

3.6 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

3.6.1 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 $20 \Omega / ^\circ\text{C}$ 的 indium-tin oxide (ITO)玻璃，使用時並切割為 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化(pattern)，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 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 波長紫外光曝光 30 秒。
- (3) 顯 影：以 $1\% \sim 2\%$ 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 $1\% \sim 3\%$ 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。



Table 3.4 Steps of Glass-cleaning process

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

3.6.2 元件的製備

高分子發光二極體元件多為 ITO/HTL/polymer/Cathode 的單層結構。首先取有蝕刻過且清洗乾淨的 ITO 以臭氧曝照 3 分鐘，將本實驗中合成出的電洞傳輸層(P1~P4)，以 THF 配成適當濃度，將溶液以 4.5 μm 的 Teflon 分子過濾板過濾後，用旋轉塗佈法方式在 ITO 表面上覆一層膜，第一階段轉速為 500 rpm 5 秒，第二階段轉速以材料不同為 3000~8000 rpm 間 25 秒，接著放入 90 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱 60 分鐘，待溫度回到室溫後，同樣以旋轉塗佈法在 HTL 上覆綠色的 PPV 發光層，發光層材料(PPV1，結構如 Fig. 3-8 所示)濃度為 1% (10 mg/ml) 溶於 Toluene 中，塗佈轉速為 4000 rpm，放入 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱 60 分鐘。最後將玻璃基材置於真空蒸鍍機的腔體內，於真空度 6×10^{-7} torr 下，蒸鍍上 35/100 nm 的 Ca/Al 金屬，最後以環氧樹脂經紫外光曝照封裝，以 PR-650 儀器量測並記錄電激發光性質。

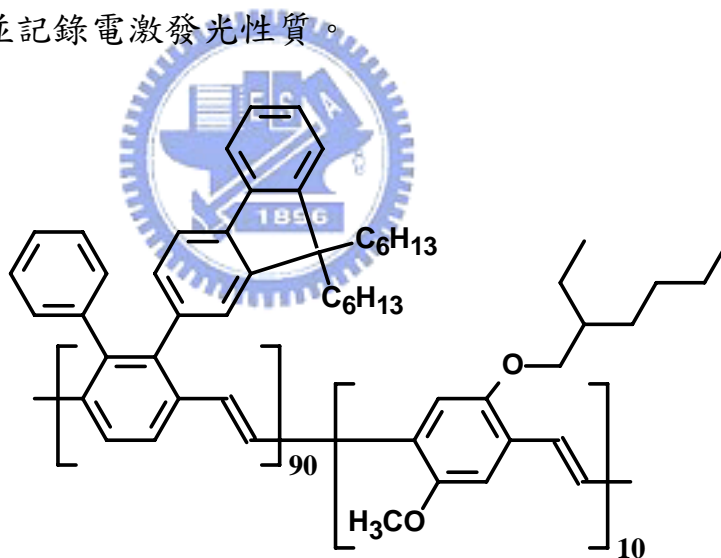


Fig. 3-8 Structure of green electroluminescent material PPV1

3.6.3 P1 元件結構與光電性質

將 P1 以 THF 為溶劑配置成 5~20 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 P1a~P1c 結構。元件 P1a 為單純利用 P1 作為 HTL 的結構(Device :

ITO/P1/PPV1/Ca/Al)，其中以 1 wt %、5000 rpm 轉速(膜厚 55 nm)所形成的薄膜具有最高的亮度及效率，Devices P1a~P1c 的光電性質圖如 Fig. 3-10 與 Fig. 3-11 所示。可以明顯地看出元件 P1a 的電流密度遠遠不及 PEDOT 元件，不僅導致亮度與效率不佳，也造成 P1a 元件的驅動電壓(11V)較 PEDOT 元件高出 6V 之多。

針對電流密度不佳的缺點，我們改良元件結構：在元件 P1a 結構中加入 PEDOT 層幫助增加導電度，元件結構為：ITO/P1/PEDOT/PPV1/Ca/Al。由 PR-650 得到的結果是元件完全不亮，推測是由於 P1 層導電度過低，待電壓已達高伏特時，電洞累積到一定量才得以注入，但此時 PEDOT 層與 PPV1 發光層都已受到電壓過高的影響而遭到破壞。因此改成 Device P1b 結構為：ITO/PEDOT/P1/PPV1/Ca/Al。得到的結果同樣如 Fig. 3-10 與 Fig. 3-11 所示，元件 P1b 的能階圖如 Fig. 3-9 所示。

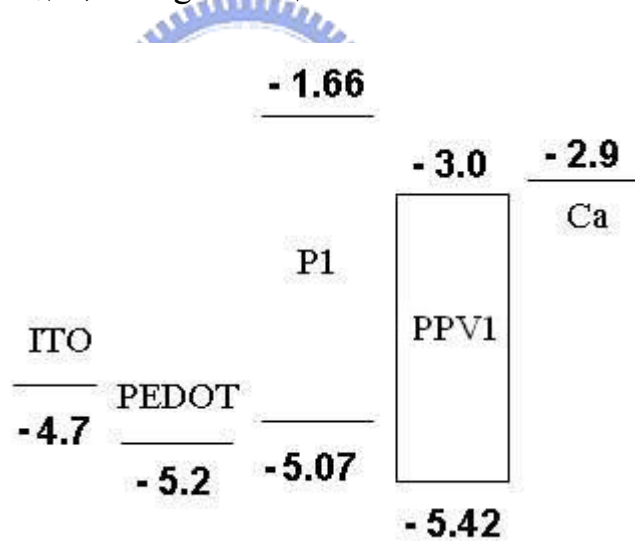


Fig. 3-9 Energy level of Device P1b

由 Fig. 3-9 可以看出 P1b 結構中 P1 的 LUMO 層可以有效地將電子阻擋在 HTL 層 P1 與發光層 PPV1 兩者介面上，而 PEDOT 層幫助電洞由 ITO 注入，但電洞經過 PEDOT 層，卻被檔在 P1 分子層之前，使元件 P1b 效果不如單純的 PEDOT 元件結構，因此比較好的改善 Device P1a 的方法是藉由添

加小分子等方法增進 HTL 層 P1 本身的導電度。

以 THF 將 P1 配成適當濃度過濾完畢後，仔細加入 0.1 wt %~0.3 wt % 的 CSA (camphor sulfonic acid)^{[52][53]}，待完全溶解之後旋轉塗佈於 ITO 表面，製成 Device P1c 元件結構 (ITO/P1:CSA/PPV1/Ca/Al)，其中以 1wt % P1 加入 0.1wt % CSA 製成的薄膜最佳。元件光電性質圖如 Fig. 3-10 與 Fig. 3-11 所示。將元件性質整理於 Table 3.5 中。

Table 3.5 Devices P1a~P1c 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	Current Density @V
Device P1a	11	635(16)	0.12	302.5(16)
Device P1b	8	1350(14)	0.15	426.1(14)
Device P1c	7	1554(13)	0.17	1435.8(15)
PEDOT	5	2389(11)	0.27	1235.8(11)

(Device P1a : ITO / P1_{55nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device P1b : ITO / PEDOT_{30nm} / P1_{55nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device P1c : ITO / P1 + 0.1 wt % CSA_{55nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device PEDOT : ITO / PEDOT_{30nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

可以由 Table 3.5 或 Fig. 3-10 與 Fig. 3-11 中看出加入 CSA 之後，無論亮度、效率或是電流密度都較單純的 P1 元件有很大的提升，尤其是電流密度在 15V 時由 169 mA/cm² 提升為 1436 mA/cm²，使效率與亮度都大為提升。驅動電壓也下降為 7V。

