

國立中正大學

物理研究所

碩士論文

高分子發光二極體電洞阻擋薄膜層之研究

The Application of Hole Blocking Layer to
Polymer Light Emitting Diodes

指導教授：湯兆崙 博士

研究生：李思政

中華民國九十七年七月

致謝

碩班兩年生涯轉眼即過，一個人隻身前往嘉義唸書，雖然一開始有點不能適應，不過嘉義的熱情以及同學師長們的提攜照顧，讓我每每遇到挫折失意時，都會感受大家在背後支持我的力量，因為有你們有如太陽溫暖的照射，才会有蔭涼的地方，這一切都是有意義的。所以以後不論我在什麼地方，都能感受到那道光吧。

感謝湯老師，提供我這麼好的研究環境，讓我能夠在此跟這麼多要好同學們一起成長學習；感謝助理育挺每次都提供好吃的甜點（雖然都是我去偷拿的）；感謝所有照顧我的學長們：閔安、晉誠、蚯蚓、大寶、生見、建銘、彥君、蔡翰、耀文，多虧他們不厭其煩的指導，解決我在實驗以及課業上的種種疑惑與困難。

感謝一起打拼的同學們：跟我搞曖昧的紹志跟阿一（夫人不行…老爺在看…），和我默契特好的典璋跟俊彥（三個人出去總會有很多餽主意！），跟我一樣是獅子座一樣愛現的善儉（我超低調的…）。

感謝帶給實驗室歡笑的學弟們：陪我一起在圖書館唸量力的家樂跟易諭（終於過了！），唱歌很好聽的顯騰（每天都偷摸別人屁股），跟我一樣是桃園人一樣專情的允中（吸引力法則）。

感謝在實驗上給我很多幫助的學長同學們：建宏、巫哥、精中、力榮、瑄純、宇中、仲軒。跟我很聊得來的致佑、以及跟我是好麻吉的永峰，衷心感謝。

還有要感謝我的家人：感謝我的大哥，家裏一切大小事都由他勞心勞力處理，讓我無後顧之憂的專心在課業上；感謝我的女友，跟我一起分擔憂愁，分享歡笑，總是很體貼的她，讓我更有勇氣去面對明天的種種挑戰，努力過總比錯過好，我一直記得這句話。

文字有限而情無限，多虧了所有幫助我的人，因為有你們大無私的付出，才讓我順利了完成這本論文。

最後要將這本論文送給我天上的媽媽

我畢業了！

國立中正大學碩士學位論文考試審定書

物理學系

研究生李思政 所提之論文

高分子發光二極體電洞阻擋薄膜層之研究

經本委員會審查，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員會

召集人 評佐振 簽章

委員 _____

評佐振

潘北崙

黃見超

指導教授 潘北崙 簽章

中華民國 97 年 7 月 24 日

摘要

本論文主要量測雙團聯共聚物 PS-b-PMMA 和 PS-b-PI 的各項性質，將這兩款材料加入我們的高分子發光二極體元件當中，比較加入後元件的發光亮度以及發光效率是否能有所提昇。我們元件所用結構為 ITO/PEDOT/PS-b-PMMA or PS-b-PI/PFO/Ca/Al，以 ITO 當陽極、PEDOT 當電洞傳輸層、PFO 當發光層。

我們以 Ca/Al 當陰極，將 PS-b-PMMA 加入 PEDOT 和 PFO 當中，經由不同濃度測試，雖然有阻擋電流的效果，但也導致電子、電洞電流注入變較低，推測導致電流變小的原因為 PS-b-PMMA 奈米尺度的自組裝柱狀排列，因為排列尺度很小，導致柱與柱之間產生的孔洞數量就多，當載子在移動時，載子被捕捉的機率也相對的提高，導致於元件載子遷移率不佳，為元件亮度與效率不能提昇的主因。

實驗中我們也使用 PS-b-PI 加入 PEDOT 和 PFO 當中，由能帶圖，我們發現 PS-b-PI 具有適度阻擋電洞的效果，且其在可見光區無任何吸收波段。不同濃度的實驗結果顯示，當重量百分濃度為 1.5% 時，元件具有最佳的亮度 $5342(\text{cd}/\text{m}^2)$ ，以及最佳的效率 $1.2(\text{cd}/\text{A})$ ，比沒加 PS-b-PI 層的結構，亮度高出 1.2 倍、效率高出 1.33 倍。

Abstract

Various physical properties of a Poly(styrene-*b*-methylmethacrylate) diblock copolymer (PS-*b*-PMMA) and a Poly(styrene-*b*-isoprene) (PS-*b*-PI) diblock copolymer were investigated, and the results were used to study the feasibility of employing the polymer thin film as a hole-block interlayer for a polymer light emitting diode (PLED) device. The design of blue PLED device studied in this work was structured with the layout ITO/PEDOT/PS-*b*-PMMA or PS-*b*-PI/PFO/Ca/Al, in which ITO was used as an anode, Ca/Al as a cathode, PEDOT as a polymeric hole transporting layer, and PFO as an emitting layer.

Studies of adding different concentrations of PS-*b*-PMMA layer between PEDOT and PFO revealed that although the added interlayer increased electron-hole recombination rate, it decreased electron-hole injection rate as well. This may be due to the self-assemble nanostructure of the PS-*b*-PMMA which produces many PMMA cavities between PS cylinders. These cavities increase the probability of holes trapping rates when holes are moving and result in poor holes mobility, which may be the main cause of the decreasing of brightness and efficiency compared to that of PLED device without a PS-*b*-PMMA thin film as a hole blocking layer.

Similar studies of adding different concentrations of PS-*b*-PI layer between PEDOT and PFO show that PS-*b*-PI layer can prevent the fast recombination of excitons at the PEDOT interface, which results in a larger increase in the luminous and current efficiency of the devices. Measured energy gap of PS-*b*-PI thin film indicated that it can be employed as a hole-blocking layer. Absorption spectra of the PS-*b*-PI thin film show that no apparent visible light was found to be absorbed from this layer. The maximum brightness and the maximum current efficiency of the investigated PLED device, using 1.5 wt% PS-*b*-PI, are found to be 5342(cd/m²) and 1.7 (cd/A), respectively, exhibiting a 1.2 times of brightness and a 1.33 times of current efficiency than that of PLED without a PS-*b*-PI layer. The preliminary results presented here indeed demonstrate that PS-*b*-PI can be used as a hole-block layer to improve the luminous efficiency and lifetime performance.

目錄

	頁數
第一章 序論	1
1-1 有機發光二極體的簡介	1
第二章 實驗原理	6
2-1 有機發光二極體發光原理	6
2-1-1 螢光原理.....	7
2-1-2 電激發光原理.....	9
2-2 高分子發光二極體內電荷傳輸之研究.....	10
2-3 高分子發光二極體元件結構.....	13
2-4 有激發光元件的材料.....	17
2-5 自組裝介紹.....	21
2-5-1 自組裝	21
2-5-2 團聯式共聚物相關文獻	21
第三章 實驗製作流程	29
3-1 實驗儀器	29
3-1-1 實驗儀器介紹	29
3-1-2 實驗儀器原理	32

3-2	實驗藥品	40
3-3	實驗步驟	42
3-3-1	材料特性的量測	42
3-3-2	元件製作及量測	44
3-3-2.1	Pattern ITO 玻璃	45
3-3-2.2	樣品的製備	47
3-3-2.3	樣品的光電性質量測	51
第四章	結果與討論	54
4-1	PS-b-PMMA 材料特性介紹	54
4-1-1	PS-b-PMMA 的玻璃轉換溫度 (T_g)	54
4-1-2	PS-b-PMMA 的裂解溫度(T_d)	55
4-1-3	PS-b-PMMA 的能階	56
4-1-4	PS-b-PMMA 溶液吸收光譜	57
4-2	PS-b-PMMA 之 AFM 量測	58
4-3	PS-b-PMMA 之 SEM 量測	59
4-4	ITO/PEDOT/(PS-b-PMMA)/PFO/Ca/Al 電激發光性質	60
4-5	PS-b-PMMA 薄膜厚度表	61
4-6	元件之電激發光性質比較	69
4-7	不同分子量 PS-b-PI 材料特性	70

4-7-1 不同分子量 PS-b-PI 之玻璃轉換溫度(T_g).....	71
4-7-2 不同分子量 PS-b-PI 的裂解溫度(T_d).....	72
4-7-3 不同分子量 PS-b-PI 的能階.....	73
4-7-4 不同分子量 PS-b-PI 溶液吸收光譜圖.....	75
4-7-5 不同分子量 PS-b-PI 薄膜吸收光譜圖.....	75
4-8 不同分子量 PS-b-PI 的 TEM 量測.....	76
4-9 不同分子量 PS-b-PI 的 AFM 量測.....	77
4-10 不同分子量 PS-b-PI 薄膜厚度表.....	80
4-11 ITO/PEDOT/(PS-b-PI)/PFO/Ca/Al 電激發光性質.....	83
4-12 元件之電激發光性質比較.....	92
第五章 結論.....	93
第六章 未來展望.....	95
參考文獻.....	96

第一章 緒論

1-1 有機發光二極體的簡介

近幾年來，有機發光二極體引起許多科學家以及業者的注目，尤其在今年(2007)拉斯維加斯的「消費者電子展」(Consumer Electronics Show; CES)上日本 Sony 展示一片 27 吋的 OLED(organic light-emitting diode)，面板和其他小型的 OLED 螢幕。並宣示：推出使用有機發光二極體電視的時間已經不會很遙遠了。但後面還是有很多研發工作要進行。

與無機材料薄膜相比，有機薄膜具有相對不可比擬的優越性，其最主要表現在以下三方面：(1)有機材料可獲得在可見光譜範圍內的全色發光；(2)可以直接使用十伏特，甚至幾伏特的直流低電壓驅動，可以和電路相匹配；(3)有機發光二極體元件的製程簡單，可以低成本製成超薄平面顯示器。除了無機發光二極體外，可以和有機發光二極體元件在顯示器市場上強力競爭的對手，有液晶螢幕(TFT-liquid crystal display，TFT-LCD)；電漿顯示器(plasma display display，PDP)以及場發顯示器(field emission display，FED)等。因為有機發光二極體不像一般液晶顯示面板，需要在後方加一個背光源，所以可以有效的節省耗電量，因此將可率先取代 TN/STN LCD 市場。

有機電激發光二極體，依其使用的有機薄膜材料的不同，大致上

可分為兩類：以染料或顏料為主的小分子發光二極體 OLED 及以高分子發光材料為主的高分子發光二極體 PLED (polymer light-emitting diode)，此兩類有各自的特色和優點(如表 1-1 所示)。

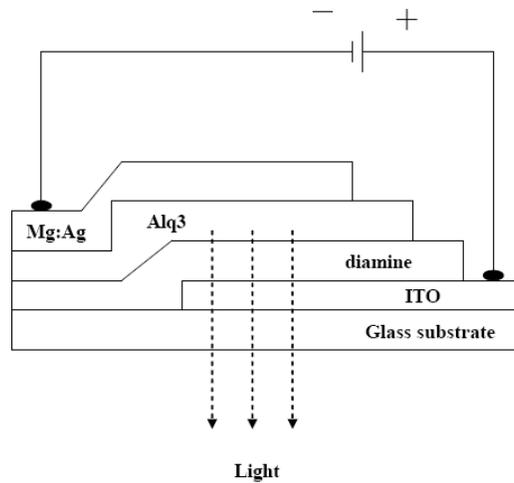
表 1-1 OLED 及 PLED 的特色及優點

	OLED	PLED
特色	易色彩化，簡單電路驅動即可發光，製程簡單，可製成可撓式面板，符合輕薄短巧原則。	不需薄膜製程、真空裝置，元件結構少，投資成本低，色彩度表現不如 OLED 佳，需對色彩偏差做補償。
有機薄膜材料	染料原料為材料的共軛小分子元件。	以共軛高分子為材料的高分子。
製程技術	採用真空蒸鍍技術。	採塗佈技術塗上有機材料物質。
製程關鍵	真空蒸鍍及封裝。	噴墨印刷。
優點	容易色彩化。 蒸鍍自動化技術成熟。 材料合成純化、精製容易 材料研發廠商多供應容易。	採用旋轉塗佈製程設備成本低。 利於大尺寸發展，元件特性可容許較高的電流密度與溫度環境，技術領導商 CDT 採較開於式的專利授權。
缺點	採多腔體的真空設備，設備成本高，對水份耐受性不佳，熱穩定性較高分子差	受限於紅綠藍三畫素定位困難，藍光材料僅 2000 小時壽命
應用範疇	高單價小尺寸面板	低單價大尺寸面板

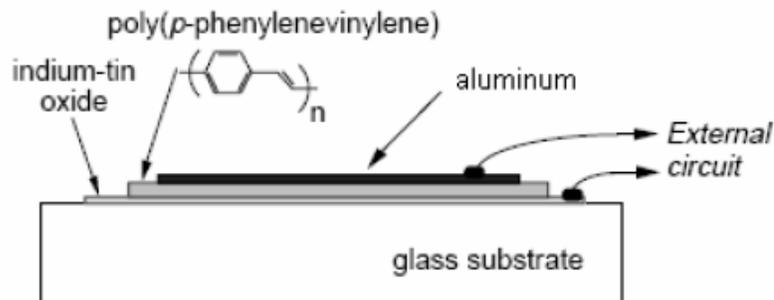
小分子有機發光二極體的研究，早在1963年，Pope等人在有機晶體蒽(Anthracence)兩端接上高電壓時，發現電流通和發出藍光的現象開始[1]，當時因啟動電壓過高(400V)所以並未受到重視。直到1987年美國柯達(KodaK)公司的鄧青雲(Ching W.Tang)和與VanSlyke發表：以有機小分子染料為發光層，利用真空蒸鍍方法，製作出含電子、電洞傳遞層之雙層式有機薄膜元件[2]，當時使用的元件結構為：ITO(indium tin oxide)/Diamine/Alq3/Mg:Ag三層結構元件，如圖1-1(a)，此元件效能有非常大的改進，包括具有1%的外部量子效率(photons/electron)以及在驅動電壓小於10V下亮度高達1000 cd/m²，因此使的有機電激發光元件開始受到重視。經過世界各研究小組的努力發展，至今最高已有100000 cd/m²、15lm/w、壽命10000小時以上。

另一方面以共軛高分子為材料的高分子發光二極體，在1990年由英國劍橋大學Cavendish實驗室Burroughes 等人利用共軛高分子PPV (poly(p-phenylene vinylene))，如圖1-2作為發光二極體之發光層[3]，其將PPV的先驅物旋轉塗佈於ITO玻璃基板上形成高分子薄膜，進行真空加熱脫去反應製成PPV薄膜，製得元件結構為ITO/PPV/Al，如圖1-1(b)之發光二極體，此元件發黃綠光，量子效率(photons/electron)為0.05%。因此PLED元件也開始被廣泛的研究，就共軛高分子材料特性而言，PPV所作成元件之電激發光(electroluminescence, EL)效率相當

低，僅有0.05%量子效率(photons/electron)[4]，而且由於高分子材料結構缺陷多、發光效率仍不及於OLED，因此一般多從材料特性來改善，例如在PPV主鏈上導入側基[5,6]、或與其它單體進行聚合[7,8]或者製作多層元件改善其效率[9,10]；在製程方面PLED由於高分子之成膜性佳，可以採用傳統的旋轉塗佈(spin-coating)技術成膜，故適合於製大面積的元件。



(a) OLED (*Appl. Phys. Lett.* 51, 913, 1987)



(b) PLED (*Nature* 397, 121, 1999)

圖1 - 1 第一個OLED/PLED 元件結構圖

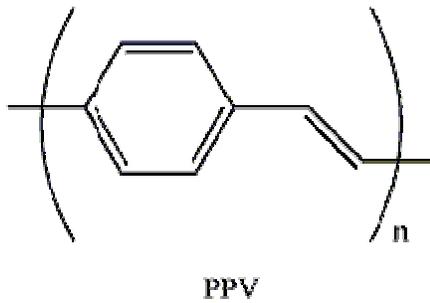


圖 1-2 PPV 分子結構圖

一般而言 PLED 具有下列特性：(1)低溫製程，可製作在任何基板如 ITO，可撓式基板、(2)自發光，且可設計發出各種顏色的光、(3)薄膜元件，適合製作成大面積的元件、(4)高應答速度($< \mu\text{s}$)、(5)RGB 元件皆可製作、(6)低操作電壓($< 10\text{V}$)、(7)高流明效率($> 10 \text{ lm/W}$)、高亮度、自發光、廣視角、(8)製程簡單、成本低。

由於PLED擁有上述優點，故近年來陸續有許多公司投入研發 PLED之行列，其中CDT與Seiko-Epson合作在2000年展出以 ink-jet printing技術所製得之全彩PLED，此成果亦證明PLED元件也可達成全彩化之目標。2004 年，Seiko-Epson 更通過將4枚20英吋低溫多晶矽(LTPS) TFT 底板粘在一起，用最新的噴墨彩色技術，製出業界最大的40英吋全彩PLED 面板，顯示出有機發光元件技術未來製作大面積面板的可能性與潛在商機。

第二章 實驗原理

2-1 有機發光二極體發光原理

圖2-1，是有機發光二極體最簡單的單層元件結構圖，其陽極(anode)大都是一層薄而透明的銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)，接著利用旋轉塗佈方式，將發光層材料塗佈在ITO透明的電極上，再利用真空熱蒸鍍方法，蒸鍍製作金屬陰極電極於發光層之上，形成三明治結構。陰極(cathode)通常我們可以可用低功函數的金屬(如:鈣)，使能階相匹配，利於電子注入。

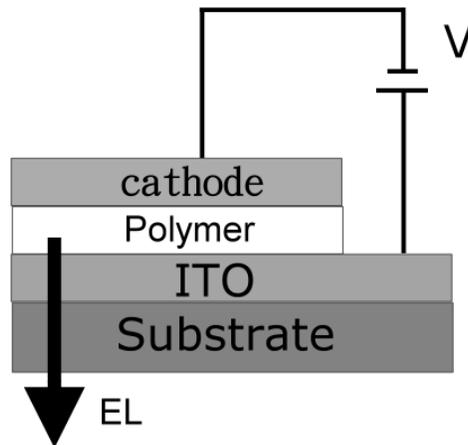


圖2-1 單層有機發光二極體元件結構圖

2-1-1 螢光原理[11-14]

大多分子可以被電磁輻射激發後，放出相同波長或不同波長的輻射，最常見的光有兩種類型：一種是激發態電子自旋組態為單重項態(Singlet)時，所釋放的光，即所謂的螢光(Fluorescence)，其化學式： $S_1 = S_0 + h\nu$ ；另一種則是激發態電子自旋組態為三重項態(Triplet)時，所釋放的光，即所謂的磷光(Phosphorescence)，其化學式： $T_1 = S_0 + h\nu$ 。若分子對吸收的電磁輻射是以熱的形式放射，則不能產生螢光。一般而言，會產生螢光的分子，其激發態電子必須以發光形式衰退至基態。通常這些分子屬於芳香族(aromatic)、雜環系統(heteroaromatic)、具高度共軛性(conjugated)的分子。

當共軛高分子吸收可見光或紫外光後，激發最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)至最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 形成電子電洞對，即為成單重態(singlet)的激子(exciton)，其電子組態表示為基態(S_0)被激發至單重激發態(S_1)，此時激發態電子與基態電洞的總自旋數為零。經過約為nanosecond(ns)時間後，電子再回到 S_0 所放出的光，稱為螢光(fluorescence)。若電子經系統內轉換(intersystem crossing)，進入三重激發態(excited triplet state, T_1)，再回到 S_0 ，所發出的光則稱為磷光(phosphorescence)。在三重激發態下，被激發電子與基態的電洞的總

自旋和為一。如圖2-2所示。

一分子產生螢光將涉及下列兩種過程：

1. 振動能衰減過程：電子吸收輻射能，由基態躍遷至激發態，而處於高能態狀態，此時由於分子間的互相碰撞，使較高之振動能轉變成動能或傳給其他分子，最後該激發態的電子落在最低的激發振動態 S_1 。
2. 螢光及磷光發射：對具螢光性的分子，位於 S_1 的電子，極易以輻射的方式，返回基態的任一振動能階，而放出螢光。若位於 S_1 的最低振動能階與 T_1 之較高振動能階重合，則電子將倒轉其自旋方向，而進入 T_1 能階，此過程稱之系統內轉換(intersystem crossing)，這時位於 T_1 的電子，將可以輻射方式返回原基態的任一振動能階，而放出磷光。另外， S_1 及 T_1 之激發態分子有時會與未激發分子、或溶劑分子等其他分子相互碰撞而逐漸喪失能量，此時能量將以非輻射方式而放出熱，稱為外部轉化程序(external conversion)，此過程將減低螢光或磷光發光的效率。

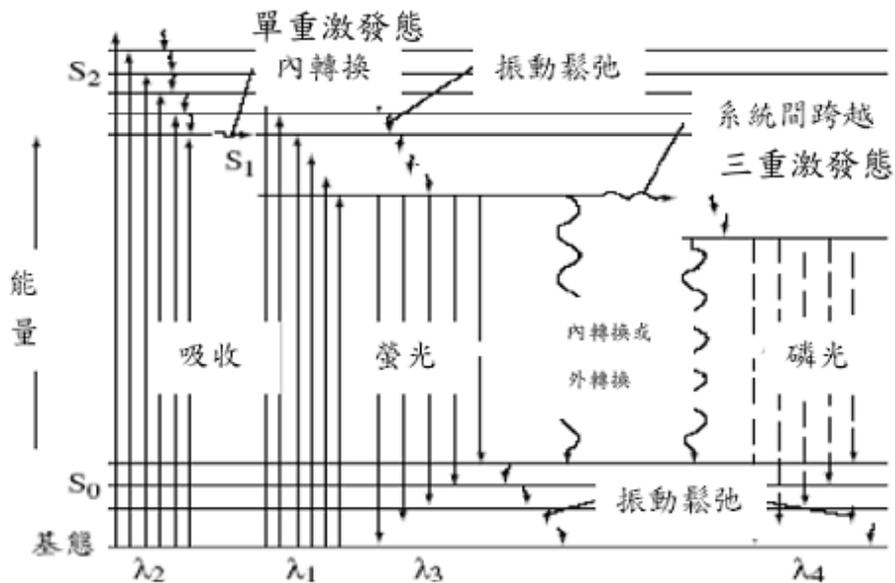
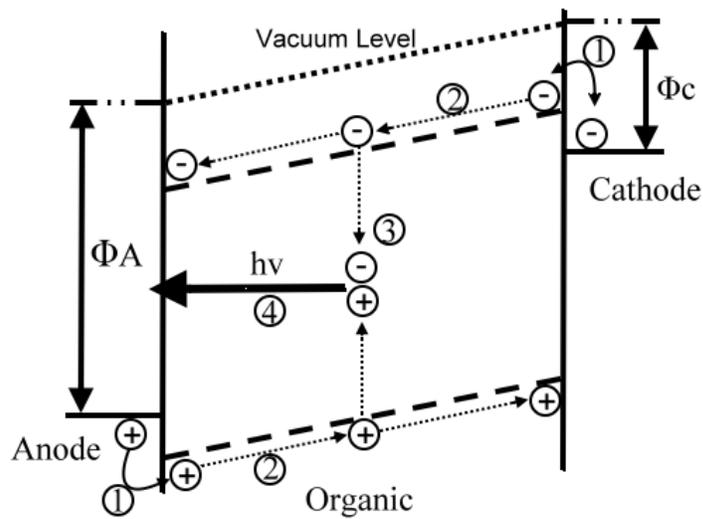


