



# 行政院國科會 90 年度研究計畫期末報告

計畫名稱：聚亞醯胺發光材料及發光二極體的特性改進研究

計畫編號：NSC90-2216-E009-015

執行期限：90.08.01~91.07.31

計畫主持人：黃華宗

執行機構：國立交通大學材料科學與工程學系

## 一、摘要

本研究係利用真空蒸鍍聚合法 ( Vapor Deposition Polymerization, VDP ) 製備聚亞醯胺薄膜，因製程中無溶劑使用，因此可得到無雜質、無針孔、無溶劑殘留且厚度均勻之薄膜。有效的克服傳統濕式製程，溶液存在對薄膜性質所造成的影響。在 VDP 製程下 BAO-6FDA 及 BAPF-6FDA 聚亞醯胺薄膜，均方根表面粗糙度各為 8.8Å 及 4.7Å，而且成功地將 PI 薄膜之厚度減低至 150Å，大幅度的將 BAO-6FDA 及 BAPF-6FDA 元件之啟動電壓降低至 4.5V 與 7.5V；此外，藉由亮度-電流曲線圖可知，在 VDP 製程下 BAPF-6FDA 元件之發光效率較 BAO-6FDA 元件發光效率佳，由 UV 光譜及循環伏安計所建構之能階圖顯示：BAPF-6FD 的電子及電洞注入較為平衡。因此有較佳的發光效率。

## Abstract

The thesis is focus on preparing Polyimide(PI) thin film by vapor deposition polymerization (VDP) and studying its electroluminescence characteristics. The process without any solvent can minimized impurity and pin-hole in the PI film. The method can well solve the problems of traditional wet coating process and provide an alternative process for organic light

emitting diodes.

## 二、計畫源由與目的

傳統上，大多數聚合體是在溶劑中進行聚合反應，而溶劑大量使用會對薄膜造成不良的影響。溶劑在薄膜形成時須被釋出，因此溶劑去除過程同時也會造成薄膜結構的損傷，如產生小孔洞 ( Microvoids ) 或針孔 ( Pinholes ) 等。此外，傳統溶劑製備聚亞醯胺薄膜是利用旋塗法，薄膜的厚度、均勻度皆不易控制，造成製程上極大的困擾。本實驗係利用真空蒸鍍聚合法 ( Vapor Deposition Polymerization, VDP )，取代傳統濕式製程旋轉塗佈法 ( Spin Coating )，製備聚亞醯胺薄膜為有機發光二極體元件之發光層材料。而真空蒸鍍聚合聚亞醯胺所選用的單體組合為 BAO-6FDA 及 BAPF-6FDA，觀察比較兩種聚合體化學結構與薄膜表面性質。並利用此薄膜製成有機發光二極體元件，研究比較兩材料光電性質之差異。且藉由不同厚度聚亞醯胺薄膜之製備，以降低發光二極體元件之啟動電壓。此外，並與傳統濕式製程旋轉塗佈法所得之聚亞醯胺薄膜做特性比較。

## 三、研究方法

將清洗好之 ITO 玻璃置於真空蒸鍍聚和設備中，分別將 BAO、6FDA 兩單體或 BAPF、6FDA 兩單體均勻分散於

獨立的加熱鉬舟 (Ta Boat) 內，當真空度達到  $5 \times 10^{-6}$  Torr 時，再以適當之電流控制各加熱舟的升溫程序，使二單體蒸發成氣態，且在二單體沈積速率皆為 1Å/sec 時，開啟遮板讓二單體可均勻地沈積於基材表面，並同時行聚合反應成聚醯胺酸固態薄膜，當到達所需要之厚度後，再同時關閉二單體的遮板，則完成共蒸鍍之程序。以上製成之聚醯胺酸薄膜需經加熱亞醯胺 (Imidization) 轉化成聚亞醯胺薄膜。將具有聚醯胺酸固態膜之基材從真空腔體中取出，置入高溫真空爐 ( $100^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr, 1Hr,  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr, 2 Hr)，即可得到均勻聚亞醯胺薄膜。將已經製備好聚亞醯胺薄膜之 ITO 試片，覆蓋上 mask，放入真空蒸鍍裝置，並把電極材料鋁絲置於鉬舟，啟動自動抽器裝置，當真空度到達  $5 \times 10^{-6}$  Torr 時，開始蒸鍍鋁金屬，便可得到 Al / polyimide 發光層 / ITO 三明治結構元件，蒸鍍所得鋁膜厚度為 1500 Å。

