

第一章 緒論

1-1 前言

視覺是人類接收外界資訊的重要媒介之一，尤其在高度資訊資訊化的時代裡，當顯示器從單純的資訊傳達，到成為人類與資訊科技產品的操作介面，由不同的時代及應用領域，分別產生了不同的顯示技術來達成人類的溝通目的，如早期的投影機、陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)到高畫質輕薄化的電漿、液晶顯示技術等，高畫質帶來了更高的視覺享受，而輕薄化則帶動了各種可攜式產品的應用。

在眾多的新型技術中，TFT-LCD(thin-film transistor liquid-crystal display)為目前顯示器市場的主流商品，其優點有體積小、重量輕、省電等，但缺點則有亮度、視角及反應時間慢等等，而另一種顯示技術為有機發光二極體(Organic Light-emitting diode, OLED)，它除了體積小、重量輕、省電之外，尚有自發光、超薄特性、高亮度、高發光效率、高對比、微秒級反應時間、超廣視角、可使用溫度範圍大、可撓曲等特性，可改善 LCD 的部分缺點，且有大幅降低生產成本的潛力，是目前相當熱門的研究領域。

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後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。

另一方面，目前白光在照明上有其應用的優越性，如手電筒、裝飾燈、LCD 背光源、汽車內部照明、投影燈源等，尤其最被看好的市場就是取代白熾鎢絲燈泡及日光燈，故在白光有機發光二極體製作的相關研究，隨著材料及製程技術的進步，紅、綠、藍色彩

三原色的有機發光二極體不斷的被開發及改良，也大幅的提高白光有機發光二極體的應用性^{4,5}。

1-2 有機發光二極體發光原理及結構

有機發光二極體的研究主要分為兩部份，以小分子為主的稱為OLED (Organic Light-Emitting Diode)；而以共軛高分子為主則稱為PLED(Polymer Light-Emitting Diode)，兩者各有其優缺點。就小分子而言，易純化、易製備、易製作多層結構，但小分子導電性較差，因此需要使用較高的操作電壓，且部分具結晶性的小分子容易因為高操作電壓而產生結晶，加速元件衰敗。而共軛高分子具良好成膜性，高熱穩定性、可大面積化以及可曲撓特性等優點。元件所發之光色可透過化學方法改質高分子材料之結構與取代基之選擇來調整，可涵蓋整個可見光範圍。在有機薄膜的成膜方面，小分子的成膜方式主要以熱蒸鍍(Vacuum deposited)的方式形成薄膜，但對於部分熱穩定性較差之材料是相當不利的。而共軛高分子溶於液態，主要是以旋轉塗佈(spin coating)或浸塗法(dip coating)來製作高分子薄膜。近年來也有人利用噴墨式製程技術(Ink-Jet Printing; IJP)來製作。與小分子的成膜方式相較之下，高分子的成膜製程是較簡單、快速且成本較低。

常見的有機發光二極體的結構為一類似三明治之型態，如圖 1-1 所示，在正負極間夾有一層或是多層有機發光材料，其結構為 ITO/電洞傳遞層 (hole transporting layer, HTL) /發光層 (emitting layer, EML) 兼電子傳遞層/金屬組成。陽極金屬一般使用具有高功函數的 ITO，即 Indium Tin Oxide；陰極則利用低功函數的金屬，如：Al、Ca、Mg。欲增加發光二極體的效率，需要使電子之注入、傳導與電洞之注入，達到平衡，則可增加電子與電洞在發光層的結合效率。而高分子材料一般對於電洞的傳遞速率都較對電子的傳遞速率快，所以要提升效率必須在負極與發光層之間，引進電子傳遞層，以增加電子注入及傳導的效率。

而對有機發光二極體元件而言，當一順向偏壓加諸陽極和陰極之間時，電子與電洞由元件兩側電極注入發光層，且依材料本身的能隙 (energy gap) 以及異質界面之能障 (energy barrier)，來決定載子注入的難易程度。電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機

半導體，二種載子在有機薄膜中傳導，經再結合(recombination)所產生之激發態(excitons)返回穩定的基態時，其能量將以光子的型態釋放出來，而產生電激發光(Electroluminescence ,EL)的現象，如圖 1-2 所示。

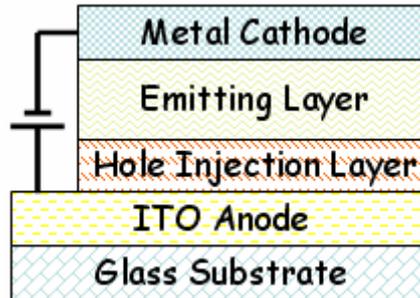


圖 1-1 有機發光二極體元件結構圖

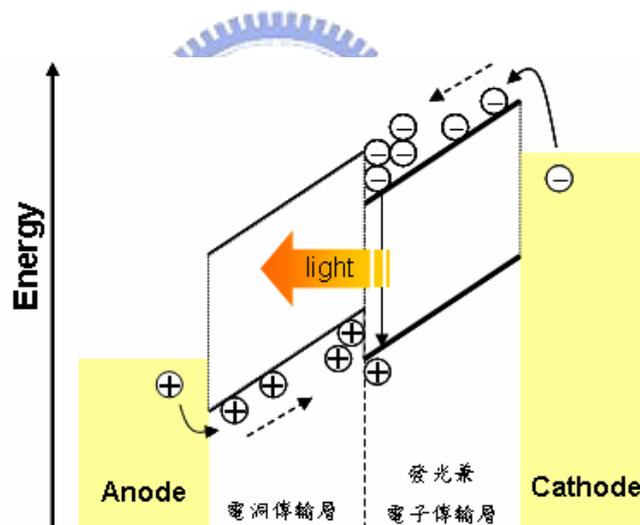
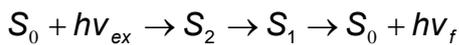


圖 1-2 有機電激發光示意圖

在有機化合物的光激發發光機制方面，具有螢光性的分子吸收入射光的能量後，其中的電子從基態 S_0 （通常為自旋單重態）躍遷至具有相同自旋多重態的激發態 S_2 ，即 $S_0 + h\nu_{ex} \rightarrow S_2$ 。處於激發態 S_2 的電子可以通過各種不同的途徑釋放其能量回到基態。比如電子可以從 S_2 經由非常快的（短於 10^{-12} 秒）內轉換過程無輻射躍遷至能量稍低並具有相同自旋多重態的激發態 S_1 ： $S_2 \rightarrow S_1$ ，緊接著從 S_1 以發光的方式釋放出能量回

到基態 S_0 : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$ ，發出的光就是螢光 Fluorescence (10^{-8} 至 10^{-5} 秒)，其頻率為 ν_f 。由於激發態 S_1 的能量低於 S_2 ，故在這一過程中發出的螢光的頻率 ν_f 低於入射光的頻率 ν_{ex} 。通常電子從激發態 S_2 躍遷至 S_1 的內轉換過程非常的快，而且產生螢光的物質的分子可以通過所謂的振動鬆弛過程，很快地（約 10^{-11} 秒）經由碰撞達到熱平衡，這兩個效應使得絕大部分螢光源自於振動基態 S_1 。總結產生螢光的反應過程為：



有機分子也可以從激發態 S_1 經由系統間跨越過程無輻射躍遷至能量較低且具有不同自旋多重度的激發態 T_2 (通常為自旋三重態)，再經由內轉換過程無輻射躍遷至激發態 T_1 ，然後以發光的方式釋放出能量而回到基態 S_0 。由於激發態 T_1 和基態 S_0 具有不同的自旋多重度，這一躍遷過程是被躍遷選擇規則禁止的，從而需要比釋放螢光長的多時間（從 10^{-4} 秒到數分鐘乃至數小時不等）來完成這個過程；而且與螢光過程不同，當停止入射光後，物質中還有相當數量的分子繼續保持在 T_1 上並持續發光直到所有的分子回到基態。這種緩慢釋放的光被稱為磷光 (Phosphorescence)。

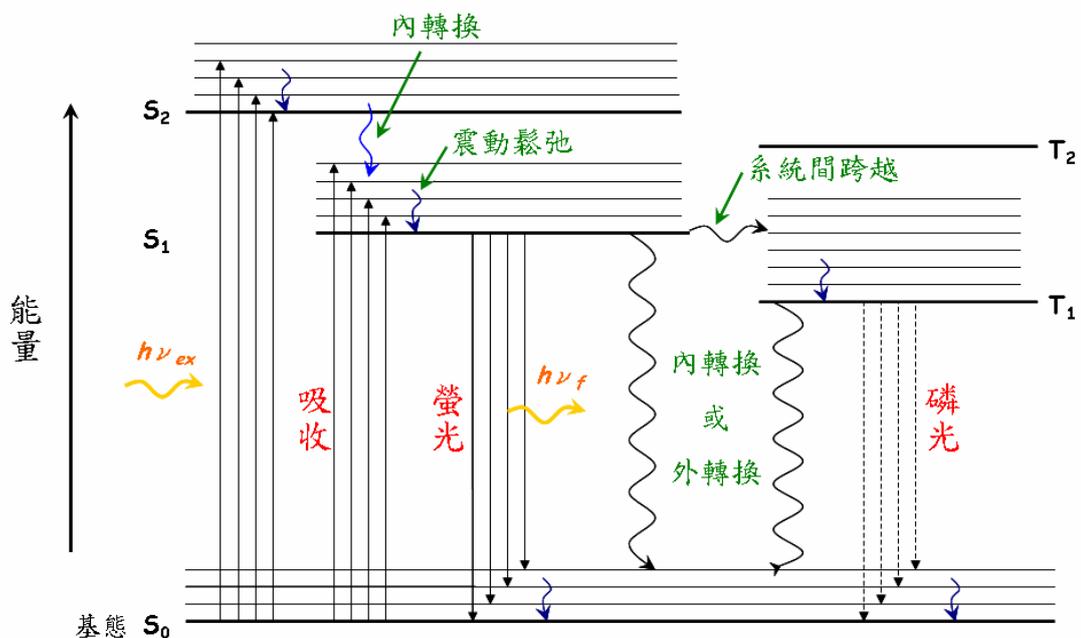


圖 1-3 吸收及發光機制

1-3 白光有機發光二極體的相關文獻探討

白光光源的應用非常廣，除了可作為照明光源外，與小分子的有機發光二極體比較，共軛高分子材料(conjugated polymer materials)可以用溶液製程(solution process)的方式，利用旋轉塗佈(spin-coating)製程或噴墨列印(ink-jet printing)製程，更便宜及容易達到大面積的平面光源，應用上亦可應用於液晶螢幕的背光源，若加上彩色濾光片的技術，則可應用於全彩顯示器。

從文獻上資料發現白光有機發光二極體一般都是將電激發覺的顏色混合而成，例如混和兩互補色可以得到二波段型白光⁶，或混合紅、藍、綠三原色可得到三波段型白光⁷，就製作白光發光二極體以元件結構來區分的話，主要有有下列二種方法，(1)多重發光層元件(Multiple emissive layer)如圖1-4及(2)多摻雜發光層(Multiple dopants emissive layer)如圖1-5。其他相關方法尚有聚合物的摻合體(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等。

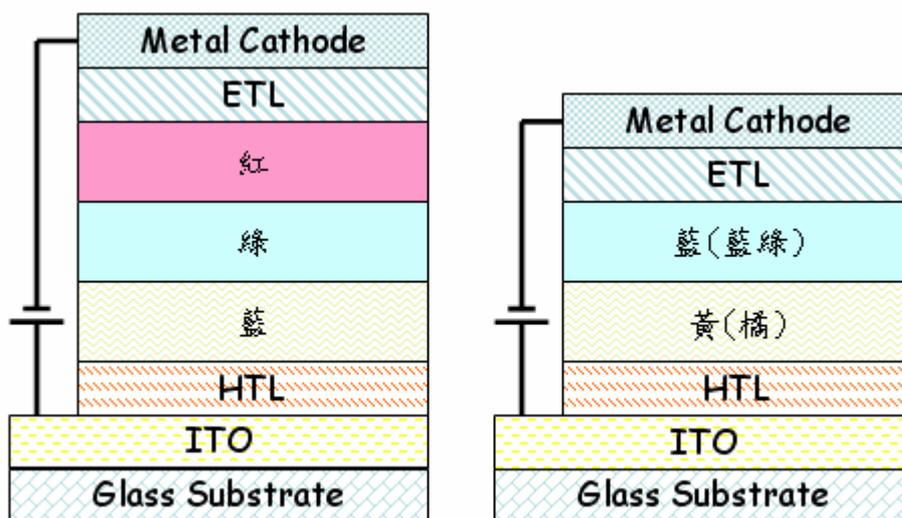


圖1-4 多重發光層元件

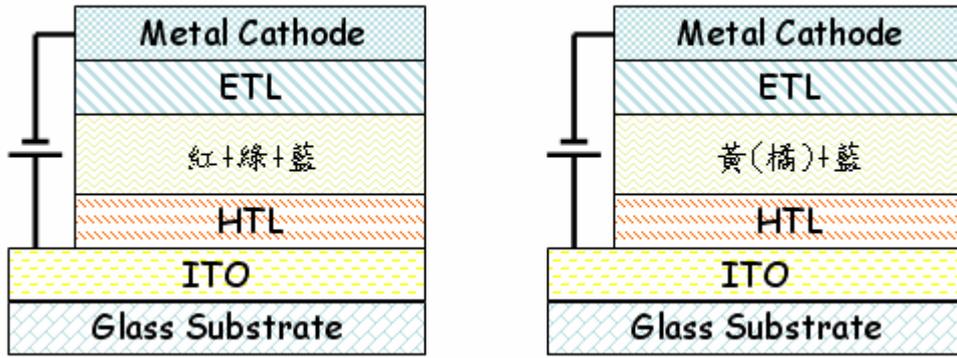


圖1-5 多摻雜發光層元件

1-4 研究動機

從上述的幾個章節可以發現白色光源，在未來的研究中，扮演一個很重要的角色，WPLEDs對於未來TFT-LCD背光源的整合亦有相當大的助益，如圖1-6為TFT-LCD的成本分佈圖，其中在背光模組的部份約佔11.59%，而圖1-7為背光模組結構圖，從圖中可以發現背光模組因為光源的限制，造成整個背光模組的總厚度受限於導光板及反射板的厚度，圖1-8為利用WPLEDs取代TFT-LCD背光源示意圖，利用自發光平面光源將可提高發光效率，且不需使用導光板及反射板亦可大幅降低背光源厚度。