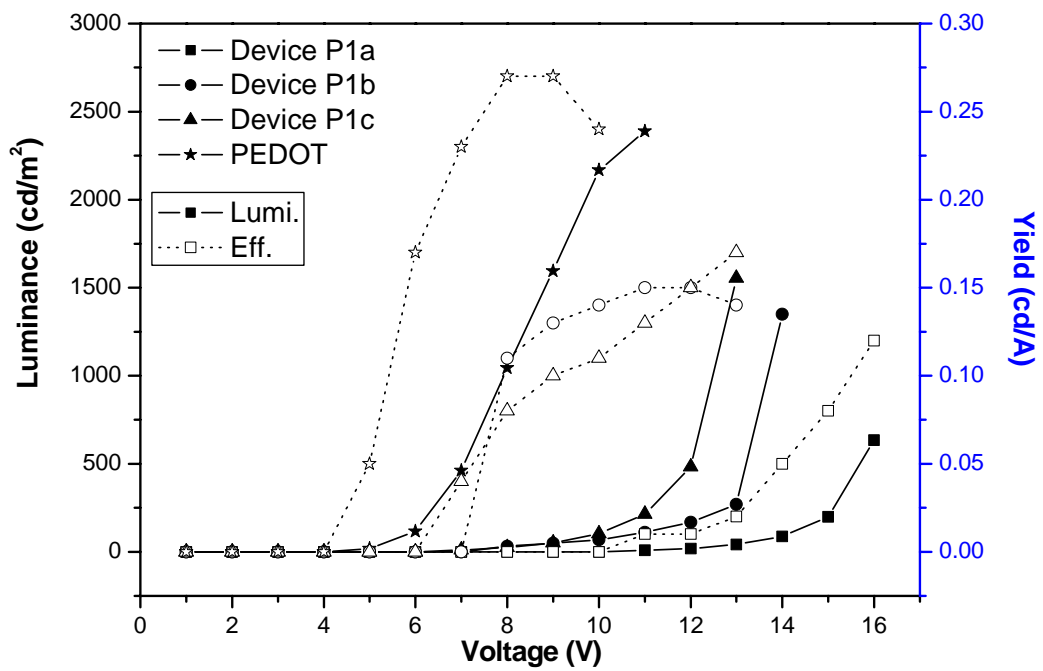


Fig. 3-10 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Devices P1a~P1c

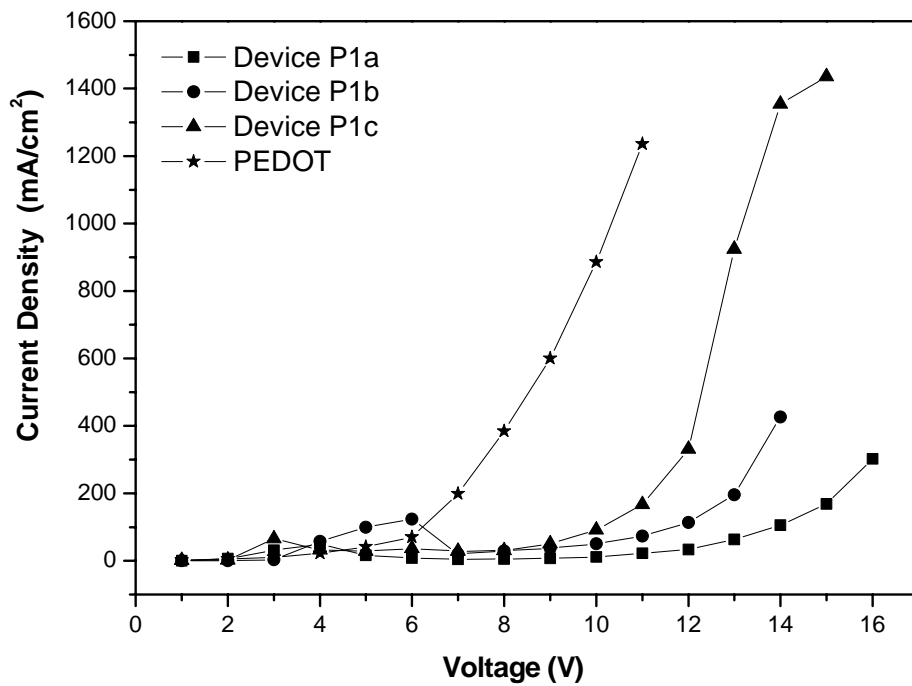


Fig. 3-11 Current Density-Voltage characteristics for the Devices P1a~P1c

3.6.4 P2 元件結構與光電性質

將 P2 以 THF 為溶劑配置成 5~20 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 P2a 與 P2c 結構。元件 P2a 為單純利用 P2 作為 HTL 的結構(Device : ITO/P2/PPV1/Ca/Al)，其中以 1.5 wt %、5000 rpm 轉速(膜厚 55 nm)所形成的薄膜具有最高的亮度及效率，依 P1c 元件配置方法加入 0.1wt %~0.3wt % 之 CSA 製成元件 P2c ，其中以 1.5 wt % P2 加入 0.2 wt % CSA 的薄膜表現最佳。Devices P2a 與 P2c 的光電性質圖如 Fig. 3-13 與 Fig. 3-14 所示。將元件性質整理於 Table 3.6 中。

Table 3.6 Device P2a 與 P2c 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	Cur. Density@17V
Device P2a	14	84.7(18)	0.02	222.1
Device P2c	13	360.4(16)	0.07	937.3

(Device P2a : ITO / P2_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P2c : ITO / P2 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

由 Fig. 3-13 與 Fig. 3-14 可以發現 P2 元件效果較 P1 元件差，除了已知 P2 高分子的分子量與熱性質較 P1 差之外，主因仍然是 P2 分子的導電性不佳，由上表的電流密度可以發現即使到了 17V 的高電壓，P2 分子的電流密度仍只有 222.1 mA/cm²，加入 CSA 之後使電流密度提高 4 倍，亮度及效率也同樣有明顯提升。

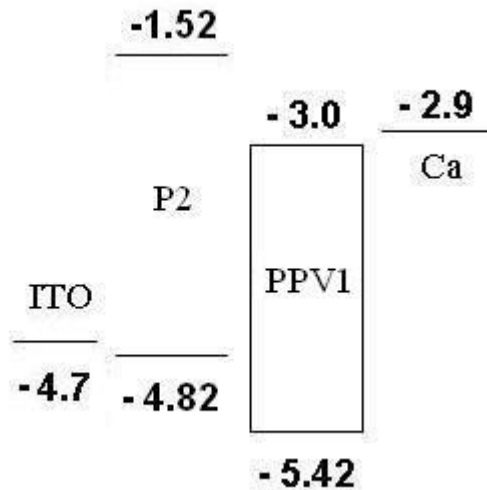


Fig. 3-12 Energy level of Device P2

由 P2 的能階圖 (如 Fig. 3-12 所示) 分析，P2 的 HOMO 能階較 P1 的能階高出 0.25 eV，使得電洞更容易由 ITO 注入 HTL 層，但可惜的是 P2 分子本身的導電度不佳，溶液中再加入更多比例的 CSA 之後，Device 發光區塊裡不發光的面積增加，導致亮度下降。P1 的驅動電壓比 P2 大約低 5V 左右，與分子的導電度相關。

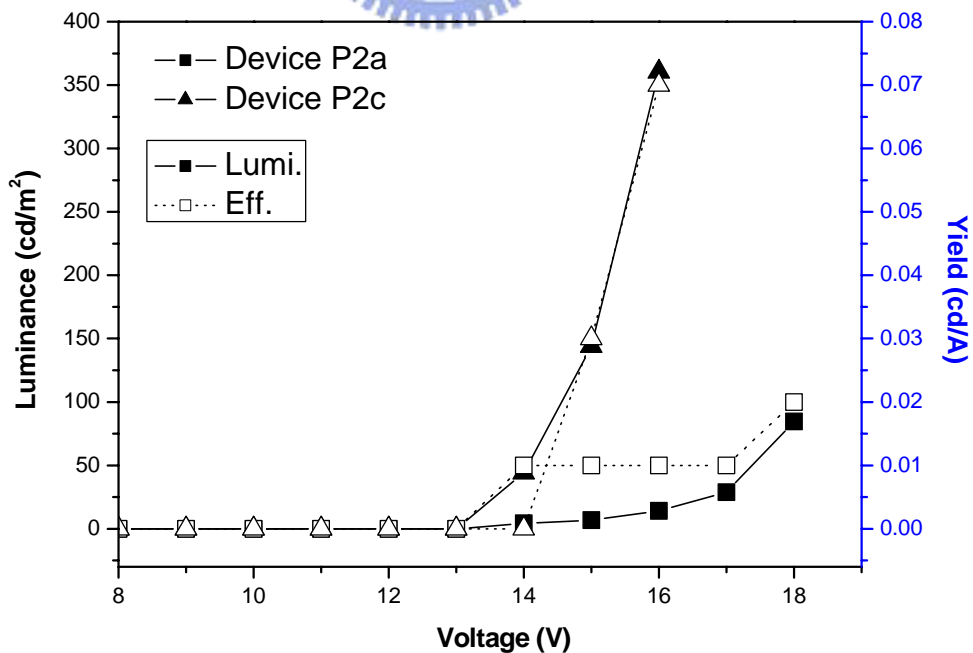


Fig. 3-13 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Devices P2a and P2c

