

第一章 序論

1-1. 前言

科技快速成長的二十一世紀，連帶著資訊爆發性地湧現，人們利用身體諸多感官能力來做為傳遞資訊的通道，例如我們用聽覺在課堂上聽老師對於知識的闡述；例如我們利用味覺來得知食物的美味與否；例如我們利用視覺來觀察外在環境與我們的關係。而人類諸多感官能力中可接收最大量資訊的，目前當以視覺為最，人類目前正大量地發展與視覺相關的科技，這點可從液晶顯示器產業的蓬勃發展看出，而次世代顯示科技中最令人矚目的當以有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes 簡稱 OLED)。

有機電激發光最初在 1963 年由 Pope 教授所發現¹，當時他利用外加高電壓於 Anthracene 晶體上觀察到發光的現象，但過高的電壓與過低的發光效率使得這文獻發表並未受到太多的矚目，直到 1987 年美國柯達公司的 C. W. Tang 與 Steve Van Slyke 發表以真空熱蒸鍍所製多層式結構的 OLED²，一舉改善了 Pope 教授面臨的問題，而 C. W. Tang 與 Steve Van Slyke 所發表的 OLED 其低操作電壓與高亮度也引起了全球工業界的目光，1990 年英國劍橋大學的 Richard Friend 教授³開發出使用旋轉塗佈(spin coating)方法將共軛高分子(conjugated polymer)作為發光層所製的高分子有機發光二極體(Polymer Light-Emitting Diodes 簡稱 PLED)，其簡易製程亦使得 OLED 的未來發展更加地寬廣。

1-2. 有機發光二極體發光原理簡介、結構簡介、Polarized PLED 與材料簡介

有機發光二極體的光激發光原理與傳統半導體發光二極體的原理類似，可以圖 1-1 來說明，當光子以適當的能量入射分子時，分子吸收了光子的能量($h\nu$)，而該分子內部電子會因為吸收了能量($h\nu$)而產生電子於軌域的躍遷，從最高已填滿軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)躍遷至最低未填滿軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)形成激子(exciton)，當激子(exciton)經過一段時間欲釋放掉不穩定的能量狀態時，若選擇以放出光($h\nu'$)

的形式來釋放能量即為光激發光原理。目前較常見到的有機發光二極體結構大致如圖 1-2 所示，大致上類似於三明治結構，上下由兩層電極所夾成的有機發光二極體，當施以外加電壓時(用以驅動電子與電洞)，電子由陰極(常以低功函數之金屬如:Ca, Mg, Al 來製作)出發，電洞則由陽極(常以高功函數之 ITO 即 Indium Tin Oxide 來製作，而 ITO 亦為透明之導電性物質，故目前大多以 ITO 當作陽極出發，電子從陰極注入有機材料中的 LUMO 中，電洞從陽極注入有機材料的 HOMO 中，當電子、電洞於有機發光層中相向運動時，有機會相遇形成激子(exciton) 進而行再結合作用(Recombination)並釋放能量以光的形式來表現，此即所謂電激發光現象(Electroluminescence, 簡稱 EL)，可以圖 1-3 所示，其中電洞注入層的效用在於幫助電洞從陽極(ITO)注入到有機發光層，因為電洞欲注入有機材料的 HOMO 時首先會先碰到一個位能障礙(Potential Barrier)，若缺少電洞注入層時，電洞要直接注入有機發光層的 HOMO 其所遭遇到的位能障礙更大，使得注入效率更差導致發光效率下降，故目前均廣泛地使用電洞注入層於 OLED 結構中，而使用電洞注入層於實際上有修飾 ITO 表面平坦度與避免因發光層有針孔(Pin Hole)所導致的短路現象。

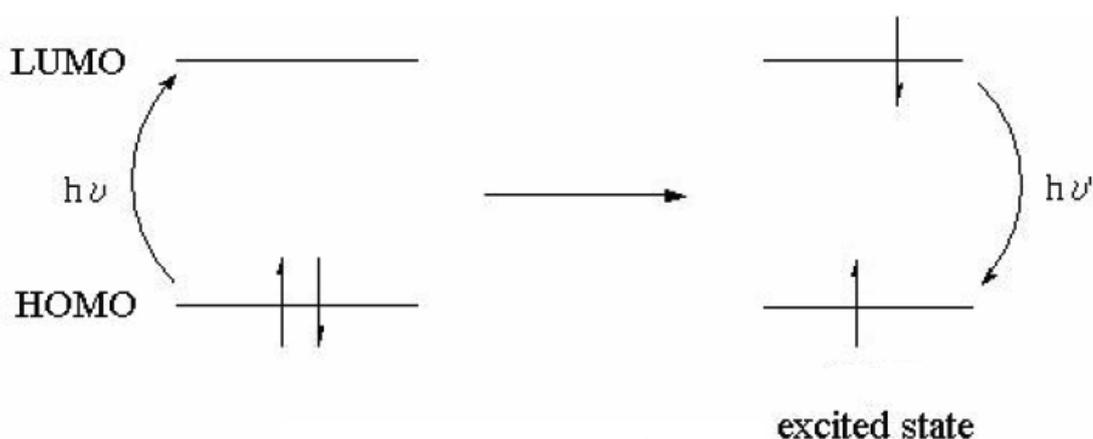


圖 1-1 光激發光原理示意圖

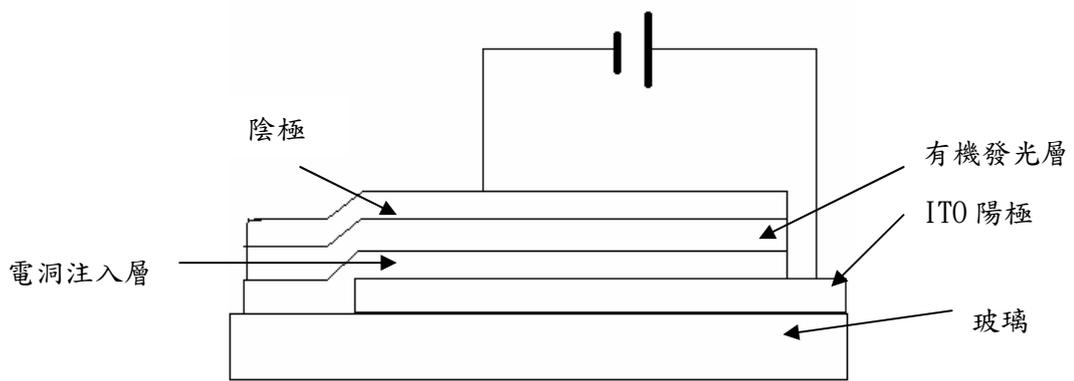


圖 1-2 有機發光二極體結構圖

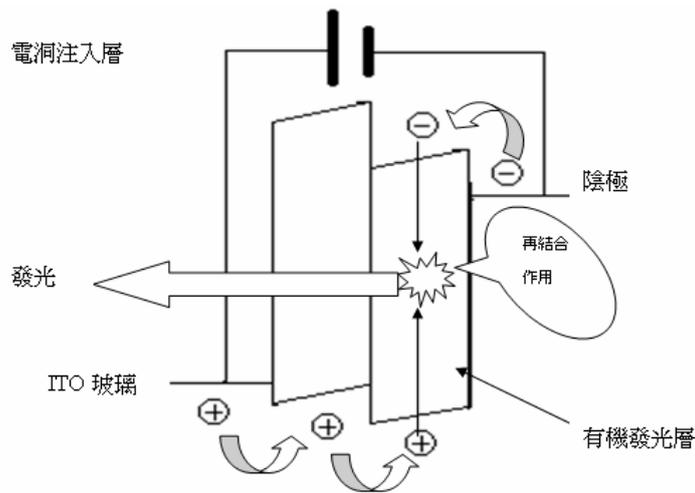


圖 1-3 電激發光原理示意圖

偏極化高分子有機發光二極體(Polarized Polymer Light-Emitting Diode, 以下簡稱 Polarized PLED)^{4,5}，其特性為可發出線性偏極化光，一般用來做 Polarized PLED 之發光材料為 Polyfluorene (PF)如圖 1-4，PF 是種液晶材料 (Liquid Crystalline Material)，常溫下為固體，當加熱溫度高於其 T_g(Glassy Transition Temperature)時，會產生液晶相變化，將 PF 置於排列層(Alignment

Layer, 一般常用 Polyimide, 簡稱 PI) 之上並加熱超過 Tg 時會依照不同溫度而有不同的液晶相。

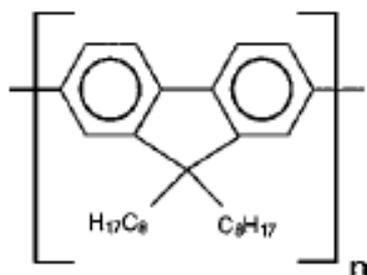


圖1-4 PF化學結構式

而 PF 可發線性偏極化光之現象⁶可從其吸收光譜與發光光譜來觀察如圖 1-5、圖 1-6，圖 1-5 中當未偏極化光(Unpolarized light)入射已呈現排列狀態的 PF(將 PF 溶液旋轉塗佈置於排列層並加熱退火，最常見的排列方式是機械力研磨排列層)固態薄膜時，平行機械力研磨(Rubbing)方向的光分量(Abs. //)會被薄膜大量地吸收，垂直機械力研磨方向的光分量(Abs. ⊥)則是少量地吸收，會被吸收的原理雷同於基本的線柵偏極片(Wired Grid Polarizer)⁷如圖 1-7，平行於金屬導線之光電場(即圖七中垂直分量電場)使得電子在導線上來回震盪，震盪中的電子撞擊金屬原子進而消耗掉光之垂直分量電場能量，最後只通過光之水平分量之電場。當未偏極光入射已呈現排列狀態的 PF 固體薄膜時，觀察到光激發光現象，其中平行於機械力研磨方向之光電場會大於垂直機械力研磨方向如圖 1-6。

Polarized PLED 其元件結構與圖 1-2 有機發光二極體結構一致，唯獨旋轉塗佈 PF 溶液前要對於排列層(Alignment Layer)進行處理，一般處理排列層方法如：機械力研磨(Rubbing)⁵、LB 沈積(Langmuir-Blodgett deposition)⁸、光配向(Photo-alignment)^{9,10,11,12}、機械力延展(Stretching)¹³、離子束表面處理(Ion beam surface treatment)^{14,15,16}、摩擦轉移技術^{17,18}(以下將對上述幾種方法做簡單介紹)，上述方法中以機械力研磨方式最常見也最具經濟實惠效益。以機械力研磨方式處理排列層為例，電激發光時其平行於機械力研磨方向之光電場 EL// 會大於垂直機械力研磨方向之光電場 EL⊥如圖 1-8。

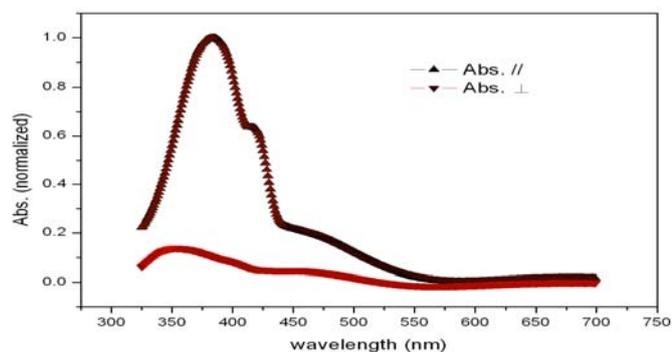


圖 1-5 PF 之偏極化吸收光譜，其中 Abs. // 代表與機械力研磨(Rubbing)方向平行的吸收光譜，Abs. ⊥ 代表與機械力研磨(Rubbing)方向垂直的吸收光譜

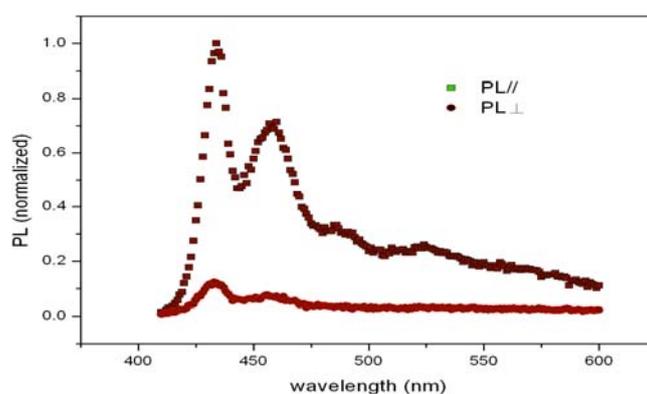


圖 1-6 PF 之偏極化發光光譜，其中 PL// 代表與機械力研磨(Rubbing)方向平行的發光光譜，PL⊥ 代表與機械力研磨(Rubbing)方向垂直的發光光譜

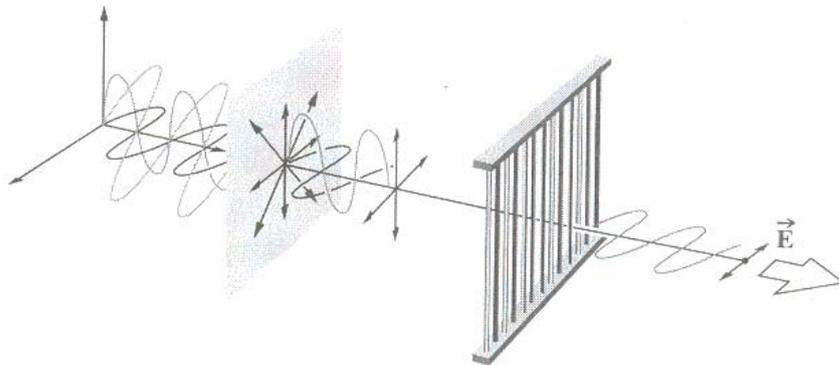


圖 1-7 線柵偏極片(Wire-Grid Polarizer)示意圖，垂直方向直線即金屬導線，當一未偏極化光入射時最後通過光只有水平方向之電場

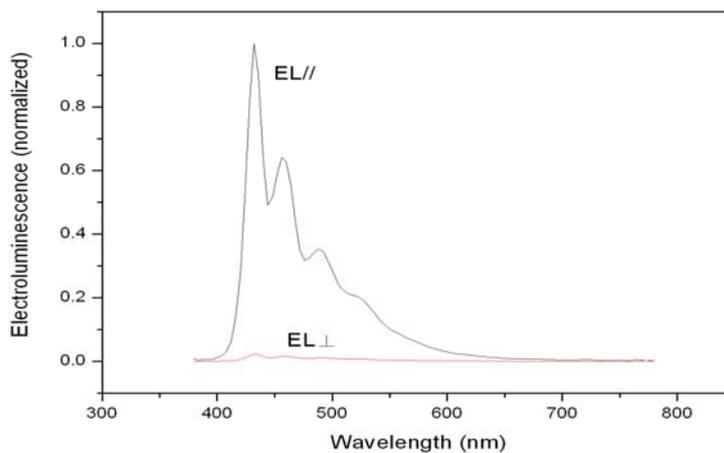


圖 1-8 Polarized PLED 其電激發光光譜，EL//代表與機械力研磨方向平行之光電場，EL⊥代表與機械力研磨方向垂直之光電場。

1-2-1. 機械力研磨(Rubbing)

機械力研磨配向方法係利用長棒狀滾輪包裹著絨毛，滾動滾輪並刷過欲進行排列之高分子膜層，高分子會於膜層表面進行排列，但此種方法通常會損壞高分子表面形貌，在本論文中所介紹之機械力研磨配向方法係廣泛使用於液晶材料排列方法，首先要利用旋轉塗佈法製造出配向膜(alignment layer)，再利用裹著絨毛之滾輪刷過配向膜表面，緊接著將液晶材料沈積於經機械力研磨後之配向膜表面

