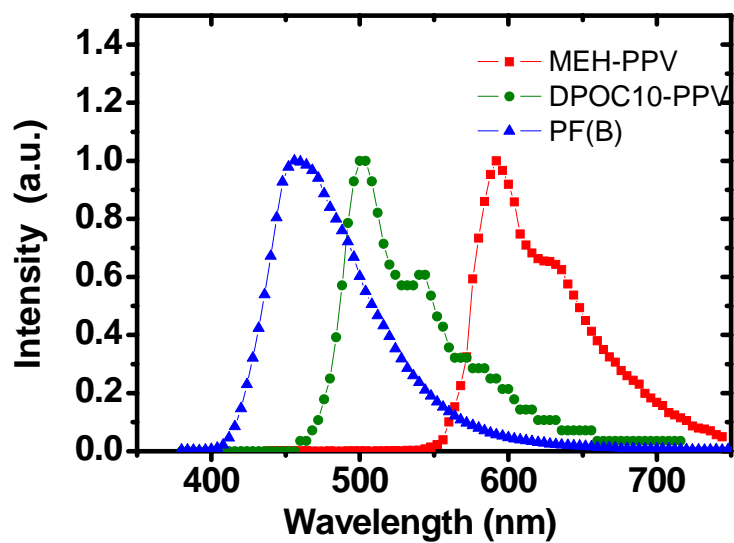
綠光材料：DPOC10-PPV

下面高分子材料的光譜圖：

實驗 I



實驗 II



3-3 元件製作

我們將元件的製作過程分解為以下幾點來介紹：

圖樣化與清洗 → 高分子膜的製備 → 電極的蒸鍍 → 封裝 → 元件的量測

3-2.1 樣品玻璃的圖樣化與清洗

(1) 基材的清洗

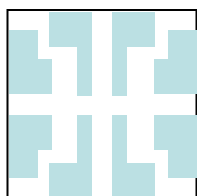
- 將買來的 ITO 玻璃切成 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的正方形樣品玻璃基板。
- 將 ITO 玻璃以無塵紙擦拭乾淨。
- 把 ITO 玻璃泡在丙酮(ACE)之中，置於超音波中震盪 5 分鐘，除去有機物及樹脂；再用大量的去離子水將丙酮清洗掉。
- 將 ITO 玻璃泡在異丙醇(IPA)之中，置於超音波中震盪 5 分鐘，溶解玻璃表面上的油漬；再用大量去離子水 將異丙醇清洗掉。

(2) 微影

- 利用旋轉塗布方式以 1700rpm，旋轉 40 秒的條件，將正光阻(AZ TFP-650)塗布在清洗過後的 ITO 玻璃上，光阻厚度約為 1600nm。
- 再將已塗布光阻的 ITO 玻璃放在加熱板以 90 度烤 90 秒 (此步驟為 soft bake)。
- 將軟烤後的 ITO 玻璃置於 ITO 薄膜圖樣鋼板光罩下，以紫外光 (波長為 300nm) 曝光 100 秒。
- 將玻璃基板浸泡於顯影液(AZ-300)中，並加以搖晃，顯影光阻圖案。
- 顯影之後再將已經圖樣化之後的 ITO 玻璃放上加熱板以 120 度烤 120 秒 (此步驟為 hard bake)。

(3)蝕刻

- 調配蝕刻溶液以硝酸：鹽酸：去離子水 = 1：12：12 之比例混合。
- 將蝕刻溶液放上加熱板加熱到 70 度，將 ITO 玻璃放入，無光阻覆蓋區域之 ITO 薄膜將被蝕刻。



(4)清洗

- 將已經蝕刻好的 ITO 玻璃用丙酮將光阻洗掉。
- 把 ITO 玻璃泡在丙酮(ACE)之中，置於超音波中震盪 5 分鐘，除去有機物及樹脂；再用大量的去離子水將丙酮清洗掉。
- 用牙刷刷洗 ITO 玻璃的表面數十秒，之後用去離子水沖洗 ITO 的表面。
- 將 ITO 玻璃泡在異丙醇(IPA)之中，置於超音波中震盪 5 分鐘，溶解玻璃表面上的油漬；再用大量去離子水 將異丙醇清洗掉。
- 調配氨水：雙氧水：去離子水 =1：1：5 比例之溶液加熱到 70 度，置於超音波中震盪 10 分鐘，藉由氧化作用清除有機物及微小粒子；再用大量的去離子水清洗。
- 用氮氣將 ITO 的表面吹乾。

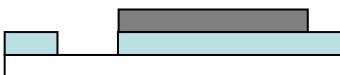
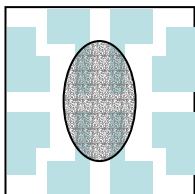
(如果有 UV/O₃ 或 O₂ plasma 的清潔，當 spin coating 時可以增加膜的均勻性及元件的特性)。

3-3.2 高分子膜的製備

(1)電洞注入層的製作

- 將 PEDOT 用 spin coating 的方式均勻塗布於 ITO 上，膜厚 40nm。

- 使用棉花棒沾去離子水，小心擦拭 ITO 玻璃發光區域外之部分避免導通。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。



(2)發光層的製作

實驗 I (A)

- 以 PFO 溶液(2wt% n-xylene ， 100 度加熱約一鐘，使 PFO 達到完全溶解) 作為 host ， MEH-PPV 溶液(0.3wt% toluene)為 guest ， 配成重量百分比為 60 : 1 的溶液， 加熱約 100 度使溶液均勻混合且有助於良好的成膜性。

重要步驟 對 PFO 材料，以 n-xylene 作為溶劑有較好的效率。使用於較高的濃度時(>1w%)溶液需加熱使 PFO 達到完全溶解；塗布前加熱溶液約有助於良好的成膜性。

- 用 spin coating 方式均勻塗布於 PEDOT 膜之上，膜厚為 50nm 。
- 使用棉花棒沾丙酮溶液，小心擦拭 ITO 玻璃發光區域外之部分必免絕緣。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

MEH-PPV 為紅光材料 (由交大應化所許千樹教授實驗室提供)

實驗 I (B)

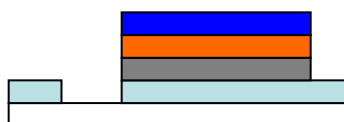
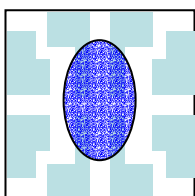
- 以 PFO 溶液(2wt% n-xylene)作為 host ， MEH-PPV 溶液(0.3wt% toluene)為 guest ， 配成重量百分比為 30 : 1 、 60 : 1 及 120 : 1 的溶液， 加熱均勻混合。
- 用 spin coating 方式均勻塗布於 PEDOT 膜之上，膜厚為 50nm 。

- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

MEH-PPV 為紅光材料 (由北科大紡織所張淑美教授實驗室提供)

- PFO 溶液(2wt% n-xylene) 亦用 spin coating 方式均勻塗布於 MEH-PPV 之上，膜厚為 30nm。
- 使用棉花棒沾丙酮溶液，小心擦拭 ITO 玻璃發光區域外之部分必免絕緣。
- 在手套箱中 (氮氣) 放置一晚，待溶劑揮發。

PFO 為藍光材料 (向 ADS 購買)



實驗 I (C)

- 以 PFO 溶液(2wt% n-xylene)作為 host，MEH-PPV 溶液(0.3wt% for toluene) 為 guest，配成重量百分比為 30：1 的溶液，加熱均勻混合。
- 用 spin coating 方式均勻塗布於 PEDOT 膜之上，膜厚為 50nm。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

MEH-PPV 為紅光材料 (由北科大紡織所張淑美教授實驗室提供)

- 以 PFO 溶液(2wt% n-xylene)作為 host，PF(G)溶液(0.1wt% toluene)為 guest，配成重量百分比為 100：7 的溶液，加熱均勻混合。
- 亦用 spin coating 方式均勻塗布於 MEH-PPV 之上，膜厚為 30nm。
- 使用棉花棒沾丙酮溶液，小心擦拭 ITO 玻璃發光區域外之部分必免絕緣
- 在手套箱中 (氮氣) 放置一晚，待溶劑揮發。

PF(G)為綠光材料 (由翰立光電公司提供)

實驗 II (A)

- PF(B)溶液(1wt% n-xylene)用 spin coating 方式均勻塗布於 PEDOT 之上，膜厚約 100nm。

重要步驟 對 PF(B)材料，塗布前加熱溶液約 100 度有助於良好的成膜性。

- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

PF(B)為藍光材料 (由翰立光電公司提供)

- 以 PF(B)溶液(1wt% n-xylene)為 host，DPOC10-PPV(0.5wt% n-xylene)及 MEH-PPV 溶液(0.4wt% toluene)為 guest，依重量百分比為 94 : 5 : 1、91 : 5 : 4 及 85 : 5 : 10 的比例加熱均勻混合。
- 利用揮發性高並且不易溶高分子材料之溶劑 n-hexane 作為緩衝層均勻塗布於 PF(B)之上，在其揮發之前塗布上發光層；此步驟是為防止發光層互溶的問題。