圖2-2 螢光與磷光生成示意圖 [14]

2-1-2 電激發光原理

外加一正偏壓於發光二極體上，元件的電極兩端會形成一個電場，在電場作用下，電子與電洞分別克服介面的能障後由負極與正極注入發光層(如圖 2-3)，在發光層形成負極化子(negative polaron)與正極化子(positive polaron)，此兩極化子繼續受電場作用下，負極化子往正極方向移動，正極化子往負極方向移動，當兩個極化子在同一條高分子共軛長鏈上相遇，即形成不帶電的激子(exciton)，爾後由單重激發態(S_1)衰退至基態(S_0)，以輻射方式釋放能量(如圖 2-3)，這就是電激發光原理。



(1)電荷載子注入 (2)電荷載子傳輸 (3)激子形成 (4)激子衰退發光

圖2-3 有機發光二極體元件發光示意圖[15]

2-2 高分子發光二極體內電荷傳輸之研究

有機發光二極體的電荷傳輸可以利用能階圖來說明。在這裡我們以典型的ITO/MEH-PPV/Ca元件來說明，其中MEH-PPV：poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]，如圖2-4所示，為其在不同正偏壓下的能階圖。未施加偏壓時，元件的ITO/polymer與polymer/Ca界面處因界面兩邊的電子的平均能量不同，而使能帶在界面產生彎曲(圖2-4(a))；逐漸施加正偏壓後，可於某一特定電壓下，得到一平帶(flat-band)的能階構造(圖2-4(b))；再施加正偏壓後，將使得元件的能階呈現如(圖2-4(c))的結構，此時界面處載

子自電極注入發光層的能障寬度，將隨偏壓增加而減小，使電子和電洞將被注入到有機層中，產生再結合(Recombination)，形成激子放出光來。

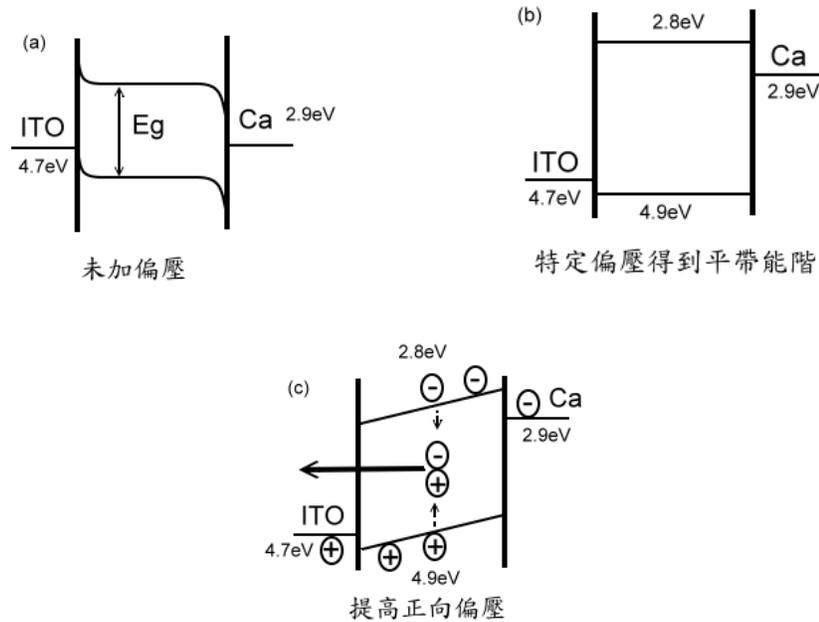


圖 2-4 ITO/MEH-PPV/Ca 在不同偏壓下的能帶圖

通常使用穿隧理論來描述高分子發光二極體 I-F(I 是電流，F 是電場強度)關係，當電達 turn-on voltage 以上時(元件達 flat-band 所需的電壓；圖 2-4 (b))，元件的界面能障區寬度減小，在持續加電壓使得載子可以直接穿過界面能障，進入發光層(圖 2-4 (c))，此過程稱為穿隧。由穿隧過程產生的電流其 I-F 關係，可以利用 Fowler-Nordheim 的理論[12](公式 1)來描述，其中 ϕ ：界面能障高(barrier height)、F：電場強度、 κ ：與能障相關的參數、 m^* ：電子或電洞的有效質量、q：電荷量、h：Planck's 常數。

$$I \propto F^2 \exp\left(\frac{-\kappa}{F}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{其中 } \kappa = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{3/2}}{3qh} \dots\dots\dots(2)$$

美國 Xerox 公司之研究群[16]與 Uniax 公司之研究群[17]利用上述的理論探討 MEH-PPV 元件，發現上述理論可以適當描述實驗結果，而可得到以下幾項結論：

1. 元件中載子從電極注入至發光層的量與界面能障高度有關（正極金屬或負極金屬之功函數(work function)，分別和發光高分子游離能(ionization potential, IP)值和電子親和力(electron affinity, EA)之差值。界面能障較高的一邊載子注入較困難，所注入的載子稱為少數載子(minor carrier)；而界面能障較低的一邊較容易注入，所注入的載子稱為多數載子(major carrier)。他們計算出在 ITO/MEH-PPV/Ca 元件中，電子由負極金屬鈣注入 MEH-PPV 傳導帶的能障為 0.1 eV，而電洞由正極 ITO 注入 MEH-PPV 共價帶的能障為 0.2 eV；所以此時電子為多數載子，電洞則為少數載子。
2. 元件的電流對電壓(I-V)的關係，由多數載子所決定。
3. 由於元件必須透過電子與電洞的再結合過程，才可將電能轉換為光能放出，故元件的發光效率由少數載子決定。

4. 元件的操作電壓(於某一發光亮度所需施加之外加電壓)與發光層之厚度相關，即元件的性質受外加電場所控制。
5. 元件的起始電壓(元件之能帶分佈達“flat-band”時所需之外加電壓，如圖 2-4 (b)所示)與高分子之能隙(E_g)及電極之能階有關，而與發光層之厚度無關。對一理想元件而言，起始電壓等於其能隙(E_g)。

2-3 高分子發光二極體元件結構

單層結構元件：

最早期Pope[1]等人的元件結構很原始，就是在陰極和陽極之間夾一層有機層，形成三明治結構，最早期的高分子發光二極體元件結構亦是如此，如圖2-1所示。通常陽極是選用功函數較高的透明ITO玻璃(4.7 eV)，因為要將電洞注入高分子材料之HOMO，所以需要具有高功函數及導電性之性質。陰極則選用功函數較低的金屬，如：Mg(3.7 eV)、Ca(2.9 eV)、Li(2.9 eV)等，因這些金屬能有效將電子注入高分子材料之LUMO，但具有低功函數之金屬皆具有高活性，易與環境中之水與氧發生氧化作用，故一般會在其上方，再覆蓋一層活性較低之金屬保護之，例如：Mg：Ag在9：1的比例下有較穩定的特性來當作陰極之元件，發現可解決不穩定之問題，若使用Al為陰極則有較穩定的表現，或在Ca的表面覆蓋一層Al，Al的功函數(4.3 eV)較高，因此不

易與空氣中的水、氧起作用。

但單層元件往往得不到很好的效率，這是由於許多有機材料的電洞、電子遷移率並不相同，如：PPV及其衍生物本身都屬電洞傳輸較好的材料，相對的電子在此高分子層的移動性較不好。

所以如果我們只是在陰陽兩極間夾一層有機層，這樣會使電子、電洞注入的速率不平衡，因而造成電子、電洞再結合的區域比較接近某一個電極，如果再結合區離電極越接近，電荷就越容易被電極所驟熄，如此一來即大大減低了發光效率。為了改善此種情況，多層結構元件因此被研究。

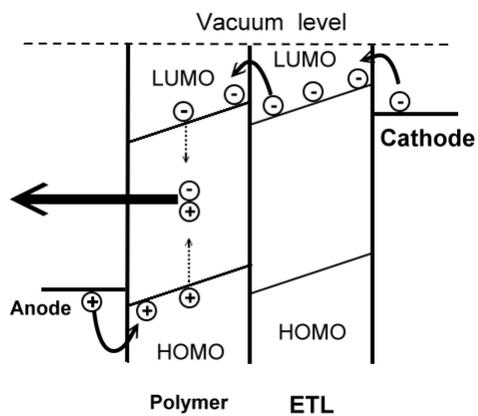
多層結構元件：

多層結構是改善元件最簡單而有效的方法，其設計是發揮材料分工的概念，使各有機層都有各自的功能，有些具電洞或電子的傳導性，有些則是電荷阻擋，而有些是激子的再結合層。只要我們選對材料，經由能階位置的設計後，大多數的發光材料，均可得到良好的發光效率。

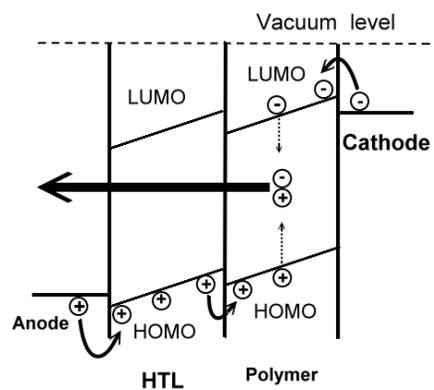
其中雙層結構元件，是利用只多加了一層容易傳電子的有機材料，當作元件的電子傳輸層(Electron Transporting Layer, ETL)，如圖2-5(a)或一層容易傳電洞的有機材料，當作元件的電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)，如圖2-5(b)。這兩層分別可以控制電子

和電洞的流動性。目前最廣泛被使用於促進電洞注入的高分子材料 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene) (PEDOT:PSS，或簡稱 (PEDOT)，其可將ITO 表面平整化，減少元件短路的機率，降低元件起始電壓，並延長元件的操作壽命[18]。1996年Fukuda等人則以 polyquinoxaline (PQx)作為電子傳輸材料，做成ITO/PPV/PQx/Mg:Ag 元件[19]。

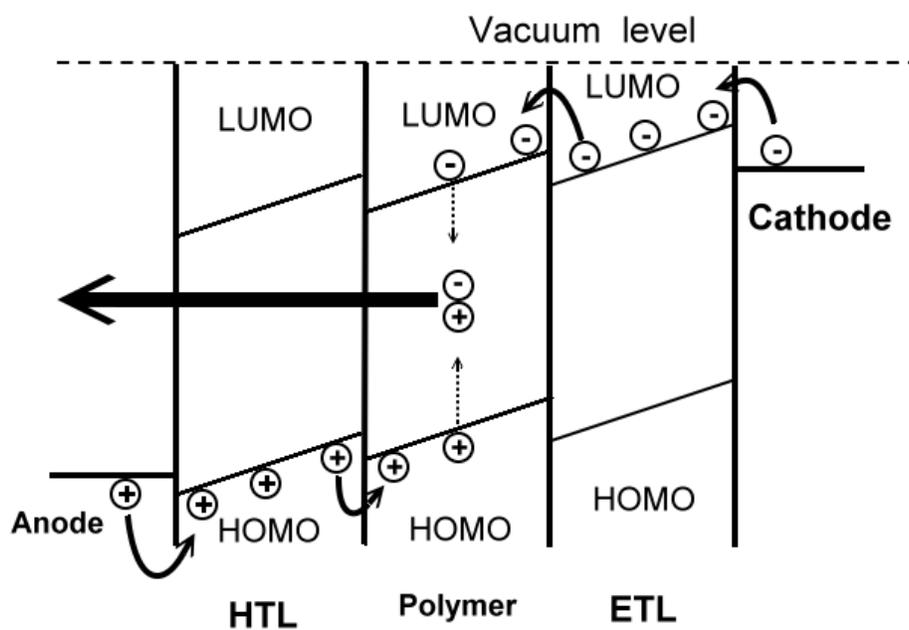
若在發光層(emission layer, EML)的上下，分別多了一層電子傳輸層和電洞傳輸層，形成多層二極體，藉此來降低發光層與電極之間的能障，平衡電子與電洞的激發速度，進而提高元件發光效率以及壽命[20]，結構如圖 2-5(c)。



圖(a)



圖(b)



圖(c)

圖 2-5 多層元件結構示意圖

2-4 有激發光元件的材料

1. 陽極材料

陽極材料必須要有三個先決必要條件:(1)導電度要好;(2)好的化學及型態上的穩定;(3)材料的功函數必須要和注入的有機材料 HOMO能階匹配。如果還要讓發出來的光可以經由陽極出來，另一個必要條件，就是在可見光波段的透明度要高，具有以上特性的陽極材料，可以有效提升有機發光二極體元件的效率及壽命。最常使用的陽極材料，有透明導電金屬氧化物和金屬兩大類，導電的金屬氧化物有：ITO、ZnO、AZO(Al:ZnO)等。至於金屬是要具有高功函數的金屬，如Ni，Au及Pt都適合作陽極材料，但如果要讓金屬透光，則膜厚必須小於15 nm，才可在可見光波段有足夠的穿透率。

2. 陰極材料

陰極需要一個功函數較低的金屬，才可以降低電子注入LUMO的能障。低功函數的金屬，如：鹼金(Alkali)和鹼土(Alkaline Earth)族金屬或鐳系元素(Lanthanide)，都可作為有機發光二極體的陰極材料，但是低功函數的金屬在大氣中的穩定性差，抗腐蝕的能力也不好，易有氧化和剝離的問題，若欲克服此一問題，可以利用各種低功函數的金屬與抗腐蝕性金屬的合金，作為陰極材料，如鎂銀(MgAg)合金及鋰鋁(LiAl)合金。

3. 發光材料

發光材料應滿足下列條件：(1)高量子效率的螢光特性，螢光光譜主要分佈400-700nm可見光區域；(2)良好的半導體特性，也就是具有高的導電率，且能傳導電子或電洞或兩者都有；(3)好的成膜性，在幾十奈米的薄層中不產生孔洞；(4)良好的熱穩定性。

以化合物的分子結構，有機發光材料一般分為兩大類：(1)高分子聚合物，分子量為10000-100000，通常是導電共軛聚合物或半導體共軛聚合物，可用轉塗佈或是噴墨列印的方式來成膜，製作簡單，成本低，但其純度不易提高，在耐久性、亮度和顏色方面，比小分子有機化合物差。常用的高分子聚合物有PFO(Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl))、PPV的衍生物等。(2)小分子有機化合物，分子量為500-2000，能用真空蒸鍍方法成膜，按分子結構又分為兩類，一類是本身就具有電荷傳輸能力的性質，稱為主發光體(Host Emitter)，它可再細分為傳電洞與傳電子兩種。另一類發光體稱為客發光體(Dopant Emitter)，它是利用共蒸鍍(Co-evaporation)的方式將它分散(Disperse)在主發光體中，且利用能量轉換[21](Energy Transfer)或載子捕捉[22]的原理發光，目前幾種較常用的dopant 如：發紅光的DCM(4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)。

4. 電洞傳輸層材料

電洞傳輸材料大部分是早期發展影印技術時，發明的三芳香胺類，這一類的衍生物電洞移動率都非常高，但是應用在有機電激發光元件上，就不只要有高的電洞移動率，還要有高的耐熱穩定性，且要能減少與陽極的界面間的能障，目前最常用的電洞傳輸材料之一是NPB(*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)，如圖2-6所示，其即屬於上述傳電洞的主發光體，它的放射峰約在450 nm，會產生藍光，它之所以受歡迎的原因是在於它容易合成也容易純化。

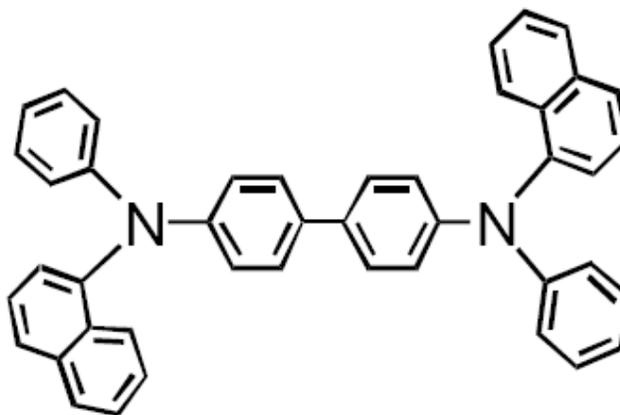


圖2-6 NPB結構圖[23]

5. 電子傳輸層材料

電子傳輸材料必須具備以下性質：(1)具備可逆的化學還原和夠高的還原電位，因為電子在有機薄膜的傳導過程，是一連串的氧化還原反應；(2)要有合適的HOMO和LUMO值，使電子有最小的注入能

障，及起始電壓減小，並且具備電洞的阻擋能力；(3)需要有較高的電子移動率，以便將電荷再結合區域，移到遠離陰極的地方增加激子產生速率；(4)可經由熱蒸鍍或旋轉塗佈形成均勻無微孔薄膜的材料；(5)非結晶性的薄膜以避免光散射或結晶產生的衰變。

Alq₃(tris(8-hydroxyquinolyl) aluminum)，如圖2-7所示，是目前最普遍的一種傳電子的主發光體，它的放射峰約在520 nm的綠光。

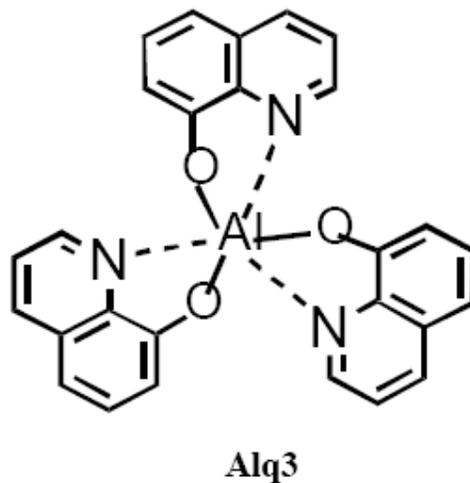


圖2-7 Alq₃結構圖[23]

6. 電洞注入層材料

在陽極材料與電洞傳輸材料之間，通常還會加入一層電洞注入材料，因為陽極材料與電洞傳輸材料之間的能障如果很大，會造成元件的驅動電壓升高，間接使得元件的效率與壽命縮短，所以加入一層HOMO，能階介於陽極材料與電洞傳輸材料之間的材料，來增進電洞注入的效率。最常用的電洞注入材料，有CuPc、TNATA及高分子材料PEDOT，PEDOT常作為PLED的電洞注入層。

7. 電子注入層材料

電子注入層的材料主要是幫助電子從陰極注入有機層，因此使用具抗腐蝕性的高功函數金屬，譬如Al和Ag為陰極時，通常搭配使用電子注入層。最常用的電子注入材料包括兩類：一類是鹼金屬化合物，如氧化鋰(Li₂O)、氧化鋰硼(LiBO₂)、矽氧化鉀(K₂SiO₃)或碳酸鈉(Cs₂CO₃)等，藉由最佳化厚度0.3~1.0 nm，可以有效降低驅動電壓及提升元件效率，另一類是鹼金屬氟化物，如MF(M=Li、Na、K、Rb或Cs)，假設現在以Al當陰極，則這些材料的最佳厚度通常小於1 nm。

2-5 自組裝介紹

2-5-1 自組裝

根據分子間之作用力如凡得瓦力，氫鍵，極性[24]等，造成分子自我聚集形成規則性結構的現象。自組裝現象常出現在膠體粒子、界面活性劑、團聯式共聚物及脂質等材料中，而使其產生微米或奈米級尺寸的結構。

2-5-2 團聯式共聚物相關文獻

團聯式共聚物 (block copolymer, BCP) 指兩種或兩種以上的高分子鏈段末端以共價鍵連接起來，一般有雙團聯式 (diblock)、三團聯式 (triblock) 及星狀 (star) 團聯式共聚物等。以雙團聯式共聚物來講，

主要由兩種不同的單體(monomer)組成，由於其兩種高分子鏈段本性的不相容，雙團聯式共聚物中的不同鏈段會互相排斥，而相同鏈段會自我聚集，產生微相分離 (microphase separation) 現象[25]，所形成的微相大小則侷限在分子鏈段的長短，為奈米級尺寸。

團聯式共聚物的微相分離形態理論至今已發展成熟[26-33]，由最早的1969年Meier et al.[34]所發表，至1975年Helfand et al. 將之衍生所得到的強分離限制區域(strong separation limit)理論，以描述高分子形態統計擴散程式加以修正，用來計算自由能與濃度的分佈情形[35]，這樣的理論可以用來描述解釋較基本的層狀形態[36]、圓柱形態[37]以及圓球形態[38]的形成。1980年Leibler et al. 提出和Helfand et al. 不同觀點的微觀的相平衡統計理論[39]，其假設無定形雙結構團聯式共聚物 (diblock copolymer) 在弱分離的狀態，以統計物理的方式來解釋熔融態的共聚物之微相形態，Leibler 以 χN 及 f_A 兩項參數來判斷微相分離的形態，其中 χ 為兩高分子鏈段之間交互作用力大小，即Flory-Huggins interaction parameter，為一溫度之函數 ($\chi = a+b/T$)；而 N 為總聚合度 (polymerization index) 與分子組成的分子量有關， f_A 則為團聯式共聚物中其中一鏈段的體積分率。根據 χN 值的程度，可以定義出三個界限： $\chi N \approx 10$ 時，為弱分離限制區 (weak segregation limit regime, WSL)，此時 χ

N 相當接近於微相分離開始出現的臨界值 $(\chi N)_{ODT}$ ，就對稱型的 diblock copolymer 而言，其 $(\chi N)_{ODT}$ 約為 10.5； $\chi N \approx 100$ 為中等分離限制區 (intermediate segregation limit regime)，此區域是由 WSL 的界限所延伸；更高之不相容區域則為強分離限制區 (strong segregation limit regime, SSL)， $\chi N > 100$ 。Leibler 即是假設於弱分離限制區團聯式共聚物在熔融態下，隨著 χN 值的提高，使得原本均勻混亂排列的高分子鏈段間，相同分子逐漸自我聚集而形成兩個相，當 $\chi N = (\chi N)_{ODT}$ 時，系統會有相變化的情形發生，稱為微相分離轉換 (microphase separation transition)，或規則-非規則轉換 (order-disorder transition)，此時系統具有長程規則 (long-range ordered) 之形態，如 sphere、cylinder 及 lamellae 等。

到了 1986 年 Kawasaki et al. 將 Leibler 所發展弱分離限制區之理論推展至強分離限制，使得以均場理論 (mean field theory) 來描述共聚物的相行為更加完備。1992 年 Whitmore 研究有關對稱的雙團聯式共聚物的相行為 [40]，其範圍是由弱分離區域到強分離區域，而得到之結果與 Leibler 幾乎相同，除了 χ 、 N 兩參數外 Whitmore 多了一項鏈段之間的相對體積分率參數 $\varepsilon = (\rho_{OB} b_B^2) / (\rho_{OA} b_A^2)$ ，其中 ρ_{O_i} 為純成分的密度， b_i 為單一鏈段的 Kuhn length，當 $\varepsilon = 1$ 時結果則與 Leibler 相同，由 Helfand、Leibler 及 Whitmore 所分別推