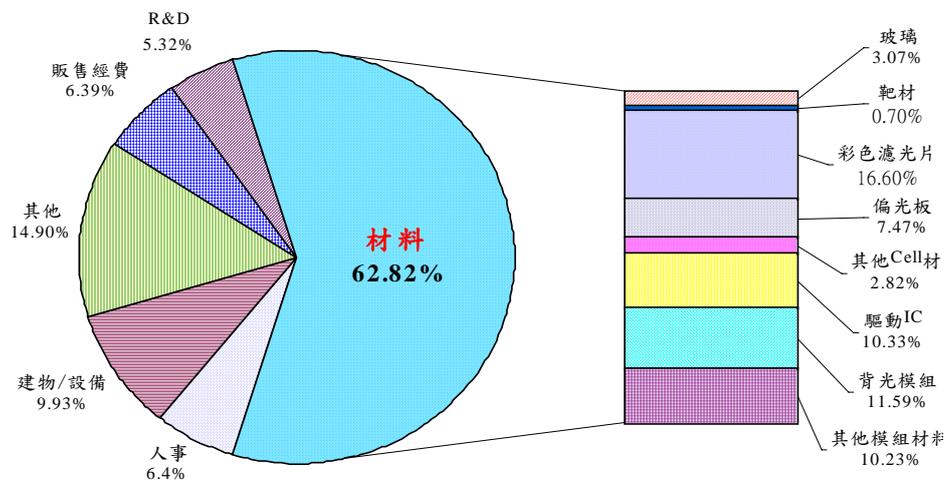


圖 1-6 TFT-LCD 成本分佈圖

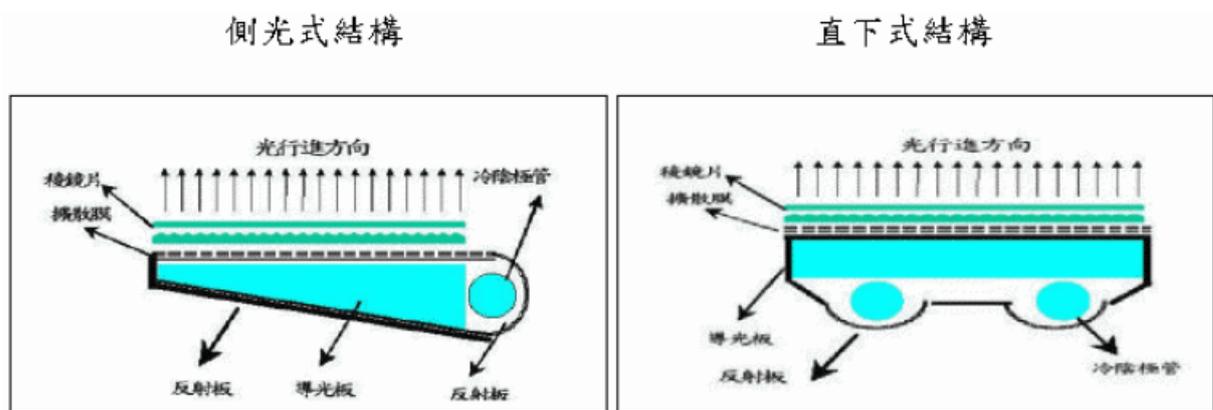


圖 1-7 背光模組結構圖(資料來源：IEK)

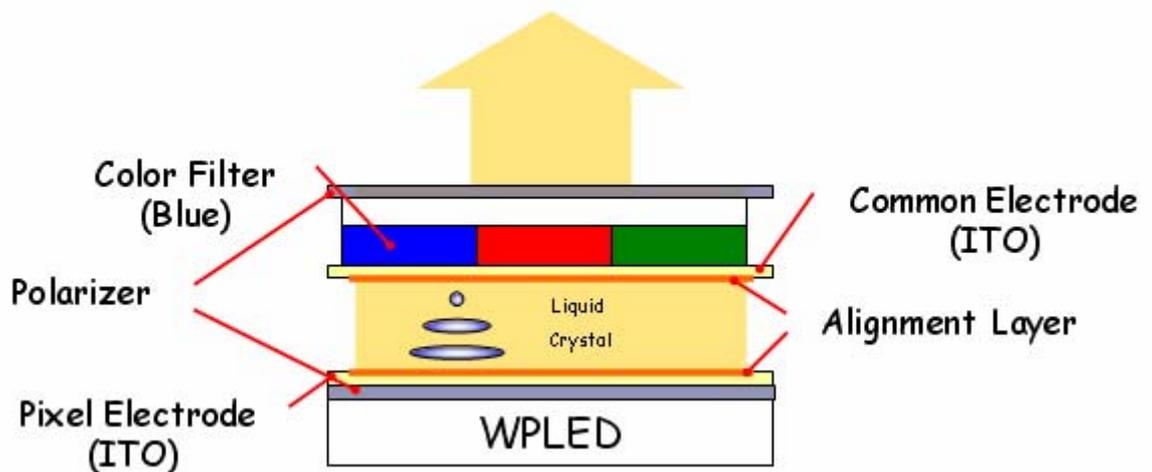


圖 1-8 WPLED 取代 TFT-LCD 背光源示意圖

近來年也有愈來愈多人針對白光元件，做了許多有趣且創新的研究。因此，在本論文中，我們將結合利用藍光材料摻雜橘色磷光分子染料方式¹⁴與搭配碳酸鈹(Cs_2CO_3)修飾陰極¹⁵的兩種方式製作白光元件；如圖 1-9 所示為碳酸鈹修飾陰極示意圖¹⁶，元件結構為 $\text{ITO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{PFO}:\text{MEH-PPV}/\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}$ ，作者推測此元件的高效率來自於兩個因素，以碳酸鈹修釋陰極，可增加電子注入的效率，並可同時阻擋電洞(hole-blocking)，提升電荷的使用效率，並使得電子與電洞數較為平衡，因此可增加元件的量子效率。而在此研究中，我們最終目的將製造元件結構為： $\text{ITO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{PF2am4}:\text{phosphorescent dopant}/\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}$ ，進一步的去分析摻雜比例對於發光顏色變化的影響，以及使用碳酸鈹修飾陰極後兩者之間的作用情形，找出真正能達最佳白色色度與最佳元件效率的因

素。

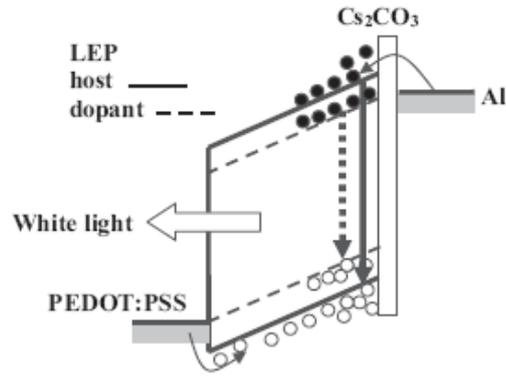


圖 1-9 碳酸鈣修飾陰極示意圖

1-5 論文大綱

第一章針對有機發光二極體作簡單的基本介紹，包含了目前的顯示技術、發展的情形，以及未來的趨勢。接下來則針對 WPLEDs，做一系列的介紹與比較。同時，WPLEDs 的運作原理及方式，也會在此做一闡述說明。第二章介紹實驗流程、量測方式。第三章為實驗結果與討論。比較不同發光層的成膜條件及摻雜濃度對元件發光顏色的影響，以及比較陰極修飾層不同濃度對元件效率的一系列探討分析，尋找出影響元件特性的因素。進一步利用發光層摻雜橘色染料並以陰極修飾層修飾陰極，製作出具有高效率的 WPLEDs 元件。第四章結論，將針對上述幾個方向的討論，做出一個最終的總結。

第二章 白光高分子發光二極體的元件製作

本章主要是介紹有機發光二極體的製程以及量測方式。

2-1 實驗材料

所製作元件主要為二種結構，如圖 2-1 所示：

- a. 陽極/電洞注入層/發光層/陰極
- b. 陽極/電洞注入層/發光層/陰極修飾層/陰極

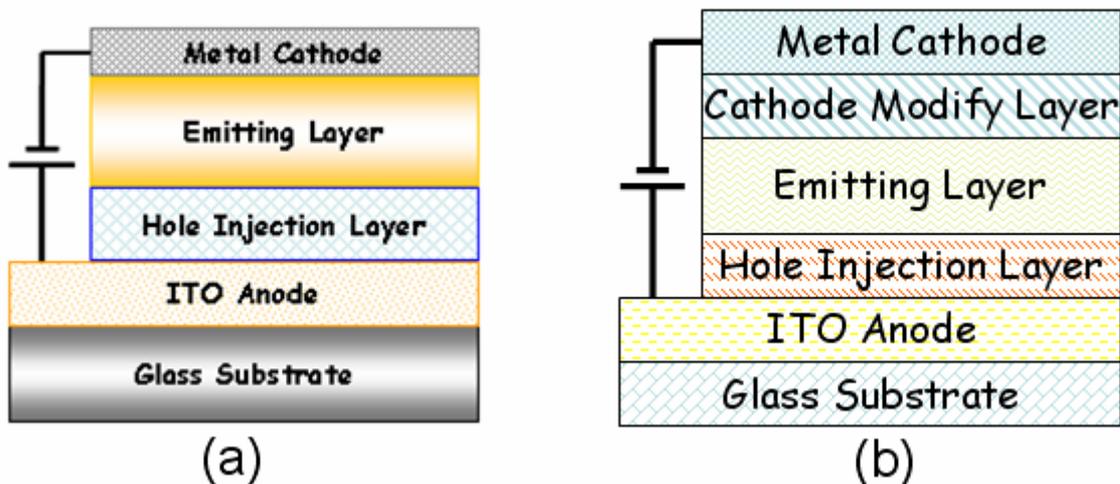


圖2-1 元件結構示意圖

2-1-1 陽極材料(Anode material):

本論文中，所選用的陽極材料為氧化銦錫(Indium Tin Oxide，簡稱ITO)玻璃，元件的功函數約在4.5eV-4.8eV左右¹⁷，因為元件為bottom emission的發光方式，所以基材與電極的選擇必須考慮到透光性的問題，ITO之可見光穿透度接近90%，且電阻率也很低在(1×10^{-3} 至 7×10^{-5})，是一個廣泛應用良好的陽極材料。

2-1-2 電洞注入層材料(Hole Injection material):

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

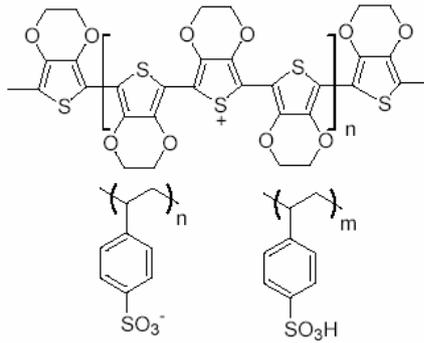


圖2-2 導電高分子PEDOT/PSS之化學結構

本實驗所用之 PEDOT:PSS 直接從 H.C. Starck¹⁸ 購置，利用 Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT，聚乙炔基二氧噻吩)與 Polystyrene sulfonic acid (PSS，聚苯乙烯磺酸)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溶液，透過微分散膠體顆粒之水溶液型態，可進行旋轉塗佈，如圖2-3。而 PEDOT:PSS成膜後，經實驗測試具有高導電、透明及熱穩定等優良特性。利用PEDOT和PSS間不同的混和比例，使Baytron P水溶液中的固體含量大約介於1~3%左右，如表2-1。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，Baytron P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。高比例PSS成分及小膠體顆粒會形成高阻抗的特性，而此等級的產品可以當作被動矩陣 (passive matrix PLED)的PLED 中電洞注入層材料。

表 2-1 Baytron P 系列的比較¹⁹

Baytron [®] P	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

PEDOT/PSS (AI4071, AI4083, CH8000) : 5.1-5.2 eV

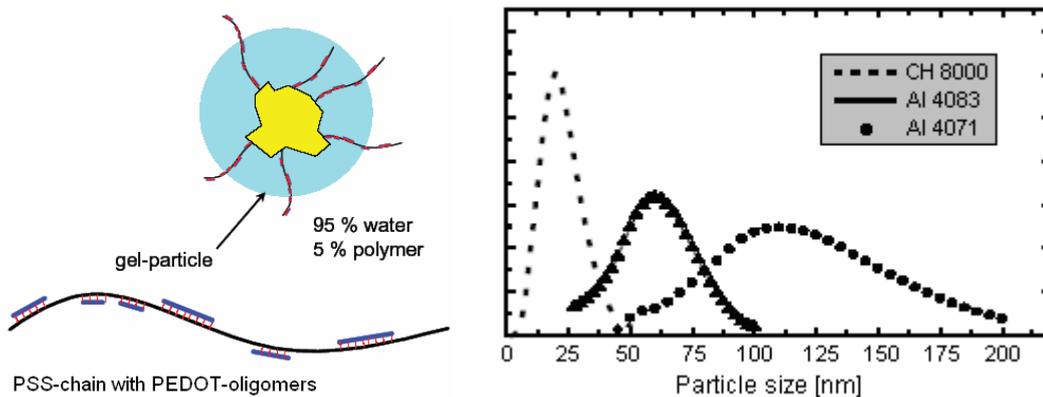


圖 2-3 Baytron P 系列之膠質顆粒大小分佈

2-1-3 發光層材料(Emitting layer material)：

本論文使用發光層相關材料，購買於 American Dye Source

I. ADS331BE²⁰

Poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]-hole transport End-capped

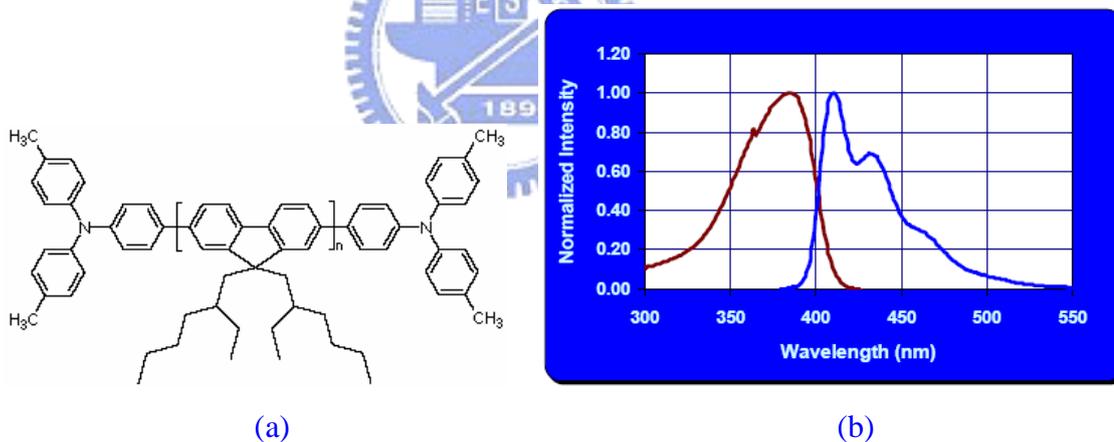


圖 2-4 (a)ADS331BE 之化學結構 (b)ADS331BE 之吸收及光激發光光譜

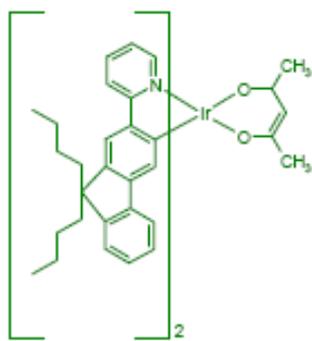
分子量 Molecular Weight(GPC)：30000(PS Standards)

UV-Vis λ max Absorption：385 nm(THF)

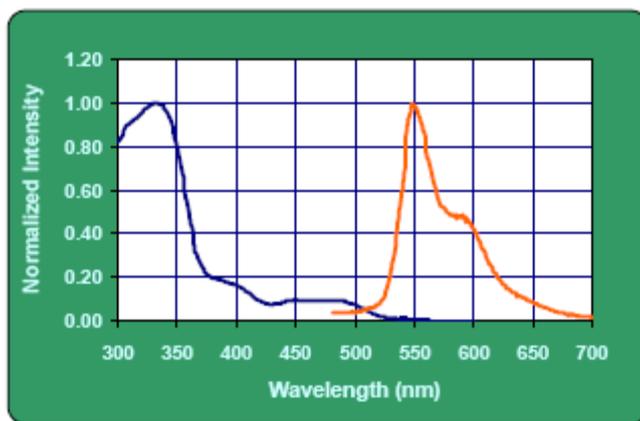
Photoluminescence(λ max Emission)：418 nm(Film)

II. ADS078GE

Bis(2-(9,9-dihexylfluorenyl)-1-pyridine)(acetylacetonate) iridium(III)



(a)



(b)

圖 2-5 (a)ADS078GE 之化學結構 (b)ADS078GE 之吸收與光激發光光譜

分子量 Molecular Weight : 1115.59g/mol

UV-Vis λ max Absorption : 332 nm(THF)

Photoluminescence(λ max Emission) : 548 nm(THF)

2-1-4 陰極修飾層材料(Cathode Modify material):

