

國 立 交 通 大 學

電子物理研究所

碩士論文

以溶液製程製備小分子電子傳輸層達成多層結構之有機高
分子發光元件與樹枝狀磷光發光材料之研究

Solution-processed small molecular electron transport layer for
multilayer polymer light-emitting devices and study of the
phosphorescent dendrimer materials

研 究 生：劉宗祐

指導教授：孟心飛 教授

陳振芳 教授

中華民國九十八年七月

以溶液製程製備小分子電子傳輸層達成多層結構之有機高
分子發光元件與樹枝狀磷光發光材料之研究

Solution-processed small molecular electron transport layer for multilayer polymer
light-emitting devices and study of the phosphorescent dendrimer materials

研究生：劉宗祐

Student : Tsung-Yu Liu

指導教授：孟心飛

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

陳振芳

Prof. Jenn-Fang Chen

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

以溶液製程製備小分子電子傳輸層達成多層結構之有機高 分子發光元件與樹枝狀磷光發光材料之研究

國立交通大學電子物理研究所碩士班

學生：劉宗祐

指導教授：孟心飛 教授

陳振芳 教授

摘要

利用一般的小分子電子傳輸材料透過溶液製程的方式成膜，應用在以 Ir(mppy)₃ (tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III)) 摻雜 PVK (poly(vinylcarbazole)) 為主的發光層之有機高分子發光二極體上。三種不同的電子傳輸材料，包括 TPBi (2,2,2-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole))，TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole) 還有 Bphen (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 溶於甲醇中，並配合刮刀技術形成一層電子傳輸層，再搭配 LiF/Al 為陰極結構，這些溶液製程的電子傳輸層不只有良好的電子傳輸能力還有阻擋電洞的效果。其中 TPBi 元件在亮度為 1000 cd/m² 時的效率達 32 cd/A，此外元件沒有電子傳輸層以 LiF/Al 和以 CsF/Al 為陰極結構的元件當亮度達 1000 cd/m²，效率個別為 3.5 cd/A 與 17 cd/A。此外 TPBi 層在不同的退火溫度下會有不同程度的分子聚集現象出現並對元件造成影響，最後找出最適合的退火條件，並將其製程最佳化，其最佳化後的效率達 53 cd/A。

最後一樣以 PVK 為主發光體，樹枝狀磷光發光材料(Dendrimer)為客發光體來做同樣的測試，並調變主客發光體之間的比例，最後發現此材料與一般小分子磷光發光材料較為不同之處，就是可承受較高的客發光體摻雜濃度，即使在高摻雜比例時皆有高於 20 cd/A 的效率。

Solution-processed small molecular electron transport layer for
multilayer polymer light-emitting devices and study of the
phosphorescent dendrimer materials

Student: Tsung-Yu Liu

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

Prof. Jenn-Fang Chen

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

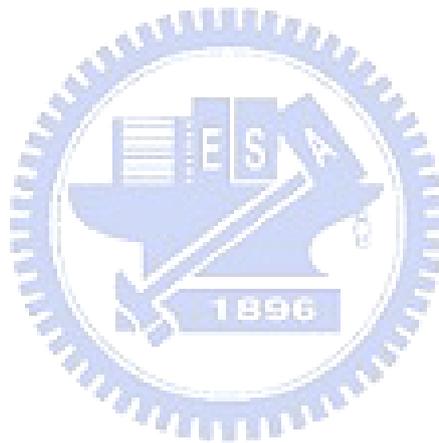
Abstract

Solution-processed electron transport layers (ETL) have been fabricated by solution process and applied in multilayer polymer light-emitting diodes with tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III) blended in poly(vinylcarbazole) as the emissive layer. Three kinds of small molecular electron transport materials, including 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi), 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ), and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen), are tested and dissolved in methanol to form electron transport layers by blade coating. Such electron transport layer provides efficient electron injection and electron transport ability in the devices. The efficiency of the devices with the combination of ETL and LiF/Al cathode reaches 32 cd/A at 1,000 cd/m². The efficiency of the device devices without ETL are 3.5 cd/A for LiF/Al cathode and 17 cd/A for CsF/Al cathode at 1,000 cd/m². The crystallization of the solution-processed ETL can be controlled by annealing temperature to further optimize the device performance to maximal efficiency of 53 cd/A.

Finally, we fabricated all solution-processed multilayer devices based on phosphorescent dendrimers and tuned the doping ratio between PVK and the emitting materials. We found that the dendrimer materials can be doped at high ratio. Even at

high ratio (host:guest=1:1), the maximal efficiency is still higher than 20 cd/A. This is one of the differences between the phosphorescent dendrimer materials and common phosphorescent light-emitting materials.

Key words: PLED, phosphorescent, multilayer, solution-processed, small molecular electron transport materials, dendrimer



誌謝

時間過得真快，一轉眼就過了兩年，回想起這兩年的酸甜苦辣，在過程中從一開始遇到非常極度的挫折到最後享受到甜美的果實，這一切的一切，就在洗三溫暖一樣，也幫我上了寶貴的一課，讓我學習到了如何面對挫折與困境，並如何去克服它，這段時間，真的算是我人生過程中的一顆試金石，讓我更成熟，更茁壯。

能夠寫這篇誌謝，最先要感謝的就是孟心飛老師還有陳振芳老師，孟老師在這段實驗的過程中時常給予我一番獨特的看法與意見，確實讓我受益良多，使得部份一些實驗都有不錯的成果，再多的言語也說不盡我的感謝，還有陳振芳老師，非常感謝您願意給我這個機會踏入有機半導體這塊領域，還有在我推甄電物所時願意幫我寫推薦函，為我開啟了這一扇窗，我永遠忘不了當時您笑笑地答應我願意幫我寫推薦函這一幕，還有從大二修了您開的電子學後，我便成為您的忠實聽眾了，雖然學得不是很好，不過這門課讓我受益良多，謝謝老師!!!

再來是咱們 LED 組的成員，首先是最不黑的信榮學長，沒有你在實驗上的協助與一些指點，或許我就真的沒辦法走出自己的一片天，真想再找個機會跟你一起打個球，聊一些五四三的，還有冠成學長，您深厚的理論基礎與對做學問的態度真的讓我非常敬佩，雖然已經沒待在這間實驗室了，還是會抽空回來幫我們解決一些實驗上的困難，真的很感動，在此祝你在電子所那邊一切順利，順利拿到博士學位，一起奮鬥的夥伴們，陳博 EC，小黑，張博玉函，小黏黏，佳達，文興，13，144，聖佳，感謝你們這段時間在實驗上及其他事務上的幫忙，祝你們在人生的下一個階段一切順利，還有即將接棒的學弟們，願你們在往後能獨當一面，在研究上能青出於藍，加油。還有強哥，ua，孟哲，阿成，Jimmy，及 sensor 組的各位好友們，錕哥，狗文，lpj 及 solar cell 的各位好友們，離開後一定要保持聯絡喔，很高興能認識你們，之後的日子大家一起加油。

交大電物 96 級的各位狐群狗黨們，有你們在身邊，讓我這兩年一點都不孤

獨，一起打保，一起喝酒談天說地，一起打嘴砲，一起去玩樂，認識你們六年了，兩年前大學畢業後，由於大家都還會留在交大，沒什麼感覺，隨時都找得到，如今大家是真的都要各奔東西了，這次真的有點感傷了，感謝這六年你們給我的美好回憶，永遠的好朋友們。

最後真的要好好謝謝我的家人，老爸在背後的支持，真的是我持續前進的動力，還有在嘉義的阿公還有三叔三嬸，在幾年前家中經濟出了一些狀況，你們願意默默地給予我支持協助，讓我順利渡過這段日子，這恩惠我會永遠銘記在心，非常感謝你們，謝謝。

在交大這六年，謝謝上天在這段時間給予我這些美好與苦澀的經歷，因為有了這些經歷，我的人生才能更完整更成熟，再見了，交大。

Ps. 感謝某位忠實的統一獅迷在我最近這段沒地方住的日子願意收留可憐的我~!



T. Y. Liu 2009. 07

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	VI
Chapter 1 序論	
1-1 前言	1
1-2 研究動機與目的	3
1-3 論文架構	4
Chapter 2 有機共軛發光二極體的原理介紹	
2-1 有機發光二極體之結構與發光原理	5
2-2 共軛高分子元件發光原理和電致發光(Electroluminescence, EL)	7
2-2-1 蕭基界面(Schottky Contact)	7
2-2-2 歐姆界面(Ohmic Contact)	8
2-3 電激發磷光發光原理	11
2-4 能量轉移機制	13
2-4-1 輻射能量轉移	13
2-4-2 非輻射能量轉移	13
2-5 電激發磷光發光機制	15
Chapter 3 實驗製程與材料介紹	
3-1 元件製作流程	17
3-1-1 ITO 基板蝕刻	17
3-1-2 ITO 清洗	18
3-1-3 PEDOT:PSS 成膜	18
3-1-4 主動區有機層成膜	19

3-1-5 刮刀成膜技術簡介(Blade coating)簡介-----	19
3-1-6 陰極蒸鍍-----	20
3-2 元件的封裝與量測-----	21
3-2-1 元件封裝-----	21
3-2-2 量測-----	21
3-3 材料介紹-----	22
3-4 實驗設計與構想-----	26
Chapter 4 實驗結果與分析-----	28
4-1 改變電洞注入材料與電洞傳輸材料對元件的影響-----	30
4-1-1 改變 PEDOT:PSS 的影響-----	30
4-1-2 改變電洞傳輸材料的影響-----	33
4-2 小分子電子傳輸材料測試與元件製成最佳化-----	36
4-2-1 小分子電子傳輸材料的測試-----	36
4-2-2 TPBi 在不同退火溫度下對元件的影響與其薄膜表面的特性-----	39
4-3 樹枝狀磷光發光材料(Dendrimer)的測試-----	43
4-3-1 p-G1-Ir 在 PVK 系統的基本元件結構測試-----	43
4-3-2 p-G1-Ir 在 PVK 系統元件加入小分子電子傳輸層測試-----	46
4-3-3 p-G1-Ir 與 PVK 主客發光體之間的比例調整測試-----	49
4-3-4 m-G1-Ir 在 PVK 系統之基本元件結構與加入 TPBi 測試-----	54
4-3-5 m-G1-Ir 與 PVK 主客發光體之間的比例調整測試-----	57
Chapter 5 結論-----	61
Reference-----	62

Chapter 1 序論

1-1 前言

平面顯示器 (Flan Panel Display) 的出現可說是改變人類生活習慣的一大進步，並在可預見的未來成為家家戶戶的「日用品」。但從黑白到彩色、從非自發光到自發光，人類對於視覺感官的要求是越來越嚴格；從外觀畫質到功能的整合，平面顯示器可說是所有資訊的介面。具備自發光特性的顯示器相信是繼液晶顯示器後另一個可能急速成長的產品。

在政府的兩兆雙星計畫中，光電產業是近幾年最引人注目的一個標的物。台灣光電產值的成長動力除來自於大尺寸 TFT LCD 的快速發展外，可攜式裝置彩色化需求的中小尺寸成長也是一個主要的原因。而在這兩個應用市場中，業者亦積極投入開發除液晶之外的新技術，其中 OLED 被視為顯示器產業的明日之星之一。

表 1：LCD 與 OLED 之對照表

	LCD	OLED
研發時間/公司	1960 年代(RCA)	1987(Kodak) 1989(Cambridge Univ)
商品化時間/公司	1973(Sharp)	1997(Pioneer)
顯示方式	非自發光	自發光
優點	高解析度、低耗電、壽命長、無輻射	反應速度快、超薄、高品質影像
待克服議題	反應速度慢、視角小	壽命短、尺寸小、材料開發
應用導入階段	計算機、手機面板	手機次面板、車用音響面板
快速成長階段	手機主面板、數位相機、PDA、NB、LCD Monitor、電視	手機主面板、數位相機、PDA、車用導航系統
成長策略	開發新市場	取代競爭產品

Source : Mizuho Securities Equity Research, 2004/03

有機發光二極體 (OLED) 顯示器依其所使用的有機發光材料之不同，可區分為兩種技術類型，一種是以低分子系 (small molecular) 作為有機發光層，以 OLED 作為泛稱；另一種是以 π 共軛高分子系 (polymer) 作為有機發光層，俗稱為 PLED。1987 年科達公司的 C.W.Tang 在 Applied Physics Letters[1]發表利用真空昇華技術 (vacuum sublimation) 蒸鍍有機電子傳導發光層薄膜和有機電洞傳輸層薄膜，得到雙層式元件結構的有機發光二極體，如圖 1-1 所示，OLED 的研究發展自此

開始受到重視。

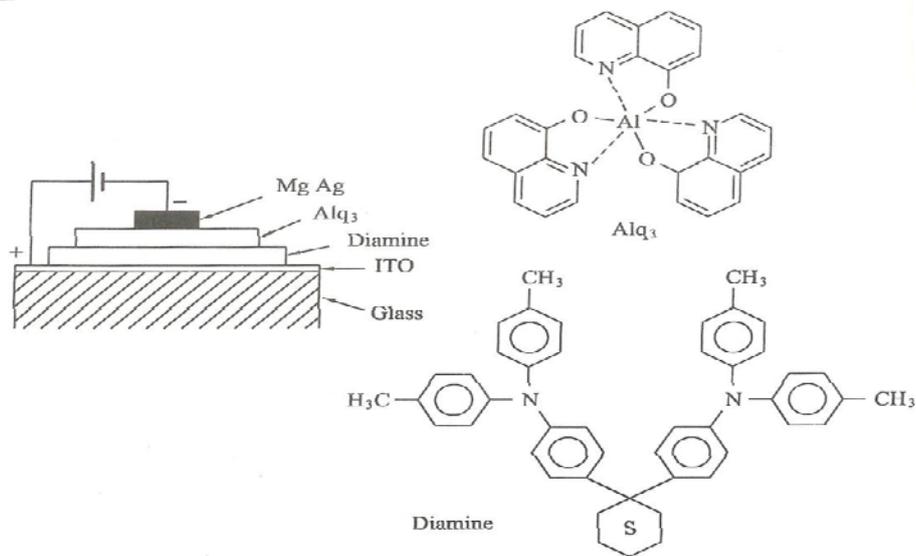
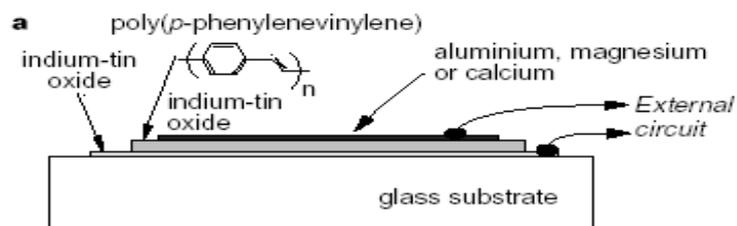


圖1-1 第一個OLED元件結構及材料結構示意圖

1990年劍橋大學Friend教授的研發團隊發表[2]以使用 π 共軛高分子系PPV搭配旋轉塗佈 (spin coating) 方法製成薄膜以作為有機發光二極體的發光層，如圖1-2所示。為有別於一般以低分子系做為發光層之有機發光二極體OLED，以高分子系做為發光層之材料便通稱為PLED (polymer-based light-emitting diode, PLED)。



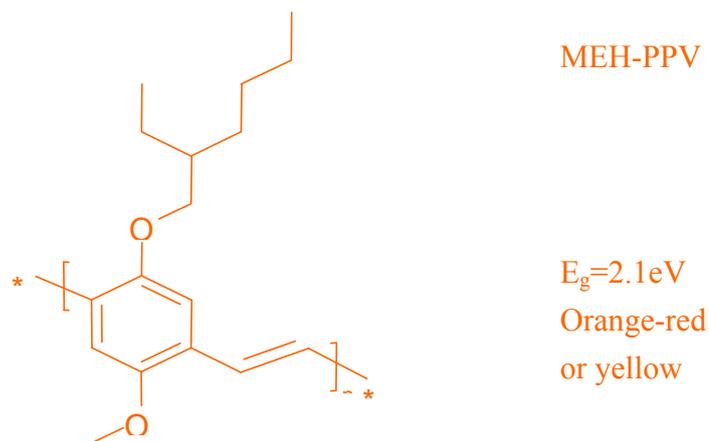


圖1-2 第一個PLED元件結構及材料結構示意圖

共軛高分子發光二極體應用到平面顯示器是近年非常熱門的研究。傳統的三五族半導體LED，有嚴格的長晶要求，若採用拼接的方式或組裝大量LED，這樣的方式通常包含大量的接線工作，解析度因而受到嚴重的限制。

而利用高分子發光二極體製作平面顯示器，具有成本低、可撓性且是自發光體，與其他自發光平面顯示器相比，比如CRT、PDP、FED等，PLED的操作電壓明顯地小於其他技術。高分子跟塑膠一樣的可撓性，使我們能夠期待一種能夠隨意伸縮彎曲的可撓式顯示器。

1-2 研究動機與目的

在現今的PLED的研究中，朝往多層結構發展已經成為主流趨勢。不同有機層發揮其功用，去提升元件的亮度與壽命[3-6]。在多層結構的元件中，ETL是一個非常重要的角色，它能提供良好的電子傳輸能力，同時也降低了陰極與主動層之間的位能差，防止cathode quenching effect的出現。在PLED的製程當中，溶液製程具有製作簡便、低成本的優點。然而，溶液製程多層結構的PLED由於一直存在著互溶問題，使得在目前在有機高分子發光二極體的研究中，電子傳輸層通常需進高真空腔體進行熱蒸鍍成膜[7-9]，在製作成本上相當高，且無法達到全溶液製程，目前尚無溶液製程ETL相關的文獻發表。在本論文中，我們已嘗試

出把三種常見的 ETL 材料(TPBi TAZ Bphen)溶於 methanol 中，再配合刮刀製程做出全溶液製程的多層結構元件[10]，選擇合適的 ETL(TPBi)材料，利用不同的退火條件，再針對元件的特性與 ETL 的表面特性找出最佳化的製程條件。

此外，我們把原先在 PVK 系統的發光體 Ir(mppy)₃ 取代成樹枝狀磷光發光材料做測試，詳細的流程與細節都會在接下的章節做討論。

1-3 論文架構

本論文第一章介紹有機發光元件的背景及研究動機，並描述本實驗研究方向及目的。第二章將介紹 PLED 的發光原理、電性理論、特性。第三章將介紹本實驗的元件製造流程、材料特性和實驗構想。第四章為實驗設計與結果分析。第五章將作總結及未來展望。



Chapter 2 有機共軛發光二極體的原理介紹

2-1 有機發光二極體之結構與發光原理

PLED 是由注入層（電子／電洞）、傳輸層（電子／電洞）、發光層以及陽極與陰極所組成。以下則針對各層的原理以及作用逐一做探討：

注入層的作用是使得陽極的功函數與 HOMO level 間、陰極的功函數與 LUMO level 有良好的匹配使得電子與電洞能順利的從電極流至傳輸層中。電洞注入層材料以烯丙基胺系或銅鈦菁系為主，並搭配上功函數高的陽極材料。電子注入層則通常以鋁作為陰極並搭配鋰(Li),鎂(Mg)或鈣(Ca)等功函數較低的金屬或金屬氟化物 (ex: CsF, LiF)。

傳輸層的作用是使得從陽極注入的電洞能透過電洞傳輸層流至發光層，並且阻絕來自陰極的電子使之不直接流至陽極；而從陰極注入的電子能透過電子傳輸層流至發光層，並且阻絕來自陽極的電洞使之不直接流至陰極。因此傳輸層必須使用載子遷移率（mobility）高且在傳輸層與發光層之間能形成可以阻絕電子與電洞流動之位能障（potential barrier）之材料，如此才能使電子與電洞在發光層中再結合（recombination）並發光。以上利用三明治的結構(如圖 2-1)將 LED 的發光侷限在發光層的多層結構概念已在 OLED 元件中達成高效率高亮度的成果，但在 PLED 製程方面，旋轉塗佈所造成的層與層之間的互溶一直是 PLED 多層元件上所面臨的挑戰，利用緩衝層(Buffer layer)，旋轉潤濕(Spin-rinsed)或利用材料對於溶劑溶解度的差異直接塗佈等方法都是 PLED 在製作多層元件的技巧，後兩種方法即為本篇論文所使用的作法，細節將於後面章節討論。