重要步驟 由於 PF(B)極易被溶解，因此利用揮發性高並且不易溶高分子材料之溶劑作為緩衝層均勻塗布於有機層之上，並在其完全揮發之前塗布上下一個有機層能有效的防止發光層互溶。

- 控制轉速使塗布於緩衝層之上之發光層膜厚為 100nm。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

DPOC10-PPV 為綠光材料 (由交大應化所許千樹教授實驗室提供)

MEH-PPV 為紅光材料 (由北科大紡織所張淑美教授實驗室提供)

實驗 II (B)

- PF(B)溶液(1wt% n-xylene)用 spin coating 方式均勻塗布於 PEDOT 之上，膜厚約 100nm。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

PF(B)為藍光材料 (由翰立光電公司提供)

- 以 PF(B)溶液(1wt% n-xylene)為 host，DPOC10-PPV(0.5wt% n-xylene)為 guest，配成重量百分比為 10：1 的溶液，加熱均勻混合。
- 利用揮發性高並且不易溶高分子材料之溶劑 n-hexane 作為緩衝層均勻塗布於 PF(B)之上，在其揮發之前塗布上發光層；此步驟是為防止發光層互溶的問題。
- 控制轉速使塗布於緩衝層之上之 DPOC10-PPV 膜厚為 100nm。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

DPOC10-PPV 為綠光材料 (由交大應化所許千樹教授實驗室提供)

- 以 PF(B)溶液(1wt% n-xylene)為 host，MEH-PPV 溶液(0.4wt% toluene)為 guest，配成重量百分比為 15：1、20：1 及 30：1 的溶液，加熱均勻混合。
- 利用 n-hexane 作為緩衝層均勻塗布於 DPOC10-PPV 之上，在其揮發之前塗布上發光層 MEH-PPV，膜厚為 20~30nm (甚至更低)，利用溶液的濃度、轉速、及旋轉的時間來控制膜厚。
- 在真空中(10^{-3} torr)以 125 度烤 60 分鐘。

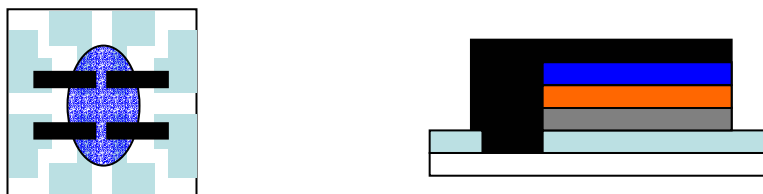
MEH-PPV 為紅光材料 (由北科大紡織所張淑美教授實驗室提供)

3-3.3 電極的蒸鍍

- 將已經塗布有多層高分子膜的樣品放入蒸鍍光罩中，置於蒸鍍室中抽真空至 5×10^{-7} torr，施加適當的電流使 Ca 熔融蒸發，Ca 的鍍膜速率為 1A/sec，膜

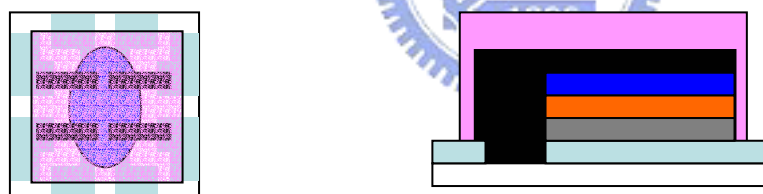
厚為 35nm。

- 之後再蒸鍍 Al，蒸鍍速率為 5A/sec，膜厚為 100nm，做為 Ca 金屬的保護層。
(註：蒸鍍由交大應化所許千樹教授實驗室所幫忙)



3-3.4 封裝

- 在手套箱中將 UV 膠用針筒塗在 2.2×2.2cm 玻璃的周圍上，蓋在已經蒸鍍好金屬電極的樣品上。
- 將樣品曝於紫外光下約 30~40 秒，使 UV 膠進行連鎖的聚合硬化現象，達到阻絕外界水氧入侵的功用，進而增加元件壽命。



3-3.5 多層發光二極體的量測

(1) EL 光譜的量測

將樣品置於 Photo-Research PR-650 物鏡之焦點上，並提供樣品一個正偏壓使其發光，所發出來的光由 PR-650 以光譜的形式紀錄下來。

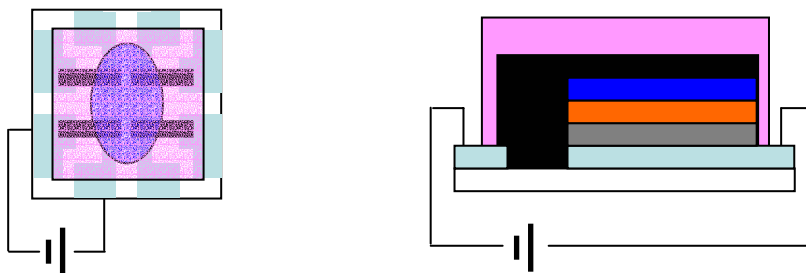
(2) 電流-電壓特性的量測

利用 Keithley 2400 之電源供應器量測系統配合電腦程式，紀錄測試樣

品的電流-電壓特性。

(3) 亮度的量測

亮度為人眼睛所能感受光的強度；利用 Photo-Research PR-650 來量測此元件發光的亮度，單位為 cd/m^2 (nits)。



Ch 4. 實驗結果

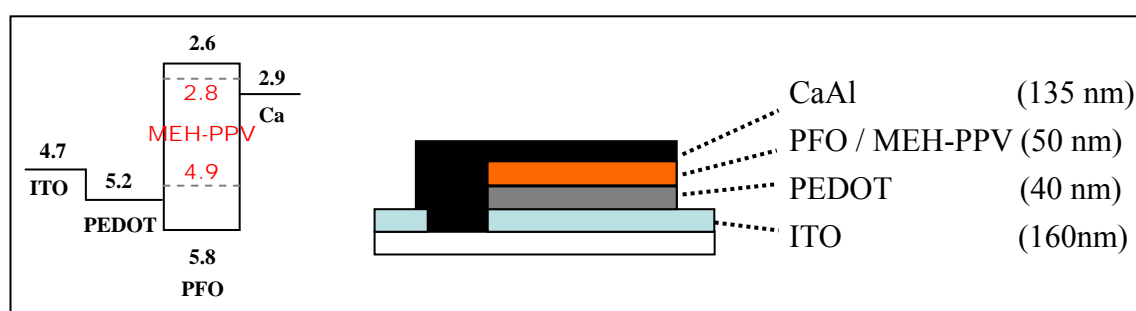
我們依據實驗材料的不同，將實驗的結果分兩個部分來討論。實驗 I 的材料是以藍光 PFO 為主，實驗 II 則是以藍光 PF(B)為基礎；且發白光的機制前者是利用互補色，後者則是利用 RGB 三原色。

4-1 實驗 I

在實驗 I 當中我們分為三個部分來討論；在實驗(A)裡我們先考慮單一層之發光元件，利用高分子摻合體(polymer blend)的方式使其發出白光。實驗(B)是元件的改良，運用“多層結構”加上“高分子摻合體”此兩種方式，將元件設計成“同質界面(homojunction)”的結構以增加其效率。實驗(C)則是為了克服(B)元件在全彩運用當中光譜上的弱點而設計出來的。以下是詳細的介紹及分析。