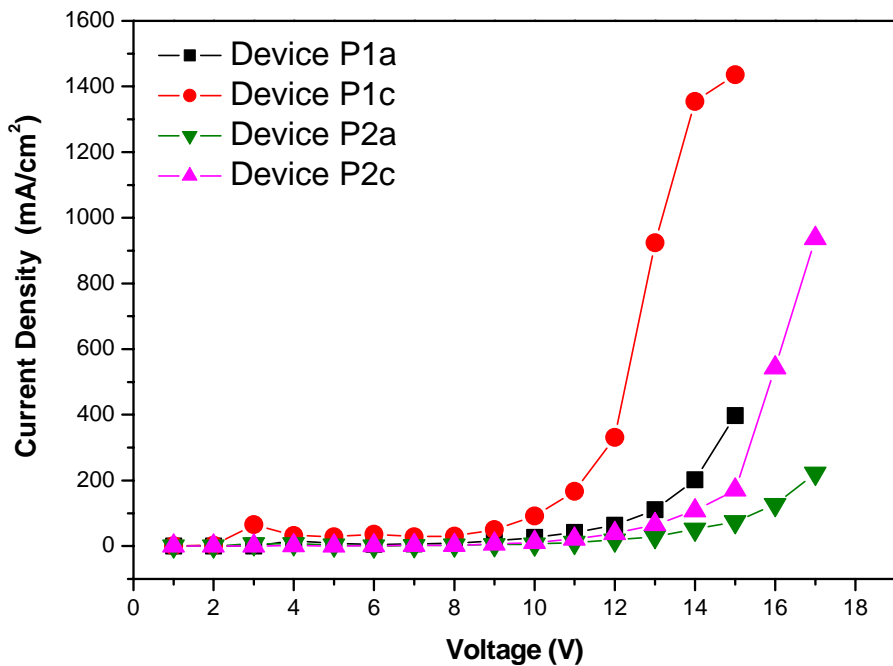


Fig. 3-14 Current Density-Voltage characteristics for the Devices P1a, P1c, P2a and P2c

3.6.5 P3 元件結構與光電性質

將 P3 以 THF 為溶劑配置成 5~20 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 P3a 與 P3c 結構。元件 P3a 為單純利用 P3 作為 HTL 的結構(Device : ITO/P3/PPV1/Ca/Al)，其中以 1.5 wt %、5000 rpm 轉速(膜厚 55 nm)所形成的薄膜具有最高的亮度及效率，另外在 P3 溶液中加入 0.1 wt %~0.3 wt % 之 CSA 製成元件 P3c，旋轉塗佈 HTL 層之後，以 THF 將 ITO 表面的 HTL 層擦拭去除多餘的部分，接著放入 110°C 烘箱 60 分鐘以去除溶劑及鍵結所產生的水分子，P3c 元件中以 1.5 wt % P3 加入 0.1 wt % CSA 的薄膜表現最佳。P3a 與 P3c 元件的光電性質圖如 Fig. 3-16 及 3-17 所示。將元件性質整理於 Table 3.7 中。

Table 3.7 Device P3a 與 P3c 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	Cur. Density@18V
Device P3a	14	76(21)	0.02	283.8
Device P3c	14	341(19)	0.19	171.4

(Device P3a : ITO / P3_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P3c : ITO / P3 + 0.1 wt % CSA_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

觀察 P3 的元件資料可以發現 P3 的亮度、效率及電流密度都較 P1 及 P2 差，這與我們預期的效果有些出入，而最明顯的差別是即使加入了 CSA 摻雜物，元件的電流密度反而下降。

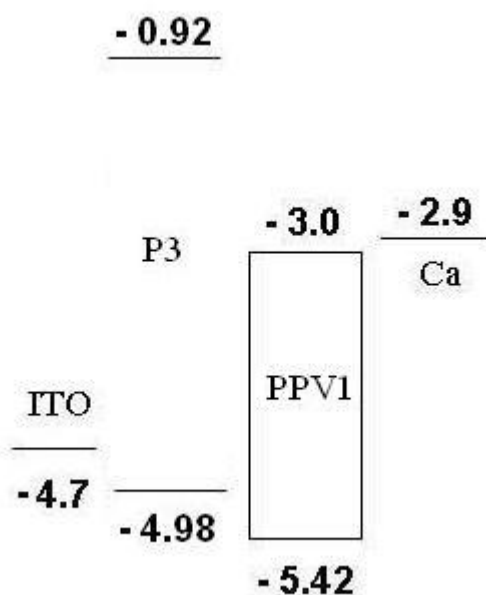


Fig. 3-15 Energy level of Device P3

P3 元件的能階圖如 Fig. 3-15 所示，可以發現 P3 的 Energy gap 有 4.06 eV 之大，所以 LUMO 達到 - 0.92 eV，能夠有效地阻擋電子在 P3 與發光層的介面中。另一方面 P3 分子具有三苯基胺結構，能有效地幫助電洞傳輸，此外我們在 P3 分子末端導入磷-羥基，期待 P-OH 與 ITO 表面產生鍵結作用，

使電洞經由 HTL 分子能夠更輕易地傳到發光層。值得注意的是 P3 分子苯胺上的 N-H 鍵結已經由 N-苯環結構所取代，由於三苯基胺結構的立體阻礙太大，使 CSA 無法與 P3 分子上的苯胺結構鍵結形成有助於導電的錯合物，這是造成在 P3 元件中幫助電流密度增加效果有限的原因。而能帶差太大與三苯基胺的立體阻礙這兩個原因也導致未摻雜 CSA 的 P3a 元件可以比含有 CSA 之 P3c 元件具有更高的電流密度，與 Fig. 3-17 得到的結果相符。

P3a 與 P3c 元件的驅動電壓都在 14V 左右，說明了 P3 材料與 P1 和 P2 一樣有導電度不佳的缺點，但 P3 分子由於三苯基胺結構而無法經由 CSA 的摻雜來增加導電度，僅能由分子內部的結構幫助傳導電洞。

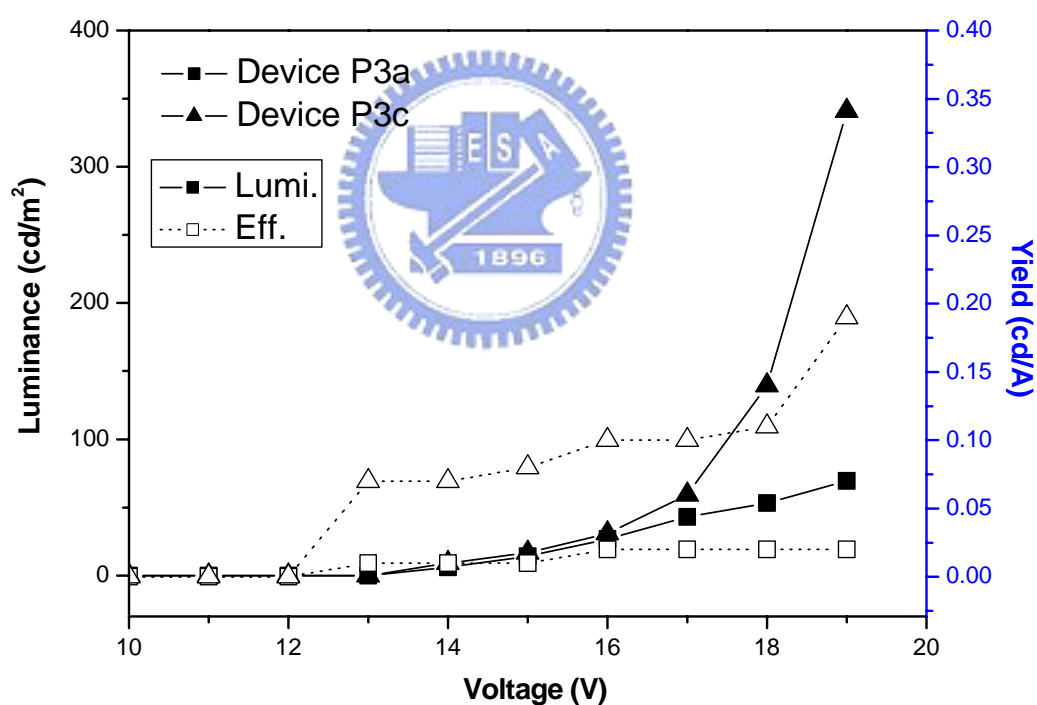


Fig. 3-16 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Devices P3a and P3c