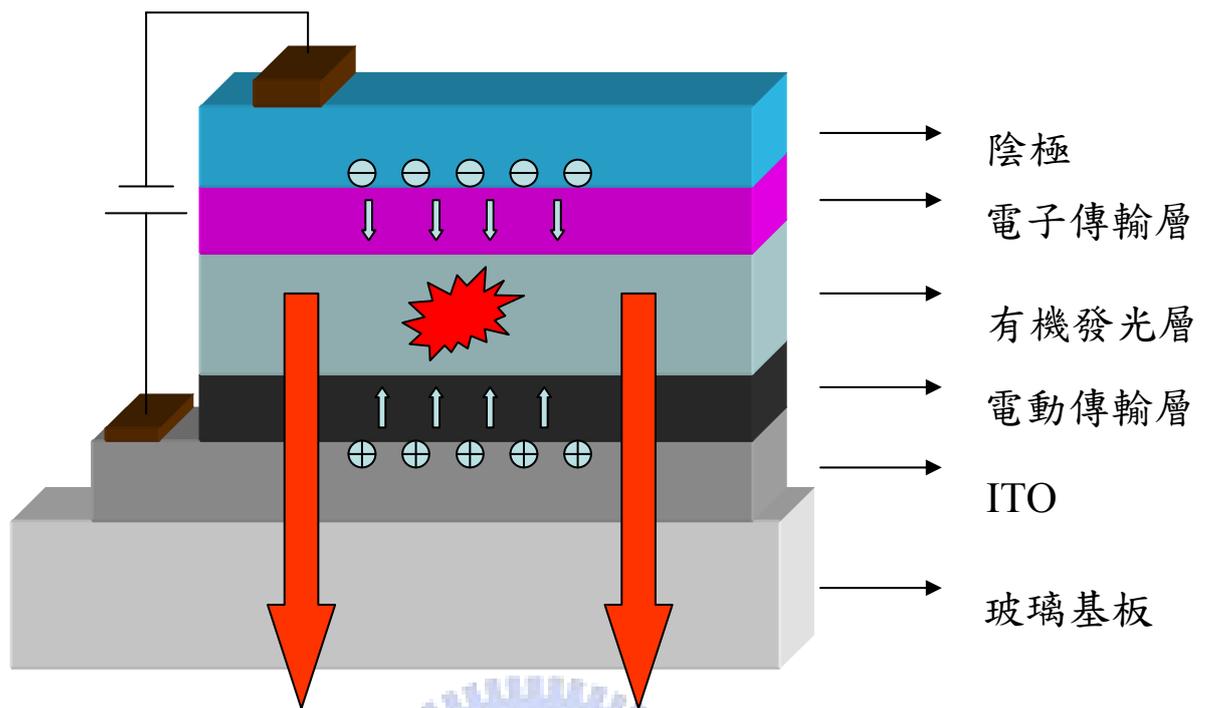


圖 2-1 有機發光二極體結構示意圖



2-2 共軛高分子元件發光原理和電致發光(Electroluminescence, EL)

首先我們以有機發光二極體能帶圖為例說明，圖 2-2 其在不同偏壓下的能階圖，圖(a)在未加偏壓情況下，因有機層與陽極及金屬的電子能量不同，造成在界面處的電荷堆積，而使得界面處的能帶彎曲，當施加電壓逐漸增加時，到某一電壓強度將形成平帶的能階圖(圖 2-2(b))，再逐漸增強電壓此時能階圖也隨著傾斜(圖 2-2(c))，此時載子注入有機層的等效能障高度將隨著電壓增加而減少。以下就金屬和有機層兩者功函數的不同，有機層跟金屬會形成蕭基界面(Schottky Contact)或是歐姆界面(Ohmic Contact)。

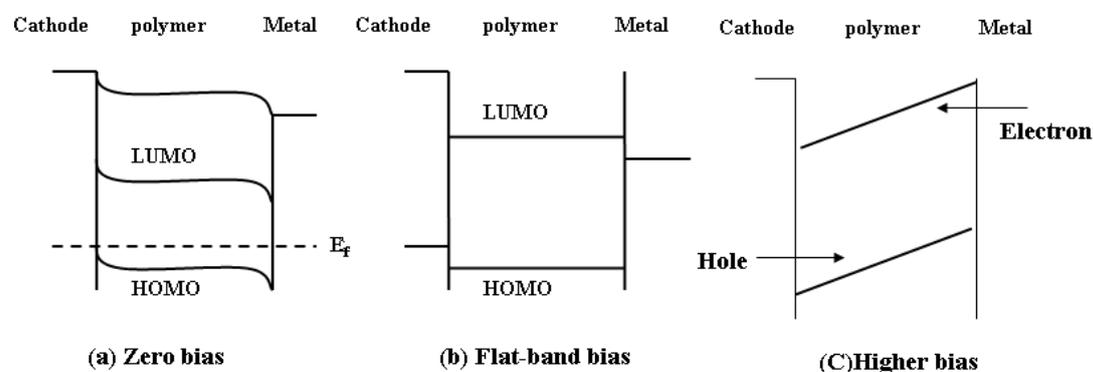


圖 2-2 PLED 受偏壓之能帶示意圖

2-2-1 蕭基界面(Schottky Contact)

當金屬的功函數小於半導體時($\phi_m < \phi_s$)，由於半導體的費米能階較低，因此電子會由金屬擴散流入 p-型半導體，平衡時兩者的費米能階相同，此時 p-型半導體的界面電子濃度較高，因此 p-型半導體界面能階向上彎曲，並形成能障 (energy barrier)，此能障為半導體的 IP 減去金屬功函數的高度。當施以順向偏壓 (半導體為正，金屬為負)，將使原先下降，當外加電壓超過能障後，半導體內的電洞不受阻礙電流急速增加，反之施以逆向偏壓能障將隨著電壓增加而變大，因此只有微量的穿遂電流，此種界面稱為蕭基界面，而正負電壓的電性為整流效應。也是因為介面注入的能障較大，介面注入的電流遠小於空間電荷限制電流

(Space-Charge Limited Current, SCLC)，最大電流即由接觸面的特性來限制，因此稱為注入限制電流(Injection-Limited Current)。沿用無機半導體的概念，Richardson-Schottky 熱注入理論和 Fowler-Nordheim 穿隧理論用來解釋注入限制電流，熱注入理論認為電子或電洞必須擁有足夠的熱能，克服電極與有機層的能障 ψ_B 後，才可注入有機層內，因此其電流密度(J)跟溫度有關

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - IR_b)/kT] - 1 \}$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B/kT), \quad A^* : \text{Richardson constant}$$

在穿隧理論中，能障寬是正比於能障高度和反比於施加的電場，當施加的電場足夠大時，能帶越傾斜，能障牆越薄，其電流密度和溫度無關

$$J \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right) \quad K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh}$$

[Φ : 界面能障高度、E : 電場強度、K : 與能障相關的參數、 m^* : 電子或電洞的有效質量 (effective mass)]

這兩種理論廣泛被利用來討論電極和有機層間的特性，不管是哪一種機制，電流都是電場的函數，在有機層內的任何位置電場為一常數，因此一固定電場下電流是跟厚度無關的。

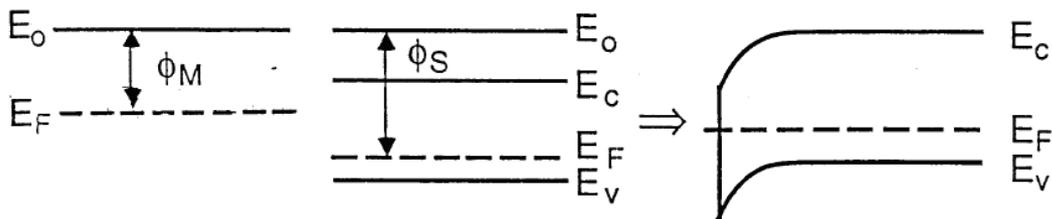


圖 2-2(a)蕭基界面示意圖

2-2-2 歐姆界面(Ohmic Contact)

當金屬的功函數大於半導體的功函數時($\phi_m > \phi_s$)，由於半導體的費米能階(Fermi Level; E_F)比金屬高，所以電子從半導體擴散流向金屬，提高金屬費米能階與半導體相同，於是在半導體的界面處留下正電荷，因此能階向上彎曲(band

bending), 此時的電洞在正向偏壓或逆向偏壓均無能障阻礙, 因此可自由的通過, 所以不產生整流效應, 其電流隨著電壓增加而線性上升, 故此界面稱為歐姆接觸。當注入的自由電荷比介質中可接受電荷的位置數目多時, 注入將被限制, 此時電流稱為空間電荷限制電流(Space-Charge-Limited Current), 假設電荷移動率為常數, 電流密度與厚度(d)的關係遵循 Mott-Gurney 法則

$$J = \frac{j(E)}{d} = \left[\frac{9}{8} \right] \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{d^3} \right]$$

但一般有機材料的電荷移動率是電場的函數, 因為電荷移動採跳躍式機制, 加大電場可克服更高的跳躍能障, 增加跳躍到另一分子的機率, 如果考慮此因素, 上式可改為:

$$J \sim \left[\frac{9}{8} \right] \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp[0.89 \beta E^2] \quad \mu = \mu_0 \exp[\beta E^2] \quad \text{Poole-Frenkel 法則}$$

μ_0 : 電場為零時的移動率 β : 電場移動率的參數

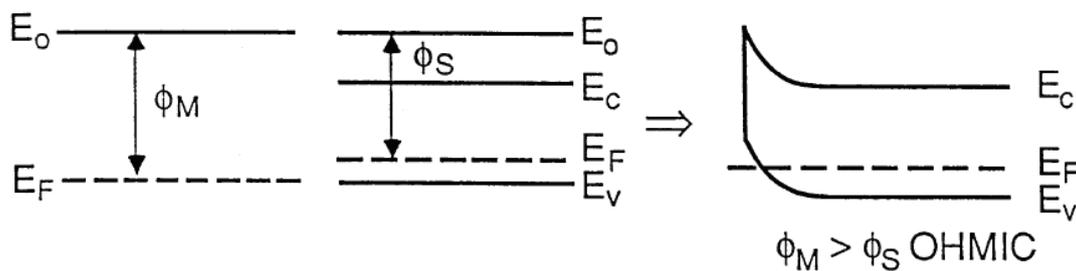


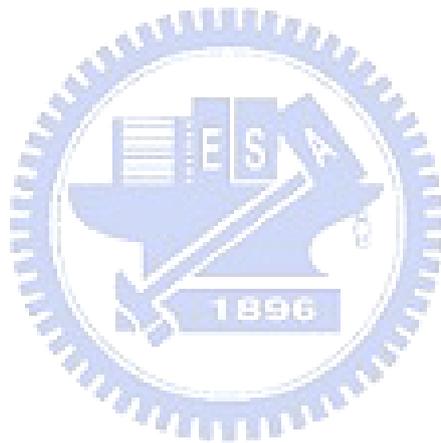
圖 2-2(b)歐姆界面示意圖

由以上的理論下得到以下一些有機半導體特性的結論:

1. PLED 中的正負載子均是以穿隧的方式進入發光層, 其所造成的電流大小與其界面能障有絕對相關。
2. PLED 的 I-V 曲線是由多數載子所控制, 而元件的量子效率是由少數載子所決定, 而當正負電極的功函數分別與發光層的 HOMO(highest occupied molecular orbital)與 LUMO(lower unoccupied molecular orbital)匹配時, 能障為零時, 其元件效率為最高。
3. 穿隧理論中所謂的起始電壓(turn-on voltage)是元件到達 "flat-band" 時所需

的電壓，所以與高分子能隙和電極的能階有關而與厚度無關；對於一理想的穿隧元件，其起始電壓等於高分子的能隙去其與正負電極的能障。

4. 元件所謂的操作電壓是在某一電流密度下所外加的電壓，其值與膜厚有關。
5. 在穿隧理論下我們可以利用來計算高分子的能障。但此理論的使用有其限制，當高分子能階與電極的能障很小時，由於載子直接穿越金屬電極和有機層的現象(Ohmic contact)逐漸重要而偏離穿隧理論，當能障小於 0.3eV 時即不適用穿隧理論。



2-3 電激發磷光發光原理

當電子、電洞在有機分子再結合後，會因電子自旋對稱方式的不同，產生兩種激發態的形式。一種是非自旋對稱(anti-symmetry)的激態電子形成的單重激發態形式，會以螢光的形式釋放出能量回到基態。而由自旋對稱(spin-symmetry)的激態電子形成三重態的激發形式，則是以磷光的形式釋放能量回到基態。因為在三重激發態中，激態電子的自旋方式是對稱的，所以電子與電子間的排斥力較單重激發態的激態電子對來得小，導致三重態的激發能量會比單重態的激發能量小。從量子力學的角度來看，電子由單重激發態回到基態的過程是可允許的，故電子待在單重激發態的時間較短，約為10 ns 左右，所以一般較常看到分子產生螢光。但從三重激發態回到基態的過程，會在基態產生一對自旋方向相同的電子，便違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)—在同一層能階中的電子對自旋方向必須是相反的，而無法順利回到基態，使得電子停留在三重激發態的時間較長，可達數毫秒(ms)以上。電子在三重激發態的期間，分子容易藉由分子鍵的旋轉、伸縮或分子間相互碰撞的形式，將能量轉換成熱，也就是以非發光機制(non-radiative decay)來釋放出能量，所以常溫下很難觀察到磷光。

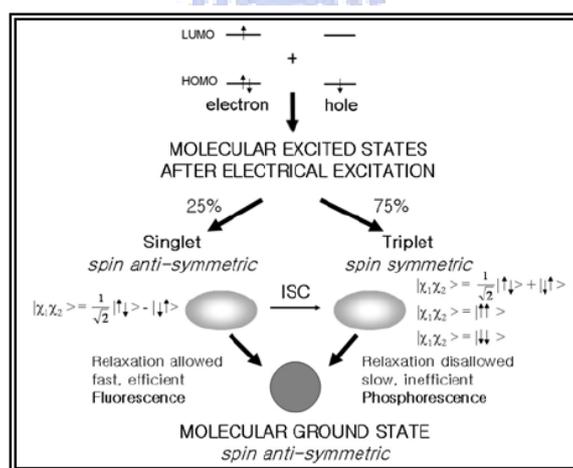


圖2-3 電子電洞所產生的激發態示意圖

有機發光二極體是利用電子與電洞再結合所產生的激子擴散到發光層而發光。根據理論推測，由電荷的再結合而引起的單重激發態與三重激發態的比例為

1:3。所以使用小分子螢光材料時，能用於發光的比率僅為全部25%的能量，其餘的75%的能量則在三重激發態經由非發光機制而損失掉，故一般認為螢光材料的內部量子效率的極限為25%。雖然磷光的放射速率慢且效率低，但三重態激子的結合卻佔了絕大部分 (~75%)，因此如何將被激發到三重態的激發能量轉換成以光的形式放出，來提升元件的量子效率，是有機發光二極體近來的研發重點之一。

1998年，Princeton 大學的Baldo 和Forrest 等人發現三重態磷光可以在室溫下被利用 [11]，並將原本內部量子效率上限只有25%的螢光元件大大的提昇，甚至可趨近至100%。因為磷光具有可以利用75%的三重態激子能量的優勢，所以毫無疑問的提昇了發光效率。而三重態磷光體常常都是由重金屬原子(heavy atom)所組成的錯合物，利用重原子效應，強烈的自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使得原本被禁止的三重態能量緩解以磷光的形式放光。如此一來，單重態和三重態的激子能量都可以被利用在放光的形式上，量子效率也隨之大幅提昇，進而可以利用在高效率的有機發光二極體元件上。

2-4 能量轉移機制

2-4-1 輻射能量轉移：

輻射能量轉移包含放射和再吸收兩步驟，其能量轉移的速率，與主發光體的量子效率、光路徑上客發光體的濃度在主發光體發光波長的莫爾吸收度有關，其能量轉移機率如下：

$$P \propto [A] \cdot x \cdot J$$

[A]：客發光體的濃度

x：發光區厚度

J：光譜重疊區域內積(spectral overlap integral)

此機制常會造成總螢光量子效率下降，因此須避免此一機制來主導發光。

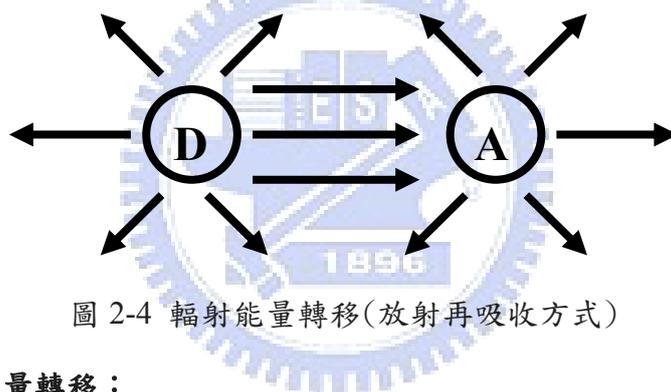


圖 2-4 輻射能量轉移(放射再吸收方式)

2-4-2 非輻射能量轉移：

Förster 能量轉移：

分子間偶極 - 偶極 (dipole-dipole) 作用所造成的非輻射能量轉移，微分子間 5~10 nm 之能量轉移，此機制為庫倫作用力下將電子能量從主體(donor) 傳至受體(accepter)，因為必須滿足電子自旋的一致性，因此只為 singlet-singlet 能量轉移機制可行。為了達到良好的能量轉移效果，主體受體間的吸收 - 放射光譜重疊性越高越能達到較高的能量轉移效率。

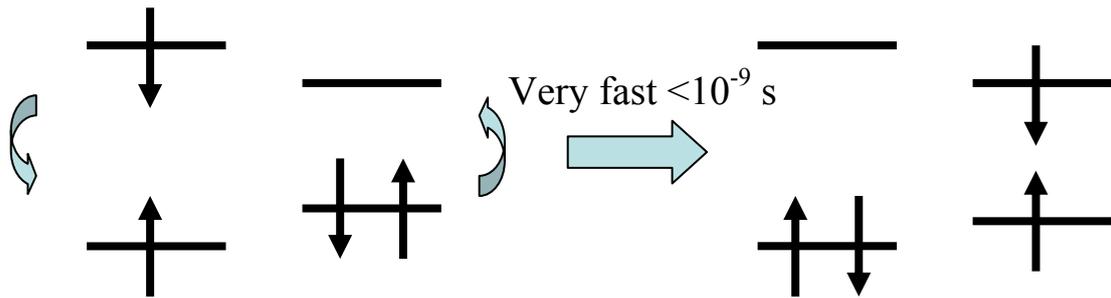


圖 2-5 Förster 能量轉移(庫倫作用力方式)

Dexter 能量轉移：

利用電子在兩分子間直接交換的方式，因為涉及電子雲的重疊或分子的接觸，只適合分子距離 1~3 nm 以內的短距離能量轉移，因為此機制只與較鄰近的分子有作用，因此此機制是較緩慢的。在 Wigner-Witmer selection rule 仍要滿足的前提下，只有 singlet-singlet，triplet-triplet 能量轉移滿足。

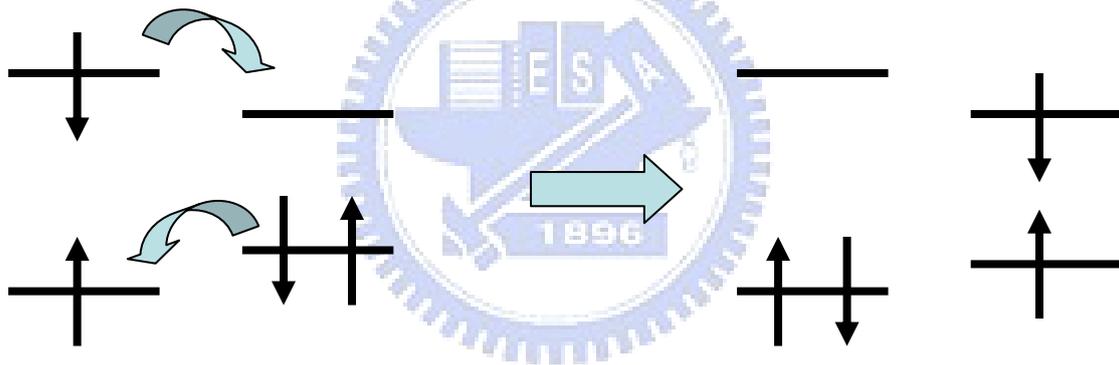


圖 2-6 Dexter 能量轉移(電子交換方式)

2-5 電激發磷光發光機制

目前有機發光二極體元件中的發光層，幾乎都使用主客發光體系統的結構，即是在主發光體材料中摻雜客發光體材料，由能量較大的主發光體材料傳遞能量給客發光體材料來發光，所以元件的光色可藉由選擇不同的客發光體材料來調控，並提升元件的效率。而在磷光元件的主客發光體系統中，有以下兩種發光機制：

(A) 能量轉移的方式

能量轉移又可分為兩種方式，分別是Förster 能量轉移和Dexter 能量轉移。Förster 能量轉移是藉由較長距離的偶極-偶極感應的方式來傳遞能量，如果主發光體的放射與客發光體的吸收可以重疊，且兩者之間的躍遷是被允許的，則主客發光體間將產生快速且不放光的能量轉移。

Dexter 能量轉移則是由較短距離的電子交換的方式來傳遞能量，而電子轉移時須遵守Wigner-Witmer 選擇定則，也就是兩者的電子自旋參數在轉移過程前後是保持固定的，因此只發生在單重態對單重態和三重態對三重態間的能量轉移，也因為此機制只與較鄰近的分子有作用，因此此程序是較緩慢的。

所以在磷光元件的發光層中，主發光體的單重激發態與三重激發態的能量可分別藉由Förster 能量轉移和Dexter 能量轉移傳遞到磷光發光體的單重激發態和三重激發態中，再經由磷光發光體內部快速的系間跨越(intersystem crossing)將單重激發態的能量轉換到三重激發態，進而放出磷光，因此內部量子效率可接近100%。

