

第 三 章

實 驗 製 程 、 量 測 與 材 料



- 3.1 元件製程及封裝
- 3.2 共軛高分子基本特性及其發光元件量測
- 3.3 材料介紹
- 3.4 多層共軛高分子膜之製作

3.1 元件製程及封裝

一般而言，一個共軛高分子發光二極體元件的製程，從一開始的主動層溶液配製和 ITO 玻璃基板蝕刻，到元件的封裝，大概需要 2~3 個工作天，因此在工作時間的掌控是十分重要的，而整個製程的安排及時間掌控如下表所示。

工作天	實驗製程項目及其順序(作業環境)
第一天	主動層溶液配製(G.B.) → ITO 玻璃基板蝕刻(air)
第二天	ITO 玻璃基板清洗(air) → ITO 玻璃表面處理(air) → PEDOT : PSS 成膜(air) → 主動層成膜(G.B.)
第三天	陰極蒸鍍(G.B.) → 元件封裝(G.B.)

表 3-1 製程安排及時間掌控

以下各小節我們將一一介紹各個製程項目之工作內容。

3.1.1 主動層溶液配製

共軛高分子元件之所以有其發展價值，主要是取決於其製程上是較低成本的溶液製程，不同於小分子多是蒸鍍製程居多。又主動層是整個 PLED 元件的核心所在，其牽動了整個 PLED 無論在效率、亮度、光色甚至於生命期上的表現，於是乎在一開始主動層溶液的配製是馬虎不得的。

通常，在一個實驗計畫中，主動層的溶液配製是我們會優先進行的，因為高分子的分子量大且分子鏈長，平時又是以固態純物質保存，因此將其溶解於適合的有機溶劑時，需要較長的時間讓溶質分子鏈可以確實的舒展開來，以防其分子有糾結、聚集(aggregation)的現象。

配製溶液時我們使用有鐵氟龍上蓋的深咖啡色半透明玻璃瓶，鐵氟龍是爲了防止有機溶劑腐蝕塑膠上蓋，而使用深色半透明玻璃瓶則是防止光線對共軛高分子的不良影響，當配完溶液後，會在溶液中加入一個包覆著鐵氟龍的磁石，再將配製好的溶液以鋁箔紙包裹住，使其完全不透光，最後放至於攪拌器上，攪拌一個整天。

在此要特別注意的是工具的清潔以及瓶上的標示，工具的清潔如聶子、刮勺、磁石等，以防有其他不可預期的有機雜質參雜進溶液中，而影響實驗的數據，

至於瓶上的標示則是應清楚的標示溶質、溶劑名稱、配製日期、配製人員和溶液濃度。以上配置過程，皆在水氧值 $<0.1\text{ppm}$ 的環境下。

3.1.2 ITO 玻璃基板蝕刻

在第一個工作天中除了溶液的配製，ITO 玻璃基板蝕刻也是非常重要的一個環節，蝕刻的好壞將會影響到元件逆電流的大小，進而影響元件生命期的長短。一般在文獻上，好的 PLED 元件逆電流大小約為 $\sim 10^{-4}\text{mA/cm}^2$ ，可得到一個很好的整流比，雖然逆電流不僅僅與 ITO 玻璃基板蝕刻有關，但它卻是個關鍵因素之一。以下則是本實驗室所採取的蝕刻步驟。

ITO 玻璃基板乾式蝕刻流程：

1. ITO 玻璃切割

- (1) 目前我們使用的 ITO 玻璃是向錫德科技(Ritex)所購買，電阻值為 10Ω ，大小為 $370\text{mm}\times 420\text{mm}$ ，蝕刻用 ITO 基板的尺寸為 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ ，所以蝕刻前需以玻璃切割機將 ITO 玻璃切割成適當的大小。
- (2) 在蝕刻前必須利用三用電表確定 ITO 所在一面，並在反面刻上號碼，以利辨視。

2. ITO 玻璃基板清洗

- (1) 以 $1\text{wt}\%$ 界面活性劑 (Alconox) 水溶液超音波震盪 10 分鐘，而後以 DI water 沖洗乾淨。(註：Alconox 是酸性，故要在酸鹼槽中操作。)
- (2) 以丙酮超音波震盪 10 分鐘，而後以 DI water 沖洗乾淨。
- (3) 以氮氣吹乾基板表面，置於 170°C 的 hot plate 熱板上(ITO 朝上)。

2. 乾式光阻

- (1) 乾式正光阻，在遇熱時會溶化黏貼於高溫表面上，其作用溫度為 170°C ，在黏貼乾式光阻時，ITO 基板表面必不能有粒子，否則會形成氣泡造成缺陷。

3. 曝光

- (1) 將黏貼好乾式光阻的 ITO 基板置入 Shadow Mask 中，利用紫外光(UV)光曝光 62 秒。
- (2) 曝光過後，將光阻的保護膜撕下，便可進行顯影。

4. 顯影

- (1) 顯影液為 50mg/mL 的 K_2CO_3 水溶液中，顯影時間為 90~120 秒。顯影後，利用 DI water 沖洗，再以無塵紙將沖不掉的光阻式去，確定乾淨後，置在無塵紙上。 K_2CO_3 用完後可回收重複使用。

5. 蝕刻

- (1) 隔水加熱 HCl 溶液至 50~60°C，根據不同來源的 ITO 基板厚度都不同，必須先試驗以得最佳蝕刻條件，一般條件約 50~80 秒，蝕刻後用 DI water 沖洗乾淨。
- (2) 利用濃度 5wt% 的 NaOH 水溶液超音波震盪，可去除光阻。
- (3) 去除光阻後的 ITO 基板利用 DI water 沖洗乾淨，而用氮氣吹乾即告完成。