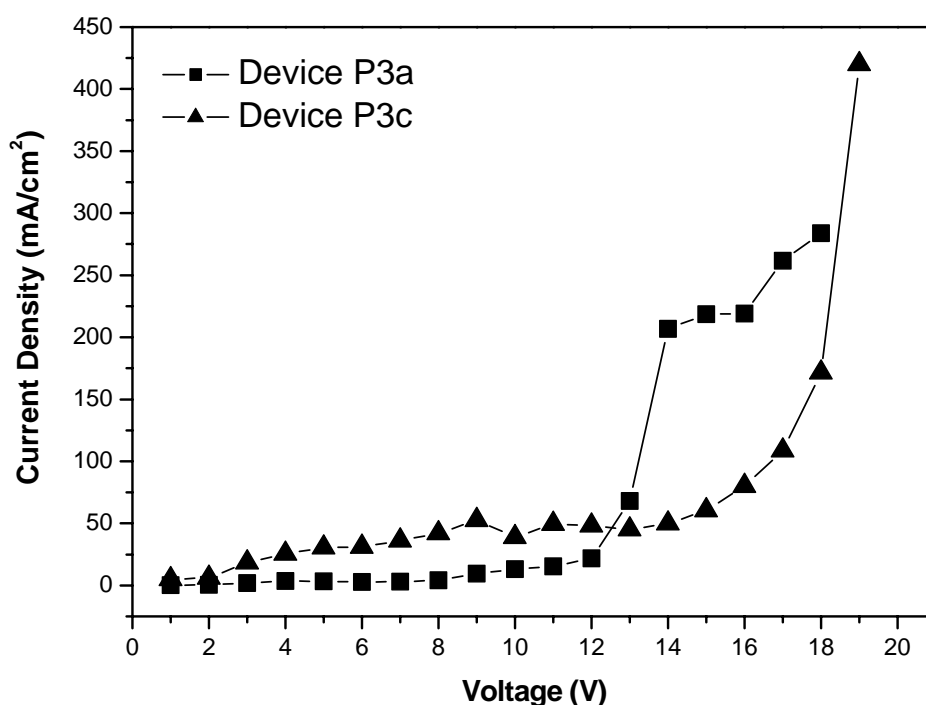
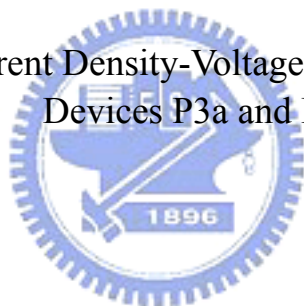


Fig. 3-17 Current Density-Voltage characteristics for the Devices P3a and P3c



3.6.6 P4 元件結構與光電性質

將 P4 以 THF 為溶劑配置成 5~20 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 P4a 與 P4c 結構。元件 P4a 為單純利用 P4 作為 HTL 的結構(Device : ITO/P4/PPV1/Ca/Al)，其中以 1.5 wt %、5000 rpm 轉速(膜厚 55 nm)所形成的薄膜具有最高的亮度及效率，另外在 P4 溶液中加入 0.1 wt %~0.3 wt % 之 CSA 製成元件 P4c，旋轉塗佈 HTL 層之後，以 THF 將 ITO 表面的 HTL 層擦拭去除多餘的部分，接著放入 110°C 烘箱 60 分鐘以去除溶劑及鍵結所產生的水分子，P4c 元件中以 1.5 wt % P4 加入 0.2 wt % CSA 的薄膜表現最佳。P4a 與 P4c 元件的光電性質圖如 Fig. 3-19 及 3-20 所示。將元件性質整理於 Table 3.8 中。

Table 3.8 Device P4a 與 P4c 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)	Cur. Density _{max.} @V
Device P4a	22	97.2(26)	0.11	115.9(26)
Device P4c	9	265.9(13)	0.09	300.3(14)

(Device P4a : ITO / P4_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P4c : ITO / P4 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PPV1_{65nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

由上表與 Fig.3-19 及 3-20 可以明顯看出加入 CSA 之後，P4c 元件不僅大幅提昇電流密度，驅動電壓比未加 CSA 的 P4a 元件(22V)低了 13V，最大亮度的電壓也比 P4a 元件低了 13V，這是由於 P4 分子的苯胺結構與 CSA 形成了高導電度的錯合物，另一方面 P4 分子末端的磷-羥基幫助電洞由 ITO 注入 HTL 層中，使元件的表現大幅提昇。由 P4 的能階圖(如 Fig. 3-18 所示)發現 P4 的 HOMO 能階與 P3 幾乎相同，雖然 P4 的 Energy gap 不如 P3 大，但在此單層元件中，仍然能有效地將電子阻擋在 HTL 與發光層之間的介面，有助於電子與電洞的結合。

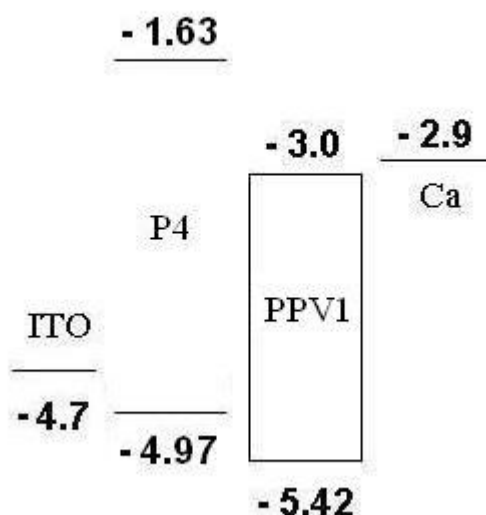


Fig. 3-18 Energy level of Device P4

P3 分子比 P4 只多了一個苯環，而形成分子內三苯胺結構，由 Fig. 3-20 電流密度圖上很明顯地可以看出未摻雜 CSA 的 P3a 元件效果較 P4a 好，不過 P4 元件一旦加入 CSA 做為摻雜物之後，驅動電壓大幅下降，電流密度也大為提升，明顯的改進了元件的表現。

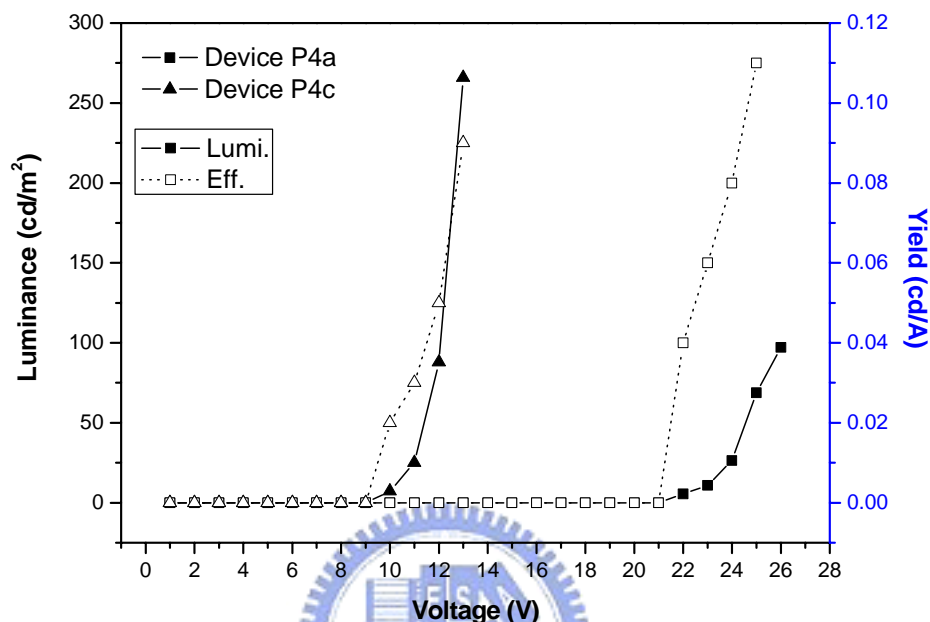


Fig. 3-19 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Devices P4a and P4c

