2013 臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

- 作品編號 030012
- 參展科別 化學科
- 作品名稱 多層元件含末端雙鍵官能基的電洞傳輸應 用於 OLED
- 得獎獎項 四等獎

就讀學校 國立臺南第一高級中學

國立臺南女子高級中學

- 指導教師 方思文、宋照生
- 作者姓名 楊淞普、曾郁雯

關 鍵 字 OLED、有機發光二極體、電洞傳輸層



我是楊淞普,目前就讀於台南一中數理資優班一年級。個性樂觀開朗,喜歡 動手組合模型、寫電腦程式,從小就有著天馬行空的想像力,也一直對科學抱持 著熱忱,因此決定參加科展,希望能將有趣的想法付諸於實行。

我就非常喜歡參加科學營隊,曾於第 49 屆科展國小組生活與應用科學科-「果皮酵素的研究」得到佳作。在校內外參加國、英、閩南語演講比賽都拿過第 一名。從小參加許多數學競賽,還曾在國中市長盃數學競賽拿到金牌,這些比賽 所累積而來的經驗都使我有所長進!

上了高中之後,課業相當繁重,但是對於科學研究的熱情仍然不變,曾於 101 年參加國立成功大學工程學系所主辦的「綠能生活科技之化學探索-生活化學 之科學探索」,並參加了今年的國際科展。

i

如服裝設計師吳季剛所言:「知道自己是誰,就會做到最好。持續發展自己 的專長、做喜歡的事,就幾乎沒有任何理由不對自己有自信。」同樣的,我也抱 著這般的心情,期望自己在科學研究上能有所突破!!



我是曾郁雯,就讀於台南女中數理資優班一年級。我的個性一向是活潑外向, 對未知的東西總是充滿了好奇心,想要一探究竟。幼稚園時每逢假日媽媽就帶著 我和哥哥,在清晨天還朦朧未亮就跟著鳥會深入山區去尋找鳥的蹤跡,總在一次 次透過高倍望遠鏡下發現驚奇,也埋下了我熱愛自然的種子。 接著我便加入自然 班,跟著老師四處去探索自然,不斷的激發我對自然科學的熱情,也讓我有了想要 實際研究事情的好奇心。

科學對我來說很有趣且富有挑戰性的,我也積極參加過許多競賽,曾獲得台 南市第48及49屆國中小科展佳作、國中市長盃數學競賽金牌、國中數學奧林匹 克中三等獎、並且入選國中科學奧林匹亞的國手選拔營。雖然參加比賽的準備過 程很辛苦,但不論是否得獎,那些從過程中所得到的的經驗都讓我對科學這門領 域的熱忱與日俱增。

從這次準備科展的過程中讓我對想知道的東西有更深入的研究、了解更多, 而且學習團隊合作。科展對我來說不只是一項比賽,更是一個難得的學習機會。「機 會是留給準備好的人」,這是我的自然老師在畢業時送我的一句話,不論這次科展 有沒有獲獎,我已經從中學到可貴的經驗。 使用濕式製程在製備多層元件時,最大的困難是如何避免前一層的薄膜被後 一層的溶液溶解。本研究合成末端具有雙鍵且可熱交聯之材料(FTV),經熱處理後 形成具有溶劑阻抗性之網狀結構,再塗佈發光層做多層元件,使得製程上較簡易, 成本也較便宜,較於傳統製備多層元件需以蒸鍍方式來製作,濕式製程是更為方 便。

FTV作為電洞傳輸層,元件結構為ITO/PEDOT:PSS/FTV/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm),製備為濕式製成的多層元件。並且嘗試不同濃度和轉速尋找電洞傳輸層 FTV 的最適化條件。

本次實驗找出濃度為 0.25%,轉速 3000 rpm 條件最佳,亮度和效率分別為 2625cd/m² and 0.17cd/A,效果遠高於沒有添加電洞傳輸層 FTV 的元件(795 cd/m²,0.04 cd/A),為重要發現。