本論文使用碳酸銫作為陰極修飾層材料，並用乙二醇單乙醚(2-ethoxyethanol)作為溶劑，採溶液製程方式旋轉塗佈於發光層之上，材料購於 Aldrich，相關特性質如下：

品名：碳酸銫(Cs_2CO_3 , Cesium carbonate)

純度：99.995%

熔點：610°C

外觀：白色粉末

分子量：326

2-1-5 陰極金屬材料(Metal Cathode material)

本論文所做用之陰極金屬材料為鈣及鋁，為一般常用低功函數金屬，而從 Stossel 研究團隊²¹針對不同功函數之金屬材料，曾作一系列探討，及 Seki 研究團隊²²的研究中，可瞭解電極/有機層面間在在強的作用力，但載子注入能障大小與電極功函數的大小有關，當金屬功函數越小時，與有機材料的 LUMO 能階的能障愈小。

2-2 實驗流程

本節為有機發光二極體的製作流程主要分為三大部分：

- (一) 銻錫氧化透明導電薄膜的清洗及後處理
- (二) 電洞注入層、發光層以及陰極修飾層薄膜製程
- (三) 陰極金屬製程

2-2-1 銻錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的定義圖樣(pattern)

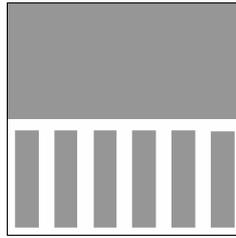


圖 2-6 ITO pattern

其 ITO 玻璃 pattern 步驟如下：

首先，將 ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃基板利用玻璃清潔劑 detergent 充分搓洗，隨後利用丙酮 acetone 以及異丙醇 isopropanol(IPA)沖洗，最後在利用氮氣將 ITO 面稍微吹乾後，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。再將所需之圖樣與上述 ITO 玻璃仔細對位，接著利用紫外曝光機進行曝光，其曝光時間為 100 秒。曝光完成之 ITO 玻璃放入顯影液中進行顯影，依顯影情況來控制其顯影時間。完成顯影之 ITO 玻璃，利用鹽酸 HCl 進行蝕刻，其蝕刻時間為 5 分鐘。最後，將蝕刻完成定義圖樣的 ITO 玻璃，用丙酮將表面殘留之光阻去除即可。

2-2-2 銻錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的清洗

首先將切割好的 ITO 玻璃基板置於丙酮 (Aceton) 溶劑中，靜置數分鐘後，在用玻璃清潔劑(detergent)充分搓洗去除表面油脂，之後放入超音波振盪水槽用清潔劑震 10 分鐘，在以去離子水充分沖洗後，再將 ITO 玻璃基板置於丙酮溶劑以超音波震盪 5 分鐘，其主要目的是去除玻璃表面之有機物質，隨後連續以去離子水震盪 5 分鐘兩次，取出基板以氮氣吹乾，置入烘箱備用即可。

2-2-3 銻錫氧化透明導電薄膜的表面處理

首先將洗淨之ITO玻璃，利用UV-Ozone進行ITO玻璃表面處理，其主要目的是提高ITO的功函數。當電洞由ITO注入電洞注入層(HIL)時，過大的位能差會產生蕭基能障，使得電洞不易注入。因此，降低ITO/HIL介面的位能差就顯得格外重要了。有許多研究皆顯示，在製作有機發光二極體的過程中，ITO 薄膜的表面處理^{23,24,25}對於元件的特性影響甚大。例如S. K. So等人，採用紫外線臭氧處理（UV-Ozone Treatment）ITO薄膜，並製作Ag/Alq3/TPD/ITO結構的發光元件，由研究結果可看出ITO 電極經紫外線臭氧處理後，改善元件的起始操作電壓（Turn on Voltage）和量子轉換效率（Quantum Efficiency），同時也發現，ITO 透明電極經紫外線臭氧處理30分鐘後，元件電特性的改善空間已趨於飽和。

2-2-4 電洞注入層、發光層以及陰極修飾層薄膜的製程

在此實驗中，我們將利用旋轉塗佈機，控制其不同轉速，將所要的電洞注入層、發光層、及陰極修飾層，分別均勻塗佈於經表面處理之ITO玻璃上。其各項實驗條件分述如下：

第一層電洞注入層(PEDOT:PSS)塗佈於ITO玻璃之上，其轉速為4000rpm，烘烤溫度為120°C，時間1小時，製作環境於一般大氣環境下潔淨箱內製作。

第二層發光層(ADS331BE)使用溶劑為甲苯(toluene)，塗佈於電洞注入層之上，其轉速為800rpm，烘烤溫度為80°C，時間30分鐘，製作環境於氮氣手套箱內，水氣、氧氣濃度控制在1 p.p.m.以下。

第三層陰極修飾層(Cs₂CO₃)使用溶劑為乙二醇單二醚(2-ethoxyethanol)，塗佈於發光層之上，其轉速為3000rpm，烘溫度為80°C，時間30分鐘。製作環境於氮氣手套箱內，水氣、氧氣濃度控制在1 p.p.m.以下。

2-2-5 金屬電極之蒸鍍

金屬電極的製作是以真空蒸鍍（Vapor Evaporation）薄膜的方式，真空蒸鍍機是採用熱阻式真空蒸鍍。將所需蒸鍍的金屬錠，放置於鎢舟（Tungsten Boat）內，而基板固定在鎢舟上方10公分左右。電極區域是利用金屬遮罩（Metal Mask）來定義。在蒸鍍前真空腔體須先抽至10⁻⁶ torr 的高真空狀態，才可開始進行蒸鍍的步驟。

2-3 使用儀器及量測方式

2-3-1 使用儀器

- a. supersonic vibrate 超音波震盪機
- b. 紫外臭氧 UV-Ozone
- c. 旋轉塗佈機 Spin coater
- d. Perkin Elmer(Pyris Diamond DSC)微差掃描熱卡計 Differential Scanning Calorimeter System (DSC)
- e. 紫外線可見光分光光度計(UV-Visible) Perkin Elmer
- f. 原子力顯微鏡 AFM(atom force microscope) DI instrument
- g. 光激發光譜儀(PL spectrometer) EDINBURGH INSTRUMENTS
- h. 光偵測量測系統 Keithy 2000、Keithy 2400 及 HAMAMATSU 光偵測二極體(型號:S23871010R)電腦化
- i. I-V-B 亮度量測系統整合 PR650 及 Keithy 2400 電腦化 分色光譜儀 RP-650
- j. 熱蒸鍍機 Thermal Evaporator
- k. 手套箱(N₂ Glove Box)購於藝璉



2-3-2 儀器原理及量測方法簡介

- a. supersonic vibrate 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。

- b. 紫外臭氧 UV-Ozone

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。

c. 旋轉塗佈機 Spin coater

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。

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

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。

e. 紫外線可見光分光光度計(UV-Visible) Perkin Elmer

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 2-7 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。

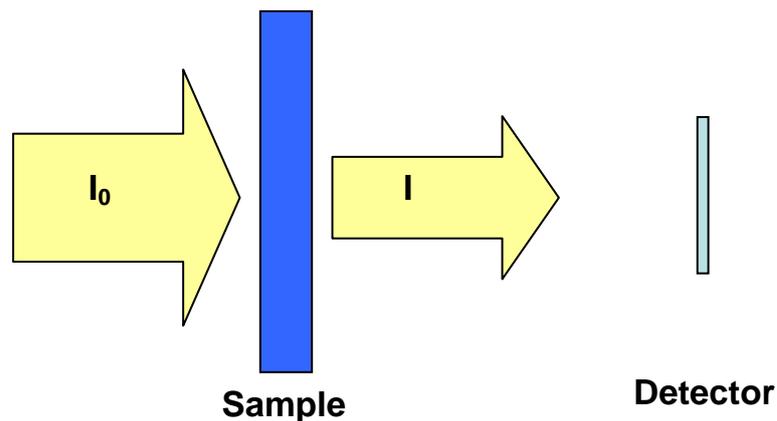


圖 2-7 紫外/可見光吸收光譜原理示意圖

f. 原子力顯微鏡 AFM(atom force microscope) DI instrument

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。

g. 光激發光譜儀 (PL spectrometer) EDINBURGH INSTRUMENTS

螢光高分子之偏極化光激發光光譜是由 EDINBURGH INSTRUMENTS 儀器所量測，光源為可調波長式氬燈光源，其波長範圍涵蓋 250nm~650nm，這裡僅介紹光激發光譜機運作與量測方法，簡圖如圖 2-8，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，而得到元件的光激發光譜。

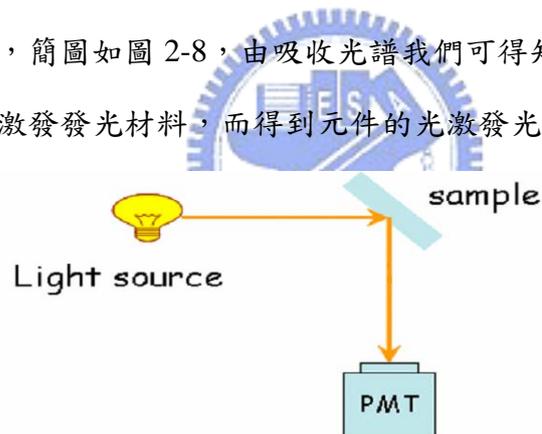


圖2-8 光激發光譜儀器示意圖

h. 光偵測量測系統 Keithy 2000、2400 及光偵測二極體電腦化

當白光有機發光二極體製作完成後，要初步瞭解元件的特性，可利用光偵測二極體 (photo detector diode) 量測元件發光產生的光電流，搭配元件之 I-V 特性曲線 (Current-Voltage curve) 可以得知元件在多大電壓下會開始發光；利用所測得的光電流大小可以簡易的判斷出，不同製程對於元件的起始發光電壓及發光量度的影響。其量測方

法如下：

電致激發之光電流量測系統是由Keithy 2000、Keithy 2400以及用一光偵測二極體，搭配美商國家儀器Labview程式電腦化組合而成，量測系統如圖2-9所示；電致激發有機發光二極體是採注入固定電壓的方式，電壓、電流是經由Keithy 2400提供與量測。而光電流是從元件發光照射光偵測二極體產生電流後由Keithy 2000量測所得。

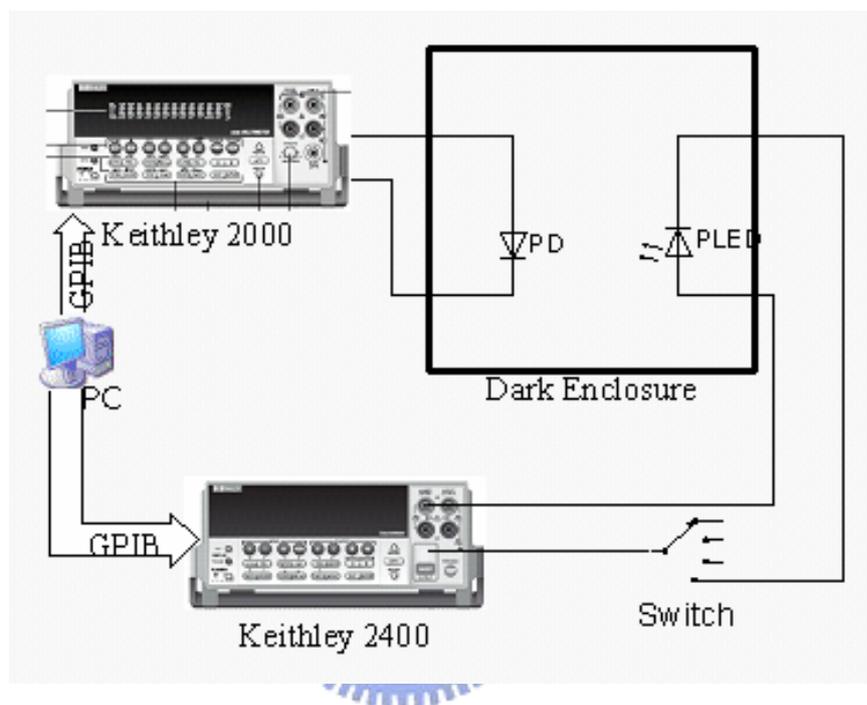


圖2-9 電激發光光電流量測示意圖

i. I-V-B 亮度量測系統整合 PR650 及 Keithy 2400 電腦化 分光光譜儀 RP-650

當有機發光二極體製作完成後，要瞭解元件發光的效率，就要量測元件的電激發光（Electroluminescence）的光譜，亦簡稱EL量測；利用光譜中發光強度的資料，來研究在不同的製程，對於元件發光效率的影響。其量測方法如下：

電致激發之I-V-B(Current-Voltage-Brightness)亮度量測系統是由Spectra Scan PR650以及Keithy 2400電腦化組合而成。電致激發偏極化有機發光二極體是採注入固定電流的方式，電壓、電流是經由Keithy 2400量測與提供。而元件亮度以及電激發光譜則是由PR650分光光譜儀來量測。

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。

j. 熱蒸鍍機 Thermal Evaporator

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。

k. 手套箱(N_2 Glove Box)購於藝璉

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(N_2)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 結果與討論

本章節主要是探討發光層材料 host(ADS331BE)摻雜 guest(ADS078GE)對光色及電性影響的情形，會針對各種不同摻雜濃度、塗佈轉速、修飾層濃度等參數，對高分子發光材料之光色變化現象之影響作一系列的探討。而本章節主要利用上述參數製成下列元件來做分析：

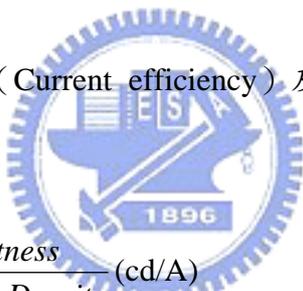
Device A : ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/Ca/Al

Device B : ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE / Cs₂CO₃/Al

Device C : ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE:ADS078GE /Ca/Al

Device D : ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE:ADS078GE/ Cs₂CO₃/Al

首先，先定義電流效率 (Current efficiency) 及發光效率(Luminescence efficiency) 如下：


$$\text{Current efficiency} = \frac{\text{Brightness}}{\text{Current Density}} (\text{cd/A})$$

$$\text{Luminescence efficiency} = \frac{\text{Brightness}}{\text{Input Electron Power}} = \frac{\pi \times B(\text{cd} / \text{m}^2)}{10 \times J(\text{mA} / \text{cm}^2) \times V(\text{voltage})}$$

色座標則採用CIE色座標如圖3-1所示，圖中在中間區域白色面積為白光區域範圍，而純白光色在CIE色座標則定義為(0.333, 0.333)。

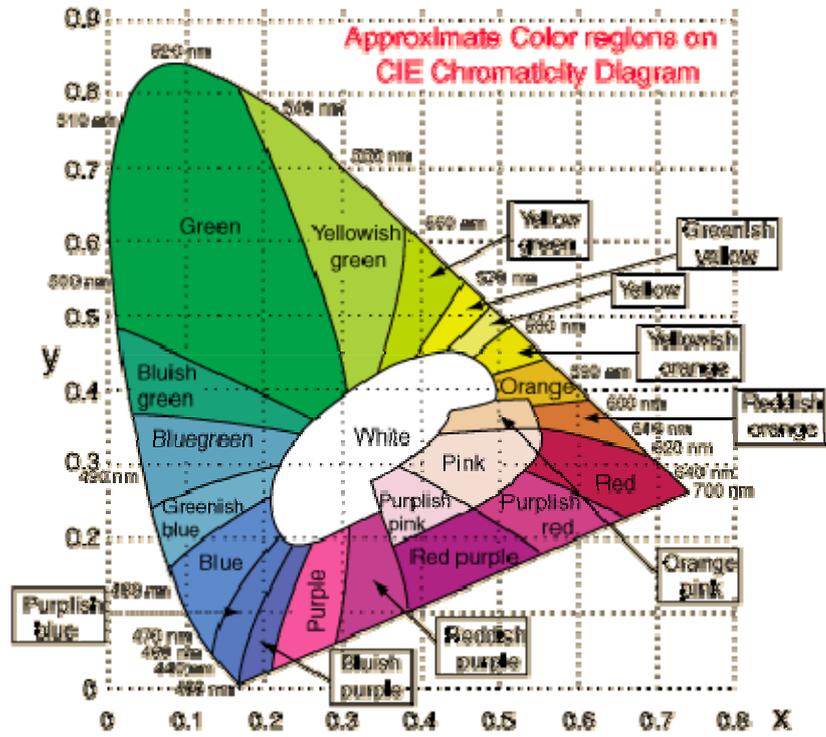


圖 3-1 CIE 色座標圖



3-1 塗佈轉速對發光效率的影響

由於不同濃度的高分子溶液具有不同的黏度，其中高分子鏈間的相互作用力強弱也不盡相同。在不同的塗膜條件下，高分子固態膜內的形貌(morphology)、構象取決於分子鏈間的相互作用力，以及外在離心力的大小。

