

第 四 章

實 驗 結 果



- 4.1 實驗結果簡介
- 4.2 利用 buffer layer 技術搭配常見的 PF0 製作高效率雙層藍光共軛高分子發光二極體
- 4.3 以高分子量的 PF0 製作高效率藍光共軛高分子發光二極體
- 4.4 以高分子量 PF0 為主發光體的摻雜系統
- 4.5 利用 buffer layer 技術搭配高分子量 PF0 製作高效率三層藍光共軛高分子發光二極體

4.1 實驗結果簡介

本章節將完整的介紹這一年多來所研究過的共軛高分子發光二極體元件，以交代當時的動機以及結果並且下簡單的注解來呈現。

經由過去學長們的研究結果顯示，敝實驗室所發表以丙二醇做為緩衝層的技术已日漸成熟，由上屆學長所共同研究的 BP105 雙層元件即為一大例證，其利用 TFB 做為**電洞傳輸層**(HTL)以及**電子阻擋層**(ETL)，再利用緩衝層技術搭配單層元件效率接近 4cd/A 的 BP105 作為**發光層**(EML)，竟可大幅度的讓元件效率提升至 7cd/A。也因此我們就沿用此技術並搭配在市面上常見且應用價值稍低的共軛高分子材料來製作有機發光二極體，希望可藉由結構上的設計令其達到可應用的階段。而這個部份我們決定採用 **Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)** (PFO)，特別一提，本章節所提之 PFO 均是指平均分子量為 8 萬的 PFO，若分子量不為 8 萬，將會特別註記。

第一個部分(§ 4.2)，就是直接將從 ADS 所購得的 PFO 套用進過去學長所研究的 BP105 雙層結構，並且將陰極改為 CsF(20 Å)/Al(1000Å)，在效率上雖已從原本的 0.76cd/A 提升到 1.57cd/A，有兩倍的提昇，可僅僅 1.57cd/A 的效率離應用還是有很長的一段距離。在一次的偶然情況下，吾人將製程的發光層部分移進了手套箱(無氧無水之氮氣環境)，意外的發現 PFO 單層、雙層元件從原本的 0.76cd/A、1.57cd/A 分別提升到了 1.43cd/A、2.54cd/A，且雙層元件之量子效率 EQE 也從 1.1% 提升到了 2.2%，由此我們開始合理的懷疑氧氣對共軛高分子電性及光性的影響，此部份可以從家銘學長的研究數據觀察而知。

第二個部分(§ 4.3)，由於高分子鏈的兩端為不一樣的分子結構，所以分子鏈的兩端常常是電子、電洞傳輸的缺陷所在，因此我們開始搜尋市面上是否有高分子量的 polymer，很幸運地，ADS 成功的合成出平均分子量高達 36 萬 5 千的 HMW(high molecular weight) PFO。有了 HMW PFO，我們便開始比較其與低分子量 PFO 製成元件後所呈現的結果。結果顯示，同樣是在無氧無水的氮氣環境下，HMW PFO 單層、雙層效率各為 0.82cd/A、2.08cd/A，單就以效率值來看，HMW PFO 並無向上提昇，但在比較其雙層結構之效率較單層提升不只一倍，且在亮度上來

看，HMW PFO 是遠勝於低分子量 PFO 的，所以在犧牲少許的效率卻得到大幅度亮度的提昇之情況下，我們認定 HMW PFO 的表現無論是現階段表現或是其內在淺力都是優於低分子量 PFO 的。

第三個部分(§ 4.4)，由於 PFO 在元件結構設計上已得到不錯的成果，所以接下來便開始著重在 EML 本身的結構，也就是以 HMW PFO 為主發光體開始嘗試各式各樣的摻雜系統，在這個部分，吾人測試了多種材料，大略可區分為(A)藍光-藍光 blending (B)藍光-機能性 polymer blending。經過了大範圍的測試，最後也得到不錯的成果，尤其是 HMW PFO : TFB。以 PFO : TFB = 100 : 1 的比例摻雜並作為 EML，其單層元件在 EML 膜厚為 600 Å 時，效率竟可高達 3.6cd/A，而 EQE 亦高達 3.48%，但美中不足的是其在雙層結構下的表現並無顯著提升，也許是因為在 TFB / HMW PFO : TFB 的結構下，注入的電洞過多導致電子電洞不平衡，使得效率不升反降，或許加上一層 HBL 可得到不錯的改善。

第四個部分(§ 4.5)，在原本想繼續研究 TFB / HMW PFO : TFB 加上一層 HBL 的情形下，ADS 竟停產了 HMW PFO。所幸，工研院的段博士合成出平均分子量為 40 萬的 PFO(此後稱 400K PFO)，使得原本放棄的 PFO 露出一線曙光。不過這 400K PFO 並未經過純化，所以其單層元件因漏電流使得效率、亮度奇差無比，效率僅僅 0.4cd/A，最高亮度也僅 200cd/m²，不過當做成雙層元件後，元件漏電情形消失，效率亮度也變回正常。至於 HBL 部分需特別感謝工研院郭博士，提供了長興化工的 B.K.，因為其 EA、IP 值勉強可做為 HBL，最重要的是其為共軛高分子，所以可輕易的以溶液製程甩膜，再搭配緩衝層技術，我們可以得到效率 3cd/A、EQE 為 4%且 10V 亮度為 13000cd/m²的三層結構 PLED，值得一提的是這 EQE 為 4%的結果已逼近理論極限的 5%了。

4.2 利用 buffer layer 技術搭配常見的 PFO 製作高效率雙層藍光共軛高分子發光二極體

此節主要是介紹以 PFO 為發光層並搭配 TFB 為 HTL/EBL 來製作藍光雙層有機發光二極體，因為同是發藍光的 BP105 與 PFO，其 EA、IP 值差不多，BP105 為 3.0、5.8 而 PFO 則為 2.8、5.8，因此 TFB 的高電洞遷移率與能帶條件亦很適合作為 PFO 的電洞傳輸層兼電子阻擋層，且此結構在以 BP105 為發光層時已得到很好的結果(此結果記錄在煥中及啓宏的論文中)，唯一不同的是，吾人修正了陰極，以 CsF(20Å)/Al 取代了原本的 LiF/Ca/Al，因為由單極元件看來，CsF(20Å)/Al 可以得到更好的電子注入。這樣的元件結構在無氧無水環境下可得到 2.54cd/A 的發光效率，相較於大氣環境下所製作 PFO 單層元件的 0.76cd/A，有超過三倍的成長。圖 4-1 為單層、雙層結構之能帶示意圖。

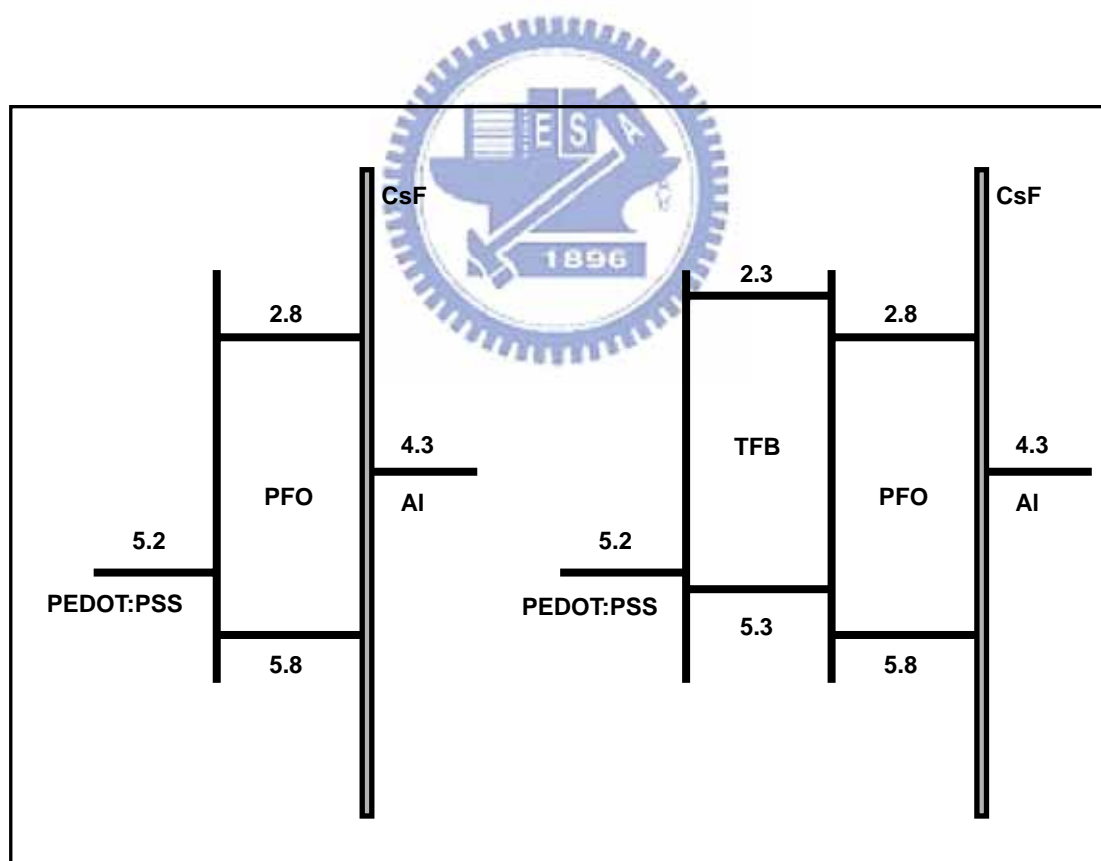


圖 4-1 PFO 單層及 TFB/PFO 雙層元件能帶示意圖

4.2.1 大氣環境與氮氣環境下的元件製程對 PFO 元件的影響

1. 實驗動機

在一次 F4-TCNQ 對元件電洞注入之影響的研究下，因 F4-TCNQ 怕氧而將製程由大氣環境移入手套箱(無氧無水環境)，卻意外發現在無氧無水的環境下可將 PFO 的元件效率提升約 1 cd/A，所以便猜想氧氣及水氣或許是影響元件效率的一大關鍵。

2. 實驗條件

PEDOT：CH 8000

Thickness is 500Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in air.