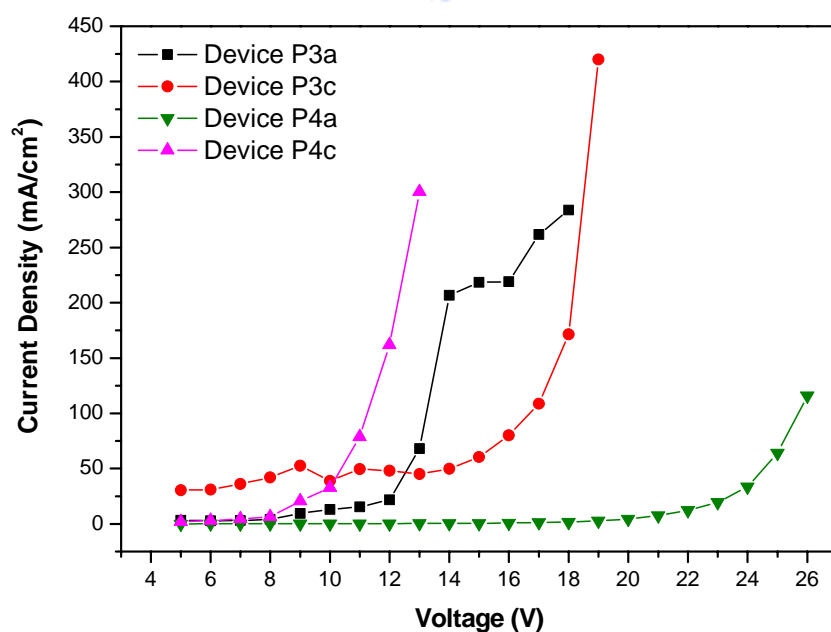


Fig. 3-20 Current Density-Voltage characteristics for the Devices P3a, P3c, P4a, and P4c

3.6.7 紅光發光層元件結構與光電性質

將 P1~P4 分子依照 P1c~P4c 的元件結構配成 10~15mg/ml 濃度溶液並加入 CSA 摻雜物配製 HTL，紅光的發光層為聚芴高分子(PFR，結構如 Fig. 3-21 所示)，以旋轉塗佈方式製成 Devices P1r~P4r，元件的光電性質圖如 Fig. 3-22 及 3-23 所示。將元件性質與濃度比例整理於 Table 3.9 中。

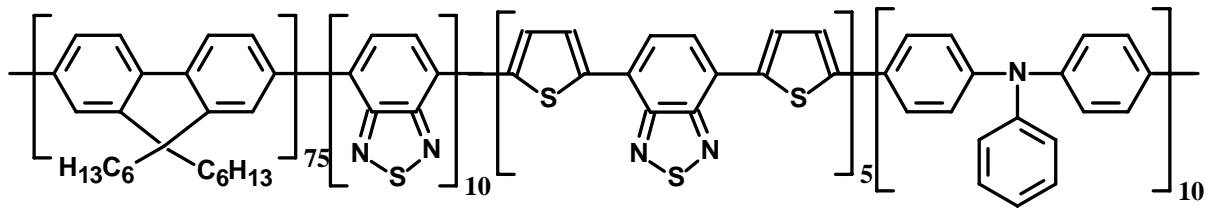


Fig. 3-21 Structure of red electroluminescent material PFR

Table 3.9 PFR Device 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi _{max.} (cd/m ²)@V	Eff _{max.} (cd/A)
Device P1r	8	650(16)	0.15
Device P2r	13	120(21)	0.04
Device P3r	16	35(26)	0.04
Device P4r	8	505(15)	0.07
PEDOT	7	1163(14)	0.13

(Device P1r : ITO / P1 + 0.1 wt % CSA_{55nm} / PFR_{160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device P2r : ITO / P2 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PFR_{160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device P3r : ITO / P3 + 0.1 wt % CSA_{50nm} / PFR_{160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device P4r : ITO / P4 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PFR_{160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

(Device PEDOT : ITO / PEDOT_{30nm} / PFR_{160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

由 Table 3.9、Fig. 3-22 與 Fig. 3-23 可以發現效果最好的元件為 P1r 與 P4r，而 P2r 與 P3r 元件由於導電度不佳，導致驅動電壓及最大亮度都位於高電壓。而 P1r 元件亮度可達超過 PEDOT 元件 50%，效率方面也超越 PEDOT 元件，驅動電壓僅僅高出 1V。

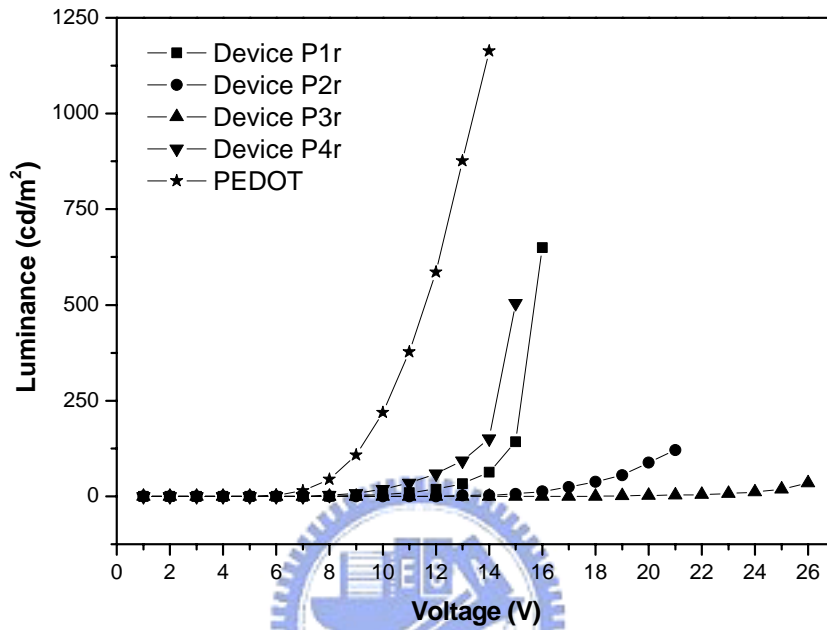


Fig. 3-22 Luminance-Voltage characteristics for the Devices P1r~P4r

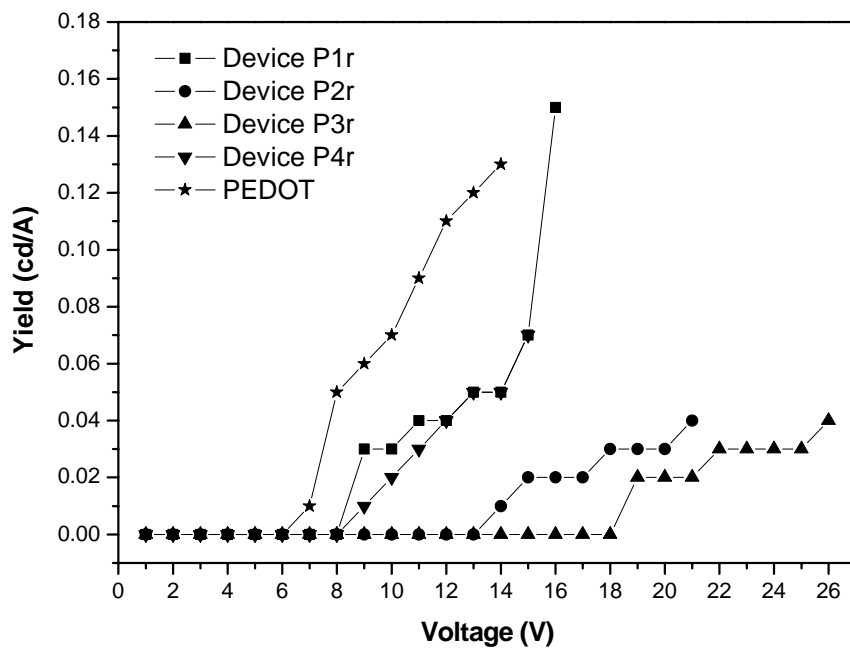


Fig. 3-23 Yield-Voltage characteristics for the Devices P1r~P4r

3.6.8 摻雜 CSA 元件的改良

摻雜 CSA 的溶液在旋轉塗佈於 ITO 表面之後，放入 90°C 烘箱 60 分鐘以去除溶劑，但在此過程中，CSA 與苯胺分子形成的錯合物結構卻會受到破壞而降低效果，因此我們設計改良 P1r~P4r 元件，於旋轉塗佈完畢之後，放入 60°C 烘箱 9 小時，藉由低溫去除溶劑，避免破壞錯合物結構，此元件採取與 P1r~P4r 的相同濃度比例，定為 P1ro~P4ro，所得到的光電性質圖如 Fig.3-24 與 Fig. 3-25 所示，整理元件性質於 Table 3.10 中。

Table 3.10 改良 PFR Device 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)
Device P1r	9	650(16)	0.15
Device P1ro	9	783(16)	0.15
Device P2r	13	120(21)	0.04
Device P2ro	13	228(21)	0.06
Device P3r	19	35(26)	0.04
Device P3ro	16	168(25)	0.08
Device P4r	8	505(15)	0.07
Device P4ro	8	645(15)	0.07
PEDOT	6	1163(14)	0.13