此節主要討論發光層及陰極修飾層在不同塗佈轉速下，元件效率的表現，所用元件結構分別為：

Device A：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/Ca/Al

Device B：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/ Cs₂CO₃/Al

Device A 主要可研究在固定發光層材料濃度下，最佳的塗佈轉速。

Device B 主要可研究在不同碳酸銫溶液濃度及塗佈轉速下，與 Device A 最佳製程元件的比較。



3-1-1 螢光發光層塗佈轉速對發光效率的影響

本節主要探討螢光發光高分子材料 ADS331BE，在不同塗佈轉速下的效率表現，螢光發光高分子所使用溶劑為甲苯，發光層濃度為 1.1wt%，旋轉塗佈速度為每分鐘 800、1200、1500、3000、5000 轉，退火溫度以及退火時間分別為 80°C、30 分鐘，退火目的主要為去除溶劑。

如圖 3-2 所示為元件約在 100Cd/m² 下，電流效率的量測結果，可以發現在 1500~5000RPM 元件電流效率很低約在 0.5cd/A 以下，這可能是由於在高轉速時，成膜厚度變薄容易造成發光層成膜性不佳，如產生針孔(pin hole)造成元件短路的現象，而導致元件電流效率不佳。

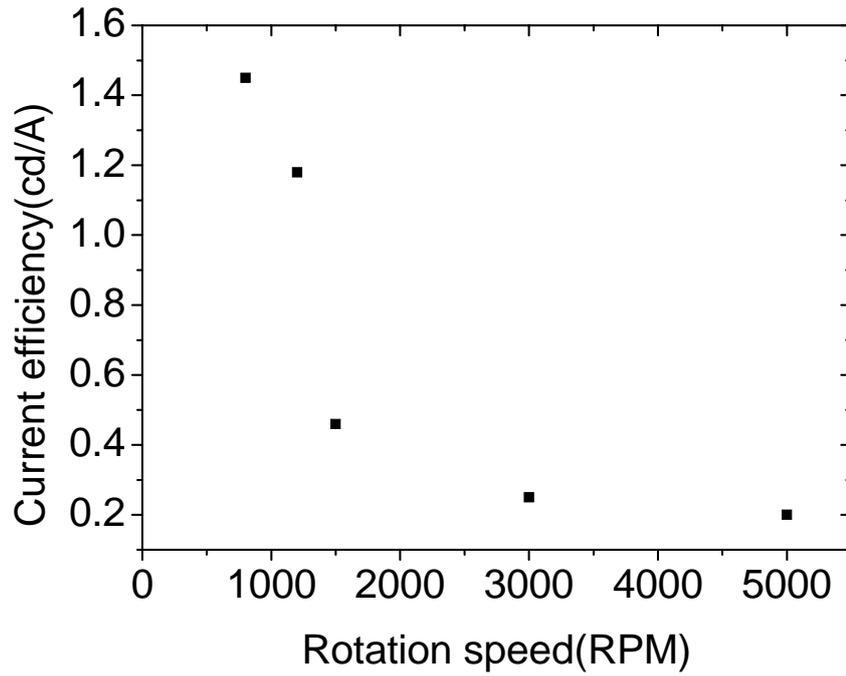


圖 3-2 ADS331BE 在不同塗佈轉速下電流效率

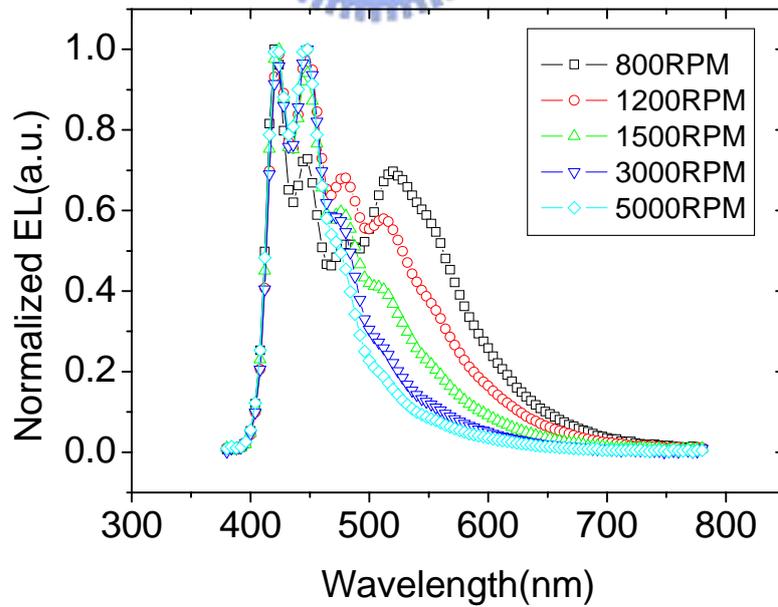


圖3-3 ADS331BE在100cd/m²下，不同塗佈轉速下元件光譜圖

而從電激發光光譜與電流效率方面來看，在 800RPM 的電流效率比 1200~5000RPM 來的高，除了前述之成膜性良劣之外，其原因在於電激發光光譜的變化如圖 3-3，在 800RPM 的光譜中有著較多的綠色波峰放射，促使電流效率值較 1200~5000RPM 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²⁶中所討論，當 exciton 在 PF 薄膜中的再結合作用區域(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，使用旋轉塗佈製程的高分子材料 ADS331BE，可能因在低轉速時，分子鏈間的作用力大於外在的離心力，而易在靠近成膜表面部分產生分子間堆疊(Intermolecular aggregation)²⁷造成綠色放射峰的產生，且在 ADS331BE 薄膜中間(Bulk)則根據論文應為藍色²⁸，故推測 800RPM 應較 1200~5000RPM 塗佈轉速其發光層薄膜中之再結合作用區域來的靠近成膜表面。

故考量以成膜性及電流效率較佳為原則，推測以低轉速(800~1200RPM)製程可得到電流效率較好的元件，圖3-4~圖3-6，元件結構為：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/Ca/Al，是以塗佈轉速800RPM所製成最佳化的有機電激發光元件特性圖，圖3-3所示最高光亮度在11.1伏特時可達2060cd/m²，在圖3-4中則可看到最電流效率可達2.86cd/A元件隨電流密度增大衰退速度很快，在圖3-5中可以發現當給不同的偏壓時所發出來的光會有顏色的變化，推測即是前述之再結合作用區域不同而造成的顏色變化。

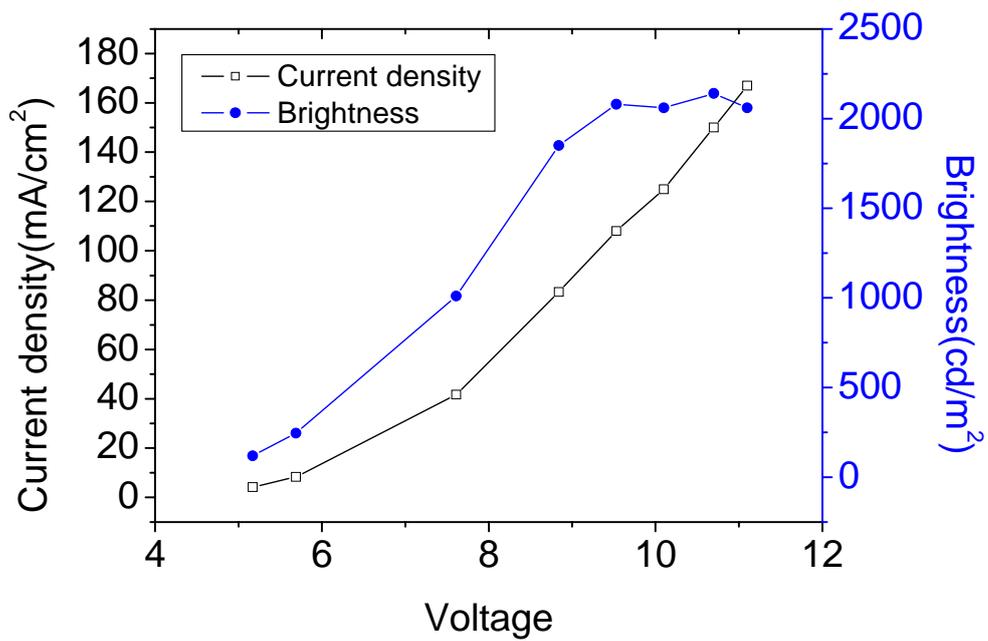


圖3-4 電壓對應電流密度及亮度特性圖(J-V-B)

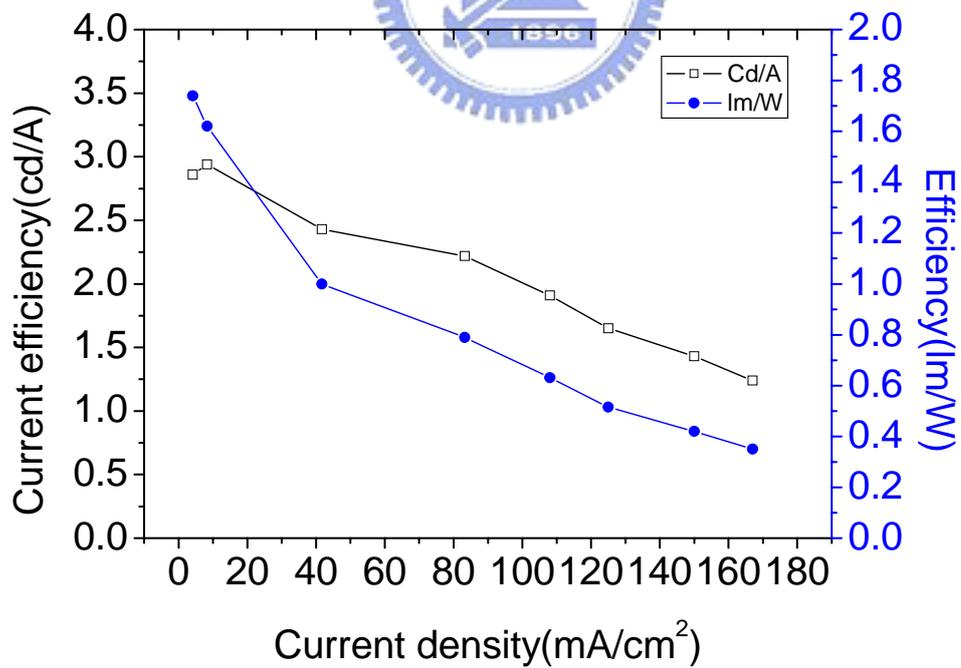


圖3-5 電流密度對應發光效率特性圖

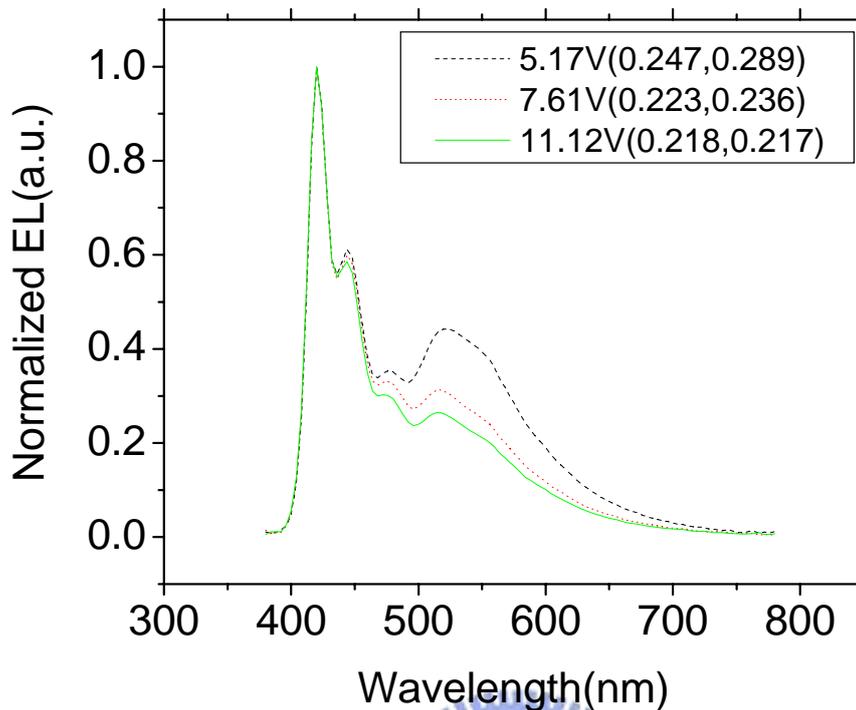


圖3-6 電壓與光譜關係圖

3-1-2 陰極修飾層濃度及塗佈轉速對發光效率的影響

此小節主要在探討陰極修飾層溶液濃度對塗佈轉速的改變對有機電激發光元件發光效率的影響。分別利用碳酸鈉為溶質以及乙二醇單二醚為溶劑，分別將溶液調配介於1~0.02wt.%之間等不同濃度，再用不同的旋轉塗佈速度，塗佈於發光層之上，相關退方方式及時間如實驗方法所述，而元件的主要結構為 Device B，經量測後再與 Device A 做比較，Device A 與 Device B 結構分別表示如下：

