

國立交通大學

電子物理系

博士論文

有機摻雜半導體與非晶矽半導體之導納分析模型
建立與電性研究



研究生：謝明達

指導教授：陳振芳博士

中華民國九十八年七月

有機摻雜半導體與非晶矽半導體之導納分析模型
建立與電性研究

Electric Characteristics of Organic Doping
Semiconductor and Amorphous Semiconductor
Elucidated by Admittance spectroscopy

研究生：謝明達

Student : Ming-Ta Hsieh

指導教授：陳振芳博士

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen



A Thesis
Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Doctor of Science
In
Electrophysics
July 2009

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

致謝

本論文得以完成，首先要感謝指導教授 陳振芳老師在碩士班兩年與博士班四年期間在學業上的指導與生活上的照顧，並在我研究遇到瓶頸或是情感上遇到低潮，陳老師總是不厭其煩的教導與鼓勵。感謝學長張展晴、張國彬、蕭茹雄在研究上的討論，以及所有 MBE 實驗室所有學弟妹，在日常生活上的幫忙與照顧。以及要感謝交大顯示所 OLED 元件實驗室的陳金鑫教授、何孟環、林冠亨，在量測元件上的提供與研究上的討論。

感謝我的父母、哥哥與姐姐在我這段求學時間給我精神上的鼓勵與生活上的幫助。最後我要感謝 Elisa，謝謝妳陪我走過人生的低潮，在我身旁陪伴我與鼓勵我，僅以此論文獻給你們。



有機摻雜半導體與非晶矽半導體之導納分析模型建立與電性研究

研究生：謝明達

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理系

摘要

本論文根據導納量測理論與有機材料高阻抗的特性提出了雙異質介面有機元件的導納等效電路模型，並且在世界上首次將其應用於有機摻雜與擴散的分析中。導納中的電容-頻率量測對於有機材料元件的幾何結構上可以準確的得到所對應的厚度與介電常數，這對於製程上的膜厚校驗提供一種很快速又精確的方法。而在導納量測中同時又可以得到有機材料的電阻-電容(RC)時間響應，並由變溫的實驗可以得到其相對應的活化能，接著再藉由半導體理論公式就可以進而得到材料的相關重要的物理參數。在不同厚度的 N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl,1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)與 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)實驗中，薄膜的品質與成長厚度是成正比的，隨著成長的厚度增加，NPB 與 MADN 的活化能與電阻率皆變小並且會趨於飽和，這表示有機薄膜的特性隨著厚度的增加而變好並且趨於穩定。而在相同厚度且沒有摻雜下 NPB 的阻值或是活化能都來的比 MADN 小，這表示在沒有摻雜的狀態下 NPB 可能比 MADN 更適合當作有機發光元件中的電洞傳輸層。在實際的發光元件上可以發現，使用 MADN 的元件在驅動電壓上的表現確實比使用 NPB 來的高，但是元件在發光效率以及元件壽命的表現上，使用 MADN 的元件卻比 NPB 來的好，這是由於 MADN 提供元件較低的電洞遷移率與較高的電洞注入位障而導致元件注入發光層中的電子電洞數目有較佳的平衡，而較佳的平衡增加了電子電洞對在發光

層中複合的機率同時也減少了因為多餘陽離子堆積所造成的消光與劣化現象。在第三章中我們利用導納頻譜與相對應的等效電路模型分析有機材料經摻雜後的薄膜特性。在 p 型摻雜研究中，NPB 與 MADN 經由三氧化鎢(WO_3)摻雜後都可以有效的改善電洞注入特性與薄膜的電洞阻抗，並且都在濃度為 33%時有最好的電洞注入特性。而在對於摻雜物 WO_3 的侷限能力上，MADN 從電流-電壓量測可以看到濃度高於 20%後元件在 turn-on 之後的電流傳導特性開始變差，這個現象是因為 WO_3 由 MADN 擴散到 tris(8-quinolinolato)aluminium (Alq_3)所產生的缺陷而導致的。在 p-i-i 元件方面，使用 MADN 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層的發光元件在摻雜濃度為 10%時可以達到有最佳的元件效率表現 4.0 cd/A 與 2.4 lm/W，這結果與沒有摻雜的元件效率上足足提高了 43%，並且優於以傳統 NPB 摻雜 WO_3 作為電洞傳輸層且最佳化下的結果。在 n 型摻雜的研究方面，我們利用了導納與電容-電壓量測對於 Bathophenanthroline (Bphen)摻雜 dipotassium phthalate (PAK2)作薄膜上的物理分析，其結果可以知道將 PAK2 摻雜入 Bphen 中可以幫助電子的注入也可以降低 Bphen 的電子阻抗，將其應用在發光元件中，在發光效率與驅動電壓上都表現的比傳統使用 LiF 為電子注入層的元件提高約 40%的效率，並且在元件壽命的表現也不會因為摻雜後而有所損失。在 MADN 經由 Cs_2CO_3 與 CsF 摻雜後的薄膜物理特性研究部分，從實驗數據可以發現 MADN 不單是可以經由 WO_3 摻雜，變成良好的電洞傳輸與注入層，也可以經由 Cs_2CO_3 與 CsF 的摻雜而變成非常好的電子注入與傳輸層。由於製程上的限制在使用 Cs_2CO_3 摻雜最高只能達到 15%的摻雜濃度，不過仍然可以將 MADN 的電子阻抗有效降低，並且 MADN 的活化能被改善到 0.288 eV。而 CsF 可提供 MADN 較高的摻雜濃度，並在濃度為 33%的時候能使 MADN 的活化能降低到約 0.1eV。最後製作以 MADN 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層與 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 為電子注入層的 p-i-n 元件，從實驗結果顯示其元件在 20 mA/cm² 電流密度下可以達到 4.2V 的驅動電壓、4.6 cd/A 與 3.0 lm/W 的效率，這結果顯示，使用 MADN 為 p-i-n 元件中單一 host 材料是可行的。在第四章中，我們將第二章所提出的有機雙異質界面等效電

路模型加以修正並且應用於雙異質界面元件的摻雜物擴散研究。在 Cs_2CO_3 摻雜入 MADN 中的擴散研究中發現，在摻雜濃度為 10% 的元件中 MADN 受擴散影響的區域範圍約為 8.3 nm，而此範圍內的 MADN 因為部分的 Cs_2CO_3 擴散進入鄰近的 Alq_3 中而使有效的摻雜濃度降低而導致阻抗增加。而在摻雜濃度為 15% 的元件可以發現 MADN 中受擴散影響的區域的阻抗仍可以與未受影響的 MADN 相似，所以能以等效的訊號被量測到。受限於製程與機台量測範圍的限制，在 Cs_2CO_3 摻雜入 MADN 的研究中在室溫下我們無法藉由導納量測觀察到 Alq_3 受擴散影響區域的厚度。在濃度為 5% 的元件中，我們試著將溫度提高到 420 K 進行量測，從實驗數據可以得知經過 420 K 的高溫活化後 MADN 中的 Cs_2CO_3 被再擴散進入 Alq_3 中並且擴散的深度約為 4.3 nm。在 CsF 摻雜入 MADN 的研究部分，在摻雜濃度為 10% 與 20% 的元件中，在有限的導納量測範圍內仍無法清楚的觀察到其 CsF 擴散進 Alq_3 的深度，但是從 C-F 量測中可以觀察到 CsF 摻雜濃度為 10% 的元件中 MADN 受擴散效應所影響的厚度其值約為 3.5 nm。而 CsF 摻雜濃度為 33% 的元件中，在室溫下就可以明顯的觀察到其 Alq_3 中受擴散效應所影響區域，經由計算其厚度約為 9.4 nm，而再經由 420 K 量測後會更進一步增加到 14.8 nm。在第五章中我們提出非晶矽 metal-insulator-amorphous silicon (MIAS) 電容結構在不同操作區域下的等效電路模型，藉由此模型與導納量測可以分析出非晶矽薄膜的特性，並且可以解析出非晶矽薄膜與絕緣層間的介面缺陷態密度，由實驗的結果驗證所提出的模型相當正確，而從 MIAS 電容結構所得到的實驗結果也可以直接反應在相同製程條件下薄膜電晶體 (TFTs) 元件的輸出特性上。由以上結論可以說明在第五章中所提出的 MIAS 電容等效電路模型在對於非晶矽薄膜特性研究上提供了方便且正確的分析方法並且可以直接反應在 TFTs 元件特性上，相信此等效電路模型不僅可以應用在非晶矽薄膜元件，將來相信也可以應用於多晶矽與微晶矽元件上。

Electric Characteristics of Organic Doping Semiconductor and Amorphous Semiconductor Elucidated by Admittance spectroscopy

Student : Ming-Ta Hsieh

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, the equivalent circuit models for studying the electrical characteristics and diffusion effects of a heterojunction OLED with doping layer were established. This is first time to observe the effect of dopant diffusion in organic doping device in the world. In a multi-layer OLED, each layer can be treated as a resistance-capacitance (RC) unit. Moreover, each layer in the OLED commonly shows an independent RC property, thus the geometric and electrical characteristics can be investigated separately by admittance spectroscopy (AS) due to the differences of RC responses. As a result, the electrical characteristics of each layer can be determined by AS with a suitable equivalent circuit model. Based on the circuit model and capacitance-frequency measurements, the dielectric constant and/or the thickness of organic thin film can be obtained exactly, which provides a rapid and convenient

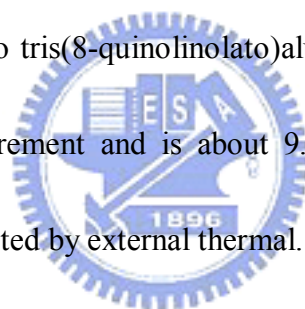
method to monitor the accuracy of organic thin film thickness during the process. Moreover, the RC time constant of organic materials simultaneously can be obtained. In the study of 1,4-*bis*[*N*-(1-naphthyl)-*N'*-phenylamino]-4,4' diamine (NPB) and 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) with various thicknesses, the quality of organic thin film greatly depends on the thickness. As thickness increases, the resistivity and activation energy of organic material are improved and shows a saturate trend. Under the same thickness, the resistivity and activation energy of intrinsic MADN are larger than that of NPB. However, the admittance spectroscopy studies show that using MADN as hole transport material (HTM) can reduce the amount of hole via HTM layer resulting in a well-balanced carrier recombination. The green fluorescent 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5-*H*,11*H*-benzo[*l*]-pyrano[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one doped device can achieve a current efficiency of 21.8 cd/A and a power efficiency of 10.4 lm/W at 20 mA/cm² that are 65% higher than those of devices adopted NPB as HTM. The green-doped device also achieved a long half-decay lifetime of 22000 h at an initial brightness of 500 cd/m².

In the studies of p-type doping organic materials, the effect of tungstenoxide (WO₃) incorporation into NPB layer is investigated in NPB-tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq₃) heterojunction organic light-emitting diodes. The admittance spectroscopy studies show that increasing the WO₃ volume

percentage from 0 to 16 % can increase the hole concentration of the NBP layer from 1.97×10^{14} to $1.90 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and decrease the activation energy of the resistance of the NPB layer from 0.354 to 0.176 eV. Thus, this incorporation reduces the ohmic loss and increases the band bending in the NBP layer near the interface, resulting in an improved hole injection via tunneling through a narrow depletion region. In addition, an efficient *p*-doped transport layer composed of an ambipolar material, MADN and WO_3 has been developed. The admittance spectroscopy studies show that the incorporation of WO_3 into MADN can greatly improve the hole injection and the conductivity of the device. Moreover, when this *p*-doped layer was incorporated in the tris(8-quinolinolato)aluminium based device, it achieved a current efficiency of 4.0 cd/A and a power efficiency of 2.4 lm/W at 20 mA/cm². This work paves the way to simplify the fabrication of future *p-i-n* OLED with a single common ambipolar MADN material.

In the *n*-type doping study, the electrical characterization of bathophenanthroline (BPhen) doped with PAK2 is investigated by current-voltage (*I-V*) and admittance spectroscopy measurements. The investigations show that the incorporation of PAK2 into BPhen is found to raise the Fermi level from 1.7 eV to only around 0.5 eV below BPhen's lowest unoccupied molecular orbital, which further enhances the efficiency of electron injection from Al cathode. When this *n*-doped layer is adopted

in OLED device, the green fluorescent 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*,11*H*-benzo[*l*]-pyr-ano[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one doped device can achieve a current efficiency of 16 cd/A and a power efficiency of 10.9 lm/W at 1000 cd/m². In another n-type doping work, the admittance spectroscopy studies show that doping cesium fluoride (CsF) into MADN can greatly decrease the resistance of MADN and raises the Fermi level from deep level to only 0.1 eV below the lowest unoccupied molecular orbital, resulting in enhancing the electron injection. In addition, the diffusion width of CsF from doped MADN layer into tris(8-quinolinolato)aluminium is clearly observed by capacitance-frequency measurement and is about 9.4 nm. Moreover, the diffusion width is significant to be affected by external thermal.



Detailed admittance spectroscopy measurements were made on a metal-silicon nitride-hydrogenated amorphous silicon (MIAS) structure. Based on the properties of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), three simplified equivalent circuit models under various operating conditions (accumulation, depletion and full depletion) are presented along with an alternative direct measurement method at room temperature. Admittance spectroscopy shows that the interface states density between silicon nitride (SiN_x) and a-Si:H can be determined from the depletion equivalent circuit model. The resistivity and activation energy of a-Si:H also can be obtained using

accumulation and depletion equivalent circuit models. These models can be employed easily to monitor the fabrication parameters of thin-films transistors (TFTs) and to obtain accurately and directly the capacitance model parameters of TFTs .



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要	IV
目錄	IX
圖表目錄	XI
第一章 緒論	1
1-1 前言.....	1
1-2 非晶型半導體元件介紹.....	2
1-2-1 有機發光元件結構與原理介紹	2
1-2-2 非晶矽元件介紹.....	3
1-3 研究動機與論文架構.....	4
1-3-1 研究動機	4
1-3-2 論文架構	6
圖列說明.....	7
參考文獻.....	10
第二章 導納頻譜基礎理論與模型的建立	11
2-1 導納頻譜原理與基礎理論	11
2-1-1 量測系統介紹	14
2-2 有機元件導納模型建立與分析	15
2-2-1 元件結構與製作.....	15
2-2-2 雙異質介面有機元件之等效電路模型.....	16
2-3 成膜厚度對於有機材料電特性之影響.....	19
2-3-1 厚度對 NPB 薄膜特性影響.....	20
2-3-2 厚度對 MADN 薄膜特性影響.....	22
2-3-3 NPB 與 MADN 應用在有機發光元件上之研究.....	25
2-4 結論.....	26
圖列說明	29
參考文獻.....	45
第三章 有機摻雜半導體之電性研究	47

3-1 引言	47
3-2 p 型有機摻雜材料之電性研究	49
3-2-1 WO ₃ 摻雜入 NPB 之電性研究	49
3-2-2 WO ₃ 摻雜入 MADN 之電性研究	52
3-2-3 p 型摻雜應用於有機發光元件上的研究.....	54
3-3 n 型有機摻雜材料之電性研究.....	56
3-3-1 BPhen 摻雜 PAK2 之物理與光電特性研究.....	57
3-3-2 MADN 摻雜 Cs ₂ CO ₃ 與 CsF 之薄膜特性研究.....	61
3-3-3 將 MADN 應用於 p-i-n 發光元件上之研究.....	65
3-4 結論.....	67
圖例說明	69
參考文獻	100
第四章 有機摻雜擴散研究	102
4-1 引言	102
4-2 Cs ₂ CO ₃ 與 CsF 之擴散特性研究.....	103
4-2-1 有機雙異質介面元件擴散模型建立	103
4-2-2 Cs ₂ CO ₃ 摻雜入 MADN 之擴散研究.....	105
4-2-3 CsF 摻雜入 MADN 之擴散研究	108
4-3 結論	115
圖例說明	116
參考文獻	134
第五章 非晶矽半導體 MIS 電容模型建立與電性研究	136
5-1 引言	136
5-2 MIAS 電容在不同操作下之等效電路模型建立.....	138
5-3 MIAS 電容之導納分析.....	141
5-4 結論	144
圖例說明	145
參考文獻	155

圖表目錄

表格 2-1	24
表格 3-1	55
表格 3-2	66
表格 5-1	141
圖 1-1 有機發光元件之基本結構示意圖	7
圖 1-2 雙層異質介面有機發光元件能帶圖	8
圖 1-3 激發子能階躍遷圖	9
圖 2-1 n型蕭基二極體之能帶圖	29
圖 2-2 高阻抗與高缺陷濃度材料等校電路模型	29
圖 2-3 雙異質介面有機元件結構圖一	30
圖 2-4 雙異質介面有機元件結構圖二	30
圖 2-5 金氧半電容結構示意圖	30
圖 2-6 雙異質介面元件 ITO/NPB/Alq ₃ /Al 等效電路模.....	31
圖 2-7 元件 ITO/NPB(60nm)/Alq ₃ (60nm)/Al 在室溫且偏壓為 0V 下 C-F 與 G-F...31	
圖 2-8 元件 ITO/NPB(60nm)/Alq ₃ (60nm)/Al 變溫 G-F 圖	32
圖 2-9 元件 ITO/NPB(60nm)/Alq ₃ (60nm)/Al 變溫 C-F 圖	32
圖 2-10 NPB(60nm)之 ln(R)對 1000/T 求活化能作圖	33
圖 2-11 室溫下不同 NPB 厚度之 C-F 比較	33
圖 2-12 高溫下不同厚度 NPB 之 C-F 比較圖	34
圖 2-13 室溫下不同 NPB 厚度之 G/F-F 比較圖	34
圖 2-14 (a) 30nm NPB 之變溫 G/F-F 圖	35
圖 2-14 (b) 60nm NPB 之變溫 G/F-F 圖	35
圖 2-14 (c) 120nm NPB 之變溫 G/F-F 圖	36
圖 2-14 (d) 180nm NPB 之變溫 G/F-F 圖	36

圖 2-15 不同厚度下 NPB 之活化能	37
圖 2-16 NPB 在不同厚度下所對應不同活化能的趨勢圖	37
圖 2-17 室溫與高溫下不同厚度 MADN 之 C-F 圖	38
圖 2-18 (a) 30nm MADN 之變溫 G/F-F 圖	39
圖 2-18 (b) 60nm MADN 之變溫 G/F-F 圖	39
圖 2-18 (c) 120nm MADN 之變溫 G/F-F 圖	40
圖 2-18 (d) 180nm MADN 之變溫 G/F-F 圖	40
圖 2-19 不同厚度下 MADN 之活化能圖	41
圖 2-20 MADN 在不同厚度下所對應不同活化能的趨勢圖	41
圖 2-21 綠光有機發光元件結構圖	42
圖 2-22 MADN 與 NPB 在 hole-only 元件中電流-電壓特性比較圖	42
圖 2-23 元件 A 與 B 之亮度-電流密度-電壓特性比較圖	43
圖 2-24 元件 A 與 B 在不同電流密度下的電流效率特性比較圖	43
圖 2-25 元件 A 與 B 之吸收光譜圖	44
圖 3-1 NPB 摻雜不同濃度 WO_3 之 hole-only 元件結構圖	69
圖 3-2 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加偏壓下的電容-電壓量測比較圖	70
圖 3-3 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加偏壓下的 G/F-F 量測比較圖	70
圖 3-4 (a) 元件 A (NPB@ WO_3 0%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	71
圖 3-4 (b) 元件 B (NPB@ WO_3 9%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	71
圖 3-4 (c) 元件 C (NPB@ WO_3 17%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	72
圖 3-4 (d) 元件 D (NPB@ WO_3 33%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	72
圖 3-5 元件 A、B 與 C 之 $\ln(1/R)$ 對 $1000/T$ 作圖	73
圖 3-6 元件 NPB 摻雜不同 WO_3 濃度下電流-電壓量測比較圖	73
圖 3-7 NPB 摻雜不同 WO_3 濃度下之能帶示意圖	74
圖 3-8 MADN 在重複 100 次量測下之循環伏特安培法(cyclic voltammetry)頻譜	75
圖 3-9 MADN 摻雜不同濃度 WO_3 之 hole-only 元件結構圖	75

圖 3-10 MADN 摻雜不同 WO_3 濃度下電流-電壓量測比較圖	76
圖 3-11 (a) 元件 A (MADN@ WO_3 0%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	77
圖 3-11 (b) 元件 B (MADN@ WO_3 10%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	77
圖 3-11 (c) 元件 C (MADN@ WO_3 20%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	78
圖 3-11 (d) 元件 D (MADN@ WO_3 33%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	78
圖 3-12 元件 A、B 與 C 之 $\ln(F)$ 對 $1000/T$ 作圖	79
圖 3-12 (a) 使用 NPB@ WO_3 為 HTL 之 $p-i-i$ 元件結構	80
圖 3-12 (b) 使用 MADN@ WO_3 為 HTL 之 $p-i-i$ 元件結構	80
圖 3-14 元件 A、B、C、D 與 E 亮度-電流密度-電壓(L-J-V)的實驗結果	81
圖 3-15 元件 A~E 在 20 mA/cm^2 電流密度下在不同濃度下電壓與元件亮度比較.....	81
圖 3-16 為元件 A-E 在室溫下的電流-電壓量測圖而插圖為 PAK2 的分子結構 .82	
圖 3-17 元件 B、C 與 D 在室溫下的電容-電壓量測圖，插圖則為章節 3-2-1 中 p 型摻雜研究元件的電容-電壓圖	82
圖 3-18 (a) 元件 B 在室溫不同偏壓下的電容-頻率量測圖	83
圖 3-18 (b) 元件 B 在室溫不同偏壓下電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖	83
圖 3-19 元件 B 在 1~2 伏特變溫的 G/F-F 量測圖	84
圖 3-19 元件 B 在 1~2 伏特變溫的 G/F-F 量測圖	85
圖 3-20 元件 B-D 在不同外加偏壓之活化能	86
圖 3-21 $i-i-n$ 結構示意圖，ETL 為 BPhen 摻雜 PAK2 (1nm) 與 LiF (1nm)	87
圖 3-22 元件 F 與 G 在室溫下的 $J-L-V$ 量測圖	87
圖 3-23 元件 F 與元件 G 在 20 mA/cm^2 下之亮度隨時間衰減圖	88
圖 3-24 (a) 使用 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 之單純電子注入元件結構圖	89
圖 3-24 (b) 使用 MADN 摻雜 CsF 之單純電子注入元件結構圖	89
圖 3-25 (a) 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加值流電壓下的電容-頻率圖.....	90
圖 3-25 (b) 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加值流電壓下電導/頻率-頻率圖 ...	90

圖 3-26 (a) 元件 A (MADN@ Cs ₂ CO ₃ 0%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	91
圖 3-26 (b) 元件 B (MADN@ Cs ₂ CO ₃ 5%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	91
圖 3-26 (c) 元件 C (MADN@ Cs ₂ CO ₃ 10%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	92
圖 3-26 (d) 元件 D (MADN@ Cs ₂ CO ₃ 15%) 在不同溫度下 G/F-F 圖	92
圖 3-27 元件 B、C 與 D 之 ln(F) vs.1000/T	93
圖 3-27 元件 A、B、C 與 D 在室溫下的 I-V 量測圖	93
圖 3-28 (a) 元件 I 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖	94
圖 3-28 (b) 元件 II 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖	94
圖 3-28 (c) 元件 III 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖	95
圖 3-28 (d) 為元件 IV 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖	95
圖 3-29 不同溫度下 MADN@CsF 所對應的頻率對溫度的倒數作圖	96
圖 3-30 元件 I、II、III、IV 與 D 在室溫下所量測的電流-電壓圖	96
圖 3-31 (a)、(b)與(c) 不同 <i>i-i-n</i> 元件 A、B 與 C 之結構圖	97
圖 3-32 不同 <i>i-i-n</i> 結構之元件 A、B 與 C 電流-電壓圖	97
圖 3-33 不同 <i>i-i-n</i> 元件的亮度/電流-電流密度(yield-current density)比較圖	98
圖 3-34 使用 MADN 為電子注入與電洞傳輸層之 <i>p-i-n</i> 結構圖	99
圖 3-35 <i>p-i-n</i> 元件 D 與章節 3-2-3 中的 <i>p-i-i</i> 元件 C 之 <i>J-L-V</i> 比較圖	99
圖 4-1 考慮擴散效應之單純電子注入元件結構圖	116
圖 4-2 有機雙異直接面元件擴散等效電路模型	116
圖 4-3 單層結構有機材料電容-頻率圖	117
圖 4-4 (a) 單層 Alq ₃ 之等效電路模型 (b) 單層 MADN 之等效電路模型 (C) Alq ₃ 串聯 MADN 之等效電路模型	118
圖 4-5 章節 3-3-2 中元件 A、B、C 與 D 在室溫的 C-F 量測圖譜	119
圖 4-6 MADN@ Cs ₂ CO ₃ 10%在 300K~360K C-F 量測圖譜	119
圖 4-7 Cs ₂ CO ₃ 摻雜濃度 5%的元件 B 在 300 K~360 K 的 C-F 圖	120
圖 4-8 Cs ₂ CO ₃ 摻雜濃度 5%的元件 B 在 350 K~420 K 的 C-F 圖	120

圖 4-9 Cs ₂ CO ₃ 摻雜濃度 5%的元件 B 在 350 K~420 K 的 G/F-F 圖	121
圖 4-10 (a) Cs ₂ CO ₃ 摻雜濃度 5%的元件 B 經 420K 後 420 K~320 K 的 C-F 圖 ...	122
圖 4-10 (b) Cs ₂ CO ₃ 摻雜濃度 5%的元件 B 經 420K 後 420 K~320 K 的 G/F-F 圖 ...	122
圖 4-11 (a) 元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 G/F-F 量測圖	123
圖 4-11 (b) 元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 C-F 量測圖	123
圖 4-12 CsF 摻雜濃度為 10%在溫度範圍 80 K 到 400 K 的 C-F 圖	124
圖 4-13 (a) CsF 摻雜濃度為 20%在溫度 300K 到 400K C-F 量測圖	125
圖 4-13 (b) CsF 摻雜濃度為 20%在溫度 420K 與不同時間下 C-F 量測圖	125
圖 4-14 CsF 摻雜濃度為 20%在溫度 420K 後 420K 到 80K 之 C-F 量測圖 ...	126
圖 4-15 CsF 摻雜濃度為 20%未經高溫由 300K 到 80K 之 C-F 量測圖	126
圖 4-16 (a) CsF 濃度為 20%在溫度 420K 後由 420K 到 360K 之 G/F-F 量測圖 ...	127
圖 4-16 (b) CsF 濃度為 20%在溫度 420K 後由 300K 到 210K 之 G/F-F 量測圖 ...	127
圖 4-17 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 80K 之 C-F 圖	128
圖 4-18 CsF 摻雜濃度為 30%之等效電路擴散模型	128
圖 4-19 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 80K 之 G/F-F 圖	129
圖 4-20 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 240K 之 G/F-F 圖	129
圖 4-21 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 400K 之 G/F-F 圖	130
圖 4-22 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 後溫度由 420K 到 80K 之 C-F 圖 ...	131
圖 4-23 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 後溫度由 400K 到 300K 之 G/F-F 圖 ...	132
圖 4-24 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 後溫度由 215K 到 140K 之 G/F-F.....	132
圖 4-24 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 前後後溫度之活化能	133
圖 5-1 MIAS 電容結構示意圖	145
圖 5-2 n 型 MIAS 電容在處於空乏區狀態下之能帶圖	145
圖 5-3 (a)~(c) 分別表示 MIAS 電容操作在堆積區(accumulation)、空乏區 (depletion)、完全空乏區 (fully depleted) 的等效電路模型	146
圖 5-4 元件 A 與 B 在 TFT 元件結構下特性輸出圖	147

圖 5-5 元件 A 在室溫且對不同頻率下所量測的電容-電壓圖	147
圖 5-6 (a) 元件 A 在室溫隨不同外加偏壓下的電容-頻率(C-F)量測圖	148
圖 5-6 (b) 元件 A 在室溫隨不同外加偏壓下的電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖 ..	148
圖 5-7 (a) 元件 A 在操作在空乏區的實驗數據與模擬圖	149
圖 5-7 (b) 元件 B 在操作在空乏區的實驗數據與模擬圖	149
圖 5-8 (a) 非晶矽薄膜的電阻與外加偏壓做圖	150
圖 5-8 (b) 非晶矽的電阻與其所對應的相對尚未被空乏的厚度做圖	150
圖 5-9 元件 A 與 B 的介面缺陷態密度與外加偏壓的關係圖	151
圖 5-10 (a) MIAS 電容在無外加偏壓下介面缺陷分佈與費米能階位置能帶圖...	152
圖 5-10 (b) MIAS 電容在正偏壓下介面缺陷分佈與費米能階位置的能帶圖	152
圖 5-11 (a) 元件 A 在外加偏壓為 10V 下 G/F-F 的變溫圖	153
圖 5-11 (B) 元件 B 在外加偏壓為 10V 下 G/F-F 的變溫圖	153
圖 5-12 元件 A 與 B 在不同溫度下 G/F-F peak 所對應的頻率對溫度的倒數作 圖	154



第一章

緒論

1-1 前言

繼半導體工業成功之後，非晶型半導體 (Non-crystalline semiconductor) 在許多應用方面也逐漸被重視，近年來許許多多的非晶型半導體的應用也被實現，如：薄膜電晶體 (thin-film transistor)、薄膜太陽能電池 (solar cell)、感測器 (senior)、有機發光二極體 (Organic light-emitting diode)、等等[1-4]。主動式有機發光二極體顯示器 (AMOLED) 則是一個完全利用非晶半導體材料下的應用之一。在 AMOLED 顯示器中結合 OLED 與非晶型矽薄膜電晶體 (Non-crystalline Silicon thin-film transistor)，而這兩者材料是目前應用最廣的非晶半導體材料，這兩類重要的材料統稱非晶型半導體。我們都知道，半導體工業的成功是因為有著完整及詳盡的理論基礎，反觀非晶半導體卻尚未有基礎的理論背景。而截至目前為止，在關於非晶半導體方面的基礎理論與研究文獻仍然相當的缺乏，尤其是在有機材料的電特性與摻雜機制。為了製造設計出高效率的 AMOLED 顯示器，對於此兩者 OLED 與 n-c Si TFTs 的基礎特性研究更顯的重要。現階段在製作 AMOLED 方法上主要是利用(1)熱蒸鍍法(2)噴墨列印技術與(3)雷射熱轉印法。而為了與薄膜電晶體搭配，有機發光元件在元件結構設計上也是需要進一步的改善，而傳統的 OLED 元件結構為下發光式的 OLED 元件。近年來，上發光與反轉式發光元件因為對於薄膜電晶體的搭配上，可以提供較高解析度的 AMOLED 面板製程，故被許多研究團體與業界廣泛的研究。雖然上述的技術都有著各自的優點，但是在 OLED 元件本身仍然存在一些問題需要被進一步克服，例如：驅動電壓、發光效率、元件壽命等等。在解決發光效率上的問題，可以藉由製作設計串聯式的 OLED 元件，此結構下的元件可以在相同的電流密度下達到 2 倍以上的元件亮度。而近年來利用有機摻雜技術來製作 p-i-n 元件結構，可以同時降低元件的驅動電壓與發光效率。

1-2 非晶型半導體元件介紹

1-2-1 有機發光元件結構與原理介紹

有機發光二極體發光原理非常簡單，如圖 1-1 及 1-2，這是一個最簡單的雙異質界面元件及能階結構示意圖，圖 1-2 中包含了電動傳輸層(HTL)及電子傳輸層兼發光層(ELT,EML)。當對元件施予正向的偏壓，電子與電洞會分別從陰極與陽極注入，然後藉由電子傳輸層中的最低電子佔滿軌域 (LUMO level，類似半導體中的導帶 conduction band)將負電荷傳送到介面處，而電洞則藉由電洞傳輸層中的最高佔滿軌域 (HOMO，即類似半導體理論中的價帶 valence band)將電洞傳導到介面處，由於異質介面處的位障會侷限累積電子與電洞，形成大量的電子電洞對，而電子與電洞的結合(Recombine)會產生不穩定的激發子(exciton)，激發子是狀態非常不穩的激發態，在很短的時間會將能量以光或熱的形式釋放回到基態。根據量子力學電子自旋(spin)理論，激發態會有單重態(singlet)與三重態(triplet)兩種狀態，其形成的機率各為 25 %與 75 %(如圖 1-3 所示)。從單重態跳躍到基態所釋放出來的光，我們稱為螢光(fluorescence)；而從三重態能階上跳躍至基態所釋放出來的光，我們稱為磷光(phosphorescence)，但大部分的有機發光材料只有螢光會形成有效的輸出光，故一般的有機發光二極體的元件內部最大發光效率為 25 %。但是以三重態的理論，若是磷光能形成有效的輸出光，則內部發光效率最大可達 100 %，故目前有許多的研究團體正積極的對磷光發光材料做研究，如 Forrest 和 Baldo 等人[6]就在 1998 年發表了有關磷光發光的文獻。然而對一個作為顯示元件的 OLED 來說，重要的則是外部的發光效率，OLED 元件為多層結構設計，每一層間的折射率並不一定相同，所以一定會遇到從密介質到疏介質產生的全反射問題，故定義外部量子效率如下：

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \left(\frac{1}{2n^2} \right) \quad 1-1$$

其中 η_{ext} 為外部量子效率， η_{int} 則為內部的量子效率， n 則為介質的折射率。一般來說有機材料的折射率大約為 1.6~1.9 左右將其帶入 1-1 式中計算，外部的量子效率大約為內部量子效率的四分之一左右。由此結果可知螢光最大的外部量子效率為 5% 而磷光則可達到 25%。

1-2-1 非晶矽元件介紹

由於 OLED 因為自發光特性，因此需要使用透明玻璃作為基材，為了使主動式 OLED 顯示器能大量生產並降低成本，則必須在玻璃上使用半導體製程，製作薄膜電晶體 (TFTs) 作為電路開關；但是一般玻璃的熔點大約在 660°C 左右，所以一般在 IC 上常見的製程是無法應用於以玻璃為基版的 TFTs 製程上，例如單晶矽或氧化層的成長溫度都在 1000°C 以上。為了能順利在玻璃基板上製作電晶體，易於大面積沈積並與玻璃有良好附著之非晶型矽就常被來使用於 TFTs 技術上。為了使元件特性更進一步的改善，從 1980 年代發展至今，非晶型矽已從非晶矽 (amorphous silicon) 發展至多晶 (poly silicon) 到最近的微晶矽 (microcrystal silicon)。在非晶型矽發展的初期，大部分的研究都是著重於非晶矽的研究。非晶矽薄膜中原子間都是以雜亂的方式排列，並且充滿了許多 dangling band，這使非晶矽薄膜中充滿了缺陷，而導致電子電洞移動速度非常慢 (約為 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)，因此限制了非晶矽在許多方面的應用，但是非晶矽的元件特性仍足以當作顯示器所需之主動開關來使用。目前非晶矽被廣泛的應用在太陽能電池及顯示器中的薄膜電晶體，這是因為非晶矽的製程簡單、對需要大量矽晶膜的太陽能電池而言成本較低，而顯示器所用的面板為玻璃材料不能抗高溫，因此仍以非晶矽為首選作為面板中薄膜電晶體的材料。成長非晶矽薄膜的方法主要有兩種方法，第一種是使用化學氣相沉積 (CVD) 在 550°C 下以 SiH_4 反應氣體進行，但沉積速率較慢 (約 1

nm/min)；另外也可在470°C下使用Si₂H₆反應氣體來增進沉積速率，而在沉積過程中若是加入H₂則可減少Si間的dangling band以提高成膜的特性。第二種則是使用電漿輔助化學氣相沉積法(PECVD)，利用非熱能式能量來促進化學反應，不但可明顯的增加沉積速率，也可降低沉積溫度，尤其是在液晶顯示器以玻璃基材上製作薄膜電晶體的應用上十分重要，因為此方法可以減少玻璃基板因熱漲冷縮所造成在製成上的誤差，而目前工業界中也以此電漿製程為主。

1-3 研究動機與論文架構

1-3-1 研究動機



目前非晶型半導體元件中，AMOLED即刻的商業價值受到企業界廣泛的研究，故有機發光元件的研究上有著業界帶領學術界的現象。自從美國柯達公司發表了第一個高效率的雙層型異質介面的有機發光元件之後，大多關於有機發光二極體的文獻都是以改善元件特性為目的下所做的研究，而鮮少對於材料及元件的基礎研究。現階段對於有機發光元件的基礎研究的文獻還是無法讓我們對有機材料的機制與特性非常的了解，我們知道半導體工業的成功是由於其背後有著完整與強大的半導體理論在支持發展，反觀有機發光二極體卻沒有如同半導體的理論基礎。而在深入了解有機發光元件之後發現，其實有機發光元件大多都是以半導體理論為基礎去作理論探討與物理現象解釋，故有人也稱之有機發光材料為有機半導體[5]，我們也深信有機半導體與無機半導體間，有著一定的相關性的存在。OLED優越及獨特的光電特性使其在顯示及照明上的應用被寄予相當大厚望，但目前OLED若要市場化依然存在著許多問題需要進一步的解決，尤其low power efficiency 與 high driving voltages 的問題[6]將非常不利於作為一個發光元件的應用，如果能增加載子在介面注入的效率與降低傳輸層的歐姆損耗(ohmic losses)

則是改善這兩個問題的關鍵因素[7]。而近幾年有研究指出若是在ITO表面以O₂ plasma處理過或是在ITO與電洞傳輸層之間加入一層緩衝層(buffer layer)，如插入CuPc等,將會提升電洞注入有機層的效率[8]。而在陰極方面則有利用活性大的低功函數金屬如:Ca、Mg等,或是低功函數之合金如:Mg:Ag[9]，或者是在陰極金屬與電子傳輸層間加入一層薄薄的絕緣層如:LiF，也可以增加電子注入的效率[10]，這樣的改善的方式雖然可以增加載子注入的效率但是卻依然無法改善歐姆損耗的問題，依然無法降低元件的起始電壓。由半導體理論知道利用高摻雜(doping)濃度的電子傳輸層(n-type ETL)與電洞傳輸層(p-type HTL)將使得metal與電荷傳輸層間形成ohmic contact形成flatband conditions將大大的增加載子注入的效率，摻雜後的電荷傳輸層具有高的conductivity使得跨在元件上的電壓都壓降在i層(發光層)上，降低不必要的損耗，並且若選取適當的blocking layer若有單一電性多餘的載子將會累積在發光層及blocking layer介面間形成反向電場會自動的平衡載子注入的數量，在此情況下發光(recombine)效率及壽命(life time)將大大提升，操作電壓(driving voltage)將會接近熱力學限制(thermodynamic limit),如綠光為2.4V，此理論已被成功應用在OLED元件上[11]得到相當不錯的成果，(如K. Leo所發表的結果可以在2.9V下達到100cd/m²)。要得到以p-i-n為基本結構的高性能發光元件，p層與n層摻雜後電特性的了解是非常重要與首要的課題。在AMOLED顯示器中結合 OLED與非晶型矽薄膜電晶體(Non-crystalline Silicon thin-film transistor)，而這兩者材料是目前應用最廣的非晶半導體材料，這兩個類重要的材料統稱非晶型半導體。因此為了製造設計出高效率的AMOLED顯示器，對於此兩者OLED與a-Si TFTs的基礎特性研究更顯的重要。有鑑於此，本論文將以基礎的電性分析與建立量測模型為目標，對於有機材料與非晶矽材料做詳細與完整的分析研究並貢獻AMOLED在製作上的資訊與所需要的基礎理論。為了實現主動式有機發光二極體顯示器 (AMOLED)，製作設計出高效率的OLED與非晶型矽薄膜電晶體是最基本與最重要的兩項課題。本論文對於上述之非晶型半導體的電性量測模型與材料物理特性做深入的研究與探討，並將此非晶型半導體分為(一)

有機材料(二)非晶型矽兩大部分。在有機材料部分，近年來為了提升OLED的效率，有機摻雜技術為重要的方法之一，但現階段研究上大部分都是著重於元件優化與尋找新摻雜材料上，相對的對於有機材料基礎的研究卻相當的缺乏，尤其是在有機摻雜領域部份。有鑑於此，本研究將探討有機材料摻雜的物理機制與特性，並且建立一套有機材料電性分析模型系統。在p型摻雜部份主要研究將氧化鎢 (WO_3) 摻雜入電洞傳輸層 (NPB與MADN) 後的電性分析，而在n型摻雜部份則是研究有機鹽類衍生物PAK2與銫化合物(Cs_2CO_3 、CsF)摻雜入電子傳輸材料 (BPhen與MADN) 後的電性行為，最後將利用修正後的等校電路模型搭配導納頻譜的量測，分析銫化合物在有機材料中擴散的行為。而在非晶型矽材料方面，首先對於非晶矽(amorphous Si)做深入的研究與分析，並建立一套對於金屬-絕緣層-半導體結構的量測分析模型，進而將此模型應用於其他非晶型矽材料上，做為分析TFTs薄膜特性的有效工具。



1-3-2 論文架構

在本論文中我們主要分為兩大主題。第一個主題是有機摻雜的研究與討論，第二則是非晶矽電容導納分析模型的建立與研究

本論文架構上的編排如下：

第 2 章：建立有機雙異直接面元件之等效電路模型並且應用於厚度對有機薄膜特性影響的研究，並藉由此研究證明模型的正確性。

第 3 章：利用所提出的有機雙異質接面元件模型並利用導納量測分析 p 型與 n 型有機摻雜的薄膜特性並且同時與發光元件特性作比較。

第 4 章：藉由修正有機雙異質接面元件之等效電路模型提出有機雙異直接面元件擴散模型，並利用此模型分析摻雜物在有機層中擴散的現象與溫度的效應。

第五章：對非晶矽 MIAS 電容在不同的操作區域提出等效的電路模型，並藉由此模型探討不同成長條件下非晶矽薄膜的特性與其對介面態密度的影響。



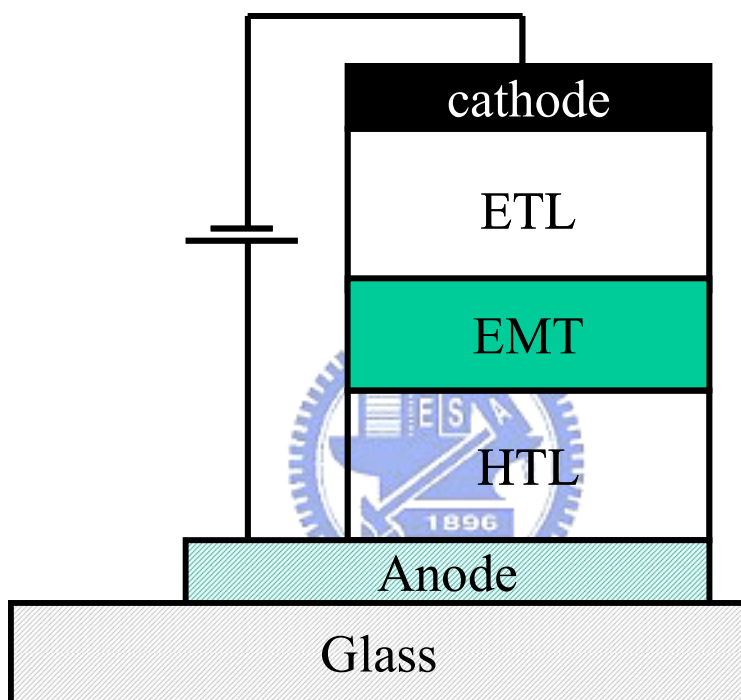


圖 1-1 有機發光元件之基本結構示意圖

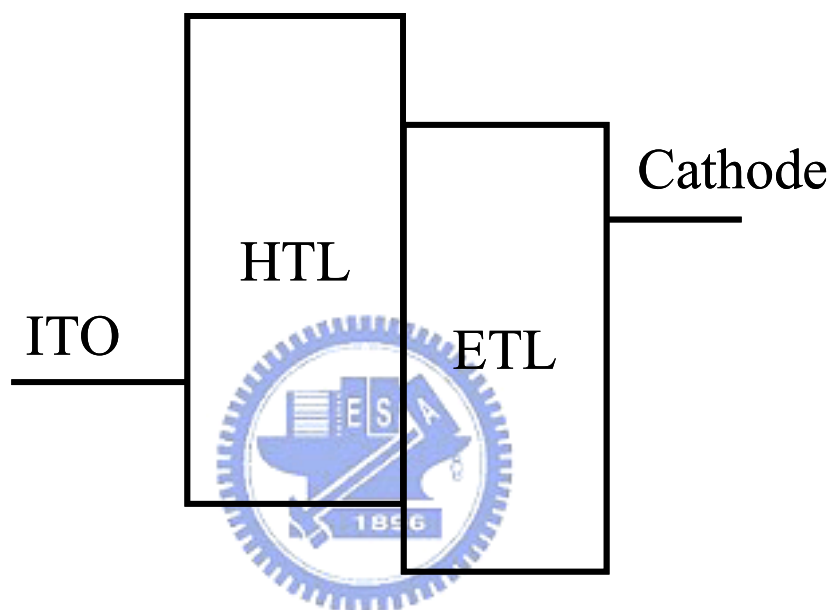


圖 1-2 雙層異質介面有機發光元件能帶圖

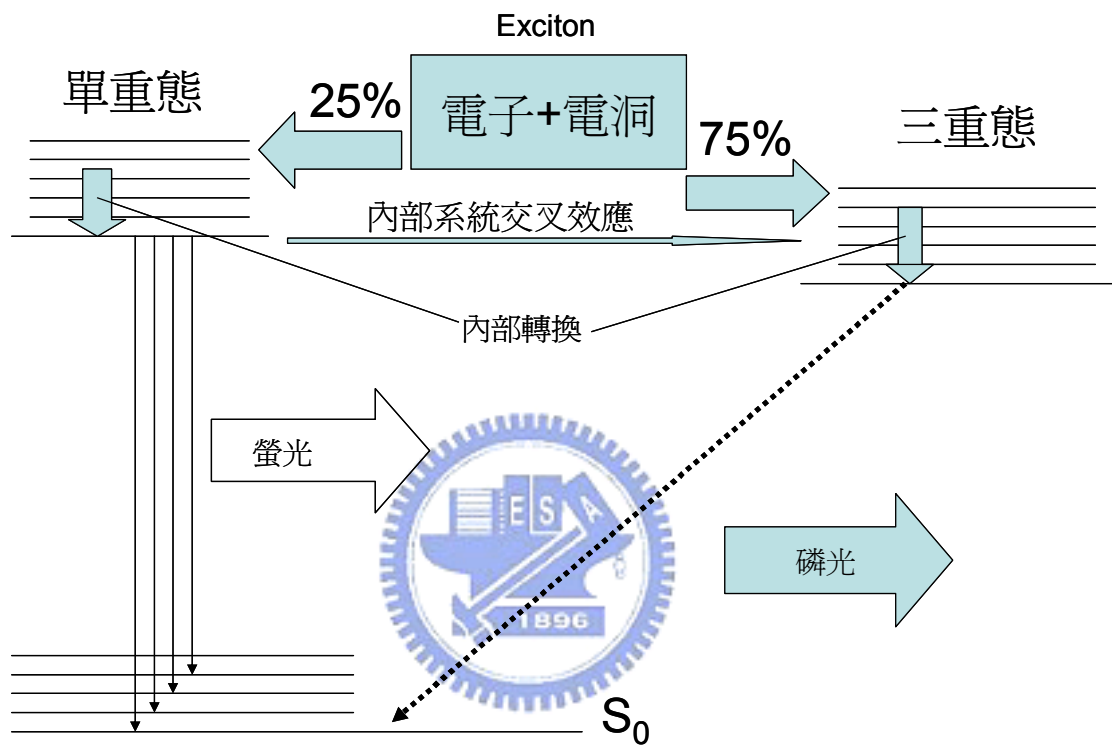


圖 1-3 激發子能階躍遷圖

參考文獻

- [1] J. Kido, Y. Iizumi, Appl. Phys. Lett. **73**, 2721 (1998)
- [2] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, Adv. Mater. **14**, 99 (2002)
- [3] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrow, S. R. Forrest, NATURE **389**, 362 (1997)
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science **270**, 1789 (1995)
- [5] M. A. Baldo and S. R. Forrest, Phys.Rev.Lett B. **64**, 5201(2001)
- [6] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, and K. Leo, S. Liu, Appl.Phys.Lett. **80**, 139(2002)
- [7] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, Nature (London). **397**, 121(1999)
- [8] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl.Phys.Lett. **69**, 2160(1996)
- [9] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, Appl.Phys.Lett. **61**, 2793(1992)
- [10] Y. Kim, H. Park, and J. Kim, Appl.Phys.Lett. **69**, 599(1996)
- [11] G. F. He, O. Schneider, D. S. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, J. Appl. Phys. **95**, 5773(2004)

第二章

導納頻譜基礎理論與模型的建立

2-1 導納頻譜原理與基礎理論

本論文研究非晶型半導體薄膜特性的方法主要是先藉由建立一相對應之等效電路模型並再透過變溫導納頻譜(admittance spectroscopy)量測來分析本質有機薄膜、有機摻雜層、摻雜物擴散與非晶矽材料的電特性，故在介紹研究內容之前先介紹導納頻譜之相關理論。

導納頻譜是在一準平衡條件下，對於待測材料送入一交流電壓訊號 $\tilde{V}e^{j\omega t}$ ，

此時待測材料則會對應一交流電流訊號 $\tilde{I}e^{j\omega t}$ ，則導納則可以定義為下：

$$Y(\omega) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} = G(\omega) + j\omega C(\omega) \quad (2.1)$$

導納頻譜分析在 70 年代就廣泛用於無機半導體的材料缺陷分析之中。其原理是因為材料中的缺陷特性對於外加交流偏壓所需的反應時間不同，進而反應出不同的電容貢獻度在不同的交流頻率上。而利用此特性，導納頻譜便可以分析出材料中缺陷的反應時間常數，並藉由此時間常數對於溫度的相依性，經由阿瑞尼士(Arrhenius)作圖即可以推算出其活化能而得到相關的電性參數。以一個 n 型蕭基二極體(Schottky diode)為例(圖 2-1)，並假設在此蕭基二極體中具有一深層的缺陷能階。在外加一反向的直流偏壓下，此蕭基二極體將會產生一空乏區(depletion region)，同時外加一小訊號的交流電壓訊號下，空乏區會被此交流電壓所調變，此時，空乏區內缺陷中的電子填充率則會隨著不同的交流訊號頻率而改變。而缺陷中的電子填充率的不同，將會影響其對應之空乏區電容的貢獻度。而缺陷電子填充隨時間的變化率我們可以藉由 Shockley-Read-Hall 的缺陷動態理論來得到，其關係式為：

$$\dot{f}_t = c_n n(1 - f_t) - e_n f_t = c_n n - c_n(n + n')f_t \quad (2.2)$$

其中

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_f}{KT}} \quad (2.3)$$

此時對於 2.2 式取小變量可得

$$\delta f_t = \frac{c_n n(1 - f_t)}{i\omega + c_n(n + n')} \delta n \quad (2.4)$$

接著再令 2.2 式對時間的微分為零，得到缺陷電子填充率的平衡值為

$$f_t = \frac{n}{n + n'} \quad (2.5)$$

將 2.3 與 2.5 式代入 2.4 式中

$$\delta f_t = \frac{q}{KT} \frac{n'n}{(n + n')^2} \frac{1}{1 + i \frac{\omega}{\omega_t}} \delta \phi(x) \quad (2.6)$$

其中 $\delta \phi(x)$ 為在 x 處電位隨交流訊號的變化量，而 $\omega_t = c_n(n + n')$

由上式可以得知，缺陷內電子的變化對電流貢獻值為

$$\delta I = A \int_0^w dx \cdot q N_t \dot{f} \quad (2.7)$$

$$= AN_t \frac{q^2}{KT} \int_0^w dx \cdot \frac{n'n}{(n + n')^2} \frac{1}{1 + i \frac{\omega}{\omega_t}} \delta \phi(x) \quad (2.8)$$

在 2.8 式中 w 為空乏區的寬度。其中 $\frac{nn'}{(n + n')}$ 在 $n = n'$ 時有最大值，並且 $\delta \phi(x)$ 與

外加的交流訊號的比值之數量為 1，所以這些常數我們可以用一常數 C_0 來表示如

下

$$\delta I = C_0 \frac{i\omega}{1 + \frac{\omega}{\omega_t}} \delta V = \left[C_0 \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2 \omega_t}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} + i\omega C_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \right] \delta V \quad (2.9)$$

在藉由移項可得

$$\frac{\delta I}{\delta V} = \left[C_0 \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2 \omega_t}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} + i\omega C_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \right] \quad (2.10)$$

式 2.10 再與導納的定義(式 2.1)作比較，就可以求得缺陷對導納量測的影響如下

$$C_t = \frac{C_0}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \quad (2.11)$$

$$G_t = \frac{C_0 \omega_t \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_t}\right)^2} \quad (2.12)$$

由式 2.11 與 2.12 可以知道缺陷中的電子對於不同頻率下對電容與電導的貢獻度最大會在交流頻率 $\omega = \omega_t$ 時，此時電容會出現一反曲點，電導則會出現一相對應的峰值(*G/F peak*)。而在上式中，藉由推導過程可以知道， $\omega_t = 2c_n n' = 2e_n$ ，這代表著參數 ω_t 為缺陷電子放射率(e_n)的兩倍，故若從導納量測中得到 ω_t ，因為此 ω_t (等同於缺陷電子放射率)對溫度具有高度的相依性，故在藉由阿瑞尼士圖求法，及可以得到此缺陷的活化能(activation energy)與捕獲截面積(cross section)。

在利用導納頻譜分析材料中缺陷特性的同時，須注意材料本身或與其金屬接觸的組抗也會同時影響導納訊號，而這些阻抗統稱為串聯電阻。串聯電阻同時也可能來自於待測材料本身缺陷濃度過高造成自由載子被空乏使其電阻值變大變成材料中的串聯電阻。而此串聯電阻我們可以用一電路的觀點來描述其對於導納的影響。如圖 2-2 所示，此時的空乏區電容將會串聯一電阻，而對應的組抗為

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{j\omega C(\omega)} \quad (2.13)$$

將式 2.13 帶入導納公式 2.1 中可以得到

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.14)$$

$$= \frac{\omega_{RC}C}{1 + \left(\frac{\omega_{RC}}{\omega}\right)^2} + j\omega \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} \quad (2.15)$$

$$= G(\omega) + j\omega C(\omega)$$

其中 $\omega_{RC} = 2\pi F = (RC)^{-1}$ ，故由上式將可以得到受串聯電阻所影響之電容與電導與頻率之關係式

$$C(\omega) = \frac{C}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{RC}}\right)^2} \quad (2.16)$$

$$G(\omega) = \frac{C\omega_{RC}}{1 + \left(\frac{\omega_{RC}}{\omega}\right)^2} \quad (2.17)$$

經由與 2.11、2.12 式比較可以發現，其實缺陷對於導納影響的關係式與串聯電阻是一致的，因此再利用導納分析材料缺陷或是其特性時，必須藉由相對應的電容變化量與其溫度的相依特性來仔細分辨是由何者所貢獻的電容，才能正確的分析出正確的結果。



2-1-1 量測系統介紹

本實驗所使用的電性量測系統其實驗儀器包含如下：

- 1) Keithley 236：用於量測電流－電壓(I-V)的特性曲線的儀器。
- 2) HP 4194 阻抗/增益相位分析儀：用於量測電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F)、電導-頻率(G-F)、暫態電容(transient capacitance)等特性曲線。
- 3) LakeShore 330 溫控器。
- 4) 變溫量測系統：包含 Cryogenic、真空幫浦、真空腔體、三軸探針及液態氣體降溫系統，此套系統作為對大範圍溫度量測時之用。

本實驗的儀器的控制，皆由 GPIB 介面與個人電腦連接進行儀控與紀錄數據，而之後的數據分析以及模擬皆在個人電腦上進行。

2-2 有機元件導納模型建立與分析

一般普遍來說，限制有機材料發展的主要因素之一是由於有機材料本身高阻抗的特性，這是由於電子遷移率與電洞遷移率(electron and hole mobility) 其值大約為 $10^{-4}\sim 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 與一般無機半導體材料相比較下來的相當的低[1]。而造成載子遷移率低的原因可以歸咎於分子堆疊過程中所導致許多二聚體(dimmer)或是凝集(aggregate)的產生[2]。二聚體或是凝集對載子傳遞過程或是激發子而言是一個缺陷位能井，這些缺陷促使有機材料的載子遷移率過低。此外載子與分子間的偶極散射效應(scattering)也會降低其載子遷移率，而造成偶極散射效應是來自於分子的極性(dipole)特性[3]。由上述可以知道，有機材料對於電性來說是一個具有高濃度缺陷的物質，所以研究有機材料中缺陷對電性上所造成的影響對於有機元件發展就顯的格外的重要。由章節 2-1 中可以知道，導納頻譜是一種對於缺陷的分析相當有效的方法，而有機材料高濃度缺陷與低載子遷移率特性如何正確的使用導納頻譜來分析其電特性而不產生誤判是首先要克服的難題。在本節中將建立有機材料導納分析模型，並利用此模型來用於有機材料的電性上的分析。

2-2-1 元件結構與製作

本實驗的有機元件是在交通大學顯示研究所 OLED 研究群的元件備製實驗室藉由熱蒸鍍法所製作，其實驗室為一間 CLASS 10000 的無塵室，在無塵室中架設了一套 ULAVC 的 SOLCIET 半量產型熱蒸鍍系統，其系統架構包了含陽極處理腔體(pre-treatment chamber)、兩個有機材料蒸鍍腔體(Organic deposition chamber)、陰極沉積腔體(Cathode deposition chamber)、濺鍍腔體(Sputtering chamber)和 CCD 對位系統，所有腔體連貫起來並使用機器手臂在各真空腔體中運送元件，在整個製作樣品過程中，有機製程與金屬製程皆獨立進行以避免材料

交叉污染，並全程在真空狀態下完成。

元件製作過程首先將清洗好的ITO玻璃基板放置於陽極處理腔內，將真空度抽至 10^{-6} torr，利用氧氣電漿(O_2 plasma)對基板表面作處理30秒，經氧氣電漿處理過的ITO玻璃基板功函數趨近於5 eV左右[6]，對於電洞注入的能力大為提升。本章節中的樣品結構有兩個系列，第一種系列(如圖 2-3)為 indium-tin-oxide (ITO)/1,4-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N'*-phenylamino]-4,4'-diamine (NPB) (X nm)/tris(8-quinolinolato)aluminium (Alq_3) (100nm)/Al；第二種(如圖 2-4)為 ITO/2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) (X nm)/ Alq_3 (100nm)/Al。這兩種系列的樣品皆以相同的條件下製作，將處理過的基板放置到蒸鍍機的旋轉載具上，載具大小為18英吋，所有的材料皆以熱電阻加熱蒸鍍。有機材料的鍍率為0.1 nm/s，而陰極Al鍍率為0.5 nm/s，發光面積為 0.09 cm^2 。元件備製後將元件放置於充滿氮氣的手套箱內進行封裝，封裝之後再進行UV光照，將封裝膠硬化。以上的過程就完成了元件的製作，這兩種系列的樣品分別在同一時間條件下製作完成，對量測及研究上有避免誤判的意義。



2-2-2 雙異質介面有機元件之等效電路模型

多層(multi-layer)有機發光元件中，由於各層材料有著獨立的缺陷特性，所以各層材料間對於導納的響應也會不同，於是在導納頻譜中能在不同範圍的量測頻率下反應特定一層之材料特性。一開始為了能順利的利用導納頻譜來分析有機材料，本節先建立最簡單雙異質介面有機發光元件的導納量測模型。圖 2-5 是一個金氧半(metal-oxide-semiconductor)MOS 的結構圖，我們將利用此模型概念應用於雙異質接面的有機發光元件。

首先分析最普遍使用於雙異質介面有機發光元件的結構與材料，ITO/NPB/ Alq_3 /Al。從圖 2-3 與 2-5 的比較，可以看到 Alq_3 ($\sim 10^{-6}$)在此結構中因為

其載子漂移率遠小於 NPB ($\sim 10^4$) [4-5]，可以預期到 Alq₃ 的電阻將遠大於 NPB，由於有機材料中高缺陷濃度必定會影響導納頻譜的分析並且主導頻率響應，所以我們先基於高阻抗的特性來建立 ITO/NPB/Alq₃/Al 的等效電路模型。於是在此雙異質界面結構中，可以先將 Alq₃ 視為圖 2-5 中的氧化層，而 NPB 則當作圖 2-5 中的半導體層。而須注意的是，在利用圖 2-5 的模型，在 NPB 與 ITO 間的介面需要近似歐姆(ohmic)接觸，避免因位障影響導納分析的數據，於是在製作元件過程將 ITO 經由電漿氧氣處理，經由電漿氧的處理可以去除 ITO 表面的碳氫化合物並增加其 ITO 表面含氧量來提高 ITO 的功函數來達到近似歐姆接觸的狀況 [6-7]。

圖 2-6 為 ITO/NPB/Alq₃/Al 結構圖與假設相對應的等效電路模型。在模型中，由於高阻抗特性，我們把 NPB 與 Alq₃ 視為一個電阻並聯一個自身的電容的電路。其中 C_1 為 NPB 的幾何電容值而 R_1 為 NPB 對應的電阻值， C_2 與 R_2 分別為 Alq₃ 的幾何電容值與電阻值。 R_3 則為串聯電阻是來自於有機與金屬介面所產生的寄生效應[8]。在此電路模型中，Alq₃ 因為高阻抗的特性在室溫下可以視為其 R_2 為一開路。此外在有機材料與金屬接觸的地方由於材料的不匹配性，必當有一金屬接觸的串聯電阻 (R_3) 產生，而這個接觸串聯電阻在有機發光元件中是很難避免的。雖然無法在導納分析中避免掉此串聯電阻，但是串聯電阻的導納特性是很容易在頻譜中判斷出來，如環境溫度對串聯電阻幾乎是不會影響其對於導納的反應時間，以及串聯電阻會將整個元件電容值在高頻的區域降到零。透過此串聯電阻對於導納量測特性，可以輕易的判斷出串聯電阻所影響的範圍，所以在分析元件時候可以利用溫度變化或是結構上的設計使待測材料避開串聯電阻影響的範圍。由此等效電路模型，可以推導出結構 ITO/NPB/Alq₃/Al 等效的電容隨頻率變化的方程式如下：

$$C(\omega) = \frac{C_0}{1 + (C_0^2 R_3^2 \omega^2)} \quad 2.18$$

其中 C_0 為

$$C_0(\omega) = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left[1 + \frac{C_2 / C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)} \right] \quad 2.19$$