(Devices P1ro~P4ro 之結構及膜厚與 Devices P1r~P4r 完全相同)

由上表及 Fig. 3-14 與 3-25 可以發現改用新方法之後得到的元件在亮度與效率表現上都有一定程度的提升，而且使用 PR-650 觀察元件時可以明顯地看出新元件有比原本 P1r~P4r 元件有較平整的成膜性，發光區域表面不會有 CSA 的顆粒出現，影響元件效果。

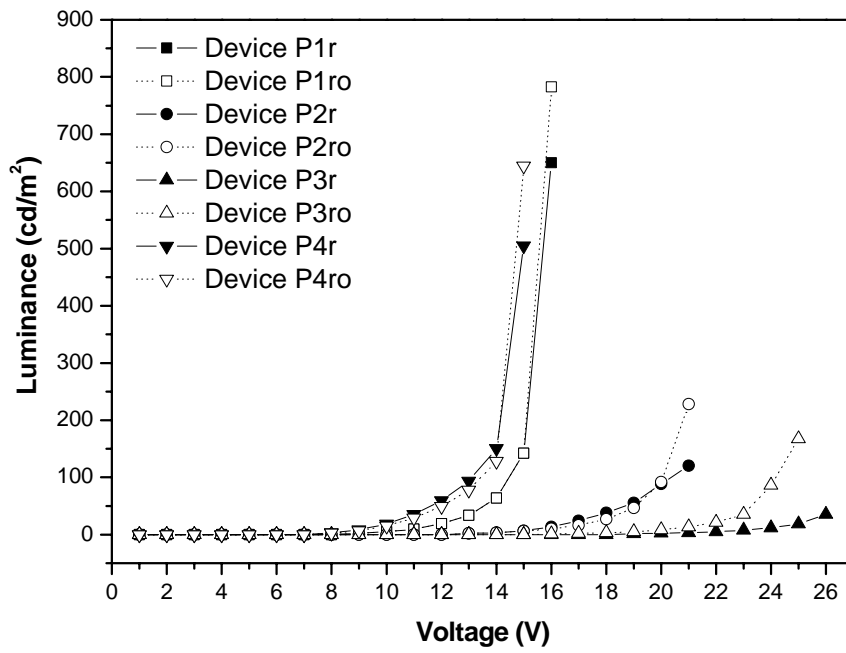


Fig. 3-24 Luminance-Voltage characteristics for the Devices P1r~P4ro

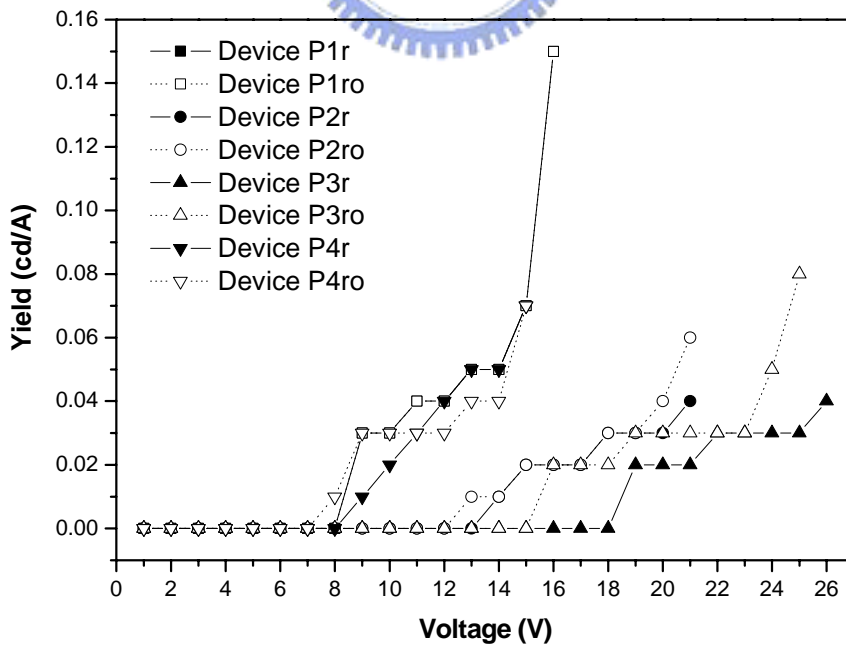


Fig. 3-25 Yield-Voltage characteristics for the Devices P1r~P4ro

3.6.9 藍光元件結構與光電性質

將 P1~P4 分子依照 P1c~P4c 的元件結構配成 10~15mg/ml 濃度溶液並加入 CSA 摻雜物配製 HTL，旋轉塗佈之後放入 60°C 烘箱 9 小時，藍光的發光層為聚芴高分子(PFB，結構如 Fig. 3-26 所示)，以旋轉塗佈方式製成 Devices P1y~P4y，元件的光電性質圖如 Fig. 3-27 及 3-28 所示。將元件性質與濃度比例整理於 Table 3.11 中。

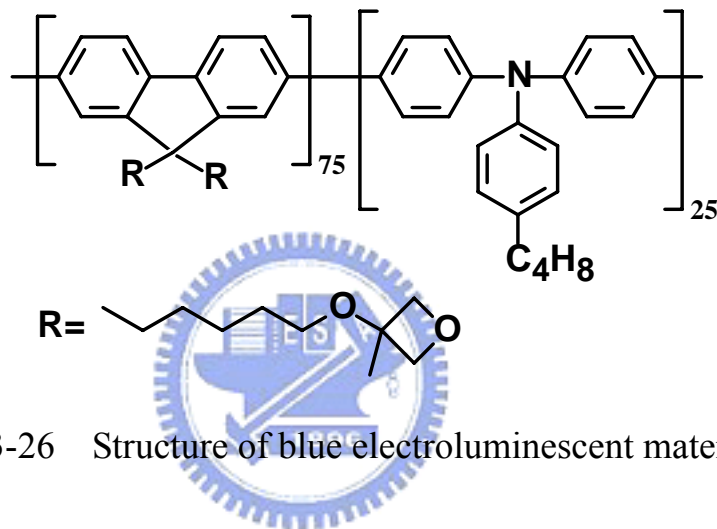


Fig. 3-26 Structure of blue electroluminescent material PFB

Table 3.11 PFB Device 的元件性質

HTL	Turn on V	Lumi. _{max.} (cd/m ²)@V	Eff. _{max.} (cd/A)
Device P1y	5	2116(11)	0.53
Device P2y	11	733(15)	0.16
Device P3y	12	11(13)	0.01
Device P4y	8	2149(13)	0.33
PEDOT	5	3250(10)	0.61

(Device P1y : ITO / P1 + 0.1 wt % CSA_{55nm} / PFB_{150nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P2y : ITO / P2 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PFB_{150nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P3y : ITO / P3 + 0.1 wt % CSA_{50nm} / PFB_{150nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P4y : ITO / P4 + 0.2 wt % CSA_{50nm} / PFB_{150nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device PEDOT : ITO / PEDOT_{30nm} / PFB_{150nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

由 Table 3-11 及 Fig. 3-27、Fig. 3-27 可以發現效果最好的元件為 P1y 與 P4y，P2y 與 P3y 元件圖樣也由於導電度不佳，元件表現不如 P1y 與 P4y。值得一提的是，在紅光與藍光此兩系列中，以 P1 高分子表現最佳，經過改良的 CSA 摻雜方法之後，於紅光元件亮度可達 PEDOT 元件 67%，而於藍光元件中 P1y 元件驅動電壓與 PEDOT 相同，P4y 驅動電壓與最大亮度的電壓都較 P1y 略遜。

