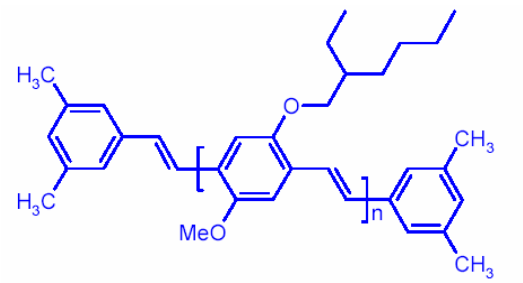
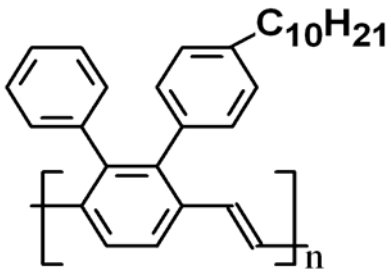
Chapter4 Experiment result

4-1 Exp 1 單層白光元件製作

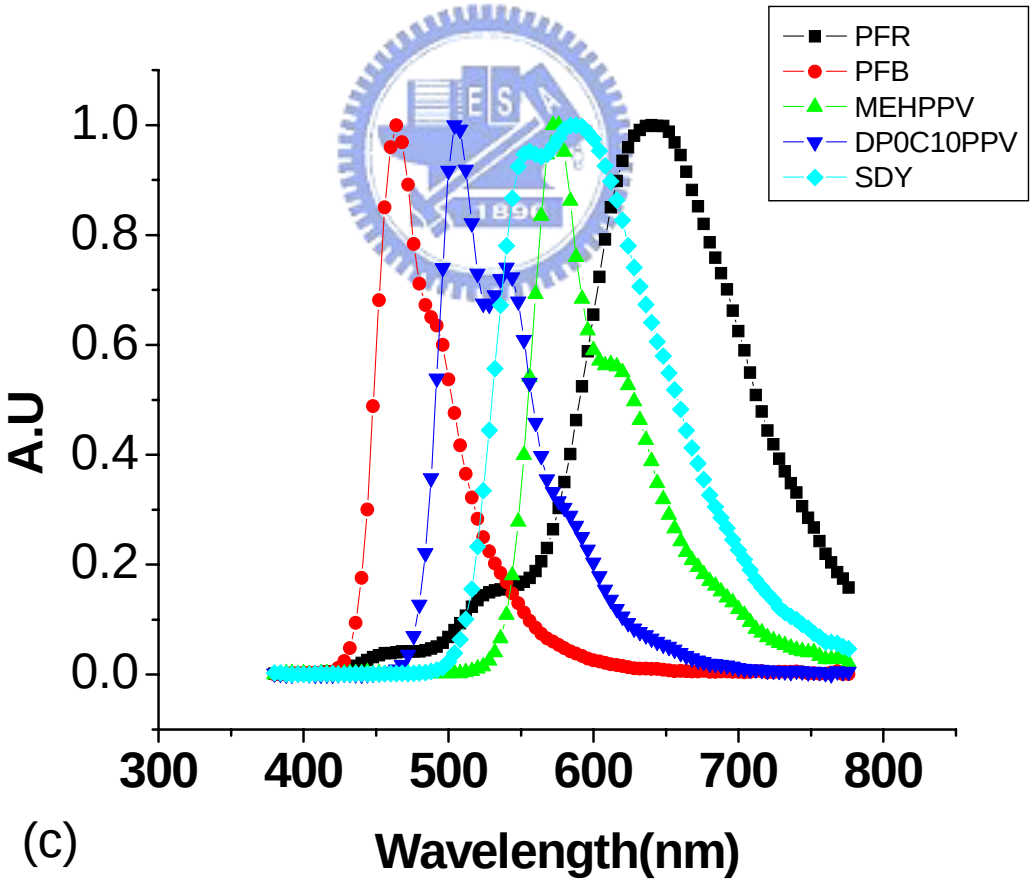
以下先介紹一些的發光材料光譜以及結構式，其中 PF series 為向 Dow Chemical 購買:



(a) MEH-PPV



(b)DPOC10



(c)

Fig 4-1 (a)MEH-PPV (b)DP0C10-PPV (c)EML Material spectrum

在此我們先從單層白光層元件開始作，希望用 Blending 的方式達到單層白光的效果:

Device 1:　ITO-PEDOT-BP79:DP0C10(8%):MEHPPV(2.5%)-LiF-CaAl

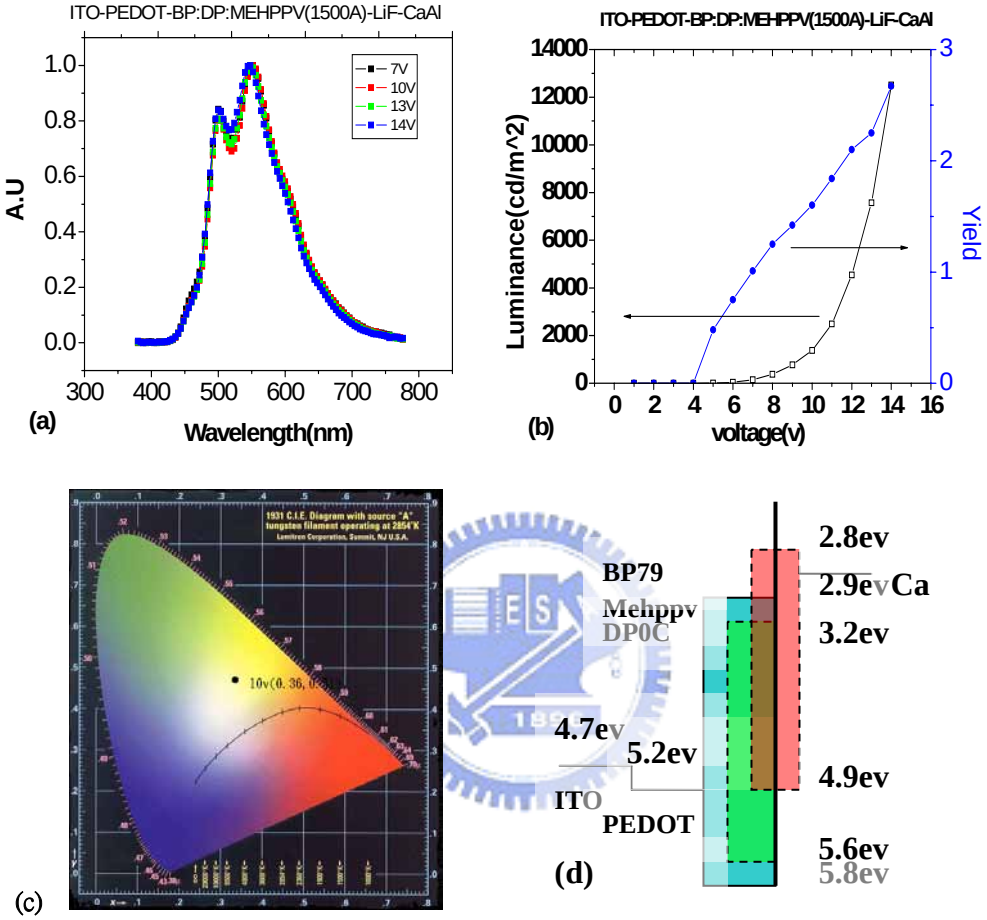
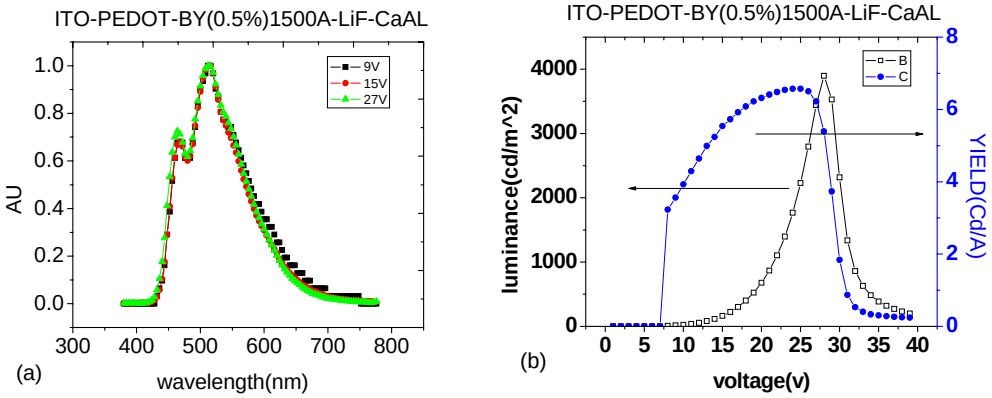