而詳細的理論推導可以從文獻中得知[9-10]。圖 2-7 為元件 ITO/NPB(60nm)/ Alq₃ (60nm)/Al 在室溫且偏壓為 0V 下的電容-頻率(C-F)與電導-頻率(G-F)的量測實驗數據。從圖中我們可以看到 C-F 有兩個階梯狀的趨勢，G-F 則有兩個峰值點(peak)出現。G-F 所出現 peak 位置與 C-F 的反曲點位置是相同的分別為 25 kHz 與 0.42MHz，由圖 2-6 的電路模型可以知道此兩個 peak 是來自於 NPB 與串聯電阻的幾何電阻-電容時間常數(RC time constant)的效應。由式 2.18 與 2.19 的方程式的模擬我們代入 $C_1 = 5.40 \text{ nF}$ ， $C_2 = 5.23 \text{ nF}$ ， $R_3 = 850 \text{ } \Omega$ 和 $R_1 = 3.9 \text{ k}\Omega$ ，得到與實驗數據相當吻合的曲線(方格為模擬，實線為實驗數據)。在這裡我們要注意的是如果 R_1 小於 R_3 則只會有一個反曲點或是只有一個 peak 出現在頻譜上，所以就必須藉由降低溫或是改變材料厚度來避開串聯電阻的訊號以得到待分析材料之特性。從圖 2-7 中我們看到在低於 1 kHz 是對應於 C_2 的電容值，而這個電容值非常符合 Alq₃ 的厚度所對應的電容值(厚度 60 nm、介電係數 4[11]、面積 0.09 cm^2)。當頻率增加，NPB 中的載子開始跟不上 AC 訊號此時 NPB 開始貢獻電容，而貢獻的電容值則開始與 Alq₃ 串聯使得 C-F 所量到的元件等效電容開始減少，而在此減少的過程中的反曲點則對應 NPB 的 RC 時間常數大約為 25 kHz。並可由一簡單的關係式

$$\omega_{\text{inflexion}} = \tau^{-1} = [R_1(C_1 + C_2)]^{-1} \quad 2.20$$

來得到 NPB 的電阻值。隨著頻率再增加，可以看到一個平台的出現，而此平台所對應的電容值為 C_1 與 C_2 電容的串聯值，因此就可以得到 C_1 ， C_2 與 R_1 的值。當 AC 訊號的頻率再增加，由於串聯電阻 R_3 的影響，電容值則又開始下降並且將電容訊號降到零。值得注意的是，在此這兩個反曲點的位置將更容易被觀察於 G-F 所對應的 peak 位置。由以上的數據與分析，在這節中所製作的元件結構其特性在室溫下可以用圖 2-7 所提出的等效電路模型藉由導納頻譜來分析，接著為

了更進一步驗證模型的正確性，我們將元件作一系列變溫的導納量測來觀察相對應的訊號變化是否與室溫所定義的特性一致。圖 2-8 與 2-9 為元件 ITO/NPB(60nm)/Alq₃(60nm)/Al 的變溫 C-F 與 G/F-F 的量測頻譜，在圖中可以看到，代表著串聯電阻的訊號是不隨著溫度的變化而有所改變，這與串聯電阻的特性吻合也證明的模型的正確性。相反的代表 NPB 的訊號明顯的隨溫度而變化，並且隨著溫度降低訊號位置往低頻方向移動，這意味著 NPB 的電阻隨著溫度越低而越大。一般來說，NPB 的電阻值可由一個簡單的幾何電阻公式得到：

$$R_{NPB} = \frac{L}{q\mu_{NPB}N_{HOMO} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)A} \quad 2.21$$

其中 q 為電荷量， μ_{NPB} 為 NPB 的載子遷移率， N_{HOMO} 為 HOMO 的狀態密度， E_a 為活化能， L 與 A 則各別為 NPB 的厚度與面積。由式 2.21 可以知道，NPB 的活化能可以藉由圖 2-9 中所得不同溫度下對應的電阻以 $\ln(R)$ 對 $1/T$ 作圖得到，並示於圖 2-10 中。如圖所示，NPB 在厚度為 60nm 面積為 0.09cm^2 且沒有摻雜的狀態下室溫的電阻與活化能分別為 $3.89 \times 10^3 \Omega$ 與 0.354 eV 。接著再利用已知的載子遷移率代入式 2.21 中可以得到 NPB HOMO 能階的狀態密度為 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，此參數對於 NPB 材料分析上是一個相當重要的參數，譬如我們可以藉由此參數推算出 NPB 的載子濃度約為 $1.97 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

由以上模型的建立並配合實際元件在導納頻譜上的量測可以證明此論文所提出的雙異質介面的元件模型在實際 ITO/NPB(60nm)/Alq₃(60nm)/Al 結構中對於 NPB 有機材料分析是可以成立的，但是是否能應用在其他材料上有待進一步的驗證，而在下一章節中，我們將應用此模型來分析不同厚度的有機材料特性上的變化並且同時驗證此模型應用上的通用性，最後將會利用此模型研究經由同一有機材料經由摻雜後特性變化以及摻雜物在有機材料中擴散的情形。

2-3 成膜厚度對於有機材料電特性之影響

在許多文獻中有提及不同的成膜厚度對於有機材料特性上有很大的影響[12-13]，諸如載子遷移率、阻抗、缺陷濃度、電子電洞複合效率等等[14-15]。所以如果能深入了解厚度變因如何影響有機材料的特性對於有機電子元件發展上有相當的幫助。在章節 2-2 中對於雙異質介面有機元件我們提出了一個符合導納頻譜分析使用的等效電路模型，在本章節將繼續以此模型為分析工具對於不同厚度的 NPB 材料特性以及 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene(MADN)作進一步的量測分析。

2-3-1 厚度對 NPB 薄膜特性影響

在有機發光元件的發展中，因為具有高的電洞遷移率、低的電洞注入功函數以及好的載子傳輸穩定性，故 NPB 目前廣泛的被當作電洞傳輸層(hole transport layer)使用。本章節將利用章節 2-2 所提出的模型來分析不同 NPB 厚度對於 NPB 薄膜特性的影響，我們製作一系列不同 NPB 厚度的元件，結構為 ITO/NPB(x nm)/Alq₃ (100nm)/Al。其中 NPB 的厚度為 30nm、60nm、120nm 與 180nm 分別定義為元件 A、B、C 與 D。

圖 2-11 為元件 A、B、C 與 D 在室溫 300 K 且無外直流偏壓下的電容-頻率圖。圖 2-11 中顯示在頻率為 100Hz 時所有元件的電容值大約都為 3.1~3.2 nF，由圖 2-7 與式 2.18 與 2.19 可以知道此電容值對應的為 Alq₃ 的幾何電容值，經由簡單的計算利用平行板電容公式中代入厚度 100nm、面積 0.09cm² 與介電係數 4[16] 得到的值 3.18nF 與 C-F 頻譜所得到 Alq₃ 的電容值相當的接近，由此結果更可以確定模型的正確性。圖 2-11 中元件 C 與 D 明顯的顯示，隨著量測頻率增加，電容值會從 Alq₃ 的電容值變成 Alq₃ 與 NPB 電容的串聯值，然而在元件 A 與 B 因為 NPB 厚度太薄導致 NPB 電阻過小使其反應的 RC 時間頻率大於串聯電阻的反

應頻率，所以 Alq_3 與 NPB 電容的串聯值平台被串聯電阻訊號所覆蓋無法明顯的看出來。為了更清楚的觀察看到所有元件 Alq_3 與 NPB 電容的串聯值，我們將元件 A、B 與 C 在低溫下的電容-電壓頻譜與元件 D 在室溫下的電容-電壓頻譜表示於圖 2-12 中。從圖 2-12 可以看到元件 A 與 B 在低溫下原本被串聯電阻所覆蓋的訊號明顯的脫離了串聯電阻的頻率響應範圍，所以在圖 2-12 中清楚的看到各個元件 Alq_3 與 NPB 電容的串聯值，並藉由圖 2-12 計算得到 NPB 在元件 A、B、C 與 D 的電容值為 8.4、4.4、2.3 與 1.5 nF。接著在利用 NPB 介電常數約為 3.2 代入相對應的厚度經由理論計算得到的電容值為 8.5、4.3、2.1 與 1.4 nF。經由平行板電容公式並利用 NPB 介電常數為 3.2 下計算的電容值與圖 2-12 所得到的電容值相當一致。圖 2-13 為 A、B、C 與 D 在室溫下且無外加偏壓的電導/頻率-頻率頻譜，由式 2.17 與 2.18 可以知道在電容-頻率中的 RC 訊號的反區點所對應的頻率與電導/頻率-頻率(G/F-F)頻譜中峰值(peak)所對應的頻率是一致的，所以由圖 2-13 可以更清楚看到元件 A、B、C 與 D 中 NPB 的 RC 時間常數所對應頻率的位置。在圖 2-13 中，元件 A 與 B 室溫下 NPB 的 peak 被串聯電阻的 peak 所覆蓋，但隨著 NPB 厚度的增加可以觀察到 NPB peak 往低頻的區域移動。根據式 2.20 可以知道，peak 所反應的頻率與其電阻是成反比的，所以由圖 2-13 可以清楚的觀察到隨著 NPB 厚度的增加，NPB 的電阻也同時增加，並且利用電導/頻率-頻率量測可以更容易的在變溫的量測分析中觀察 NPB peak 的隨溫度變化的行為與其對應的頻率值。在同時 Alq_3 的 RC 反應在溫度為 400K 時也無法由導納量測到，推測是因為 Alq_3 的阻值過大在我們的導納系統可量測範圍內無法被解析出來。

圖 2-14 (a)~(d)為元件 A、B、C 與 D 在不同溫度下電導/頻率-頻率的量測頻譜圖。在圖 2-14 中可以明顯的看出，反應串聯電阻的 peak 位置幾乎不隨溫度的變化而變化，而反應 NPB 的 peak 則明顯的隨溫度的變化而改變其相對位置。這現象與前章節所提出的模型中的結論是一致的，可以證明此模型在變溫時的正確性。在圖 2-14 (a)與(b)中可以清楚的看到，隨著溫度的降低，NPB 的 peak 脫離

了串聯電阻的 peak 往低頻方向移動，這表示 NPB 的載子反應時間因為溫度變低而變慢導致電阻變大。接著以藉由方程式：

$$F = F_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad 2.22$$

來得到阿瑞尼士圖，求出活化能[17]。式 2.22 中，F 為電導/頻率-頻率頻譜中 peak 所對應的頻率， F_0 為一常數， E_a 為活化能，K 為波茲曼常數，T 則為溫度。圖 2-15 為圖 2-14 中的 NPB peak 所對應的頻率對上 $1000/T$ 作圖，由圖 2-15 中的斜率在乘上 8.62×10^{-2} 即可以得到在各個厚度下 NPB 所對應的活化能。為了方便觀察我們將 NPB 厚度與活化能的數據整理在圖 2-16 中，如圖所示，NPB 的成長厚度從 30 nm、60 nm、120 nm 到 180 nm 其對應的活化能分別為 0.492、0.364、0.330 及 0.315 eV，表示 NPB 厚度與所對應的活化能有著隨著厚度增加而越小的趨勢，並且隨著厚度增厚活化能減少有飽和的趨勢，這表示 NPB 膜的品質隨著厚度增加而明顯改善並且趨於穩定。在許多文獻中也曾提到有機薄膜的品質會隨著成長厚度的增加而會改善[12-13]，這是因為有機材料對於異質介面(如與金屬間)有著高度不匹配性，在接近異質面處有機分子極性(dipole)的作用使薄膜產生許多缺陷導致的品質不佳，而隨著成膜厚度的增加，有機分子與異質接面相互作用的情況趨於緩和，而這時候的有機薄膜的特性開始變好。這些結論與使用導納頻譜所得到的結果相呼應，更證明了導納頻譜量測對於有機材料分析的正確性。

2-3-2 厚度對 MADN 薄膜特性影響

在過去 MADN 因為具有寬能隙(3.0 eV)的特性，而常被用來當作光發層中的 host 來使用，近年來更被研究發現，MADN 當作藍光發光層中的 host 可以達到相當高的藍光發光效率[18]。此外由 time of flight (TOF)的量測結果也得到 MADN 的電子與電洞的載子遷移率相當接近分別為 $(2-4) \times 10^{-7}$ and $(3-5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [19]，所以 MADN 對於載子傳輸對於有機發光元件也是一個雙極性(ambipolar)

的材料[20]。由於 MADN 不僅適合當作發光層中的 host 也同時有雙極性的特點，所以使用 MADN 當作單一 host 材料來製作 p-i-n OLED 元件變得具有相當的可行性。在上一章節中，我們成功利用導納頻譜分析研究 NPB 在不同厚度下的特性，在此章節也將研究厚度對於本質 MADN 薄膜特性的影響。

本章節所研究的元件結構為 ITO/MADN (x nm)/ Alq₃ (100nm)/Al。其中 MADN 的厚度為 30nm、60nm、120nm 與 180nm 分別定義為元件 A、B、C 與 D。在避免 ITO 與 MADN 介面位障過大而影響導納量測數據，在製程中也對 ITO 表面施以 30s 的電漿氧氣處理。圖 2-17 為元件 A、B、C 與 D 在無外加直流偏壓下的電容-電壓頻譜，圖中實心部份為在室溫 300K 下的數據而空心符號的曲線則為高溫下的實驗數據。如圖可以觀察出在室溫的數據與上一章中圖 2-11 有所不同，元件 B、C 與 D 在頻率 100Hz 時因為 MADN 的 RC 時間常數過低導致 Alq₃ 的電容值無法被量測到，這表示在同樣厚度的條件下 MADN 的電阻皆比 NPB 來的大。因為本實驗所使用的導納分析儀器頻率量測範圍介於 100 Hz 到 15 MHz，無法量測低於 100Hz 的訊號，於是利用增加元件溫度來提高 MADN 的 RC 時間常數。而經過升溫後可以清楚的看到代表 Alq₃ 電容值已經被量測到且顯示的電容值大約為 3.2nF，這與上一章節中結構 ITO/NPB(x nm)/ Alq₃ (100 nm)/Al 中所得到的數值是一致的。從圖 2-17 中也可以藉由所得到的相關電容值來計算 MADN 在 30nm、60nm、120nm 與 180nm 厚度下的電容值，而藉由 3-2-1 中的方法擬合出 MADN 的介電常數約為 3，此值比 NPB 略小。

圖 2-18 (a)~(d)為元件 A、B、C 與 D 在不同溫度下電導/頻率-頻率的量測頻譜圖，為了容易觀察，圖中室溫下所量測的頻譜皆以粗線體表示。如圖可以觀察出，在室溫下 MADN 的 peak 隨著厚度的增加而往低頻的區域移動，這表示電阻也隨著厚度增加而同時變大，並且 MADN 在厚度為 180nm 的時候因為阻值過大，無法在機台可以量測的範圍內被量測到完整的 peak。此時藉由升高溫度，在 331K 的時候元件 D 代表 180nm 厚度 MADN 的 peak 就可以完整的被量測到，但是為了避免太高溫下改變 MADN 薄膜原始特性，在元件 D 中導納量測的溫度範圍最

高只有量測到 351K。接著將圖 2-18 中各個 MADN peak 的頻率與其對應的溫度倒數作圖如圖 2-19，並且利用式 2.22 可以得到不同厚度下 MADN 所對應的活化能。在圖 2-19 所示，MADN 的成長厚度從 30 nm、60 nm、120 nm 到 180 nm 其對應的活化能分別為 0.551、0.506、0.466 及 0.452 eV。圖 2-20 為 MADN 在不同厚度下所對應不同活化能的趨勢圖，MADN 所顯示的趨勢與上一節中 NPB 所得到的趨勢也一致。如圖所示，MADN 的活化能隨著其厚度的增加而變小並且在厚度大於 120nm 後有變化有趨緩的現象，這也說明 MADN 在厚度薄的時候在與 ITO 介面也因為材料不匹配所導致薄膜品質較差的現象。接著我將 NPB 與 MADN 在同一厚度下的活化能作比較並整理於下

Thickness (nm)	30	60	120	180
Ea of NPB (eV)	0.492	0.364	0.337	0.315
Ea of MADN (eV)	0.551	0.501	0.466	0.452

表格 2-1

從比較中可以看到，在所有相同厚度下 MADN 所量測得到的活化能皆比 NPB 來的大。以半導體能帶的觀點來看，對於 MADN 與 NPB 所量到活化能代表費米能階(Fermi-level)到價帶(valance band)(註:在有機材料中稱為最高佔據分子軌域 HOMO)的能階差，而費米能階的位置是由材料裡的載子濃度所決定，但是如果材料中具有極高的缺陷濃度則費米能階會出現在缺陷所佔據的能態位置。所以由本章節實驗結果可以推論 MADN 活化能大於 NPB 可能是下列兩種因素所造成的。(1)NPB 材料中的電洞濃度高於 MADN (2)MADN 中缺陷的能階大於 NPB。再者因為活化能的大小在有機材料中也可以間接反應出載子注入有機層的位障的大小，活化能越大表示載子注入有機材料的位障也越大，由以上的結論可以推斷，MAND 在當作電洞傳輸層使用時其電流-電壓特性必定劣於 NPB，此論點在下一章節將會被驗證。接著再由圖 2-13 與 2-17 的比較，也可以看出在室溫下 NPB 的電阻皆比 MADN 來的小，這可以由式 2.21 來解釋，從式中可以看出是因

為 MADN 的電洞遷移率比 NPB 來的小並且有較大的活化能所造成(這裡假設 N_{LUMO} 為同一級距 10^{20})。

2-3-3 NPB 與 MADN 應用在有機發光元件上之研究

在章節 2-3-1 與 2-3-2 中我們利用導納頻譜分析 NPB 與 MADN 在不同厚度下的薄膜特性並得到結論，而在本章節中將近一步探討將 NPB 與 MADN 實際應用在有機發光元件中的元件特性。此章節所使用的發光元件結構如圖 2-21 所示為 ITO/CF_x/HTM (60 nm)/Alq₃: 1% C545T (37.5 nm)/Alq₃ (37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)，其中 HTM 為電洞傳輸層 NPB 與 MADN 分別定義為元件 A 與 B，C545T 為綠光的摻雜物[21]。同時我們也製作了 hole-only 的元件來比較相關的電性，其結構為 ITO/CF_x/NPB (30 nm)/Alq₃ (60 nm)/Al (150 nm) 與 ITO/CF_x/MADN (30 nm)/Alq₃ (60 nm)/Al (150 nm)。圖 2-22 為上述 hole-only 元件的電流-電壓(I-V)圖，從圖中可以看到使用 NPB 為電洞傳輸層的元件其 I-V 特性比使用 MADN 來的好，在電流 turn-on 之前電流傳輸是由電洞注入電洞傳輸層的特性所主導，此時可以觀察到使用 MADN 的元件的 turn-on 電壓約為 3V 比使用 NPB(2.2V)的元件來的高，這可以歸咎於是因為 MADN 較大的活化能造成電洞由 ITO 注入 MADN 層的位障較大所造成的，這結果驗證了上一章節中所得到的結論。而在 turn-on 之後，電洞注入電洞傳輸層位障的影響可以忽略，此時電流傳輸機制則由有機薄膜的傳輸特性所主導，在上一章節中由導納的結論得到 MADN 的阻值來的比 NPB 大，故在 turn-on 之後電流特性仍然比 NPB 來的差。由以上的結論可以預期使用 NPB 為電洞傳輸層的發光元件必然比使用 MADN 為電洞傳輸層的元件在元件驅動電壓上來的好。

圖 2-23 為元件 A 與 B 亮度-電流密度-電壓(L-J-V)的實驗結果，如預期，在同一電流密度下使用 NPB 當作電洞傳輸層的元件 A 有較低的驅動電壓，這與上

述的結論是一致的。不過元件 B 的驅動電壓雖然跟元件 A 相比來的比較高，但是元件 B 在相同的電流密度下卻是可以得到較高的亮度輸出。如圖 2-23 所示，在 20 mA/cm^2 的電流密度下元件 B 所得到的亮度為 4367 cd/m^2 (6.6 V) 比元件 A 的 2646 cd/m^2 (5.7 V) 來的好。圖 2-24 為元件 A 與 B 在不同電流密度下的電流效率特性比較圖，圖中可以計算出元件 B 在 20 mA/cm^2 下可以達到 21.8 cd/A 與 10.4 lm/W 的發光效率並且其外部量子效率也可以達到約 5.8% 左右。這結果比傳統使用 NPB 當作電洞傳輸層的元件 A 所得到 13.2 cd/A 在效率足足提升了 65% 。並且元件 B 在高電流密度 450 mA/cm^2 下發光效率仍然維持在 21.3 cd/A ，這也說明了元件 B 在大範圍電流操作下元件發光效率的穩定性也相當的好。此外在元件壽命部分，元件 B 在 500 cd/m^2 下也可以達到相當出色的 22000 小時的壽命 [21]。元件 B 在亮度、效率與壽命上的改善可以歸因於 MADN 提供了與 Alq_3 的電子遷移率較為匹配的電洞遷移率並且其較高的電洞注入位障減少了電洞的注入數量，進而使元件 B 在發光層中的電子與電洞數目有較佳的平衡，而平衡的電子電洞對數量會增加載子在發光層中複合的機率並且減少發光層中陰離子 (anion) 堆積所造成的消光與劣化現象，最後表現在元件 B 有較佳的發光效率與穩定度上。接著繼續探討元件 B 在 $\text{CIE}_{x,y}$ 上的特性， $\text{CIE}_{x,y}$ 特性上如圖 2-25 所示，MADN 與傳統的元件 A 比較之下幾乎沒有差異，並且元件 B 在 2 mA/cm^2 與 450 mA/cm^2 下的 $\text{CIE}_{x,y}$ 只從 $(0.304, 0.647)$ 變化至 $(0.303, 0.637)$ ，這表示 MADN 在大範圍的電流密度操作下也能保持著隱定的載子複合區域，這使元件 B 的光色並不會因此而有所大幅的改變。由以上的分析可以知道，雖然跟 NPB 比較之下，MADN 有著較低的電洞遷移率以及較大的活化能，這些材料特性讓使用 MADN 為電洞傳輸層的元件 B 需要比傳統元件 A 更高的驅動電壓。但是 MADN 卻可以提供元件 B 較佳的載子平衡而使元件 B 在發光效率與元件壽命上可以比元件 A 得到較好的表現。

2-3 結論

本章節中根據導納量測理論與有機材料高阻抗的特性我們提出了雙異質介面有機元件的導納等效電路模型，並且將其應用在不同厚度下的 ITO/NPB(x nm)/Alq₃ (100 nm)/Al 與 ITO/MADN(x nm)/Alq₃ (100 nm)/Al 元件的分析中。從一系列實驗的結果中可以驗證所提出的模型可以應用在高阻抗的有機材料中，但因為有機元件中的串聯電阻會影響導納的分析，如有機材料與金屬介面位障過大或是有機材料本身的阻值太高將無法順利的利用導納頻譜來分析材料特性。導納中的電容-頻率量測對於有機材料可以準確的得到元件幾何結構上所對應的厚度與介電常數，這對於製程上的膜厚校驗提供一種很快速又精確的方法。而在導納量測中同時又可以得到有機材料的 RC 時間響應，並由變溫的實驗可以得到其相對應的活化能，接著再藉由半導體理論公式就可以進而得到材料的相關重要的物理參數。

在不同厚度的 NPB 與 MADN 實驗中，薄膜的品質與成長厚度是成正比的，隨著成長的厚度增加，NPB 與 MADN 的活化能與電阻率皆變小並且會趨於飽和，這表示有機薄膜的特性隨著厚度的增加而變好並且趨於穩定。這現象可以歸因於因 ITO 與有機材料介面的材料不匹配性所造成的缺陷對於薄膜特性上的影響隨著厚度的增加而變小所造成，這結論與文獻中所發表的相關研究結論是一致的。而在相同厚度且沒有摻雜下 NPB 的阻值或是活化能都來的比 MADN 好，這表示在沒有摻雜的狀態下 NPB 可能比 MADN 更適合當作有機發光元件中的電洞傳輸層。在實際的 ITO/CF_x/HTM (60 nm)/Alq₃: 1% C545T (37.5 nm)/Alq₃ (37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)發光元件上可以發現，使用 MADN 的元件在驅動電壓上的表現確實比使用 NPB 來的差。但是元件在發光效率以及元件壽命的表現上，使用 MADN 的元件卻比 NPB 來的好，這是由於 MADN 提供元件較低的電洞遷移率與較高的電洞注入位障而導致元件注入發光層中的電子電洞數目有較