並進行高溫退火步驟，以長棒狀的 Nematic 液晶分子為例，結束高溫退火後液晶分子的長軸會與機械力研磨配向方向大致平行排列，而影響配向排列整齊度高低因素列舉如下：機械力研磨方法中絨毛的材質、絨毛與配向膜之間的壓力、滾輪轉速、配向膜基板移動速度、配向膜材料、高溫退火條件等等。

以下就機械力研磨配向方式應用在偏極化有機高分子發光二極體的文獻做一簡單介紹，1999 年 M. Grell 等人⁴利用摻雜小分子電洞傳輸材料於良好的配向材料 Polyimide(PI)之中，由於 Polyimide(PI)為良好的絕緣體，若要應用於有機發光二極體中則會因過大的驅動電壓而讓元件效率低落，故利用摻雜小分子電洞傳輸材料於 PI 中，期望可以一邊保有 PI 的良好配向能力一邊可使驅動電壓大幅地下降，但後續文獻¹⁹中指出小分子電洞傳輸材料雖可有效地降低驅動電壓，但同時也使得 PI 良好的配向能力降低，故在驅動電壓與配向能力兩個指標之間必須有所取捨。但利用 PI 摻雜小分子電洞傳輸材料當來做配向膜，其電性與一般電洞注入層的電性比較起來仍是太差(可參考表格一，發現利用電洞傳輸材料摻雜於 PI 中所得元件亮度、效率均較為偏低)，故在 2000 年 K. S. Whitehead 等人⁵發表利用 PPV(poly(*p*-phenylenevinylene))來當作電洞傳輸層，並利用其質地堅硬的特性搭配使用研磨方式來製作配向膜，所得電性量測結果較之 PI 摻雜小分子電洞傳輸材料改善許多，故此尋找一具有良好電洞注入特性與配向能力之材料為後續文獻所共通努力的方向，在 2003 年，S. W. Culligan²⁰等人，利用最常為電洞注入材料的導電高分子 PEDOT/PSS 當電洞注入層並以研磨方式製成配向層，較為特別的是其發光層係利用自行合成的寡分子(Oligofluorene) [F(MB)10F(EH)2, dodecamer](如圖 1-9 所示)材料，塗佈於 PEDOT/PSS 配向膜上，並使用電洞阻擋層(Hole Blocking layer)1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazolyl) TPBI 來提升其發光效率，其電性結果與電激發光光譜偏極化率(Dichroic ratio)均優異於前面兩者，其原因有二，一是使用 PEDOT/PSS 當作配向膜與電洞注入層，因其極簡易製程條件與優異的修飾透明 ITO 電極之電洞注入特性，可大幅地降低元件驅動電壓，故目前 PEDOT/PSS 已廣泛地使用在有機電

子元件領域中；原因其二在於使用該研究團隊自行合成之寡分子發光材料 (Oligofluorene) [F(MB)10F(EH)2, dodecamer]，相較於高分子液晶發光材料 PF，寡分子於成份純度、分子鏈長整齊性均優於高分子液晶發光材料 PF，故可得一高電激發光光譜偏極化率。

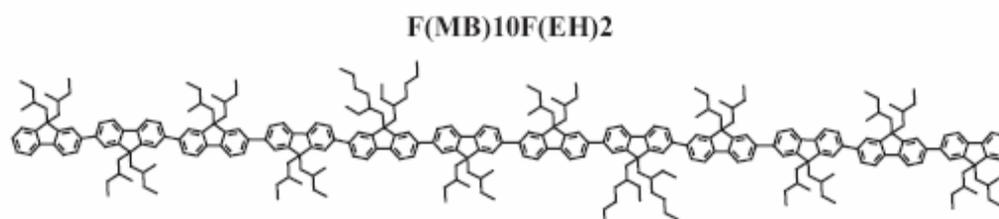


圖 1-9 [F(MB)10F(EH)2, dodecamer]化學結構圖

1-2-2. 光配向(Photo-alignment)^{9, 10, 11, 12}

機械力研磨方式為一直接接觸式配向方法，容易造成配向膜表面的破壞、靜電累積、研磨後造成粉塵而不相容於無塵室製程環境等等問題，故發展非接觸式配向方法以期望可以避免接觸式配向方法的缺點。光配向方法為一非接觸式配向法，在此介紹第一個⁹利用光配向方法處理配向膜並沈積高分子液晶發光材料 PF 製成偏極化有機高分子發光二極體，其概念簡述如下，先用旋轉塗佈方法塗佈一層薄薄的光配向膜並施以照光處理，此處光為線性偏極化光，因為光配向膜分子的特殊化學結構(舉例參考文獻 9 中所使用光配向膜材料如圖 1-10)會因照光而進行分子間的再排列(Reorientation)，因此原本無雙折射率(Birefringence)的薄膜因為照光後反應成為具有光學雙折射率之薄膜，故當對不同區域之薄膜施以不同方向(在參考文獻 9 中施以互相垂直之線性偏極化光)的線性偏極化光後(即是可以對整面薄膜施以區域規劃為不同雙折率性質)，進行 PF 薄膜的旋轉塗佈沈積薄膜，經過對 PF 薄膜的超過其 Tg(Glass transition temperature)的高溫退火

時 PF 分子會受於下層光配向膜層的配向力而進行排列，故結束高溫退火處理後可得到具有雙折射率之 PF 薄膜，此即完成 PF 薄膜的配向，此方法特別之處在於整體薄膜容易進行區域規劃，如圖 1-11 所示(參考文獻 9 中所摘錄出來)，而製作成偏極化高分子有機發光二極體時，配向層除需具有配向能力之外更重要還需具有電洞傳輸，因此這邊所使用的光配向膜也使用了摻雜電洞傳輸材料於配向膜中以改進其電性不佳之性質，摻雜電洞傳輸材料其濃度 20 wt%與摻雜濃度 10 wt%相較而言電性改善許多，但其配向能力並無太大衰退，故此光配向層可使用較高的摻雜濃度而不大幅地減低其配向能力。

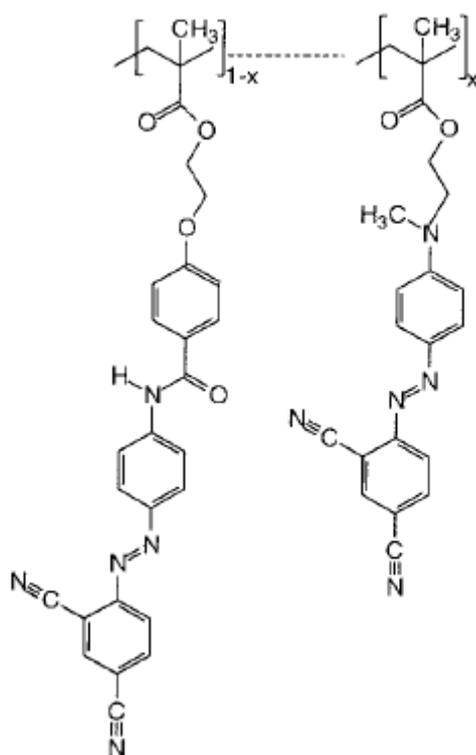


圖 1-10 參考文獻 9 中所使用光配向膜材料，其中 x 代表在
高分子鏈中可改變數量的數目，不同數目的 x 會有不同的光
配向效果

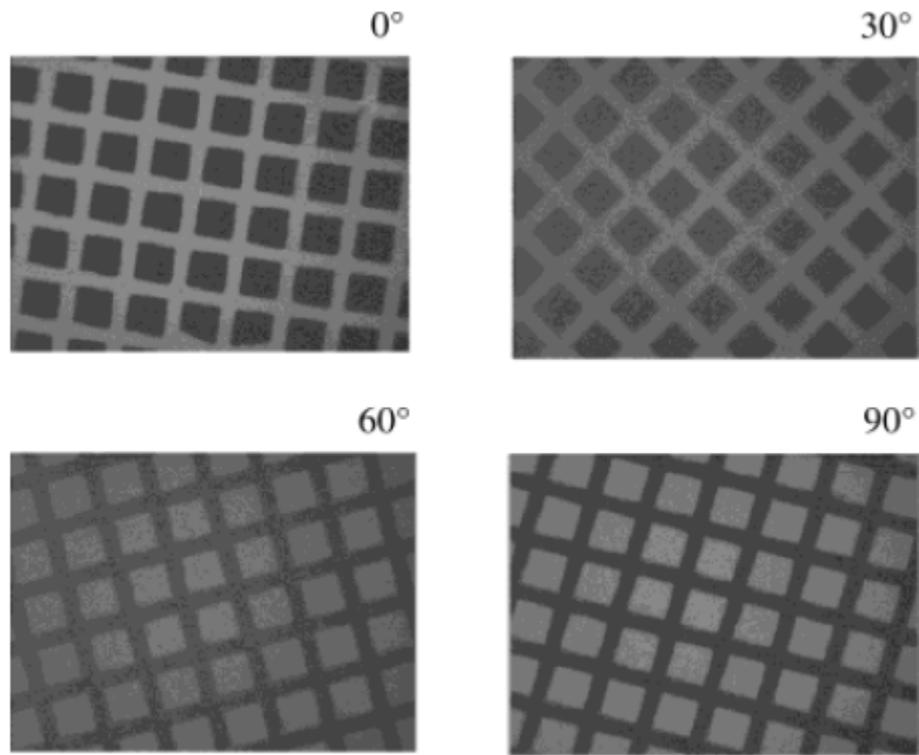


圖 1-11 偏光顯微鏡(Polarized fluorescence microscopy)下完成排列後的 PF 薄膜圖片，其中光配向膜為使用光罩定義出區域後施以不同線性偏極化光來進行配向膜分子間再排列，故當調整偏光顯微鏡中的檢光片(analyzer)為不同角度時可以觀測到不同區域 PF 薄膜有不同亮度的現象。

1-2-3. 機械力延展(Mechanical stretching)¹³

機械力延展(Mechanical stretching)係利用高分子材料質地具有延展性質之特點所發展出來的方法，只需用機械力對高分子膜層進行拉扯，膜層受力則伸張，而高分子因為受到力拉扯也會跟著產生往特定方向的排列，將此方法應用於排列 PF 分子，如參考文獻 13 中利用高分子量的 Polyethylene(PE)(分子量 200,000~300,000)與 PF 一起混合於溶劑中，混合均勻後將混合膜層倒進培養皿中形成約 60um 的膜層，等凝固後將混合膜層置於夾具上並往特定方向進行機械力拉扯，隨即可得到一具有排列性之 PF 膜層，根據參考文獻 13 所報導其偏極

化率高達 58 (PL D ratio)，當是目前所知最高偏極化率的 PF 薄膜，但目前此方法並無發表用於製作偏極化高分子有機發光二極體，但卻可形成所謂彩色濾光偏極片(polarized color filter)^{21, 22, 23}，其概念是利用 PE 與發光材料混合在一起後經過機械力延展形成偏極化片，但較特別的是摻入一種可吸收 UV 光波段能量(水平偏極光、垂直偏極光都有吸收)的染料並將之能量轉移(energy transfer)至發光材料發出偏極化光。

1-2-4. 離子束表面處理^{14, 15, 16}

IBM 在 2000 年發表利用低能量的 Ar 離子束撞擊配向膜表面的非接觸式配向方法，目標在於解決接觸式配向的諸多缺點。目前離子束表面處理配向法是使用離子束於特定角度、特定方向撞擊無機或有機配向膜表面，接著沈積液晶材料並退火後，可發現液晶分子呈現排列狀態，但目前此法大多應用在低分子量的液晶材料上。



1-2-5. 摩擦轉移技術(Friction Transfer)^{17, 18}

摩擦轉移技術若干程度雷同於機械力延展高分子薄膜，最大差別在於目前尚未有文獻報導使用機械力延展 PF 材料，而摩擦轉移技術製程方法簡介如下(參考文獻 18 中所記載)，先將 PF 揉成顆粒狀，而後將顆粒狀 PF 置於潔淨的金屬或者玻璃表面(一般是堅硬的物品)，為了要製作成有機發光二極體，故將 PF 顆粒置於 ITO 玻璃，並如圖 1-12 所示，由上方施以壓力於 PF 顆粒並沿著 ITO 表面朝特定方向拖行即可將 PF 顆粒製成薄膜，薄膜成形後 PF 即具排列性，根據參考文獻 17 中指出，經過摩擦轉移後的 PF 薄膜雖具排列性，但仍可經由高溫退火方式來提升其 PF 分子排列性，並隨後蒸鍍小分子電洞阻擋層與陰極金屬，最後其電激發光偏極化率為 31(為目前文獻報導中最高值)，但因其需在堅硬的基板表面進行摩擦轉移成膜，故無使用電洞注入材料 PEDOT/PSS 修飾 ITO 電極，此為摩擦轉移技術最大缺憾。以上各種技術所製偏極化高分子有機發光二極體特性茲整理如

表格 1-1。

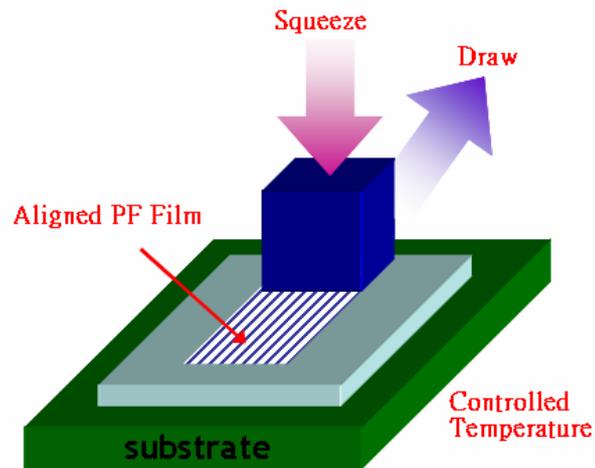


圖 1-12 摩擦轉移技術製程示意圖

Alignment method	Structure	Dichroic ratio $R_{EL}(\lambda_{max})$	Luminance cd/m ²	Efficiency cd/A	Journal
Rubbing	ITO/83%PI:17%ST638/PF2/6/Ca/Al	15 (477nm)	45 cd/m ² at 19V	NA	<i>Adv. Mater.</i> 11 ,671 (1999)
	ITO/ST638/PI+NPD/PF2/6/Ca	21(450nm)	100 cd/m ²	NA	<i>Synth. Met.</i> 111 ,173 (2000)
	ITO/PPV/ PFO/Ca	25 (458nm)	350 cd/m ² at 19V	0.12cd/A at 327cd/m ²	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 76 ,2946 (2000)
	ITO/ST1163/(PI+ST1163)/PF26am9/Ca/Al	21(450nm)	200 cd/m ² at 19V	0.25cd/A at 200 cd/m ²	<i>Adv. Mater.</i> 13 ,565 (2001)
	ITO/PEDOT:PSS/Oligo-fluorene/TPBI/LiF/Mg:Ag	31.2 (448nm)	900 cd/m ² at 14V	1.07cd/A at 6.2V	<i>Adv. Mater.</i> 15 ,1176 (2003)
Photo alignment	ITO/PEDOT:PSS/PAP+ST1163/PF26am9/Ca/Al	11 (447nm)	95 cd/m ² at 18V	0.3cd/A at 200 cd/m ²	<i>Adv. Funct. Mater.</i> 12 ,49 (2002)
Friction transferred	ITO/ADS129BE/BCP/Al	33 (434nm)	300 cd/m ² at 25V	0.3cd/A at 100cd/m ²	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 87 ,3503 (2005)