Abstract

A thermally cross-linking hole-transporting material containing terminal vinyl group and triphenylamine (FTV) was synthesized via Witting reaction. The characteristics of FTV were analyzed by 1H-NMR, elemental analysis, DSC, TGA, optical spectra, cyclic voltammetry, and AFM. The FTV exhibited good thermal stability with 5% weight loss temperature thermal decomposition above 478 °C in nitrogen atmosphere. The FTV is readily cross-linked via vinyl groups by heating at 160 ^oC for 30 min to obtain homogeneous film with excellent solvent resistance. The HOMO levels of FTV (-5.20 eV) is closed to that of ITO/PEDOT:PSS (-5.00 eV), facilitating the injection and transport of holes. To demonstrate the application of the cured FTV as hole-transporting layer, multiple-layer OLED with a configuration of ITO/PEDOT:PSS/cured FTV/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) was fabricated to investigate optoelectronic characteristics. We tried two concentration(0.1% and 0.25%) of FTV solution and three spin rate of spin-coating(1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm) to find the Optimal conditions of FTV. The maximum luminance and luminance efficiency of device with cured FTV (0.25%, 2000 rpm)as hole-transporting layer device are 2625cd/m2 and 0.17cd/A respectively, better than the performance of device without cured FTV(795 cd/m2,0.04 cd/A). Current results demonstrate that the thermally cross-linkable FTV not only improved device efficiency but also prepared by spin-coating. It is promising hole-transporting material applicable for the fabrication of multilayer OLEDs.

壹、研究動機

OLED 經常藉由多層元件來改善電子、電洞的傳遞,以利其平衡在發光層相遇。但多層元件在製作的過程中,很難每一層都用節省成本的濕式製程方式(旋轉塗佈)製作,因為在塗佈時會有後一層將前一層溶解、侵蝕等問題。

本研究合成含有末端雙鍵的小分子 FTV,FTV 在濕式塗佈後,可以經由加熱 導致末端雙鍵打開,彼此聚合,形成一個熱交聯的共價網狀聚合物,可以有效的 抵抗下層溶劑的侵蝕、溶解。

以 PF 當作發光層時,電洞注入有一大的能障,此時,加入 FTV 作為電洞傳 輸層,讓電子電洞能更平衡抵達到發光層、相遇、並放光,如此可以有效地增加 元件的亮度和效率。全元件除了陰極之外,皆以濕式製程,無論在節省成本或製 作大面板上皆有優勢。

貳、研究目的

- 1. 以Wittig reaction 合成有機光電材料。
- 2. 對材料作物性量測,看其物性是否適合為電洞傳輸層。
- 3. 比較元件加入電洞傳輸層後對元件效率的影響。
- 4. FTV 的基本架構介紹:



圖一 本研究設計的電洞傳輸層FTV結構

参、研究設備及器材

一、實驗器材

- 1. 反應系統:反應器、電磁攪拌台、電子式溫控器
- 2. 减壓蒸發系統:真空幫浦、 旋轉蒸發器、冷卻循環機
- 3. 電子天平
- 4. 旋轉塗佈機
- 5. 手套箱
- 6. 紫外光加臭氧清洗機
- 7. 高真空薄膜蒸鍍系統

二、實驗試藥

1-Bromohexane: Acros (98%)

Fluorene: Acros (98%)

Triphenylamine: ACROS (99%)

Paraformaldehyde: SHOWA (95%)

Hydrogen bromide: Acros (33 wt% in glacial acetic acid)

Sodium ethoxide: ALFA (21 %)

NaH: ACROS (60 wt% dispersed in mineral oil)

Triphenylphosphine: Alfa Aesar (98%)

N,N-Dimethylformamide (DMF): Tedia (LC)

Potassium tert-butoxide (t-BuOK): Lancaster (97%)

Chlorobenzol: Aldrich (99%)

Ferrocene: Acros (98%)

Tetra-n-butylammonium perchlorate (n-Bu₄NClO₄): TCI (Guaranteed Reagent)

Al: ADMAT (99.999 %)

Calcium: Alfa

Ferrocene: Acros (98%)

LiF: SIGMA (99%)

Poly(3,4)-ethylendioxythiophene-polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS): Bayer4083

三、實驗儀器

1. 紅外線光譜儀(Infrared Spectroscopy, FT-IR):

Jasco Fourier Transform Infrared Spectrometer Volar III

- 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR):
 Bruker 400 M Hz-FT NMR
- 3. 元素分析儀(Elemental Analyzer, EA):

Heraus CHN-rapid 型元素分析儀

4. 譜儀(Mass Spectrometry,MS)

JEOL JMS-700 質譜儀

- 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA):
 Perkin Elmer TGA-7
- 6. 微差掃瞄熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC):

Mettler Toledo DSC 1 Star System

7. 紫外光譜儀(UV/Vis Spectroscopy, UV/Vis):

Jasco V-550 UV/Vis Spectrophotometer

- 環伏安計量法(Cyclic Voltammetry, CV):
 BAS cell stand CV-50W 三電極反應槽
- 9. 鍍機 (Vacuum Coater):

Diffusion pump (UVLAC), otary Pump (Leybold), 真空量測(erranova),

膜厚量測(TM-350 Thickness Monitor)

10. 元件量測系統

Ocean Optics usb2000 fluorescence spectrophotometer, EITHLEY-2400

11. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM):