Device A：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/Ca/Al

Device B：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE/ Cs₂CO₃/Al

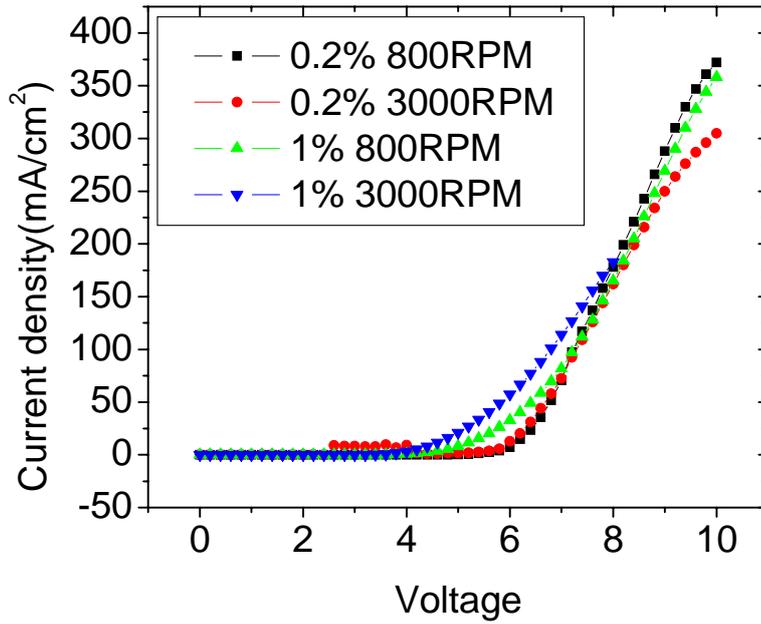


圖3-7 碳酸鈉在不同轉速及濃度下的J-V特性圖

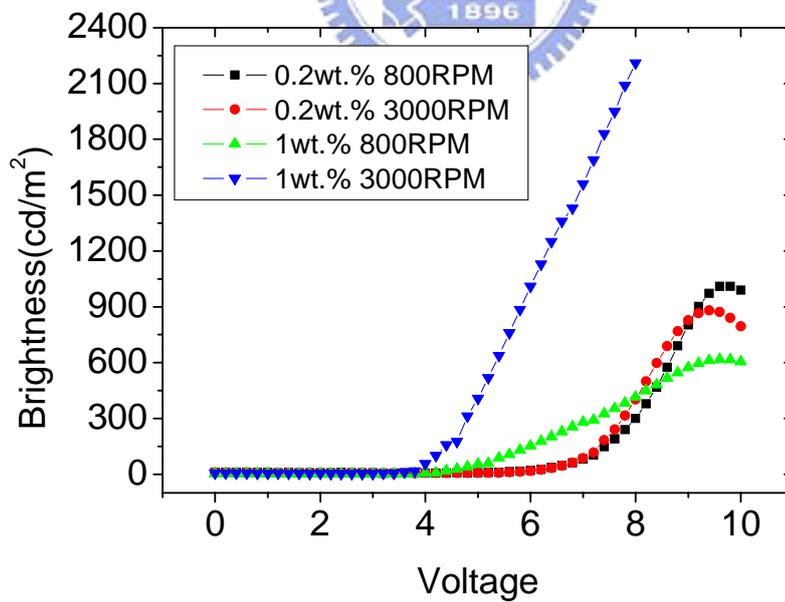


圖 3-8 碳酸鈉在不同轉速及濃度下產生的光電流對應電壓特性圖

從圖 3-7 及圖 3-8 中可以發現在相同轉速下，不同碳酸鈹濃度對元件的啟始電壓影響比較大，1wt.% 約在 3.8~3.9(V) 之間而 0.2wt.% 約在 5.1~5.2(V) 之間，若從不同轉速下觀察在 0.2wt.% 元件的 turn on 電壓及光亮度的表現趨勢並無很大的差異；但是在 1wt.% 元件則 turn on 電壓相近，但從元件光亮度來看可以發現 800RPM 的元件表現明顯較差，有可能是在溶液濃度較高時，溶質較多造成溶液粘度較高，而需較高的轉速方能有較好的成膜性。

從圖 3-9 及圖 3-10 中可以發現在相同轉速(3000RP)下碳酸鈹的濃度從 0.02wt.% 到 0.5wt.% 之間對元件的 turn on 電壓是呈現由高電壓往低電壓的趨勢，而在濃度 0.5wt.% 到 1wt.% 之間則差異並不大；若與 Device A 作比較的話則可發現，當濃度在 0.4wt.% 時，turn on 電壓與 Device 相當接近，若是濃度在 0.5wt.% 以上時，turn on 電壓明顯低於 Device A，且從產生的光亮度來看濃度在 0.5wt.% 以上的元件，亦明顯優於 Device A，但在 0.5wt.% 至 1wt.% 之間則差異效果並不大；圖 3-11 為塗佈轉速 3000RPM 不同濃度下之碳酸鈹表面形貌，並由前述圖 3-6 及圖 3-7 之中研判，可能是由於在碳酸鈹在 0.5wt.% 以上，以旋轉塗佈所製出之薄膜對 ADS331 之陰極修飾效果已達飽合的狀態，故再提高碳酸鈹之濃度對元件並無較佳之效果，且濃度較高在旋轉塗佈時會發現成膜性不佳現象，故可由此研判碳酸鈹濃度於 0.5wt.%，搭配 3000 轉左右的旋轉塗佈成膜條件，即可得到最佳化元件。

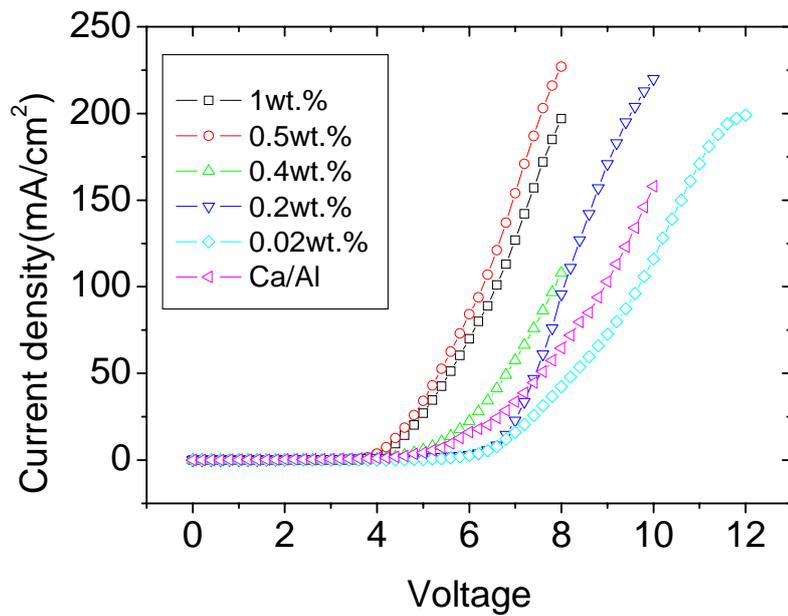


圖 3-9 不同濃度碳酸鈉在 3000RPM 與 Device A 的電流密度對電壓特性比較圖

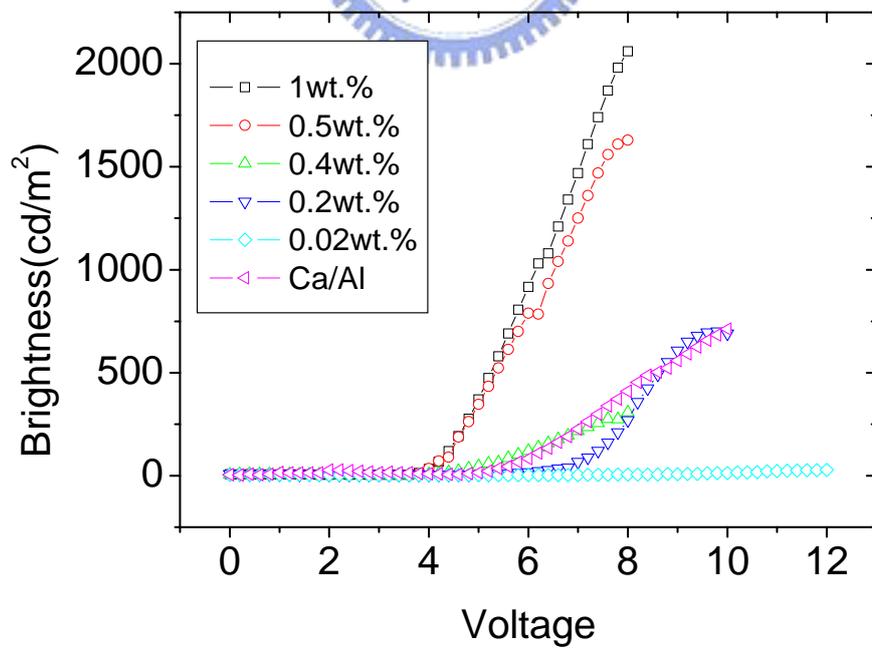


圖 3-10 不同濃度碳酸鈉在 3000RPM 與 DeviceA 的光電流對應電壓特性比較圖

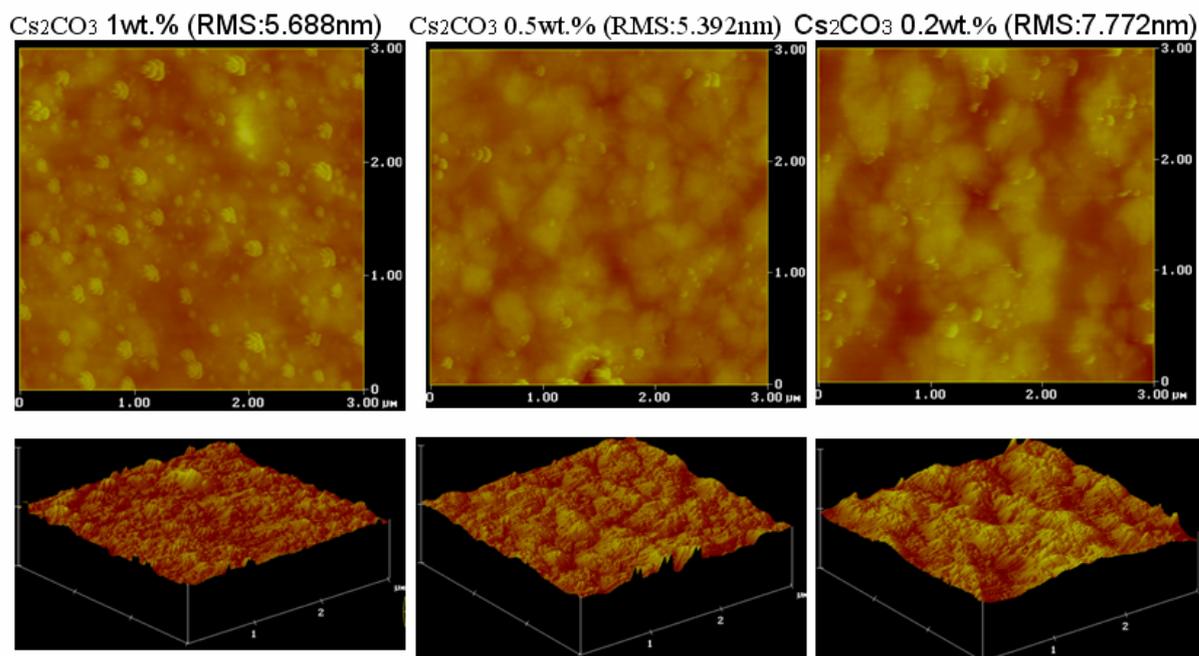


圖3-11 不同濃度碳酸銫在3000RPM塗佈轉速下之表面形貌

從圖 3-12 中可以發現 Device A 與陰極修飾層在 3000RPM 的旋轉塗佈速度下製成的元件比較，碳酸銫濃度 0.5wt.% 以上，電流效率約 5.2 (cd/A) 以上明顯高於 Device A，從圖 3-13 中 Device A 與陰極修飾層在 3000RPM 的旋轉塗佈速度下製成的元件比較，碳酸銫濃度 0.5wt.% 以上，最高光亮度達 4920(cd/m²) 高於 Device A 最高的光亮 2060(cd/m²)，提高了約 2.4 倍，表 3-1 為不同濃度陰極修飾層與 Device A 在 100cd/m² 之電流效率比較表，考量使用旋較塗佈成膜性較佳的 0.5wt.% 與 Device A 比較電產效率約提高了 1.8 倍。

表 3-1 不同濃度陰極修飾層之電流效率比較 @ 100cd/m²

碳酸銫濃度(wt.%)	1.0%	0.5%	0.2%	Device A
電流效率(Cd/A)	5.36	5.02	0.55	2.8

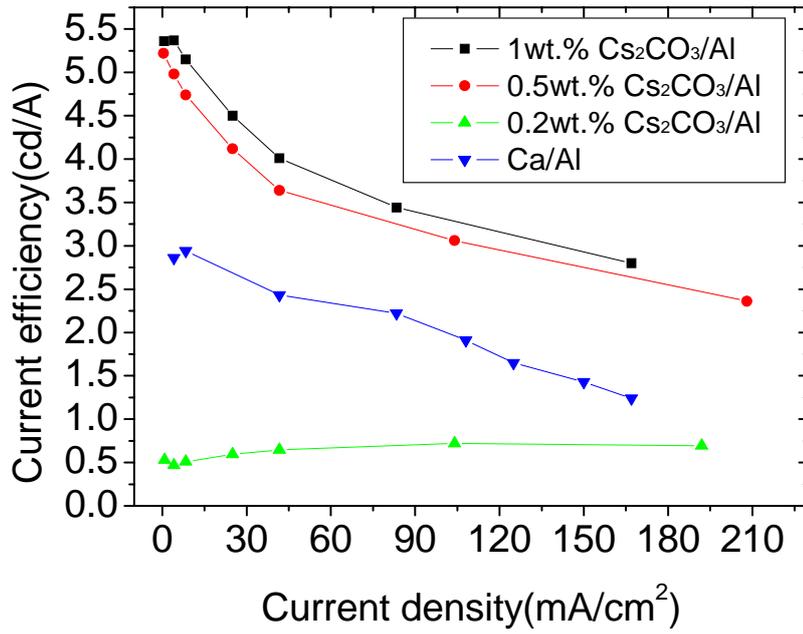


圖3-12 電流密度對應電流效率特性圖

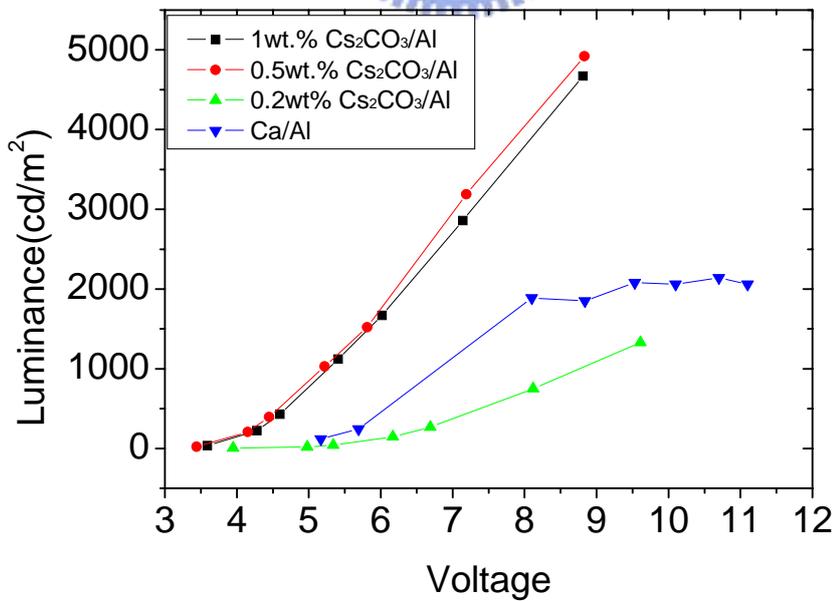


圖3-13 電壓對光亮度特性圖

3-2 磷光染料摻雜對發光顏色及效率的影響

此節主要討論發光層在摻雜不同濃度磷光染料(ADS078GE)下，發光顏色及使用碳酸銫修飾陰極後效率的表現，所用元件結構分別為：

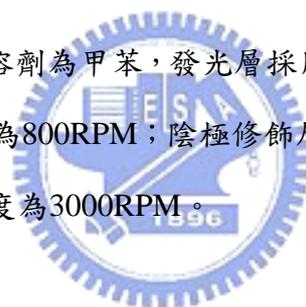
Device C：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE：ADS078GE/Ca/Al

Device D：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE：ADS078GE/ Cs₂CO₃/Al

Device C 主要可研究在何種磷光染料摻雜濃度下，最佳的白光比例。

Device D 主要可研究出各種磷光染料摻雜濃度下碳酸銫修飾陰極後，與 DeviceC 比較效率提升的效果。

ADS331及ADS078所用溶劑為甲苯，發光層採用3-1-1最佳化製程條件，溶液濃度控制在1.1wt.%，旋轉塗佈速度為800RPM；陰極修飾層則採用3-1-2最佳化製程件，溶液濃度控制在0.5%，旋轉塗佈速度為3000RPM。