4-1.1 單發光層元件 Device(A) PEDOT/PFO : MEH-PPV/CaAl

- 元件結構及能接圖：

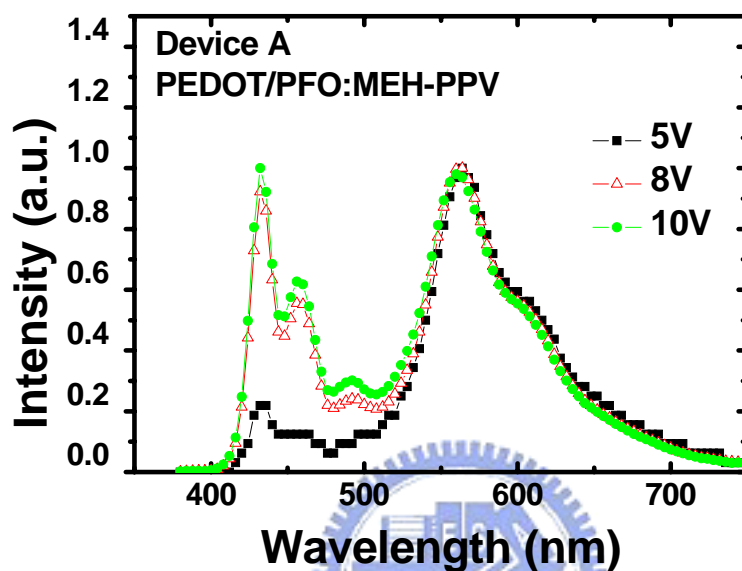


- 元件的特性：

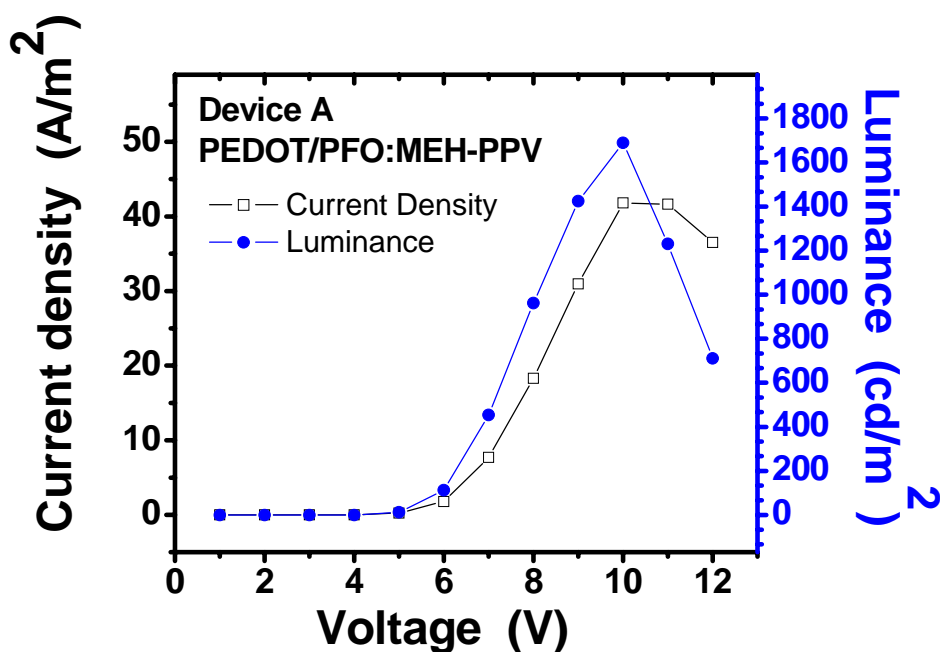
本實驗在發光層的部分使用高分子摻合體的方式使其發出白光，所使用的材料是發藍光的 PFO 及橘紅光 MEH-PPV。我們將 MEH-PPV 作為 guest (賓)依 60 : 1 的比例混入 PFO，host (主)當中；發現 MEH-PPV 的光譜會隨著 PFO 比例的增

加由橘紅色(590nm)位移到橘色(560nm)。

對 Device(A)而言，低電場下會有較強的橘色光，隨著電壓增加 PFO 的光譜(440nm)會跑出來。此時元件的光譜為 PFO 藍光和 MEH-PPV 橘光的疊加，由於此兩種光色互補，因此產生白色的光色來。

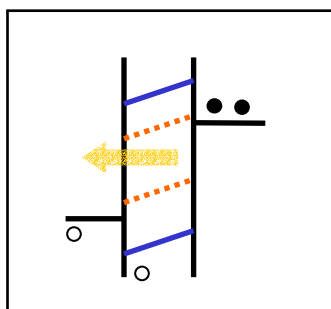


接下來我們看一下 Device(A)在 I-V (空心方塊) 的特性及其亮度 (實心圓圈) 上的表現：

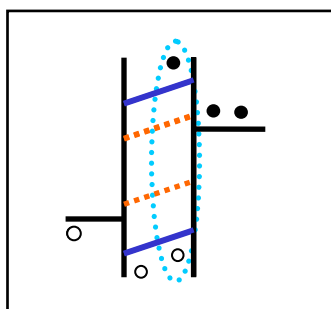


- 分析與討論：

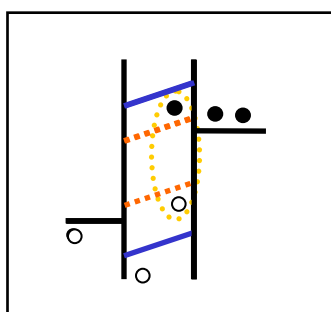
對於 polymer blend 的物理機制我們尚未十分了解，但藉由 PFO 和 MEH-PPV 的 EA 及 IP 我們可以合理的推測元件的特性。以下是我們的分析：



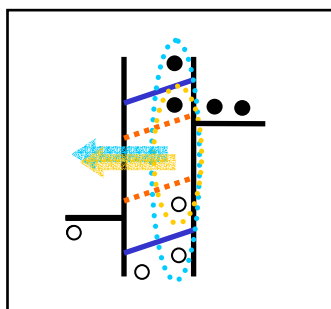
當 LED 加了電壓之後，電子、電洞分別由陰極和陽極兩邊注入，填入 PFO 之傳導帶及價電帶上。此處由於 MEH-PPV 占少數 (guest)，故僅有少部分的電子、電洞注入，因此低電壓時此元件發微紅光。



考慮共軛高分子的特性：電洞移動的速度比電子大 1~3 個數量級，因此電子、電洞在靠近陰極 (Ca) 的地方相遇形成激子；此時會有一段時間激子不發光且處於漂移狀態。



較高能量 (PFO) 的漂移激子在未放光前有機會藉由能量轉移的機制轉移到較低能量的 MEH-PPV，隨後激子以放出光子的方式由激發狀態退回基態，放出橘光；若未轉換，則發藍光。



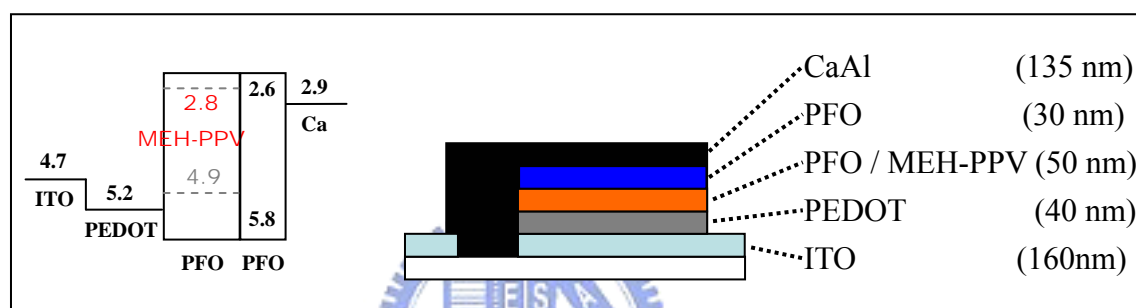
當電壓加大，更多的電子、電洞注入產生更多的激子，此時高能量的激子已無法完全藉由能量轉移到較低能量的 MEH-PPV，因此產生出較多的藍光來。經由光譜的疊加產生白光。

此元件在 10V 時可達最大亮度 1690cd/m^2 ，C.I.E. (Commission Internationale de l'Elclairage)色度座標(0.34 , 0.35)；但其效益最大僅 0.62cd/A ；我們將藉由元件結構上的改良提升其效益、亮度。

4-1.2 雙發光層元件(一)

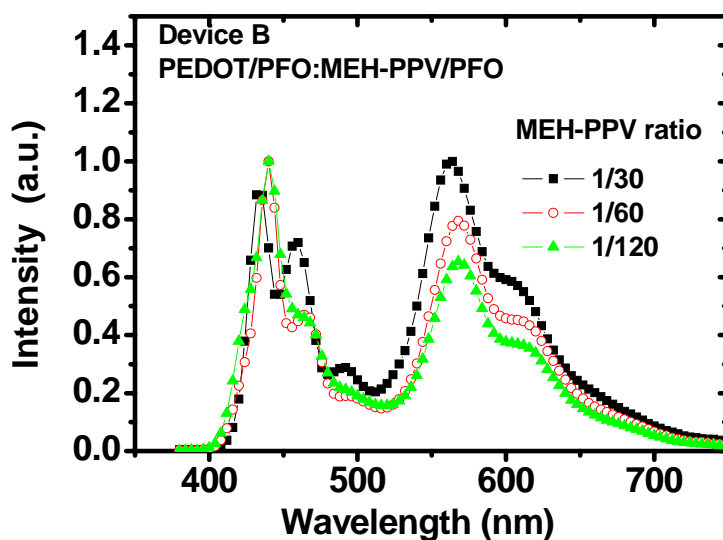
Device(B) PEDOT/PFO : MEH-PPV /PFO/CaAl

- 元件結構及能接圖：

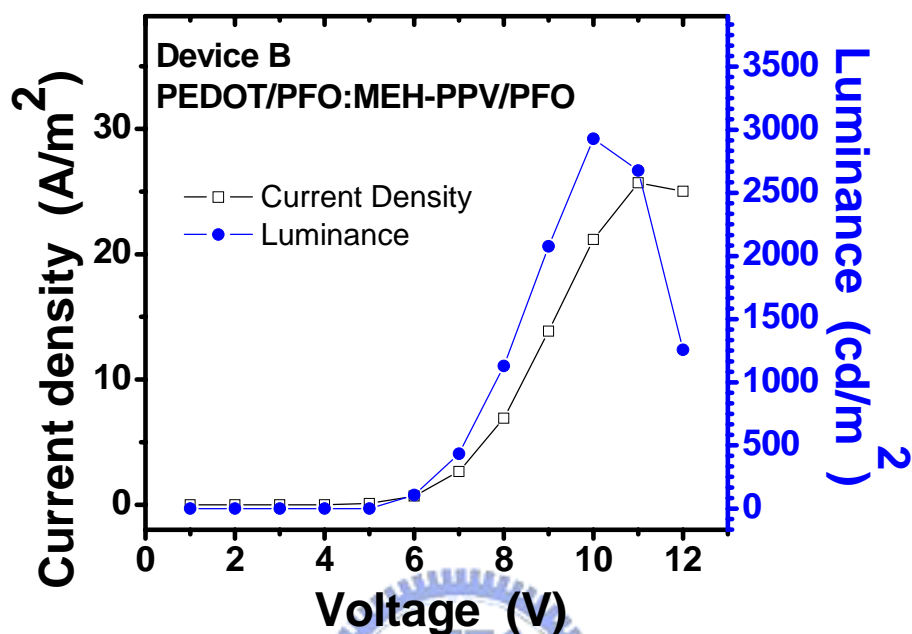


- 元件的特性：

Device(B)是 Device(A)的改良，其中的不同是在陰極及發光層之間加入一層 PFO 為電洞阻擋層；進一步的，我們改變 MEH-PPV 在 PFO 當中的比例，觀察 Device(B)光譜上的變化，發現 30 : 1 可達到與 Device(A)接近的光色並且可得到更高的效率。

