

# 臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：『亮』出色彩-PLED 的製作

得獎獎項：化學科佳作

學 校：國立桃園高級中學

作 者：標淑媛

## 作者簡介



經歷過無數的比賽我發現到作科學實驗仍是我心中最喜歡的活動。自小父母並沒有刻意的栽培，只是經常帶我到圖書館看書。那時我就對有關自然科學方面有很大的興趣，參加了這次的展覽，其實爸媽曾有反對一陣子。因為聽到這個實驗有點危險性，說什麼就是不讓我去。雖然如此我還是毅然決然的投入其中，當中我也曾經跟他們溝通並保證絕對會注意自己的安全他們才慢慢接受。

這將近半年多的訓練課程及實驗過程確實讓我學到了不少的東西，非常謝謝時常幫助我的教授、老師及學長、學姊。教了我許多在實驗中的技巧，使我能順利的完成實驗。雖然有遇到幾處的困難及失敗，但憑著我的毅力及信心。最後這些問題都迎刃而解，而這給我莫大的勇氣使我能更堅定的走上這條研究之路。

## 謝致

感謝中央大學的李文獻教授及他的研究生們，對我非常照顧。打從心裡的感謝他們，教我很多在學校學不到的事情。其中特別謝謝志杰學長，雖然我有時調皮搗蛋，但是他還是非常努力將他會的都教給我，對我非常好，雖然口頭上經常唸我，不過也因此讓我得到更多。也謝謝我的指導老師陳孝誠老師，帶了我一年，也經常一起解決問題。最後謝謝大會給我這個機會，提供經費進行這次的研究。

科別：化學

# 題目：『亮』出色彩－PLED 的製作

關鍵詞：聚對位苯基乙烯、高分子發光二極體、導電高分子

## 中文摘要：

利用化學合成法合成出聚苯胺及 MEH-PPV，經過一連串的製程作出高分子發光二極體 (PLED)，再用 I-V 儀量測。實驗中以聚苯胺及 MEH-PPV 的薄膜厚度為變因，進行實驗。設定 I-V 的電壓值為 10V，量測樣品通路上的電流。一開始電壓在跑時，量到的電流都為 0A，所得到的圖形為一水平直線；當電壓到達一個值時會向上爬升，但爬到一個階段後圖形呈現鉛直掉落至電流為 0A，圖形又恢復成水平直線。過程中看到了薄膜厚度對樣品確實有影響，又鋁電極的厚度不能承受過大的電壓，電壓一大，樣品馬上就燒壞了。

## Abstract：

Using Chemical polymerize PANI and MEH-PPV make through a series Polymer light emitting diode (PLED) Produce. then using I-V meter surveies. PANI and MEH-PPV change of thick proces. Experiment design I-V volt for meter conduction of current of sample. The voltage moving. First meter current is obtaining the figure is horizontal when voltage increase to a special value, but increase a while, the current will fall down to zero volt. Figure will go to horizontal that sample will change. Thick is different, and aluminum cathode can not suffer too much voltage. otherwise will burn.

## 壹、研究動機：

上高中時家人幫我買了一支 NOKIA 的手機。我對手機的構造也滿有興趣，並發現手機面板似乎有點奇怪，怎麼說呢？小小的面板不僅可以看到許多訊息，連面板的顏色也可以很多樣，經過一番的搜尋才知道，手機面板基本上是由發光二極體 (LED) 所架構而成，再加上化學課時也問了老師相關的問題，認識一些滿鮮的名詞－導電塑膠、導電高分子，真的好奇怪喔！因此也引發我對高分子發光二極體 (PLED) 的興趣，自我有生以來從來沒聽過塑膠會導電，反倒是常被用作隔緣的材料比較多，塑膠會導電還真是第一次聽到，也知道 PLED 其中的製程好像滿有趣的，更加深我對這方面的好奇心。

## 貳、研究目的：

- 一、合成聚苯胺及 MEH-PPV。
- 二、製作 PLED：從 ITO 的清洗到鋁電極的鍍膜。
- 三、測試：

1. 分別以 MEH-PPV 及 PANI 的薄膜厚度來測試對 PLED 的導電率與發光率。
2. 比較有 PANI 層及沒有 PANI 層的 PLED 之電導效率。

## 參、文獻回顧：

在日新又新的 Y 世代，你是否發現到：聚苯胺導電高分子因具有相當有趣的光學性質與市場潛力<sup>[1,2]</sup>已成為近年來導電高分子領域的研究焦點之一；會往往大吃一驚，咦？玻璃會變色呢<sup>[3,4,5]</sup>！塑膠會導電喔<sup>[6,7]</sup>！未知的新發明充斥在我們的生活中。想必你一定很有興趣。

探討其中原因為何。「導電高分子」這個名詞對大部分的人一定蠻陌生的吧？據我所翻閱到的文獻可知，導電高分子對我們現今生活有很大的助益<sup>[8,9,10]</sup>。

### (一) 聚對位苯乙炔發光二極體製作：

高分子發光二極體由英國劍橋大學研究群發展出後，引起世人譽為取代無機發光二極體的明日之星。其主要優點為低驅動電壓、可製作大面積顯示元件、具撓曲性、可做成可捲折的電池或螢幕等等。但其缺點也不少，如壽命不長、發光效率不高，促使各界極力研究如何改善其缺點的方法。

### (二) 聚苯胺的合成：

文獻上有關聚苯胺性能的研究非常多，有關聚苯胺的合成方法、結構鑑定分析、氧化還原特性的測定、導電度的測定、發光度的測定都有很詳盡的報導。但為了使我們對導電高分子有深入的了解，我們計劃合成聚苯胺，並分析其各種特性並與文獻比較。合成方法常採用化學合成法與電化學合成法。

### (三) 電洞傳遞層：

以聚苯胺為電洞傳遞層，因為其價格低、在空氣中的穩定性也佳，並可進行酸摻雜之。希望減少電洞自 ITO 注入發光層的能障、降低驅動電壓及提高發光效率及使用壽命。

### (四) 發光層：

以導電高分子為發光層，是作為電子(自陰極鋁)與電洞(自陽極 ITO)相遇、結合並釋放能量(發光)的區域<sup>[11,12,13]</sup>。

### (五) 陰極低功函數金屬鍍膜：

為減少兩電極功函數的差異，一般使用低功函數金屬如鋰，但鋰活性大易受空氣中水氣及氧影響，因此改用 Ca 或 Al。將 Ca 或 Al 鍍在陰極的方法一般採用真空蒸鍍或濺鍍法。

雖然在現今的市場，小分子的 LED 似乎較佔優勢。<sup>[14,15,16]</sup>但高分子的 LED 的優點慢慢被發現，如製程比較簡單、元件的結構只要兩層(電洞傳遞層+發光層)就可以得到極佳之發光效果<sup>[17,18,19,20]</sup>。反觀小分子的 LED 至少都需三層以上的結構，才可達到較好的元件，在技術上相對困難許多，成本因此也提高，而且驅動電壓也比高分子 LED 高，以 PLED 低驅動電壓、低生產成本、製程簡易下，是一項值得去深入開發研究的主題<sup>[21,22,23]</sup>。目前為止

雖有數種導電性高分子產品成功的商業化，且在合成方法、電化學性質、物理性質、結構鑑定等，已有詳盡的研究報告，但在導電機制、反應機構、理論基礎方面之了解仍不足，所以不管在學術研究或應用開發方面皆為深具潛力的新興材料<sup>[24.25.26.27]</sup>。

## 肆、實驗藥品及儀器設備：

### 藥品

- (1) 4-甲氧基酚，甲氧基鈉，2-乙基己基溴、乙醇、乙醚—前驅物
- (2) 甲荃聚合物，冰醋酸，氫溴酸—製成單體
- (3) 四氫呋喃 THF，第三丁基醇鉀氧化物、甲醇—聚合
- (4) 苯胺，鹽酸，過硫酸銨，氫氧化銨，甲醇，氫氧化胺—聚苯胺
- (5) CSA—摻雜
- (6) 甲苯、DMSO—分別為 MEH-PPV 及聚苯胺的溶劑

### 儀器

磁石攪拌器  
過濾裝置  
萃取裝置  
加熱迴流裝置  
真空蒸餾機  
旋轉塗佈機  
光學顯微鏡  
原子力顯微鏡

## 伍、實驗:

### 一、MEH-PPV 單體合成

1. 取 30 克純度 99%4-甲氧基酚，溶在 300 毫升乙醇。
2. 冰浴至 0~5°C，再加入 35 克甲氧基鈉(溫度會急速上升)。
3. 溫度回到室溫後，慢慢滴入 50 克 2-乙基己基溴，需耗 60 分鐘。
4. 此系統在室溫下反應 30 分鐘。加熱迴流，反應 24 小時，要攪拌，至溫度回到室溫便停止，加入等量的乙醚和去離子水。
5. 進行萃取，將所得之上下 2 層溶液分開收集，乙醚可萃取生成物，去離子水可洗剩餘的鹽類。揮發乙醚後會得到淡褐色之澄清溶液。

### 二、MEH-PPV 製備

1. 將實驗 1 之產物 50 毫克和甲荃聚合物 12.7 克溶約，200 毫升冰醋酸，再加 72 毫升氫溴酸，於 65°C 下反應 4 小時。
2. 當反應溫度回到室溫時，加入大量的去離子水，過濾此沉澱物後，用正己烷溶解它。
3. 加熱至一定的溫度後靜置溶液，使其達到室溫再冰浴，讓長晶體析

出。

4. 最後將純化後的產物過濾抽乾並保存。

### 三、MEH-PPV 之單體聚合

1. 取 2 克純化後之單體溶在 25 毫升四氫呋喃 THF。
2. 溶解後，將反應之系統冰浴並通氮氣。
3. 以針筒緩慢滴入 12 毫升，攪拌幾分鐘，溶液會變黃色，系統需攪拌 3 小時，加熱迴流 1 小時。
4. 將上面之溶液加入大量的甲醇，使其沉澱、過濾並保存。