PFO 2.5% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

3. 實驗結果與討論

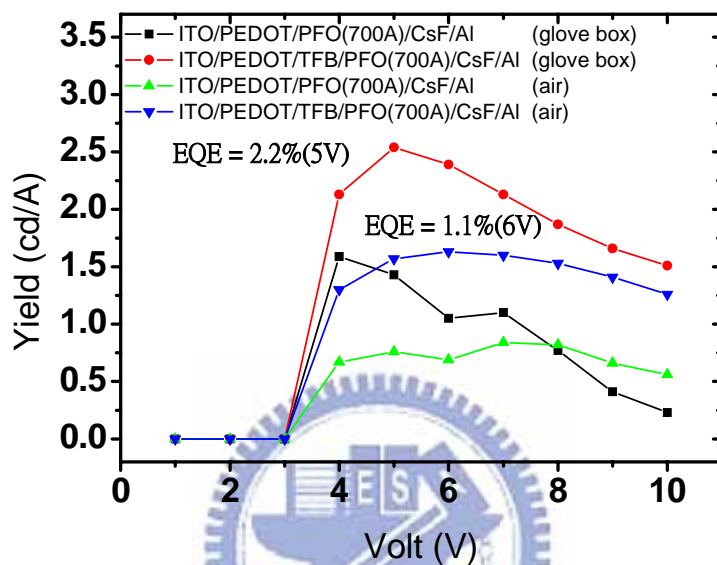
實驗結果：如圖 4-2。

實驗結果討論：

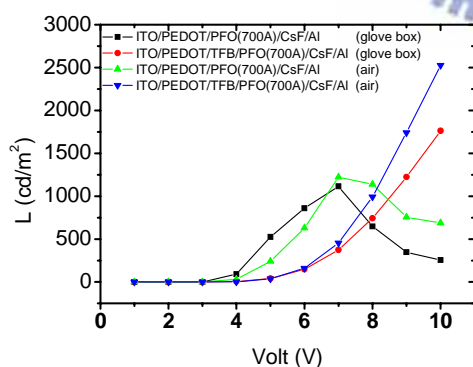
見圖 4-2(A)，首先，先比較單層元件與雙層元件的差異，無論是大氣下還是無氧無水環境下，元件效率皆可提升約一倍之多，再看到能帶結構圖，有了 TFB 這一層，其 2.3、5.3 的 EA、IP 不僅能讓電洞更有效的注入，更能有效的阻擋電子來增加電子、電洞的複合機率，並且讓發光區域遠離陰極而減少陰極的淬息效應(quench)。第二，比較大氣環境與無氧無水環境，在大氣中所完成的元件之效率單層、雙層分別為 0.76cd/A、1.57cd/A，而在手套箱中所完成之單、雙層元件效率則分別 1.43cd/A、2.54cd/A，說明了在大氣環境下，氧氣可能會附著於共軛高分子上而對其電性有極大的影響。見圖 4-2(B)、(C)，J-V 關係圖中看出在大氣中完成之元件的電流，皆略高於在手套箱內完成的元

件，但 L-V 關係圖中，於大氣環境下所完成的元件並未隨著電流之上昇而有同等級的亮度提升，因此判斷氧氣的附著會影響電子或電洞的傳輸，而實際的情形還需要進一步的研究。

(A)



(B)



(C)

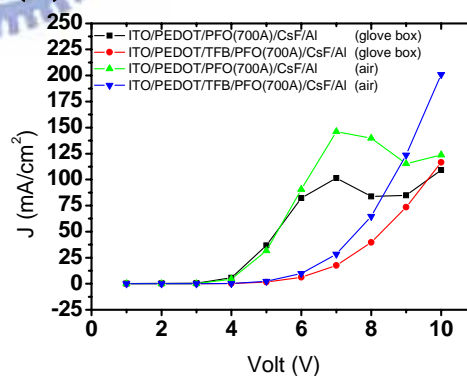


圖 4-2 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖

4.2.2 膜厚最佳化

1. 實驗動機

由於 TFB/PFO 雙層元件在手套箱中的製程下得到不錯的結果，因此吾人分別調整 TFB 與 PFO 的膜厚，以觀察膜厚對此元件結構在效率、亮度及電流上的影響。

2. 實驗條件

PEDOT：CH 8000

Thickness is 500Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in air.

PFO 2.5% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/TFB/PFO/CsF(20Å)/Al(1000Å)

polymer	thickness								
	TFB	150Å			350 Å			550 Å	
PFO	450 Å	750 Å	1050 Å	450 Å	750 Å	1050 Å	450 Å	750 Å	1050 Å

表 4-1 TFB/PFO 膜厚設計關係表

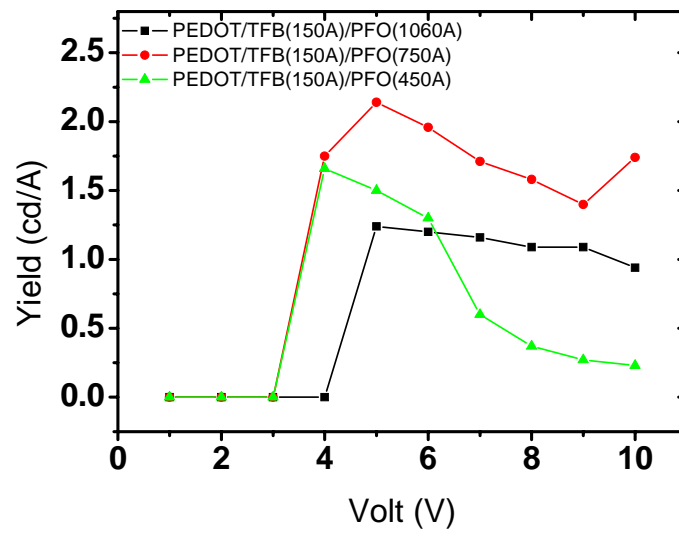
3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-3。

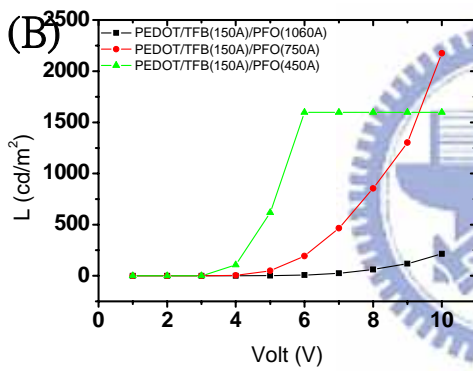
實驗結果討論：

由觀察圖 4-3(A)、(D)、(G)可看出，TFB+PFO 的膜厚為 800~1000Å 時，元件效率都可看到不錯的效果，尤其在 TFB 為 350Å 時，PFO 的膜厚對效率的影響較少，更值得一提的是，隨著 PFO 的膜厚減少，元件效率的衰減速率也隨著增加，使得高電壓時元件效率的表現不甚理想。再看(B)(E)(H)與(C)(F)(I)，我們可以發現，TFB 在 150Å 時，元件的亮度與效率無法兼顧，而 350Å、550Å 的 TFB 膜厚，似乎較能幫助元件的電洞注入，注入的電洞再與阻擋下來的電子複合，形成激子，進而同時兼顧效率與亮度。最後，綜觀所有膜厚測試結果，TFB 膜厚 350Å 搭配 PFO 膜厚 750Å 為整體表現較好的組合，不但效率可在 5V 時達到約 2.8cd/A，且 8V 時效率也還有 2cd/A，而亮度的表現在 8V 時也有 2000cd/m²，著實為此元件結構的最佳膜厚。

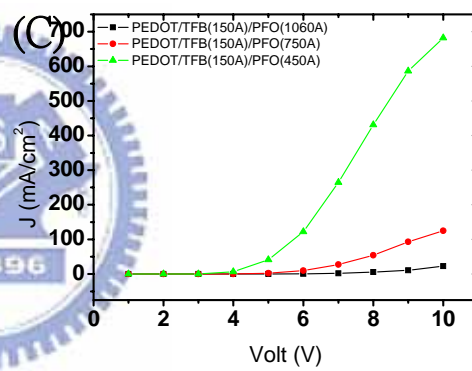
(A)



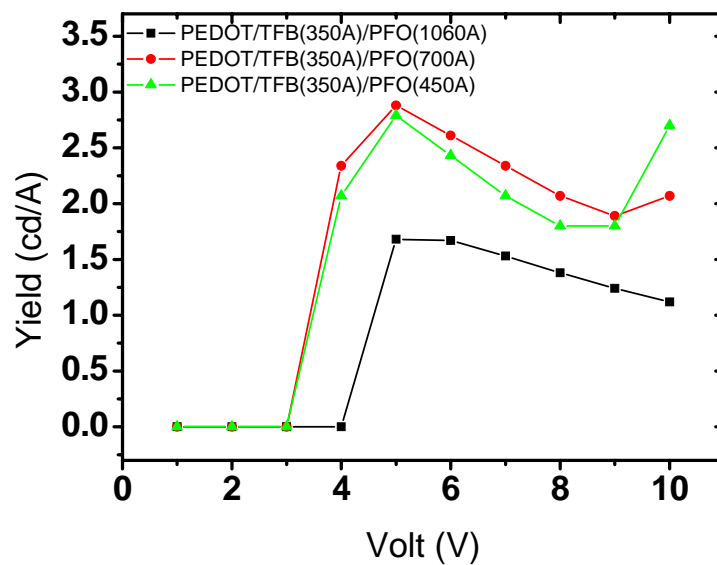
(B)



(C)



(D)