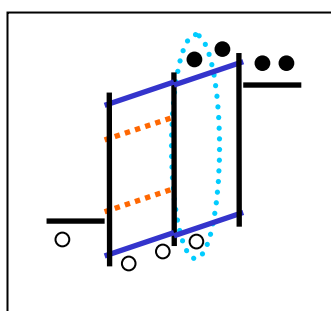


此元件在 10V 時可達最大亮度 2928cd/m^2 ，C.I.E. (0.35, 0.34)；但其效益可提升至 1.63cd/A ；以下是 Device(B) 在 I-V 的特性及其亮度的表現：

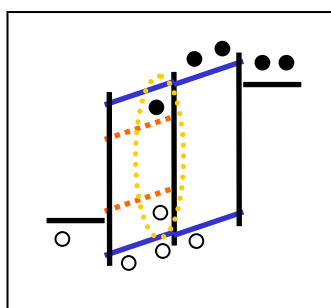


- 分析與討論：

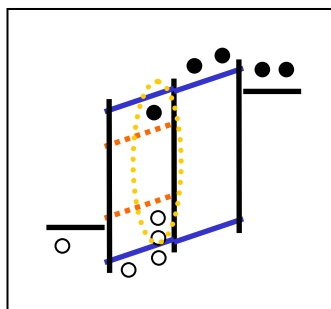
我們參考無機半導體的同質接面理論，利用高分子易製成溶液狀的特性，加上運用 polymer blend 的方式仿造無機半導體的 dope (摻雜)，將共軛高分子做成同質接面的結構。以下是我們對 Device(B) 的分析：



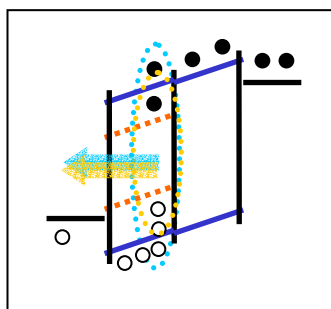
加電壓後電子、電洞由陰極和陽極兩邊注入 PFO 之傳導帶及價電帶上，電子、電洞相遇形成激子。同樣，此處電洞移動的速度較快。



此時激子不放光且會有一段時間處於漂移的狀態。高能量的激子藉由能量轉移的方式轉移到能量較低的地方，並且 bind 在能量低的紅光處。



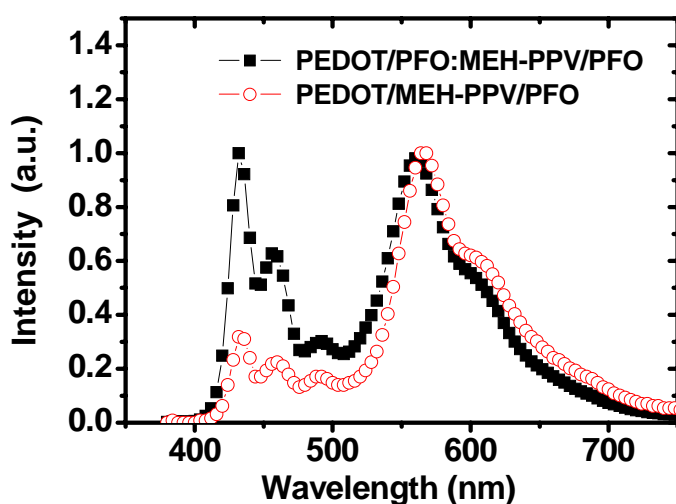
此處因為 MEH-PPV 的價電帶和 PFO 有 0.9eV 之能階差，使得移動較快的電洞被卡住，平衡元件中電子和電洞的濃度，因此效益及亮度得以提升。



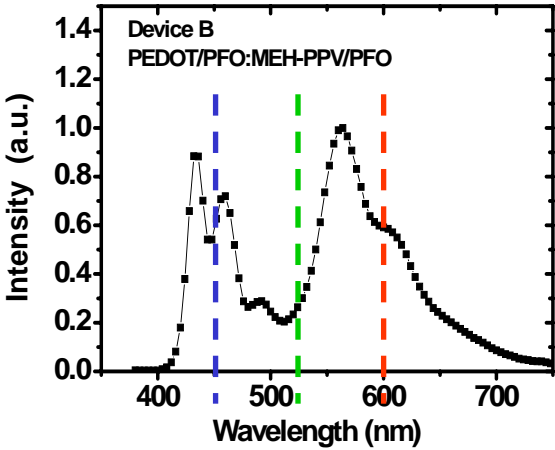
因為電洞阻擋層的關係，有更多的電洞累積和速度較慢的電子形成電子-電洞對，此時更多的激子產生，隨後激子以放光的方式退回至基態。

我們認為能提升 Device(B) 效益及亮度的原因有三：一，擁有電洞阻擋層的關係，使得元件得以產生更多的激子。二，此處在聚合物摻合體發光層當中有較高比例的 MEH-PPV，使其能量轉移更加有效率。三，在此結構當中電子-電洞對的位置遠離電極，可減少激子被電極捕捉熄滅 (quencher) 的現象。

利用 polymer blend 的方式做出 “host + guest” 及 “host” 兩層，這樣的結構可比擬為是一個有機的同質界面元件 PEDOT/PFO:MEH-PPV/PFO/CaAl；經過實驗的比較及測試，發現確實能夠比一般異質界面的元件 PEDOT/MEH-PPV/PFO/CaAl (僅 350cd/m^2) 有更高的效益及亮度，並且在光色上有更突出的表現。



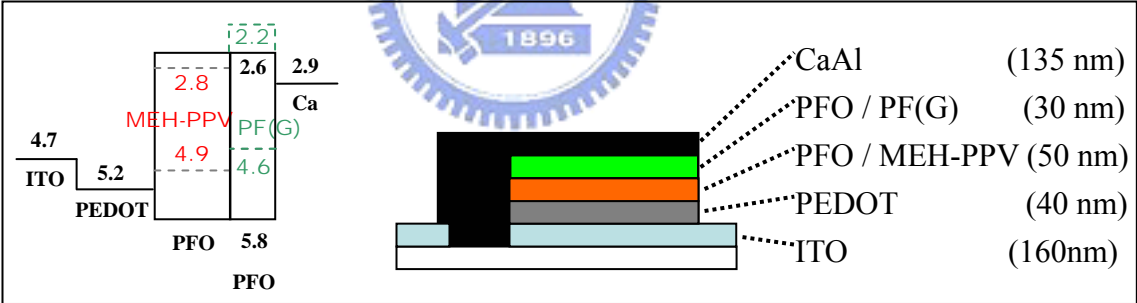
雖然 Device(B)有很好的特性，但要運用在全彩方面此元件有一個先天上的缺失。由於此白光元件是利用互補色的原理，元件在光譜上是由橘光和藍光的疊加。這樣的白光通過彩色濾光片雖然可得到紅、藍兩個顏色，卻無法得到有效的綠光來(參考右圖)，我們將在 Device(C)當中解決此問題。



4-1.3 雙發光層元件(二)

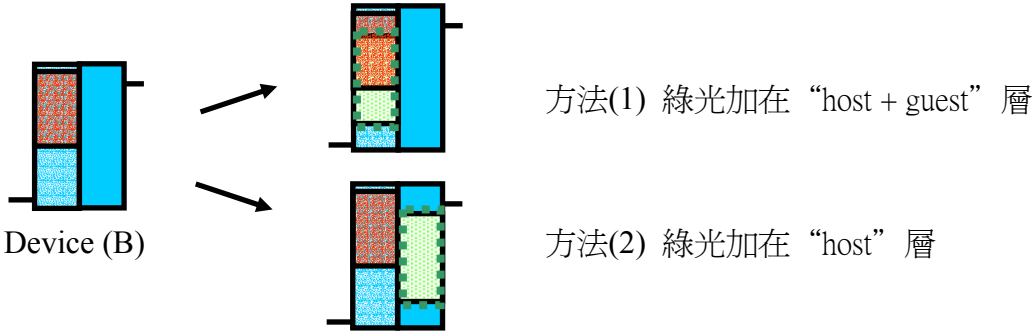
Device(C) PEDOT/PFO : MEH-PPV /PFO : PF(G)/CaAl