### 四、聚苯胺聚合 (PANI)

1. 取 9 毫升純度 99.8% 之苯胺溶於 1000 毫升 1M (以 NaCl 滴定 HCl 之濃度是否有達到 1M) 的鹽酸水溶液中，預冷 3~5°C。
2. 再緩慢加入 100 毫升過硫酸銨，持續攪拌 2 小時置反應完全。(反應過程中有顏色的變化為淡藍色→藍綠色→銅綠色→綠色沉澱)。
3. 將反應後之溶液過濾並重複用去離子水沖洗置濾液至無色，將沉澱物移至甲醇中，攪拌並過濾。
4. 將聚合物移至 1000 毫升 1M 的鹽酸水溶液中攪拌隔夜後過濾。
5. 於 60~80°C 下真空乾燥 8 小時，綠色聚合物懸浮於 1000 毫升 1M 之氫氧化銨水溶液，攪拌 6 小時，過程中加入 1M 之氫氧化銨水溶液以維持 pH=9。
6. 過濾藍色聚合物，室溫真空乾燥 24 小時。

### 五、聚苯胺之摻雜

1. 聚苯胺取 9.05 克與 11.62 克的 CSA 溶於 100 毫升的純乙醇於溫度 60°C 攪拌 30 分後，冷卻至室溫。
2. 乙醇以真空揮發移除，再移至真空烤箱中乾燥 24 小時。
3. 取 4 克的 PANI-CSA 和 96 克的 THF，在溫度 60°C 攪拌 24 小時。
4. 以 5  $\mu$ m 之孔洞濾膜過濾密封保存。

### 六、MEH-PPV 與聚苯胺的配製

1. MEH-PPV：將反應所得高分子固體以 0.1 克/10 cc 溶甲苯，以 5  $\mu$ m 之孔洞濾膜過濾。
2. 聚苯胺：聚苯胺以 0.1 克/10 cc DMSO 之比形成溶液，以 5  $\mu$ m 之孔洞濾膜過濾。

### 七、ITO 玻璃清洗

1. 把 ITO 玻璃放入容器中，分別依序浸在異丙醇、丙酮、純水及甲醇中，將其放在超音波震盪機中，使之清洗各約五分鐘。
2. 震盪完後，把玻璃從甲醇取出，再以純水沖洗一遍、用氮氣吹乾放好。
3. 在玻璃的導電面之一邊貼上真空膠帶，以便於實驗的進行。

### 八、鍍上聚苯胺

1. 把樣品放在在旋轉塗佈機中，按下真空鍵使其固定。
2. 先調轉速、固定塗布的秒數。
3. 均勻滴上聚苯胺溶液於玻璃上，讓它轉到停。
4. 將樣品取出等乾約 30 分鐘。

#### 九、酸洗聚苯胺

1. 以鹽酸/水為 1/10 的比例配成鹽酸水溶液。
2. 將鍍上聚苯胺的玻璃放置其中約 5 分鐘。
3. 把玻璃取出用純水沖洗一遍，再以氮氣吹乾放好。

#### 十、鍍上 MEH-PPV

1. 把樣品放在在旋轉塗佈機中，按下真空鍵使其固定。
2. 先調轉速、固定塗布的秒數。均勻滴上 MEH-PPV 溶液於玻璃上，待它轉到停。
3. 將樣品取出等乾。

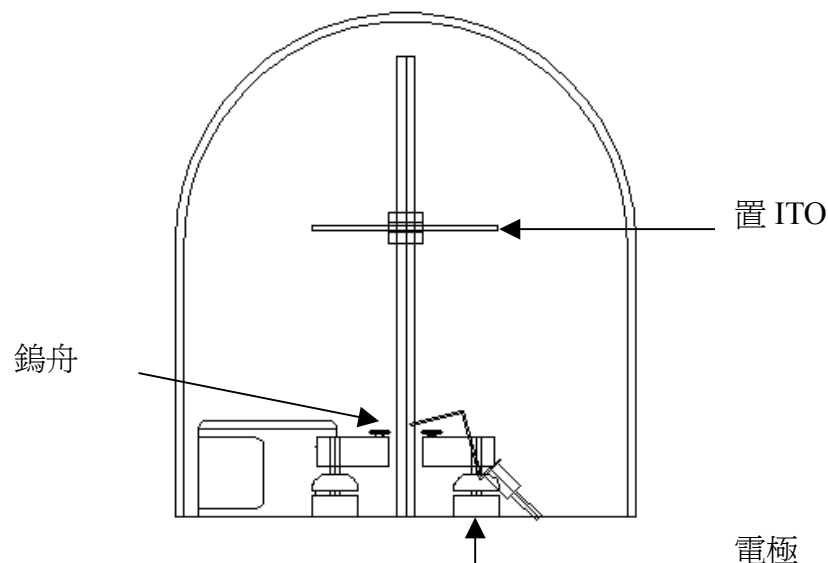
#### 十一、蒸鍍鋁電極

1. 將樣品及鋁放入將蒸鍍機，抽低真空至  $10^{-3}$  torr。
2. 在抽高真空至  $10^{-6}$  torr 後，將電流開至 45 安培使鋁溶解成熔融狀。
3. 開蒸鍍電源讓鋁蒸鍍於玻璃上。
4. 待壓力回到正常值，再取出樣品。

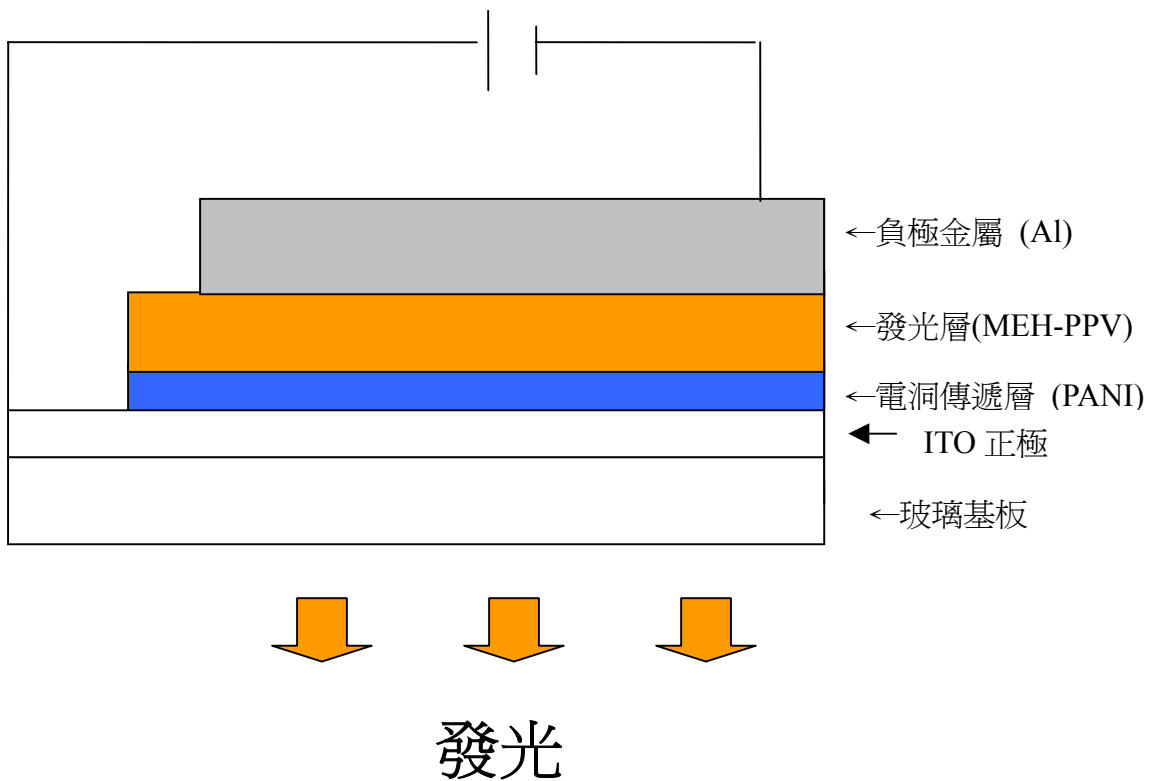
原理：

將準備熔融蒸發的金屬放在加熱鎢舟上，通以電流後因電阻效應發熱，溫度升高至熔融狀，其蒸氣壓驟增而汽化蒸發到樣品上。

蒸鍍機腔體示意圖：



PLED 結構圖：



## 十二、量測 I-V 關係曲線

1. 以標準的兩極探針調整兩探針間的電位，量測通路上的電流。

## 十三、讀取 AFM(Atomic Force Microscope)影像—採用**非接觸式 (non-contact mode)**

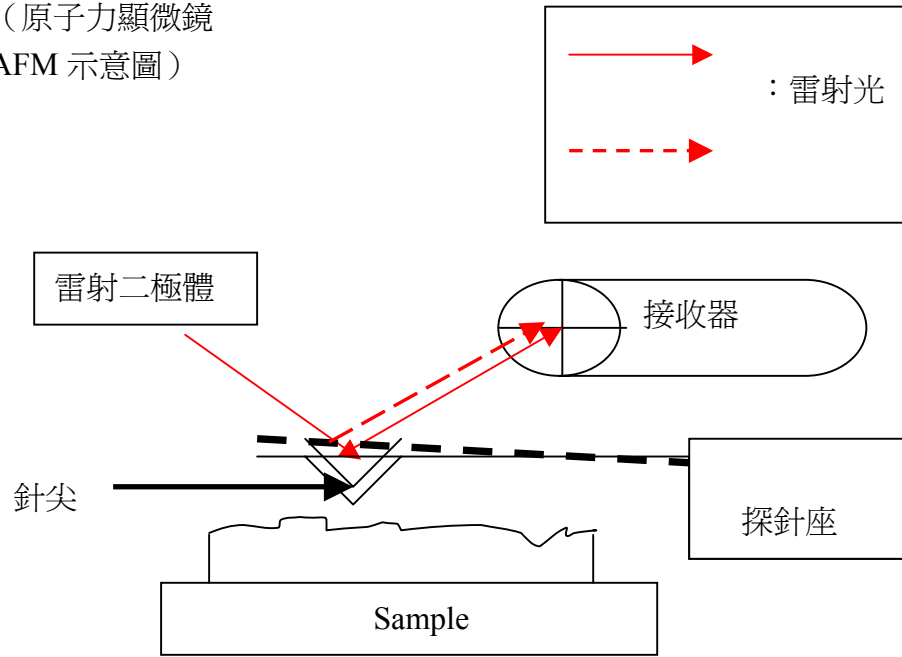
1. 將元件放在儀器中，調好設定值，便測其數據。

原理：

AFM 的微小探針特色在懸臂式的彈簧片上，當探針尖端與樣品表面接近時，探針與待測物體之表面原子間的凡得瓦爾作用力，造成懸臂簧片的微小偏折，其偏折量隨兩者間之距離的 6 次方而改變，簧片的偏移將探測雷射光反射到接收器上不同的位置。爲了讓作用力的訊號保持一定，所以需控制探針與待測物表面的距離。針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，而此微調距離即模擬待測物表面的起伏形態，而掃描出樣品的表面圖形( surface topography)。