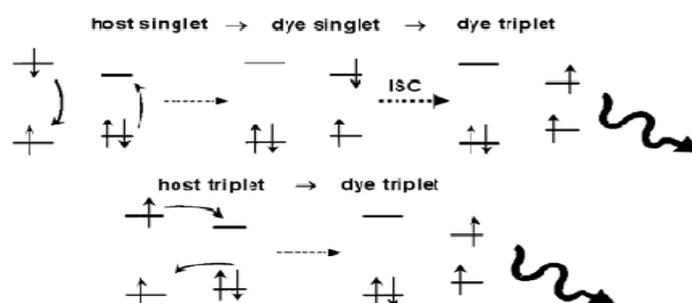


圖2-7 磷光元件中主客發光體間能量轉移的示意圖

(B)載子捕捉(carrier trapping)的方式

激發的能量除了藉由主發光體轉移到客發光體的方式外，也可能經由載子捕捉的方式來激發客發光體，就是電子與電洞直接在客發光體上再結合形成Frenkel形式的激發子（Frenkel 激發子是指電子電洞對是在同一個分子內），進而激發客發光體來放光。此機制會發生在當客發光體摻雜在能隙較大的主發光體中，且客發光體的HOMO 與LUMO 能階都被包含在主發光體的HOMO/LUMO 能階內。尤其當主發光體的能隙過大時，電子與電洞不易注入到主發光體，而容易直接注入到客發光體上進行再結合使得客發光體放光。如果HOMO或LUMO 能階只有其中一個包含在主發光體的HOMO/LUMO 能階內，則需瞭解客發光體Frenkel 激發子是不是處於較低的能態，如果是則會傾向於形成客發光體激發子來放光，如果不是則會形成主客發光體間的電子電洞對，因而不利放光。

通常能量轉移與載子捕捉這兩種方式是同時存在的，只是依照情況的不同，某一機制會成為主要的發光機制。在目前發展的深藍色磷光系統中，因為磷光材料本身的能隙就比較大，所以也就需要搭配更大能隙的主發光體材料，但這樣會造成主客發光體間的能量轉移關係變差，使得載子捕捉成為元件的主要發光機制。一般來說，在高摻雜濃度或是低電流密度下，載子捕捉會是主要的發光機制。

Chapter 3 實驗製程與材料介紹

3-1 元件製作流程

在實驗所需的溶液完成配置後，製作元件的大致流程如下：



下面將詳細介紹各部分製程。

3-1-1 ITO 基板蝕刻

ITO 為透明電極，一般是以玻璃為基板而 ITO 鍍在其上，本實驗的 ITO 基板的來源為勝華科技提供。ITO 基板蝕刻是為了將主動區的畫素(pixel)電極定義出來，圖為光學微影所利用的 Shadow Mask，可以形成 2mm x 2mm 的主動層區域。以下將介紹詳細步驟。

(1) ITO 基板清洗

- I. 以丙酮(Acetone)超音波震盪 10 分鐘，而後以 DI water 沖洗乾淨。
- II. 以 IPA 超音波震盪 10 分鐘，而後以 DI water 沖洗乾淨。
- III. 以氮氣吹乾基板表面，置於 190°C 的 hot plate 熱板上(ITO 朝上)。
- IV. 貼上負光阻後將其擺置 Shadow Mask 定義主動區域，以 UV 光曝光 62sec。

(2) 顯影

顯影液為(50mg/1000mL water)的碳酸鉀(K_2CO_3)水溶液中，顯影時間為 90~120 秒。顯影後利用 DI water 沖洗乾淨，用無塵紙將表面擦拭乾淨以防止殘留顯影液附著在 ITO 表面。

(3) 蝕刻

- I. 隔水加熱 HCl 溶液至 50~60°C，蝕刻時間為 50~60sec，蝕刻後用 DI water 沖洗乾淨。
- II. 調配 5%的 NaOH 水溶液，將 ITO 片置於 NaOH 水溶液中可去除光阻。

III. 去除光阻後的 ITO 基板利用 DI water 沖洗乾淨，而用氮氣吹乾即可完成。

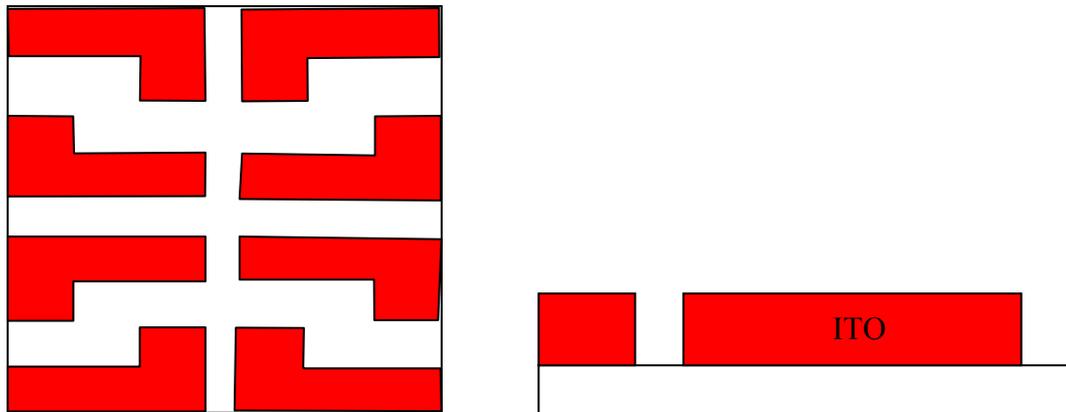


圖 3-1 圖樣化之 ITO 基板示意圖

3-1-2 ITO 清洗

- (1) 以中性洗劑將 ITO 基板超音波震盪 15 分鐘，可去除表面附著之髒汙，而後用 DI water 清洗乾淨。
- (2) 以牙刷輕刷 ITO 玻璃表面，同時以 DI water 沖洗，以去除較大的粒子，而後用 DI water 沖洗乾淨
- (3) 將沖洗後的 ITO 玻璃用氮氣槍吹乾，而後將其放在 120°C 地 hotplate 上面 將殘餘水份烤乾。
- (4) 以 UV-Ozone 將 ITO 基板表面作用 20 分鐘，增加 ITO 表面之親水性，有利於電洞注入材料 PEDOT:PSS 成膜。

3-1-3 PEDOT:PSS 成膜

本實驗所用 PEDOT:PSS(AI4083)，以 0.2um 之 filter 過濾，而後利用旋轉塗佈的成膜條件為 2000rpm，30 秒，成膜後以丙酮拭去周圍，只留下主動層區域，以 200°C 加熱 15 分鐘，以去除水氣，成膜厚度約為 40nm~45nm。

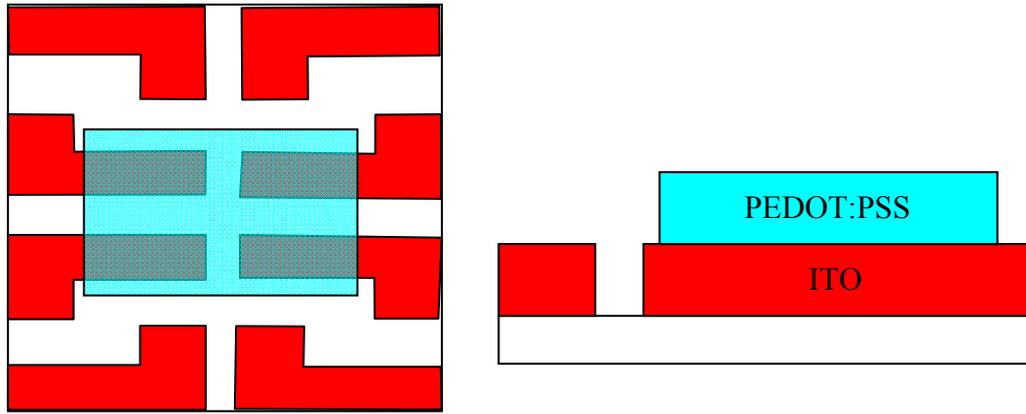


圖 3-2 在圖樣化 ITO 上塗佈 PEDOT:PSS 示意圖

3-1-4 主動區有機層成膜

所有溶液以及發光層材料與電子傳輸層材料皆為前一日先配置好，根據實驗需要成膜，利用本實驗室之前發表於APL的刮刀技術[10]配合不同轉速可形成不同厚度的有機層(細節於之後材料介紹說明)。成膜後，同樣置於各種不同的環境下加熱，以去除溶劑。

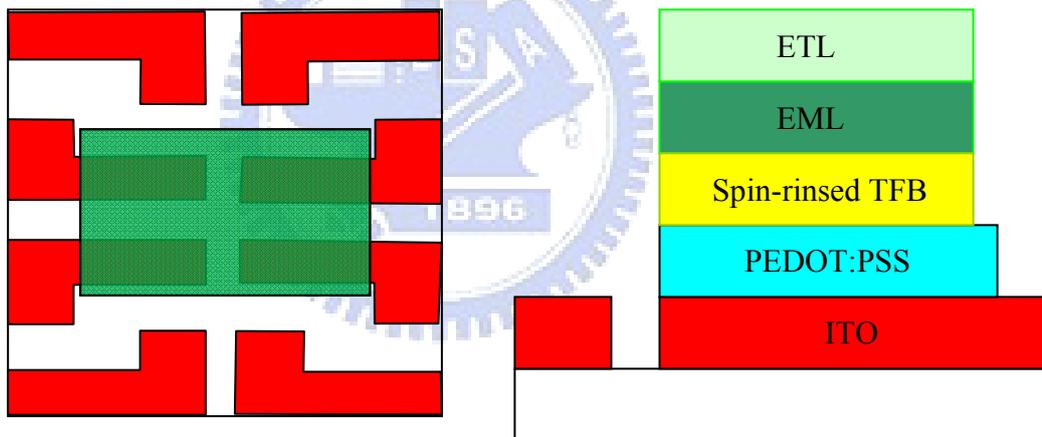


圖 3-3 在 PEDOT:PSS 上塗佈有機層示意圖

3-1-5 刮刀成膜技術(Blade coating)簡介

本實驗所用的刮刀有分不同的 gap 寬度，依據所需要的成膜厚度來做選擇刮刀的寬度，透過刮刀進行塗抹，把溶液帶到欲成膜的位置，為了防止上層欲成膜的溶液溶解掉下層的乾膜，因此在周遭架設了熱裝置，讓上層溶液迅速成膜，裡面的有機溶劑在最短時間內揮發，把影響降到最低，防止互溶問題發生，利用此技術便可製作出多層結構的元件。

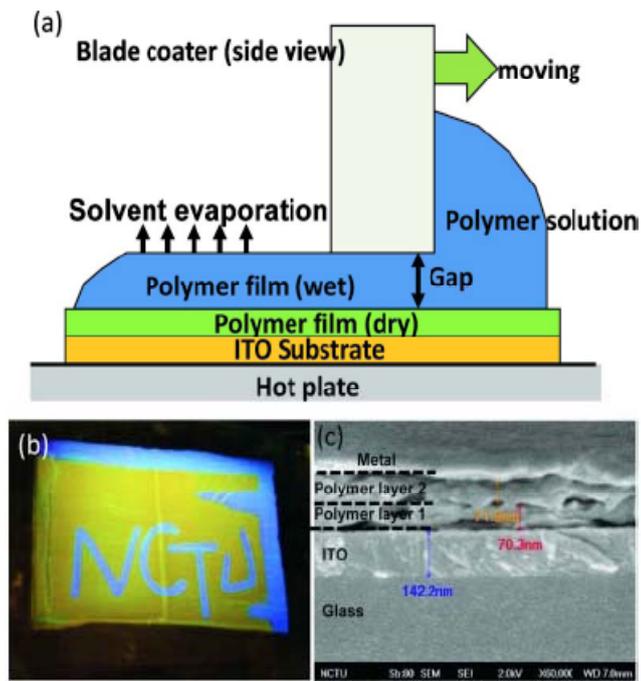


圖 3-4 刮刀搭配加熱裝置示意圖與測試防互溶後的結果

3-1-6 陰極蒸鍍

將成膜後的樣品置於蒸鍍電極的 Shadow Mask 上，置入蒸鍍機中抽真空至 1×10^{-6} Torr 的情形下，先蒸鍍 1nm 的 LiF 或 2nm 的 CsF，再蒸鍍 100nm 的鋁電極。蒸鍍的鍍率為：0.1A/sec 鍍率鍍 LiF，0.2A/sec 鍍率鍍 CsF，5A/sec 鍍率鍍 Al。

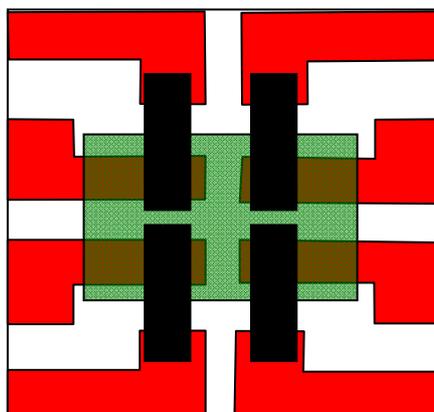


圖 3-5 蒸鍍金屬電極後之示意圖

3-2 元件的封裝與量測

3-2-1 封裝

在手套箱中以 UV 膠將 2cm x 2cm 的子玻璃蓋在樣品上，以紫外線照射 UV 膠五分鐘使其產生聚合反應，封裝完後可隔絕大氣中的水氧進入元件中。

3-2-2 量測

(1) EL 光譜的量測

將樣品置於 Photo-Research PR-650 物鏡之焦點上，並提供樣品一個正偏壓使其發光，所發出來的光由 PR-650 以光譜的形式紀錄下來。

(1) 電流-電壓特性的量測

利用 Keithley 2400 之電源供應器量測系統配合電腦程式，紀錄測試樣品的電流-電壓特性。

(2) 亮度的量測

亮度為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，單位為 cd/m^2 (nits)。

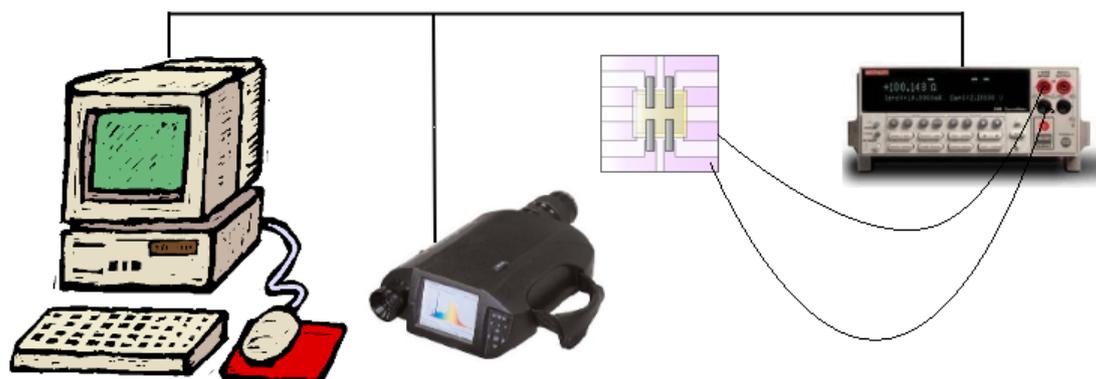


圖 3-6 量測設備圖。

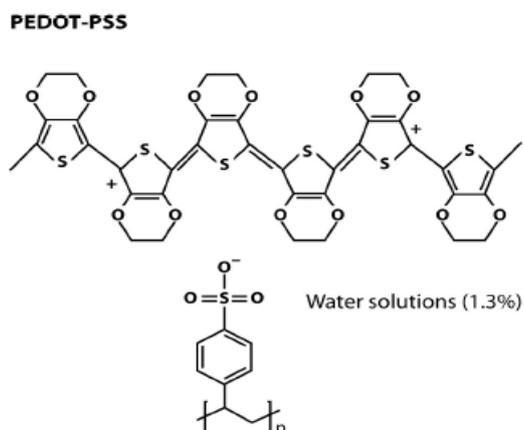
3-3 材料介紹

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。

電洞注入材料：

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

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

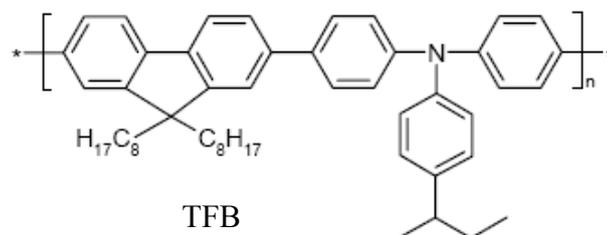


電洞傳輸材料：

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

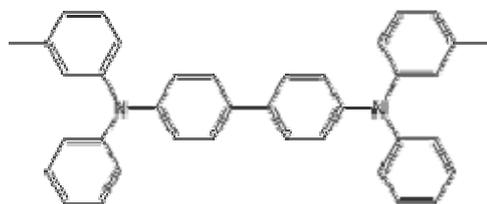
型號：ADS259BE

說明：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。發光效率不好。在本實驗中溶液調配為1wt%溶於toluene，以4000rpm，30sec，用刮刀塗佈在PEDOT:PSS上，真空中加熱180C，40分鐘後再以toluene旋轉潤濕洗掉剩厚度約10nm溶不掉的膜，而後再塗佈上主動層。



TPD : N,N'-Bis(3-methylphenyl)- N,N'- bis(phenyl)-benzidine

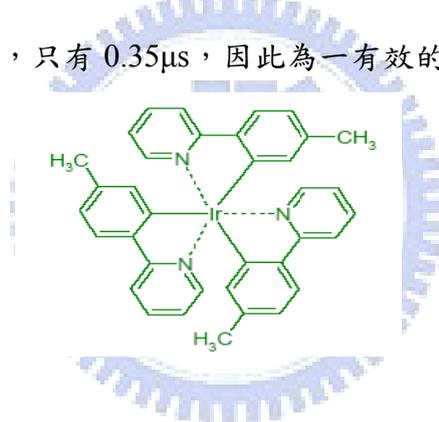
說明：一種常用的電洞傳輸材料，具有良好的電洞傳輸能力，其載子移動率可達到 $10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ ，在本實驗中溶於 chlorobenzene，在主動層中摻雜固定比例，來幫助主動層中的電洞傳輸。



發光材料：

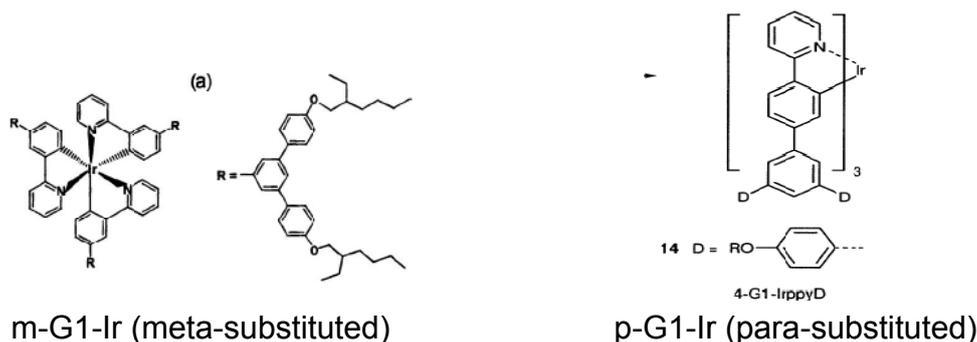
Ir(mppy)₃：Tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III)

說明：綠光銥金屬錯合物，為 Ir(ppy)₃ 之改良型，將 Ir(ppy)₃ 的配位基上加入具有立體阻礙的 pinene 基團，來降低兩磷光體分子間的作用，達到抗濃度淬滅的特性，其半生期非常短，只有 0.35μs，因此為一有效的綠光磷光材料。



m-G1-Ir 與 p-G1-Ir：

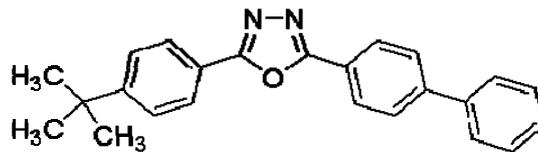
說明：樹枝狀磷光發光體(Dendrimer)，以 Ir(ppy)₃ 為共軛發光核心，外圍接上分枝集團將發光核心包覆在內，使得發光體間作用而產生的淬滅現象較緩和，由於此材料分子比一般磷光發光材料不同，因此可以承受較多的發光體濃度而不會導致效益下降，這是此種材料的特色之一。此一系列的 dendrimer 材料由澳洲 Queensland University 的 S-C Lo 與 P.L. Burn 兩位教授所提供。



電子傳輸材料:

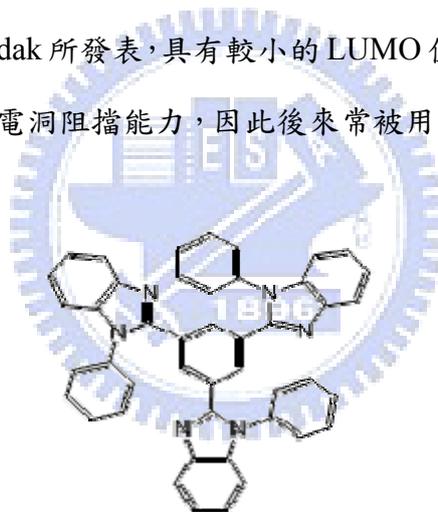
PBD : 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole

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,在本實驗中溶於 chlorobenzene,在主動層中摻雜固定比例,來幫助主動層中的電子傳輸。



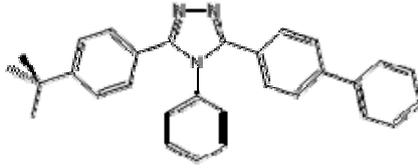
TPBi : 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

說明:此材料最早由 Kodak 所發表,具有較小的 LUMO 值(2.7eV)與較大的 HOMO 值(6.7eV),具有極佳的電洞阻擋能力,因此後來常被用來當作電子傳遞兼電洞阻擋材料。