6. 後續

- (1) 蝕刻好的 ITO 玻璃基板須妥善保存於乾燥的地方，且一片一片的分隔收藏，以防刮傷 ITO 表面。

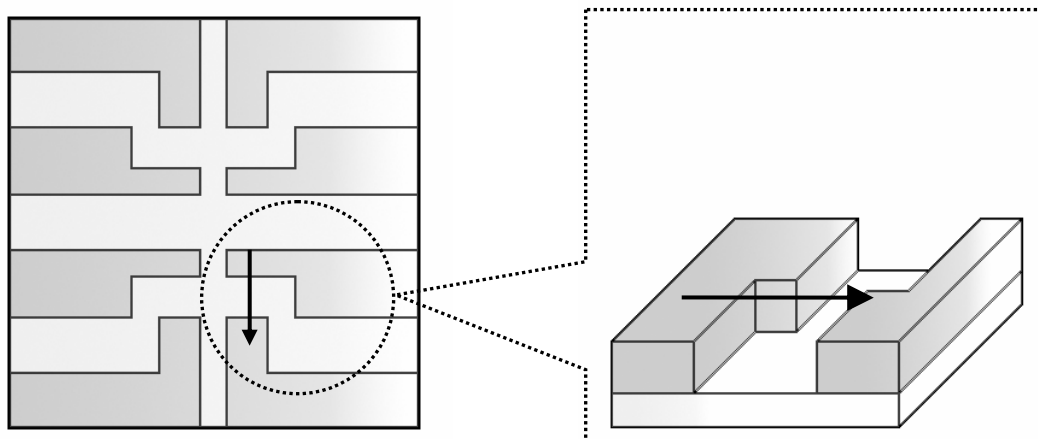


圖 3-1 蝕刻後 ITO 玻璃基板上視及斜視圖

3.1.3 ITO 玻璃基板清洗

清洗 ITO 玻璃基板是為了去除附著在 ITO 玻璃表面的油污和微小粒子，因為這些異物會直接的影響製程上的成膜性，甚至於影響元件的生命期及效率。在清洗 ITO 玻璃前必須慎選欲使用的片子，建議先用三用電表量測成對的接點，確定其無任何漏電途徑。以下則是本實驗室所採取的清洗步驟。

ITO 玻璃基板清洗步驟：

1. 以適合的載具將 ITO 玻璃基板分別隔開，防止清洗過程中有互相重疊的情形發生。
2. 以丙酮將 ITO 玻璃基板超音波震盪 5 分鐘，可去除表面附著之有機物，而後用 DI water 清洗乾淨。
3. 以牙刷輕刷 ITO 玻璃基板表面，同時以 DI water 沖洗，以去除較大的粒子，而後用 DI water 沖洗乾淨。
4. 以異丙醇將 ITO 玻璃基板超音波震盪 5 分鐘，可去除表面殘餘丙酮及油漬，而後用 DI water 清洗乾淨。
5. 以氨水：雙氧水：100°C 熱水 = 1：1：5 的比例配製混和液，再用其將 ITO 玻璃基板超音波震盪 10 分鐘，因氨水加雙氧水會產生大量的氧氣，所以可在 ITO 玻璃表面上補氧，使之更具親水性，而後用 DI water 清洗乾淨。
6. 用氮氣槍將玻璃基板表面的水滴吹乾，再將其放入 120°C 的烘箱中烘烤 40 分鐘，以去除殘存水分。
7. 建議此時可直接利用 2.和 4.中所使用過丙酮及 IPA 同時清洗之後欲使用的封裝玻璃，其清洗順序為： 2. → 4. → 6. ，清洗完後可將之存放於烘箱中，持續保持其乾燥度及潔淨度。

3.1.4 ITO 玻璃表面處理

待 ITO 玻璃清洗乾淨後，我們會分別進行 UV-O zone 及 O₂ plasma 兩種不同的表面處理。UV-O zone 的目的是為了可以更增加 ITO 玻璃表面的親水性，因為

PEDOT 是一種水溶液，所以更強的親水性可以幫助 PEDOT 成膜。而 O₂ plasma 則是為了讓 ITO 表面更加的平整並且讓 ITO 的功函數變大，一來減少元件運作時陽極的尖端放電，二來使得 PEDOT 成膜更為均勻，三來 ITO 功函數會更接近 PEDOT 的 IP 值，使電洞注入更為順利，見圖 3-2，ITO 經 O₂ plasma 處理過後，明顯比未處理之 ITO 平整。以下表格為兩種表面處理的工作條件。