3-2-1 磷光染料摻雜對發光顏色的影響

此節主要在討論Device C：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE：ADS078GE/Ca/Al摻雜不同濃度ADS078GE後的顏色變化，如圖3-14及圖3-15所示，為元件光亮度在100cd/m²下所量測到的CIE色座標可以發現，單純只用ADS331BE做為發光層時，CIE色座標為(0.247,0.289)，而當磷光分子染料濃度1%及2%時CIE色座標分別為(0.306,0.339)及(0.340,0.348)最高峰值在420nm，是比較接近白光(0.333,0.333)的二個濃度，而在光譜圖上可以明顯的看到摻雜磷光染料後，峰值在560nm的部份會隨著濃度的增加而上升，當濃度增加到3%及5%時，CIE色座標分別為(0.383,0.396)及(0.429,0.430)，此時最高峰值已變成橘光為主的560nm。

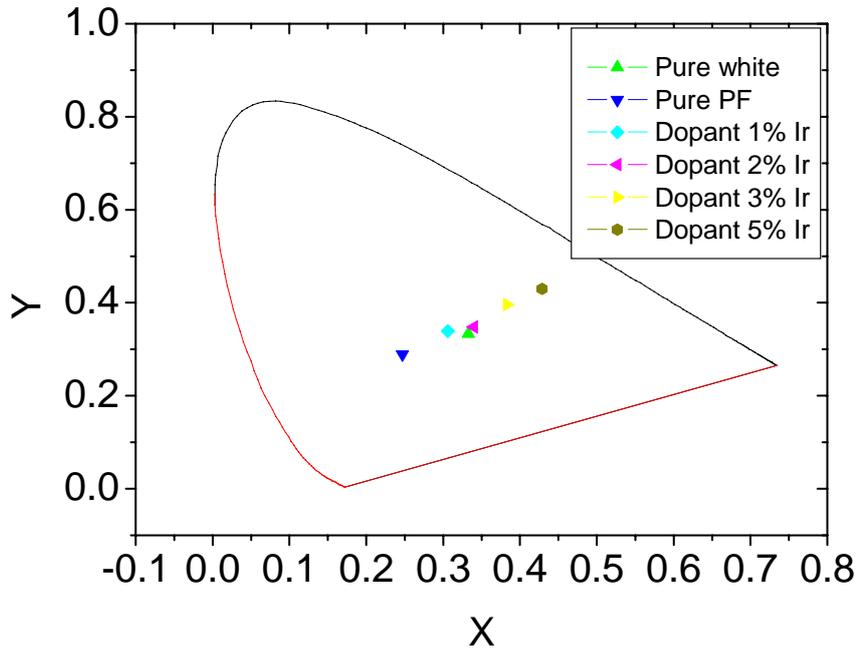


圖3-14 不同磷光分子染料濃度摻雜對應色座標關係圖

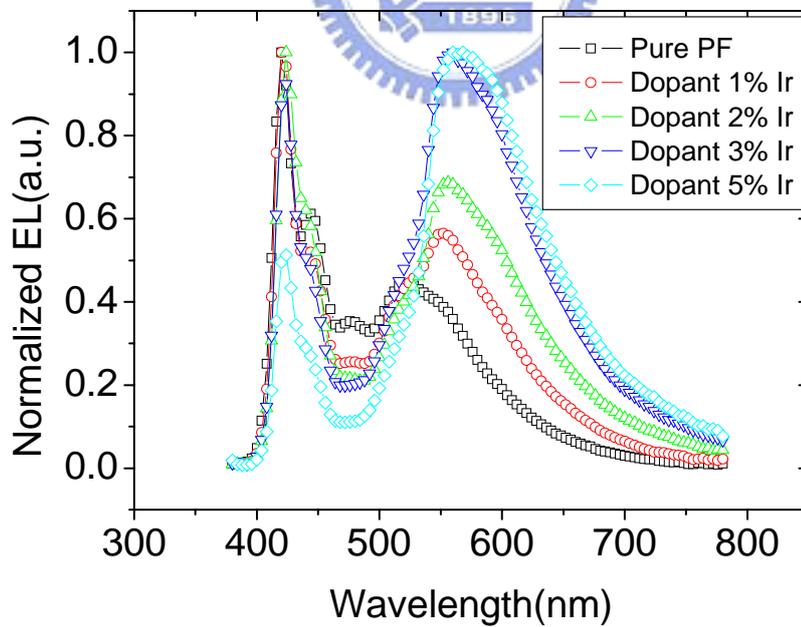


圖3-15 不同磷光分子染料濃度摻雜光譜圖

從單一元件的表現來看，圖3-16分別表示ADS331BE與摻雜磷光染料濃度1%，2%，3%製成元件後在不同的電壓下所量測到的CIE色度座標，表3-1為不同電壓下ADS331BE

所量測到的CIE色度座標變化值，可以發現當電壓越大時顏色會往藍光方向移動，造成的原因可能是前述因再結合作用區域的不同所引起的變化，所產生光譜的不同；而在摻雜磷光染料1~3%的部分亦可發現相同的趨勢，且CIE色座標可落在近似白光區域之內。

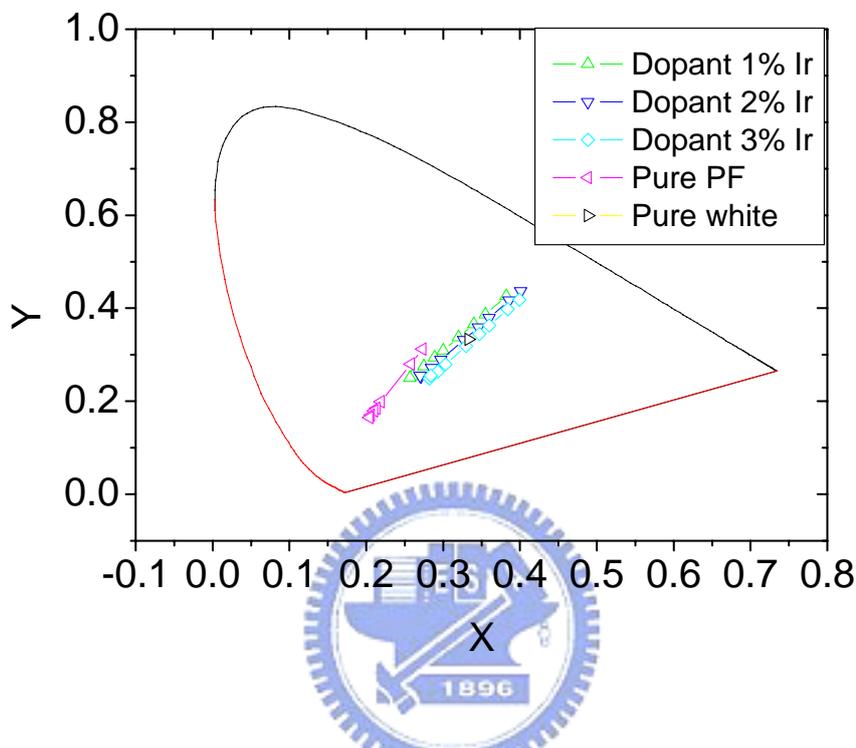
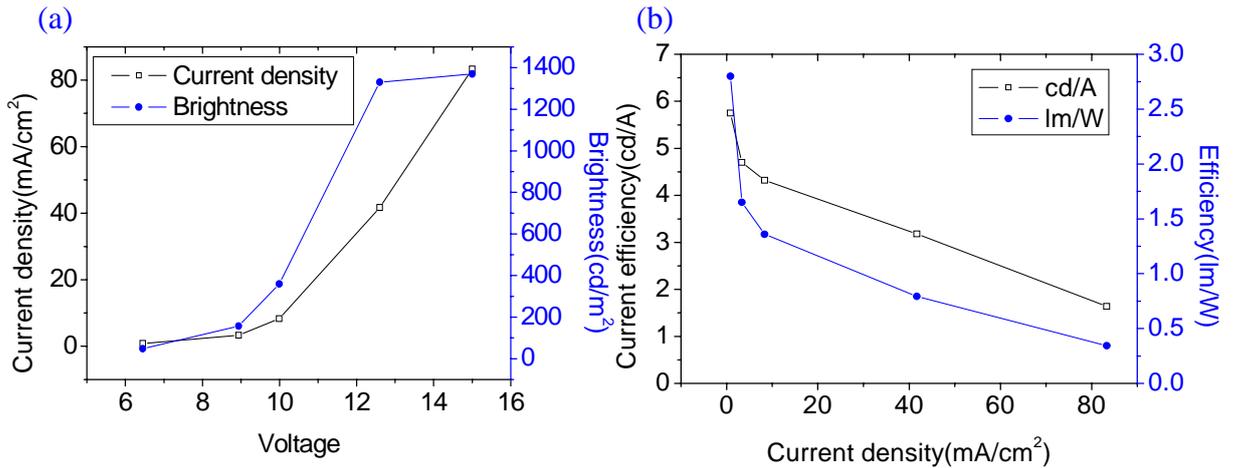


圖3-16 不同摻雜濃度磷光分子材料隨電壓變化CIE色度變化示意圖

表3-2 ADS331BE電壓及XY色度對照表

Voltage(V)	X	Y	Brightness(cd/m ²)
3.92	0.273	0.312	3.60
4.39	0.258	0.280	6.94
5.64	0.219	0.199	61.09
6.25	0.213	0.185	121.40
6.78	0.210	0.179	177.20
7.89	0.206	0.170	356.00
9.14	0.204	0.165	577.10

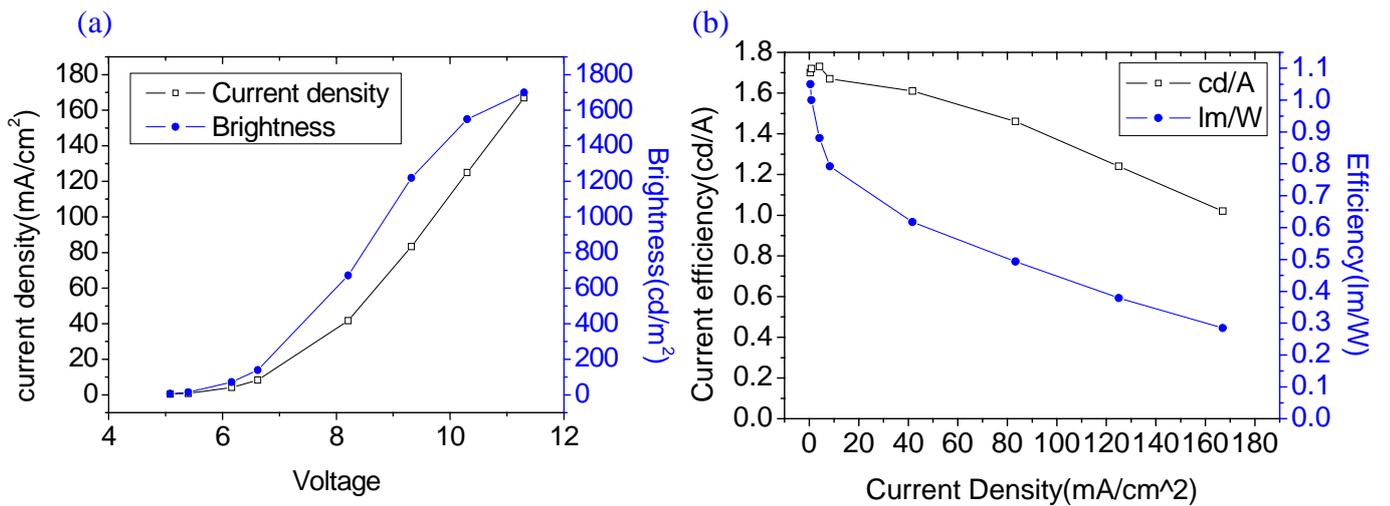
從圖3-17至3-19所示，在摻雜1%、2%及3%磷光分子染料後其相關特性圖表，元件在電流效率上最高的表現約分別為1.91cd/A、1.7cd/A及1.2cd/A，3%，在光亮度最高分則分別可達到1013cd/m²、1703cd/m²及544cd/m²。



(c)

Voltage	X	Y	Brightness(cd/m ²)
6.34	0.281	0.349	80.88
6.75	0.273	0.336	120.50
7.03	0.270	0.331	140.30
8.19	0.251	0.298	382.80
9.04	0.245	0.287	565.40
10.40	0.239	0.278	940.20
11.30	0.242	0.283	1013.00

圖3-17 摻雜1%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)電壓、光亮度及CIE座標對照表

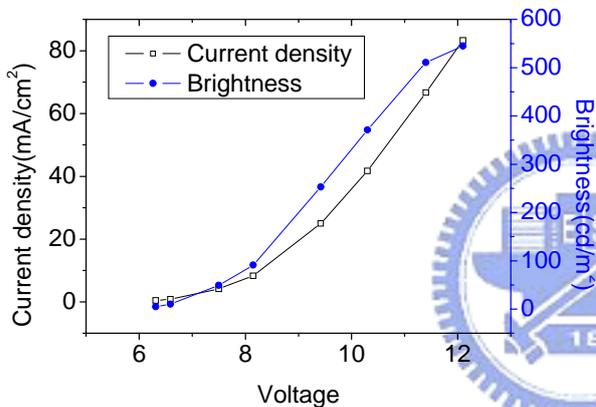


(c)

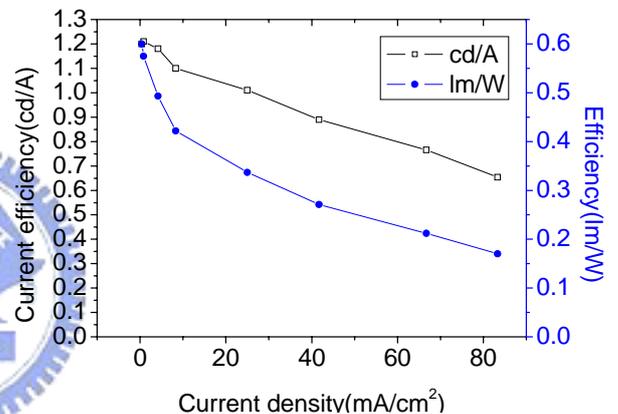
Voltage	X	Y	Brightness(cd/m ²)
6.16	0.272	0.341	71.92
6.62	0.259	0.316	139.00
8.21	0.232	0.266	671.40
9.32	0.225	0.251	1217.00
10.31	0.223	0.247	1554.00
11.28	0.224	0.248	1703.00

圖3-18 摻雜2%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)電壓、光亮度及CIE座標對照表

(a)



(b)



(c)

Voltage(V)	X	Y	Brightness(cd/m ²)
8.15	0.341	0.404	91.33
9.42	0.319	0.374	252.60
10.34	0.311	0.364	371.10
11.35	0.306	0.358	510.90
12.08	0.306	0.361	544.70

圖3-19 摻雜3%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)電壓、光亮度及CIE座標對照表

圖3-20為整理摻雜磷光分子濃度1~3%的電流效率對應電流密度相關圖，可以發現在摻雜磷光分子後，光電流效率約為1~2cd/A與未摻雜磷光分子之元件最高可達約3cd/A相較，並無顯著提升，為了了解其原因，觀察其表面型貌如圖3-21，可發現在微觀下不同

濃度磷光分子摻雜並無特別之差異，其表面粗糙度約介於1.2~2nm之間，故研判螢光及磷光分子材料均適溶於甲苯且無成膜性不佳之問題，為了進一步了解其原因，由圖3-22不同濃度光激發光光譜圖可發現光激發光光譜的強度隨著摻雜濃度上升而下降，從Y. 研究團隊，將不同磷光材料摻雜在聚合物PF中^{29,30}，發現PF的HOMO和LUMO能階可以涵蓋住各個磷光材料，但能量轉移的情況及元件的效率會隨著磷光材料的三重激發態能階高低而有所不同。當磷光材料的三重激發態能量比主發光體的三重激發態能量高的時候，能量很容易會從摻雜物的三重激發態能階回傳到主發光體的三重態能階，而使元件的效率降低。故研判在摻雜磷光高分子材料後，元件效率並無提升，由PF的三重激發態能階2.1eV³¹與摻雜物ADS078GE之三重激發態能階2.26eV，有可能就是造成ADS331BE與ADS078GE之間的能量移轉由摻雜物三重激發態能階又回傳至主發光體的三重態能階，而使能量轉移效果不良。