衍出的相圖之比較如圖 2-8 所示。

此外，近年來尚有 Matsen et al. 於 1996 年利用 self-consistent field theory (SCFT) [41-43]，未考慮狹窄界面近似理論，將弱分離區域至強分離區域的相變化行為連結起來形成一個完整團鏈式共聚物為相分離的相圖(圖 2-9)。1995 年 Khandpur et al. 利用 small-angle X-ray scattering(SAXS)、small-angle neutron scattering(SANS)及 transmission electron microscopy(TEM)等實驗方法，求出 poly(styrene)-block-poly(isoprene)diblock copolymer 系統之相圖[44](圖 2-10、圖 2-11)，經由此相圖我們可以清楚地得到 PS-*b*-PI 系統的微相結構隨體積分率及 χN 值變化的情形，其中，bicontinuous gyroid 及 perforated layers(HPL)是較傳統 sphere、cylinder、lamellae 等結構特殊的 3-D 結構，gyroid 微相結構必須控制 PI 的體積分率在 0.38~0.34 及 0.66~0.72 之間才有可能形成；而 HPL 則是一熱誘導(thermal induce)的介穩結構(metastable structure)，其除了控制體積分率外，還必須經由退火(annealing)步驟才有可能形成。

對於團聯共聚物結構形態變化的控制，最主要的方法是改變 χN 及 f_A 兩項參數，除了以合成的方法來改變團聯共聚物中兩個高分子團鏈的聚合度以達到改變其體積分率的差異外，仍有許多其他種方式

可利用，在這方面Sakurai 在1995 年發表了一篇有關控制團聯共聚
合物形態的文獻回顧[45]，於文中提到有幾項可以控制團聯共聚物
的物理方法。除了利用一般合成的化學方法外，即在不改變團聯共聚
物中高分子鏈段大小的前提下，熱處理的方式乃是提供另一種能改變
團聯共聚物形態的方式，其主要因素在於溫度的改變會影響到分離指
數的大小(此分離指數即是Leibler 所提到的 χN 值)。但兩者的基本
原理是相似的。

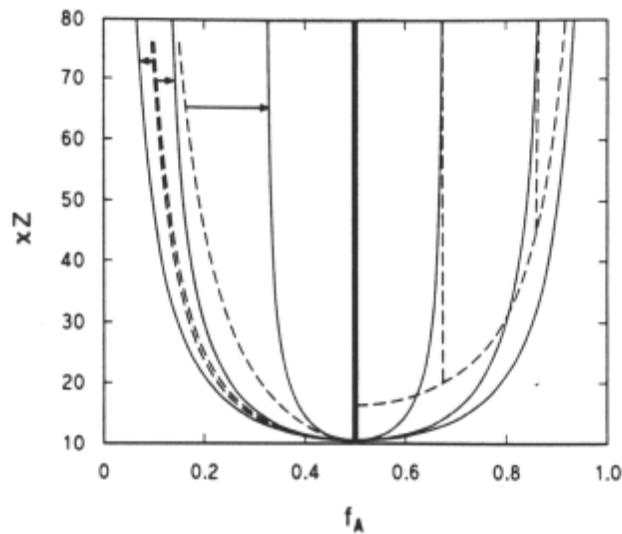


圖2-8、不同理論之相圖比較[40]。在 $f_A < 0.5$ 的區域，虛線是以
Leibler理論計算，而 $f_A > 0.5$ 部分的虛線則是以Helfand 理論計
算，實線是Whitmore 的結果。

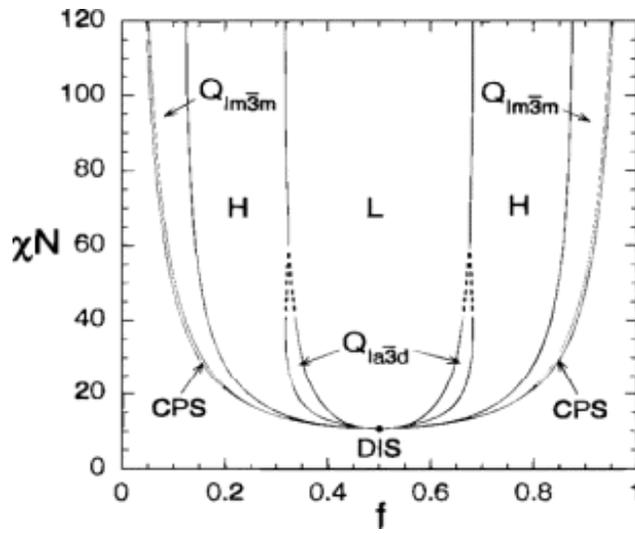


圖2-9、由Matsen 所推導出的團聯式共聚合物相圖[42]。

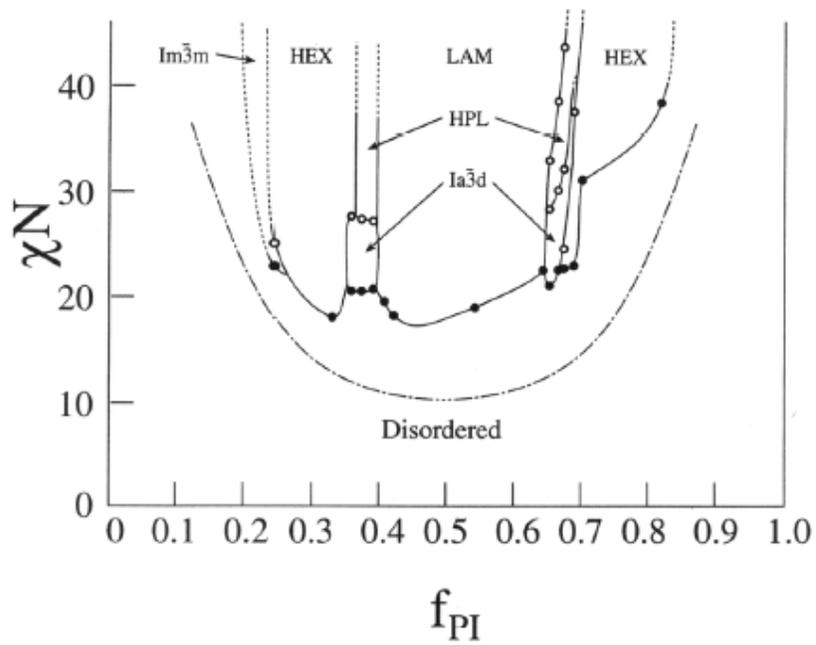


圖2-10、經由實驗所得之PS-*b*-PI 雙團聯式共聚合物相圖[44]。

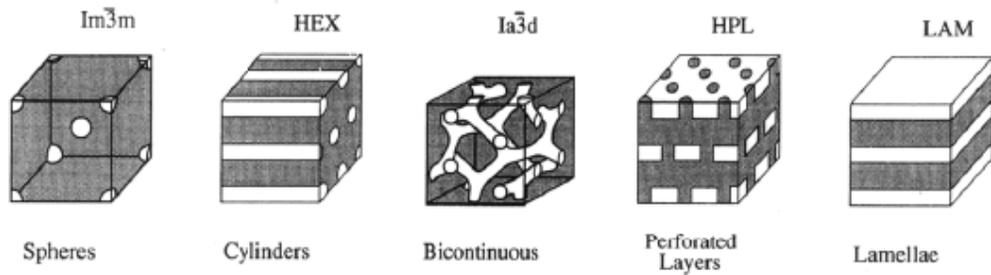


圖2-11、PS-*b*-PI系統之各種微相分離結構層狀排列、 $Ia\bar{3}d$ 對稱的雙連續相微結構 (bicontinuous gyroid)、穿孔層結構 (perforated layer)、六角圓柱堆積和體心立方堆積圓球[42]。

2-6 研究動機

電子電洞傳遞速率的平衡及在發光材料層的結合率，都會對於元件的量子效率影響，由於大部分的導電高分子都屬於P型半導體，其內部的電洞傳輸速率是電子的傳輸速率100倍，因此會造成載子的傳遞不平衡，而造成再結合率的降低。所以為了增加載子的再結合機率，我們通常會在元件中添加電子傳輸層或電洞阻擋層。

Lin[46]等人在2006年以PF為發光材料，在標準結構ITO/PEDOT/PF/Ca/Al中加入電洞阻擋層CBP(4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl)，使結構變為ITO/PEDOT/PF/CBP/Ca/Al，而使其量子效率提高了將近10倍，而在2006年Lee[47]等人也提出了適當的在PEDOT和發光材料中加入內層，是可以提高電子電洞的結合率。

本實驗中我們分別加入PS-b-PMMA和不同分子量PS-b-PI於我們的元件中加以探討。並研究PS-b-PMMA其自組裝現象是否對於我們的元件發光效率和亮度有所提昇。

下圖為PS-b-PMMA和PS-b-PI分子結構圖

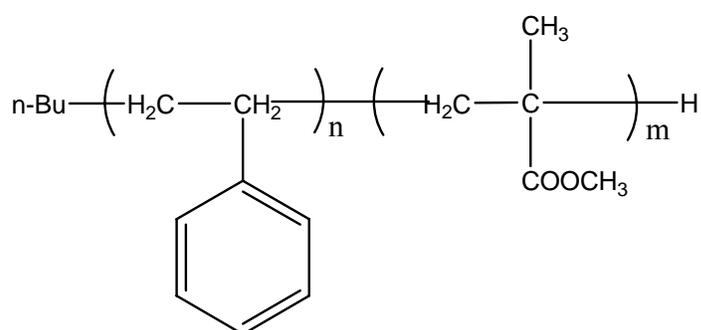


圖 2-12 PS-b-PMMA 之結構圖

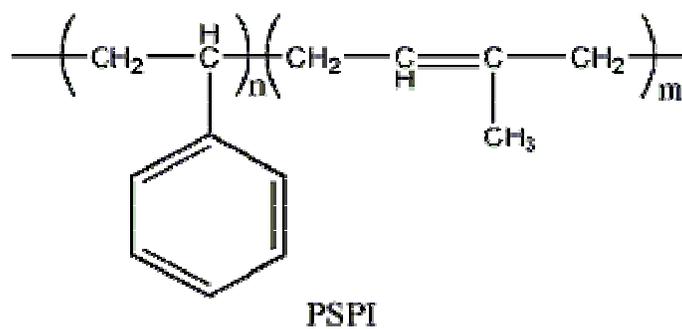


圖 2-13 PS-b-PI 之結構圖

第三章 實驗製作流程

3-1 實驗儀器

3-1-1 實驗儀器介紹

以下我們分為兩部分來介紹實驗儀器：第一部分：量測材料特性的儀器，第二部分：元件製作的儀器。

(一) 量測材料特性的儀器

1. 調幅式微差掃描熱分析儀 (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC)：型號：TGA 2050 system，製造商：TA Instruments, New Castle，量測 PS-b-PI 及 PS-b-PMMA 玻璃轉移溫度(T_g)。
2. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)：型號：DSC2910，製造商：TA Instruments，量測 PS-b-PI 及 PS-b-PMMA 熱裂解溫度(T_d)。
3. 循環伏安儀：型號：CHI-633A，量測 PS-b-PI、PS-b-PMMA 的 HOMO 和 LUMO 能階

(二) 元件製作的儀器

1. 超音波震盪器：清洗 ITO 玻璃及一般玻璃、溶解 PS-b-PI 溶液、溶解 PS-b-PMMA 溶液、PFO 溶液。
2. 曝光機：pattern ITO 玻璃。

3. 手套箱(glove box)：控制製程環境的水氧環境。
4. 旋轉塗佈機 (spin coater)：塗佈光阻、PEDOT-PSS 水溶液、PS-b-PI 溶液、PS-b-PMMA 溶液、PFO 溶液。
5. 加熱板：將殘留在樣品上的溶劑烤乾。
6. 真空熱蒸鍍機：蒸鍍陰極 Ca、Al。
7. 吸收光譜儀 (UV-Visible)：測 PFO、PS-b-PI、PS-b-PMMA 各濃度薄膜之吸收光譜。
8. 蒸鍍光罩(如圖 3-1)：定義發光元件的發光面積。
9. 紫外-可見光光譜儀：型號：Ocean S2000，量測 PLED 元件螢光光譜與電激發光光譜。
10. 輝度計：型號：BM-7，製造商：TOPCON，量測 PLED 元件的電激發光亮度。
11. 電源電壓供應器：型號： Keithley 2400 量測 PLED 元件之光電性質。
12. 薄膜測厚儀(**α -step**)：型號：KLA Tencor : Alpha-Step 500，量測薄膜厚度
13. 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)：型號：Hitachi S-2400，製造商：Fisens/KeveX，量測 PS 顆粒大小。

14. 原子力電子顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)：型號：MI

60-0040，台灣代理商：范達，量測薄膜表面之平均粗糙度。

15. 電子掃描式顯微鏡(scanning electron microscope)：型號：Hitachi

S-3000H，台灣代理商：益弘儀器，觀測薄膜表面形態。

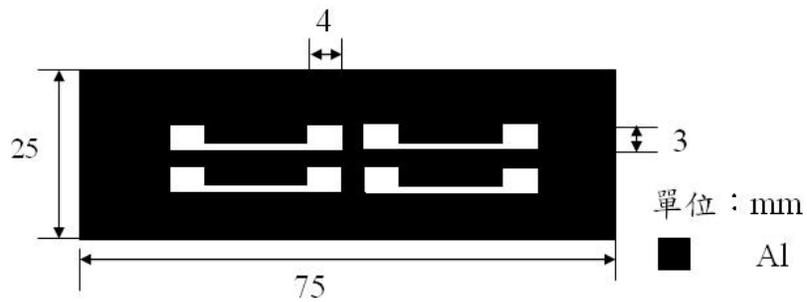


圖 3-1 蒸鍍光罩



圖 3-2 真空熱蒸鍍機

3-1-2 實驗儀器原理

1. 調幅式微差掃描熱分析儀

標準的 DSC Cell，Cell 是利用 constantan disk (Thermoelectric disk)作為將熱傳至樣品及參考物的主要途徑。樣品放在一金屬淺盤(metal pan)，而參考物為一空金屬淺盤，其放置在 constantan disk 的凸出平台上，而樣品及參考物間的微量熱流可利用區域的熱電偶(area thermocouples)偵測。區域熱電偶則藉由將 chromel wafers 接在 constantan disk 的凸起平台下面，然後 chromel and alumel wires，再接至 chromel wafers 上，而可直接測至樣品與參考物的溫度差。配合熱歐姆定律(公式 3)可直接測得熱流值。

熱歐姆定律
$$\Delta q = \frac{\Delta T}{R_D} \dots\dots\dots(3)$$

利用 constantan disk，因其熱阻值為已知，而 ΔT 可以直接量測，故可以直接測得熱流值。

Cell 的整個可用溫度範圍具有一固定熱敏感度(constant calorimetric sensitivity)，其藉由 cell 校正常數的線性電子訊號來達到此功能。這樣的熱電偶系統，甚至非常微小的溫度改變，也會產生高電壓的輸出。故其有非常優越的敏感度及訊號-雜訊比。

爐子的加熱區域是由銀製成，其可提供非常高的熱傳導特性，而高的熱傳導特性是要得到優異的基線穩定度(baseline stability)及可忽

略的雜訊(negligible noise level)的要件；而樣品的溫度環境藉由一複雜的溫度程式的回饋控制系統(feedback control temperature program)來控制其熱電偶系統位在銀製的加熱區內，如此便可做精確的控溫，如維持恆溫或任何程控速率的升溫或降溫。洗滌氣體則經由介在兩凸出平台中間的一個小孔口，吹入樣品室中，而在氣體注入樣品室之前，氣體則在加熱區(block)內循環而被加熱。

MDSC 可以量測出下列幾項：玻璃轉移溫度、熔點、結晶度、結晶時間、結晶溫度、熔融熱、反應熱、比熱及熱容等。

本實驗用來量測玻璃轉移溫度(T_g)

2. 熱重分析儀

熱裂解溫度的定義為樣品重量損失 10% 時的溫度，通常在作 MDSC 測試前所必須測得的溫度。主要是避免樣品在作 DSC 量測時發生熱裂解，以污染到 DSC 之 Cell。本實驗是用來量測玻璃裂解溫度(T_d)。

3. 穿透式電子顯微鏡

將高能電子照射在固體樣品上，會產生穿透電子、反射電子、二次電子、X 射線等信號，這些信號通過儀器處理，得到樣品的結構和成分。如果處理信號的儀器能分辨樣品上不同位置所發出的信號形成

放大像的儀器，通稱為電子顯微鏡。

而其成像理論大致分為兩類：一是將電子束打在樣品上較大範圍，然後用一套電磁鏡頭，將產生信號的區域放大，以分辨其中的微小結構。另一個辦法是將電子束聚焦成直徑若干奈米，用來掃描樣品，再將隨時間而變的信號，重組成樣品的像，稱為微探針法。

而利用穿透過薄樣品的電子成像的，就稱為穿透式電子顯微鏡。

4. 原子力電子顯微鏡

原子力顯微鏡是屬於掃瞄探針顯微技術(Scanning Probe Microscopy)的一種，基本上是利用探針與樣品間的相互作用力，來量測樣品的表面結構，針尖與樣品間之作用力與距離關係(如圖3-3)，探針在試片表面平衡點 a_0 處受力為零，距離大於 a_0 ，則兩者非接觸相互有凡得瓦爾吸力，若距離小於 a_0 ，則兩者有斥力，位能正值後則兩者接觸，若間歇式拍打試片，則探針受吸力與斥力週期變化，量測方法大致上可分為接觸模式(Contact Mode)、非接觸模式(Non-Contact Mode)及間歇接觸模(Intermittent Contact or Tapping Mode)三種。

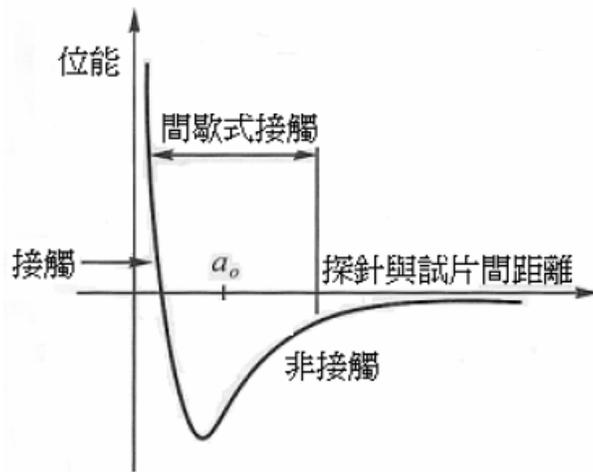


圖3-3 AFM 針尖與樣品間的作用力與距離關係[27]

本實驗是使用間歇接觸式來觀察鍍膜表面型態及計算粗糙度。方

均根粗糙度(Root-Mean-Square Roughness)和平均粗糙度(Average

Roughness)定義如下：

$$\text{方均根粗糙度} : R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N-1}}$$

$$\text{平均粗糙度} : R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N}$$

Z : 平均高度

N : 掃描一直線所得到的資料點數

5. 電子掃描式顯微鏡

掃描電子顯微鏡由三大部分組成：真空系統，電子束系統以及成像系統。

真空系統

真空系統主要包括真空泵和真空柱兩部分。真空柱是一個密封的柱形容器。真空泵用來在真空柱內產生真空。有機械泵、油擴散泵以及渦輪分子泵三大類，機械泵加油擴散泵的組合可以滿足配置鎢槍的 SEM 的真空要求，但對於裝置了場致發射槍或六硼化鏷槍的 SEM，則需要機械泵加渦輪分子泵的組合。

成像系統和電子束系統均內置在真空柱中。之所以要用真空，主要基於以下兩點原因：

1. 電子束系統中的燈絲在普通大氣中會迅速氧化而失效，所以除了在使用 SEM 時需要用真空以外，平時還需要以純氮氣或惰性氣體充滿整個真空柱。
2. 為了增大電子的平均自由程，從而使得用於成像的電子更多。

電子束系統

電子束系統由電子槍和電磁透鏡兩部分組成，主要用於產生一束能量分佈極窄的、電子能量確定的電子束用以掃描成像。

電子槍

電子槍用於產生電子，主要有兩大類，共三種。一類是利用場致發射效應產生電子，稱為場致發無線電子槍。這種電子槍極其昂貴，在十萬美元以上，且需要小於 10^{-10} torr 的極高真空。但它具有至少 1000 小時以上的壽命，且不需要電磁透鏡系統。

另一類則是利用熱發射效應產生電子，有鎢槍和六硼化鎢槍兩種。鎢槍壽命在 30~100 小時之間，價格便宜，但成像不如其他兩種明亮，常作為廉價或標準 SEM 配置。六硼化鎢槍壽命介於場致發無線電子槍與鎢槍之間，為 200~1000 小時，價格約為鎢槍的十倍，圖像比鎢槍明亮 5~10 倍，需要略高於鎢槍的真空，一般在 10^{-7} torr 以上；但比鎢槍容易產生過度飽和和熱激發問題。

電磁透鏡

熱發無線電子需要電磁透鏡來成束，所以在用熱發無線電子槍的 SEM 上，電磁透鏡必不可少。通常會裝配兩組：

1. 會聚透鏡：顧名思義，會聚透鏡用會聚電子束，裝配在真空柱中，位於電子槍之下。通常不止一個，並有一組會聚光圈與之相配。但會聚透鏡僅僅用於會聚電子束，與成像會焦無關。

2. 物鏡：物鏡為真空柱中最下方的一個電磁透鏡，它負責將電子束的焦點會聚到樣品表面。

成像系統

電子經過一系列電磁透鏡成束後，打到樣品上與樣品相互作用，會產生次級電子、背散無線電子、歐革電子以及 X 射線等一系列信號。所以需要不同的探測器譬如次級電子探測器、X 射線能譜分析儀等來區分這些信號以獲得所需要的信息。雖然 X 射線信號不能用於成像，但習慣上，仍然將 X 射線分析系統劃分到成像系統中。



圖 3-4 SEM 電子掃描式顯微鏡

6. 膜厚度測(α -step)

膜厚度測則利用薄膜測厚儀(型號 KLA Tencor : Alpha-Step 500)量測， α -step 可量測不透光的金屬薄膜，其工作原理為使一探針於試片表面做破壞性接觸掃瞄，所行經範圍內，可清楚地量測出試片表面的高低起伏狀態並將其訊號放大，由控制器計算其高度差。其工作原理圖示於圖 3-3。

濺鍍前，以黑色簽字筆局部地塗於基板兩側所黏放的兩片矽晶片，用來量測鍍率。濺鍍後，利用丙酮將黑色簽字筆痕跡擦拭乾淨，原塗佈在黑色簽字筆痕跡上的膜將隨丙酮的擦拭而掉落，如此就能得到一個濺鍍區與未濺鍍區間明顯的高低階差，而鍍膜厚度可由 α -step 探針掃過該高低階量測而得。本實驗取量測 5 次以上之平均值。