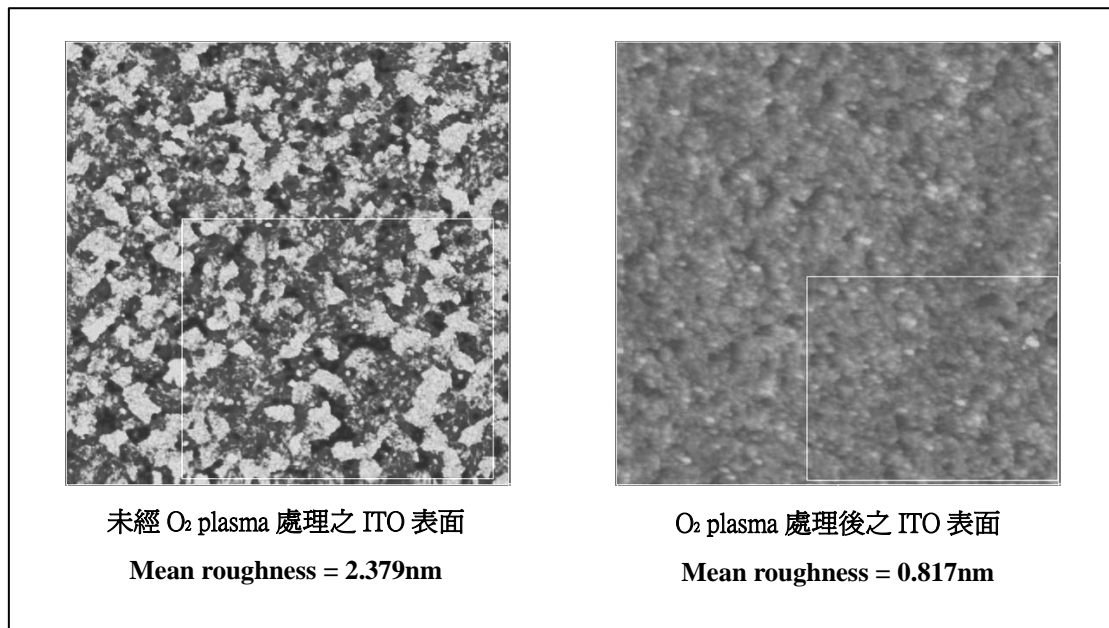


圖 3-2 在 AFM 下觀察有無表面處理的 ITO

	UV-O zone	O ₂ plasma
功率		150W
氧氣流量值	利用大氣中 20%的 O ₂	40
操作環境	大氣環境	真空度 10 ⁻⁶ torr
操作時間	10mins	10mins

表 3-2 ITO 表面處理操作條件

3.1.5 PEDOT : PSS 成膜

本實驗所使用的 PEDOT 購自德國的 H.C. Starck，此公司有著不同比例的 PEDOT : PSS 水溶液以不同的名稱編號販售，如 CH 8000、AI 4083 等。關於其詳細介紹請閱讀“3.3 材料介紹”。

PEDOT : PSS 溶液平時以低溫保存，使用前須退冰(置於室溫下約半小時)，使用時以 PEDOT 專用的過濾器(filter)過濾之，並利用旋轉塗佈機(spin coater)將其旋塗於 ITO 玻璃基板上，注意，旋塗前玻璃基板上若有微小粒子則必須以氮氣槍將其吹掉，以免影響成膜。其旋塗條件如下表。

PEDOT 型號	CH 8000	AI 4083
旋塗條件	Step 1 : 2500rpm ; 2sec Step 2 : 6500rpm ; 30sec	Step 1 : 2000rpm ; 30sec
膜厚	~500Å	~400Å

表 3-3 PEDOT : PSS 旋塗條件

PEDOT 成膜後，以無塵棉棒沾酒精或水，輕輕拭去 ITO 基板周圍的 PEDOT，定義出元件主動區，如下圖所示。而後，送進水氧值皆 $<0.1\text{ppm}$ 的手套箱(glove box)中，放置於 200°C 之 hot plate 上加熱 5 分鐘，便直接關閉 hot plate 電源，靜待其降至室溫，以去除水氣。以上為 PEDOT 退火(annealing)條件。特別一提，此後，元件製程將會一直處在無氧無水的環境下。

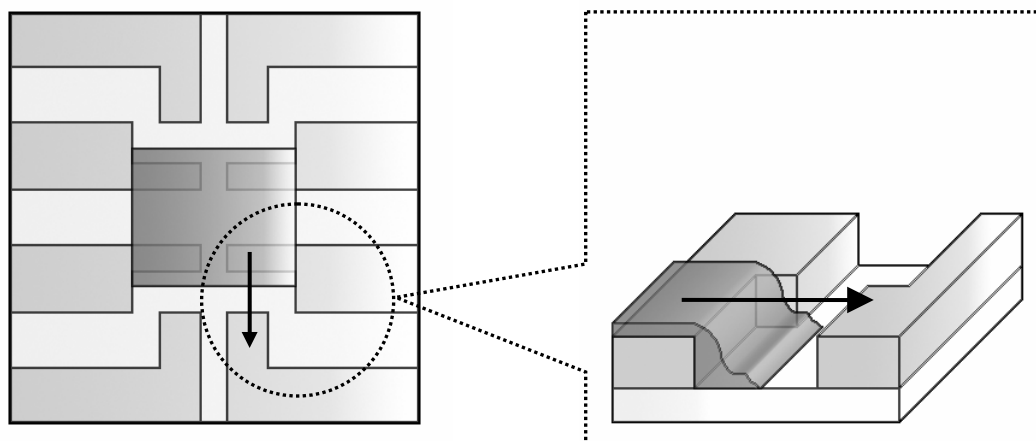


圖 3-3 主動區塗佈 PEDOT 後上視及斜視圖

3.1.6 主動層成膜

主動層是 PLED 元件中的大主角，其表現的好壞，牽動著整個實驗的成敗，也是為什麼在 3.1.1 中提到在第一工作天必須得優先進行溶液的配製，好讓共軛高分子可以充份的溶解於有機溶劑中，使用溶液前，經驗上會將其放置於 80°C ~100°C 的 hot plate 加熱 5~10 分鐘(視分子量不同而有著不同條件)，幫助高分子能更充分的舒展開，之後再用防有機的 0.2 μ m 過濾器過濾之，以除去溶液中的雜質和溶不掉的高分子，方可使用。

甩膜之前，必須先用乾淨之白玻璃甩上薄膜以 α -step 量測膜厚，藉此確定以旋轉塗佈機成膜的條件。成膜後，將元件置入氣壓~10mTorr 的 holder 中，加熱 40 分鐘(加熱溫度視高分子之 T_g 點不同而定)，holder 加熱後直接關閉 hot plate 電源，靜待其降至室溫。以上為主動層的退火(annealing)方式。而多層膜之條件略有不同，將於本章 3.4 討論之。退火後，以無塵棉棒沾丙酮輕輕擦拭 ITO 基板周圍，將主動區以外的高分子薄膜拭去，注意，擦拭後高分子薄膜須完全覆蓋 PEDOT 薄膜，以防元件漏電，如下圖所示。