表格 1-1 目前常見各種技術所製偏極化高分子有機發光二極體特性整理

由表格 1-1 可簡單地看出以下幾點供作參考比較，首先在於以往文獻發表大多以機械力研磨配向方法居多，主要原因在於機械力研磨配向製程、設備簡單，細看表格內以機械力配向發表文獻可看出，目前使用配向層多以絕緣體摻雜小分子電洞傳輸材料，雖有不錯的偏極化率但卻犧牲了發光效率，較為特別的在於利用自行合成的寡分子 fluorene 材料，且使用 PEDOT/PSS 即可進行配向，故在發光效率上得到大大的提升，但自行合成的寡分子材料並非隨處可購買，而高分子 PF 液晶材料目前市面上已有許多產品可供選擇，這對於促進對於 PF 的研究速度上有所幫助。對於其他兩種配向方法，如光配向方法則處於發展中階段，其偏極化率、發光效率均未達機械力研磨配向所製偏極化發光二極體，未來仍有很大的發展空間，而摩擦轉移技術中因為無法使用電洞注入材料(PEDOT/PSS)，雖然可以因此減少 PEDOT/PSS 薄膜對於光的吸收（以 bottom emission 結構為例），但卻失去了 PEDOT/PSS 對於 ITO 的良好電洞注入修飾性，故尋找並研發一個具良好配向能力與良好電洞注入特性之配向膜材料為一促使偏極化高分子有機發光二極體發展的重要方向。

1-3. 研究動機

液晶顯示器(以下簡稱 LCD)產業截至目前(西元 2006)為止，各國 LCD 面板大廠競相投入大筆資金，對於如何提高 LCD 的獲利價值，各大廠無不動足腦筋，而分析 LCD 整體成本會發現材料成本佔 LCD 整體成本的一半以上²⁴，其中 LCD 模組中的偏極化片(Polarizer)不僅成本高昂且是衰減 LCD 光效率主要原因，如圖 1-13 說明，當背光源光通過下方的偏極片時會被吸收掉至少 50%的光(以背光源為未偏極化光而論)，假若可使背光源本身發射光為線性偏極化光，則可以節省偏極化片成本亦可提 LCD 光效率，而身為平面光源的 Polarized PLED 恰好可以滿足此項需求如圖 1-14 所示，故對於 Polarized PLED 進行元件特性之研究成為引人投入之課題，參照國外對於 Polarized PLED 之研究^{4,25}發現，當使用 PI 摻

雜小分子電洞傳輸材料(Hole Transporting Materials, 簡稱 H. T. M.)做為配向層時，會因為 PI 本身為絕緣體而導致二極體起始電壓(Turn-On Voltage)過高(>15V)且因發光層中電子、電洞數量不相匹配造成元件發光效率不佳，而隨著摻雜 H. T. M. 濃度升高卻使得配向層對於 PF 排列效果下降，故在本篇論文研究計畫中將使用高導電度電洞注入層 PEDOT:PSS 摻雜絕緣體 Poly(vinyl-alcohol) 簡稱 PVA，在不使起使電壓大幅升高之時，且使用市面上可購買之 PF 材料，對於元件效率(電流效率, cd/A)、PF 排列效果(排列效果可以 Dichroic Ratio 與電激發光中水平、垂直方向輻射亮度之比值來比較)之特性做整體性探討，並且利用 LiF 等化合物於陰極與有機材料界面做修飾，以期能降低其界面電阻得到高發光效率與高偏極化光之元件結構。

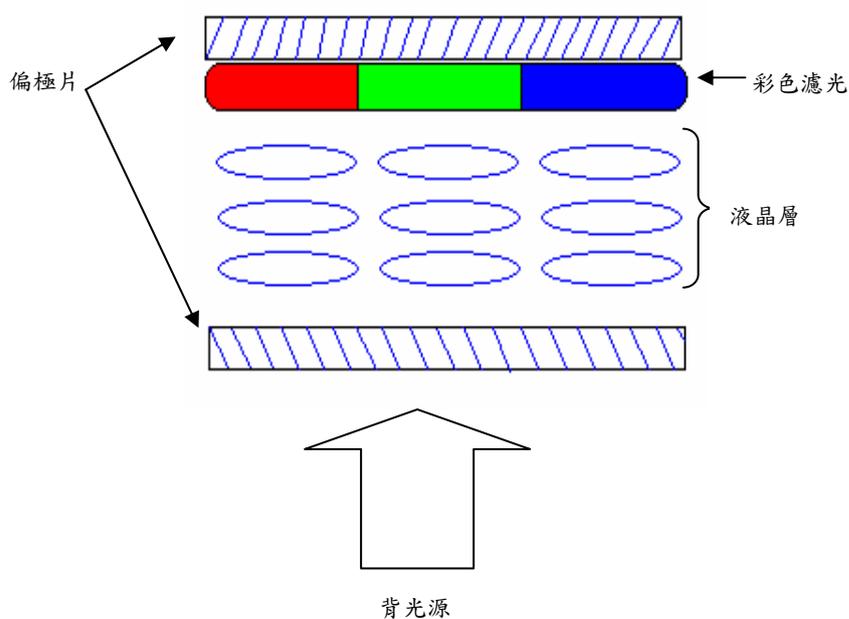


圖 1-13 簡易 LCD 模組示意圖

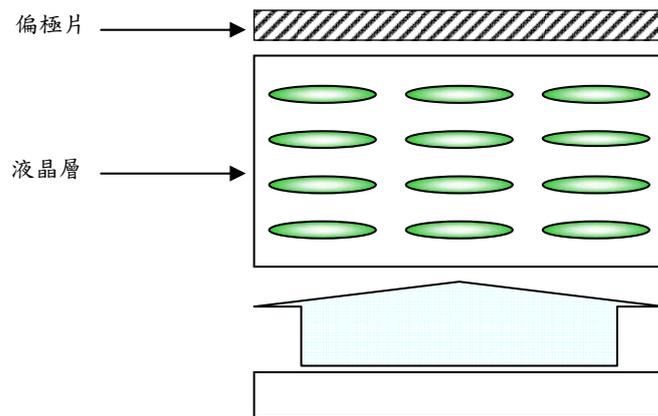


圖1-14 結合Polarizer PLED與LCD模組示意圖

第二章 偏極化高分子有機發光二極體元件製作與量測

2-1. 實驗材料、藥品簡介

2-1-1. 配向層材料(alignment layer material)

在本實驗中使用 PEDOT/PSS+PVA 當作配向層。

(1) 3,4-polyethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate (PEDOT/PSS)

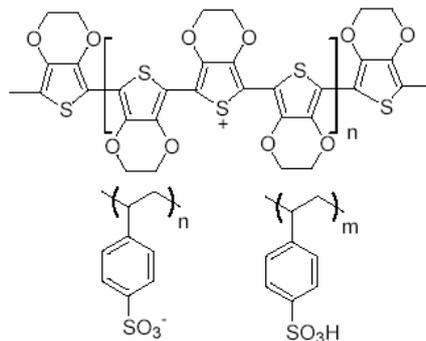


圖 2-1 導電性高分子 PEDOT/PSS 化學結構式

本實驗所用之 PEDOT/PSS²⁶直接從 Baytron P. 購置，利用 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)與 Polystyrene sulfonic acid (PSS) 形成離子型的高分子複合物，與水混合後便形成高分子微膠體顆粒的分散水溶液(如圖 2-2 所示)，透過微分散膠體顆粒之水溶液型態，易於進行旋轉塗佈。而

PEDOT/PSS 經烤乾成膜後，經實驗測試具有高導電、透明、熱穩定(可耐熱約至 200°C)及平坦成膜等優良特性。其中成膜後導電度之變化係與 PEDOT 和 PSS 間不同的混和比例有關係，PEDOT/PSS 水溶液中的固體含量大約介於 1~3%左右，如表格 2-1 所示。隨著 PSS 的比例增加，固體含量隨之增加，而導電度是下降的。因此，PEDOT/PSS 水溶液導電度的大小取決於 PEDOT 與 PSS 的混和比例以及分散液中的膠體顆粒大小。

代號	PEDOT : PSS	Solid content %	Resistivity [Ohm /cm]	Application
AI 4071	1 : 2.5	1.2~1.4	1	Antistatic
AI 4083	1 : 6	1.3~1.7	500~5000	OLEDs
CH 8000	1 : 20	2.5~3.0	$1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$	Passive Matrix Displays

表格 2-1 Baytron P. 所售不同混合比例的 PEDOT/PSS，其代號、比例、應用等等整理

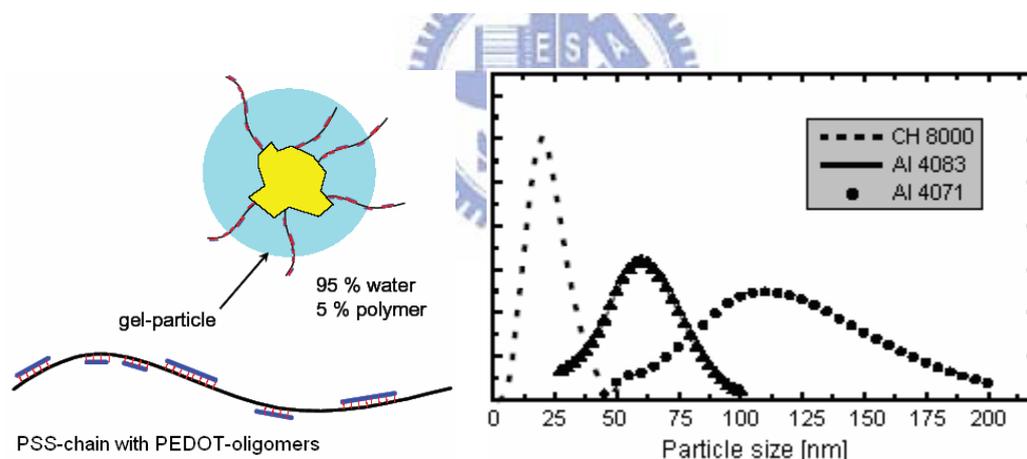


圖 2-2 Baytron P 系列之膠質顆粒大小分佈

(2) 聚乙烯醇 Poly vinyl alcohol(PVA) 由 Aldrich 購買，平均 Mw 13, 000~23, 000

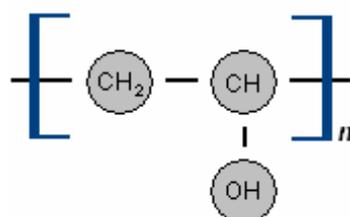


圖 2-3 Poly vinyl alcohol(PVA)之化學結構

2-1-2. 發光層材料(emissive layer material)

本實驗所用 PF429 [Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with 2,5-diphenyl-1,2,4-oxadiazole]，其分子量約 50000，Tg 約在 160 °C，屬於 Nematic Liquid Crystal，其化學結構式如圖 2-4 所示，呈黃色粉絲狀。(購於 American Dye Source, Inc.)

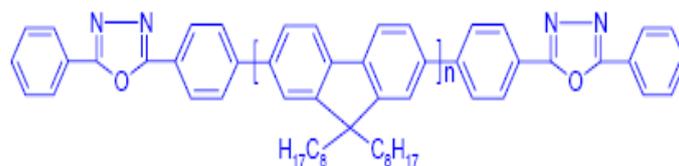


圖 2-4 發光材料 PF429，分子量 50000，Tg 160 °C

2-1-3. 電洞阻擋層與電極材料

(1) BCP 電洞阻擋層(Hole Blocking Material)

2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 化學結構式如圖 2-5 (購於昱鐳光電科技公司)

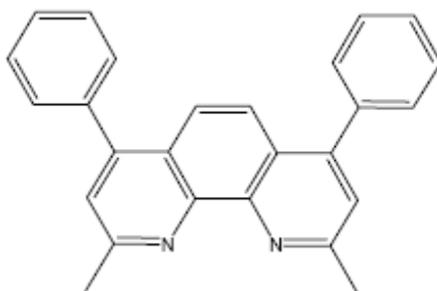


圖 2-5 BCP 化學結構式

(2) LiF 為一鹽類晶體結構物，本為絕緣體，但近年來被應用於修飾陰極材料之電子注入特性有重要貢獻，其原因目前眾說紛紜。

(3) Ca(Calcium 鈣)活性金屬，易與水、氧進行氧化反應(即失去電子)，係一製

作陰極常見之材料，其功函數約 2.8 eV。

- (4) Al(Aluminum 鋁)，亦為製作陰極常見之材料，其功函數約 4.3 eV，當置於空氣中時常於表面形成緻密氧化鋁層，可阻止更深層的鋁進行氧化作用。
- (5) ITO(Indium Tin Oxide)玻璃基板，利用濺鍍(Sputtering)方法將 ITO 濺鍍於玻璃基板上形成透明導電性固體膜層，其功函數(Work Function)約 4.7 eV

2-1-4. 本實驗中所使用溶劑

- (1) Acetone(丙酮)，常見有機溶劑，因其低沸點(56.2°C)、高揮發性，故常用於去除物體表面有機污染物。(購於景明化工)
- (2) isopropanol (異丙醇, IPA)，常見有機溶劑，因其低沸點(82.5°C)、高揮發性，故常用於去除物體表面有機污染物。(購於景明化工)
- (3) Toluene(甲苯)，常見有機溶劑，在本實驗中做 PF 之溶劑。(購於友和貿易)
- (4) DI water (Deionized water 去離子水)係利用高度純化技術去除水中常帶之離子雜質，使用時其電阻率(resistivity)常保持在 15M Ω 以上以確保離子雜質盡量地去除。

2-2. 實驗元件製作流程

元件製作流程大致可區分成下列幾個步驟：

- (1) ITO 基板圖樣化(pattern)與清洗。
- (2) 配向層、發光層之旋轉塗佈與處理。
- (3) 電洞阻擋層、陰極之蒸鍍與封裝。

2-2-1. ITO 基板圖樣化(pattern)與清洗

首先要將原本 ITO 基板圖樣化成圖樣化的 ITO 基板(patterned ITO substrate)如圖 2-6 所示，方法如下：首先，將 ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃基板利用氮氣槍吹去可見之灰塵，隨後利用 DI water 進行超音波震盪，最後再利用氮氣將 ITO 表面水分吹乾後，放置在加熱板上烤乾。將烤乾的 ITO 玻璃放置

室溫冷卻後，利用旋轉塗佈機將正型光阻(positive photoresistance)均勻塗佈於 ITO 玻璃表面上，隨後放置在加熱板上，以 90°C 烘烤 40~50 秒以去除掉光阻內溶劑。再將光罩與未圖樣化 ITO 玻璃(如圖 2-6 中(a))仔細對位，接著利用紫外曝光機進行曝光。曝光完成之 ITO 玻璃放入顯影液中進行顯影，並依顯影情況來控制其顯影時間。完成顯影之 ITO 玻璃，再以 DI water 沖洗乾淨後即可利用鹽酸(HCl)進行蝕刻，其蝕刻時間為視鹽酸濃度而定，完成 ITO 蝕刻後用大量地 DI water 去除鹽酸，並以 Acetone 去除殘存於 ITO 基板上的光阻即完成 ITO 基板圖樣化作業。(以上作業均在黃光製程實驗室內完成)