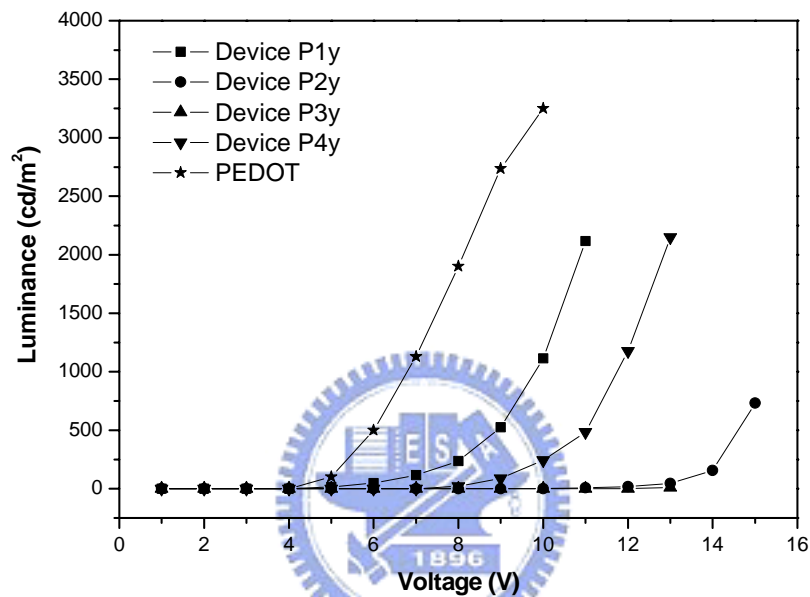


Fig. 3-27 Luminance-Voltage characteristics for the Devices P1y~P4y

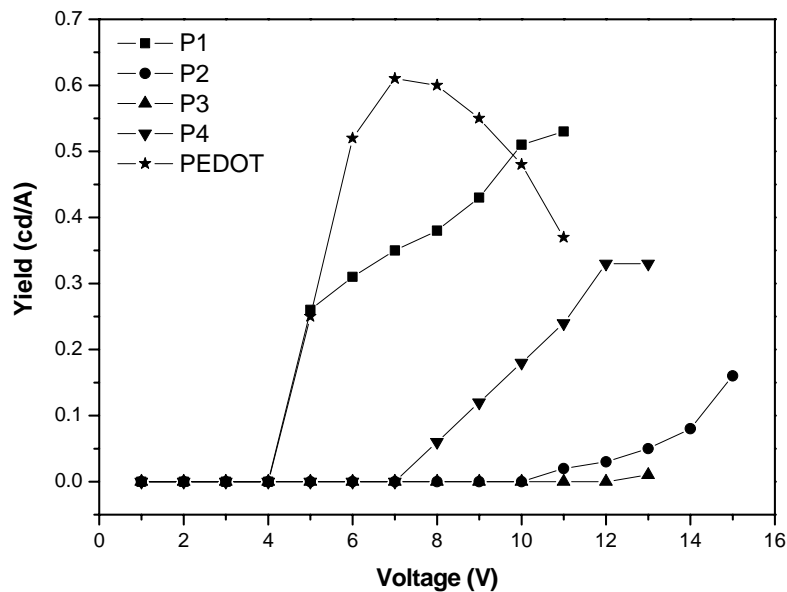


Fig. 3-28 Yield-Voltage characteristics for the Devices P1y~P4y

3.6.10 加入 PEDOT 元件的結構與光電性質

由於 P1~P4 單獨元件的效果都未能較 PEDOT 元件出色，我們推測也許是由於 HTL 與發光層之間的 HOMO 能階差距太大，即使 HTL 層的導電度已經提升，但電洞也可能被阻擋在 HTL 與發光層介面之間，影響電子與電洞的再結合。因此設計另一種元件結構：ITO/HTL/PEDOT/EL/Ca/Al。利用本實驗中合成的 P1~P4 分子作為電洞注入的媒介，PEDOT 在此當作幫助電洞由 HTL 傳到發光層的電洞傳輸層，由於此為多層結構，因此在旋轉塗佈 HTL 層時特別改變分子的膜厚，製成元件 P1pg~P4pb (g, r, b 分別代表綠光、紅光與藍光發光層元件)，將這些 Device 的亮度-電壓與效率-電壓圖列於 Fig. 3-29~Fig. 3-31，整理元件資料列於 Table 3.12。

Table 3.12 Devices P1pg~P4pb 的元件性質

Device	Turn on V	Lumi _{max} (cd/m ²)@V	Eff _{max} (cd/A)	Voltage at 500 cd/m ² (V)
Device P1pg	6	1361(12)	0.25	9
Device P4pg	5	3542(10)	0.63	6
Device PEDOT	5	2389(11)	0.27	7
Device P1pr	6	1279(13)	0.11	11
Device P4pr	6	1394(12)	0.13	10
Device PEDOT	7	1163(14)	0.13	11.5
Device P1pb	5	2856(10)	0.65	6.5
Device P4pb	5	3424(10)	0.95	6
Device PEDOT	5	3250(10)	0.61	6

(Device P1p: ITO / P1 + 0.1 wt % CSA_{40nm} / PEDOT_{30nm} / EL_{65~160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P2p: ITO / P2 + 0.2 wt % CSA_{30nm} / PEDOT_{30nm} / EL_{65~160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P3p: ITO / P3 + 0.1 wt % CSA_{30nm} / PEDOT_{30nm} / EL_{65~160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device P4p: ITO / P4 + 0.2 wt % CSA_{30nm} / PEDOT_{30nm} / EL_{65~160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})
 (Device PEDOT: ITO / PEDOT_{30nm} / EL_{65~160nm} / Ca_{35nm} / Al_{100nm})

由 Fig. 3-29~Fig. 3-31 或 Table 3-13 都可以發現此 P1p~P4p 系列的效果達到最佳。綠色發光元件系列中，P4pg 元件的驅動電壓與 PEDOT 元件相同，亮度為 PEDOT 元件的 150%，效率更是超過兩倍，達到 0.63 cd/A，P4pg 元件也在 6V 即達到 500 cd/m² 的亮度。而 P1pg 元件與 PEDOT 元件相比略微遜色，推測是由於 P1pg 元件幫助電洞注入的效果不如 HOMO 能階較高，且具有末端磷-羥基(P-OH)結構的 P4 分子所致。

紅光發光材料系列中，可以看出三種元件的亮度以及效率都相差不多，比較特別的是 P1pr 及 P4pr 元件的驅動電壓都較 PEDOT 元件更低，證明了此種多加入 PEDOT 作為電洞傳輸層的結構有利於提升電子與電洞的再結合效率。

而在藍光發光材料系列中，雖然三者的亮度幾乎相同，但 P4pb 元件的效率比 PEDOT 高出了 56%，達到 0.95 cd/A。觀察 Table 3-10 可以發現大部分的 P1p 與 P4p 元件在驅動電壓方面都較 PEDOT 元件有達到提升作用，證明了利用 P1 或 P4 分子作為 ITO 的電洞注入層效果較 PEDOT 層優異。

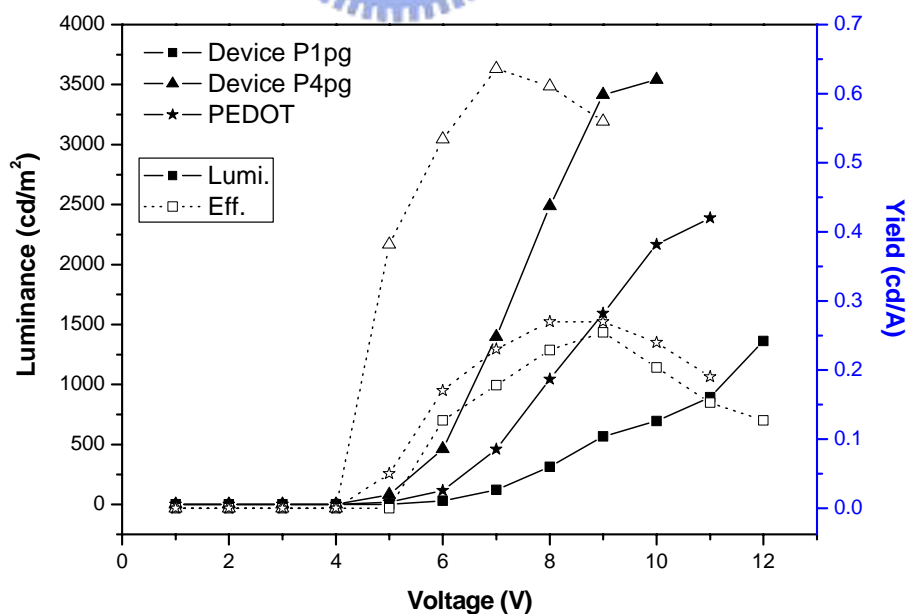


Fig. 3-29 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Green Devices P1pg, P4pg, and PEDOT