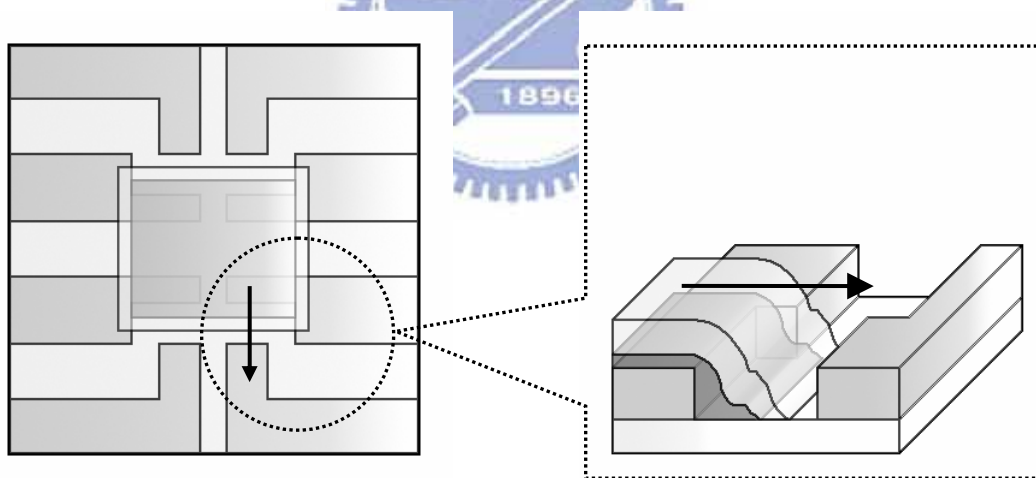


圖 3-4 主動區塗佈共軛高分子後上視及斜視圖

3.1.7 陰極蒸鍍

當主動層退火完畢後，將片子一一對準的置於蒸鍍專用 mask 上，即可送入蒸鍍機，過程中仍是無水氧的環境，緊接著開始抽真空，直至真空度下降到

$<10^{-7}$ Torr，即可開始蒸鍍。

本研究中陰極的結構多採用 CsF(20Å)/Al(1000Å)，當真空度已到達 $<10^{-7}$ Torr 時，開始以 0.1Å/sec 的度率開始蒸鍍 CsF，達到 20 Å 後度後，切換至 Al 的鎢舟，再以 5Å/sec 的度率蒸鍍 1000Å 的 Al，即完成蒸鍍。蒸鍍完成的元件如下圖所示。

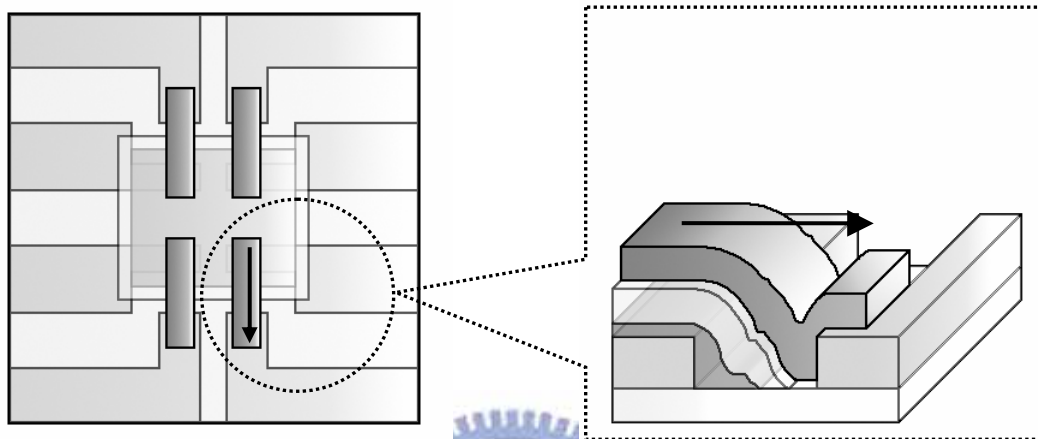


圖 3-5 蒸鍍陰極後元件上視及斜視圖

3.1.8 元件封裝

本實驗的元件封裝有三件必須品：1. 噴砂玻璃上蓋 2. 封裝膠 3. 吸濕劑，其詳細規格明目如表 3-4。封裝環境仍是在水氧環境 <0.1 ppm 的手套箱中，而在 3.1.3 中提到第一工作天所特別清洗的封裝玻璃則亦送進手套箱，開始封裝時，先以通氮氣的點膠機將封裝膠材均勻點塗在封裝玻璃的周圍，再將存放在手套箱中的吸濕劑黏貼於封裝玻璃內側噴砂處，即可將蒸鍍好的元件黏壓上去，再輕輕按壓封裝玻璃，將內裡的氣體擠壓出來，讓封裝膠材均勻分布在封裝玻璃的周圍，之後紫外光照射 5mins，再以 hot plate 加熱 80°C 一個小時，即完成封裝。圖 3-6 為封裝後元件示意圖。