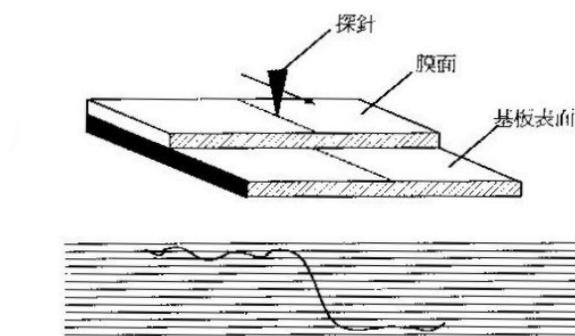


圖 3-5 α -step 工作原理示意圖

3-2 實驗藥品

1. $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$: (Tetrabutylammonium perchlorate : Aldrich , $\geq 98.0\%$) : 製造商: : Fluka , 瑞士。
2. acetonitrile : 製造商 : J. T. Baker , HPLC 級。
3. PEDOT : poly (ethylene dioxythiophene)/polystyrene sulphonic acid
4. PS-b-PI : (PS-b-PI = polystyrene-block-polyisoprene) : 製造商 : polymersource 。
5. PS-b-PMMA : (PS-b-PMMA = Poly(styrene-b-methacrylate) : 製造商 : Polymersorce 。
6. PFO : (Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)) : 製造商 : H.W.SANDS 。
7. Solvent: Tetrahydrofuran 、 Toluene 、 IPA 、 Aceton 、 Methanol



圖 3-6 實驗藥品 : PS-b-PI (21000 : 5000) , 白色粉末狀。



圖 3-7 實驗藥品：PS-b-PI (5200 : 1200)，類似鹽巴透明結晶。



圖 3-8 實驗藥品：PS-b-PMMA (46100 : 21000)，白色塊狀顆粒。

3-3 實驗步驟

我們的實驗步驟分為兩大部分：(一) 材料特性的量測、(二) 元件製作及量測。以下我們就這兩部分加以討論：

3-3-1 材料特性的量測：

1. 量測 PS-b-PMMA 及 PS-b-PI 的 HOMO 和 LUMO 能階：

循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)是有機化學家經常使用來量測有機分子 HOMO 和 LUMO 能階的方法，實驗是利用三電極系統於電解質溶液中測得，此三電極分別為工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)和輔助電極(auxiliary electrode)。電解質溶液如(n-Bu)₄NClO₄ 的 0.1M acetonitrile 溶液等，(n-Bu)₄NClO₄ 在此作為支撐電解質(supporting electrolyte)，可以避免其他移動電流與維持溶液的導電性。

實驗步驟如下：

- (1)先將 ITO 玻璃依序用去離子水、異丙醇、丙酮及甲醇等放入超音波洗淨器震盪分別依序各為 30、30、20、30 分鐘。然後用氮氣吹乾，並在加熱板上以 150⁰C 加熱 5 分鐘。
- (2)將 PS-b-PI 及 PS-b-PMMA 配成濃度為 5mg/ml 的溶液(溶劑為 Tetrahydrofuran (THF))，並分別旋轉塗佈(轉速為 3000r.p.m，時間 60 秒)於 ITO 玻璃上(以此為工作電極)。再用加熱板以 120⁰C 加熱

3 分鐘以蒸發溶劑。實驗時的參考電極為非水溶性的 Ag/AgCl 電極，輔助電極為白金絲(Pt)。

(3)通氮氣將電解質溶液中的氧氣去除，避免氧氣的還原峰在-0.2V 與-0.8V(對標準甘汞參考電極(SCE)而言)位置出現，於 0.1M n-Bu₄NClO₄/Acetonitrile 溶液中。

(4)把旋轉塗佈好的玻璃架設在循環伏安儀後，以 50mV/sec 的掃描速度進行掃描，量測範圍從 2~-3V 之間。

我們利用 Valence Effective Hamiltonian(VEH)技巧去轉換所得實驗數據，而得到一個經驗法則的關係，最後可用下列的公式去計算出 HOMO(IP)、LUMO(EA)及 E_g^{chem} 。

$$E_{\text{HOMO}}=E_{\text{onset(ox)}}+4.4$$

$$E_{\text{LUMO}}=E_{\text{onset(red)}}+4.4$$

$$E_g^{\text{chem}}(\text{eV})= E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$$

其中 $E_{\text{onset(ox)}}$ 為氧化起始電位， $E_{\text{onset(red)}}$ 為還原起始電位

3-3-2 元件製作及量測：

我們的實驗步驟分為以下三部分：(1) Pattern ITO 玻璃、(2)樣品的製備、(3)樣品的光電性質量測。流程圖如下表 3-1。

以下我們再分三小節分別將三部分在加以詳細介紹：

表 3-1 元件製作與光電性質量測流程圖

步驟	流程	內容
1	Pattern ITO 玻璃	清洗 ITO 玻璃 → 塗底(塗佈 HMDS) → 塗佈光阻 → 軟烤 → 曝光 → 顯影 → 硬烤 → 蝕刻 → 去光阻 → 清洗 ITO 玻璃
2	樣品的製備	將 PEDOT 塗佈在 ITO 上 → PEDOT 烤乾 → 將 PS-b-PI 或 PS-b-PMMA 塗佈在 PEDOT 上 → 烤乾 → 再將 PF 塗佈在 PS-b-PI or PS-b-PMMA → 烤乾 → 蒸鍍電極(Ca/Al)
3	樣品的光電性質量測	吸收光譜量測 → I-V 曲線量測 → 電激發光光譜量測 → 元件輝度量測

3-3-2.1 Pattern ITO 玻璃：

實驗步驟如下：

- (1)清洗 ITO 玻璃：將 ITO 玻璃泡在 DI Water 裡，用超音波洗淨器震盪約 30 分鐘，再用晶片夾夾起，用氮氣吹乾，依序再將 ITO 玻璃泡在異丙醇、丙酮、甲醇內，以超音波洗淨器震盪約 30 分鐘，最後用晶片夾夾起，用氮氣吹乾。
- (2)塗底：在上光阻之前，在 ITO 玻璃上塗一層化合物，此一步驟稱塗底，目的為增加 ITO 玻璃表面與光阻的附著力，將 HMDS 均勻滴於 ITO 玻璃表面並靜置 5~10 秒，待 HMDS 擴散後，再利用 spin coater 旋轉塗佈 HMDS(轉速 4000rpm，時間 25 秒)。
- (3)塗佈光阻：利用 spin coater 旋塗 S-1818 光阻(第一段轉速 500 rpm，時間 5 秒；第二段轉速 5000 rpm，時間 30 秒)於步驟 2 的 ITO 玻璃上。
- (4)軟烤：再將塗佈好光阻的 ITO 玻璃放置加熱板上軟烤，溫度 90 °C，3 分鐘，以去除光阻殘留溶劑，增加光阻對 ITO 玻璃之附著力。亦可提升照射區與非照射區光阻之顯影速率比，降低光阻內部應力。
- (5)曝光：使 ITO 玻璃表面所覆光阻吸收適當的能量進行光化學轉換，如此顯影後的光阻才能成功且正確地轉移光罩上之圖形至 ITO 玻璃。將自行設計的光罩如圖 3-9，利用光罩對準機曝光 8 秒(功率在

10~15 mW/cm²)。

- (6)顯影：當光阻被照射後，會改變原有化學性質，使照射區與非照射區在顯影液中溶解速率有極大的差別，顯影液則將易分解區域溶解，達到將圖形顯影出來。在這裡用 1：4 之顯影液浸泡 10 秒後，用晶片夾夾取搖晃試片約 5 秒使其完全顯影。再用 DI Water 洗去顯影液，氮氣吹乾。
- (7)硬烤：將顯影完後的 ITO 玻璃放置加熱板上硬烤 120 °C 5 分鐘，可以將殘留在光阻內之顯影液與清潔液烤乾，也可提高抗蝕刻的能力和 ITO 的附著能力。
- (8)蝕刻：配置蝕刻液，鹽酸加 DI Water 比例為 6：4 攪拌均勻，加熱至 60 °C，將硬烤後的 ITO 玻璃放入蝕刻液，約 5 分鐘，可把不要的 ITO 部分蝕刻乾淨。
- (9)去光阻：蝕刻後的 ITO 玻璃用丙酮將光阻洗淨再用氮氣吹乾後再用 DI Water 清洗再用氮氣吹乾。
- (10)清洗 ITO 玻璃：再將蝕刻後的 ITO 玻璃，依序用 DI Water、異丙醇、丙酮、甲醇放入超音波震盪器依序分別震盪約 30、30、20、30 分鐘，然後用氮氣吹乾，再以加熱板以 150⁰C 烤 5 分鐘，將殘留在 ITO 玻璃上的水氣蒸發。最後照 UV 光 5 分鐘增加 ITO 玻璃表面平整度。

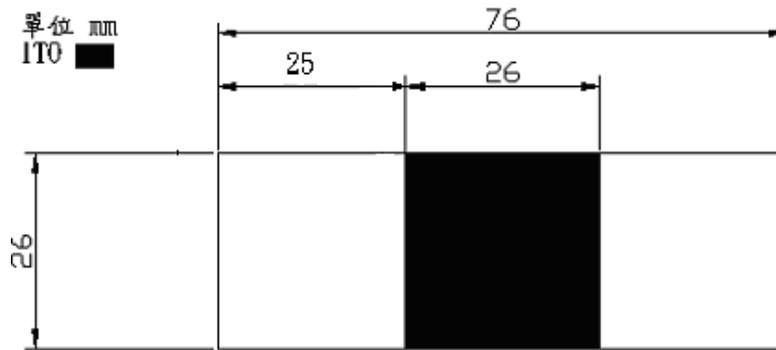


圖 3-9 曝光之光罩設計圖

3-3-2.2 樣品的製備

將微影蝕刻好的 ITO 玻璃、塗佈導電高分子電洞傳輸層 PEDOT、烤乾後，再塗佈雙團結構共聚物 PS-b-PMMA or PS-b-PI、再烤乾後，接著再塗佈發光高分子材料 PFO、烤乾後，再送入蒸鍍機蒸鍍陰極 Ca/Al。PLED 元件製備詳細過程如下：

(1)製備電洞傳輸層：將電洞傳輸層導電高分子 PEDOT/PSS 用

0.45 μm 濾嘴與 0.22 μm 濾嘴過濾後，需用超音波洗淨器震盪 10~15 分鐘，使溶液均勻，即可將 PEDOT 電洞傳輸層導電高分子旋轉塗佈到 ITO 玻璃上(第一段轉速 3000 rpm，時間 3 秒；第二段轉速 8000 rpm，時間 90 秒)。

(2)將塗佈好的 PEDOT 放置加熱板上烤 180 $^{\circ}\text{C}$ 5 分鐘。

(3)製備 PS-b-PMMA、PS-b-PI 溶液：

將 PS-b-PMMA 或 PS-b-PI 粉末依不同濃度需求泡入 Toluene 溶劑，放入超音波洗淨器震盪 1.5 小時待完全溶解後，使用 0.45 μ m 及 0.22 μ m 濾嘴過濾，以去除雜質與溶解不完全的顆粒，將 PS-b-PMMA or PS-b-PI 或溶液塗佈在步驟 2 的樣品上(轉速 6000rpm，時間 60 秒)(如圖 3-10 示)。

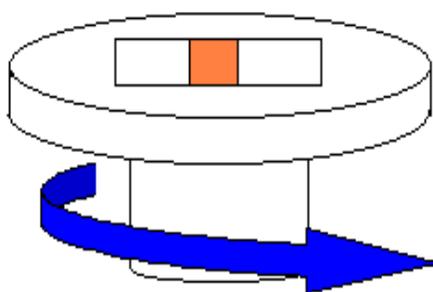


圖 3-10 旋轉塗佈機

(4)將步驟 3 的樣品烤乾，烤 120 °C 3 分鐘。

(5)製備發光材料 PFO 溶液：

將 PFO 粉末泡入 Toluene 溶劑，重量百分比為 1.8%，放入超音波洗淨器震盪 2 小時至 3 小時待完全溶解後，再使用 0.45 及 0.22 μ m 濾嘴過濾，以去除雜質與溶解不完全的顆粒，將 PFO 溶液塗佈在步驟 4 的樣品上(第一段轉速 3000 rpm，時間 3 秒;第二段轉速 5000 rpm，時間 90 秒)。

(6)將步驟 5 的樣品烤乾，烤 120 °C 3 分鐘。

- (7) 將圖 3-1 之金屬遮罩覆蓋在樣品上放入真空腔，並抽真空到 6×10^{-6} torr，約需 120 分鐘，蒸鍍上陰極(Ca、Al)，完成後進行光電性質
- (8) 樣品的結構圖如圖 3-11，側視圖如圖 3-12，俯視圖如圖 3-13。

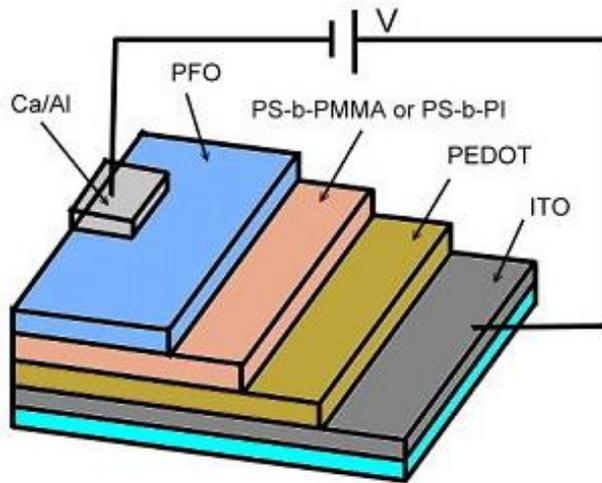


圖 3-11 PLED 元件之結構圖

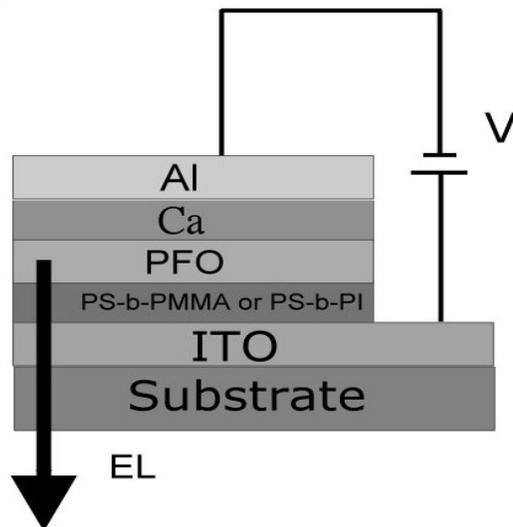


圖 3-12 PLED 元件側視圖

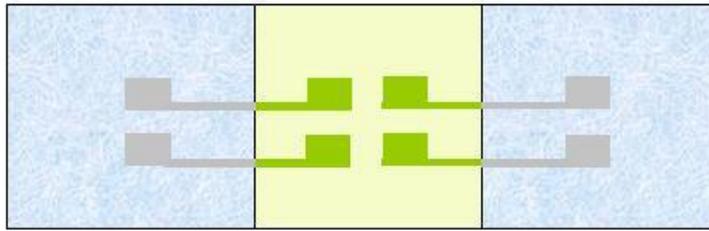


圖 3-13 PLED 元件之俯視圖 發光面積 12 mm^2

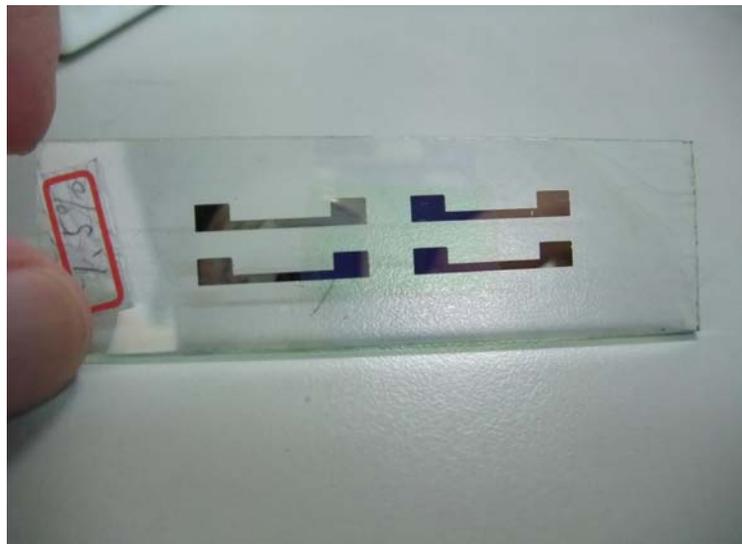


圖 3-14 PLED 元件成品

3-3-2.3 樣品的光電性質量測

(1)吸收光譜：將各濃度的 PS-b-PMMA、PS-b-PI 溶液分別旋轉塗佈於一般玻璃上(轉速 6000rpm，時間 60 秒)，再用 120⁰C、3 分鐘烤乾。然後使用 HP UV-Visible 吸收光譜儀量測其吸收光譜。

(2)量測電流-電壓-亮度曲線(I-V-L 曲線)

量測電子元件的特性常見的方法為電流-電壓-亮度曲線的量測，將 PLED 元件接上正負極如圖 3-14，將 Keithley 2400 的正負極接至樣品，起始電壓由 0V 掃描至設定終點電壓，間隔為 0.5 V、間隔時間為 3 秒，亮度量則使用 BM-7(TOPCON)之輝度計。可配合 Keithley 2400 進行 I-V-L 同步量測，將 Keithley 2400 及 BM-7 分別藉由 IEEE/488 和 RS-232 連接到電腦上，即可同步量測，當電壓從 0V 掃描至設定電壓後，即可得到電流-電壓-亮度曲線圖，量測時須注意 BM-7 與樣品最少需距離 35 公分，再由 BM-7 調好焦距即可，實驗量測示意圖如圖 3-15。

(3)電激發光光譜，實驗架設如圖 3-15

將 PLED 元件接上正負極如圖 3-14，在螢光最強的地方用光纖光譜儀收集電激發光信號，如此可以確保 PLED 元件在量測電激發光時，總是在一個最佳的位置，即可比較不同的條件製程下的 PLED 元件光譜其電激發光的強度之差異性。

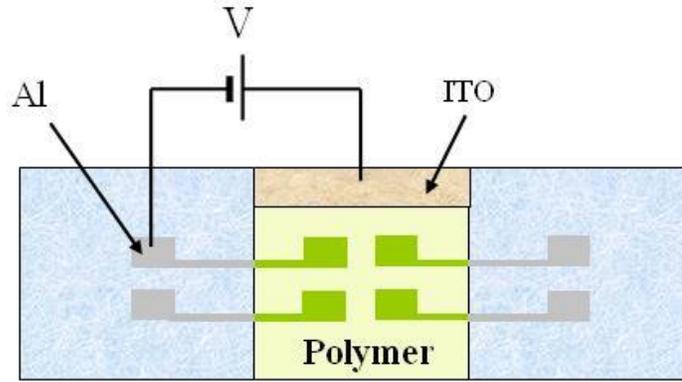


圖 3-15 PLED 量測 I-V 曲線，EL 頻譜，正負極的接法

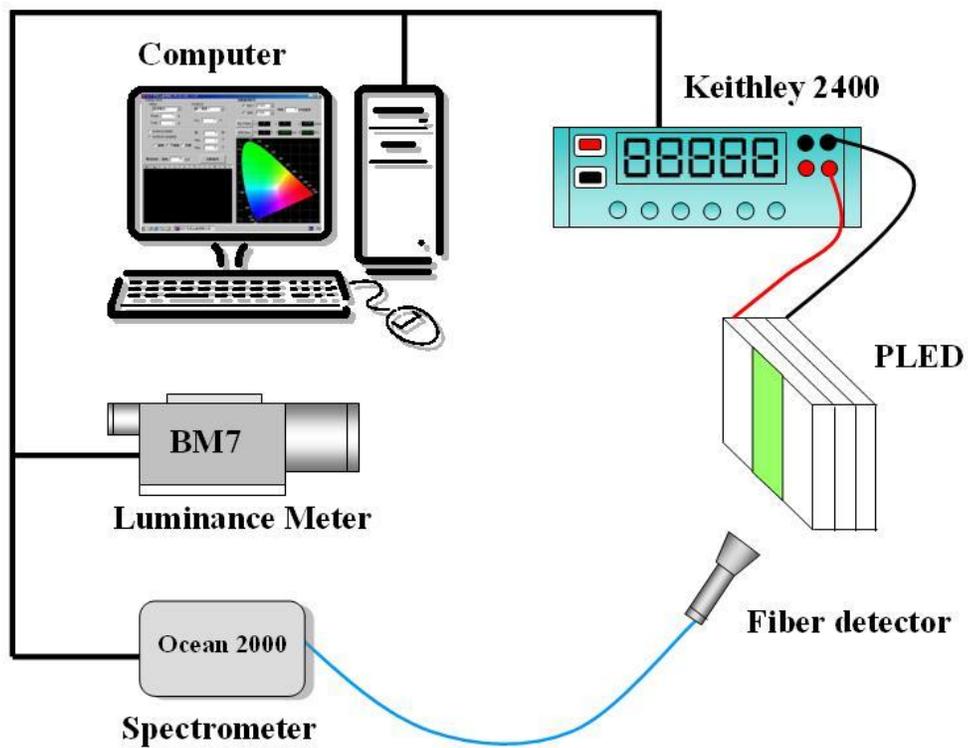


圖3-16 同步量測I-V-L 及電激發光光譜之示意圖[12]



圖 3-17 同步量測 I-V-L 及電激發光光譜圖

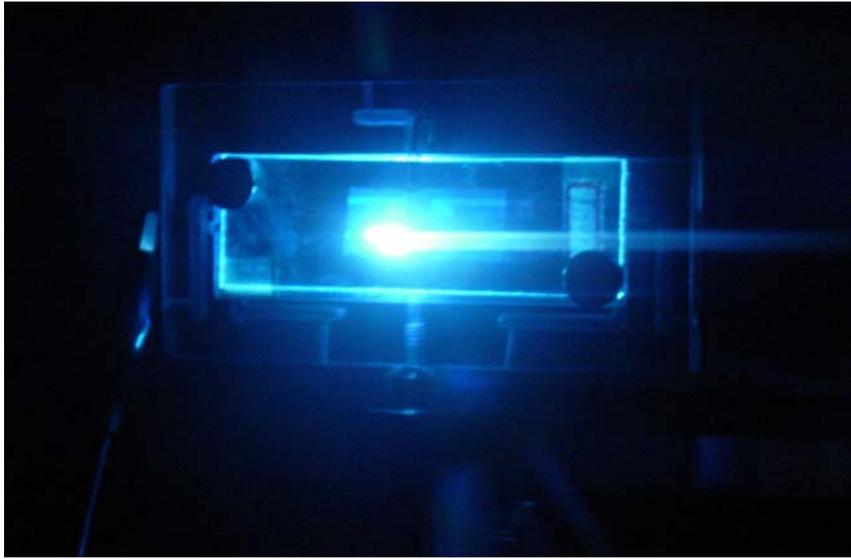


圖3-18 元件發光圖

第四章 結果與討論

此部份分兩部分討論，第一部份則探討 PS-b-PMMA 自組裝現象對於發光元件的影響。第二部分是不同分子量 PS-b-PI 之材料特性比較。

4-1 PS-b-PMMA 材料特性介紹

4-1-1 PS-b-PMMA 的玻璃轉換溫度(T_g)