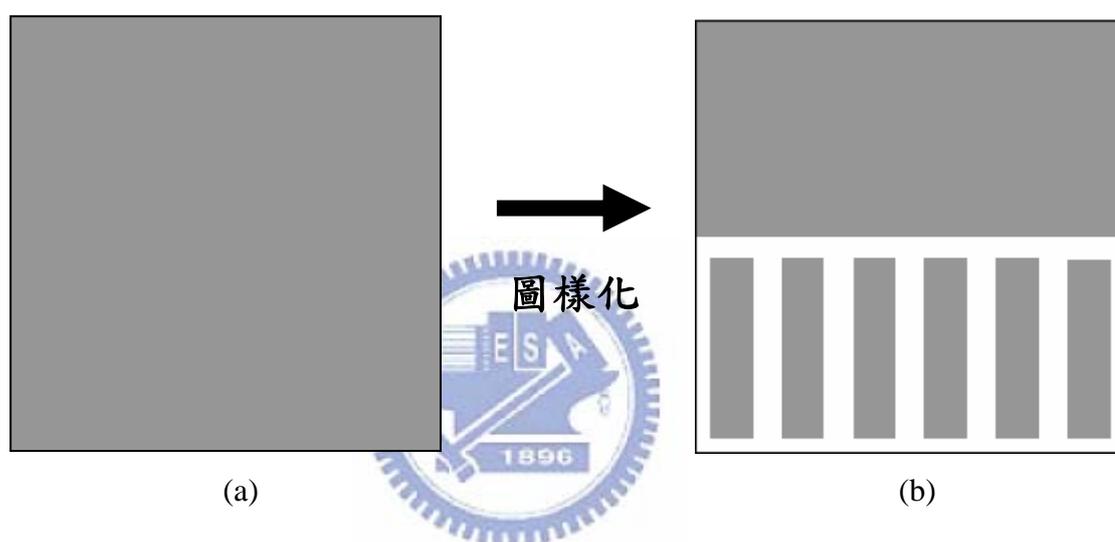


圖 2-6 ITO 基板經圖樣化前後圖樣對照，其中灰色代表 ITO，白色部分代表透明的玻璃，(a)代表圖樣化前 ITO 基板，(b)代表完成圖樣化 ITO 基板

ITO 玻璃的清洗過程如下，首先使用氮氣槍先玻璃表面的可見灰塵，再使用 Acetone 沖洗 ITO 玻璃以去除可能在圖樣化過程中可能殘存的光阻等有機污染物，接著使用玻璃清潔劑(Detergent)去除玻璃殘存的油脂，將浸泡在清潔劑中的玻璃放入超音波震盪機進行震盪 20 分鐘後再用 DI Water 進行沖洗，結束後再以 DI Water 做超音波震盪兩次，每次各 20 分鐘，結束後即可將 ITO 玻璃表面用氮氣槍吹乾並置入烘箱以去除表面殘存的水分並保存。

2-2-2. 配向層、發光層之旋轉塗佈與處理

配向層係利用摻雜 PVA 於 PEDOT/PSS 中，PVA 為水溶性高分子，先將 PVA 以 10wt% (100mg/ml) 溶於水中，再依不同比例與 PEDOT/PSS 調配，此即完成配向層溶液的調配。將存放於烘箱中的 ITO 玻璃基板取出，置於 UV-Ozone 機器中進行 ITO 玻璃的表面處理 15 分鐘，此舉可以清除掉可能殘存在玻璃表面的有機污染物、可提高 ITO 的功函數、改變 ITO 玻璃的表面能(Surface Energy)以便使得後續的旋轉塗佈製程更加順利，提高 ITO 的功函數可使得電洞注入有機材料的 HOMO 更加地容易，進而使得元件的效率更高、起使電壓(Turn-on Voltage)更低，接著進行配向層的旋轉塗佈製程，將調配好的 PVA+PEDOT/PSS 溶液，以轉速 4000rpm、60sec 旋轉塗佈成膜後，置於 120°C 的加熱板(Hot Plate)上一小時以去除溶劑，完成烤乾成膜後，接著進行機械力配向研磨(Rubbing)，用絨毛滾輪轉速為 700 rpm，機械平台之移動速度為 1000 rpm，刷過配向層表面一次，即完成機械力配向研磨，以上作業均在乾淨的平台氣流式(laminar flow hood)無塵空間內完成，接著將完成配向層的 ITO 玻璃基板移至充滿氮氣的手套箱(Glove Box)，其水、氧含量各保持於 1 p. p. m. 以下的低水、氧環境。將 PF 與 Toluene 配製成 1wt% (10mg/ml) 之溶液並加熱(約 50 度 C)攪拌以使其成為澄清透明溶液，將 PF 溶液以轉速 3000 rpm、60sec 旋轉塗佈於配向層上，並以超過 PF Tg 的溫度進行退火處理使 PF 分子因為配向層的作用進行排列。

2-2-3. 電洞阻擋層、陰極之蒸鍍與封裝

電洞阻擋層 BCP，因為是小分子材料需以熱蒸鍍方式來進行成膜，將基板置於真空腔體內，當真空度到達約 10^{-6} Torr 即可開始進行熱蒸鍍 BCP，蒸鍍鍍率約 1 angstrom per sec。蒸鍍 BCP 後，由於 ITO 基板的圖樣設計，在蒸鍍陰極之前，必須接通 ITO(當作 anode)因此刮去薄薄的電洞阻擋層、發光層、配向層，以利其中一條金屬連通 ITO 如圖 2-7，如此可選擇一特定金屬條與 ITO 連接即形成了 anode 的 contact pad，

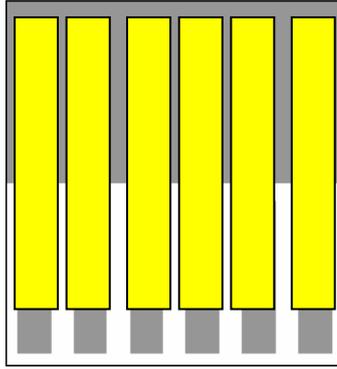


圖 2-7 蒸鍍金屬後的 ITO 基板

蒸鍍 LiF、Ca、Al 也約在 10^{-6} Torr 的真空度即可進行，LiF 蒸鍍速率約維持在 0.1 angstrom per sec、Ca~3 angstrom per sec、Al~ angstrom per sec，蒸鍍金屬結束後，則於手套箱內進行封裝作業，利用薄薄的蓋玻片配合 epoxy 來對發光區域進行封裝，利用 epoxy 吸收 UV 光會硬化的特性，讓蓋玻片與發光區域因為 epoxy 而密封起來，照 UV 光約 10 分鐘即完成封裝作業。



2-3. 實驗、量測所用機台簡介

2-3-1. 使用機台

1. Ultrasonic machine 超音波震盪機
2. UV-Ozone machine 紫外臭氧機
3. Spin Coater 旋轉塗佈機
4. Rubbing machine 機械力研磨儀器
5. Differential Scanning Calorimeter System (DSC) 微差掃描熱卡計(購於美商 Perkin Elmer)
6. Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡(購於 DI instrument)
7. UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀(購於美商 Perkin Elmer)
8. PL spectrometer 光激發光譜儀(購於 EDINBURGH INSTRUMENTS)
9. I-V-B 發光二極體特性量測系統 PR650 (購於 Photo Research) 整合 Source Meter(Keithley 2400 unit)

10. Thermal Evaporator 熱蒸鍍機

11. N₂ Glove Box 手套箱(購於藝璉科技)

2-3-2. 機台簡介

1. Ultrasonic machine 超音波震盪機

將物體放置於超音波震盪機水槽，利用水分子以超音波來回震盪的方式將附著於物體表面的微粒去除，以達成清潔物體表面的目的。

2. UV-Ozone machine 紫外臭氧機

利用氧氣分子照射紫外光形成臭氧的原理，在紫外臭氧機裡通入大量的乾淨空氣並同時照以紫外光生成臭氧燃燒去除 ITO 玻璃表面之有機物質。

3. Spin Coater 旋轉塗佈機

將基板使用抽真空方式吸住後，將欲進行旋轉塗佈成膜之液體完整塗佈於基板上，使基板旋轉利用離心力可甩出多餘液體並成一薄膜，藉由控制轉速大小、旋轉時間，得以控制所成薄膜厚度。



4. Rubbing machine 機械力研磨儀器

機械力研磨機圖如 2-8，係由一裹著絨毛布的長棒狀滾軸配合移動式載台，並可調整滾軸轉速、載台移動速度、絨毛布材質、滾軸與載台間距等等參數來改變機械力研磨作業的條件，在這裡我們定義載台移動方向為 Rubbing Direction 藉以區分出液晶分子排列方向與配向層之關係。

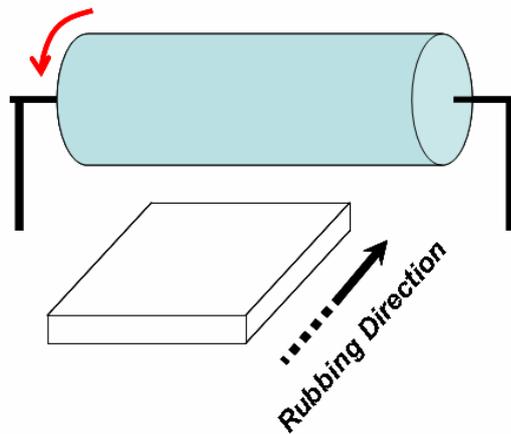
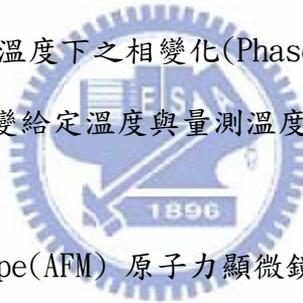


圖 2-8 機械力研磨機示意圖

5. Differential Scanning Calorimeter System (DSC) 微差掃描熱卡計

此種機器可得知物質在不同溫度下之相變化(Phase Transition)，將微量物質置於 DSC 內，DSC 將自動地改變給定溫度與量測溫度藉以判斷物質之相變化。



6. Atomic Force Microscope (AFM) 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡 (AFM) 屬於掃描探針顯微技術 (SPM) 的一種，此類型顯微技術係利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波進行表面的偵測。AFM 的微小探針是由針尖附在懸樑臂前端所組成，當針尖與樣品表面原子接近到可以感應其作用力時，懸臂樑本身因為抵抗作用力而產生的形變可以反映出其作用力大小，藉著調整探針針尖與樣品垂直距離，同時在掃描過程中維持固定的原子間作用力，利用電腦紀錄表面上每一點的針尖的垂直微調距離，即可得一表面形貌。

7. UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀

紫外/可見光吸收光譜儀光源是由氘(D₂)燈以及鎢(Wu)燈所組成，可量測波段在 190nm~900nm。紫外光波段主要由氘燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。吸收光

譜其原理如圖 2-9 所示，其入射光源為非偏極化光。原理解釋如下當特定波長入射光強度 I_0 入射代測樣品後，因為樣品會吸收光，故出射光強度 I ，此時可以定義吸收度 $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ ，當機器以不同波長的入射光去掃描代測樣品後，即可得對於不同波長有不同的吸收程度的吸收光譜圖。在本實驗中利用於量測 PF 分子於空間上有著特定的排列方式，反映到吸收程度的不同，方法如下，首先使用線性偏極片使得入射光產生線性偏極化，並使其光電場方向與機械力研磨方向平行，此種線性偏極化光通過待測樣品後可得一吸收光譜圖 $A_{//}$ ，同理可得與機械力研磨方向垂直的吸收光譜圖 A_{\perp} ，並且可簡單地定義 $A_{//}$ 與 A_{\perp} 中最大吸收峰值比值(Absorption Dichroic Ratio)，並以此數值來評估 PF 分子受到配向層影響而排列分子的整齊程度。

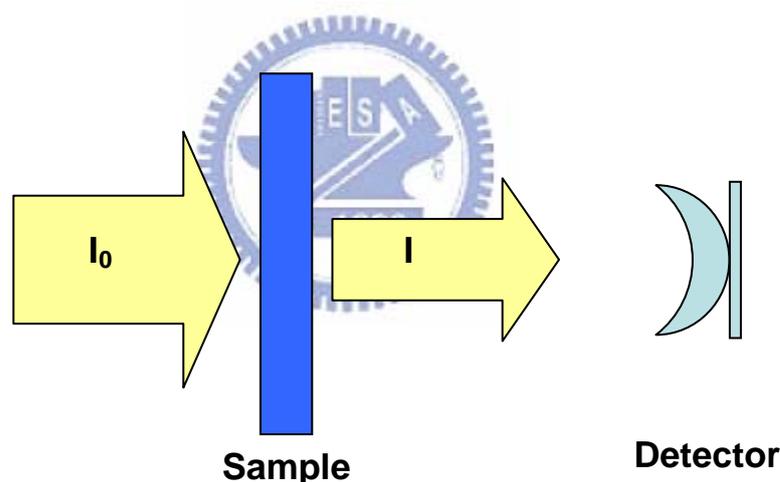


圖 2-9 紫外/可見光吸收光譜原理示意圖。

8. PL spectrometer 光激發光譜儀

PL (Photoluminescence) 原理如 1-2 節部分所描述，這裡僅介紹光激發光譜機運作與量測方法，由吸收光譜我們可得知發光材料最大吸收度光波長，利用特定波長去激發發光材料，我們使用未偏極化的特定波長之光源激發 PF 後，使用偏極片來分開 PF 所發出光垂直與平行機械力研磨方向的兩光分量如圖 2-10 所示，可得兩個光激發光譜，分別為平行機械力研磨方向的 $PL_{//}$ 與垂直機械力研磨方向的

PL_{\perp} ，類似於吸收光譜我們可以定義兩發光光譜中最大放射峰值比值(PL Dichroic Ratio)，並以此數值來評估 PF 分子受到配向層影響而排列分子的整齊程度。

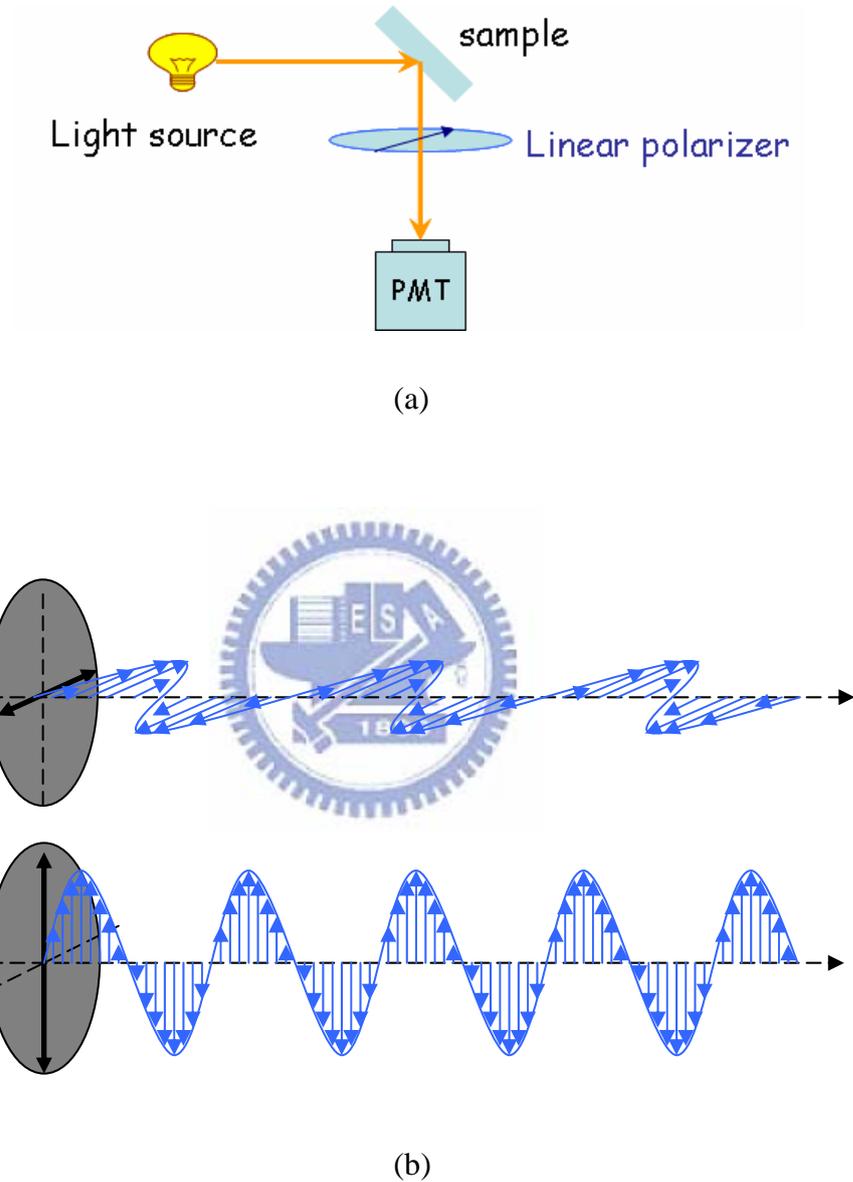


圖 2-10 (a)光激發光譜儀器架構示意圖 (b)光通過線性偏極片後光電場示意圖，其中黑色雙箭頭代表偏極片允許通過的電場方向。

9. I-V-B 發光二極體特性量測系統

我們可以使用 Keithley 2400(Source Meter)，可得到發光二極體的 I-V 特性，

同時利用 PR650 來對發光二極體所發出的光進行量測，可得到電激發光光譜 (Electroluminescence)、色座標(C. I. E. coordinate)、光亮度(Luminance, cd/m^2)等資訊，並可以進行換算得到發光二極體的電流效率(cd/A)、E. Q. E. (External Quantum Efficiency)等等參數藉以評估該種發光二極體特性良窳，且藉由偏極化片的架設來得到線性偏極化高分子發光二極體所發出光中的兩種光分量(分別為平行機械力研磨方向($\text{EL}_{//}$)與垂直機械力研磨方向(EL_{\perp})的兩種光分量)，如同上面兩小節所述，可以針對 EL spectra 中兩種光分量光譜定義兩發光光譜中最大放射峰值比值(EL Dichroic Ratio)，並以此數值來評估 PF 分子受到配向層影響而排列分子的整齊程度。