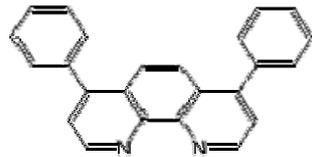
TAZ : 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole

說明:常見的小分子電子傳輸層材料,其 LUMO 值為 2.6eV,HOMO 值為 6.0eV,除了當作電子傳輸材料,也會被拿來當做電洞阻擋層。



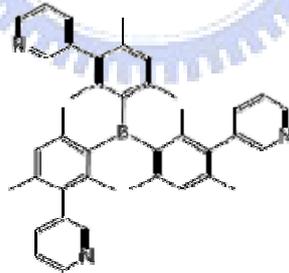
BPhen : 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline

說明：目前在 OLED 最普遍用的電子傳輸材料之一，其 LUMO 值為 3.0eV，HOMO 值為 6.4eV。



3TPYMB : Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane

說明：一種以硼(B)為核心的電子傳輸材料，其 E_a (electron affinity) 值為 3.32eV， I_p (ionization affinity) 值為 6.77eV，載子遷移率約 $10^{-5} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ ，且 T_g (glass transition temperature) 為 106°C。



3-4 實驗設計與構想

由於磷光材料的發現，使得內部量子效益可從螢光的 25% 大幅提升到 100%，因此使用此磷光材料去研發高效率的 RGB 三色光一直是當前 PLED 中重要

的議題之一，朝多層結構的方向來提升效率一直是 PLED 努力的目標之一，這一年多的實驗結果下來，初步統整了這一路的實驗流程。

RGB 三色光中，以綠光可達到最高的效益，其原因在於波長所涵蓋的區域為人眼視感度最高的區域，因此以高效率綠光磷光為基礎，因此以 Ir(mppy)_3 綠光單層開始，在電激發磷光材料的研究方面，目前幾乎都使用主客體發光系統來得到高效益結構。主客發光體系統即為在主發光體材料中參雜客發光體，由能量較大的主發光體材料傳遞能量給客發光體來發光，在此實驗便採用 PLED 最常用的 PVK 作為主發光體，因為它的能隙較大(3.6eV)，而且本身發光效益不佳，且其分子量很高(1,100,000)，可形成良好薄膜特性因此為一良好主發光體材料，本實驗以 PVK 為主發光體參雜客發光體 Ir(mppy)_3 及其他 TPD、PBD 等載子傳輸材料的混和溶液作為發光層材料。再根據 Friend 團隊在 2005 年發展的旋轉潤濕技術製作超薄的介面高分子膜，如圖 3-7。其製作方法便是將旋轉塗佈的第一層薄膜用原來的溶劑去洗掉它，剩下的約 10nm 的薄膜為結構穩定的分子結構，再旋轉下一層薄膜後便不必擔心其互溶的問題。因此 Choulis 在同一年發表了以 TFB 旋轉潤濕的方法[12]在甩上 Ir(mppy)_3 為客發光體的 LEP 薄膜，如圖 3-8。其效益最高可達到~50cd/A，因此本實驗採取此結構為基準延伸所有實驗。

而後接下來的目標，就是全溶液製程透過刮刀技術製作多層結構的元件，在主動層之後多一層電子傳輸層，測試一般常用於 OLED 的小分子電子傳輸材料適用於溶液製程的可行性，首先要做材料的溶解度測試，測試這些材料會溶於哪些有機溶劑，挑出合適的溶劑，由於製作多層結構不能忽視互溶的問題的存在，因此溶劑的溶解性強弱顯得格外的重要，把對上一層互溶的影響降到最低，找出既可溶解電子傳輸材料又對主動層影響最低的溶劑，是本次實驗一開始的首要目標，在經歷過一些測試之後，最後發現醇類溶劑是不錯的選擇，詳細的細節與實驗結果會在下一章做說明。

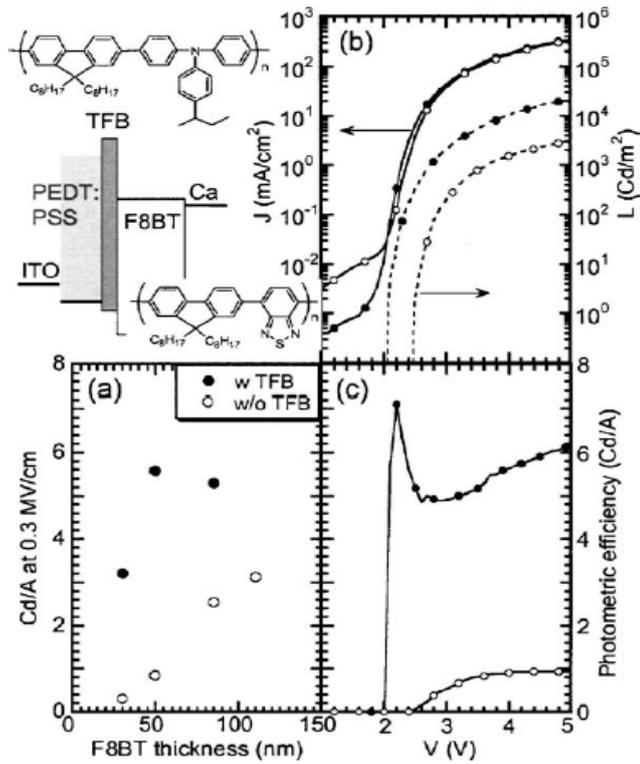


圖 3-7 以旋轉潤濕技術製作多層元件測試後結果

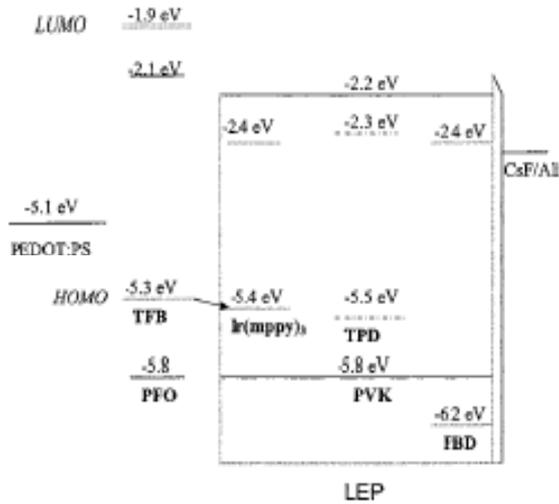


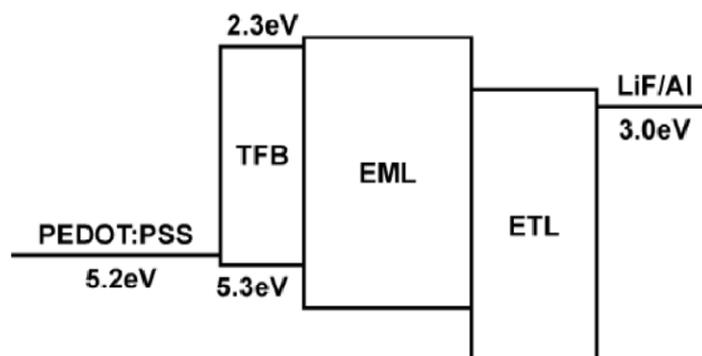
圖 3-8 以旋轉潤濕技術達成高效率綠光元件結構圖

Chapter 4 實驗結果與分析

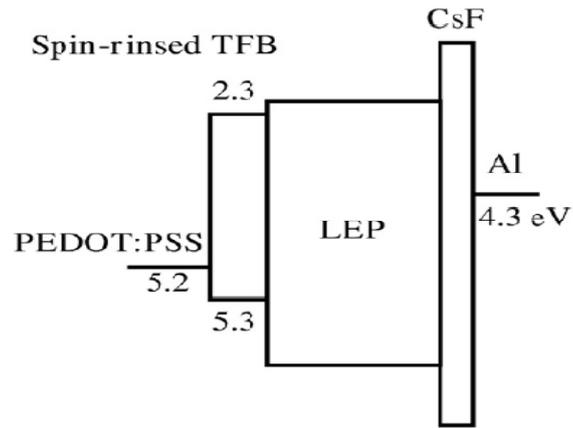
在這一年多的實驗中，針對綠光元件的部分，以之前發表過的結果為基礎 [12]，除了在製程由傳統的 spin-coating 的方式改成以 blade-coating 的方式成膜外，這一系列實驗最大的目標就是在主動層之後以溶液製程的方式針對一般常用在 OLED 的小分子電子傳輸材料來進行成膜，在配合 blade-coating 的方式下，製作出多層結構的高效率磷光綠光元件，此一製程方式有別於傳統 OLED 在小分子電子傳輸材料是以熱蒸鍍沉積下成膜，比傳統熱蒸鍍成膜還要具有低成本與製程簡便的優勢。

此一一系列的實驗，在主動層部分以 Ir(mppy)_3 與 PVK 的主客發光系統為主，而在電子傳輸層部分，找出適合搭配發光層的材料，由於小分子電子傳輸材料在成膜之後通常會有結晶現象的產生，近而影響了元件的特性，我們發現了利用溫度的條件可改變材料結晶顆粒的大小，利用溫度的調變可以把電子傳輸層的製程給予最佳化，而實驗的結果也證實了這一個結論，因此在元件的展現上也得到了不錯的亮度與效率，以下將討論一系列的實驗結果。

圖 4-1 為此一一系列實驗的元件主軸架構(a)與之前發表過的元件結構(b)，比較這兩種元件結構，除了電子傳輸層之外，另外陰極部分也由原先 CsF/Al 改成傳統 OLED 常用的 LiF/Al，由於 CsF 極易吸附水氧且不夠穩定，對元件的壽命會有不良的影響，把陰極換成較穩定的 LiF/Al 再配合電子傳輸層來提升元件的壽命與穩定度這也是此一一系列的實驗目標之一。



(a)



(b)

圖 4-1 LED 元件結構示意圖

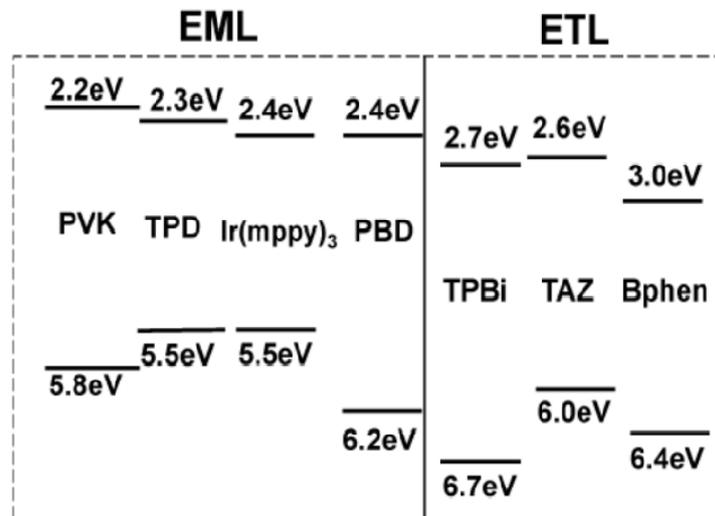


圖 4-2 本實驗主動層與電子傳輸層材料的 EA/IP 示意圖

在 Ir(mppy)₃ 在 PVK 系統一系列實驗之後，以此一系列的結構與製程條件為基礎，接著把客發光體 Ir(mppy)₃ 替換成樹枝狀磷光發光材料(Dendrimer)來做測試，詳細的實驗結果會在之後章節討論。

4-1 改變電洞注入層材料與電洞傳輸材料對元件的影響

4-1-1 改變 PEDOT:PSS 的影響

動機: PEDOT:PSS 由 CH8000 型號改為 AI4083 型號的比較

製程條件:

※ITO 表面處理: UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene

-Ir(mppy)₃:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in chlorobenzene (EML)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(CH8000)/spin-rinsed TFB/EML(60nm)/CsF(20A)/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(60nm)/CsF(20A)/Al

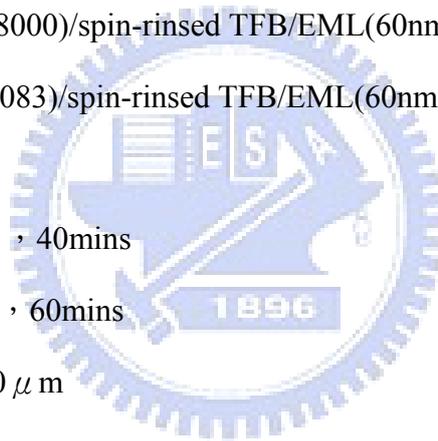
※退火條件:

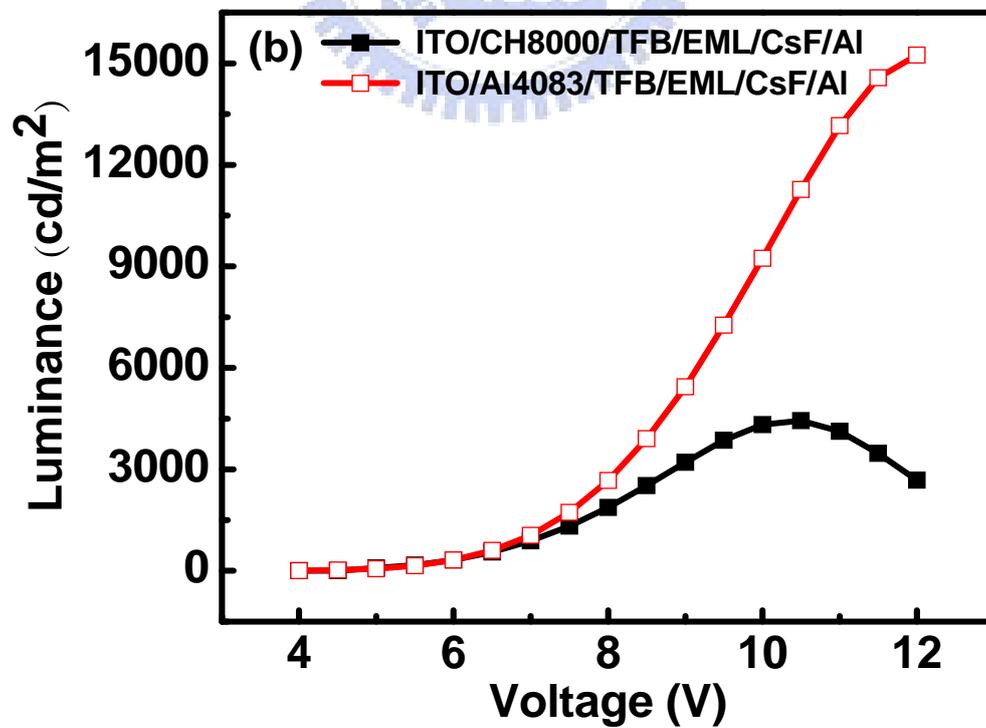
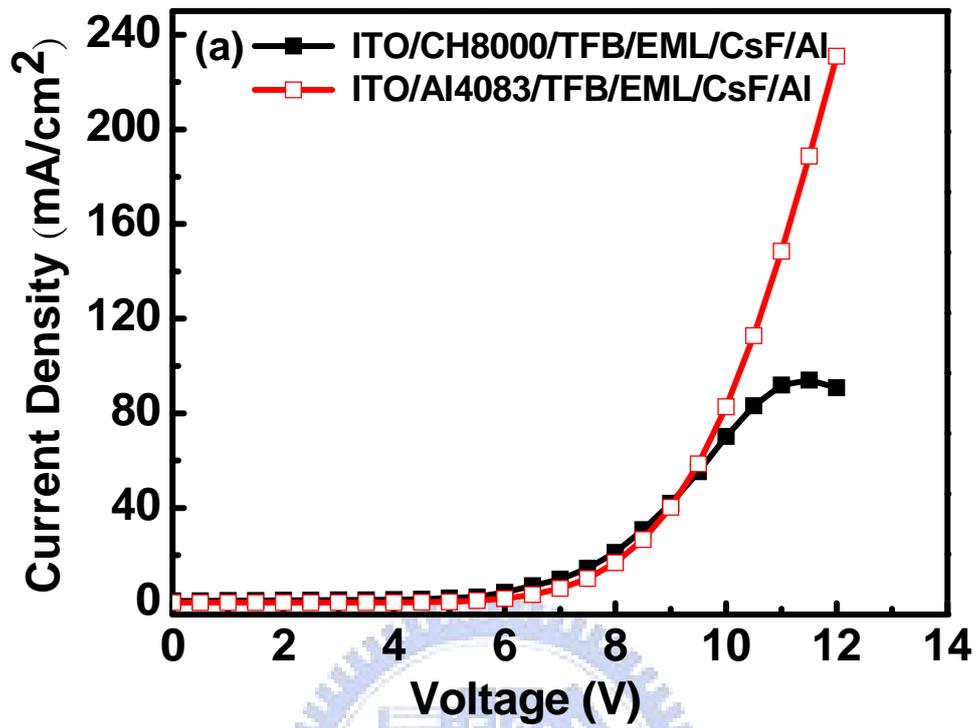
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

※製程刮刀 gap 寬度: 60 μm

實驗結果:





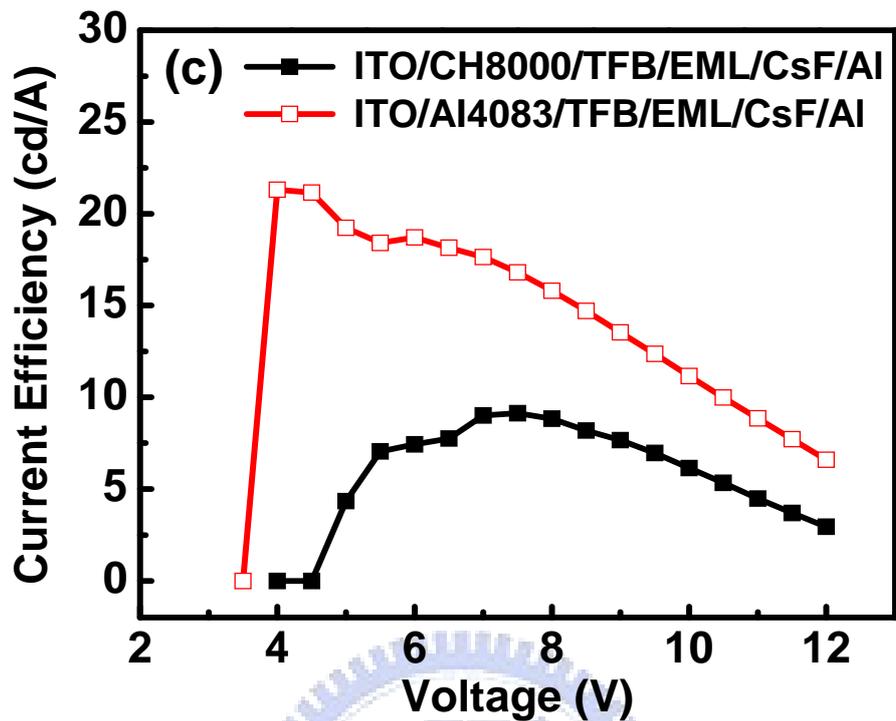


圖 4-3 PEDOT:PSS 為 AI4083 與 CH8000 元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率的比較

討論:

AI4083 比 CH8000 還要有更佳的電洞注入能力，注入的電洞增加，因此電流密度比 CH8000 的還要提升一些，在主動層電子電洞結合的數量變多，產生激子的量也變多，亮度也因此提高，此外主動層的電洞數量增加，載子複合率提高，元件的效率也跟著提升。因此接下來的實驗都以 AI4083 為首選。

4-1-2 改變電洞傳輸材料的影響

動機:改變電洞傳輸材料由 TFB 改為 DMFL-NPB 之比較

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene

-DMFL-NPB 1wt% in chlorobenzene

-Ir(mppy)₃:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in chlorobenzene (EML)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(CH8000)/spin-rinsed TFB/EML(60nm)/CsF(20A)/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(CH8000)/DMFL-NPB(20nm)/EML(50nm)/CsF(20A)/Al

※退火條件:

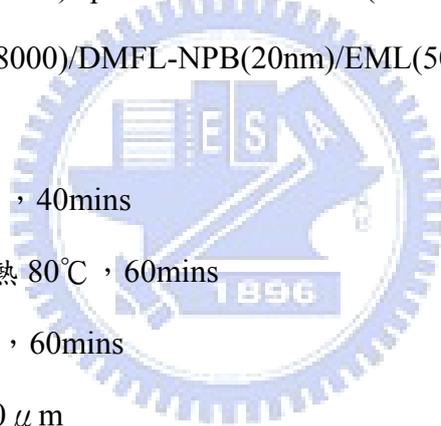
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