Digital Instruments 之 Nanoscope III

肆、研究過程及方法

(一)流程圖



(二)合成步驟:

2,4,7-



Tris[methylene(triphenylphosphonium

bromide)]-9,9-dihexyl



4-(phenyl(4-vinylphenyl)amino)benzaldehyde



4,4'4''-{[9,9-bis(hexyl)-9H-fluorene-2,4,7-triyl]tri-2,1-ethenediyl} tris{(N-phenyl-N-(4-Vinylphenyl)}benzeneamine (FTV)



流程一 FTV的合成步驟

4,4'4"-{[9,9-bis(hexyl)-9H-fluorene-2,4,7-triyl]tri-2,1-ethenediyl}tris{(N-phenyl-N-(4

-Vinylphenyl)}benzeneamine (Compound FTV):



FTV

將 2,4,7-Tris[methylene(triphenylphosphonium bromide)]-9,9-dihexylfluorene 1.33 g (0.95 mmol) 和 4-(phenyl(4-vinylphenyl)amino)benzaldehyde 1.00g (3.34 mmol)溶於 30 ml DMF 放入雙頸瓶中,在室溫下反應 30 min,再加入乙醇鈉 3.2 ml(8.55 mmol)反應 24hrs,反應結束後,滴入水中做再沉澱, 過濾、烘乾, 用 n-hexane/CH₂Cl₂(V/V=3/1)管柱層析分離,得淡黃色固體,將黃色固體溶於 CHCl₃ 滴入 Ethanol 進行再沉澱,收集固體,烘乾。產率:43% (三)元件製作:



流程二 元件製作步驟

1. ITO (Indium Tin Oxide, 銦錫氧化物)玻璃之清洗:

ITO 玻璃基板表面常會被有機油脂所污染,造成後續有機薄膜形成時的缺陷,直接會影響元件的操作電壓和使用壽命,清潔步驟:

(1) ITO 玻璃基板在水/清潔劑=3/1 混合液於超音波震盪 20 分鐘。

- (2) 二段水於超音波水槽震盪 20 分鐘後,在於丙酮溶液超音波水槽 震盪 20 分鐘,同上述方法將丙酮更改為異丙醇。
- (3)最後再以二段水於超音波水槽震盪 20 分鐘,取出後置於真空烘 箱中乾燥備用。。
- (4) 臭氧表面處理,去除表面的殘留的有機物質。
- 2. 電洞注入層、電洞阻擋層和發光層膜的製作:
 - (1) 第一層為 PEDOT,以 3000 rpm/min 塗佈於 ITO 玻璃之上。除 了當作電洞注入層(HIL)外,還可以避免 ITO 電極與發光分子直 接接觸時,因界面間不平整而導致界面能障增加和電流不穩定 等問題。
 - (2) 二層為 FTV 電洞傳輸層,本實驗將 FTV 配成不同濃度的氯苯溶液,再以不同轉速旋轉塗佈於第一層(PEDOT:PSS)之上,在氮氣環境下,將電洞傳輸層在 160 oC 下,熱處理 30 分鐘,使 FTV 能完全交聯。
 - (3) 三層為 PF 發光層,將 PF 配成 10 mg/mL 的氯苯溶液,再以 3000
 rpm/min 轉速塗佈於 FTV 之上。

圖二~圖五為使用的儀器。



圖二 臭氧表面處理

圖三 旋轉塗佈機

3. 陰極蒸鍍:

利用真空蒸鍍的方式先鍍上LiF(厚度0.5 nm),接著再鍍上陰極金屬 鈣(厚度50 nm),接著再真鍍金屬鋁(厚度100 nm),用以保護鈣。蒸鍍系 統如圖四所示:先將已塗佈分子薄膜之ITO玻璃蓋上金屬遮罩,然後固 定於蒸鍍機內部,將鈣錠置於鎢籃上;鋁錠置於鎢舟上,當真空度至 2×10⁻⁶ torr左右,即可施加適當的電流使金屬蒸發,而在分子薄膜上分別 鍍上一層鈣和鋁金屬。蒸鍍上去之電極形狀為20*20 mm²矩形,而實際 發光面積是4*2mm²矩形為陰極與ITO交疊部分,元件示意圖如圖六(1) 所示,元件實際圖如圖六(2)所示。OLED元件量測於充滿氮氣的手套箱 中進行,手套箱如圖五所示。



圖四 真空蒸鍍系統



圖五 手套箱





圖六(1) 元件示意圖

(2) 元件實際圖

伍、研究結果與討論

一、鑑定

1. 根據圖七氫原子光譜:



圖七 FTV的¹H NMR光譜圖

2. 再以用 IR 光譜得知



圖八 FTV 的 FT-IR 光譜圖

3. 再由元素分析(EA)數據

表一 FT 的元素分析

		C%	H%	N%
FTV	Calcd	89.54	7.02	3.44
	Found	89.45	7.09	3.36

綜合上述分析證明本實驗成功合成

4,4'4"-{[9,9-bis(hexyl)-9H-fluorene-2,4,7-triyl]tri-2,1-ethenediyl} tris{(N-phenyl-N-(4-Vinylphenyl)}benzeneamine (**FTV**)

一、物理性質分析

(一)熱性質分析雙鍵熱交聯情形

有機材料被製作成元件時,需在加電壓才能導電產生電流。由於有機材料並不完全是電與熱的良導體,會造成溫度上升,形成局部的結晶,

造成元件劣化,所以必須了解材料對熱的穩定性和是否有結晶等問題。 本研究分別以熱重分析與微差掃描熱卡計分析量測其熱裂解溫度 (Decomposition temperature, T_d)與玻璃轉移溫度(Glass transition temperature, T_g)。

1. 熱重分析(TGA)

圖九為 FTV 於氮氟環境下,以 10 oC/min 的昇溫速度所得到的 TGA 熱重分析圖,由結果定重量損失百分率 5%時為熱裂解溫度 Td, FTV 的 Td 為 478 oC,顯示 FTV 具有良好的熱穩定性。加熱至 900 oC 時,約有 40%的殘留量,表示在高溫下 FTV 並未完全裂解,推測因為 FTV 有三個雙鍵,所以當加熱至高溫時,分子產生熱交聯作用,結構 變為較穩定,不易裂解,可使有良好的熱穩定性。



圖九 FTV 的熱重分析圖(升溫速率:10℃/min, 氮氯條件下)

2. 微差式掃描熱卡計分析(DSC)

圖十為 FTV 以 10 ℃/min 的昇溫速度、在 30 ℃~220 ℃ 間所 得到的第一次及第二次的昇溫曲線,第一次升溫曲線可觀察出在 160°C 左右有一個很大的放熱峰,積分此面積,可求出放熱量約為 56.4 J/g,推測為 FTV 末端雙鍵的放熱峰。第一次升溫曲線得知所 合成之 FTV 有一個吸熱峰,為熔點 T_m=91°C。第二次升溫曲線較 平滑,沒有放熱峰,證明沒有殘餘雙鍵。

圖十一為 FTV 在 160 ℃ 等溫下的放熱曲線,可發現在熱交聯約 30 分鐘,放熱曲線就平衡,將放熱曲線積分算出放熱量為 58.13 J/g,和圖十一第一次升溫曲線的放熱峰比較,放熱量是幾乎相同的, 說明 FTV 在 160 ℃下,熱處理 30 分鐘,末端雙鍵幾乎完全反應, 形成共價網狀結構。實驗結果整理於表二。



圖十 FTV 的 DSC 圖 (升温速率:10 ℃/min, 氮氟條件下), 實線為 第一次的升溫曲線; 虛線為第二次的升溫曲線



圖十一 FTV在160°C等溫下的放熱曲線圖

表二 FTV 的熱性質

	$T_d^{a}(^{O}C)$	$T_m^{b}(^{O}C)$	$T_c^{d}(^{o}C)$	$\Delta H^{c}(J/g)$	$\Delta H_{160}^{d}(J/g)$
FTV	478	91	無	56.4	58.13
^a T _d :熱分解溫度(重量損失 5%時的溫度)					

^bT_m:熔點

^cTg:玻璃轉移溫度

[°]ΔH:10 [°]C/min 升温後的放熱量

^dΔH₁₆₀:以160°C 加熱 30 min 後的放熱量

(二)以 UV-VIS 光譜測試熱交聯前後的光學性質

本實驗先將 FTV 配成 2.5 mg/mL 氯苯溶液,以 2000 rpm/min 旋轉 塗佈於石英玻璃上,於氮氣下,在 160°C 熱處理 30 分鐘後,再以氯苯 溶劑旋轉塗佈於熱交聯後 FTV 石英玻璃上,分別量測 UV-Vis 吸收光譜, 觀察熱交聯前後之 FTV,其 UV-Vis 吸收強度變化,判定溶劑阻抗性程 度。 圖十二可以看出沒有熱交聯的 FTV,經過氯苯溶劑塗佈後,其吸收 強度幾乎為零,代表這一層 FTV 幾乎被侵蝕;熱交聯後的 FTV,經過 氯苯溶劑塗佈後,其吸收強度幾乎沒什麼改變,代表熱交聯後的 FTV 對溶劑有很好的阻抗性,不易被溶掉。這是因為熱交聯後 FTV 變成高密 度的網狀結構,對溶劑產生高度的阻抗性。