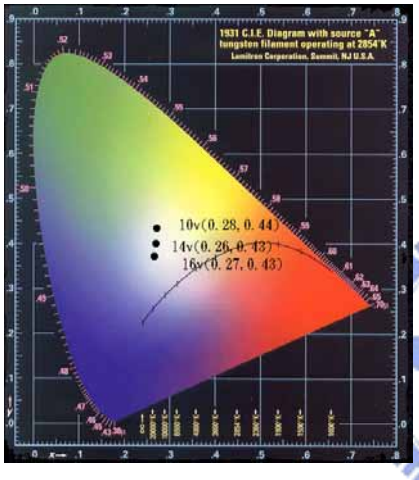
Fig 4-2　Device 1(a)Spectrum (b)V vs Y vs L (c)CIE point (d)Energy Diagram

討論:

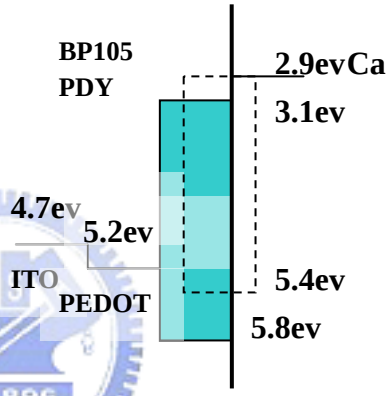
Device1 是希望利用讓單層元件藉由 Blending 的方式發光，使用 BP79 當 Host，並藉由 Energy transfer 讓 guest(Green,Red)發光，10v 時亮度達 8000cd/m^2，yield 最高達 2.7cd/A，最高亮度 12000cd/m^2，但由於 MEHPPV 的 Domain peak 在 550nm 附近，其光色有點偏黃，10v 時 其元件在 CIE 座標上(0.36,0.50)。

Device 2: ITO-PEDOT-BP105:SDY(0.5%)(tolune,1000A)-LiF-CaAl





(c)



(d)

Fig 4-3 Device 2(a)Spectrum (b)V vs Y vs L (c)CIE point (d)Energy Diagram

討論:

在 Device 2 中我們希望利用藍黃互補色的特性，來達到白光的目的，所以在此必須降低 guest 在 host 中的比例來達到元件中也會有 Blue emission 的效果，在此我們元件效益最高到達 6.5cd/A，最高亮度 4000cd/m^2，但其 turn on voltage 在 10v，10V 時 CIE(0.3,0.42) 。由於此元件在 CIE 上表現白偏綠，我們在 Device 3 中加入 Red emission 來使其在較靠近白光位置。其紅光材料我們選用 DOW 的 PF(R)來使用。希望能有效的增加紅光部分。

Device 3: ITO-PEDOT-BP105:SDY(0.5%):PF(R)(1000A)-LiF-CaAl

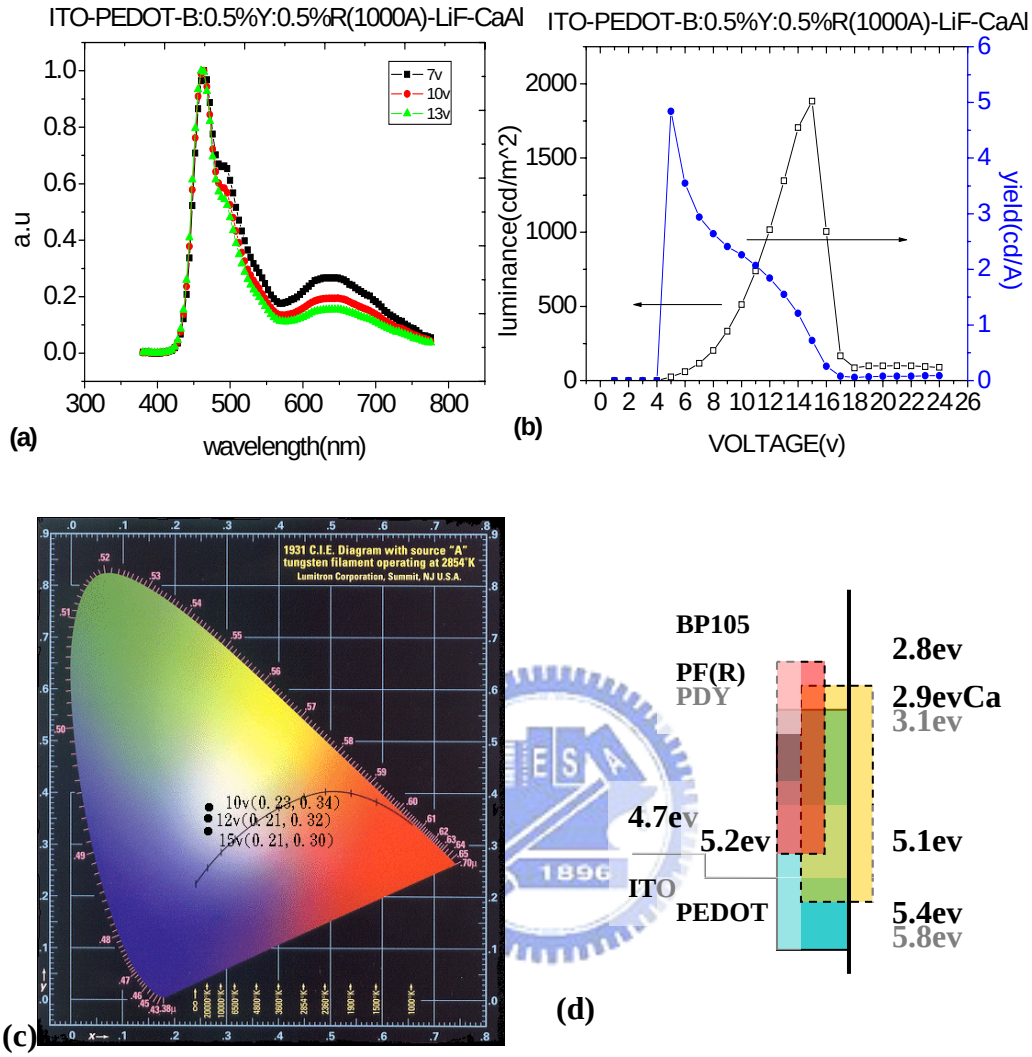


Fig 4-4 Device 3 (a)Spectrum (b)V vs Y vs L (c)CIE point (d)Energy Diagram

討論:

在我 Device 3 們發現光譜在紅光部分有增加的現象，但是黃光部分相對減弱，所以亮度變弱，其 10v 時亮度達 500cd/m^2，亮度最高達 2000cd/m^2，最高效益 5.1cd/A，CIE (0.22,0.34) at 10v。

單層白光元件有光色穩定與製程容易的優點，但是如果要提高元件效益與結構變化，則多層元件是必要的趨勢，但要做到多層發光元件，則必須優先解決高分子材料易溶於有機溶劑而無法製作多層的難題

4-2 Exp 2 高分子膜溶解性測試

高分子薄膜多層製作困難的問題主要在於當元件在 HTL 上旋塗完第一層發光層時並加熱直至有機溶劑揮發後，再旋塗第二層時，第二層材料的有機溶劑會溶掉部分已成膜的第一層發光層，如此會使得層與層之間的介面不明確並使得每層高分子的厚度變的無法明確掌握，在元件上的製作上將會使得變因增加而且降低同元件的重複性。