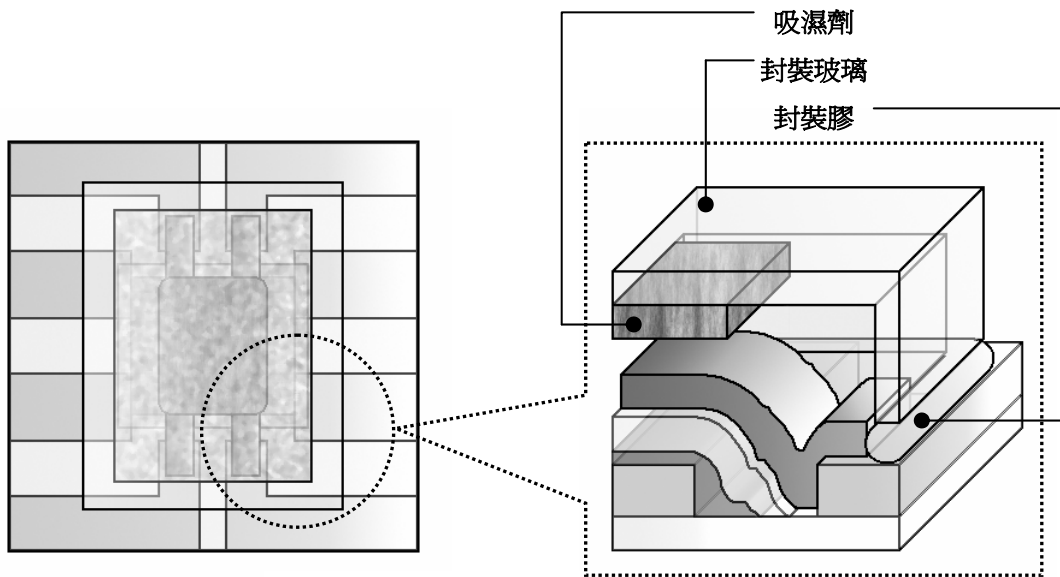


圖 3-6 封裝後元件上視及斜視圖

品名	封裝用噴砂玻璃上蓋		封裝膠		吸濕劑	
規格	大小	長×寬×高 mm×mm×mm	公司	Nagase		
	噴砂 大小 深度	長寬深 mm×mm×mm	品名 編號	XNR5516ZHV -B1		

表 3-4 封裝用物品規格

3.2 共軛高分子基本特性及其發光元件量測

延續 3.1 所討論元件製程，本節將討論到如何對封裝好的共軛高分子發光二極體元件進行量測。除此之外，共軛高分子基本特性的量測也是本節重點之一，包括 UV-visible、PL efficiency、GPC 以及 CV 的量測。

3.2.1 共軛高分子發光二極體 EL efficiency 之量測

本實驗室共軛高分子發光二極體元件量測主要是著重在量測元件的電流電壓關係、亮度、效率、光譜及 C.I.E.值。而量測上會用到的機台有 Keithley 2400 和 Photo-Research PR-650，其量測裝置如圖 3-7 所示。

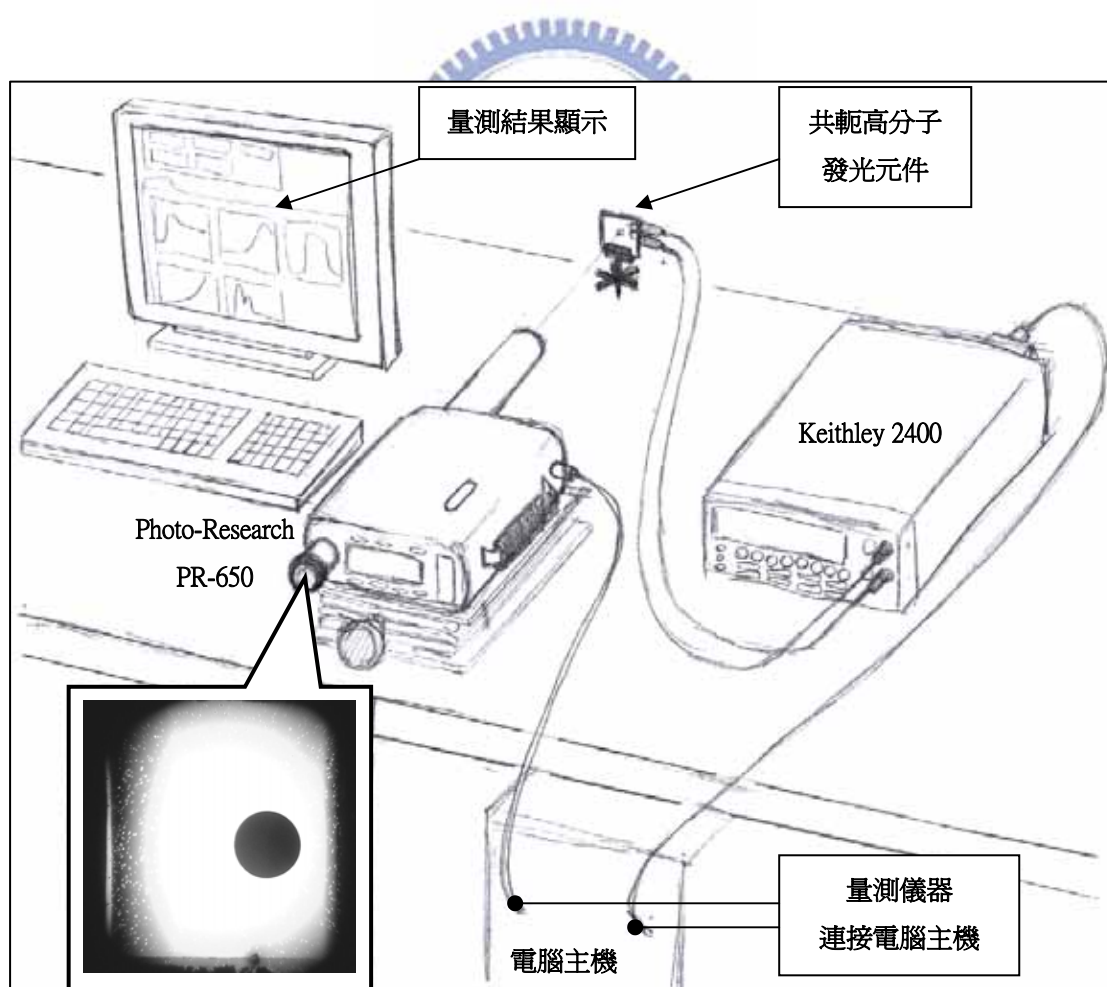


圖 3-7 共軛高分子發光二極體量測裝置

1. 電流電壓關係之量測

利用 Keithley 2400 之電源供應器量測系統配合電腦程式，紀錄元件的電流電壓關係。

2. 亮度、光譜及 C.I.E.值之量測

亮度爲人眼睛所能感受光的強度；利用 Photo-Research PR-650 來量測此元件發光的亮度，單位爲 cd/m^2 (nits)。此外，在量測亮度的同時，Photo-Research PR-650 也會紀錄元件發光的光譜及 C.I.E.值。