非接觸式，乃是探針與材料表面總維持著一定的距離，避免待測物表面被探針刮傷。

(原子力顯微鏡  
AFM 示意圖)



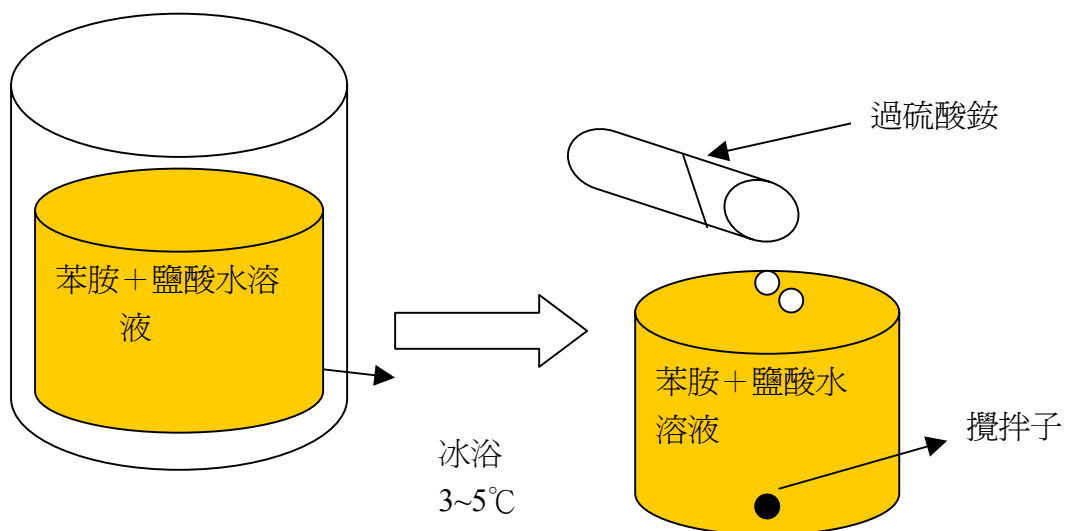
#### 十四、光學顯微鏡

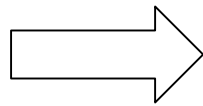
元件放在儀器中調好顯微鏡後，便可觀察。

### 陸、研究過程：

#### 一、利用化學合成法合成聚苯胺及 MEH-PPV：

##### (1) 聚苯胺： 製程示意圖





攪拌時，溶液顏色的變化為淡藍色→藍綠色→銅綠色→綠色沉澱

(2) MEH-PPV：  
製程中產物示意圖

製備出的產物

起始物

實驗一

4-甲氧基鈉

1-甲氧基 4-(2'-乙基-己氧基) 苯  
1-methoxy-4-(2'-ethylhexoy)Benzene  
為淡褐色之澄清溶液

產物為 MEH-PPV 單體

實驗二

2,5 二甲基溴-1-(甲氧基) 4-(2'-乙基-己氧基) 苯  
2,5-bis(bromomethyl)-1-methoxy-4-(2'-ethylhexoy)Benzene 為白色  
固體

聚合完成的 MEH-PPV

實驗三

高分子聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基) 苯乙烯  
Poly (2-methoxy) -5-(2'-ethylhexoy) -1,4-phenylene viinylene

二、聚苯胺（電洞傳遞層）的厚度對發光二極體元件導電率的影響  
聚苯胺的厚度判斷：依據在塗佈機上轉速的多寡，轉速越高，聚苯胺在  
元件上厚度愈薄。

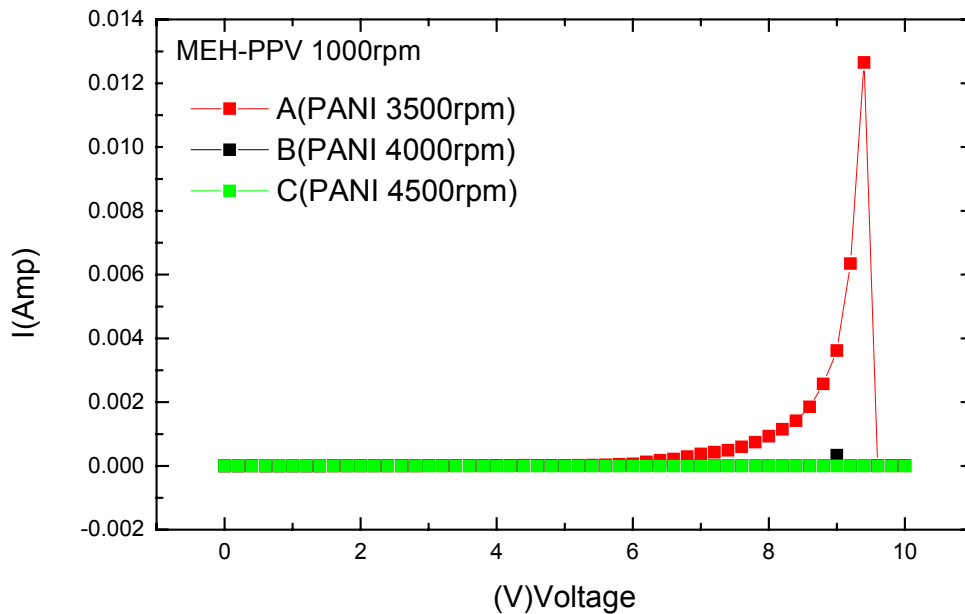


圖 1 A 曲線的啓動電壓為 6V，而 B、C 呈現接近平滑的水平線。此數據指出 PANI 在一特定的厚度範圍內，對提升電導率才有助益，PANI 的厚度太薄或太厚可能會造成電導率不好。

由上圖可知當 MEH-PPV 轉速固定，PANI 的轉速設為 3500、4000、4500rpm 時，PANI3500rpm 的導電率在這三種數據中比較好，呈現接近平滑的圖形。因此推論 PANI 在一特定的厚度範圍內，對提升電導率才有助益。在驅動電壓為 6V 時，即有顯著電流出現。其電流強度隨驅動電壓增加而急速變大。另外兩樣品一直到驅動電壓為 10V 時仍未見到明顯的電流產生，其 I-V 曲線呈現接近平滑的圖形。依此數據指出 PANI 的厚度太薄或太厚可能會造成電導率不好。

### 三、MEH-PPV（發光層）的厚度對發光二極體元件導電率的影響

MEH-PPV 的厚度判斷：依據在塗佈機的轉速判定，其擴散離心率高，轉速越高，MEH-PPV 塗佈在較廣的區域，其在元件上厚度愈薄。

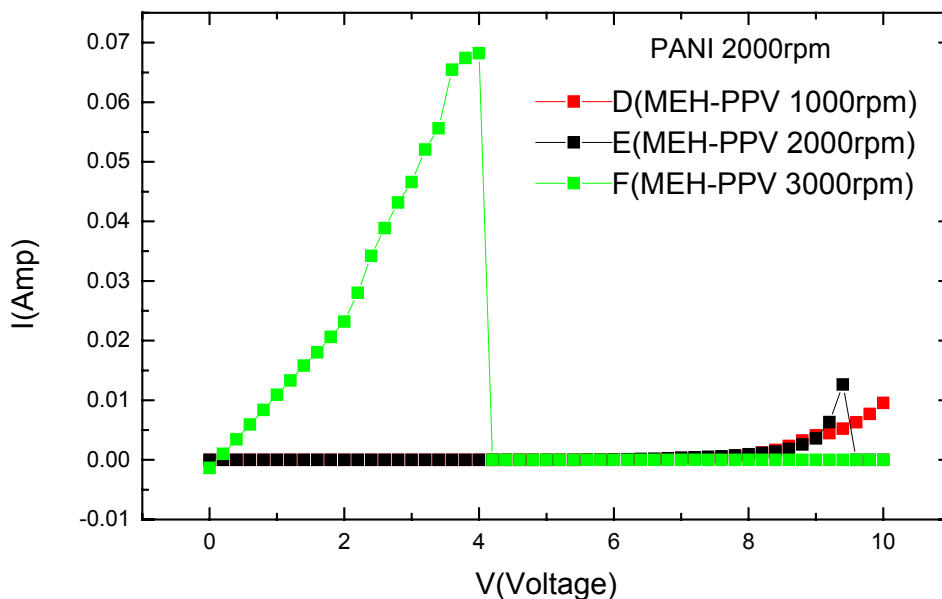


圖 2 D 在 9V 時有上升的趨勢 / E 也有相同傾向但是約在 9.5V 下滑 / F 從 0~4V 時約呈現斜直線的爬升，但在 4V 時卻成鉛直線下降至水平，不再爬升。

由上圖可知當 PANI 轉速固定，MEH-PPV 的轉速設為 1000、2000、3000rpm 時，MEH-PPV3000rpm 的關係曲線在這三種數據中比較奇怪。因為曲線上升時，推論應是 I-V 曲線量測的探針已戳穿元件，而直接量測到 ITO 的 I-V 關係。起初沒有一個平緩的波形就呈現近似斜直線的上升，看不出啓動電壓。而 D 的圖形啓動電壓約在 9V，F 的圖形驅動電壓約在 9.5V 之間。因為電壓的範圍都固定在 10V，而 F 在 10V 的時候仍有上升的趨勢，如果再加大電壓，圖形可能會繼續爬升，因為薄膜厚度較厚，故 D 比 E、F 更有耐力。