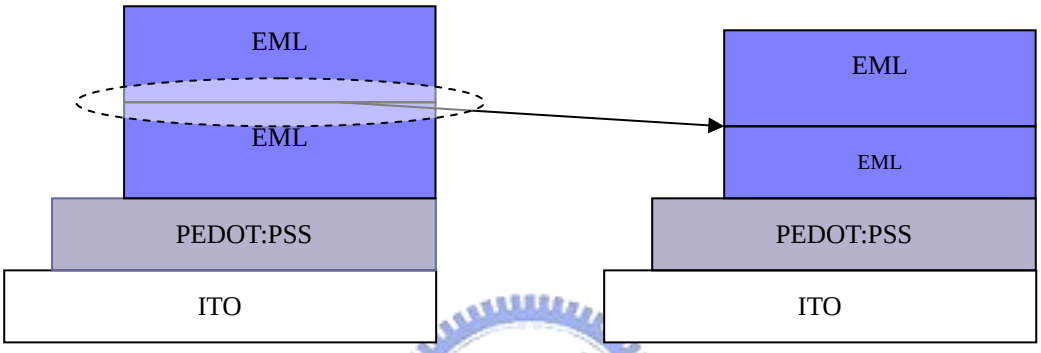


Fig 4-5 PLED 互溶示意圖

本實驗主要以 Dow Chemical 所出產藍光材料 BP-79 爲主，其主要結構爲 PF series，選此材料的原因主要是因多層結構的 blending 機制中主以 Blue-emission 爲 Host，所以每層發光層幾乎都有藍光材料，且 BP-79 本身溶解性極佳，在嘗試上可說是最佳選擇。

4-2.1 緩衝層材料測試

這個測試基本上是在 IT0 基板上(需經過 RCA clean)旋塗上一層發光(BP-79)，放進真空 Holder 後放置於 Hotplate 上加熱 120c，烤乾成膜後。再旋塗上一層緩衝層(Buffer layer)隨即旋塗上有機溶劑(在此我們選用 xylene)，藉以測試緩衝層對第一層發光層的保護效果。所配製的發光層材料我們選用 Dow chemical 的藍光材料 BP-79，溶液重量百分濃度爲 2%，其溶劑爲 xylene。經測厚儀(ET-4000)量測後得知其膜後與轉速的關係如下:

轉 速(rpm)	1000	2000	3000	3500	4000	4500
膜厚 (A)	1800	1200	980	850	700	640

表 4-1 BP79 轉速與膜後關係表

在此我們先作一個測試發現如果不加緩衝層保護第一層時，直接旋塗第二層有機溶劑時，**其第一層藍光發光層會被旋塗的有機溶劑溶解大約 1400A**，由此可知緩衝層的保護是需要的。

緩衝層材料選擇主要分以下幾大類:

(1) 烷類

由於烷類本身也屬於有機材料，不會破壞下層的高分子薄膜，而由 n-Hexane 作爲選擇的開始，是由於期望藉由 n-Hexane 本身高揮發性來達到既有緩衝效果又可藉由高溫把緩衝層材料揮發掉，接下來依序嘗試不同的烷類，其炭鏈一增加其熔點即增加。其中在 Room temp 下，除 Ocdecane(c18)是固態之外，其餘皆爲透明液態。Ocdecane(c18)的 B.P 是 50C，所以要先放置於 Hot plate 上以 50c 加熱 1min 左右即變成液態，即旋塗上至元件，其會形成類似石臘的薄膜，藉以達到保護發光層的效果。

BP79 原始厚度(A)	1530	1720	1570	1600	1520	1700
烷類	n-Hexane(C6)	Octane(C8)	Nonane (C9)	(C10)	(C13)	(c18)
加第二層溶劑(xy)後發光層剩餘厚度(A)	430	630	440	550	320	610
溶解厚度(A)	1100	1090	1130	1050	1100	1090

表 4-2 烷類溶解度測試表

由上表可知選用烷類當緩衝層時，第一層發光層被溶解 1000A~1150A 左右，雖有保護效果但仍不足。

(2) 醇類

選擇此材料是希望藉由醇類本身的親水性，防止旋塗上去的有機溶劑迅速的滲透下去，藉此達到隔離的效果。

BP79 原始厚度(A)	1630	2000	1650	2140	2020
醇類	Ethanol	Meathanol	IPA	Glycerol	1,2 propylene glycol
加第二層溶劑(xy)後發光層剩餘厚度(A)	670	920	650	2140	2020
溶解厚度(A)	960	1080	1000	0	0

表 4-3 醇類溶解度測試表

由上表可知選用醇類當緩衝層時，大部分的醇類第一層發光層被溶解有機溶劑溶解 950A~11000A 左右，雖有保護效果但仍不足。但 Glycerol(丙三醇)與 Glycol(丙二醇)卻能夠完全的保護下層發光層，原因是由於丙三醇的黏滯性極佳，不易被有機溶劑沖走而破壞下層發光層。

Temperature (C)	0	25	50	75	Boiling point
Glycerol (viscosity)		934	152	40	290 C
1,2-propylene glycol (viscosity)	248	40	113		187 C

表 4-4 丙二醇與丙三醇黏度與溫度對照表

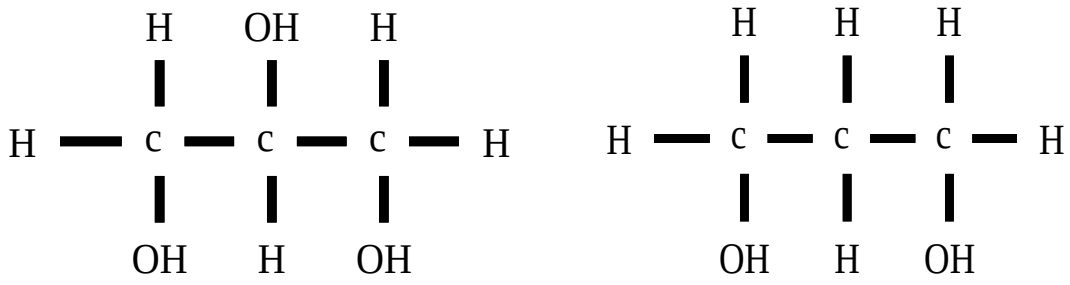
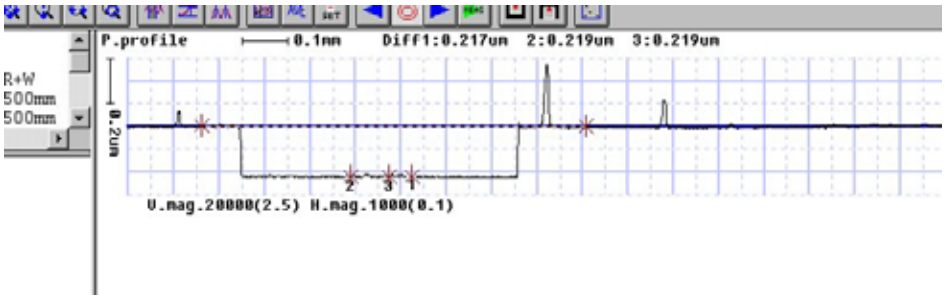
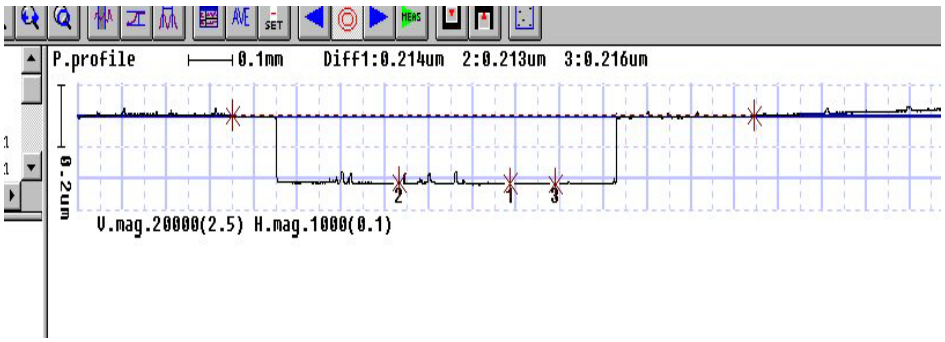


Fig 4-6 (a).Glycerol (b).Glycol 結構式



(a)



(b)

Fig 4-7 (a)BP105 原始膜厚 (b)旋塗上 Glycerol 後再旋塗有機溶劑後所測膜厚

由以上實驗結果可清楚的得知 Glycerol 是個極佳的緩衝層材料，接下來第二階段的測試即是作元件檢驗。

4-2.2 多層元件測試

接下來我們所作的實驗即是把 Glycerol 實際運用到元件上，觀察元件特性是否與普通單層有機發光二極體相同，並藉由一步步的嘗試去了解 Glycerol 加入後多層元件的製程條件，在此發光材料我們選擇仍 BP105 作爲基本的測試，我們首先介紹關於 BP105 特性:

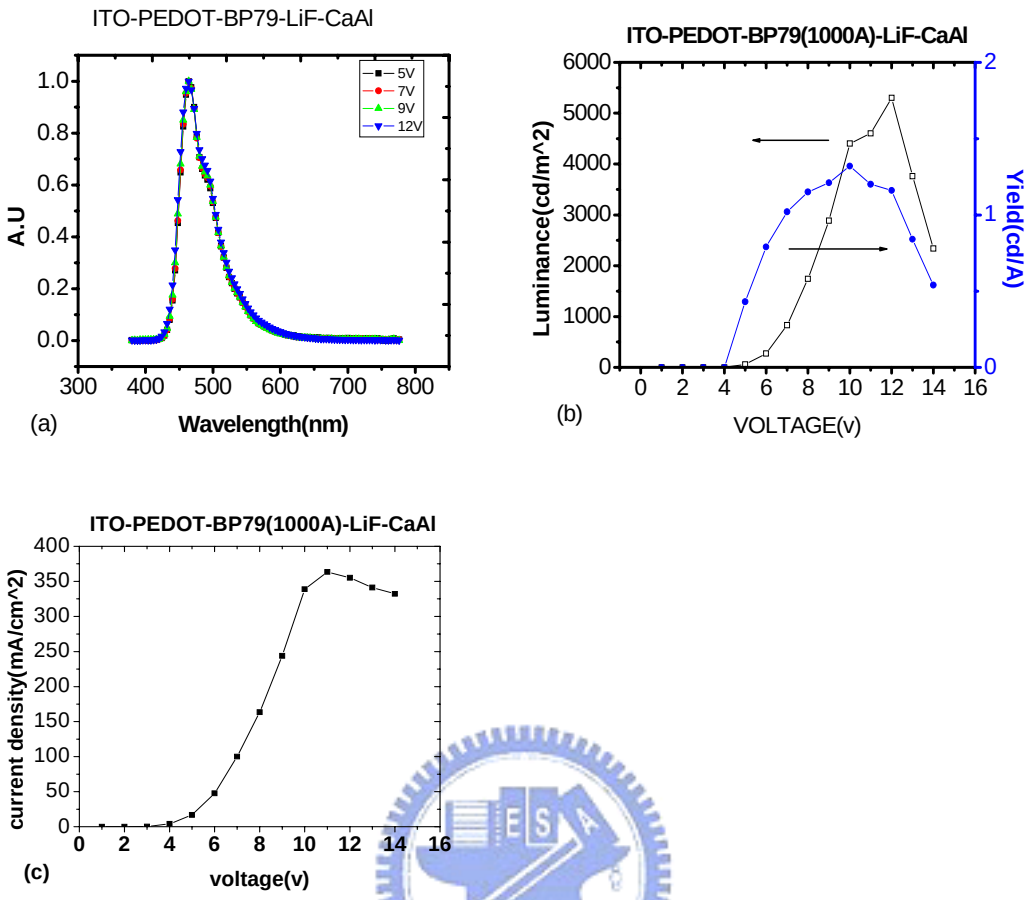


Fig 4-8　BP79 單層元件特性 (a).spectrum (b).L vs V & Y vs V (c).J & V

在此我們得知單層的 BP105 效益最高到達 1.8 Cd/A，亮度則達 6000 cd/m^2，接下來我們測試一個雙層藍光元件元件，其發光層總厚度與上述元件相同，但發光層之間的 Buffer layer 我們選用 Glycerol 來使用，其元件表現如下:

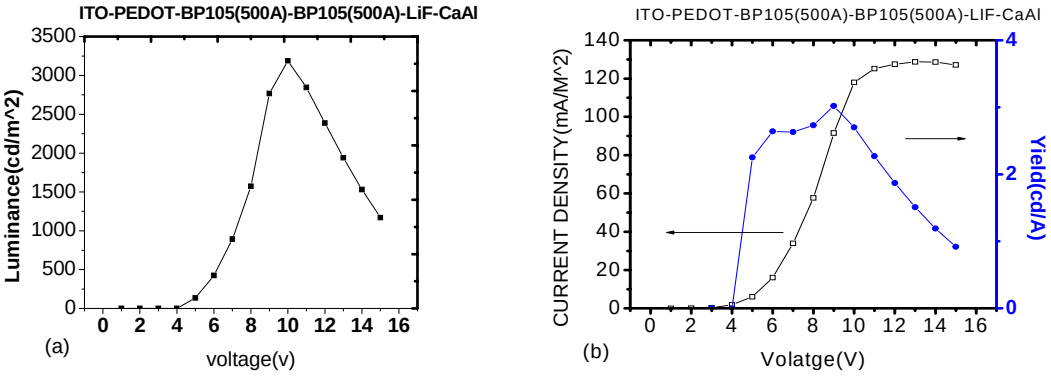


Fig 4-9　BP79 雙層藍光元件測試特性(a)L vs V (b)J vs V & Y vs. V

由雙層元件我們可得知在表現上來說，雙層藍光元件的發光效益比單層元件高，在物理上來討論可以判斷出載子由於發光層介面的阻擋效果變大而遭到阻擋，Excition 的形成數目在發光層介面上變多而增加其效益，但其雙層元件的電流密度明顯下降，我們有理由懷疑由於部分的 Glycerol 殘留而造成其電阻變大。

以下我們再作一個測試，來判斷是否殘餘的 Glycerol 會造成電阻變大，我們做兩組單層元件，其中實驗組在其元件發光層上旋塗上 Glycerol 之後放置 Hot Plate 上 baking 120 C for 40min 後蒸鍍上 LiF 與 CaAl 電極，對照組則沒有旋塗 Glycerol，Baking 完發光層後蒸鍍上 LiF 與 CaAl 電極。

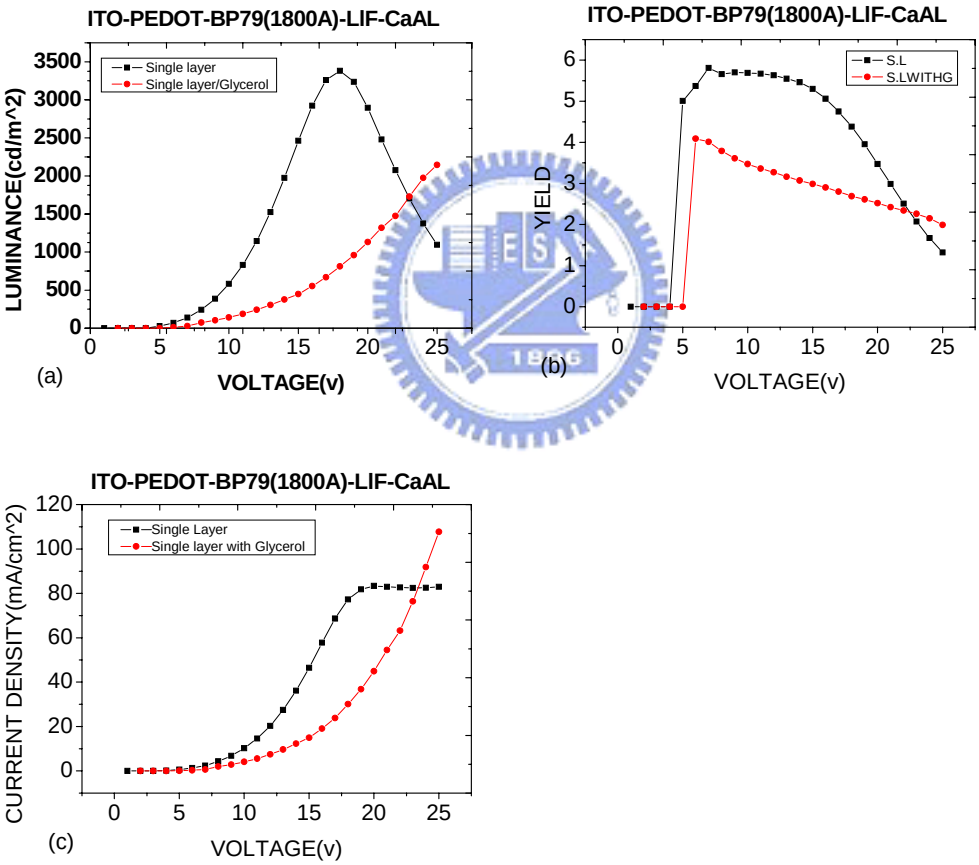
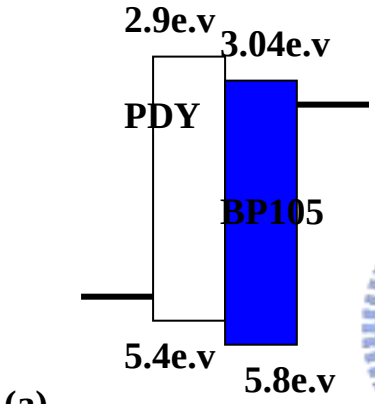