3. EL efficiency 之量測

由 Keithley 2400 及 Photo-Research PR-650 所得之數據再經電腦程式以效率(yield ; cd/A) = 亮度(luminance ; cd/m^2)/電流密度(current density ; mA/cm^2) 之關係計算出元件之發光效率。

3.2.2 共軛高分子基本特性之量測

再此先特別感謝此節所用所有儀器皆爲許千樹老師實驗室所提供。共軛高分子基本特性的量測試爲了方便我們在元件上的設計所考量，有了這些基本特性的數據，我們即可透過元件結構設計而預測出此材料的未來性。而此節我們將簡單的介紹 UV-visible、PL efficiency、GPC 以及 CV 量測的功能。

GPC(Gel Permeation Chromatography)

其功能主要是測得分子量的分布。其量測的原理主要是在一個 columns 中放進欲量測之高分子，columns 裡面有很多大小不同的孔徑提供給分子量大小不同的高分子通過，孔徑越大的通道越短，孔徑越小的通道越長，在 columns 後面接上偵測器來偵測接受到高分子的時間，因爲高分子量的高分子通過的時間比較短，所以被偵測到的時間就越短，相反，低分子量的高分子通過所需的時間比較長，所以等效上在圖上所出現的位置都是在時間軸比較後面的地方。

CV(Cyclic Voltammetry)

CV量測主要是測量材料的氧化還原電位，即共軛高分子的IP、EA。其操作原理爲藉由對分析物施加一電壓後，觀察其電流變化，再藉由電位電流關係圖得到電化學的相關資訊。因爲電流之所以產生，主要由於電子之轉移，因此不同的分子

軌域也會有不同的反應電位。而循環伏安法之原理，則是藉由工作電極提供一三角波形式的電位掃描，當電位掃描到一特定的地方時，溶液中之分析物種便開始發生氧化或還原反應的現象，如圖3-8，因而我們可藉由發生的電位來作為分析物的定性分析，以及電流的大小來作為分析物的定量分析。

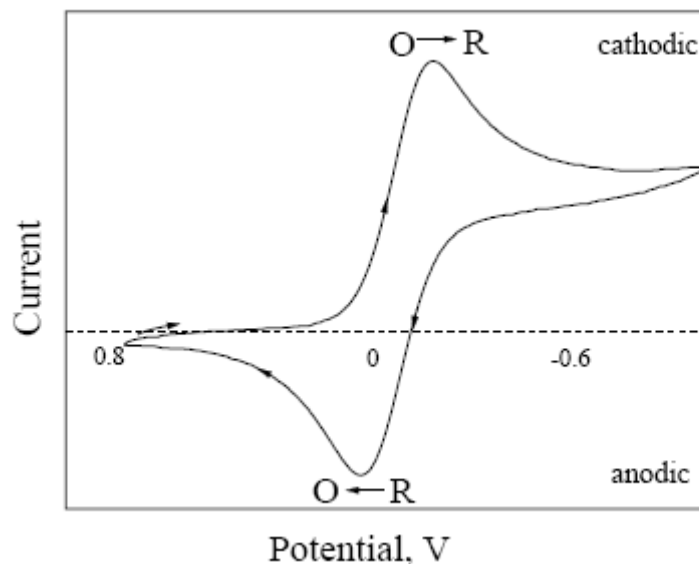


圖 3-8 循環伏安法之電流-電壓關係圖

UV-visible

UV-visible 可量測共軛高分子薄膜的吸收光譜。其量測方式為利用一涵蓋紫外光、可見光和紅外光的多頻光打在欲量測之薄膜上，在由 detector 去偵測未被吸收的光波，進而篩選出被吸收了的光譜。

PL efficiency

PL efficiency 的量測主要就是量測材料本身的光激發光效率。而量測方式則是將高分子薄膜或溶液置於積分球內，再打進一道頻率位於此材料吸收峰的光波，藉此來激發高分子使其放出螢光，而放出的螢光將全部由積分球所量測到，經由內部換算而分別計算出隨著頻率改變的光子數，再經過放出光與吸收光之光子數比，即算出 PL efficiency。以下列出近一年所量測之 PL efficiency。其中 HMW PFO 及 400k PFO 及其與 TFB 的 blending 的高 PL efficiency 在第四章中都有不錯的原件

結果。

Polymer(分子量)	PL efficiency	Polymer(分子量)	PL efficiency
PFO(80k)	48.3%	160k PFO(160k)	93%
PFO-TPA(110k)	49.1%	400k PFO(400k)	91%
HMW PFO(400k)	53.6%	A.K.	52%
HMW PFO : TFB	74%	B.K.	49%

表 3-5 PL 效率一覽表



3.3 材料介紹

這節列出實驗將會用到的各種材料，包含基本的資料與分子結構。

3.3.1 電子、電洞傳輸材料

1. PEDOT: PSS (poly-(3,4-ethylenedioxythiophene): poly-(styrenesulfonate))

說明：一種導電高分子，同時具有高導電度【9】與高透光性。對於電洞的注入與傳輸有顯著的幫助，在 PLED 中已廣為使用。

來源：德國 H.C. Starck

型號：BAYTRON P VP CH 8000

PEDOT : PSS = 1 : 20(by weight)

BAYTRON P VP Al 4083

PEDOT : PSS = 1 : 6(by weight)