- 元件結構及能接圖：



- 元件的特性：

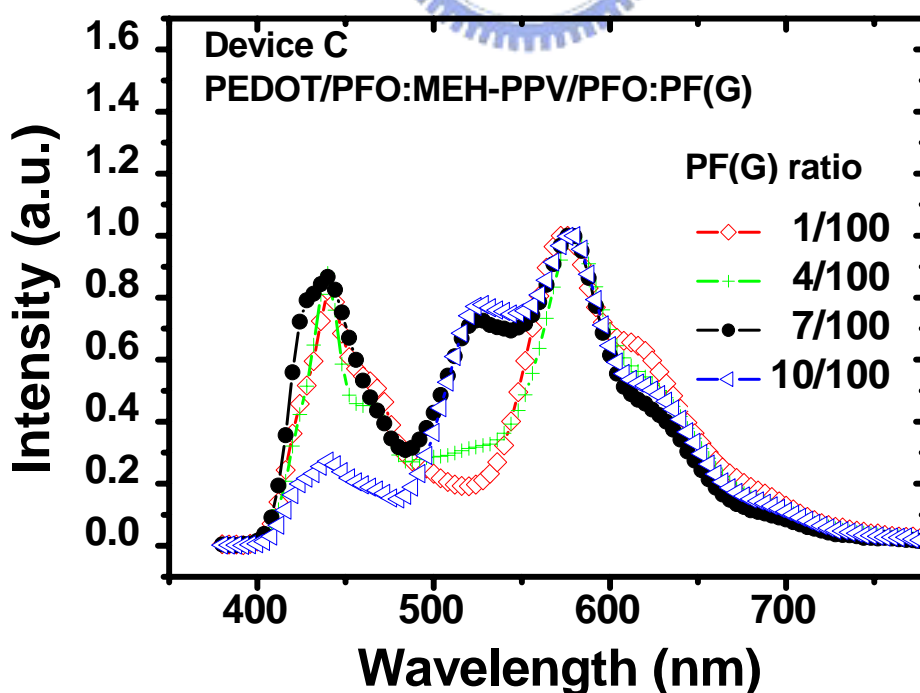
同樣的，我們亦可利用高分子摻合體的特性將綠光材料加進來，此處需考慮的是要加在哪一層？這裡有兩個選擇：



實驗的結果發現綠光加在“host + guest”層當中的結構無法順利的使綠光光譜出現，推測因該是材料能帶結構的關係，使得綠光 PF(G)經能量轉移到紅光 MEH-PPV 當中；如果想得到明顯的綠光，可行的方法只有再增加綠光的比例，但這樣卻會使“藍光為 host”的結構遭到破壞，所以條件(1)並不是很好的選擇。

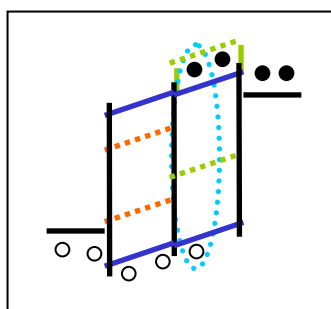
再考慮綠光加在“host”層當中使元件成為兩層“host + guest”的結構，綠光光譜在條件(2)當中有較明顯的表現；進一步的，我們再改變 PF(G)為 guest 在 PFO (host) 當中的比例，便得到擁有紅、綠、藍光譜的完整白光。

下面是 PF(G)在 PFO 當中一些比例的變化，PFO : PF(G)有 100 : 1、100 : 4、100 : 7 及 100 : 10，我們從光譜圖可以得知若綠光的比例過低，則綠光並未有明顯的光譜出現。若是比例過高，藍光容易經由能量轉移到綠光當中，使得光譜當中的藍光消失所以在 Device (C)裡最好的組合為 PEDOT/PFO : MEH-PPV=60 : 1 / PFO : PF(G)=100 : 7/CaAl。

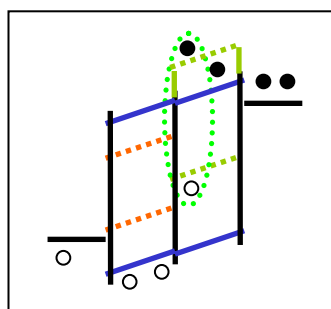


雖然 Device(C)克服了 Device(B)光譜上方面的缺點，使得高分子白光方光二極體加上彩色濾光片得到全彩顯示器的方法得以實行，但卻因為電洞阻擋層的結構遭到破壞，使得元件的效率打了些則扣。Device(C)的最大亮度為 1496cd/m^2 ，C.I.E. (0.34, 0.34)；但其效益僅 0.4cd/A 。

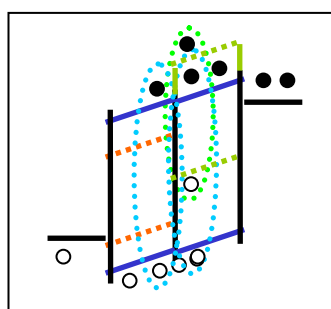
● 分析與討論：



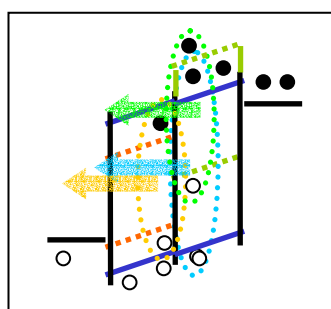
加電壓後電子、電洞由陰極和陽極兩邊注入 PFO 之傳導帶及價電帶上。因為藍光為 host 結構，因此電子可順利注入導電帶，忽視綠光之能障。



電子和移動速度較快的電洞會先在較接近陰極的綠光層相遇形成激子。位於綠光層的高能量激子會先將能量轉移到能量較低的 PF(G)去，並且 bind 在能綠光處。



當更多的電子、電洞注入，電子可順利的到達紅光層和電洞形成電子-電洞對，再次產生高能量的激子。由於 PF(G)的價電帶較 PFO 低，綠光層失去了將電洞阻擋住的功用，元件效率因而降低。



更高電壓時，位於紅光層的高能量激子再次藉由能量轉移至低能量的 MEH-PPV，隨後激子以放出藍、綠、紅光的形式退回至基態。

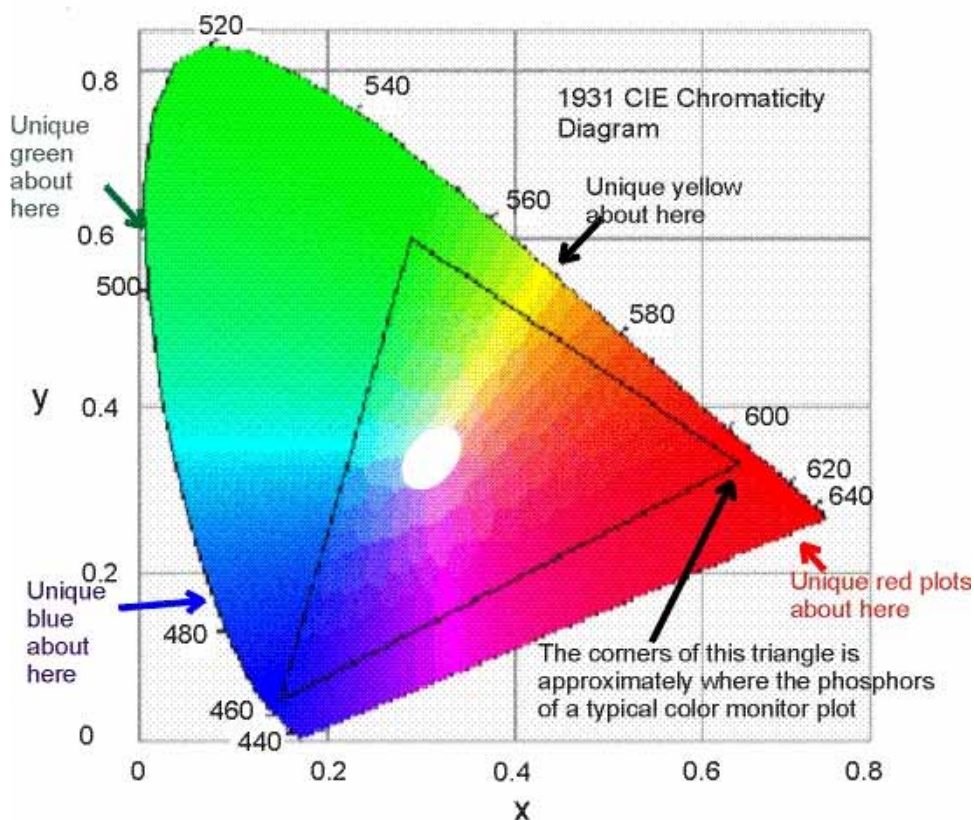
以下是我們將實驗 I 的元件做一個比較及整理：

Device	Yield(cd/A)	Luminance(cd/m ²)	C.I.E
A	0.62 (7V)	1690 (10V)	(0.34 , 0.35)
B	1.63 (6V)	2928 (10V)	(0.35 , 0.34)
C	0.4	1496	(0.34 , 0.34)