#### 四、發光二極體有無聚苯胺層之比較

聚苯胺在發光二極體中為電洞傳遞層的角色，可降低元件的啓動電壓、加強導電率。

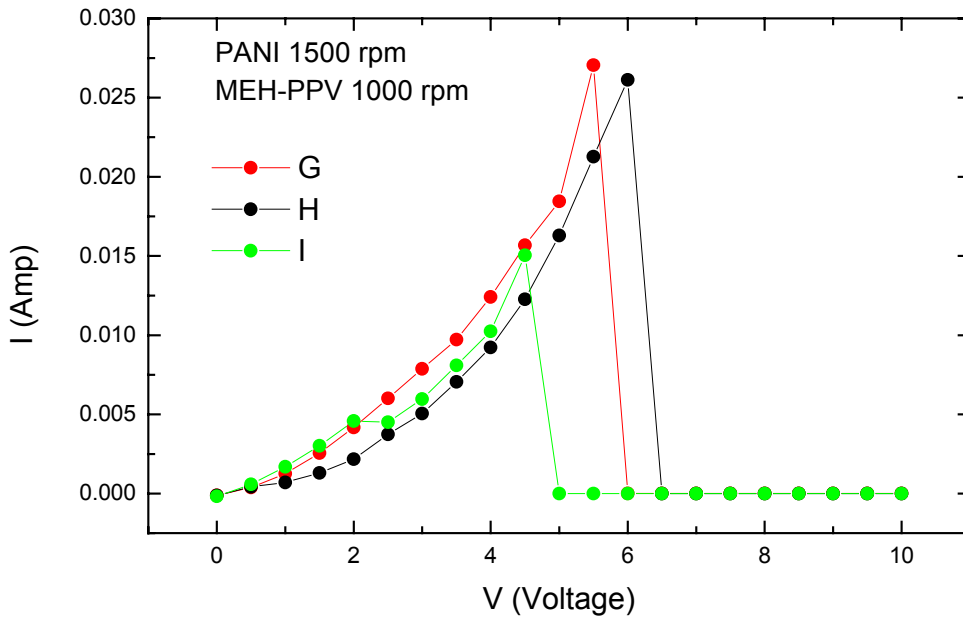


圖 3 G、H、I 三線都經過一個坡度的上升後就鉛直下降。

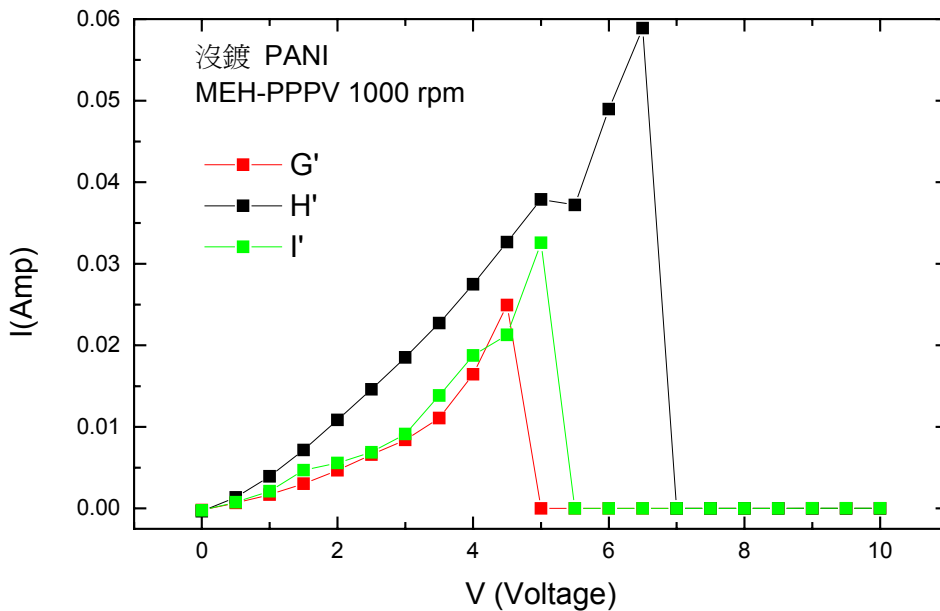


圖 4 G'、H'、I'三線都經過一個坡度的上升後就鉛直下降。圖形就直接上升而看不出啓動電壓，可能探針已戳穿元件。

由上圖可知當有鍍 PANI 的驅動電壓 2~3 之間，但是沒鍍 PANI 的驅動電壓也約為 2~3 之間。可見有鍍及沒鍍從圖上來是沒什麼差，但是兩張圖有一特點，在給予電壓後，圖形就直接上升而看不出啓動電壓。

推論可能探針已戳穿元件，所以看不出有無 PANI 層對此實驗的影響，

#### 五、比較新與舊的 MEH-PPV：

考慮 MEH-PPV 放太久可能會變質，造成導電率不好。

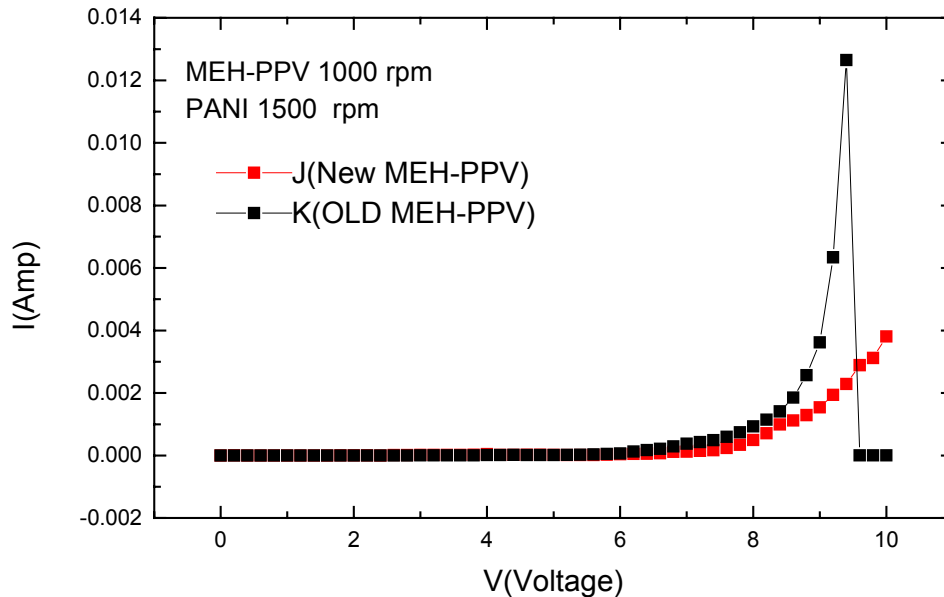


圖 5 J 曲線的啓動電壓為 7V，而 K 的啓動電壓是 7V。

上圖顯示 MEH-PPV 被置數天後再應用，其「老化」程度並不嚴重。驅動電壓都約略在 8V 左右。但是在圖上可看到，K 上升至 9.5V 時就急速下降，推論可能是因為鋁電極被量測的探針燒壞了，故電流才會快速降為 0A。而 J 在範圍 10V 時仍有上升的趨勢。

六、因為在量測 I-V curve 時鋁電極的表面因為太薄而常被探針刺穿，故考慮若在鋁的外面包覆一層金屬（銻），使其達到保護鋁之作用。

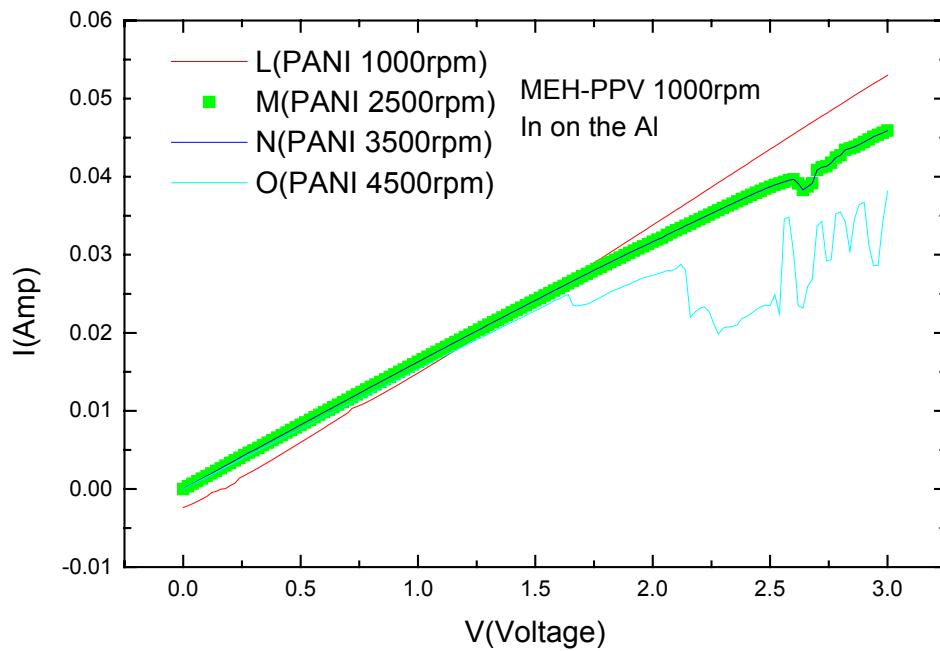


圖 6 在鋁電極上壓鋼作為一層保護，4 條曲線都呈現斜直線只有 O 在 1.5V 時圖形呈現不規則狀。

從上圖可知鋁電極上壓鋼的曲線幾乎成斜直線上升，是屬於導體的圖。因為是導體，電壓與電流呈現正比的斜直線。推論 1：製作出來的 PLED 的性能本身就是那麼好，只是因為鋁膜常被探針刺穿而量不出正確的值。推論 2：因為鋁上面壓鋼，探針可能只刺到鋼而不是通過鋼去刺鋁，所以測到的值可能就不準。

