

---

## Chapter 3.Experiment method

---

### 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，爲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，因爲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，因爲其 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爲均勻，減少陽極尖端放電的現象。三，元件在操作的過程中常因高電場的緣故使 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 [17,18]。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 膜爲透明，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 元件製作(ITO 圖樣製作)

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

#### (1).濕式光阻製作法

##### (1)基材的清洗

- 將買來的 ITO 玻璃切成 3cm × 3cm 的正方形樣品玻璃基板。
- 將 ITO 玻璃以無塵紙擦拭乾淨。

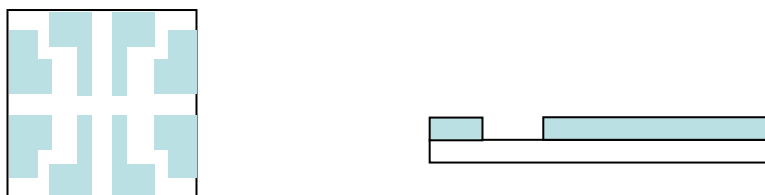
##### (2)微影

- 利用旋轉塗布方式以 1700rpm，旋轉 40 秒的條件，將正光阻(AZ TFP-650)塗布在擦拭過後的 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/O<sub>3</sub>或O<sub>2</sub> plasma的清潔，當 spin coating 時可以增加膜的均勻性及元件的特性)。

#### (2).乾式光阻 ITO 製作

##### clean

- 1.配製 1% powder clean 水溶液(此為鹼性溶液)，將尚未蝕刻之 ITO 玻璃片置入裝有此水溶液的燒杯裡面，再將此燒杯放到超音波震盪器震 10 分鐘，之後用 DI water 沖洗 ITO 玻璃片
- 2.再將 ITO 玻璃片放進裝滿 DI water 的燒杯中，再使用超音波震盪器震十分鐘

3.用氮氣槍把 ITO 玻璃片吹乾，放到 Hot plate 上加熱，加熱到 170 度 C，烤十分鐘，把水氣烤掉，以利下一步驟的

貼光阻。在此一步驟進行的同時，需將光阻先從冰箱裡拿出來退冰。

4.將光阻撕去第一片保護膠膜，趁熱將光阻平整地貼到 ITO 玻璃片上，再將貼上光阻的 ITO 玻璃片放到光罩上，之後將 ITO 面朝下，用 UV light 曝光 62 秒

PS: 此一步驟相當重要，若沒貼好，例如有氣泡存在光阻與 ITO 玻璃片之中，可將 ITO 玻璃片曝光，再利用 step7.的 5%NaOH 水溶液，把 ITO 玻璃片泡在此水溶液中，則可將光阻去除，以利回收 ITO 玻璃片重新使用)

### 顯影

5.顯影液為碳酸鉀(濃度：50g/1000ml water)，第一階段，先撕去光阻另一面的第二片保護膠膜，再將 ITO 玻璃片放入顯影液中 1 分 30 秒，之後取出 ITO 玻璃片，用水沖乾淨。第二階段再將 ITO 玻璃片放入顯影液中 30 秒，取出玻璃片，用 DI water 沖洗乾淨，接下來用無塵紙把殘留水分吸掉。不可使用氮氣槍，因為此動作會將光阻吹掀掉

PS: a.顯影前請記得撕掉第二片保護膠膜

b.顯影液使用完後請回收

### # 蝕刻

6.在酸鹼 Bench 中隔水加熱 HCl 溶液到 50 度 C，再置入 ITO 片於 HCl 溶液中，蝕刻時間約 50~60 秒，之後取出 ITO 玻璃片，再用 DI water 將 ITO 玻璃片沖洗乾淨

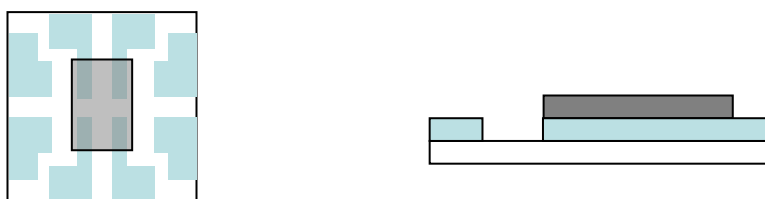
7.調配 5% NaOH 水溶液，然後將 ITO 玻璃片置入於 NaOH 水溶液中，經過數分鐘後，光阻則會自動掉落

8.之後將已蝕刻好的 ITO 玻璃片置入裝有 DI water 的燒杯裡，用超音波震盪器震 5 分鐘，然後再將 ITO 玻璃片用氮氣槍吹乾，蝕刻即告完成。

### 3-3 高分子膜的製作

#### (1) 電洞注入層的製作

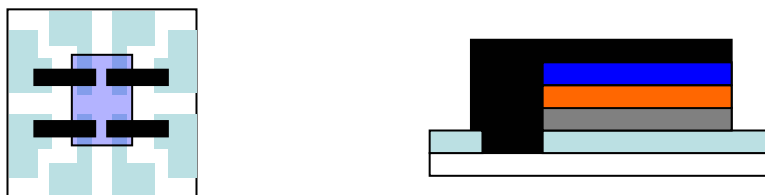
- 將 PEDOT:pss 用 spin coating 的方式均勻塗布於 ITO 上，膜厚 40nm。
- 使用棉花棒沾去離子水，小心擦拭 ITO 玻璃發光區域外之部分避免導通。
- 在真空中( $10^{-3}$  torr)以 125 度烤 60 分鐘。



### 3-4 電極的蒸鍍

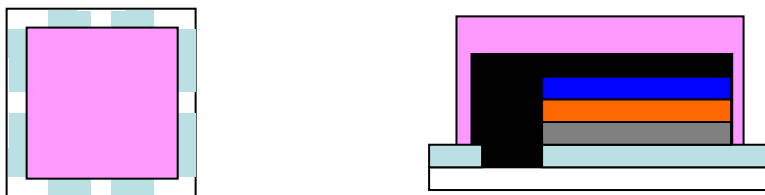
- 將已經塗布有多層高分子膜的樣品放入蒸鍍光罩中，置於蒸鍍室中抽真空至  $5 \times 10^{-7}$  torr，施加適當的電流使 Ca 熔融蒸發，Ca 的鍍膜速率為 1A/sec，膜厚為 35nm。
- 之後再蒸鍍 Al，蒸鍍速率為 5A/sec，膜厚為 100nm，做為 Ca 金屬的保護層。

(註：蒸鍍由交大應化所許千樹教授實驗室所幫忙)



### 3-5 樣品封裝

- 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。



### 3-6 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  $\text{cd}/\text{m}^2$  (nits)。

### 3-7 實驗心得:

- 1.在上 PEDOT 前先用 UV-ozone 打 plasma，可明顯增加其親水性而使成膜變好。
- 2.同一種發光材料溶於不同有機溶劑後，做成相同條件的元件時，有時會有不同的效益與表現，原因是因為由於材料主鏈的極性與溶劑極性不同而使材料沒有完全在溶劑中舒展開所致。
- 3.PF 系列的材料在旋塗前於玻璃基板上之前，可稍預加熱(120C，5 sec)來達到均勻成膜的效果，但 PPV 系列則不可，加熱後會使光色有所改變，在效益上也變差。
- 4.在使用 Glycerol 部分，Spin coater 操作時適合使用兩階段轉速，如此才可較任意改變第二層厚度。