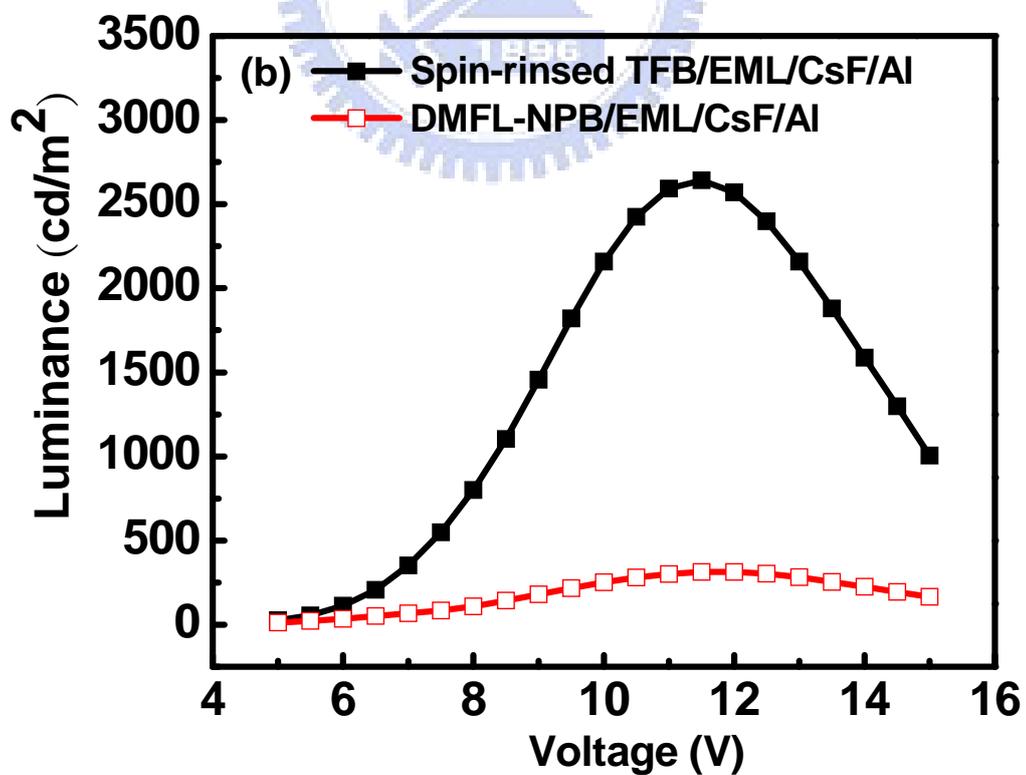
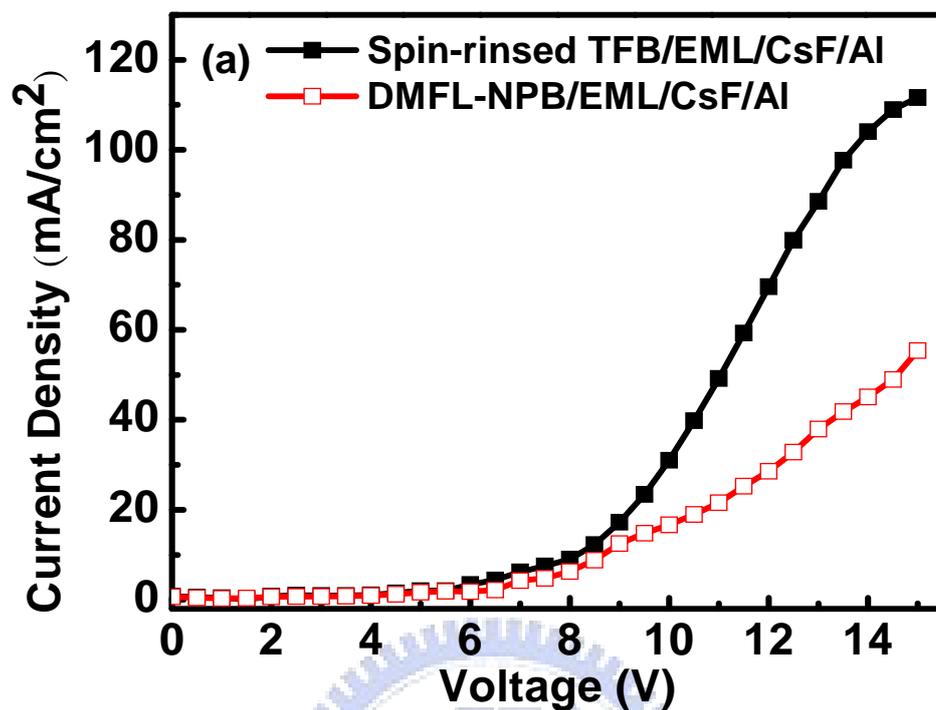
-DMFL-NPB 抽真空加熱 80°C, 60mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

※製程刮刀 gap 寬度:60 μm

實驗結果:





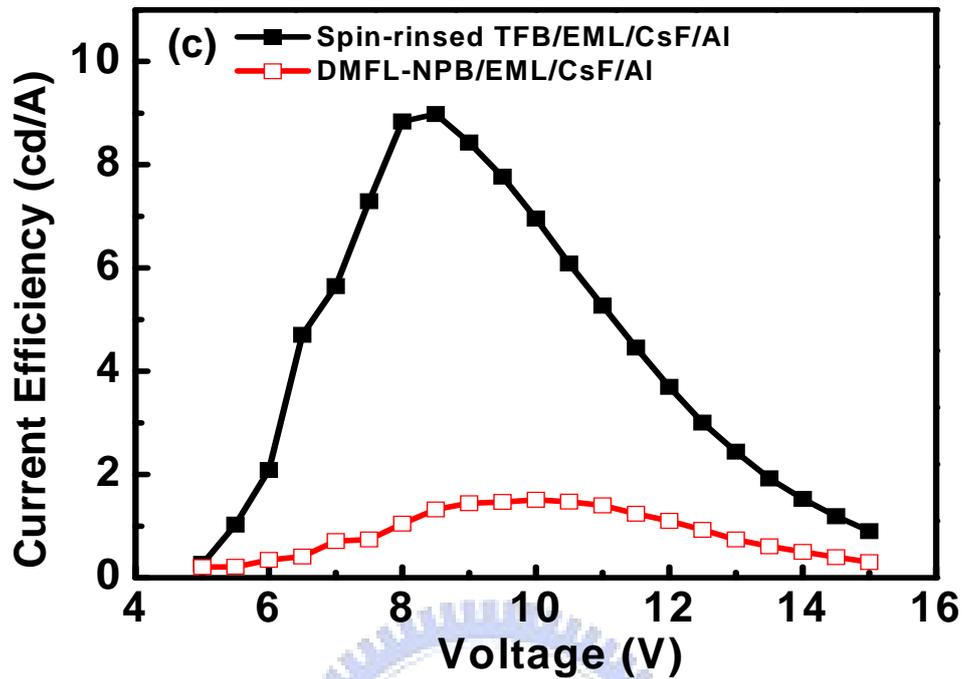


圖 4-4 將電洞傳輸層改為 DMFL-NPB 之元件特性(a)電流密度(b)亮度(c)效率的比較

討論:

從實驗結果中的電流密度圖可以發現，TFB 的電洞傳輸能力比 DMFL-NPB 還要佳，當元件的電洞傳輸層為 TFB 時，TFB 能夠提供較多的電洞來與電子做有效的結合，也因此亮度與效率的展現上都比 DMFL-NPB 高，所以之後實驗在電洞傳輸材料的使用也以 TFB 為首選。

4-2 小分子電子傳輸材料測試以及元件製程最佳化

4-2-1 小分子電子傳輸材料的測試

動機: 在主動層之後再加一層小分子電子傳輸層並測試其效果

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene

-Ir(mppy)₃:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in chlorobenzene (EML)

-TPBi, TAZ, BPhen 0.5wt% in methanol (ETL)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TPBi(15nm)/LiF/Al
2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TAZ(15nm)/LiF/Al
3. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/BPhen(15nm)/LiF/Al
4. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/CsF/Al
5. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/LiF/Al

※退火條件:

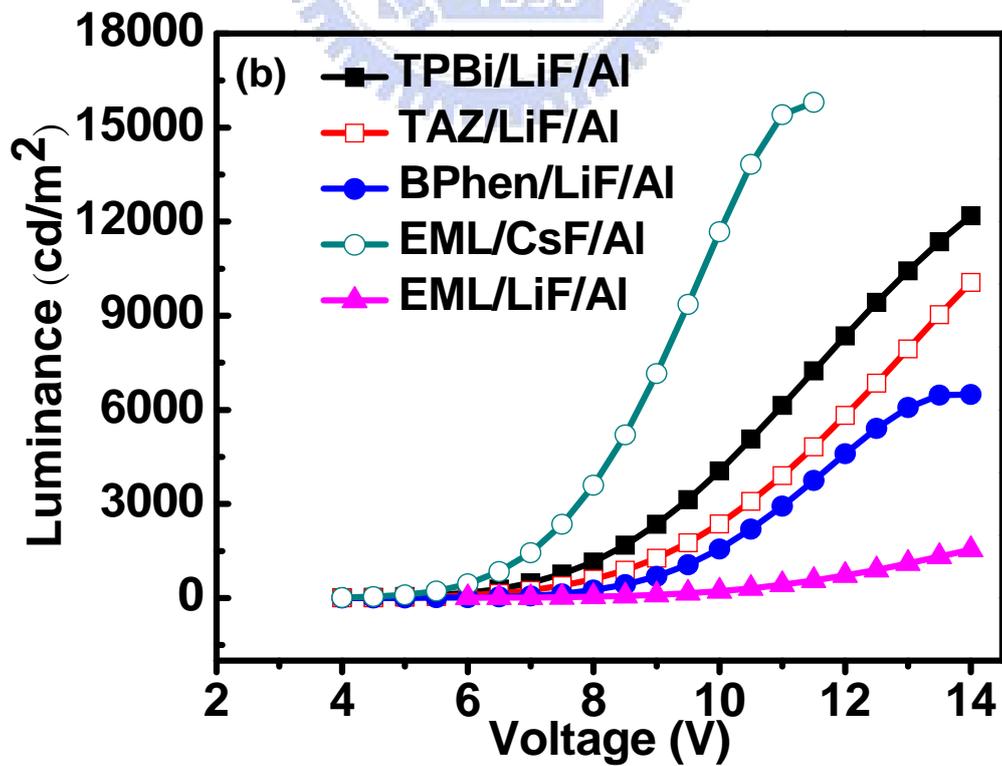
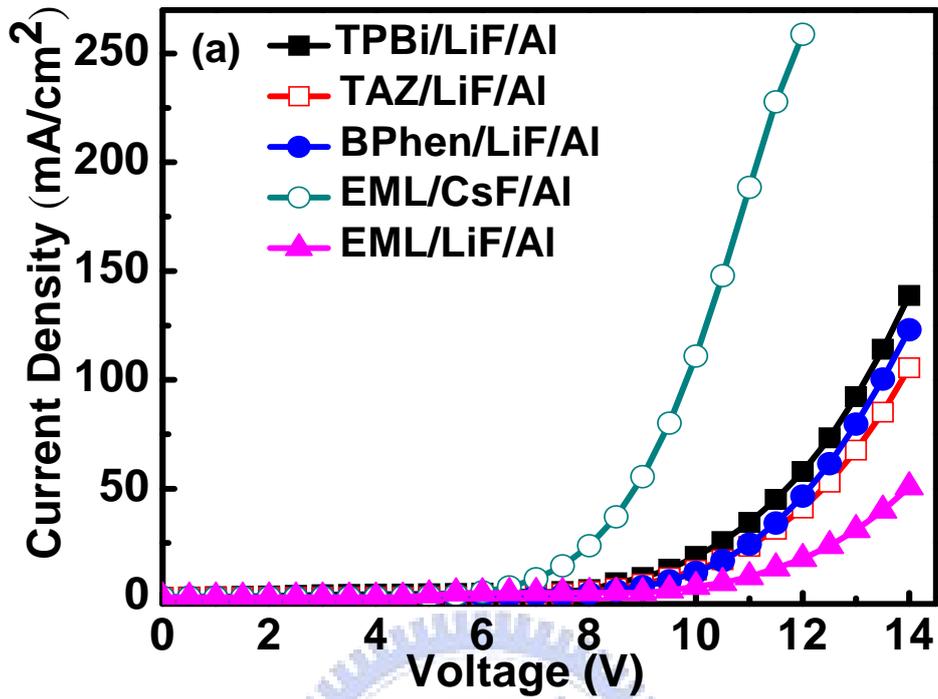
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

-TPBi, TAZ, BPhen 皆在氮氣環境下加熱 50°C, 10mins

※製程刮刀 gap 寬度:60 μm

實驗結果:



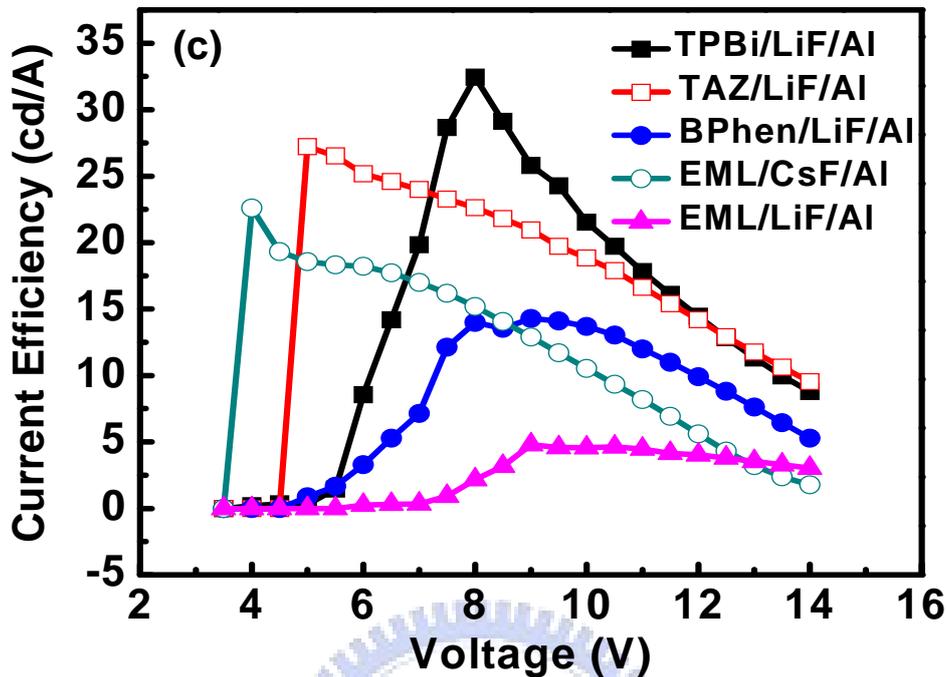


圖 4-5 加入不同的電子傳輸層的元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率之曲線圖

討論:

從實驗結果曲線圖中，比較 EML/TPBi/LiF/Al, EML/TAZ/LiF/Al, EML/BPhen/LiF/Al 這三種結構與 EML/LiF/Al 可以發現加入電子傳輸層之後不只電流密度有明顯的提升，元件的亮度與效率也皆有明顯的提升，由此可以發現利用溶液製程成膜的電子傳輸層確實有出現有效傳輸電子的效果。若與原先的結構 EML/CsF/Al 做比較，電流密度有明顯的降低，推測這些電子傳輸層不只有傳輸電子的能力，也同時具有阻擋電洞 (hole-blocking) 的效果。從最後的效率結果圖可以發現電子傳輸層為 TPBi 時所呈現效率為最高，最高效率達 33 cd/A，推測原因是 TPBi 的 HOMO 值(6.7eV)相較其他兩種材料之下為最低(圖 4-2)，在具有傳輸電子的功能的同時，也有較佳的阻擋電洞的效果，因此能將電洞侷限在主動層的範圍之內，使得電子電洞能夠做有效地結合，元件的效率能有所提升，在發現 TPBi 為較適合的電子傳輸材料之後，下一步就要更進一步地探討溶液製程下的 TPBi 在不同退火溫度下對元件的影響與其表面特性。

4-2-2 TPBi 在不同退火溫度下對元件的影響與薄膜表面特性

動機: 將 TPBi 的製程最佳化

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene

-Ir(mppy)₃:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in chlorobenzene (EML)

-TPBi 0.5wt% in methanol (ETL)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TPBi(15nm)/LiF/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/LiF/Al

※退火條件:

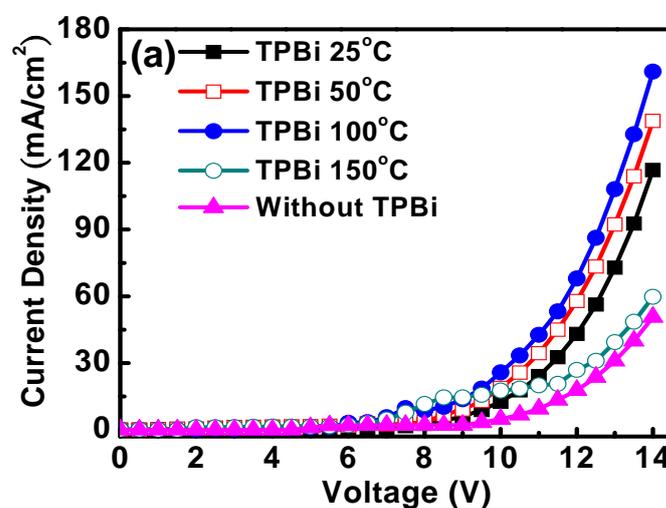
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

-TPBi 在氮氣環境下加熱 25°C 50°C 100°C 150°C, 10mins

※製程刮刀 gap 寬度:60 μm

實驗結果:



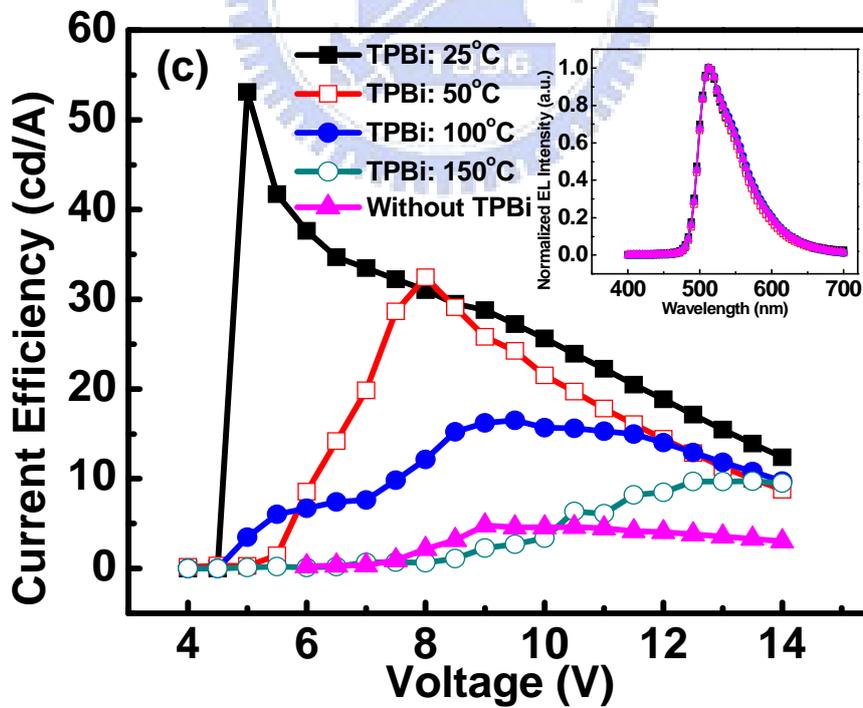
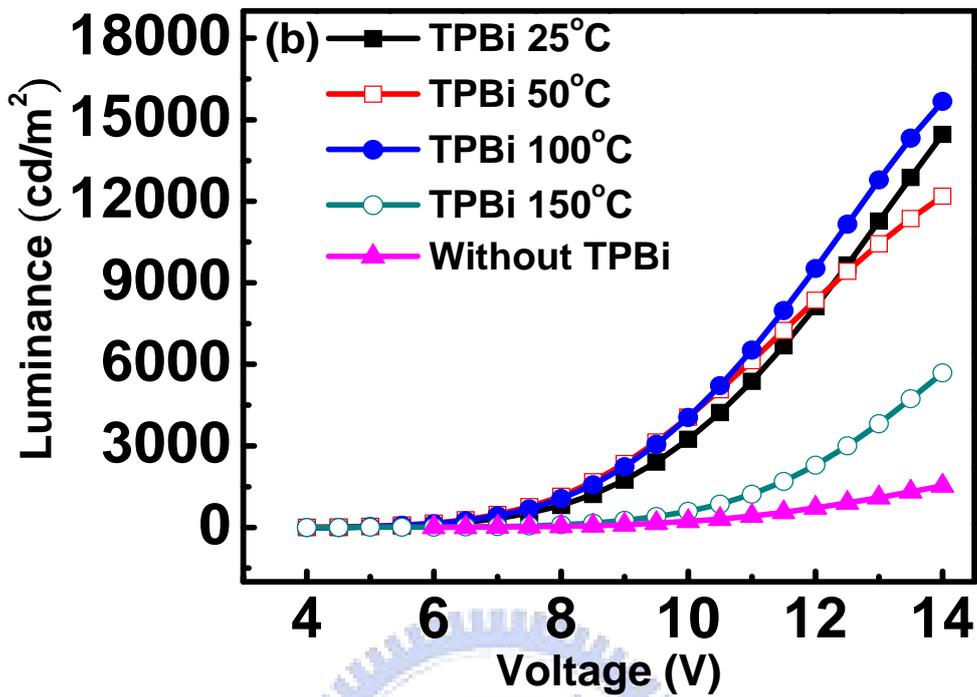