## 七、ITO 的觀察

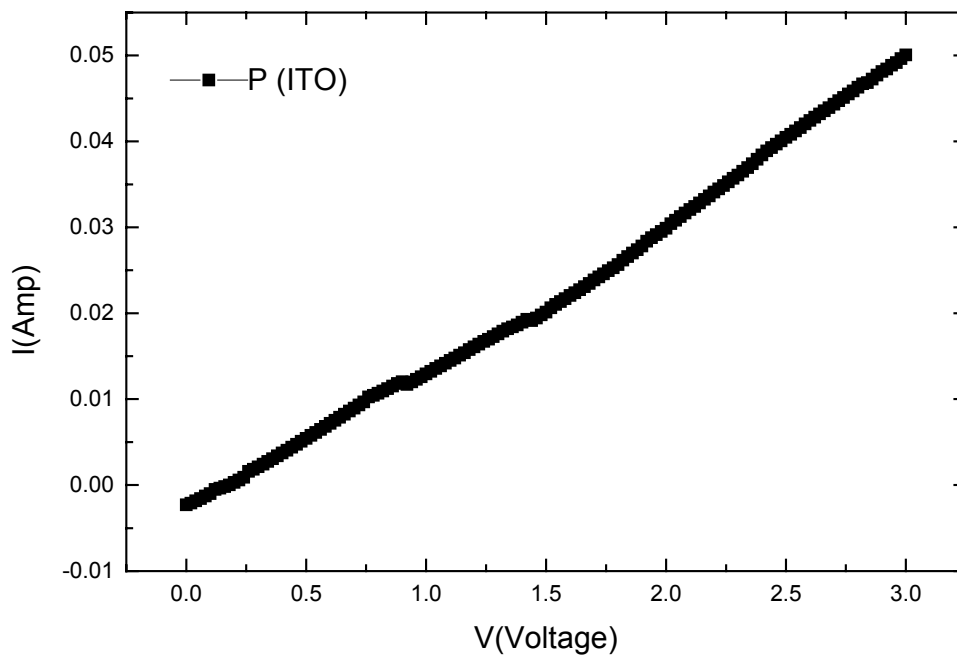


圖 7 ITO 的 I-V 曲線是以歐姆定律表現之

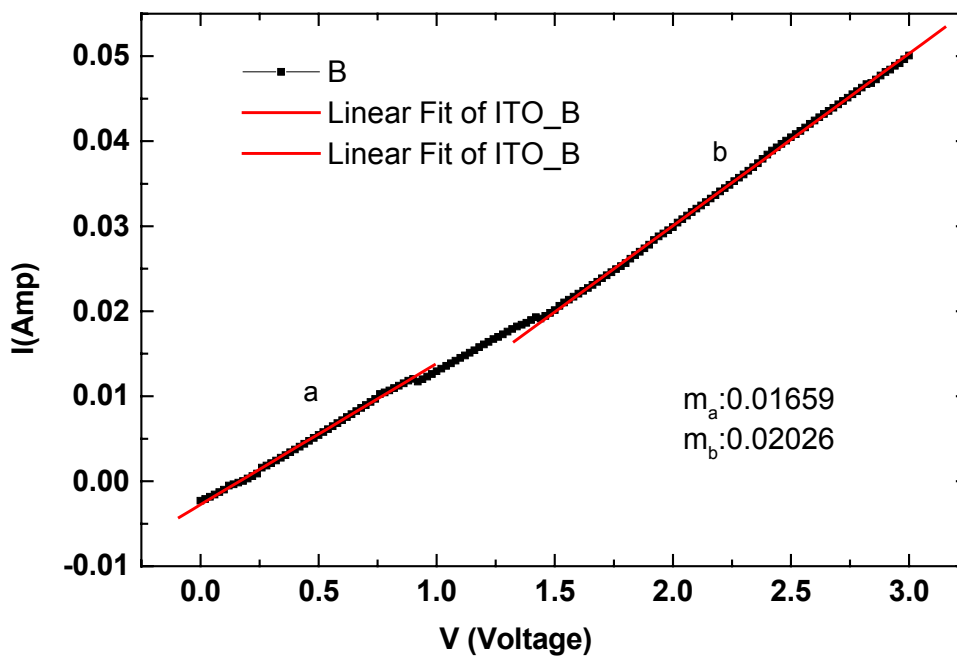


圖 8 可看出有兩個電阻

從上圖可知 ITO 為一導體，曲線為斜直線，電阻值約  $66.6\Omega$ 。可以知道 ITO 有遵守歐姆定律 ( $V=IR$ )。

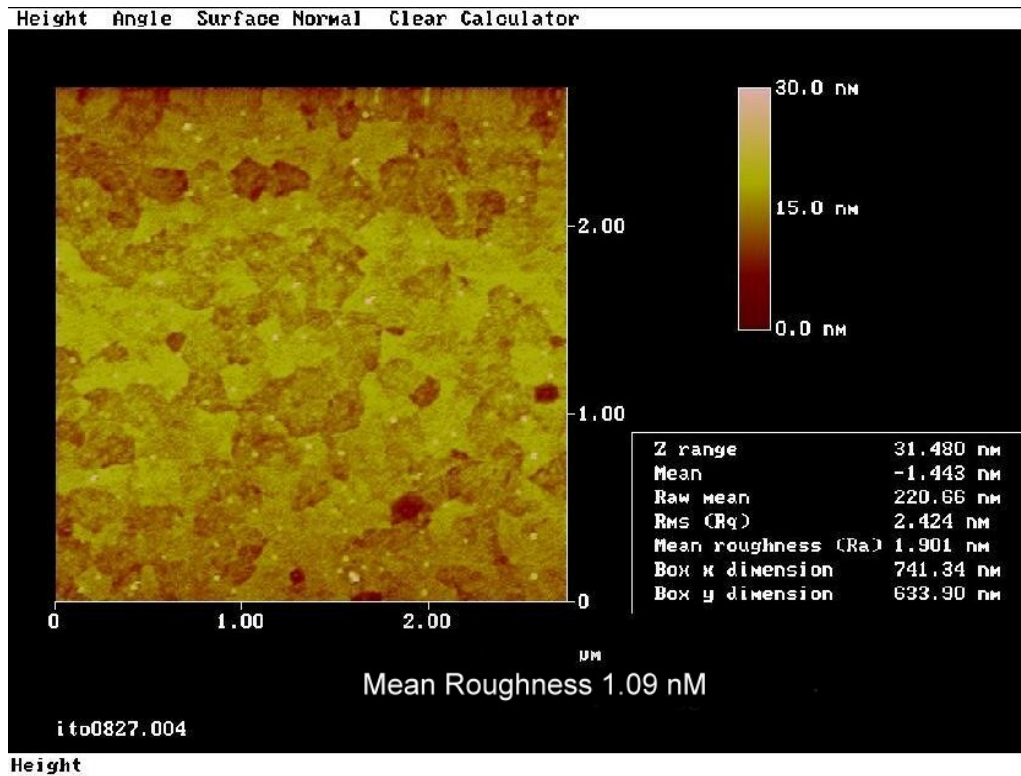


圖 9 ITO 表面的 AFM 影像圖

這張圖可以清楚的表現出該 ITO 的表面粗糙度為 1.9nm，表面滿平整的，上面的塊狀分布應該是氧化銻錫。

八、PANI 的表面（以光學顯微鏡觀看）

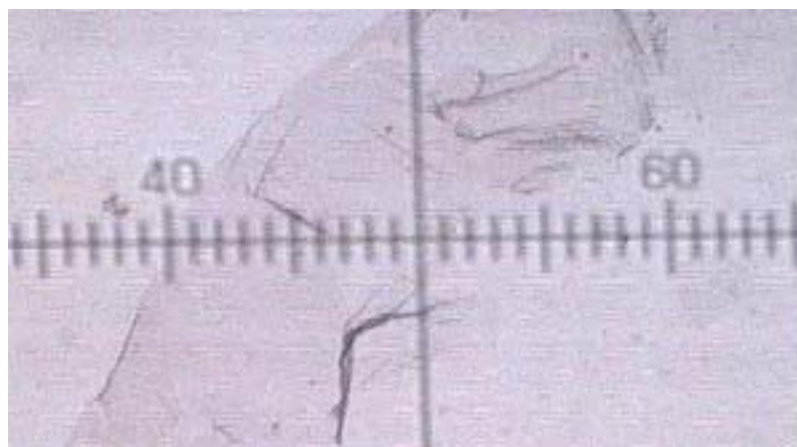


圖 10 PANI 1000 rpm 100X

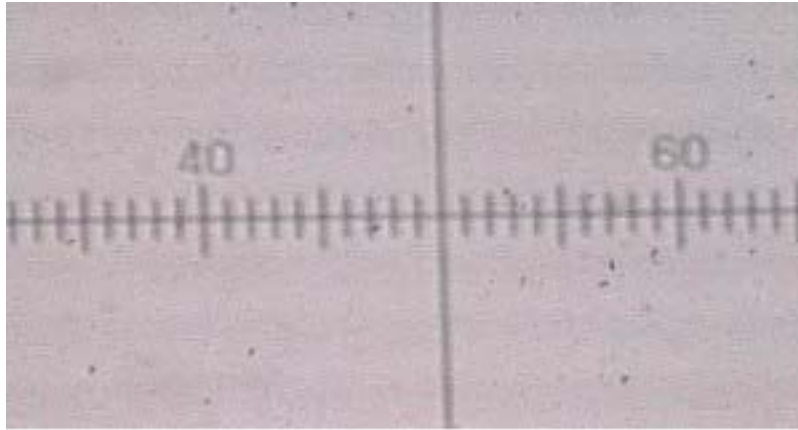


圖 11 PANI 1500 rpm 100X

由圖 10 圖 11 相互比較，當轉速較高時所得到的薄膜比較平整也比較薄。

## 柒、研究結果與討論

### 研究結果

一、

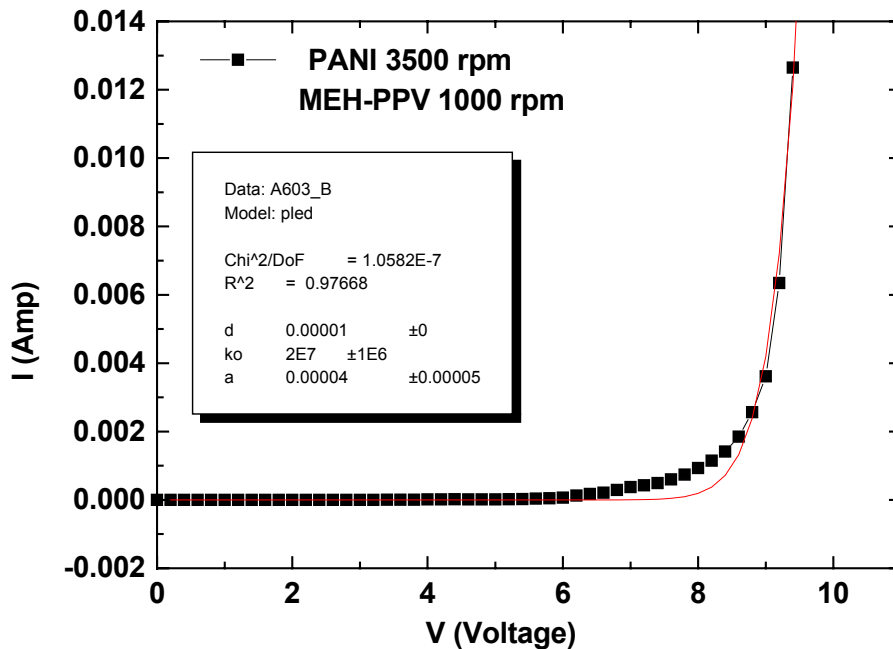


圖 12

在 6~8V 間計算曲線偏離實數值，顯示出電極穿隧效應並不等於元件的實際組成。此點可以理解，因元件確實是由 Al-PANI-MEH-PPV-ITO 等數層所組成。不談兩電極，至少亦應是雙極穿隧。電壓較高時，計算曲線與實驗