功函數：5.2eV

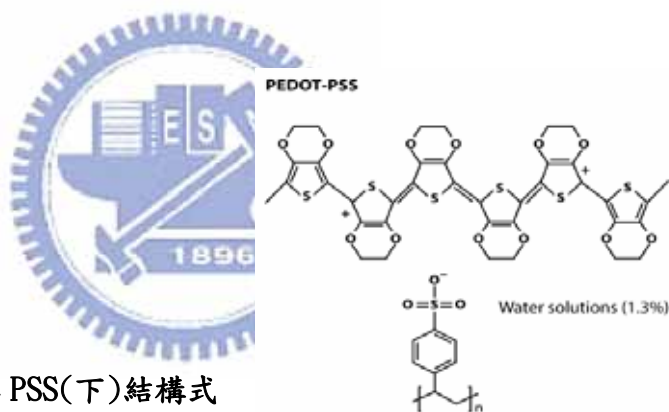


圖 3-9 PEDOT(上)與 PSS(下)結構式

2. TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine))

說明：一種三芳香基胺(triarylamine)類的高分子半導體，具有大於 3eV 的能隙能量，並且因為它的低游離能以及高電洞遷移率，非常適合用作電洞傳輸層【10】【11】【12】。發光效率不好。

來源：American Dye Source, Inc.

型號：ADS 259 BE

EA/IP：2.3/5.3

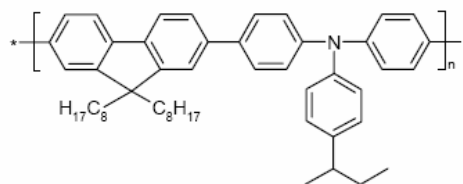


圖 3-10 TFB 結構式

3. TPBI (1,3,5 - tris(N-phenylbenzimidazol-2 - yl) benzene)

說明：一種有機小分子。IP 非常大足以阻擋大部分的電洞，且為電子傳輸材料，非常適合用來作為具有不錯電子傳輸能力的電洞阻擋層，在 OLED 中非常常見【13】。發光效率不好。

來源：激光科技

型號：

EA/IP：2.7/6.7

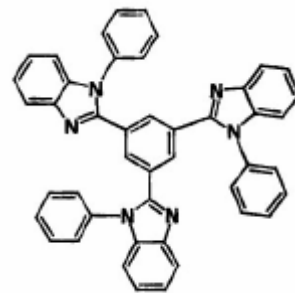


圖 3-11 TPBi 結構式

4. PBD (2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole)

說明：一種常用的電子傳輸材料，具有良好的電子傳輸與激子限制能力【14】。

來源：Adrich

型號：

EA/IP：

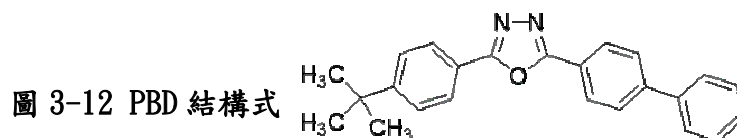


圖 3-12 PBD 結構式

3.3.2 發光材料

1. PFO (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl))

說明：典型的 p 型發光材料。此為 PF 系列中最典型的藍光材料。

來源：American Dye Source, Inc.

ITRI Dr. D.(工研院 段博士)

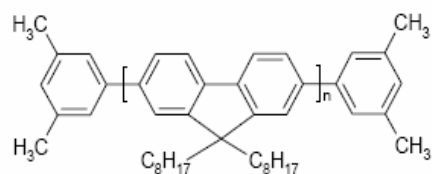
型號：ADS 129 BE (PFO-DMP MW=80k & 365k)

ADS 329 BE (PFO-TPA MW=110k)

ITRI PFO (MW=160k & 400k)

EA/IP : 2.8/5.8

圖 3-13 PFO-DMP 結構式



2. LUMATION BP105

說明：PF 系列的高效率藍綠光材料，為目前藍光材料的世界紀錄，單層即有超過 2.5cd/A 的表現。沒有分子結構的詳細資料。

來源：Dow chemical

型號：

EA/IP :

3.3.3 緩衝層材料



丙二醇 1,2-propylene glycol

說明：黏滯性高，親水，與溫度相關性極高，是目前最合適的緩衝層材料。關於緩衝層材料的選擇，在世昌學長的論文中已有詳細的研究說明。

來源：友和化學

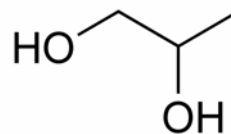


圖 3-14 丙二醇結構式

3.4 多層共軛高分子膜之製作

以溶液製程製作 PLED 元件一向是 PLED 的一項成本優勢，但是對於製作多層元件反而是一個瓶頸，文獻上提供了不少方法，其中最常見的是利用可交聯高分子(cross-linkable polymer)透過光、熱或自發的過程產生交聯。某些材料可以利用天生不易溶於特定溶劑的特性來製作多層。

本實驗室經過一段時間的研發，2006 年在 APL 上發表了利用緩衝層技術製作具有電洞阻擋層的雙層元件【5】，研究結果顯示出良好的電洞阻擋效果。其概念如圖 3-15 所示。而此法的緩衝層(Buffer layer)是採取液態的丙二醇(1,2 propylene glycol)，是一種含有三個碳的醇類，詳細資料如上節所介紹，其使用溫度為-20°C~10°C，需視 layer 1 之介面與丙二醇之間是否互斥而作溫度的調整。