圖 4-6 TPBi 在不同退火溫度下的元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率與光譜圖

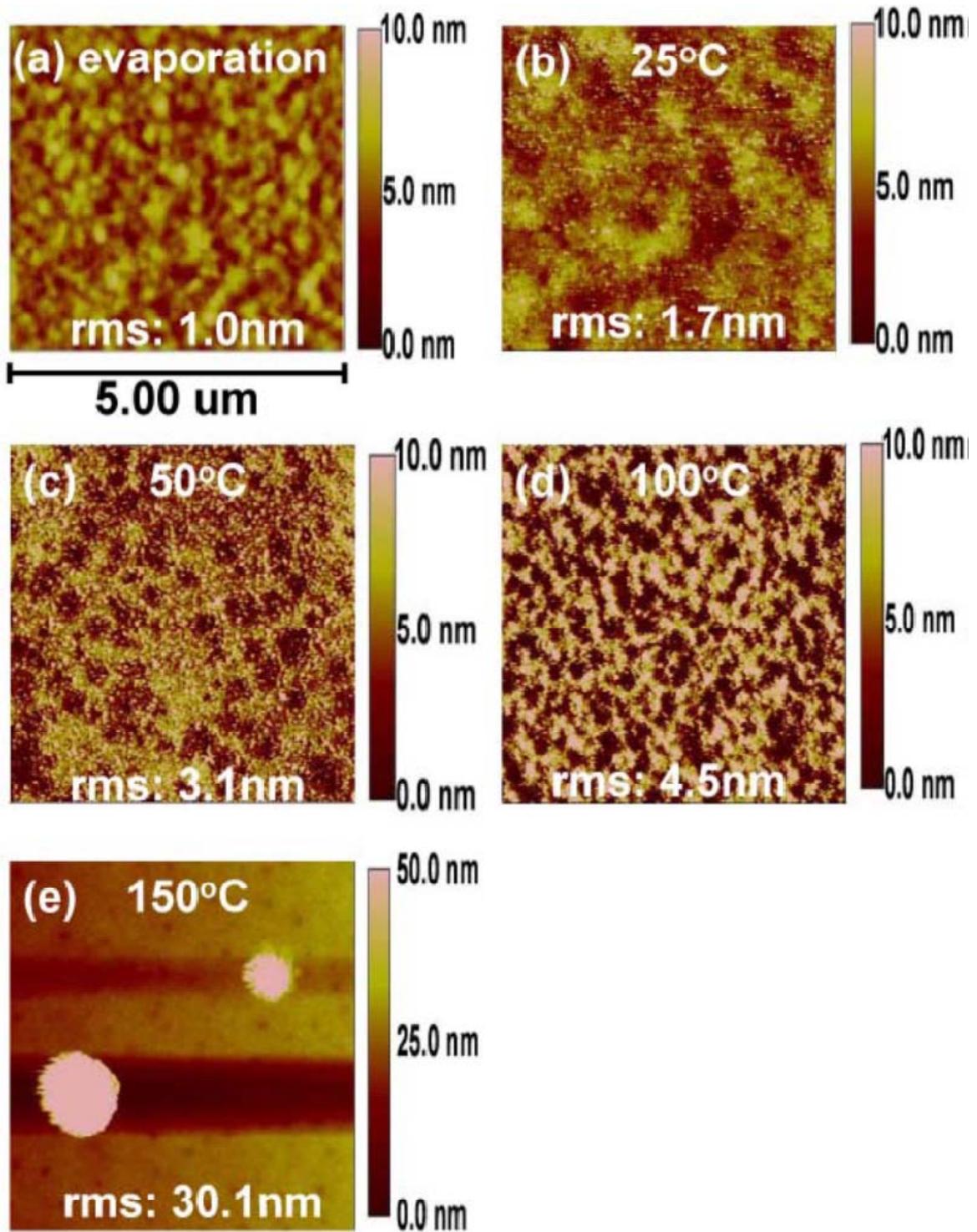


圖 4-7 TBPI 薄膜表面在不同製程條件下的 AFM 掃描圖

討論:

由實驗結果可以發現 TPBi 在直接成膜後未經過退火這一步驟的結果所呈現出來的特性表現最佳，最高效率達 53 cd/A，而隨著退火溫度的升高，元件的效率整體的表現也跟著降低，從 AFM 圖可以發現隨著溫度的提高，TPBi 分子逐漸有聚集現象出現，溫度越高，聚集現象越明顯，表面粗糙度也跟著提高，除了退火溫度 150°C 之外，由於 TPBi 的表面粗糙度增加，所以 TPBi 表面與陰極部分接觸的表面面積也跟著增加，因此連帶著電子電流密度也跟著些許提升，使得主動層內電子的量增多，影響了原先載子平衡，效率也跟著降低。

當退火溫度達 150°C 時，此時溫度已高過 TPBi 的 T_g 點 124°C，從圖 4-8 AMF 掃描圖可以發現 TPBi 分子已經聚集成為晶體形態，此時元件在亮度與效率明顯地降低，其電流密度，亮度與效率的特性曲線接近 EML/LiF/Al 結構的特性曲線，推測大部分的 TPBi 分子已經聚集呈晶體狀態，晶體週遭平坦的部分已經變成一層很薄的薄膜，甚至無 TPBi 存在，電子傳輸的路徑會略過晶體部分的 TPBi，而是透過晶體週遭很薄的 TPBi 薄膜或是無 TPBi 存在的地方因而形成短路，電子傳輸路徑可視為陰極直接傳輸至主動層，因此做此推論。

從圖 4-7 的(a)與(b)可以比較出 TPBi 透過熱蒸鍍與溶液製程無經過退火步驟的薄膜表面特性的差異，可以發現溶液製程的膜會有小顆粒晶體析出，粗糙度也比較高，這也是比較兩種製程差異值得探討的地方之一。

4-3 樹枝狀磷光發光材料(Dendrimer)的測試

4-3-1 p-G1-Ir 在 PVK 系統的基本元件結構測試

動機: 在 PVK 系統中把原先的 Ir(mppy)₃ 改成 p-G1-Ir 做初步測試

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene, p-G1-Ir 2wt% in toluene

-p-G1-Ir:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in co-solvent (chlorobenzene and toluene)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/EML/CsF/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/CsF/Al

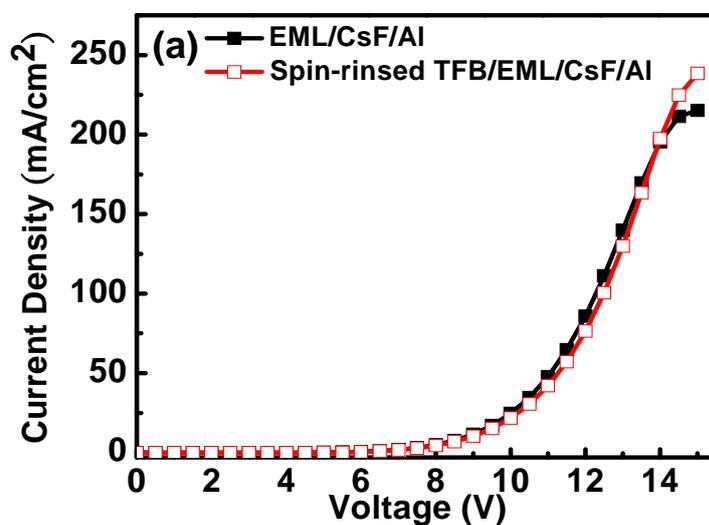
※退火條件:

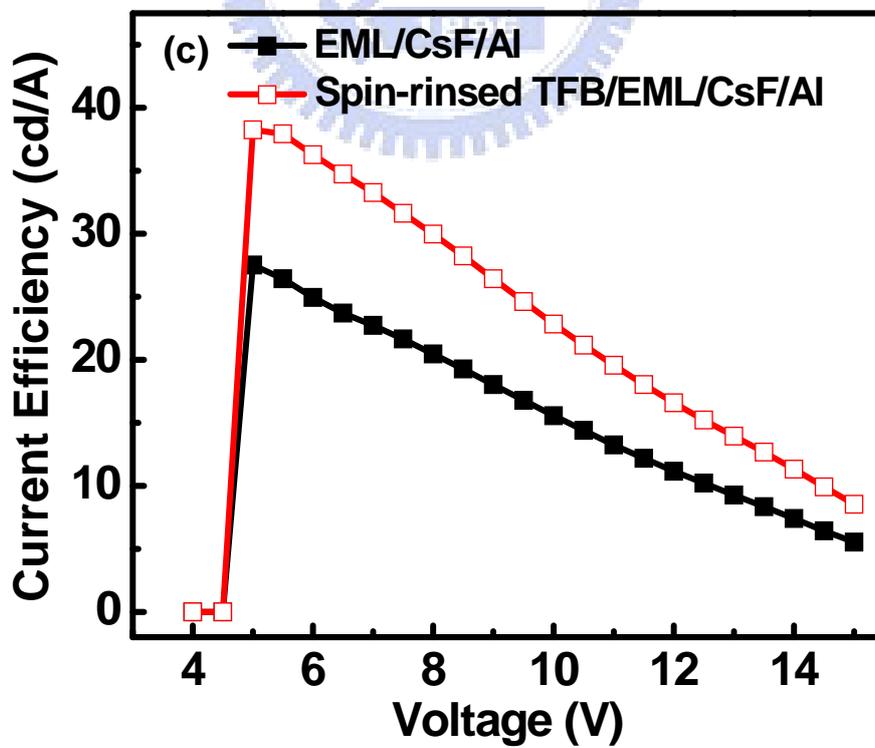
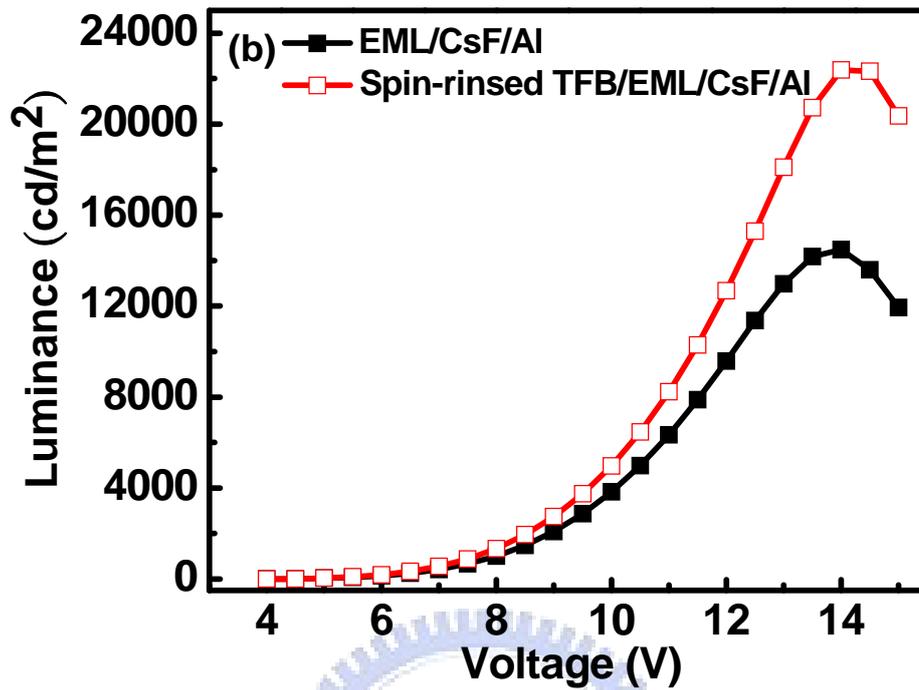
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

※製程刮刀 gap 寬度:60um

實驗結果:





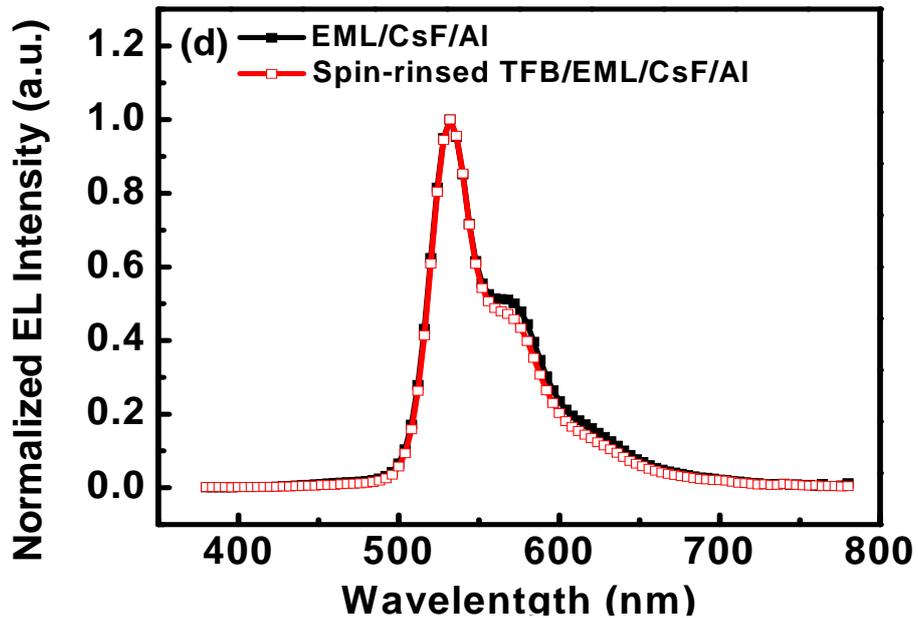


圖 4-8 p-G1-Ir 在 PVK 系統元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率與(d)光譜圖

討論:

由實驗結果可以發現 p-G1-Ir 在 PVK 系統中有不錯的結果，加了 spin-rinsed TFB 之後，元件效率有顯著的提升，最高效率達 38 cd/A，而從光譜圖可以發現在長波長偏黃綠光波段有放光的現象，這是與原先所測試的發光體 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 不同的地方，接下來以此結構為基礎，進一步測試加入小分子電子傳輸層的效果。

4-3-2 p-G1-Ir 在 PVK 系統元件加入小分子電子傳輸層測試

動機: 在主動層之後加入小分子電子傳輸層，並測試其效果

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone，15mins

※材料配置:

- TFB 1wt% in toluene，p-G1-Ir 2wt% in toluene

- p-G1-Ir:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in co-solvent (chlorobenzene and toluene)

TPBi 0.5wt% in methanol

TAZ 0.5wt% in 1-butanol

BPhen 0.5wt% in methanol

3TPYMB 0.5wt% in methanol

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TPBi/LiF/Al
2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TAZ/LiF/Al
3. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/BPhen/LiF/Al
4. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/3TPYMB/LiF/Al

※退火條件:

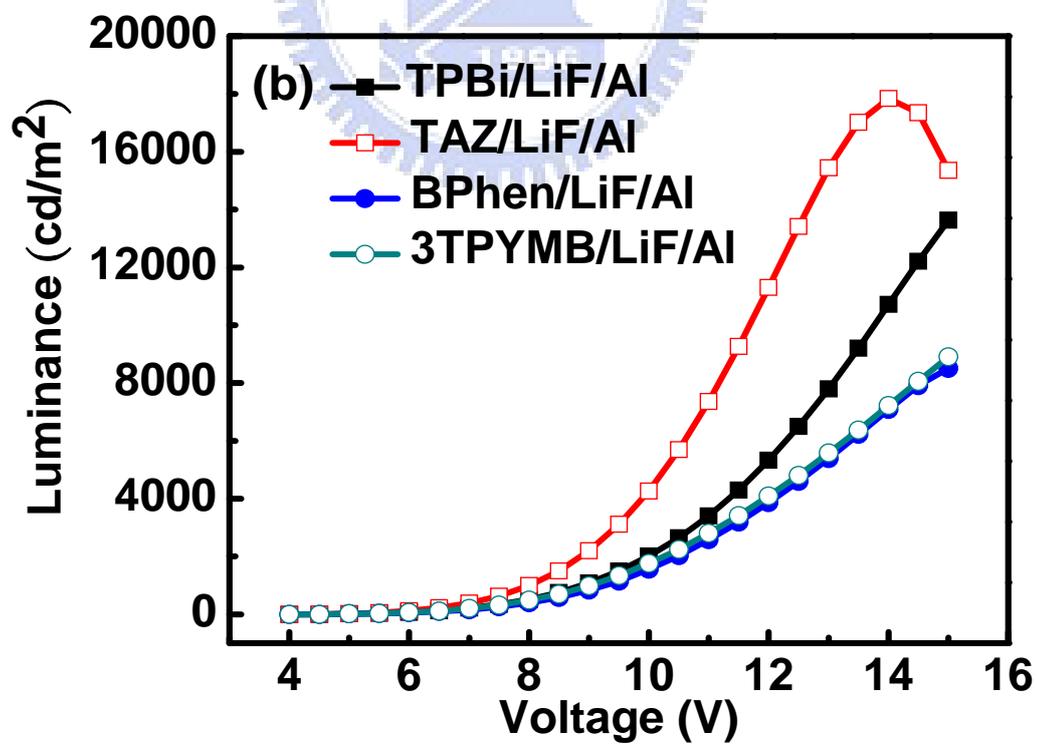
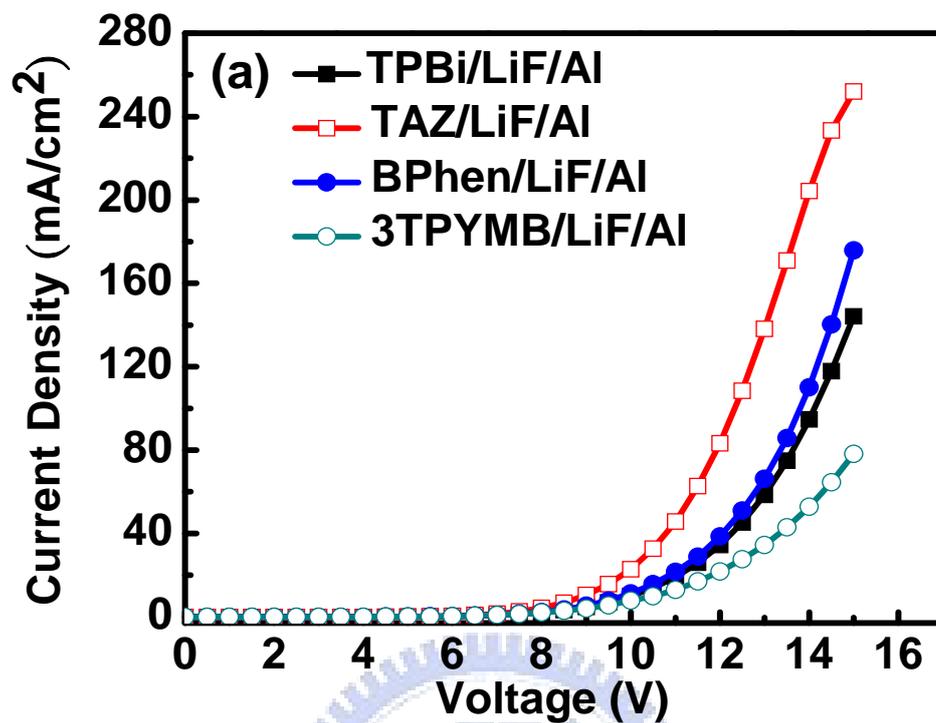
-TFB 抽真空加熱 180°C，40mins

-EML 抽真空加熱 80°C，60mins

-ETL 無經過退火步驟

※製程刮刀 gap 寬度:60 μ m

實驗結果:



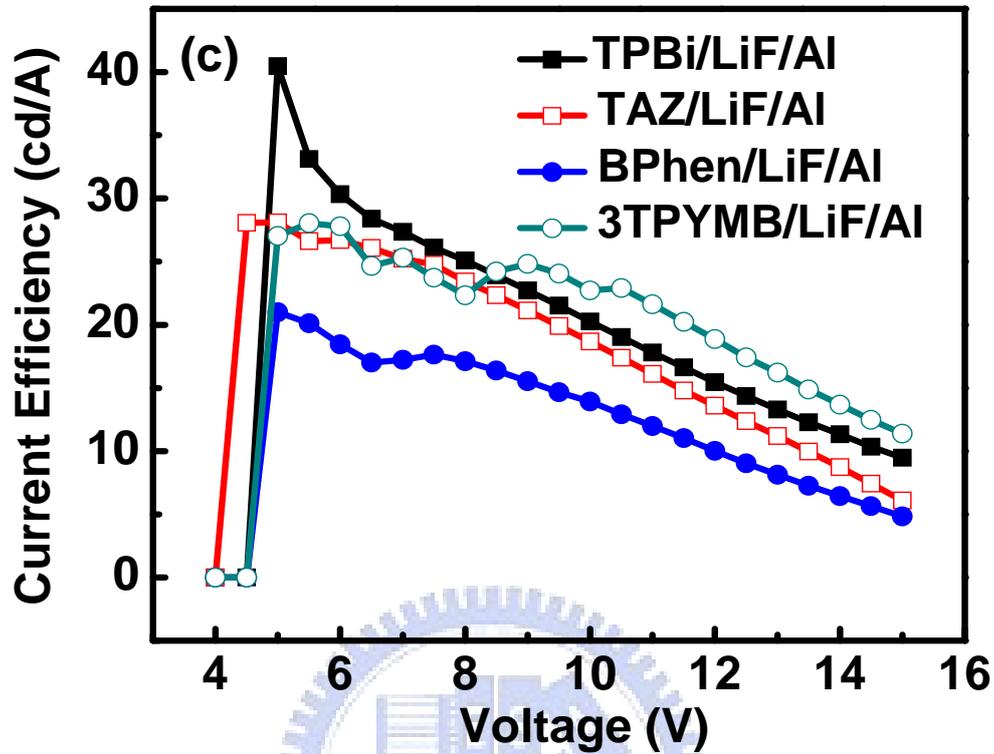


圖 4-9 p-G1-Ir 在 PVK 系統加入小分子電子傳輸層元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率曲線圖

討論:

由結果可看出，加入此四種小分子電子傳輸層皆有不錯的效率展現，其中以加入 TPBi 的元件所呈現的效率最佳，最高效率達 40.5 cd/A，此結果與 Ir(mppy)₃ 的結果類似，皆以 TPBi 結構所呈現較佳，因此之後的製程在電子傳輸層搭配此發光系統的選擇，TPBi 將會是首選之一。

4-3-3 p-G1-Ir 與 PVK 主客發光體之間的比例調整測試

動機:由於 dendrimer 其獨特的分子形狀與大小，發光核心週圍有支鏈包覆著，使得發光體間作用而產生淬滅的現象較緩和，可承受較多的發光體濃度而不會影響到效率的展現，因此在主客發光系統中所佔的比例擁有調整的空間，接下來的實驗將會調整 p-G1-Ir 與 PVK 的比例來做調整測試。

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone，15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene，p-G1-Ir 2wt% in toluene

-p-G1-Ir:TPD:PBD:PVK= 1.1:9:24:65.9 (p-G1-Ir:PVK=1:60) 2wt% in co-solvent

= 2.16:9:24:64.84 (p-G1-Ir:PVK=1:30)

= 6:9:24:61 (p-G1-Ir:PVK=1:10,standard)

= 13.4:9:24:53.6 (p-G1-Ir:PVK=1:4)

= 33.5:9:24:33.5 (p-G1-Ir:PVK=1:1)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(p-G1-Ir:PVK=1:60)/CsF/Al
2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(p-G1-Ir:PVK=1:30)/CsF/Al
3. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(p-G1-Ir:PVK=1:10)/CsF/Al
4. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(p-G1-Ir:PVK=1:4)/CsF/Al
5. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(p-G1-Ir:PVK=1:1)/CsF/Al

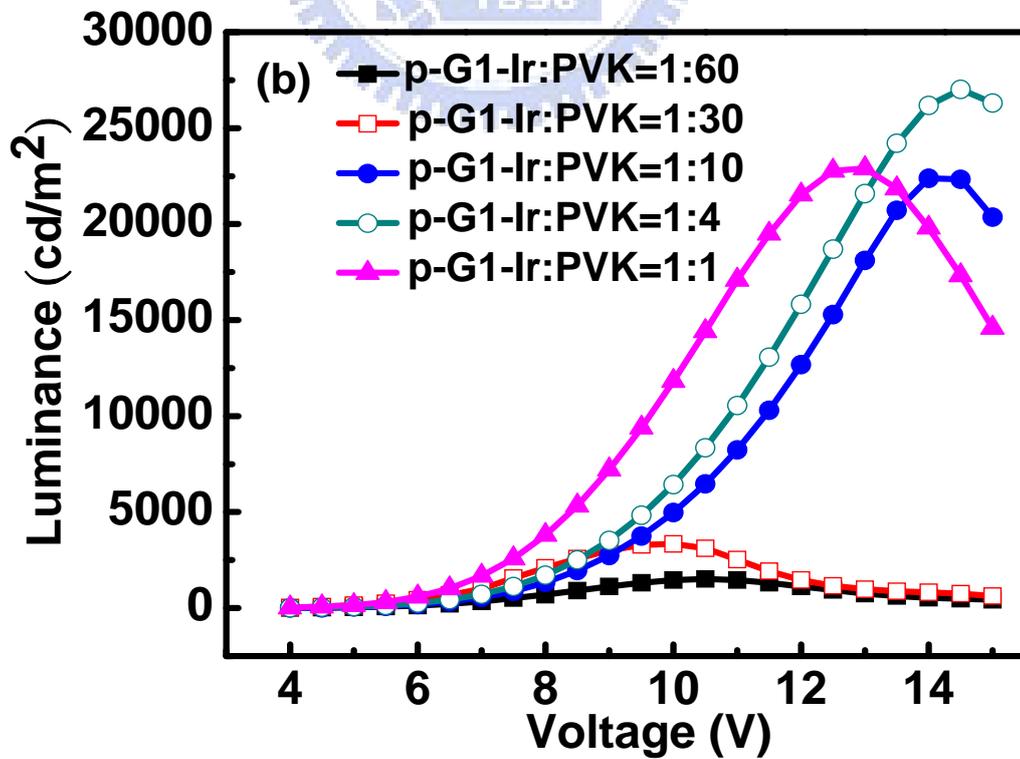
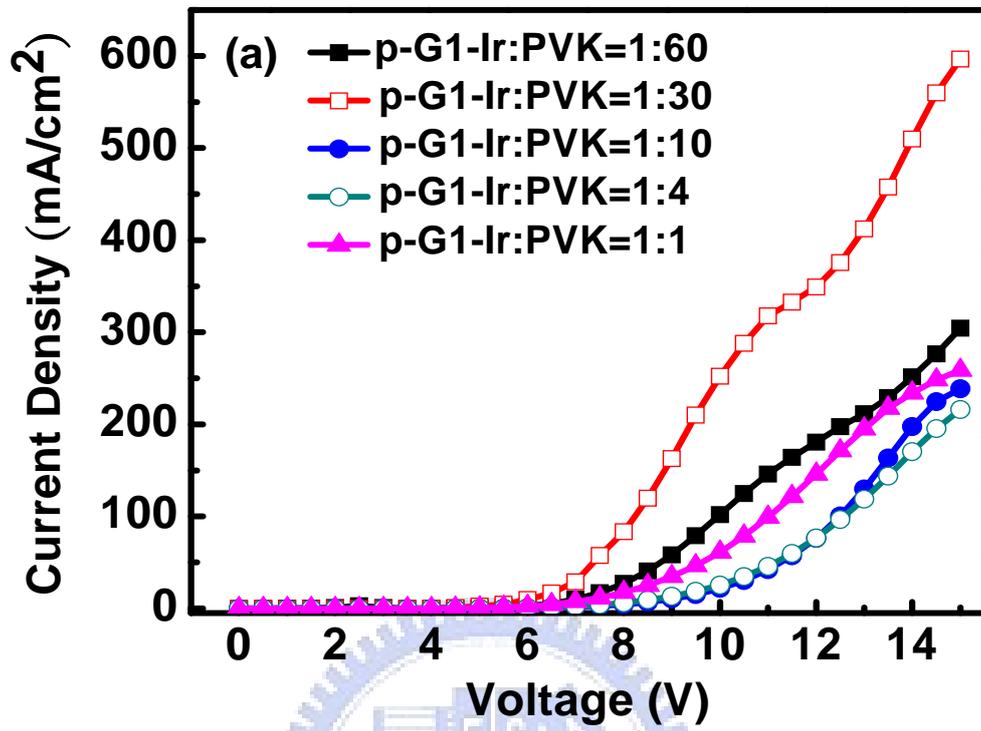
※退火條件:

-TFB 抽真空加熱 180°C，40mins

-EML 抽真空加熱 80°C，60mins

※製程刮刀 gap 寬度:60 μ m

實驗結果:



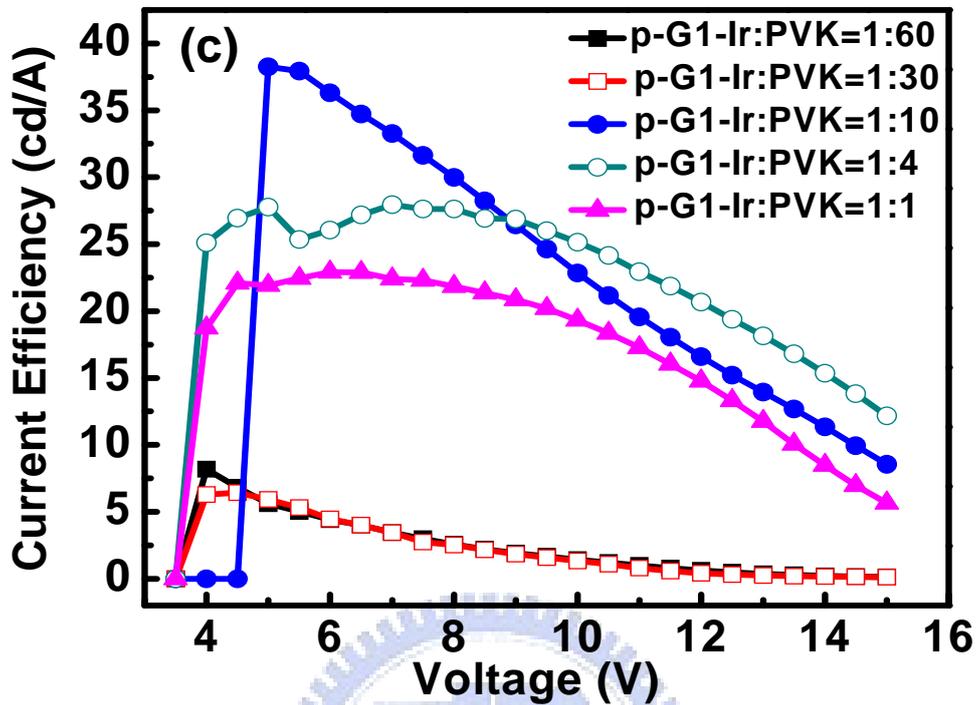


圖 4-10 調變 p-G1-Ir 與 PVK 之間的比例元件特性之(a)電流密度(b)亮度(c)效率曲線圖

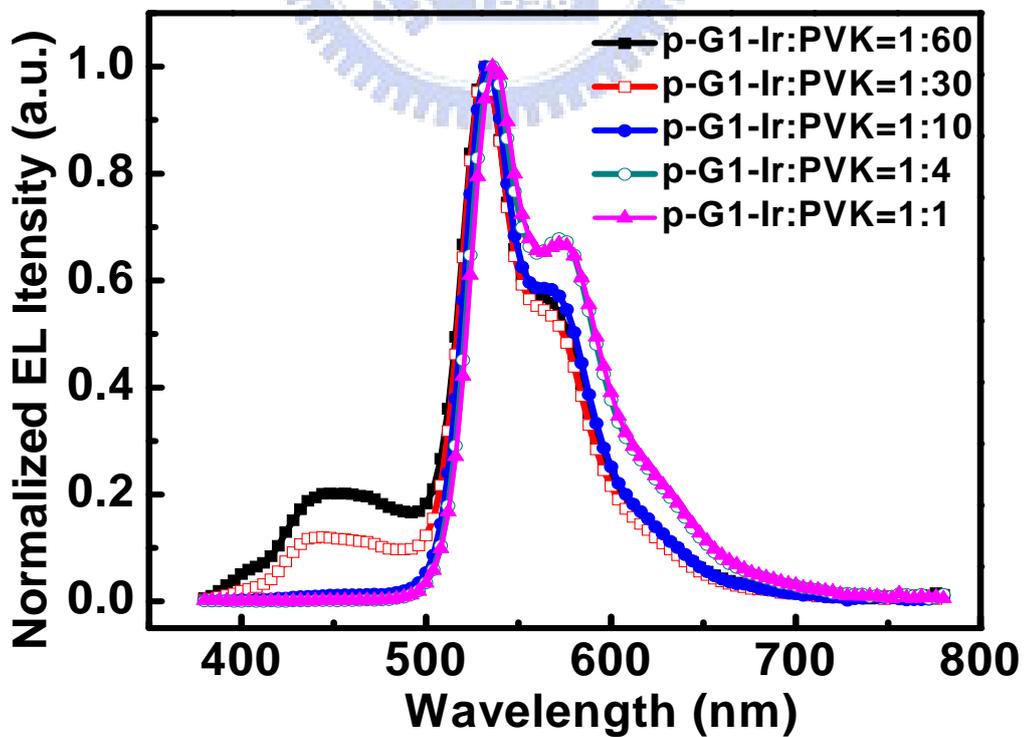


圖 4-11 調變 p-G1-Ir 與 PVK 之間的比例元件特性光譜圖(at 1000 cd/m²)

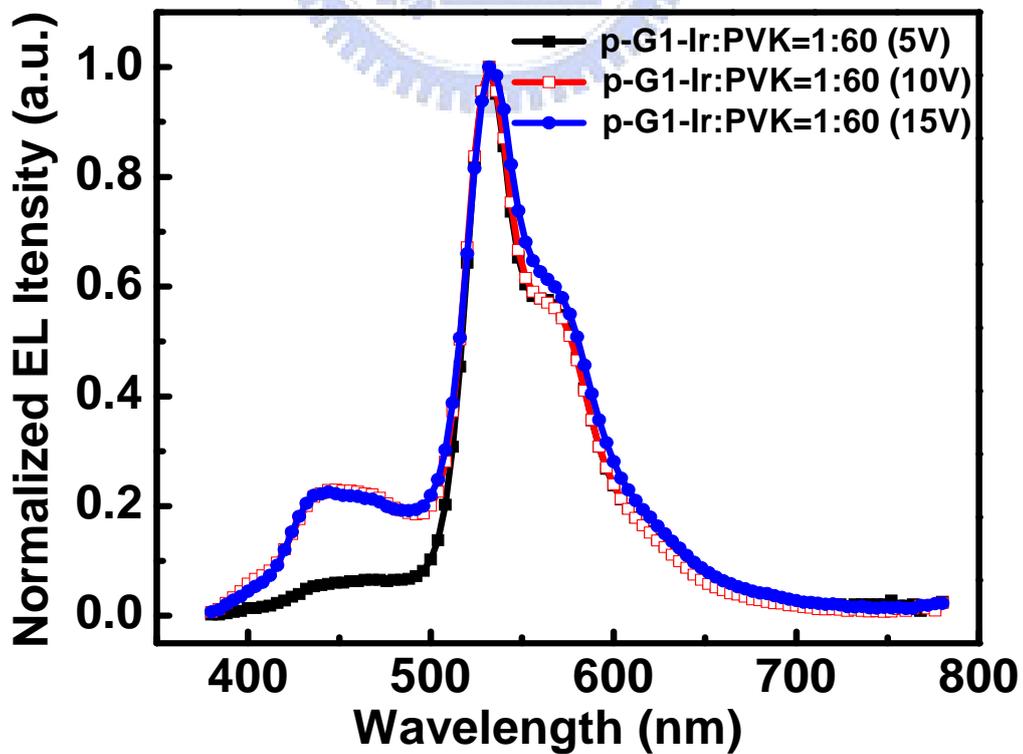
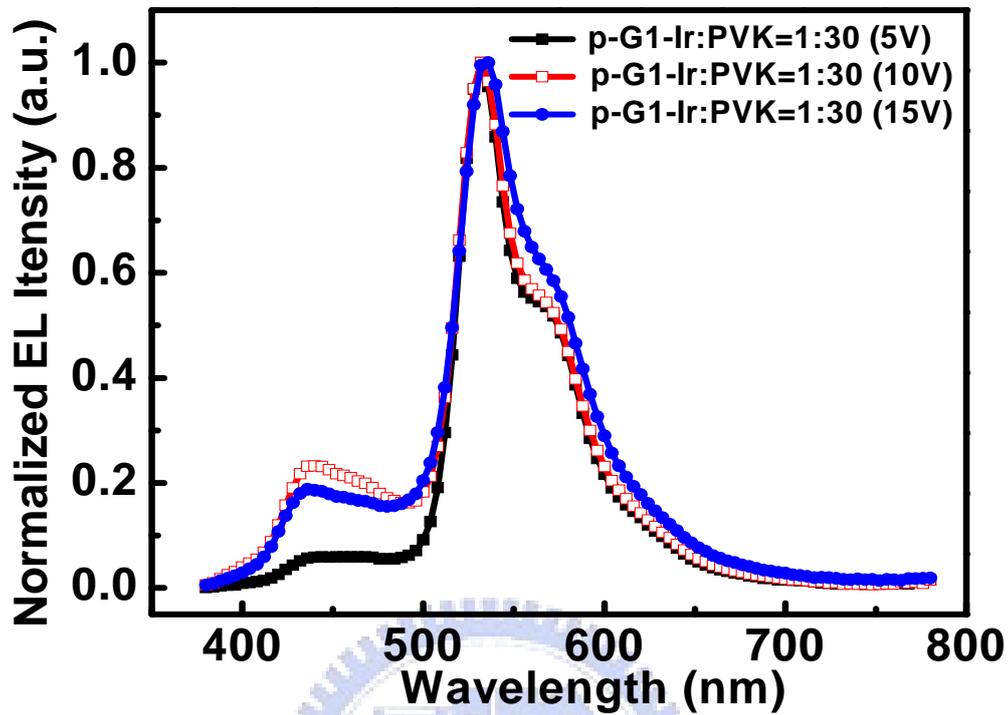


圖 4-12 p-G1-Ir:PVK=1:30 與 1:60 在不同電壓操作下的光譜圖

討論:

從實驗結果可以發現原先的比例 p-G1-Ir:PVK=1:10 所呈現的效率最高，此比例與一般 OLED 主客發光體之間摻雜的比例很接近，隨著 p-G1-Ir 比例的提高，可以發現比例到 p-G1-Ir:PVK=1:4 時，推測 triplet-triplet annihilation 的現象出現，使得效率已經有降低趨勢，當比例來到 p-G1-Ir:PVK=1:1 時效率降低的更明顯，不過整體效率還是頗高，仍可達 20 cd/A 以上，由此可證實 dendrimer 由於其特殊的分子結構確實可以承受較高的客發光體摻雜濃度，這也是 dendrimer 此種材料與一般小分子磷光發光材料不同的地方，而從圖 4-12 光譜圖由此可發現 p-G1-Ir 的比例提高，長波長波段的強度有增加的現象，使得元件的整體光色有往黃綠光偏移的趨勢。

當降低 p-G1-Ir 的比例至 p-G1-Ir:PVK=1:30 與 p-G1-Ir:PVK=1:60 時，此時元件整體的效率已經大幅度降低至 10 cd/A 以下，且亮度也大幅度地衰退，由圖 4-12 可發現短波長波段強度明顯出現，p-G1-Ir 比例越低短波長波段強度越明顯，且隨著操作電壓的提高，短波長波段的強度也越明顯，推測是主客發光體之間能量轉移不完全，少部分電子電洞在主發光體做結合，使得主發光體 PVK 放光所導致。

4-3-4 m-G1-Ir 在 PVK 系統的基本元件結構與加入 TPBi 測試

動機: 在 PVK 系統中把原先的 Ir(mppy)₃ 改成 m-G1-Ir 做初步測試

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone, 15mins

※材料配置:

- TFB 1wt% in toluene, m-G1-Ir 2wt% in toluene

- m-G1-Ir:TPD:PBD:PVK=6:9:24:61 2wt% in co-solvent (chlorobenzene and toluene)

- TPBi 0.5wt% in methanol

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/EML/CsF/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/CsF/Al

3. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML/TPBi/LiF/Al

※退火條件:

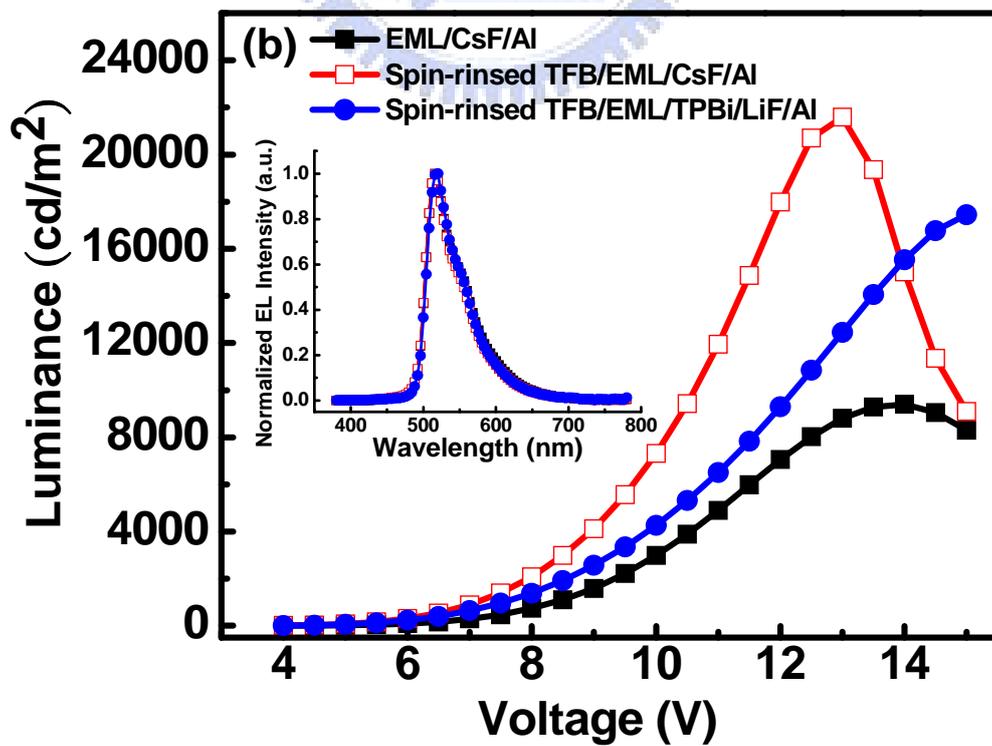
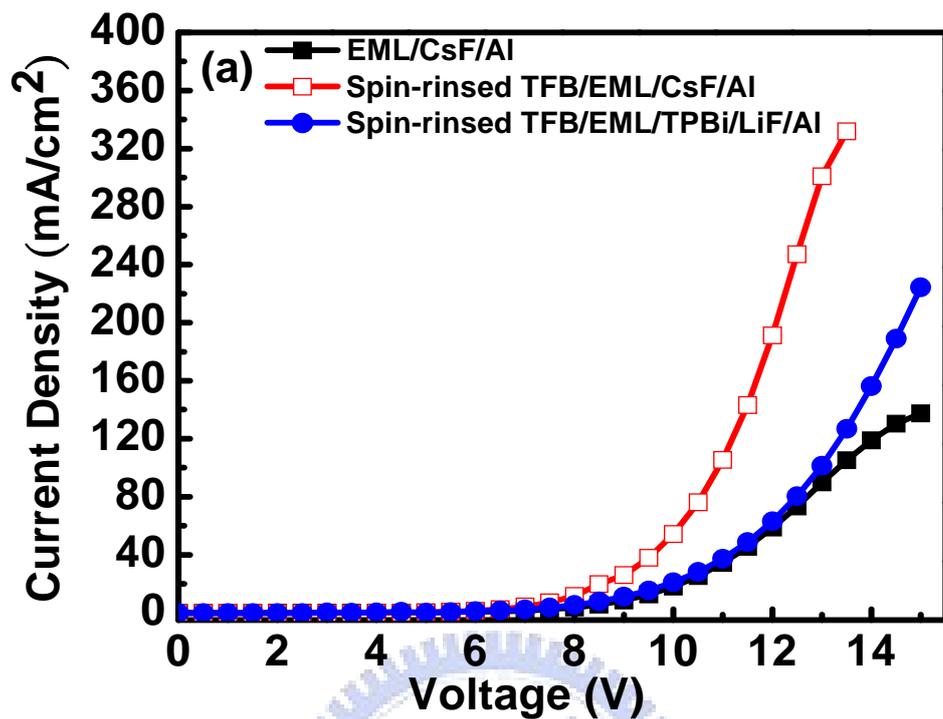
-TFB 抽真空加熱 180°C, 40mins