#### 四、結果與討論

圖 1 所示為聚亞醯胺薄膜在亞醯胺化前後的 FTIR 吸收光譜。兩種聚亞醯胺在亞醯胺化前在  $1850\text{ cm}^{-1}$ 、 $1780\text{ cm}^{-1}$  出現 Carboxylic anhydrides 的吸收峰，這表示兩單體在速率比 1:1 共蒸鍍條件下，薄膜內仍存在未反應之單體；亞醯胺化後，發現代表 6FDA 單體的特性吸收峰  $1850\text{ cm}^{-1}$  及  $1780\text{ cm}^{-1}$  均消失，顯示原來殘留在薄膜內的未反應之單體在加熱亞醯胺化過程中會發生聚合反應而消耗掉，或者因加熱而被昇華離開薄膜；另外，發現在  $1780\text{ cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$ 、 $1380\text{ cm}^{-1}$  等波數出現吸收峰，此三吸收峰代表聚亞醯胺的

特性吸收，此現象證明，薄膜內大部分的聚醯胺酸已轉化成聚亞醯胺。

圖二所示為原子力顯微鏡觀察聚亞醯胺薄膜之表面結構圖。真空蒸鍍之 BAO-6FDA 與 BAPF-6FDA 聚亞醯胺薄膜之均方根表面粗糙度 (Root-Mean-Square Roughness, RMS) 各為  $8.8\text{Å}$  及  $4.7\text{Å}$ 。顯示 BAPF-6FDA 共蒸鍍聚合所得之聚亞醯胺薄膜表面結構較旋轉塗佈法之 PI 平坦。圖三所示為聚亞醯胺薄膜之 UV-Vis 吸收光譜圖。而藉由吸收光譜 Onset 點計算，也可得知在 HOMO 能階與 LUMO 能階 Energy Gap 之大小。由圖可知，BAO-6FDA 和 BAPF-6FDA 聚亞醯胺薄膜之 Onset 點各為 370nm 及 430nm，經換算得 Energy Gap 大小為 3.19 eV 及 2.68 eV。

圖四為 Al / BAO-6FDA / ITO 與 Al / BAPF-6FDA / ITO 兩種元件，施予適當電壓後，所得之 EL 光譜圖。於 400nm 至 700nm 光譜區域內，兩元件皆呈現一很強且波峰很寬之激發，範圍涵蓋整個可見光區。圖五及圖六所示為單層 ITO/PI/Al 元件不同厚度之 I-V 和 B-V 圖 兩種元件節顯示電流密度隨著所施加電壓之增加而上升。且啟動電壓 (Threshold voltage) 隨著發光層厚度之降低而下降。比較兩種 PI 發光層元件，在相同厚度下 Al / BAO-6FDA / ITO 元件之啟動電壓皆比 Al / BAPF-6FDA / ITO 元件的啟動電壓低。圖七為單層 ITO/PI/Al 元件不同厚度之效率曲線圖。從圖中可發現厚度較厚的 PI 在兩元件中皆存在較高的發光效率，此外，Al / BAPF-6FDA / ITO 元件顯示較佳的發光效率。

表一所示為兩聚亞醯胺之對應真空能階圖，從表中的 BAO-6FDA 和

BAPF-6FDA的 HOMO-LUMO值相較於 PPV 的 HOMO-LUMO (-5.1eV、-2.7eV)，可知所製備之聚亞醯胺薄膜有著較低的電子注入能障 (Electron-Injection Barrier) 及較高的電洞注入能障 (Hole-Injection Barrier)，所以此聚亞醯胺薄膜有著較佳機會提升電子-電洞電荷載子復合 (Combination) 機會。