Fig 4-10　單層 BP105 W/WO Glycerol 測試(a)L vs V (b) Y vs V (c) J vs V

由上述實驗我們可得知 Glycerol 的殘留的確會使元件的電流密度變小，也使得 Turn on voltage 變高，所以有關 Glycerol 的製程條件決定是極為重要的。

4-2.3 Glycerol 的製程條件

現在我們考慮一個簡單的元件組合來測試有關 Glycerol 的製程條件，其元件設計是由兩個發光層組合而成，靠陰極的發光層爲 covion 的 PDY，靠正極的發光層爲 Dow chemical 的 BP105，而由能帶圖上，可以看出 BP105 有阻擋電洞傳輸的效果，可以進而達到電子電洞平衡的效果，在此我們改變 Glycerol baking 的時間去看此雙層元件的效果，在 Glycerol baking 的溫度上，由於 Glycerol 的沸點爲 290c，所以我們選取的溫度範圍爲 200c-290c 內，以及烤的時間變化 1min-90min:

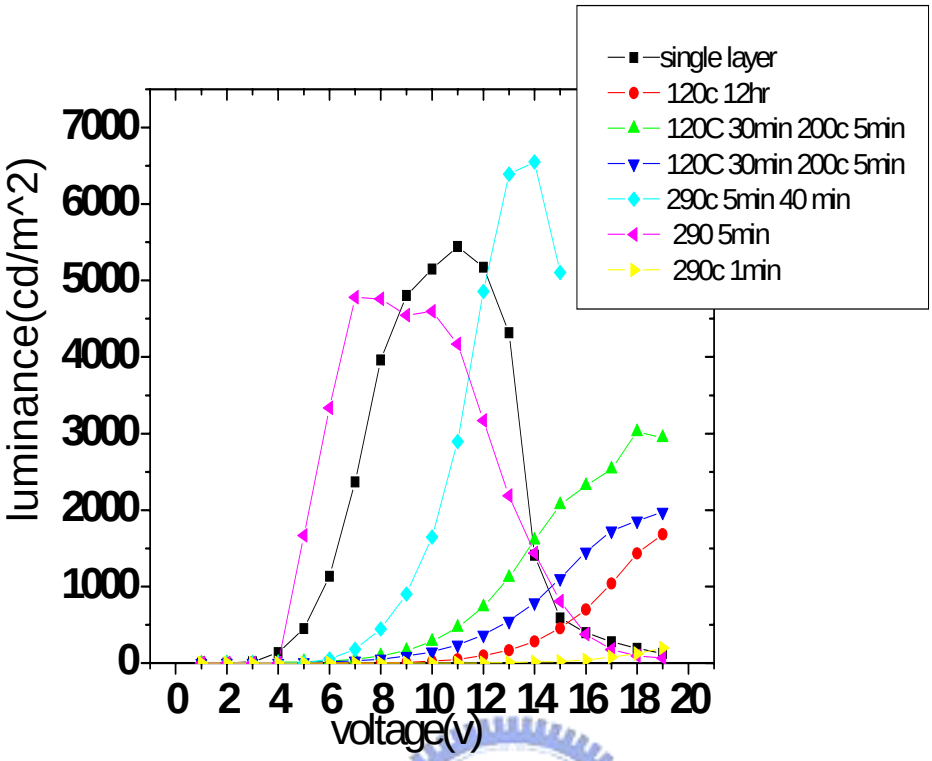


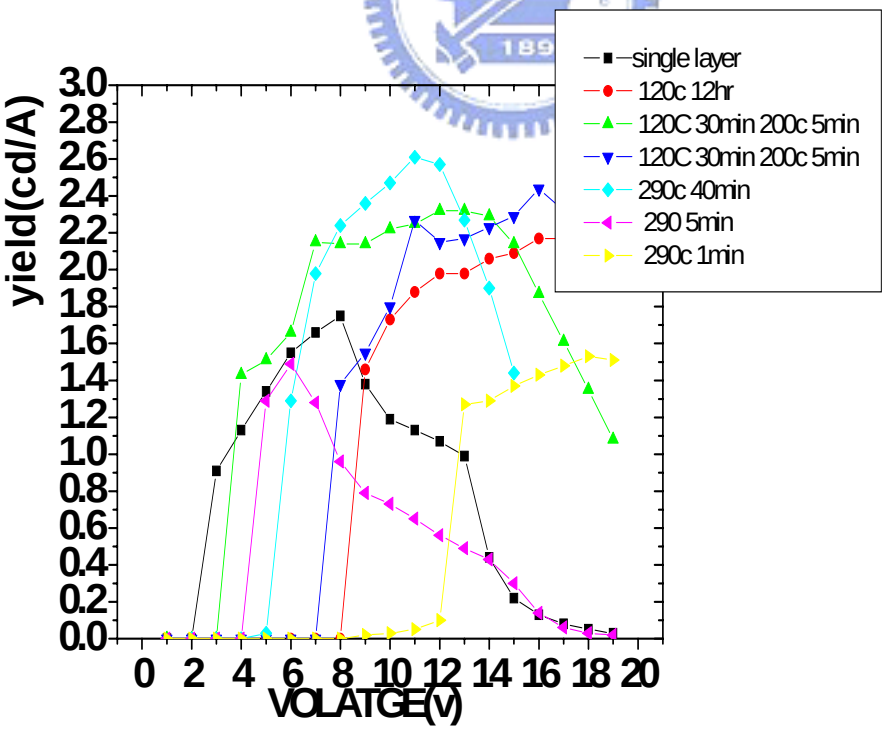
(a)

	Boiling point	Melting point
Glycerol	290 C	17.8 C

(b)

Fig 4-11 (a)Y/B 雙層能帶結構圖 (b).Glycerol 溶點與沸點


luminance(cd/m^2)
voltage(v)
single layer
120c 12hr
120C 30min 200c 5min
120C 30min 200c 5min
290c 5min 40 min
290 5min
290c 1min


yield(cd/A)
VOLATGE(v)
single layer
120c 12hr
120C 30min 200c 5min
120C 30min 200c 5min
290c 40min
290 5min
290c 1min