在實驗 I 當中擁有高效益、高亮度的元件似乎要有一層 “host + guest” 的發光層，再加上層 host 發光層作為電子或電洞的阻擋層，來平衡電子電洞的濃度。這種 “host” 及 “host + guest” 的多層同質結構設計，可以使 PLED 的效率提昇，較一般多層異質結構或是單一發光層表現的佳。



附註：C.I.E. (Commission Internationale de l'Elclairage)色度座標



4-2 實驗 II

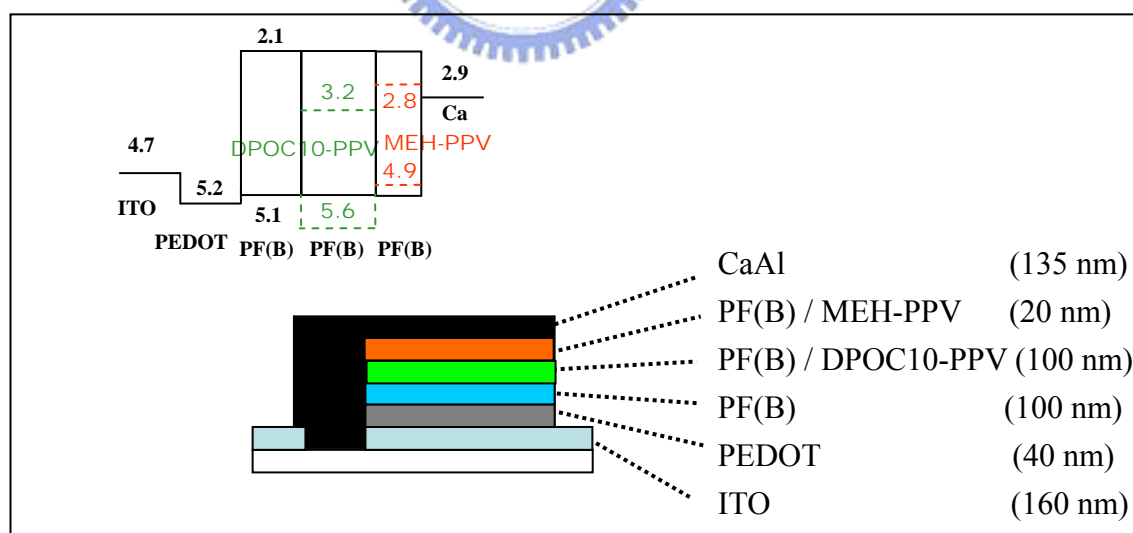
現在我們改用不同的藍光 PF(B)作為 host 參考先前的實驗，預期能重覆有機高分子同質接面的結構，並且有高的效率。在此我們在白光的光譜作一些調整，和實驗 I 不同是此元件的白光光譜由紅、綠、藍光所組成，而非先前的互補色原理。

在實驗 II 當中我們分為兩個部分來討論；在實驗(D)裡我們先考慮一個較複雜的”多發光層”元件；其中擁有紅、綠兩層的”host + guest”及一層以藍光層為”host”的結構。實驗(E)、(F)及(G)是元件的改良，希望能做一些簡化元件的設計，以下是詳細的介紹及分析。

4-2.1 三發光層元件

Device(D) PEDOT/PF(B)/PF(B):DPOC10-PPV/PF(B):MEH-PPV/CaAl

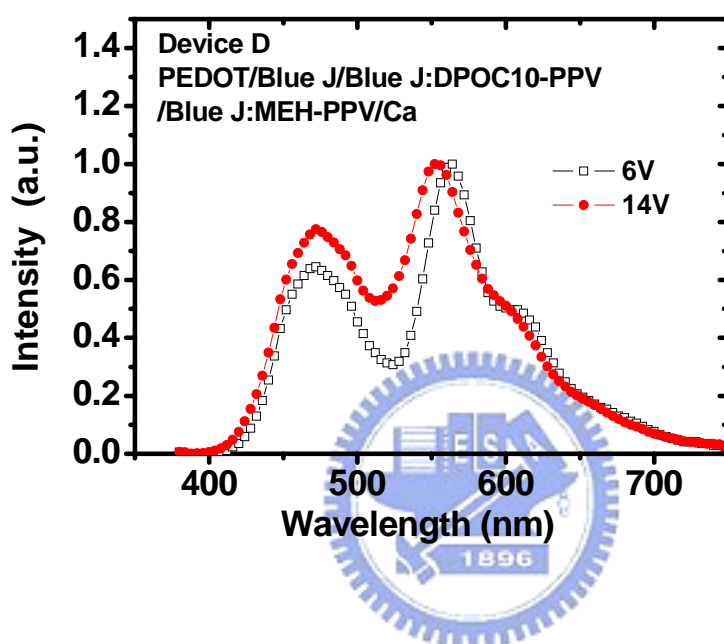
- 元件結構及能接圖：



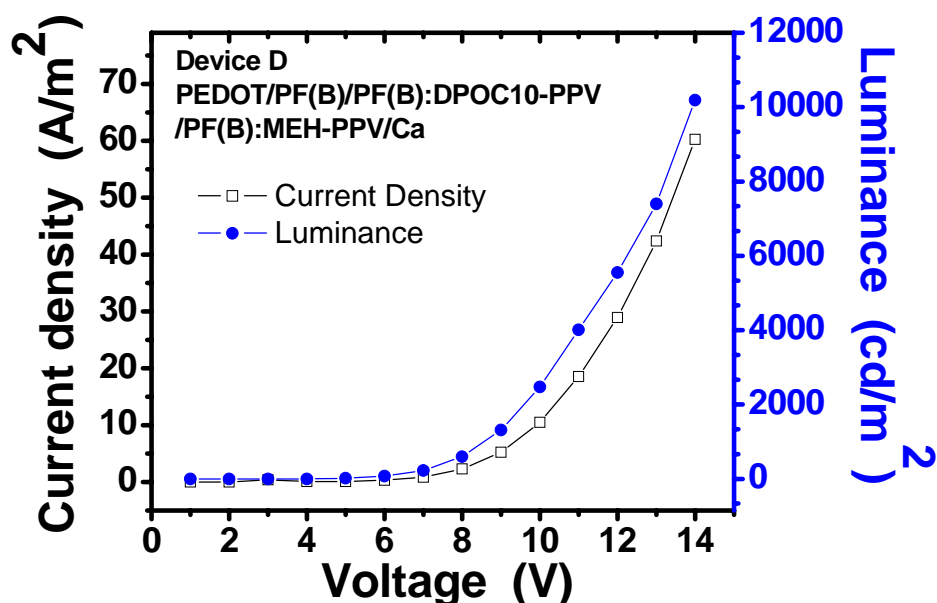
- 元件的特性：

在此我們保有一個同質接面的結構，即以藍光層為”host”，之後再加”host + guest”的發光層，這樣的元件在其效益、亮度方面的確有很好的表現。

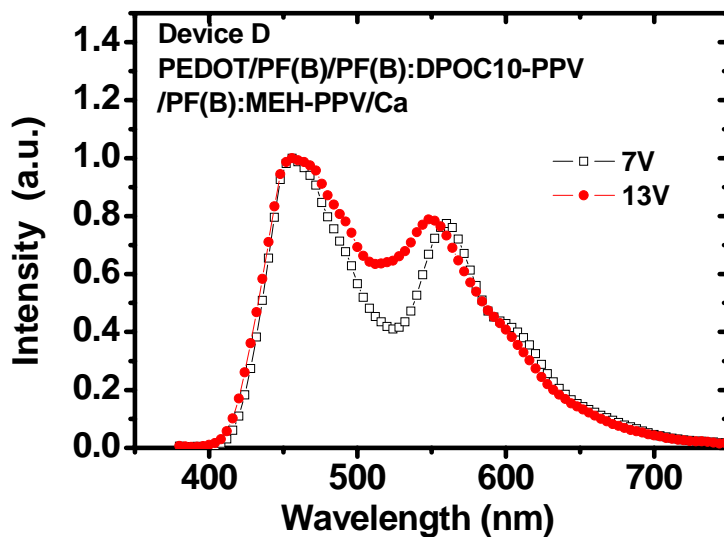
我們將 DPOC10-PPV 及 MEH-PPV 分別混入 PF(B)當中形成高分子的摻合體做為紅光層和綠光層的材料，其比例分別為 PF(B) : DPOC10-PPV = 10 : 1、PF(B) : MEH-PPV = 15 : 1。如此的摻合再對綠光方的光譜沒有太大了變化，但對紅光而言，卻使得其光譜由 564nm 位移 552nm。因此所得到的白光在光色上的表現有些許偏移。