圖十二 FTV 的 UV-VIS 吸收光譜:實線為 FTV 未經任何處理; 長虛線為 FTV 經過 160℃熱交聯 30 分鐘; 一長一短虛線為 經過熱交聯的 FTV(簡稱 cured-FTV)以氯苯溶劑沖洗塗佈後; 虛線為未經熱交聯的 FTV(簡稱 uncured-FTV)以氯苯溶劑沖 洗塗佈後

(三)紅外光譜 FT-IR 圖譜分析熱交聯前後

本實驗先將FTV溶於氯仿,將此溶液滴入載片上,於氮氣環境下, 在160℃熱交聯30分鐘,量測其FT-IR光譜。

圖十三為FTV熱交聯前後的FT-IR光譜,可看出在900 cm⁻¹及1000

cm⁻¹的位置,為FTV末端雙鍵out-of-plane的吸收峰,比較熱交聯FTV光 譜,在900 cm⁻¹及1000 cm⁻¹強度較弱。因為FTV在熱交聯時,末端雙鍵 受熱形成網狀結構,因此末端雙鍵消失,造成900 cm⁻¹及1000 cm⁻¹位置 peak強度減弱。



圖十三 FTV 熱交聯前後的 FT-IR 光譜

(四)電化學性質分析—循環伏安法(CV)

1. FTV 的 HOMO&LUMO 能階量測

由循環伏安法可由還原峰的還原電位推出材料的 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)能階,藉以了解分子接受電 子的能力;由氧化峰的氧化電位可求出分子材料的 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)能階,藉以了解分子接受電洞的能力。

由氧化還原電位推出材料的 HOMO 和 LUMO 能階的原理是和二茂鐵(ferrocene, FOC)的真空能階相比。FOC 的氧化還原可逆的,

可以求出其氧化還原電位為-0.5 V,並且真空能皆為已知(0.48 eV), 由以上可以類推出材料 HOMO 和 LUMO 能階,公式如下: LUMO 能階= - (E_{onset(red), FOC} + 4.8) eV HOMO 能階= - (E_{onset(ox), FOC} + 4.8) eV

其中, E_{onset(red), FOC}和 E_{onset(ox), FOC}為經 ferrocene (FOC)校正之還 原(氧化)電位:E_{onset(ox), FOC} =E_{ox vs.Ag/AgCl} - E_{1/2, ferrocene} eV = E_{ox vs.Ag/AgCl} -0.50 eV; E_{onset(red), FOC} = E_{red vs.Ag/AgCl} - E_{1/2, ferrocene} eV = E_{red vs.Ag/AgCl} -0.50 eV

圖十四為 FTV 的循環伏安圖,工作電極為玻璃碳電極,結果整 理於表三。由圖十四可知:

 $E_{\text{ox vs.Ag/AgCl}} = 0.90 \text{ V}$, $E_{\text{onset(ox), FOC}} = 0.90-0.50=0.4$

→所以 HOMO 能階= - (0.4 + 4.8) eV = -5.20 eV

→所以 LUMO 能階= - (-2.42 + 4.8) eV = -2.38 eV

 $E_{red vs.Ag/AgCl} = -1.92 V \cdot E_{onset(ox), FOC} = -1.92 - 0.5 = -2.42 V$





圖十四 FTV 的循環伏安圖(工作電極為玻璃碳電極)

	$E_{onset(ox)}$	Eonset (red)	E _{HOMO}	E _{LUMO}	$E_g^{\ el}$	$E_g^{\ opt}$
	vs. FOC (V) ^a	vs. FOC (V) ^a	$(eV)^b$	(eV) ^c	(eV) ^d	(eV) ^e
FTV	0.40	-2.42	-5.20	-2.38	2.82	2.56
a E _{FOC} = 0.50 vs. Ag/ AgCl.						
^b $E_{HOMO} = - (E_{onset(ox), FOC} + 4.80) \text{ eV}.$						
c E _{LUMO} = - (E _{onset(red), FOC} + 4.80) eV.						
^d 由電化學法算出的 Band gaps (Eg ^{el} = LUMO –HOMO)).						
[°] 由光學法算出的 Band gaps (Eg ^{opt} = hc/λ _{onset}).						