圖 4-1 可知 PS-b-PMMA 的玻璃轉換溫度為 107.15°C ，由調幅式微差掃描熱分析儀測得，工作條件為每分鐘通氮氣 80mL。

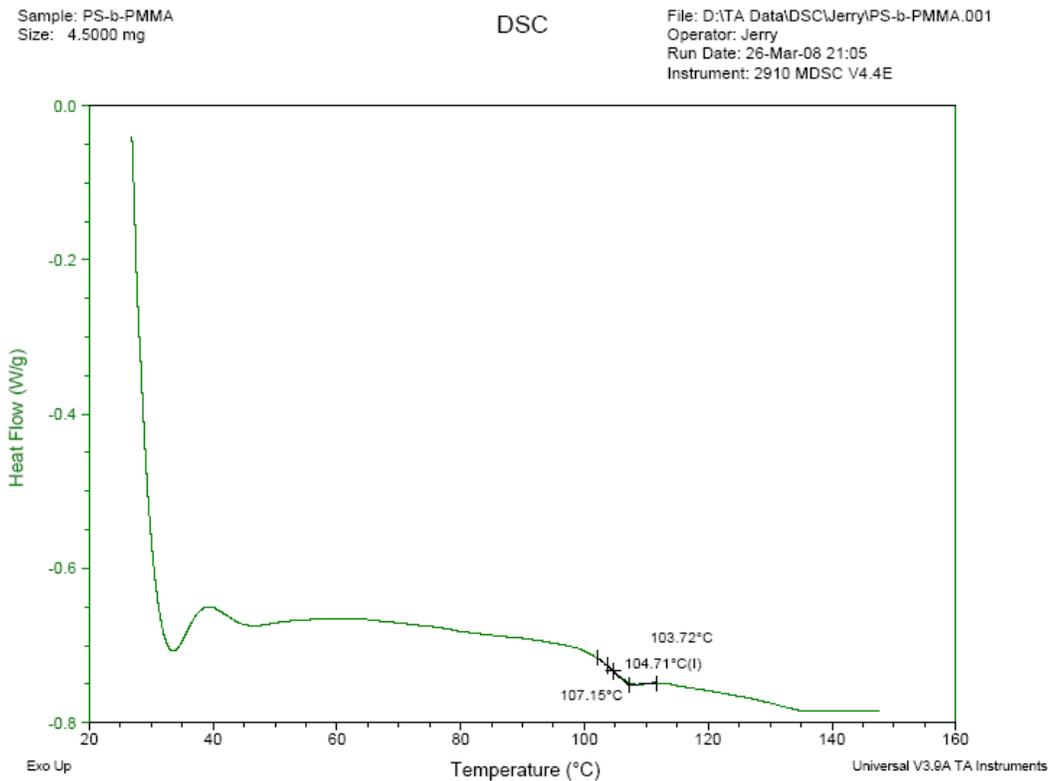


圖 4-1 PS-b-PMMA 之玻璃轉換溫度

4-1-2 PS-b-PMMA 的裂解溫度(T_d)

由圖 4-2 可知 PS-b-PMMA 的裂解溫度為 354.43°C ，由熱重分析儀測得，工作條件為每分鐘通氮氣 90mL 下以每分鐘 10°C 加熱至 800°C

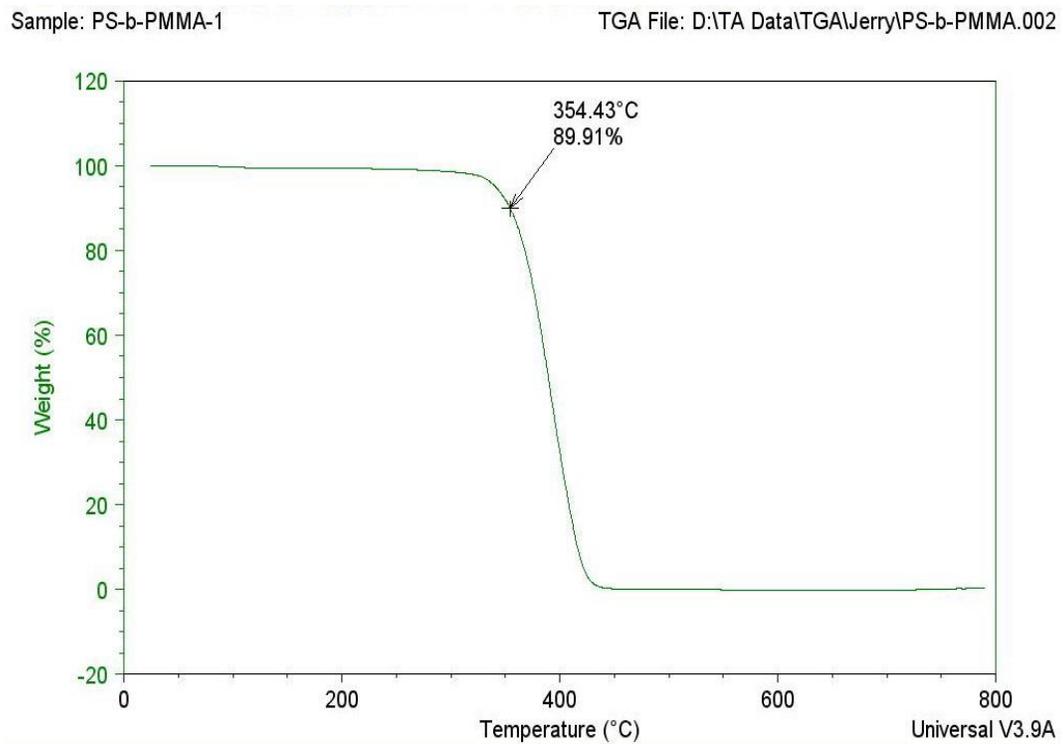


圖 4-2 PS-b-PMMA 的裂解溫度(T_d)

4-1-3 PS-b-PMMA 的能階

圖 4-3 為 PS-b-PMMA 之氧化還原圖，由循環伏安儀測得。

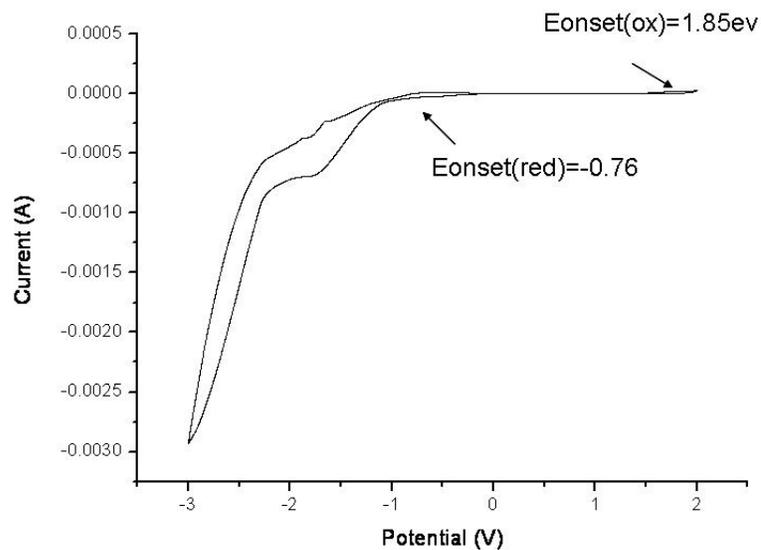


圖 4-3 PS-b-PMMA 之氧化還原圖

由圖 4-3，再利用以下公式：

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{onset(ox)}} + 4.4$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{onset(red)}} + 4.4$$

$$E_{\text{g}}^{\text{chem}}(\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

其中 $E_{\text{onset(ox)}}$ 為氧化起始電位， $E_{\text{onset(red)}}$ 為還原起始電位

可得表 4-1

表 4-1 PS-b-PMMA 之能階表

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy gap (eV)
PS-b-PMMA	6.42	3.36	2.78

4-1-4 PS-b-PMMA 溶液吸收光譜

圖 4-4 為 PS-b-PMMA 溶液濃度 1% 時由吸收光譜儀所測得的吸收光譜圖，由圖 4-4 可知 PS-b-PMMA 溶液態在可見光區沒有吸收波段。

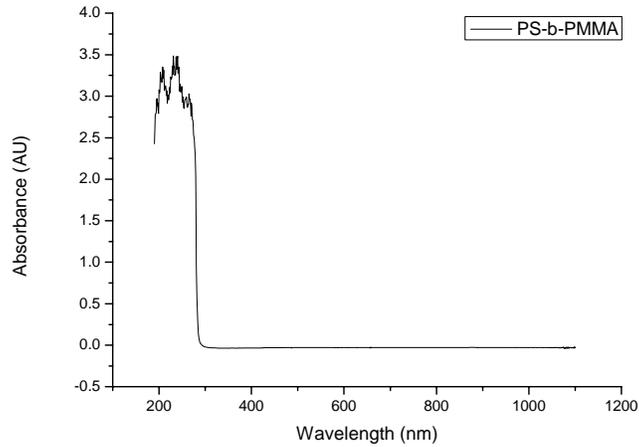


圖 4-4 PS-b-PMMA 溶液吸收光譜圖

4-1-5 PS-b-PMMA 薄膜吸收光譜

圖 4-5 為 PS-b-PMMA 薄膜濃度 1% 時由吸收光譜儀所測得的吸收光譜圖，可知 PS-b-PMMA 薄膜態在可見光區同樣沒有吸收波段。

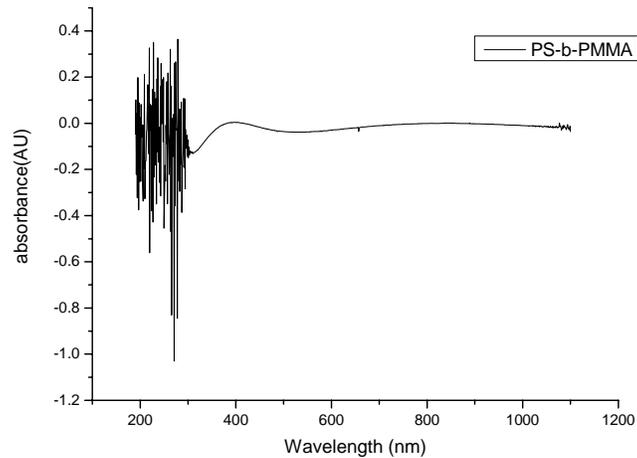
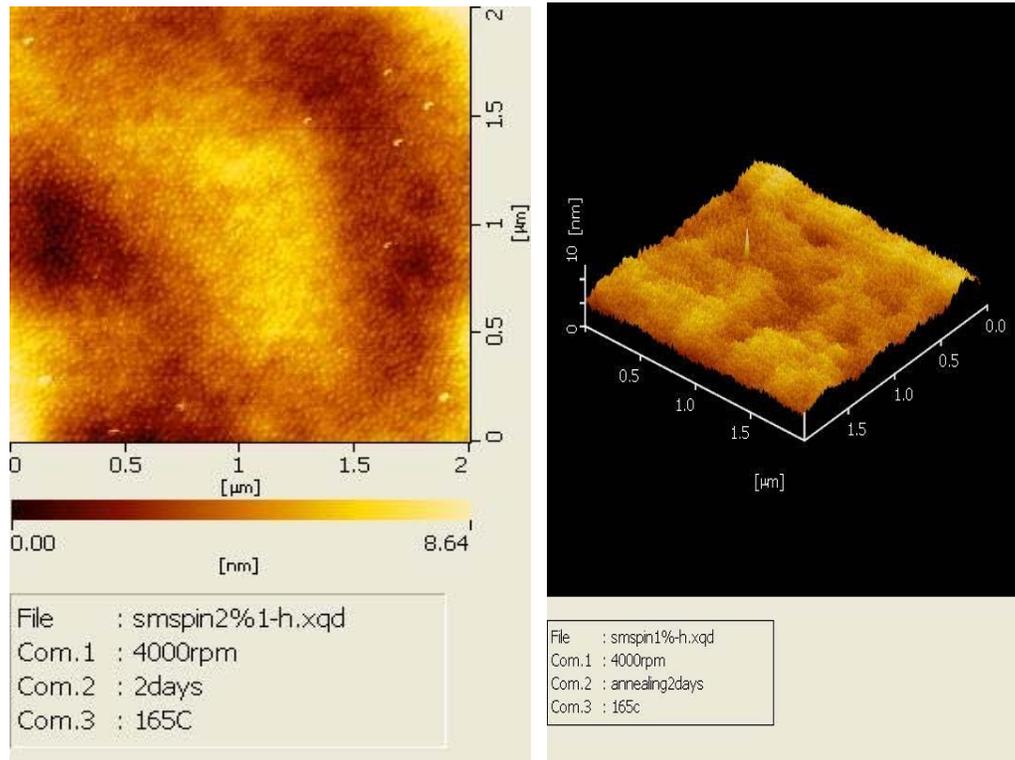


圖 4-5 PS-b-PMMA 薄膜吸收光譜

4-2 PS-b-PMMA 之 AFM 量測

圖 4-6 (a)、(b)分別為 PS-b-PMMA 之 2D 與 3D 圖，由原子力電子顯微鏡所拍攝。



(a) 2D 圖

(b)3D 圖

圖 4-6 PS-b-PMMA 之 AFM 圖

我們將濃度 2% 的 PS-b-PMMA 溶液旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，轉速為 4000 r.p.m，經過真空烘箱 165°C 退火兩天之後放入 AFM 下掃描，得到明顯的柱狀自組裝排列結果。

4-3 PS-b-PMMA 之 SEM 量測

圖 4-7 為 PS-b-PMMA 經由真空烘箱烘烤後的 SEM 圖。(a)、(b)分別為烘烤 24hr 及 48hr 後的圖形。

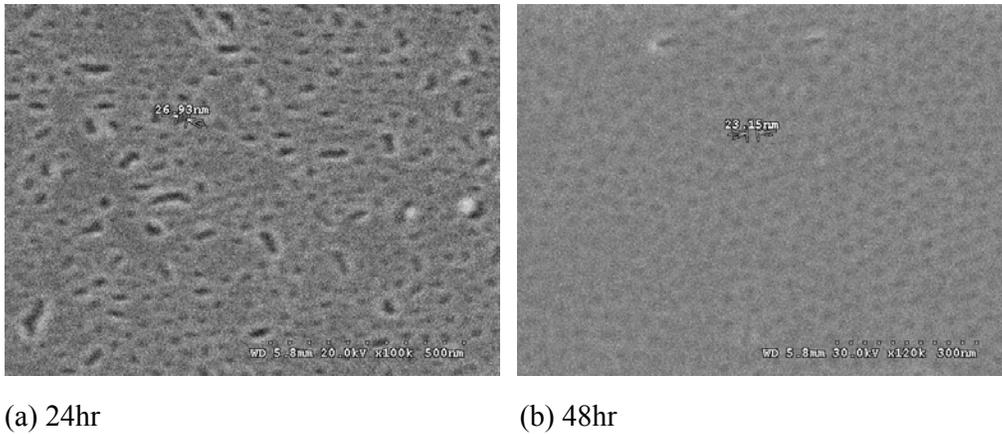


圖 4-7 PS-b-PMMA 之 SEM 圖。

由圖可看出 PS-b-PMMA 經由真空烘箱烘烤後產生明顯的自組裝圖形，圖(a)雖有自組裝現象，但未有規則性的排列。而由圖(b)可看出 PS-b-PMMA 在經過 48hr 的烘烤後出現規則性的自組裝圖形。

4-4 ITO/PEDOT/(PS-b-PMMA)/PFO/Ca/Al 電激發光性質

此節實驗我們將不同轉速以及不同濃度的 PS-b-PMMA 加入我們的元件當中，來檢視元件的電激發光性質。圖 4-8 為元件側視圖，圖 4-8 為能階圖。

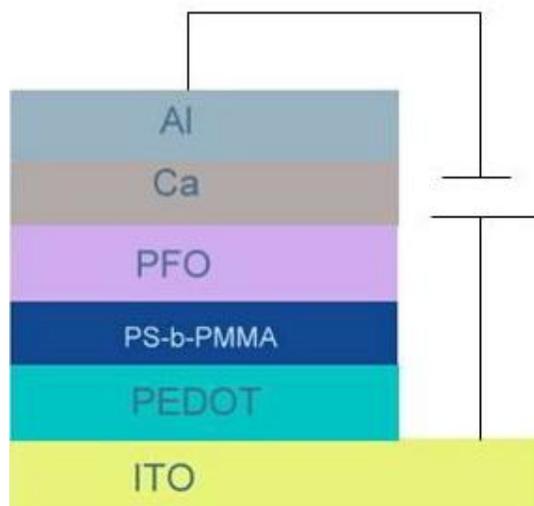


圖 4-8 加入 PS-b-PMMA 之元件側視圖

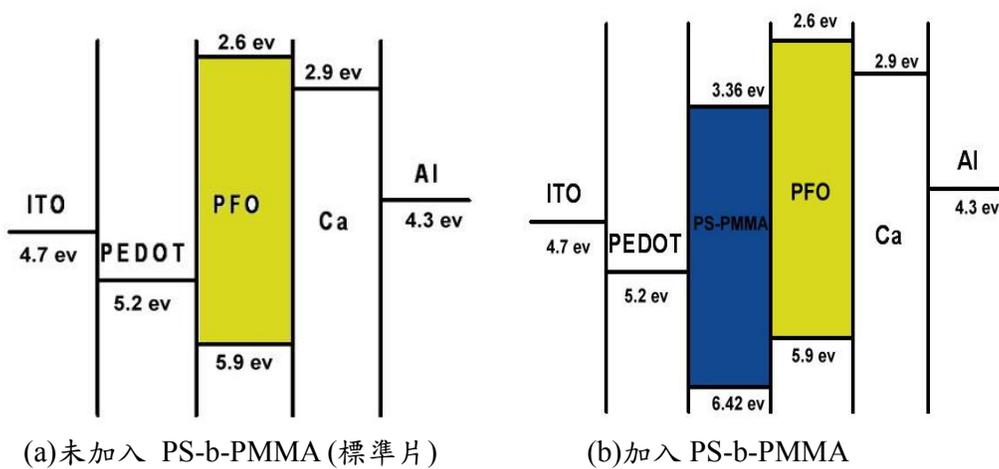


圖 4-9 元件能階圖

4-5 PS-b-PMMA 薄膜厚度表

我們知道薄膜在 Spin Coating 時，在不同的轉速和不同的濃度之下，厚度也會有所改變。我們利用 α -step 來測濃度、轉速與厚度之關係表。

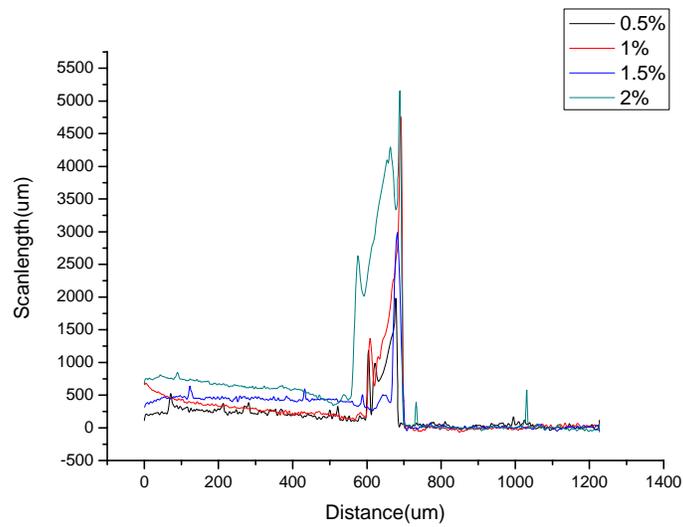


圖 4-10 PS-b-PMMA 薄膜轉速與厚度關係圖

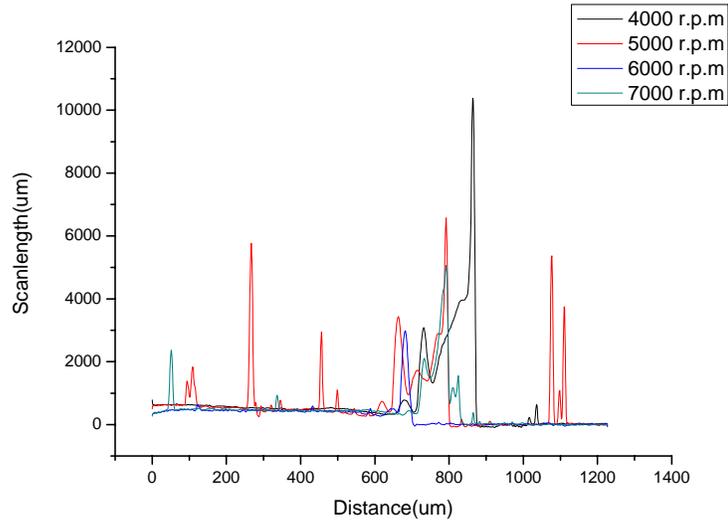


圖 4-11 PS-b-PMMA 薄膜濃度與厚度圖

圖 4-10 是在固定濃度之下，不同轉速的薄膜厚度，圖中有劇烈起伏的地方是探針掃描至薄膜塗佈到膠帶的接面所造成的。而我們可從圖中看出隨著轉速的增加，薄膜厚度會隨之減少；而圖 4-11 是在固定轉速下不同濃度的薄膜厚度，隨著濃度的增加，薄膜厚度也隨之增加。

下表為 PS-b-PMMA 薄膜將各點高度相加取平均值之後所得的轉速、濃度與厚度關係表。

表 4-2 薄膜厚度表

	0.5%	1%	1.5%	2%
4000 rpm	48 nm	54 nm	58 nm	65 nm
5000 rpm	38 nm	42 nm	49 nm	54 nm
6000 rpm	30 nm	37 nm	42 nm	49 nm
7000 rpm	22 nm	29 nm	36 nm	40 nm

首先我們先找出最適合的轉速，圖 4-12 ~4-14 分別為不同轉速下，濃度為 1% 時加入 PS-b-PMMA 的 L-V 圖、I-V 圖以及 E-V 曲線圖。