佳的平衡。而較佳的平衡增加了電子電洞對在發光層中複合的機率同時也減少了因為多餘陰離子堆積所造成的消光與列化現象，進而使元件的發光效率與壽命大為提升。



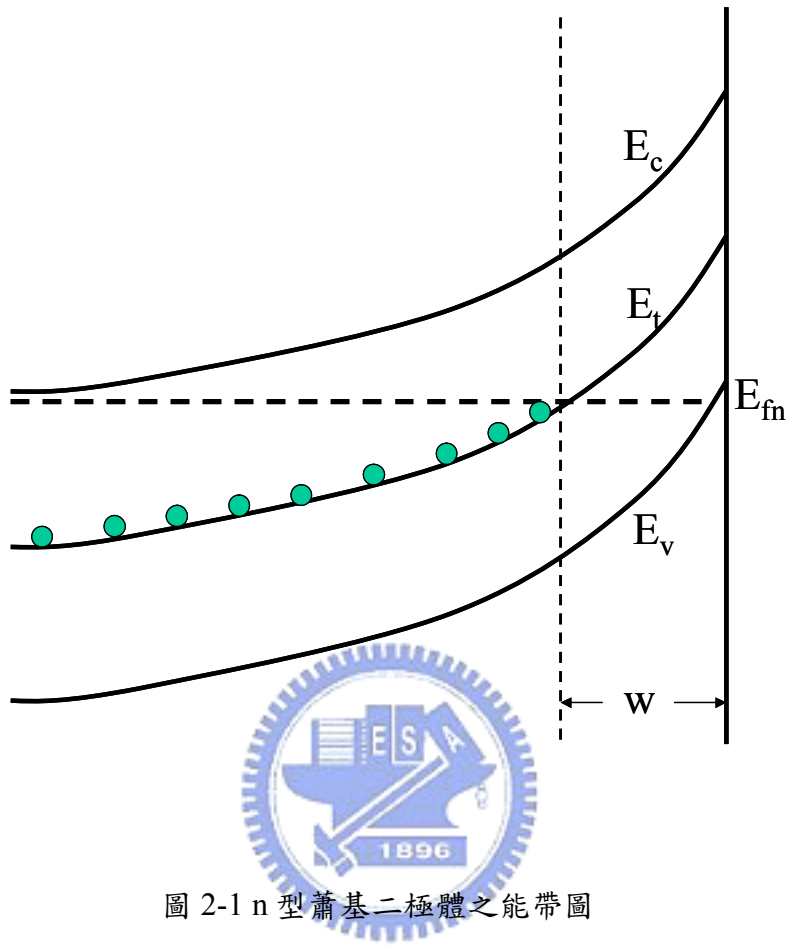


圖 2-1 n 型蕭基二極體之能帶圖

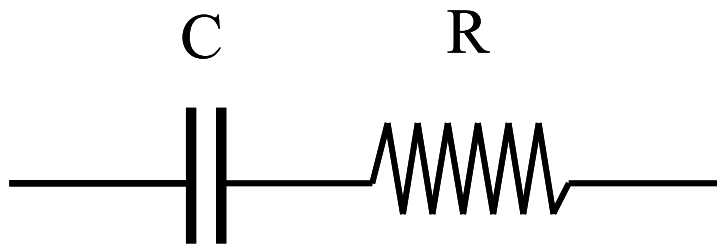


圖 2-2 高阻抗與高缺陷濃度材料等校電路模型

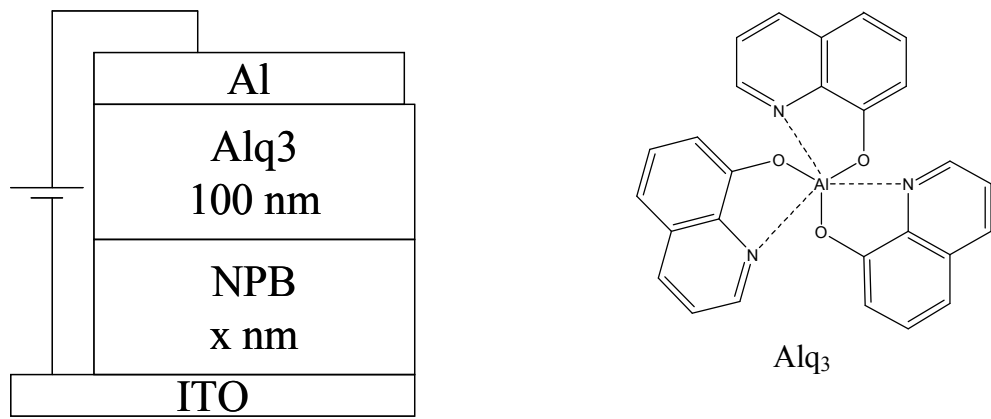


圖 2-3 雙異質介面有機元件結構圖一

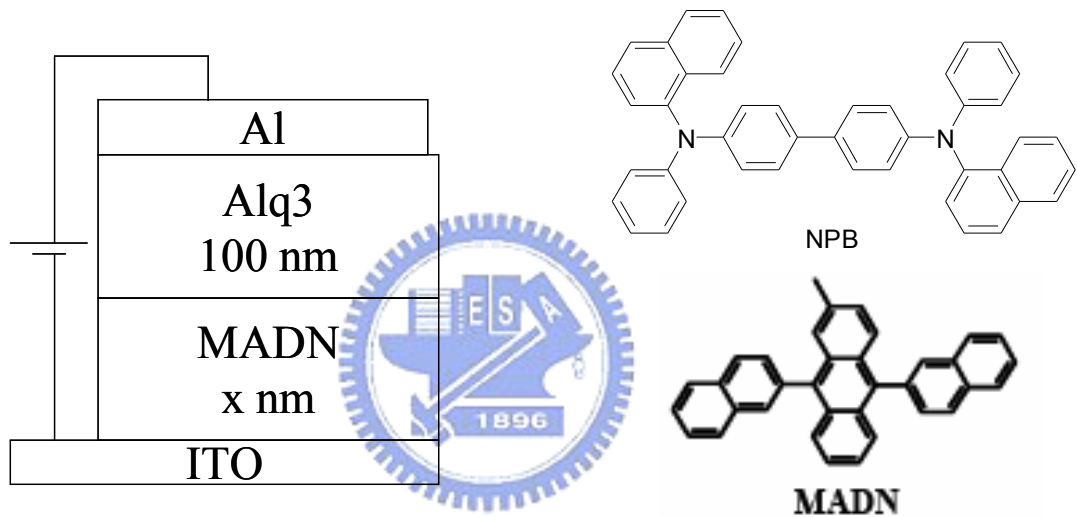


圖 2-4 雙異質介面有機元件結構圖二

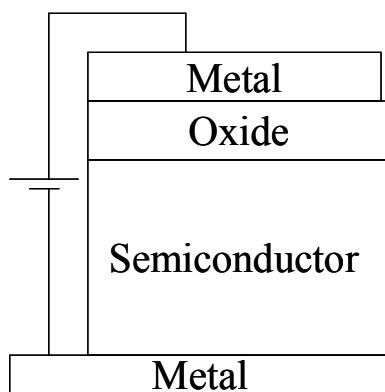


圖 2-5 金氧半電容結構示意圖

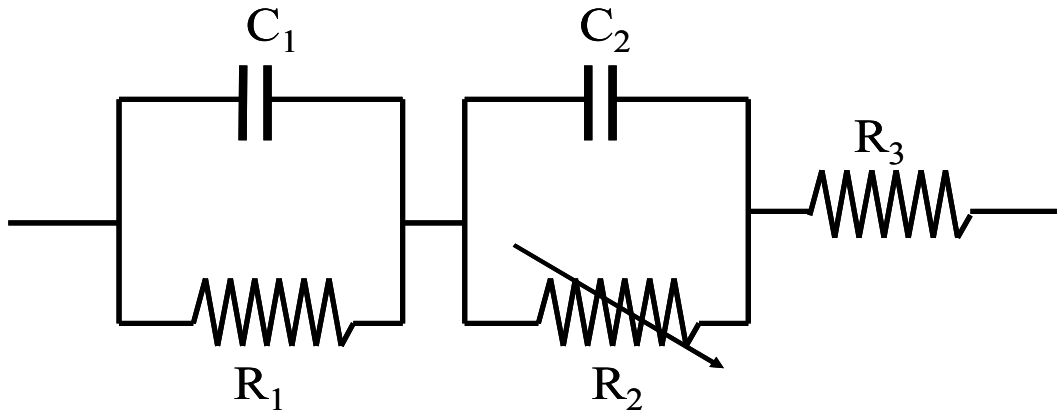


圖 2-6 雙異質介面元件 ITO/NPB/Alq₃/Al 等效電路模型

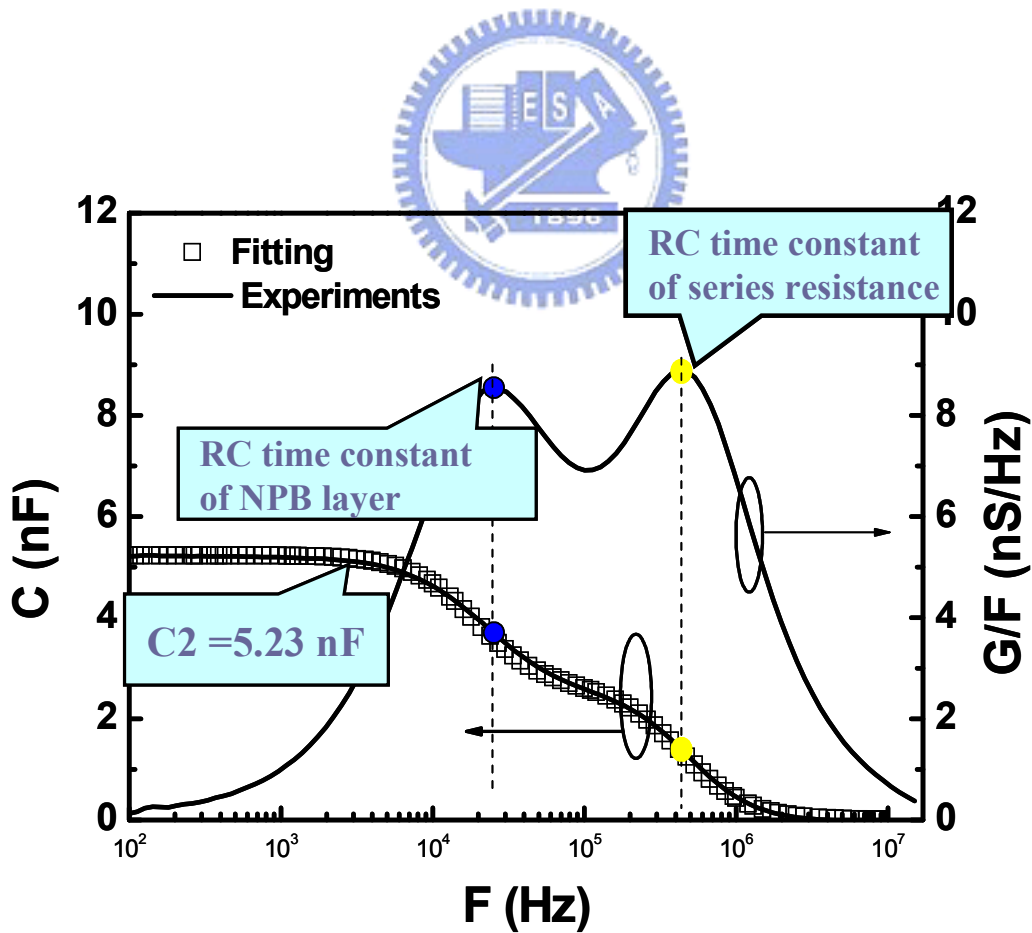


圖 2-7 元件 ITO/NPB(60nm)/Alq₃ (60nm)/Al 在室溫且偏壓為 0V 下 C-F 與 G-F 圖

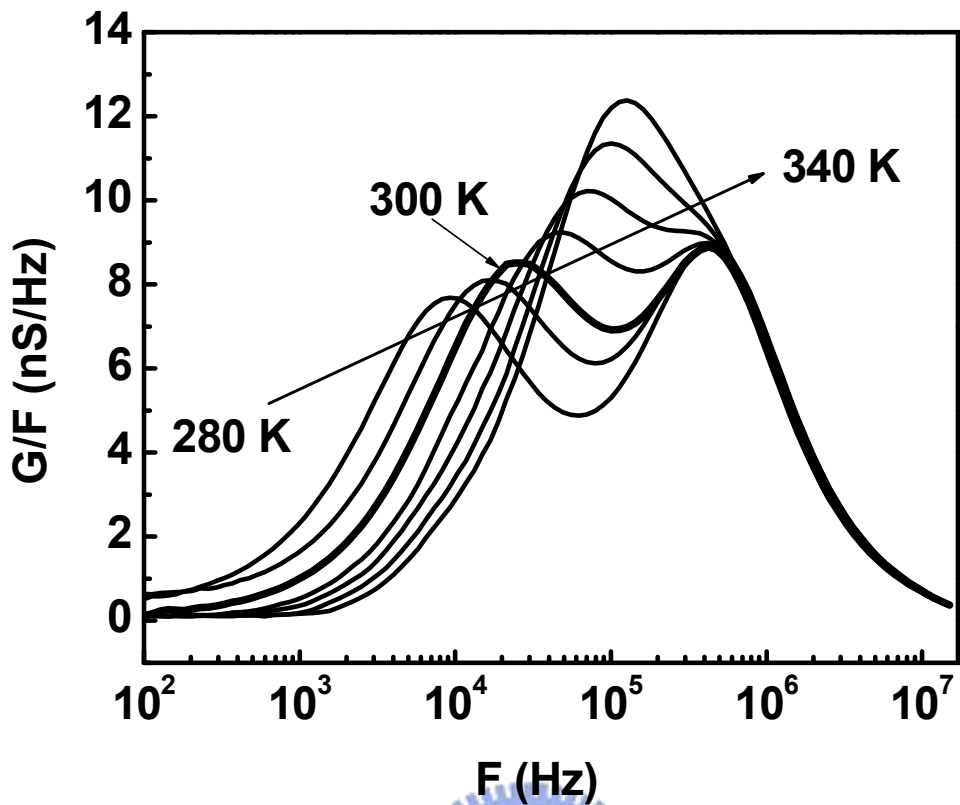


圖 2-8 元件 ITO/NPB(60nm)/ Alq₃ (60nm)/Al 變溫 G-F 圖

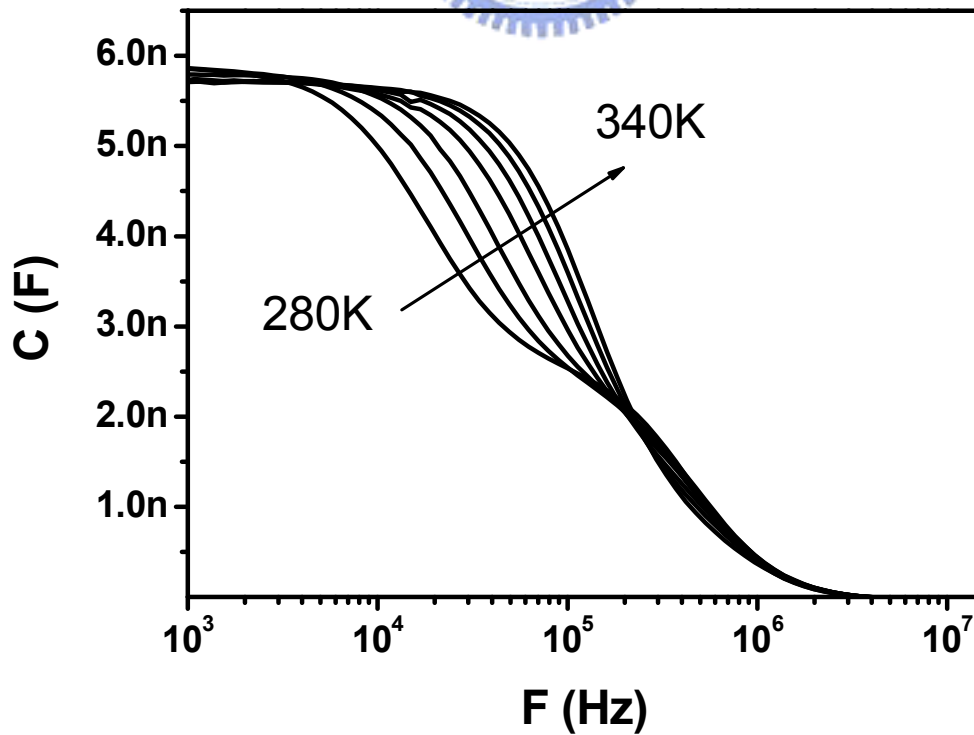


圖 2-9 元件 ITO/NPB(60nm)/ Alq₃ (60nm)/Al 變溫 C-F 圖

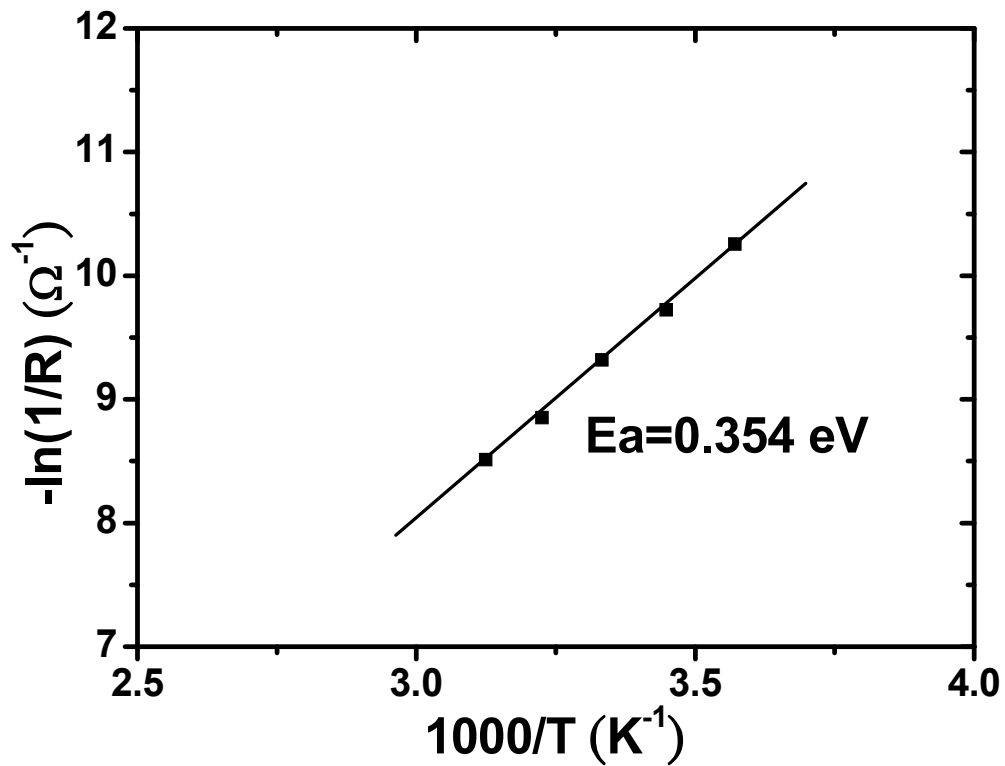


圖 2-10 NPB(60nm)之 $\ln(R)$ 對 $1000/T$ 求活化能作圖

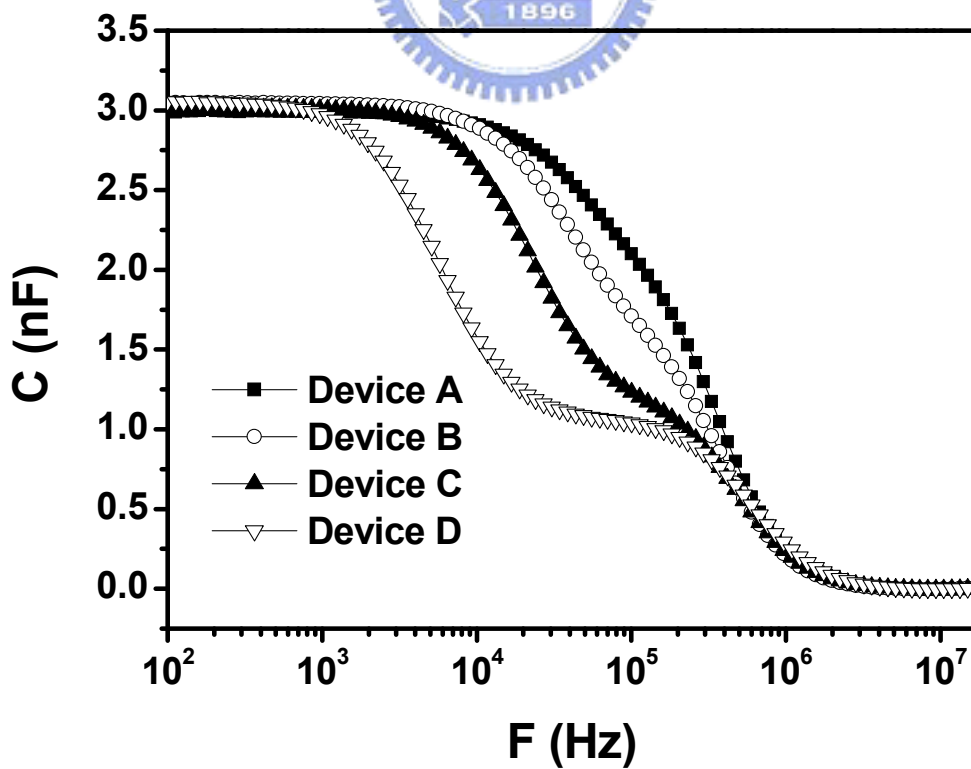


圖 2-11 室溫下不同 NPB 厚度之 C-F 比較

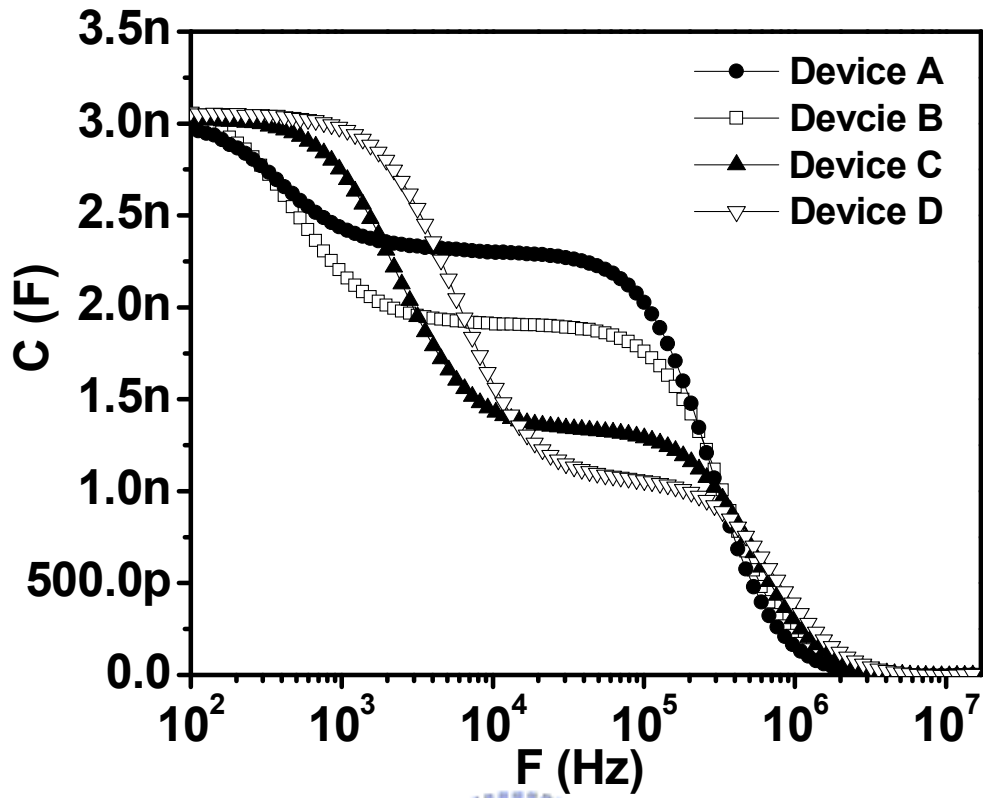


圖 2-12 高溫下不同厚度 NPB 之 C-F 比較圖

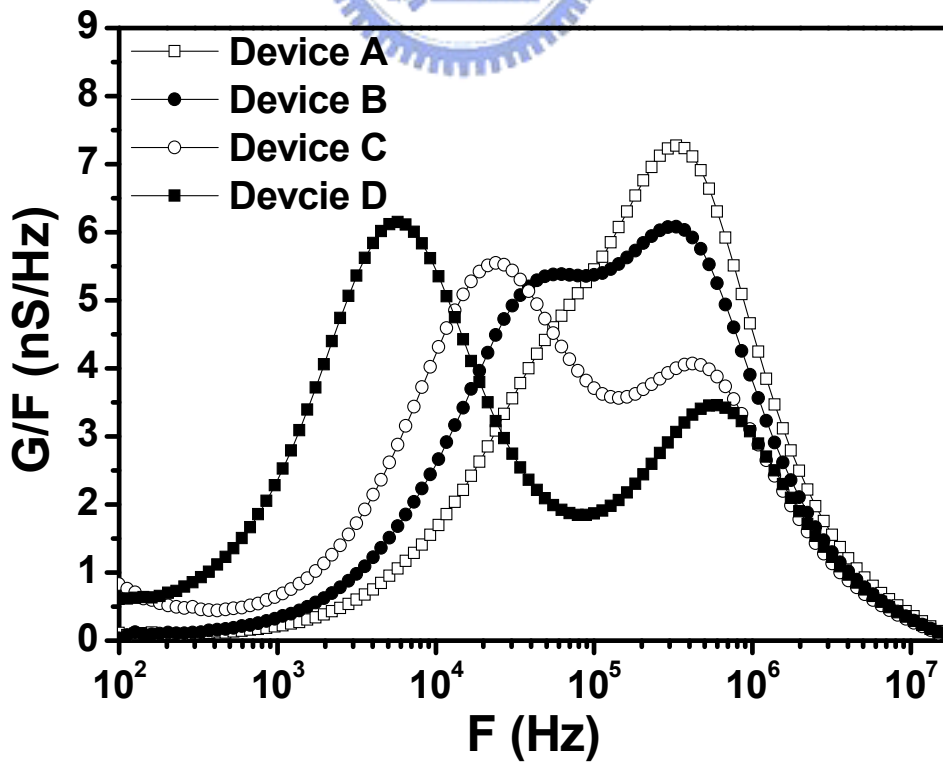


圖 2-13 室溫下不同 NPB 厚度之 G/F-F 比較圖

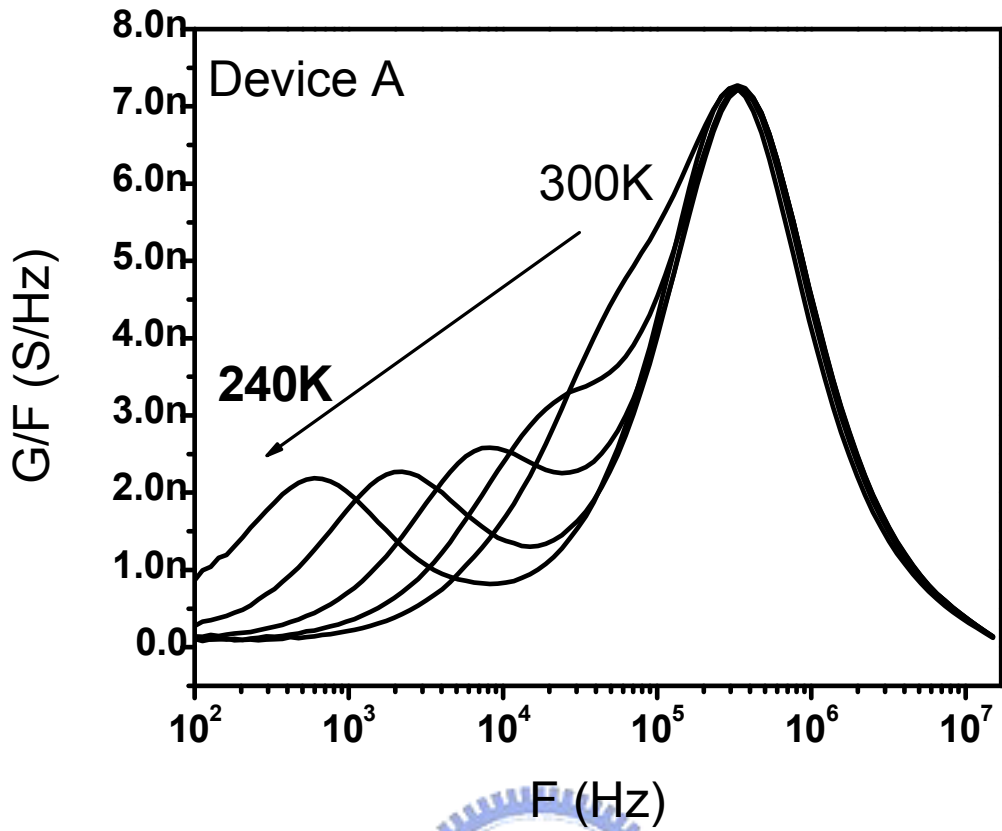


圖 2-14 (a) 30nm NPB 之變溫 G/F-F 圖

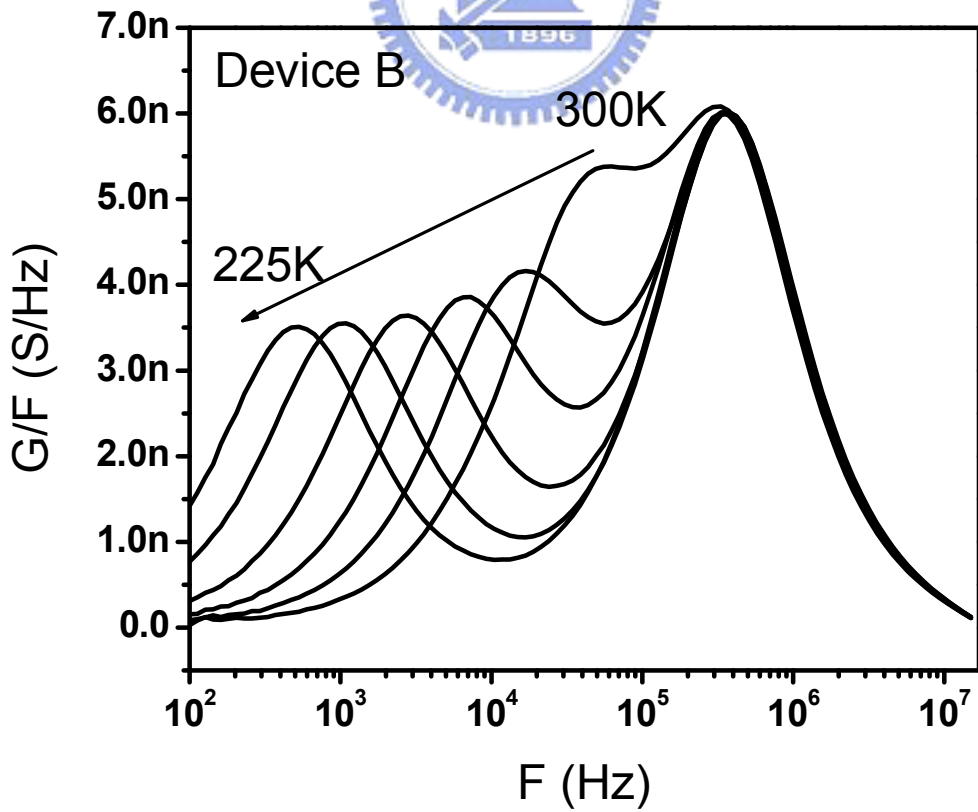


圖 2-14 (b) 60nm NPB 之變溫 G/F-F 圖

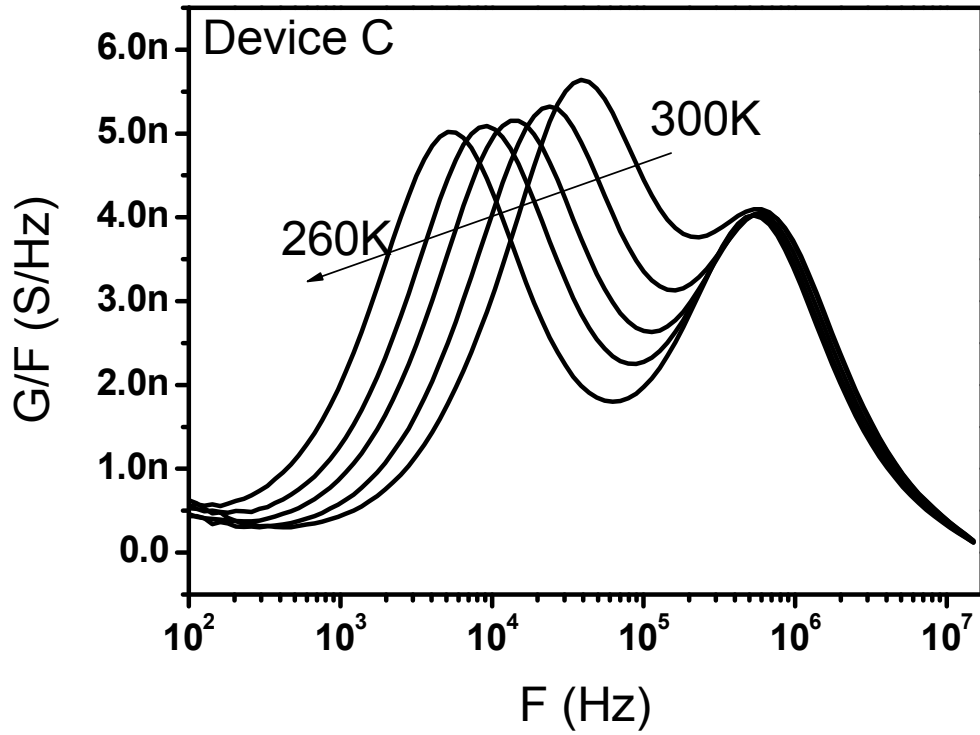


圖 2-14 (c) 120nm NPB 之變溫 G/F-F 圖

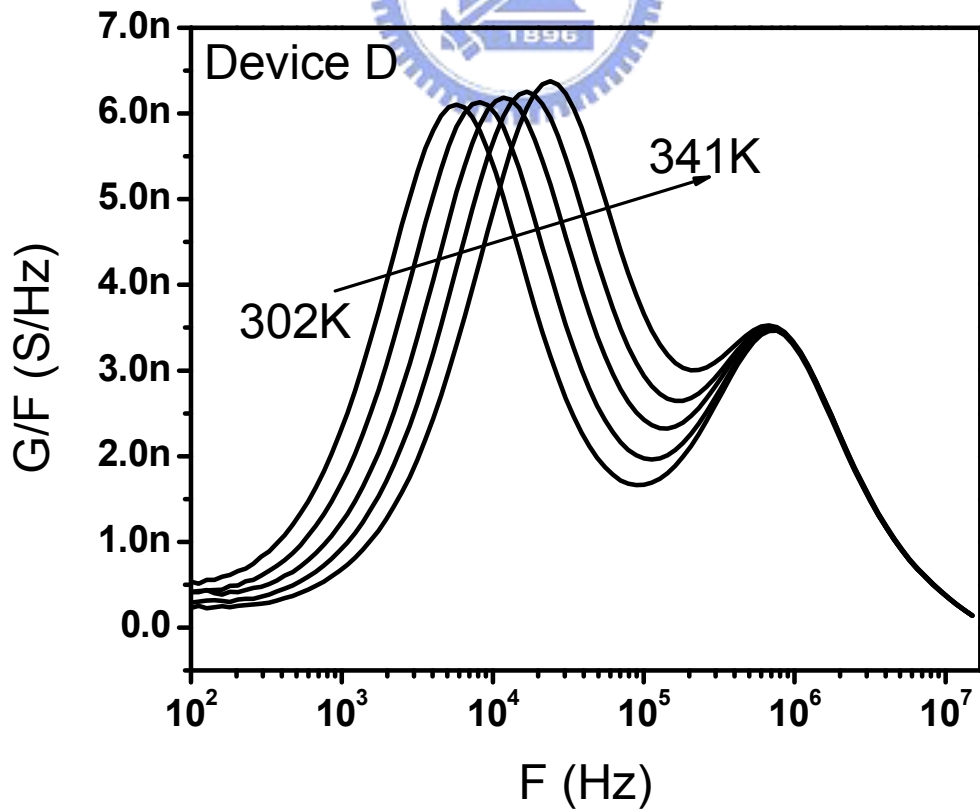


圖 2-14 (d) 180nm NPB 之變溫 G/F-F 圖

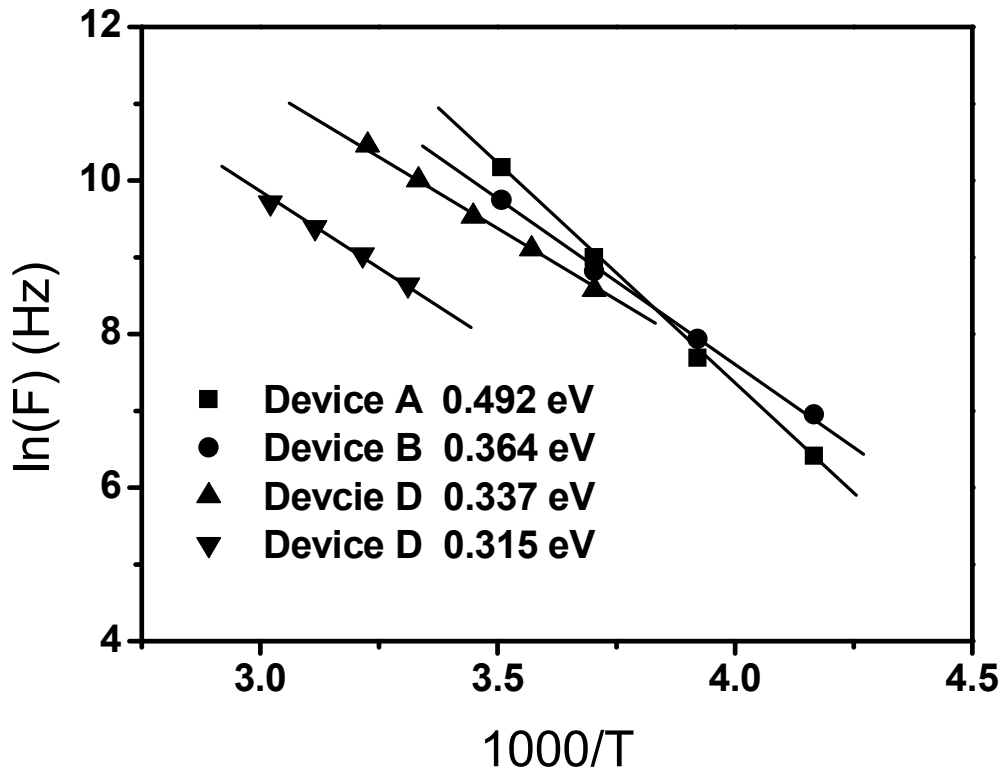


圖 2-15 不同厚度下 NPB 之活化能

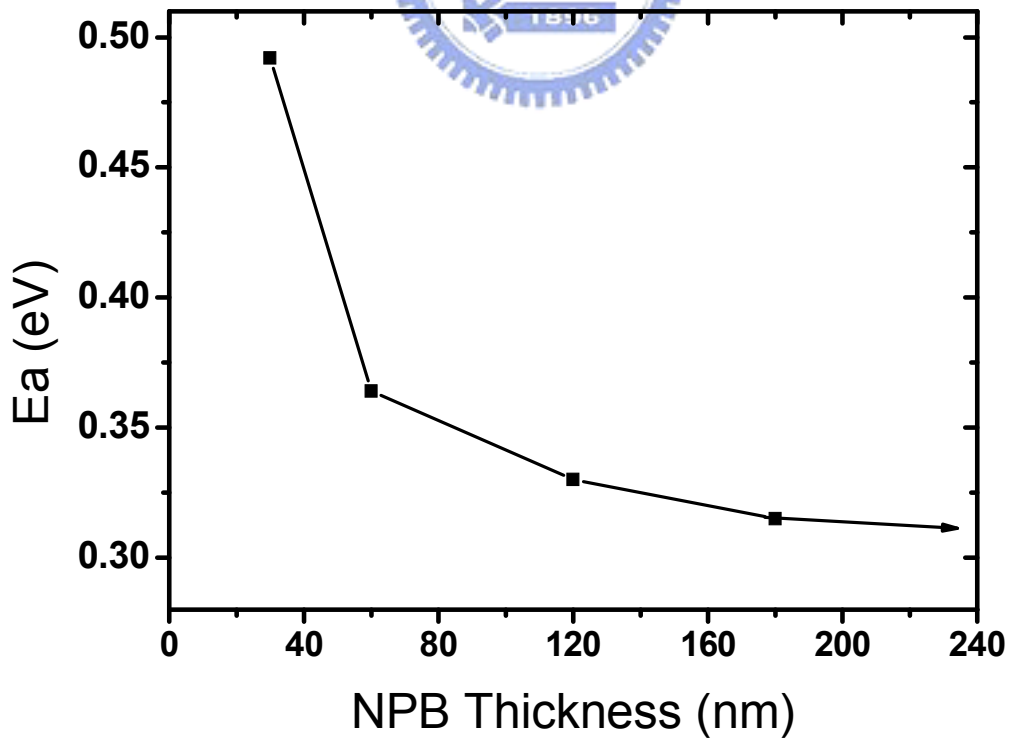


圖 2-16 NPB 在不同厚度下所對應不同活化能的趨勢圖

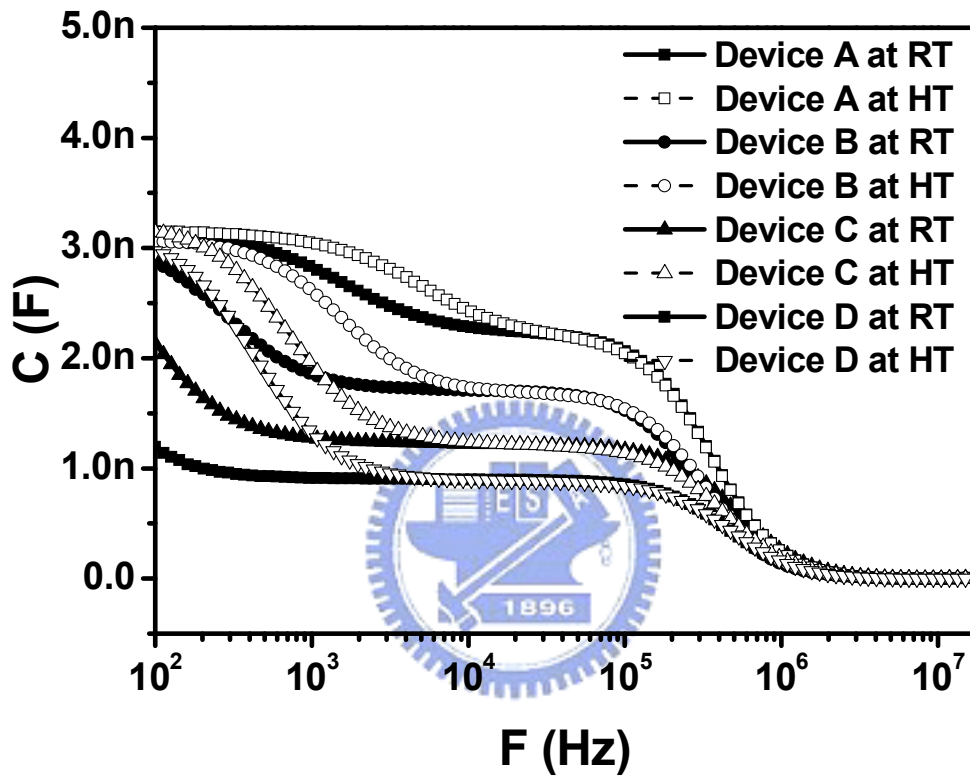


圖 2-17 室溫與高溫下不同厚度 MADN 之 C-F 圖

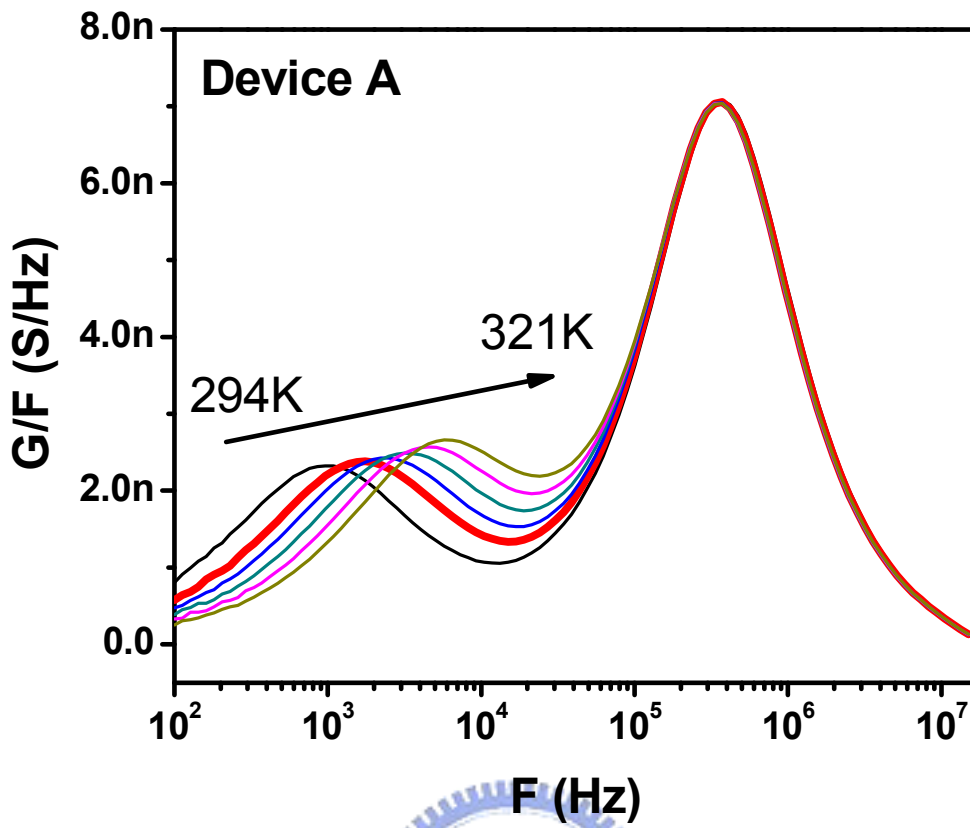


圖 2-18 (a) 30nm MADN 之變溫 G/F-F 圖

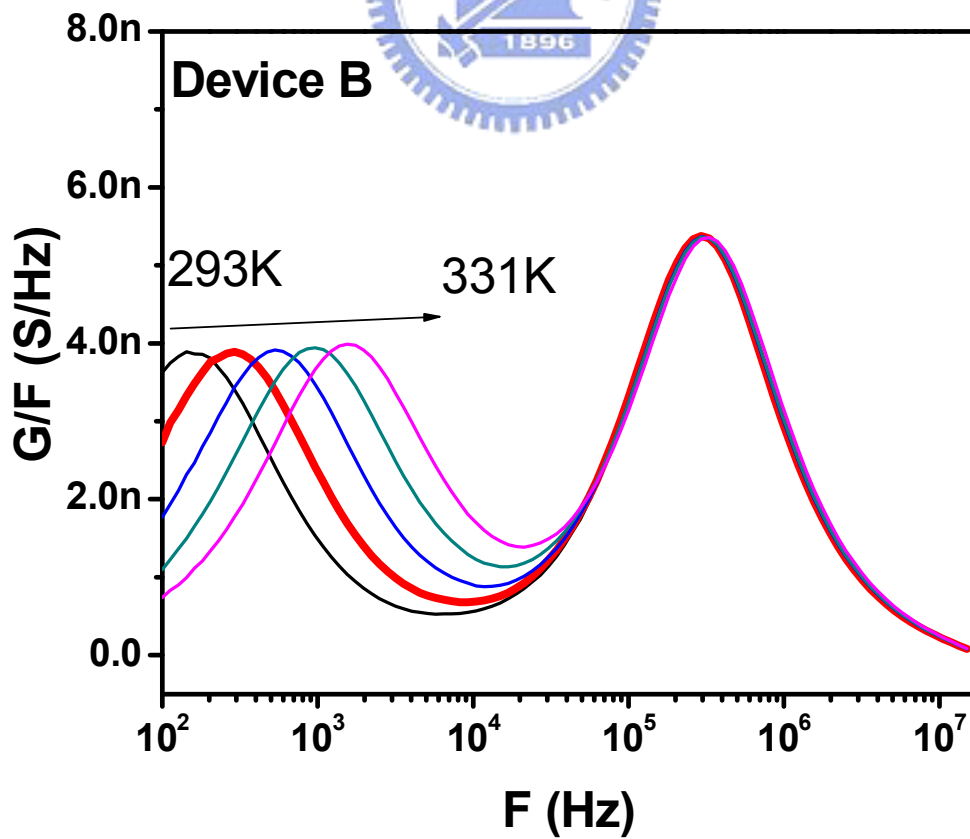


圖 2-18 (b) 60nm MADN 之變溫 G/F-F 圖

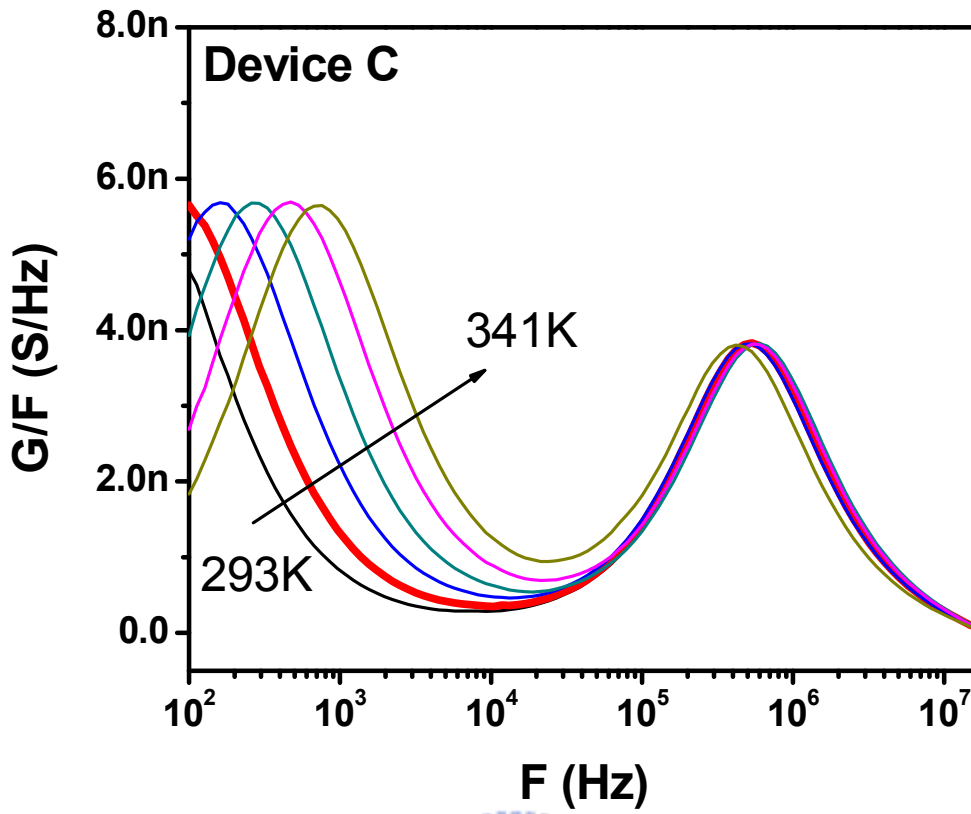


圖 2-18 (c) 120nm MADN 之變溫 G/F-F 圖

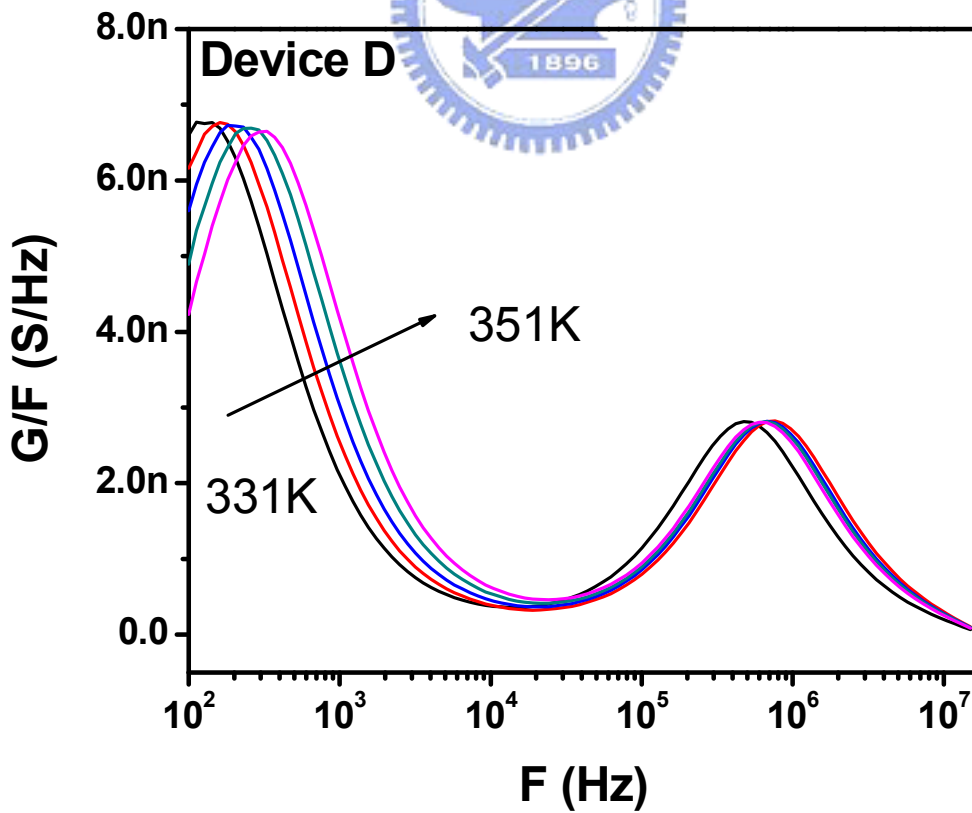


圖 2-18 (d) 180nm MADN 之變溫 G/F-F 圖

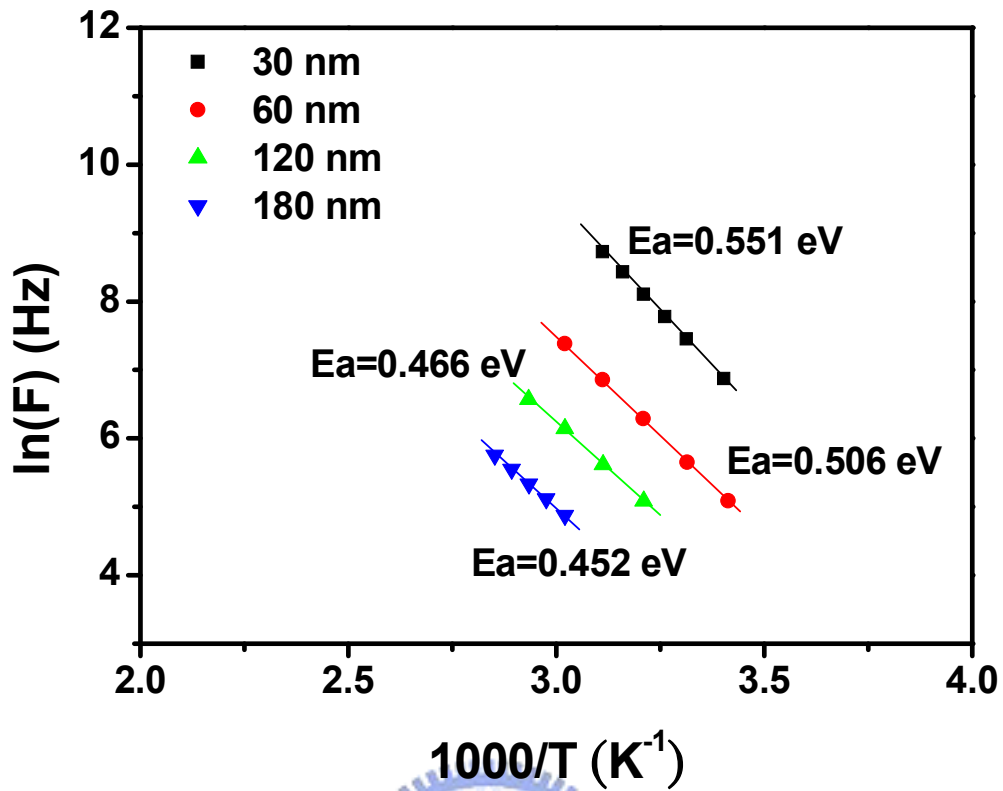


圖 2-19 不同厚度下MADN之活化能圖

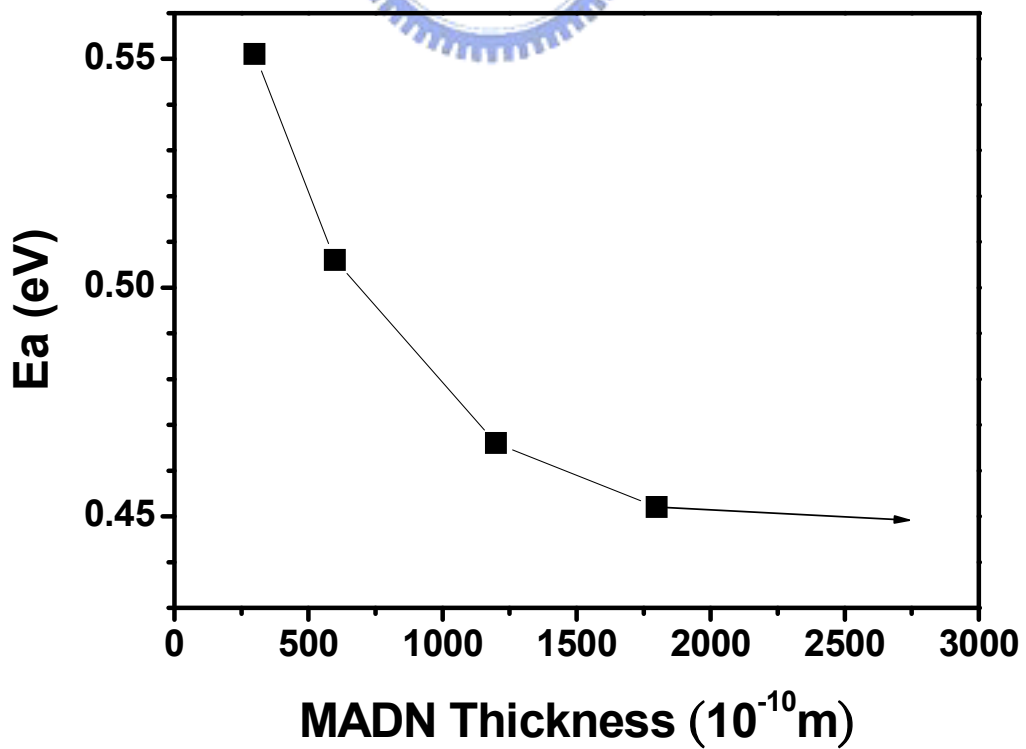


圖 2-20 MADN 在不同厚度下所對應不同活化能的趨勢圖

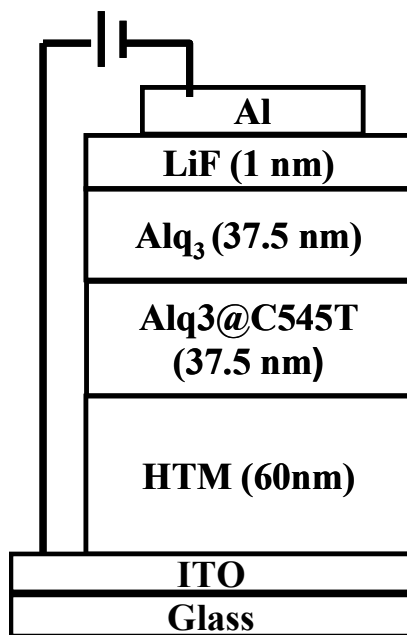


圖 2-21 綠光有機發光元件結構圖

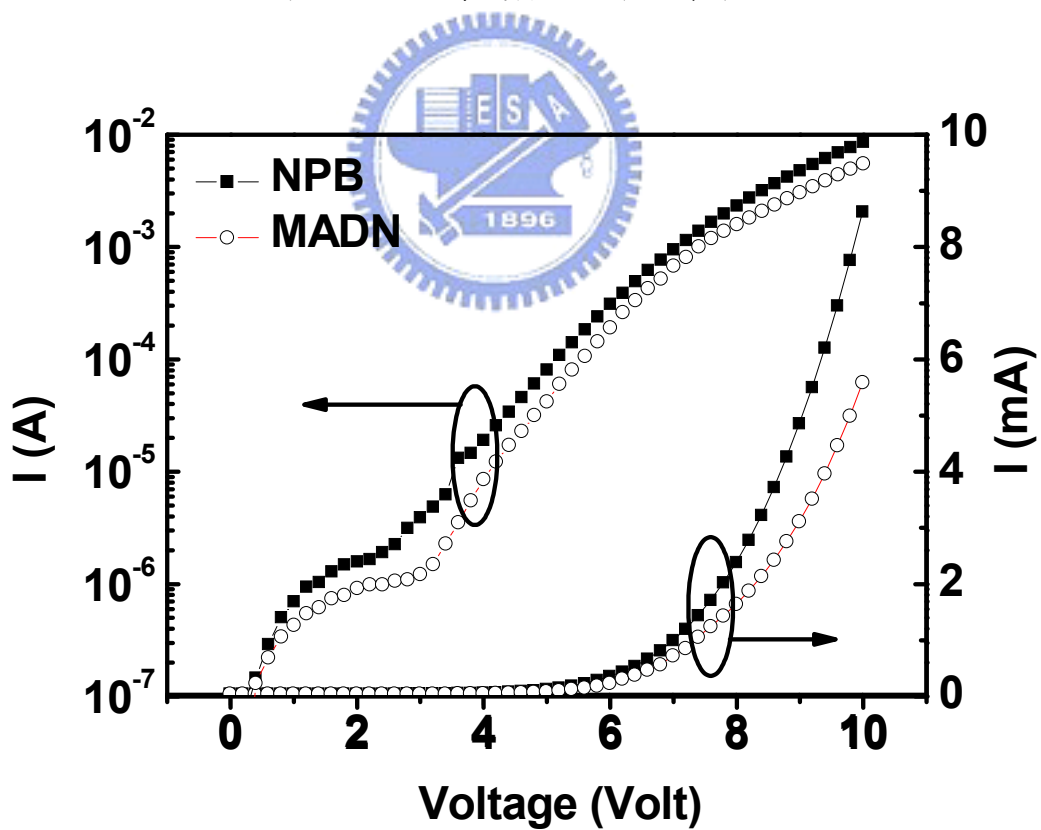


圖 2-22 MADN 與 NPB 在 hole-only 元件中電流-電壓特性比較圖

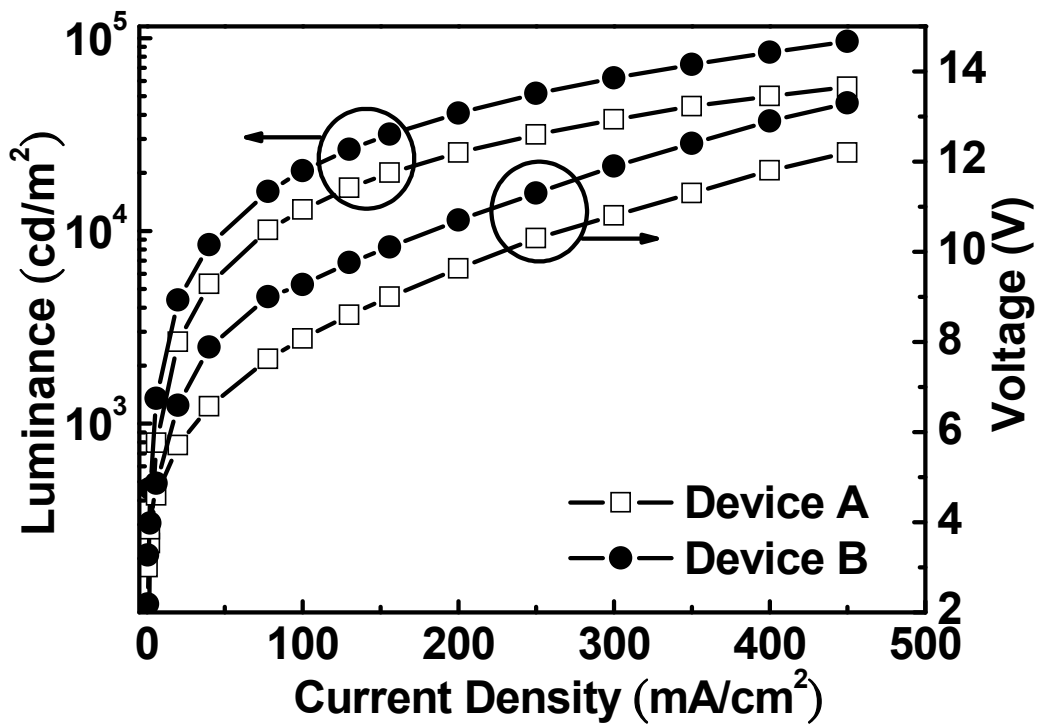


圖 2-23 元件 A 與 B 之亮度-電流密度-電壓特性比較圖

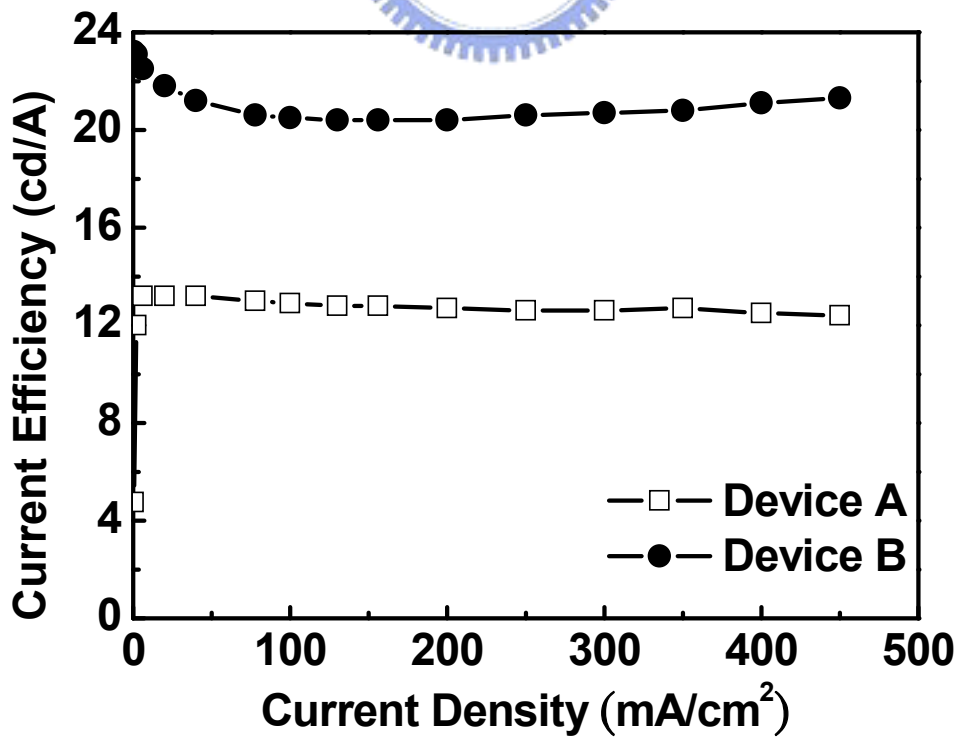


圖 2-24 元件 A 與 B 在不同電流密度下的電流效率特性比較圖

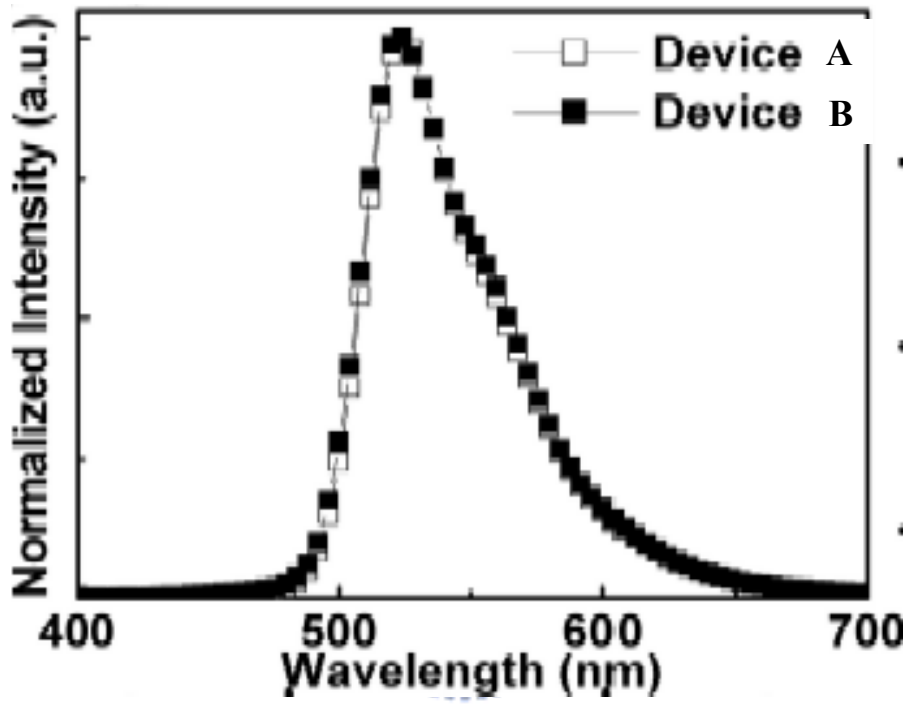


圖 2-25 元件 A 與 B 之吸收光譜圖

參考文獻

- [1] H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B, **12**, 2455 (1975)
- [2] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, "Organic Photoreceptors for Imaging System", Marcel Dekker, New York, p.239 (1993)
- [3] R. H. Young, J. J. Fitzgerald, J. Phys. Chem., **99**, 4230 (1995)
- [4] B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chen, W. Gambling, H. Tian and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)
- [5] T. Yasuda, Y. Yamaguchi, D. C. Zou, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. Part 1, **41**, 5626 (2002)
- [6] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Tang, L. M. Leung, C. F. Kwong, Appl. Phys. A, **68**, 447 (1999)
- [7] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, J. Appl. Phys. **86**, 1688 (1999)
- [8] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Phys. **89**, 1704 (1994)
- [9] J. S. Choi and Gerold W. Neudeck, IEEE, Trans. E. D. 39. No. 11 (1992)
- [10] M. Bohm, S. Salamon, and Z. Kiss, J. Non-Cryst. Solids 97&98 735 (1987)
- [11] B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chan, W. Gambling, H. Tian, and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)
- [12] T. Y. Chu and O. K. Song, J. Appl. Phys. **104**, 023711 (2008)
- [13] T. Y. Chu and O. K. Song, Appl. Phys. Lett. **90**, 203512 (2007)
- [14] H. Scher and E. W. Montroll, Phys Rev. B **12**, 2455 (1975)
- [15] M. Abkowitz, J. S. Facci, and M. Stolka, Chem. Phys. **177**, 783 (1993)
- [16] T. Y. Chu and O. K. Song, Appl. Phys. Lett. **91**, 073508 (2007)
- [17] C. Godet, J. Kanickl, and A. V. Gelatos. J. Appl. Phys. **71**, 5022 (1992)

- [18] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao, C. H. Chen, Appl. Phys. Lett., **85**, 3301 (2004).
- [19] M. H. Ho, Y. S. Wu, S. W. Wen, M. T. Lee, T. M. Chen, C. H. Chen, K. C. Kwok, S. K. So, K. T. Yeung, Y. K. Cheng, Z. Q. Gao, Appl. Phys. Lett., **89**, 252903 (2006).
- [20] K. H. Lin, M. H. Ho, M. T. Hsieh, C. S. Chang, S.Y. Su , C. Y. Wu, and Chin H. Chen, IDW'08 Digest, pp. 1009-1012 (2008).
- [21] M. H. Ho, M. T. Hsieh, K. H. Lin, T. M. Chen, J. F. Chen, and Chin H. Chen, Appl. Phys. Lett. **94**, 023306, (2009)



第三章

有機摻雜半導體之電性研究

3-1 引言

有機分子材料由於成本便宜、製程簡單、近年來被廣泛的應用於光電元件上，諸如有機太陽能電池、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)等等[1-4]。在 OLED 發展方面，由於其自發光特性、廣視角 ($>170^\circ$)、高發光效率、厚度薄 ($<2\text{mm}$)、反應時間快 ($\sim 1\ \mu\text{s}$)、可撓曲性等特性，近年來更是被許多研究團體與公司研發單位所積極發展研究的一個領域並被譽為次世代顯示器[5]。但在 OLED 中 low power efficiency 與 high driving voltages 的問題將非常不利於作為一個發光元件的應用[6]。為了達到高效率的發光元件進而與薄膜電晶體結合應用，近幾年有許多的研究都致力於提升 OLED 元件的發光效率與降低其驅動電壓，而提升發光效率的方式可分為下列幾個大方向：(一) 新材料設計與研發 (二) 結構設計 (三) 改善載子注入問題。由於有機材料的基礎理論尚不完整明朗下，許多的改良方法的出現都只是局部性的解釋與模型化，並無法有一完整統一的論點或理論來全面性的解釋有機材料優化的原理與方式。

在改善 OLED 元件特性上，文獻指出在陽極 ITO 表面以 O_2 plasma 處理，或是在 ITO 與電洞傳輸層之間加入一層緩衝層(buffer layer)，如 CuPc 等，將會提升電洞注入有機層的特性[7]。而在陰極方面利用活性大的低功函數金屬或合金如:Ca、Mg 等[8]，或者是在陰極金屬與電子傳輸層間加入一層約 1nm 的 LiF，也可以增加電子注入的效率[9]，這樣的改善的方式雖然可以增加載子注入的效率但是卻無法改善歐姆損耗的問題，仍無法大幅降低元件的起始電壓。由半導體 LED 元件應用理論知道利用高摻雜(doping)濃度的電子傳輸層(n-type ETL)與電洞傳輸層(p-type HTL)將使得金屬與半導體層間形成 Ohmic contact 使其近似

flatband conditions，此方法可以增加載子注入的效率，而摻雜後的電荷傳輸層具有高的 conductivity 使得跨在元件上的電壓都壓降在發光層上，降低不必要的歐姆損耗(Ohmic loss)，並且若選取適當阻擋層(blocking layer)，將提高電子與電洞的覆合率，在此情況下發光效率(luminance efficiency)及壽命(life time)將大大提升，同時操作電壓(driving voltage)也將會接近熱力學限制(thermodynamic limit)[10]。有鑑於此，近年來有機摻雜技術被廣泛的研究，但截至目前為止，由於對有機摻雜層基礎研究的文獻相當的少，所以有機摻雜的物理機制與過程仍然是相當模糊。最近以 *p*-型摻雜電洞傳輸層來提高載子注入的方法越來越受到注視，這種方法傳統上是把電洞傳輸層與強拉電子材料一起共蒸鍍，而這種摻雜材料例如：tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane (F4-TCNQ) 或 氧化劑 SbCl_5 、 FeCl_3 、及 iodine[11-14]。這些方法如同無機半導體材料一樣，可以利用控制摻雜量來提高元件效率與降低驅動電壓。當今以 Leo 教授的研究最為成功，是以 F4-TCNQ 摻雜電洞傳輸層製作 *p*-型摻雜層來降低 ITO/HTL 接面的位障，達到歐姆接觸，進而增加電洞注入機率[15]。然而在高真空的熱蒸鍍腔體使用高揮發性的 F4-TCNQ 來當作摻雜源，將會導致許多問題，例如：容易污染腔體、污染其他材料以及影響元件熱穩定性。在本論文中，將使用一種無機氧化物三氧化鎢 (WO_3)，與電洞傳輸層共蒸鍍來形成 *p*-型摻雜層，並以 NPB 與 MADN 當作電洞傳輸層來討論光電特性，目的在於取代高揮發性的 F4-TCNQ。除此之外，也將藉由改變摻雜濃度探討有機摻雜層的物理特性。在 *n*-型摻雜部份，文獻中最成功的摻雜方式之一為使用銫化合物作為 *n* 型摻雜材料如： Cs_2CO_3 與 CsF [16-17]。本章節將使用這兩種銫化合物當作 *n* 型摻雜材料，將其摻雜入 MADN 中並探討與比較其光電特性，最後將與 MADN 摻雜 WO_3 的實驗結果證明其使用 MADN 當作單一 host 材料來製作 *p-i-n* OLED 元件是可行性。另外本章節也會研究另一種有機摻雜物 PAK2 摻雜入電子傳輸層候的光電特性，並且比較此兩者的差異與摻雜機制在導納頻譜上的特性。半導體工業的成功是建立在一套完整的理論基礎上，反觀有機半導體的發展卻沒有如半導體相同。在開發高效率的有機發光元

件，有機材料之基礎物理特性與機制的研究與了解是相當重要的一環。本章節將深入研究探討有機材料經由摻雜後之物理特性變化。如：金屬與有機介面的效應，自由載子的變化，mobility 的影響，conductivity 的變化都將大大的影響原件的發光特性與效率。故在基礎物理特性的研究與了解是必要的。

3-2 p 型有機摻雜之電性研究

在實驗室先前對於 p 型有機摻雜的研究成果中得知， WO_3 在製程過程中具有高度的穩定性，並且在以 Alq_3 為發光層的 p-i-n 元件中將 WO_3 摻雜入 2-TNATA 當作 p 型摻雜層可以使元件在亮度 100 cd/m^2 時擁有 3.1V 的低操作電壓、以及達到 3.5 lm/W 的發光功率。在元件壽命上，同時可以使元件在 20 mA/cm^2 電流密度下其 t_{90} 達到 700 小時以上的水準[18-19]。這結果證明了 WO_3 的是相當好的 p 型摻雜物並且優於 F4-TCNQ 的製程特性。本章節中，將利用導納頻譜進一步分析 WO_3 摻雜入 NPB 與 MADN 後的對於材料電性影響並且探討應用在發光元件上特性的差異。

3-2-1 WO_3 摻雜入 NPB 之電性研究

在第二章中，我們成功利用導納頻譜搭配其等效電路模型分析不同厚度下的 NPB 與 MADN 在電性上的變化。在這一章節中，將利用相同的方法來研究 NPB 經由 WO_3 摻雜後的電性上的影響，並且探討不同摻雜濃度下 NPB 特性上的變化。圖 3-1 為本章節所研究元件的結構圖，其結構為 ITO/NPB: WO_3 (x %)(60nm)/ Alq_3 (60nm)/Al。其中 NPB: WO_3 是利用共蒸鍍的方式所成長(詳細的製成過程可以參考章節 2-2-1)，在濃度定義上是由 WO_3 體積除上 NPB 與 WO_3 體積合所定義的相對體積百分比濃度。實驗中製作了元件 A、B、C 與 D 分別對應的濃度為 0%、

9%，17% 和 33%。圖 3-2 為元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加偏壓下的電容-電壓量測比較圖，從圖中可以看到這四個不同濃度的元件在頻率 $10^5 \sim 10^6$ Hz 都有出現串聯電阻的訊號[21]，這表示有機元件中的串聯電阻並不隨著 WO_3 摻雜後而消失。元件 A、B、C 與 D 在頻率為 100 Hz 所量測到的電容值非常的相近，其電容值介於 5.3~5.4 nF 這與 Alq_3 在介電常數為 4[22]、厚度為 60nm 且面積為 0.09 cm^2 的情況下相當吻合。由於此實驗的變數是 NPB 摻雜 WO_3 的濃度，與 Alq_3 並無直接的關聯性，所以在導納量測上預期應該不會對 Alq_3 的訊號有所影響，而圖 3-2 的結果與預期的結果是一致的，也更加確定第 2 章中所提出之等效電路模型在有機摻雜研究上的適用性與正確性，便可以確認接下來對於 NPB 摻雜 WO_3 特性研究是正確無誤的。圖中隨著 WO_3 摻雜濃度的增加，代表 NPB RC 時間常數的反區點隨著濃度的增加而往高頻區域移動，在濃度為 16% 時就無法明顯的看到由 NPB 所貢獻的電容變化。圖 2-3 為與圖 2-2 相同量測條件下元件 A、B、C 與 D 的電導/頻率-頻率的量測圖譜，從圖 2-3 中可以更清楚的看到代表 NPB 的峰值隨著 WO_3 摻雜濃度的增加而往高頻區域移動，並且在濃度超過 16% 時 NPB 的峰值就沒入串聯電阻的峰值訊號中。此時我可以利用圖 2-3 藉由公式 2.20 中 $\omega_{\text{inflexion}} = \tau^{-1} = [R_1(C_1 + C_2)]^{-1}$ 的關係式得到元件 A 與元件 B 在室溫下的電阻值，經由計算後兩者各為 3.89×10^3 與 9.86×10^2 歐姆。雖然元件 C 與元件 D 在室溫下由於串聯電阻的影響無法順利得到其相對應的電阻值，不過由趨勢可以知道元件 C 與 D 的電阻值必定小於元件 A 與 B，而正確的電阻值將於接下來利用變溫的方式來取得並證明之。從圖 2-2 與 2-3 的結果可以說明 WO_3 摻雜入 NPB 中可以有效的降低 NPB 的電阻值，接下來將利用變溫的量測得到更多的物理量並進一步探討其物理特性。

圖 3-4 (a)~(d) 為元件 A、B、C 與 D 在不同溫度下的電導/頻率-頻率的量測圖譜。圖中可以看到，代表串電電阻的 peak 都不隨溫度而變化，而代表 NPB 的 peak 則明顯的隨溫度而變化。在元件 C 中，原本在室溫下無法觀察到的 NPB peak 在

溫度 170K 的時候已經脫離串聯電阻所覆蓋的 peak 範圍而在低頻的量測頻率下被量測到。而元件 D 中摻雜濃度為 33% 的 NPB 在溫度為 83 K 的狀態下，其 NPB 的訊號也無法從串聯電阻訊號所覆蓋的範圍中脫離出來。在低頻的區域可以看到元件 D 的電導訊號有拉升的趨勢，這是因為 WO_3 摻雜濃度過高造成 ITO 與 NPB 介面的位障已經趨近歐姆接觸而使得在小交流訊號下仍然會產生漏電流現象而導致電導訊號在低頻區域有拉升的趨勢。由圖 3-4 中所得到的在不同溫度下 NPB 的電阻值，接著可以由式 2.21 對不同溫度下所得到的電阻值取自然對數再對所對應的溫度倒數作圖[23]，如圖 3-5 所示，就可以得到不同 WO_3 摻雜濃度下 NPB 所對應的活化能。由圖 3-5 中的斜率可以得到 NPB 的活化能由無摻雜的 0.354 eV 減少到 WO_3 摻雜濃度為 17% 的 0.176 eV，而在摻雜濃度為 33% 的元件中，可以推論其 NPB 的活化能必定小於 0.176 eV，活化能的減小可以歸因於 WO_3 摻雜入 NPB 後強拉 NPB 中的電子而形成穩定的 WO_3^- 而讓 NPB 中產生多餘電洞進而使得活化能降低。



此外原本在室溫下元件 C 無法得到的 NPB 電阻也可以藉由圖 3-5 反推在室溫 300 K 所對應的電阻值，其值大約為 4×10^2 歐姆。從以上的結論可以知道，將 WO_3 摻雜入 NPB 中可以降低 NPB 的電阻值並且活化能也從原本的 0.354 降到低於 0.176 eV，由此可以推測其電阻值與活化能的降低可以使元件在電洞注入的特性上有所改善，這結果可以用元件 A、B、C 與 D 在室溫下的電流-電壓量測來證明。圖 3-6 為元件 A、B、C 與 D 在室溫下的電流-電壓量測圖，從圖中可以看到隨著 WO_3 濃度的增加，元件電流的注入特性也明顯的改善，濃度為 33% 元件的電流甚至已經達到歐姆接觸特性，這代表著 ITO 與 NPB 間的位障幾乎已經完全消失，而圖 3-6 中所顯示的結果與在導納所得到的結論是一致的。藉由圖 3-7 能帶結構圖可以更清楚的說明將 WO_3 摻雜入 NPB 後 NPB 在物理特性上的改變。圖 3-7 中 NPB 的費米能階與 LUMO 間的能差即為圖 3-5 中所得到的活化能，根據半導體理論，半導體中的費米能階必須與接觸金屬的功函數能階連接在同一位置

才能滿足連續理論，所以活化能的大小也間接表示其載子注入能障的大小。從實驗數據可以知道，NPB 經由摻雜後活化能降低而使得電洞注入的位障也變小，這結果改善了電洞注入 NPB 的特性，並且在元件 D 中，其活化能無法由導納所量測到，這表示 NPB 經由 33% WO₃ 摻雜後已經接近導體的特性，這些結論最後都可以由電流-電壓的量測結果得到證明

3-2-2 WO₃ 摻雜入 MADN 之電性研究

在過去的研究中發現 MADN 當作藍光發光層中的 host 可以達到相當高的藍光發光效率[24]。此外由 time of flight (TOF)的量測結果也得到 MADN 的電子與電洞的載子遷移率相當接近分別為 $(2-4) \times 10^{-7}$ and $(3-5) \times 10^{-7}$ cm²/Vs，所以 MADN 對於載子傳輸特性上在有機發光元件中是屬於雙極性(ambipolar)的材料[25]。由於 MADN 不僅適合當作發光層中的 host 也同時有雙極性的特點，所以使用 MADN 當作單一 host 材料來製作 p-i-n OLED 元件變得具有相當的可行性。在上一章節中，我們利用導納頻譜分析研究本質 MADN 在不同厚度下的特性，在此章節也將進一步研究 MADN 經由 WO₃ 摻雜後薄膜特性的影響並與 NPB 摻雜 WO₃ 作比較。

在探討 MADN 經由 WO₃ 摻雜後薄膜特性之前，我們先分析 MADN 對於氧化還原的穩定性。圖 3-8 為 MADN 在循環伏特安培法(cyclic voltammetry) 量測的頻譜，而圖中的插圖為 MADN 的分子結構。循環伏特安培法的原理是使用一直流電流，來觀察電位隨電流的變化，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生並且電流會隨著電位的改變而變化，此時電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率時，表示電極表面的反應已趨近完全，此時電流即衰退下來；利用此原理，我們就可以得到待測物的氧化還原電位。MADN 在重複 100 次以上的循環伏特安培

法量測後可以看到 MADN 的氧化電位仍然當的穩定並不會有所改變。由於 WO_3 摻雜入 MADN 中後，對 MAND 來說是類似氧化反應



所以由圖 3-8 可以推論 MDNA 經由 WO_3 摻雜後仍然可以維持材料穩定性。接著我們開始利用導納頻譜來分析 MADN 經由 WO_3 摻雜後的薄膜特性，圖 3-9 為此章節所製作一系列電洞注入元件的結構示意圖，元件結構為 ITO/MADN: WO_3 (x%)(60nm)/ Alq_3 (60nm)/Al。其中 MADN: WO_3 是利用共蒸鍍的方式所成長，在濃度定義上是由 WO_3 體積除上 MADN 與 WO_3 體積合所定義的相對體積百分比濃度。實驗中製作了元件 A、B、C 與 D 分別對應的體積百分比濃度為 0%、10%、20% 和 33%。首先比較元件在室溫下作電流-電壓量測的結果，圖 3-10 為元件 A、B、C 與 D 在室溫下的 I-V 圖。在 I-V 量測結果可以看到，MADN 經由 WO_3 摻雜後在小偏壓下電洞注入的特性上有明顯的改善。但是在元件 turn-on 之後的電流可以看到隨著摻雜濃度的增加反而變差，這趨勢與圖 3-6 中 NPB 摻雜 WO_3 的特性不一致，而這些從 I-V 所得到的結果我們將由接下來的導納量測來解釋。圖 3-11 (a)~(d) 為元件 A、B、C 與 D 在變溫下的 G/F-F 量測頻譜，圖中在 300K 下所量測的數據我們用粗體表示之以方便比較。在圖 3-11 中可以明顯的觀察到，在室溫 300K 下 MAND 的 peak 隨著 WO_3 的摻雜濃度的增加從低頻的區域往高頻的區域移動，這說明將 WO_3 摻雜入 MADN 中可以降低 MAND 的電阻值，經由計算可以得到元件 A 到元件 D 在室溫下的 MADN 電阻從 7.56×10^4 歐姆降低到小於 18 歐姆，這趨勢與 NPB 相同，都是隨著 WO_3 摻雜濃度的增加而減少。而元件 D 在量測溫度為 78K 時，雖然 MADN 的訊號已經被觀察到，但是仍然無法完全脫離串聯電阻訊號所覆蓋的範圍，所以在 WO_3 摻雜濃度為 33% 的 MADN，也無法由導納量測得到相關的物理量，這現象與 NPB 的情況相似。圖 3-12 為圖 3-11 中不同溫度下所對應的 MAND peak 的頻率取自然對數對溫度倒數作圖，從圖中的斜率可以得到不同 WO_3 摻雜濃度下的活化能。數據中顯示， WO_3 摻雜濃度從 0% 到 20% 可以降低 MADN 的活化能從 0.655 eV 到 0.09 eV，雖然在可量測

的溫度範圍內無法得到 MADN 濃度為 33% 的活化能，但合理的推論其值應小於 0.09 eV。從導納量測所得到的數據中表示，將 WO_3 摻雜入 MADN 中也可以增加 MADN 中的電洞濃度使其活化能降低進而改善電洞由 ITO 注入 MADN 的位障，這結果與圖 3-10 中小偏壓下所看到的趨勢是一致的。而由於 MADN 的電阻在經過摻雜後也大幅的下降，這應該也會如 NPB 一樣，反應在元件 turn-on 之後電流的改善，但是圖 3-10 的結果顯示與預期不同。這差異猜測是因為濃度過高的 WO_3 經由擴散的方式進入到 Alq_3 中，而擴散進 Alq_3 的 WO_3 在 MADN 與 Alq_3 的接面產生的缺陷中心，而限制了載子的傳遞進而造成從圖 3-10 中所看到的現象。

從以上的分析結果可以知道，MADN 經由 WO_3 的摻雜後可以增加 MADN 的電洞濃度使其活化能由 0.655 eV 到 0.09 eV，在電阻上也可由 7.56×10^4 歐姆降低到小於 18 歐姆，這些結果與 NPB 所得到的數據相差無幾。但是在對於 WO_3 的侷限能力上，MADN 在高濃度的摻雜下 WO_3 會經由擴散進入 Alq_3 中而影響電流傳輸，這部分在發光元件設計上是需要被注意的。由於 MADN 不僅適合當作發光層中的 host 也同時有雙極性的特點，由本章節的研究可以證明 MADN 是很好的電洞注入與傳輸材料，所以使用 MADN 當作單一 host 材料來製作 *p-i-n* OLED 元件變得具有相當的可行性，在之後的章節中我們也將進一步探討 MADN 當作電子傳輸層的特性。

3-2-3 應用於 *p-i-i* 有機發光元件上的研究

在章節 3-2-1 與 3-2-2 中由導納分析中可以知道，經由 WO_3 摻雜後 NPB 與 MADN 都可以成為非常好的電洞傳輸材料，在本節中將進一步的研究實際將 MADN 摻雜 WO_3 應用於 *p-i-i* 發光元件上的特性並且與使用 NPB 摻雜 WO_3 的 *p-i-i* 發光元件作比較。本章節所使用的 *p-i-i* 元件結構為 ITO/ CF_x /MADN@ WO_3

x% (50 nm)/MADN (10nm)/ Alq₃ (75 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm) 與 ITO/CF_x/NPB@ WO₃ 33% (50 nm)/MADN (10nm)/ Alq₃ (75 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)分別如圖 3-13(a)與(b)所示。其中我們定義元件 A、B、C 與 D 為 MADN 摻雜 WO₃ 濃度為 0%、10%、20%與 33%。元件 E 則為使用 NPB 摻雜濃度為 33% 的 *p-i-i* 發光元件，此摻雜濃度為先前實驗中所得到的最佳化濃度。

圖 3-14 為元件 A~E 的亮度-電流密度-電壓(L-J-V)的實驗結果，從圖中可以看到在元件 A、B、C 與 D 中摻雜入 WO₃ 的元件在相同電壓下其亮度與電流密度特性都表現的比沒有摻雜的元件 A 來的好，這結果與上一章節所得到的結論是一致的。而在元件 B、C 與 D 中，摻雜濃度為 10%的元件 B 在所有摻雜濃度中又表現的最好，為了方便比較，我們將所得實驗結果表示於圖 3-15 並將其數據整理於表格 3-1 中。

Device	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)
A	6.6	707	3.5	1.7
B	5.2	790	4.0	2.4
C	5.1	711	3.6	2.2
D	6.2	692	3.5	1.8
E	5.9	534	2.7	0.9

表格 3-1

圖 3-15 為元件 A~E 在 20 mA/cm² 電流密度下所得到的在不同摻雜濃度下電壓與元件亮度比較圖，其中實心的符號代表元件E的數據。從圖中可以看到，當MADN 摻雜 WO₃ 濃度由 0%到 20%時元件的驅動電壓從 6.6V 降低到 5.1V，但是隨著 WO₃ 濃度再繼續增加到 33%時，元件的驅動電壓開始上升。從上一節所得到的結論可以得知，電壓的上升是因為元件 D 中 WO₃ 濃度過高而作為緩衝層的 10nm 的 MADN 已經無法有效阻擋 WO₃ 擴散進入 Alq₃ 中使元件的在高電流密度下的

驅動電壓上升。而在亮度方面，在有摻雜 WO_3 的元件中，元件 B 可以得到最佳的亮度，並且在元件效率上可以得到最佳的 4.0 cd/A 與 2.4 lm/W，元件 D 因為 WO_3 擴散的因素造成在 MADN/ Alq_3 接面附近產生了缺陷導致消光效應而使整個元件在發光效率上變差。元件 E 為使用 NPB 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層的 *p-i-i* 發光元件中最佳化的濃度，其與 MADN 比較起來，MADN 經由 WO_3 摻雜已經達到比 NPB 更低的驅動電壓，並且由於 MADN 對於 Alq_3 為發光層與電子傳輸層的元件提供好的電洞數目與電子數量上的平衡，所以在發光效率上遠遠的優於傳統使用 NPB 為電洞傳輸層的元件。

結論，在章節 3-2 中我們利用導納頻譜研究 MAND 與 NPB 經由 WO_3 摻雜後的薄膜特性，並且探討將其使用在 *p-i-i* 綠光發光元件中的元件特性。從實驗結果可以驗證在第二章中所提出的雙異質接面有機元件等效電路模型是可以應用於有機摻雜層的分析上。由導納與電流-電壓量測數據顯示，MAND 與 NPB 經由 WO_3 摻雜後薄膜的電阻與活化能都能有效的降低，並且都在濃度為 33% 時有最好的電洞注入特性(外加小偏壓下)。而在對於摻雜物 WO_3 的侷限能力上，NPB 能避免 WO_3 因濃度過高而擴散到相鄰的 Alq_3 之中，所以在高濃度摻雜後使元件在 turn-on 以後能可以表現非常好的電流傳導特性。而在 MADN 部分，雖然在 WO_3 濃度為 33% 時也表現最佳的電洞注入特性，但是從電流-電壓量測可以看到濃度高於 20% 後元件在 turn-on 之後的電流傳導特性開始變差，由種種數據可以推論，這個現象是因為 WO_3 由 MADN 擴散到 Alq_3 所產生的缺陷而導致的。在元件方面，使用 MADN 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層的發光元件在摻雜濃度為 10% 時可以達到有最佳的元件效率表現 4.0 cd/A 與 2.4 lm/W，這結果與沒有摻雜的元件效率上足足提高了 43%，並且優於以傳統 NPB 作為電洞傳輸層且最佳化下的結果。

3-3 *n* 型有機摻雜之電性研究

在改善電子注入有機層方法中，目前最常使用且有效的方法為在電子傳輸層與電子注入電極間成長一非常薄的LiF作一緩衝層幫助電子有效的注入。但由前述中提及，LiF雖然改善電子注入但是仍然無法有效降低驅動電壓，於是*n*型摻雜變成唯一能同時有效降低有機材料電阻值與改善電子注入特性的方式。在過去的文獻研究中，Cs₂CO₃與CsF為常見的*n*型有機摻雜材料。在本章節中我們將之前在*p*型摻雜研究的經驗應用於*n*型摻雜元件，而一開始先對BPhen摻雜PAK2的薄膜特性作研究，接著將探討將上述兩銣化合物摻雜入MADN後藉由導納量測分析其摻雜後的薄膜特性並且將這摻雜後電子傳輸層應用在實際發光元件上證實使用MADN當作單一-host材料來製作*p-i-n* OLED元件的可行性。

3-3-1 BPhen 摻雜 PAK2 之物理與光電特性研究



在有機發光元件發展史中，電子注入及傳導特性一直以來都比電洞方面差，主要是由於在有機材料的特性上電子遷移率都比電洞遷移率低 1~2 個數量級 [26-27]，這影響的不只是電子注入特性也同時影響電子電洞對在發光區平衡的數量。在過去的研究顯示，利用 LiF 與 Liq 當作有機層與金屬間的緩衝層可以藉由與 Al 之間的化學反應來幫助電子注入[9]，但是這些電子注入材料只與 Al 之間可以表現好的電子注入特性，並無法對其他的陰極金屬材料有幫助。近年來 *n* 型有機摻雜開始被研究，因為經過摻雜的電子傳輸層可以同時改善電子注入的特性與降低電子傳輸層的電阻達到降低元件歐姆損耗，而最常被使用的材料為 I-A 族的活性原子如:Li 與 Cs。但是要達到有效的改善，這些摻雜物的濃度都必須高達 50%，而在這麼高的摻雜濃度下會被破壞原本有機材料的特性，並且使用這些摻雜材料必須使用特殊的製程設備，這會增加有機元件在製作上的成本與困難度。在 2004 年，Canon 發表了一種新的 *n* 型摻雜物 Cs₂CO₃，這摻雜物可以與有

機材料利用共蒸鍍的方式製作電子傳輸層並且適用於廣泛的金屬材料，不過在蒸鍍 Cs_2CO_3 時需要 550°C 的高溫並不容易製作。而本節中將使用一種有機的摻雜材料 dipotassium phthalate (PAK2)，PAK2 的製程溫度只需要 330°C 左右並且非常容易控制製程的速率對於製程的穩定性上比 Cs_2CO_3 好。我們將利用導納與電流-電壓的量測研究 PAK2 摻雜入 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) 後的物理性質並且探討其應用在發光元件後的元件特性。

我們開始製作一系列的元件，元件結構為 ITO/ Alq_3 (60nm)/BPhen@PAK2(30nm)(0%~20%)/Al 分別製作了四個元件 A、B、C 與 D，而分別對應 PAK2 摻雜的濃度分別為 0、5、10 與 20%；以及同時製作了 ITO/ Alq_3 (60nm)/Bphen(30nm)/LiF(1nm)/Al 稱為元件 E 做為分析比較的傳統元件。元件製作上我們使用 ULVAC SOLCIET OLED 蒸鍍機台在 10^{-7} Torr 大氣環境下以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的速率將有機材料以熱蒸鍍的方式蒸鍍上 ITO 的玻璃基板。ITO 的厚度與面電阻分別為 100nm 與 $35\Omega/\text{sq}$ 。在陰極 Al 方面是在 10^{-7} Torr 大氣環境下以 $5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的速率蒸鍍。在蒸鍍有機材料之前，先將 ITO 玻璃基板以丙酮及去離子水清潔，並且經由電漿氧處理 30 秒。元件在製作完成後在氮氣環境下進行封裝，封裝完成後才進行量測。元件有效驅動面積為 9mm^2 。導納頻譜量測是使用 HP4194A 機台而 oscillation level 為 0.1 V。

圖3-16為元件A-E在室溫下的電流-電壓量測圖而插圖為PAK2的分子結構，從圖中可以看到經由PAK2摻雜的元件其電流特性都比沒有摻雜的元件A有著明顯改善，而這些元件在turn-on後的特性相似並沒有太大的變化。元件B-D都可以在外加偏壓大約在2V時使元件的電流turn-on，這意味PAK2摻雜進Bphen中確實能改善電子注入特性。而值得注意的是在於外加偏壓在2伏以下的區間，摻雜PAK2的元件元件導通前的電流皆比元件E的電流大上許多，如果是從電子在小偏壓下注入特性的角度來看，PAK2摻雜進Bphne更能改善電子在turn-on前電子注入的特性。由圖3-16的結果，我們認為在元件A在2V之後的電流較小是因為Bphen的沸點很低(約 130°)，而Al在沉積過程所帶的動能與熱能足以使得Al擴