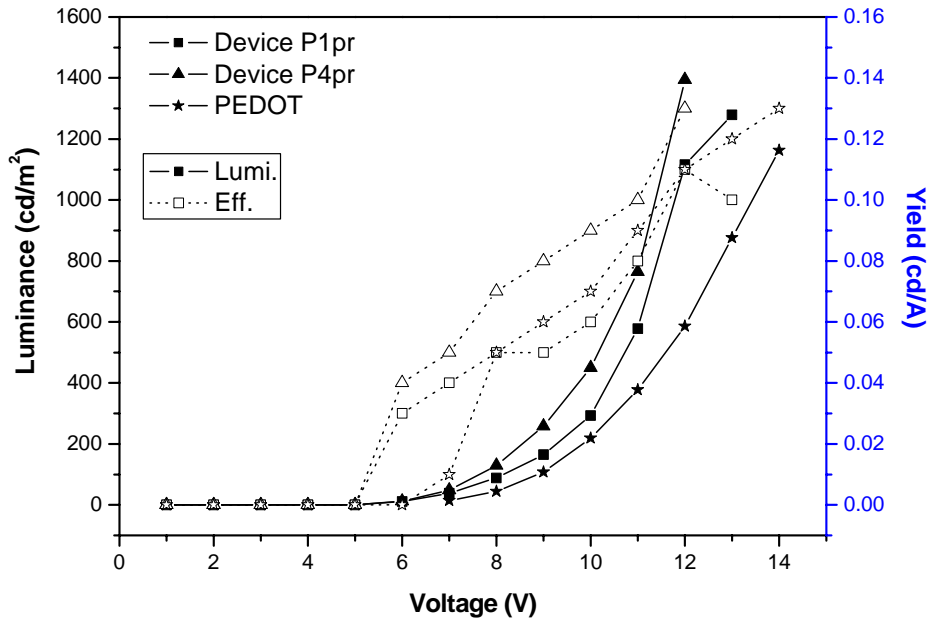


Fig. 3-30 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Red Devices P1pr, P4pr, and PEDOT

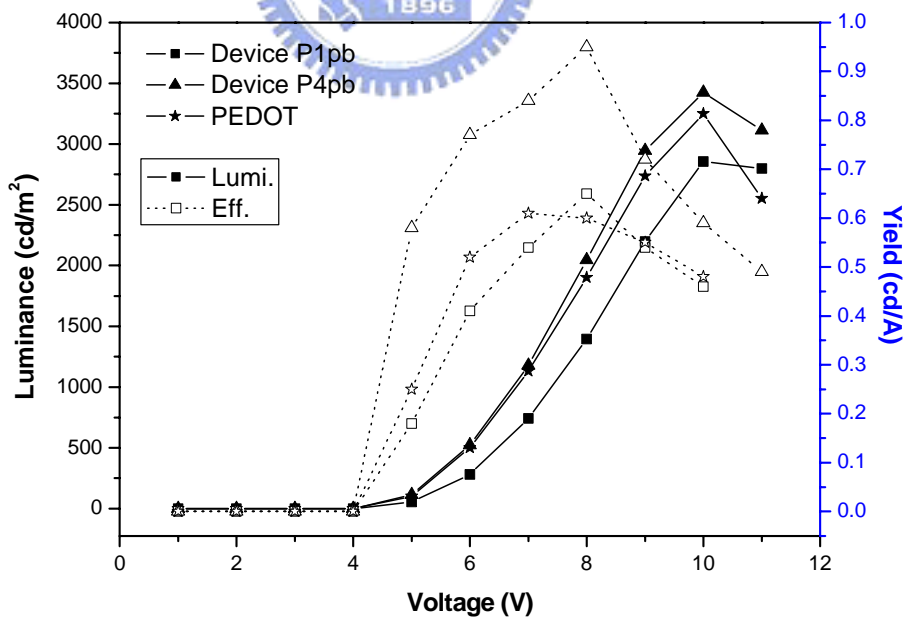


Fig. 3-31 Luminance-Voltage and Yield-Voltage characteristics for the Blue Devices P1pb, P4pb, and PEDOT

3.7 薄膜導電度量測

3.7.1 待測薄膜的製作

進行薄膜導電度量測實驗之前，必須將乾淨的玻璃片先以臭氧曝照三分鐘，之後將高分子溶液以旋轉塗佈法在玻璃片上成膜，利用旋轉塗佈機甩膜的時候最好將溶液滴於靠近角落附近，便於量測。成膜完畢之後放入 60°C 烘箱 9 小時，確定溶劑烘乾之後才可進行量測。

3.7.2 測量薄膜導電度

將儀器的 1 號及 2 號紅色偵測夾分別固定夾於玻璃板上相同位置的兩側角落，施以電壓測量所收到的電流值。一般導電度的計算公式：

$$\text{Conductivity (S/cm)} = l / R = I / V \cdot l$$

其中 R 代表電阻，I 代表電流，V 代表電壓，l 代表玻璃量測長度

所得到的電流-電壓關係圖如 Fig. 3-32 所示，將 Fig. 3-32 的結果整理於 Table 3-14 並計算導電度。由 Table 3.13 發現 P1~P4 中，未摻雜 CSA 的 P1a 薄膜與已摻雜的 P2c 及 P3c 高分子薄膜的電流值由於太低，很容易受到玻璃基材上的雜質影響，其電阻值已非十分精確。而摻雜 CSA 的 P1c 薄膜的導電度較未添加 CSA 的 P1a 薄膜提升 1000 倍，P1c 薄膜導電度為 PEDOT 薄膜的 68.6%，而 P4c 薄膜為 PEDOT 的 55.3%。

Table 3.13 P1~P4 的表面導電度

Polymer	Resistance (Ω)	Conductivity (S/cm)
P1a	4.71×10^{10}	7.07×10^{-12}
P1c	9.29×10^7	3.60×10^{-9}
P2c	3.37×10^9	9.90×10^{-11}

P3c	6.11×10^9	5.47×10^{-11}
P4c	1.15×10^8	2.89×10^{-9}
PEDOT	6.37×10^7	5.23×10^{-9}

(P1a : glass / P1_{55nm})

(P1c : glass / P1 + 0.1 wt % CSA_{50nm})

(P2c : glass / P2 + 0.2 wt % CSA_{50nm})

(P3c : glass / P3 + 0.1 wt % CSA_{50nm})

(P4c : glass / P4 + 0.2 wt % CSA_{50nm})

(PEDOT : glass / PEDOT_{30nm})

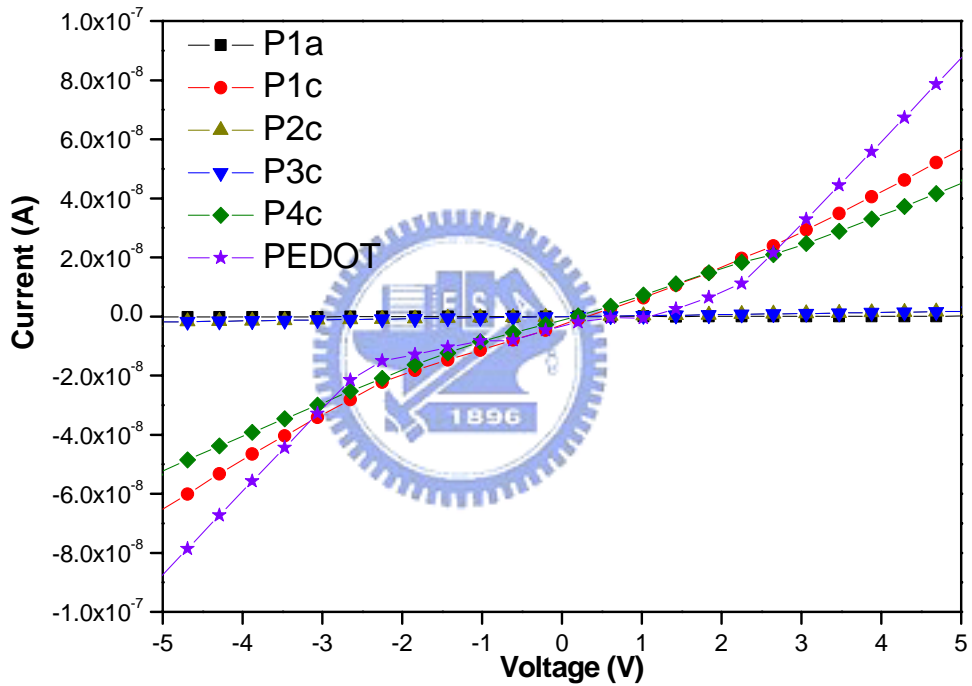


Fig. 3-32 Current-Voltage characteristics of Devices P1a, P1c, P2c, P3c, P4c, and PEDOT

由 3.6.10 的元件表現配合測量導電度所得到的結果，發現導電度最佳的是 PEDOT 與 P1c 薄膜，但元件結果表現最佳的是 P4 分子，可以推斷在 P4 高分子末端所導入的磷-羥基(P-OH)可以有效地幫助 ITO 陽極的電洞注入與傳輸，為一有效的電洞傳輸材料。