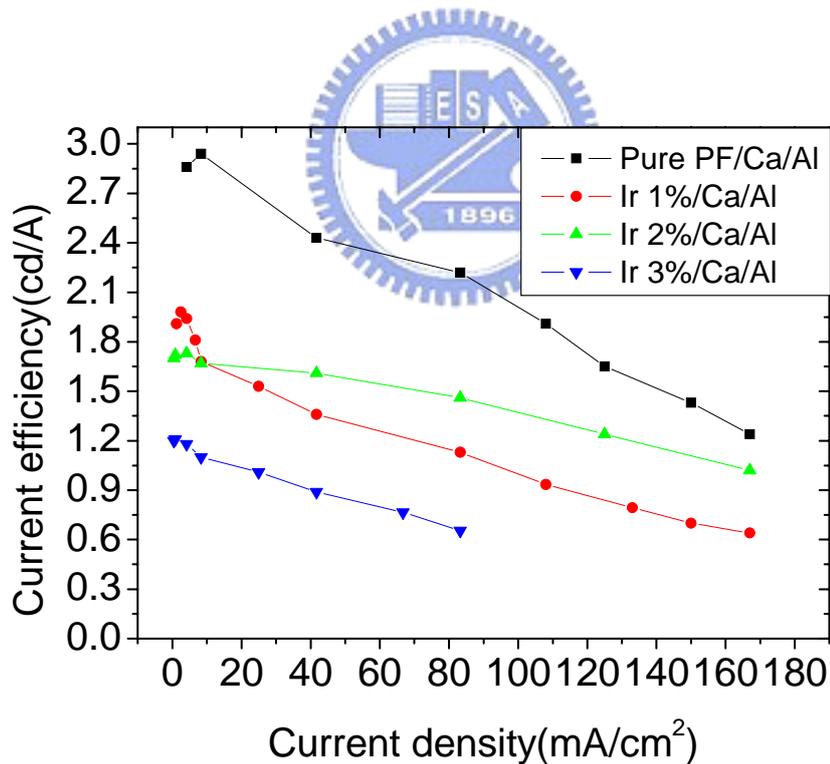


圖3-20 不同磷光分子摻雜濃度與Device A之電流效率比較

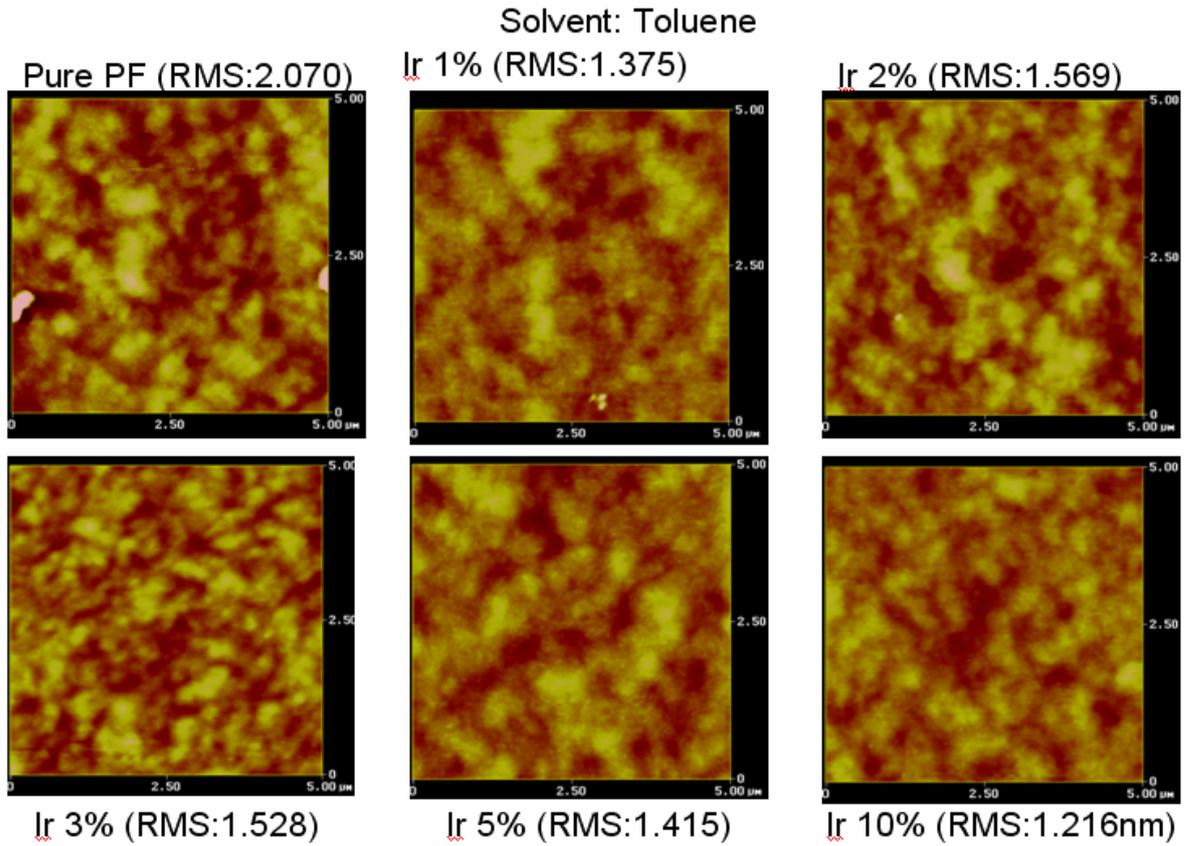


圖3-21 不同摻雜濃度下之發光層表面形貌

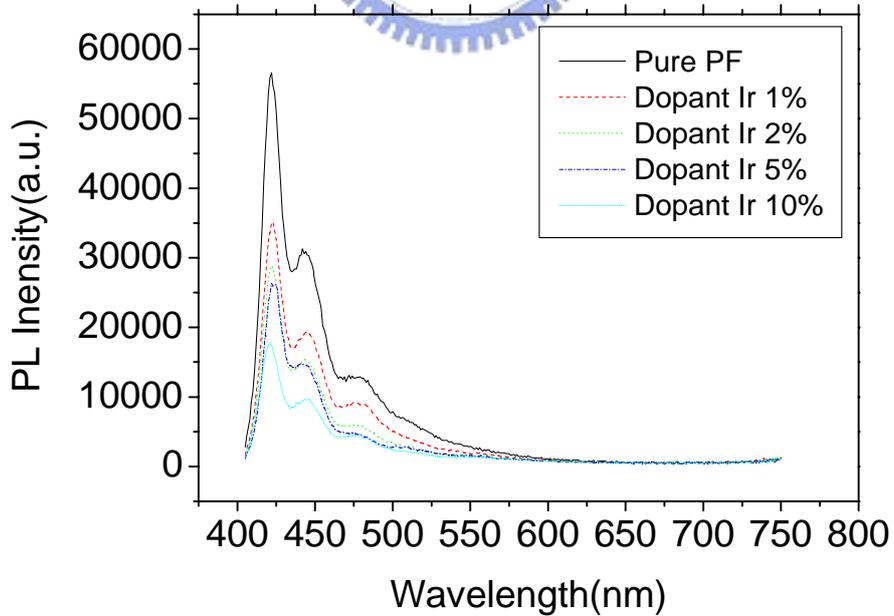


圖3-22 不同摻雜濃度下光激發光光譜圖

圖3-22為摻雜磷光分子濃度1%的元件可逆性測試圖，圖33-2(a)表示以電流趨動元件，測式方式為由小電流逐漸加至大電流再逐漸減至小電流，從圖中結果可發現在相同電流密度下元件在測試後會略有衰減的現象，再從圖33-2(b)(c)中可以發現在相同電流密度操作下，元件所發出光色非常接近，故可研判元件在適當操作電壓下使用，其所發出之光色是可達到穩定的顏色。

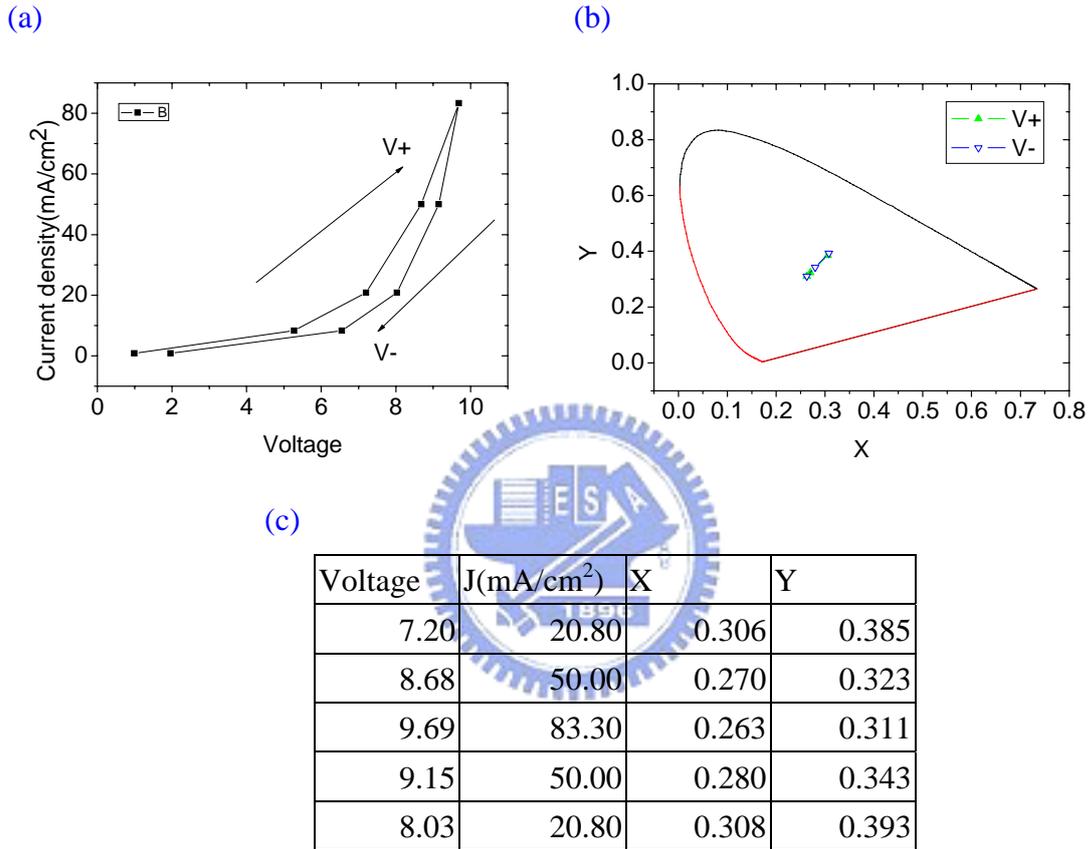


圖3-23 摻雜1%濃度磷光分子之元件可逆性測試相關特性圖 (a)J-V關係圖 (b)CIE座標關係圖 (c)電壓、電流密度及CIE座標對照表

3-2-2 陰極修飾層修飾陰極的影響

此節主要在討論 Device D：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE：ADS078GE/Cs₂CO₃/Al 以製程條件為 0.5wt.%的碳酸銫溶於乙二醇單乙醚及 3000RPM 的旋轉塗佈速度修飾陰極後與 Device C：ITO/PEDOT:PSS/ADS331BE：ADS078GE/Ca/Al 在摻雜不同濃度

ADS078GE 後的特性比較，如圖 3-24 所示為磷光分子摻雜濃度 1%、3% 及 5%，在不同操作電壓下量測到的 CIE 色度座標圖，可以發現在濃度增加的效果下，CIE 座標同樣會有朝磷光分子染料色座標方向移動，圖 3-25 至圖 3-27 則分別是 1%、2% 及 3% 在摻雜磷光分子染料後其相關特性圖表，其電流效率最高分別可達到 5.75cd/A、3.81cd/A 及 2.89cd/A，在光亮度最高分則分別可達到 1370cd/m²、1840cd/m² 及 1020cd/m²。

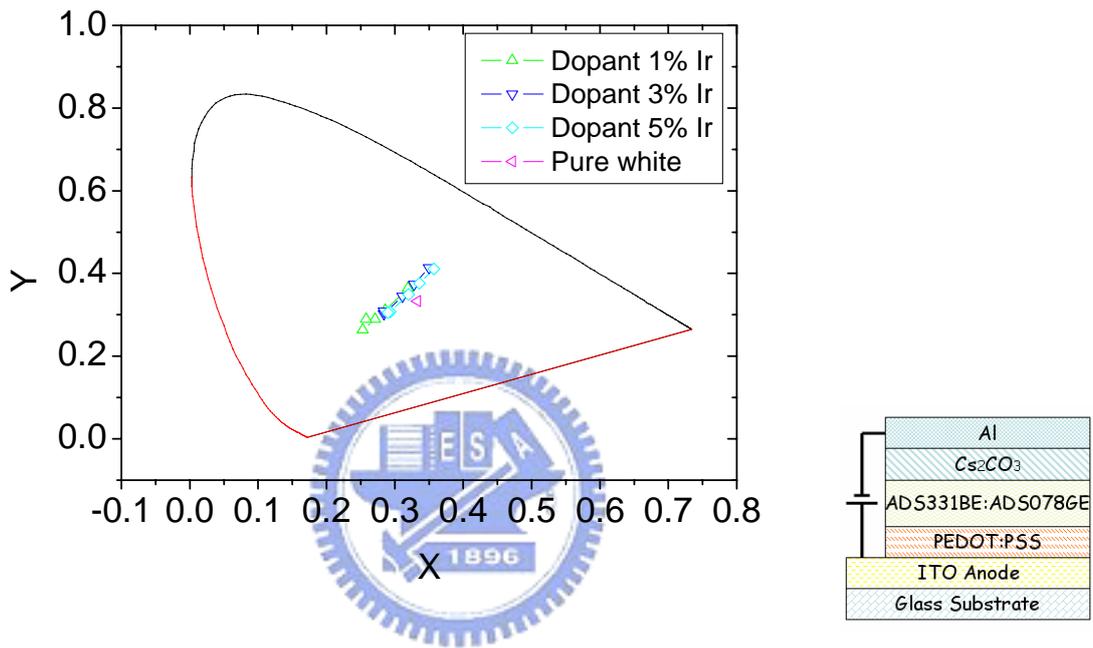
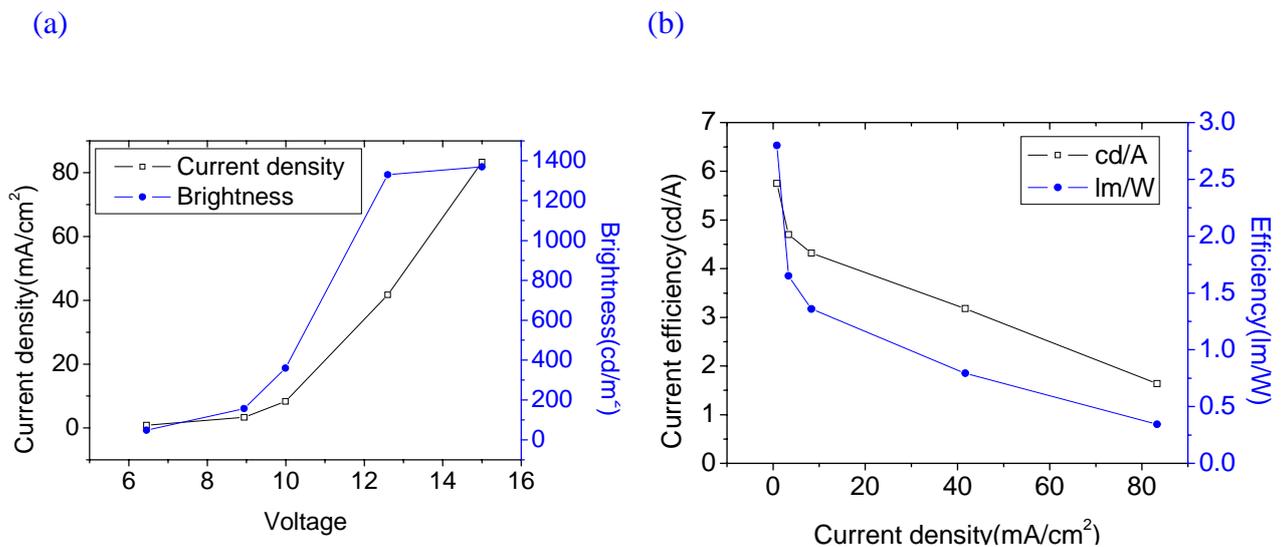