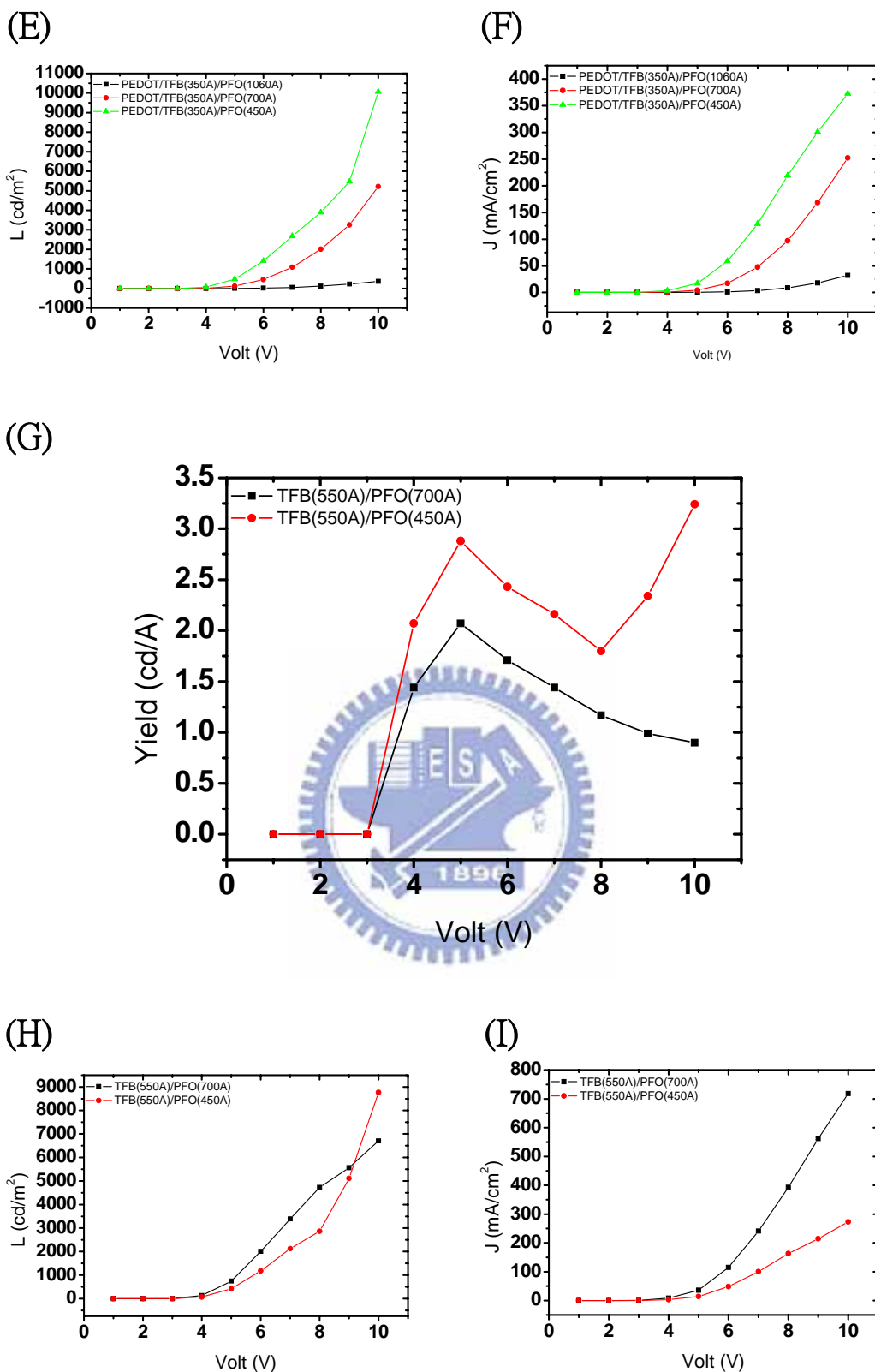


圖 4-3 實驗結果(A)(D)(G)效率-電壓關係圖
 (B)(E)(H)亮度-電壓關係圖
 (C)(F)(I)電流-電壓關係圖

4.2.3 陰極微調

1. 實驗動機

電洞注入在有了 TFB 的幫助下，有了明顯的效果，因此若能增加電子的注入，或許可以讓效率再度提升，因此我們考慮在 CsF 上鍍上一層薄薄的 Ca，增加其電子的注入。

2. 實驗條件

PEDOT：AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in air.

PFO 2.5% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/TFB(350Å)/PFO(730Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(350Å)/PFO(730Å)/CsF(20Å)/Ca(6Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(350Å)/PFO(730Å)/CsF(20Å)/Ca(10Å)/Al(1000Å)

3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-4。

實驗結果討論：

由圖中(C)J-V 圖可知，雖然在陰極僅僅鍍上 6Å 與 10Å 的 Ca，即可讓電流有明顯的向上提升，亮度也隨之增長，但整體來看效率並未如預期般成長，反而降到 1.6cd/A 與 1.2cd/A，所以可看出加 Ca 後反而使得電子電洞不平衡，導致效率的下降，所以在之前所用的 CsF(20Å)/Al 仍為最佳的陰極。

另外，此實驗的對照組 TFB/PFO/CsF(20Å)/Al(1000Å)的最高效率並不若以往的 2.5cd/A，僅僅約 2cd/A，其原因應為此次的 PFO 為新的一批平均分子量為 8 萬的 PFO，同是向 ADS 所購買，也因此我們可以發現 PFO 材料不甚穩定的特性，希望再提高材料平均分子量的同時可獲得改善。

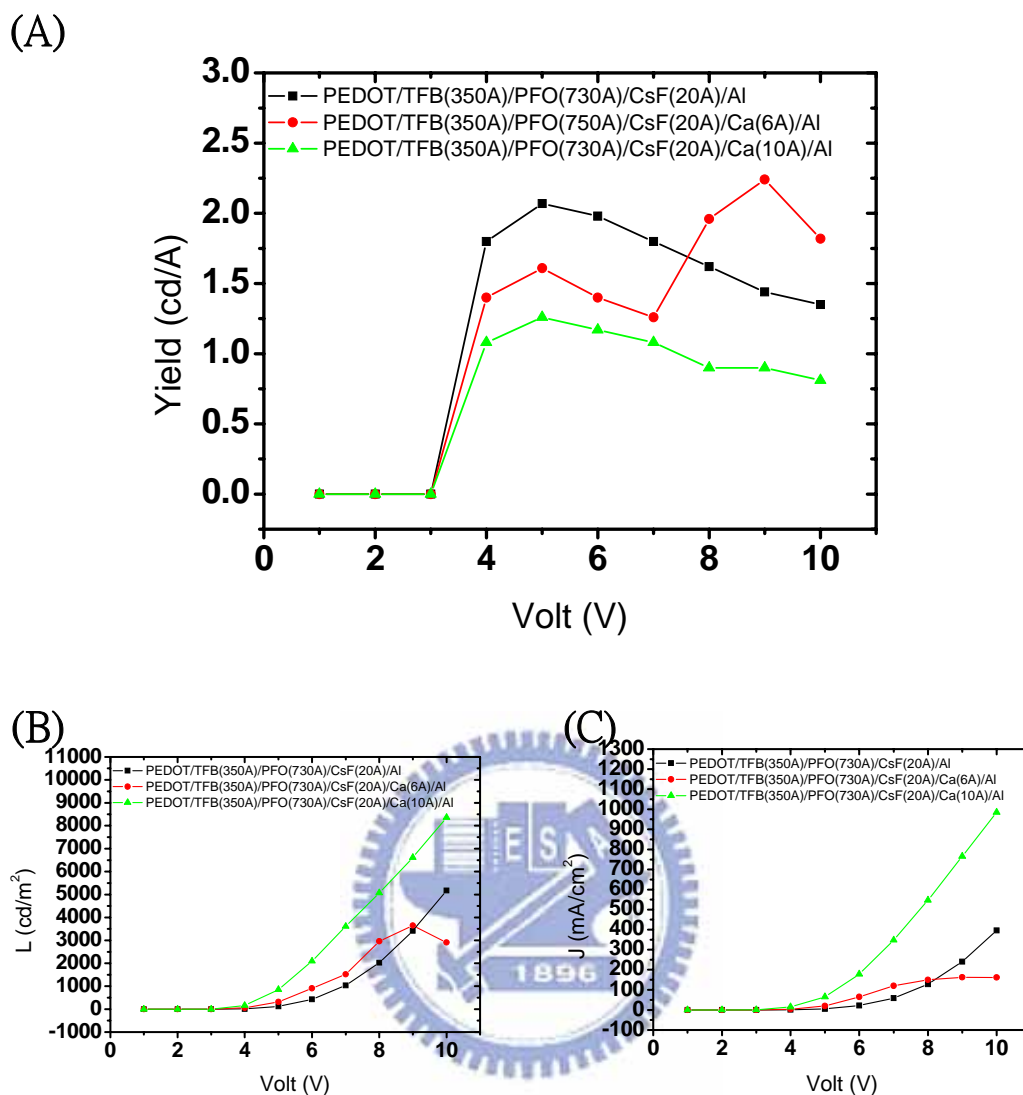


圖 4-4 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖

4.2.4 高真空度環境

1. 實驗動機

希望可以利用陰極蒸鍍時的超高真空，讓元件蒸鍍陰極之前，放置於此真空中，讓抽氣幫浦持續抽一段時間，希望藉由此舉動可將附著在 PFO 的氧分子給除去，進而達到增加元件效率的目的。