滿符合的。顯示出此時電壓已能穿隧較小的層面之間的能障，相對減弱其效應，而顯示出最大能障的效應，以單極穿隧呈現。

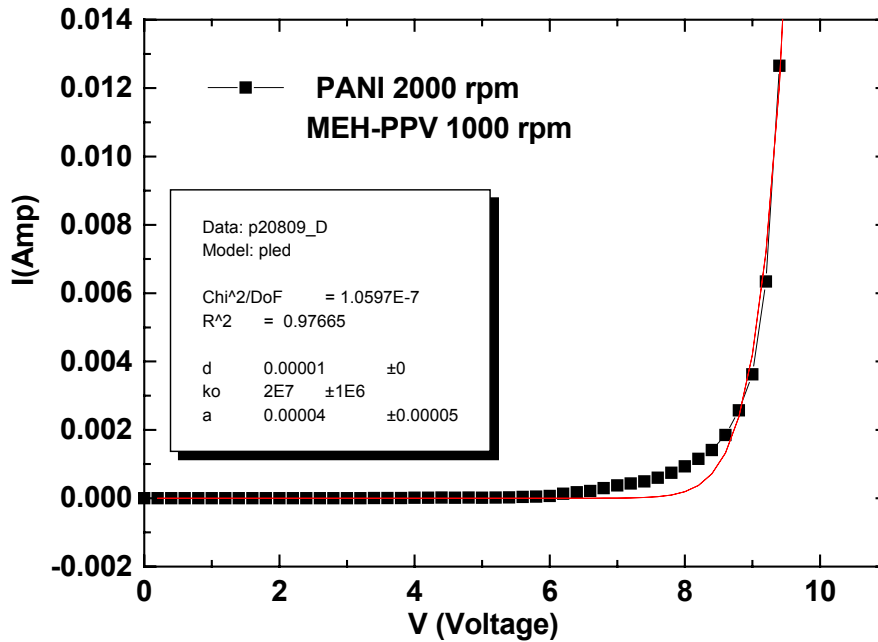


圖 13

圖 12 及圖 13 中的實驗係以單極穿隧電流的 I-V 期望關係擬合而得。

$$I \propto V^2 \exp\left(\frac{-\kappa}{V}\right) \quad \kappa : \text{與能障形狀有關的參數}$$

其中  $\kappa$  與電荷載子有效質量的平方根極穿隧功函數的 3/2 次方成正比關係。

$$\kappa = \frac{8\pi\sqrt{2m} * \phi^2}{3qh}$$

$m$  : MEH-PPV 的電洞 (hole) 有效質量  
 $\phi$  : 能障       $h$  : 普郎克常數  
 $q$  : 電荷數

由圖 12 及圖 13 可知實驗數據不完全照擬合出的趨勢走，6V ~ 9 V 時可看出兩者並不相同。所以當電壓從 0V~6V 曲線符合擬合的圖形，至 6V 後開始有偏離擬合曲線的情形。

二、

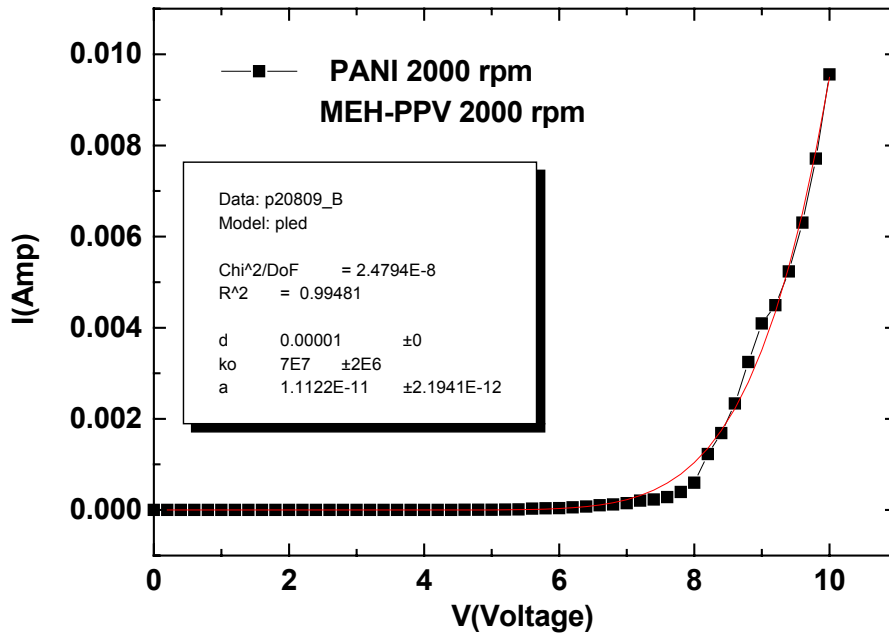


圖 14

以圖 13、14 比較，看出轉速較高（2000 rpm）比較符合擬合出來的曲線。因此以上面方程式來說，元件覆蓋的薄膜厚度較薄，能障越小，實驗數據就越能符合擬合曲線。反之，若薄膜厚度越厚，能障越大，圖形就不會和擬合曲線相同。

## 討論

1. PANI 及 MEH-PPV 的薄膜厚度對 PLED 有一定程度的影響。
2. 有鍍 PANI 與沒鍍 PANI 的 PLED 驅動電壓沒差多少，但是比較穩定度的話，可能有鍍的較勝一籌。
3. 實驗中在測 I-V 時，曾把鋼壓在鋁上雖然 I-V curve 得到的圖非常不錯。但是有可能測到的不是以鋁作為電極的值，所以可能不準。
4. 雖然實驗中並沒有測到任何一塊薄膜的實際厚度，但是由塗佈時的轉速高或低可以比較出相對的厚度。雖然不能真正得知膜厚的精確數字，但可從塗佈的轉速越高，膜厚越薄來互相比較，所得到的數據也是有一定的準確度。
5. 作 I-V 時常會見到圖形在上升之後，急速鉛直下降，可能是因為鋁膜承受不了而被燒壞了，造成斷路，故在製作元件時，不僅要考慮 PANI 及 MEH-PPV 的薄膜厚度，同時也要顧慮到鋁電極的厚度是否承受得住電壓的檢測。

## 捌、參考文獻：

1. 方堅至，民 90，MEH-PPV 合成與應用於高分子發光二極體元件製作之研究，





- 國立台北科技大學有機高分子研究所碩士論文
2. 李曉燕，民 90，聚苯胺寡聚物及其導電性摻合物之合成與性質研究，國立台北科技大學有機高分子研究所
  3. 李訓清，民 82，共軛導電高分子之研究：聚苯胺膜及其與高分子酸摻合體結構與物性的關係，國立清華大學化學工程研究所博士論文
  4. 林顯光，民 90，共軛導電高分子之研究：水可溶性極有機溶劑可溶性聚苯胺之合成，國立清華大學化學工程研究所博士論文
  5. 洪伸錡，民 89，利用自組裝法於高分子發光二極體之製程研究，國立台灣大學化學研究所碩士論文
  6. 柯惠琪，民 89，含聚苯胺之電致色變元件之性質研究，國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文
  7. 莊瑞嬌，民 90，有機發光二極體產業發展現況及未來機會，工業材料，頁 105-114
  8. 陳明志，民 90，摻雜態共軛高分子作為電洞傳遞層之高分子發光二極體特性及其破壞機構的研究，國立清華大學化學工程研究所碩士論文
  9. 陳雅潔，民 90，嵌入中孔洞的鉑金屬與中孔洞氧化矽透膜，國立清華大學化學碩士論文
  10. 陳壽安，導電高分子的介紹， <http://www.nsc.gov.tw/eng/SACHEN-1.htm>
  11. 陳壽安，民 90，導電高分子：新世代光電材料，物理雙月刊，頁 312-321
  12. 馮新德，民 88，我國高分子化學研究 20 年來的進展概要，化學通報，CHEMISTRY1999 第 10 期
  13. 張淑美，民 90，新世代的塑膠，科學月刊，頁 106-109
  14. 張興華，民 90，高分子摻雜於有機發光二極體之應用，國立中央大學光電科學研究所博士論文
  15. 曹龍泉，民 89，防電磁波干擾電子資訊產品外殼材料研究，國立台灣大學材料科學與工程學研究所博士論文
  16. 黃俊益，民 90，有機導電高分子/無機金屬氧化物複合材料之合成與性質探討，國立中央大學化學研究所碩士論文
  17. 黃志峰，民 89，主鏈含電子傳遞基發光高分子的合成及特性研究，國立成功大學化學工程學系碩士論文
  18. 黃黎明，民 90，苯胺-雙硫二苯胺導電高分子之電化學合成與物性探討，國立成功大學化學工程學系碩士論文
  19. 黃銘裕，民 86，Polypryidine 之結構與物性及其再發光二極體和有機二次電池上的應用之研究，國立清華大學化學工程系碩士論文
  20. 楊景仲，民 90，新穎藍色發光體的設計與合成及其應用在有機發光二極體的性質研究，國立交通大學應用化學系碩士論文
  21. 鄭文正，民 90，有機發光二極體元件之製作與設計，國立成功大學化學工程學系碩士論文