### 五、參考文獻

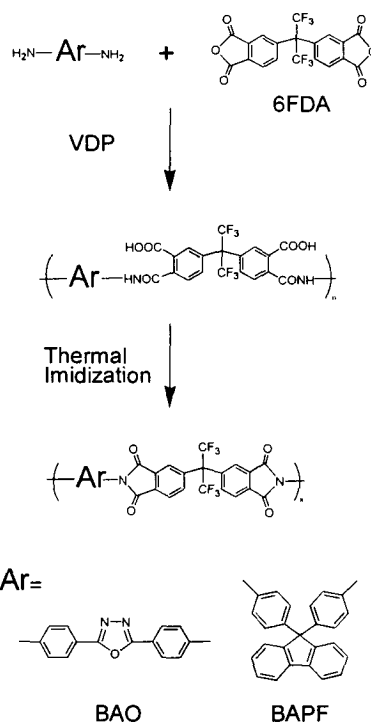
1. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Bums, A. B. Holmes, *Nature*, **349**, 539 (1990).
3. T. Nakano, S. Doi, T. Noguchi, T. Ohnishi, Y. Iyechika, *Eur. Pat. Appl. EP443861* (Aug. 1991) *Chem. abstr.*, 116 (1992).
4. S. Tokito, S. Saito, R. Tanaka, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **7**, 557 (1986).
5. K. A. Higginson, X. M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.*, **10**, 1017 (1998).
6. H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, et al., *Appl. Lett.*, **72**, 756 (1998).
7. H. Aziz, Z. Popovic, C. Tripp, N. X. Hu, A. M. Hor, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2642 (1998).

Table I

Polymer	$E_{onset}^{ox}$	$E_{onset}^{red}$	HOMO	LUMO	$E_{gap}$
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
BAO-6FDA	1.71	-1.48	-6.51	-3.32	-3.19(-3.35 <sup>[a]</sup> )
BAPF-6FDA	1.04	-1.64	-5.84	-3.16	-2.68(-2.89 <sup>[a]</sup> )

[a]  $E_{gap}$  stand for the band gap energy estimated from the onset wavelength of