2. 實驗條件

PEDOT : AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

PFO 2.5% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

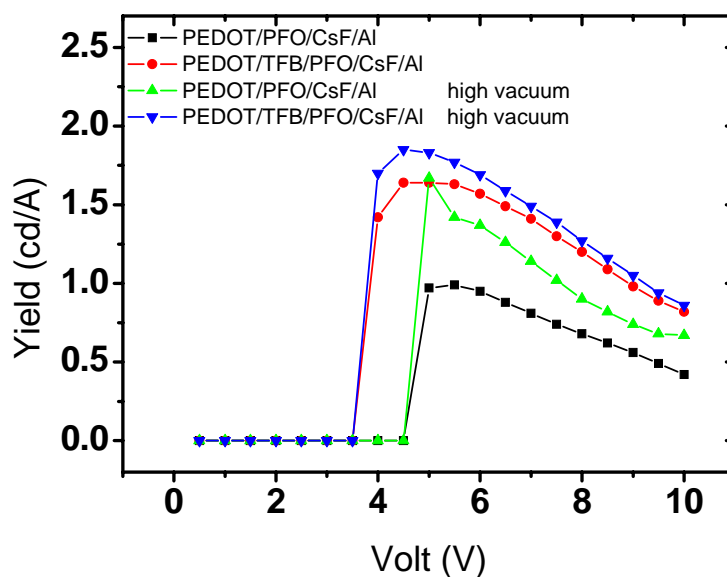
3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-5。

實驗結果討論：

雖然從圖 4-5(A)中可發現整體效率皆偏低，對照組的雙層元件最高效率僅 1.6cd/A(原因已於 4.2.3 討論過)，但仍可發現經過連續抽 2 天真空後，的確對元件有些許的影響，藉由觀察 J-V 圖可發現經過高真空過程的元件電流的確有下降的趨勢，使得元件效率上升，在之前的小節我們也有觀察到氧分子的附著會讓整體電流上升，因此高真空過程的確有移去氧附著的功效。

(A)



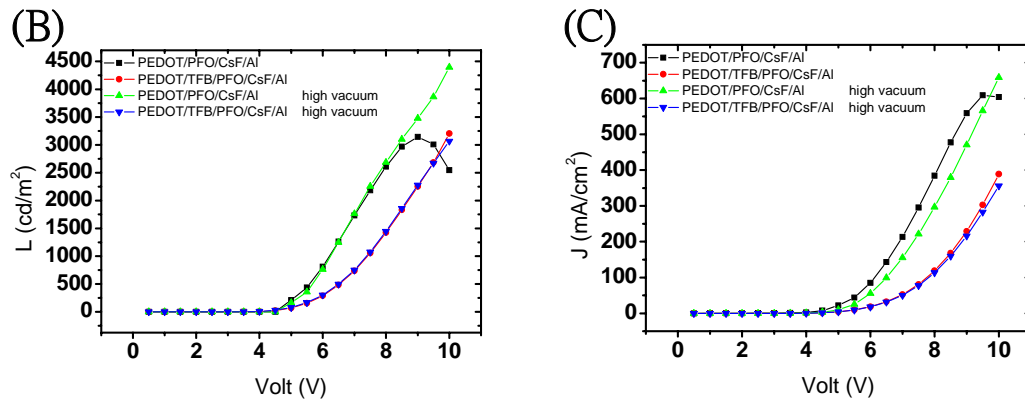


圖 4-5 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖



4.3 以高分子量的 PFO 製作高效率藍光共軛高分子發光二極體

此節主要將介紹以 HMW PFO 為發光體來製作的有機發光二極體元件，有鑒於低分子量 PFO 的不穩定性，所以我們希望 HMW PFO 可以改善以上問題，因為分子鏈的兩端為不一樣之分子結構，可能會成為載子在傳輸上的缺陷，若能提升平均分子量以增長分子鏈長度，便能減少分子鏈兩端的存在個數，以減少載子傳輸的缺陷。

4.3.1 高分子量 PFO 之元件表現

1. 實驗動機

此次實驗是以 HMW PFO 的單層、雙層元件為實驗組，對照組則為 4.2.1 所介紹之 PFO 單、雙層元件，主要是響驗證上述之想法。



2. 實驗條件

PEDOT : AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

HMW PFO 1.6% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/HMW PFO(1000Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/HMW PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

3. 實驗結果與討論

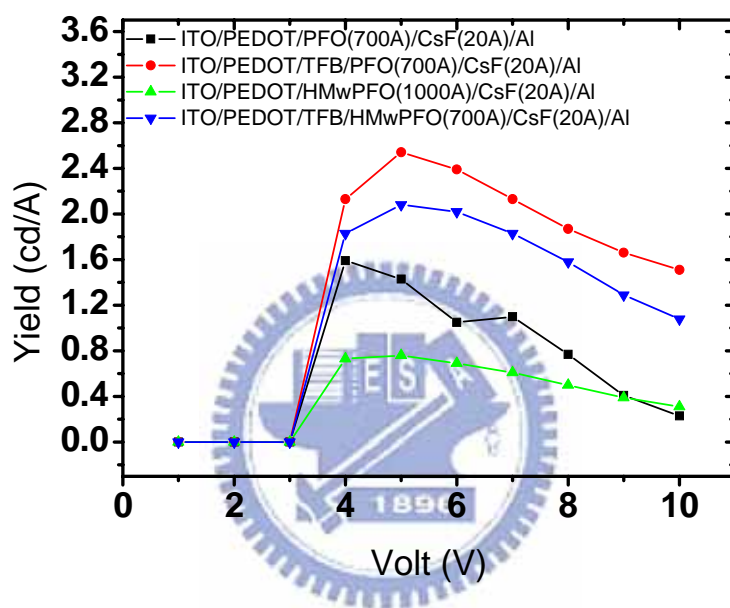
實驗結果：如圖 4-6。

實驗結果討論：

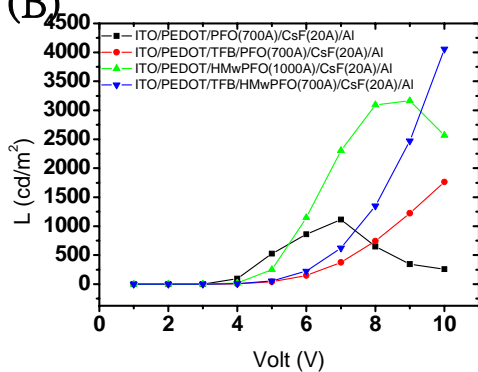
由圖 4-6(A)來看，HMW PFO 無論單層雙層在效率上皆不如於 PFO，不過雖然 HMW PFO 單層、雙層效率各為 0.76cd/A、2.08cd/A，但卻不影響其價值，從

觀察其 L-V 圖就可發現亮度的大幅提升，8V 時單層亮度從 647.5cd/m² 提升至 3092cd/m²，雙層則是從 742cd/m² 提升至 1349cd/m²，且 HMW PFO 元件可以支撐到更高的電壓，尤其雙層到了 10V 光色仍是深藍色，不像低分子量的 PFO 在 6V、7V 時綠光 peak 已大幅成長，而影響光色，這從 J-V 圖即可看出。

(A)



(B)



(C)

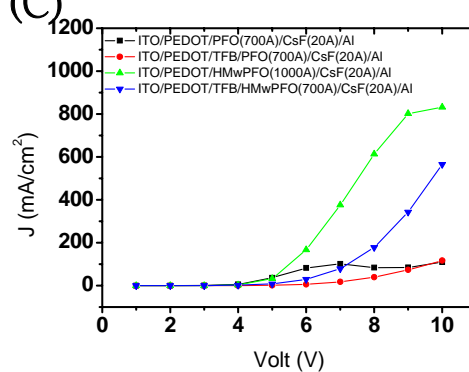


圖 4-6 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖

4.3.2 陰極最佳化

1. 實驗動機

因為換了 HMW PFO 來當作發光層，因此調整 CsF 的膜厚，藉此找出最適合此元件結構的陰極條件，並嘗試在 CsF 上加層薄 Ca，以檢視其元件效率、電流表現。

2. 實驗條件

PEDOT：AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

HMW PFO 1.6% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/HMW PFO(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/HMW PFO(700Å)/Cathode

Cathode：如表 4-2 所示

	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5	Condition 6	Condition 7
CsF	10Å	15Å	20Å	30Å	50Å	100Å	20Å
Ca							10Å
Al	1000Å	1000Å	1000Å	1000Å	1000Å	1000Å	1000Å

表 4-2 陰極膜厚設計關係表

3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-7。

實驗結果討論：

綜觀所有結果，我們可以發現不管是效率或亮度上表現最好的仍然為 CsF(20Å)/Al(1000Å)，當 CsF 厚度低於 20Å 時，效率雖然沒掉的太多，但很明顯的，電子注入大不如對照組(CsF=20Å)，即使加進了 10Å 的 Ca，相對的亮度也就無法提升。反之，當 CsF 厚度高於 20Å 時，雖然電子注入情形有提升

的現象，相對也提升了亮度，但是電子、電洞似乎非常不平衡，使得元件效率大不如對照組。因此對 HMW PFO 來說，CsF(20Å)/Al(1000Å)為最佳的陰極。