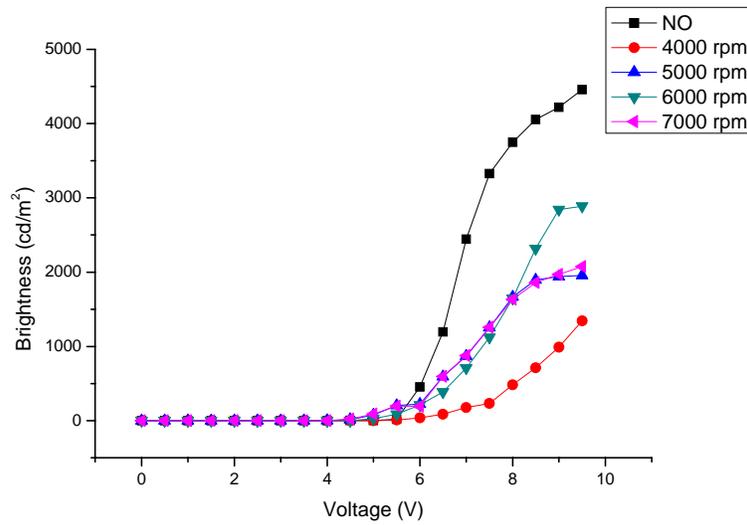


圖 4-12 不同轉速下加入 PS-b-PMMA 之元件 L-V 曲線圖

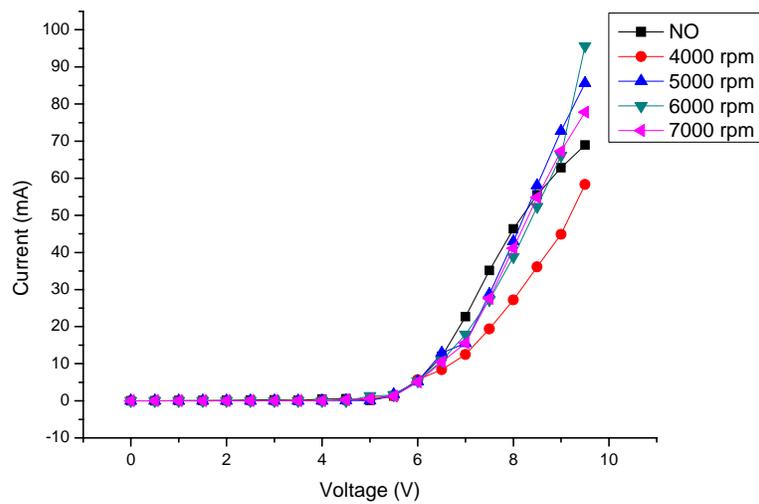


圖 4-13 不同轉速下加入 PS-b-PMMA 之元件 I-V 曲線圖

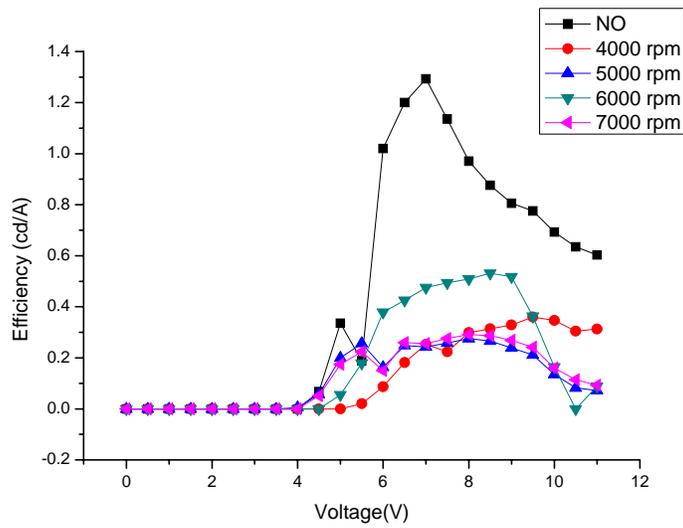


圖 4-14 不同轉速下加入 PS-b-PMMA 之元件 E-V 曲線圖

由圖 4-12，L-V 曲線圖可看出轉速在 6000 r.p.m 可得到較亮的亮度，再由 E-V 曲線圖比較，當轉速在 6000 r.p.m 效率也較其他轉速為高。

圖 4-15 ~4-17 分別在 6000 rpm 時加入不同濃度 PS-b-PMMA 的

L-V 圖、I-V 圖以及 E-V 曲線圖。

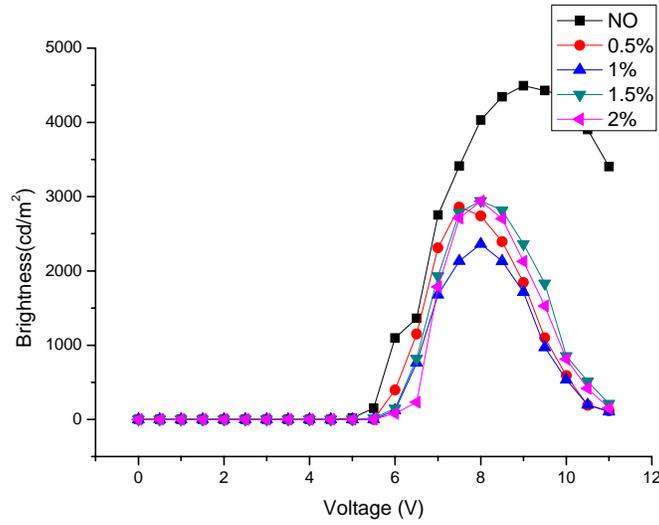


圖 4-15 加入不同濃度 PS-b-PMMA 於元件中的 L-V 曲線圖

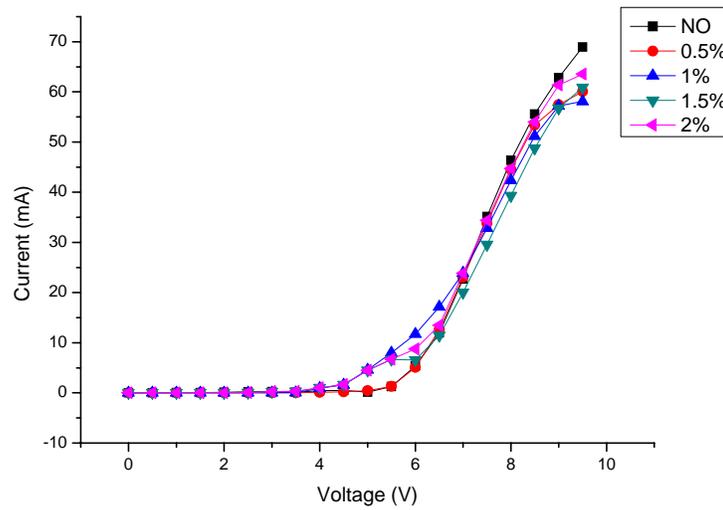


圖 4-16 加入不同濃度 PS-b-PMMA 於元件中的 I-V 曲線圖

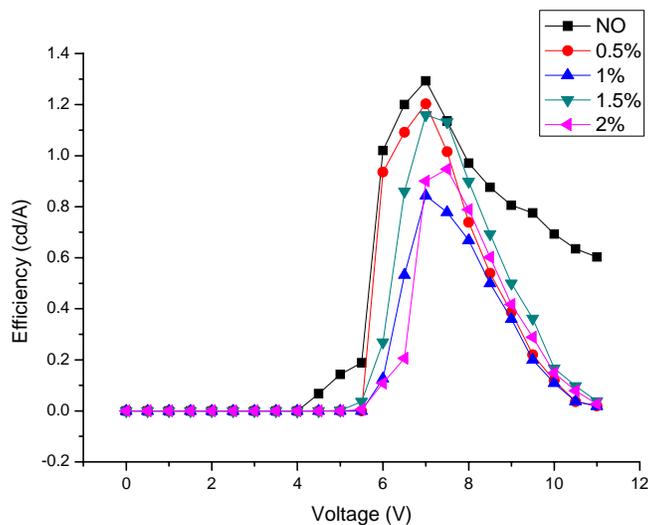


圖 4-17 加入不同濃度 PS-b-PMMA 於元件中的 E-V 曲線圖

由圖 4-15 和 4-17 亮度跟效率圖比較之後，我們將 PS-b-PMMA 薄膜層在 6000 r.p.m 時定位為最佳轉速，於是將轉速固定在 6000 r.p.m，改變 PS-b-PMMA 的溶液濃度，觀察其亮度及效率變化。

由圖 4-15，L-V 圖發現在加入不同濃度的 PS-b-PMMA 之後亮度皆未能超越標準片的亮度，最高亮度為濃度在 1.5% 時，亮度為 2944 cd/m^2 ，與標準片最高亮度 4492 cd/m^2 尚有一段距離。接著由圖 4-17，E-V 曲線圖發現濃度在 0.5% 效率較高，效率為 1.20 cd/A ，不過仍未能超越標準片的發光效率 1.29 cd/A 。

圖 4-18 ~4-20 分別為 PS-b-PMMA 退火不同時間的 L-V 圖、

I-V 圖以及 E-V 曲線圖。

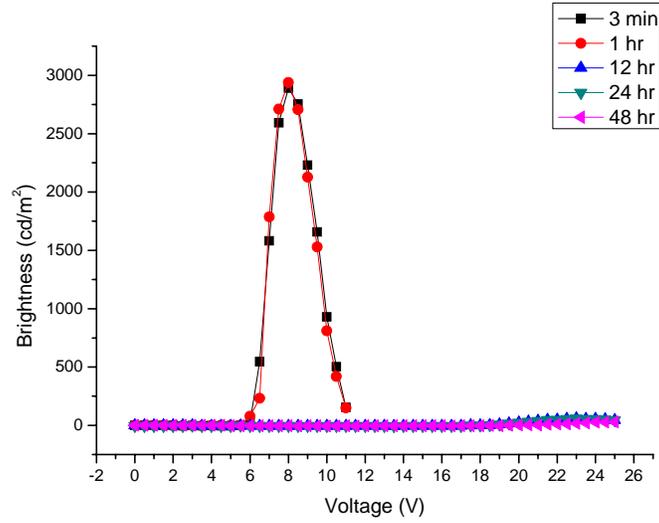


圖 4-18 改變 PS-b-PMMA 退火時間之元件 L-V 曲線圖

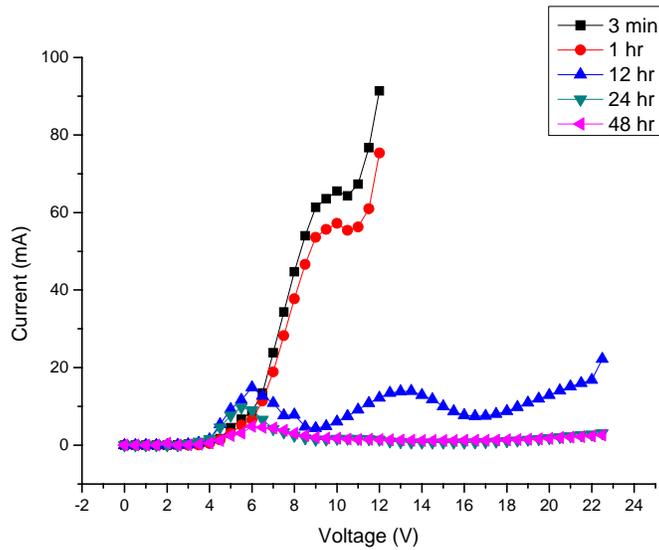


圖 4-19 改變 PS-b-PMMA 退火時間之元件 I-V 曲線圖

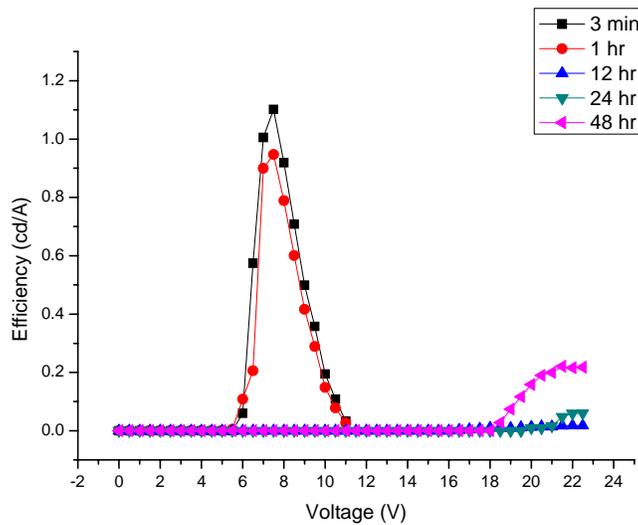


圖 4-20 改變 PS-b-PMMA 退火溫度之元件 E-V 曲線圖

我們已經知道 PS-b-PMMA 在轉速 4000 r.p.m 時經過真空烘箱退火之後表面會產生如圖 4-7 的自組裝結果，於是我們將 PS-b-PMMA 薄膜層分別退火不同的時間，比較自組裝排列對於元件的影響。

由圖 4-18 可以明顯看出經過長時間的退火之後，元件的發光亮度僅僅只有 56cd/m^2 ，再由圖 4-20，E-V 曲線圖看出在經過長時間的退火之後，效率也不如 PS-b-PMMA 退火三分鐘的效果。

我們可由圖 4-6 (a) AFM 2D 圖可看出 PS-b-PMMA 明顯的自組裝柱狀排列，因為排列尺度很小，導致柱與柱之間產生的孔洞數量就多，當載子在移動時，載子被捕捉的機率也相對的提高，導致於元件載子遷移率不佳，為元件亮度與效率不能提昇的主因。

4-6 元件之電激發光性質比較

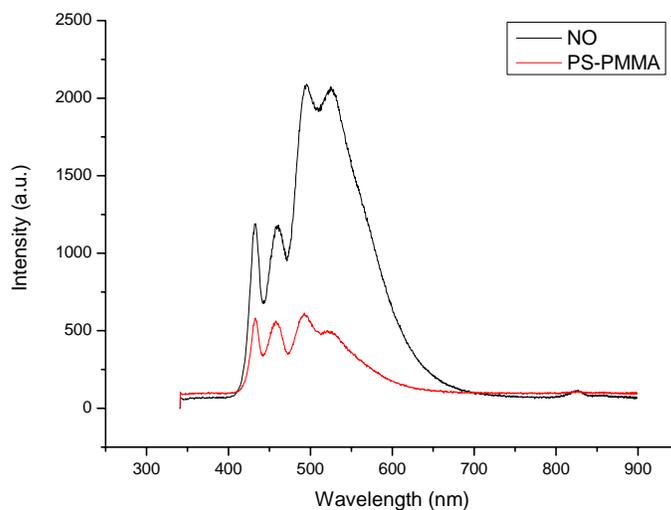


圖 4-21 元件電激發光光譜圖

由圖 4-21 可知我們的發光元件所發的光分別是由 433nm、460nm、490nm、525nm 四個波段所組成。

表 4-3 為四個發光波段的發光強度比較圖。

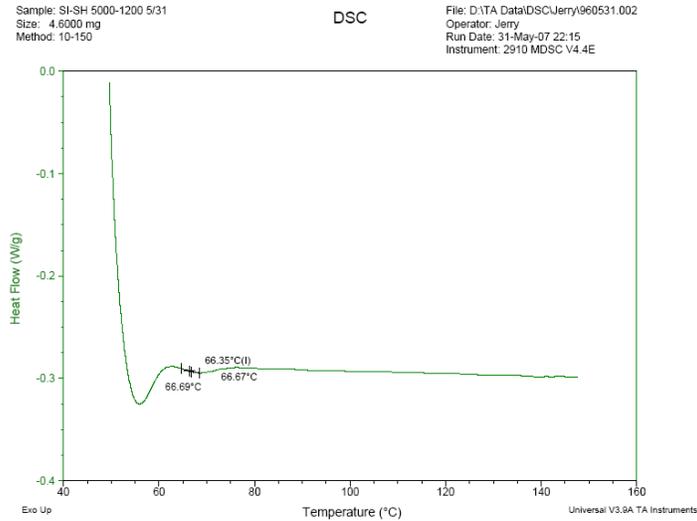
表 4-3 發光強度比較圖

	433 nm	460 nm	490 nm	525 nm
標準片	1190 a.u	1165 a.u	2080 a.u	2071 a.u
加入 PS-b-PMMA	580 a.u	540 a.u	602 a.u	483 a.u

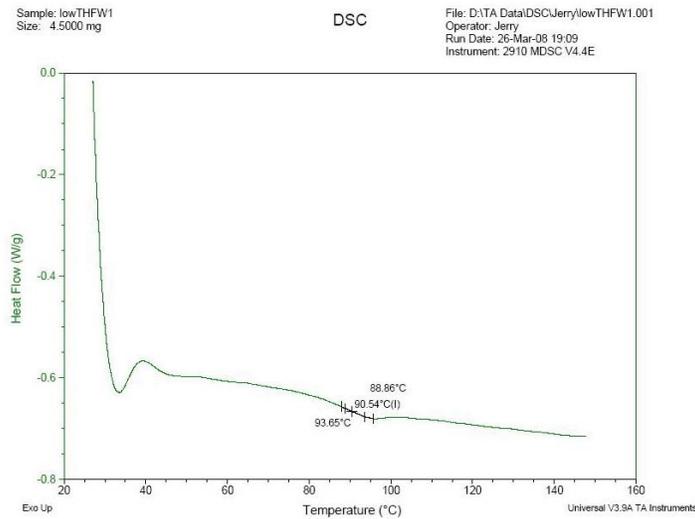
4-7 不同分子量 PS-b-PI 材料特性

4-7-1 不同分子量 PS-b-PI 之玻璃轉換溫度(T_g)

圖 4-22 為不同分子量 PS-b-PI 之玻璃轉換溫度，由調幅式微差掃描熱分析儀測得，工作條件為每分鐘通氮氣 80mL。



(a) PS-b-PI (PS:PI = 5200 : 1200)之玻璃轉換溫度

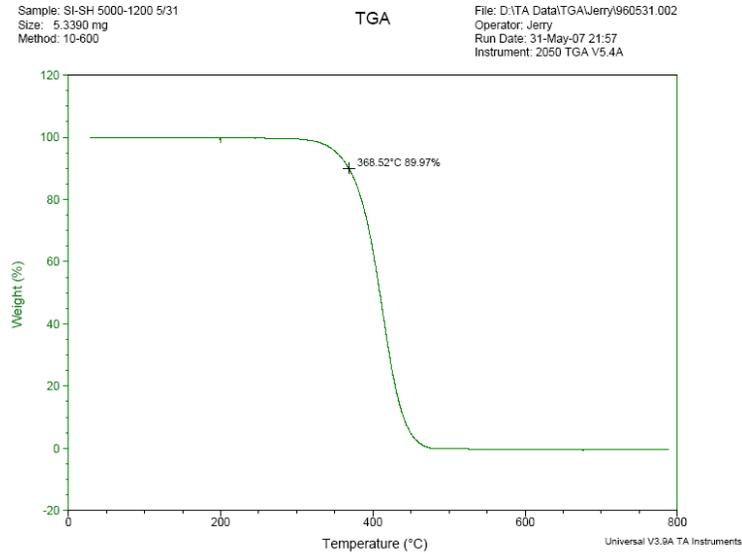


(b) PS-b-PI (PS:PI = 21000 : 5000)之玻璃轉換溫度

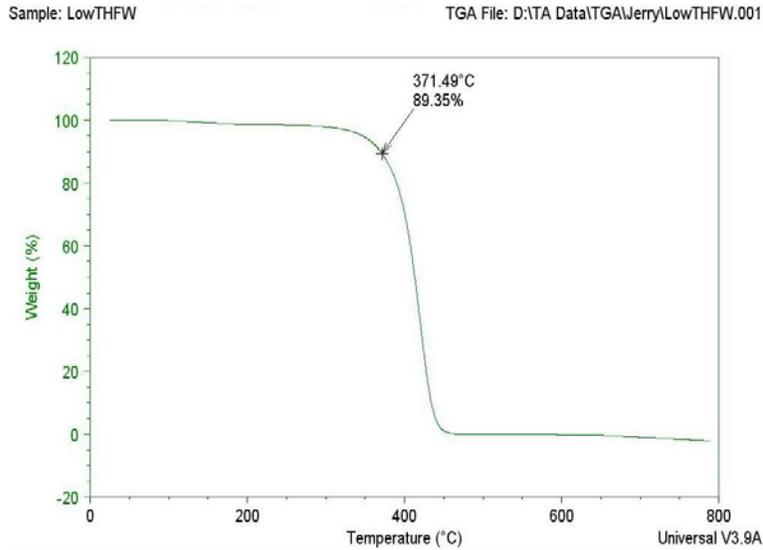
圖 4-22 不同分子量 PS-b-PI 的玻璃轉換溫度(T_g)

4-7-2 不同分子量 PS-b-PI 的裂解溫度(T_d)

由圖 4-23 為不同分子量 PS-b-PI 之裂解溫度，由熱重分析儀測得，工作條件為每分鐘通氮氣 90mL 下以每分鐘 10°C 加熱至 800°C



(a) PS-b-PI (PS:PI = 5000 : 1200)之裂解溫度



(b)PS-b-PI (PS:PI = 21000 : 5000)之裂解溫度

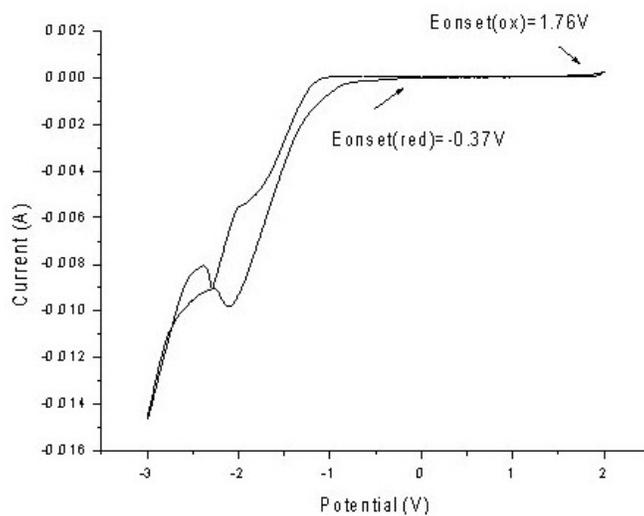
圖 4-23 不同分子量 PS-b-PI 的裂解溫度(T_d)

由圖 4-20 可知 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 的玻璃轉換溫度為 66.69°C ，(PS : PI = 21000 : 5000) 的玻璃轉換溫度為 93.65°C

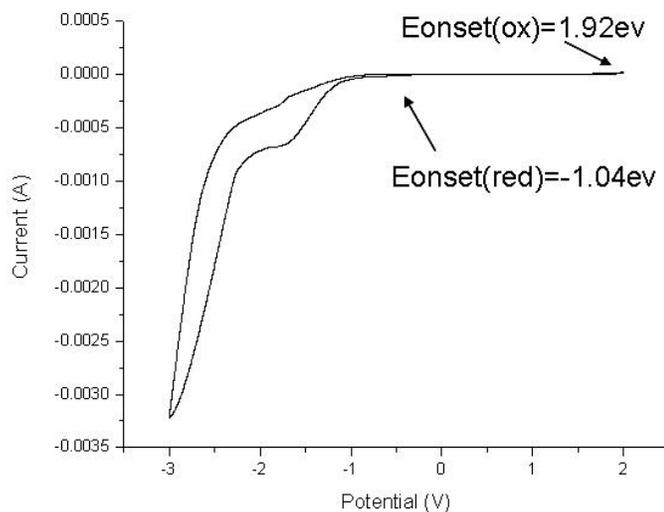
而由圖 4-21 可知 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 的裂解溫度為 368.52°C ，(PS : PI = 21000 : 5000) 的裂解溫度為 371.49°C

4-7-3 不同分子量 PS-b-PI 的能階

圖 4-24 為 不同分子量 PS-b-PI 之氧化還原圖，由循環伏安儀測得。



(a) PS-b-PI (PS:PI = 5200 : 1200)之氧化還原圖



(a) PS-b-PI (PS : PI = 21000 : 5000)之氧化還原圖

圖 4-24 不同分子量 PS-b-PI 之氧化還原圖

由圖 4-22，再利用以下公式：

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{onset(ox)}} + 4.4$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{onset(red)}} + 4.4$$

$$E_{\text{g}}^{\text{chem}}(\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

其中 $E_{\text{onset(ox)}}$ 為氧化起始電位， $E_{\text{onset(red)}}$ 為還原起始電位

可得表 4-4

表 4-4 不同分子量 PS-b-PI 能階

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energy gap (eV)
PS-b-PI (5000 : 1200)	6.16	3.63	2.53
PS-b-PI (21000 : 5000)	6.32	3.96	2.72