-EML 抽真空加熱 80°C, 60mins

-TPBi 無經過退火步驟

※製程刮刀 gap 寬度:60 μm

實驗結果:



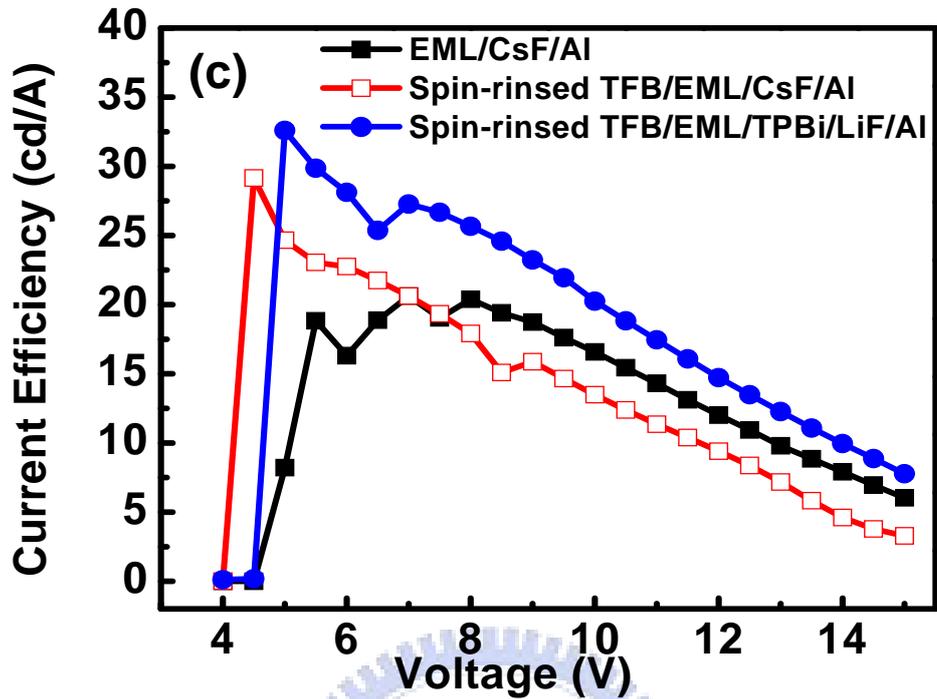


圖 4-13 m-G1-Ir 在 PVK 系統的基本元件結構與加入 TPBi 測試示意圖與光譜圖

討論:

由實驗結果可以發現 m-G1-Ir 與 p-G1-Ir 類似，在 PVK 系統中也有不錯的結果，加了 spin-rinsed TFB 之後，整體元件效率有提升，最高效率達 29 cd/A，更一步加了 TPBi 之後整體元件效率更為提高，最高效率達 33 cd/A，在放光光譜部分，與 p-G1-Ir 一樣皆有長波長波段部分出光的現象，不過沒 p-G1-Ir 明顯，因此光色比較偏純綠光與 Ir(mppy)₃ 較接近。

4-3-5 m-G1-Ir 與 PVK 主客發光體之間的比例調整測試

動機:由於 dendrimer 其獨特的分子形狀與大小，發光核心週圍有支鏈包覆著，使得發光體間作用而產生淬滅的現象較緩和，可承受較多的發光體濃度而不會影響到效率的展現，因此在主客發光系統中所佔的比例擁有調整的空間，接下來的實驗將會調整 m-G1-Ir 與 PVK 的比例來做調整測試。

製程條件:

※ITO 表面處理:UV-Ozone，15mins

※材料配置:

-TFB 1wt% in toluene，m-G1-Ir 2wt% in toluene

-p-G1-Ir:TPD:PBD:PVK= 2.16:9:24:64.84 (m-G1-Ir:PVK=1:30) 2wt% in co-solvent

= 6:9:24:61 (m-G1-Ir:PVK=1:10,standard)

= 13.4:9:24:53.6 (m-G1-Ir:PVK=1:4)

= 33.5:9:24:33.5 (m-G1-Ir:PVK=1:1)

※結構設計:

1. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(m-G1-Ir:PVK=1:30)/CsF/Al

2. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(m-G1-Ir:PVK=1:10)/CsF/Al

3. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(m-G1-Ir:PVK=1:4)/CsF/Al

4. ITO/PEDOT:PSS(AI4083)/spin-rinsed TFB/EML(m-G1-Ir:PVK=1:1)/CsF/Al

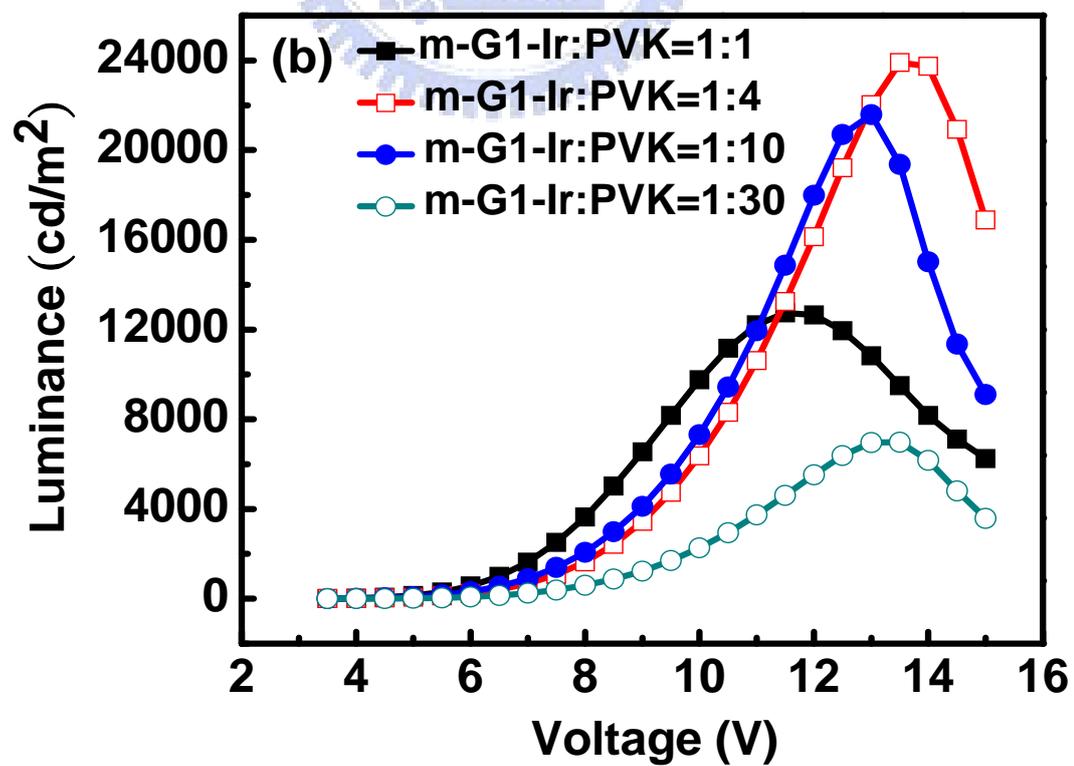
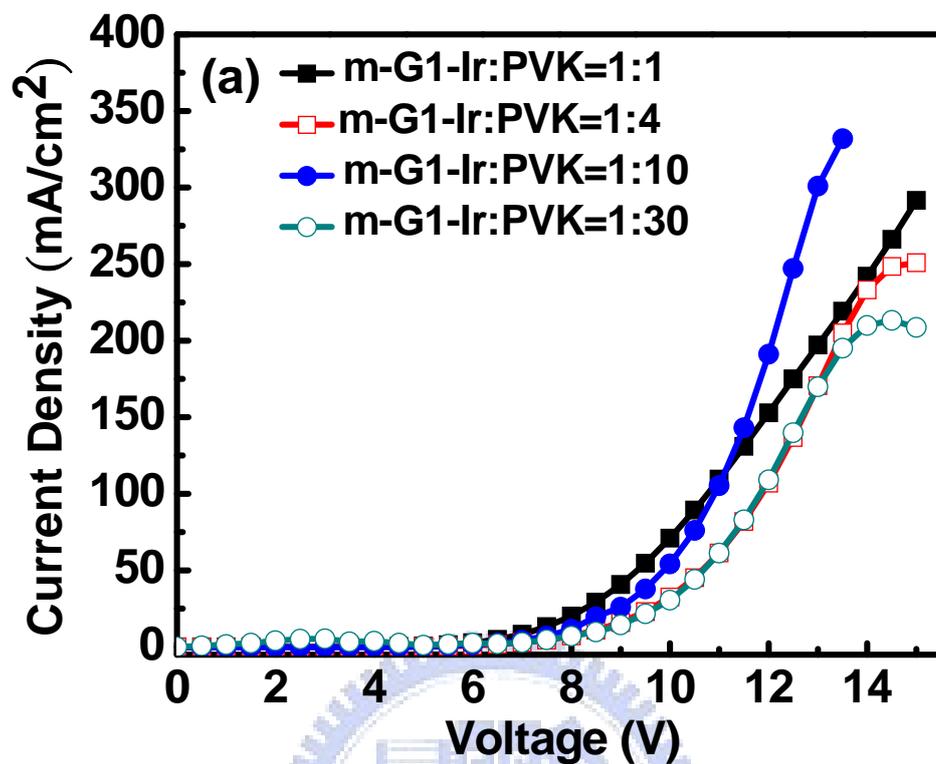
※退火條件:

-TFB 抽真空加熱 180°C，40mins

-EML 抽真空加熱 80°C，60mins

※製程刮刀 gap 寬度:60 μm

實驗結果:



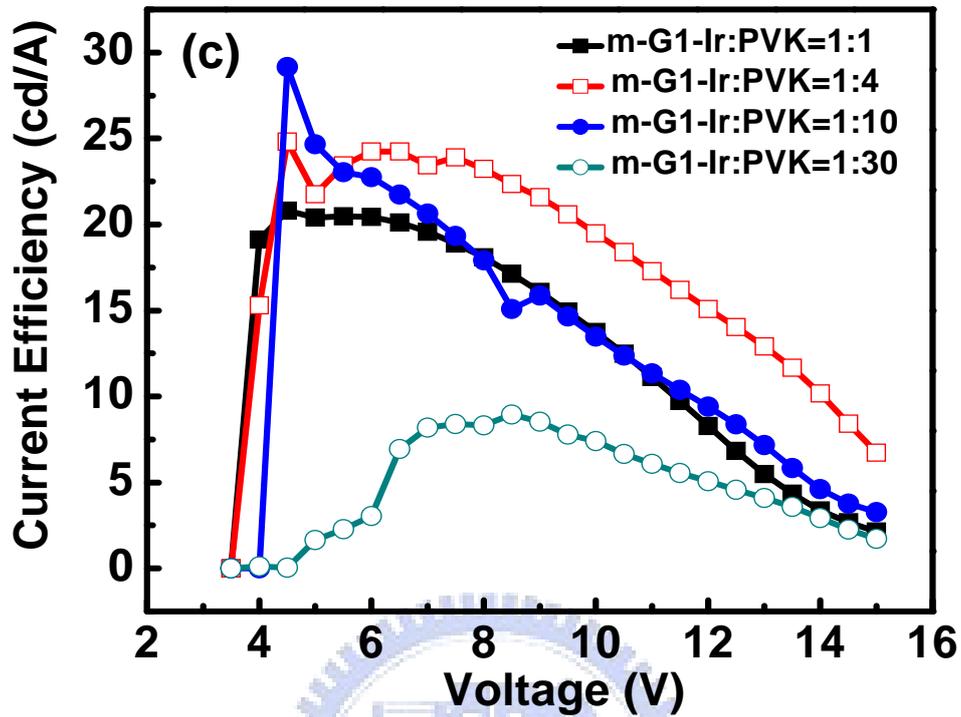


圖 4-14 調變 m-G1-Ir 與 PVK 之間的比例元件之(a)電流密度(b)亮度(c)效率之曲線圖

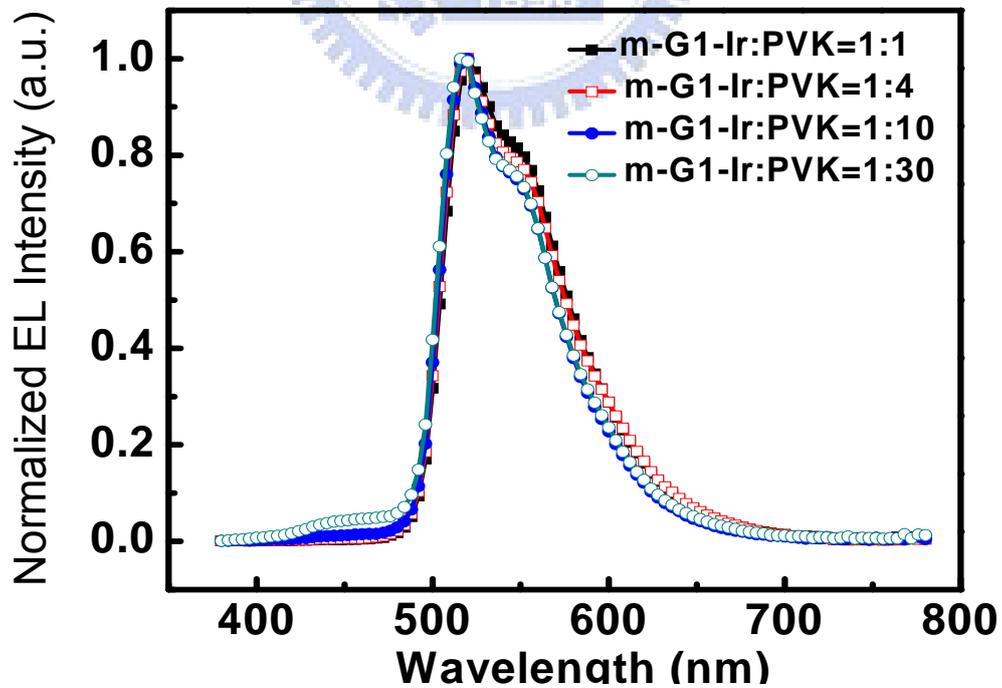


圖 4-15 調變 m-G1-Ir 與 PVK 之間的比例元件特性光譜圖(at 1000 cd/m²)

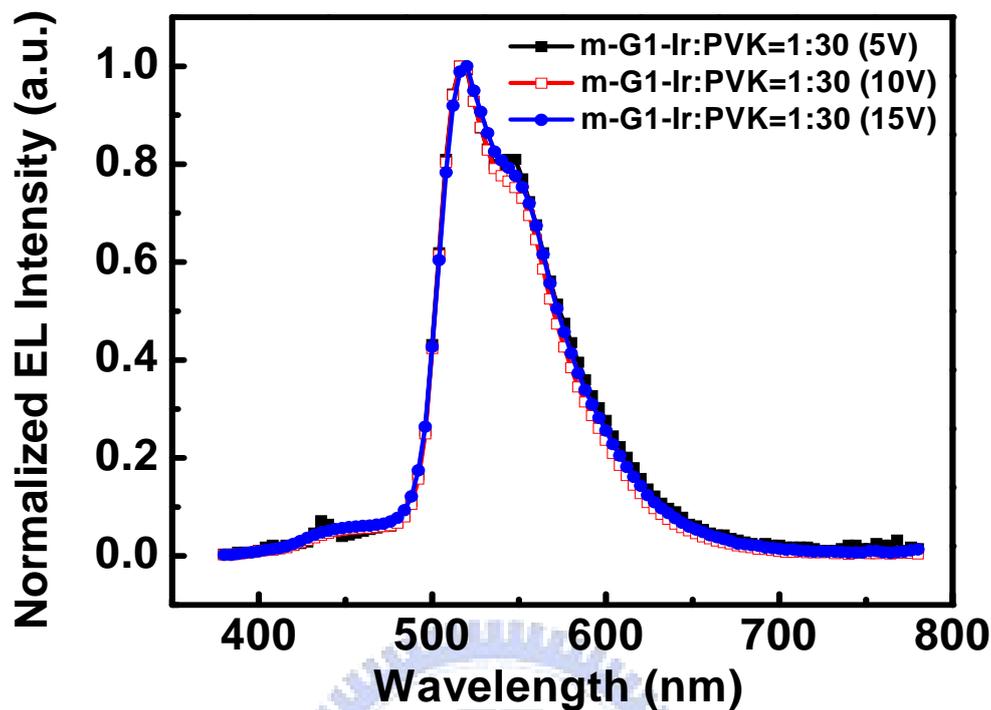


圖 4-16 m-G1-Ir:PVK=1:30 在不同電壓操作下的光譜圖

討論:

由實驗結果可以發現 m-G1-Ir 與 p-G1-Ir 相似，皆有承受較高的客發光體摻雜濃度的特性，即使比例調到了 m-G1-Ir:PVK=1:1 時，效率依然可達 20 cd/A 以上，隨著 m-G1-Ir 的比例提高，長波長波段的強度與 p-G1-Ir 相似皆有增強的現象，不過沒 p-G1-Ir 明顯，整體光色有些微往黃綠光偏移的趨勢。

當比例為 m-G1-Ir:PVK=1:30 時，與 p-G1-Ir 相似，效率與亮度皆有明顯地衰退，短波長波段的光也有出現，不過放光強度並不非常明顯，且隨著操作電壓的提高，短波長波段的強度也有些微地增加，推測是主客發光體之間能量轉移不完全，少部分電子電洞在主發光體做結合，使得主發光體 PVK 放光所導致。

相較於 p-G1-Ir，m-G1-Ir 在經過大幅度地調變與 PVK 的比例下，光色偏移的程度比較不明顯，穩定度較高。

Chapter 5 結論

本篇論文有下列幾點結論：

1. 有別於傳統的熱蒸鍍成膜，我們試出小分子電子傳輸材料用溶液製程成膜，製作出全溶液製程多層結構的有機高分子發光元件。
2. 透過不同的退火溫度，可以發現 TPBi 的表面隨著不同的溫度有所變化，溫度越高，分子聚集現象越明顯，表面也越粗糙，過了 T_g 點之後出現了結晶現象，而元件的特性也會受到 TPBi 退火溫度的影響產生了變化，發現 TPBi 為經過退火步驟所呈現的效率最高，最高效率達 53 cd/A。
3. p-G1-Ir 與 m-G1-Ir 兩支 dendrimer 材料在 PVK 主客系統中測試皆有不錯的效果，由於其獨特的分子結構，因此可承受較高的客發光體摻雜濃度，這是與一般小分子磷光發光材料較為不同的地方。



Reference:

- [1] C. W. Tang and 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. Burns, and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
- [3] S. O. Jeon, C. W. Joo, K. Yook, J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 94, 093303 (2009).
- [4] S. R. Tseng, S. C. Lin, H. F. Meng, H. H. Liao, C. H. Yeh, H. C. Lai, S. F. Horng, C. S. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 163501 (2006).
- [5] S. R. Tseng, S. Y. Li, H. F. Meng, Y. H. Yu, C. M. Yang, H. H. Liao, S. F. Horng, and C. S. Hsu, *J. Appl. Phys.* 101, 084510 (2007).
- [6] X. Yang, D. C. Müller, D. Neher, K. Meerholz, *Adv. Mater.* 18, 948 (2006).
- [7] S. C. Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* 14, 975 (2002).
- [8] J. J. Park, T. J. Park, W. S. Jeon, R. Pode, J. Jang, J. H. Kwon, E. S. Yu, M. Y. Chae, *Org. Electron.* 10, 189 (2009).
- [9] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B. K. Choi, P. S. Ahn, *Appl. Phys. Lett.* 91, 093512 (2007).
- [10] S. R. Tseng, H. F. Meng, K. C Lee, S. F Horng, *Appl. Phys. Lett.* 93, 153308 (2008).
- [11] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *NATURE* 395 (6698) (1998)
- [12] S. A. Choulis, V-E Choong, M. K. Mathai, F. So, *Appl. Phys. Lett.* 87, 113503 (2005)