22. 鄭弘隆，民 89，PPV 光電高分子與其摻合物系列之製程，結構與光電性質探討，國立台灣大學材料科學與工程學研究所博士論文
23. 蕭景文，民 90，苯胺導電高分子材料之研究，國立台灣大學化學工程學系碩士論文
24. 曾國輝，民 90，半導性元素、有機化學，聚合物與生物化學，大學化學上、下兩冊，881-911，999-1060
- 26 光訊，第 95 期 2002 年 4 月，P.21~24、25~31




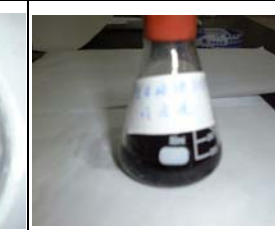
## 附錄：

### (1) 相關實驗圖片

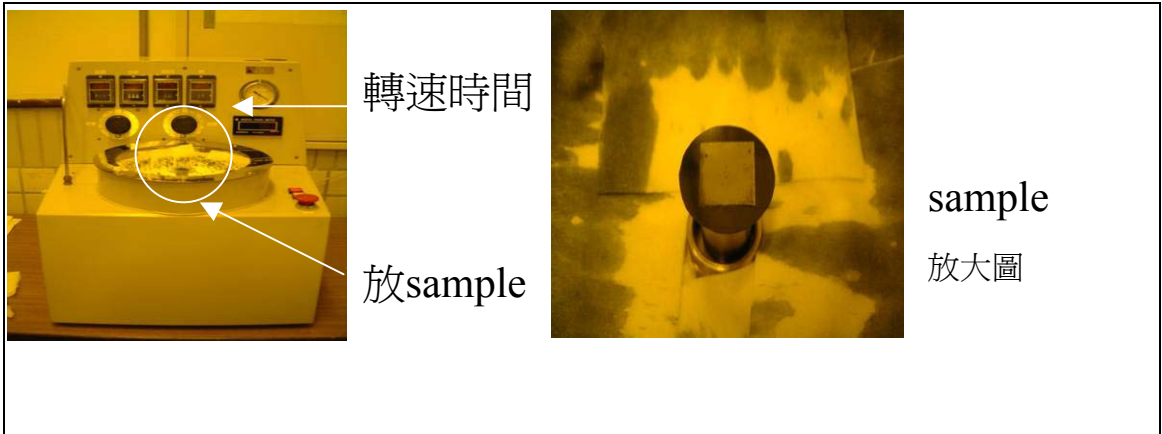
#### (1) 製程中的 MEH-PPV

			
黃褐色之澄清液體	MEH-PPV 的單體	MEH-PPV 的成品	MEH-PPV 之溶液

#### (2) 製程中的聚苯胺

			
正在和鹽酸聚合的 苯胺	初步的聚苯胺	與 CSA 摻雜後的聚 苯胺	聚苯胺溶液

#### 3) spinner (旋轉塗佈機)



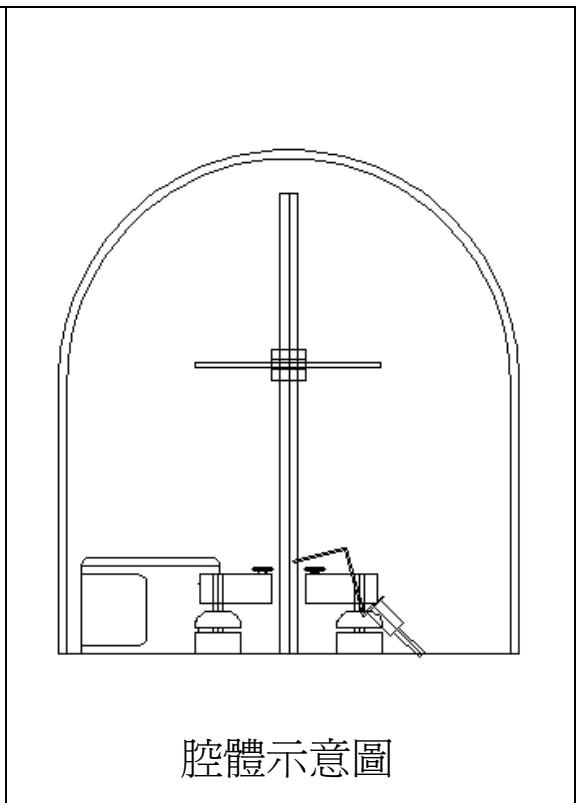
特性：

1. 轉速: 0 ~ 7500 rpm。
2. 分兩階段加速可先預轉，再以設定的轉速進行塗佈。
3. 以真空 pump 抽氣吸附 sample

(4) (Thermal Evaporator) 蒸鍍機



蒸鍍機外觀

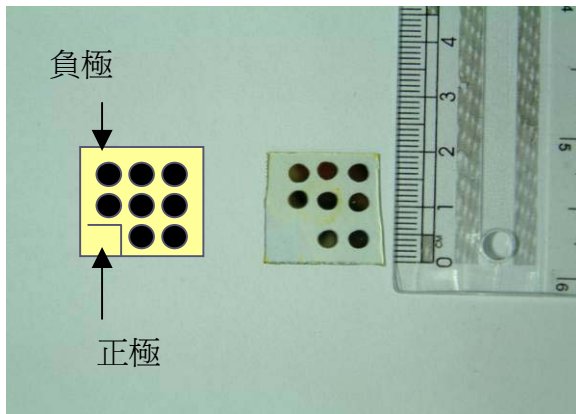


腔體示意圖

構造：

- |          |          |         |
|----------|----------|---------|
| (1) 腔體   | (3) 機械幫浦 | (5) 控制鈕 |
| (2) 擴散幫浦 | (4) 真空計  |         |

(5) 元件

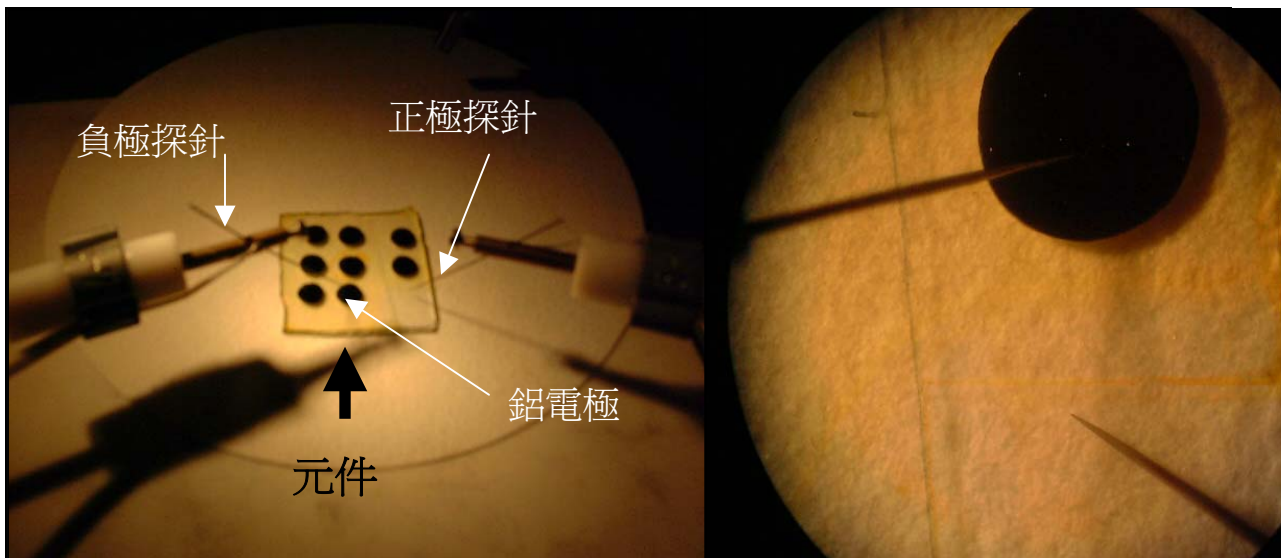


ITO 大小:

2 c m \* 2 c m  
3mm

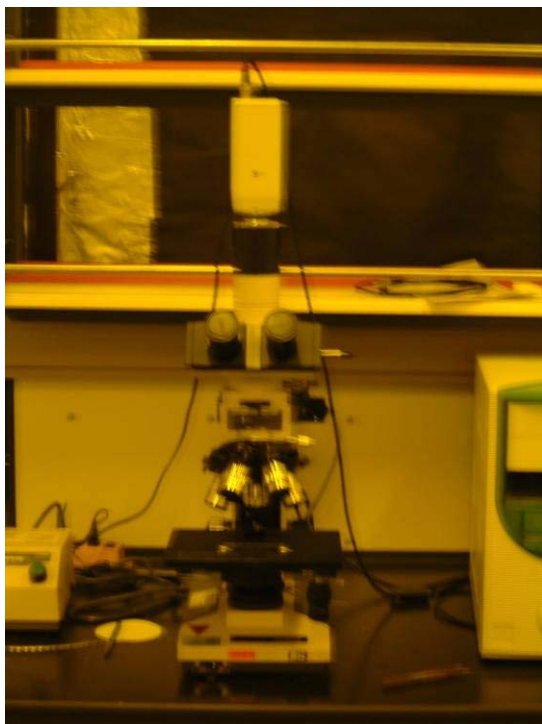
每個點直徑約

(6) I-V curve



量測 I-V curve	I-V 放大圖

(7) 光學顯微鏡



## (2) 實驗日誌

7/10

第一天進到實驗室，看到我的指導教授及他的研究生們很熱情的招待我。剛開始就談論我的報告研究方

向，老師就叫一位學長教導我操作實驗室裡的儀器也跟老師約好未來的兩個月都要到實驗室作實驗學習。7/11

今天一進到實驗室就看到學長們親切的笑容，開啓了美好的一天，首先學長先帶我去看真空蒸鍍機這是製程中鍍電極的動作。看到學長做起來好像很簡單，三兩下就做好了。當我反應過來時，樣品已經放在腔體內了。一開始學長就先教我抽真空，爲了要維持腔體的乾淨，我還來不及記，他就叫我等。待等到真空度到  $10^{-6}$  就可以鍍鋁了。鍍鋁時，首先將蒸鍍電源打開加電流至 50A 讓鋁塊融呈蒸氣狀態後蒸鍍在 ITO 上就 OK 啦！今天真是充實的一天！

7/12

今天來的時候，學長教我怎麼用旋轉塗佈機(spinner)真的很好玩，雖然還沒摸過但是對它早有了不可磨滅的深刻印象，還有學長也稍微講一下製程中清洗 ITO 的部分講的不是很清楚，不過還沒開始做，所謂欲速則不達吃緊弄破碗一切慢慢來...