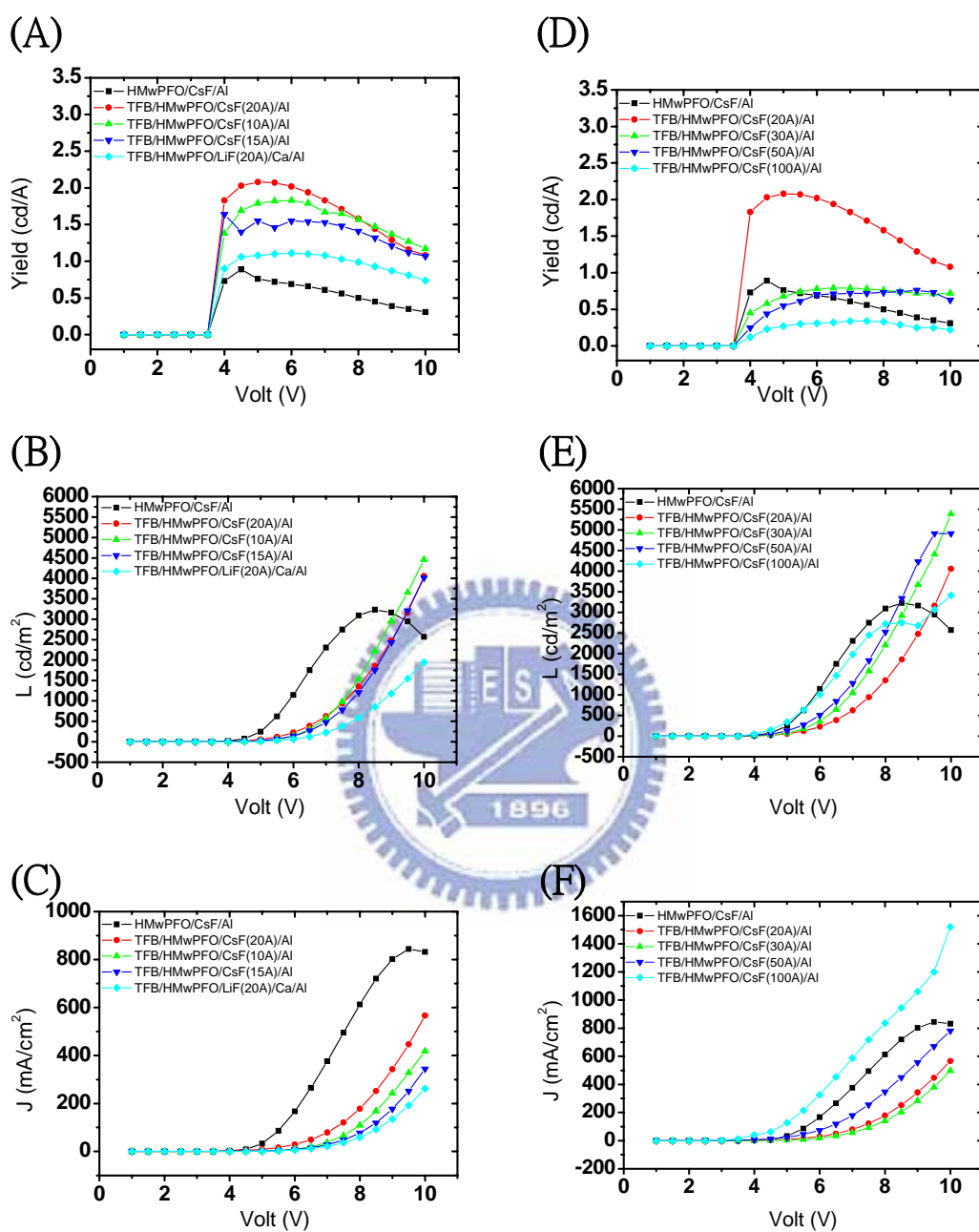


圖 4-7 實驗結果(A)(D)效率-電壓關係圖

(B)(E)亮度-電壓關係圖

(C)(F)電流-電壓關係圖

4.4 以高分子量 PFO 為主發光體的摻雜系統

有了在發光效率上表現不錯的共軛高分子—HMW PFO，因此我們採用藍光-藍光摻雜以及藍光-機能性 polymer / organic 摻雜之摻雜系統(blending system)，藉由能量轉移機制以及載子捕捉機制來提升電子、電洞形成激子的機率，試圖得到更高的效率及亮度，。

4.4.1 摻雜系統單層元件測試

1. 實驗動機

將手邊現有的材料，藉由地毯式的測試，皆用來當發光層中的客發光體，找出能夠有效的提升元件效率的摻雜方式，而吾人現有材料包括藍光高分子、小分子材料、高電子或電洞傳輸材料以及絕緣體，皆會用來做摻雜的測試。

2. 實驗條件

PEDOT：AI 4083

Thickness is 400Å.

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

HMW PFO 1.6% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/EML(1000Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

EML： Host—HMW PFO

Guest—如表 4-3 所示

Guest	Host : Guest	Guest	Host : Guest
PFO-TPA	5 : 1	PBD	50 : 1
ADS135BE	50 : 1	Poly-TPD	50 : 1
ADS138BE	100 : 1	DPVBi	50 : 1
ADS140BE	50 : 1	LTN426	100 : 1
ADS251BE	50 : 1	PVP	100 : 1
ADS429BE	50 : 1	BPhen	100 : 1
TFB	50 : 1 or 100 : 1	TPBi	100 : 1

表 4-3 各項客發光體其最佳比例一覽表

3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-9。

實驗結果討論：

經過大量的單層元件測試，表 4-4 列出了各項客發光體摻雜得最佳效率，我們可以發現 TFB、poly-TPD、PBD、PFO-TPA、ADS135、138、429BE 以及 DPVBi 以表 4-3 所列之比例與 HMW PFO 摻雜並作為單層元件之發光層，在效率上皆可看到明顯的提升，其中又以 TFB 的摻雜可看到最高效率的提升，讓原本 0.89cd/A 的效率提升到 2.12cd/A，這近三倍的提升，我們可以藉由觀察 J-V 圖以及 L-V 圖來判斷，我們發現 J-V 圖中，HMW PFO : TFB 在 7V 時為 28.1mA/cm²，而 HMW PFO 在 7V 時為 376 mA/cm²，HMW PFO : TFB 元件的電流密度比上 HMW PFO 是下降了約 12 倍，但亮度卻只從 2306cd/m²降到 596.6 cd/m²，僅僅是 4 倍的下降，我們再看看圖 4-8 能帶結構圖，可以發現電洞在注入時因能帶的關係很容易注入 TFB 而卡在 TFB 分子裡，這就像是一個載子陷阱(hole trap)，因此注入 HMW PFO 的電洞數目驟減而促進了電子、電洞的平衡，因此效率自然就提升了。