4-7-4 不同分子量 PS-b-PI 溶液吸收光譜圖

圖 4-25 為不同分子量 PS-b-PI 溶液濃度 1% 時由吸收光譜儀所測得的吸收光譜圖，由圖 4-4 知 PS-b-PI 溶液態在可見光區沒有吸收波段。

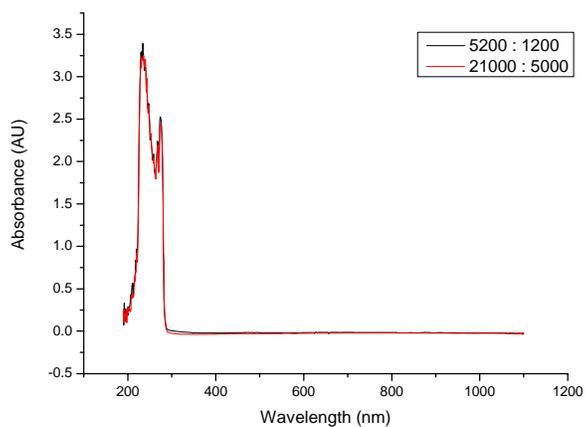


圖 4-25 不同分子量 PS-b-PI 溶液的吸收光譜圖

4-7-5 不同分子量 PS-b-PI 薄膜吸收光譜圖

圖 4-25 為不同分子量 PS-b-PI 薄膜濃度 1% 時由吸收光譜儀所測得的吸收光譜圖，可知 PS-b-PI 薄膜態在可見光區同樣沒有吸收波段。

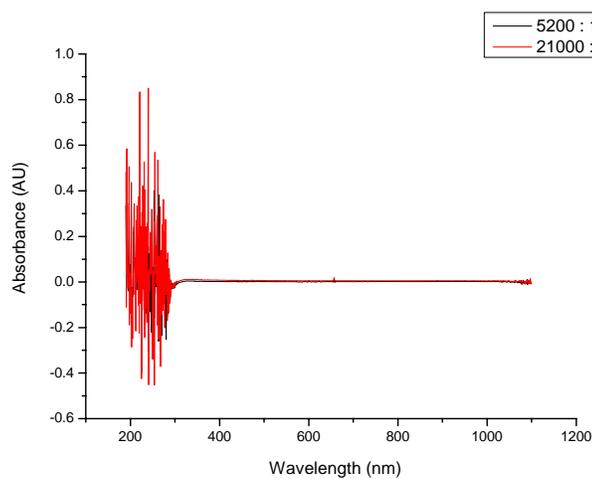
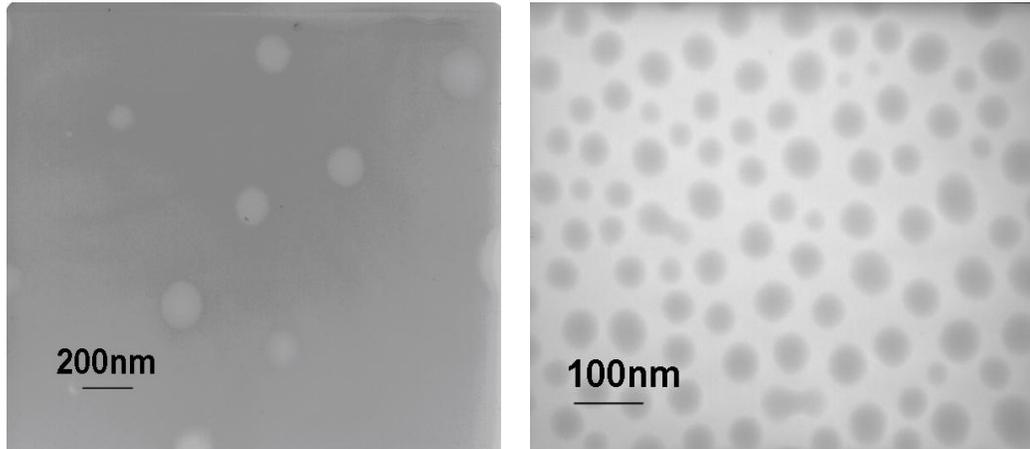


圖 4-25 不同分子量 PS-b-PI 溶液的吸收光譜圖

4-8 不同分子量 PS-b-PI 的 TEM 量測

圖 4-26 (a)、(b)分別為不同分子量 PS-b-PI 溶液濃度 1%時的 TEM 圖，由穿透式電子顯微鏡所拍攝。



(a) PS : PI = 5200 : 1200

(b) PS : PI = 21000 : 5000

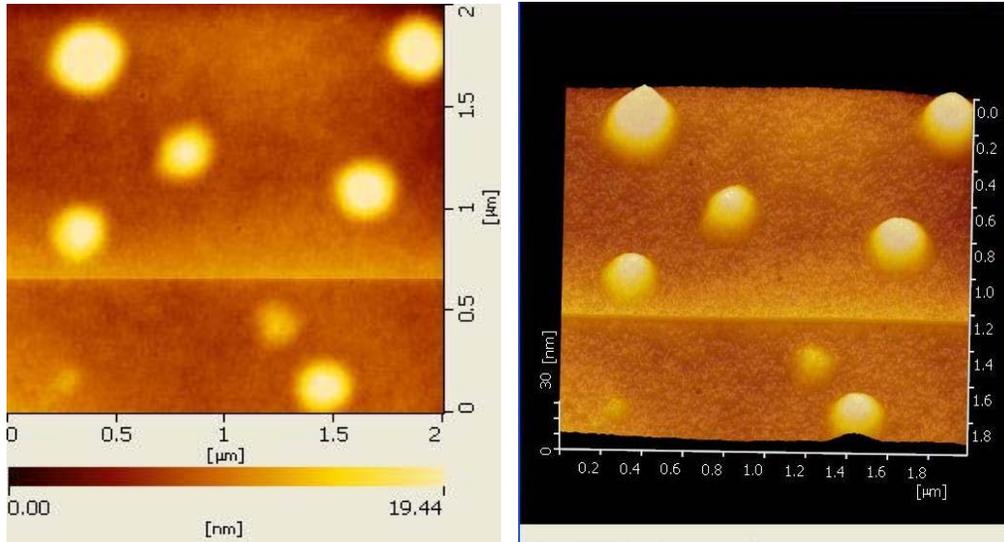
圖 4-26 不同分子量 PS-b-PI 的 TEM 圖

圖 4-26 (a)，(b) 分別為不同分子量 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 和 (PS : PI = 21000 : 5000) 之 TEM 圖。由圖 4-26 (a)、(b) 兩圖來比較的話，可以明顯看出兩者的差異，從 TEM 圖可看出(a)圖 (PS : PI = 5200 : 1200) PI 顆粒較大，顆粒較為分散，而(b)圖(PS : PI = 21000 : 5000) PI 的顆粒較小，顆粒之間較為緊密。

(PS : PI = 5200 : 1200) PI 顆粒約為 100~180 nm，(PS : PI = 21000 : 5000) PS 的顆粒約為 40~60 nm。

4-9 不同分子量 PS-b-PI 的 AFM 量測

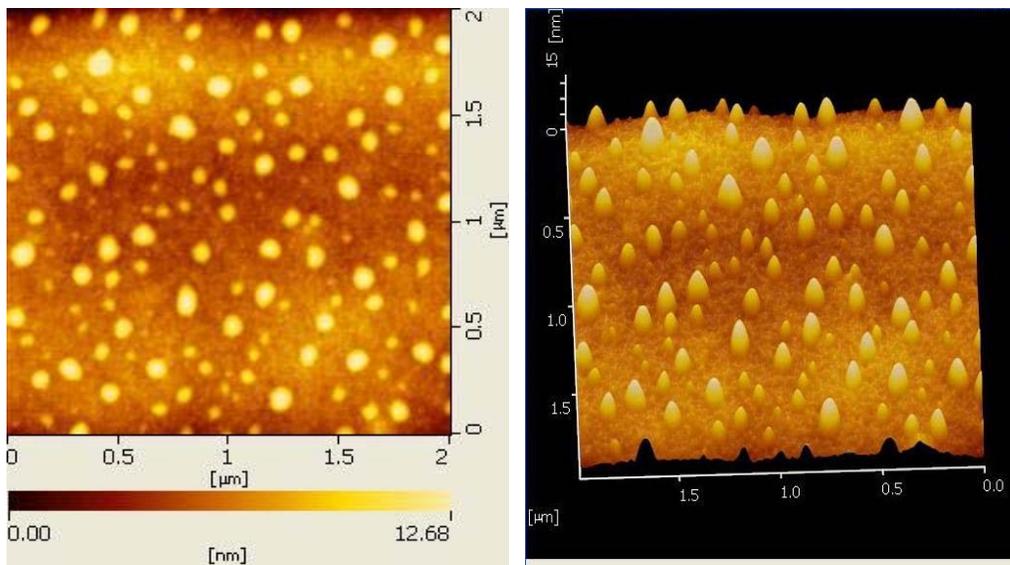
圖 4-27 (a)、(b)分別為不同分子量 PS-b-PI 之 2D 與 3D 圖，由原子力電子顯微鏡所拍攝。



(a)2D 圖

(b)3D 圖

圖 4-27 PS-b-PI (PS : PI=5200 : 1200)AFM 2D 圖(a)和 3D 圖(b)



(c)2D 圖

(d)3D 圖

圖 4-28 PS-b-PI (PS : PI=21000 : 5000)AFM 像圖(c)和立體圖(d)

圖 4-27 (a)、(b)和 4-28 (c)、(d) 分別為不同分子量 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 和 (PS : PI = 21000 : 5000) 之 AFM 2D 和 3D 圖。同 TEM 圖，可看出 PS-b-PI(PS : PI = 5200 : 1200) 的顆粒較大較為分散，PS-b-PI (PS : PI = 21000 : 5000) 顆粒較小較為緊密。

4-10 不同分子量 PS-b-PI 薄膜厚度表

我們知道薄膜在 Spin Coating 時，在不同的轉速和不同的濃度之下，厚度也會有所改變。我們以 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 為例，利用 α -step 來測濃度、轉速與厚度之關係表。

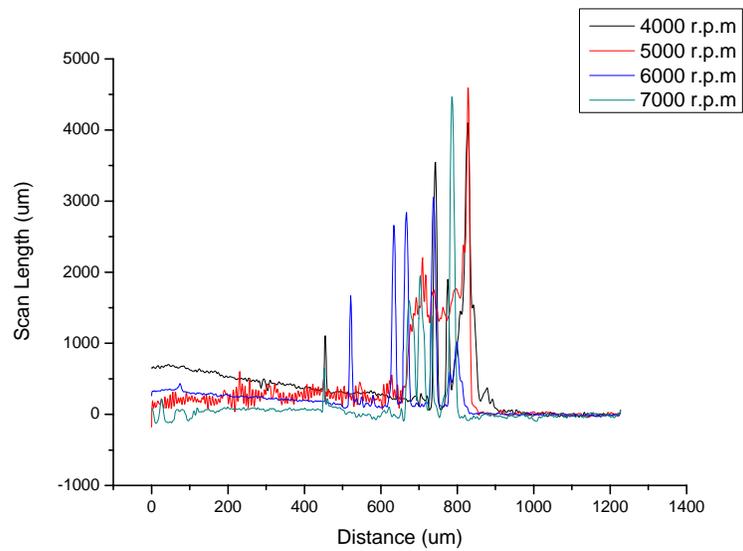


圖 4-29 PS-b-PI 薄膜轉速與厚度關係圖

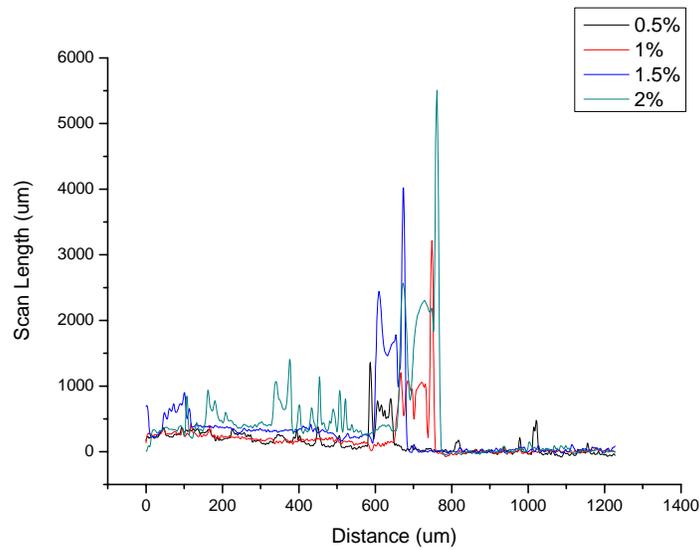


圖 4-30 PS-b-PI 薄膜濃度與厚度圖

圖 4-29 是在固定濃度之下，不同轉速的薄膜厚度，圖中有劇烈起伏的地方是探針掃描至薄膜塗佈到膠帶的界面所造成的。而我們可從圖中看出隨著轉速的增加，薄膜厚度會隨之減少；而圖 4-30 是在固定轉速下不同濃度的薄膜厚度，隨著濃度的增加，薄膜厚度也隨之增加。

下表為 PS-b-PI 薄膜將各點高度相加取平均值之後所得的轉速、濃度與厚度關係表。

表 4-5 薄膜厚度表

	0.5%	1%	1.5%	2%
4000 rpm	35 nm	42 nm	47 nm	51 nm
5000 rpm	29 nm	34 nm	39 nm	41 nm
6000 rpm	15 nm	22 nm	27 nm	32 nm
7000 rpm	13 nm	18 nm	20 nm	23 nm

首先我們先找出最適合的轉速，圖 4-31 ~4-33 分別為不同轉速下，濃度為 1% 時加入 PS-b-PI 的 L-V 圖、I-V 圖以及 E-V 曲線圖。

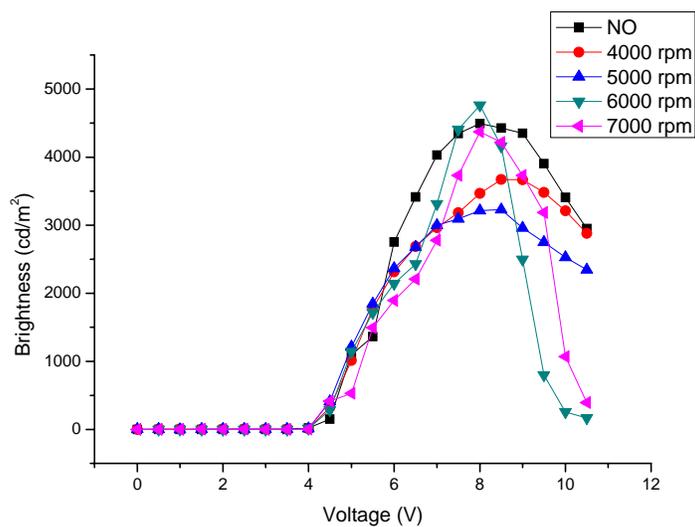


圖 4-31 不同轉速下加入 PS-b-PI 之元件 L-V 曲線圖

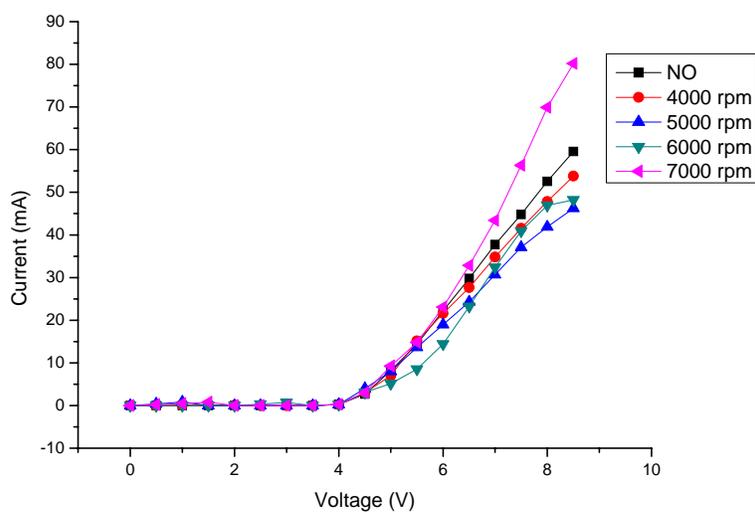


圖 4-32 不同轉速下加入 PS-b-PI 之元件 I-V 曲線圖

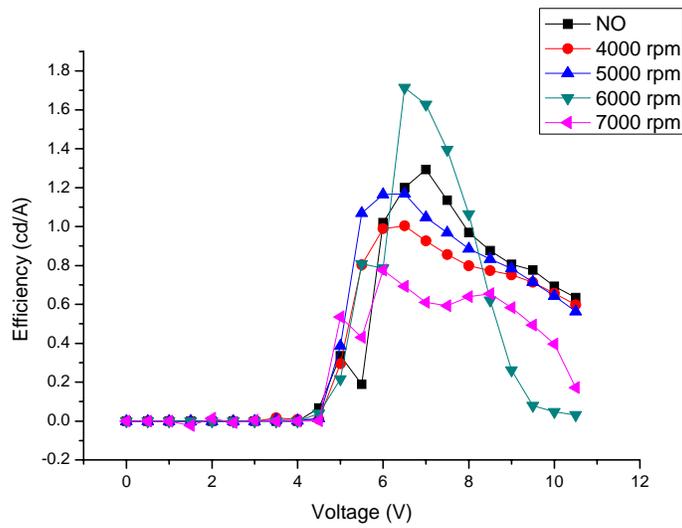


圖 4-33 不同轉速下加入 PS-b-PI 之元件 E-V 曲線圖

由圖 4-31，L-V 曲線圖可看出轉速在 6000 r.p.m 可得到較亮的亮度，再由 E-V 曲線圖比較，當轉速在 6000 r.p.m 效率也較其他轉速為高。

4-11 TO/PEDOT/(PS-b-PI)/PFO/Ca/Al 電激發光性質

此節實驗我們將不同濃度的 PS-b-PI 加入我們的元件當中，來檢視元件的電激發光性質。圖 4-31 為元件側視圖，圖 4-32 為能階圖。

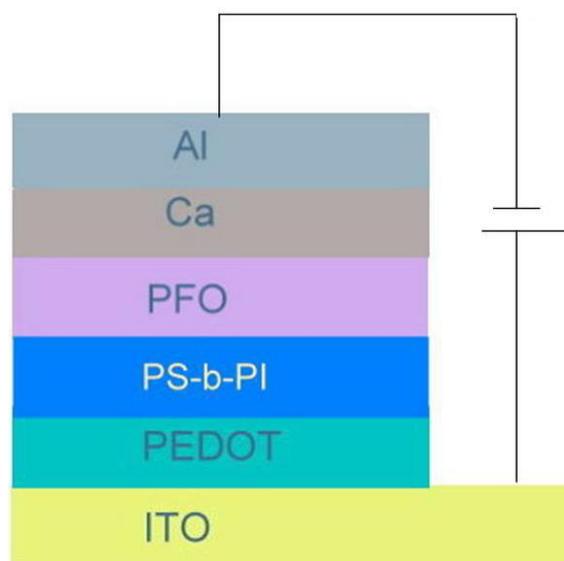


圖 4-34 加入 PS-b-PI 之元件側視圖

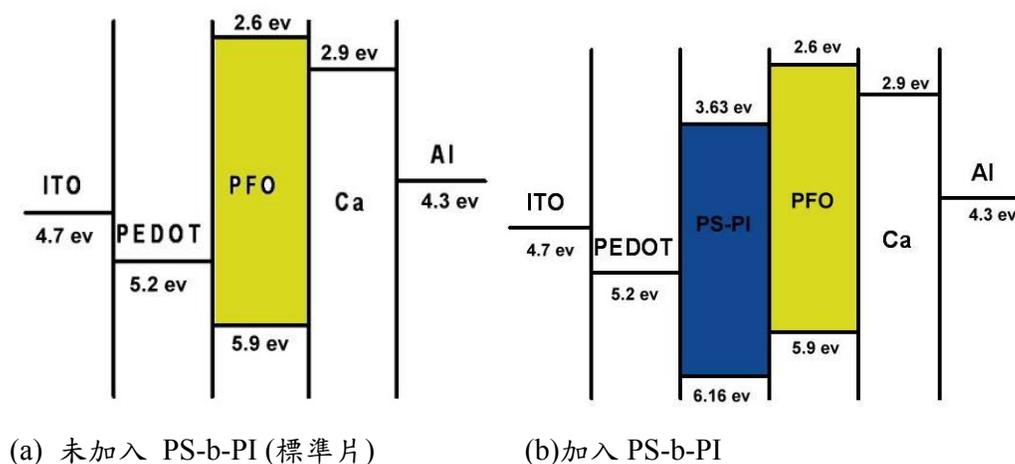


圖 4-35 元件能階圖

圖 4-36 ~4-41 分別在 6000 rpm 時加入不同濃度 PS-b-PI 的 L-V

圖、I-V 圖以及 E-V 曲線圖。

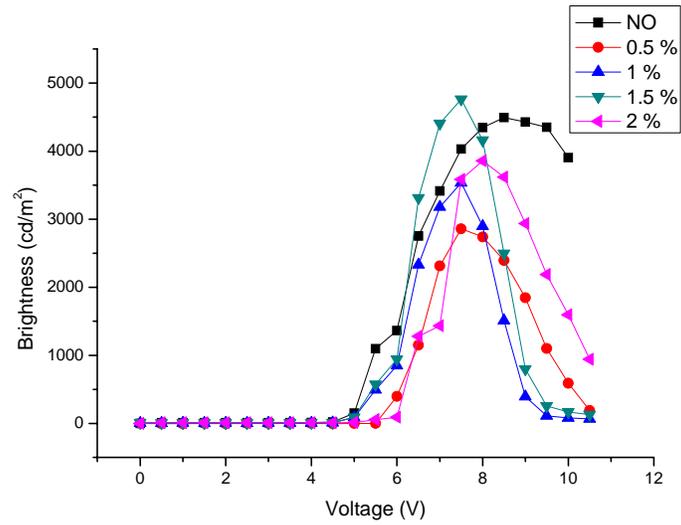


圖 4-36 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 之元件 L-V 曲線圖

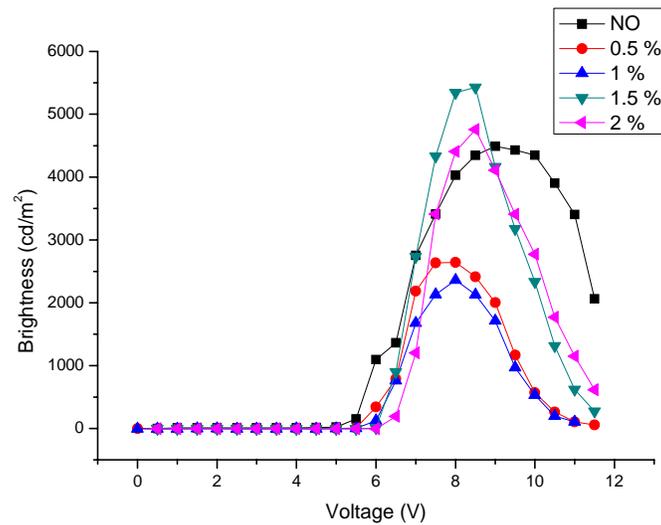


圖 4-37 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 21000 : 5000) 之元件 L-V 曲線圖