散至Bphen中使Bphen結晶而失去傳導性變成一塊高阻值的結晶物。在元件E中，可以看出加了一層LiF後可以避免Al擴散至Bphen，而讓Bphen在導通後能夠維持傳輸特性。在元件B-D中，因為在導通之後的電流特性與元件E相似，故初步認為PAK2摻雜入Bphen中也能防止Al的擴散避免Bphen的結晶。而不同的摻雜濃度影響在元件尚未導通前的電流特性主要是因為PAK2摻雜濃度的影響。而這部份將由接下來的電容分析討論。圖3-17為元件B、C與D在室溫下的電容-電壓量測圖，而圖3-17中插圖則為章節3-2-1中p型摻雜研究元件的電容-電壓圖。在之前的研究中，在ITO/NPB(60nm)/Alq₃(60nm)/Al結構中有類似金屬-氧化物-半導體的電容-電壓特性。在偏壓從0到-1伏特的電容值從對應Alq₃電容增加為NPB與Alq₃幾何電容值的串聯這是因為NPB中的電洞被逆偏所趕出NPB進而被完全空乏(fully depleted)所以在低頻下的電容值則為Alq₃與NPB串聯的幾何電容；而在NPB摻雜WO₃後則沒有此空乏的特性。而在n型摻雜研究中發現元件並不與先前的電容-電壓特性一致。在0伏位置，元件B、C、D的電容值相同並都滿足Bphen與Alq₃幾何電容的串聯，這表示在沒有外加偏壓下Bphen的組抗仍相當大無法由導納所量測到。由0伏特開始，電容值開始增加，一直增加到2伏特左右則開始往下掉。這符合電流-電壓量測的特性在2伏特左右元件開始導通所以對電容沒有貢獻。由於元件B、C、D在2伏特時的電容值都不同並且與其個別的電流值大小成正比，所以猜測的可能因為不同的摻雜濃度造成Bphen的阻抗特性不同使RC對於電容的貢獻度不同(如：mobility、缺陷位置改變)，而在這3個元件中B元件中的Bphen貢獻最大。而實際狀況為何，須由更進一步的研究與量測分析。圖3-18 (a)與(b)為元件B在室溫且不同偏壓下的電容-頻率(C-F)與電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖。在圖(a)可以看到0到2伏特在低頻區(100 Hz)電容值隨偏壓而變大而在1 KHz左右則有個頻率響應的反曲點，在0.2 MHz左右則有另一個頻率響應的反曲點。在高頻的頻率響應反曲點不隨外加偏壓與溫度而改變，經由之前的研究經驗確定為串連電阻的頻率響應。低頻的頻率響應反曲點則來自上述的原因所貢獻的特性。從圖(b)中我們可以看的更清楚；在高頻屬於串聯電阻的peak不隨外加偏壓而

改變，而在低頻區的peak則隨偏壓的增加漸漸的出現並往高頻方向移動。當偏壓大於2伏特時，在低頻區G/F-F急劇往上拉是由於這時大量的載子流進元件中造成漏電，所以在2伏特之後的特性無法由電容量測來分析。至於元件C與D也與元件B有一樣的導納頻譜的特性所以沒有將量測圖放在此節中。因為在小於1伏特偏壓下圖(b)的在低頻的peak並不容易觀察但在1~2伏特的外加偏壓下則很清楚，所以接著對1~2伏特的G/F-F作變溫的量測並且比較元件B、C、D的特性。圖3-19為元件B在1~2伏特變溫的G/F-F量測圖，在圖中可以看到低頻的peak對溫度的響應相當明顯，而反應串聯電阻的peak則如預期不隨溫度而改變。為了分析這隨溫度明顯反應的訊號，我們對元件B、C與D中Bphen的peak在不同溫度下所對應的頻率與溫度的倒數作圖分別求出各元件在不同偏壓下的活化能。圖3-20為元件B-D的活化能對不同外加偏壓所做的圖。從圖3-20可以看到元件的活化能大小正比於元件在小偏壓下的電流，電流越大反映出較小的活化能，並且活化能都隨偏壓的增加而略為減少。元件B的活化能大約在0.46~0.52 eV之間；元件C的活化能大約在0.57~0.52 eV之間；而元件D也就是摻雜濃度最高的元件活化能在大約在0.6~0.56 eV之間。因為元件B、C、D、E皆在2V時元件導通，這表示此4個元件的介面位障大小應該相似，而我們所量到的活化能則反應Bphen中電子的濃度，所以在小偏壓下電流特性的差別應該來自於Bphen本身對於電流的貢獻，而摻雜濃度為5%的元件則反映較大的電流值。隨著摻雜濃度的增加此電流的貢獻減少，猜測是因為過多的PAK2摻雜反而破壞了Bphen的特性而造成某種缺陷。我們再考慮元件E，在小偏壓下電流值相當小並且在G/F-F中無法看到明顯的peak，是因為在沒有摻雜的Bphen與Al之間由於LiF產生的dipole限制了電子注入或是Bphen本身的組抗對於電子來說相當的大而導致在小偏壓下電流值遠小於元件B、C、D。由以上的結論得知，Bphen由於其本身的沸點很低，在沉積Al時，Al所帶來得溫度與動能將使Bphen結晶劣化元件特性。而在加了一層LiF與將PAK2摻雜入Bphen能有效的避免Al在沉積時所帶來的擴散現象避免元件劣化。而摻雜PAK2的元件也同時能增加Bphen的電子濃度進而在小偏壓時能貢獻電流。

接著我們探討將PAK2摻雜入BPhen應用在發光元件上的效率。發光元件結構為ITO/CF_x/NPB (60 nm)/ Alq₃: 1% C545T (37.5 nm)/ Alq₃ (37.5 nm)/electron injection layer (EIL)/Al (150 nm)，其中電子注入層使用LiF (1nm)與PAK2摻雜入BPhen (5nm)並分別定義成元件F與元件G，而結構圖如圖3-21所示。圖3-22為元件F與G在室溫下的亮度-電流密度-電壓量測圖，如圖所示，在相同電壓下使用BPhen摻雜WO₃的元件在電流密度與元件亮度上都比傳統使用LiF的元件好。元件G在1000 cd/m²與100 cd/m²可以達到10.9 lm/W與14.6 lm/W的元件效率，這都比傳統元件F的7.8 lm/W與10.5lm/W提高了約40%的效率。由於以Alq₃為發光層的元件中，注入元件的載子是由電洞所主導，在經由PAK2的摻雜後電子注入特性的改善所以可以得到高的發光效率。而在同樣的電流密度下，元件G所需的驅動電壓也比元件F來的小，這是因為摻雜PAK2的同時也讓BPhen的電阻變小所造成。圖3-23為元件F與元件G在20 mA/cm²的亮度衰減圖，從圖中可得到元件F與元件G的半衰期為28900小時與36200小時，這顯示元件G在元件壽命上的表現也與傳統元件F能相互比擬而不會因為摻雜而變差。由發光元件的量測結果顯示將PAK2摻雜入BPhen中不僅能改善電子的注入並且也能同時降低BPhen的電阻。

3-3-2 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 與 CsF 之薄膜特性研究

在章節 3-2-2 節中，我們利用導納與實際的發光元件來研究 WO₃ 摻雜入MADN 後的電洞注入特性，而本章節將繼續探討 MADN 經由 Cs₂CO₃ 與 CsF 摻雜後對與電子注入與傳遞上的特性。

本節所使用的單純電子注入元件(electron-only device)的結構示意圖如圖 3-24 (a)、(b)所示，其結構為 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@Cs₂CO₃ (x %) (30 nm)/Al (150 nm)與 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@CsF (x %) (30 nm)/Al (150 nm)。在第一種系列的元件中 Cs₂CO₃ 的摻雜濃度為 0%、5%、10%與 15%分別定義為元件 A、B、

C 與 D，第二種系列元件中 CsF 的摻雜濃度則為 0%、10%、20%與 33%而分別定義為元件 I、II、III 與 IV。其中將先研究 Cs₂CO₃ 摻雜入 MADN 後的特性。圖 3-25 (a)與(b)為元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加值流電壓下的電容-頻率與電導/頻率-頻率量測圖，從圖中可以看到元件 A 在 C-F 圖中的電容值在受到串聯電阻所影響前為常數 5.1 nF 這與結構中 Alq₃ (30 nm)串聯 MADN (30 nm)的幾何電容值相當一致，隨著 Cs₂CO₃ 摻雜進 MADN 可以看到在 100 Hz 所量測到電容開始增加，這是因為 MADN 的電阻經由 Cs₂CO₃ 摻雜後開始變小而使對應的阻抗在低頻區漸漸變成短路所造成的，變小的 MADN 電阻會反應較快的 RC 時間常數使導納在低頻率時無法量測到 MADN 的電容值。但是元件 C 在 100 Hz 時所對應的電容值與 Alq₃ 在厚度 30 nm 所對應的幾何電容值不一致，這是因為擴散所造成的，而擴散現象在本節中先不討論將在下一章中深入研究，並且在本章所討論的結果都經過下一章的研究證明其訊號判斷來源的正確性。從圖 3-25 (b)可以看的更清楚，MADN 的 RC 時間常數的 peak 在元件 A 中無法在量測的頻率範圍所觀察到，隨著摻雜濃度的增加 MADN 的 peak 開始從低頻的區域出現並且往高頻率的方向移動，這意味著 MADN 隨著 Cs₂CO₃ 摻雜濃度的增加，其電阻值開始下降而對應的 RC 時間常數變快，所以從圖 3-25 可以證明到將 Cs₂CO₃ 摻雜入 MADN 可以使 MADN 對於電子傳遞上的電阻值變小。接著我們對這 4 個元件作不同溫度下的 G/F-F 的量測，圖 3-26 (a)到(d)分別為元件 A、B、C 與 D 在不同溫度下的 G/F-F 量測圖。圖 3-26 (a)中可以看到元件 A 在溫度為 360 K 仍然無法量測到 MADN 的訊號，這是因為 MADN 在沒有經由摻雜的情況下對於電子傳遞上的阻值相當大而無法在有限的量測範圍中被測量到，或是 MADN 對於 Al 介面的位障太大而在小偏壓量測中電子無法有效注入 MADN 中而限制了導納量測。在元件 B、C 與 D 中 MADN 的 peak 可以清楚的觀察到其對於溫度上的變化，所以我們將圖 3-26 (b)、(c)與(d)中不同溫度下 MADN peak 所對應的頻率與溫度倒數作圖觀察活化能的變化。圖 3-27 為元件 B、C 與 D 的 ln(F)對應 1000/T 所得到的結果，從結果中可以觀察到隨著摻雜濃度從 5%增加到 15%後 MADN 的活

化能從 0.567 eV 減少到 0.288 eV，活化能的減少也表示在元件 B、C 與 D 中 MADN 經由 Cs_2CO_3 摻雜對於本身的電子濃度上與電子注入的特性會獲得改善，這結論可以從元件 A、B、C 與 D 在電流-電壓的量測結果獲得證明。圖 3-27 為元件 A、B、C 與 D 在室溫下的 I-V 量測圖，從圖中可以看到 MADN 經由 Cs_2CO_3 摻雜後的電子注入或是電子傳遞上的特性都比沒有摻雜的元件 A 來的大幅改善，在小電壓下(<2V)的電子注入特性隨著摻雜濃度的增加而被改善，這結果證明了由導納所分析的結論。而與圖 3-9 作比較其相異的地方是在高電壓下的電流趨勢，在先前有敘述過在圖 3-25 (a)的量測中可以看到 Cs_2CO_3 有在結構 ITO/ Alq_3 (30 nm)/MADN@ Cs_2CO_3 (x %) (30 nm)/A 下也有擴散的現象(見第 5 章)而在此單純電子注入元件中 Cs_2CO_3 從 MADN 擴散到 Alq_3 中對於此元件並不會對電子傳輸上有影響，這是因為 Cs_2CO_3 對於 Alq_3 也有 n 型摻雜的作用，所以在此節中的單純電子注入元件在高濃度經擴散後其元件在 turn-on 之後依然可以表現電流改善的情形。

在上述的研究中雖然的 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 可以有效的改善電子注入與載子傳遞的特性，但是由於 Cs_2CO_3 其蒸鍍速率相當的低(約 0.1 nm/s)所以在製程過程中無法得到太高的摻雜濃度，而為了提高 MADN 的摻雜濃度則必須要以降低 MADN 在蒸度過程中的成長速率來達成，這導致在製程上製作高濃度的 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 薄膜變的相當困難與不穩定，在同時這製程上的限制可能也限制了使用 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 薄膜達到元件表現最佳化的可能性。有鑑於此，接下來將使用製程鍍率較高的 n 型摻雜物 CsF 來探討更高的濃度下 MADN 在特性上是否能得到更好的表現。因為元件 I、II、III 與 IV 的摻雜濃度更高所以摻雜物擴散的現象越嚴重所以在本單元先不討論此現象將於下一章中作深入的研究。故在以下的研究中只探討 MADN 經由 CsF 摻雜後的特性。圖 3-28 (a)-(d)為元件 I、II、III 與 IV 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖，從圖中可以看到經由 CsF 摻雜後的元件可以清楚的量測到 MADN 隨溫度變化的特性。與圖 3-25 相比較下可以觀察到，MADN 在經由較高濃度的 CsF 摻雜後的 MADN 的 peak

需要在室溫以下才能由導納所量測到，這意味著較高濃度的 CsF 摻雜可以得到更低的 MADN 電阻特性，甚至在元件 IV 中的 MADN 需要在 170K 以下才能完全脫離串聯電阻訊號的範圍。圖 3-29 為圖 3-28 中在不同溫度下 MADN 所對應的頻率對溫度的倒數作圖，而元件 I 在導納的量測範圍內無法得到 MADN 的訊號故無法藉由作圖來得到沒有摻雜情況下 MADN 的活化能，猜測其對於電子的費米能階應該是接近在 LUMO 與 HOMO 的中心並且反應約為 1.5 eV 的活化能。由圖 3-29 中可以得到不同 CsF 摻雜濃度下 MADN 所反應的活化能，從圖 3-29 中所得到的數據顯示，MADN 在經由 33% CsF 摻雜後可以得到比摻雜 Cs₂CO₃ 最高濃度 15% 下更低的活化能其數值約為 0.1 eV，這數據已經可以與 MADN 摻雜 WO₃ 相比擬了，這結果是因為 CsF 可以提供 MADN 在製程上較高的摻雜濃度進而提供 MADN 在電子濃度上的提升使得 MADN 的活化能與電阻更進一步的改善。同時在同樣摻雜濃度為 10% 下 CsF 摻雜可以得到 0.157 eV 的活化能比使用 Cs₂CO₃ 為 n 型摻雜物的 0.288 eV 來的低，這表示 CsF 可以提供 MADN 更高的摻雜效率，其原因可能是因為 CsF 的分子體積比 Cs₂CO₃ 小所以在同樣的成長體積下，CsF 可以提供 MADN 更多的電子數進而使 MADN 在電性上有更好的表現。圖 3-30 為元件 I、II、III、IV 與 D 在室溫下所量測的電流-電壓圖，從圖中可以驗證在導納所得到的結論。如圖 3-30 所示，MADN 在經由 CsF 摻雜後其在小偏壓下的電子注入特性都比摻雜 Cs₂CO₃ 最佳的元件 D 來的好，這結果與導納所得到的活化能結果一致。

由以上 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 與 CsF 的研究結果中可以知道，將 MADN 使用在 n 型傳輸層中也可以讓電子注入與載子傳輸上可以得到很好的電性，結合章節 3-2-2 的結果證明了 MADN 經由不同材料的摻雜後不只是可以當作很好的電洞注入層並且也同時也能當作很好的電子注入層來使用。而實際使用在發光元件中是否也能提高元件的效率須由進一步對於發光元件上的分析而在下一節中我們將探討將 MADN 使用在 i-i-n 元件上的結果以及使用 MADN 為單一 host 材料所製作的 p-i-n 元件。

3-3-3 將 MADN 應用於 *p-i-n* 發光元件上之研究

在上一節中由實驗結果得知 MADN 對於電子注入特性上可以藉由 Cs_2CO_3 與 CsF 的摻雜得到改善，並且在章節 3-2-2 中所得到的結果也證實 MADN 經由 WO_3 的摻雜在電洞注入上與發光元件上都可以獲得很好的結果。所以在本節中將繼續探討 MADN 作為發光元件中的電子注入層的元件特性，最後將製作使用 MADN 為載子傳輸層中 host 的單一材料並應用於 *p-i-n* 發光元件中。

首先製作三種 *i-i-n* 的發光元件，其結構示意圖為圖 3-31 中所示，圖 3-31 (a) 為 ITO/CxF/NPB(60nm)/ Alq₃ (75 nm)/LiF (1 nm)/Al 使用傳統 LiF 作為電子注入層的元件 A，圖 3-31 (b) 為 ITO/CxF/NPB(60nm)/ Alq₃ (65 nm)/MADN@CsF 33% (10 nm)/Al 的元件 B，圖 3-31 (c) 為 ITO/CxF/MADN(60nm)/ Alq₃ (65 nm)/MADN@CsF 33% (10 nm)/Al 的元件 C。圖 3-32 為元件 A、B 與 C 的電流-電壓圖，從圖中可以明顯的看到使用 MADF 摻雜 CsF 為電子注入層的元件 B 與 C 在相同驅動電壓下都比使用傳統 LiF 的元件 A 在電流密度特性上有較佳的結果，這表示 MADF 摻雜 CsF 更可以幫助電子注入與降低元件中的歐姆損耗。而元件 B 表現的比元件 A 好是因為 MADN 在沒有摻雜的狀態下在對於電洞的注入特性與電洞傳遞阻抗上都比未經摻雜的 NPB 來的差。接著我們探討元件 A、B 與 C 的元件發光效率，圖 3-33 為 *i-i-n* 元件的亮度/電流-電流密度(yield-current density)的比較圖，從圖 3-33 中可以看到如預期的結果，元件 B 與 C 特性上都比使用傳統注入層的元件 A 來的好，而元件 C 又優於元件 B。為了方便比較，將電流密度為 20 mA/cm^2 下的數據整理於表格 3-2 中：

Device	Luminance (nits)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Power Eff. (lm/W)	CIE _{x,y}	E.Q.E (%)
A (<i>i-i-n</i>)	714	6.3	3.6	1.8	(0.37, 0.55)	1.1
B (<i>i-i-n</i>)	653	5.2	3.3	2.0	(0.38, 0.55)	1.1
C (<i>i-i-n</i>)	1221	5.5	6.1	3.5	(0.36, 0.55)	1.9
D (<i>p-i-n</i>)	910	4.2	4.6	3.0	(0.37, 0.55)	1.4

表格 3-2

從表格中可以清楚的比較這三種 *i-i-n* 元件的發光特性，同時在電洞傳輸層與電子注入層使用 MADN 的元件 C 除了元件的驅動電壓略高於元件 B 外，在其他元件特性上都大幅的提升 70% 以上，這可以歸因於 MADN 在電子與電洞載子傳遞上又有著相似的特性，並且以章節 2-3-3 的實驗結論得知，未經摻雜的 MADN 對於 Alq₃ 來說可以提供比 NPB 更好的電子-電洞對的平衡，所以在同時使用 MADN 為電子與電洞注入材料的元件 C 在發光層中能比其他 *i-i-n* 元件有更高的電子-電洞複合效率，這使得元件 C 在發光效率上可以在 20 mA/cm² 電流密度下達到 3.5 lm/W 與 6.1 cd/A 的高效率。

接著我們再製作以 MADN 摻雜 WO₃ 為電洞傳輸層與 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 為電子注入層的 *p-i-n* 元件並且與 *p-i-i* 元件作比較，其元件結構如圖 3-34 所示為 ITO/MADN@WO₃ (20%50nm)/MADN(10nm)/Alq₃ (60nm)/MADN(10nm)/MADN@Cs₂CO₃ (15%10 nm)/Al，此 *p-i-n* 元件我們則定義為元件 D。圖 3-35 為元件 D 與章節 3-2-3 中的 *p-i-i* 元件(元件 C)在不同偏壓下的亮度與電流密度比較圖，從圖中可以看到在使用 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 為電子注入層的元件在相同的驅動電壓下有較高的亮度與電流密度，而元件 D 在 20 mA/cm² 電流密度下的相關數據也整理於表格 3-2 中。表格中可以看到元件 D 在 20 mA/cm² 電流密度下的驅動電壓為 4.2V 比所有的元件都要低，不過在發光效率上的表現不如元件 C，這是因為 MADN 經由 WO₃ 的摻雜使 MADN 對元件提供更多的電洞反而使電子與電洞

對的數目沒辦法如元件 C 來的平衡。

3-4 結論

在本章中我們利用導納頻譜與相對應的等效電路模型分析有機材料經摻雜後的薄膜特性。在 *p* 型摻雜中，NPB 與 MADN 經由 WO_3 摻雜後都可以有效的改善電洞注入特性與薄膜的電洞阻抗並且都在濃度為 33% 時有最好的電洞注入特性。而在對於摻雜物 WO_3 的侷限能力上，MADN 從電流-電壓量測可以看到濃度高於 20% 後元件在 turn-on 之後的電流傳導特性開始變差，這個現象是因為 WO_3 由 MADN 擴散到 Alq_3 所產生的缺陷而導致的。在 p-i-i 元件方面，使用 MADN 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層的發光元件在摻雜濃度為 10% 時可以達到有最佳的元件效率表現 4.0 cd/A 與 2.4 lm/W，這結果與沒有摻雜的元件效率上足足提高了 43%，並且優於以傳統 NPB 摻雜 WO_3 作為電洞傳輸層且最佳化下的結果。在 n 型摻雜的研究方面，我們利用了導納與電容-電壓量測對於 Bphen 摻雜 PAK2 作薄膜上的物理分析，其結果可以知道將 PAK2 摻雜入 Bphen 中可以幫助電子的注入也可以降低 Bphen 的電子阻抗，將其應用在發光元件中在發光效率與驅動電壓上都表現的比傳統使用 LiF 為電子注入層的元件能提高約 40% 的效率，並且在元件壽命的表現也不會因為摻雜後而有所損失。最後我們探討 MADN 經由 Cs_2CO_3 與 CsF 摻雜後的薄膜物理特性，從研究數據可以發現 MADN 不單是可以經由 WO_3 摻雜變成良好的電洞傳輸與注入層也可以經由 Cs_2CO_3 與 CsF 的摻雜也可以變成非常好的電子注入與傳輸層。由於製程上的限制在使用 Cs_2CO_3 摻雜最高只能達到 15% 的摻雜濃度，不過仍然可以將 MADN 的電子阻抗有效降低並且 MADN 的活化能被改善到 0.288 eV。而 CsF 可提供 MADN 較高的摻雜濃度，並在濃度為 33% 的時候能使 MADN 的活化能降低到約 0.1eV。最後製作以 MADN 摻雜 WO_3 為電洞傳輸層與 MADN 摻雜 Cs_2CO_3 為電子注入層的 p-i-n 元件，從實

驗結果顯示其元件在 20 mA/cm^2 電流密度下可以達到 4.2V 的驅動電壓、4.6 cd/A 與 3.0 lm/W 的效率，這結果顯示使用 MADN 為 *p-i-n* 元件中單一 host 材料是可行的。



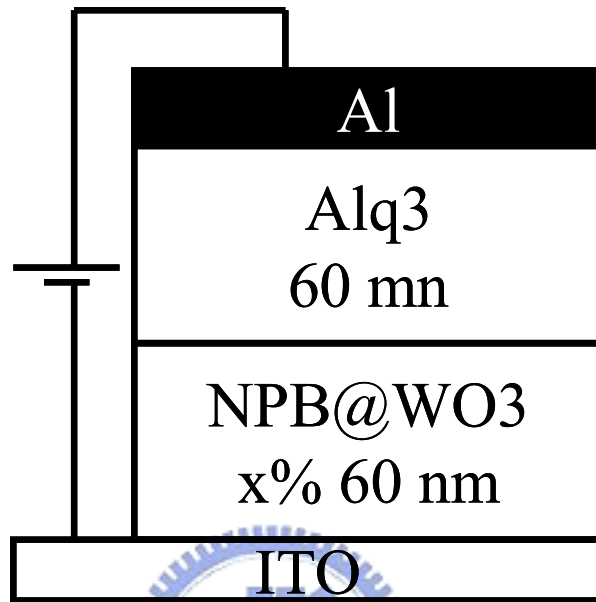


圖 3-1 NPB 摻雜不同濃度 WO_3 之 hole-only 元件結構圖

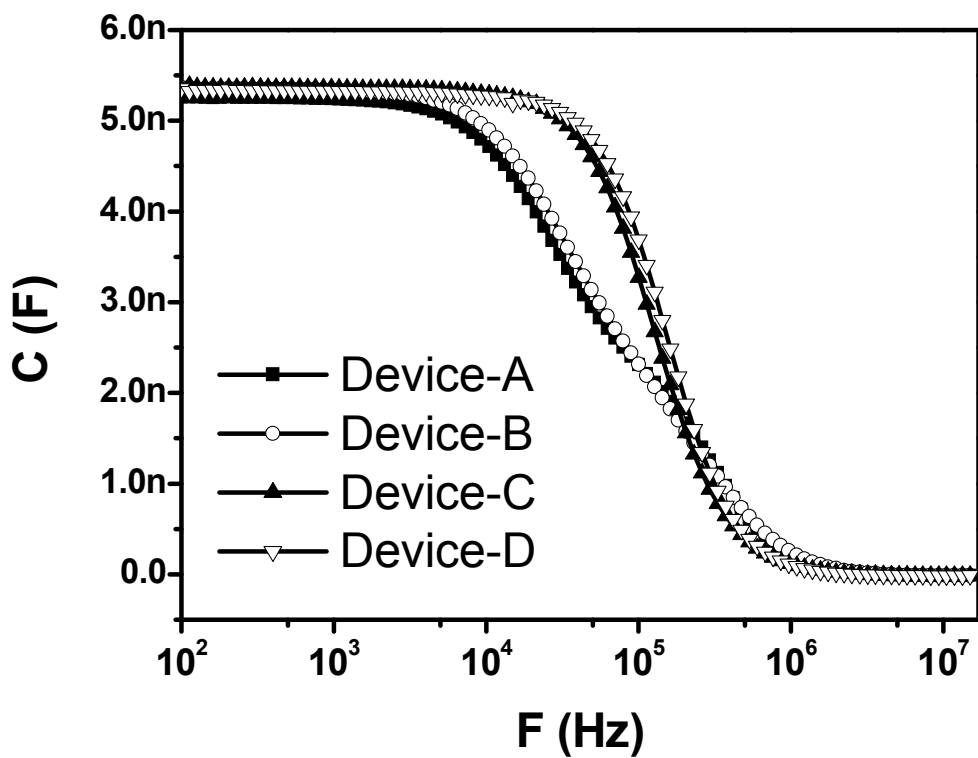


圖 3-2 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加偏壓下的電容-電壓量測比較圖

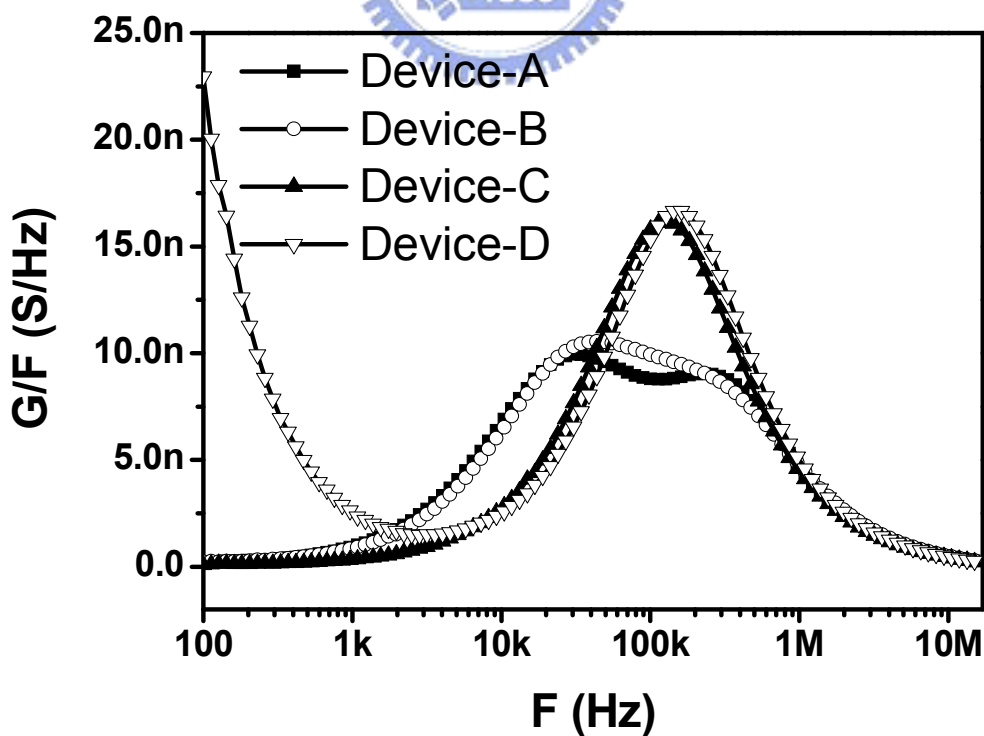


圖 3-3 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加偏壓下的 G/F-F 量測比較圖

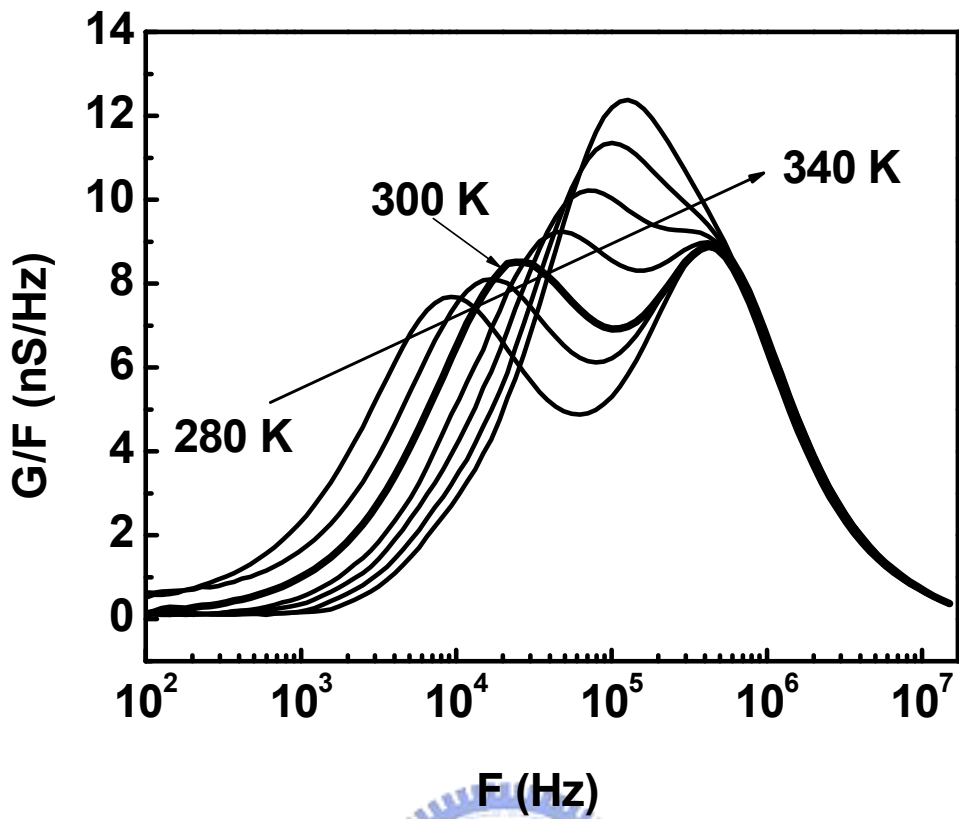


圖 3-4 (a) 元件 A (NPB@ WO₃ 0%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

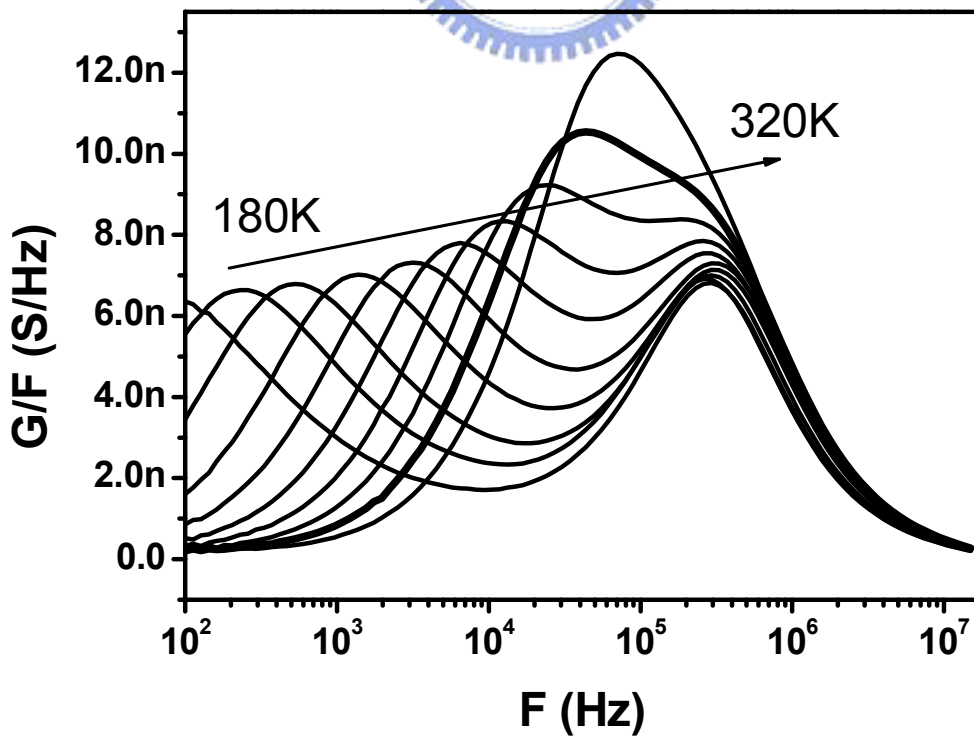


圖 3-4 (b) 元件 B (NPB@ WO₃ 9%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

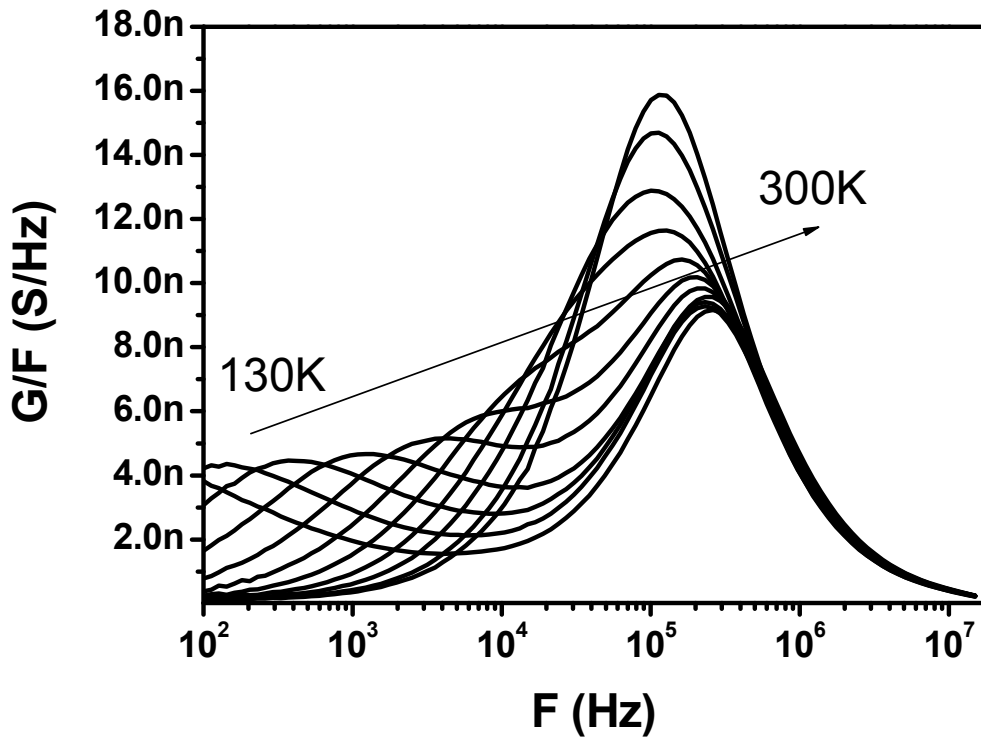


圖 3-4 (c) 元件 C (NPB@WO₃ 17%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

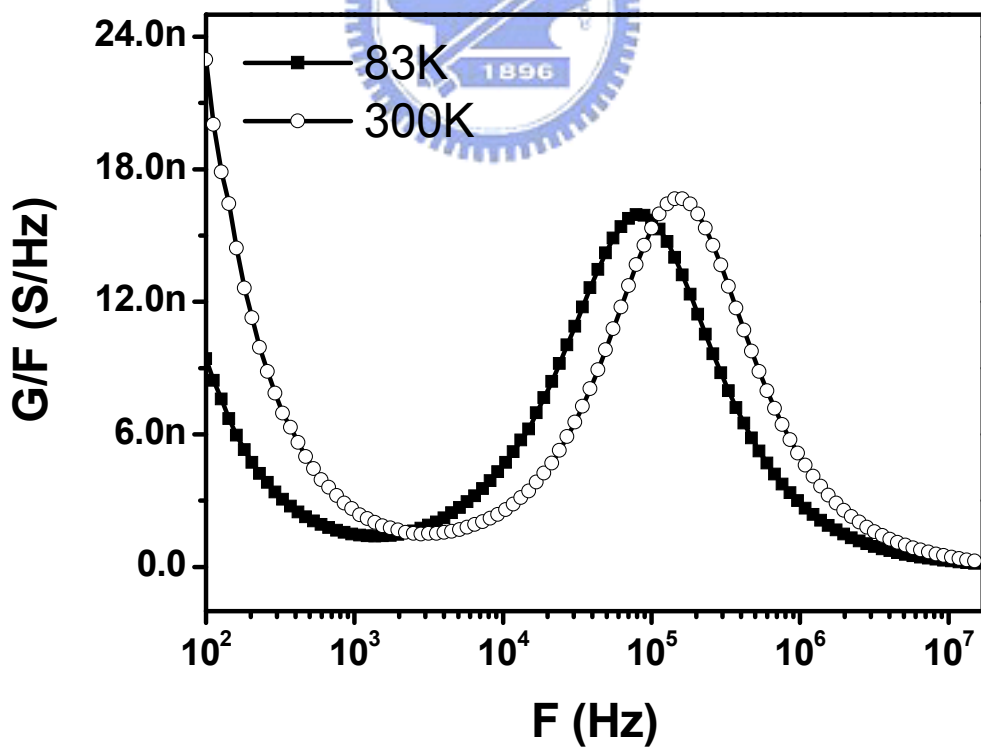


圖 3-4 (d) 元件 D (NPB@WO₃ 33%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

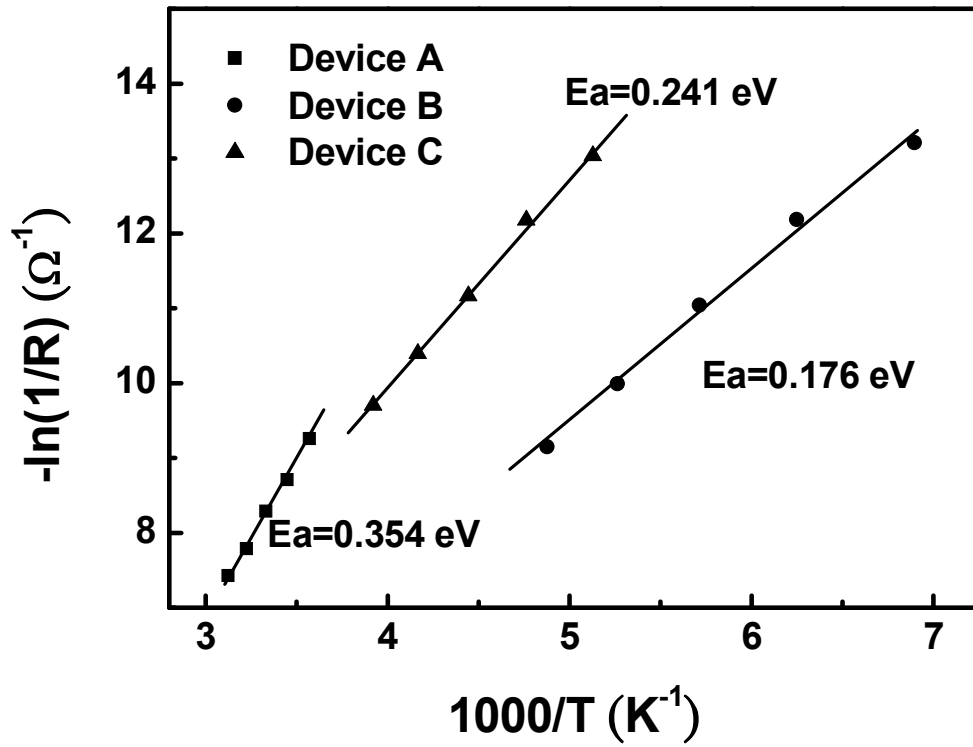


圖 3-5 元件 A、B 與 C 之 $\ln(1/R)$ 對 $1000/T$ 作圖

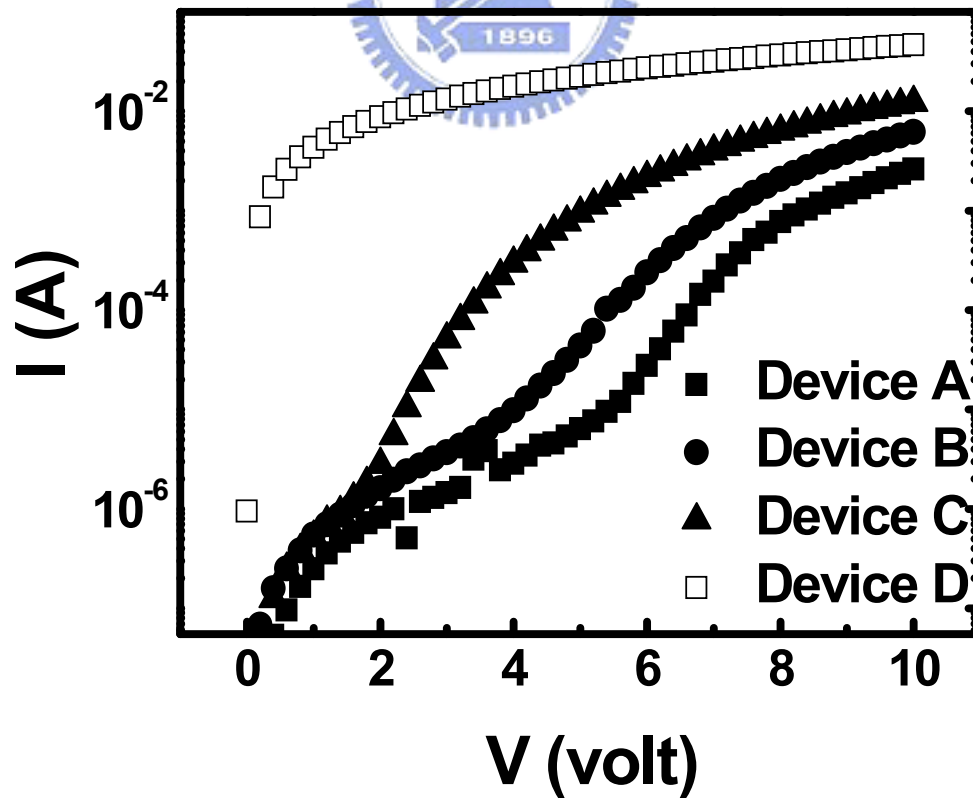


圖 3-6 元件 NPB 摻雜不同 WO_3 濃度下電流-電壓量測比較圖

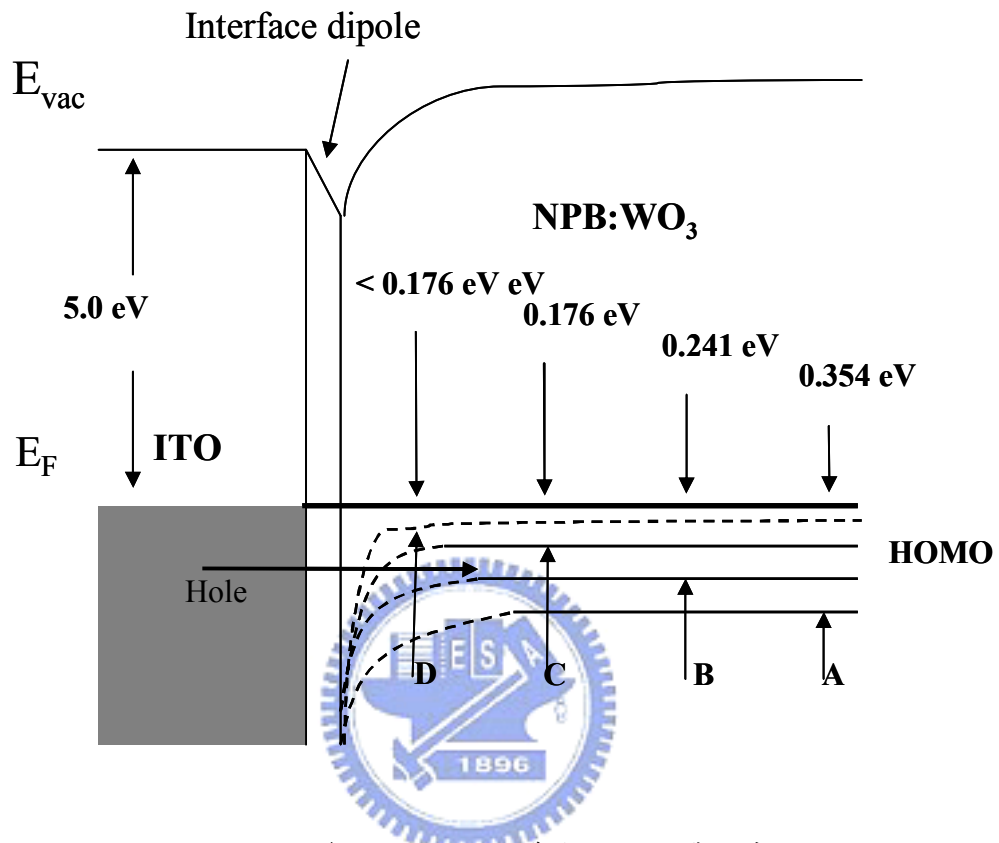


圖 3-7 NPB 摻雜不同 WO_3 濃度下之能帶示意圖

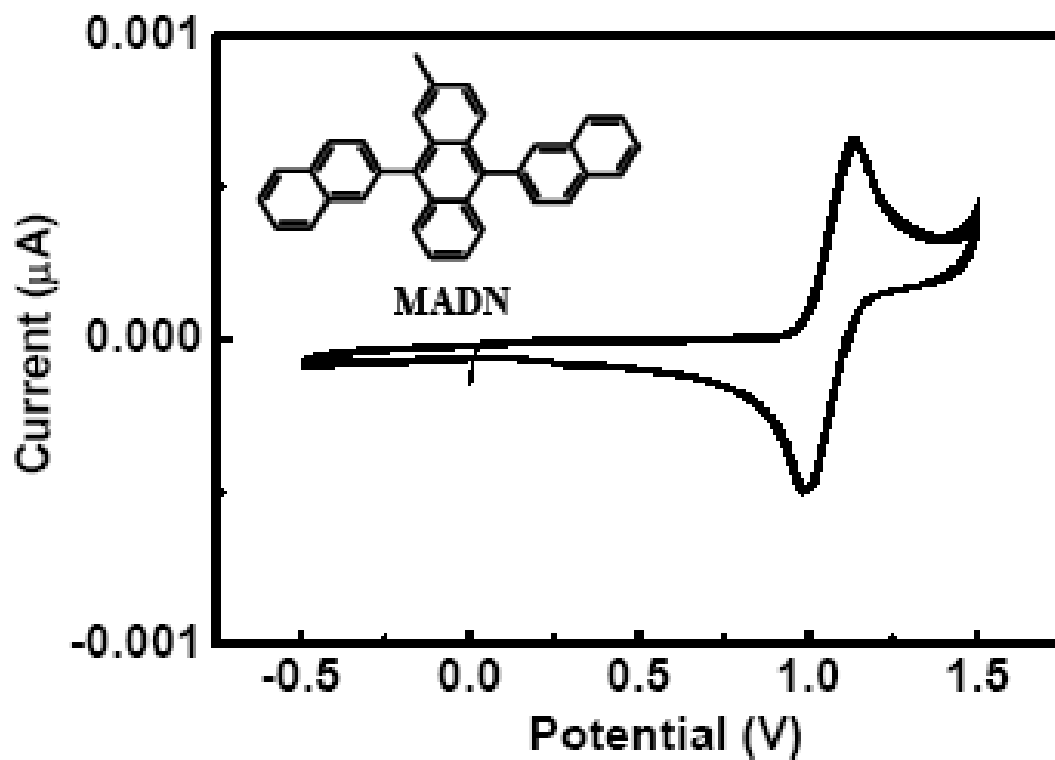


圖 3-8 MADN 在重複 100 次量測下之循環伏特安培法(cyclic voltammetry)頻譜

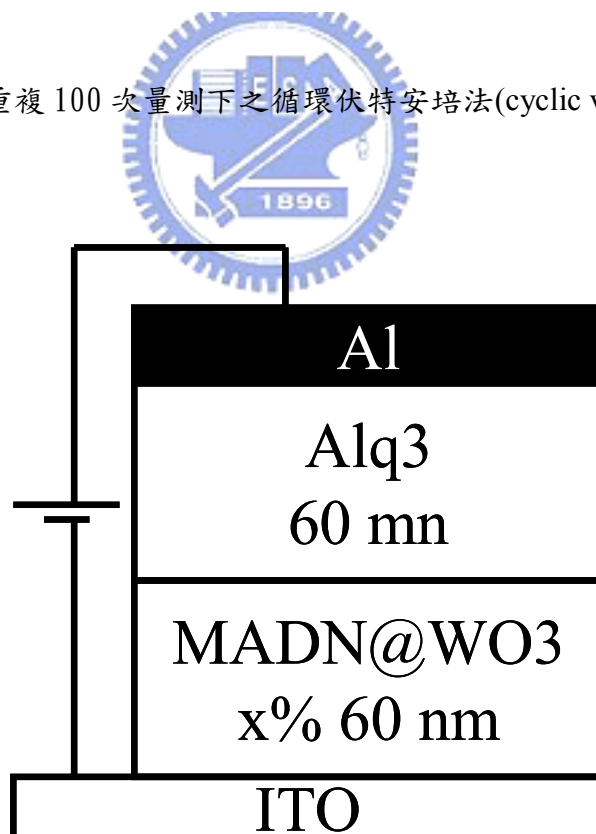


圖 3-9 MADN 摻雜不同濃度 WO₃ 之 hole-only 元件結構圖

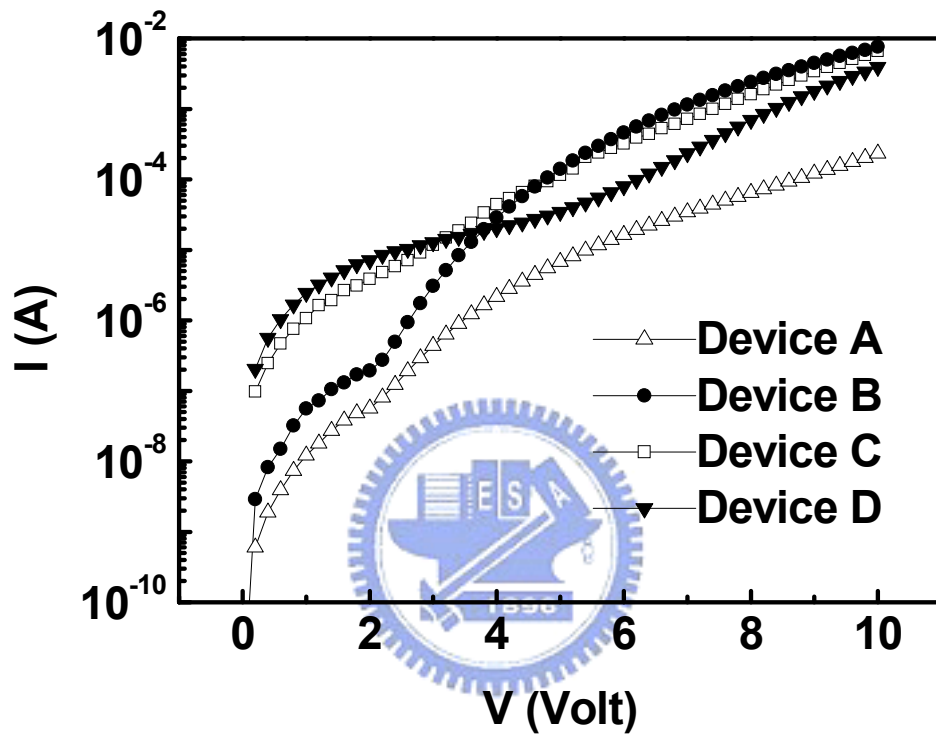


圖 3-10 MADN 摻雜不同 WO_3 濃度下電流-電壓量測比較圖

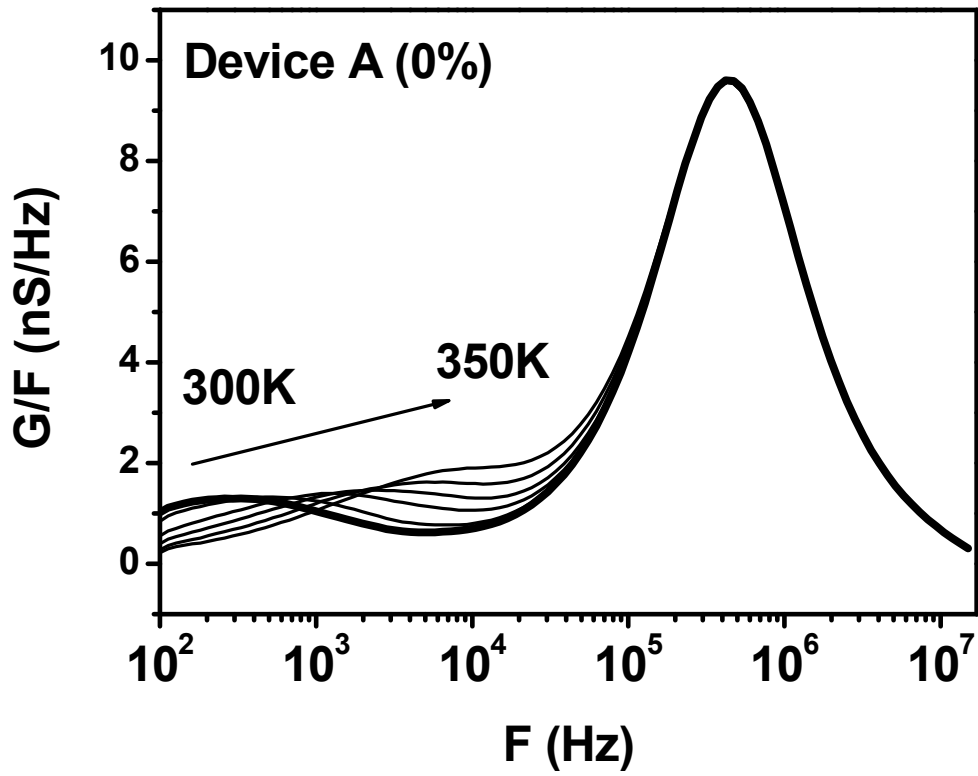


圖 3-11 (a) 元件 A (MADN@ WO_3 0%)在不同溫度下 G/F - F 圖

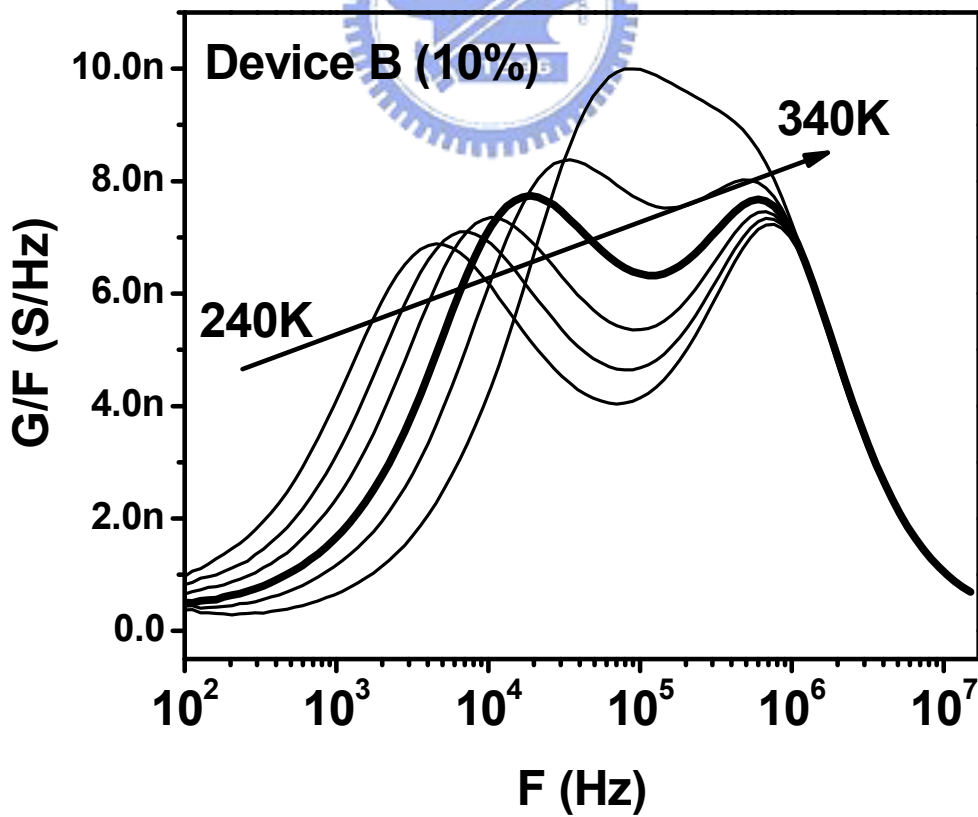


圖 3-11 (b) 元件 B (MADN@ WO_3 10%)在不同溫度下 G/F - F 圖

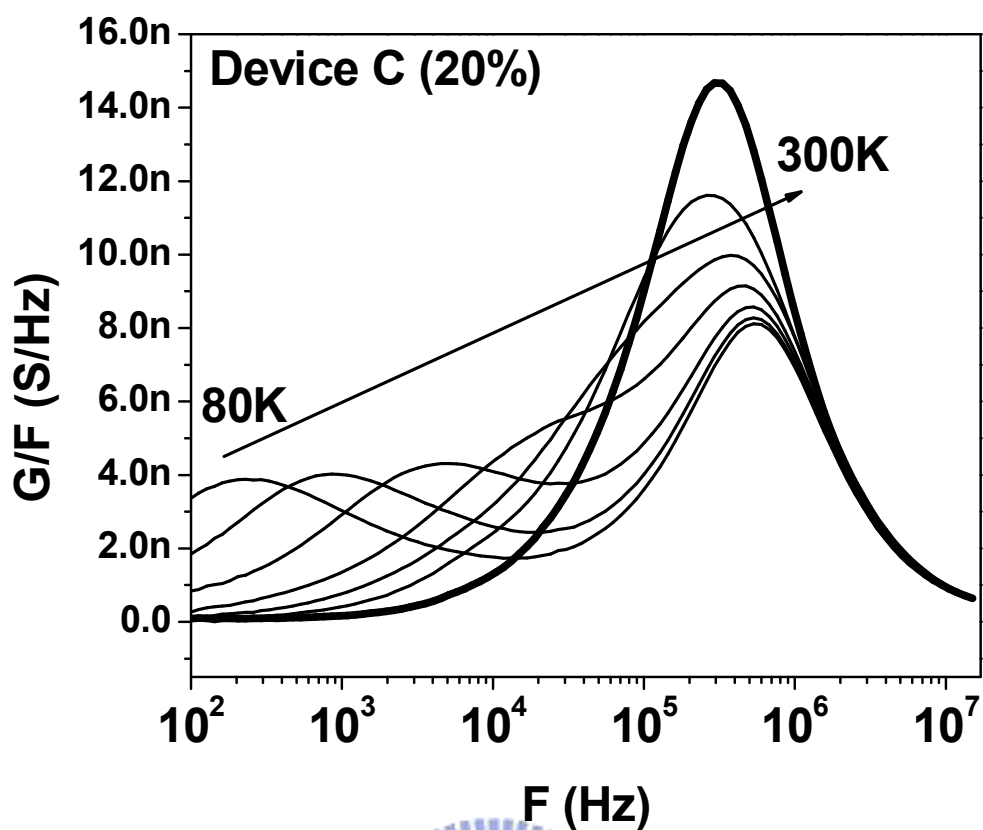


圖 3-11 (c) 元件 C (MADN@ WO₃ 20%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

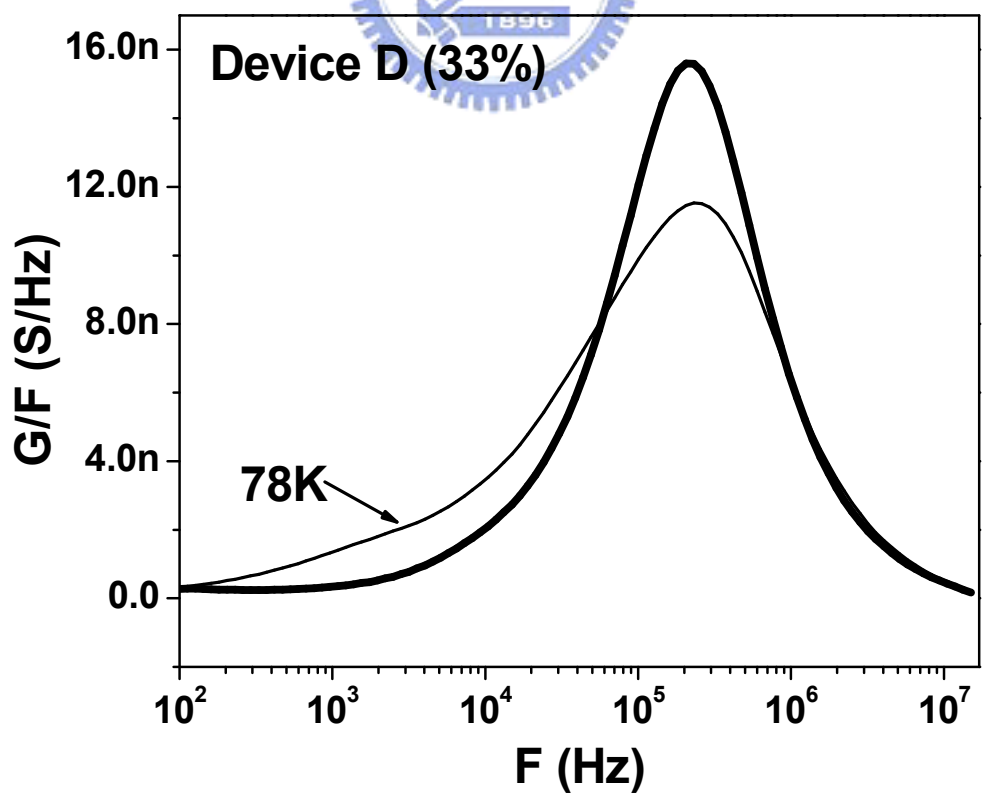


圖 3-11 (d) 元件 D (MADN@ WO₃ 33%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