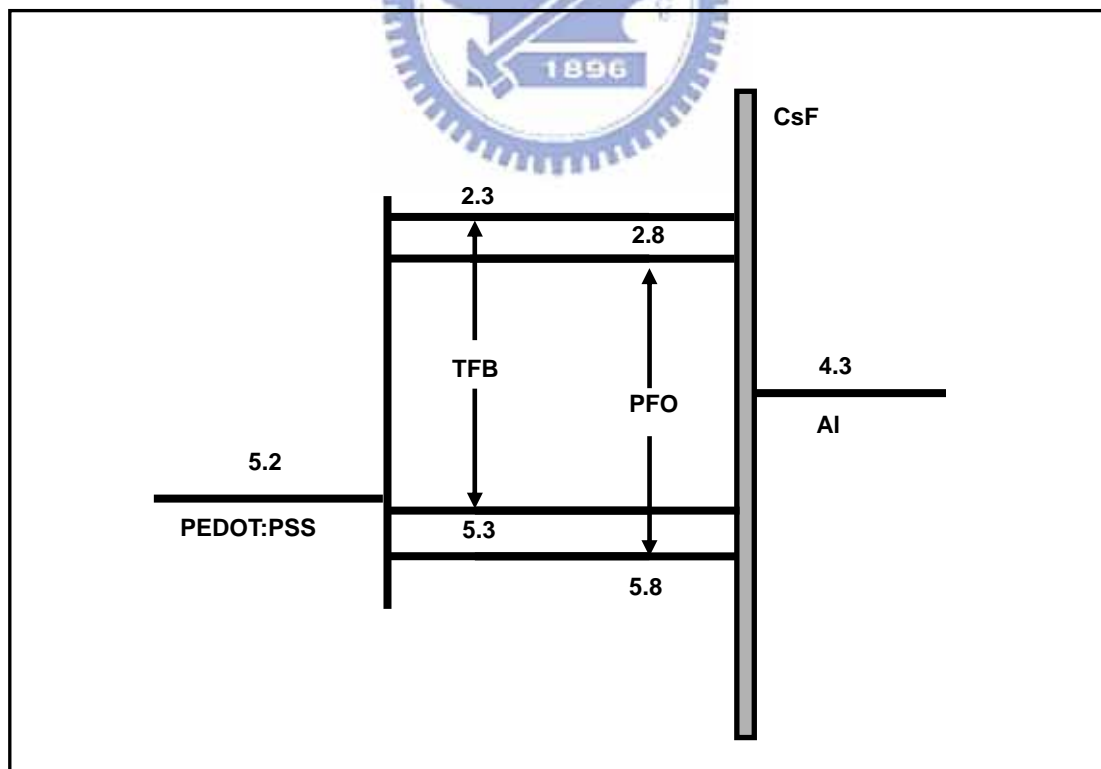


圖 4-8 HMW PFO : TFB 單層元件能帶示意圖

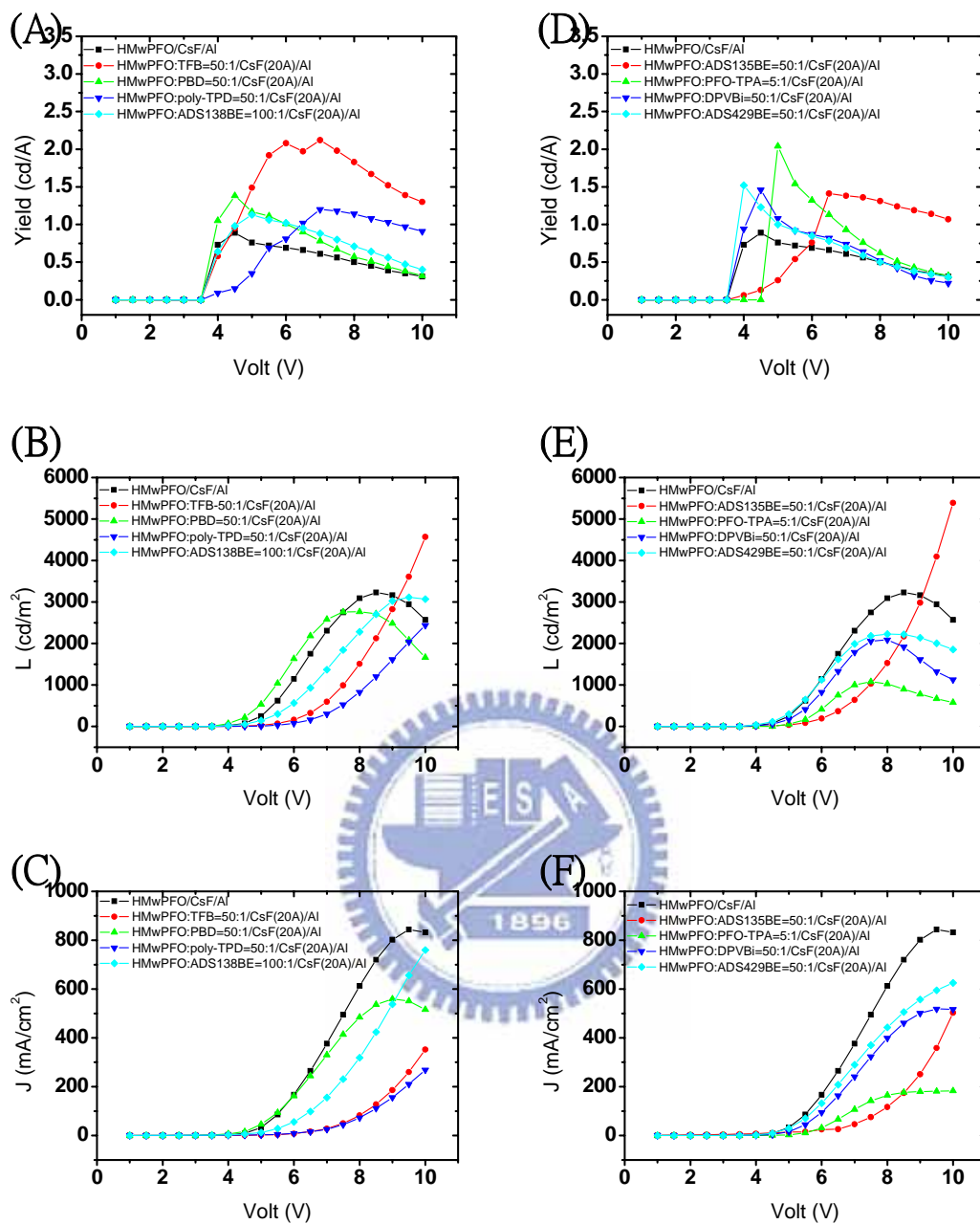


圖 4-9 實驗結果(A)(D)效率-電壓關係圖
 (B)(E)亮度-電壓關係圖
 (C)(F)電流-電壓關係圖

dopant	Yield (cd/A)	Luminance (cd/m ²) at 8V	dopant	Yield (cd/A)	Luminance (cd/m ²) at 8V
Standard	0.89 (4.5V)	3092	PBD	1.38 (4.5V)	2764
TFB	2.12 (7V)	1506	Poly-TPD	1.2 (7V)	825

ADS135BE	1.41 (6.5V)	1531	DPVBi	1.46 (4.5V)	2088
ADS138BE	1.13 (5V)	2280	LTN426	0.72 (6V)	2645
ADS140BE	0.65 (6V)	3152	PVP	0.86 (5V)	457
ADS251BE	0.21 (6V)	121	BPhen	0.04	25 (12V)
ADS429BE	1.52 (4V)	2228	TPBi	0.06	132 (11.5V)
PFO-TPA	2.04 (5V)	1024			

表 4-4 各項客發光體摻雜之最佳效率一覽表

4.4.2 以 HMW PFO : TFB 為發光層的雙層元件

1. 實驗動機

以 HMW PFO : TFB 為發光層的單層元件在效率上有大幅的成長，因此希望藉由電洞傳輸層 TFB 可再次的增加電洞的注入，並且阻擋電子，讓電子、電洞的結合機率更大。



2. 實驗條件

PEDOT : AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

HMW PFO 1.6% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/HMW PFO(1000Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/EML(1000Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/EML(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

EML：

HMW PFO : TFB = 50 : 1 & 100 : 1

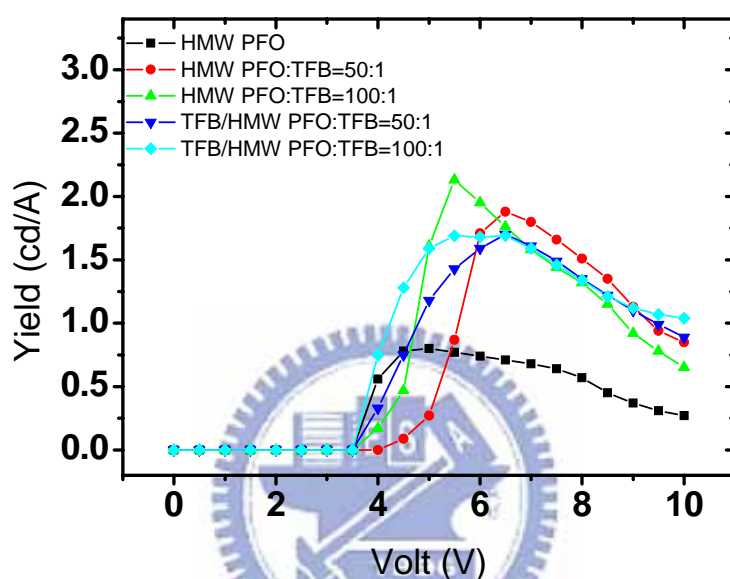
3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-10。

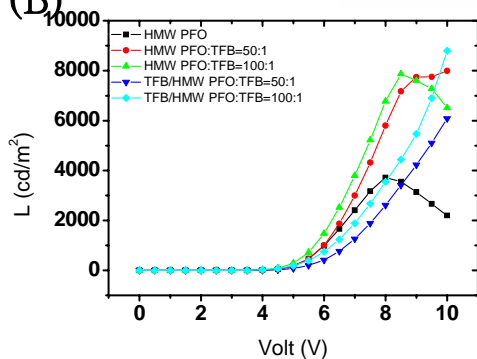
實驗結果討論：

就實驗結果可看出，明顯效率並未有效的提升，可能是過多的電洞注入反而讓效率無法提升。既然此結構可能有大量的電洞注入，若能引進一層 HBL/ETL 來阻擋電洞並注入大量的電子，或許就可以提升此元件結構的效率，這樣的研究將在 4.5 討論之。

(A)



(B)



(C)

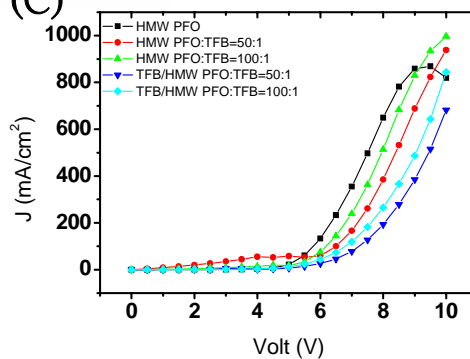


圖 4-10 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖

4.4.3 以 HMW PFO : TFB 為發光層的單層元件膜厚最佳化

1. 實驗動機

藉由改變膜厚來觀察單層元件發光層的膜厚對原件效率、亮度及電流的影響。

2. 實驗條件

PEDOT : AI 4083

Thickness is 400Å.

溶液配置 : The solutions were prepared in glove box.

HMW PFO 1.6% in toluene

TFB 1.0% in toluene

結構設計 : ITO/PEDOT/EML/CsF(20Å)/Al(1000Å)

EML :

HMW PFO : TFB =100 : 1

Thickness = 600Å & 800Å



3. 實驗結果與討論

實驗結果 : 如圖 4-11。

實驗結果討論 :

實驗結果我們發現了，隨著膜厚降至 800Å 及 600Å，元件效率相較於之前的 1000 Å 有了大幅度的提升，圖 4-11 中可看出 600Å 較薄的膜厚電流注入明顯高於 800Å 的膜厚，因為在固定電壓下電場強度與距離成反比，所以這是我們可以預期的，但問題在於是何種載子的注入改變而導致效率的攀升，我們可以從 Poole-Frenkel 效應得到答案，下式為 Poole-Frenkel 關係式。

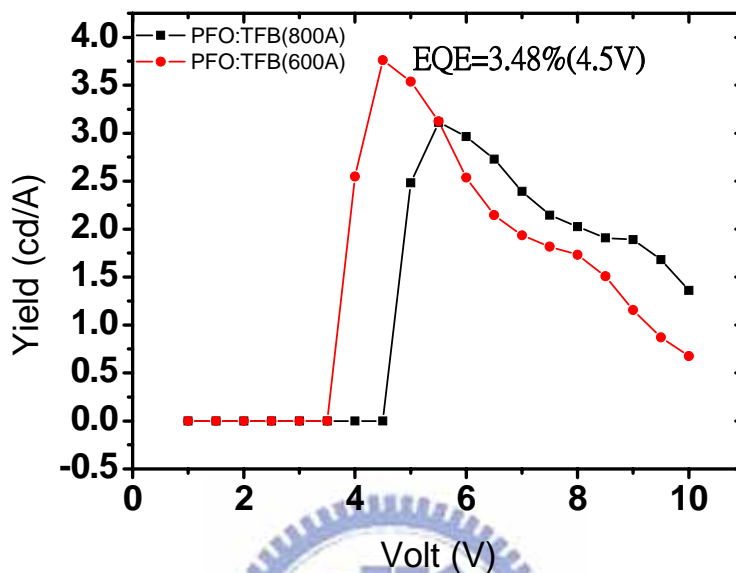
$$\mu = \mu_0 \exp(E/E_0)^{1/2}$$

$$\ln \mu = (E_0)^{-1/2} (E)^{1/2} + \text{const.}$$

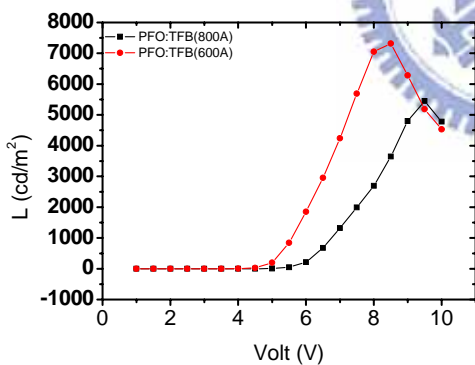
當對 μ 取自然對數後發現 $\ln \mu$ 與 $(E)^{1/2}$ 成正比，因此若以 $\ln \mu - (E)^{1/2}$ 作圖會出現一以 $(E_0)^{-1/2}$ 為斜率的直線，因此若同時對電子電洞作此分析，將出現如圖