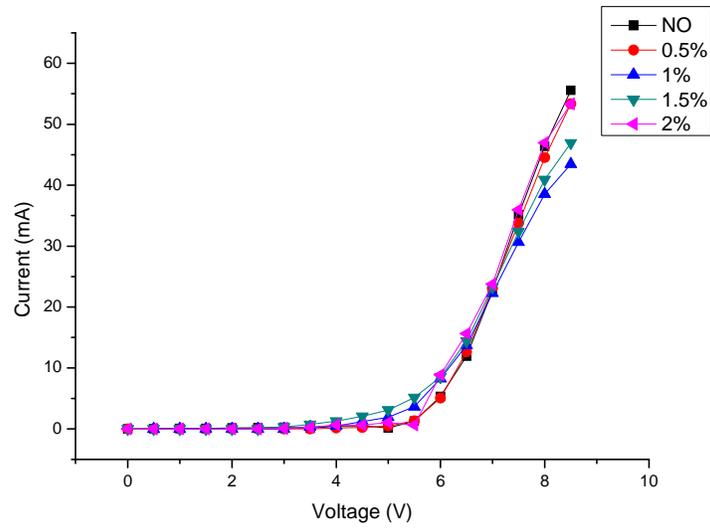


圖 4-38 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 之元件 I-V 曲線圖

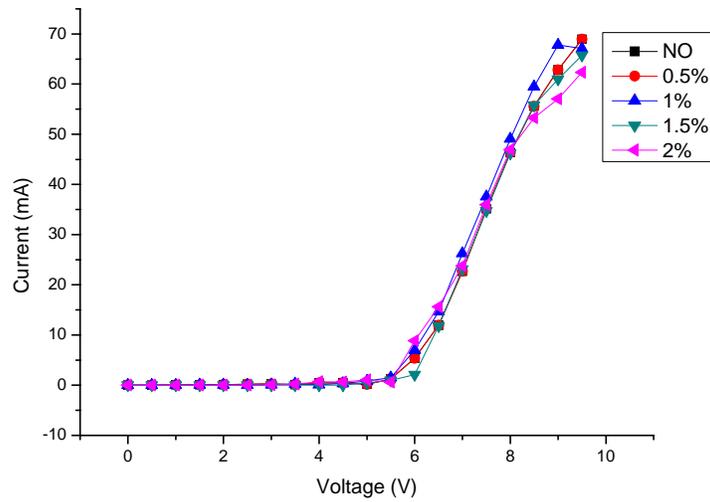


圖 4-39 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 21000 : 5000) 之元件 I-V 曲線圖

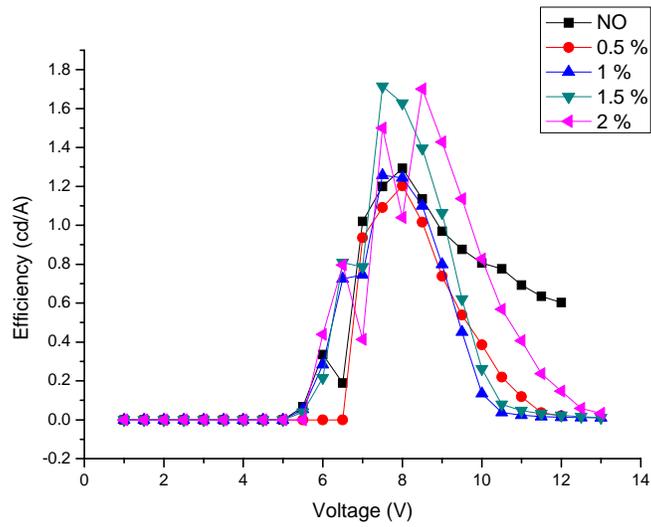


圖 4-40 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 5200 : 1200) 之元件 E-V 曲線圖

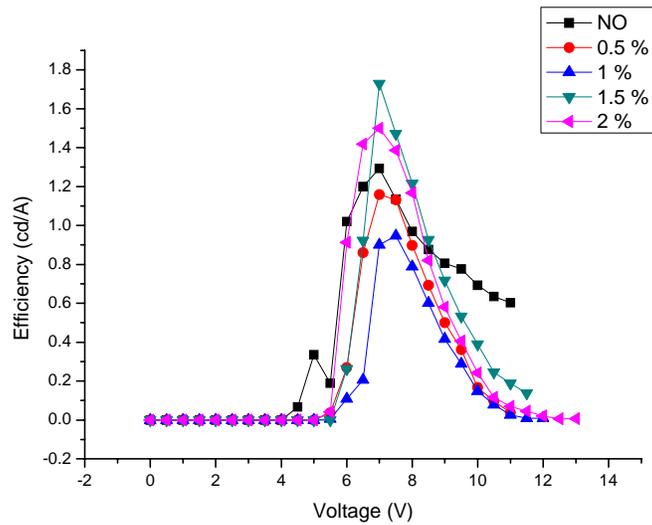


圖 4-41 加入不同濃度 PS-b-PI (PS : PI = 21000 : 5000) 之元件 E-V 曲線圖

由圖 4-35，我們可以很明顯的發現 PS-b-PI 有阻擋電洞的效果，因此我們使用不同濃度的 PS-b-PI 來找出最佳元件。當我們加入 PS-b-PI 於元件中，可以有效的阻擋電洞太快進入 PFO 中，避免電洞跑太快，造成電子電洞太靠近陰極結合，也避免電子電洞在陰極結合，而產生猝熄，減少元件的壽命。

由圖 4-36 和 圖 4-74 兩不同分子量的 PS-b-PI 之 L-V 圖，在加入 PS-b-PI 薄膜層之後，對於元件的亮度皆有所提昇。圖 4-40 可看出 PS-b-PI (5200: 1200) 在濃度 1.5% 時，元件亮度微幅提升，由 4492 cd/m^2 提升至 4761 cd/m^2 ，而由圖 4-41 可看出 PS-b-PI (21000:5000) 元件亮度提昇至 5342 cd/m^2 ，亮度提昇約 1.2 倍。而兩者元件效率最高皆約為 1.7 cd/A ，也比標準片效率 1.29 cd/A 為高。

圖 4-44 ~4-46 分別為 PS-b-PI 退火不同時間的 L-V 圖、I-V 圖

以及 E-V 曲線圖。

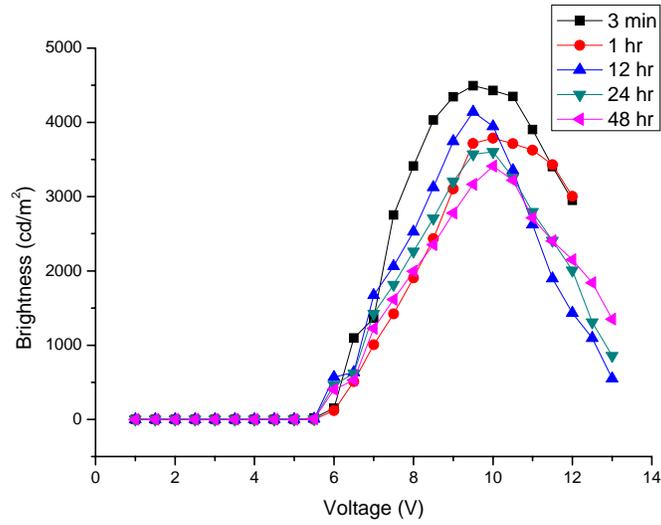


圖 4-44 改變 PS-b-PI 退火時間之元件 L-V 曲線圖

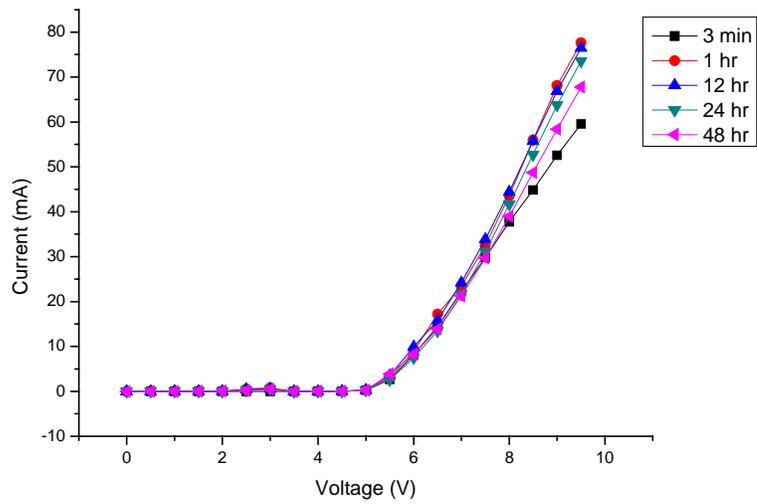


圖 4-45 改變 PS-b-PI 退火時間之元件 I-V 曲線圖

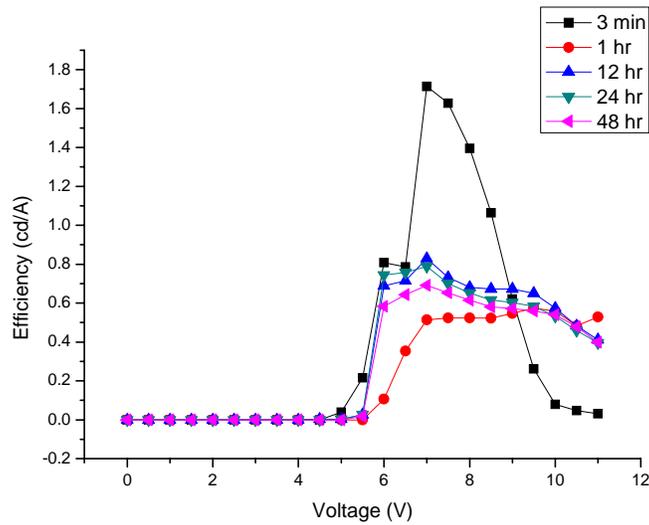


圖 4-46 改變 PS-b-PI 退火溫度之元件 E-V 曲線圖

圖 4-44 為 PS-b-PI 濃度在 1.5%，轉速在 6000 rpm 時改變退火時間之 L-V 圖，由圖來看似乎長時間的退火對亮度並無顯著的助益，而由圖 4-46，E-V 曲線圖看出在經過長時間的退火之後，效率也不如 PS-b-PI 退火三分鐘來得好。

圖 4-47~4-49 是比較不同濃度、轉速但同樣厚度之元件 L-V 圖、I-V 圖與 E-V 圖。

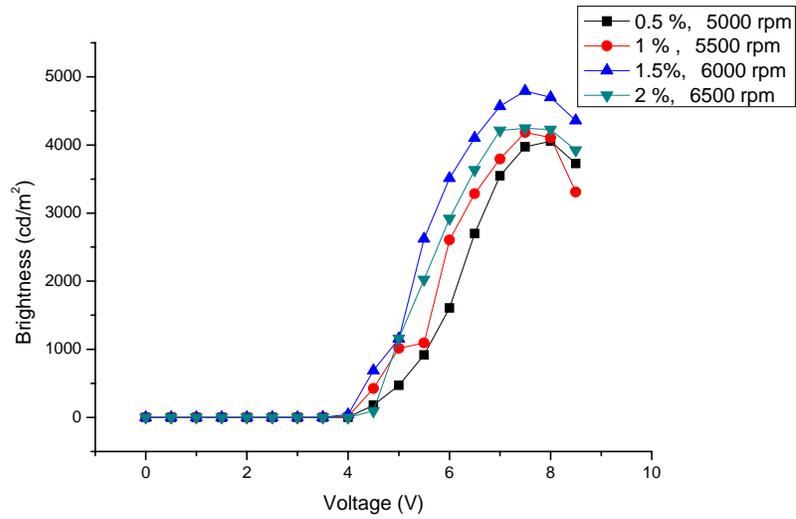


圖 4-47 同樣厚度 PS-b-PI 之元件 L-V 曲線圖

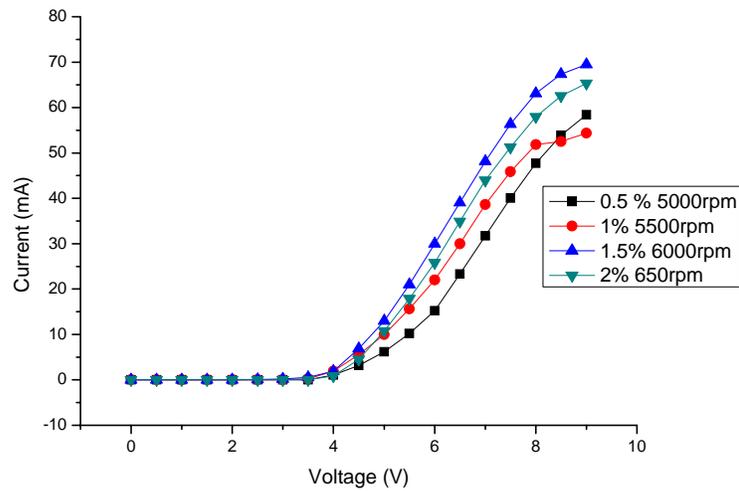


圖 4-48 同樣厚度 PS-b-PI 之元件 I-V 曲線圖

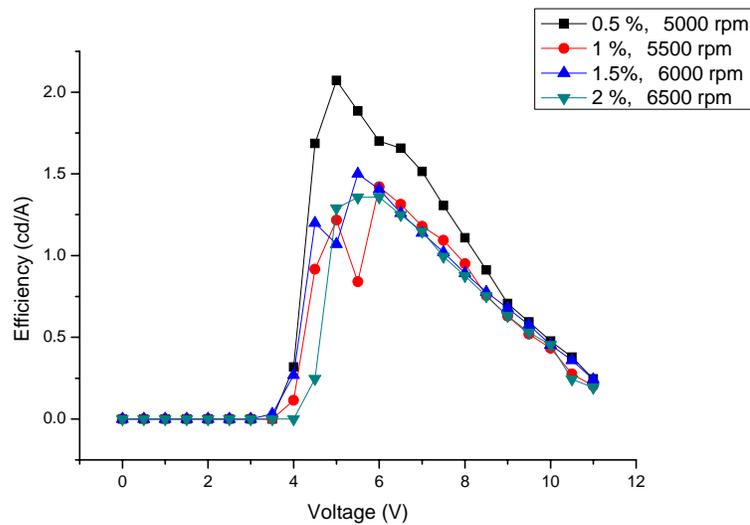


圖 4-49 同樣厚度 PS-b-PI 之元件 E-V 曲線圖

我們將厚度控制在 27nm 左右。可看出厚度雖相等，但亮度還是會有些許的差別；而由 4-49 電壓與效率曲線圖，可看出效率皆不低於標準片 1.29 cd/A 之效率，而在濃度 0.5 %、轉速 5000 rpm 時有較高的效率 2 cd/A，代表此厚度對於效率提昇有不錯的效果，能有效平衡電子電洞移動速率，提高結合效率。

4-12 元件之電激發光性質比較

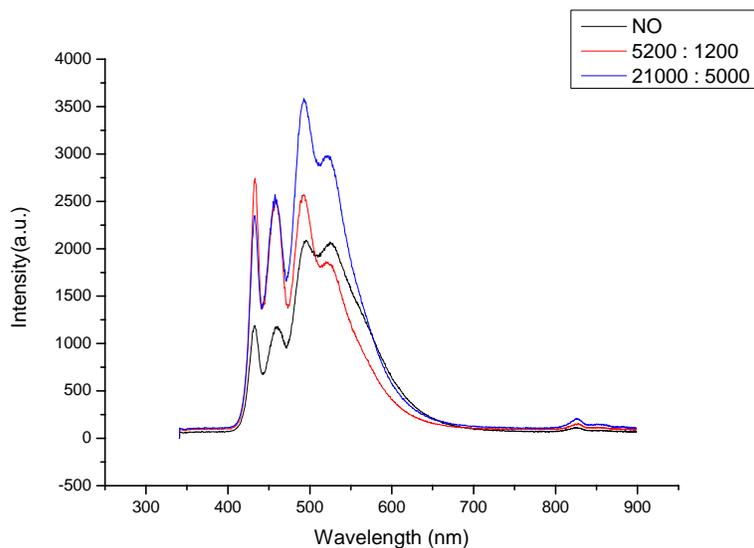


圖 4-42 不同元件的電激發光光譜圖

由圖 4-42 可知我們的發光元件所發的光分別是由 433nm、460nm、490nm、525nm 四個波段所組成。

表 4-6 為四個發光波段的發光強度比較圖。

表 4-6 發光強度比較圖

	433 nm	460 nm	490 nm	525 nm
標準片	1190 a.u	1165 a.u	2080 a.u	2071 a.u
加入 PS-b-PI(5200:1200)	2378 a.u	2458 a.u	3545 a.u	1825 a.u
加入 PS-b-PI(21000:5000)	2745 a.u	2461 a.u	2567 a.u	2965 a.u

※ 註：

由於元件亮度由手套箱內測得，而將元件在手套箱外量測時，原始亮度約為實際亮度的 0.7 倍。

第五章 結論

本文利用各種工具量測 PS-b-PMMA 和 PS-b-PI 的各種物理性質。並研究加入不同濃度的 PS-b-PMMA 和 PS-b-PI 溶液製作電洞阻擋層，觀察其發光效應的改變，欲尋求一個最佳化的參數製作出高亮度的 PLED。

以下是本實驗的幾個結論：

PS-b-PMMA 部份：

1. 將 PS-b-PMMA 用旋轉塗佈的方式卻有達到阻擋電洞的效果，不過似乎阻擋的效果過於預期，導致電子電洞沒辦法有效率的結合。
2. 而沒有辦法有效提昇的原因，我們推測 PS-b-PMMA 的自組裝柱狀排列，因為排列尺度很小，導致柱與柱之間產生的孔洞數量就多，當載子在移動時，載子被捕捉的機率也相對的提高，導致於元件載子遷移率不佳，為元件亮度與效率不能提昇的主因。

PS-b-PI 部份：

1. 實驗中我們發現當 PS-b-PI 濃度為 1.5%時，有最佳化，其發光亮度由原來的 $4492(\text{cd}/\text{m}^2)$ 提升 $5342(\text{cd}/\text{m}^2)$ ，提高約 1.2 倍。而其發光效率也由原來的 $1.2(\text{cd}/\text{A})$ 提升至 $1.7(\text{cd}/\text{A})$ 。
2. 而 PS-b-PI 提昇亮度的原因，我們推測是因為電洞多跑了 PS-b-PI 這段距離，使得電洞在發光層內有效的和電子結合，使得亮度跟效率有所提昇。

第六章 未來展望

由於我們的標準元件是屬於電洞傳輸過快的元件，為了降低電洞傳輸，所以我們將兩款材料 PS-b-PMMA 以及 PS-b-PI 加入 PLED 元件中當作電洞阻擋層，使電子電洞傳輸速率相當，進而提昇元件的發光效率。未來我們期許能加以利用雙團聯共聚物能更進一步來改善發光元件。

我們相信光子晶體自組裝效應是可以提昇發光亮度，將元件發出的光侷限在發光處，避免光線的漏失。未來可能試試不同的自組裝材料，試試不同的自組裝排列能達到我們侷限光的作用，進而提高我們元件的出光率。

參考文獻

- [1]. M. Pope, H. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* , **38**, 2024 (1963).
- [2]. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* , **51**, 913 (1987).
- [3]. 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).
- [4]. A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793 (1992)
- [5]. G. J. Lee, D. Kim, J. I. Lee, H. K. Shim, Y. W. Kim, and J. C. Jo, *J. Appl. Phys.* **98**, 6504 (1993)
- [6]. J. I. Jin, Y. H. Lee, and B. K. Nam, *Polymer*, **36**, 193 (1995).
- [7]. H. Peter, V. Horst, P. Joern, M. Rainer, and G. Andreas, *Adv. Mater.* **7**, 388 (1995).
- [8]. L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang, and J. E. Bowers, *J. Chem. Phys.* **98**, 6504 (1993).
- [9]. F. Cacialli, R. H. Friend, N. Haylett, R. Daik, W. J. Feast, D. A. dos Santos, and J. L. Breads, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3794 (1996).
- [10]. M. Hamaguchi, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991).

- [11]. 陳志宏, 國立中正大學機電光整合工程研究所碩士論文, 「高分子發光二極體元件結構對電激發光特性之影響」, 國立中正大學 (2004).
- [12]. 陳國政, 國立中正大學光機電整合工程研究所碩士論文, 「含奈米金高分子發光二極體與雙穩態元件」, 國立中正大學 (2005)
- [13]. 郭啟吟, 國立成功大學化學工程研究所碩士論文, 「高分子修飾陰極於發光二極體之研究」, 國立成功大學 (2006)
- [14] M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology
- [15]. Wolfgang Brütting, Stefan Berleb, Anton G. Muckl, Organic Electronics (2001)
- [16] I. D. Parker, J. Appl. Phys., **75**, 1656 (1994)
- [17]. A. J. Heeger, I. D. Parker and Y. Yang, Synth. Met., **67**, 23 (1994).
- [18]. T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, Appl. Phys. Lett., **75**, 1679 (1999).
- [19]. T. Fukuda, T. Kanbara, T. Yamamoto, K. Ishikawa, H. Takazoe, and A. Fukuda, Appl. Phys. Lett., **68**, 2346 (1996).
- [20]. H. J. Naarmann, Poly. Sci., Poly. Symp., **75**, 53 (1993)
- [21]. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989)

- [22]. C. W. Ko , Y. T. Tao , A. Danel , L. Krzemińska , P. Tomasik,
Organic Light-Emitting Diodes Based on 2-(Stilben-4-yl)benzoxazole
Derivatives: An Implication on the Emission Mechanism , Chem.
Mater. 13,2441 (2001)
- [23]. 陳金鑫, 黃孝文, OLED 有機電激發光材料與元件, 五南圖書出版
社出版(2005)
- [24] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **295**, 2481 (2002).
- [25] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
- [26] L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
- [27] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, **95**, 0367
(1991).
- [28] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 2645
(1992).
- [29] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 422
(1992).
- [30] J. Heier, J. Genzer, E. J. Kramer, F. S. Bates, S. Walheim, G.
Krausch, *J. Chem. Phys.*, **111**, 11101 (1999).
- [31] I. W. Hamley, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 643 (2001).
- [32] I. W. Hamley, *Nanotechnology*, **14**, 39 (2003).
- [33] M. Maldovan, E. L. Thomas, *Nature Materials*, **3**, 593 (2004).
- [34] D. J. Meier, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 81 (1969).
- [35] E. Helfand, *Macromolecules*, **8**, 552 (1975).

- [36] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879 (1976).
- [37] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **13**, 994 (1980).
- [38] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **11**, 960 (1978).
- [39] L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
- [40] J. D. Vavasour, M. D. Whitemore, *Macromolecules*, **25**, 5477 (1992).
- [41] M. W. Matsen, M. Schick, *Physical Review Letters*, **72**, 2660 (1994).
- [42] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
- [43] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 7641. 93 (1996).
- [44] A. K. Khandpur, S. Farster; F. S. Bates, *Macromolecules*, **28**, 8796 (1995).
- [45] K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 2645 (1992).
- [46]. Y.J. Lin , W.Y. Chou and S.-T. Lin , *Appl. Phys. Lett.* **88**, 071108 (2006)
- [47]. T.W .Lee , M.G. Kim , S.Y.Kim , S.H.Park,O.Kwon , and T.Noh, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123505 (2006)
- [48]. 羅吉宗，*薄膜科技與應用*，全華科技圖書股份有限公司，台北市，2-5~11 (2005)