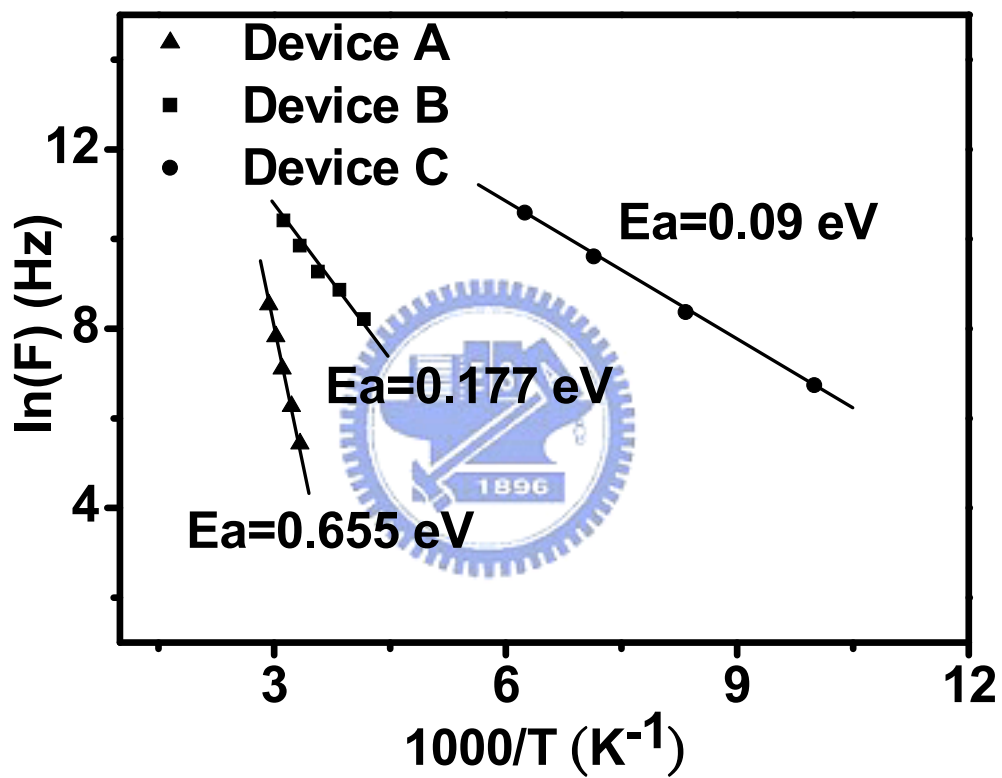


圖 3-12 元件 A、B 與 C 之 $\ln(F)$ 對 $1000/T$ 作圖

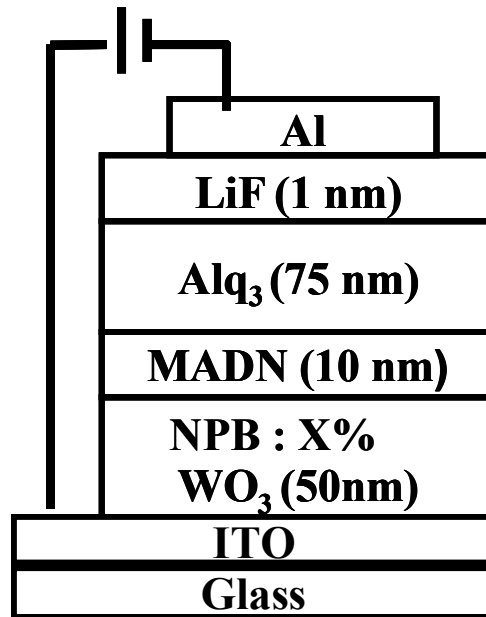


圖 3-12 (a) 使用 NPB@ WO₃ 為 HTL 之 p-i-i 元件結構

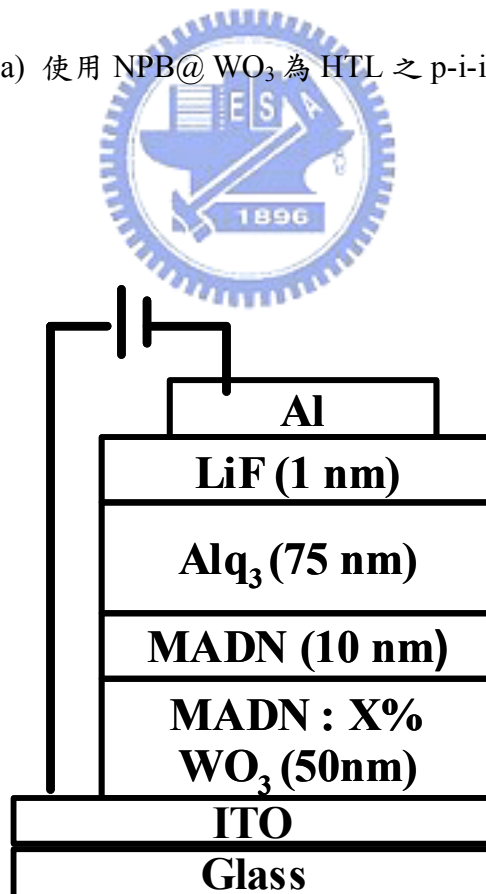


圖 3-12 (b) 使用 MADN@ WO₃ 為 HTL 之 p-i-i 元件結構

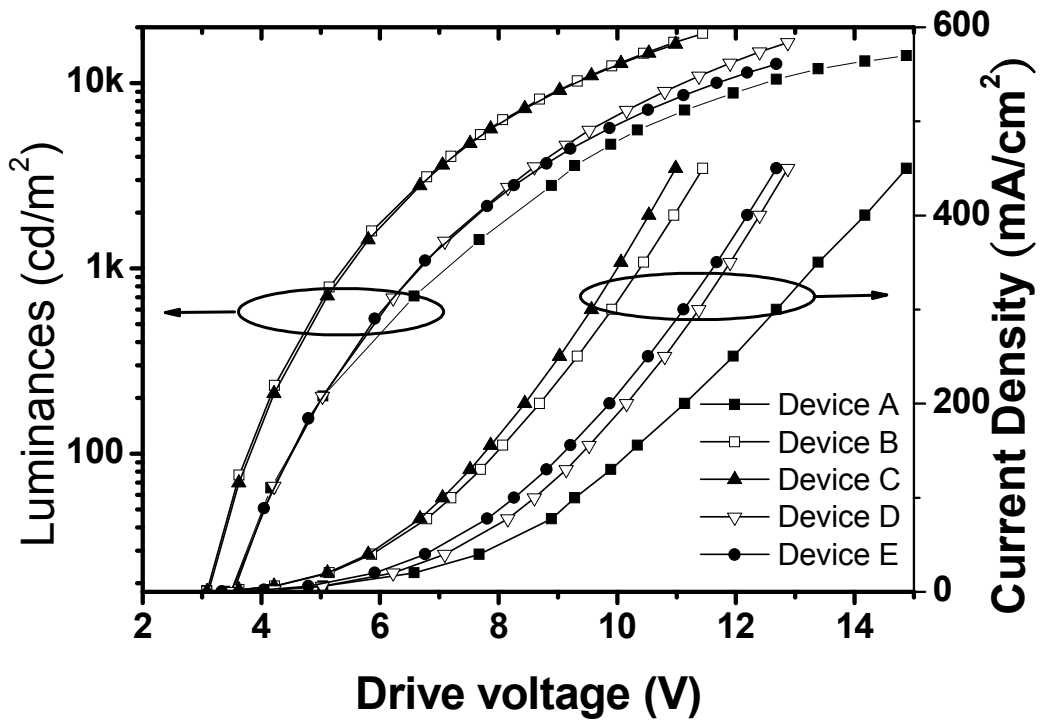


圖 3-14 元件 A、B、C、D 與 E 亮度-電流密度-電壓(L-J-V)的實驗結果

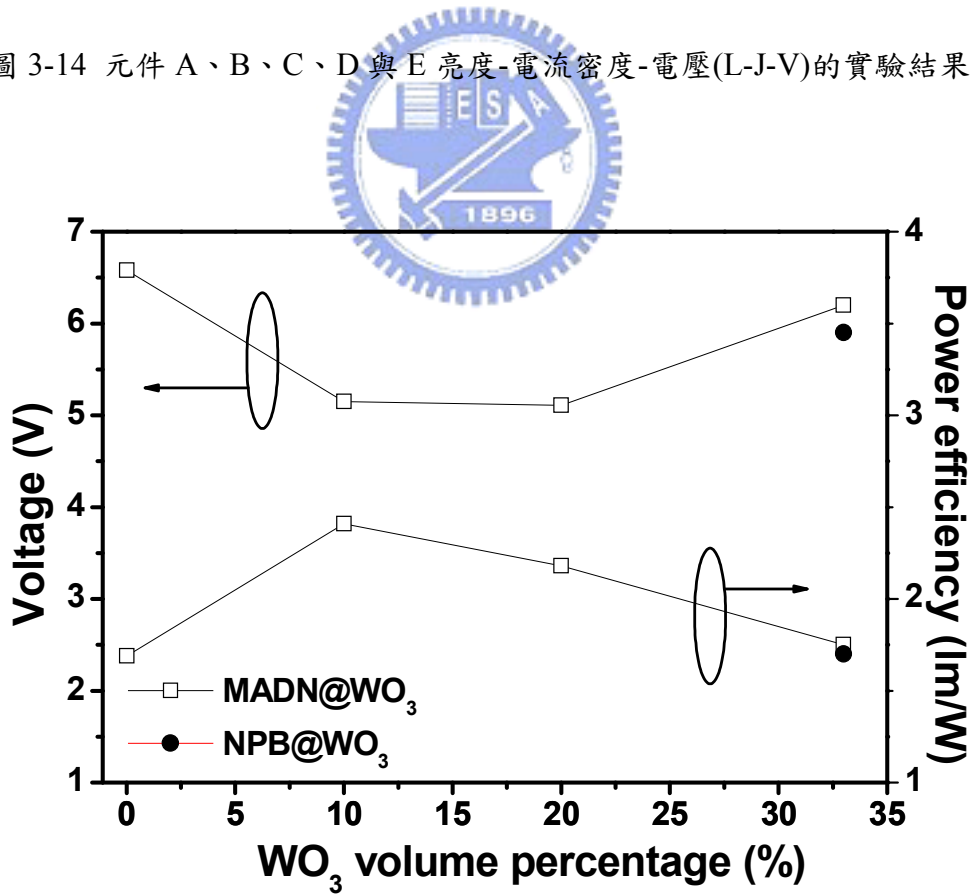


圖 3-15 元件 A~E 在 20 mA/cm² 電流密度下在不同濃度下電壓與元件亮度比較圖

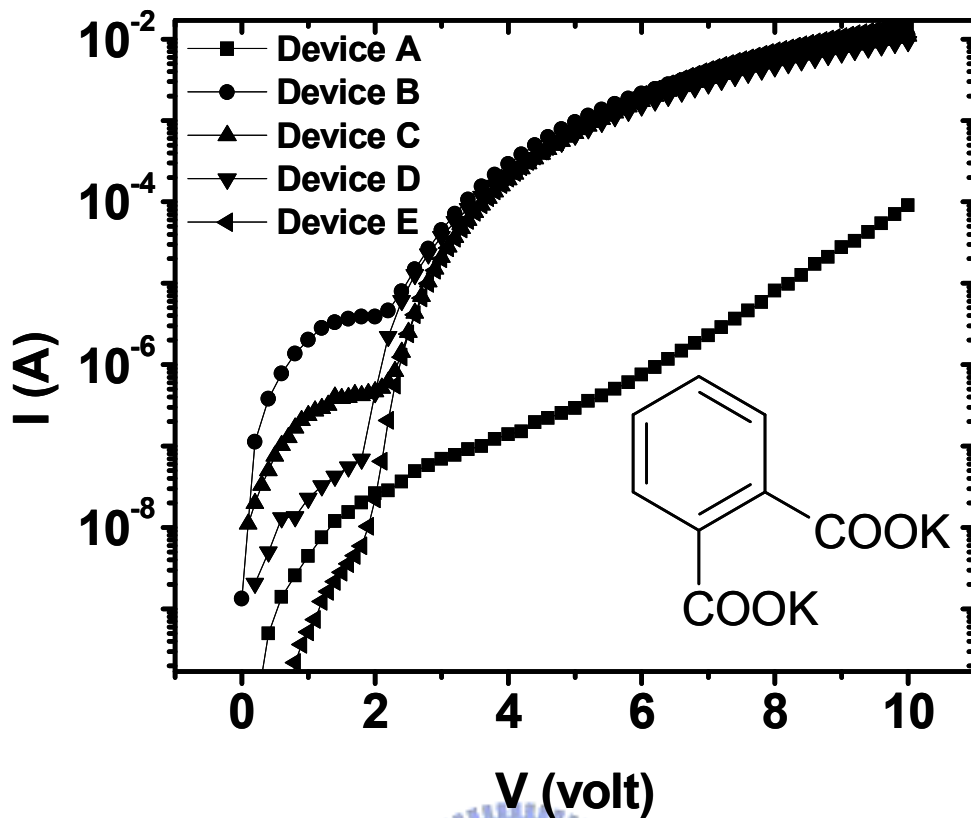


圖 3-16 為元件 A-E 在室溫下的電流-電壓量測圖而插圖為 PAK2 的分子結構

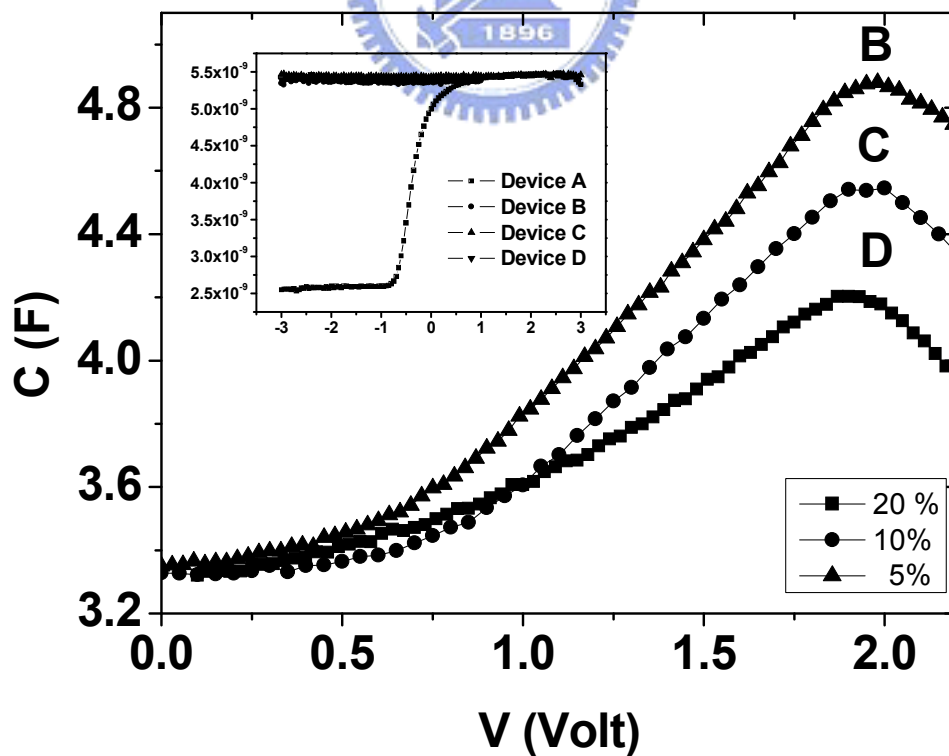


圖 3-17 元件 B、C 與 D 在室溫下的電容-電壓量測圖，插圖則為章節 3-2-1 中 p 型摻雜研究元件的電容-電壓圖

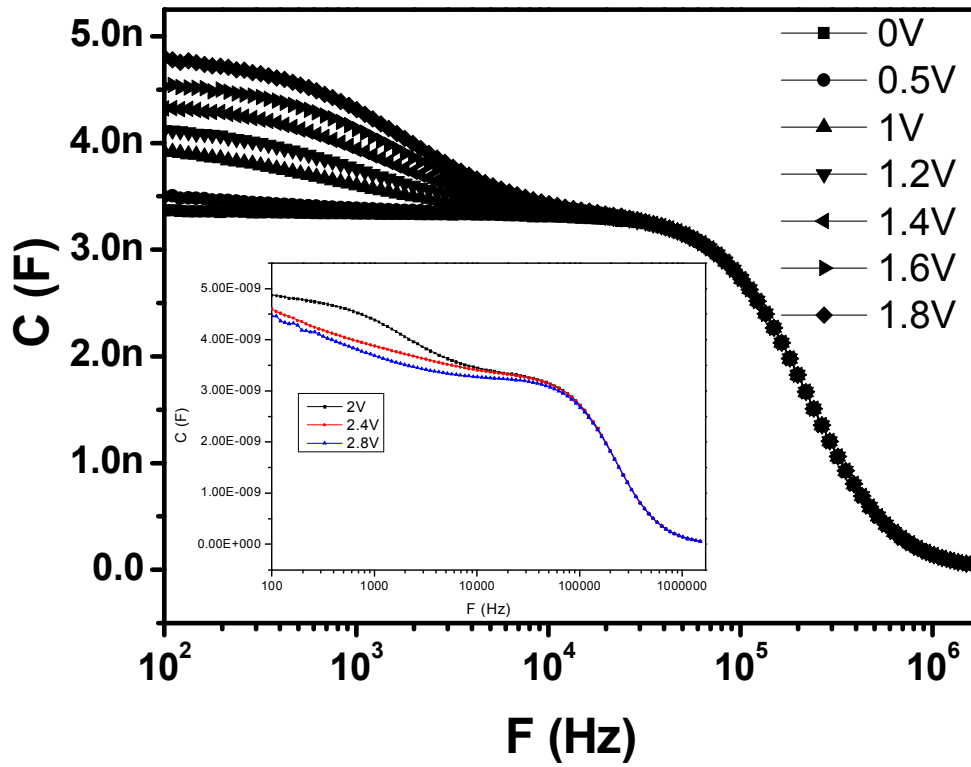


圖 3-18 (a) 元件 B 在室溫不同偏壓下的電容-頻率量測圖

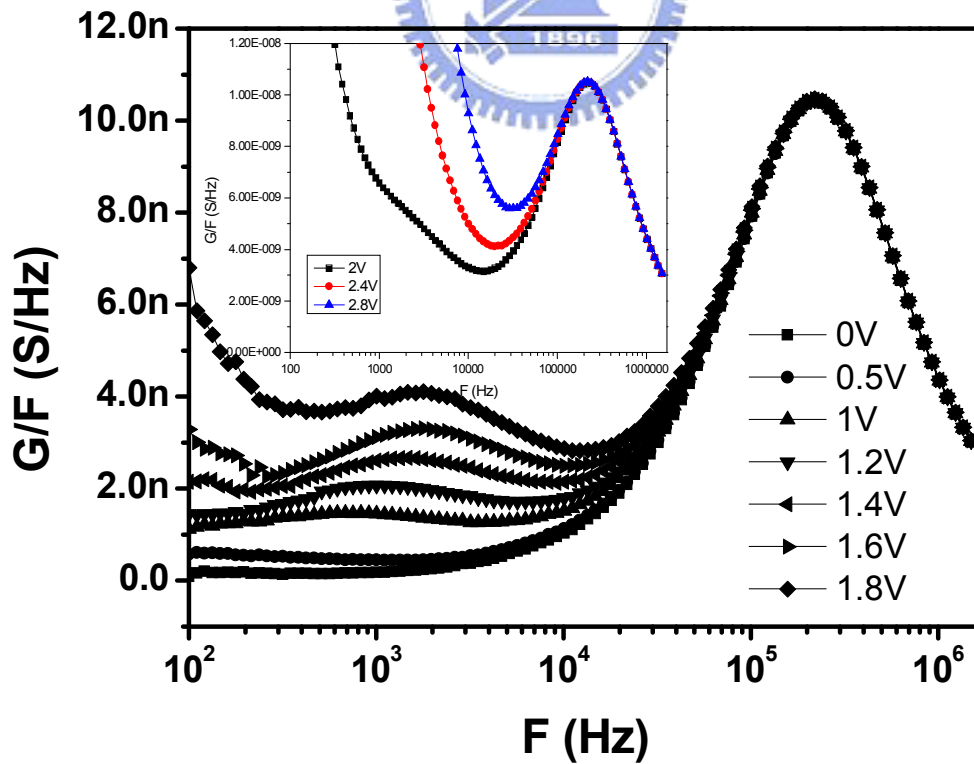


圖 3-18 (b) 元件 B 在室溫不同偏壓下電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖

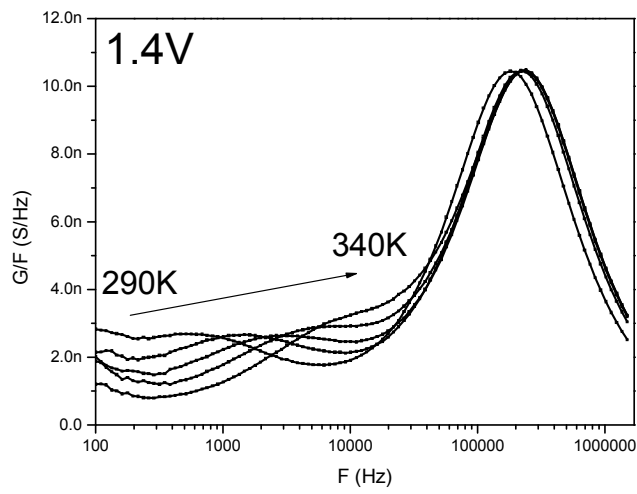
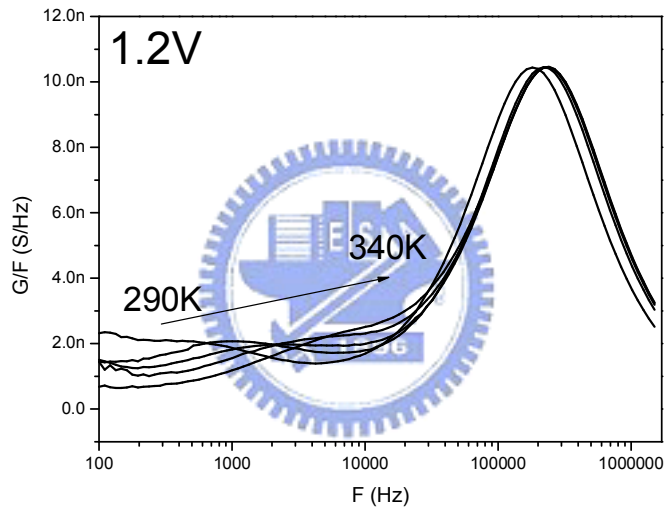
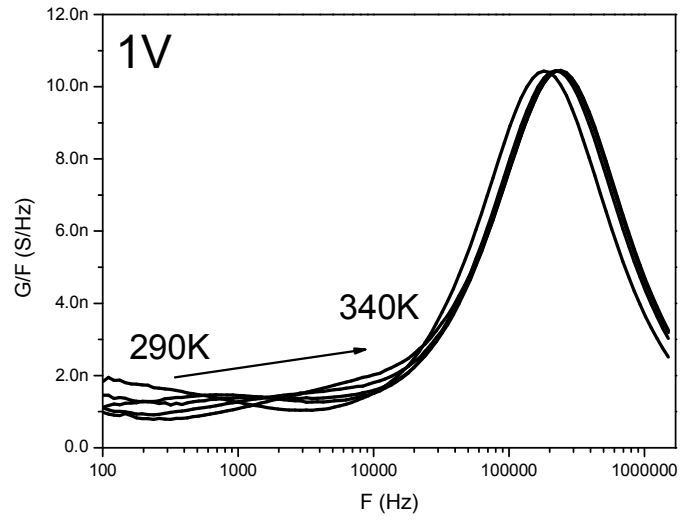


圖 3-19 元件 B 在 1~2 伏特變溫的 G/F - F 量測圖

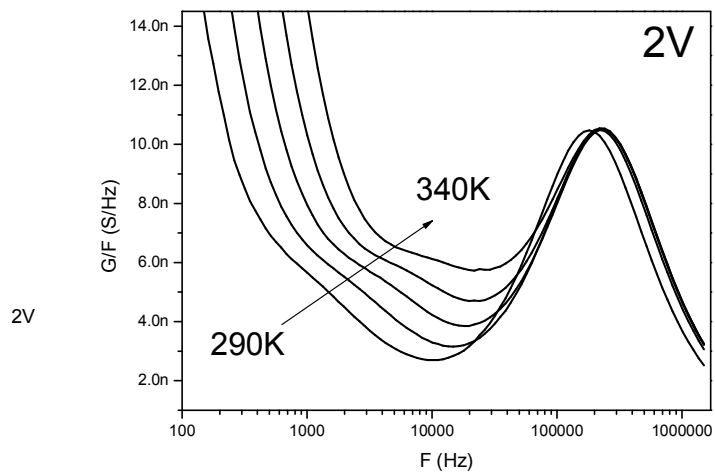
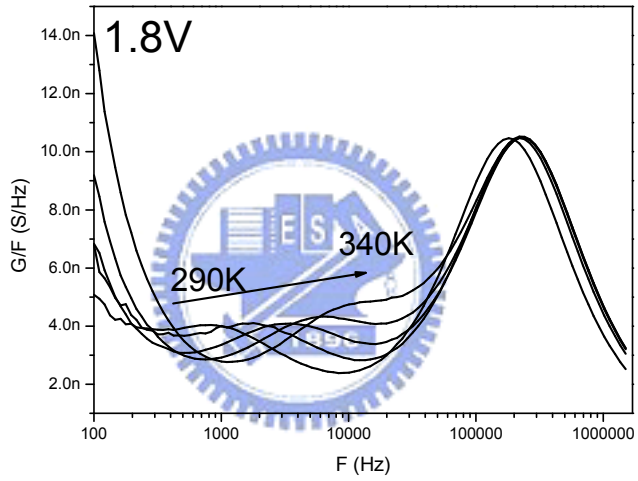
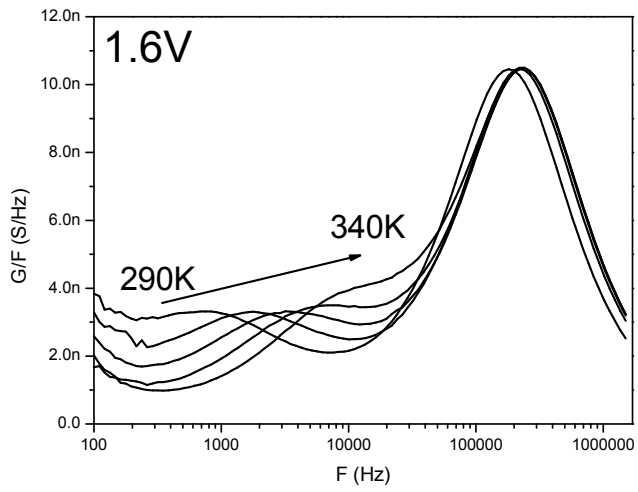


圖 3-19 元件 B 在 1~2 伏特變溫的 G/F-F 量測圖

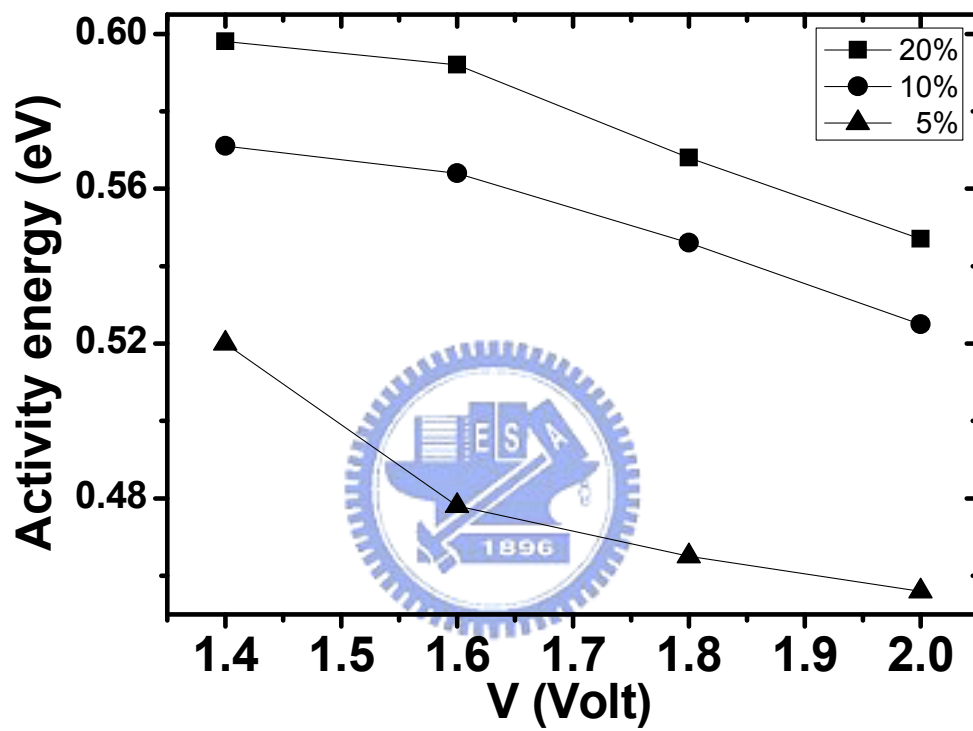


圖 3-20 元件 B-D 在不同外加偏壓之活化能

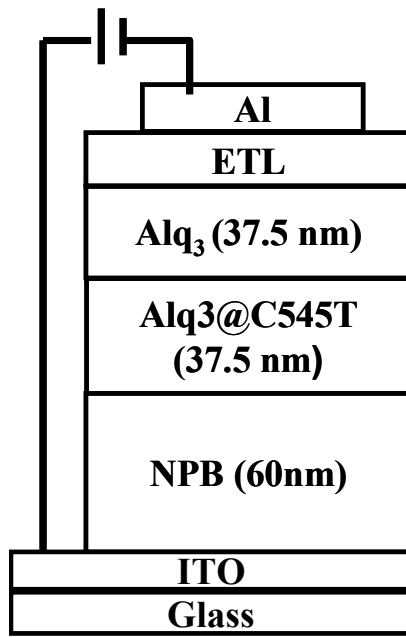


圖 3-21 i-i-n 結構示意圖，ETL 為 BPhen 摻雜 PAK2 (1nm)與 LiF (1nm)

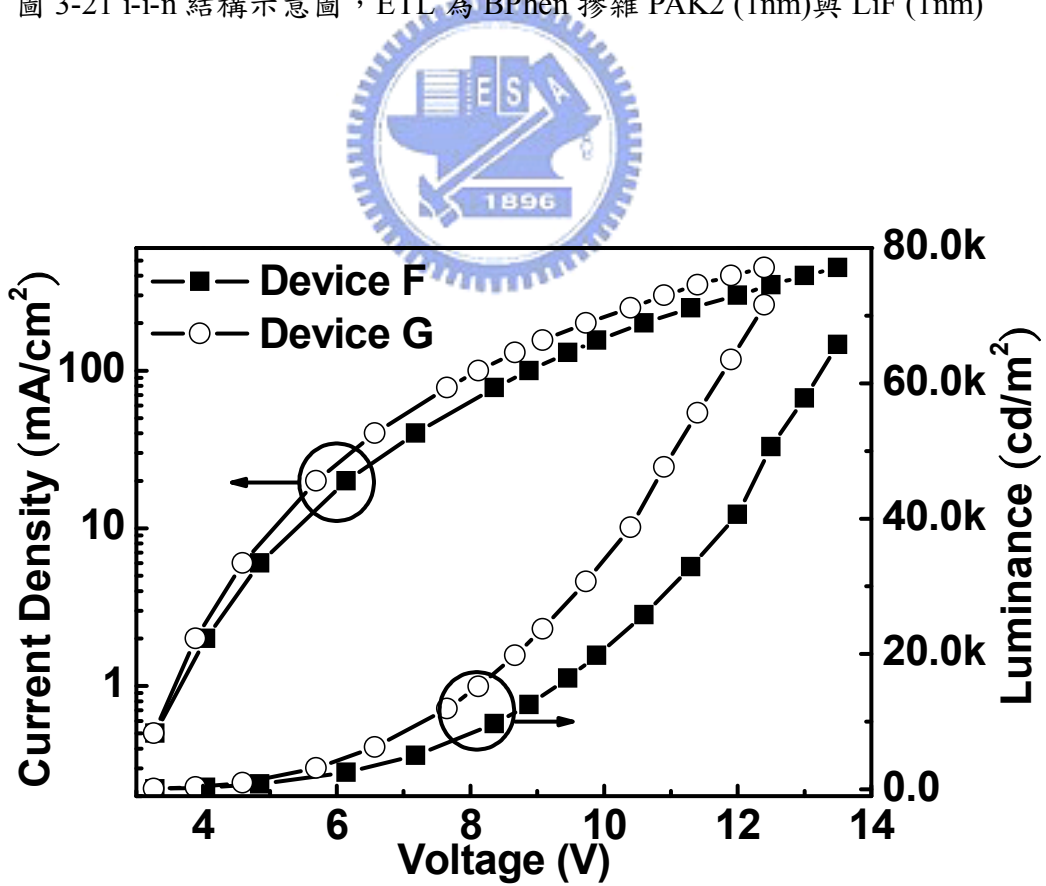


圖 3-22 元件 F 與 G 在室溫下的 $J-L-V$ 量測圖

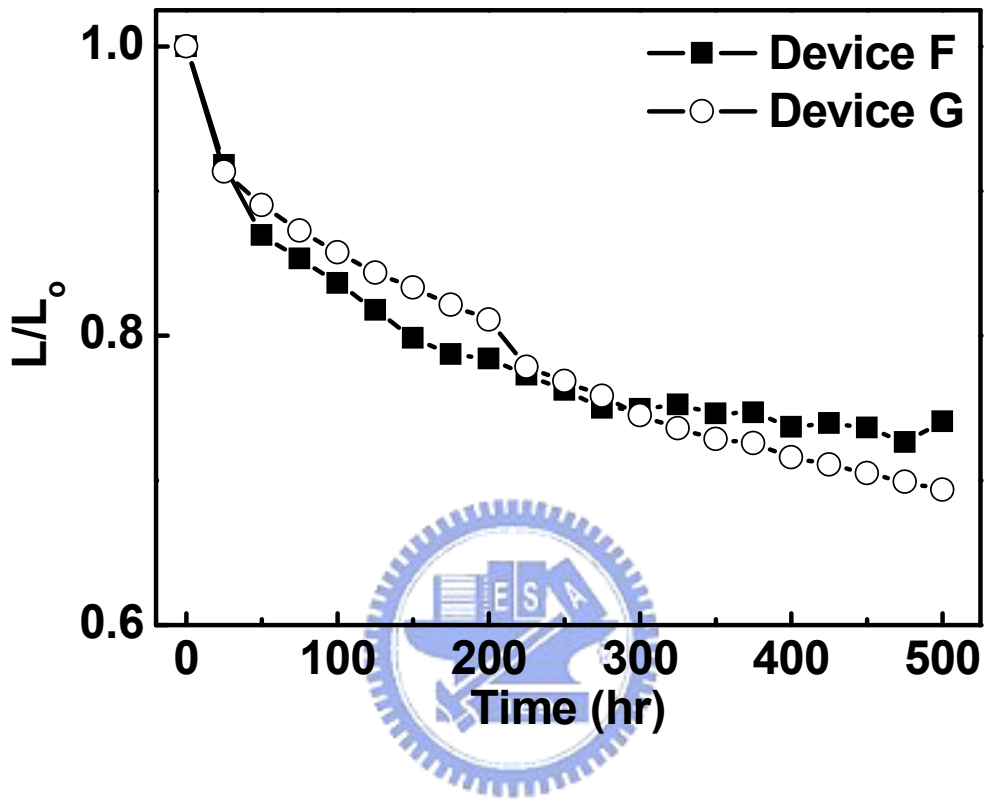


圖 3-23 元件 F 與元件 G 在 20 mA/cm^2 下之亮度隨時間衰減圖

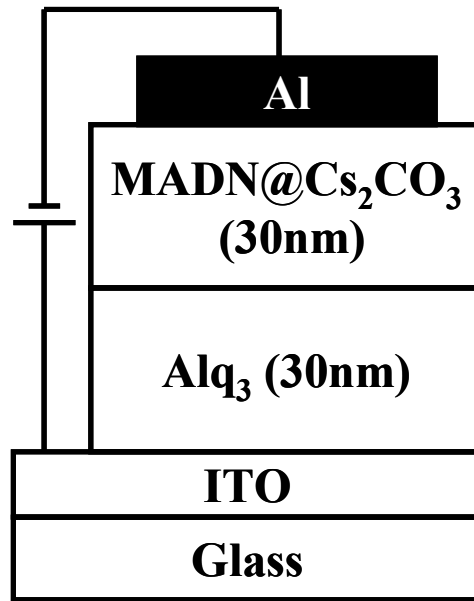


圖 3-24 (a) 使用 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 之單純電子注入元件結構圖

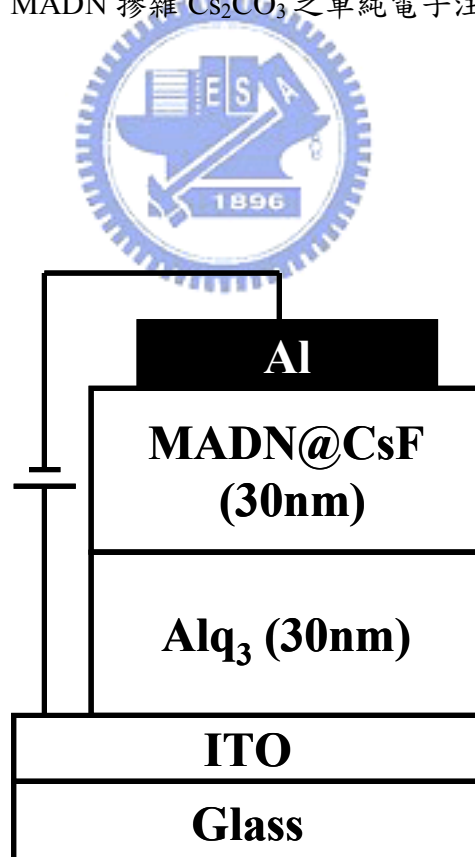


圖 3-24 (b) 使用 MADN 摻雜 CsF 之單純電子注入元件結構圖

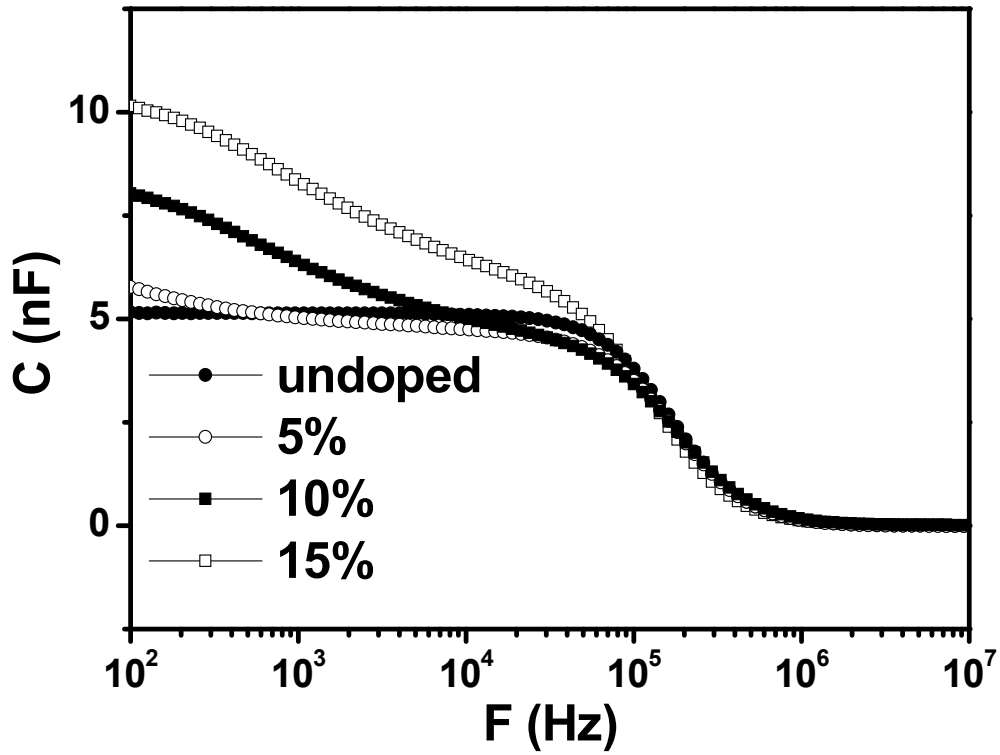


圖 3-25 (a) 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加值流電壓下的電容-頻率量測圖

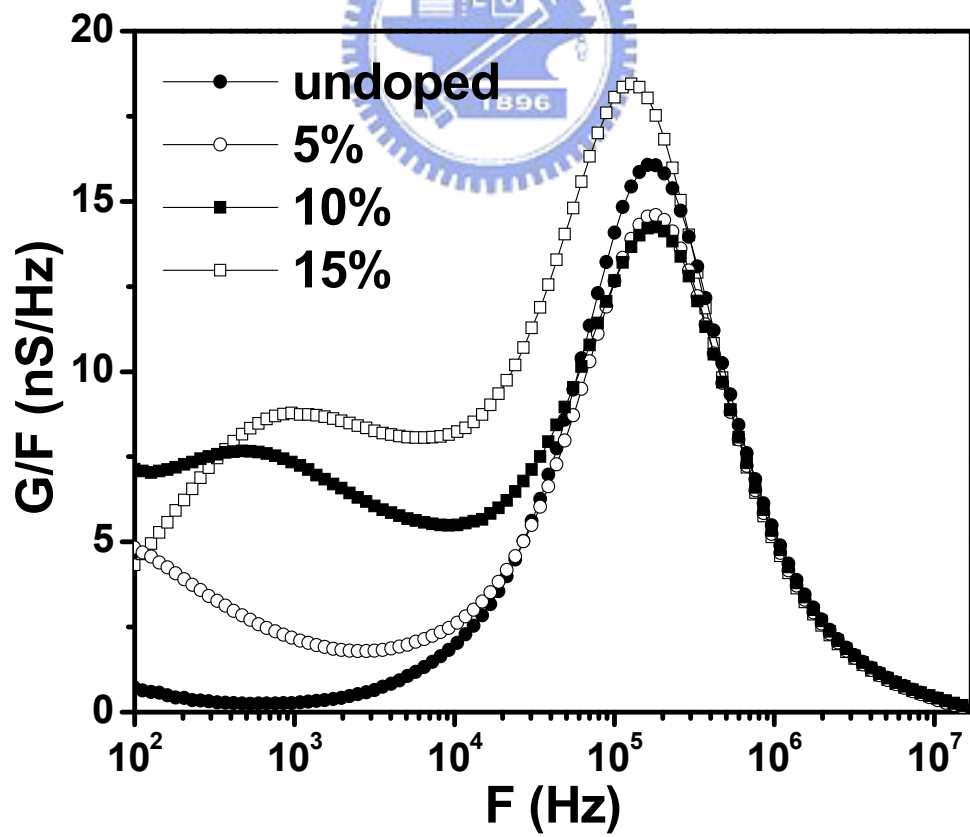


圖 3-25 (b) 元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加值流電壓下電導/頻率-頻率量測圖

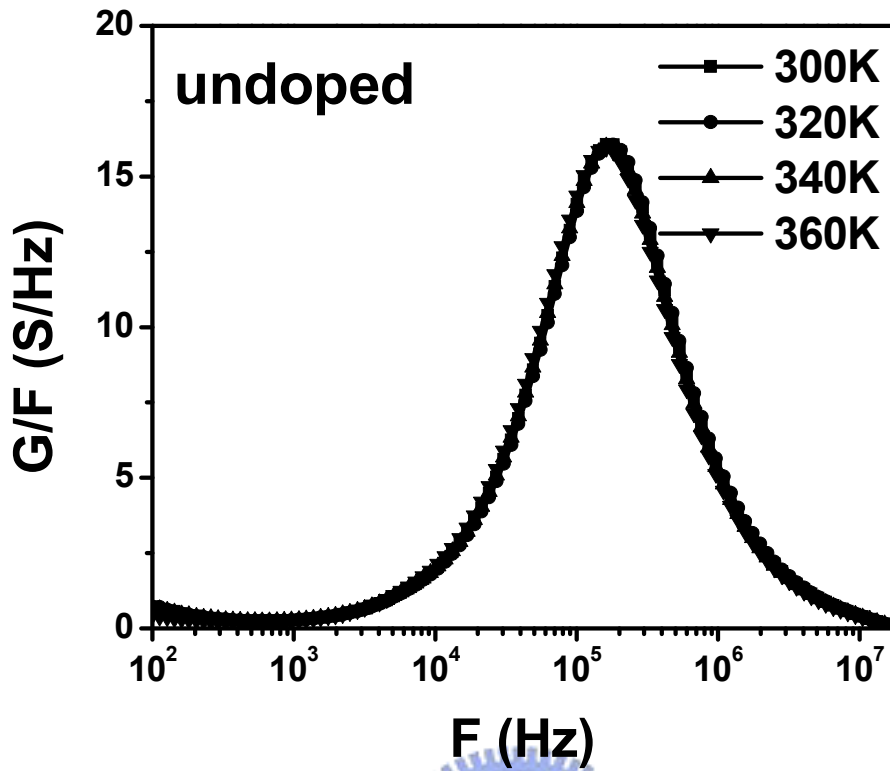


圖 3-26 (a) 元件 A (MADN@Cs₂CO₃ 0%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

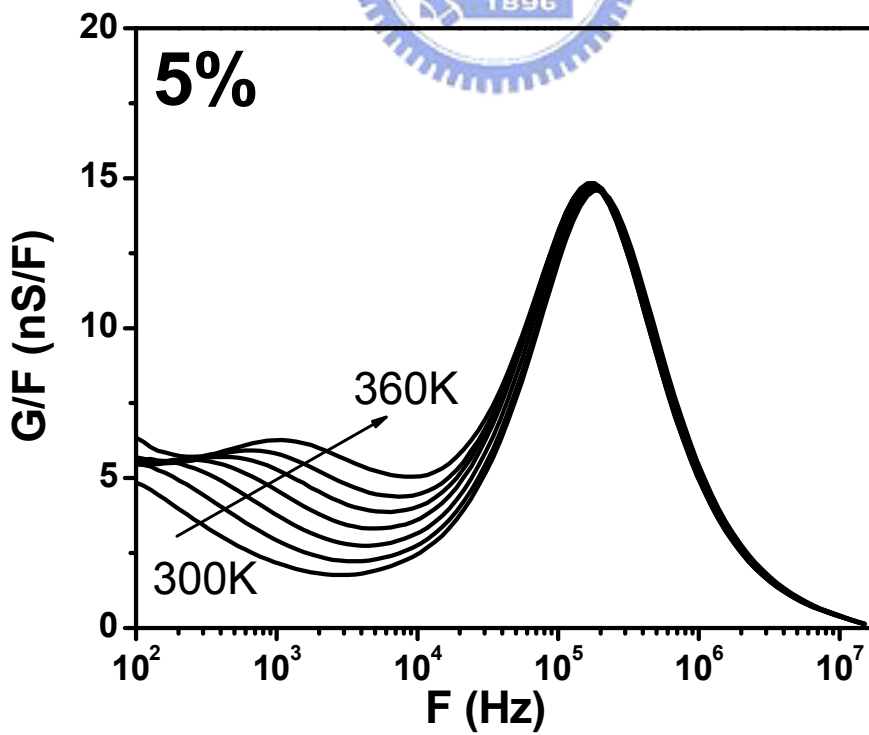


圖 3-26 (b) 元件 B (MADN@Cs₂CO₃ 5%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

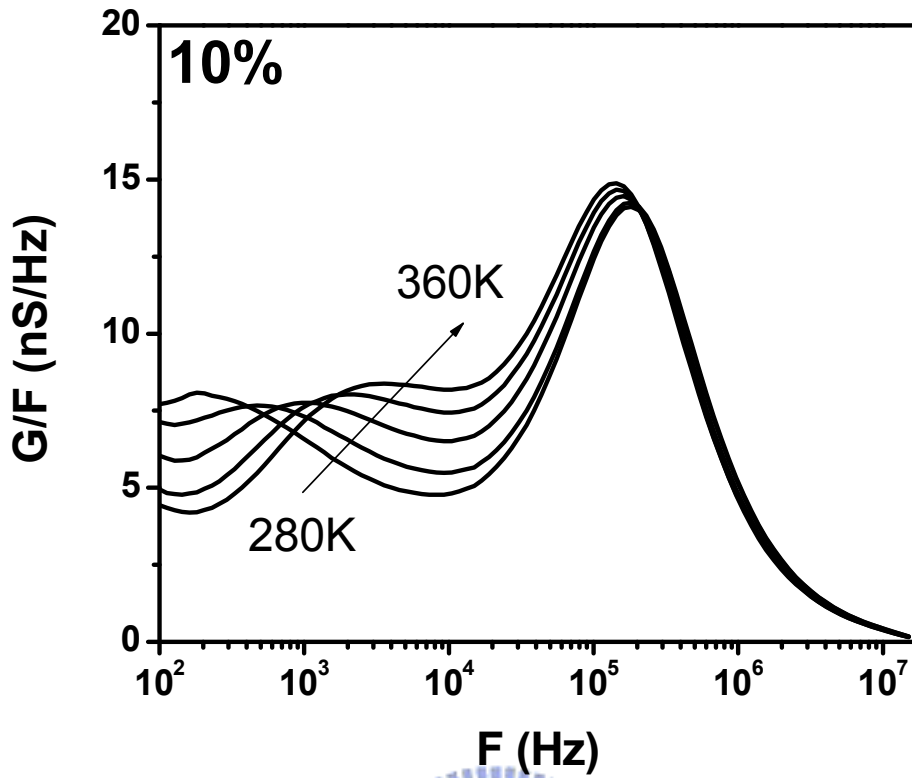


圖 3-26 (c) 元件 C (MADN@ Cs₂CO₃ 10%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

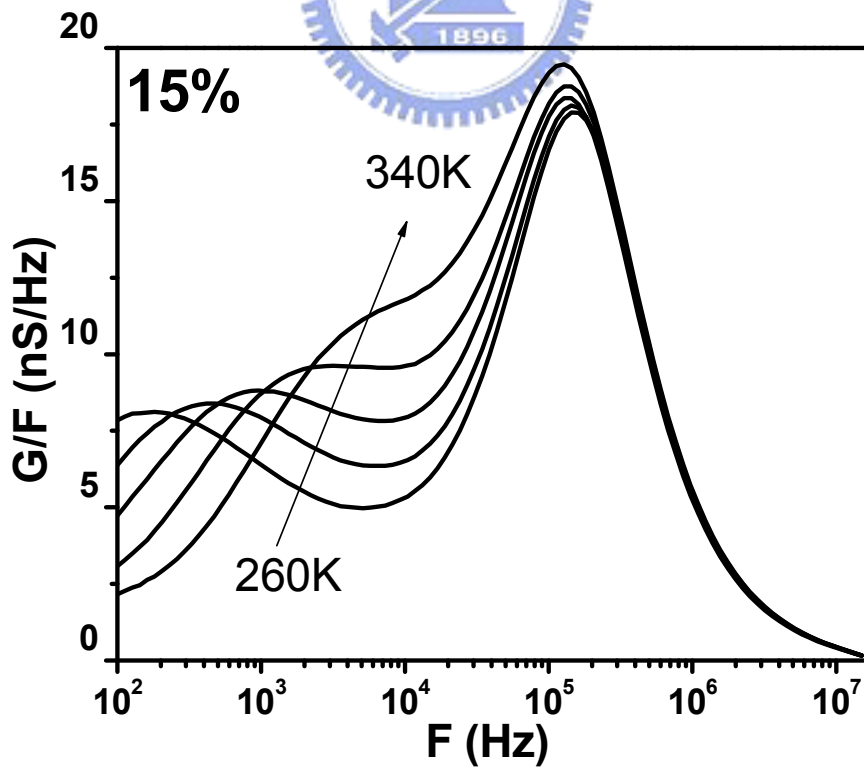


圖 3-26 (d) 元件 D (MADN@ Cs₂CO₃ 15%) 在不同溫度下 G/F-F 圖

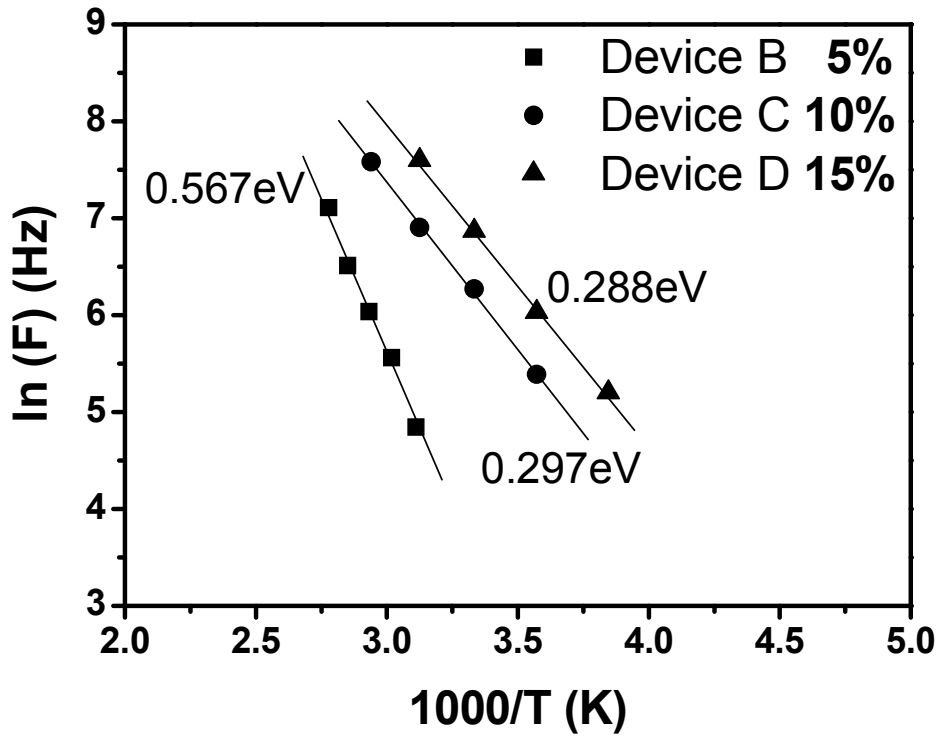


圖 3-27 元件 B、C 與 D 之 $\ln(F)$ vs. $1000/T$

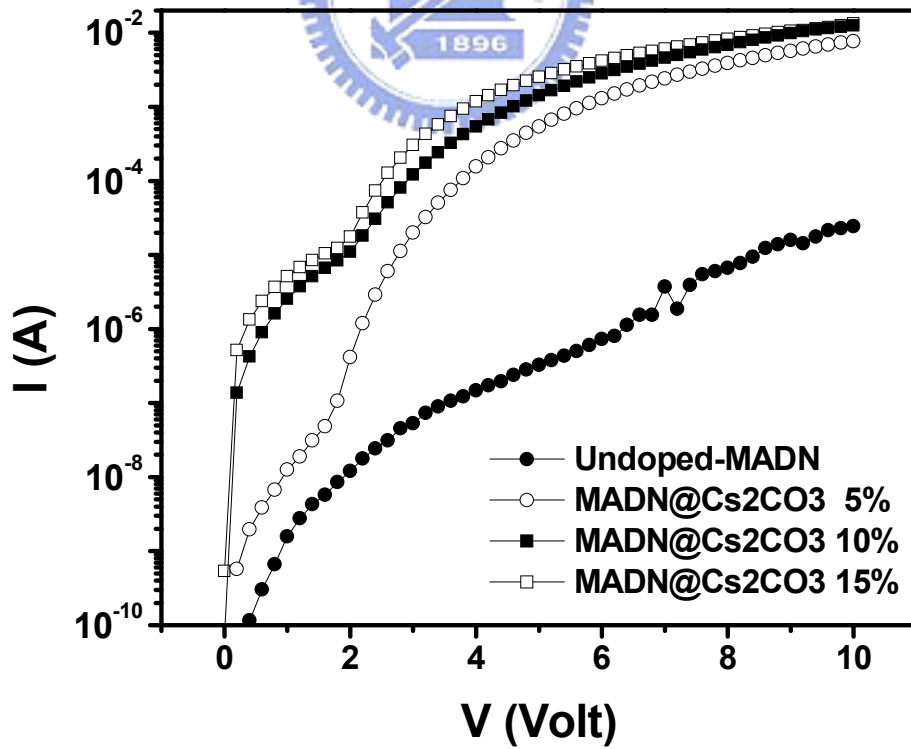


圖 3-27 元件 A、B、C 與 D 在室溫下的 I-V 量測圖

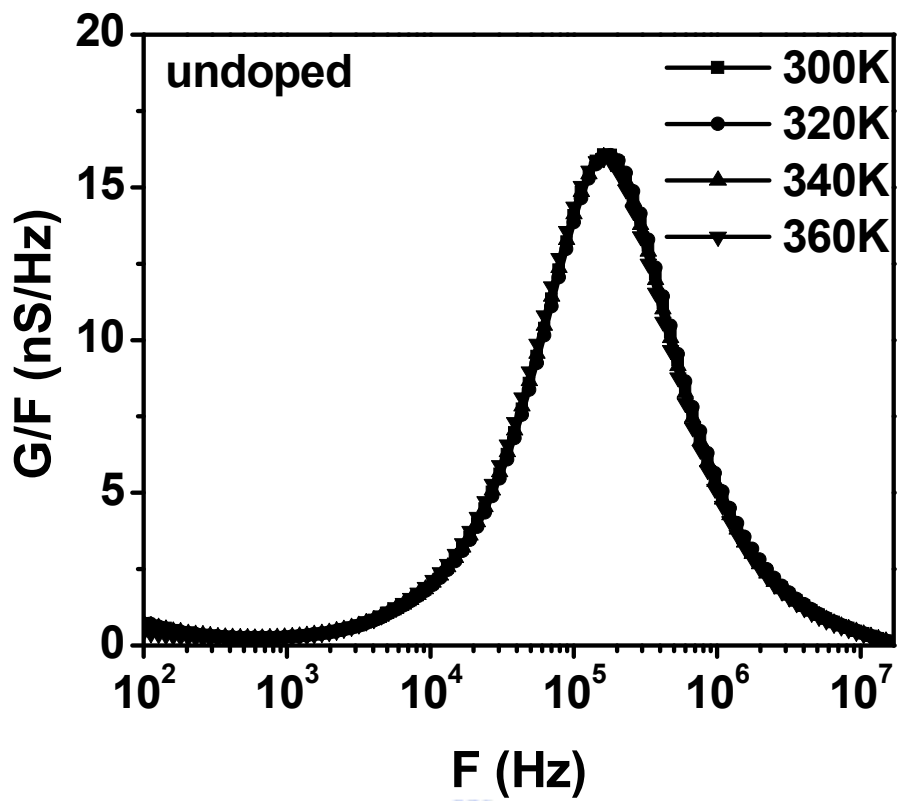


圖 3-28 (a) 元件 I 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F - F 的量測比較圖

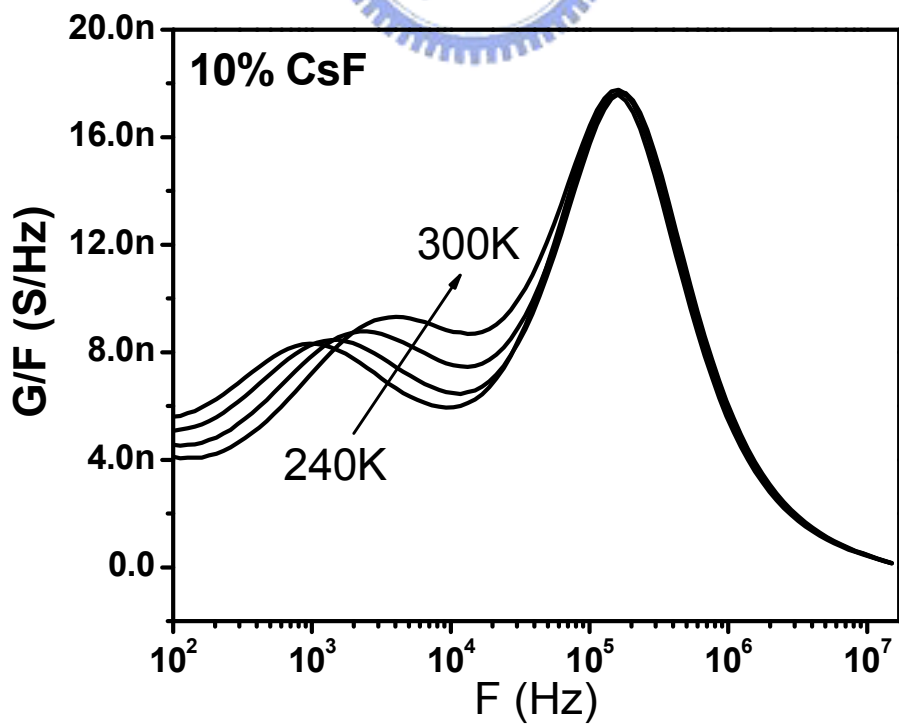


圖 3-28 (b) 元件 II 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F - F 的量測比較圖