10. Thermal Evaporator 熱蒸鍍機

一般小分子有機材料或者金屬材料，因為無法處理成溶液狀態，若欲形成薄膜附著於物體表面時，通常採用熱蒸鍍方式，係以一高真空腔體內置入欲蒸鍍成膜之物質(例如金 Gold)於加熱載體(這邊加熱載體為鎢舟 Wu Boat)，通電施予鎢舟產生高熱蒸發金成氣體狀，為避免高溫加速氧化作用故需要在高真空狀態下進行，金蒸汽會附著於基板上冷卻成固體並透過遮罩(Shadow mask)完成圖樣定義。

11. N₂ Glove Box 手套箱

為避免高分子在一般空氣進行實驗處理時會有氧化反應污染並導致實驗結果不穩定、無再現性等等缺點，故需在一充滿惰性氣體(N₂)密閉腔體中處理高分子材料(例如進行高溫退火處理)，利用純化器循環腔體氣流以保持水氣、氧氣濃度在 1 p. p. m. 以下，本實驗室手套箱設備同時整合一熱蒸鍍機使得製程一律在惰性氣體環境下完成旋轉塗佈發光層、蒸鍍金屬電極與封裝作業，藉以去除實驗過程中不穩定因素與提高實驗再現性。

第三章 實驗結果與討論

本章節著重於探討不同實驗條件對於偏極化高分子有機發光二極體的表現影響與特性分析，而本章主要分成兩個部分：(1)不同的實驗條件對於 PL 光譜、吸收光譜表現的影響與分析。(2)不同的實驗條件對於電性的影響與分析。

首先先定義名詞：

a) 機械力研磨方法的 Rubbing Strength (RS)^{27,28} 其定義為

$$RS(\text{mm}) = NM \left(\frac{2\pi r n}{60v} - 1 \right)$$

其中符號定義為 N : 研磨 (Rubbing) 之次數

M : 絨毛纖維下壓的深度 (mm)

r : 滾輪半徑 (mm)

n : 滾輪轉速 (rpm)

v : 基板平台移動速度 (mm/s)

在本實驗中整個實驗過程中 $N=1$ ， r 、 n 、 v 都是定值不變的，唯一改變的是絨毛纖維下壓的深度 (M)；隨後我們也將看到不同 M 值對於 PF 光譜偏極化率的影響。

b) Dichroic ratio 用來評估光譜的偏極化率，在吸收光譜儀、光激發光譜儀或是電激發光光譜所量測到，但是對於計算 Dichroic Ratio (D_R) 方式有許多不同的方式，在本實驗中主要採用兩種計算方法，第一種是計算特定波長平行研磨方向的光譜量值與垂直研磨方向的光譜量值比例（例如波長 425nm 時， $PL_{//}$ 的量值除以 PL_{\perp} 的量值），第二種是計算平行研磨方向光譜的積分與垂直方向光譜的積分比值（例如 PL_{\perp} 光譜中從波長 380nm 到 700nm 的面積積分與 $PL_{//}$ 光譜面積積分比值）。

3-1. 不同實驗條件對於 PL 光譜、吸收光譜表現的影響與分析

此部分主要是看有哪些會影響 PF 分子排列的因素，這些因素將以 Dichroic

Ratio 來評估其影響程度多寡，將列舉如下。

3-1-1. Rubbing Strength

對於使用機械力研磨方法去處理配向層而言，最直接影響配向程度多寡的條件是 Rubbing Strength，我們可藉由調整絨毛纖維下壓的深度(M)參數來得到不同 Rubbing Strength 與 PL D Ratio 的關係(如圖 3-2)，首先我們使用摻雜濃度 2.5wt% PVA+PEDOT:PSS，在經過旋轉塗佈烤乾後，進行不同 Rubbing Strength 的機械力研磨配向，再來以濃度 0.3wt% PF429 旋轉塗佈後以 170 度 C 退火三十分鐘，在圖 3-2 中針對不同 Rubbing Strength，PL D Ratio 有顯著的改變，其真正原因目前尚未有一完整的解釋(對於一個液晶材料不是任一種高分子材料都可以當作配向層，例如 LCD 中最常用於配向層材料為 PI)，可能原因如不同的絨毛纖維下壓深度會對配向層表面造成程度不一的刻痕(Scratch)並影響隨後沈積其上的液晶分子，故在往後尋找不同實驗因素均會搭配改變不同的 Rubbing Strength 來尋求最大的 D Ratio 之條件。其中 PL D Ratio 係採用圖 3-1 波長 434nm 的平行光譜與垂直光譜比值來計算。

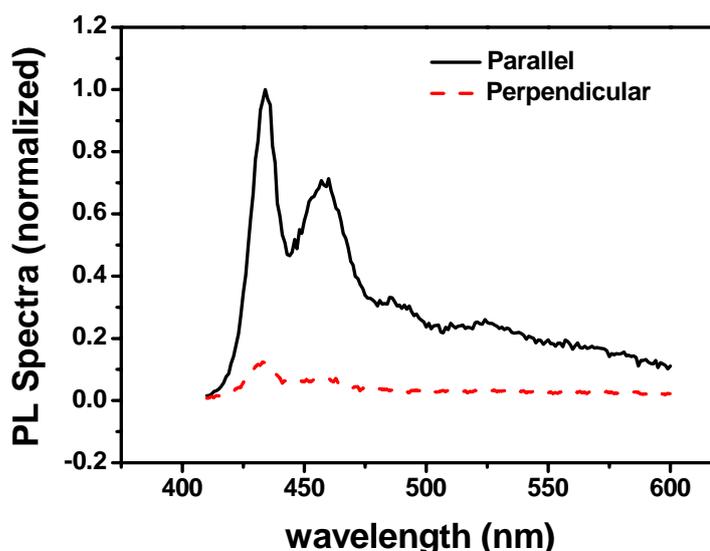


圖 3-1 平行機械力研磨方向與垂直方向的 PL 光譜 (Rubbing Strength=60 的條件)

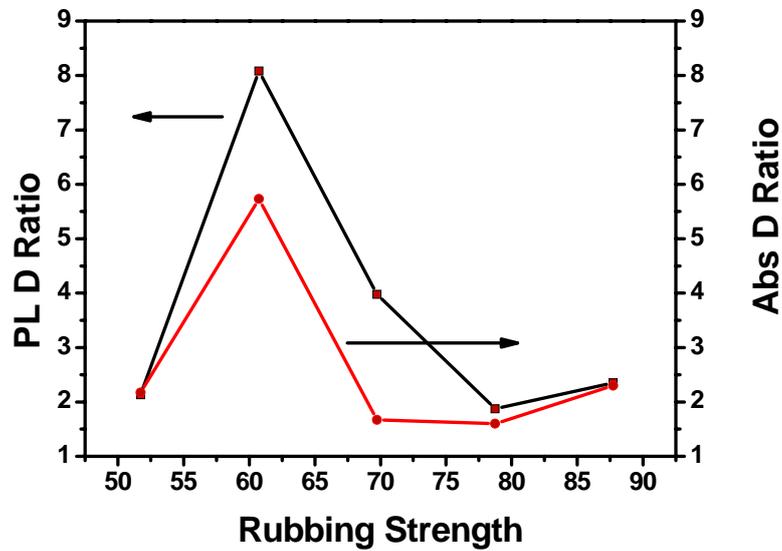


圖 3-2 PL(Abs) Dichroic Ratio(D Ratio)與不同 Rubbing Strength 關係圖



3-1-2. 退火的溫度與時間(Annealing Temperature and Time)

當 PF429 液晶分子溫度高於 Glass Transition Temperature (T_g 約 160°C) 時會處於 Nematic Phase，此時分子因為高溫而具有足夠的動能進行排列。我們可由圖 3-3 看出，當退火時間較長時可給予 PF 分子較多的時間進行排列，而其排列整齊度亦較退火時間短者為高，因此我們使用濃度 0.3wt% 的 PF429 將其旋轉塗佈(轉速 4000 rpm)於經機械力研磨處理配向的 PI 薄膜且如同上面小節對不同 Rubbing Strength 做調整，且以 170°C 退火處理 30 分鐘與 60 分鐘，一般來說退火時間越長分子排列整齊度會越高，但仍有其飽和退火時間的界線²⁹，且考慮退火時間越長產生氧化的機會越高進而導致發光效率下降，故當製成元件時退火時間與元件效能必須有所取捨。

接下來考慮退火溫度與元件效能必須有所取捨的情況，表格 3-1 列入三種不同退火溫度的實驗條件，分別是在同樣經機械力研磨過後的配向層(5wt% PVA+PEDOT:PSS4083)，180°C 退火處理後的 D Ratio 較 170°C 退火處理 D Ratio 高，原因在於在相同的退火時間下高溫者提供更高的動能讓 PF 分子進行排列，故可得到較高的 EL D Ratio，但 190°C 退火處理則較 180°C 退火處理的 D Ratio 低，其原因推測在於配向層(5wt% PVA+PEDOT4083)的損壞，因為一般說來 PEDOT 約耐熱至 200°C，且可從電流效率欄的表現中看出 190°C 退火處理後的電流效率大大降低，推測 190°C 的退火處理對於配向層造成破壞其電洞注入能力與配向能力，圖 3-4 EL 發光光譜可計算出積分(integrated)與峰值(peak)的 Dichroic Ratio。

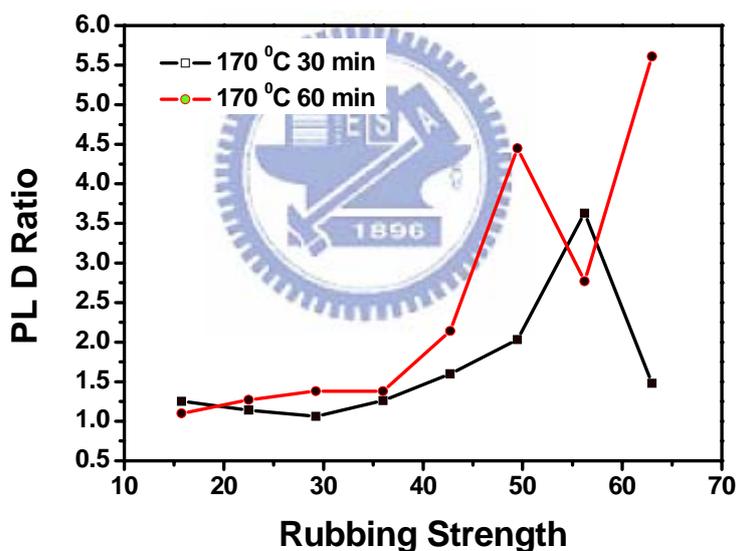


圖 3-3 PL D Ratio 與不同退火時間關係圖

	EL D Ratio (integrated)	EL D Ratio (peak 436 nm)	EL D Ratio (peak 466nm)	EL D Ratio (peak 535nm)	電流效率 (cd/A)
170°C 60min	16.08	21.3	18.7	15.7	0.429

180°C 60min	19.5	23	19.6	21.9	0.825
190°C 60min	17.1	17	18.3	19.8	0.08

表格 3-1 Dichroic Ratio 與退火溫度整理

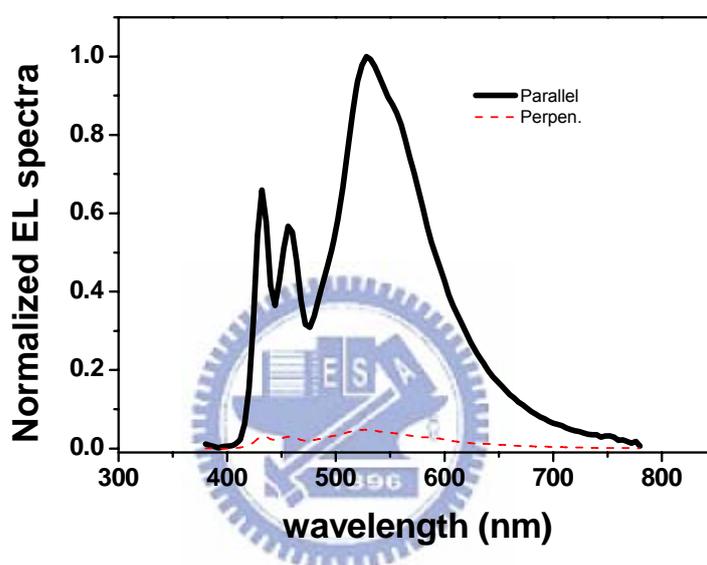


圖 3-4 180°C 退火 60min 的 PF 發光光譜圖，其中 parallel 代表平行機械力研磨方向的發光光譜、perpen. 代表垂直機械力研磨方向的發光光譜

3-1-3. 不同濃度的 PVA+PEDOT:PSS

在 LCD 領域中，PVA 也用作於配向層材料，PVA 與 PI 同屬絕緣體，在本實驗中我們利用 PVA 摻雜 PEDOT:PSS 來混合成具有導電性且具有排列 PF429 分子之配向層，並對於濃度 1wt% 的 PF429 溶液進行旋轉塗佈(2000rpm, 60 秒)且施以 170°C 退火 30 分鐘，在圖 3-5 中我們可看出不同濃度 PVA 對於 PF429 的 PL D Ratio 之影響，當 PVA 摻雜的濃度越來越高的時與沒摻雜的 PL D Ratio 相差甚遠，此可證明 PVA 的摻入的確可使得配向能力的增強。

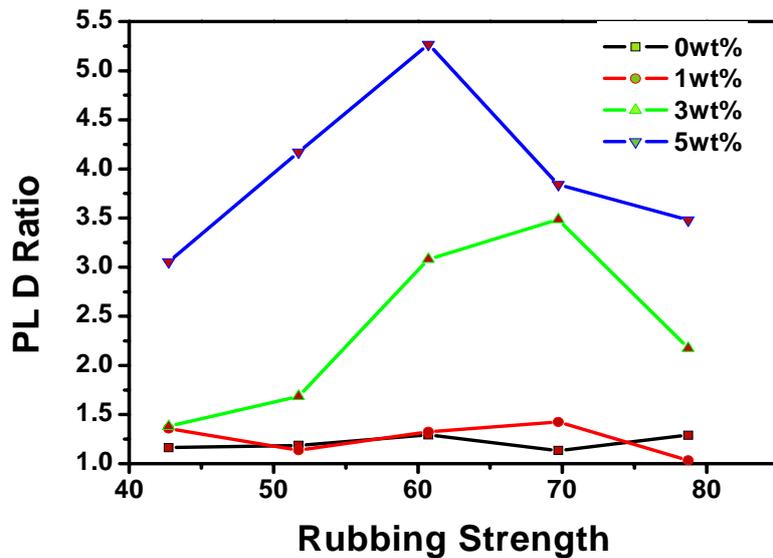


圖 3-5 不同濃度 PVA+PEDOT/PSS 4083，其 PL D Ratio 與 Rubbing Strength 關係圖

3-2. 不同的實驗條件對於電性的影響與分析

本小節主要提供不同實驗條件對於 Polarized Pled 的電性影響與分析，主要會分成 (1)選擇 PEDOT/PSS 與 PVA 摻雜濃度對於電性的影響與分析 (2)不同製程條件對於 EL D Ratio 與光譜的影響。