the optical absorption



Scheme 1

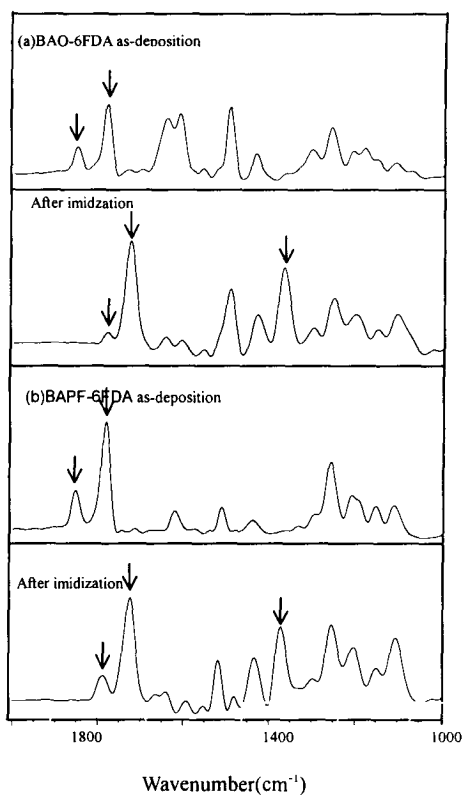


Figure 1

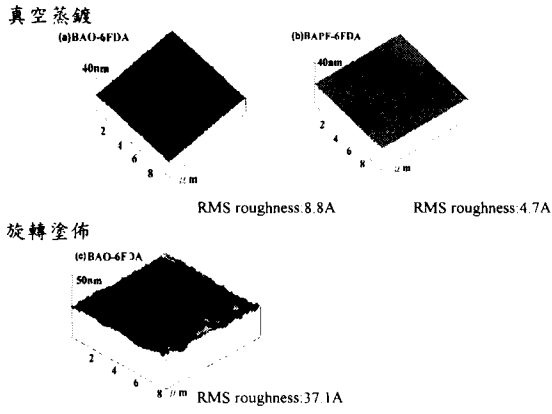


Figure 2

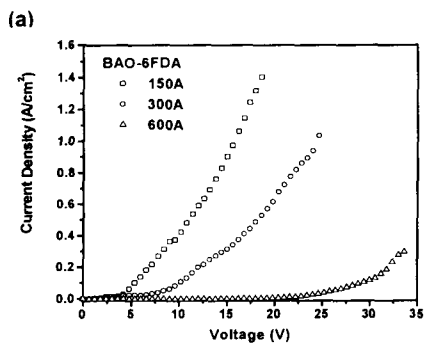
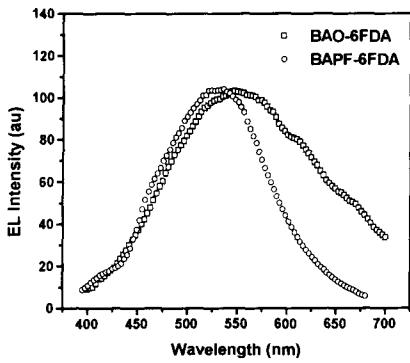
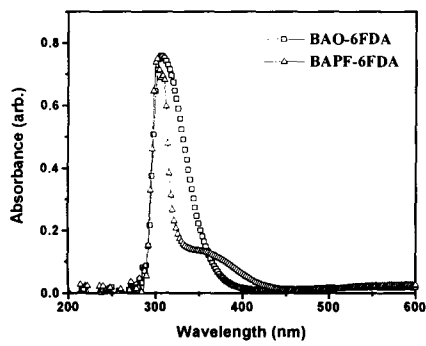


Figure 5

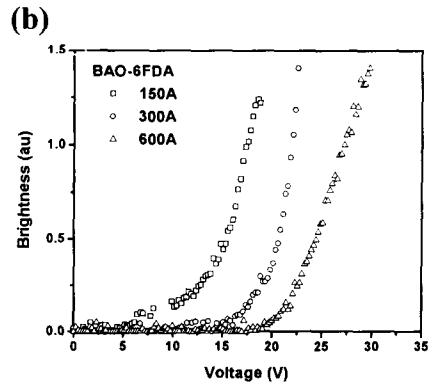


Figure 5

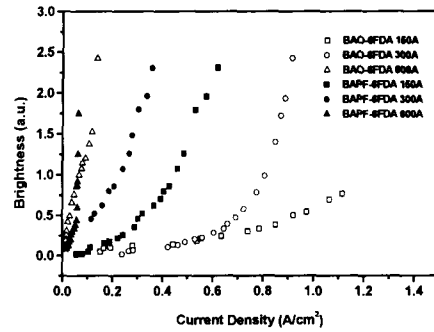
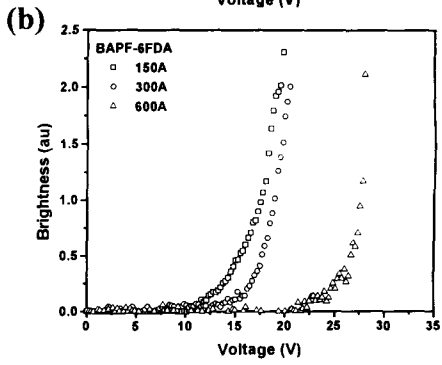
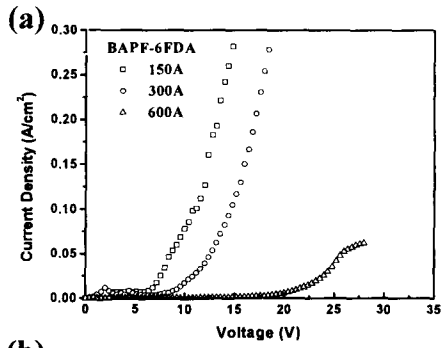


Figure 7