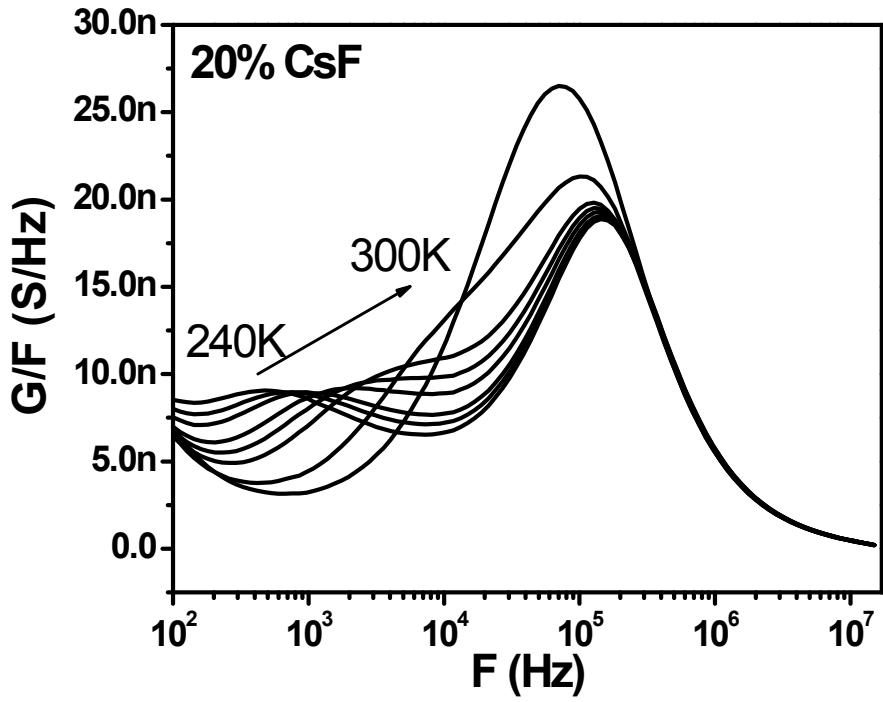


圖 3-28 (c) 元件 III 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖

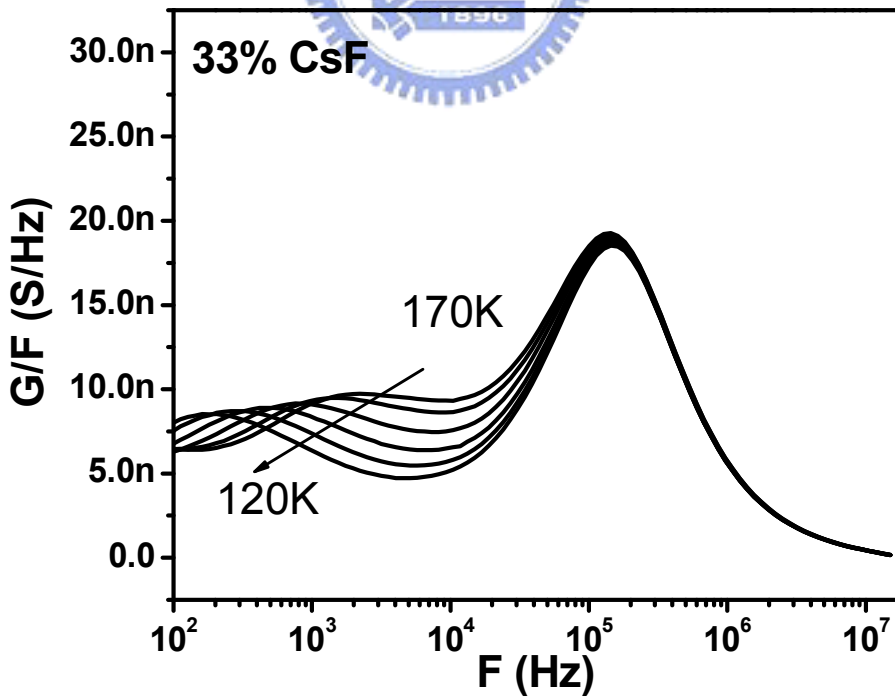


圖 3-28 (d) 為元件 IV 在不同溫度下且無外加偏壓下的 G/F-F 的量測比較圖

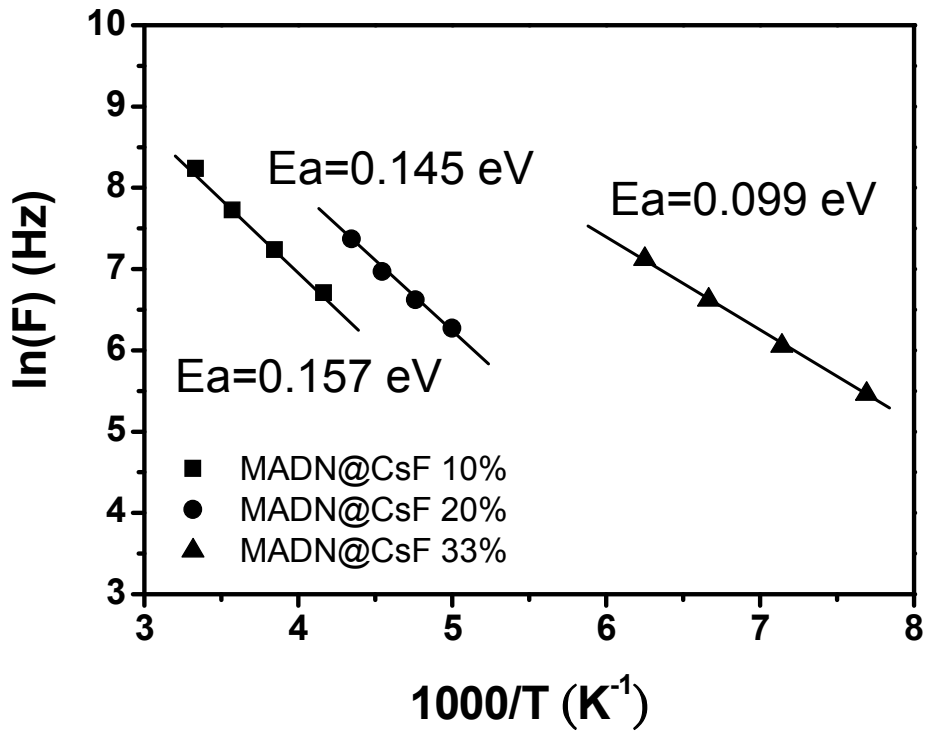


圖 3-29 不同溫度下 MADN@CsF 所對應的頻率對溫度的倒數作圖

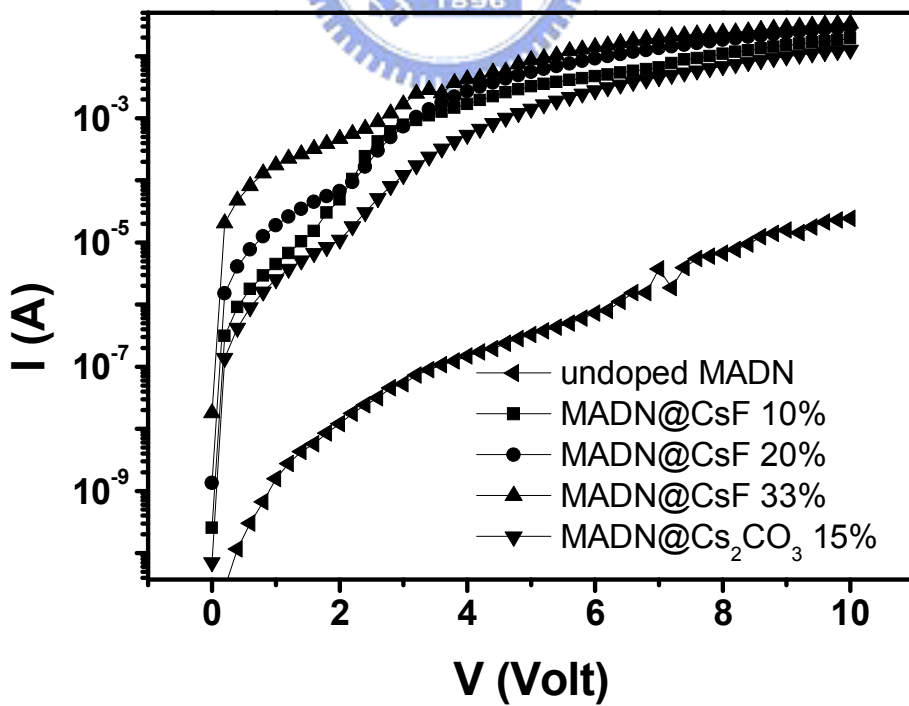


圖 3-30 元件 I、II、III、IV 與 D 在室溫下所量測的電流-電壓圖

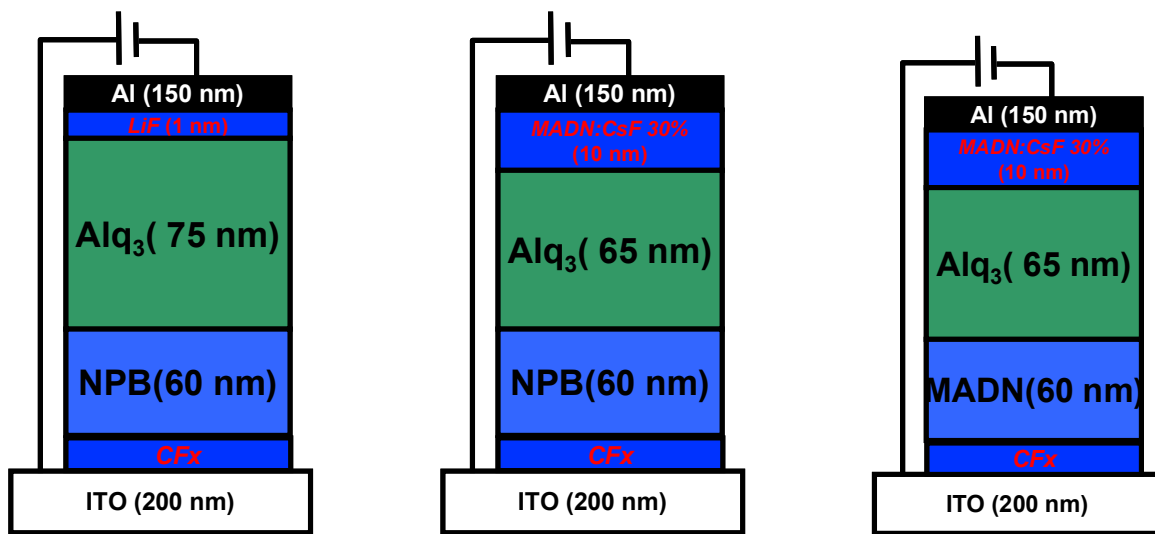


圖 3-31 (a)、(b)與(c) 不同 *i-i-n* 元件 A、B 與 C 之結構圖

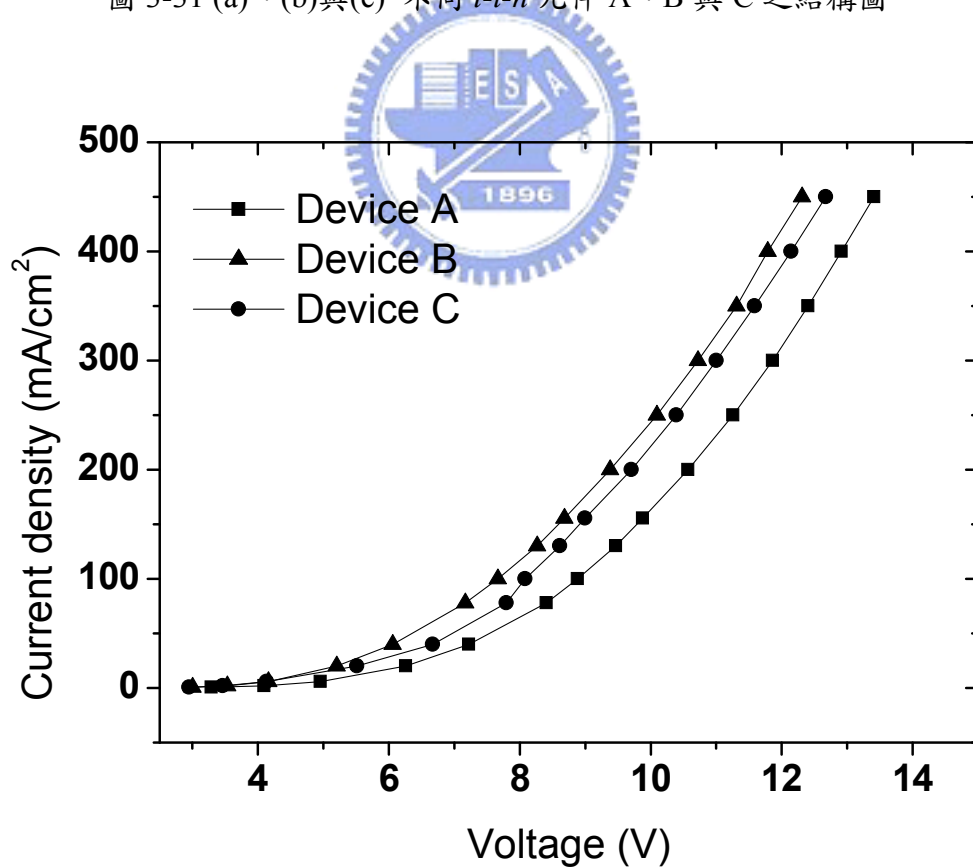


圖 3-32 不同 *i-i-n* 結構之元件 A、B 與 C 電流-電壓圖

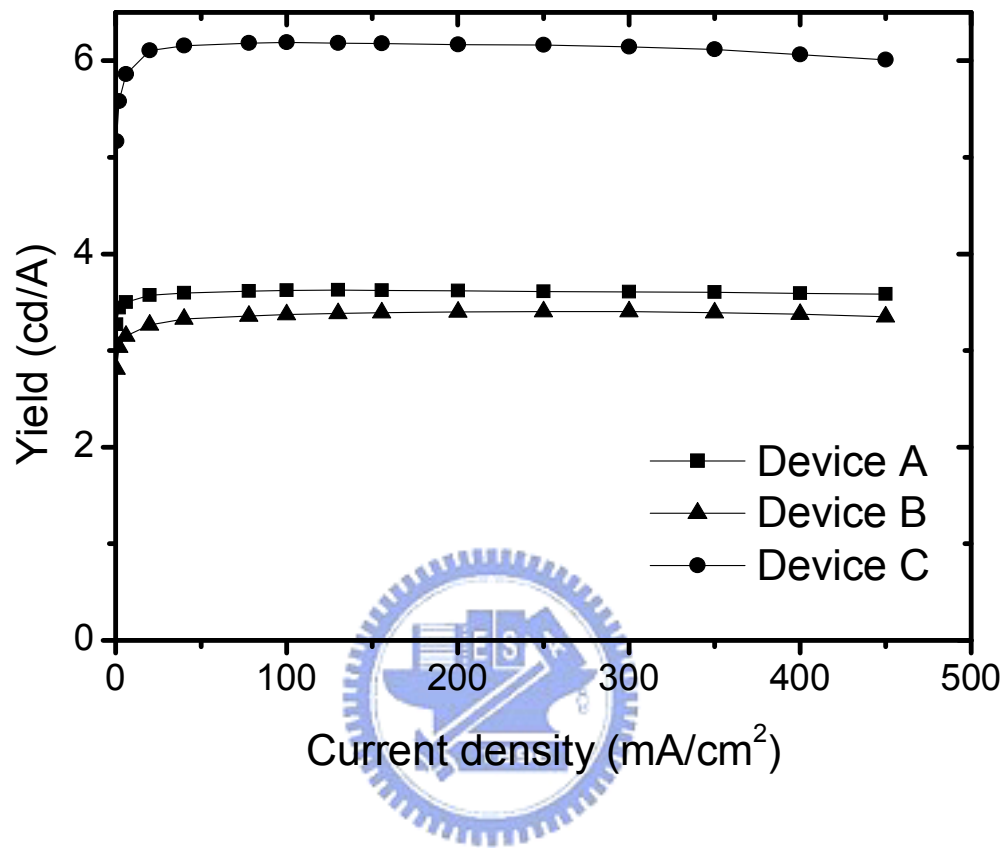


圖 3-33 不同 $i-i-n$ 元件的亮度/電流-電流密度(yield-current density)比較圖

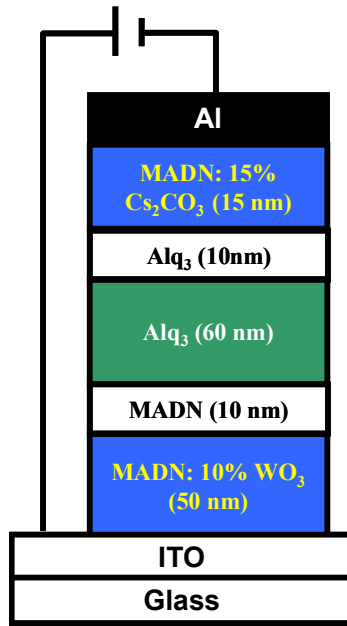


圖 3-34 使用 MADN 為電子注入與電洞傳輸層之 *p-i-n* 結構圖

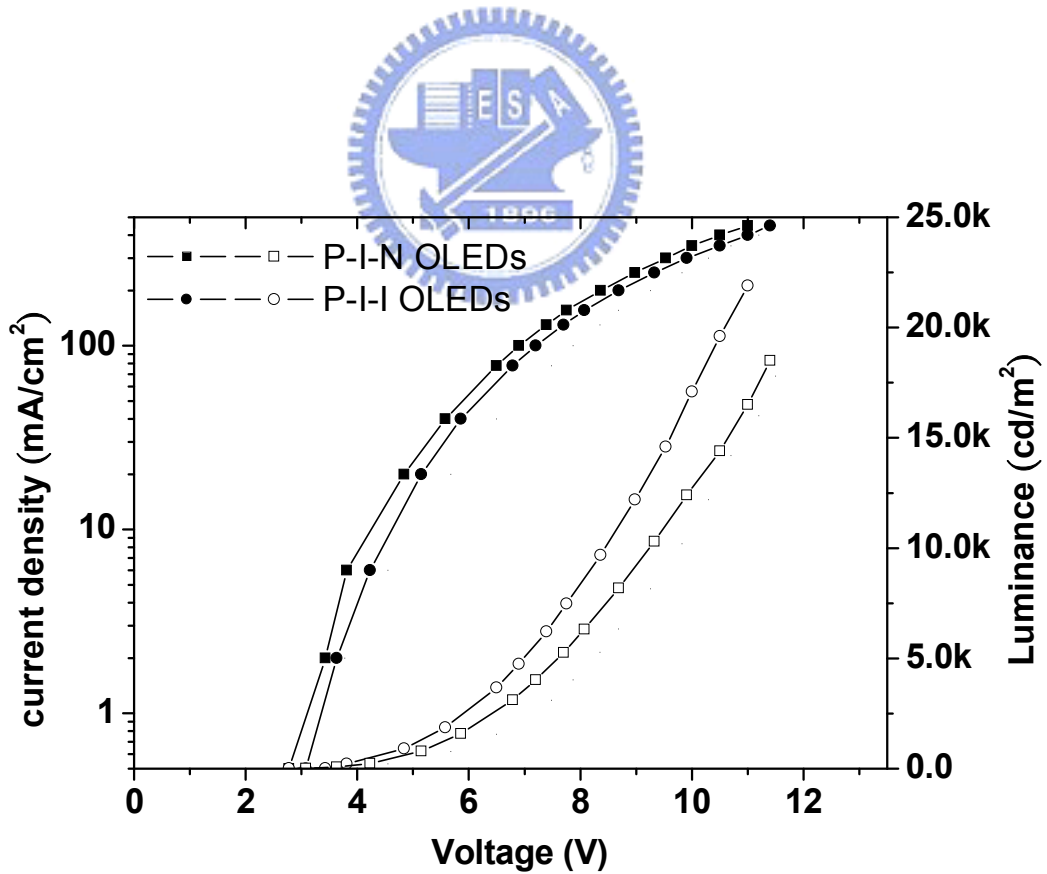


圖 3-35 *p-i-n* 元件 D 與章節 3-2-3 中的 *p-i-i* 元件 C 之 *J-L-V* 比較圖

參考文獻

- [1] J. Kido, Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2721 (1998)
- [2] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
- [3] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrow, S. R. Forrest, *NATURE* **389**, 362 (1997)
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995)
- [5] 黃孝文, 陳金鑫, ”有機發光二極體技術及應用”
- [6] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature (London)*. **397**, 121(1999)
- [7] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160(1996)
- [8] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793(1992)
- [9] Y. Kim, H. Park, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 599(1996)
- [10] G. F. He, O. Schneider, D. S. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, *J. Appl. Phys.* **95**, 5773(2004)
- [11] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 729 (1998).
- [12] C. Ganzorig and M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4211 (2000).
- [13] D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1659 (1995).
- [14] F. Huang, A. G. MacDiamid, and B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2415 (1997).
- [15] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3202 (1998).
- [16] T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, H. Mizutani, *SID Symposium Digest*, pp. 154-157, (2004).
- [17] C. C. Lee, “Photoelectric devices”, U. S. Pat. No. 20060147649A1.

- [18] C. C. Chang, M. T. Hsieh, J. F. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, Appl. Phys. Lett. **89**, 253504 (2006).
- [19] M. T. Hsieh, C. C. Chang, J. F. Chen, C. H. Chen, Appl. Phys. Lett. **89**, 103510 (2006).
- [21] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Phys. **89**, 1704 (1994)
- [22] B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chan, W. Gambling, H. Tian, and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)
- [23] C. Godet, J. Kanickl, and A. V. Gelatos. J. Appl. Phys. 71, 5022 (1992)
- [24] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao, C. H. Chen, Appl. Phys. Lett., **85**, 3301 (2004).
- [25] M. H. Ho, Y. S. Wu, S. W. Wen, M. T. Lee, T. M. Chen, C. H. Chen, K. C. Kwok, S. K. So, K. T. Yeung, Y. K. Cheng, Z. Q. Gao, Appl. Phys. Lett., **89**, 252903 (2006).
- [26] B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chen, W. Gambling, H. Tian and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)
- [27] T. Yasuda, Y. Yamaguchi, D. C. Zou, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. Part 1, **41**, 5626 (2002)

第四章

有機摻雜擴散研究

4-1 引言

在 1987 年第一個高效率異質界面結構的有機發光元件被發表之後[1]，因為其優越及獨特的光電特性使其在顯示及照明上的應用被寄予相當大厚望，吸引許多研究團體紛紛投入研究。但是有機發光元件本質上 low power efficiency 與 high driving voltage 的缺點是非常不利於作為一個發光元件上[2]。為了能將有機發光元件順利的應用在商業化產品上，改善載子注入特性、降低元件驅動電壓與延長元件壽命是目前最需要被克服的課題。近年來有機摻雜技術被廣泛的研究，因為有機發光元件經由摻雜後能增加載子在介面注入的效率並且同時能降低摻雜層的阻抗進而減少元件中的歐姆損耗(ohmic losses) [3-12]。不過在使用有機摻雜技術會面臨注入單一極性載子過多而導致電子電洞數量不平衡而影響元件發光效率與壽命的問題，並且摻雜材料在有機層中擴散也同時會影響元件特性上的穩定[13-14]。有鑑於此，了解有機材料經由摻雜後的薄膜特性與摻雜物在元件中的擴散現象是能否有效的使用摻雜技術而不產生其他不良副作用的關鍵課題。由於當有機材料發生被摻雜物所擴散時，相信薄膜特性將會被擴散進去的摻雜物所影響，而導納頻譜中的電容-電壓量測可以在不同頻率範圍解析出不同有機層中的 RC 響應與所對應的幾何電容進而從電容值得到所對應的厚度，所以只要應用適合的等效電路模型則可以分析出摻雜物的擴散現象。在第三章中我們曾經探討將 WO_3 摻雜入 NPB 與 MADN 之後的 p-型摻雜層的薄膜特性，在當時比較 WO_3 摻雜入 NPB 與 WO_3 摻雜入 MADN 的電流-電壓特性後發現結構為 ITO/MADN: WO_3 (60nm)/ Alq_3 (60nm)/Al 的元件在電流電壓量測時小偏壓電流趨勢與大偏壓電流趨勢不一致(圖 3-6 與圖 3-10)，當時猜測應該是因為 WO_3 擴散進入 Alq_3 所

造成的缺陷限制了載子在 MADN/ Alq₃ 介面上的傳輸所造成的。但是由於 Alq₃ 原本的阻抗就太大以經無法在有效的量測範圍內被導納所解析，然而再經由 WO₃ 擴散其薄膜特性變的更差而更無法藉由導納來分析，所以無法明確證明是因為擴散所造成。而在 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@Cs₂CO₃ (x %) (30 nm)/Al (150 nm)與 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@CsF (x %) (30 nm)/Al (150 nm)結構中，因為 Cs₂CO₃ 或 CsF 擴散進 Alq₃ 中則是可以讓 Alq₃ 薄膜阻抗降低，所以變成可以由導納所解析，而讓我們可以清楚的由導納觀察擴散的現象。在第三章中，我們藉由導納頻譜與等效電路模型分析有機材料經由摻雜後薄膜物性上的變化其所得到的結論與實際應用在發光元件上的實驗結果相當一致，這些研究結果也使我們對於摻雜後的有機薄膜特性更加了解。本章節將進一步利用導納頻譜來研究摻雜物在有機層中擴散的情形，經由了解這些擴散的現象，相信對於元件結構設計上能提供很重要的資訊與意義。



4-2 Cs₂CO₃ 與 CsF 之擴散特性研究

在第三章中我們曾經提到在圖 3-25 (a) n 型摻雜元件中的電容變化趨勢與圖 3-2 中 p 型摻雜元件間的差異是因為擴散現象所造成，在本章節中將深入的研究 Cs₂CO₃ 與 CsF 在結構 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@Cs₂CO₃ (x %) (30 nm)/Al (150 nm)與 ITO/ Alq₃ (30 nm)/MADN@CsF (x %) (30 nm)/Al (150 nm)中摻雜物在 MADN 與 Alq₃ 間的擴散行為，並且藉由所提出一有機雙異質界面擴散等效電路模型來描述與解釋。

4-2-1 有機雙異質界面元件擴散模型的建立

章節 2-2 中所提出的有機雙異質界面元件等效電路模型(圖 2-6)我們成功的

應用在有機材料薄膜的分析上，並且此模型應用在有機摻雜薄膜的分析中也相當的成功。而在第三章中我們利用電容-電導在探討 n 型摻雜層特性時發現了由 2-2 所提出的模型無法解釋的頻譜。在探討 n 型摻雜層特性時我們使用的結構為 ITO/ Alq_3 (30 nm)/MADN (30 nm)/Al，由於此雙異質界面結構中的材料皆對 n 型摻雜物如 Cs_2CO_3 或 CsF 都可以產生 n 型摻雜的特性，藉由此特性我們將摻雜物可能造成在兩者材料間的擴散效應考慮進原本的等效電路模型中。圖 4-1 為 3-3 節中所使用的單存電子注入元件結構示意圖，如圖所示，在 MADN 與 Alq_3 介面處假設產生摻雜物擴散效應則可以定義擴散區如圖中的 diffused layer，在擴散區中因為不同材料對摻雜後的效應不一致所以又可以區分 MADN 的 diffused layer 與 Alq_3 的 diffused layer。以章節 3-3 的例子來說明，將 Cs_2CO_3 或 CsF 摻雜入 MADN 後在介面處 Cs_2CO_3 或 CsF 可能擴散進入 Alq_3 中，在相較之下 MADN 中擴散區的有效摻雜濃度會因為部分摻雜物擴散進 Alq_3 後而比沒有受到擴散效應影響的區域來的低，並由 3-3 的結果得知在我們使用的摻雜濃度範圍中 MADN 的阻抗是與摻雜濃度成反比，所以預測 MADN 中的擴散區的阻抗將比未受到擴散影響的區域來的高。相反的在 Alq_3 的擴散區中，因為部分的摻雜物藉由 MADN 擴散進入 Alq_3 ，並且 Alq_3 對於摻雜物 Cs_2CO_3 或 CsF 也是會有 n 型摻雜的特性，所以這使得 Alq_3 中的擴散區的阻抗將低於沒有受到擴散影響的區域。由以上的推論加上忽略 Alq_3 與 MADN 介面處因為材料不匹配所產生的其他效應我們提出有機雙異質界面元件的擴散等效電路模型如圖 4-2 所示。圖中的 C_1 與 C_2 分別對應 Alq_3 中沒有受擴散影響與受到擴散影響區域的幾何電容而 R_1 與 R_2 則各別為對應的電阻， C_3 與 C_4 則是分別對應 MADN 中受到擴散影響與沒有受到擴散影響區域的幾何電容而 R_3 與 R_4 則各別為對應的電阻， R_5 為元件的串聯電阻。

在利用導納分析擴散效應時則需要注意的地方是雖然導納中 $G/F-F$ 量測可以清楚的觀察到材料本身的 RC 響應頻率，但是卻無法直接得知 peak 訊號是由哪一層材料所貢獻，所以在可能出現許多不同的 RC 響應的狀態下如圖 4-2 中的情況，要確認訊號來源就必須先經由 C-F 的量測來判斷，這是因為有機材料的高

阻抗特性可以直接的反應其厚度所貢獻的幾何電容，而由電容的值的變化來推估訊號合理的來源。接下來我們將利用圖 4-2 所提出的模型對章節 3-3 中 n 型摻雜的擴散現象作深入的分析。

4-2-2 Cs_2CO_3 摻雜入 MADN 之擴散研究

在開始分析 Cs_2CO_3 在 MADN 與 Alq_3 間的擴散現象之前，為了可以準確的判斷訊號的來源我們先製作單層且沒有經過摻雜的 ITO/MADN (30 nm)/Al 與 ITO/ Alq_3 (30 nm)/Al 元件與雙層沒有經過摻雜的 ITO// Alq_3 (30 nm)/MADN (30 nm)/Al 元件並且將此三個元件在室溫且無外加偏壓下的電容-電壓量測圖表示於圖 4-3 中。從圖 4-3 中可以清楚的看到大約在 0.1 MHz 處，這三個元件都受到串聯電阻的影響讓電容值降到零。厚度在 30 nm 下的 Alq_3 在低頻所對應的電容值為一常數 10.5 nF 而 MADN 在厚度為 30 nm 下的電容值約為 9.1 nF，若是單純的用圖 4-3 所量測到的結果可以反推 Alq_3 的介電常數約為 4，這結果與文獻中所發表的數值一致[15]而在 MADN 中則可以反推其介電常數約為 3.4。接著在觀察元件 ITO// Alq_3 (30 nm)/MADN (30 nm)/Al 所得到電容值約為 4.9 nF，其值相當吻合單層元件所得到 10.5 nF 與 9.1 nF 所串聯後的電容值。由於這三個元件在高溫 420 K 時也無法藉由導納得到所對應的 RC 響應，故我們可以用圖 4-4 (a)~(c)的等效電路模型來描述此三個元件，其中在電路模型中 Alq_3 與 MADN 所對應的電阻 R_{Alq_3} 與 R_{MADN} 都可以視為開路。圖 4-5 為章節 3-3-2 中元件 A、B、C 與 D 在室溫且無外加直流偏壓下的 C-F 量測圖譜（詳細的元件條件與結構圖可以參考章節 3-2-2），從圖中可以看到隨著 Cs_2CO_3 摻雜濃度的增加在 100 Hz 的電容值也開始增加，這是因為 MADN 經由摻雜後阻抗開始變小所以讓圖 4-4 (c)中的 R_{MADN} 變成短路而造成在低頻時只有 Alq_3 的電容值會被量測到。在元件 A 中 100 Hz 時電容只有微幅的上升這是因為摻雜 5%濃度下的 MADN 在室溫下仍接近斷路需

要在高溫下才能看到電容的上升。元件 D 則可以看到在室溫下 R_{MADN} 幾乎完全變成短路因為在 100 Hz 下的電容值與圖 4-3 中單層 Alq_3 所得到的電容值幾乎是一致的。較值得注意的是在元件 C，其元件在 100 Hz 時觀察到電容曲線有飽和的現象，這表示元件 C 在 100 Hz 時所量測到的為一完整的幾何電容結構所對應的值，但是此電容值又不符合單層(30 nm) Alq_3 所對應的電容值，這現象可以用上一節中所提出的擴散等效電路模型圖 4-2 來解釋。元件 C 在 MADN 擴散區中的 Cs_2CO_3 因為部分經由擴散進入 Alq_3 中，這使 MADN 的擴散區中等效摻雜濃度變低而導致阻抗變大而在室溫下形成斷路，並且擴散進 Alq_3 的 Cs_2CO_3 尚且無法讓 Alq_3 中的擴散區的阻抗有效降低，於是元件 C 在 100 Hz 所量測到的電容值是由圖 4-2 中的 C_1 、 C_2 與 C_3 所串聯故其反應的電容值會小於單純以 C_1 與 C_2 串聯的電容值。圖 4-6 為元件 C 在 300 K 到 360 K 的 C-F 圖，從圖中可以看到當溫度上升，100 Hz 下所對應的電容值飽和在 8.3 nF 左右，這表示 Alq_3 與 MADN 擴散區的阻抗仍無法在 360 K 時形成斷路而被量測到。由以上元件 C 所分析的結果得知，在 Cs_2CO_3 摻雜濃度為 10% 的時候 Alq_3 中的擴散區的阻抗仍然相當大而無法被導納所解析出來，而 MADN 中受擴散影響的區域範圍由實驗數據可以計算其值約為 6.8 nm。

接著我們利用元件 B 探討 Cs_2CO_3 擴散對溫度的影響，圖 4-7 為 Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 在 300 K~360 K 的 C-F 圖。圖中可以看到在低於 500 Hz 的電容在 360 K 下增加的趨勢開始反轉為飽和但仍然無法確切的看到由 C_1 、 C_2 與 C_3 所串聯的電容值平台，故無法得到相關的擴散區的厚度。圖 4-8 為元件 B 將溫度再往上增加到 420 K 下的 C-F 圖，從圖中可以明顯的看到在 380 K 時候原本在 100 Hz~500 Hz 中電容開始反轉為飽和的趨勢變成開始向上增加的趨勢，這表示有另一個 RC 的響應被量測到，在溫度從 350 K 增加到 400 K 的時候圖中約略看的到兩個 RC 的響應其中包含了原本 300 K~360 K 所量測到訊號。當溫度為 420 K 的時候似乎只剩下一個 RC 訊號反應在量測頻譜中，而在 100 Hz 下的電容值為 12.4 nF 其值比 30 nm 下的 Alq_3 所對應的電容值 10.5 nF 還大，這表示 Alq_3 中的

擴散區域已經被量測到了。從 G/F-F 的量測圖可以更清楚的觀察到 360 K~420 K 過程元件 B 中 RC 的變化，圖 4-9 為元件 B 從 350 K~420K 的 G/F-F 量測圖，而元件 B 溫度從 300K~360K 的 G/F-F 量測圖可以參考圖 3-26 (b)。從圖 4-9 中就可以清楚的觀察到溫度從 360 K 之後有另一個 peak 從低頻的區域往高頻的方向移動，這表示有另一個電容單元的 RC 在高溫下被導納所量測到，由 400 K 在 100 Hz 所得到的電容值與電容值開始反轉為飽和的趨勢可以推斷此訊號來源為 MADN 中的擴散區的 RC 時間常數。但是當溫度從 400 K 增加到 420 K 的時候，原本兩個清楚且獨立的 peak 變成一個 peak，而在 100 Hz 下的電容值突然由 10.5 nF 增加到 12.4 nF，這表示溫度從 400 K 到 420 K 的時候 Alq₃ 中的擴散區突然的被量測到且融入原本的訊號中，經由計算 Cs₂CO₃ 在 420 K 溫度活化後的擴散進 Alq₃ 的深度為 4.3 nm。Alq₃ 中的擴散區突然的出現很有可能是因為 420 K 的溫度已經大於 MADN 的 T_g 點而使 MADN 開始變成可塑性狀態進而讓摻雜於 MADN 中的 Cs₂CO₃ 受高溫而出現明顯的再擴散行為，這解釋可以由圖 4-10 來證明。圖 4-10 (a)與(b)為元件 C 在經過 420 K 量測後緊接著溫度由 410 K~320 K 的 C-F 與 G/F-F 量測圖，從圖 4-10 (a)可以看到原本圖 4-8 中電容值的變化現象已經不見，取而代之的是一穩定的電容平台，這表示元件 B 經由 420 K 量測後原本幾何結構上反應在 C-F 量測的特性已經被不可逆的改變了，而從圖 4-10 (b)也只能觀察到一個 RC 所反應的 peak 在隨溫度變化。從圖 4-10 (a)所對應的電容值可以推斷在 4-10 (b)中所量測到的 peak 是由 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 與 Alq₃ 中的擴散區所共同貢獻的，而經由計算 Alq₃ 中的被擴散區域經由 420 K 量測後的厚度約為 4.4 nm，並且由圖 4-10 (b)可以算出其活化能約為 0.588 eV 這值比未經 420 K 量測前 MADN 摻雜 Cs₂CO₃ 的活化能 0.567 eV 略高，是因為 MADN 中的 Cs₂CO₃ 經過高溫的再擴散效應而使 MADN 中的 Cs₂CO₃ 濃度略為下降所造成的。

經由以上的分析可以得知 Cs₂CO₃ 摻雜入 MADN 後確實有擴散的效應，在摻雜濃度為 10%的元件中可以得到 MADN 受擴散影響的區範圍約為 8.3 nm。而 MADN 受擴散影響區域中的 Cs₂CO₃ 因為部分擴散到 Alq₃ 中導致 Cs₂CO₃ 濃度降

低而使此區域的組抗變大，此現象也可以在摻雜濃度為 5% 的元件中觀察到。然而擴散進 Alq_3 的 Cs_2CO_3 尚且無法讓 Alq_3 中的擴散區的阻抗有效降低而在室溫下無法藉由導納所量測到。在摻雜濃度為 15% 的元件可以發現 MADN 中受擴散影響的區域因為摻雜濃度夠高，而在擴散後的情況下，MADN 中受擴散影響區域的阻抗仍可以與未受影響的 MADN 相似所以能以等效的訊號被量測到，但在室溫下也無法藉由導納觀察到 Alq_3 受擴散影響區域的厚度。在濃度為 5% 的元件中，我們試著將溫度提高到 420 K 進行量測，從過程中可以看到 MADN 受擴散影響區域的訊號在 370 K 時被觀察到，但是在 370 K 的高溫下 Cs_2CO_3 可能由原本沒有被擴散影響的區域再次獲得動能而擴散進入原本已受擴散影響的範圍中而無法真實的反應元件原本的特性。當溫度到達 420 K 時 Cs_2CO_3 又再次被擴散進 Alq_3 中而且經過如此高溫量測後 Cs_2CO_3 已經均勻的分布在 MADN 與受擴散影響的 Alq_3 區域中而等效的被導納所量測到，此結論也由實驗過程中的不可逆現象所證實。受限於 Cs_2CO_3 在製程上無法提供太高的摻雜濃度，也同時限制了此章節中的擴散研究，在下一節中將探討可以提供 MADN 較高的摻濃度的 CsF 在元件中的擴散現象。

4-2-3 CsF 摻雜入 MADN 之擴散研究

在章節 4-2-2 中我們研究 Cs_2CO_3 在 MADN 與 Alq_3 間擴散的現象與溫度對擴散的影響，不過受限於 Cs_2CO_3 無法提供較高的摻雜濃度而限制了研究範圍，此章節我們要接著討論能提供較高的摻濃度的 CsF 在元件中的擴散現象。此章節所使用的元件條件與結構與章節 3-2-2 中的元件 I、II、III 與 IV 相同，詳細的結構與條件可以參閱章節 3-2-2。

圖 4-11 (a) 與 (b) 為元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 G/F-F 與 C-F 量測圖。圖 4-11 (a) 中可以看到 CsF 摻雜濃度由 0% 到 10% 可以看到一明顯的 peak

出現並且在摻雜濃度為 20% 的時候沒入串聯電阻的訊號範圍內，但是當摻雜濃度又增加到 33% 時又有一個 peak 出現在較低頻的區域，若以第二章所使用的有機雙異質界面模型來分析則可能會認為當在元件摻雜濃度在 33% 時因為過量的摻雜而導致薄膜本質特性被破壞而產生缺陷讓摻雜層的阻抗變高而使摻雜層的 RC 頻率響應往低頻方向移動進而誤判訊號來源認為 20% 是產生最低阻抗的最佳濃度，所以在分析圖 4-11 (a) 中 G/F-F 訊號時需要同時藉由正確的電路模型與 C-F 量測所得到的數據判斷正確的訊號來源。圖 4-11 (b) 元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 C-F 量測圖，圖中顯示在 CsF 摻雜濃度為 0%、10% 與 20% 所表現的電容隨頻率變化的特性與上一章節中相當類似。在 CsF 摻雜濃度為 10% 的元件中，在小於 1000 Hz 的頻率範圍可以清楚的看到電容增加趨勢的反轉並且飽和於電容值 9.5 nF，由圖 4-2 之擴散模型得知此電容值 9.5 nF 應為 Alq₃ 與 MADN 中受擴散影響範圍所串聯的電容值，這表示在 CsF 摻雜濃度在 10% 時 MADN 中受擴散影響的範圍約為 3.5 nm 其值小於上一節中 Cs₂CO₃ 同樣在 10% 下 MADN 受擴散影響的範圍，由上一節所得到的結論可以知道當摻雜濃度越高則 MADN 中受擴散影響的範圍越小，這表示在同樣的體積濃度下 CsF 可以提供比 Cs₂CO₃ 更好的摻雜效率，這結論與章節 3-2-2 中所得到的結論是一致的。在 CsF 摻雜濃度為 20% 下其電容值約為 10.5 nF，這表示在室溫下 MADN 受擴散影響而使阻抗增加的範圍已經完全消失，但是這時候 Alq₃ 中被擴散區域的阻抗仍無法在室溫下被觀察到。而在 CsF 摻雜濃度為 33% 的情況下可以發現在低頻區域的電容值明顯的大於 10.5 nF，並且有一個明顯的 RC 響應的反區點介於 15.5 nF 與 10.5 nF 間被觀察到，而在 100 Hz 下電容值也有接近飽和於 15.5 nF 的趨勢，由擴散電路模型知道在 100 Hz 時模型中代表 Alq₃ 被擴散所影響的區域的 R₃ 為短路，故在 100 Hz 所得到的電容值為 Alq₃ 中未受擴散影響的範圍厚度所對應的幾何電容值，這表示在摻雜濃度為 33% 的元件中可以在室溫下由導納所量測到 Alq₃ 被擴散所影響的區域的幾何電容厚度，並且經由計算其值約為 9.4nm。由 C-F 量測的數據與圖 4-2 的擴散模型可以清楚的知道在圖 4-11 (a) 中濃度為 33% 所顯示

的 peak 是由 Alq_3 中被擴散所影響的區域所貢獻的，而在其他濃度所觀察到的訊號則是 MADN 摻雜 CsF 所貢獻，在章節 3-2-2 中在 33% 摻雜濃度的研究並非以此訊號所表示摻雜層的訊號來源。由以上導納的量測可以明顯的在室溫下觀察到在摻雜濃度為 33% 時 CsF 的擴散現象，這也證明了在其他無法觀察到 CsF 或 Cs_2CO_3 擴散現象的元件中藉由擴散模型所得到的結論。

接下來將研究不同 CsF 濃度在不同溫度下擴散的現象，圖 4-12 為 CsF 摻雜濃度為 10% 在溫度範圍 80 K 到 400 K 的 C-F 圖，從圖中可以看到溫度在 80 K 時電容為 5.6 nF，由擴散的電路模型可以知道此時的電容值為所有 Alq_3 與 MADN 的串連電容 (C_1 、 C_2 、 C_3 與 C_4 的串聯)，不過這電容值大於圖 4-3 中元件 ITO/Alq_3 (30 nm)/ MADN (30 nm)/ Al 所得到的電容值 4.9 nF，這可能是因為 MADN 經由摻雜後介電常數改變所造成。而溫度 400 K 時可以看到其電容頻譜並沒有像 Cs_2CO_3 濃度為 5% 的元件一樣在 370 K~400 K 觀察到 MADN 中受擴散所影響區域的 RC 響應訊號，推測是由於 MADN 對 CsF 的侷限能力較佳在高溫下 CsF 再擴散的現象不明顯，這推論也間接說明在圖 4-9 中所觀察到的 MADN 中受擴散所影響區域中隨溫度變化的 RC 響應訊號並不是本質上對溫度相依的特性而是經由溫度影響 Cs_2CO_3 重新擴散而被改變的特性，並且這現象不可逆。圖 4-13 (a) 與 (b) 為 CsF 摻雜濃度為 20% 在高溫下的 C-F 量測圖，圖 4-13 (a) 量測溫度為 300 K 到 400 K，圖 4-13 (b) 則是在 420 K 不同時間下所量測的數據。從圖 4-13 (a) 中可以看到 MADN 摻雜 CsF 在溫度為 400 K 時仍然可以穩定的維持電容頻譜的趨勢，這表示 CsF 受到短時間 400 K 高溫的作用下再擴散現象可以被控制住，這與濃度為 10% 的所看到的結果是一致的。不過將溫度在提升到 420 K 後，隨著時間的增加 (0~10 分鐘) 可以明顯看到在 100 Hz 下的電容值開始上升並且在頻率範圍 1 KHz 到 30 KHz 中可以看到一個 RC 頻率的反區點開始出現，而這現象隨時間的增加而有飽和的趨勢，這表示在 MADN 摻雜 CsF 濃度為 20% 的元件在溫度 420 K 的狀態下 CsF 開始發生再擴散的現象，而頻率範圍 1 KHz 到 30 KHz 中的 RC 頻率響應訊號介於電容值 12 nF 到 9 nF 之間，以擴散模型判斷此訊號來源是 Alq_3 與

MADN 中被擴散影響區域所共同貢獻的，這是因為經過長時間高溫環境下原本在 MADN 擴散影響區的 CsF 被再擴散且均勻的分布在 Alq₃ 與 MADN 中的擴散影響區域，並且隨著時間的增加 Alq₃ 與 MADN 中的擴散影響區域等效的厚度也增加進而導致其等效阻抗也增加而反應在圖 4-13 (b)中的 RC 響應的反區點隨時間增加而向低頻方向移動的情形。接著繼續將元件溫度從 420 K 降回 80 K 並且量測不同溫度下的 C-F 如圖 4-14 所示，而圖 4-15 則為此元件沒有經過高於 300 K 而直接由 300 K 量測到低溫 80 K 的 C-F 圖。從圖 4-14 中可以明顯的看到兩個介於 12.1 nF~9 nF 與 9 nF~6 nF 且隨溫度變化的 RC 頻率響應的反區點而在圖 4-15 中指觀察到一個介於 10.5 nF~6 nF 且隨溫度變化的 RC 頻率響應的反區點。由圖 4-2 的擴散模型與實驗所得到的電容數據可以明確的知道在圖 4-15 中介於 10.5 nF~6 nF 間的 RC 訊號來自於尚未被高溫所影響的 MADN 摻雜 20%CsF 薄膜 (此訊號也是章節 3-3-2 中元件 III 分析 MADN 摻雜 CsF 薄膜特性所採用的)，而在圖 4-14 中介於 12.1 nF~9 nF 是由 Alq₃ 與 MADN 中經高溫影響後的擴散影響區域所共同貢獻的 RC 訊號，而介於與 9 nF~6 nF 間則是來自於經高溫影響後 MADN 中未被擴散所影響的區域。圖 4-16 (a)與(b)分別為圖 4-14 中介於 12.1 nF~9 nF 與 9 nF~6 nF 訊號的 G/F-F 圖譜，從圖 4-16 中將 peak 所對應的頻率對上所對應的溫度倒數作圖可以得到其活化能。從圖中可以知道 Alq₃ 與 MADN 中經高溫影響後擴散影響區域等效的活化能約為 0.584 eV 並且 MADN 中經過高溫環境後未被擴散影響的薄膜活化能約為 0.194 eV，將其與章節 3-3-2 中圖 3-28 (c)所得到的活化能作比較可以發現經由高溫環境影響後等效 MADN 摻雜 20% CsF 薄膜的活化能由 0.145 eV 增加到 0.194 eV 並且產生了另一個電容單位所貢獻的活化能 0.584 eV 而這是由 Alq₃ 與 MADN 中擴散影響區域所共同貢獻(在模型中 C2 與 C3 可視為同一電容單位)。這是因為在高溫 420 K 量測之後，原本在 MADN 層中的 CsF 再擴散進入 Alq₃ 中而導致 MADN 中等效的 CsF 濃度減少而反應在活化能的增加上，而靠近 Alq₃ 的 MADN 因為被擴散進 Alq₃ 的 CsF 在比例上較大且與 Alq₃ 中受擴散影響的區域在長時間下 CsF 被均勻的分布在這兩層中而使這兩

層的阻抗相似，所以在導納上只看到一個等效的阻抗訊號並且活化能因為等效厚度的增加而大於 0.194 eV。

圖 4-17 為 CsF 摻雜濃度為 30% 的元件 IV 變溫的 C-F 圖，為了避免溫度所造成的再次擴散效應其量測溫度從 300 K 到 80 K。從圖 4-17 也可以觀察到兩個介於 15.5 nF~10.5 nF 與 10.5 nF~6 nF 且隨溫度變化的 RC 頻率響應的反區點，這與圖 4-14 所觀察到現象相似，但是圖 4-17 不用經過高溫量測就可以明顯看到兩個獨立的 RC 響應反區點。由圖 4-17 中所得到的電容值數據與圖 4-2 的擴散模型相互比較可以發現在濃度為 30% 時 MADN 被擴散所影響區域的阻抗在未經過高溫量測時是與 MADN 摻雜 CsF 層相似並在導納量測中可視為同一電容單位，而 Alq₃ 中受擴散所影響的區域在 30% 高濃度的摻雜下其阻抗可以不必經過高溫活化後就可以被導納所量測到，於是在圖 4-2 中的擴散模型可以簡化如圖 4-18 所示，其中 C_{Alq₃} 與 R_{Alq₃} 為未被擴散所影響的 Alq₃ 的幾何電容與電阻，C_D 與 R_D 則為 Alq₃ 中受擴散所影響的區域所對應的幾何電容與電阻，C_{MADN} 與 R_{MADN} 則為 MADN 摻雜 CsF 所對應的幾何電容電阻。從簡化的模型與實驗數據可以知道在 300 K 時 100 Hz 下所量測到電容為 Alq₃ 中未受擴散影響區域的幾何電容，而隨著頻率的增加，Alq₃ 中受擴散所影響的區域的 RC 頻率響應開始跟不上 AC 的訊號而開始貢獻電容，所以電容值開始下降並且緩和於約在 10.5 nF 的電容值。隨著溫度的下降，MADN 摻雜 CsF 的 RC 常數頻率開始變慢且逐漸脫離串聯電阻的訊號範圍而被觀察到。所以介於 15.5 nF~10.5 nF 與 10.5 nF~6 nF 且隨溫度變化的 RC 頻率響應的反區點分別對應 Alq₃ 中受擴散所影響的區域的 RC 時間常數與，MADN 摻雜 CsF 的 RC 時間常數。圖 4-19 為與圖 4-17 相同量測條件下的 G/F-F 圖，其中粗線表示量測溫度為 170 K 到 120 K 而細線則為 300 K 到 240 K。從圖 4-18 模型的分析得知在溫度為 170 K 到 120 K 所反應的 peak 是 MADN 摻雜 30% CsF 且未受過高溫下所貢獻的，而 300 K 到 240 K 所量測到的 peak 則是 Alq₃ 中受擴散所影響的區域所貢獻的。而在章節 3-3-2 中我們在實驗中所表示 MADN 摻雜 30% CsF 的 G/F-F 圖是使用溫度範圍在 170 K 到 120 K 間的訊號，

所以並沒有誤判。而圖 4-20 為溫度範圍在 300 K 到 240 K 時的 G/F-F 圖，從 peak 所對應的頻率對上所對應溫度的倒數作圖可以得到其活化能，其值為 0.219 eV。而溫度範圍在 170 K 到 120 K 間的 G/F-F 圖可以參閱圖 3-28 (d)。接著我們繼續探討此元件在高溫下 CsF 的擴散現象。圖 4-21 為此元件溫度從 300 K 加熱到 400K 在不同溫度下所量測的 G/F-F 圖，在圖中可以清楚的看到隨著溫度的增加在 100 Hz 下的電容值也一直增加並且所對應的 RC 頻率反區點也往高頻的方向移動。由上述結論得知，此電容值為 Alq₃ 中沒有被擴散所影響區域厚度所對應的幾何電容值，而此電容值的上升表示 Alq₃ 中沒有被擴散所影響區域厚度變小，換言之就是被擴散影響的區域變大，而反區點頻率往高頻方向移動則表示此 RC 單位的阻抗在變小。從圖 4-21 中的觀察發現 CsF 在摻雜濃度為 30% 時其擴散效應對溫度相當的敏感，這現象與其他摻雜濃度的元件不一樣，推斷這可能是因為高摻雜濃度下使 CsF 更容易擴散進入 Alq₃ 中，或者是原本 Alq₃ 中沒有被擴散所影響區域的阻抗因為高摻雜濃度而變的很小進而此再擴散現象可以被導納觀察到而在其他較低的摻雜濃度也有相似的現象只是阻抗太大無法被導納所量測到。接著我們將溫度提高到 420 K 繼續觀察擴散的變化，發現在 420 K 持續一段時間重複量測後可以看到電容值有增加趨緩的現象並穩定在 21 nF，這表示擴散的現象也趨於穩定，而經由計算後 CsF 經由 420K 高溫後再擴散進 Alq₃ 的深度由原本的 9.6 nm 增加到 14.8 nm。接著再繼續將元件從 420 K 的高溫開始降溫到 80 K 並且同時在不同溫度作導納的量測，圖 4-22 為元件經過一段時間在 420 K 後溫度由 420 K 到 80 K 的變溫 C-F 圖。如圖 4-22 所示，在高溫量測後元件仍可以看到兩個明顯的 RC 響應反區點分別介於 21 nF~10.5 nF 與 10.5 nF~6 nF。由於 MADN 摻雜 33% CsF 的元件中 MADN 摻雜 CsF 層與 Alq₃ 中受擴散影響區域的阻抗較接近，所以在 C-F 量測中無法如圖 4-14 的例子可以非常清楚的看到區分這兩個 RC 響應的分界電容值，不過由趨勢來看在圖 4-17 與 4-22 中的區分電容值大約都為 10.5 nF 這值剛好也是厚度為 30nm 下 Alq₃ 所對應的幾何電容值。由上述的討論可以知道 RC 響應反區點介於 21 nF~10.5 nF 與 10.5 nF~6 nF 則分別對應 Alq₃

中受擴散所影響區域的 RC 時間常數與 MADN 摻雜 CsF 的 RC 時間常數。圖 4-23 為圖 4-22 中 Alq₃ 中受擴散所影響區域的 RC 在不同溫度下的 G/F-F 圖，而圖 4-24 則為 MADN 摻雜 CsF 在不同溫度下的 G/F-F 圖，由圖 2-23 與圖 2-24 中的 peak 所對應的頻率在不同溫度下對溫度的倒數作圖由斜率則可以知道其對應的活化能。我們將圖 3-28 (d)、4-20、4-23 與 4-24 所得到的結果整理於圖 4-25 中，從圖中可以比較 Alq₃ 中受擴散所影響區域與 MADN 摻雜 CsF 薄膜在經過 420 K 高溫量測前後活化能的差異。圖 4-25 顯示 MADN 摻雜 CsF 薄膜在經過高溫量測後其活化能由 0.099 eV 增加到 0.146 eV 而 Alq₃ 中受擴散所影響區域則也由 0.219 eV 增加到 0.509 eV。在 MADN 摻雜 CsF 薄膜部分，活化能的增加可以歸因於 CsF 經由高溫度的影響而由 MADN 再擴散進 Alq₃ 中使摻雜的 MADN 中有效的 CsF 濃度降低所造成的。而在 Alq₃ 中受擴散所影響區域部分，雖然經由高溫後因為再擴散的效應而使在 Alq₃ 中受擴散所影響區域中的 CsF 總數增加，但是同時 Alq₃ 中受擴散所影響區域的厚度也同時增加，而這兩個效應加總起來導致 Alq₃ 中受擴散所影響區域有效的 CsF 濃度反而降低而造成在活化能的變化上也是增加的現象。

在這一章節中探討了不同摻雜濃度的 CsF 在 MADN 與 Alq₃ 中擴散的現象。從實驗結果可以發現在摻雜濃度為 10% 與 20% 的元件中，CsF 擴散的特性因為 Alq₃ 中受擴散效應而被影響的區域其阻抗仍太高，而在有限的導納量測範圍內仍無法清楚的觀察到其 CsF 擴散進 Alq₃ 的深度，但是從 C-F 量測中可以觀察到 CsF 摻雜濃度為 10% 的元件中 MADN 受擴散效應所影響的厚度其值約為 3.5 nm。在摻雜濃度為 20% 的元件中，MADN 受擴散效應所影響區域的阻抗由於濃度的增加而變小，並且其阻抗已經和 MADN 中未受擴散效應所影響的區域相匹配，所以在導納量測中已經變為為同一訊號來源。在溫度對於 CsF 再擴散的影響方面，濃度 20% 和濃度為 10% 的元件有相同的特性，當量測溫度在 400 K 之內，從導納量測中並沒有觀察到明顯的再擴散現象，而當溫度達到 420 K 時可以明顯的觀察到 CsF 在摻雜濃度為 20% 的元件中有明顯的再擴散效應，而此再擴散效應讓

原本無法被導納所量測到的 Alq_3 中受擴散效應所影響區域被導納所量測到並且由量測數據計算出厚度約為 3.8 nm。而 CsF 摻雜濃度為 33% 的元件中，在室溫下就可以明顯的觀察到其的 Alq_3 中受擴散效應所影響區域，經由計算其厚度約為 9.6 nm，而再經由 420 K 量測後會更近一步增加到 14.8 nm。

4-3 結論

在本章節中，我們將第二章所提出的有機雙異質界面等效路模型加以修正並且應用於雙異直接面元件的摻雜物擴散研究。在 Cs_2CO_3 摻雜入 MADN 中的擴散研究中發現，在摻雜濃度為 10% 的元件中 MADN 受擴散影響的區域範圍約為 8.3 nm，而此範圍內的 MADN 因為部分的 Cs_2CO_3 擴散進入鄰近的 Alq_3 中而使有效的摻雜濃度降低而導致阻抗增加。而在摻雜濃度為 15% 的元件可以發現 MADN 中受擴散影響的區域的阻抗仍可以與未受影響的 MADN 相似所以能以等效的訊號被量測到。受限於製程與機台量測範圍的限制，在 Cs_2CO_3 摻雜入 MADN 的研究中在室溫下我們無法藉由導納量測觀察到 Alq_3 受擴散影響區域的厚度。在濃度為 5% 的元件中，我們試著將溫度提高到 420 K 進行量測，從實驗數據可以得知經過 420 K 的高溫活化後 MADN 中的 Cs_2CO_3 被再擴散進入 Alq_3 中並且擴散的深度約為 4.3 nm。在 CsF 摻雜入 MADN 的研究部分，在摻雜濃度為 10% 與 20% 的元件中，在有限的導納量測範圍內仍無法清楚的觀察到其 CsF 擴散進 Alq_3 的深度，但是從 C-F 量測中可以觀察到 CsF 摻雜濃度為 10% 的元件中 MADN 受擴散效應所影響的厚度其值約為 3.5 nm。而 CsF 摻雜濃度為 33% 的元件中，在室溫下就可以明顯的觀察到其的 Alq_3 中受擴散效應所影響區域，經由計算其厚度約為 9.6 nm，而再經由 420 K 量測後會更近一步增加到 14.8 nm。

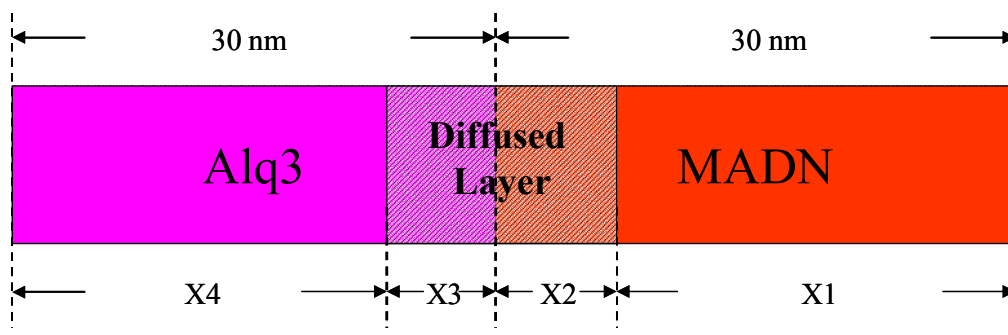


圖 4-1 考慮擴散效應之單純電子注入元件結構圖

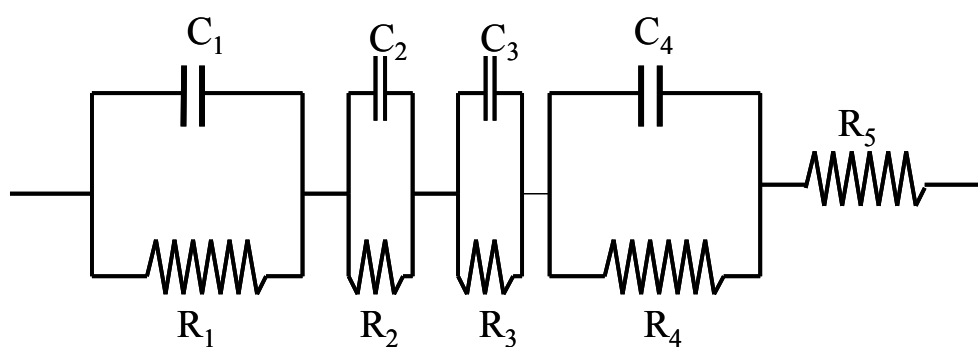


圖 4-2 有機雙異直接面元件擴散等效電路模型

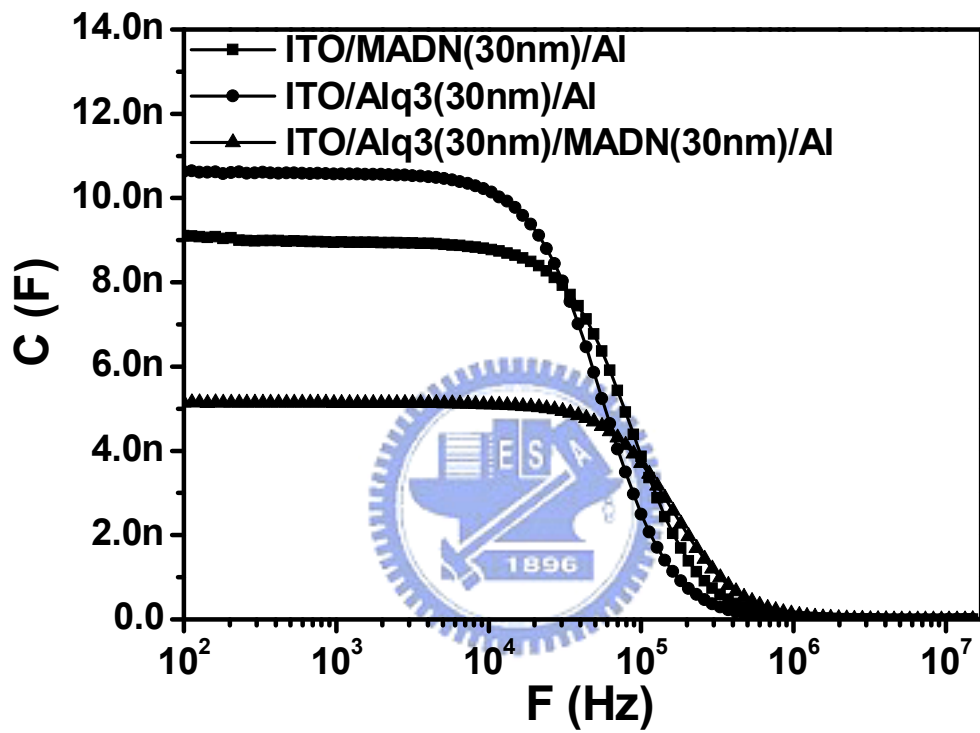
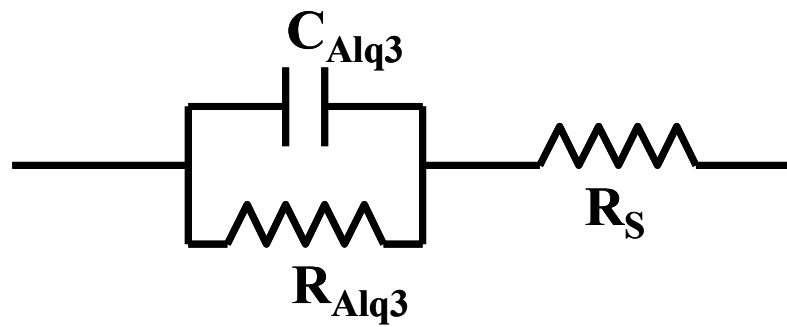
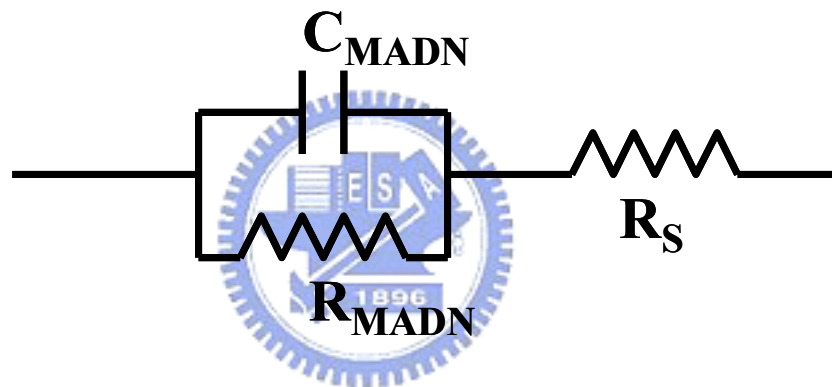