3-2-1. 選擇 PEDOT:PSS 與 PVA 摻雜濃度對於電性的影響與分析

不同的 PEDOT:PSS 比例(參照表格 2-1)會影響作為配向層的能力，再加入 5wt% PVA 於三種 PEDOT:PSS 製作成配向層之排列 PF429 分子的程度可在表格 3-2 中看到且與參考論文³⁰中表現一致，在相同 PF 濃度條件下，配向能力當是 4071>4083>CH8000。對照表格 2-1，可知不同比例的 PEDOT:PSS，其電阻率會有所不同，依序是 CH8000>4083>4071，當其製作成 PLED 時也可發現在使用不同 PEDOT:PSS 溶液時(CH8000、4083、4071)，其修飾 ITO

	PL D ratio (PF429 , 170°C 30 min annealing)
4071+5wt% PVA	PF429 1wt% , 11.5(433nm), 17.4(459nm)
4083+5wt% PVA	PF429 1wt% , 4.9(433nm), 3.2(459nm)
CH8000+5wt% PVA	PF429 0.3wt% , 8.2(433nm), 9.8(459nm)

表格 3-2 不同比例 PEDOT:PSS 對於不同 PL D RATIO 的影響

Work Function 的能力也不同，如圖 3-6 所示，並可發現由於 4071 的電阻率(~10hm /cm)甚小，所以製成 PLED 時其漏電較 CH8000、4083 來的嚴重，利用 4071 來當作 Hole Injection Layer 時其 Turn On Voltage 也較其他兩者(CH8000、4083)為高，雖有較佳的配向能力，但經過以上考量捨棄 4071 混合 PVA 來做配向層材料，而使用 4083 混合 PVA 來當作配向層材料，圖 3-7 為使用不同 PVA 摻雜濃度製作 PLED 元件，其中配向層並無經機械力研磨，隨著 PVA 摻雜濃度提高其導電度亦變小(電阻率上升)，所製成 PLED 其 J-V 特性曲線隨著摻入 PVA 的濃度越高隨之提高其起始電壓(Turn on voltage)，其製成 PLED 後其電流效率與電流密度關係圖如圖 3-8，其中仍以 PEDOT/PSS 4083 具有最好的電洞注入特性，但在摻入 PVA 後，5wt%的電流效率卻比 3wt%、1wt%來的高，其原因在於電激發光光譜的變化如圖 3-9，在 5wt%的光譜中有著較多的綠色波峰放射，促使電流效率值較 1wt%、3wt%來的高(因為綠光的電流效率值較藍光高)，而造成綠色波峰放射的可能原因如參考論文³¹中所討論，當 exciton 在 PF 薄膜中的 recombination zone 位置不同時其電激發光光譜(EL Spectra)會有所不同，推測原因為使用不同 PVA 摻雜濃度的配向層，根據參考論文³²的結論，使用旋轉塗佈製程的液晶材料 PF 易在靠近陽極表面部分產生分子間堆疊(stack)造成綠色放射峰的產生，且在 PF 薄膜中間(Bulk)位置時略微失去它們的排列度³²，故推測 5wt% PVA+PEDOT:PSS 4083 組應較 1wt% PVA+PEDOT:PSS 4083 組其 PF 薄膜中 recombination zone 來

的靠近陽極(anode)，不過此段推測部分確切成因尚未明白，仍須多做研究方能確定。

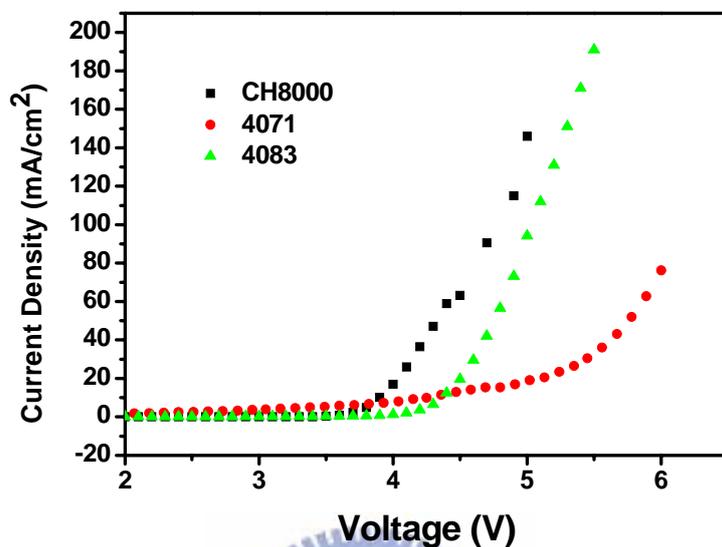


圖 3-6 不同 PEDOT:PSS 比例，製成 PLED 後之 J-V 特性圖

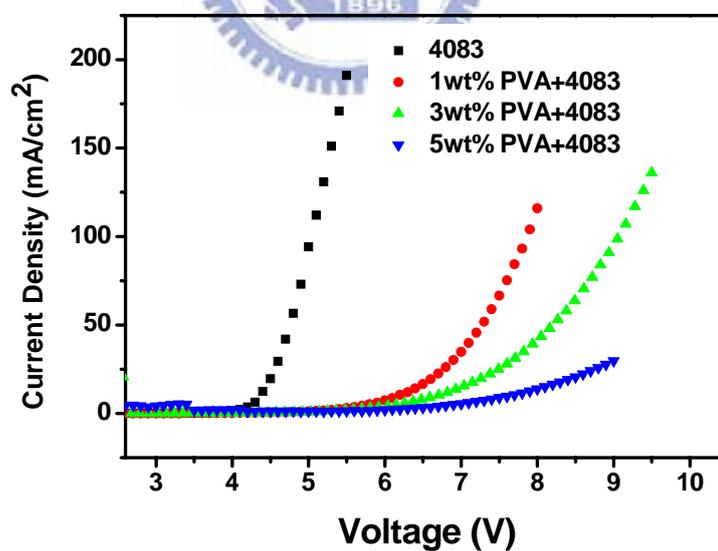


圖 3-7 不同濃度 PVA 與 PEDOT/PSS 4083 混合後作為配向層材料之 PLED IV 特性圖

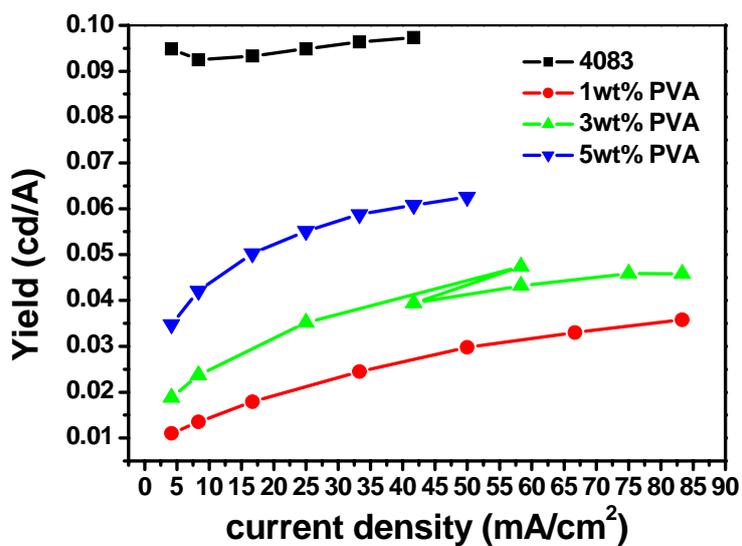


圖 3-8 不同摻雜 PVA 濃度於 PEDOT:PSS 4083 中之電流效率圖

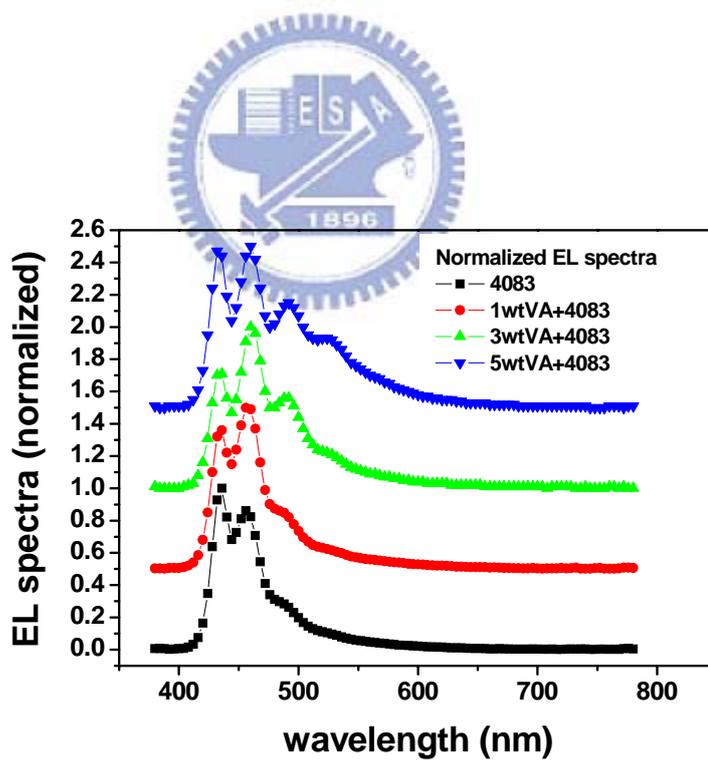


圖 3-9 不同摻雜 PVA 濃度於 PEDOT:PSS 4083 中之 Normalized EL Spectra

3-2-2. 不同製程條件對於 EL D Ratio、光譜的影響與分析

3-2-2-1. 機械力研磨配向造成的影響

使用 5wt% PVA+PEDOT:PSS 4083 當作配向層材料經過機械力研磨配向對於 PLED 的 J-V 特性不致產生太大影響如圖 3-10，但估計機械力研磨配向對於配向層特性仍有其負面影響，圖 3-10 其元件結構為 5wt%PVA+PEDOT:PSS 4083 / 1wt % PF429 +不同的陰極結構(如圖中所示分別為 Ca(300Å)/Al(1200Å) 與 BCP(100Å)/LiF(8Å)/Al(1200Å))且配向層不管有無經過機械力研磨處理，其 PF 均在 180°C 退火 60 分鐘，圖 3-11 中則出現有無機械力研磨配向的差別，其中 Ca/Al 陰極結構下，雖在同樣高溫退火條件下，但有進行機械力研磨者，其 PF 會產生排列且推測因此造成分子軌域的堆疊產生光譜上有較大的 red shift 波峰現象如圖 3-12，可抵銷掉因為機械力研磨配向對配向層造成負面影響，故電流效率值以有進行機械力研磨配向者為高，但在 BCP/LiF/Al 條件中，因為 recombination zone 較靠近 BCP 端³³，其液晶分子排列整齊度較為鬆散，機械力研磨配向的負面影響大於因分子排列堆疊 red shift 對電流效率的影響，故電流效率值以無進行機械力研磨配向者為高。

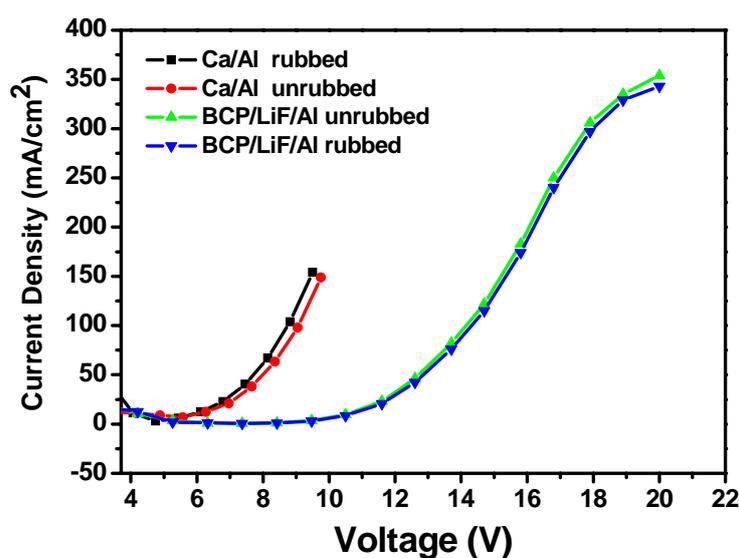


圖 3-10 比較有無進行機械力研磨的配向層之 PLED 其 J-V 特性

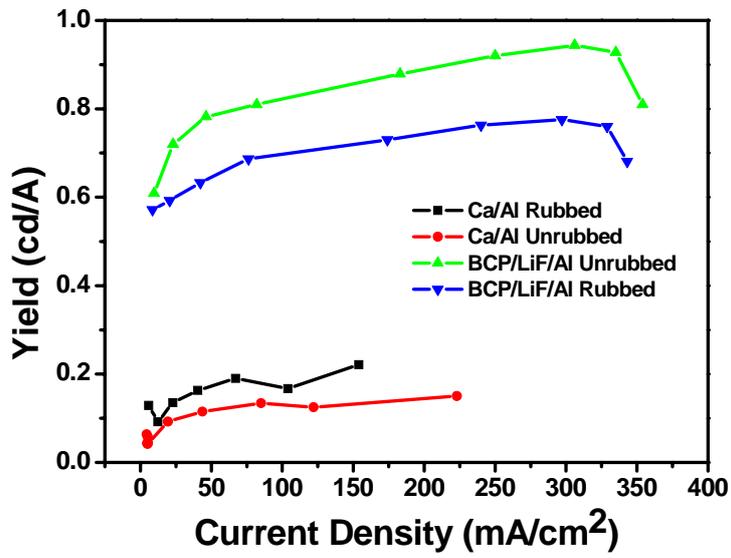


圖 3-11 比較有無進行機械力研磨的配向層之 PLED 其電流效率特性

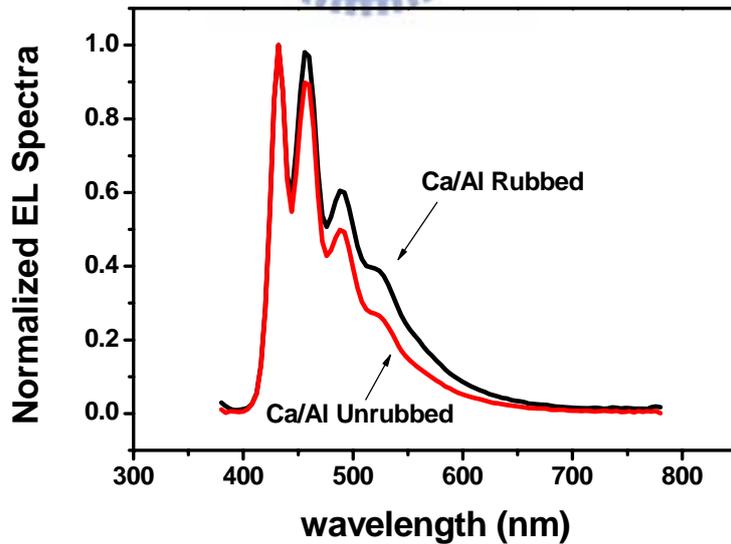


圖 3-12 陰極結構為 Ca/Al，配向層有無經機械力配向之 Normalized EL Spectra (Rubbed 代表有經機械力配向)