4-11(D)的情形，因此隨著電場增強，電子的遷移率將會大幅提升，也因此使得原本電洞遷移率較大的 PFO 元件出現了平衡的現象，也因此提高了效率及亮度。

(A)



(B)



(C)

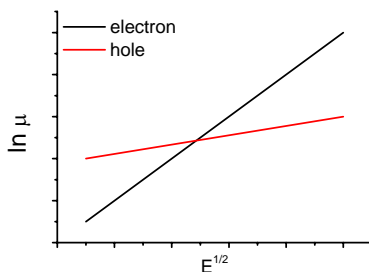
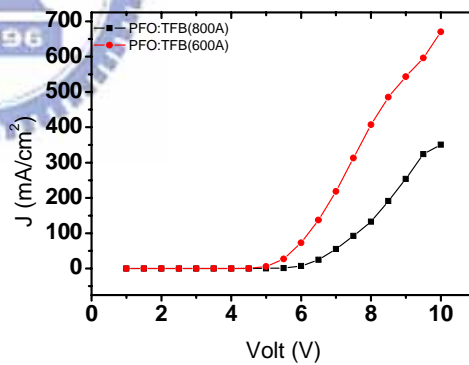


圖 4-11 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖
(C)電流-電壓關係圖(D)載子遷移率 $\ln \mu - (E)^{1/2}$ 關係圖

4.5 利用 buffer layer 技術搭配高分子量 PFO 製作高效率三層藍光共軛高分子發光二極體

延續上節的研究，吾人認為整各元件結構在 EML 上方仍然是需要一層 HBL/ETL 的存在，不但能夠增加電子的注入，還能將注入的大量電洞阻擋在發光層內，增加電子、電洞複合的機率。又因為陰極為 CsF，當元件 turn on 時 Cs⁺ 會解離出來並滲透入發光層，我們在量測時常常會看到大量黑點，有可能部份就是 Cs⁺ 的影響，若能引進 HBL/ETL 在發光層與陰極之間，這樣的問題就能解決，而且還可避免掉因為陰極所造成的淬息效應。當然原則上還是希望可以用溶液甩膜的製程來引入。特別一提的是，ADS 所生產之 HMW PFO 已停產，因此以下實驗將會使用由工研院段博士所提供平均分子量為 40 萬的 PFO，以下簡稱 400k PFO，PL 效率高達 91%，但是並未經過純化。

4.5.1 三層結構之 PLED

1. 實驗動機

在這之前我們做過許多的測試，包含 TPBi、TAZ 等，雖然以蒸鍍的方式來覆上這層 HBL 有一定的效果，但是在製程上這仍是不符合我們的初衷，因此我們嘗試將這些小分子與 PMMA 摻雜，希望可藉 PMMA 這樣具高黏稠性的高分子來幫助以 spin 的方式成膜，這各部份啓宏、煥中已有嘗試，可是就吾人所研究，這樣的方式不但不穩定，且在 PFO 介面上因為 glycol 縮的太快的關係，結果並不穩定也不理想，因此遇到瓶頸。所幸，工研院的郭博士給了我們一種來自長興化工的 polymer，因為其化學結構尚未確認，我們所幸稱之為 B.K.，其 3.16/6.0 的 EA/IP 值可用來充當 HBL/ETL，而其真正最大的優勢就是因為本身為高分子且易溶於有機溶劑(如 toluene)，所以我們應該可以較容易的將其以甩膜的方式而成功的覆蓋於 EML 之上。

2. 實驗條件

PEDOT：AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

400k PFO 1.2% in toluene

TFB 1.0% in toluene

B.K. 1.3% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/EML(800Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/EML(700Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/TFB(300Å)/EML(600Å)/B.K.(200)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

EML：400k PFO

400k PFO：TFB = 100：1

3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-12。

實驗結果討論：

1. 見圖 4-13，400k PFO 的單層元件效率僅僅 0.11cd/A，及使摻雜近 TFB 效率僅提升 0.09cd/A，與前幾節所述之 HMW PFO 表現差異性十分巨大，其原因可由 J-V 圖(C)(D)得知。J-V 圖中，電流密度與電壓的線性關係比前述之電流密度還要小的多，且觀察其逆電流，我們更發現其整流比很差，明顯是有大量的漏電流，也就是說多數的載子並未通過吾人所設計之元件路徑，而是通過所謂的漏電途徑，因此元件的亮度無法正常發出。而關於這點可能是因為 400k PFO 並未經過純化，其中富含大量因合成過程所殘留的金屬離子，因此當形成薄膜時，這些金屬離子即成為載子的最佳漏電途徑了，這個說法可由多層元件整流比變好而得到證實。
2. 接下來我們觀察多層元件，雖然 400k PFO 並未純化，但經過多層元件的結構設計，原本通過漏電途徑的載子應該會被 EBL 或是 HBL 所阻擋停留於 EML 之中，而有機會形成電子電洞對來發光。我們可以先觀察雙層元件，無論摻雜與否，電流密度與電壓的線性關係就較接近以 ADS HMW PFO 的表現，在亮度上亦是相近，不過在未摻雜的部份其表現仍遜於前述的 HMW PFO，此部分若能將 400k PFO 純化，相信可以得到更好的結果。
3. 再來看到三層的部份，不管未純化的 PFO 對單層、雙層的影響如何，我們都可以發現，加上 B.K.這一層後元件的效率比起雙層有了明顯的成長，尤

其摻雜的部份，經過摻雜又做成三層元件後，效率從原本的 0.2cd/A 一舉躍升到 3cd/A，此時量子效率 EQE 更高達 4%，亮度上，原本雙層在 6V 時的 2525cd/m²在三層時也可提升到 3736 cd/m²，說明有了 HBL/ETL 的確可以有有效的增進元件效率、電流的提升。

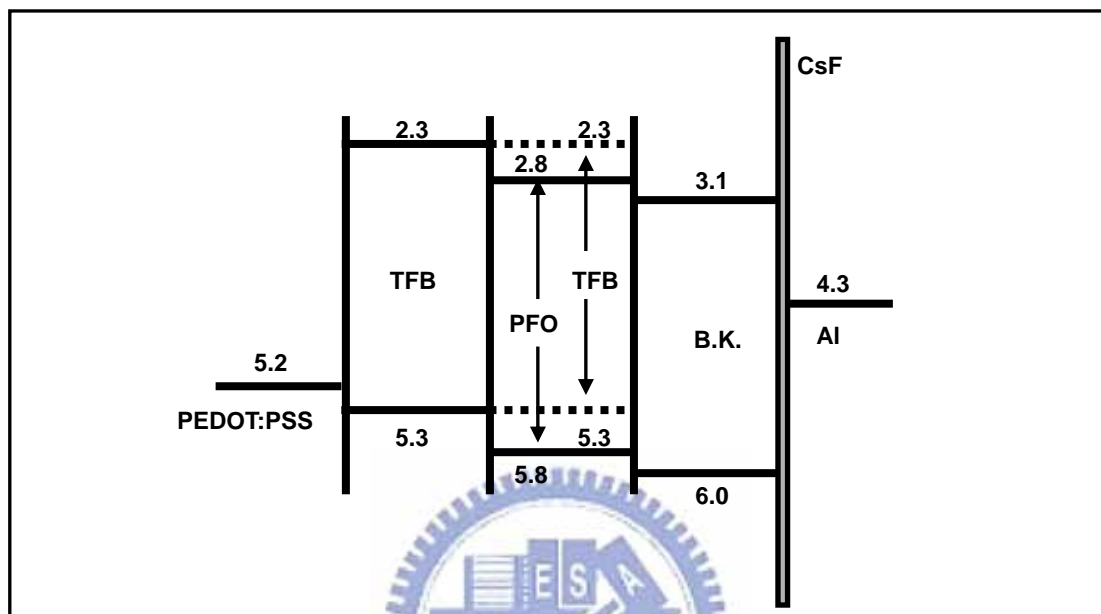
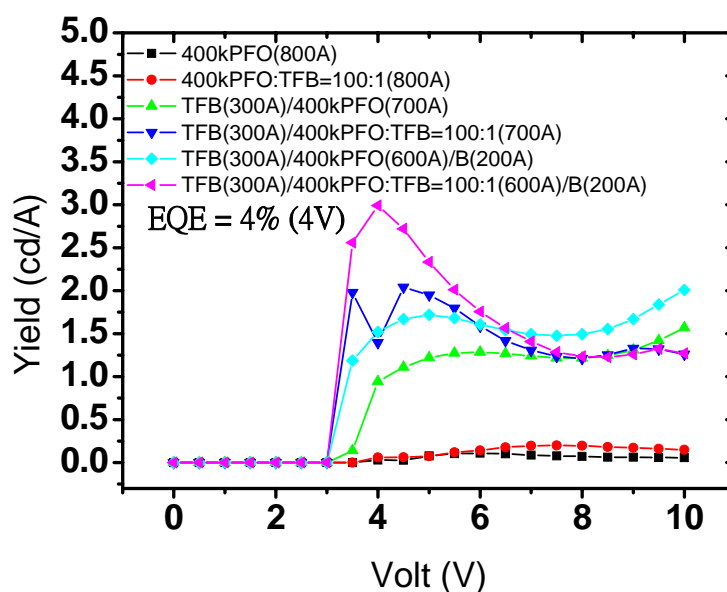