表三 FTV 的電化學性質

2. 测試 FTV 熱交聯前後能階是否改變

FTV 經熱交聯會形成共價網狀的聚合物,難溶於各式溶劑中,故做 完此測試電極會覆蓋一層 FTV,故採用消耗式 ITO 玻璃電極來取代玻璃 碳電極。

無熱交聯 FTV: E_{ox vs.Ag/AgCl}=0.9 V,所以 E_{onset(ox), FOC} =0.40 V,HOMO
能階為-5.20 eV。

160 °C 熱交聯 30 分鐘之 FTV : E_{ox vs.Ag/AgCl}=0.89 V, E_{onset(ox), FOC}
 =0.39, 熱交聯 FTV 的 HOMO 能階為-5.19 eV ∘

由於 ITO 玻璃工作範圍的限制,造成無法測出還原起始電位,但由 光學法計算出 FTV 及熱交聯 FTV 的能帶間隙(Eg^{opt})均為 2.56 eV,推算 出 FTV 的 LUMO 為-2.64 eV,熱交聯 FTV 的 LUMO 為-2.63。由以上結 果可知熱交聯對 FTV 的電化學性質並沒有影響。



圖十五 FTV的循環伏安圖。溶於0.1M n-Bu4NClO4(輔助電解質), 掃描速率:100 mV/s。大圖為無熱交聯的 FTV,小圖為經過熱 交聯的 FTV。工作電極為 ITO 玻璃

(五) 成膜性探討

濕式製程中(一般用旋轉塗佈),有機薄膜的均勻性和平整度相當重要, 膜若是不均勻或不平整會嚴重影響元件的效能。本研究將所合成的分子 塗佈在ITO玻璃上,並以AFM量測FTV的表面粗糙度RMS,探討分子成膜 性對元件效能的影響。圖十六為AFM測得FTV及熱交聯 FTV分子膜的表 面,其表面粗糙度(RMS roughness)分別為1.94 nm和1.09 nm,結果整理於 表四。熱交聯FTV比未熱交聯的FTV表面更均勻,因此熱交聯FTV,可 使FTV表面更平整。



Film	Rms roughness ^a (nm)			
FTV	1.94			
cured-FTV	0.90			

二、元件性質量測

本元件製作第一層為PEDOT,以3000 rpm/min轉速塗佈於ITO玻璃上, 可當電洞注入層(HIL),不僅可避免第一層為FTV做為電洞傳輸層,除了當作 電洞注入層(HIL)外,還可避免ITO電極與FTV直接接觸時,因介面間不平整, 而導致界面能障增加且電流不穩定等問題,第二層為FTV當電洞傳輸層,將 FTV配成1mg和2.5mg/mL氯苯溶液,以1000,2000,3000rpm/min轉速塗佈於 PEDOT上,在160°C下熱交聯30分鐘,第三層為發光層polyfluorene(PF),將 PF配成10mg/mL氯苯溶液,以3000 rpm/min轉速塗佈於FTV之上,其元件結 構如下:[ITO/PEDOT:PSS/FTV/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm)],比教 加入電洞傳輸層FTV後元件性質是否提升,以及比較不同濃度和不同轉速所 製備的FTV的元件性質,找出最適化條件。



圖十七 元件各層剖面圖

元件結構能階圖由圖十八表示:



圖十八 元件能階圖

(一) 電流密度(J)-電壓(V)-亮度(L)特性

本研究以電洞傳輸層為變因比較以下元件,觀察元件亮度、電流密 度、效率等特性:

表五 元件條件表-變因:有無加入電洞傳輸層

元件結構	改變條件
ITO/PEDOT:PSS/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100nm)	不加電洞傳輸層
ITO/PEDOT:PSS/FTV/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100nm)	FTV 作為電洞傳輸層

其中以 FTV 作為電洞傳輸層時,嘗試兩種濃度,搭配三種轉速來找 最適化的條件:

名稱	濃度	轉速
FTV (0.25%, 3000rpm)	2.5mg FTV/1 mL 氯苯	3000 rpm
FTV (0.25%, 2000rpm)	2.5mg FTV/1 mL 氯苯	2000 rpm
FTV (0.25%, 1000rpm)	2.5mg FTV/1 mL 氯苯	1000 rpm
FTV (0.1%, 3000rpm)	1mg FTV/1 mL 氯苯	3000 rpm
FTV (0.1%, 2000rpm)	1mg FTV/1 mL 氯苯	2000 rpm
FTV (0.1%, 1000rpm)	1mg FTV/1 mL 氯苯	1000 rpm

表六 元件條件表-變因:改變電洞傳輸層條件

圖十九 ~ 二十四為多層元件的電流密度(J)-電壓(V)-亮度(L)圖:



圖十九 亮度(L) vs.電壓(V)

元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF /LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) HTL 條件:濃度:0.25% FTV;轉速:3000 rpm、2000rpm、1000 rpm



元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF /LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) HTL 條件:濃度:0.1% **FTV**; 轉速: 3000 rpm、2000rpm、1000 rpm