7/15

今天學長教我如何從蒸鍍機中取出樣品，首先就是破真空這個步驟，鍍好電極

後，把電流關了。先等到腔體壓力回到 1torr（約一天~一天半），就可以取出鍍好的樣品了。如果壓力值沒有回復到 1torr 腔體的蓋子不管怎麼拔也拔不起來！

7/16

今天學的是清洗 ITO 玻璃的技巧，去年在學校作 PLED 對 ITO 並沒有特別清洗。只是拿個拭鏡紙擦一下而已，所以去年作的樣品比較差是可以理解的。到今天我才知道在使用前 ITO 還需要處理過，以確保 ITO 表面不會有雜質，最困難的就是用鑷子夾住 ITO。這個看似簡單的動作，可是我在做時卻是非常困難，有時拿的姿勢不對，會弄傷玻璃；有的時候也會不小心把玻璃弄掉在地上，最後一個步驟是吹氮氣，給我的 8 片玻璃就吹掉了 2 片，覺得有點沮喪！

7/17

把昨天清洗好的 ITO 作塗佈聚苯胺溶液的動作。將 ITO 放在旋轉塗佈機上，先按真空建讓其緊緊的吸在儀器上，試轉一遍。在轉的同時調整轉速，試轉結束後，再重複一次上面的動作，在轉之前 ITO 上面滴滿聚苯胺溶液，就讓它依轉速的不同依序塗佈。我在作時，吃了學長不少的白眼，因為我沒有注意到很細微的動作，只光記著步驟，所以常會忽略某些地方。但是這些地方也可能是影響 PLED 的變因，不得不謹慎。

7/18

昨天塗佈好的 ITO 今天要拿來酸洗，配好了鹽（ $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ）就把 ITO 依序泡在鹽酸溶液中 5 分鐘。

取出後用去離子水沖過一遍，以氮氣吹過，再拿去塗佈 MEH-PPV 溶液，按照塗佈聚苯胺溶液的步驟一樣，塗佈完後等乾放好。今天沒有產生什麼大問題！

7/19

今天要鍍鋁電極，之前有淺略的看學長示範。我自己操作時，才七手八腳的不知如何是好！學長當然又送我一個衛生眼，但是經過我的苦苦哀求後，學長又再教我一次，而且是非常仔細，仔細到差點把蒸鍍機給拆了，只為了讓我了解內部結構。回家前他用電腦畫了一張示意圖，免的以後我又忘記了，我覺得很感動！因為學長也有自己的事要做，這樣來幫我，讓我了解。有一些專有名詞我還沒學到，他們也會盡他們所能講給我聽，若是我問的問題連他們都不懂，大家也會一起找資料，真的是很好的人！

7/22

鍍好的 ITO 經過破真空取出，學長說做好的 PLED 還要經過測試。實驗室提供的儀器是 I-V meter 這個儀器看起來有點像電子顯微鏡喔！好像很好玩！經過學長的教導之後，我拿起一塊 ITO 放在儀器上，兩隻探針分別插在正負兩極上按下開始鍵便開始給電壓，量測電流也開始人生中第一次的 I-V 量測。結果出來了，忍不住高興的叫出來了，在一旁的學長卻對我說根本沒量到，什麼？竟然沒量到，他說我的探針插的太下去，早就刺穿了鋁電極。之後的 2~3 小時我才真正了解到這真是「I-V 地獄」，探針下的位置都掌握的不好，看的眼睛都花了，手也麻了，腿也軟了。

7/23

今天回到學校做 MEH-PPV 的合成，首先將容器清洗過一遍，因為容器的大小，所以藥品的量，縮成一半。今天做的是前趨物的製備，其中有一個過程需要加熱迴流，但是經過去年的實驗，裝置中的橡皮管被實驗室阿姨剪掉了，所以我只好把玻璃管接橡皮管接到適當的長度。一開水龍頭進行迴流時，沒想到水壓太小，水跑不到冷凝管的頂端，我就將水壓加大，然後悲慘的事情發生了，冷凝管爆掉了，而且一次還爆兩支。追究原因可能是因為底盤不穩或是橡皮管的問題吧！

7/24

經過昨天悲慘的事情，我已經學乖了，做實驗不能太操之過急，只剩一支冷凝管了，一定要小心利用。藥品配好後照著步驟做到了加熱迴流這個每次都失敗的地方。還好橡皮管換了，底座也穩了，應該沒問題吧？可是約過 2~3 小時後，發現容易的顏色不對勁，原本應該是白色的溶液，怎麼變成咖啡色的？而且溶液的量變多了，所以停止實驗，檢查各項配備，結果發現管子破了，好衰！又失敗了！

7/25

在實驗前先去買一支冷凝管，唉！花了 500 塊！真想哭，今天做完加熱迴流就回家了，好加在，過程中沒有問題發生，太好了！

7/26

迴流實驗終於做好了，將昨天的產物與甲苯聚合物醋酸酐作用。原本應該要使用冰醋酸，但是沒了，老師就建議用「醋酸酐」最後正當加入氫溴酸時，氫溴酸都還沒加完，溶液就爆了。又爆了，好生氣！應該是藥品的替換有問題，醋酸酐的濃度太高了才會產生爆炸。

7/27

把前天剩下的產物再做一次製備結果，還好沒事，發生平安的度過今天！

7/29

今天做的是單體聚合的實驗，將單體加入四氫呋喃 THF 在加入第三丁基鉀氧化物進行聚合反應。約五小時完成實驗。經過過濾，發現沒有東西產生。唉！失敗！

7/30

又回到大學的實驗室，今天做的還是 I-V 量測。花了約一天的實驗量了 64 個點，眼睛真花啊！看了很久沒看到發光的感覺！

7/31

學長留言給我說做的 PLED 會發光，因為樣品太小，發光看不出來。所以又做了一片尺寸較大的，先洗四片大玻璃起來準備。

8/1

今天要做的是以 PANI 塗佈 ITO，經過酸洗後等乾再塗佈 MEH-PPV 等乾。

8/2

今天經過一連串等待，抽了真空後要等到明天才可以鍍電極。

8/5

鍍完鋁後等待腔體真空度回復到 1torr 才可以取出樣品。

8/6

腔體真空度到 1torr 後，取出樣品馬上去量 I-V curve。

今天學長拿了一塊測試，呀哈！真的亮了喔！圖形的趨勢也還不錯。

8/9

今天還是量 I-V curve 啊真像 I-V 地獄今天都看不到發光真令人難過

8/10

洗了 8 片的玻璃這次的變因是 PANI 的轉速分別為 1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500

洗完之後馬上去塗佈了

8/11

依照程序酸洗 ITO 及塗佈 MEH-PPV 另一方面洗了 8 片玻璃變因為 MEH-PPV 的轉速分別為 1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500

8/12

第一梯的玻璃先鍍鋁，第二梯的玻璃塗佈上 PANI，進行酸洗，塗佈 MEH-PPV。

8/13

第一梯做 I-V curve，第二梯做鍍鋁的工作。

8/14

第二梯做 I-V curve，用 ORINGE 整理幾天前的數據。

8/16

洗 8 片玻璃，分成兩部分。4 片塗佈 PANI，4 片沒有塗佈。酸洗後塗佈上 MEH-PPV 等明天鍍鋁。

8/19

一面做鍍鋁的工作，一面整理實驗數據並與教授約好要做一次實驗報告的呈現。

8/20

跟學長學如何用 POWER POINT 做報告，今天被學長罵到快臭頭了。因為不曉得要怎麼呈現，所以 POINT 做的亂七八糟的，經過學長的殷殷指導，才了解 POINT 只要做重點介紹，不需要贅字，所以要經過篩選！

8/21

把樣品做 I-V 量測，繼續做我的 POINT。

8/22

將清洗後的 ITO 做 AFM 及 I-V 量測。

8/23

做了很多次量測，發現 I-V meter 的探針都會戳穿鋁，造成短路。和學長討論後，覺得在上面加鋼粒應該可以保護電極吧！結果量出來的圖呈現斜直線，真恐怖！這是導體的圖形耶！但是有可能是只量到鋼吧！

8/26

今天做的是第一次的簡略報告，我覺得不是很好，因為沒有把握住重點，教授及學長們都盯著我好可怕喔！

8/27

因為 9/21 要做其中報告，所以現在先準備吧！洗了 8 片玻璃做了塗佈 PANI，酸洗、塗佈 MEH-PPV，這次的變因是有無塗佈 PANI 對 PLED 的影響。

8/28

鍍完鋁後，覺得來中大這麼多天都沒有好好欣賞一下中大的風景。所以挑個空繞一下中大的校園。

8/29

破真空後馬上做 I-Vmeter 用 ORINGE 處理，發現有鍍 PANI 跟沒鍍 PANI 是沒差的。怎麼會這樣呢？

9/7

今天是星期六，整理一下資料數據，準備 921 時用。收到通知說 921 改到 928！

10/5

開始做兩個月來的整理，上個禮拜見識到很多儲備代表的報告，學到很多。每個教授對我的指導都很有益處，謝啦！

11/2

和學長見面，因為資料有一點問題所以進行討論。

11/16

對實驗的數據下結論，以光學顯微鏡看 PANI 的表面，看到轉速越高表面果然越平整。

1/20~1/23

進行報告最後修正並加強知識背景的融合。

1/25

跟海報老闆約時間印製海報。

2/8

印製報告及尋找裝訂的老闆。

2/10

報告完成了！

## 評語

本作品已獲「崇友」之補助，是一展示研究技術之能耐，相當高難度，在「契而不捨」下，偶而出現好結果，需在基本科學「知」與「技巧」同步進行再磨練，也許明年有機會能參加工程組，因此推薦為佳作。