圖3-24 不同摻雜濃度磷光分子材料隨電壓變化CIE色度變化示意圖

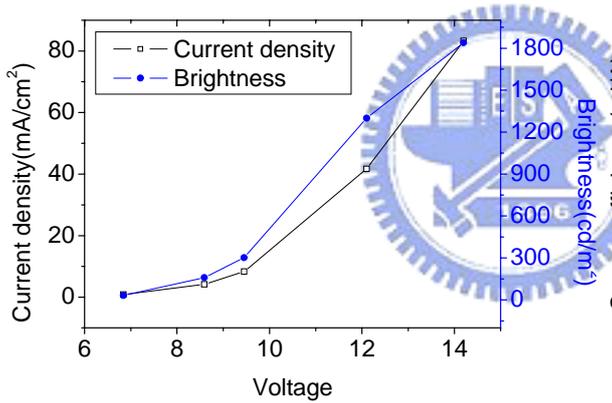


(c)

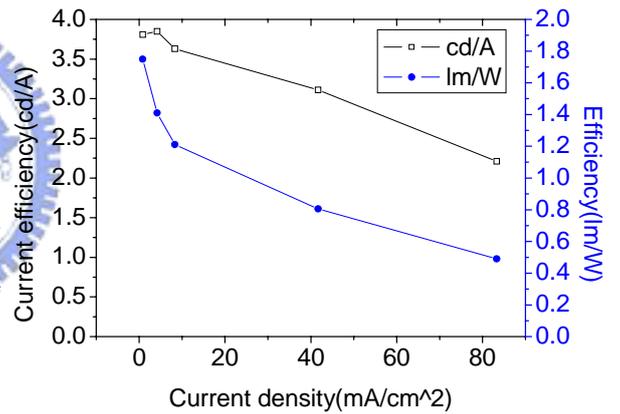
Voltage	X	Y	Brightness(cd/m ²)
6.45	0.319	0.364	47.90
8.94	0.286	0.311	157.00
9.99	0.271	0.289	360.00
12.60	0.253	0.264	1330.00
15.00	0.258	0.289	1370.00

圖3-25 摻雜1%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)電壓、光亮度及CIE座標對照表

(a)



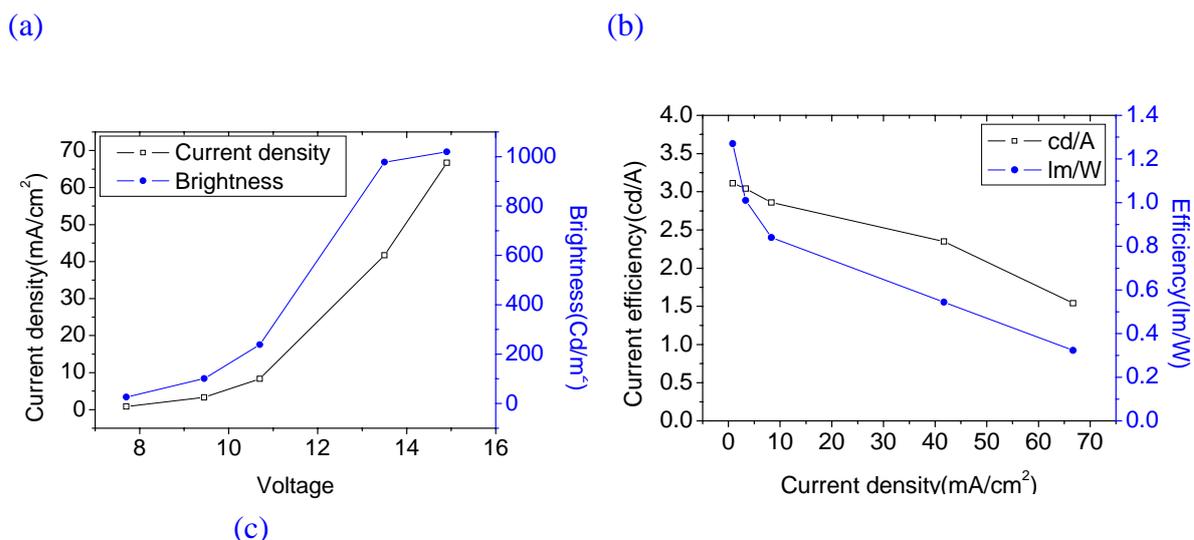
(b)



(c)

Voltage	X	Y	Brightness(cd/m ²)
6.84	0.338	0.38	31.70
8.59	0.306	0.324	160.00
9.45	0.291	0.298	303.00
12.10	0.262	0.25	1300.00
14.20	0.259	0.251	1840.00

圖3-26 摻雜2%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)電壓、光亮度及CIE座標對照表



(c)

Voltage(V)	X	Y	Brightness(cd/m ²)
7.70	0.35	0.414	25.90
9.45	0.328	0.374	101.00
10.70	0.311	0.345	238.00
13.50	0.284	0.303	978.00
14.90	0.284	0.309	1020.00

圖3-27 摻雜3%濃度磷光分子之相關特性圖 (a)J-V-B關係圖 (b)元件效率關係圖 (c)(d) 電壓及CIE座標對應圖

如圖3-28所示為Device C與Device D不同磷光分子摻雜濃度之電流效率比較圖，可以發現，在摻雜相同濃度磷光分子染料且不同陰極修飾結構下，碳酸鈣對於元件效率的提升的確有效用，由表3-3所示為最佳元件之電流效率比較圖在使用碳酸鈣當陰極修飾層之後摻雜濃度1%、2%及3%分別提高的電流效率分別為2.78倍、2.25倍及2.55倍，由此推估使用陰極修飾層後，電流效率較鈣/鋁結構約可提升2~3倍之間，與前述3-1-2節中未摻雜磷光分子為發光層所製作元件，經碳酸鈣修飾陰極後結論大致相符，因在有機材料的電子傳導速率是遠小於電洞傳導速率，而在理想狀況下，電子傳輸層的電子移動率應該和電洞傳輸層的電洞移動率相當，而使用碳酸鈣主要是用於修飾陰極的作用，一方面可增加電子注入的效率，並可同時阻擋電洞(hole-blocking)，這樣才能將電荷再結合發域移到遠離陰極的地方和增加激子產生的速率。由圖3-29中可發現，摻雜濃度越高則與前述使用Device C結構元件摻雜磷光分子後，趨勢大致相符，磷光分子在此元件中並未

有效提升元件效率。

表 3-3 不同陰極結構之電流效率比較(Cd/A) @ 100cd/m²

Cathode structure	ADS078RE dopnant concentration(wt.%)			
	0%	1%	2%	3%
-	0%	1%	2%	3%
Ca/Al	2.8	1.88	1.7	1.19
Cs ₂ CO ₃ /Al	5.02	5.23	3.83	3.04

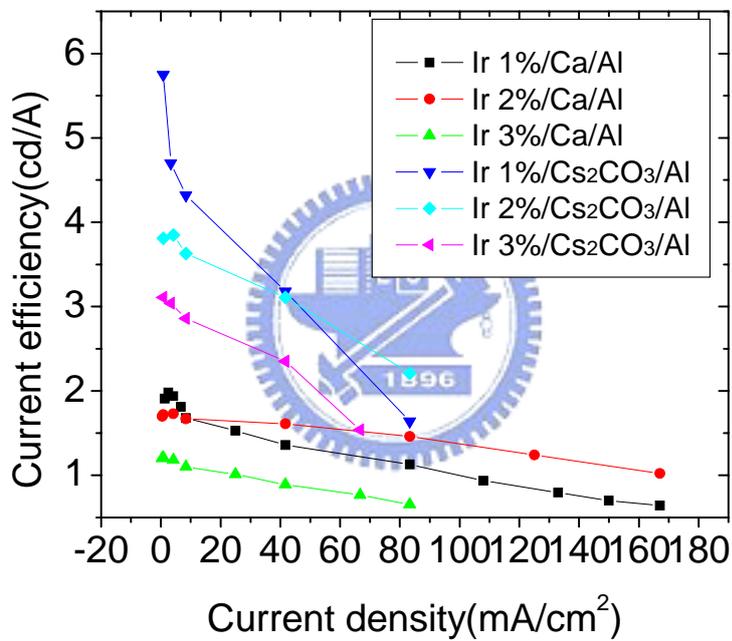


圖3-28 Device C與Device D之電流效率比較圖

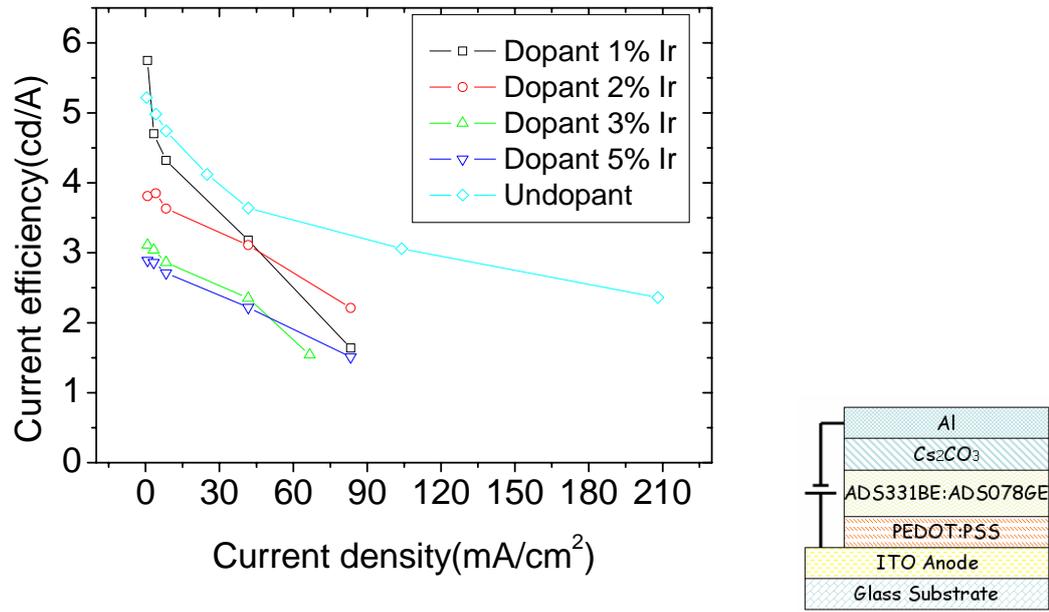


圖3-29 不同磷光分子摻雜濃度之電流效率比較圖



第四章 總結

本研究主要目的為製作單層式白光高分子發光二極體，主要針對以發光層摻雜磷光染料對能量移轉的影響，並用簡化的製程使用溶液製程製作陰極修飾層，討論碳酸鈉對陰極修飾的效用等。其影響因素有：發光層成膜塗佈轉速、磷光染料摻雜濃度、陰極修飾層濃度及塗佈轉速等，而嘗試找出最佳化之製程如下：

(一) 發光層成膜塗佈轉速

螢光高分子在固定濃度時，使用不同成膜塗佈轉速，因塗佈轉速主要影響膜厚，而不同膜厚可能會影響啟始電壓、元件耐用性等，經由製成比較所用之標準元件之後，量測其電性特性、光譜、發光效率、表面型貌等，並主要以其量測到之電流效率高低，來決定在製作摻雜磷光分子染料時之塗佈轉速條件。

(二) 磷光染料摻雜濃度

因ADS331BE在製成元件後，在不同偏壓環境下，並無法得到單一色純度高之光譜，此其材料特性，故定義在光亮度 100cd/m^2 下量測值為準，磷光分子染料摻雜的濃度在1%及2%之間，其CIE色座標分別為(0.306,0.339)及(0.340,0.348)，因材料色彩穩定性因素考量故未再求其最佳白光(0.333,0.333)之摻雜比例，且發現ADS331BE摻雜ADS078GE之後，能量移轉效果不佳，對提昇元件發光效率並無助益。

(三) 陰極修飾層濃度及塗佈轉速

使用陰極修飾層已普遍用於小分子有機發光二極的製作中，陰極修飾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，利用不同的磷光分子染料濃度及嘗試不同的塗佈轉速，製成元件後比較其元件特性，在濃度0.5wt.%，轉速3000RPM時，量測其電流效率與相對應之鈣/鋁結構陰極比較，約可提高2~3倍。

參考文獻

- 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 S. Miyata and H. S. Nalwa, *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Breach, New York 335(1997)
- ⁵ Z. Zhang, X. Jiang, and S. Xu, *Thin Solid Films*. 363, 61 (2000)
- ⁶ S. Naka, K. Shinno, and H. Anada, *Electrn. Trans. IEICE*. 80, 1114 (1997)
- ⁷ J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Phys. Lett.*, **64**, 815 (1994)
- 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 H. A. Al Attar, A. P. Monkman, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 121101(2005)
- ¹⁵ Jinsong Huang, Wei-Jen Hou, Juo-Hao Li, Gang Li, and Yang Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133509(2006)
- ¹⁶ J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, and Y. Yang, *Adv. Mat.* **18**, 114(2006)
- ¹⁷ T. Ishida, H. Kobayashi, Y. Nakato, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4344(1993)
- ¹⁸ S. Kirchmeyer, and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005)
- ¹⁹ 王文生,「偏極化高分子發光二極體之研究」,國立交通大學,碩士論文,民國95年
- ²⁰ 劉思芳,「液晶發光高分子於導電配向層上的自身排列現象」,國立交通大學,碩士論文,民國94年
- ²¹ M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, *Appl. Phys. A*, **68**, 3877 (1999)
- ²² K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, H. Ishii, *Thin Solid Films*, **393**, 298(2001)
- ²³ S. K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, C.F.Kwong, *Appl. Phys. A*, **68**, 447 (1999)
- ²⁴ C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturn, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348 (1997)
- ²⁵ M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, *Journal of Applied Physics*, **86**, 1688 (1988)
- ²⁶ Y.K. Nakazawa and S.A. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3832(2002)
- ²⁷ C. H. Chou, and C. F. Shu, *Macromolecules*, **35**, 9673 (2002)
- ²⁸ 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)
- ²⁹ Fang-Chung Chen, Shun-Chi Chang, Yang Yang, "Energy transfer and triplet exciton confinement in phosphorescent polymer light-emitting diodes" TMS 2002 Electronic Materials Conference, (Spring 2002)
- ³⁰ Fang-Chung Chen, Gufeng He, and Yang Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1006 (2003)

³¹ Hertel, D., Setayesh, S., Nothofer, H.-G.; Scherf, U., Mullen, K., Bassler, H. *Adv. Mater.* **2**, 13, 65-70(2001)