在此定義當亮度達 10 cd/m2 時的電壓為起始電壓,由圖十九可看出 無電洞傳輸層的元件的起始電壓為 4.09 V,0.25% FTV, 3000 rpm 2000rpm, 1000 rpm 作為電洞傳輸層的元件起始電壓分別為 3.75 V、3.75 V 及 4.09 V;由圖二十來看,0.1% FTV, 3000 rpm 2000rpm, 1000 rpm 作為電洞傳 輸層的元件起始電壓分別為 3.70 V、3.98 V 及 4.09 V。參考圖十七元件 結構能階,FTV 的 HOMO 能階為-5.20 eV,PF 的 HOMO 能階為-5.5 eV , 因此電洞由 PEDOT:PSS 注入 FTV 和 PF 的能障分別為 0.2 eV 和 0.5 eV, 能障越大,起始電壓也越大。轉速越高,所形成的 FTV 膜後應該越薄, 故轉速越高起始電壓越低。

在亮度方面,沒有加電洞傳輸層的元件最大亮度為 795 cd/m2,以 0.25% FTV, 3000 rpm, 2000rpm, 1000 rpm 作為電洞傳輸層的元件,最大 亮度分別為 2650 cd/m2、2746 cd/m2 和 2859 cd/m2。以 0.1 % FTV, 3000 rpm, 2000rpm, 1000 rpm 作為電洞傳輸層的元件,最大亮度分別為 1640 cd/m2、1636 cd/m2 和 2058 cd/m2。

濃度為 0.25% FTV 條件, 無論任何轉速所製備出來的元件, 亮度均 大於濃度為 0.1% FTV 條件, 因此合理的猜測, 濃度為 0.1% FTV 條件形 成的膜太薄,造成電子電洞無法平衡的抵達發光層

加了電洞傳輸層的元件可以在較小的驅動電壓下達到較高的亮度。
 2.塗佈溶劑濃度越高元件厚度越大,啟動電壓越大。

3. 濃度和轉速會影響 FTV 塗佈時所形成膜的厚度, 亮度是 0. 25% FTV, 2000 rpm, 3000 rpm 條件較佳。



元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF /LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) HTL 條件:濃度:0.25% FTV;轉速: 3000 rpm、2000rpm、1000 rpm



圖二十二 電流密度(J) vs. 電壓(V)

元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF /LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) HTL 條件:濃度:0.1% **FTV**;轉速: 3000 rpm、2000rpm、1000 rpm

圖二十一、二十二顯示有加電洞傳輸層的電流大於沒有加電洞傳輸層的電流 密度,可見得 FTV 有助於電洞傳輸。其中 0.25 %, 2000rpm 的 FTV 效果和 0.1 %, 2000rpm 的 FTV 條件的電流密度最大。

有加電洞傳輸層元件的電流大於沒有加電洞傳輸層的元件電流。其中,0.1%和 0.25%的 FTV 皆是以 2000 rpm 的電流密度最大。



圖二十三 亮度 (cd/m^2) vs. 電流密度(J)

元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm)

HTL 條件:濃度:0.25% FTV; 轉速: 3000 rpm、2000rpm、1000 rpm



元件結構:ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm)

HTL 條件:濃度:0.1% FTV; 轉速:1000 rpm、2000rpm、3000 rpm

電流效率方面,沒有電洞傳輸層的最大電流效率為 0.04 cd/m²,以 FTV 作為 電洞傳輸層的最大電流效率分別為 0.12~0.17 cd/A,其中 0.25% FTV, 3000 rpm 的 條件電流效率較佳。結果整理於表七。



電洞傳輸層/發光層條件	Turn-on voltage (V) ^b	Max. Luminance (cd/m ²) ^c	Max. Current efficiency (cd/A) ^d
PF (A)	4.09	795	0.04
FTV (0.25%,3000rpm)/ PF (B)	3.75	2650	0.17
FTV (0.25%,2000rpm)/ PF (C)	3.75	2746	0.15
FTV (0.25%,1000rpm)/ PF (D)	4.09	2869	0.15
FTV (0.1%,3000rpm)/ PF (E)	3.7	1640	0.15
FTV (0.1%,2000rpm)/ PF (F)	3.98	1636	0.12
FTV (0.1%,1000rpm)/ PF (G)	4.09	2058	0.13

表七 devices^a 的電激發光特性

^a[ITO/PEDOT:PSS/HTL/PF(1%)/LiF(0.5 nm)/Ca(50 nm) /Al(100 nm)].