圖 4-12 400k PFO : TFB 三層元件能帶示意圖

(A)



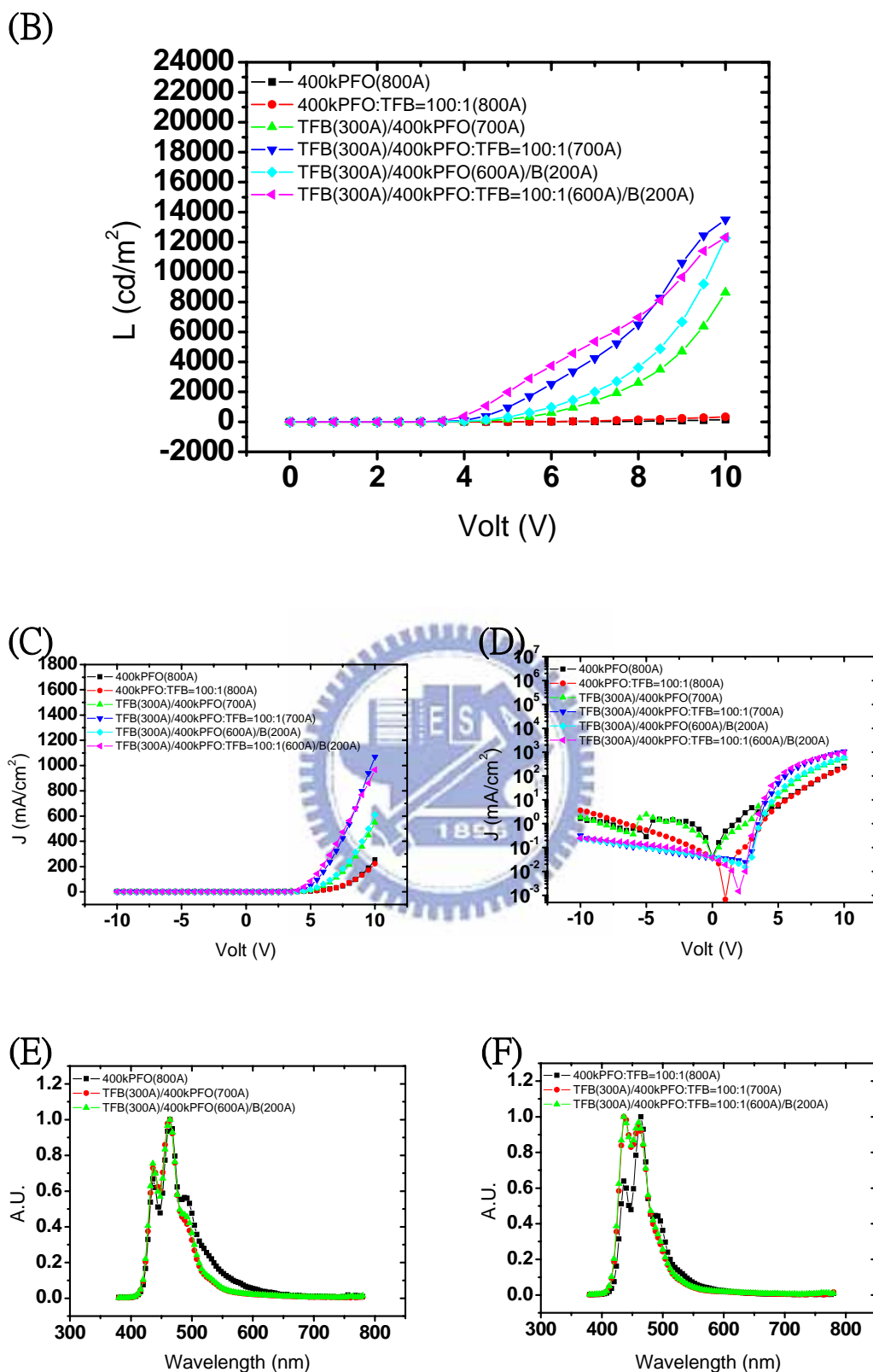


圖 4-13 實驗結果(A)效率-電壓關係圖(B)亮度-電壓關係圖

(C)(D)電流-電壓關係圖

(E)(F)分別為非摻雜系統與摻雜系統於 6V 之光譜圖

4.5.2 以 B. K. 為 HBL/ETL 之確認

1. 實驗動機

為了證實上述之三層元件效率可信，我們設計以 B.K.為 HBL 的雙層元件，來看看這些雙層元件在電流及效率上有何變化。

2. 實驗條件

PEDOT：AI 4083

Thickness is 400Å.

緩衝層：丙二醇

溶液配置：The solutions were prepared in glove box.

400k PFO 1.2% in toluene

TFB 1.0% in toluene

B.K. 1.3% in toluene

結構設計：ITO/PEDOT/400k PFO(800Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/400k PFO(700Å) /B.K.(200Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/400k PFO：TFB=50：1(800Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/400k PFO：TFB=100：1(800Å)/CsF(20Å)/Al(1000Å)

ITO/PEDOT/400k PFO：TFB=100：1(800Å) /B.K.(200Å))/CsF(20Å)/Al

3. 實驗結果與討論

實驗結果：如圖 4-14。

實驗結果討論：

很明顯的，在沒有互溶的情況之下，以 B.K.為 HBL/ETL 的確可以有效的提高元件效率，其原因就如同 TFB 所扮演的角色一樣，只不過 B.K.阻擋電洞、注入電子，而 TFB 阻擋電子、注入電洞，所以在電流、亮度上，元件表現都類似於 4.5.1 中所提到以 TFB 為 EBL/HTL 的雙層元件，也因此我們可以更堅定的確定 4.5.1 中所提之三層元件的結果是可信的。

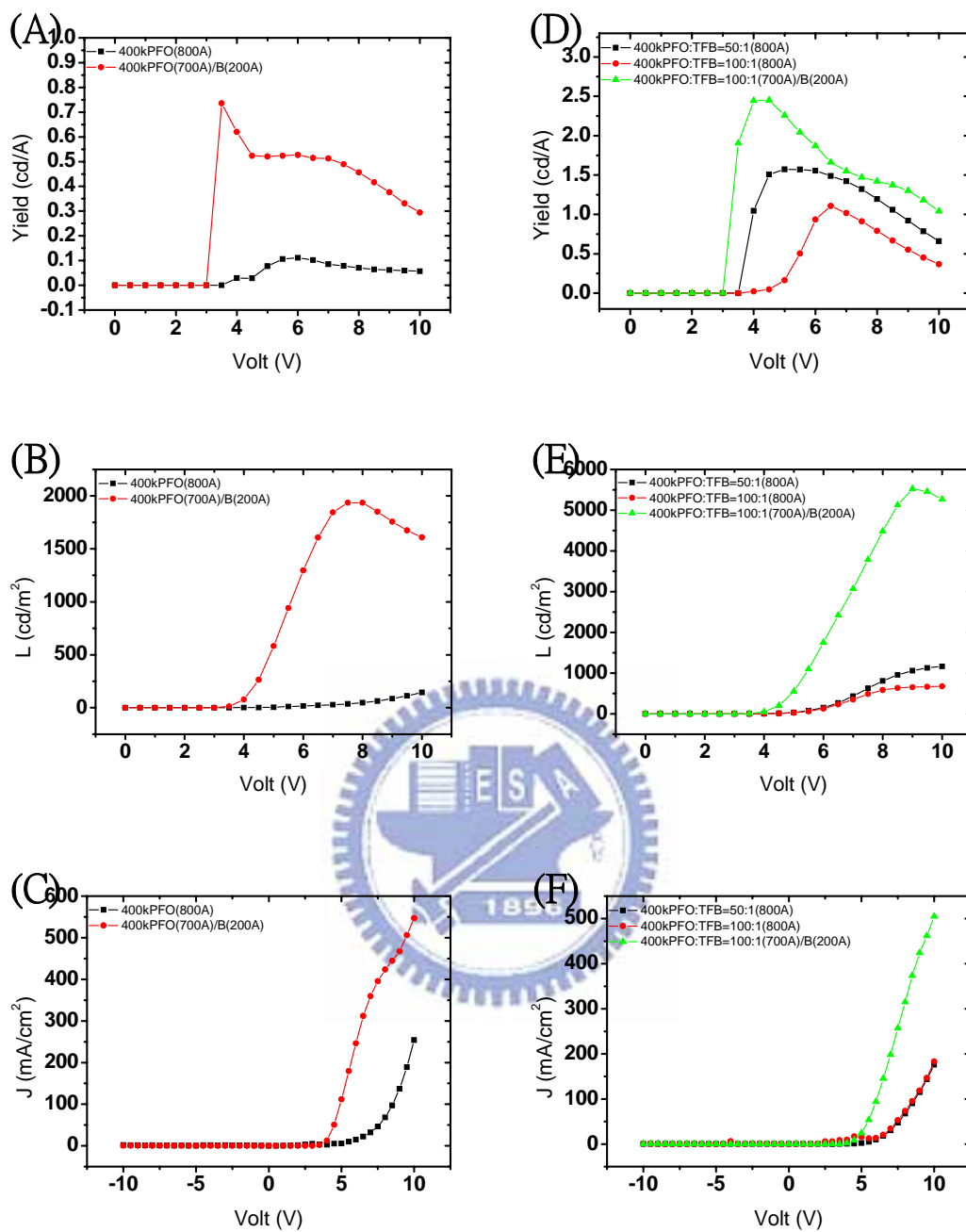


圖 4-14 實驗結果(A)(D)效率-電壓關係圖

(B)(E)亮度-電壓關係圖

(C)(F)電流-電壓關係圖