圖 4-3 單層結構有機材料電容-頻率圖

(a)



(b)



(c)

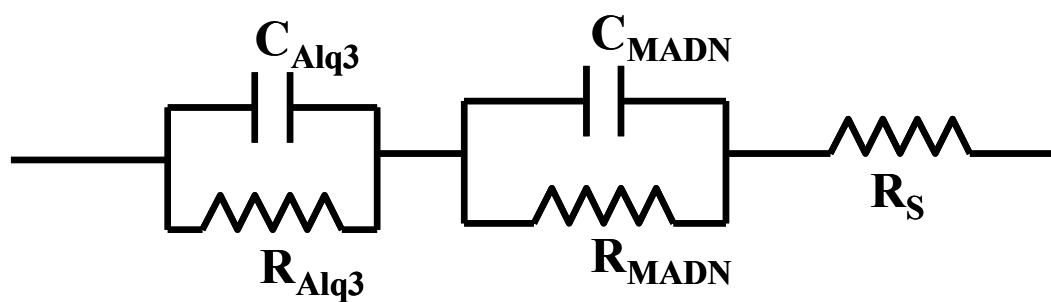


圖 4-4 (a) 單層 Alq₃ 之等效電路模型 (b) 單層 MADN 之等效電路模型 (c) Alq₃ 串聯 MADN 之等效電路模型

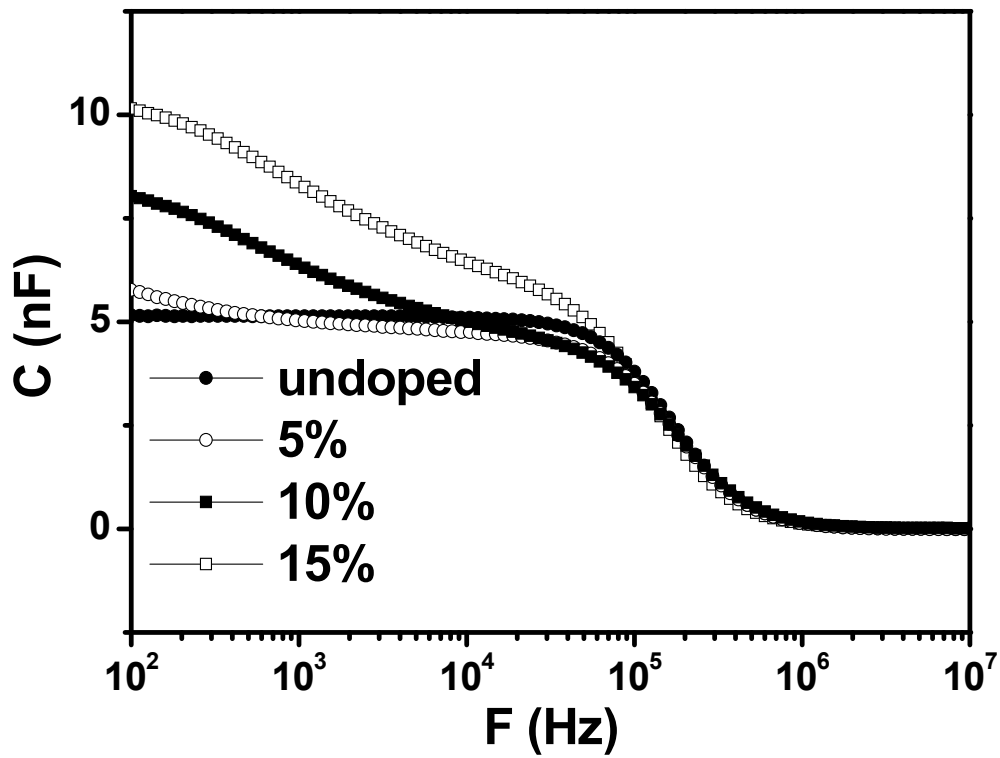


圖 4-5 章節 3-3-2 中元件 A、B、C 與 D 在室溫的 C-F 量測圖譜

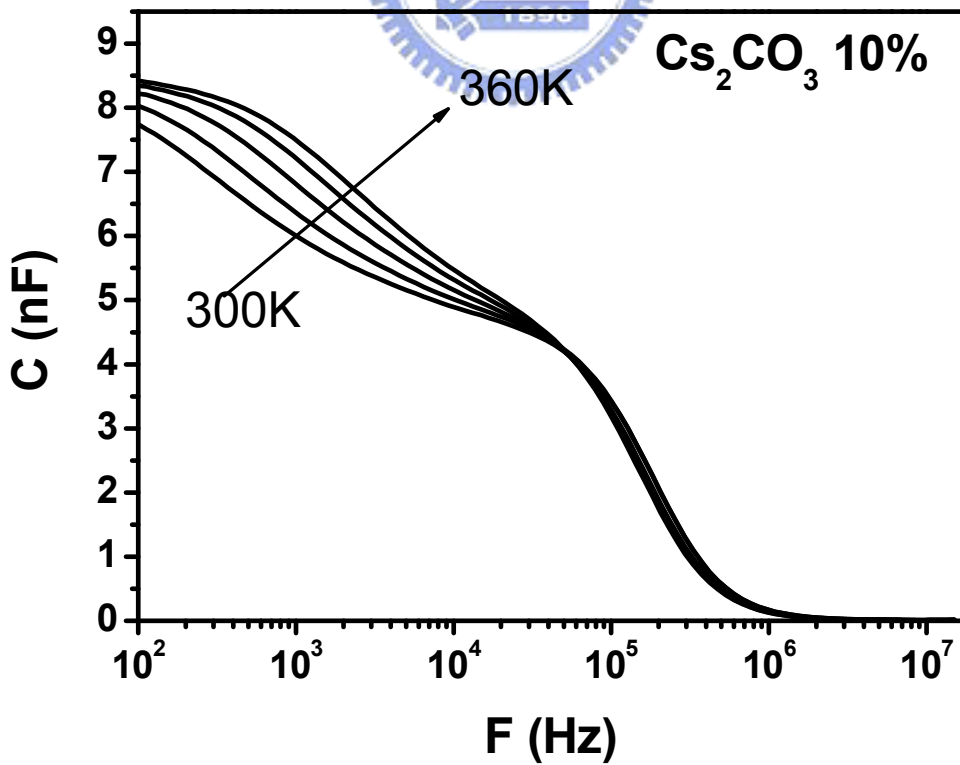


圖 4-6 $\text{MADN} @ \text{Cs}_2\text{CO}_3$ 10% 在 300K~360K C-F 量測圖譜

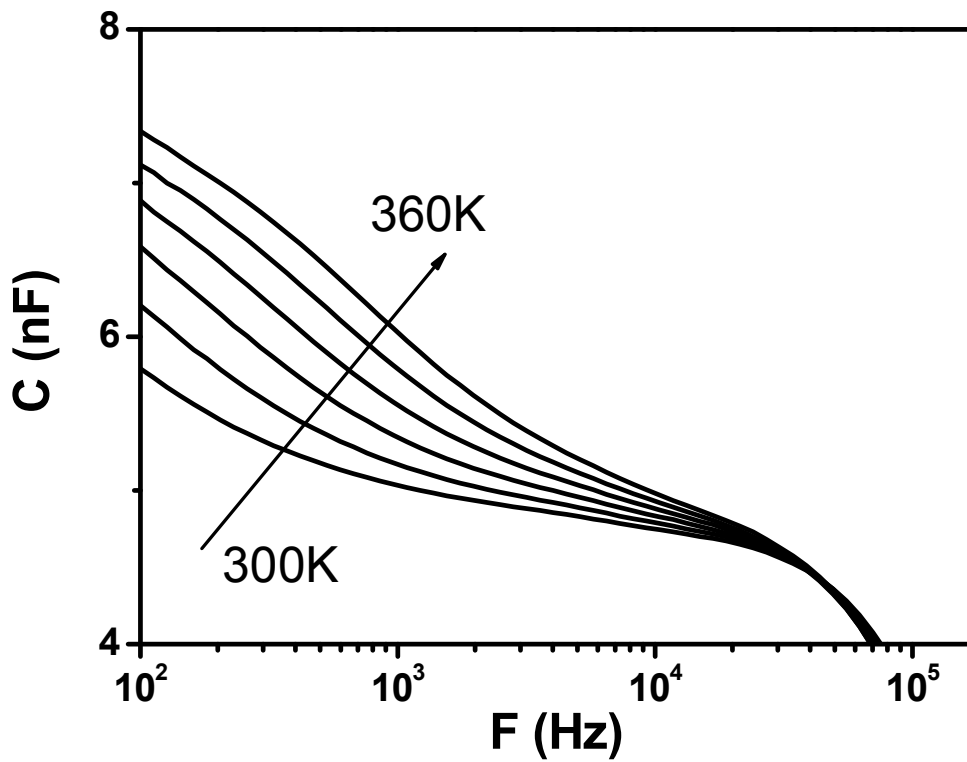


圖 4-7 Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 在 300 K~360 K 的 C-F 圖

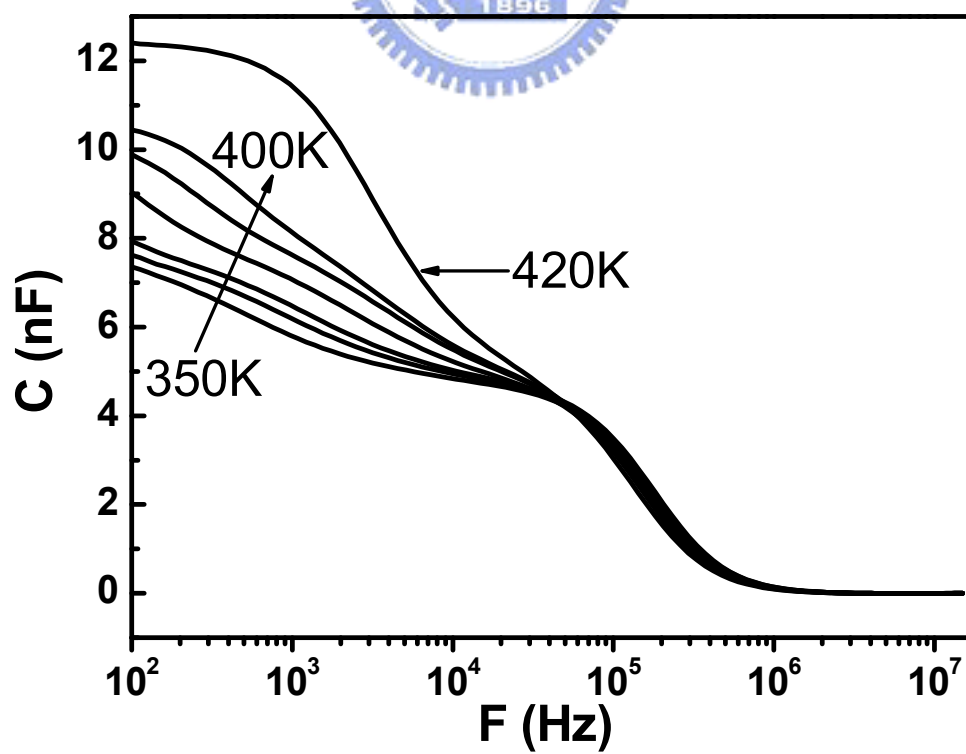


圖 4-8 Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 在 350 K~420 K 的 C-F 圖

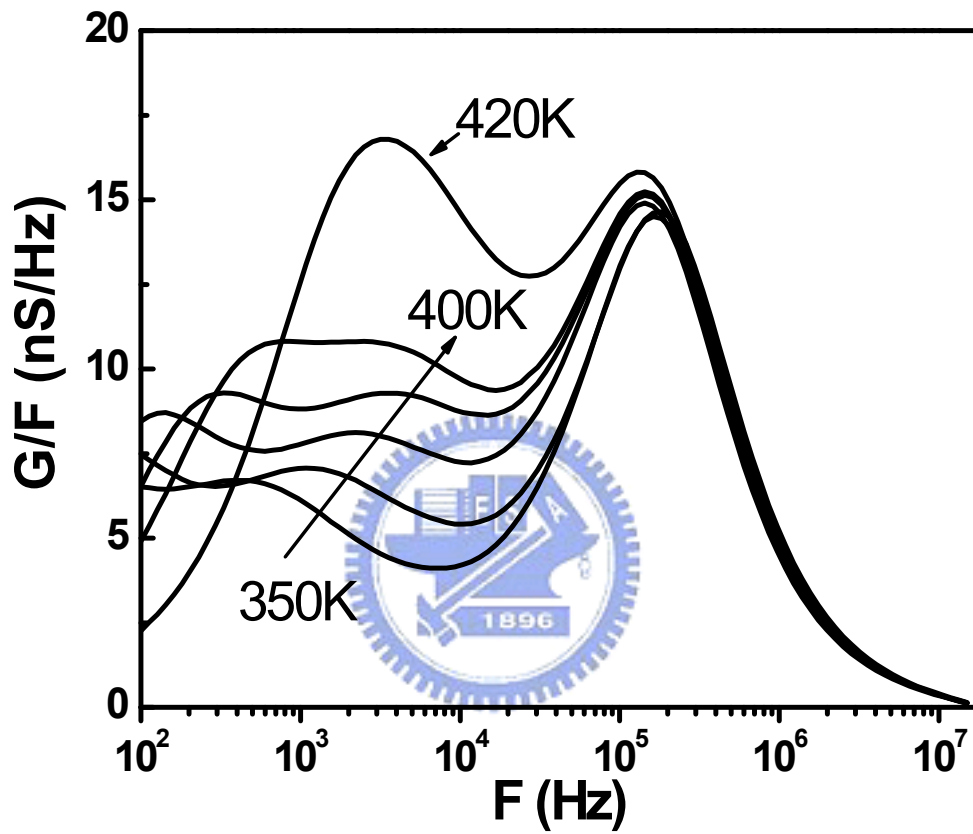


圖 4-9 Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 在 350 K~420 K 的 G/F - F 圖

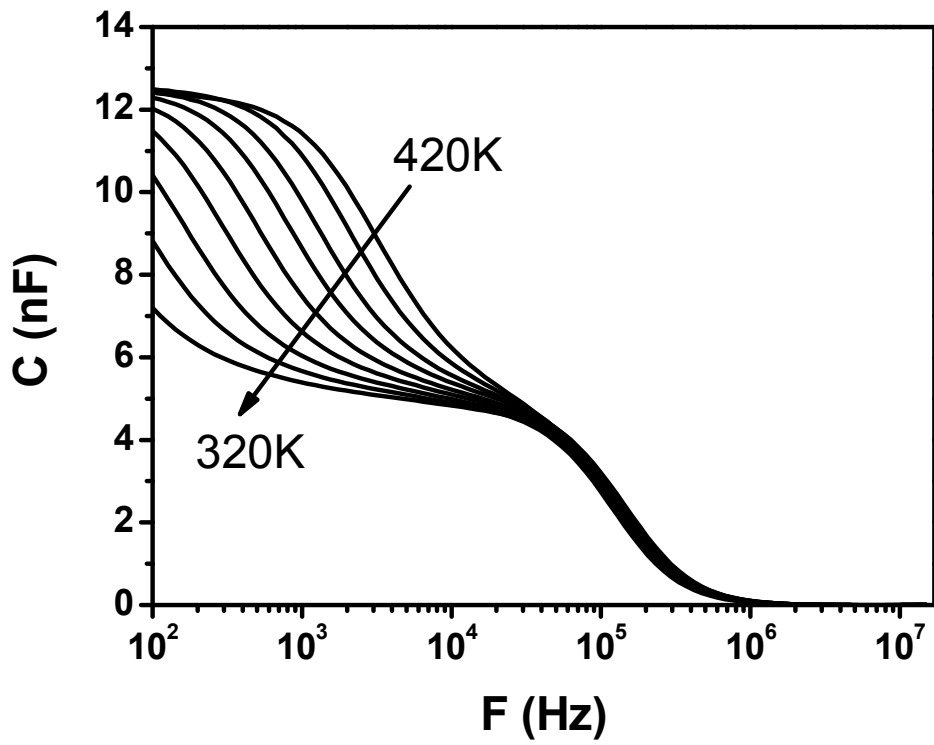


圖 4-10 (a) Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 經 420K 後 420 K~320 K 的 C-F 圖

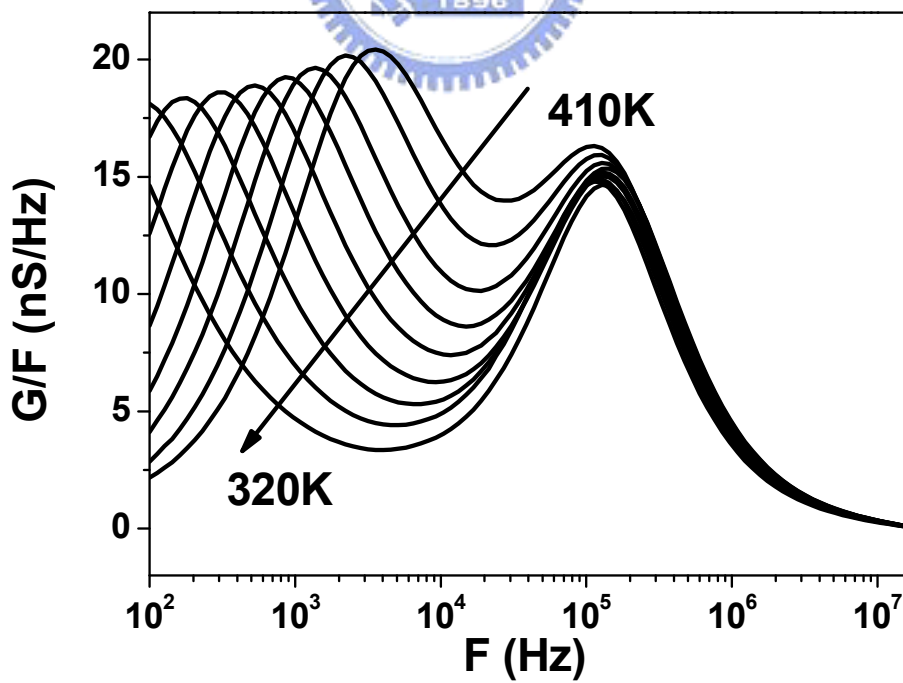


圖 4-10 (b) Cs_2CO_3 摻雜濃度 5% 的元件 B 經 420K 後 420 K~320 K 的 G/F-F 圖

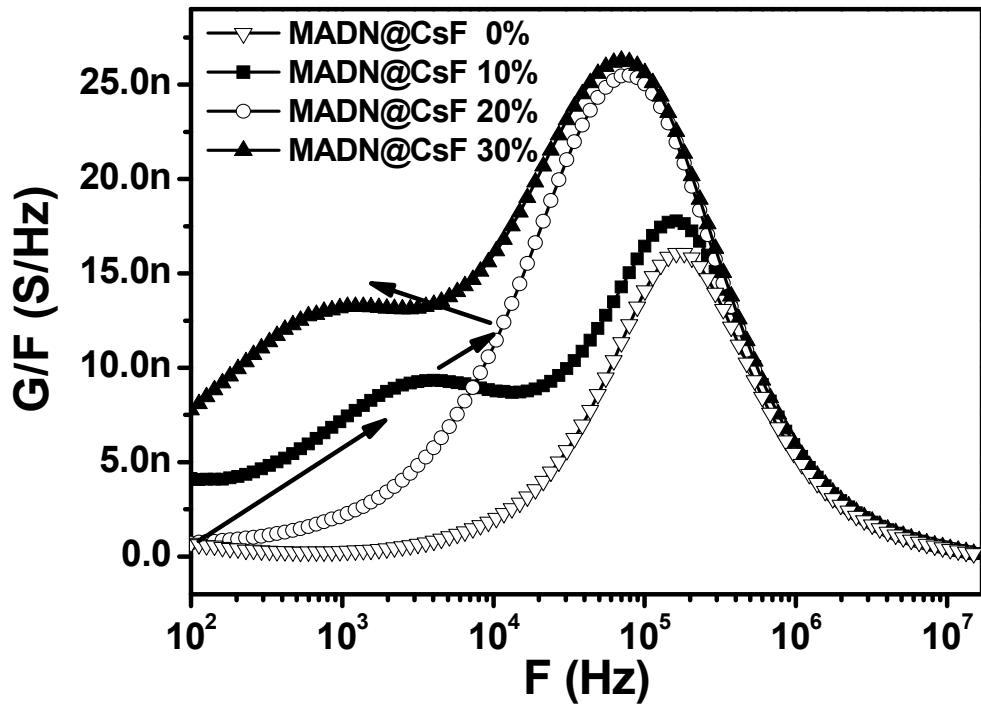


圖 4-11 (a) 元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 G/F-F 量測圖

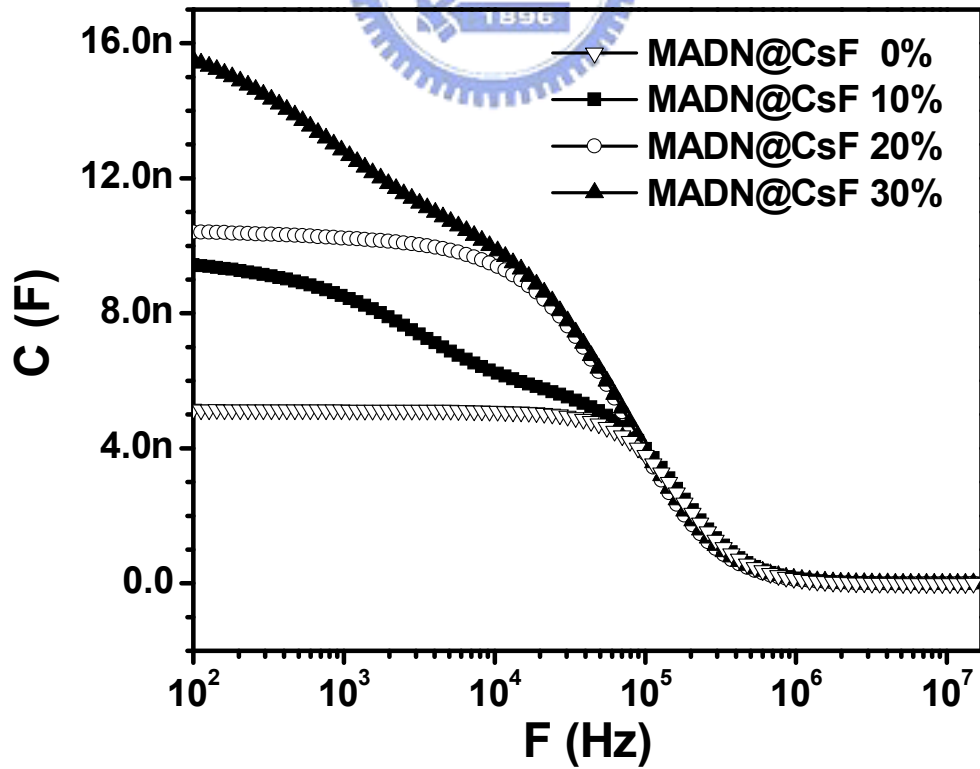


圖 4-11 (b) 元件 I、II、III 與 IV 在室溫且無外加偏壓下的 C-F 量測圖

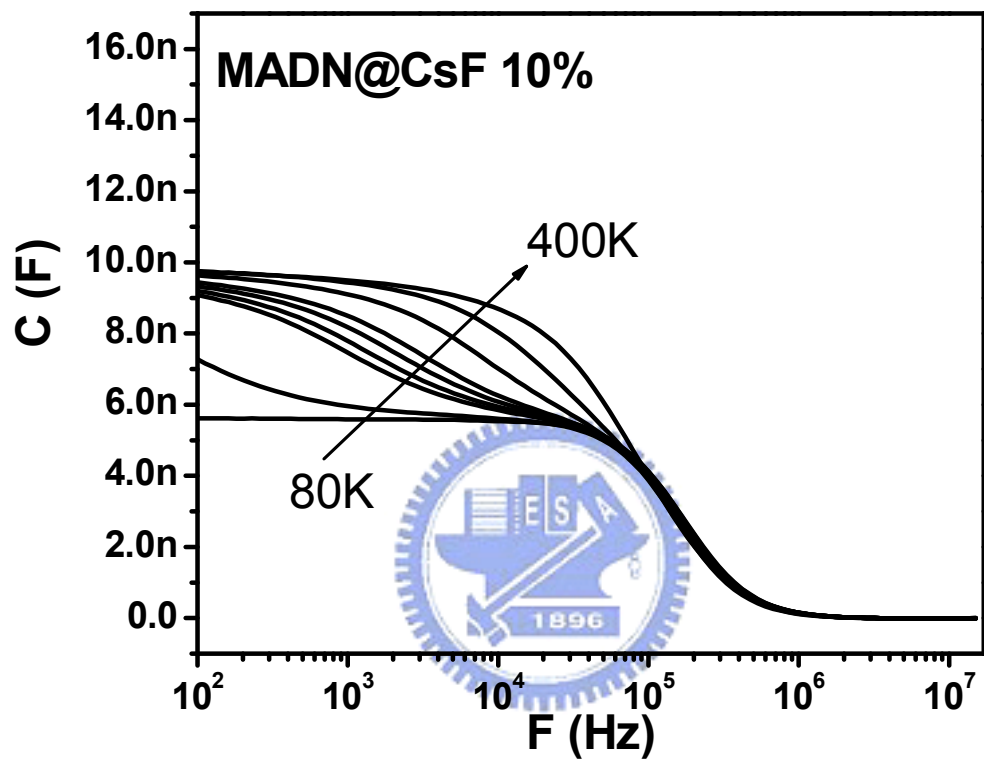


圖 4-12 CsF 摻雜濃度為 10% 在溫度範圍 80 K 到 400 K 的 C-F 圖

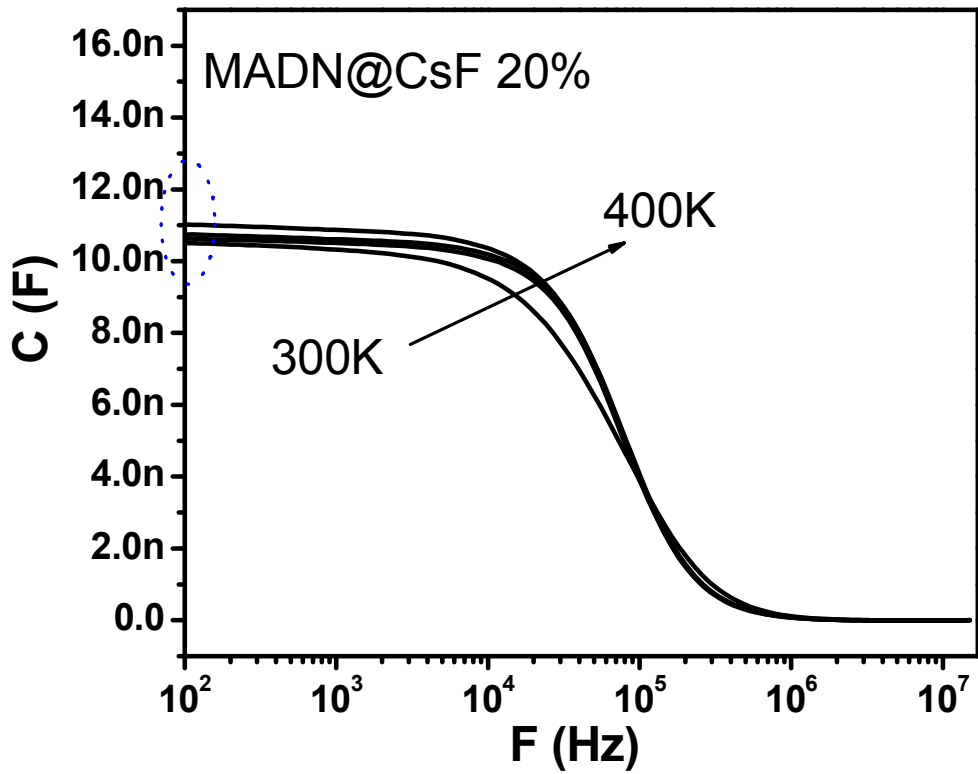


圖 4-13 (a) CsF 摻雜濃度為 20% 在溫度 300K 到 400K C-F 量測圖

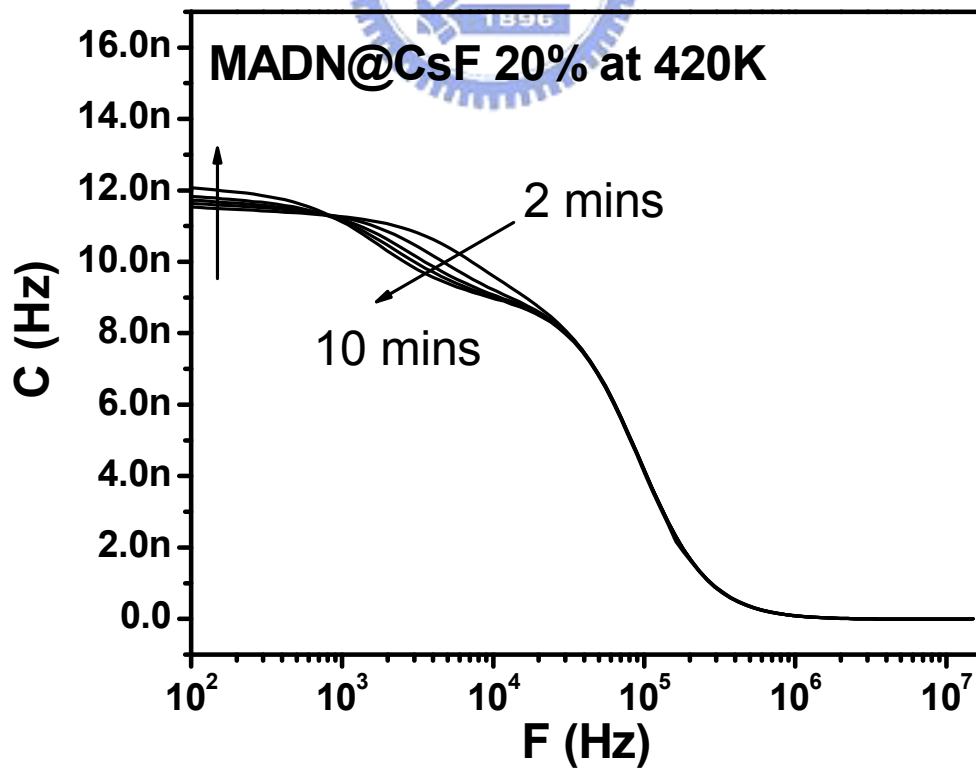


圖 4-13 (b) CsF 摻雜濃度為 20% 在溫度 420K 與不同時間下 C-F 量測圖

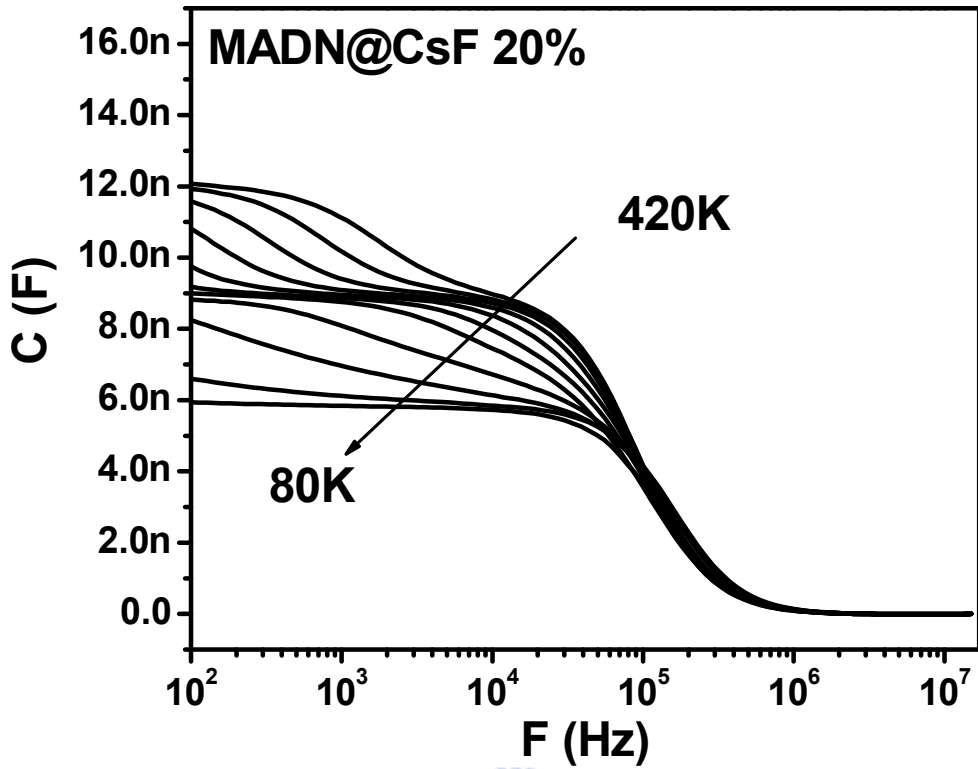


圖 4-14 CsF 摻雜濃度為 20%在溫度 420K 後 420K 到 80K 之 C-F 量測圖

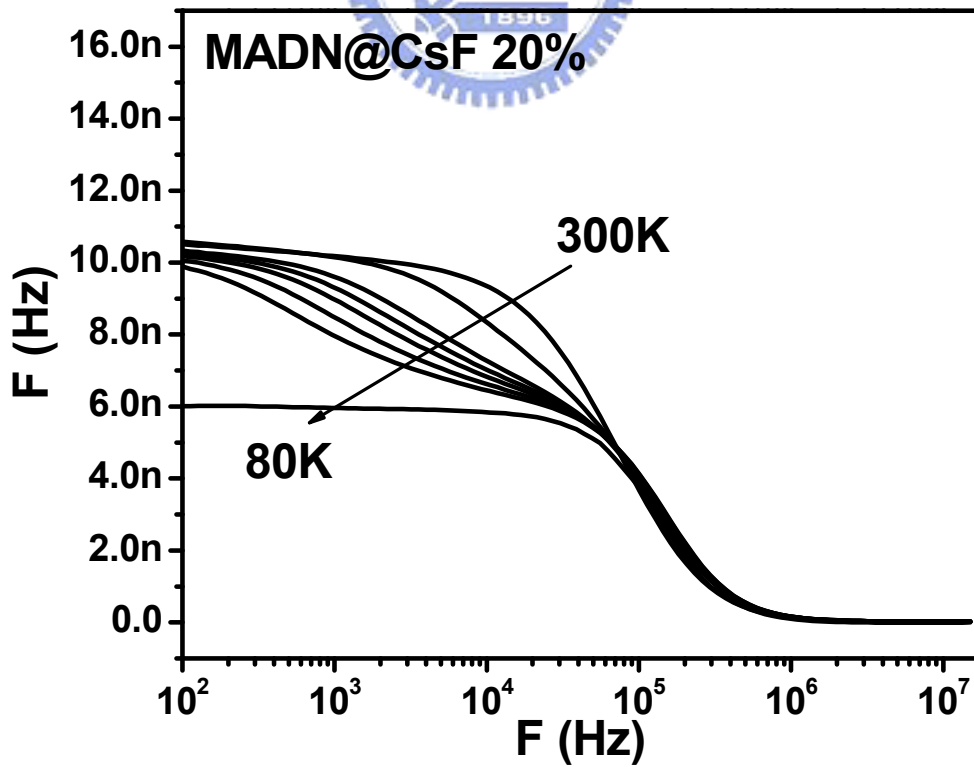


圖 4-15 CsF 摻雜濃度為 20%未經高溫由 300K 到 80K 之 C-F 量測圖

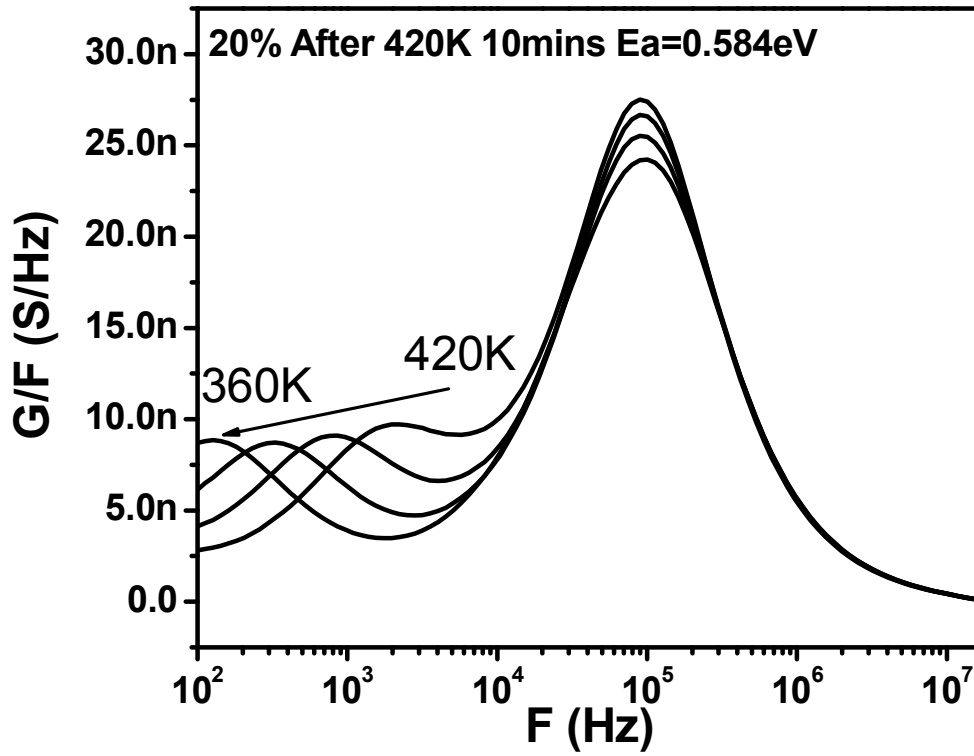


圖 4-16 (a) CsF 濃度為 20% 在溫度 420K 後由 420K 到 360K 之 G/F-F 量測圖

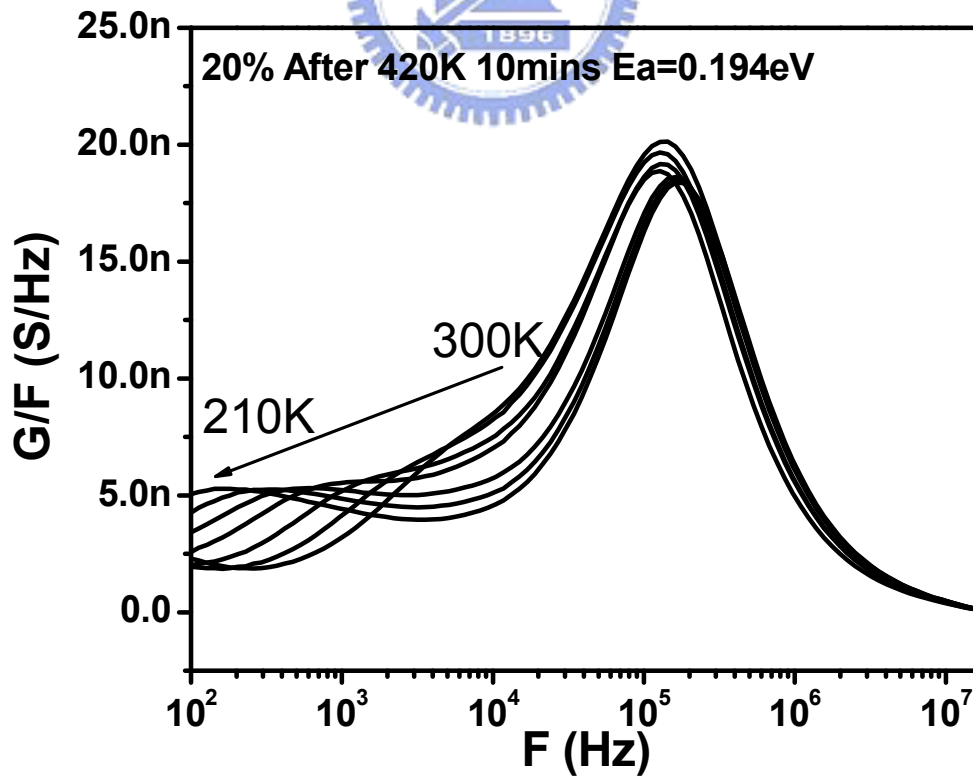


圖 4-16 (b) CsF 濃度為 20% 在溫度 420K 後由 300K 到 210K 之 G/F-F 量測圖

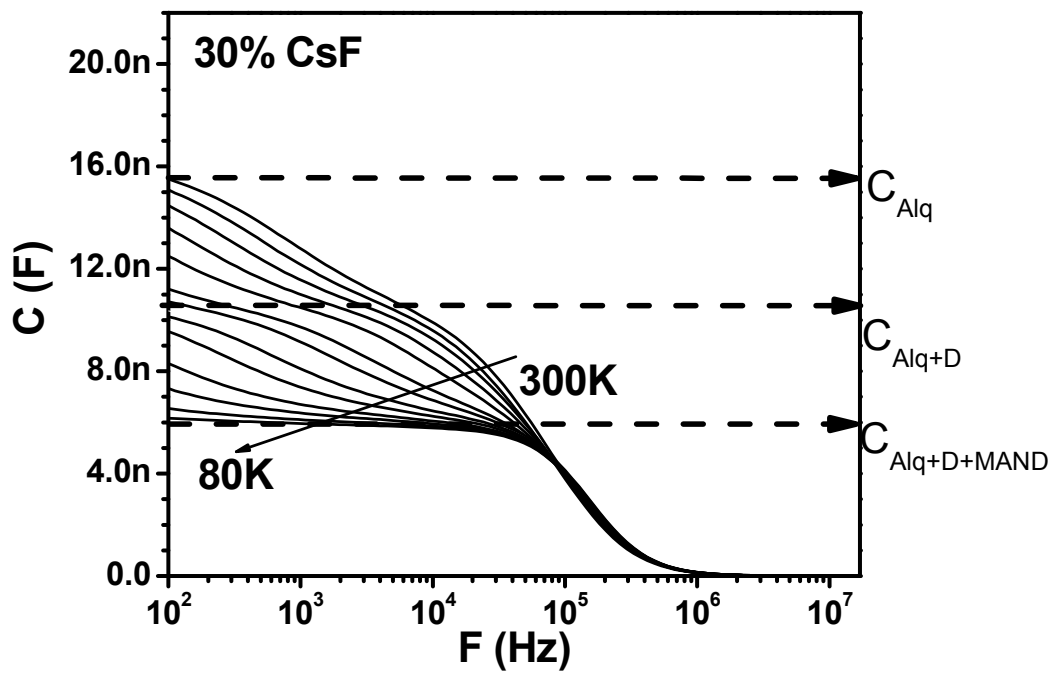


圖 4-17 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 80K 之 C-F 圖

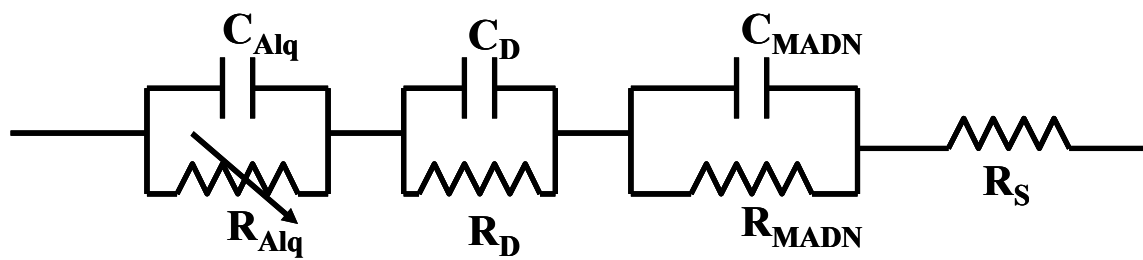


圖 4-18 CsF 摻雜濃度為 30% 之等效電路擴散模型

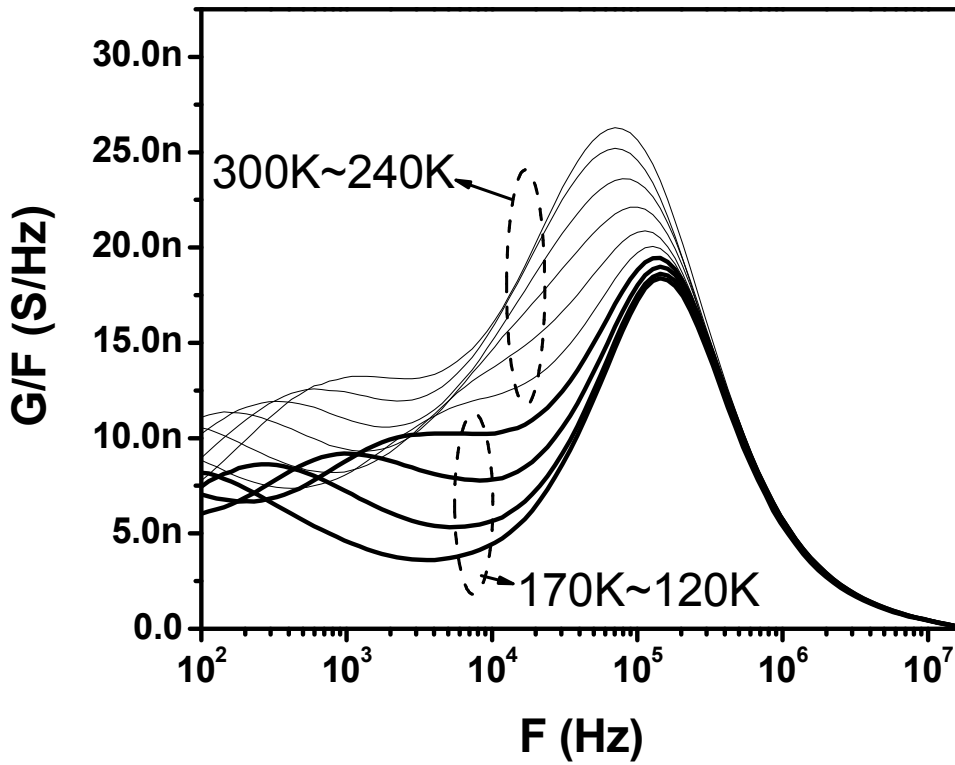


圖 4-19 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 80K 之 G/F-F 圖

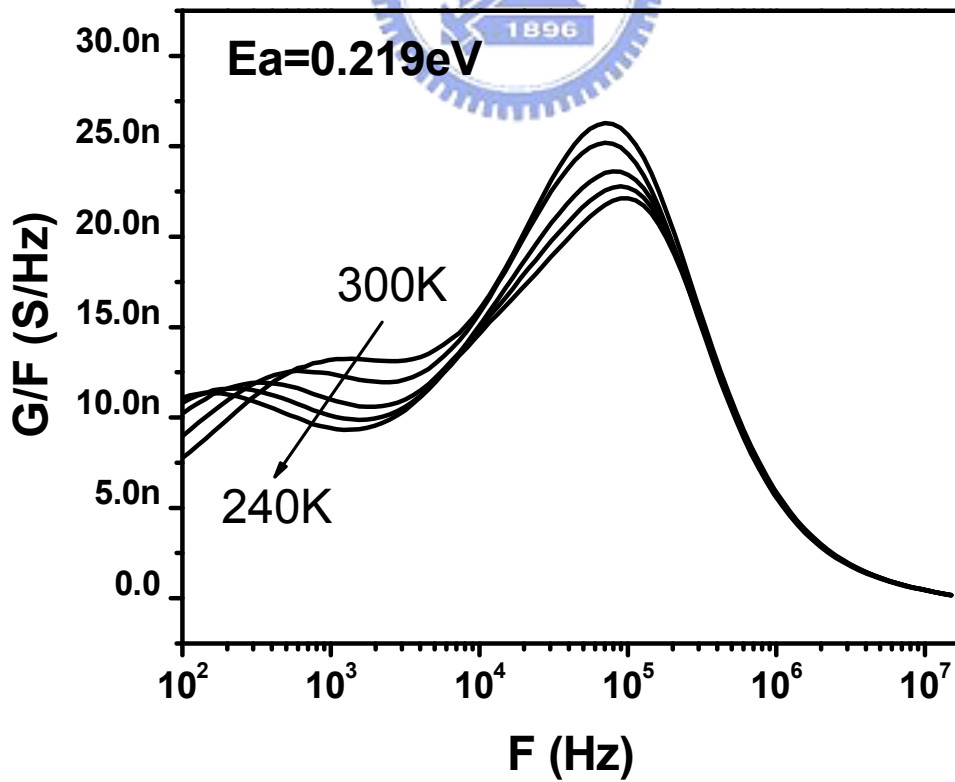


圖 4-20 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 240K 之 G/F-F 圖

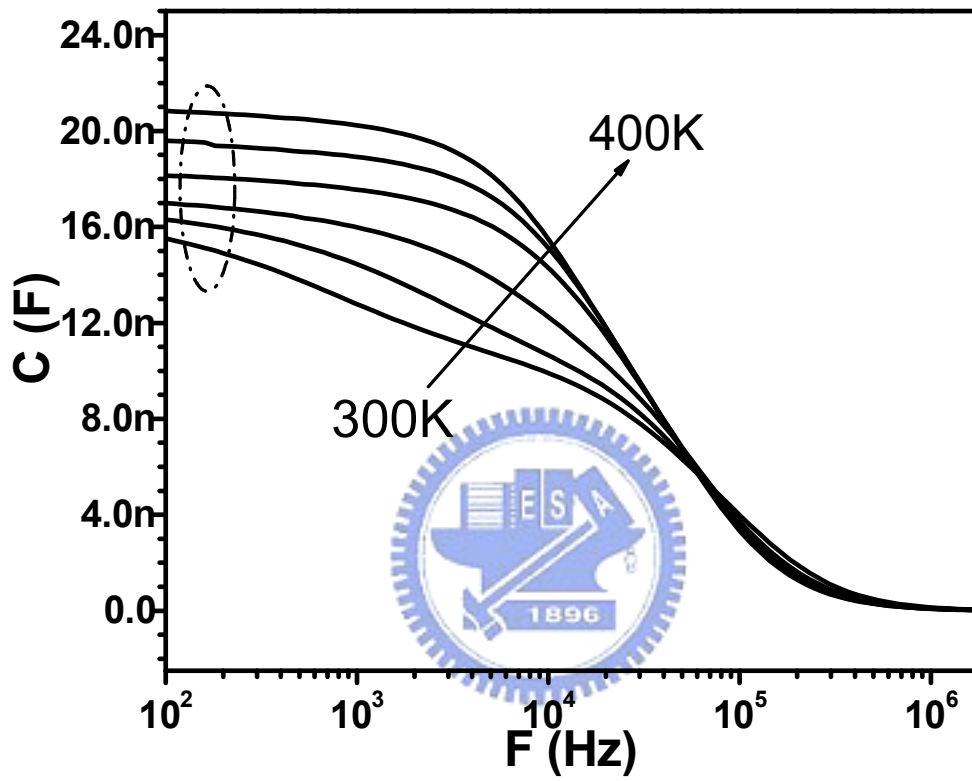


圖 4-21 CsF 摻雜濃度為 30% 溫度由 300K 到 400K 之 G/F-F 圖

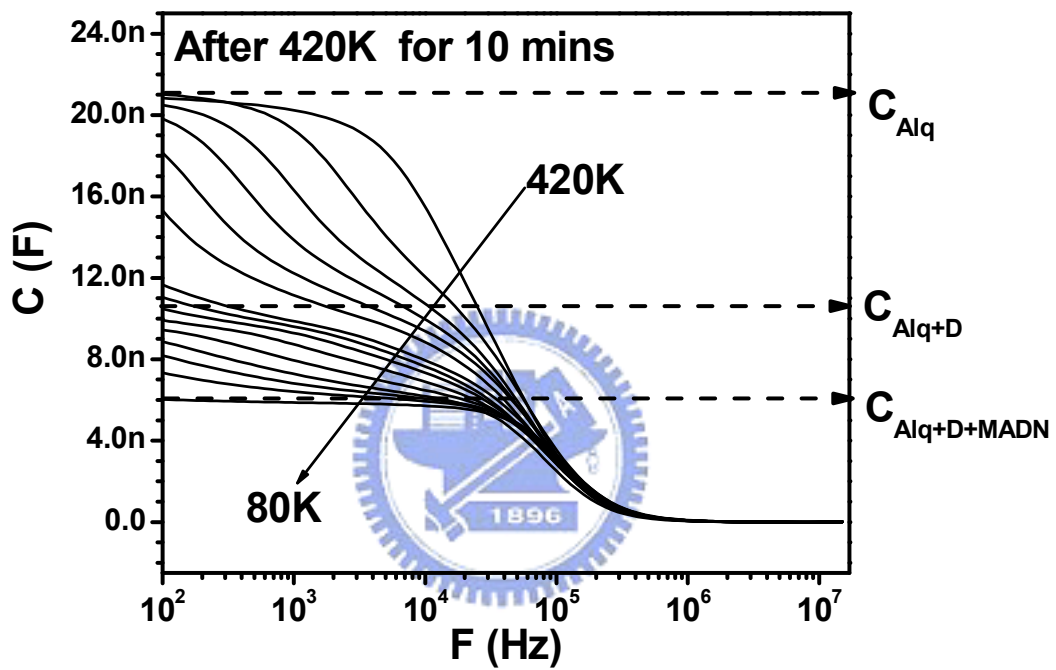


圖 4-22 CsF 摻雜濃度為 30% 經高溫 420K 後溫度由 420K 到 80K 之 C-F 圖

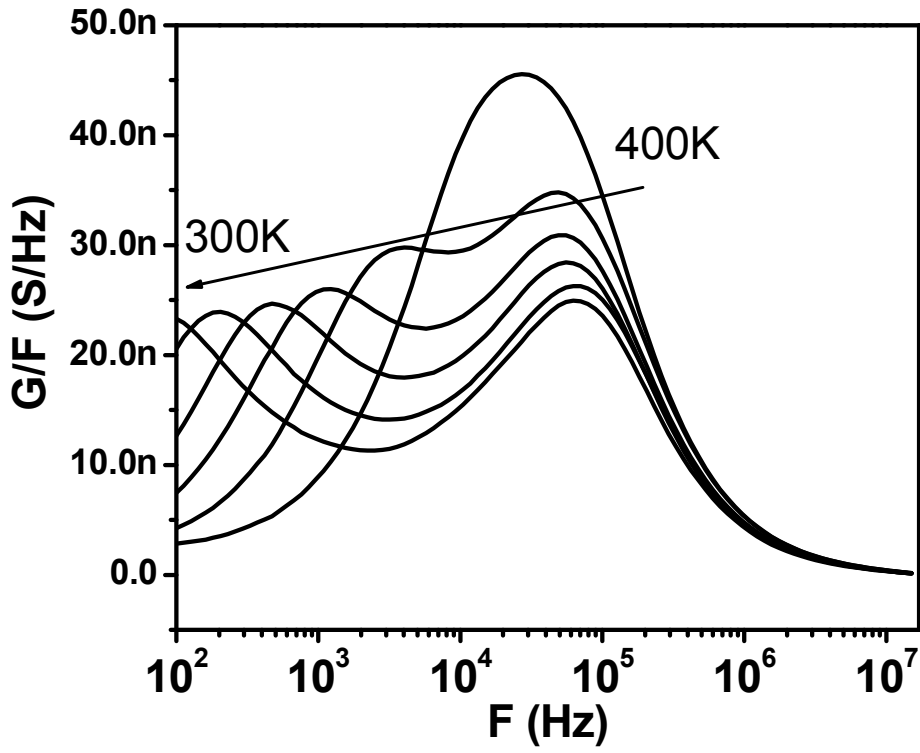


圖 4-23 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 後溫度由 400K 到 300K 之 G/F-F 圖

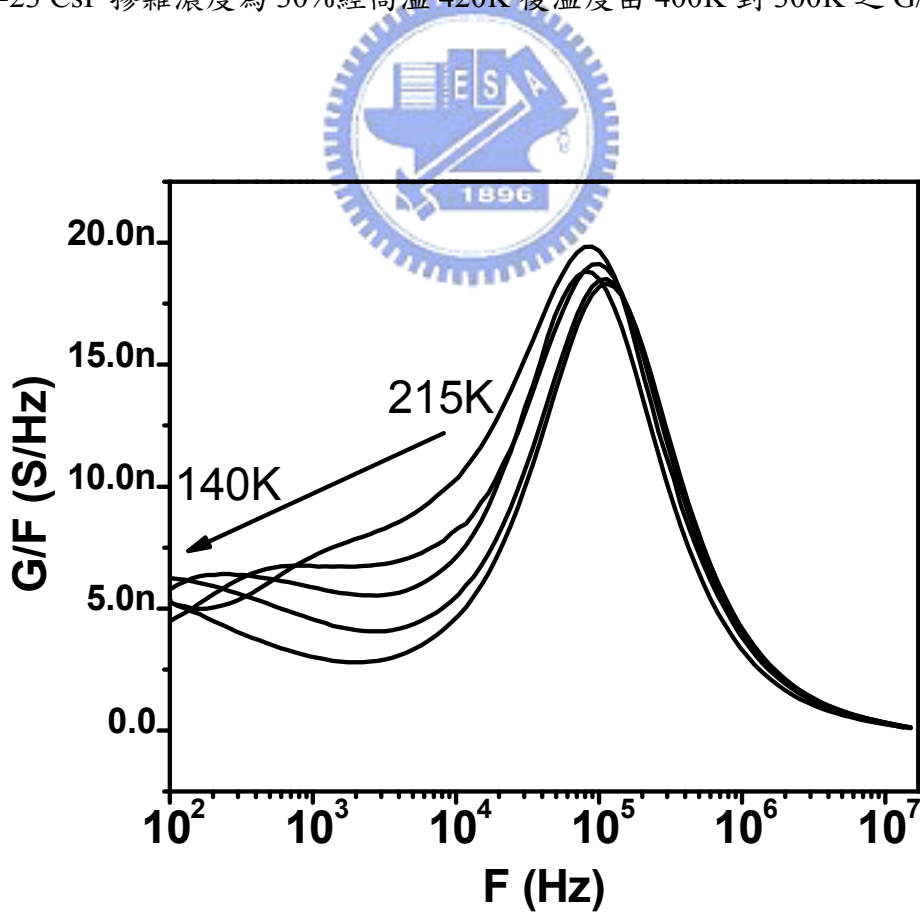


圖 4-24 CsF 摻雜濃度為 30%經高溫 420K 後溫度由 215K 到 140K 之 G/F-F 圖

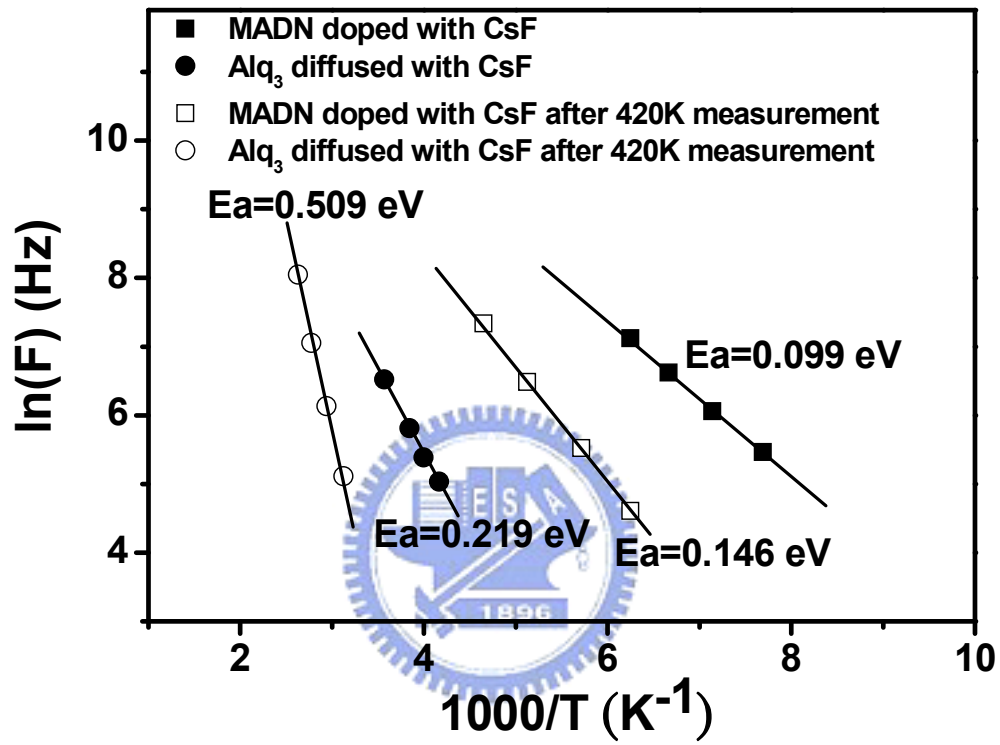


圖 4-24 CsF 摻雜濃度為 30% 經高溫 420K 前後後溫度之活化能

參考文獻

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- [2] J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, J. Appl. Phys. **84**, 6859 (1998).
- [3] M. K. Mathai, V. E. Choong, S. A. Choulis, B. C. Krummacher, and F. So, Appl. Phys. Lett. **88**, 243512 (2006) .
- [4] T. B. Singh, N. S. Saricfitci, Annu. Rev. Mater. Res. **36**, 199 (2006).
- [5] J. H. Lee, M. H. Wu, C. C. Chao, H. L. Chen, and M. K. Leung, Chem. Phys. Lett. **416**, 234 (2005).
- [6] S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **91**, 103501, (2007).
- [7] T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, H. Mizutani, SID Symposium Digest, pp. 154-157, (2004).
- [8] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, S. Liu, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **80**, 139 (2002).
- [9] C. C. Chang, M. T. Hsieh, J. F. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, Appl. Phys. Lett. **89**, 253504 (2006).
- [10] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 729 (1998).
- [11] D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois, Appl. Phys. Lett. **67**, 1659 (1995).
- [12] C. Ganzorig and M. Fujihira, Appl. Phys. Lett. **77**, 4211 (2000).
- [13] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **69**, 2160 (1996).
- [14] Y. Yang and A. H. Heeger, Appl. Phys. Lett. **64**, 1245 (1994).
- [15] B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chan, W. Gambling, H. Tian, and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)

- [16] C. Shen, A. Kahn and J. Schwartz: J. Appl. Phys. **89**, 449 (2001)
- [17] A. Rajagopal and A. Kahn: J. Appl. Phys. **84**, 355 (1998)
- [18] S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. **69**, 2160 (1996)
- [19] J. Kido, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, edited by S. Miyata and H. S. Nalwa (Gordon and Breach, Amsterdam, 1997), p. 335.
- [20] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, and T. M. Miller, Appl. Phys. Lett. **65**, 2308 (1994)
- [21] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **75**, 888 (1999)
- [22] C. H. Kim and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. **80**, 2201 (2002)