^b 起始電壓 (亮度為 10 cd/m² 時的電壓)

^c 最大亮度

d 最大電流效率

(二)電激發光光譜(EL)

圖二十五為元件亮度 400 cd/m²時,元件的電激發光(EL)光譜圖,最 大發光波長分別為 480~ 500 nm,發光光色為藍色,此發光光色來自於 PF。



圖二十五 電激發光光譜(a)FTV 濃度:0.25% (b) FTV 濃度:0.1%

添加電洞傳輸層不影響元件光色,發光光色來自於 PF 的藍光

陸、結論

一、合成方面:

利用 Wittig 反應合成出有熱交聯雙鍵官能基的電洞傳輸層 4,4'4"-{[9,9-bis(hexyl)-9H-fluorene-2,4,7-triyl]tri-2,1-ethenediyl}tris{(N-phenyl-N-(4-Vinyl phenyl)}benzeneamine (FTV),並鑑定。

二、熱性質方面:

FTV的熱裂解溫度 T_d = 478 °C, 熔點 T_m = 91 °C, 在160 °C左右有一個很大的放熱峰,放熱量約為56 J/g,為末端雙鍵反應所造成。

三、溶劑阻抗方面:

FTV旋轉塗佈於石英玻璃上,並以160°C加熱30分鐘,使其產生熱交聯, 再塗佈氯苯溶劑,由UV-Vis吸收光譜發現熱交聯後具有良好的熱阻抗性。 FT-IR光譜在900 cm⁻¹為末端雙鍵的peak,熱交聯後在900 cm⁻¹強度有改變,原 因是在熱交聯條件下,FTV雙鍵形成網狀結構,因此雙鍵官能基減少造成。 四、電化學性質方面:

FTV的最高電子佔有軌域(HOMO)為-5.20 eV,最低電子未佔有軌域 (LUMO)為-2.38 eV,因為分子具有triphenylamine基團,所以HOMO及LUMO 較高,可幫助電洞注入,而熱交聯後FTV電化學性質無改變。 五、分子成膜性質方面:

未經熱交聯的FTV的表面粗糙度(RMS roughness)為1.94 nm,而熱交聯 FTV的表面粗糙度為1.09 nm,熱交聯FTV成膜較均勻,因此FTV經過熱交聯, 可使分子薄膜更平整。

六、元件性質方面:

本研究以熱交聯FTV當電洞傳輸層(hole-transporting layer),再塗佈發光 層PF製備元件,和未使用電洞傳輸層的元件比較,並找出FTV膜的最適條件。 元件結構為[ITO/PEDOT/HTL/PF/LiF/Ca/Al],其中以FTV作為電洞傳輸層時, 嘗試兩種濃度(0.1%、0.25%),搭配三種轉速(1000 rpm、2000 rpm、3000 rpm) 來找最適化的條件:FTV當電洞傳輸層電流效率和亮度高於無電洞傳輸層之 元件。濃度和轉速會影響FTV塗佈時所形成膜的厚度,0.25% FTV,3000 rpm 條件較佳。

柒、未來展望

- 一、將不同濃度和轉速所製備的薄膜做表面粗造度量測(AFM)和
 膜厚檢測(α-step),找出厚度和成膜性對元件效率的影響。並
 嘗試以更多種濃度和轉速去找最適化條件
- 二、改變發光層條件(濃度、轉速影響厚度),觀察對效率的影響。
- 三、嘗試導入其他電洞傳輸基團,改變化合物結構,提升元件效 能。

捌、參考文獻

- 1. 陳金鑫, 黃孝文 有機電激發光材料與元件; 五南, 2005年.
- 2. 黄孝文, 陳雲, 化工資訊月刊, 第15卷第3期, P.8, 2001年.
- 3. 葉昆明,陳雲 科學發展 2005 年,第 385 期, P.58.
- 4. H. F. Yang, W. F. Su, Y. Chen, New J. Chem., , 35, 1219, (2011)
- D. A. Skoog, E. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition, Saunders College Publishing (1997).
- Yang, Z.; Xu, B.; He, J.; Xue, L.; Guo, Q.; Xia, H.; Tian, W. Organic Electronics 2009, 10, 954.
- Liu, M. S.; Niu, Y.-H.; Ka, J.-W.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Luo, J.; Kim, T.-D.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* 2008, 41, 9570.
- Paul, G. K.; Mwaura, J.; Argun, A. A.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R. Macromolecules 2006, 39, 7789.
- Lin, C.-Y.; Lin, Y.-C.; Hung, W.-Y.; Wong, K.-T.; Kwong, R. C.; Xia, S. C.; Chen, Y.-H.; Wu, C.-I. J. Mater. Chem. 2009, 19, 36.

評語

本作品合成具有雙鍵產生熱交聯的材料,塗佈於發光層做多層元件,製作比蒸鍍方式簡易,且成本低。使用方法具有創意與可行性,操作簡易,值得嘉許。