3-2-2-2. 不同的陰極結構之結果與討論

在這小節中將嘗試不同的陰極結構 Ca(300Å)/Al(1200Å)、LiF(8Å)/Ca(100Å)/Al(1200Å)、BCP(100Å)/LiF(8Å)/Al(1200Å) (其中 BCP 為小分子電洞阻擋層，但為簡單起見故簡稱 BCP/LiF/Al 為一種陰極結構，且各種金屬材料後數字為其厚度，單位為 angstrom)，單純比較不同陰極結構，其餘製程條件均相同(配向層均使用相同的 Rubbing Strength 來進行機械力研磨配向;PF 均在 180°C 退火 60 分鐘)。在圖 3-13 中可明顯看到 Ca/Al 與 LiF/Ca/Al 陰極結構其 J-V 特性差異不大，但 BCP/LiF/Al 則因為加入了 10nm 的 BCP 來當作電洞阻擋層而使得 J-V 特性較 Ca/Al、LiF/Ca/Al 的 J-V 特性來的右移，在圖 3-14 中可發現 BCP 的身為電洞阻擋層的作用，大幅地提高亮度(Luminance)，同樣的效果也反應到圖 3-15 中，但亮度、電流效率提高的原因亦有部分來自光譜變化如圖 3-16，因為加入了 BCP 後而使得 PF 中的 recombination zone 靠近在 BCP 端³³，而因為製程因素(例如高溫退火處理)造成原為藍光材料的 PF 中有綠光波峰(約在 535nm)的發光³⁴，而使得 BCP/LiF/Al 的結構變成發白光(C. I. E. coordinate [0.281, 0.378])與 Ca/Al、LiF/Ca/Al 結構所發出的藍光(C. I. E. coordinate 分別為[0.188, 0.206], [0.167, 0.156])大相逕庭，且比較圖 3-15 兩種陰極結構 BCP/LiF/Al 與 LiF/Ca/Al，可發現到 BCP/LiF/Al 陰極結構較不耐高電流密度下操作，當其在高電流密度下操作時電流效率衰減的比較快。Ca/Al、LiF/Ca/Al 在圖 3-16 中光譜所表現出來的不同並不能提供直接的證據顯示其 recombination zone 與陽極端位置的相對關係，但可解釋為何 Ca/Al 結構其電流效率 會比 LiF/Ca/Al 結構的電流效率高。再者因為不同的陰極結構其 EL Dichroic Spectra 也有所不同如圖 3-17，其中 BCP/LiF/Al、LiF/Ca/Al 與其他條件各項量測結果整理成表格 3-3，且由兩種不同陰極結構其 EL D Ratio 的高低，看觀察出 PF 分子 PF 薄膜中排列的程度，因使用 BCP/LiF/Al 陰極結構會使得 recombination zone 較靠近 BCP 端，且其 EL D Ratio(19.5 面積積分定義)較 LiF/Ca/Al(28.5 面積積分定義)來的低，故推論靠近陽極 ITO 端(或者說配向

層端)的PF排列較為整齊，越遠離陽極端的PF分子排列較不整齊，且由圖3-18、3-19可看出代表著兩種不同 recombination zone 位置其光譜圖，LiF/Ca/Al陰極結構中平行研磨方向(Parallel)與垂直研磨方向(Perpendicular)的光譜差異很大(圖3-18)，因為PF發光電場主要與主鏈方向平行而平行研磨方向與垂直研磨方向差異甚大亦代表著分子排列方向的整齊度，同理圖3-19中顯示平行研磨方向與垂直研磨方向差異較小代表著分子排列較不整齊故兩方向之光譜差異不若圖3-18來的大，故以圖3-20當作上述PF薄膜的模型，配向層方向如Rubbing Direction所定義，越靠近配向層的PF分子排列越整齊，反之則較為鬆散，且根據BCP/LiF/Al陰極結構所得到的光色推斷出靠近BCP端的PF較易有綠光的產生，故顏色以淺藍帶綠表示，而最中層(Bulk)PF則根據參考論文^{31,32}應為藍色，最下層為淺藍色是為反映不同 recombination zone 位置時會有不同發光光譜之情況，且顏色僅為相對而言。

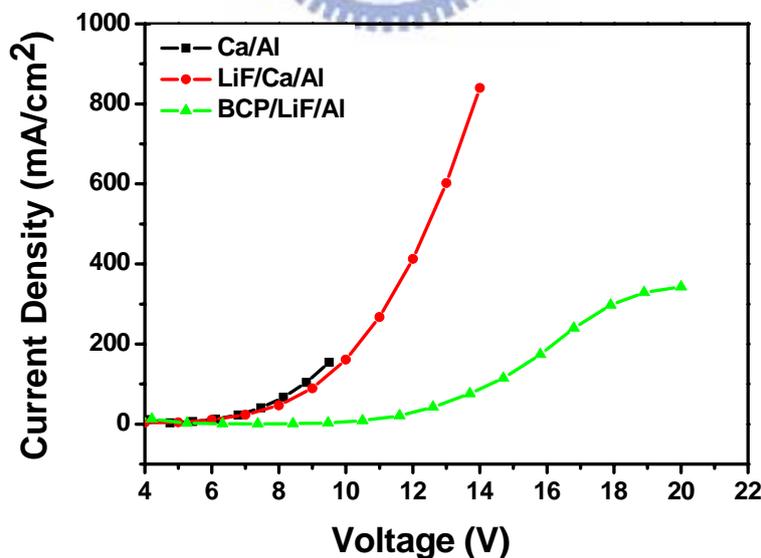


圖 3-13 不同陰極結構的 J-V 特性

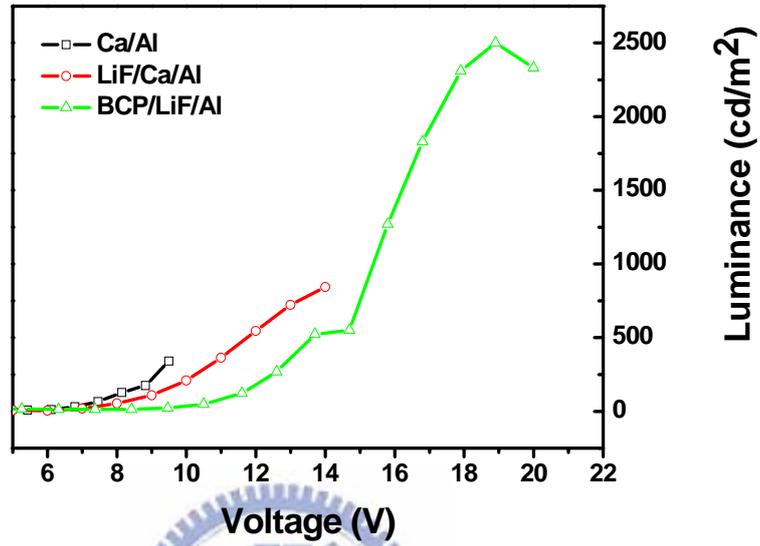


圖 3-14 不同陰極結構的B-V 特性

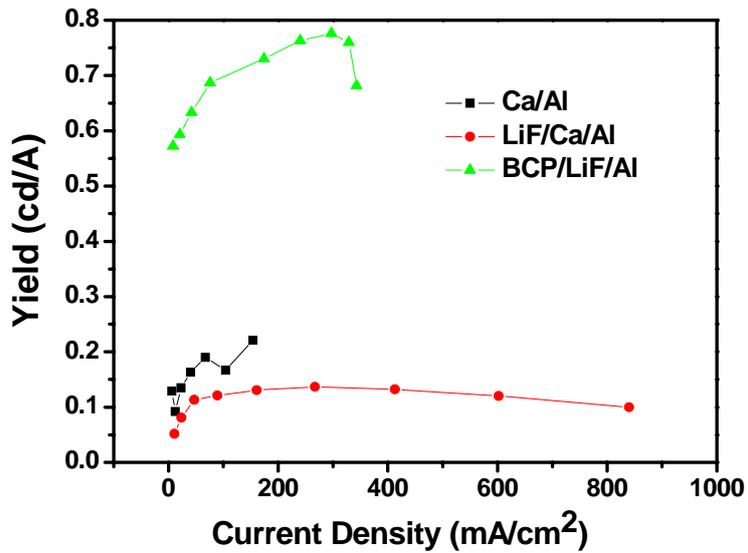


圖 3-15 不同陰極結構的電流效率-電流密度特性

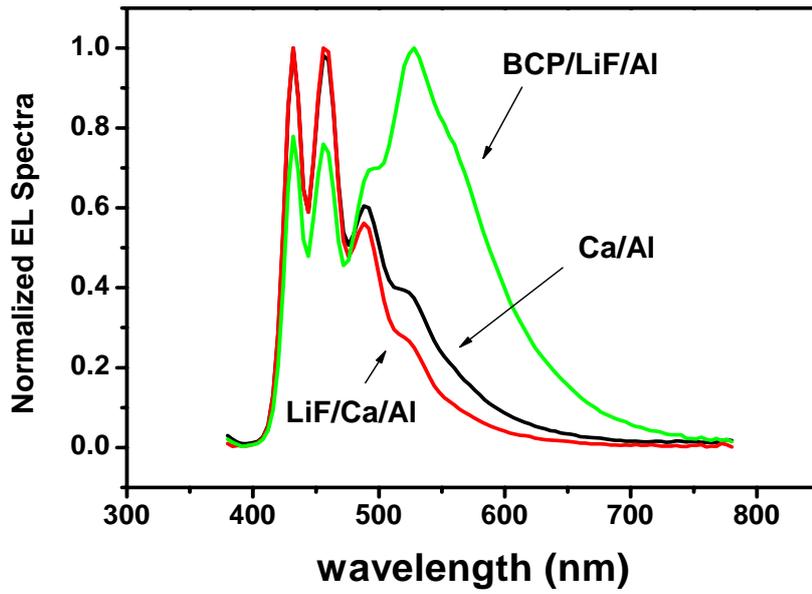


圖 3-16 不同陰極結構的 Normalized EL Spectra

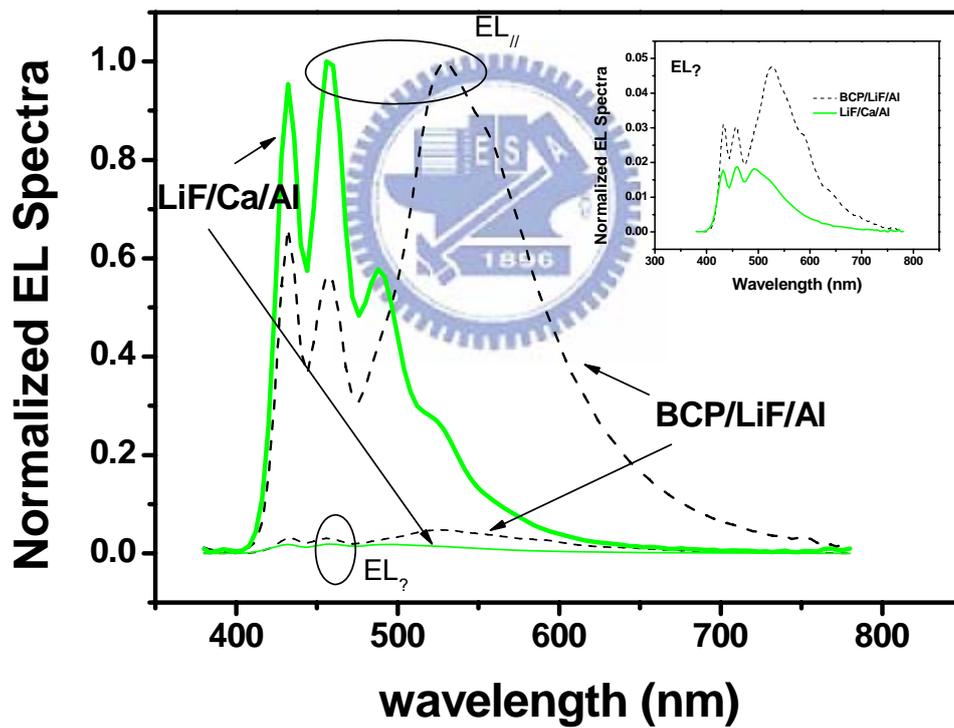


圖 3-17 不同陰極結構(LiF/Ca/Al、BCP/LiF/Al)之 Normalized EL Spectra，虛線為 BCP/LiF/Al 陰極結構(較低者為垂直機械力研磨方向 EL_{\perp} 與較高者為平行機械力研磨方向 EL_{\parallel})，實心線為 LiF/Ca/Al。右上角小插圖為兩種陰極結構的垂直機械力研磨方向光譜圖

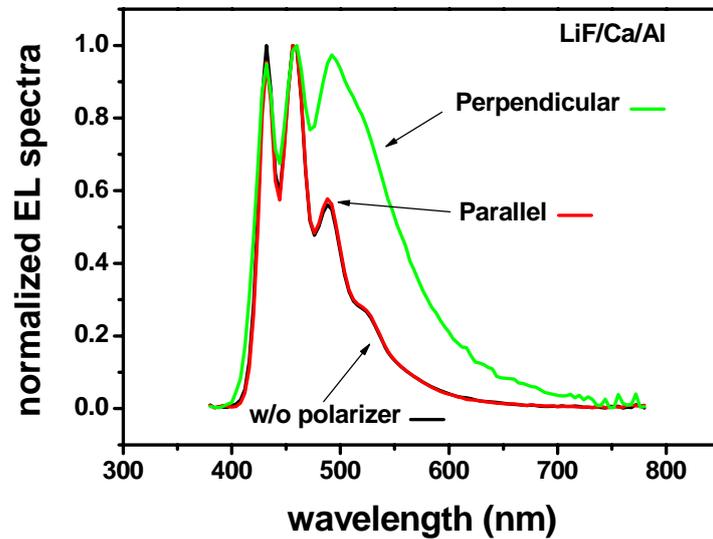


圖 3-18 LiF/Ca/Al 陰極結構之 Normalized EL Spectra，其中將未加偏極化量測前 EL 光譜(w/o polarizer)、平行研磨方向(Parallel)與垂直研磨方向(Perpendicular)光譜都均一化(Normalized)比較

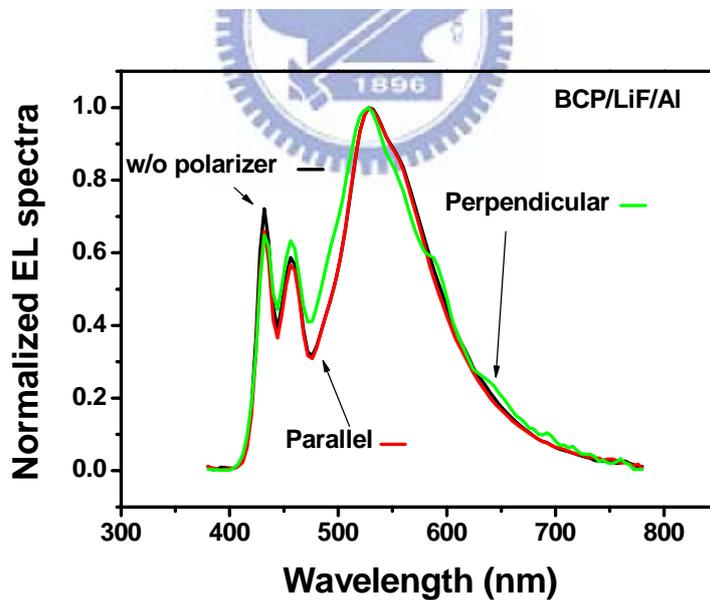


圖 3-19 BCP/LiF/Al 陰極結構之 Normalized EL Spectra，其中將未加偏極化量測前 EL 光譜(w/o polarizer)、平行研磨方向(Parallel)與垂直研磨方向(Perpendicular)光譜都均一化(Normalized)比較