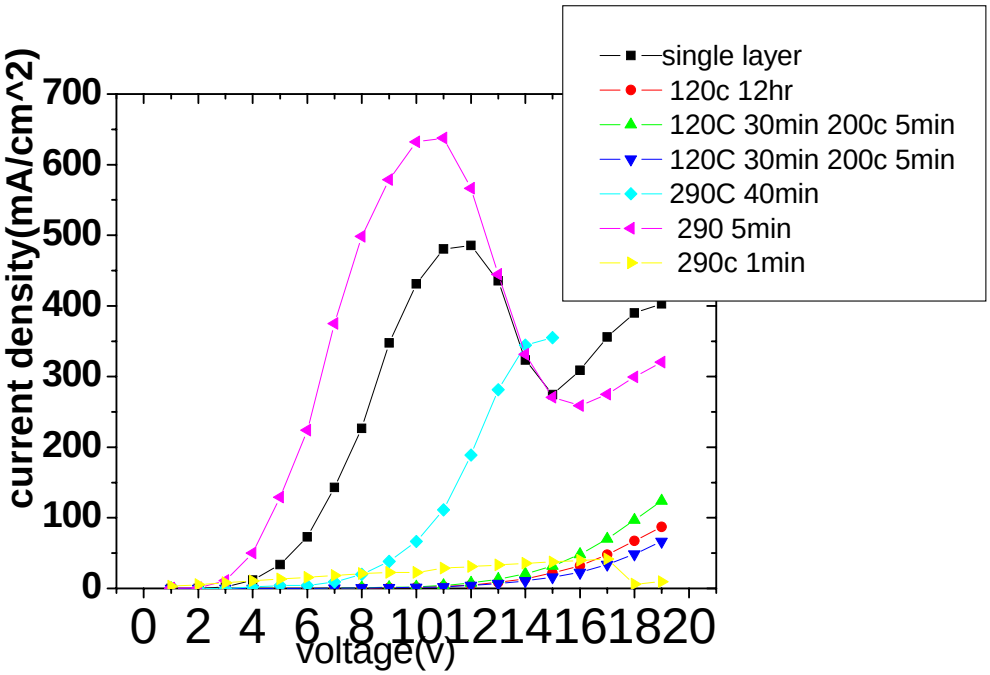


Fig 4-12 Pdy/BP105 加熱時間比較(a) L&V (b)Y&V (c)j &V

由以上結果可以發現，多層元件製作後在加熱的條件上，有需要高溫加熱的趨勢，在這次的比較中發現到以 290 c 加熱 40min 時在所有同樣元件中，電流密度明顯提升到與單層 PDY 相同，在效益方面也有所提升，所以可知在此條件下，Glycerol 有明顯被烤走，而使介面更爲貼合，而使元件的結構更明確。

4-2.4 多層白光元件製作

Device 4:

ITO-PEDOT-BP105(2%,xy)(980A)-BP105:DP(xy,0.5%)(850A)-BP105:PFR(xy,1%)(700 A)-LiF-CaAL

這多層結構希望可藉由多層同質介面來避免因爲多層間能障帶來載子傳輸阻礙，並由個別的三層分別發出三原色，發光層間以 glycerol 做爲緩衝層。

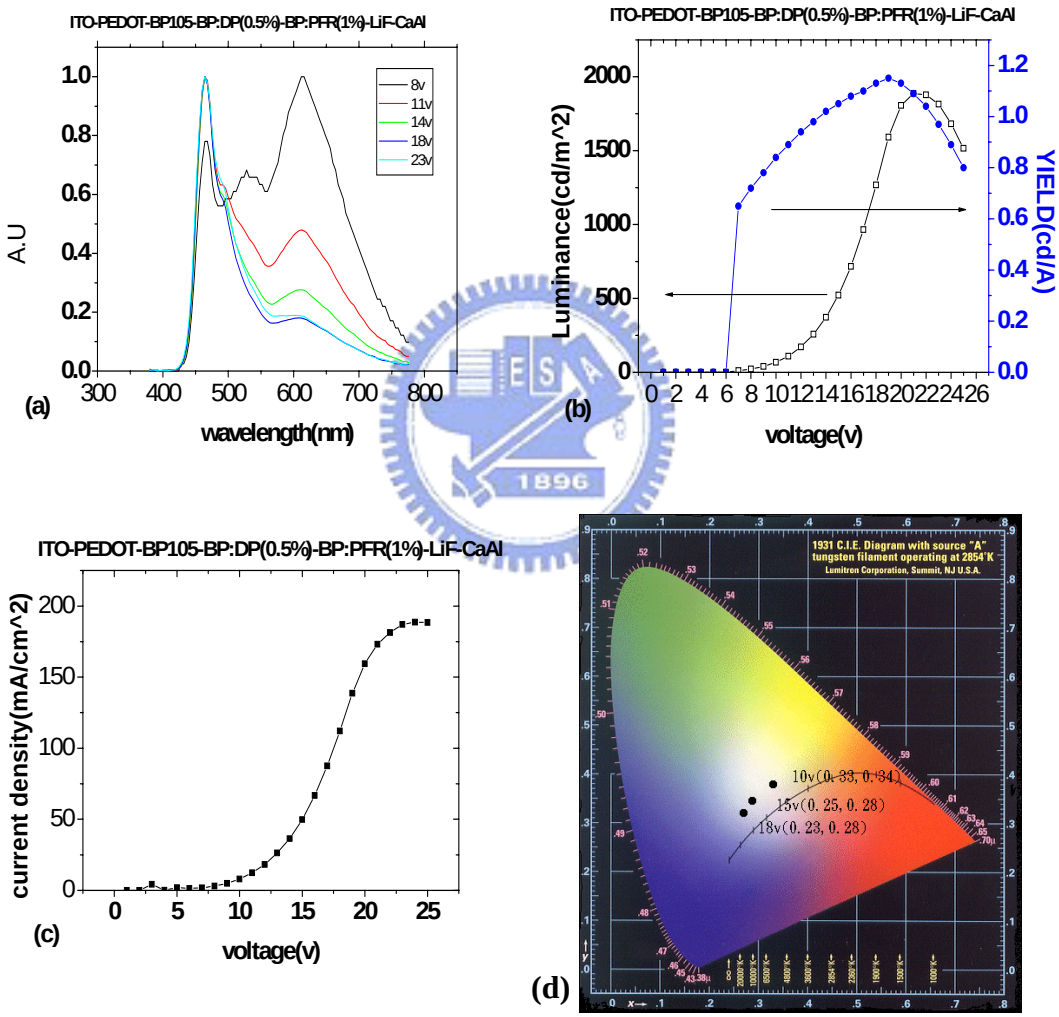


Fig 4-13 Device 4 (a)spectrum (b) L&Y vs V (c) J vs V (d)CIE

討論:

Device 4 其元件 R.G.B 光色都有明顯的主峰，於 10v 已達白光座標(0.33,0.34) ，效益最高達 1.2cd/A，亮度爲 2000cd/m^2。

Device 5:

ITO-PEDOT-Bp105(xy 2%)(1500A)-Y(tolune 0.6%)(200A)-LiF-CaAl

Device 5 是希望屬於異質多層結構，兩層發光層由各別爲黃光(PDY)與藍光(BP105)，希望可由互補色原理來達到白光目的，發光層間以 glycerol 做爲緩衝層。

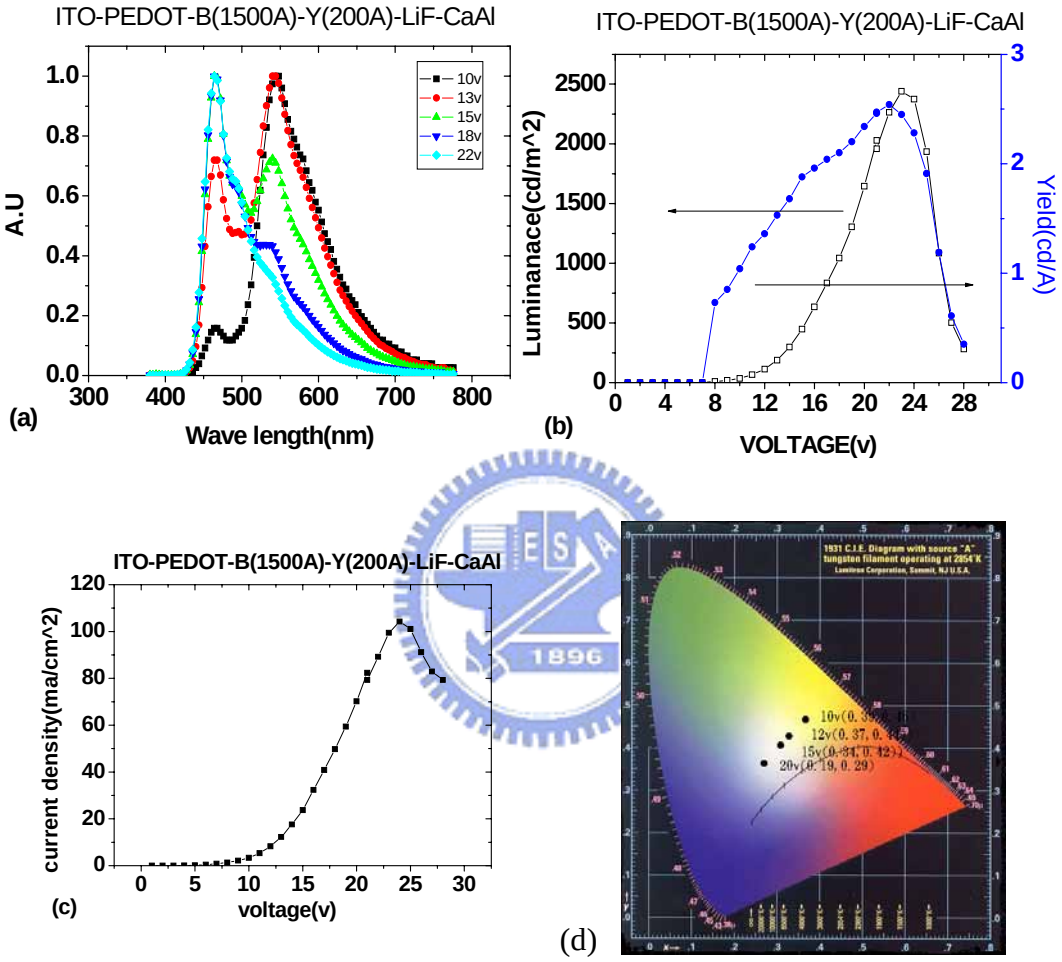


Fig 4-14 Device 5 (a)spectrum (b) L&Y vs V (c) J vs V (d)CIE

討論:

Device 5 兩層光色有明顯出現，但此結構光譜隨電壓調變極爲敏感，由此可判斷在低電壓時 excition 分布於黃光層，隨著電壓的增高，excition 分布漸漸移向藍光層，並於 15v 達白光座標(034,0.42)，效益最高達 2.5cd/A，亮度爲 2500cd/m^2。

Device 5 的光譜表現在紅光上極弱，所以我們希望補強紅光部分，以下 device 6 便由這這想法出發。

Device 6:

ITO-PEDOT-B:Y(10%,xy,1500A)-B:R(1%,xy,440A)-LiF-CaAl

此結構屬一種同質結構，均以藍光為主，個別在兩層摻雜黃光與紅光，發光層間以 glycerol 做為緩衝層

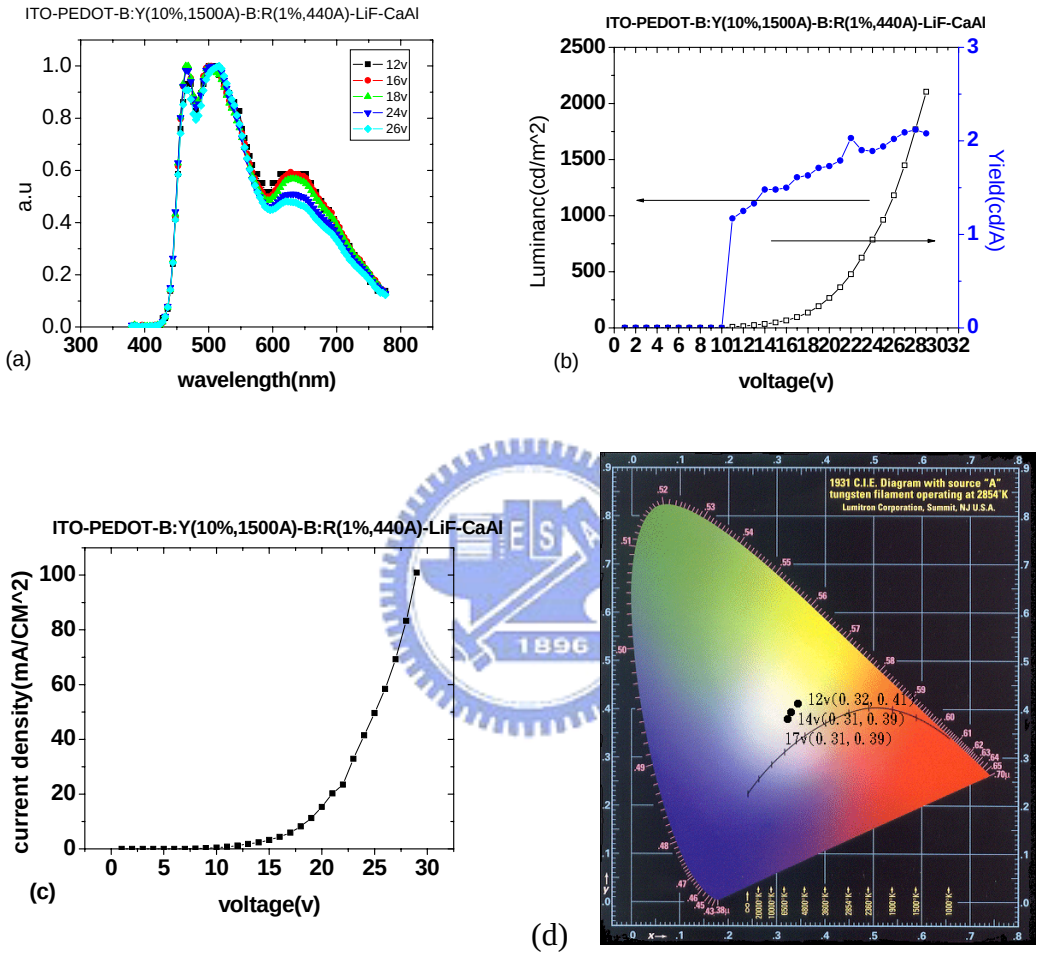


Fig 4-15　Device 6　(a)spectrum (b) L&Y vs V (c) J vs V (d)CIE

討論:

Device 6 的光色穩定，其最大效益達 2.2cd/A，亮度則為 1700cd/m^2，由光譜趨勢可知隨著電壓調變時，其紅光衰變的變化不大，有達到我們期待的三原色目的，其在 CIE 座標變化由 10v(0.32,0.41) ---> 17v(0.31,0.39)。

Device 7:

PEDOT-BP(1800A)-10BPDP(900A)-30BPMEH(200A)-LiF-CaAl

此結構爲三層同質介面，我們選用保護效果較差的 n-Hexane 做緩衝層材料，但用 n-Hexane 做成膜較好

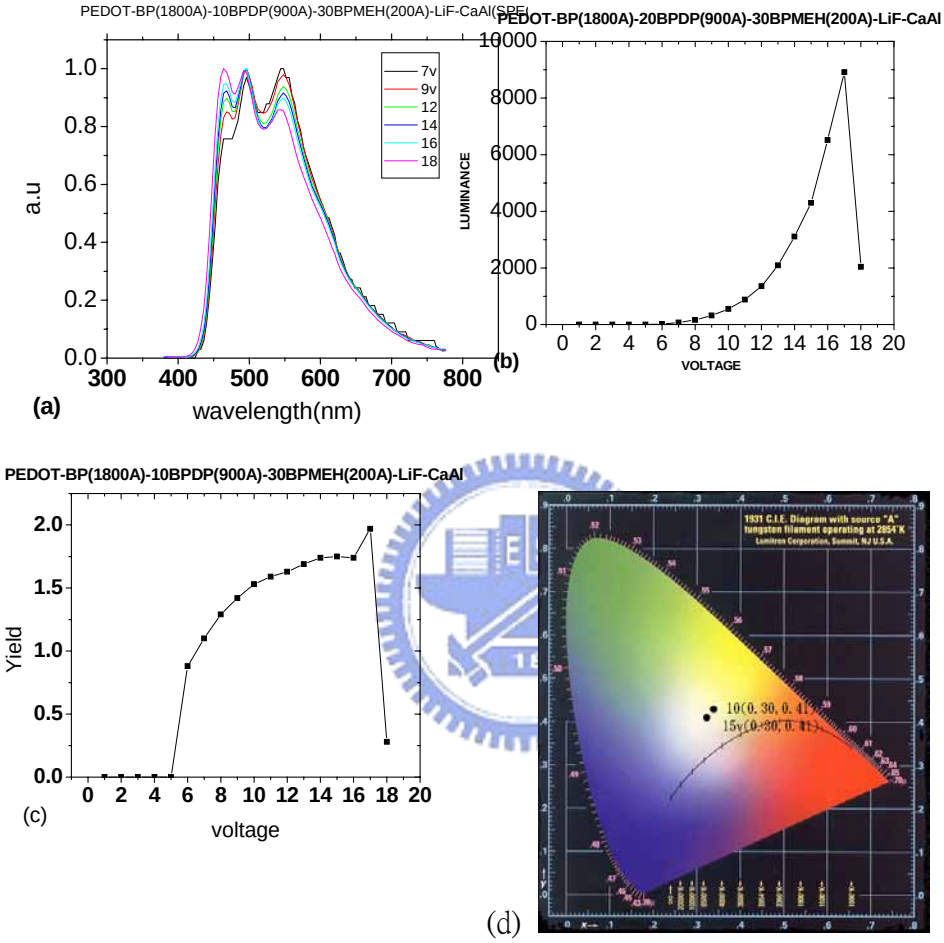


Fig 4-16　Device 7　(a)spectrum (b) L&Y vs V (c) J vs V (d)CIE

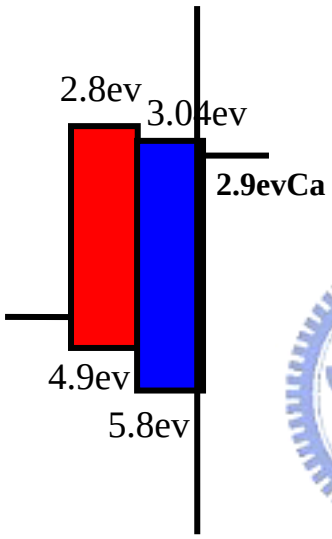
討論:

Device 7 的光色穩定，其最大效益達 2.0cd/A，亮度則爲 10000cd/m^2，由光譜趨勢可知隨著電壓調變時，其紅光衰變的變化不大，有達到我們期待的三原色目的，其在 CIE 座標變化由 10v(0.32,0.41) ---> 17v(0.31,0.39)。

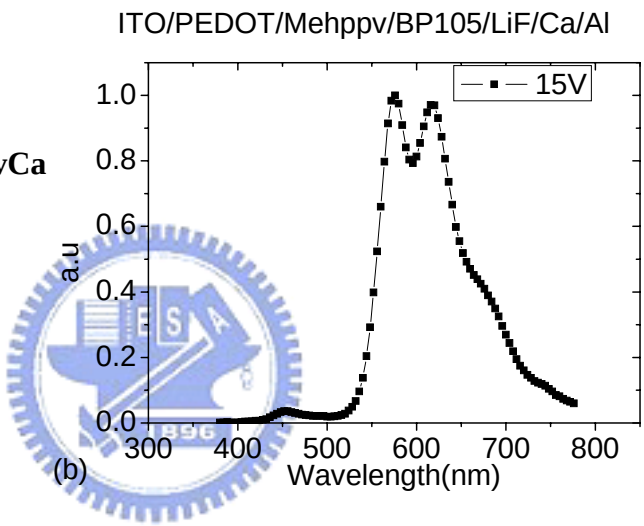
4-2.5 發光層/電洞阻擋層 元件製作

Device 8: **ITO-PEDOT-Meh-ppv(1.2%,xy)-Bp105(2%,xy)-LiF-CaAl**

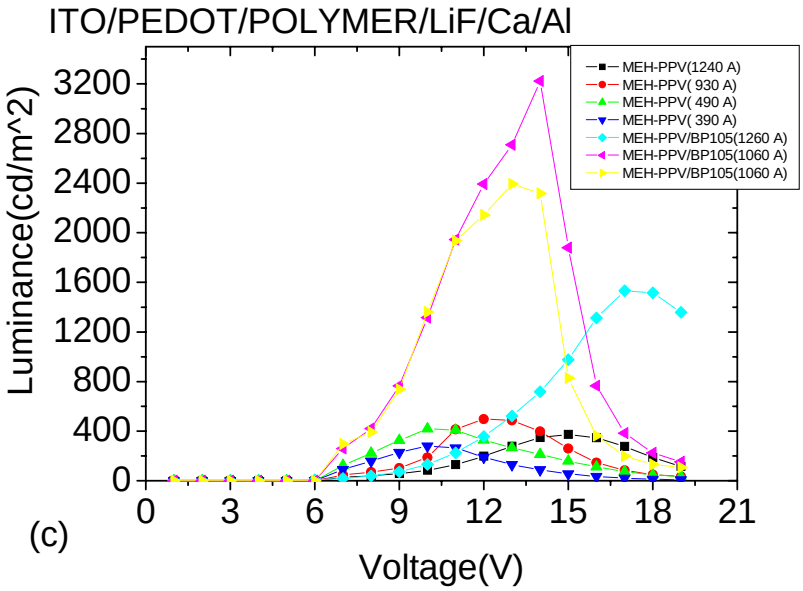
在此元件上我們設計一個雙層結構，希望藉由 Mehppv 與 BP105 能帶結構 Homo 的差異(~0.9ev)，可以在 BP105 層阻擋 Meh-ppv 方向傳遞來的電洞，進而在雙層之間達到侷限 excition 的效果而達到提昇效益的目的。我們並把此雙層結構拿來與單層紅光拿來做比較，此雙層結構的緩衝層材料爲 glycol。



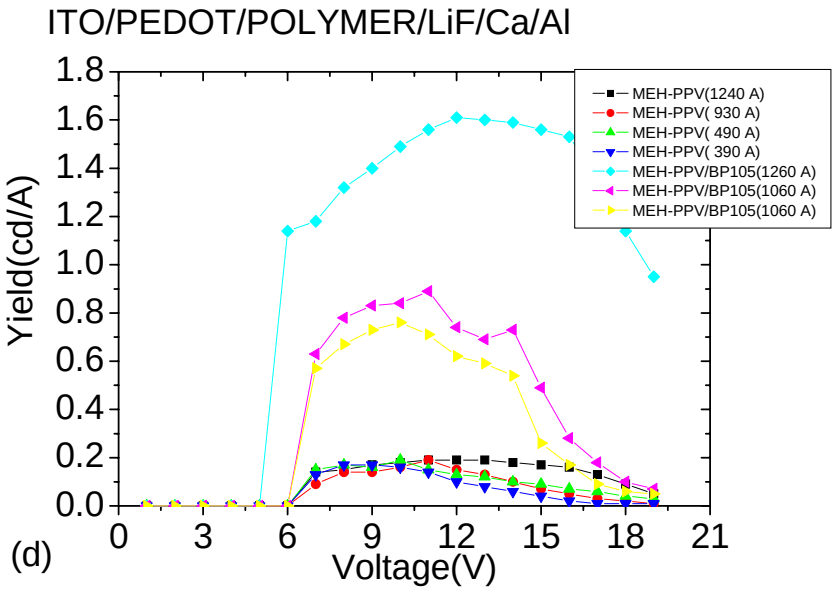
(a)



(b)



(c)



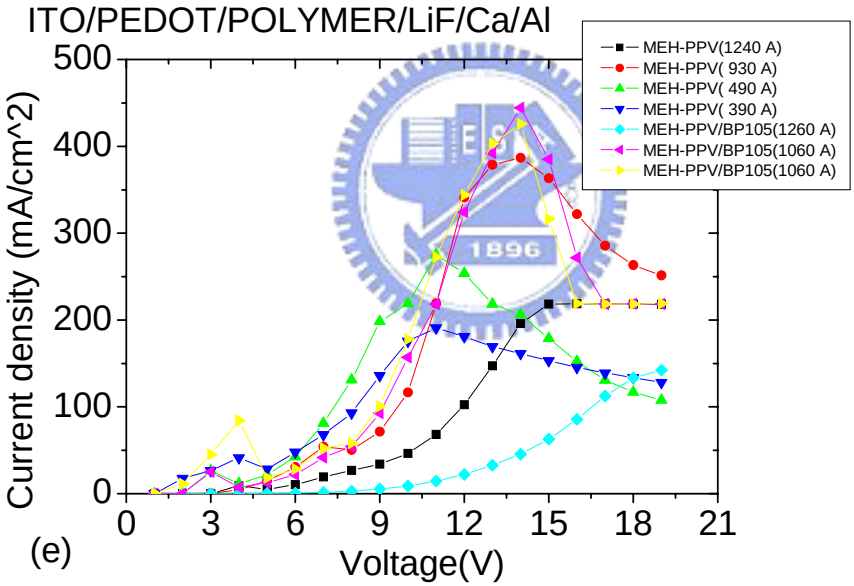


Fig 4-17 EML/HBL (a) Energy Diagram (b) Spectrum (c) L vs V (d) Y vs V(e) J vs V

討論:

由 Mehppv/BP105 與 Mehppv 的光譜相同上看來阻擋層的結構有其效果，使其激子多在紅光層形成，而在效益與亮度上也可清楚看到雙層結構大幅提升。