第五章

非晶矽半導體電容模型建立與電性研究

5-1 引言

近年來非晶型半導體 (non-crystalline semiconductor) 繼半導體之後被廣泛的研究，目前已經有相當多的應用產品使用非晶型半導體，在這類之中以應用在薄膜電晶體 (thin-film transistor) 上的非晶型矽 (non-crystalline silicon) 最為成熟與廣泛。目前非晶型矽薄膜電晶體 (non-crystalline silicon thin film transistor) 已被廣泛的應用於開關元件上，而最重要的應用則為使用於面板液晶顯示器 (LCD) 上[1]。由於LCD因為需要背光源來產生顯示功能，因此需要使用透明玻璃作為基材，為了使主動式液晶顯示器能大量生產並降低成本，則必須在玻璃上使用半導體製程製作薄膜電晶體 (TFTs) 作為電路開關；但是一般玻璃的熔點大約在660°C左右，所以一般在IC上常見的製程是無法應用於以玻璃為基版的TFTs製程上，例如單晶矽或氧化層的成長溫度都在1000°C以上。為了能順利在玻璃基板上製作電晶體，易於大面積沈積並與玻璃有良好附著之非晶型矽就常被來使用於TFT技術上。為了使元件特性更進一步的改善，從1980年代發展至今，非晶型矽已從非晶矽 (amorphous silicon) 發展至多晶 (poly silicon) 到最近的微晶矽 (microcrystal silicon)。在非晶型矽發展的初期，大部分的研究都是著重於非晶矽的研究。非晶矽薄膜中原子間都是以雜亂的方式排列並且充滿了許多dangling band，這使非晶矽薄膜中充滿了缺陷而導致電子電洞移動速度非常慢 (約為1 cm²/Vs)，因此限制了非晶矽在許多方面的應用，但是非晶矽的元件特性仍足以當作液晶顯示器 (LCD) 所需之主動開關來使用。目前非晶矽被廣泛的應用在太陽能電池及液晶顯示器中的薄膜電晶體，這是因為非晶矽的製程簡單、對需要大量矽晶膜的太陽能電池而言成本較低，而液晶顯示器所用的面板為玻璃材

料不能抗高溫，因此仍以非晶矽為首選作為面板中薄膜電晶體的材料。成長非晶矽薄膜的方法主要有兩種方法，第一種是使用化學氣相沉積（CVD）在550°C下以SiH₄反應氣體進行，但沉積速率較慢（約1 nm/min）；另外也可在470°C下使用Si₂H₆反應氣體來增進沉積速率，而在沉積過程中若是加入H₂則可減少Si間的dangling band以提高成膜的特性。第二種則是使用電漿輔助化學氣相沉積法（PECVD），利用非熱能式能量來促進化學反應，不但可明顯的增加沉積速率，也可降低沉積溫度，尤其是在液晶顯示器以玻璃基材上製作薄膜電晶體的應用上十分重要，因為此方法可以減少玻璃基板因熱漲冷縮所造成在製程上的誤差，而目前工業界中也以此電漿製程為主。

過去在單晶矽(crystalline silicon)半導體元件發展中，利用電容(capacitance)量測方法來分析金屬-氧化物-半導體(metal-oxide-semiconductor)的結構非常的成功，但是由於非晶矽具有低電子電洞載子遷移率(mobility)以及非常高的缺陷態密度(trap density of state)特性使得利用電容-電壓的量測方法受到限制[2-3]，尤其是當元件操作在空乏區(depletion operating condition)間。這是因為在電容-電壓量測中，電容對頻率的響應在金屬-絕緣層-非晶矽半導體(MIAS)結構中同時被許多因素所影響；這些因素包含了介面缺陷、非晶型半導體中深層與淺層缺陷、橫向電流等等[4]。在過去關於MIAS結構的研究文獻中，大部分都是利用電容-電壓(C-V)與電導-電壓(G-V)量測方法[5-11]，而由上述結論知道這些方法所能提供的訊息相當有限。而在其他有關非晶矽材料電容分析的研究則是使用金屬-非晶矽半導體的蕭基結構，但是這結構所得到的結果無法完全反映真正MIAS的物理特性與行為。並且過去的文獻有關於MIAS結構中的研究，許多的絕緣層是使用矽氧化物，而目前製程上大部分是使用SiN_x為絕緣層，所以在接面以及非晶矽薄膜特性必定也無法完全呈現MIAS真正的物理行為與現象。截至目前，有關於metal-SiN_x-non-crystalline semiconductor的相關基礎物理量測與分析仍然是非常少。在非晶型薄膜電晶體的品質上的好壞，我們知道是在薄膜成長時的條件所決定，而這些包含了如氣體的通入量與比例(gas dilution)、玻璃基板的

溫度 (substrate temperature)、腔體壓力 (pressure)、以及電漿的能量與頻率 (RF power) [12-14]。為了能監控這些製程條件所帶來的影響，一套有系統以及完整的分析方法對於元件特性上的判別則顯的相當重要。基於過去的文獻上的不足以及實驗室擅長的電容分析量測，本章節將利用導納頻譜 (admittance spectroscopy) 針對金屬-絕緣層-非晶型半導體 (MIAS) 元件模型化，建立一套完整的分析方式。導納頻譜的優點是在固定偏壓下分析電容隨頻率的響應可以得到完整的資訊，在判斷訊號來源以及精確度則是相當的好，再配合建立的模型預期能在室溫下對於元件能有詳細的分析結果，並且能應用於其他非晶型矽材料上。

5-2 MIAS 電容在不同操作下之等效電路模型建立

由於非晶矽薄膜電晶體的元件結構與操作方式和傳統MOSFET相似，所以要分析非晶矽的薄膜特性或者是與絕緣層間的缺陷問題可以藉由金屬-絕緣層-半導體 (MIS) 的電容結構來簡化量測上的問題。在本節中將建立MIAS結構的非晶矽電容在不同操作狀態下的等效電路模型，並在之後章節驗證其正確性，最後應用在TFT元件分析上。

在此研究中我們使用友達光電所提供的非晶矽MIAS電容做為研究的元件，其結構為圖5-1所示。在圖5-1中為了避免橫向電流 (lateral current flow) 對電容分析所造成的影響，在結構設計上除了上電極的面積有所不同其餘的面積皆相同 [15]。要建立非晶矽MIAS電容等效電路模型之前，了解此結構的操作與物理上的特性是首要的工作，所以必須先對於此結構所對應的能帶圖有所概念。圖5-2為n型非晶矽為主動層的MIAS電容在處於空乏區狀態下的能帶圖。在非晶矽的MIAS電容中，因為非晶矽的低載子遷移率 (mobility) 與高缺陷態密度 (trap density of state) 特性會使MIAS電容中半導體層的電阻比一般MIS電容使用單晶半導體來的大，於是非晶矽材料本身的電容響應與電阻特性在MIAS電容量測分

析時必須被考慮進相對的等效電路模型。基於非晶矽的物理特性並且依照不同的操作情況下我們將等效電路模型依照電容在不同操作狀態下表示於圖5-3 (a)~(c)，其分別表示MIAS電容操作在堆積區(accumulation)、空乏區(depletion)、完全空乏區 (fully depleted) 的等效電路模型。其中 C_{SiN} 代表絕緣層的幾何電容 (此處為 SiN_x)， C_{a-Si} 與 R_{a-Si} 分別表示非晶矽的幾何電容與電阻。 C_D 代表空乏區的電容， C_S 與 R_S 則分別代表非晶矽與絕緣層的介面缺陷(interface state)所反應的電容與其載子響應時間所反應的電阻。在圖5-3 (a)中，因為當電容操作在 accumulation region 時有大量的電子經由電極注入並累積在非晶矽與絕緣層的介面，於是介面態與深層缺陷所反應的電容與電阻此時可以被忽略，所以此時的等效電路模型只有絕緣層與非晶矽串聯並且主導電容隨頻率變化的特性。由圖5-3 (a)的模型中可以預期，當MIAS電容操作在 accumulation region 的狀態下將有一明顯的電容-電阻時間常數(RC time constant)對頻率響應，而這RC響應是來自於非晶矽本身高阻抗特性，所以當電容操作在此區域時將可以藉由等效電路模型得到此時非晶矽薄膜的特性。圖5-3 (b)則為MIAS電容操作在空乏區狀態下的等效電路模型。在此電路模型中， C_{a-Si} 與 C_D 的電容值分別與未被空乏的非晶矽層厚度與空乏區的厚度成正比，這是因為當電容操作在空乏區區域時並不會產生多於電荷累積在非晶矽中，於是未被空乏的非晶矽電阻將會正比於未被空乏的非晶矽層厚度。由上述的推論空乏區的電容與未被空乏的非晶矽電容可以藉由圖5-2表示如下：

$$C_{a-Si} = \epsilon_r \epsilon_0 A / (D - W) \quad 5.1$$

$$C_D = \epsilon_r \epsilon_0 A / W \quad 5.2$$

如圖5-2所示，式5.1與5.2中 D 為全部的非晶矽層的厚度， W 則為空乏區的寬度。當元件操作在空乏區時，因為此時的自由電子與介面缺陷所抓的電子量可以相互匹配，所以這時的介面缺陷電容就無法忽略且必須被考慮到整體的等效電路模型中。然而這時在非晶矽中較深層的缺陷所反應的電容-電阻時間響應在我們的實

驗中仍然被忽略，因為由文獻中可以得知，處於深層缺陷的電子在室溫下電容對頻率的反應約為0.1 Hz遠小於我們實驗機台所可以量測到的範圍[16-17]。因此當元件操作在空乏區時，電容隨頻率應有兩個反應區域，分別來自介面缺陷的RC time constant與未被空乏的非晶矽的RC time constant。一般而言使用在薄膜電晶體中的主動層厚度大約在200 nm左右，所以在大的逆向偏壓下足使得全部的非晶矽層全被空乏[18-19]。於是MIAS電容在大逆向偏壓下則會進入的全部空乏的操作區域 (fully depleted)。此時由於沒有任何載子可以被從電極注入於非晶矽中，並且深層缺陷的電荷在室溫下必須在大於負50伏特下才能被激發出[20]，所以在全空乏的操作區域我們可以簡化如圖5-3 (c)所示，在電容被操作在完全空乏區域時此時的等效電路模型則為絕緣層電容與空乏區電容所串聯。

由以上的結論，將圖5-3中的等效電路模型隨頻率變化的電容值依照不同操作區域表示於下列的方程式：

(A) Accumulation region

$$C(\omega) = \frac{C_{a-Si} C_{SiN}}{C_{a-Si} + C_{SiN}} \left[1 + \frac{C_{SiN} / C_{a-Si}}{1 + \omega^2 R_{a-Si}^2 (C_{a-Si} + C_{SiN})^2} \right] \quad 5.3$$

(B) Depletion region

$$C(\omega) = \frac{C_{a-Si} C_1}{C_{a-Si} + C_1} \left[1 + \frac{C_1 / C_{a-Si}}{1 + \omega^2 R_{a-Si}^2 (C_{a-Si} + C_1)^2} \right] \quad 5.4$$

其中

$$C_1 = \frac{C_{SiN} C_P}{C_{SiN} + C_P} \quad 5.5$$

$$C_P = C_D + \frac{C_S}{1 + \omega^2 R_S^2 C_S^2} \quad 5.6$$

$$C_S = qN_S \quad 5.7$$

(c) Fully depleted region


$$C = \frac{C_{SiN} C_D}{C_{SiN} + C_D} \quad 5.8$$

由以上的方程式中，可以預期在accumulation region與depleted region的電容-電壓

量測將隨頻率有所響應，但是在 fully depleted region 則不會隨頻率而有所變化。接著我們將利用本節中所提出的 MIAS 電容在不同操作區域下的等效電路模型應用在實際的 MIAS 電容上並且驗證模型的正確性。

5-3 MIAS 電容之導納分析

在此實驗中，我們製作了兩個不同成膜條件的傳統 MIAS 電容，利用兩個不同非晶矽成長條件的 MIAS 電容元件做為此模型的驗證。在製作 MIAS 元件同時也同時製作相同條件的薄膜電晶體元件以做為數據上的比較。在製作元件過程，這兩種元件只有非晶矽薄膜成長條件不同，分別為 H_2/SiH_4 的比例為 1250/250 與 2500/250 並且分別命名為元件 A 與元件 B，詳細的製作過程可以參考文獻[21]。圖 5-4 為元件 A 與 B 的 TFTs 元件特性輸出圖，我們將圖中所得到的相關數據整理於表格 5-1 之中。



Device	Swing (V/dec)	Mobility ($cm^2/V\cdot s$)	I_{ON}/I_{OFF}	I_{ON} (A) ($V_g=20V$)
Device A	0.8	0.81	4.81×10^5	3.30×10^{-6}
Device B	0.7	1.04	5.68×10^5	3.86×10^{-6}

表格 5-1

從文獻得知，在成長非晶矽薄膜的過程中時適當的增加氫氣的量能夠減少非晶矽薄膜中 dangling band 的數量進而改善成膜的特性。如預期在元件 B 在製程時的 H_2/SiH_4 比例較高所以在元件輸出特性皆比元件 A 來的好，接下來將由我們所推導出的等效電路模型來加以驗證。

圖 5-5 為元件 A 在室溫且對不同頻率下所量測的電容-電壓圖。由圖可以看到

元件在大於-1伏特下的外加偏壓，電容值皆隨頻率有所變化，而當外加偏壓在低於-1伏特的時候，電容值則明顯的不隨頻率的變化而變化。圖5-5 結果非常符合在上述的等效電路模型的結果。但是在變頻的電容-電壓量測無法清楚明確的得到元件中所反應的RC time constant。於是將在更進一步利用等效電路模型搭配方程式來解析。

圖5-6 (a)與(b)分別為元件A在室溫隨不同外加偏壓下的電容-頻率(C-F)與電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖。在圖5-6 (a)中，明顯的在低於-1伏特下的外加偏壓下電容是一個定值，但是在操作在空乏區域中(-1~2伏特)，頻譜有兩個頻率的響應分別是在10K與200K Hz附近。而在大於2伏特後，原本出現在10K Hz附近的響應變的非常小可以忽略。從圖5-6 (b)中我們可以看的更加清楚，從模型的推論，這兩個peak分別由非晶矽與絕緣層介面缺陷態與非晶矽本身的阻抗所貢獻的。接著我們利用從等效模型中所導出的電容公式對元件操作在空乏區的C-F做模擬，並且擷取數據。圖5-7 (a)與(b)分別為元件A與B在操作在空乏區的實驗數據與模擬圖。從圖中可以的知，我們所推論的模型與公式在擬合上相當的成功，於是我們可以从擬合的數據得到元件A與B在操作在空乏區下的介面缺陷濃度以及非晶矽層的電阻值。為了驗正模型的正確性，我們將由圖5-7中在不同偏壓下所到的非晶矽薄膜的電阻與外加偏壓做圖，並且再由模擬得到的非晶矽的電阻與其所對應的相對尚未被空乏的厚度做圖並分別示於圖5-8 (a)與(b)。由圖5-8 (a)可以看到在空乏區間，電阻是隨偏壓增加而增加。這是因為電壓的增加使得空乏區變窄，所以造成未被空乏的非晶矽厚度變寬，而此時非晶矽的電阻是與其相對應的厚度成正比所以電阻增加。在超過2伏特之後，元件開始進入累積區，此時大量載子被注入非晶矽薄膜而使得薄膜的阻抗下降，所以在此範圍中非晶矽薄膜的電阻是隨著外加偏壓的增加而降低。接下來看圖5-8 (b)，從圖中可以看到元件A與B的電阻當操作在空乏區時都與其相對的厚度成一線性關係，並且都交於原點。由此數據可以得到元件A與B中非晶矽的本質的電阻率分別為 $3.48 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$

與 $1.16 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ ，這結果也間接驗證了表格5-1中在元件B在元件特性上優於元件A的結論。此外，由圖5-8也可以驗證此研究中所使用的等效電路模型是正確的。圖5-9為從圖5-7所得到元件A與B在(操作在空乏區)的介面缺陷密度對不同外加偏壓做圖。圖中可以看到，元件A在任何偏壓下的介面缺陷濃度皆比元件B來的高。而隨著偏壓的增加，介面缺陷濃度也增加，這可以用圖5-10來解釋。圖5-10(a)與(b)分別表示MIAS電容元件在無外加偏壓與正偏壓下介面缺陷態分佈與費米能階(Fermi level)位置的能帶圖。一般而言在非晶矽薄膜與絕緣層間的介面缺陷態密度在中間能隙的區域最低而往導帶(conduction band)方向開始增加，在實驗中的電容元件外加電壓在0伏特時其費米能階接近能隙中間的位置，所以此時所得到的缺陷態密度較低，而當偏壓開始增加，費米能階往導帶的方向移動所以此時可以量測到的介面缺陷態密度也開始增加。從圖5-8與圖5-9的結果與表格5-1的結果作一個比較，可以發現由電容實驗得到的數據結果與電晶體的輸出特性的結果相當一致。在對於高順偏壓下，由等效模型也可以得到非晶矽層在順偏壓下界面載子堆積的狀態，此狀態也能反映元件在turn on狀態的情況。在文獻中提到，在大的順偏壓下此時所得到的活化能反應出介面的費米能階到導帶的差值。所以我們將元件在外加偏壓為10V下(此時已進入強的累積區域)的G/F-F做變溫並且得到其相對的活化能。圖5-11 (a)與(b)分別為元件A與B在外加偏壓為10V下G/F-F的變溫圖。由圖5-11 (a)與(b)中可以看到，在相同的溫度下元件B中反應非晶矽薄膜RC時間常數的peak所對應的頻率比元件A的peak所對應的頻率略高，此說明在相同的外加偏壓下，元件A的電阻大於元件B的電阻。接著我們將圖5-11 (a)與(b)中在不同溫度下peak所對應的頻率對溫度的倒數作圖可以得到元件A與元件B在10伏特順偏壓下非晶矽薄膜的活化能[22]。圖5-12為元件A與元件B由圖5-11(a)與(b)所得到的RC響應頻率所作的圖，從圖中可以清楚的看到，在相同的外加順偏壓下元件B的活化能為0.172 eV其值小於元件A的0.334 eV。由以上的實驗結果可以知道在非晶矽薄膜的特性上不論電阻率或是活化能

元件B都表現的比元件A的好，此外在與絕緣層間的介面缺陷態的部分，元件B所量測到的缺陷密度也比元件A小，這些結果可以預期元件B的製程條件可以讓TFT元件在特性上有較佳的表現，所以在表格5-1中所顯示的數據可以歸因於在元件B的製程條件下讓非晶矽薄膜的阻抗與活化能獲得較好的特性並且也可以同時降低與絕緣層間的缺陷態密度而得到改善的效果。

5-4 結論

本章提出非晶矽MIAS電容結構在導納量測上的等效電路模型，藉由此模型與導納量測可以分析非晶矽薄膜的特性並且可以解析出非晶矽薄膜與絕緣層間的介面缺陷態密度，並且由實驗的結果可以驗證所提出的模型相當正確與可信。而從MIAS電容結構所得到的實驗結果也可以直接反應在TFT元件的輸出特性上，如:swing部份可直接由實驗中所得到的介面缺陷密數據度來判別，而元件的mobilty與Ion電流則可以從實驗中所得到的非晶矽薄膜的特性來判斷好壞。而從我們所量測的元件中可以證明這一點。由以上結論可以說明本章所提出的模型在對於非晶矽薄膜特性研究上提供了方便且正確的分析方法，相信此等效電路模型不僅可以應用在非晶矽薄膜元件，將來相信也可以應用於多晶矽與微晶矽元件上。

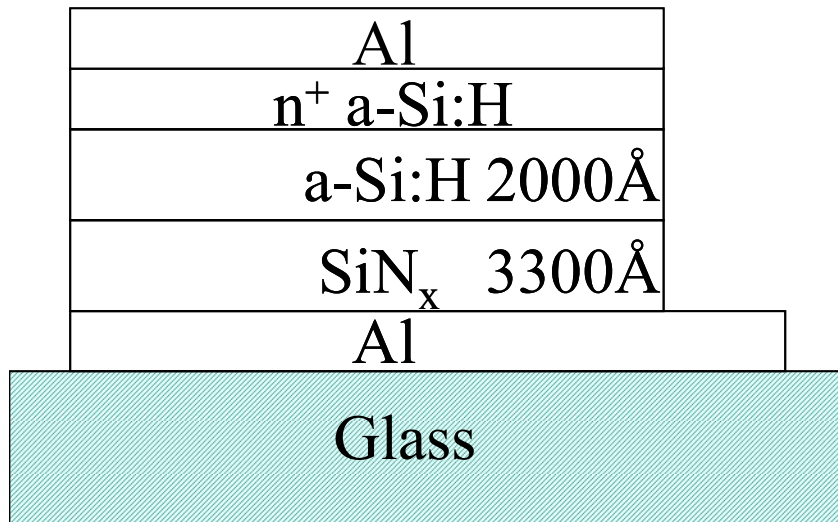


圖 5-1 MIAAS 電容結構示意圖

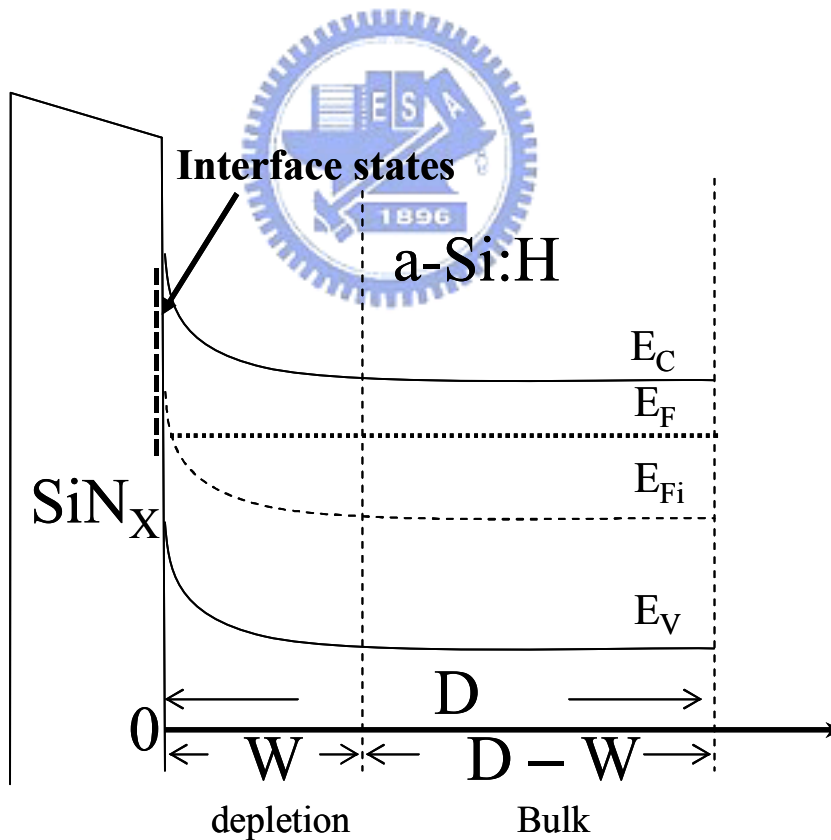


圖 5-2 n 型 MIAAS 電容在處於空乏區狀態下之能帶圖

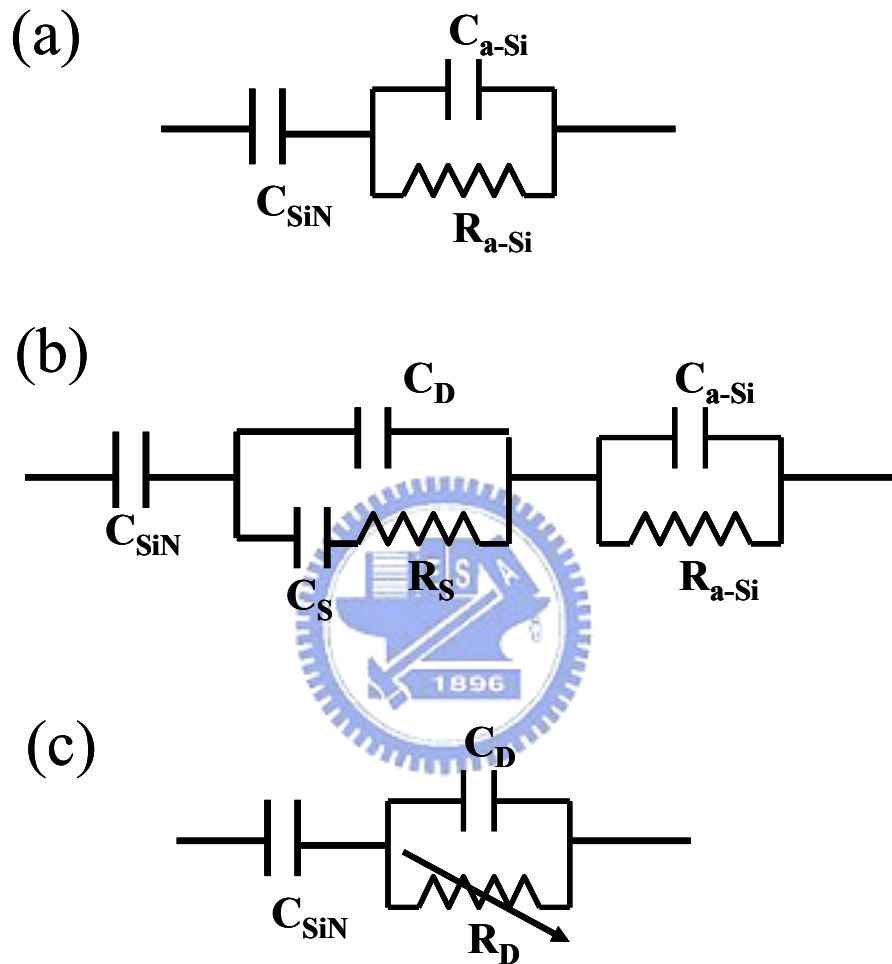


圖 5-3 (a)~(c) 分別表示 MIAAS 電容操作在堆積區(accumulation)、空乏區 (depletion)、完全空乏區 (fully depleted) 的等效電路模型

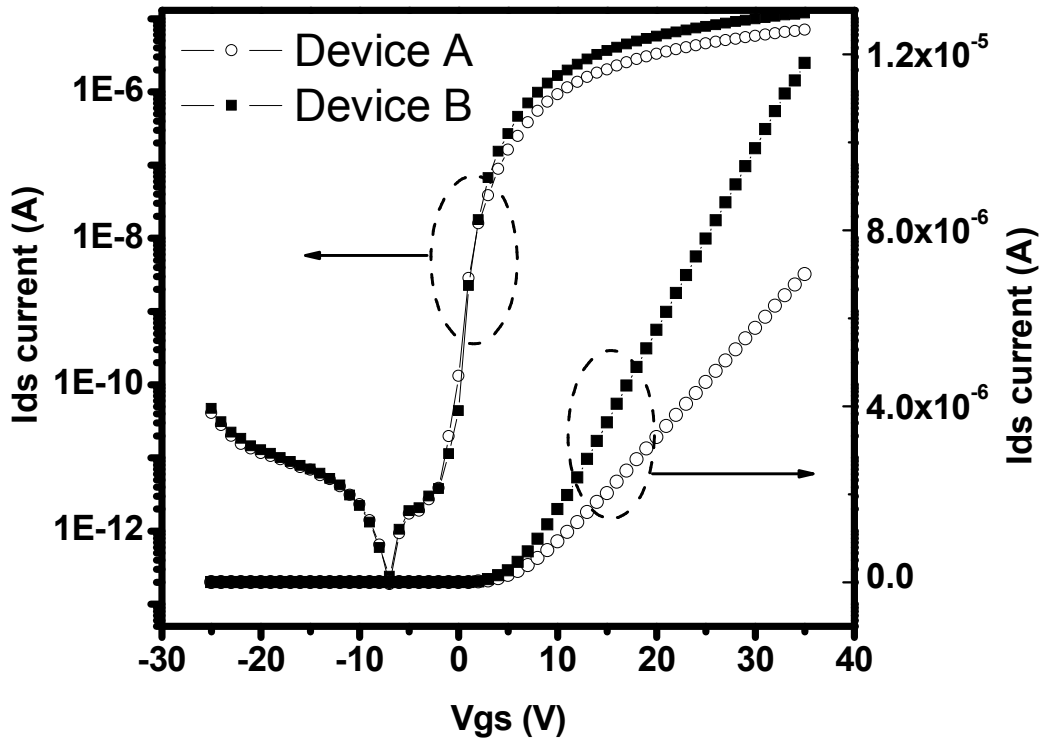


圖 5-4 元件 A 與 B 在 TFT 元件結構下特性輸出圖

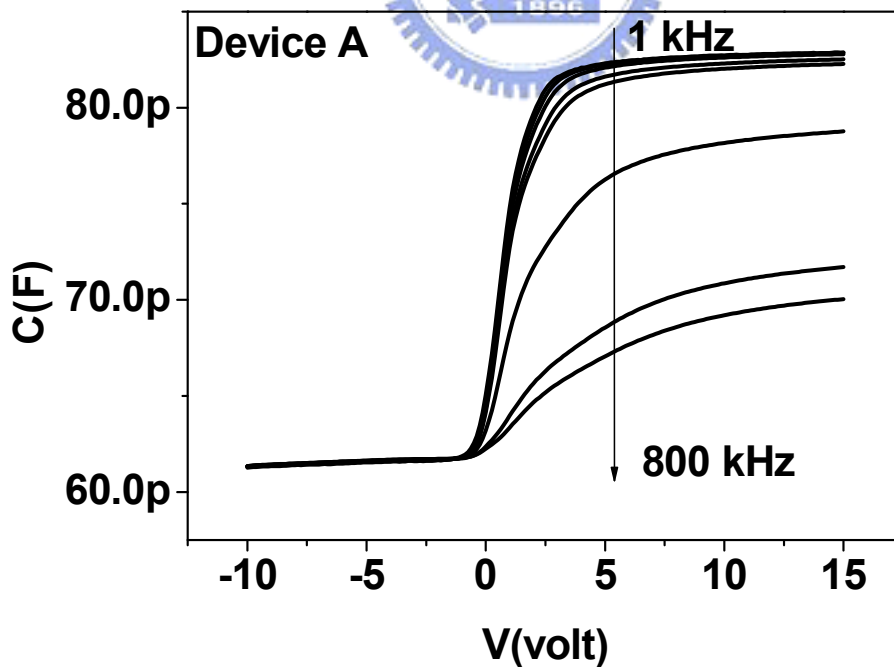


圖 5-5 元件 A 在室溫且對不同頻率下所量測的電容-電壓圖

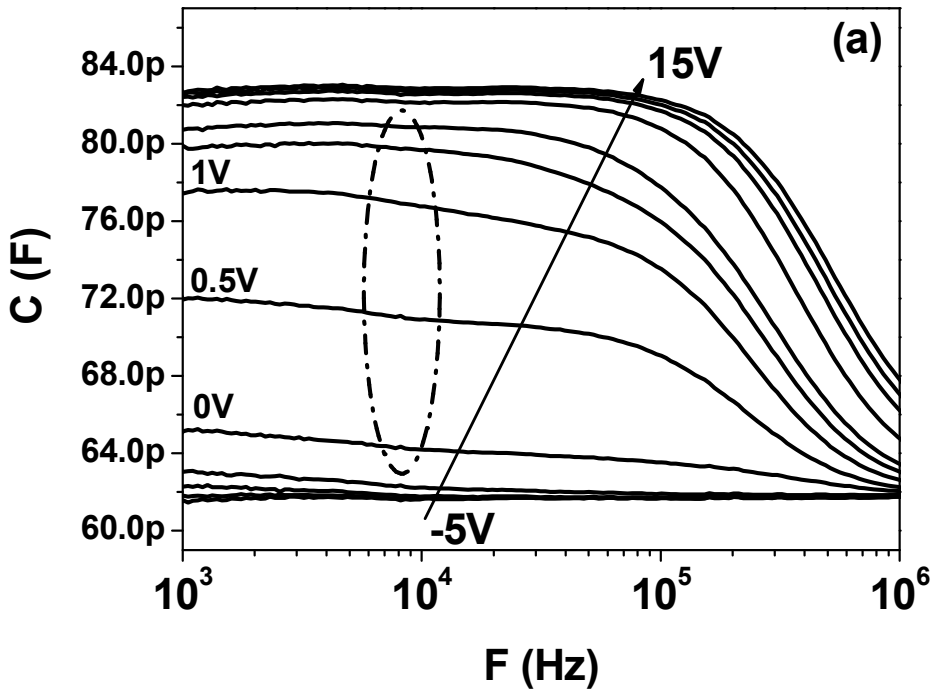


圖 5-6 (a) 元件 A 在室溫隨不同外加偏壓下的電容-頻率(C-F)量測圖

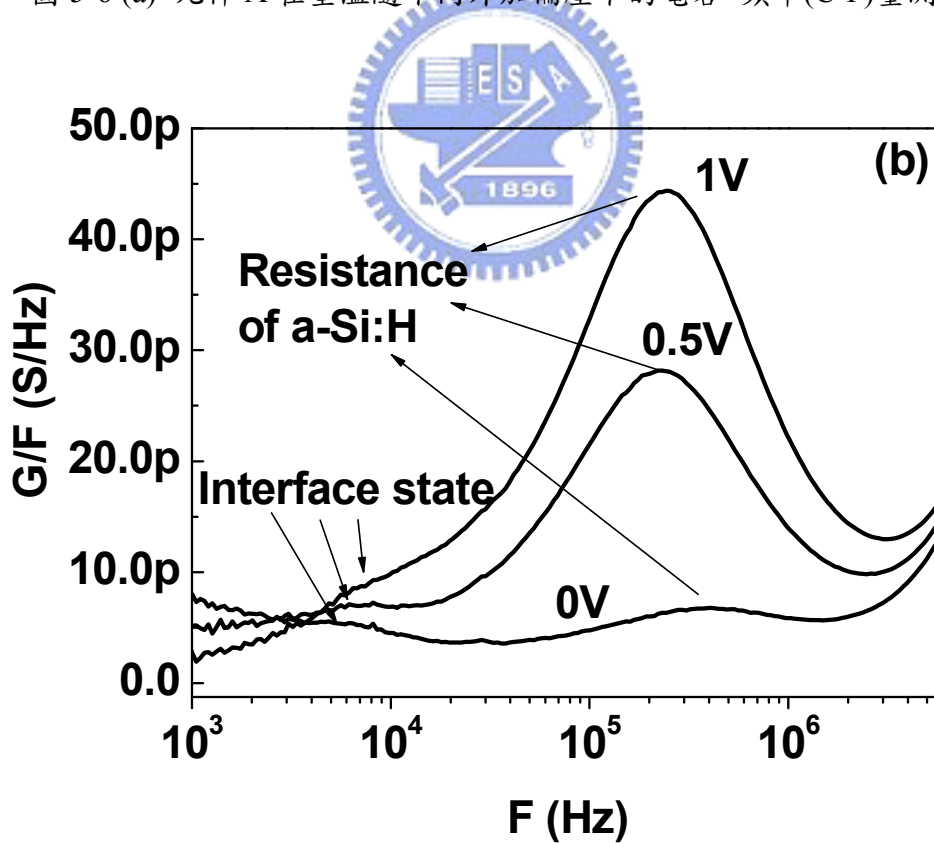


圖 5-6 (b) 元件 A 在室溫隨不同外加偏壓下的電導/頻率-頻率(G/F-F)量測圖

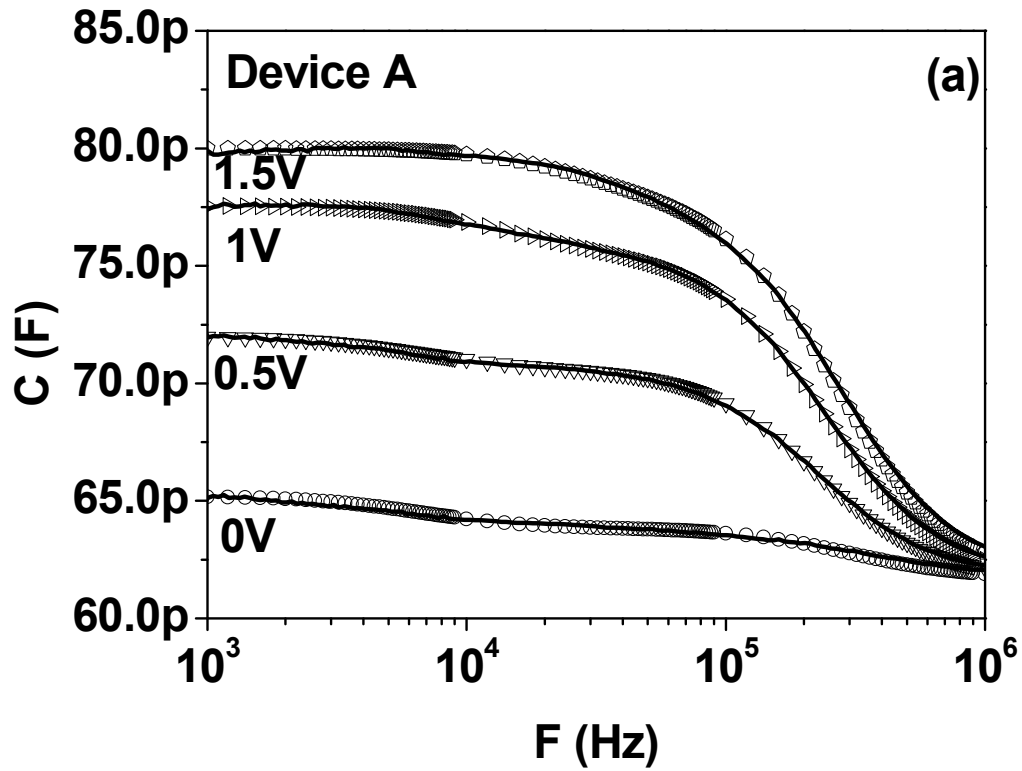


圖 5-7 (a) 元件 A 在操作在空乏區的實驗數據與模擬圖

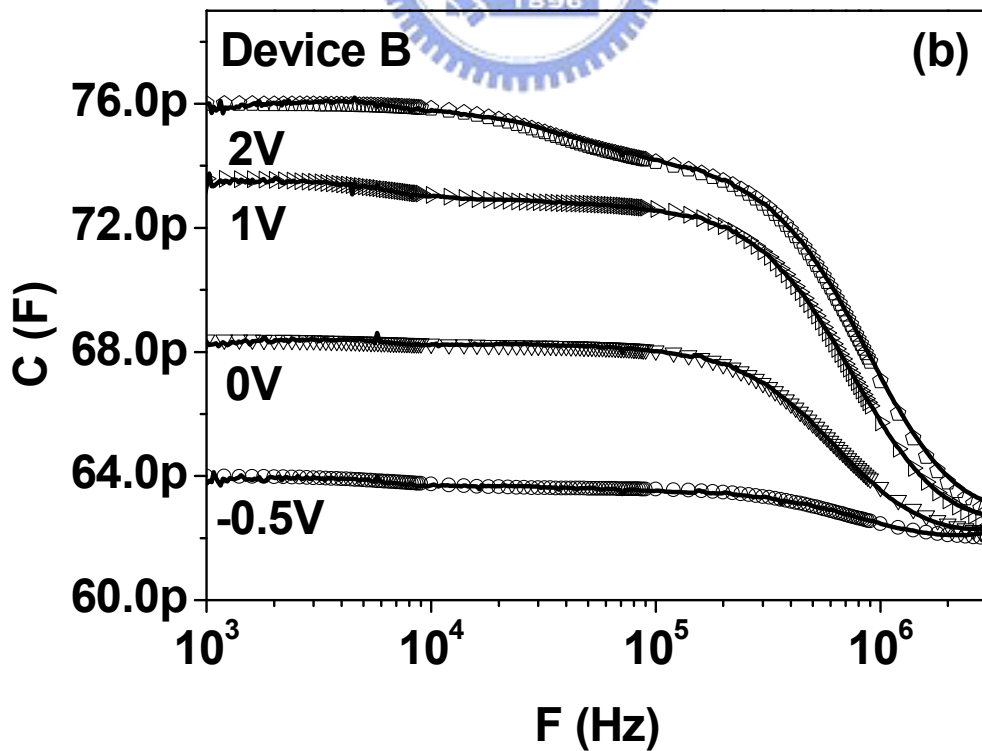


圖 5-7 (b) 元件 B 在操作在空乏區的實驗數據與模擬圖

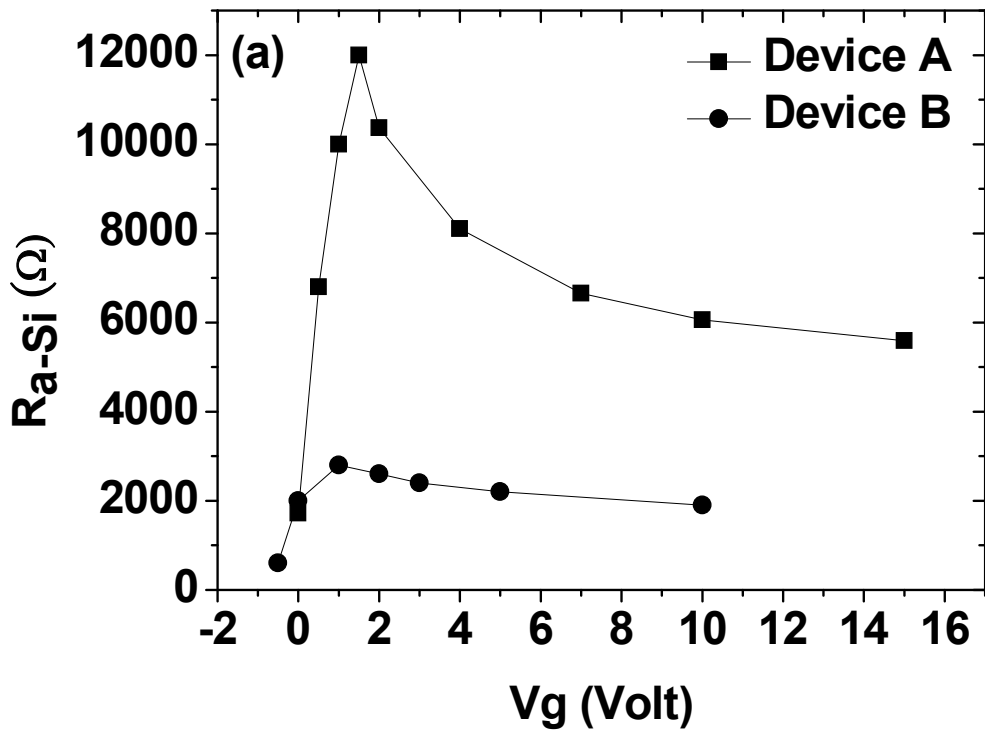


圖 5-8 (a) 非晶矽薄膜的電阻與外加偏壓做圖

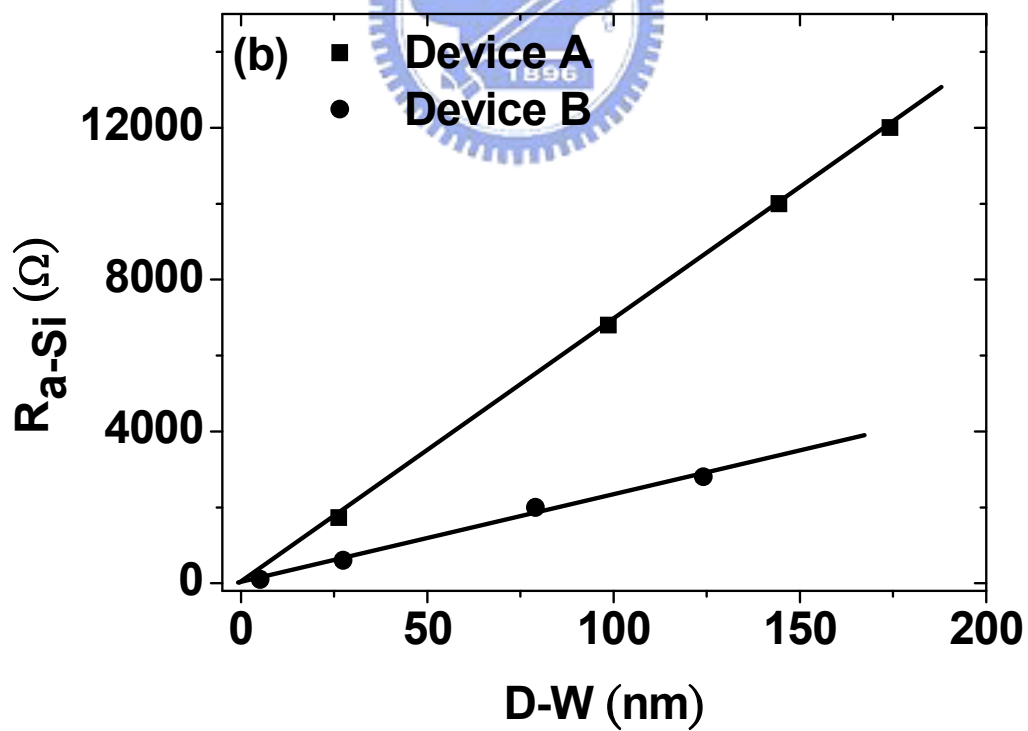


圖 5-8 (b) 非晶矽的電阻與其所對應的相對尚未被空乏的厚度做圖

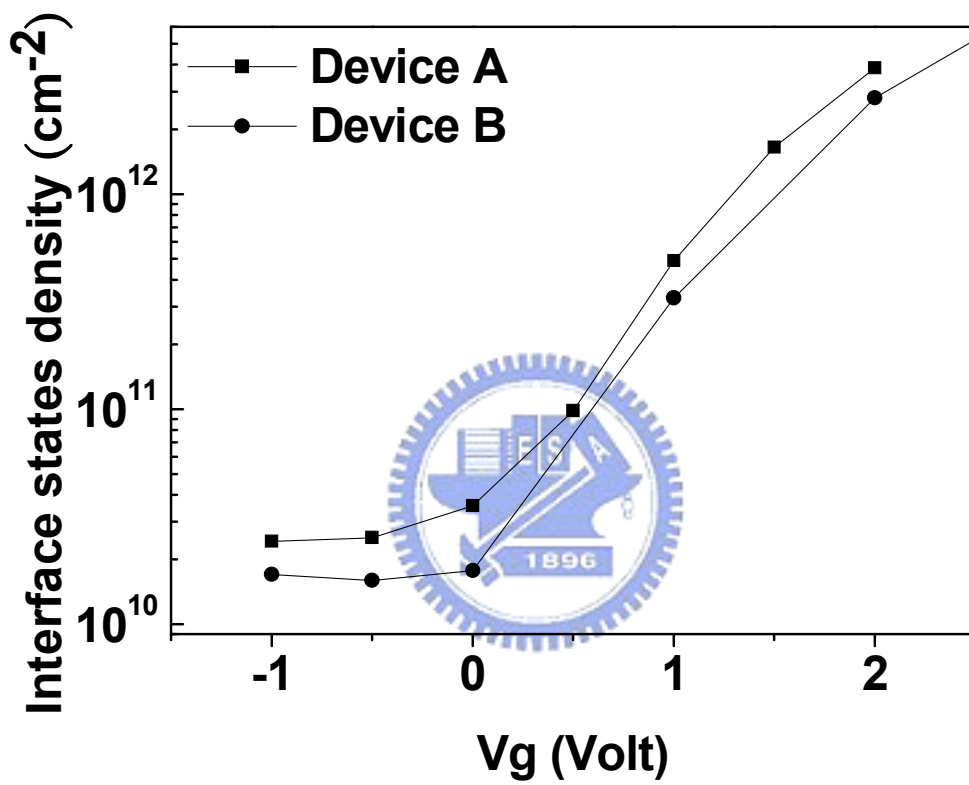


圖 5-9 元件 A 與 B 的介面缺陷態密度與外加偏壓的關係圖

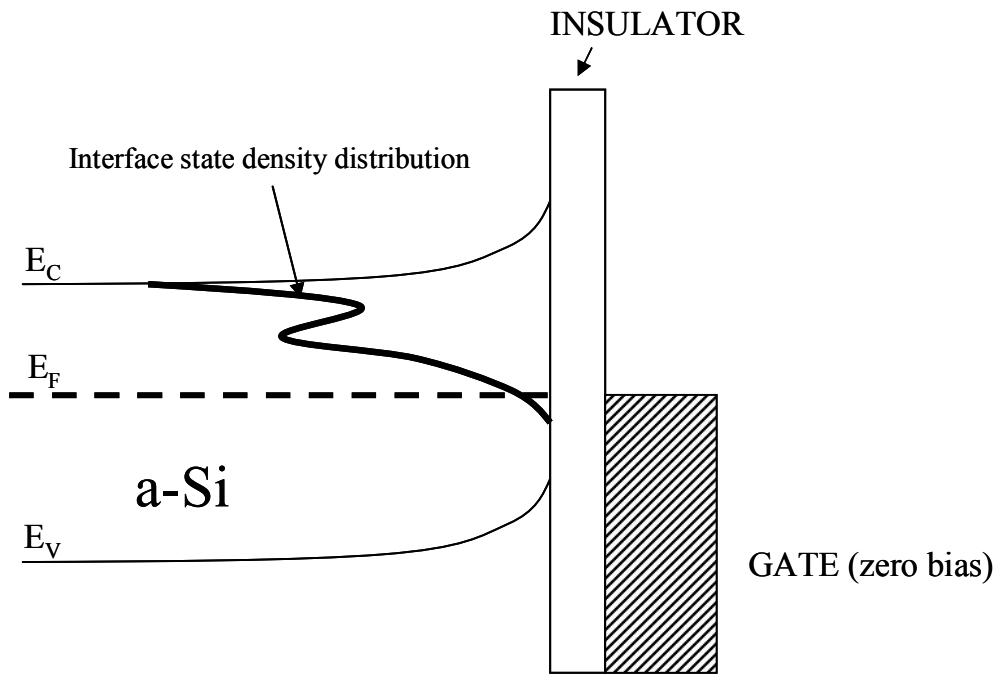


圖 5-10 (a) MIAS 電容在無外加偏壓下介面缺陷分佈與費米能階位置的能帶圖

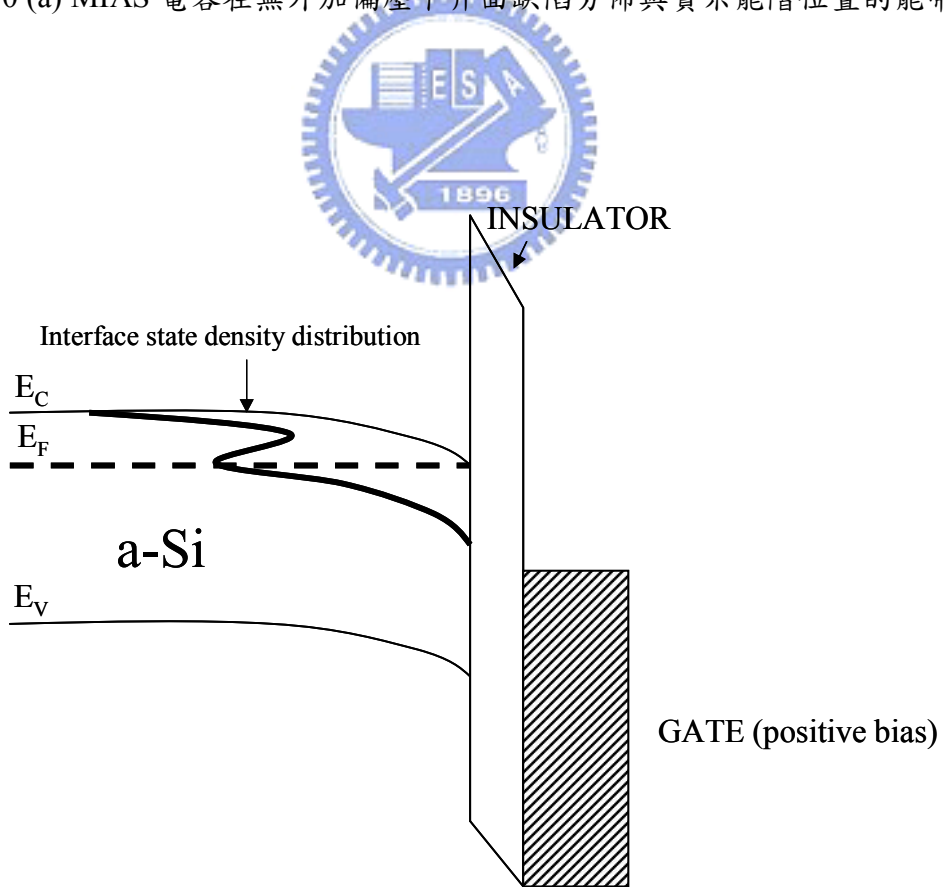


圖 5-10 (b) MIAS 電容在正偏壓下介面缺陷分佈與費米能階位置的能帶圖

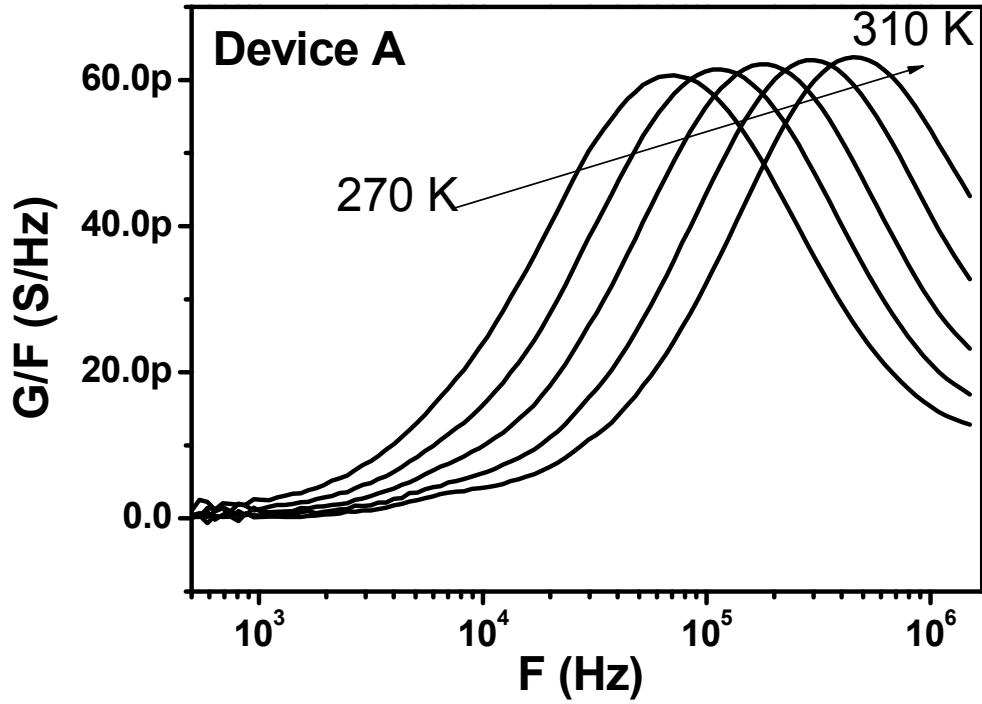


圖 5-11 (a) 元件 A 在外加偏壓為 10V 下 G/F - F 的變溫圖

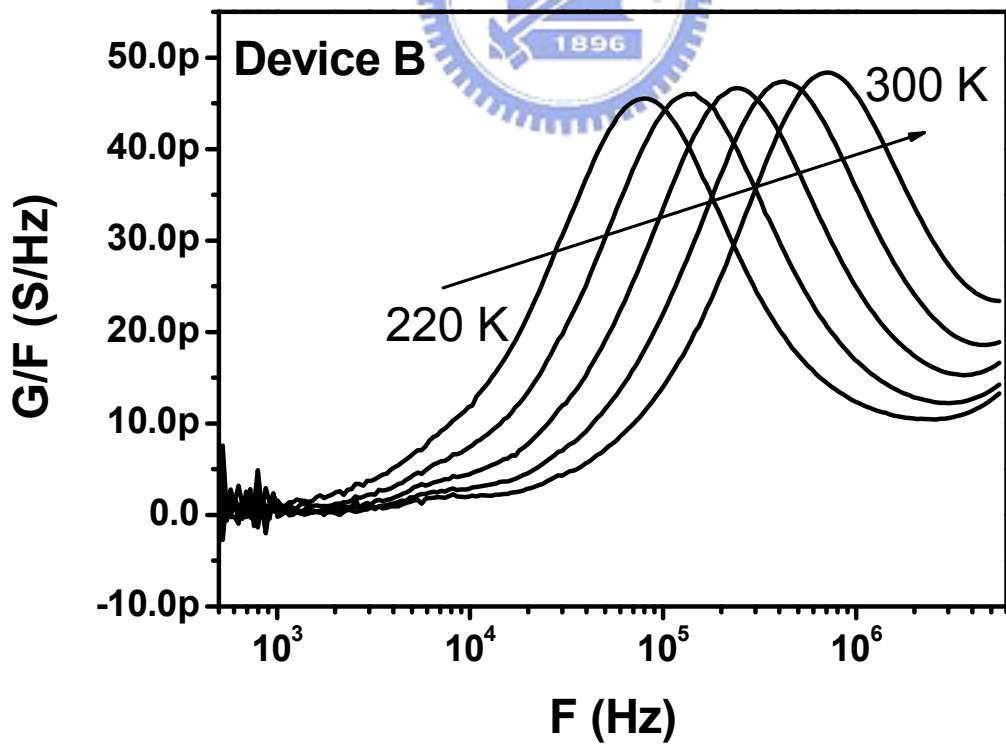


圖 5-11 (B) 元件 B 在外加偏壓為 10V 下 G/F - F 的變溫圖

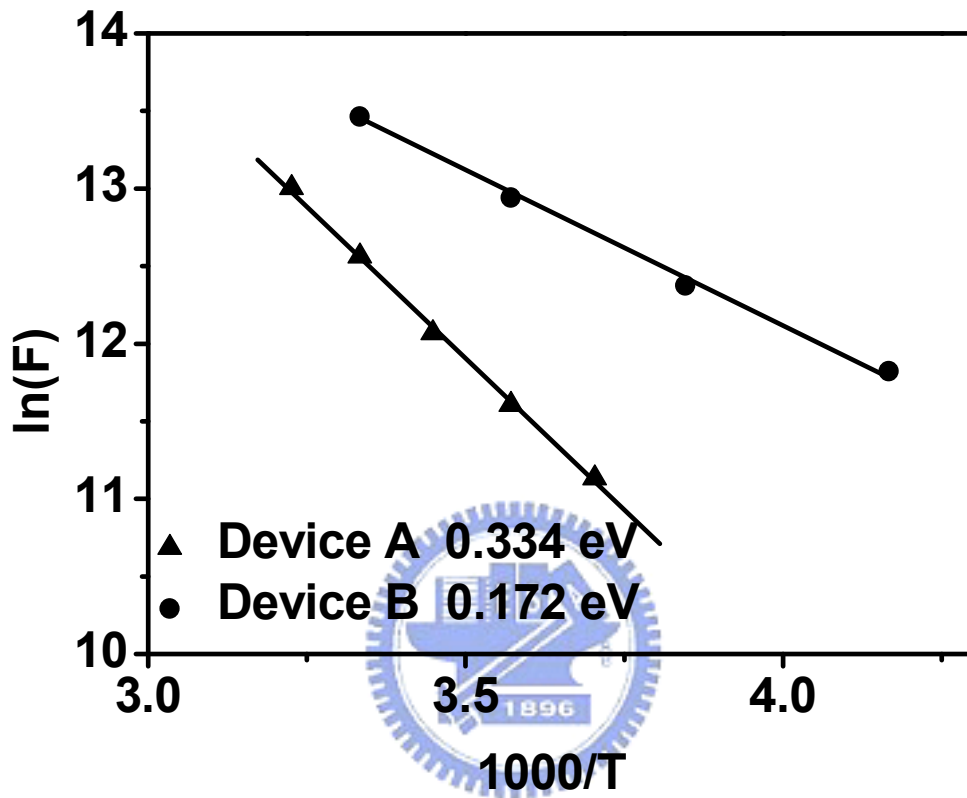


圖 5-12 元件 A 與 B 在不同溫度下 G/F-F peak 所對應的頻率對溫度的倒數作圖

參考文獻

- [1] C. G. Jhun, C. P. Chen, U. J. Lee, S. R. Lee, T. H. Yoon, and J. C. Kim Appl. Phys. Lett. **89**, 123507 (2006)
- [2] Jackson, W. B., and J. Kakalios, in Amorphous Silicon and Related Materials, H. Fritzsche, ed., World Scientific Publishing Company, pp. 247, (1988)
- [3] Gelators, A., P. Wagner, and J. Kanicki, J. Non-Cryst. Solids, **149**, pp. 729-734, (1989)
- [4] J. S. Choi and Gerold W. Neudeck, IEEE, Trans. E. D. **39**. No. 11 (1992)
- [5] M. Bohm, S. Salamon, and Z. Kiss, J. Non-Cryst. Solids **97&98** 735 (1987)
- [6] R. E. I. Schropp. J. Snijder, and J. F. Verwey. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **70**, 176 (1986)
- [7] H. C. Neitzert. S. Loffler. E. Klausmann, and W. R. Fahrner. J. Electro-chem. Soc. 141, 2474 (1994)
- [8] J. S. Choi and G. W. Neudeck, IEEE Trans. Electron Devices **39**, 2515 (1992)
- [9] J. S. Choi, G. W. Neudeck, and S. Luan, Solid-State Electron. **36**, 223 (1993).
- [10] J. P. Kleider and D. Mencaraglia, J. Appl. Phys. **78**, 3857 (1995).
- [11] M. Shur, M. Hack, J. G. Shaw, and R. A. Martin, J. Appl. Phys. **66**, 3381 (1989).
- [12] Ernst Lueder, "Liquid crystal displays," pp. 309-320 (Wiley, London, 2001).
- [13] T. D. Moustakas, D. A. Anderson, and W. Paul, Solid State Commun., vol. **23**, pp. 155-158
- [14] G. N. Parsons, J. Non-Cryst. Solids, **266-269**, pp. 23-30, (2000)
- [15] H. C. Neitzert, S. Loffler, E. Klausmann, and W. R. Fahrner, J. Electricchem. Soc.,

141, 2474 (1994)

- [16] H. R. Park, S. H. Lee, and B. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **90**, 3223 (2001)
- [17] H. R. Park, D. Kwon, and J. D. Cohen, *J. Appl. Phys.* **83**, 8051 (1998)
- [18] Y. Yamaji, M. Ikeda, M. Akiyama and T. Endo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6202 (1999)
- [19] Ernst Lueder, *Liquid crystal displays*, pp. 309-320 (Wiley, London, 2001).
- [20] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter, and P. J. Caplan, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 563 (1983)
- [21] M. T. Hsieh, J. F. Chen, K. H. Yen, H. W. Zan, C. C. Chang, C. H. Chen, C. C. Shih and Y. S. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8714 (2008)
- [22] C. Godet, J. Kanickl, and A. V. Gelatos, *J. Appl. Phys.* **71**, 5022 (1992)