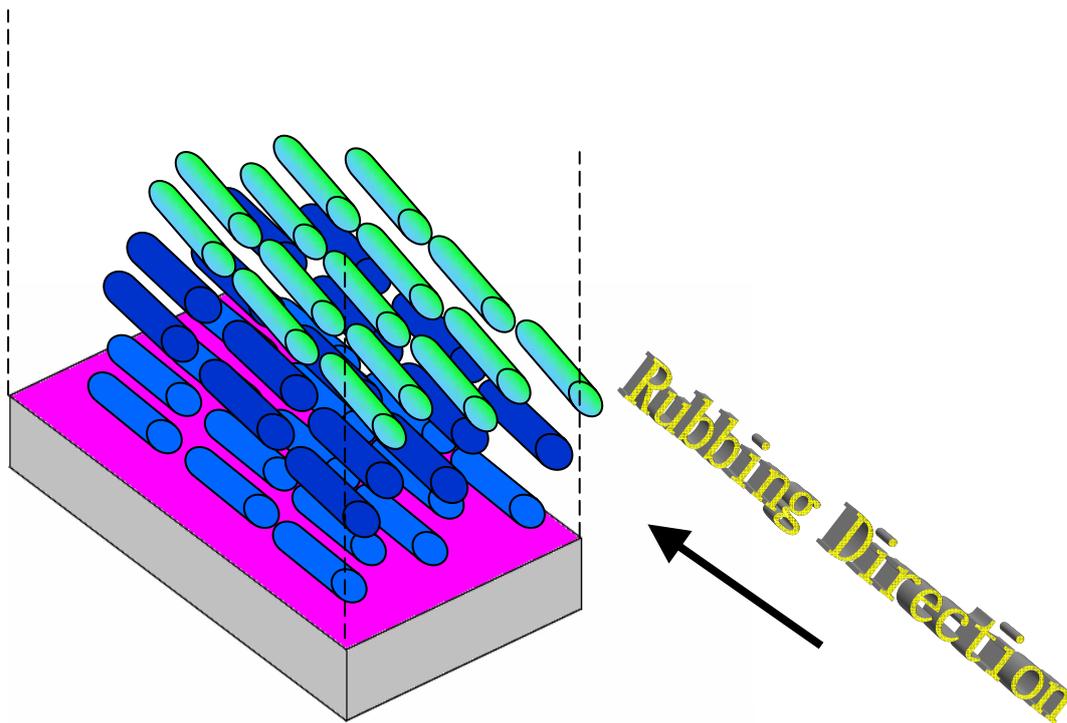


圖 3-20 長棒狀液晶分子 PF，在經機械力研磨配向層上之分子排列與發光光色模型圖



條件(註 1)	J (mA/cm ²)	L(cd/m ²)	電流效率 (cd/A) 註 2	EL D Ratio (integrated)	D Ratio (436nm)	D Ratio (456nm)	D Ratio (492nm)	D Ratio (535nm)	E.Q.E.
BCP(200A)/LiF /Al, 1.2k rpm PF, 170°C 30min (A)	16.8	7.29	0.043	2.26	2.01	2.17	2.2	2.4	0.018
	33.3	20.3	0.06	3.9	3.52	3.73	3.9	4.1	0.026
	66.7	50.5	0.076	4.29	3.86	4.14	4.28	4.54	0.033
	103	172	0.16	5.63	6.36	6.47	5.15	5.18	0.092
BCP(200A)/LiF /Al, 1.2k rpm PF, 170°C 60min (B)	15.9	30.4	0.19	4.92	6.29	5.65	4.51	4.6	0.095
	30.3	53.5	0.17	4.91	6.28	5.57	4.5	4.6	0.088
	50.1	85	0.17	5	6.35	5.67	4.61	4.8	0.085
BCP(200A)/LiF /Al, 3k rpm PF,	16.1	18.4	0.11	10.24	9.32	10.1	9.59	11.0	0.050
	34.7	41.8	0.12	8.9	8.28	8.25	8.59	9.93	0.055

170°C 30min	47.7	53.1	0.11	8.8	8.19	8.54	8.58	9.71	0.051
(C)	63.7	67.0	0.10	8.7	8.19	8.51	8.56	9.66	0.049
BCP(100A)/LiF /Al, 3k rpm PF, 170°C 30min (D)	12.5	28.9	0.231	7.94	12.2	11.8		8.81	0.12
BCP(100A)/LiF /Al, 3k rpm PF, 170°C 60min (E)	12.5	53.6	0.429	16.08	21.3	18.7		15.7	0.18
BCP(100A)/LiF /Al, 3k rpm PF, 180°C 60min (F)	6.04	42	0.696	19.5	22.9	19.6		20.5	0.26
	10.6	78.4	0.737	19.3	23.3	18.8		20.6	0.27
	28.5	235	0.825	19.5	22.1	18.7		21.1	0.31
BCP(100A)/LiF /Al, 3k rpm PF, 190°C 60min (G)	12.5	10.3	0.082	17.1	17.2	18.3		19.8	0.034
LiF/Ca(100A)/ Al, 2k rpm PF, 170°C 30min (H)	66.7	86.3	0.129	8.57	9.12	11.3	9.21		0.097
LiF/Ca(100A)/ Al, 3k rpm PF, 170°C 30min (I)	125	155	0.124	16.7	18.2	22.2	18.4		0.113
LiF/Ca(100A)/ Al, 3k rpm PF, 180°C 60min (J)	89.2	121	0.135	28.6	53.5	54.1	32.4		0.106
Ca(300A)/Al, 3k rpm PF, 180 °C 60min (K)	83.3	134	0.161	17.4	37.4	35.7	19.9		0.116
	154	341	0.221	37.8	79.3	75.4	43.6		0.166

表格 3-3 各種不同實驗條件與量測結果

3-2-2-3. 各種不同實驗條件與量測結果

以下將分別討論與比較各實驗條件的不同，其中配向層均使用 5wt%

PVA+PEDOT:PSS 4083 並以相同的 Rubbing Strength 進行機械力研磨配向，發光層則使用 1wt% PF429 來旋轉塗佈且施以表格內各條件所註明之退火溫度與時間。

a). 比較條件 A 與條件 B，差別在於退火的時間的長短不同(同樣在 170°C 退火，但退火時間分別為 30 分鐘與 60 分鐘)，在相同退火溫度時可以看成具有相同的排列動能但退火的時間會影響分子排列的整齊度，因為分子雖具有動能但仍需要足夠時間方能排列整齊，故條件 B 的 EL D Ratio 均較條件 A 來的高。

b). 比較條件 A 與條件 C，在相同的退火溫度與時間下，差別在於 PF 薄膜的厚度，因為厚度可由 spin coating 時的轉速來控制，條件 C 中的 PF 薄膜厚度較條件 A 為薄，在此可觀察出較厚的液晶薄膜需要較高、較多的退火溫度與時間方能達到較好的分子排列整齊度，且可發現對於使用 BCP/LiF/Al 這種陰極結構，條件 C 的 PF 薄膜可以達到較高的電流效率，其原因在於電子電洞對進行 recombination 時數目的平衡，且觀察條件 A 中不同的電流密度下可發現有不同的 EL D Ratio，推測在電流密度上升的時候，其 recombination zone 亦從靠近 BCP 端緩緩地往陽極移動，故可得到較大的 EL D Ratio。

c). 比較條件 C 與條件 D，差別在於 BCP 厚度的不同，BCP 為電洞阻擋層，其厚度必須得到最佳化的調整方能得到最佳化的電流效率值，在此得到 BCP 厚度在 100Å 較為恰當。

d). 比較條件 D、E、F、G，此組為綜合比較退火溫度與時間，誠如 b). 點所說，較厚的 PF 薄膜需要較高的退火溫度與較長的退火時間，故綜合比較中各組差別在於退火的時間與溫度，發現條件 F(也就是退火 180°C 時間 60 分鐘)可以得到較佳的 EL D Ratio 與電流效率，然而電流效率的上升亦與其光譜變化有關係如圖 3-21，而條件 G 中以 190°C 退火 60 min，本應得到更高的 EL D Ratio，但結果卻不然，推測其原因在於 PEDOT:PSS 對於溫度的正常工作範圍(約到 200°C)，

當以 190°C 退火時可能損壞了 PEDOT:PSS 的表面電洞注入特性與配向能力，故其在電流效率與 EL D Ratio 上表現均不若條件 F。

註 1：各個實驗條件後括號英文如(A)即該條件在 3-2-2-3 節之簡稱代號。

註 2：這邊的電流效率值為未加偏極化片之量測。

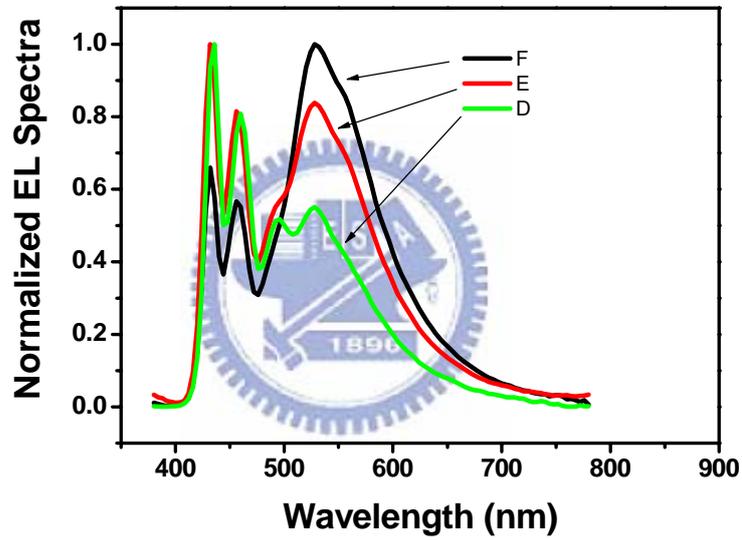


圖 3-21 表格 3-3 中三種不同實驗條件 D、E、F 其各自對應 EL 光譜圖

第四章 結論

本論文最終目的為利用混合 PVA 於導電水溶性高分子(PEDOT:PSS)製作配向層，並改進以往利用 PI 混合小分子電洞傳輸材料當作配向層的觀念下的缺陷，我們成功地利用此構想製作出偏極化高分子有機發光二極體，並嘗試找出最佳化之製程條件並列舉如下：

(1). Rubbing Strength

針對不同的配向層材料，都需要調整不同的 Rubbing Strength，並且經由 UV-VIS、PL 來量測並定義其 Dichroic Ratio 來決定 PF 分子其排列程度高低以便決定進行製作發光元件時機械力研磨配向層之條件。

(2). 不同比例的 PEDOT:PSS 之選用

在 Baytron P. 所販售之 PEDOT:PSS 中依不同 PEDOT:PSS 比例，其修飾 ITO 表面 Work Function 能力與用於配向 PF 分子之配向能力所有不同，在經過實際製作高分子發光二極體與量測 PL Dichroic Ratio，取捨其元件電流效率與配向能力後，決定選用 PEDOT:PSS 4083。

(3). 選取適當的 PVA 摻雜濃度

不同濃度 PVA 摻雜於 PEDOT:PSS 4083 所製配向層，隨著摻雜濃度提高其所需要的啟動電壓亦隨之升高，但對於 PF 分子配向的能力也隨之升高，在考量啟動電壓與配向能力中必須有所取捨，故選擇 5wt%PVA 摻雜濃度來得到不會過大的啟動電壓與高度的發光偏極化率。

(4). 退火時間與溫度

PF 分子需要在超過 Tg 的高溫下獲得足夠的動能來進行排列，一般說來越高的溫度越快排列整齊，溫度較低時則需要越長排列時間方能達到排列整齊，但越長的退火時間則容易使 PF 分子氧化的機會增加，而越高的退火溫度則需考量配向層的耐熱溫度，故最後以實作出的偏極化高分子發光二極體之電流效率與偏極化率決定退火溫度 180°C，時間為 60 分鐘。

(5). 不同的陰極結構

使用電洞阻擋層已普遍於小分子有機發光二極體的製作中，電洞阻擋層使得電子電洞對於發光層中數目的平衡與再結合機會的增加促使電流效率大增，但經實驗發現使用電洞阻擋層 BCP，會使得 recombination zone 的位移並且造成元件的發光偏極化率的下降，但卻使得電流效率的增加，因此在電流效率與發光偏極化中必須有所取捨。



參考論文

- ¹ M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **18**, 2042(1963)
- ² C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987)
- ³ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539(1990)
- ⁴ M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.*, **11**, 671(1999)
- ⁵ K. S. Whitehead, M. Grell, and D. D. C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegel, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2946(2000)
- ⁶ M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, Ed P. Woo, *Adv. Mater.*, **9**, 798(1997)
- ⁷ G.R. Bird, M. Parrish, Jr., *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, 886(1960)
- ⁸ V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.*, **8**, 146(1996)
- ⁹ D. Sainova, A. Zen, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 49 (2002)
- ¹⁰ A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, G. J. Richards, *Adv. Mater.*, **12**, 971 (2000)
- ¹¹ K. Sakamoto, K. Usami, S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 211910 (2005)
- ¹² X. H. Yang, S. Lucht, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2319(2002)
- ¹³ B. He, J. Li, Z. Bo, Y. Huang, *Macromolecules*, **38**, 6762(2005)
- ¹⁴ P. CHAUDHARI, J. A. LACEY, J. L. SPEIDELL, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 55(1998)
- ¹⁵ P. Chaudhari, J. Lacey, Y. Shiota, *Nature*, **411**, 56(2001)
- ¹⁶ J. S. Gwag, C. G. Jhun, T. H. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **96**, 257
- ¹⁷ M. Misaki, Y. Ueda et al., *Macromolecules*, **37**, 6926(2004)
- ¹⁸ M. Misaki, Y. Ueda et al., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 243503(2005)
- ¹⁹ A. Meisel, D. Neher et al., *Polymer*, **43**, 5235(2002)
- ²⁰ S. W. Culligan, S. H. Chen, C. W. Tang et al., *Adv. Mater.* **15**, 1176 (2003)
- ²¹ A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature*, **392**, 261(1998)
- ²² C. Weder, C. Sarwa, C. Bastiaansen, P. Smith, *Adv. Mat.*, **9**, 1035(1997)
- ²³ C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, *Science*, **279**, 835(1998)

-
- ²⁴ F. Lee, K. Suratkal, J. Leong, “LCD TVs & LCD Food Chain”, “Global Equity Research(Deutsche Bank AG)”, 11 July (2003)
- ²⁵ A. Meisel, T. Miteva, G. Glaser, V. Scheumanna, D. Neher, *Polymer*, **43**, 5235(2002)
- ²⁶ S. Kirchmeyer, and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005)
- ²⁷ D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 223 (1992)
- ²⁸ D.-S. Seo, H. Matsuda, T. Oh-ide, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **224**, 13 (1993)
- ²⁹ M. J. Banach, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Macromolecules*, **36**, 2838(2003)
- ³⁰ 劉思芳、陳方中,” 液晶發光高分子於導電配向層上的自身排列現象 (Self-organization of Liquid Crystalline Light-Emitting polymers on conducting alignment layers)”, 顯示科技研究所, 國立交通大學
- ³¹ Y.K. Nakazawa and S.A. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3832(2002)
- ³² M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Adv. Mater.* **9**, 798(1997); M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H. G. Nothofer, U. Scherf, and H. Yasuda, *ibid.* **22**, 671(1999)
- ³³ C. C. Tsou, H. T. Lu, M. Yokoyama, *thin solid films*, **488**, 254(2005)
- ³⁴ M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 765(2004)