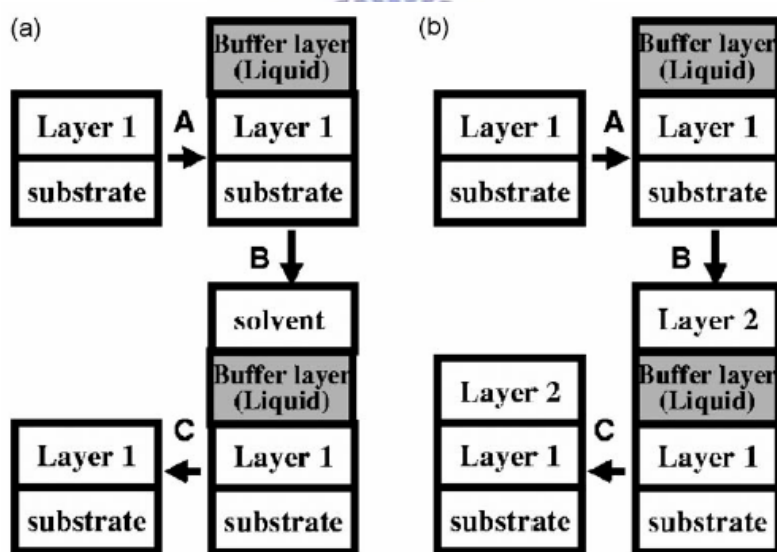


圖 3-15 以緩衝層技術製作雙層元件。(a)測試緩衝層的方式
(b)製作雙層高分子膜

因為共軛高分子發光材料都是選用類似的溶劑，因此，當旋轉塗布上第一層發光層後，要再塗布上第二層時，會把已經成膜良好的第一層給部分溶解掉，造成介面不清楚，以及整體的膜厚比預期的少很多。而本試驗室的多層膜製程，已經成功的克服此問題，不僅是早期實驗室所發表的雙層結構，如今已藉此法進一步完成三層的結構，亦有不錯的成果。其製程步驟如圖 3-16 所示，此方法的成

功關鍵在於圖 3-16 中的 3~5，見圖中 3.於吸附在 chuck 上的 ITO 玻璃上塗上大量的 glycol 後即以高加速度、高速度 spin ITO 約 1~2 秒，此時具有高黏性的 glycol 將被均勻的平攤開來，也因 spin 時間短不至於將 glycol 全部甩掉，圖中 4.急轉 1~2 秒後急停，此時 glycol 仍為平攤開來的並且慢慢的因內聚力而往中間內縮，趁此時滴上適量 layer 2 的溶液再開始 spin，這過程亦為短短的 2~3 秒，圖中 5. spin 後即可得到如圖中 6.之一層邊緣成鋸齒狀之均勻薄膜。

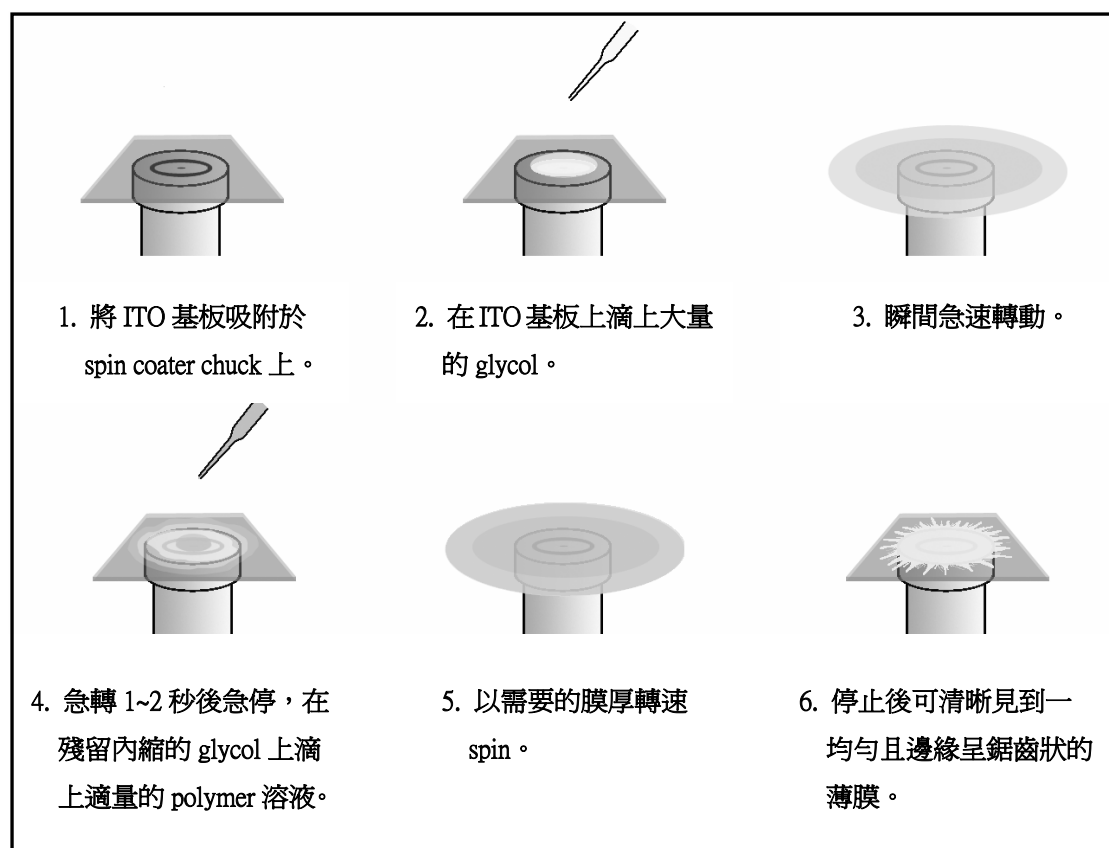


圖 3-16 有機高分子多層膜製作流程圖

當用上多層膜之後，其退火條件通常會烤的比單層薄膜久些，因這層邊緣鋸齒狀的薄膜下還仍包覆著些許殘留 glycol，在高溫環境下才可完全的將其去除，通常多層元件在量測完後，會將其封裝上蓋撬開以 α -step 量測膜厚，檢視元件之總膜厚是否接近原本元件設計之膜厚，若符合即可認定此多層元件為一成功之多層膜元件。