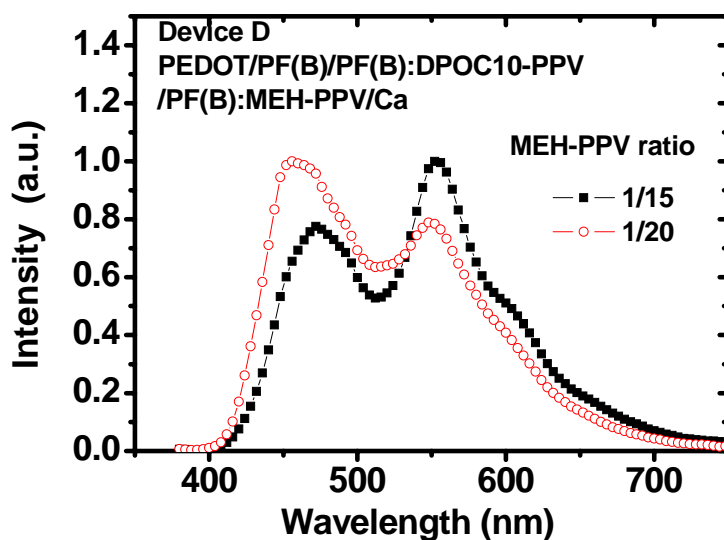
此元件在 14V 時可達最大亮度 10190cd/m^2 ，C.I.E. (0.31, 0.4)；其最高效益在 8V 時可達 2.6cd/A ；以下 Device(D)在 I-V 的特性及其亮度的表現：



接下來我們再紅光層方面做一些比例上的改變，將原本 PF(B) : MEH-PPV = 15 : 1 之比例改為 20 : 1，下面為所得之光譜。

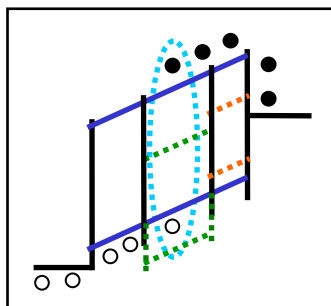


元件在 13V 時可達最大亮度 5540cd/m^2 ，C.I.E. (0.27, 0.32)；其最高效益在 7V 時可達 2.37cd/A 。下面是不同比例之紅光層所得之光譜圖的比對，因此我們可以知道控制 MEH-PPV 之比例可以微調此白光元件之光色。

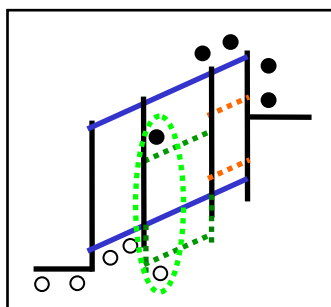


對於 Device(D)紅光部分不夠明顯，我想我們可以改變紅光材料，選擇光譜較長的紅光(MEH-PPV 波長僅 590nm)，使得此白光元件更加完美。

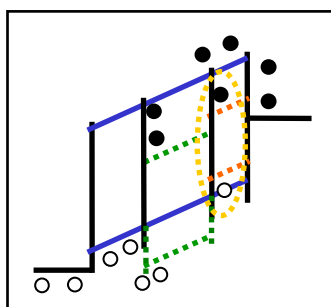
● 分析與討論：



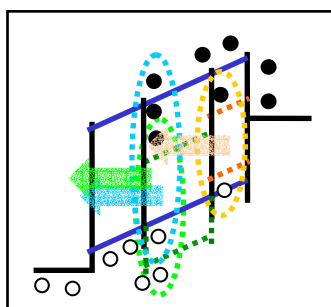
加電壓後電子、電洞由陰極和陽極兩邊注入 PF(B)之傳導帶及價電帶上。因為藍光為 host 結構，因此電洞可順利注入價電帶，忽視綠光之能障。



由於電洞移動的速度比電子快，且此元件紅光層較薄，所以推測電子和電洞在綠光層相遇形成高能量的激子，並藉由能量轉移的方式轉移到能量較低的綠光。



此處 DPOC10-PPV 與紅、藍兩層之能階形成一個井的結構；當更多的電子、電洞注入，被 bind 在井中的電子能更有效的產生激子，再次藉由能量轉移轉移到量較低的紅光激子。



此元件主要發光的區域為藍光層及綠光層之介面；加更高電壓時，隨後激子以放出藍、綠、紅光的形式退回至基態。

我們認為 Device(D)效益及亮度的提升原因和 Device(B)極為類似；僅擁有電

電子(洞阻)阻擋層；更因為藍光為 host 結構，使電子順利注入，元件在藍、綠兩層間產生更多的激子。且在此結構當中電子-電洞對的位置遠離電極，可減少激子被電極捕捉熄滅 (quencher) 的現象。

此元件在其亮度及效益方面有很好的表現，如此大面積的白光高分子發光二極體，加上彩色濾光片的技術即可運用於全彩顯示器。我們做了一些發光層比例上的微調，還有膜厚的改變；下表是此三發光層結構一系列的測試。

Device	Yield(cd/A)	Luminance(cd/m ²)	C.I.E
B-10DP-15BM	2.6 (8V)	10190 (14V)	(0.31 , 0.39)
B-10DP	2.96 (12V)	10530 (17V)	(0.25 , 0.55)
B-10DP(厚)-15BM	1.98 (10V)	9358 (16V)	(0.33 , 0.48)
B-10DP(厚)-30BM	2.91 (9V)	9362 (15V)	(0.24 , 0.44)
B-10DP-20BM	2.37 (7V)	5540 (13V)	(0.27 , 0.32)
B-10DP(厚)-20BM	3.44 (14V)	7367 (20V)	(0.37 , 0.53)

我們發現此結構確實較一般 PLED 元件擁有更高的效益及亮度，且在元件的光色方面還可做細微的調整，唯一美中不足的是此元件為多層結構，製程較不穩定，希望能做一些簡化的設計改良元件。

4-2.2 元件之簡化

Device(E) PEDOT/PF(B)/PF(B) : DPOC10-PPV : MEH-PPV/CaAl

Device(F) PEDOT/PF(B) : DPOC10-PPV/PF(B) : MEH-PPV/CaAl

Device(G) PEDOT/PF(B) : DPOC10-PPV : MEH-PPV/CaAl

此處元件的改良，方法還是建立在“多層結構”加上“高分子摻合體”此兩種方式，各種結構的高分子材料比例如下：

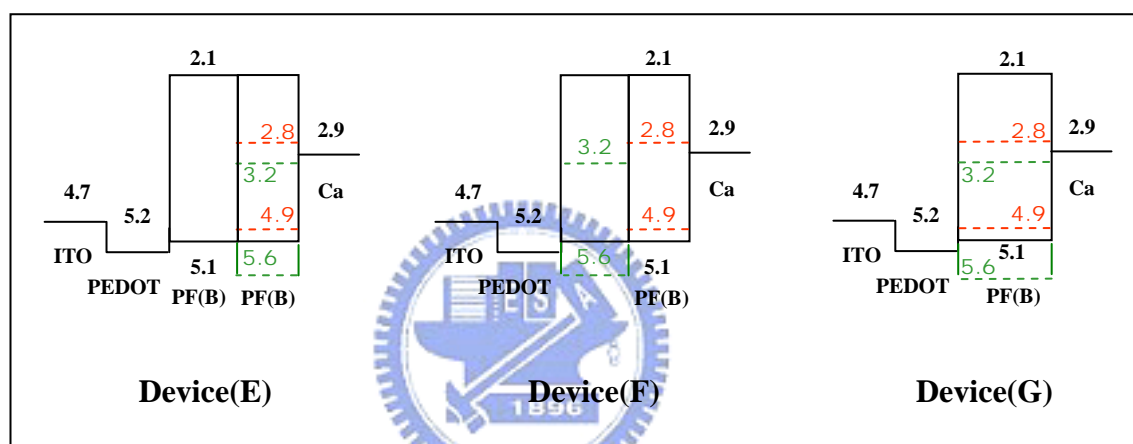
將原本三發光層的結構：(D) B - B，G blend 10 : 1 - B，R blend 15 : 1 / 20 : 1

更改為雙發光層的結構：(E) B - B，G，R blend 85 : 5 : 10；

(F) B，G blend 36 : 1 - B，R blend 20 : 1

以及單發光層的結構：(G) B，G，R blend 85 : 5 : 10

- 元件結構及能接圖：

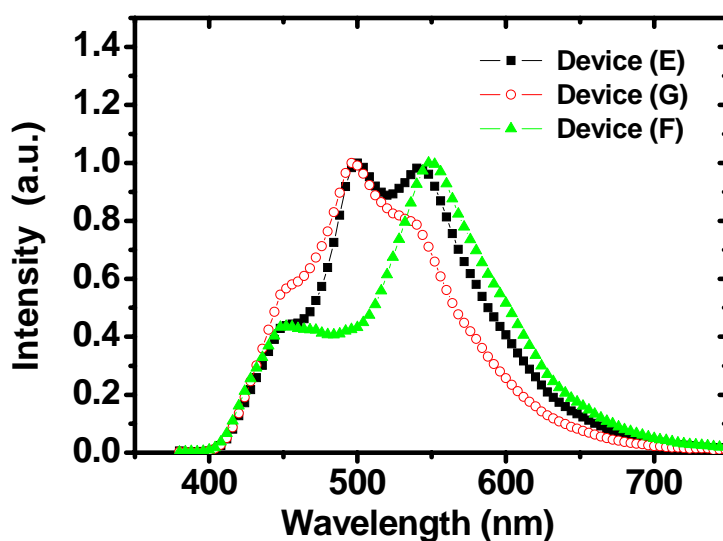


- 元件的特性：

我們先分析 Device(G)，這樣的結構類似實驗 I 當中的 Device(A) 為一種高分子摻合體，就其單一發光層而言，效益及亮度上的表現並不是很理想。進一步的，我們大膽的推測：在這樣“host + guest”的結構當中若 guest 的數目超過一種，將會有不穩定的能量轉移，使得元件的效率不佳。

Device(E) 跟 Device(F)，這樣的兩個結構類似實驗 I 當中的 Device(C) 綠光的加法。若在“host”中加入一個以上的“guest”，如同上述很容易產生能量轉移，雖然 Device(E) 當中有藍光層為電子阻擋層，但藍光還是不易發出來。

而 Device(E) 如此雙層“host + guest”的結構，由於傳導帶及價電帶皆無阻擋層的作用，使得電子、電洞無法有效率的結合，不僅光譜上的表現不理想，且元件的效率也沒有三層結構來的搶眼。



- 分析與討論：

經過一系列的測試及比較，發現我們無法重複 Device(D)有如此高的效率、亮度。似乎由紅、綠、藍所組成的白光就必須要有一層 host 藍光層，加上紅、綠兩層“host + guest”的結構；就如同實驗 I 當中由藍、橘所組成的白光就必須要有一層“host + guest”的橘光層，加上層 host 藍光層。引入“host”及“host + guest”這種多層結構的設計，可以使 PLED 的效率大幅的提昇。

以下是我們將實驗 II 的元件做一個比較及整理：

Device	Yield(cd/A)	Luminance(cd/m ²)	C.I.E
D	2.6	10190	(0.31 , 0.39)
E	0.64	2358	(0.25 , 0.36)
F	0.63	3277	(0.33 , 0.43)
G	0.45	1760	(0.34 , 0.46)

Ch. 5 總結

本論文以研究 PLED 之多層結構為主，多發光層的發光二極體有許多的問題必須克服，如：界面之間的問題、材料互溶、發光亮度及效益的提昇、材料傳導帶及價電帶之間的搭配…等。

對於這些問題我們實驗已有一些解決的方法及一些實驗上的心得能與大家分享。首先是「材料互溶」的問題；爲了保有高分子製程簡易的特性，在多層結構當中我們還是採取 spin coating 的方式，因此必須在層與層間做一些避免材料互溶的措施。由於共軛高分子材料可被溶解的溶劑大致一樣，如：四氫呋喃 (THF)、氯仿 (chloroform)、甲苯 (toluene)、對二甲苯 (n-xylene) 等。因此必須去測試我們的材料對溶劑的溶解性，依不同的溶解性選擇適合的溶劑。除此之外，我們會再利用揮發性高並且不易溶高分子材料之溶劑正己烷 (n-hexane) 作爲緩衝層均勻塗布於有機層之上，並在正己烷完全揮發之前塗布上下一個有機層。

此外，對於「提昇發光亮度及效益」方面有一些個人的心得；對 PLED 而言，並非所有的多層結構都是有益的，除了材料的開發、材料的搭配外，利用 polymer blend 的方式，引入“host”及“host + guest”這種多層結構的設計，可以使 PLED 的效率大幅的提昇。雖然 polymer blend 的機制尚未十分了解，但我們合理的將有機半導體的 blend (摻合體) 可比擬爲無機半導體的 dope (摻雜) 使得元件具有同質接面的結構。如此，元件不在需要克服異質界面間的能差，並且更容易藉由能量轉移來提升其效率。

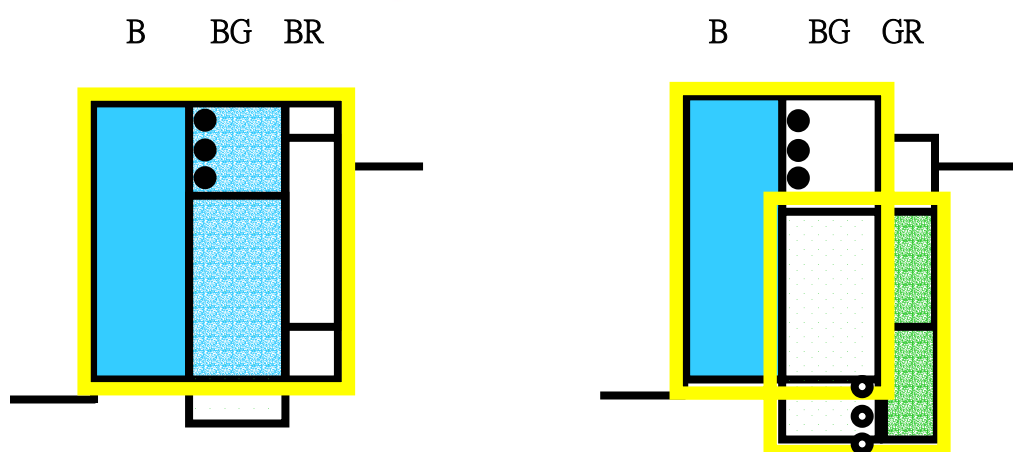
另一個原因：在高分子材料當中，當電子、電洞注入形成激子之後，有一段時間不放光並且在材料中遊走。有時會碰材料的缺陷 (trap) 或是靠近電極的物質

(quenching system)，由於其能量較低，因此激子容易被抓住，使能量轉為熱能失去了放光的現象，降低元件效率。

在實驗中我們發現適當的 blend 或 dope 一些能較低的物質(guest)能夠藉由能量轉移的機制，使得能量較高的激子轉移到能量較低的地方發光，減少被捕捉的現象，因此元件效率得以提升。

未來展望 我們更可利用 host 及 host + guest 這種結構的設計；加上緩衝層的調整增加多層元件製作過程的穩定性；再搭配不同的材料在能接結構方面做一些延伸性的修改，必能在亮度及效益方面有所提昇。且不僅利用於白光元件，多層變色 PLED、高分子太陽電池…等方向。

例如：原本單一同質接面的結構(B - BG - BR)更改為雙同質接面的結構(B - BG - GR)，使其同時擁有電子、電洞阻擋層，希望能再次提升元件的效率…等。



參考文獻

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539. (1990).
- [2] Brown A R, Bradley D C C, Burroughes J H, Friend R H, Greenham N C, Burn P L, Holmes A B and Kraft A. *Appl. Phys. Lett.* 61, 2793. (1992)
- [3] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wuld. *Appl. Phys. Lett.* 62, 585. (1993).
- [4] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, and AJ Heeger. *J. Appl. Phys.* 77(2), 694. (1995)
- [5] ID Parker, Q. Pei, and M. Marrocco. *Appl. Phys. Lett.* 65(10), 1272. (1994)
- [6] C.C. Huang, H.F. Meng, G.K. Ho, C.H. Chen, C.S. Hsu, J. H. Huang, S.F. Horng, B.X. Chen, and L.C. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1195. (2004)
- [7] Nishino H, Yu G, Heeger A J, Chen T-A and Rieke R D. *Synth. Met.* 68, 243–7. (1995)
- [8] M. Granström and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* 68, 147. (1996)
- [9] B. Hu and F. Karasz, *J. Appl. Phys.* 93, 1995. (2003)
- [10] J. I. Lee, H. Y. Chu, S. H. Kim, L. M. Do, T. Zyung, and D. H. Hwang, *Opt. Mater.* 21, 205. (2002)
- [11] C. L. Chao and S. A. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 73, 426. (1998)
- [12] J. S. Kim, B. W. Seo, and H. B. Gu, *Synth. Met.* 132, 285. (2003)
- [13] I. Tanaka, M. Suzuki, and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 2737. (2003)
- [14] J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2281. (1995)
- [15] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, “Fundamentals of analytical chemistry” ,5th edition , Saunders College Publishing(1998)

- [16] A. B. Holmes, D. D. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroghes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. W. Samuel, Synth. Met. ,55-57, 4031. (1993)
- [17] S.Karg,M.Meier,and W.Riess, J.App.Phys.82,1951. (1997)
- [18] R.H.Fowler and L.Nordheim,Proc.R.Soc.London Ser. AA, 119, 173. (1928)
- [19] I. D. Parker, A. J.Heeger, J. Appl. Phys., 75 ,1656. (1994)
- [20] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia J. Appl. Phys., 79, 2745. (1996)
- [21] Schlatmann AR, Floet DW, Hilberer A, Garten F, Smulders PJM, Klapwijk TM, Hadziioannou G. Appl. Phys.69,1764. (1996)

